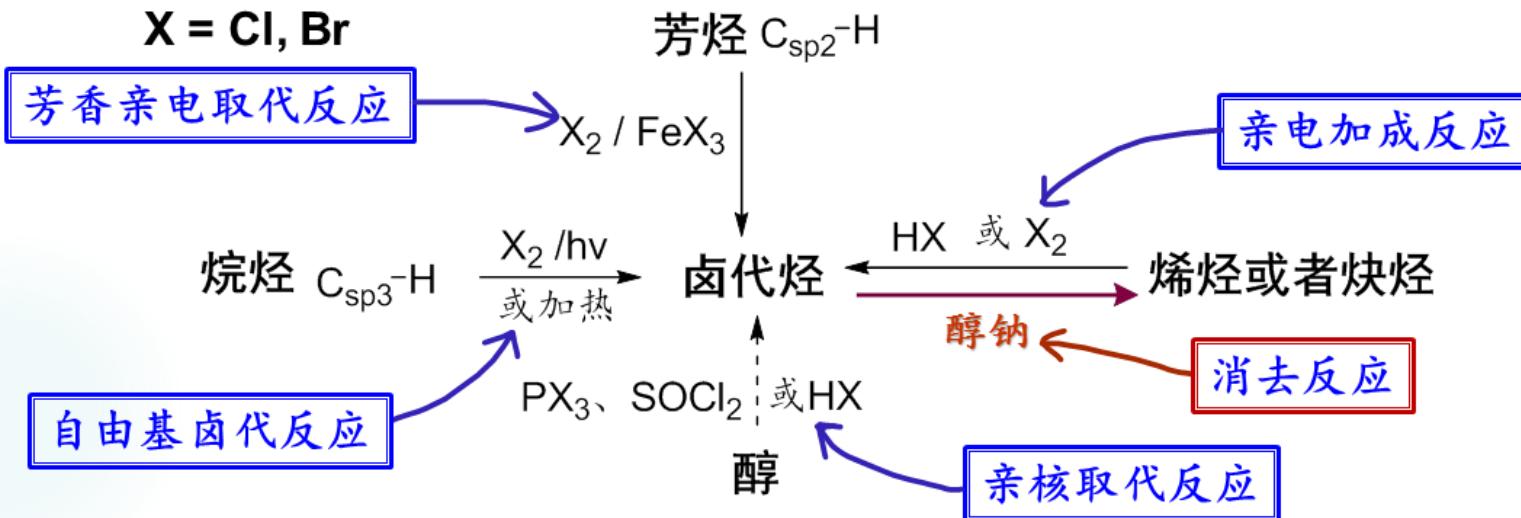


前期回顾与作业点评

(1) 卤代烃的制备

$X = Cl, Br$

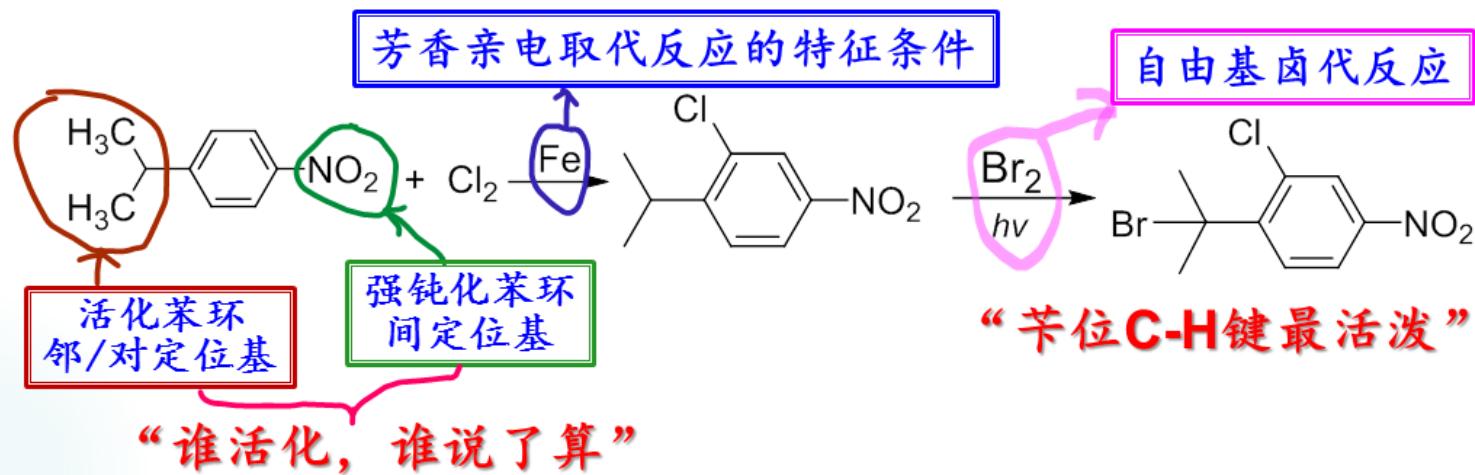
有机化学核心：有机化合物相互转化——创新



关键点：反应物 + 条件——反应机理、反应选择性

哪个位置反应？

前期回顾与作业点评

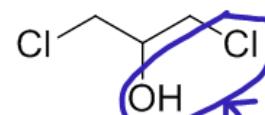
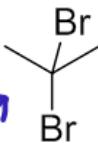


学习关键点：反应物 + 条件——反应机理、反应选择性

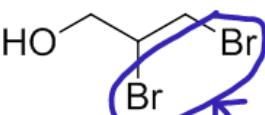
前期回顾与作业点评

由丙烯合成下列化合物：

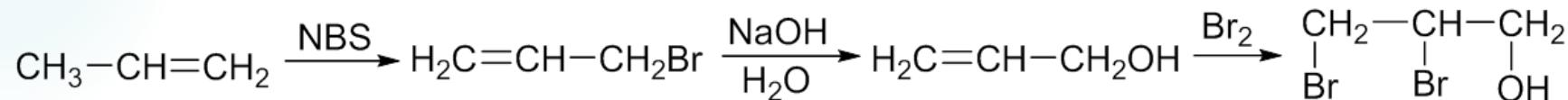
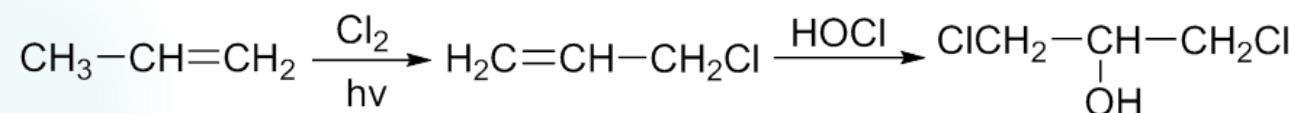
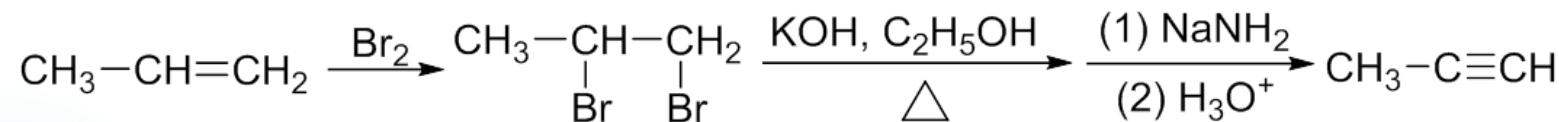
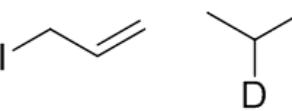
“C≡C+HBr”



“C=C+Cl₂/H₂O”

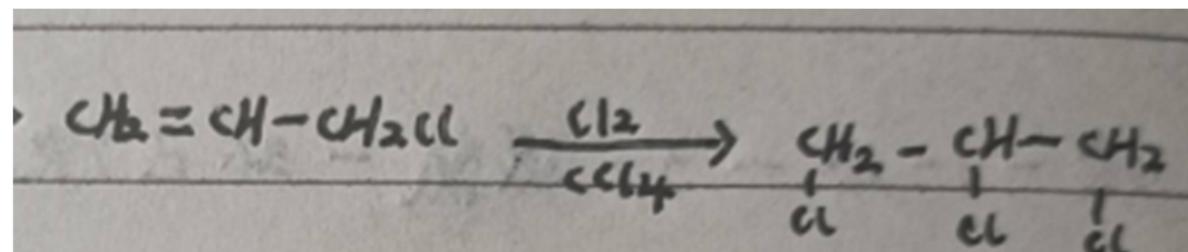


“C=C+Br₂”



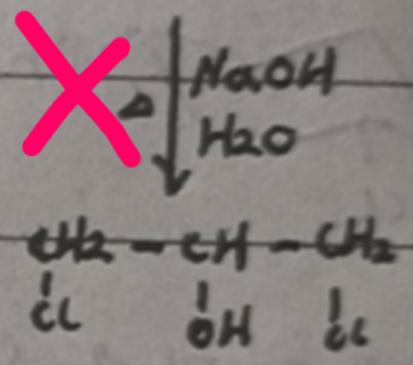
前期回顾与作业点评

典型错误分析：



(1) 无法选择性地将一个羟基转变为Cl

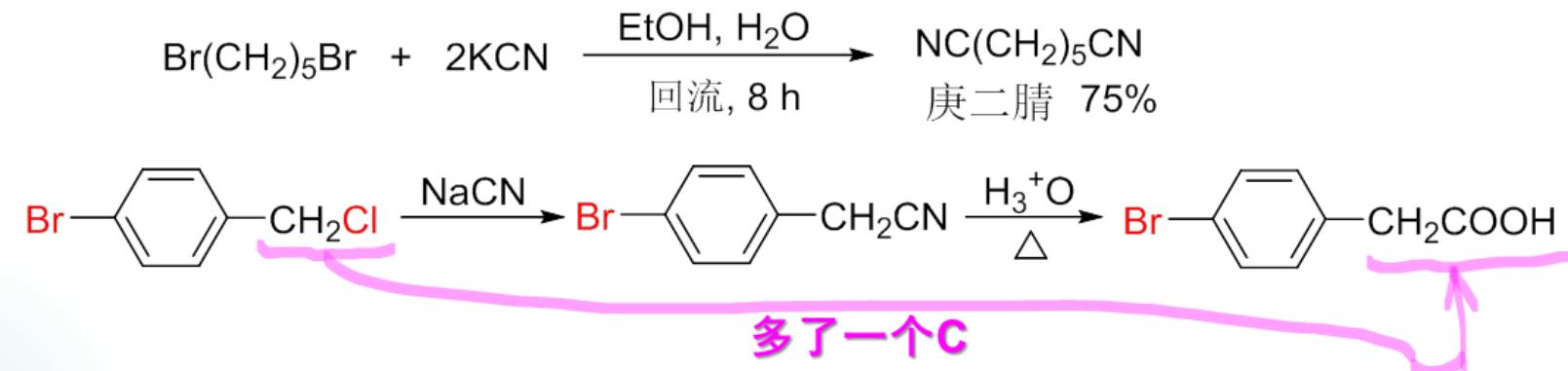
(2) 容易发生消去反应生成卤代丙烯



8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

3. 与氰化钠作用



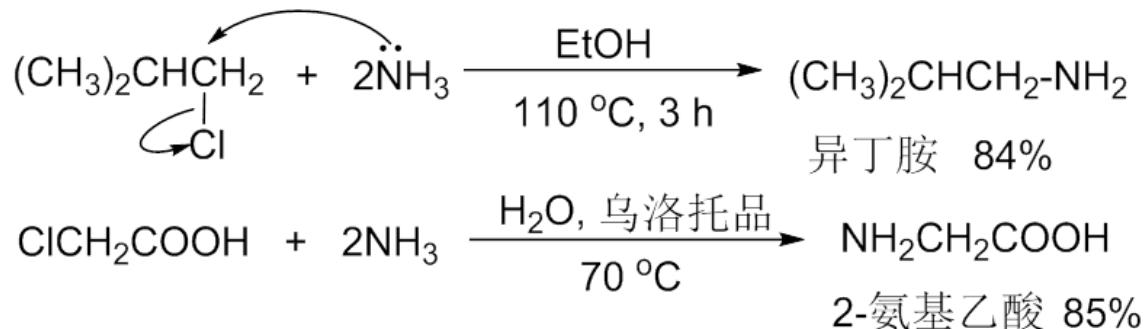
卤代烃转变成腈后，分子中增加了一个碳原子，这是有机合成中增长碳链的方法之一。另外氯基可以转变为其它官能团，该反应有较为广泛的应用。

注意点：(1) 因为氰根负离子的溶液具有碱性，叔卤代烃主要得到烯烃。
(2) 氰化物有剧毒。

8. 卤代烃

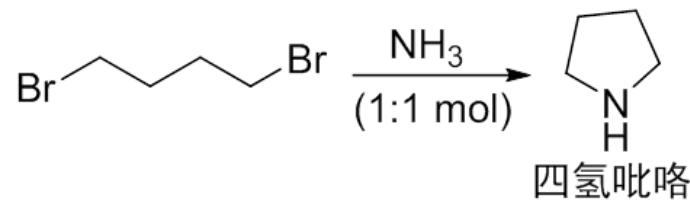
8.4 卤代烃的亲核取代反应

4. 与氨作用



注意点：若生成伯胺，需要加入过量的氨。

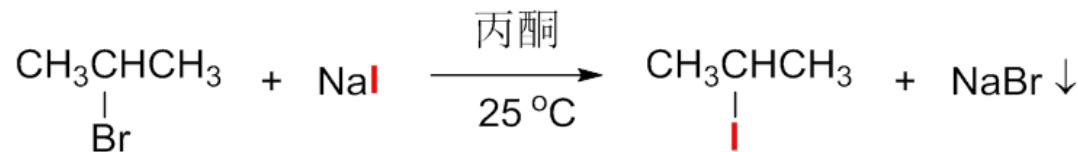
分子内反应：



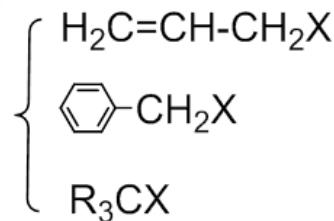
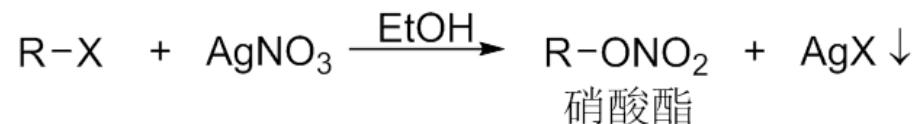
8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

5. 卤离子交换反应



6. 与硝酸银作用——鉴别不同卤代烃



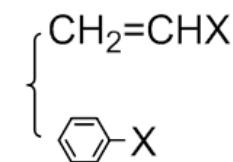
立即产生↓



片刻后产生↓

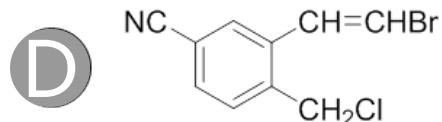
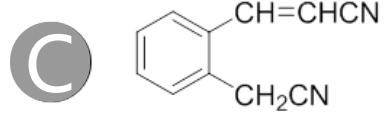
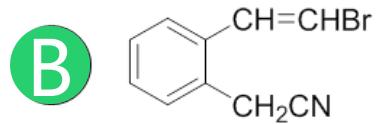
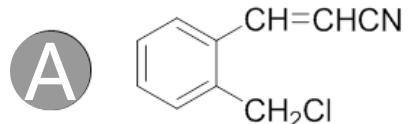
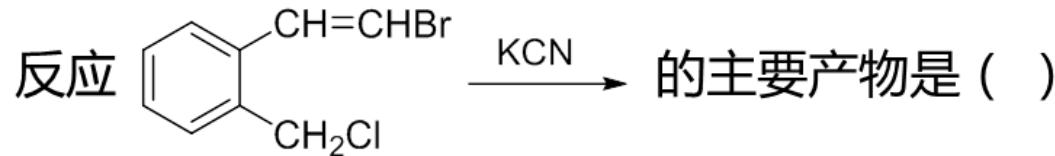


加热后产生↓



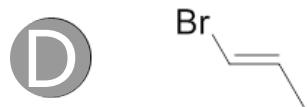
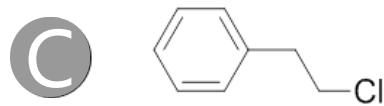
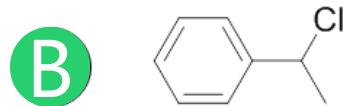
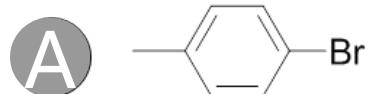
不反应

单选题 2分



单选题 2分

下列化合物发生水解反应时，速率最大的是（ ）



8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

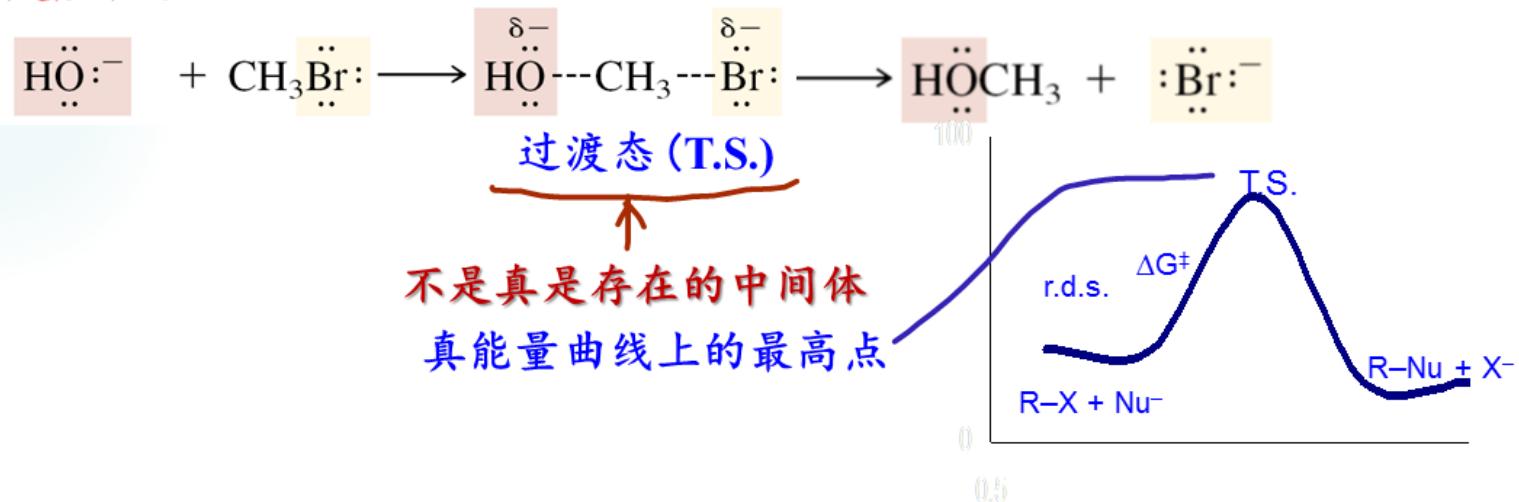
8.4.2. 亲核取代反应的机理

(1) 双分子亲核取代反应 (S_N2)



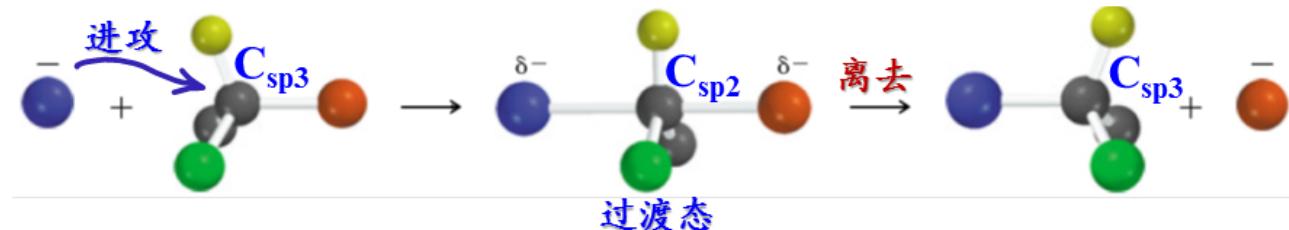
水解速率分别与卤代烃和亲核试剂 HO^- 的浓度成正比，说明这是一个二级反应。

反应机理：

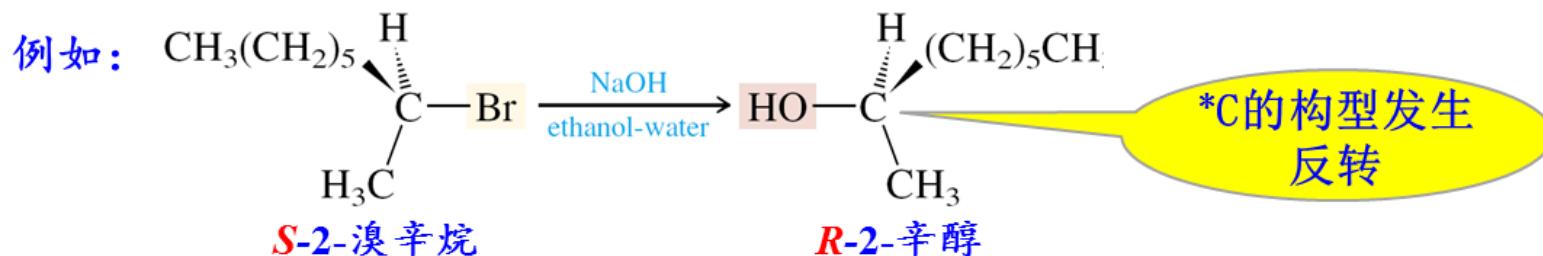


8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应



瓦尔登(Walden)转化： S_N2 反应中，亲核试剂从离去基团背面进攻碳原子，形成过渡态时，中心碳原子从底物的 sp^3 杂化转变为 sp^2 杂化；离去基团离去时，又从 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化，同时完成了碳原子构型的翻转，这个转化过程就是瓦尔登转化。



瓦尔登转化——这是 S_N2 反应最基本的特征之一。

8. 卤代烃

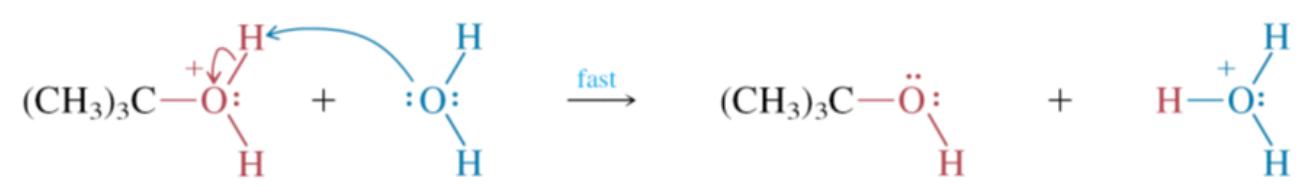
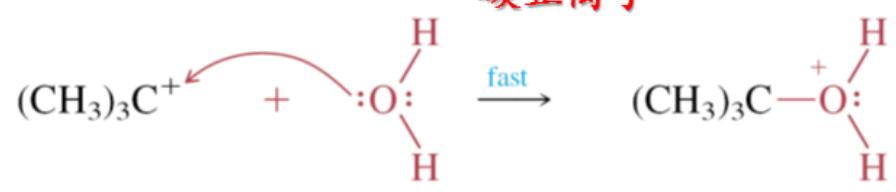
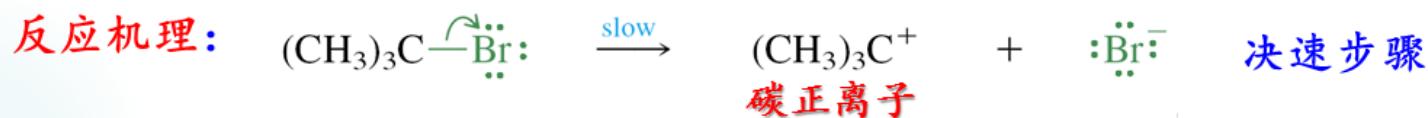
8.4 卤代烃的亲核取代反应

(2) 单分子亲核取代反应 (S_N1)



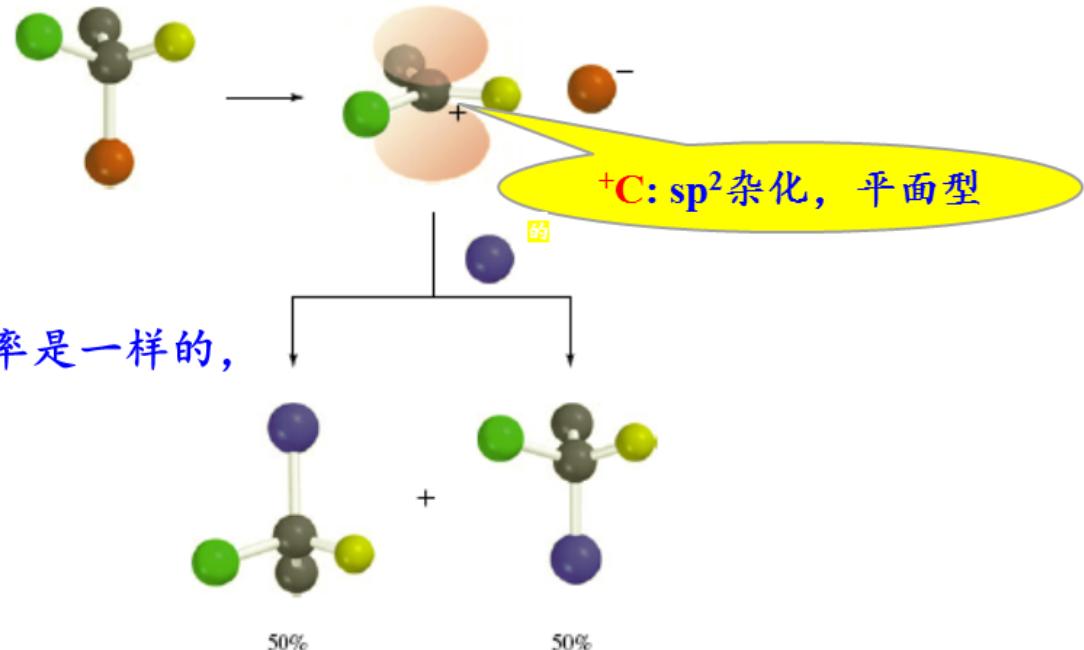
$$v = k_2[(CH_3)_3CBr]$$

水解速率仅与卤代烃的浓度成正比, 说明这是一个一级反应。



8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

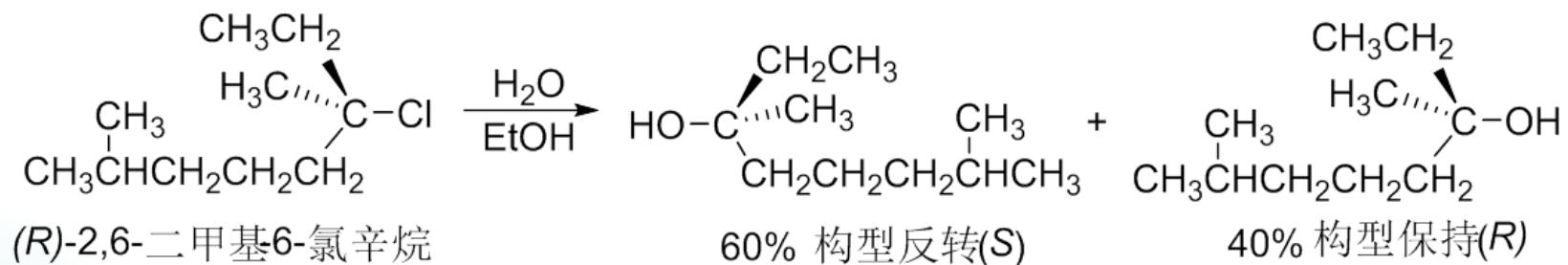




8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

实际上：若底物具有手性，往往产物也是具有旋光的。例如：



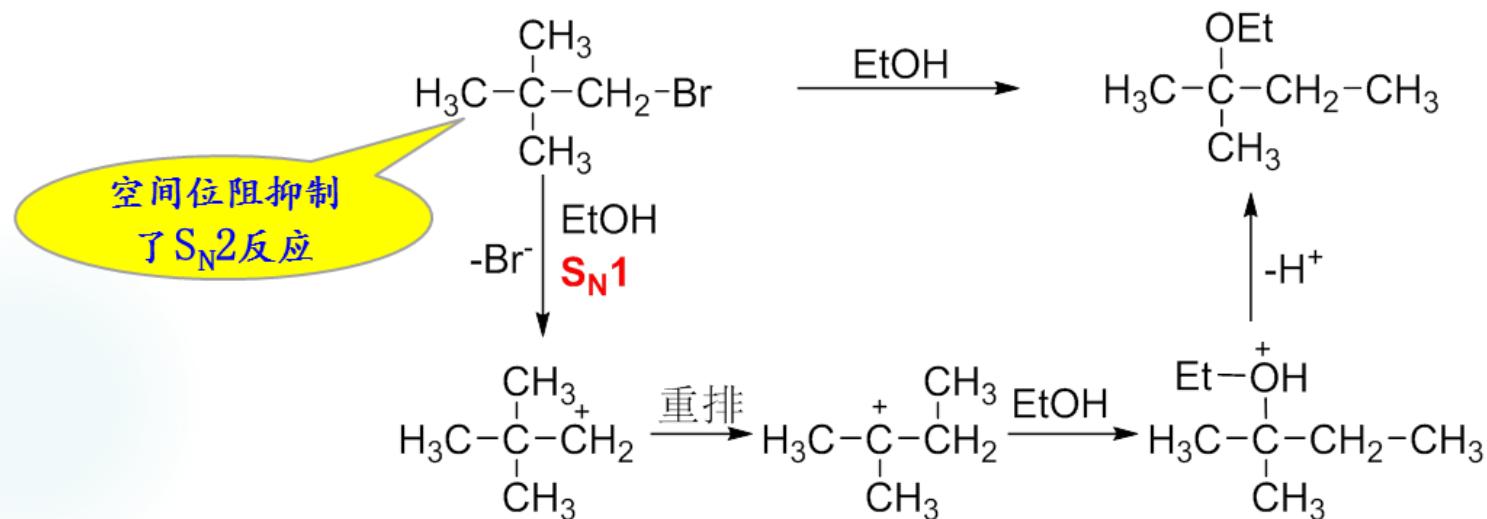
S_N1反应的一个特征：若底物具有手性，往往构型翻转产物要多于构型保持产物。

从离去基团的背面进攻占优势

8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

S_N1 反应的另一个特征：反应中常伴有重排反应发生。

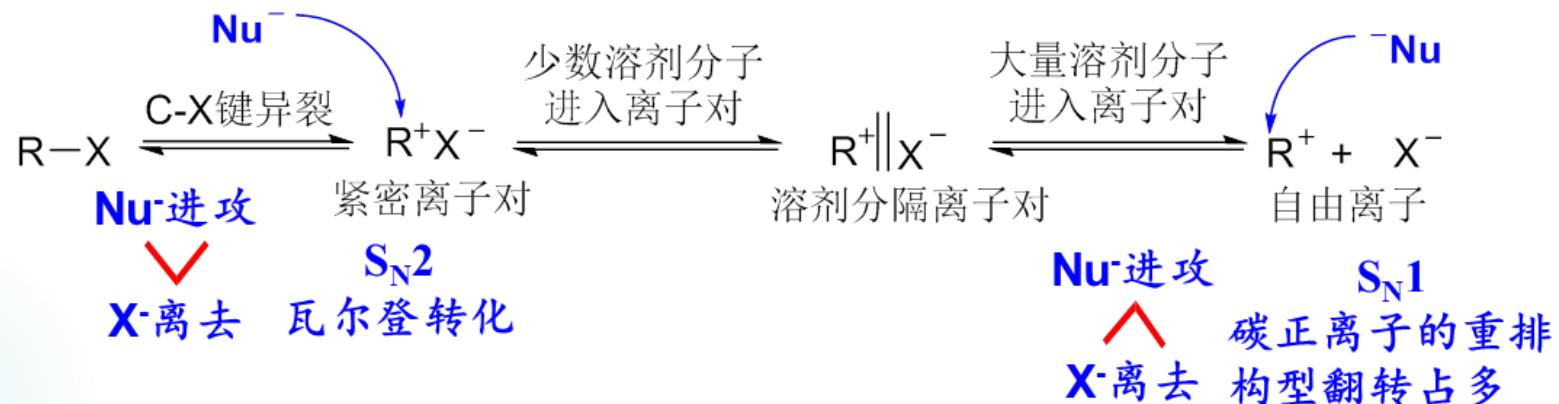


重排反应发生的驱动力：生成更稳定的碳正离子

8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

温斯坦 (Winstain) 的离子对机理：统一了 S_N1 和 S_N2 两个机理。



在通常情况下，这两种机理之间存在着相互的竞争关系，尽管我们说某一个特定的反应是以 S_N1 或 S_N2 机理进行，但仍不能排除其中极少一部分的分子是按照另一个机理进行亲核取代反应的。



8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

(3) 影响亲核取代反应的因素

1、烃基的结构

通常，烃基的空间位阻小有利于 S_N2 ，烃基的给电子能力强有利于 S_N1 反应。

S_N2 反应：伯卤代烃的主要亲核取代方式。

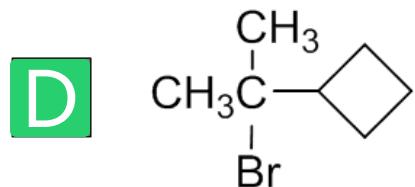
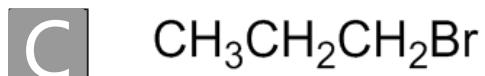
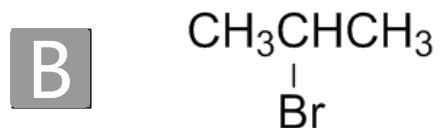
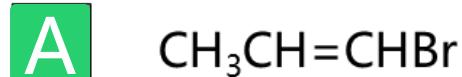
S_N1 反应：叔卤代烃的主要亲核取代方式。

总体上，反应速率： $S_N1 > S_N2$

反应活性：叔卤代烃>伯卤代烃

多选题 3分

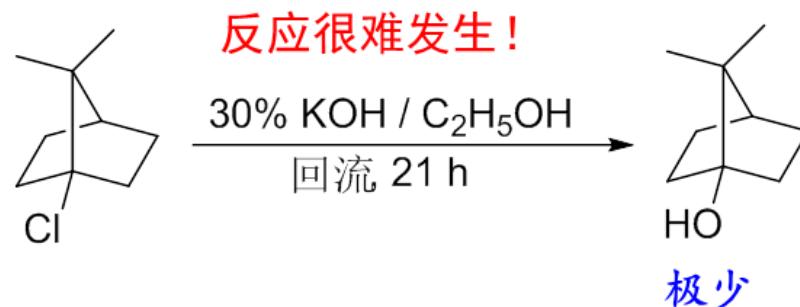
与 AgNO_3 -乙醇溶液反应时，反应活性最低的是()，最高的是()。



8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

叔卤代烃的特殊例子：



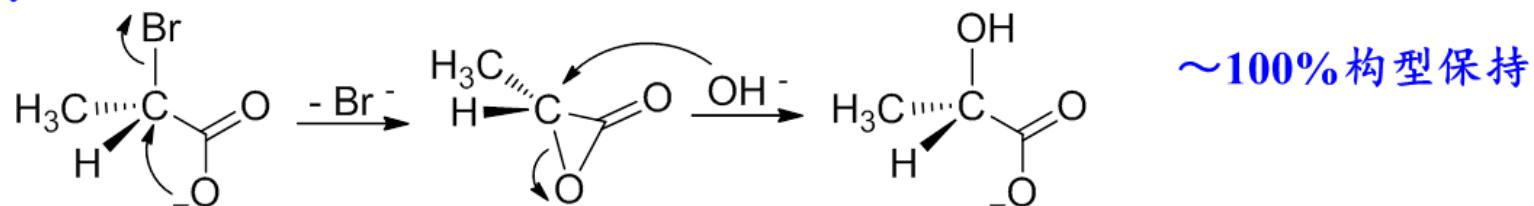
原因：(1) 不能满足碳正离子的平面构型，所以难以发生 S_N1 反应。
(2) 环构成的空间位阻，使得 S_N2 也难以发生。

8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

邻基参与：相邻原子或者基团参与分子内亲核取代的过程。对S_N2和S_N1反应都有利。

例如：

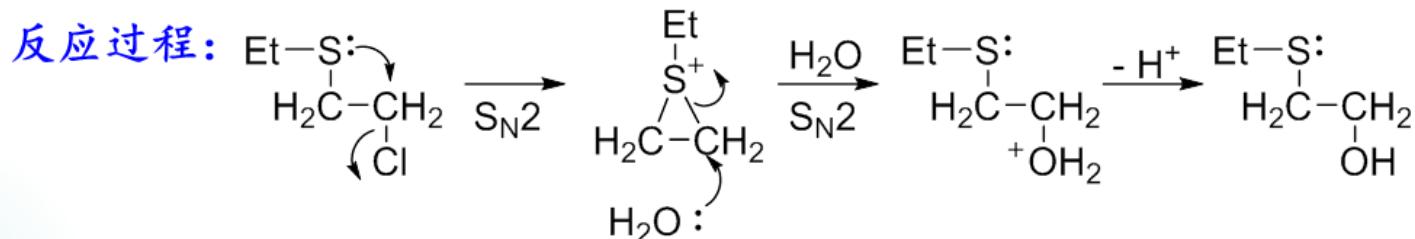
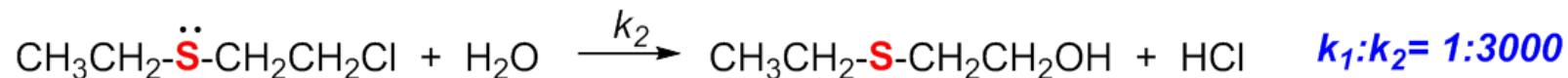
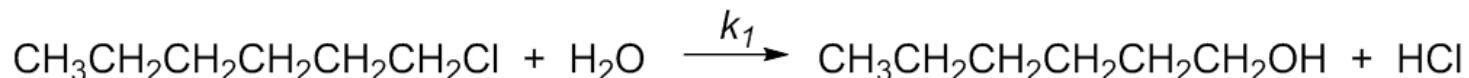


特点：反应速度快、产物构型保持。

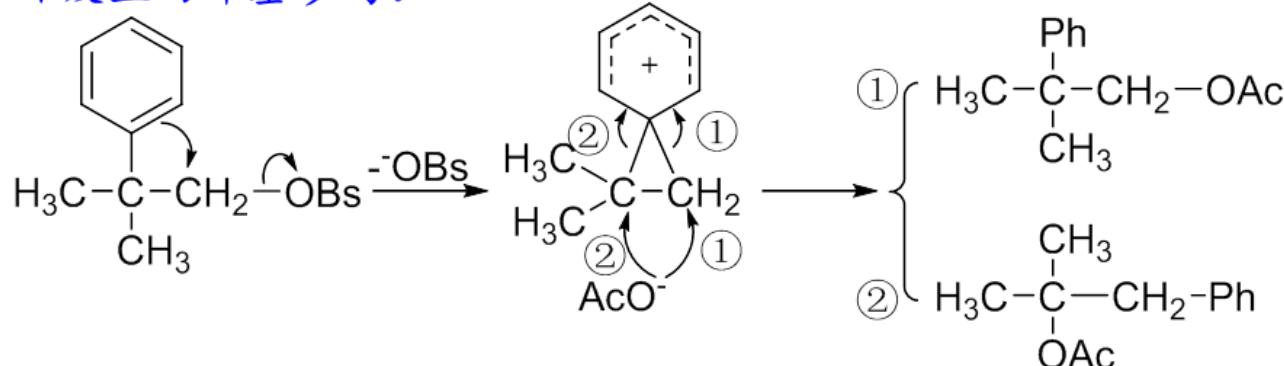
常见的能邻基参与的基团： $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NHCOR}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 和苯环等。

8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应



再如，苯环发生的邻基参与：



8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

2、离去基团 (L)

在 S_N2 和 S_N1 反应中，决速步骤都包含 C-L 键的断裂，因此，离去基团的离去倾向愈大，对 S_N2 和 S_N1 反应都有利。

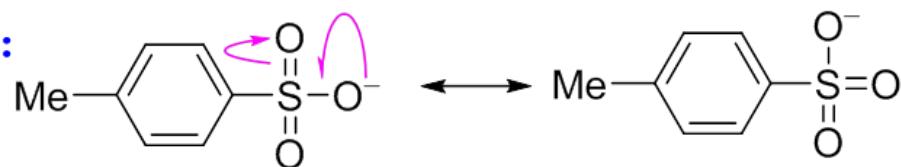
离去基团的离去能力与它容纳负电荷的能力有关 —— 与负离子越稳定，越易离去

酸的酸性： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$

共轭碱的碱性： $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$

卤离子的离去能力： $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 弱碱是好的离去基团

其他好的离去基团，如：



对甲苯磺酸根离子 TsO^- $\text{p}-\pi$ 、 $\pi-\pi$ 共轭效应 —— 稳定增加。

8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

常见的离去基团在亲核反应中的离去的相对速率

| | | | | | | | |
|------|-----------------------------|------------------|-----|-----|-------------------------------|-----|-------------------|
| 离去基团 | -OH, -NH ₂ , -OR | -F | -Cl | -Br | -OH ₂ ⁺ | -I | -TsO ⁻ |
| 相对速率 | <<10 ⁻² | 10 ⁻² | 1 | 50 | 50 | 150 | 190 |

相对离去能力: TsO⁻ > I⁻ > H₂O > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻ > OH⁻, NH₂, OR

例如, -OH不是好的离去基团, 一般都将其质子化, 转变成易离去的H₂O:

