

有机化合物的反应

NOV 14



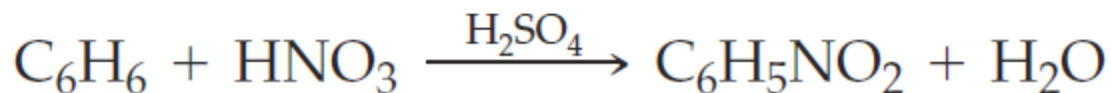
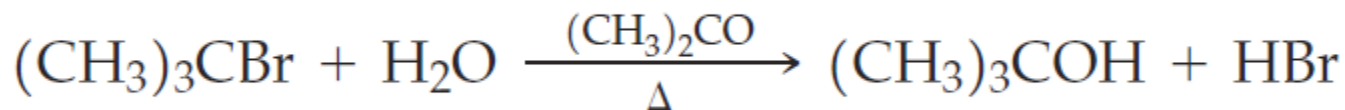
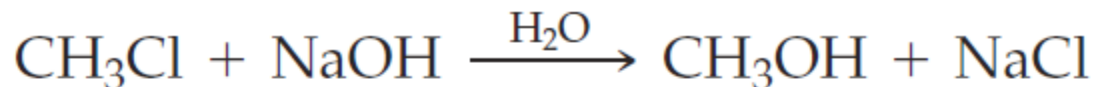
红豆杉的树叶和种子有毒，但其树皮中含有紫杉醇($C_{47}H_{51}NO_{14}$)，一种化疗药物。一颗百龄的红豆杉树只能提取出300 mg的紫杉醇，因此现在医用的紫杉醇都是通过化学反应人工合成的

学习内容

- 27.1 区分取代、加成和消除反应
- 27.2 S_N1 和 S_N2 取代反应机理的区别
- 27.3 区分消除反应的E1和E2机理
- 27.4 讨论醇的取代和消除反应的机理
- 27.5 描述烯烃双键水合产生醇的机理
- 27.6 描述芳香亲电取代的机理和取代基在芳香环上的作用
- 27.7 描述烷烃与溴的反应性趋势
- 27.8 区分链式反应聚合和缩聚
- 27.9 讨论逆合成的思路，确定适当的反应顺序以获得所需的产物

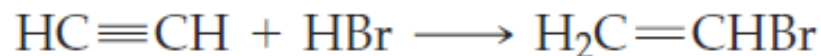
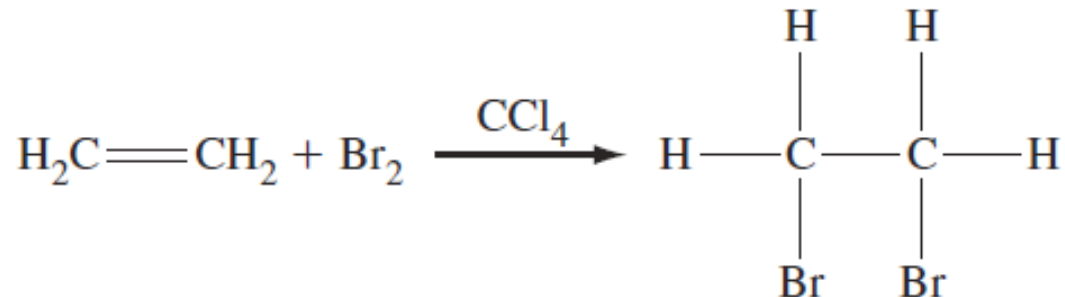
27-1 有机反应：简介

- 上一章我们主要学习了有机化合物的结构，多数有机化合物可归于烷烃、卤代烷烃、醇、烯烃等少数几个类别
- 本章我们将学习一些化合物的特征反应以及反应机理，尽管可能的反应非常多，但可能的机理却相对较少
- 本章将强调分子层面的化学反应——分子相互聚集，富电子区域被缺电子区域吸引；旧键断裂，新键形成
- 常见的有机反应包括取代反应、加成反应、消除反应和重排反应
- **取代反应**中，一个分子中的原子、离子或基团被另一个取代：

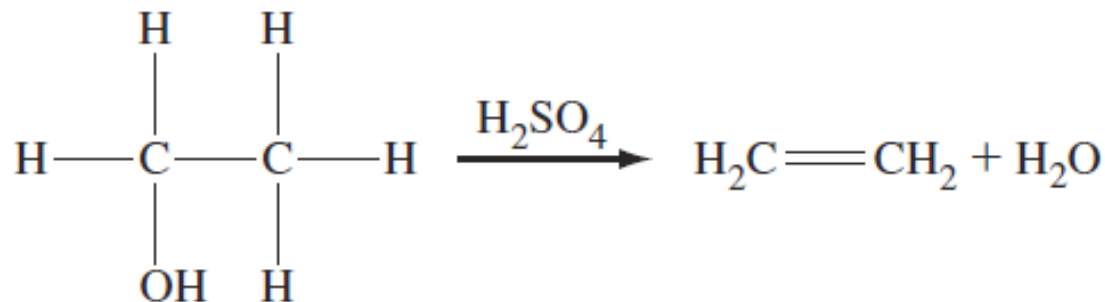


27-1 有机反应：简介

- 上页的反应都是取代反应，但它们发生的机理并不相同
- **加成反应**中，一个分子在另一个分子的双键或三键上进行加成：

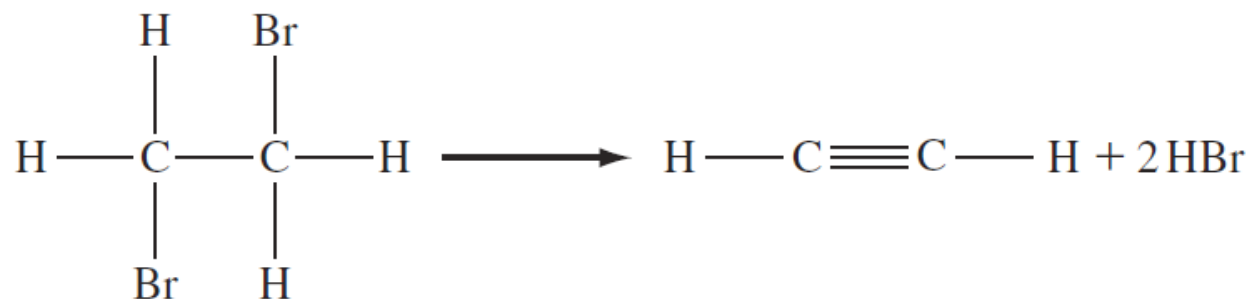


- **消除反应**中，与相邻原子成键的原子或基团作为小分子被消除；通常两个相邻原子之间的键级会因消除而增加

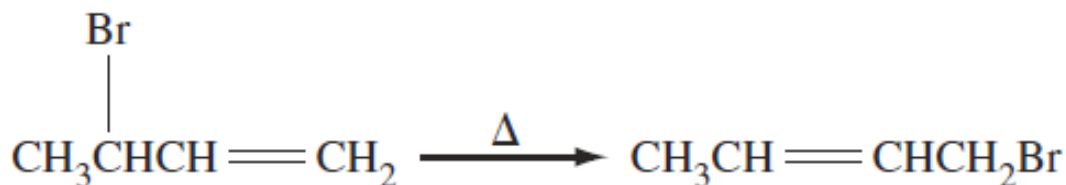
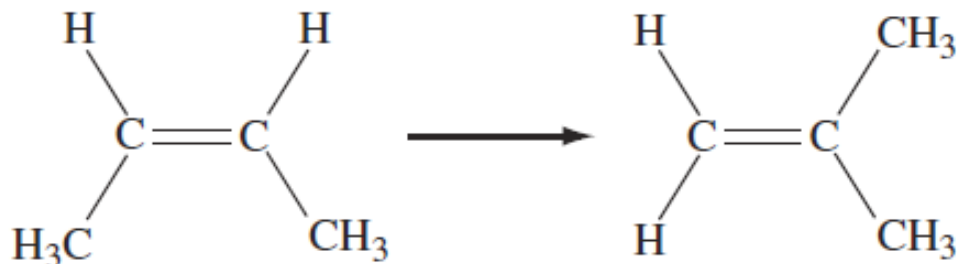


27-1 有机反应：简介

- 下面的反应是双消除反应，其消除了两个HBr分子并获得炔烃

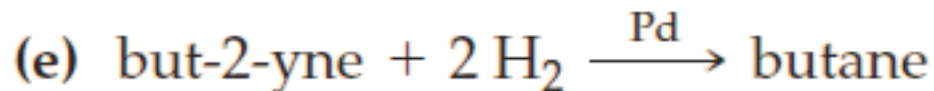
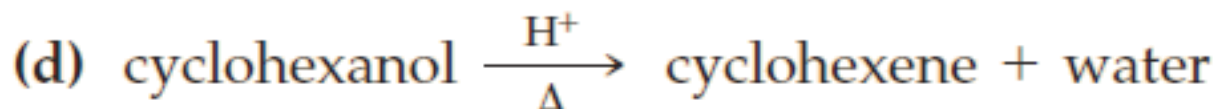
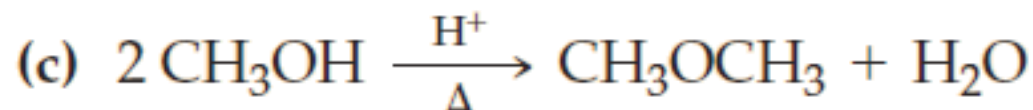
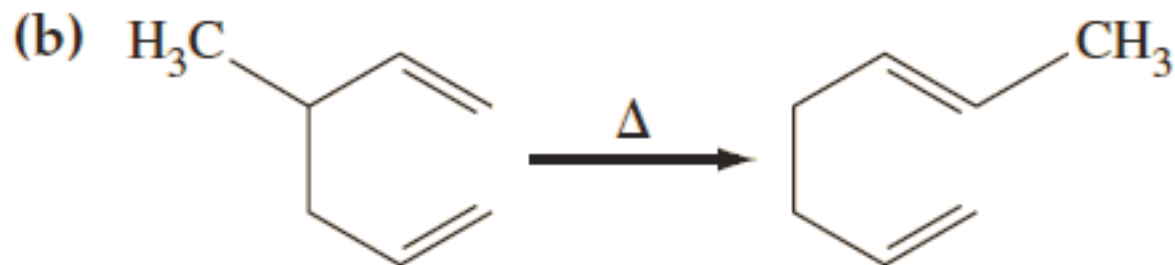
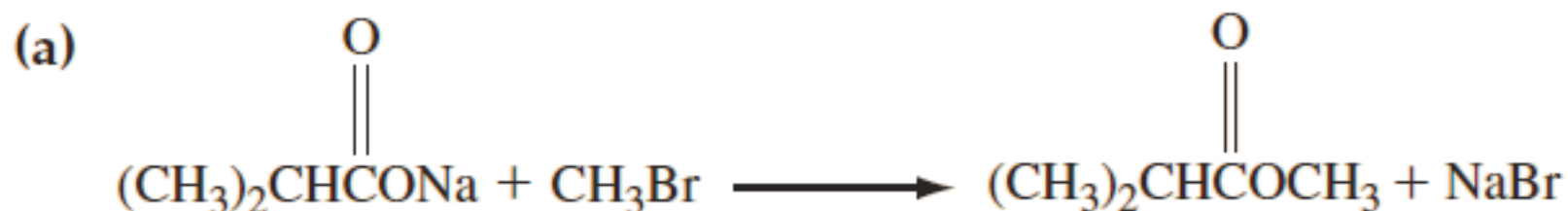


- 当有机化合物发生**重排反应**（或**异构化反应**）时，分子的碳骨架会发生重排



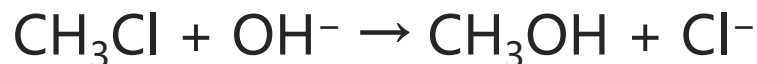
27-1 有机反应：简介

- 例题：判断以下反应的类型



27-2 亲核取代反应简介

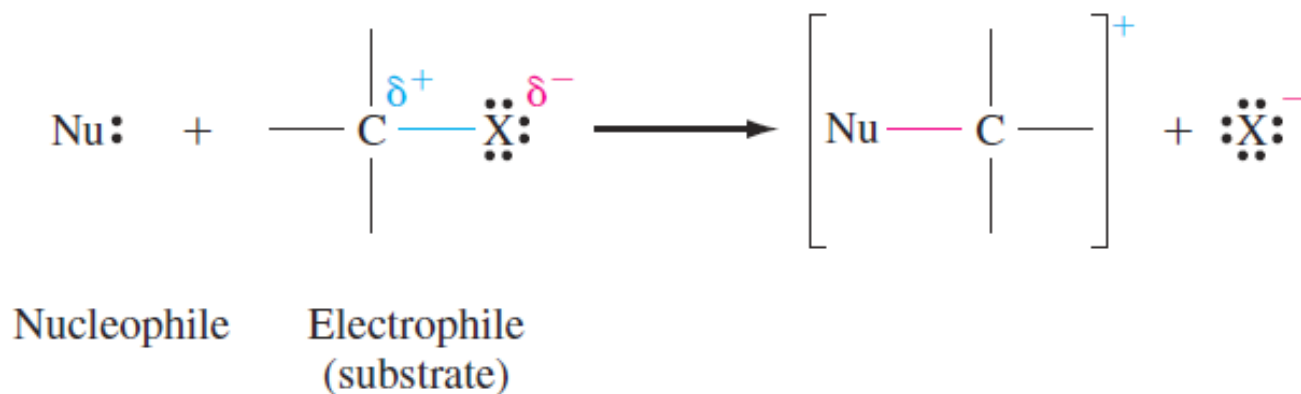
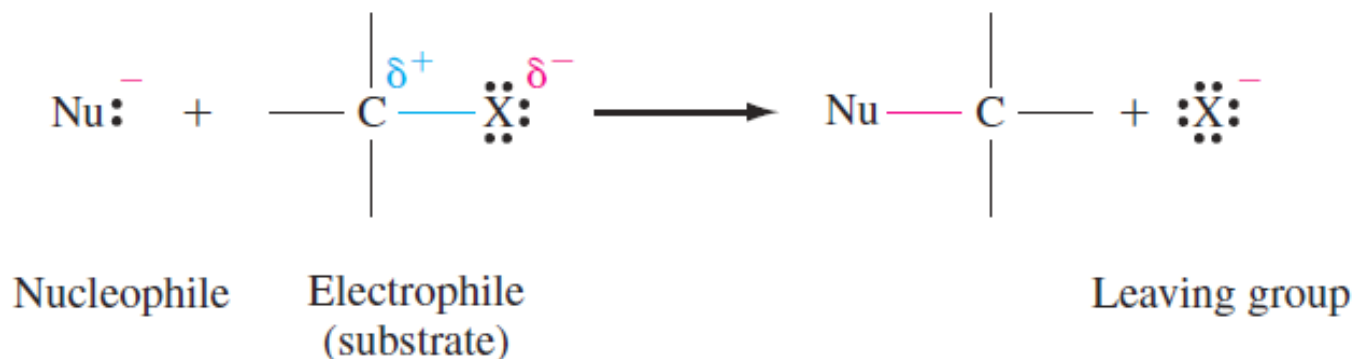
- 本节学习 sp^3 杂化碳原子上官能团的取代反应，例如卤代烷；卤代烷与卤素成键的碳是 sp^3 杂化的，例如羟基取代氯甲烷中的Cl原子得到甲醇：



- 这一类型的化学反应称为**亲核取代反应**，因为氢氧根离子是**亲核试剂**——一种倾向于结合分子中低电子密度位点的反应物
- 亲核试剂是富电子的，它是能向另一个分子提供电子对的物质
- CH_3Cl 中的C原子可认为是缺电子的，具电负性的Cl原子将电子密度从C上拉走；也可以说 CH_3Cl 中的C原子是亲电的
- **亲电试剂**是被亲核试剂进攻并接受一对电子与亲核试剂形成新键的物质；亲电试剂含有电子密度相对较低的原子
- 在上述反应中，氢氧根进攻缺电子的C原子，取代氯离子；氯离子称为**离去基团**

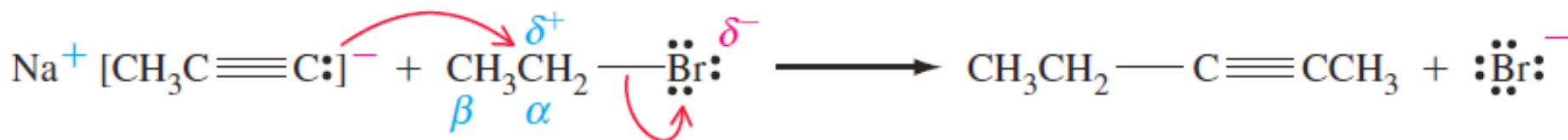
27-2 亲核取代反应简介

- 亲核试剂通常用缩写Nu表示(Nucleophile), 其可带负电或是电中性的; 亲核试剂含一对电子(通常是孤对), 用于与亲电原子成键
- 亲核试剂是路易斯碱, 卤代烷的亲核取代可概括性描述为:



27-2 亲核取代反应简介

- 亲核取代反应中，碳和离去基团之间的键（蓝色）被破坏，并与亲核试剂的孤对形成新的键（红色）；断裂的键中的电子对变为离去基团上的孤对电子
- 如果离去基团是比亲核试剂更弱的碱，则有利于取代产物的形成（回忆这句话在酸碱反应的哪个地方学过）
- 卤代烷的亲核取代有两种机理，先看一些例子： $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$ 作为亲核试剂， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 作为亲电试剂



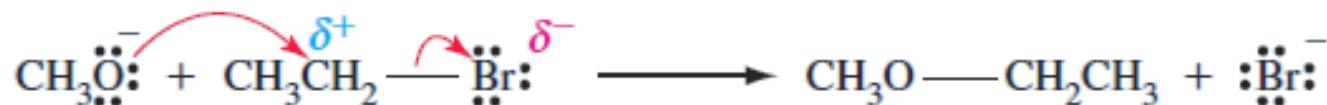
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 中的 α 碳是缺电子的(δ^+)；亲核试剂和离去基团都是路易斯碱，可以使用酸碱概念来判断反应的有利方向

27-2 亲核取代反应简介

- $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$ 离子C上带有负电荷，与 Br^- 相比这是个很小的原子，因此 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$ 是比 Br^- 强得多的碱
- 反应产生了较弱的碱，因此反应可以发生；而下面的取代反应不会发生，因为产物是比亲核试剂更强的碱：



- 内容拓展：碱性和亲核性的区别
- 碱性是一个 概念，而亲核性是一个 概念；有些分子不仅碱性强，亲核性也强；但这两个并不是完全相关的

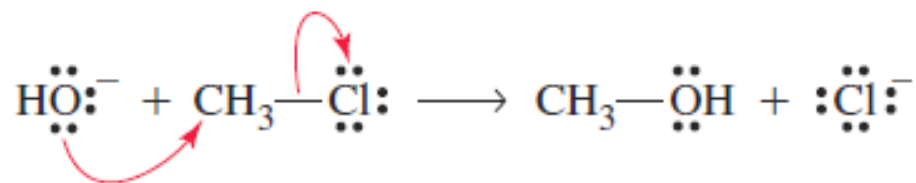


27-2 亲核取代反应简介

- 亲核取代反应可能涉及两种机理，氯甲烷和氢氧根之间的反应对于亲核试剂和亲电试剂都是一级的：

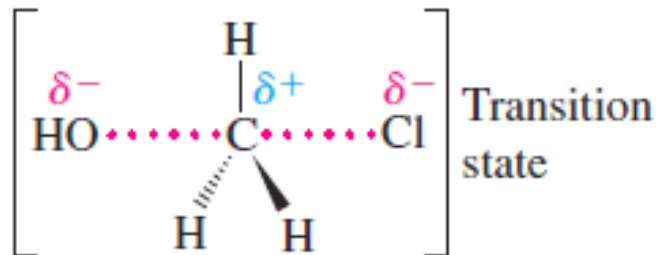
$$\text{rate} = k[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{Cl}]$$

- 反应机理涉及双分子决速步：亲核基团接近亲电碳原子，同时离去基团离开；这一步骤是协同的，即同时发生的

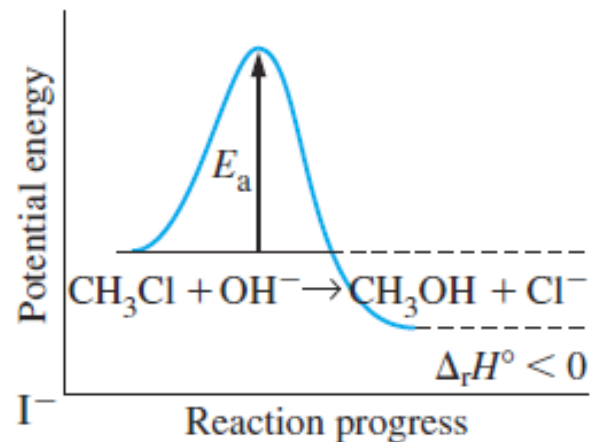
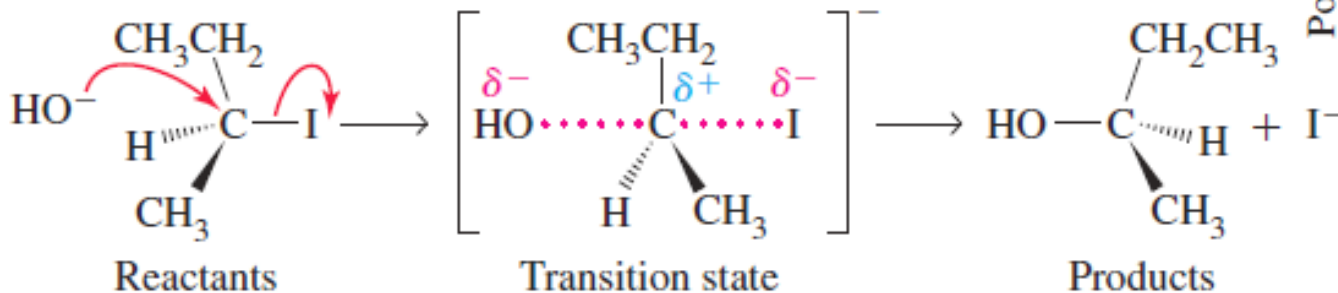


- 弯曲的红色箭头示意出电子如何流动以成键和断键，箭头从富电子中心（此时为羟基上的电子）到缺电子区域（极性碳-氯键中的C原子）
- 这种机理记作 $\text{S}_{\text{N}}2$ ，S表示取代，N表示亲核，2表示决速步是双分子的

27-2 亲核取代反应简介

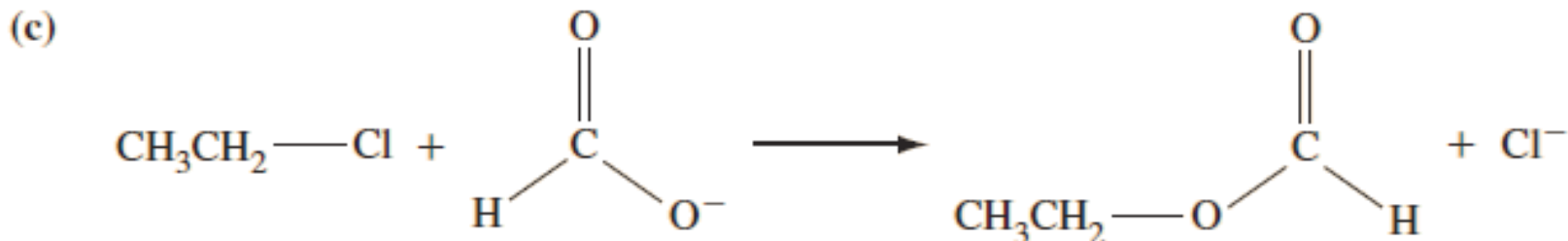
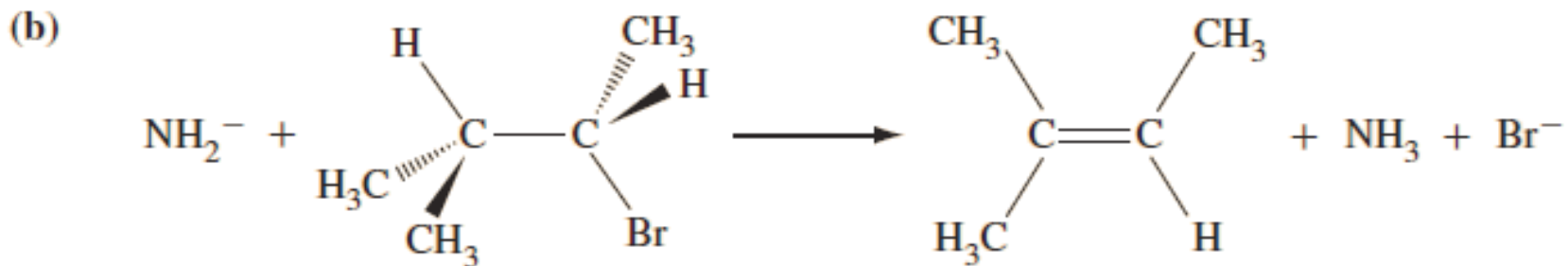
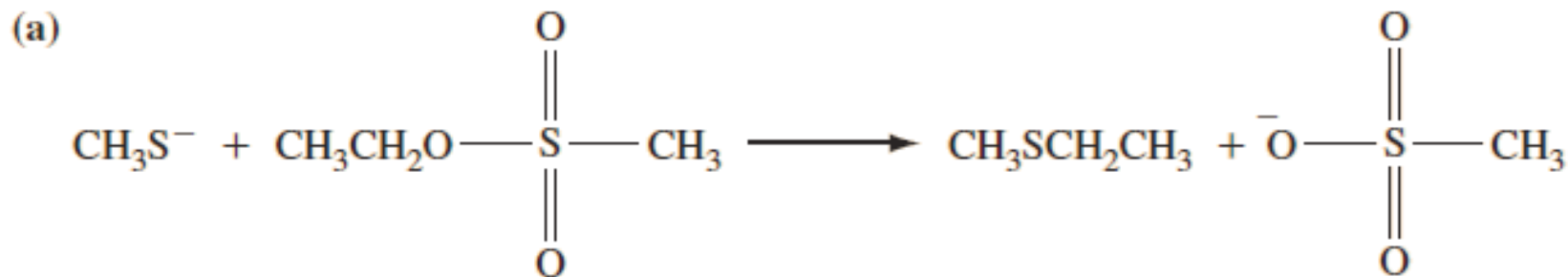


- S_N2 反应的反应曲线如图所示， HO^- 离子和氯甲烷形成过渡态；氢氧根从C—Cl的背面进攻；C—O键形成的同时C—Cl键开始断裂
- 该机理中亲核试剂向亲电试剂提供一对电子以形成共价键
- 是否有实验证据支持此机理和假设的过渡态？首先速率定律表明有双分子步骤；其次Paul Walden在1893年发现，若与卤素成键的C原子是手性的，手性碳的构型会发生翻转，产物是构型相反的对映异构体
- (S)-2-碘丁烷被氢氧根亲核取代的产物是 (R)-2-丁醇，构型翻转证明双分子机理和五配位过渡态



27-2 亲核取代反应简介

- 例题：指出下面反应的亲核试剂、亲电试剂、离去基团，并用箭头表示电子流向



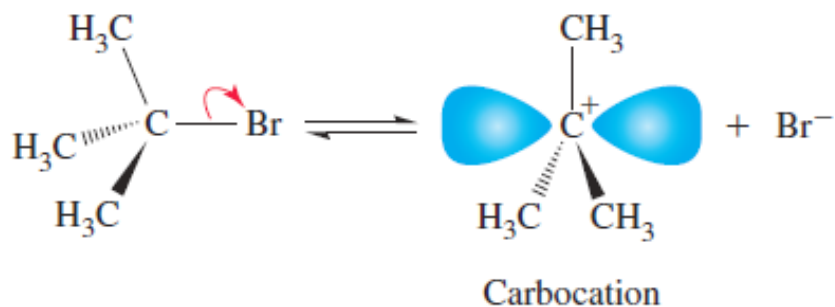
27-2 亲核取代反应简介

- 卤代烷亲核取代的另一种机理的速率方程仅对卤代烷是一级的，例如2-溴-2-甲基丙烷和水的反应， H_2O 是亲核试剂：

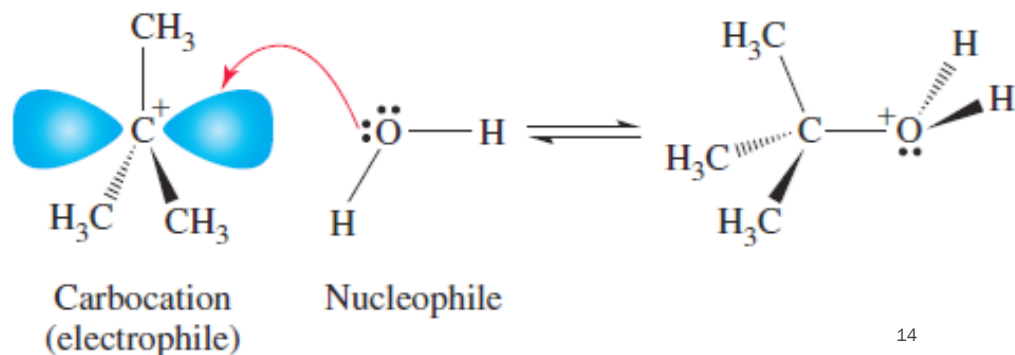


- 第一步是缓慢的单分子步骤，卤代烷电离形成溴离子和**碳正离子**；碳正离子具有平面的几何形状，带正电荷的碳原子是 sp^2 杂化的
- 第二步碳正离子与亲核试剂（此时为水分子）快速反应，生成醇的共轭酸——质子化醇，之后在过量水的存在下迅速解离，得到中性醇和水合氢离子

Step 1: Formation of a carbocation (slow)

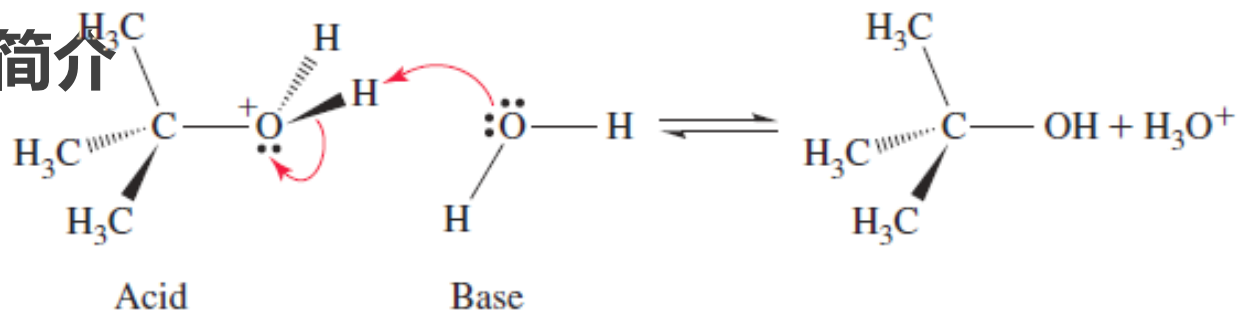


Step 2: Nucleophilic attack of carbocation (fast)

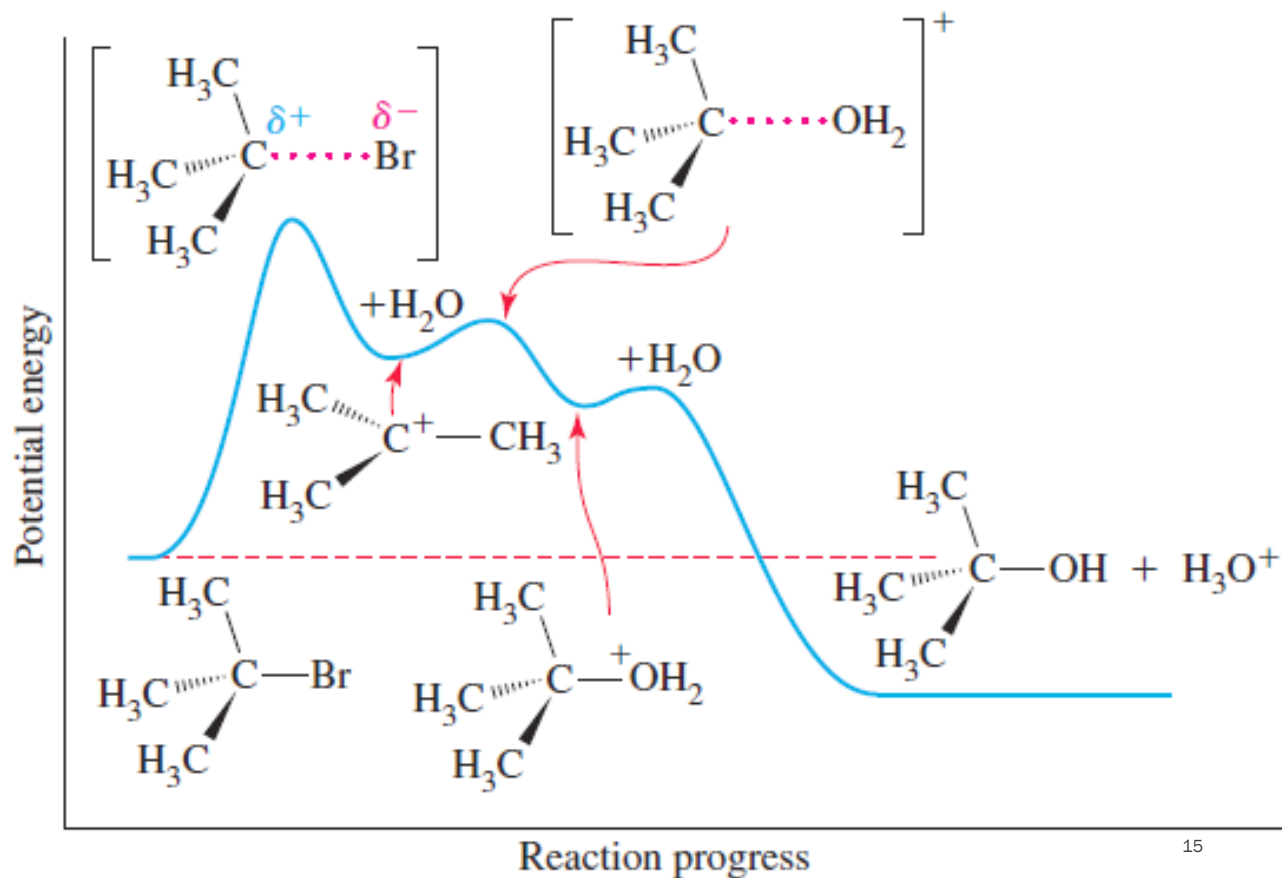


Step 3: Loss of proton (fast)

27-2 亲核取代反应简介

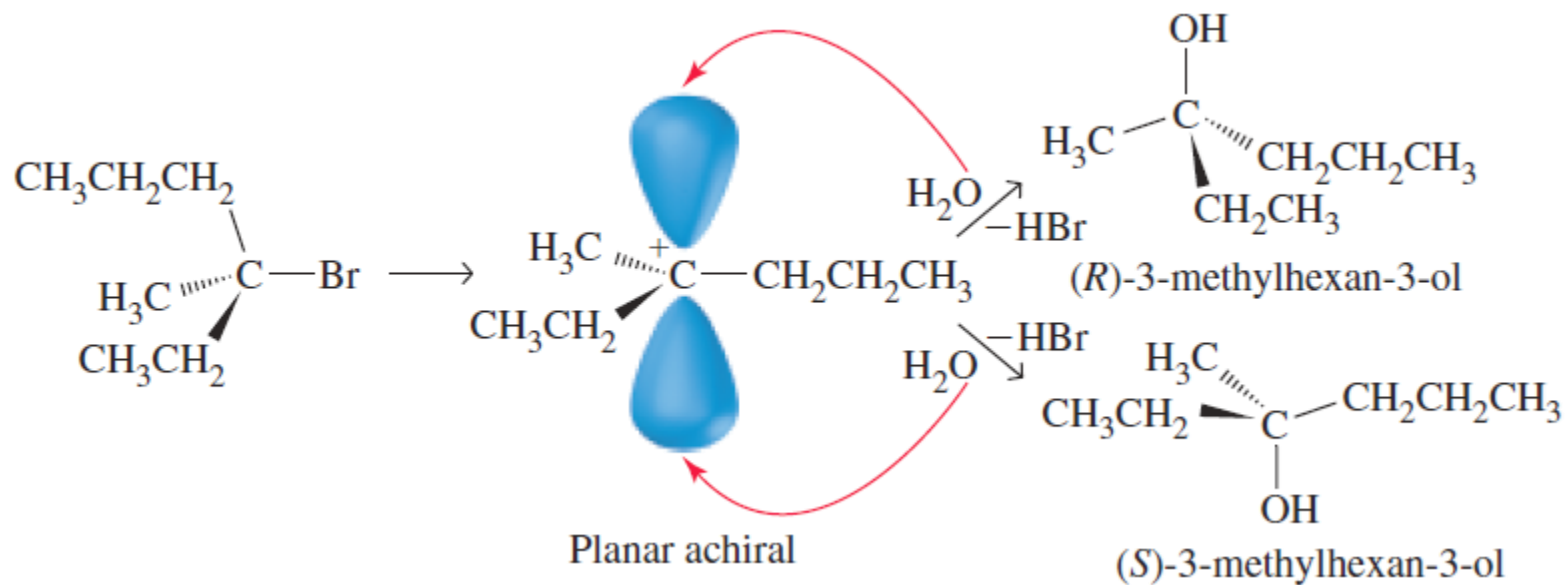


- 这种机理记作 S_N1 , S表示取代, N表示亲核; 1表示决速步是单分子的; S_N1 反应的反应曲线如, 包括三个过渡态和两个中间体



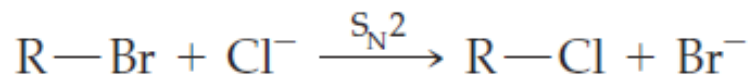
27-2 亲核取代反应简介

- 除了速率方程，还有什么证据证明存在平面的碳正离子？同样可以用手性卤代烷作为底物，并研究产品的手性；3-溴-3-甲基己烷的对映体之一与水反应时，产物是3-甲基-3-己醇的对映体的**外消旋混合物**
- 决速步中形成的碳正离子中间体是平面的，水分子（亲核试剂）可以在碳正离子中间体的任一边上形成新键，得到对映异构体的混合物；外消旋混合物的形成证明 S_N1 机理中的单分子决速步

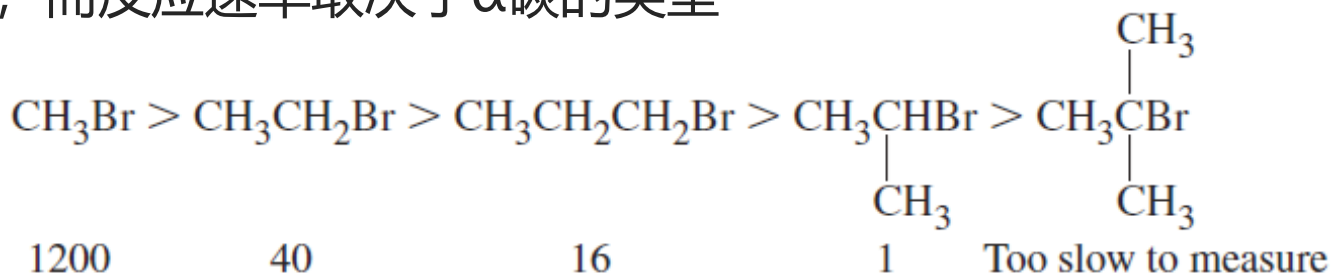


27-2 亲核取代反应简介

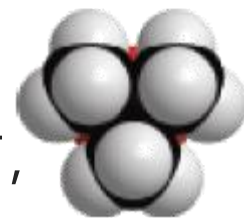
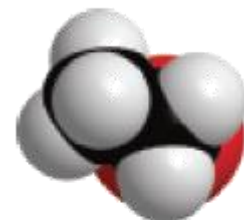
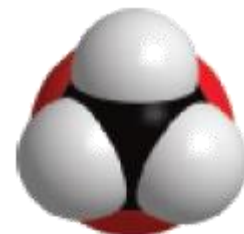
- 什么时候是 S_N1 机理，什么时候是 S_N2 ? 1937年Christopher Ingold和Edward Hughes对此进行了研究；考虑如下的溴代烷烃和亲核试剂 Cl^- 之间的二级反应的速率



- 从热力学的角度来看，Cl取代 Br^- 是有利的，因为 Br^- 是比 Cl^- 弱的碱；而反应速率取决于 α 碳的类型

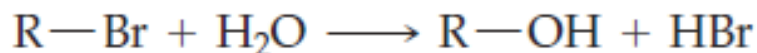


- 在 S_N2 机理中亲核试剂进攻离去基团对面的亲电中心，称为背面进攻；若有庞大的取代基与碳成键，会使亲核试剂更难到达背面，阻碍亲核试剂与亲电碳原子相互作用，这是**空间位阻**的一个例子



27-2 亲核取代反应简介

- CH_3Br 的背面进攻最快，因为空间位阻很小；而 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ 的背面基本不能发生亲核进攻，因此该化合物不会发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，亲核取代通过 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理发生
- 烷基取代对 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的速率有什么影响？观察一系列与水反应的溴代烷烃时，观察到非常不同的反应顺序：



$\text{S}_{\text{N}}1$ reactivity: $\text{CH}_3\text{Br} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} < (\text{CH}_3)_2\text{CHBr} < (\text{CH}_3)_3\text{CBr}$

α carbon: methyl primary secondary tertiary

- $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应性的顺序与 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应完全相反，其遵循碳正离子稳定性的顺序；因为反应中的决速步是碳正离子的形成，碳正离子稳定性顺序如下：

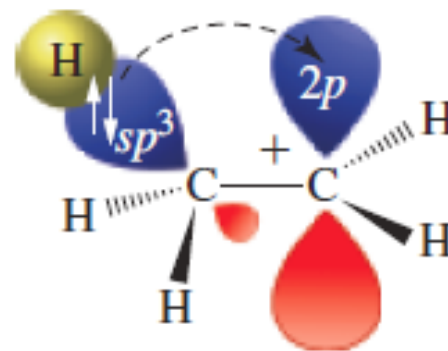
Relative stability: $\text{CH}_3^+ < \text{CH}_3\text{CH}_2^+ < (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ < (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

Least stable

Most stable

27-2 亲核取代反应简介

- 有利于形成碳正离子的试剂或反应条件将增加 S_N1 反应的速率
- 需要强调，碳正离子并不很稳定；碳正离子是具有相当短寿命的活性中间体；三级碳正离子如 $(CH_3)_3C^+$ 在水中的寿命约为 10^{-10} 秒，二级碳正离子如 $(CH_3)_2CH^+$ 在水中的寿命约 10^{-12} 秒
- 例题：判断反应机理



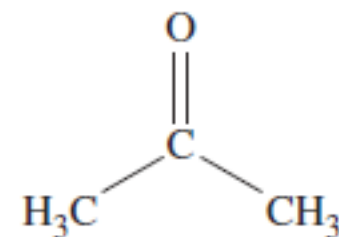
- 甲基、伯、仲和叔碳正离子的相对稳定性的解释是什么？显然烷基可以稳定碳正离子，烷基似乎是给电子的；烷基如何稳定碳正离子存在一些争议，一种解释基于**超共轭**的概念

27-2 亲核取代反应简介

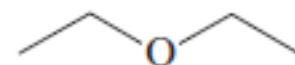
- CH_3CH_2^+ 是一个伯碳正离子，碳正离子是 sp^2 杂化的；正碳原子周围基团以平面三角形排列，还有个垂直于杂化平面的空 $2p$ 轨道；相邻的碳原子是 sp^3 杂化的，并与氢原子形成 σ 键
- C—H 键可以向空的 $2p$ 轨道提供电子密度，如果碳正离子中存在更多烷基，则会发生更多此类相互作用，从而导致更大程度的稳定
- 因此三级碳正离子比二级碳正离子更稳定，而二级碳正离子又比一级碳正离子更稳定
- 甲基碳正离子中不存在烷基，因此甲基碳正离子最不稳定；因此反应中基本不可能出现甲基碳正离子
- 还有其他办法解释烷基稳定碳正离子，但所有解释都涉及轨道电子密度提供给空 $2p$ 轨道
- 不管如何解释，烷基是有助于稳定碳正离子的；因此随着与 α 碳成的烷基数量增加，碳正离子的稳定性也增加， S_N1 反应的速度也增加

27-2 亲核取代反应简介

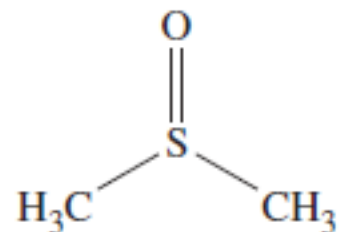
- 取代反应中的亲核试剂通常是带负电的离子或极性分子，因此要溶解原料通常必须使用极性溶剂
- 溶剂的性质——特别是溶剂分子与亲核试剂相互作用的方式——在决定反应按照 S_N1 还是 S_N2 机理进行的方面起着关键作用
- 要了解溶剂效应首先要区分质子溶剂和非质子溶剂，**质子溶剂**是能电离出质子的溶剂，例如水、甲醇、乙醇、乙酸和甲胺是极性质子溶剂
- 非质子溶剂是其分子没有与高负电性原子成键的氢原子的溶剂，非质子溶剂可以是极性或非极性的，取决于溶剂分子
- 极性非质子溶剂通常也叫偶极溶剂（右侧，下页还有），非极性非质子溶剂有己烷和苯等



Propanone
(acetone)



Diethylether



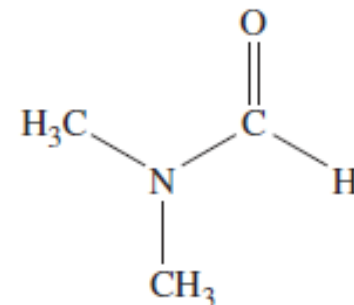
Dimethylsulfoxide
(DMSO)



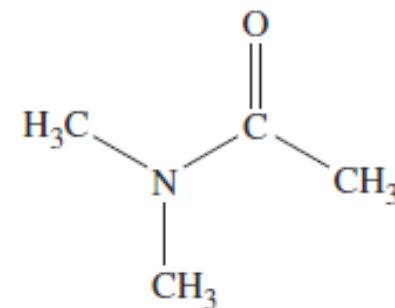
Dimethoxyethane
(DME)

27-2 亲核取代反应简介

- S_N1 反应中的决速步是碳正离子的形成，如果溶剂不能稳定形成的离子，则不会发生 S_N1 反应
- 极性质子溶剂（例如水和甲醇）会促进 S_N1 反应，因为此类溶剂的分子会稳定碳正离子
- 极性质子溶剂的分子通过给出氧或氮原子上的孤对电子来稳定碳正离子；此外还能形成氢键稳定阴离子
- 偶极溶剂能够通过孤对稳定阳离子，但其不能稳定可能形成的阴离子，因为它们不能形成氢键
- 极性非质子溶剂最适合 S_N2 反应， S_N2 是亲核试剂协同进攻亲电试剂的反应，如果溶剂分子与亲核试剂发生强烈相互作用（如形成氢键），则亲核试剂的反应性会显著降低



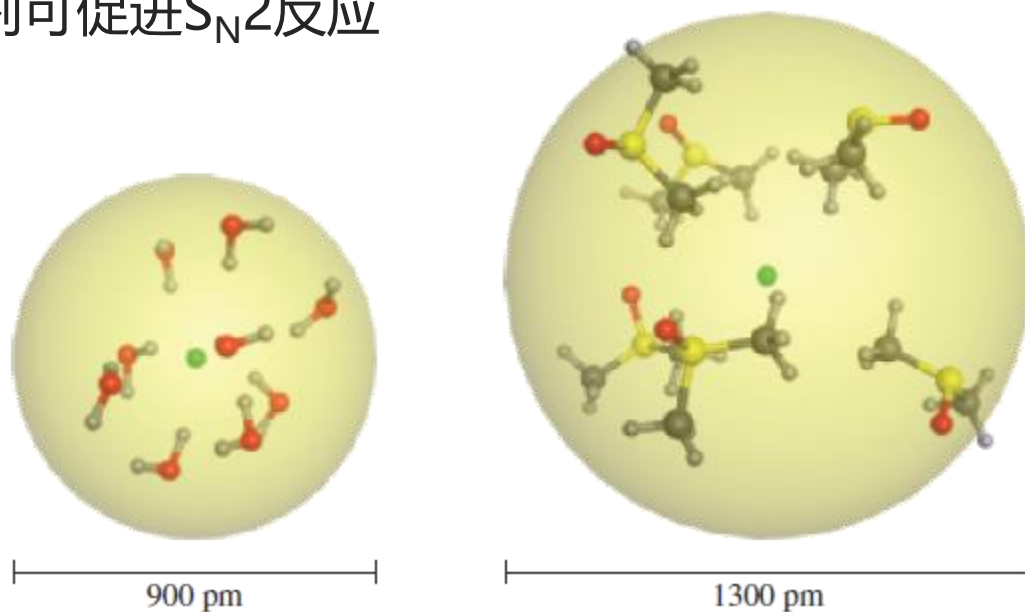
Dimethylformamide
(DMF)



Dimethylacetamide
(DMA)

27-2 亲核取代反应简介

- 溶剂分子和亲核试剂之间的相互作用越强，去除亲核试剂周围的溶剂分子层所需的能量就越大，亲核试剂越难脱掉其溶剂层中的溶剂分子、
- 因此在极性质子溶剂中与在偶极溶剂中相比，给定的亲核试剂（如 F^- ）的溶剂化程度更高，并且作为亲核试剂的反应性更小
- 使用非质子溶剂可避免亲核试剂和溶剂分子之间的强分子间相互作用；因此非质子溶剂可促进 S_N2 反应

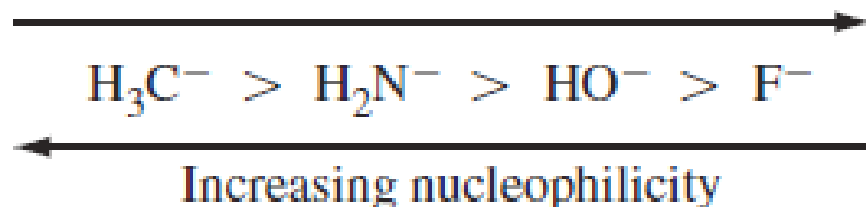


27-2 亲核取代反应简介

- 亲核性是亲核试剂进攻带有离去基团的亲电碳原子的速度的量度，何种物质是好的亲核试剂呢？
- 很容易认为亲核性和碱性之间存在简单的关系，因为两者都涉及向亲电子试剂提供电子对
- 但事实并非如此，亲核性和碱性是不同的性质；亲核性是动力学性质，碱性是热力学性质
- 但此前我们将亲核性的趋势与碱性的趋势相关联，这种相关性确实存在，因为对亲核性趋势的解释部分基于我们用于解释碱性趋势的因素
- 亲核性和碱性都取决于带有孤对电子的原子的电负性、大小和杂化；电荷离域；以及吸电子或给电子基团的作用；但亲核性的趋势也取决于其他因素，例如亲核试剂和溶剂分子之间的相互作用、空间效应和亲电试剂的性质

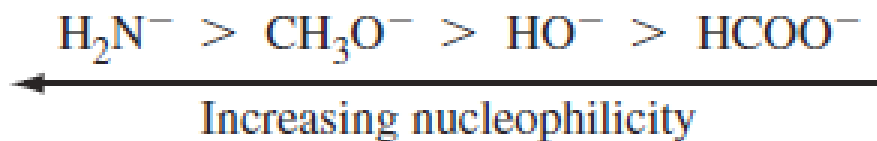
27-2 亲核取代反应简介

- 因此亲核性的趋势并不总是遵循碱性的趋势
 - 考虑一些可以用来理解亲核性趋势的原则，应用这些原则时，我们主要参考亲核原子，它有用于与亲电子试剂形成键的孤对原子
1. 在其他条件相同的情况下，带负电的亲核试剂比不带电的亲核试剂反应更快： HO^- 是比 H_2O 更强的亲核试剂，而 CH_3O^- 是比 CH_3OH 更强的亲核试剂；带负电荷的原子比不带电荷或部分带负电荷的原子更能被亲电中心吸引
 2. 当比较来自元素周期表同一行的亲核原子的分子或离子时，亲核原子的电负性是一个重要因素，因为它影响孤对与亲电原子成键的可能性：对于第二周期的原子， F^- 不如 H_3C^- 亲核，因为 F 电负性更大，因此 F^- 上的孤对比 H_3C^- 上的孤对更难成键



27-2 亲核取代反应简介

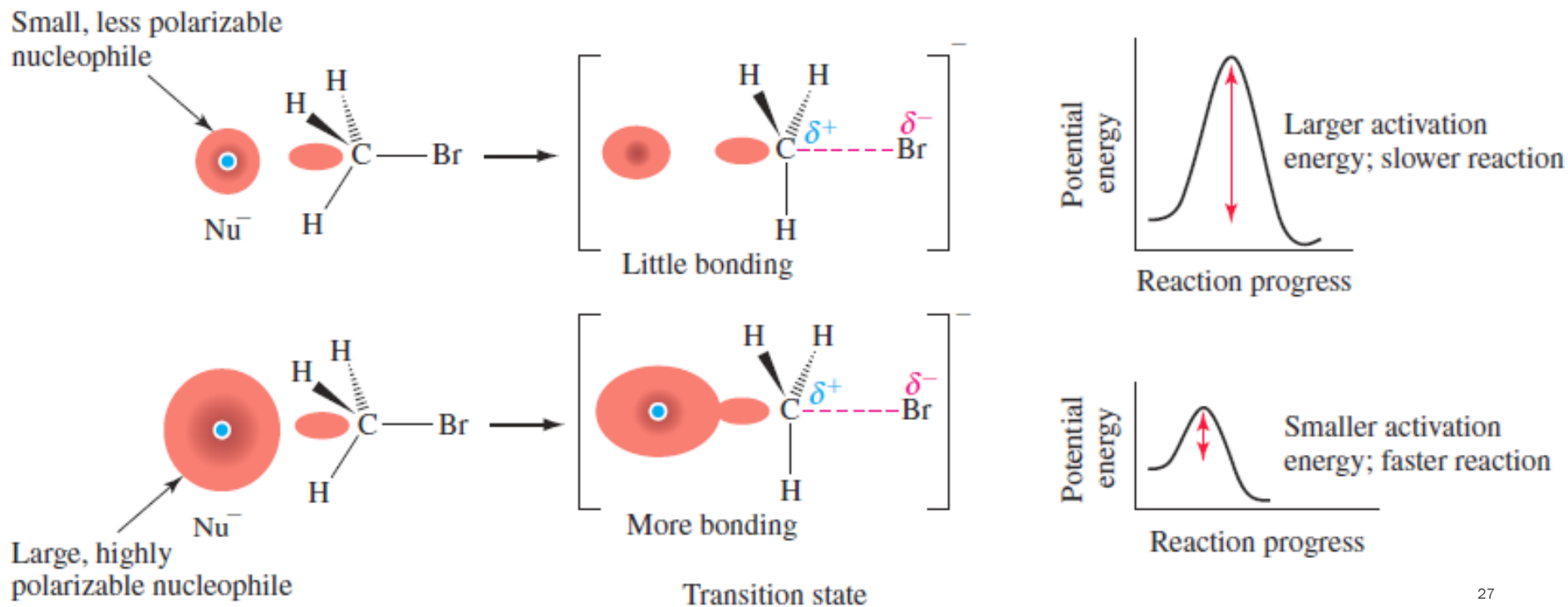
- 有时可以用其他因素的影响进行预测，例如电荷离域或吸电子或给电子基团的存在：例如下面的一些亲核试剂



- H_2N^- 是最强的亲核试剂，因为N的电负性低于O，因此N上的孤对比O上的孤对更容易成键； CH_3O^- 是比 OH^- 更强的亲核试剂，因为在溶液中 CH_3 基团是给电子的，使O上的孤对电子不太稳定且更具反应性； HCOO^- 是比 HO^- 弱的亲电试剂，因为负电荷是离域的，因此 HCOO^- 的反应性低于 HO^-
- 3. 带负电荷的亲核试剂在偶极溶剂中比在质子溶剂中更具反应性：在质子溶剂中阴离子的溶剂化程度更高，因此反应性更小
- 不能夸大溶剂对亲核性的重要性，但某些情况下改变溶剂可以完全逆转一系列亲核试剂的反应趋势

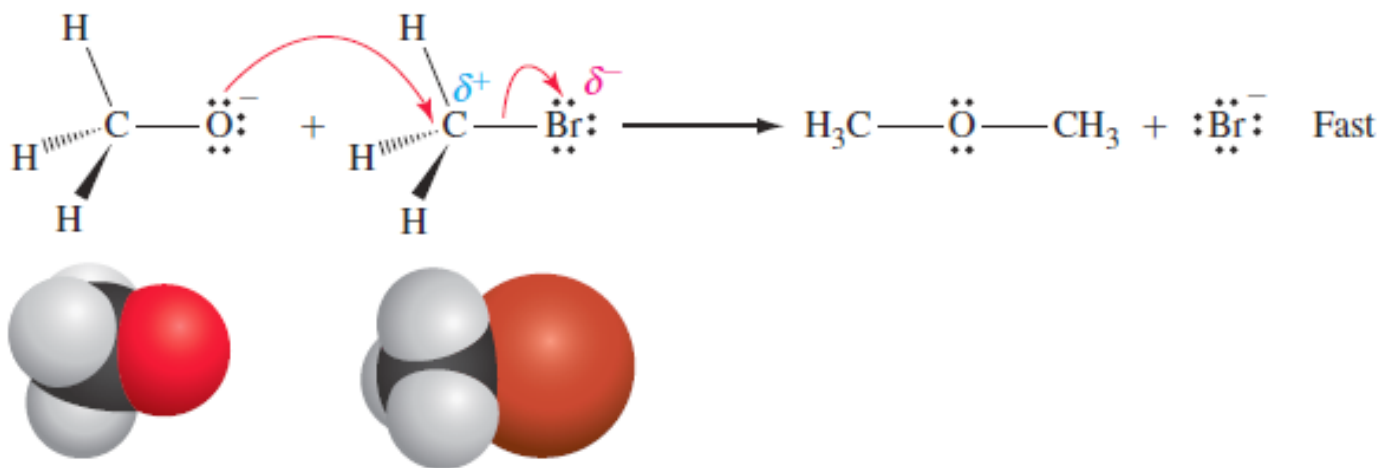
27-2 亲核取代反应简介

4. 比较同一族亲核原子的亲核试剂时，亲核性通常随亲核原子的大小（以及极化率）的增加而增加：亲核原子越大且极化程度越高，亲核试剂的电荷云越容易向亲电子碳原子扭曲，电荷云向亲电子碳原子的扭曲有助于降低过渡态的能量并提高反应速率

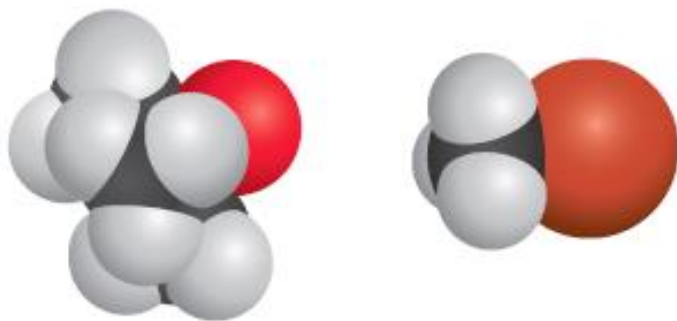
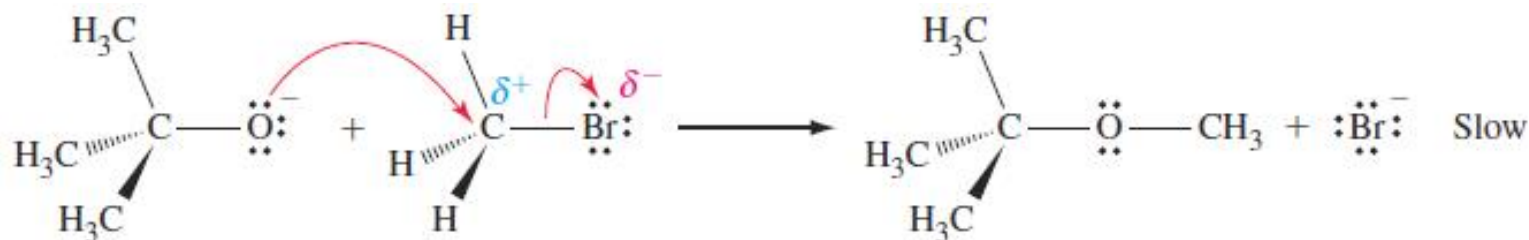


27-2 亲核取代反应简介

5. 与亲核原子相邻的大体积基团会降低亲核试剂的反应性，因为这些基团会阻碍亲核试剂接近亲电原子
- 考虑甲醇和叔丁醇离子的相对反应性， $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 的亲核氧原子与 CH_3Br 的亲电碳原子的紧密接近受到显着阻碍，但 CH_3O^- 的氧原子没有，因此 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 是比 CH_3O^- 弱的亲核试剂



27-2 亲核取代反应简介



- 我们将一些常见的亲核试剂分类为优秀、良好和一般（下页表）
- 需要谨慎使用此表中的信息，电子对给体的亲核性受多种因素影响，其中只有一些与亲核试剂本身的结构有关，亲核性还取决于所使用的溶剂和亲电试剂的性质

TABLE 27.1 Classification of Common Nucleophiles

27-2 亲核取代反应简介

- 总结：(1) S_N1 和 S_N2 反应相互竞争；(2) 某些反应极端地只按照一个机理进行
- 通过对反应物和反应条件的适当选择，我们可能能让特定的反应按照某种或另一种机理进行
- 根据反应物和反应条件，取代反应的最低能量途径可能是 S_N1 反应或 S_N2 反应或介于这两个极端之间的某种反应
- 下页表总结了本节的一些关键思想

Excellent Nucleophiles		
		Rate ^a
NC^-	Cyanide	126,000
HS^-	Thiolate	126,000
I^-	Iodide	80,000
Good Nucleophiles		
		Rate
HO^-	Hydroxide	16,000
Br^-	Bromide	10,000
N_3^-	Azide	8,000
NH_3	Ammonia	8,000
NO_2^-	Nitrite	5,000
Fair Nucleophiles		
		Rate
Cl^-	Chloride	1,000
CH_3COO^-	Acetate	630
F^-	Fluoride	80
CH_3OH	Methanol	1
H_2O	Water	1

^aThe rate is a relative rate. A rate of 100 means that the nucleophile reacts 100 times as fast as water does.

27-2 亲核取代反应简介

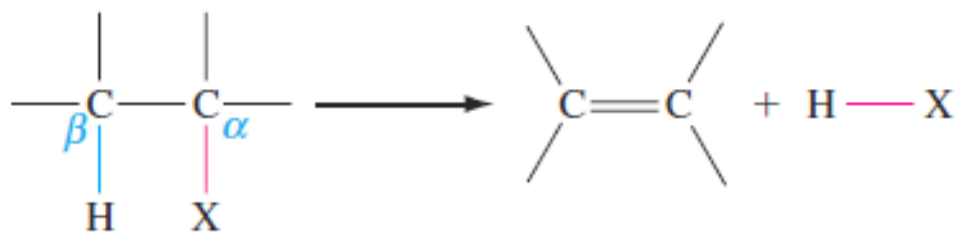
- 例题：(R)-2-溴-4-甲基戊烷在甲醇中溶剂解的产物是什么？在丙酮中与甲基硫化钠反应的产物呢？

TABLE 27.2 Relative Reactivities of Haloalkanes

Electrophile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{CH}_3 \\ 3^\circ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{CH}_3 \\ 2^\circ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{CH}_3 \\ 1^\circ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{H} \\ \text{Methyl} \end{array}$
Stability of Carbocation	Forms a relatively stable carbocation		Form relatively unstable carbocations	
S _N 1 Reactivity	← increasing S _N 1 reactivity		No S _N 1	
S _N 2 Reactivity	No S _N 2		→ increasing S _N 2 reactivity	
α Carbon	Sterically hindered		Not sterically hindered	
Solvent	Use a polar protic solvent to promote the S _N 1 reaction		Use a polar aprotic solvent to promote the S _N 2 reaction	

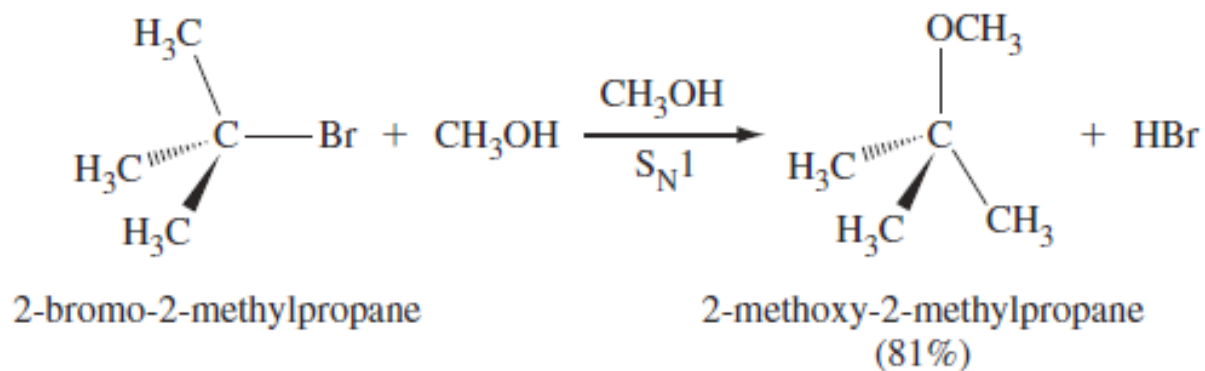
27-3 消除反应简介

- 卤代烷可以进行取代反应，卤素原子被另一个基团取代；卤代烷烃也可以发生消除反应，卤原子和与 β 碳键合的氢原子从分子中除去

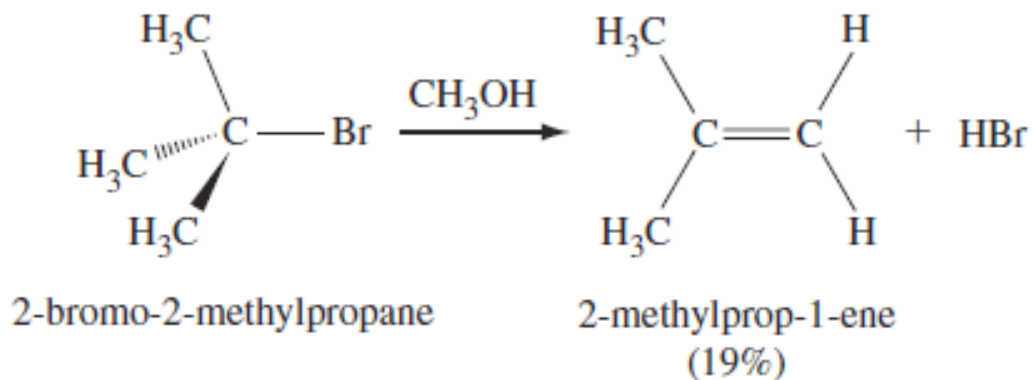


- 与取代反应一样，卤代烷烃的消除反应可以通过不同的机理发生：如果决速步是单分子的，则该机理称为E1；如果决速步是双分子的，则该机理称为E2
- 此前学习的反应中，电子对供体要么是碱，要么是亲核试剂；但情况绝非如此简单
- 当2-溴-2-甲基丙烷溶解在甲醇中时，会得到两种不同的产物：主产物(81%)是预期的取代产物2-甲氧基-2-甲基丙烷

27-3 消除反应简介



- 副产物 (19%) 是2-甲基-1-丙烯:

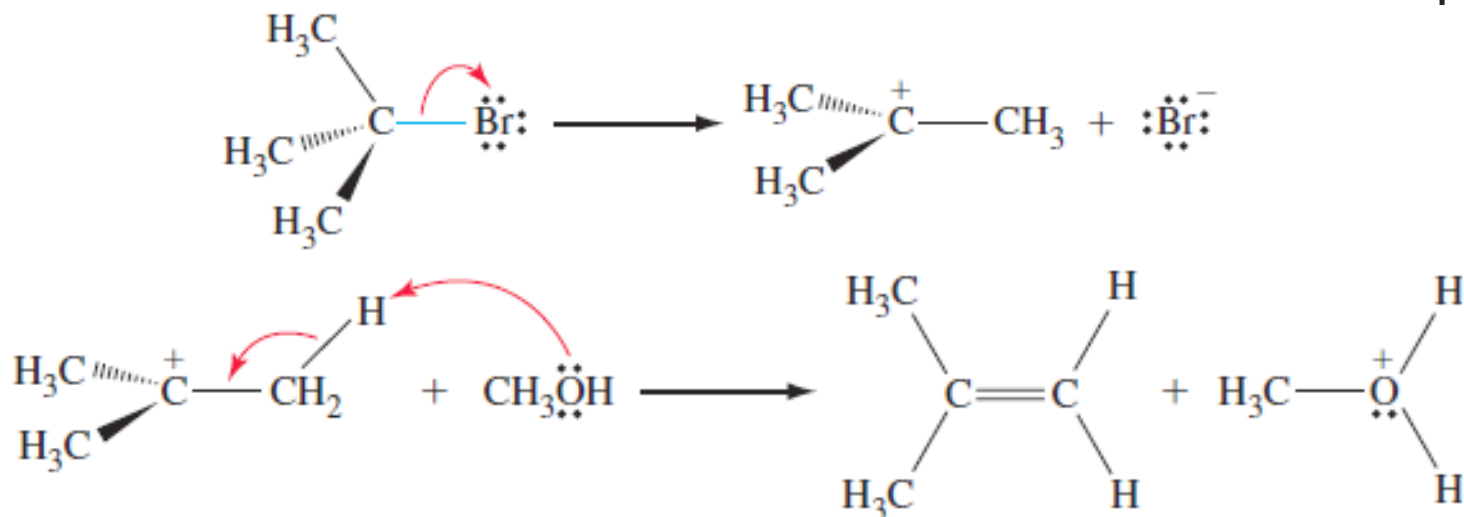


27-3 消除反应简介

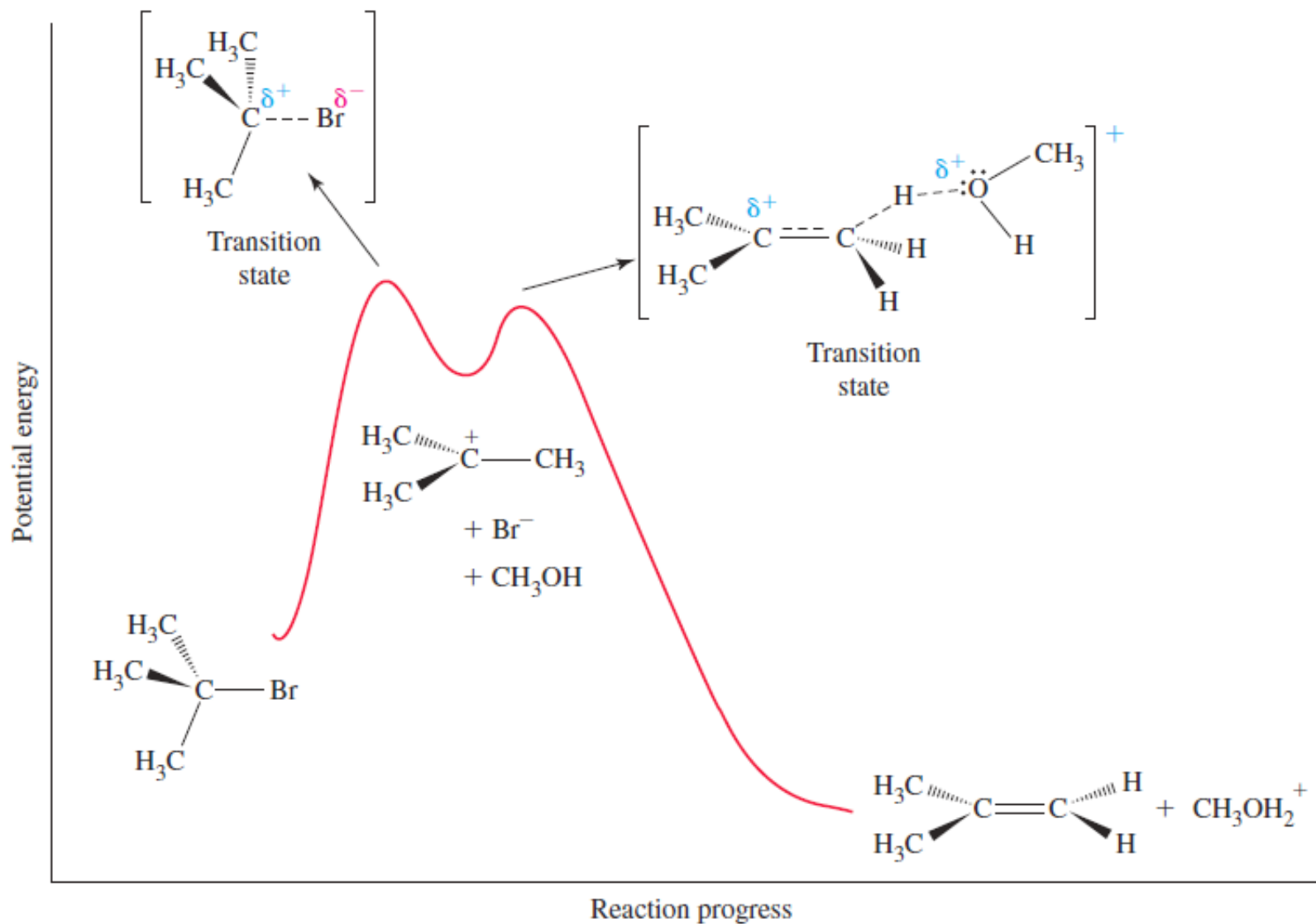
- 消除反应动力学研究表明，消除反应的速率仅取决于卤代烷烃的浓度：

$$\text{rate} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

- 该反应为一级动力学的消除反应，故称为E1反应；E1反应的机理如图所示，第一步为慢速步形成碳正离子，此步骤与S_N1的第一步相同；第二步甲醇分子作为碱（而不是亲核试剂）反应，从碳正离子中夺走质子，产生烯烃
- 质子是从与碳阳离子带正电荷的碳原子相邻的碳原子上移除的，即β碳



27-3 消除反应简介

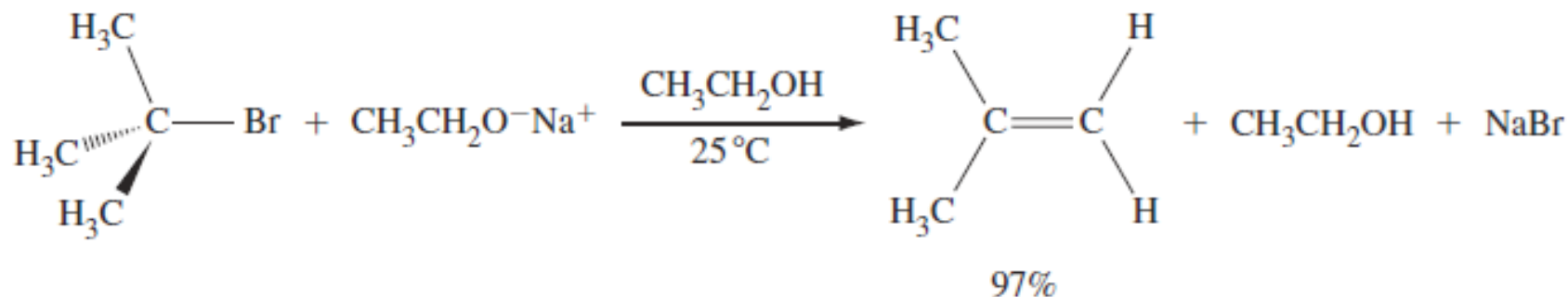


27-3 消除反应简介

- 将E1机理与S_N1机理进行比较，就会明白为什么(CH₃)₃CBr和CH₃OH的反应会产生两种产物的混合物
- 在形成碳正离子后，甲醇可以像亲核试剂一样进攻亲电碳原子（产生S_N1产物），或者充当碱并去除质子以产生烯烃
- S_N1和E1机理的本质区别在于电子对供体在第二步中所起的作用：在S_N1机理中，电子对供体充当亲核试剂，并与碳正离子的亲电碳原子形成σ键。在E1机理中，电子对供体充当碱并与质子形成σ键
- 刚才的例子中亲核试剂是CH₃OH，是一种弱亲核试剂（它是个中性分子，亲核原子相对较小且不是很容易极化），也是一种弱碱
- 考虑(CH₃)₃CBr和CH₃CH₂ONa在乙醇中会发生什么反应，CH₃CH₂O⁻离子是比CH₃OH更强的碱

27-3 消除反应简介

- 预计混合产物中烯烃的量会增加，事实也是如此：



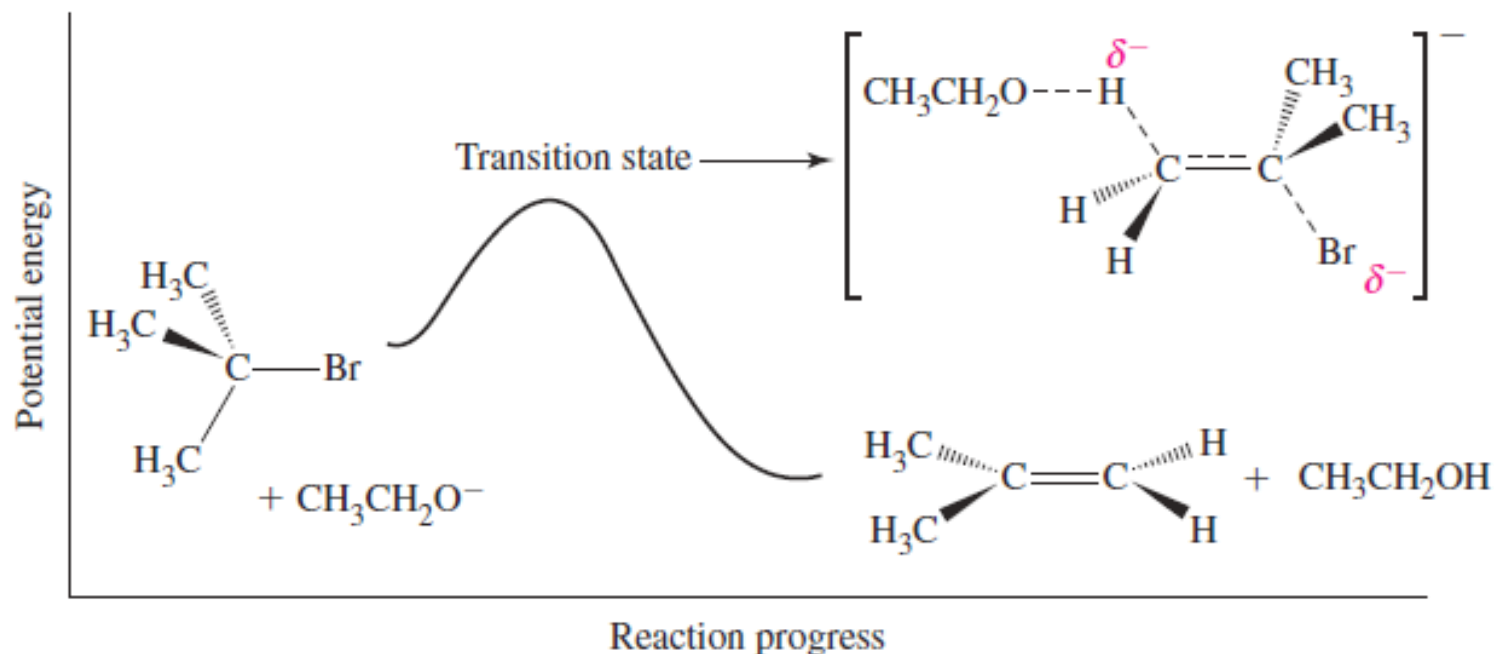
- 但该反应的动力学的研究表明，消除速率取决于底物和碱的浓度：

$$\text{Rate} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-]$$

- 使用更强的碱以促进消除，反应的机理不再是E1了，因为消除反应的动力学是二级的，所以决速步必须是双分子的，该反应称为E2反应

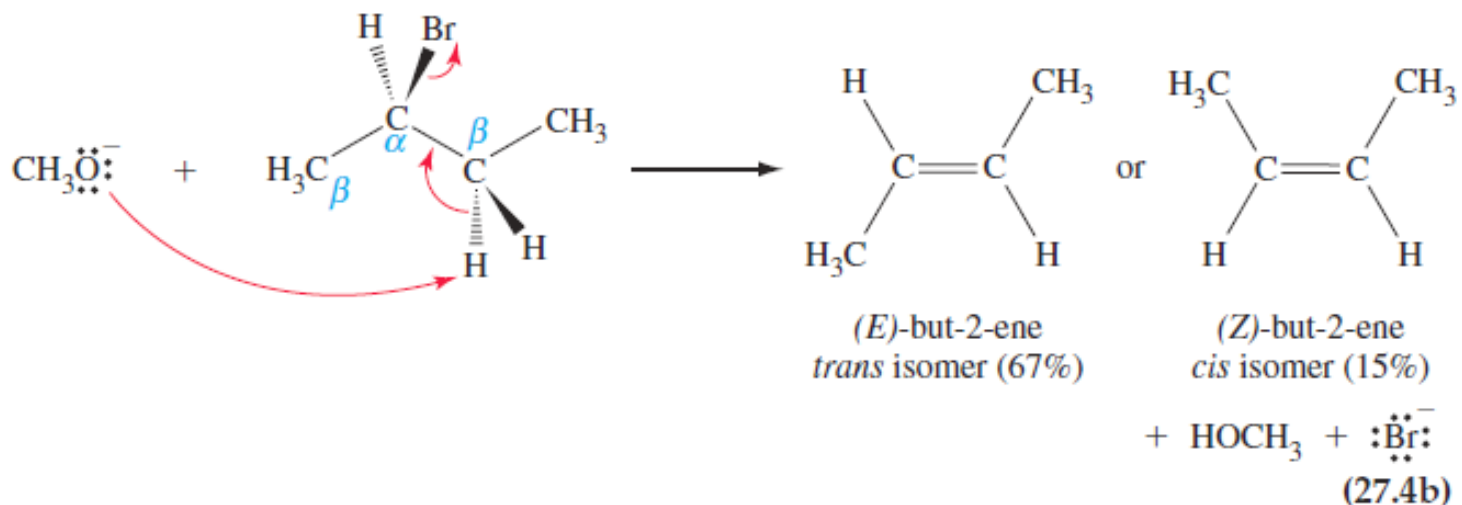
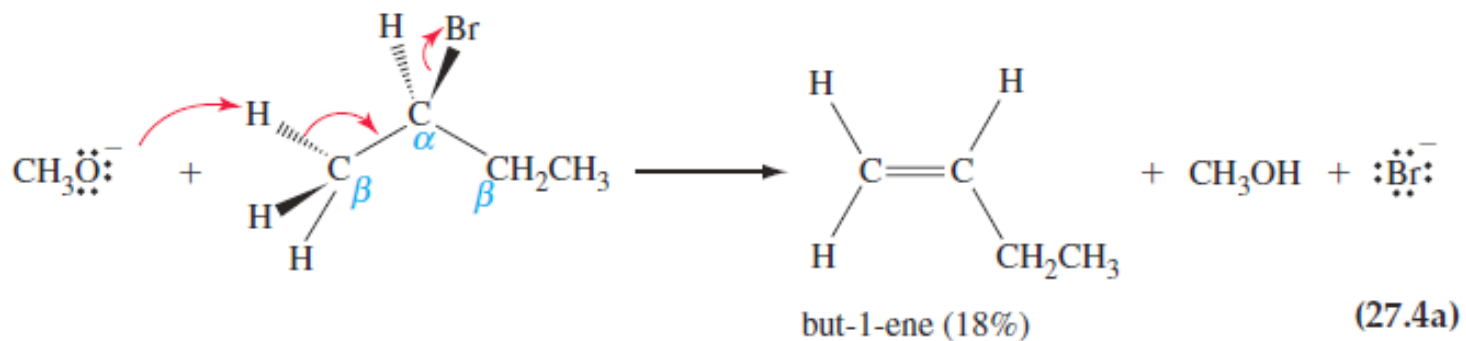
27-3 消除反应简介

- E2反应的详细研究表明，E2机理是一步到位的，该步骤通过一个过渡态进行，同时发生了三个变化：
 1. 从 β 碳中去一个质子
 2. 离去基团离去
 3. 在 α 和 β 碳之间形成 π 键



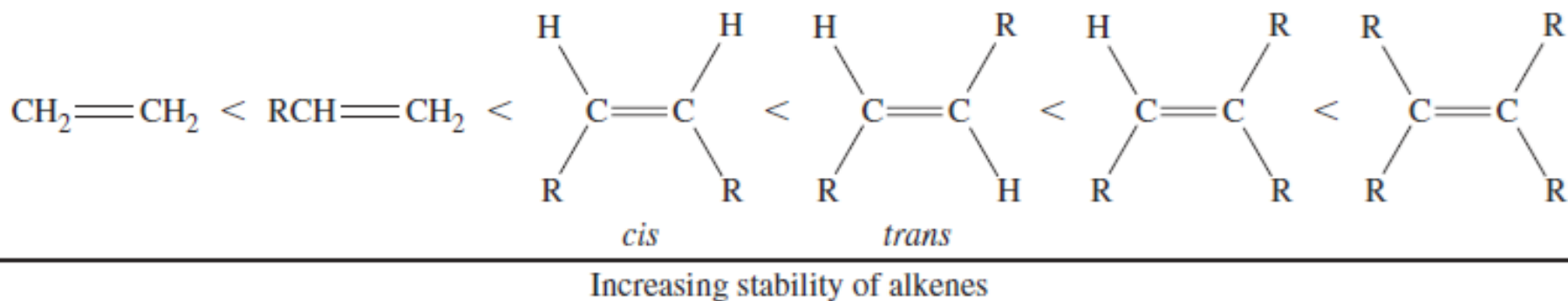
27-3 消除反应简介

- 前面的消除反应只有一种可能的消除产物，但通常可以产生多种消除产物：甲醇中2-溴丁烷与甲醇钠反应中，可能产生三种E2产物：



27-3 消除反应简介

- 1-丁烯中，双键位于碳链的末端，在2-丁烯的顺式和反式异构体中，C=C键是内部的；结果表明更多形成内部的双键（82% vs 18%）
- 当可能存在多个消除产物时，如何预测哪个是主产物？通常消除反应的主产物是最稳定的产物；烯烃稳定性的排列顺序如下：



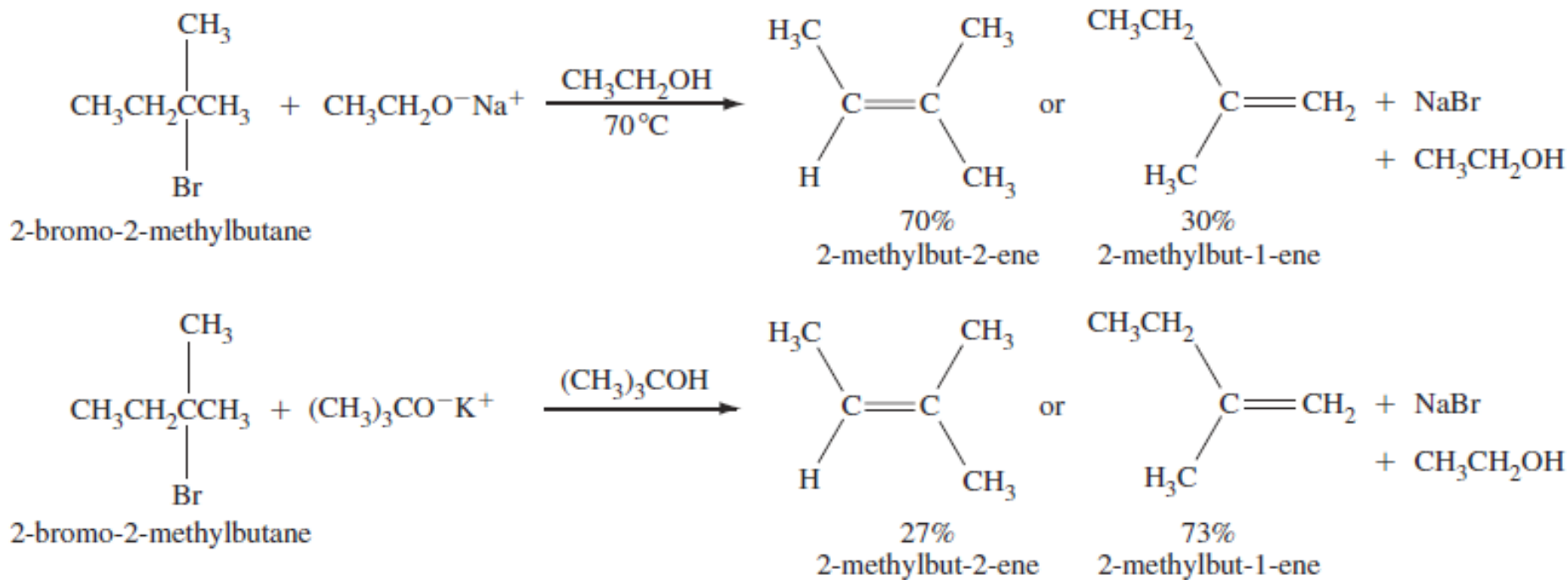
- 稳定性顺序基于实验数据（氢化热），与烯烃的 sp^2 碳成键的烷基取代基的数量越多，其稳定性就越高
- 通常高度取代的烯烃比部分取代的烯烃更稳定；此外大的烷基最好尽可能远离，因此二取代烯烃的反式异构体比顺式异构体更稳定

27-3 消除反应简介

- 对于2-溴丁烷的消除，含有内部双键的烯烃是主要产物，因为它们具有更高的取代度，并且导致这些烯烃的过渡态的能量低于导致较低取代度的烯烃的过渡态的能量
- 在具有内部双键的两种烯烃中，反式立体异构体更稳定（并且导致该立体异构体的过渡态能量较低），因此反式异构体是主要产物
- 通常消除反应中的主要产物是取代度最高的烯烃，但此规则存在重要的例外：形成最高取代度的烯烃需要碱从仲或叔碳原子上除去一个质子，相邻基团阻碍了与仲或叔碳原子上的氢原子的接触
- 小的碱，如 OH^- 、 CH_3O^- 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 能容易地通过这些基团，但较大的碱，如 $(\text{CH}_3)_3\text{O}^-$ ，将优先进攻更暴露的氢原子，产生低取代度的烯烃

27-3 消除反应简介

- 在以下反应中，相同的底物与不同的碱反应；在第一个反应中，使用较小的、位阻较小的碱，主要消除产物是高度取代的烯烃；在第二个反应中，使用更大、位阻更大的碱，主要消除产物是低取代度的烯



27-3 消除反应简介

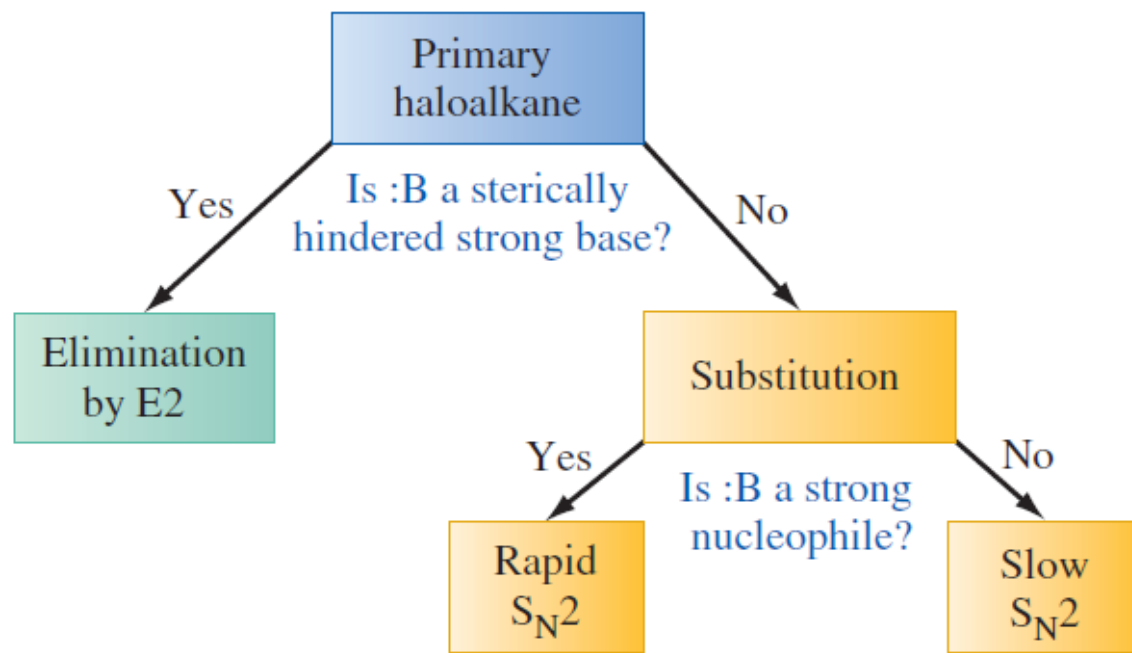
- 所以卤代烷烃可以进行多种反应： S_N1 、 S_N2 、E2或E1；理论上所有反应都相互竞争，可能产生多种产物
- 在确定反应是否通过 S_N1 、 S_N2 、E2 或E1机理进行时，我们必须考虑许多因素：电子对供体的性质是什么？它是一个好的亲核试剂吗？碱是强碱吗？它空间受阻吗？亲电试剂的性质是什么？它是空间受阻的吗？它有一个好的离去基团吗？那么溶剂呢？它是否促进碳正离子形成（ S_N1 /E1 反应）？它会增加还是减少电子对供体的亲核性？
- 能否可靠预测反应的结果和采取的机理？大致可以，但仍然有很多特殊的案例存在；可以使用如下的方法逐步判断
 1. 标出所有孤对、形式电荷和原子的电性(δ^+ , δ^-)
 2. 确定电子对供体和电子对受体（亲电试剂）
 3. 判断亲电试剂的碳是一级、二级还是三级的

27-3 消除反应简介

4. 考虑电子对供体。它是强亲核试剂还是弱亲核试剂？它是强基还是弱基？它是空间受阻的吗？
5. 溶剂是质子的还是非质子的？
6. 确定主反应是 S_N2 、E2还是 S_N1 和E1（注意 S_N1 和E1总是同时出现）

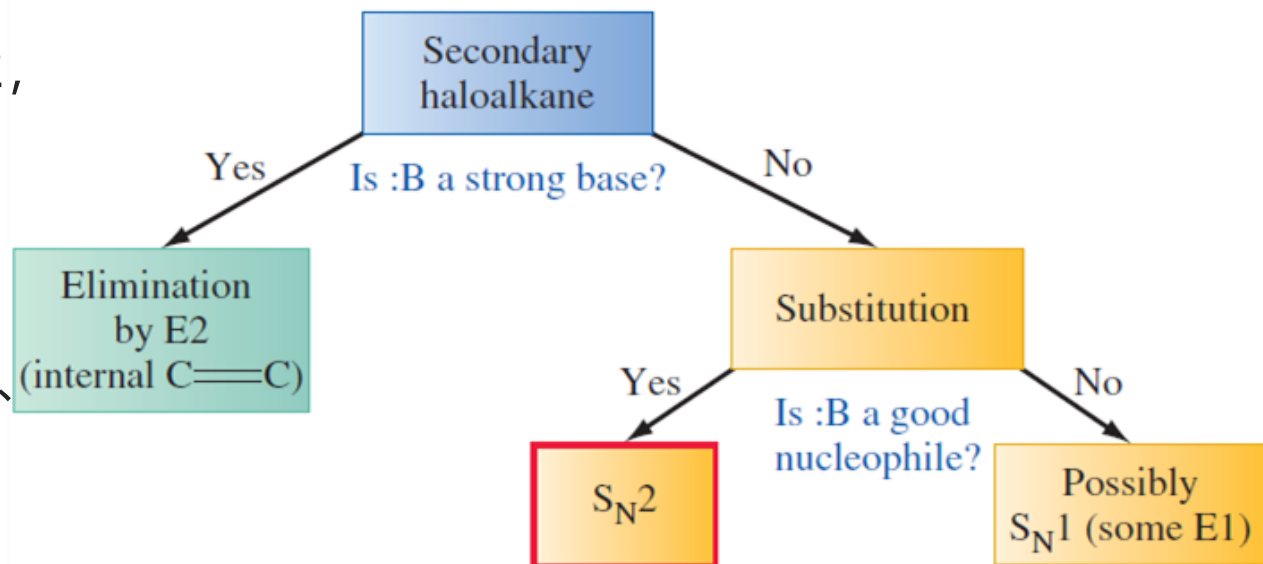
- 上述方法的决策树总结如右和下页，根据被进攻碳分类后，首先考虑亲电试剂的碱性，其次考虑空间位阻、亲核性和溶剂效应

- 一级烷烃可能的反应是 S_N2 和E2， S_N1 不太可能发生，因为一级碳正离子不稳定



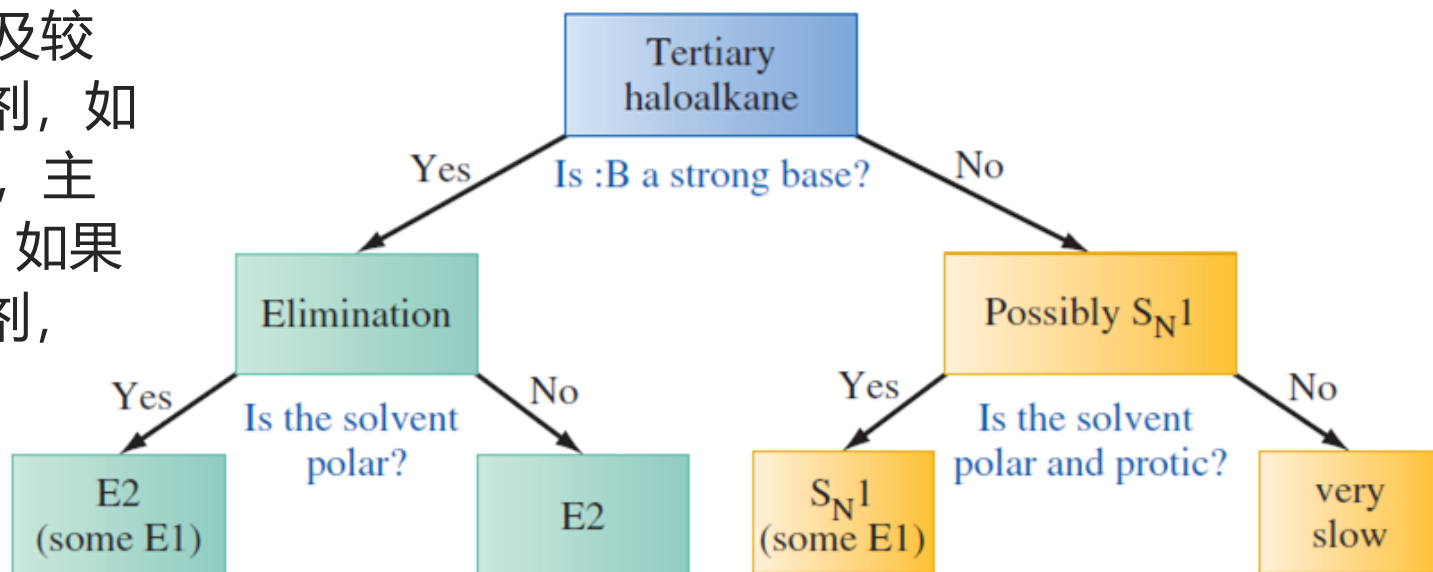
27-3 消除反应简介

- 如果亲核试剂:B是大位阻强碱, 如 R_3CO^- , E2反应将占主导地位, 因为其无法从背面攻击亲电碳原子
- 相反:B没什么位阻, 它将作为亲核试剂并发生 $\text{S}_{\text{N}}2$, 从背面攻击亲电碳
- 如果:B是强亲核试剂, 如 I^- 、 CN^- 、 RS^- 或 RO^- , 则 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应非常快; 如果:B是弱亲核试剂, 那么 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应将发生得相当慢
- 对于叔卤代烷, 若:B是强碱, 主要发生E2, 主产物是具有内部 $\text{C}=\text{C}$ 键的烯烃
- 若:B是弱碱, 但亲核性不错, 如 I^- 、 CN^- 、 RS^- 或 RCO_2^- , 主反应是 $\text{S}_{\text{N}}2$, 尤其是在偶极溶剂中



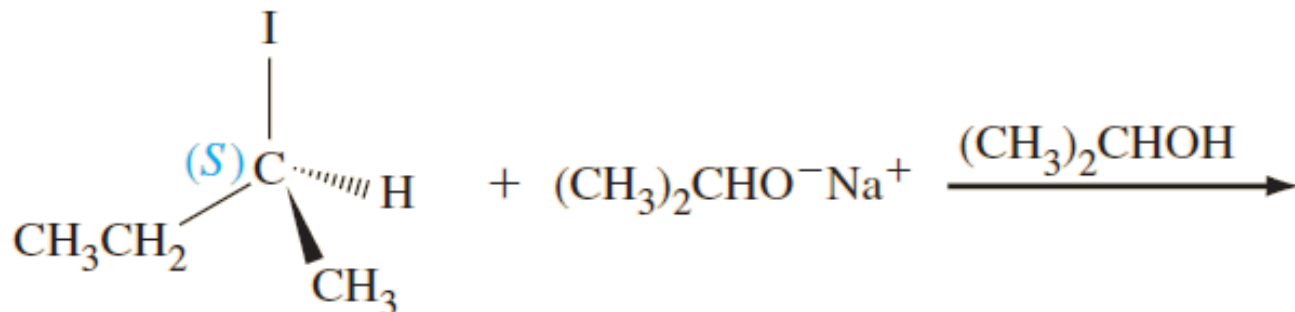
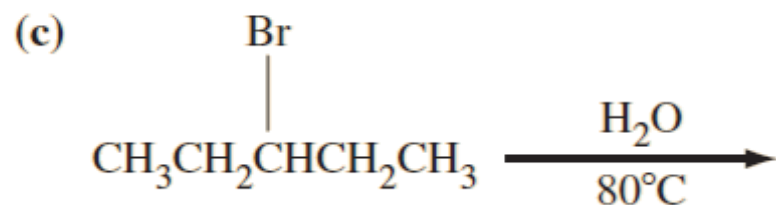
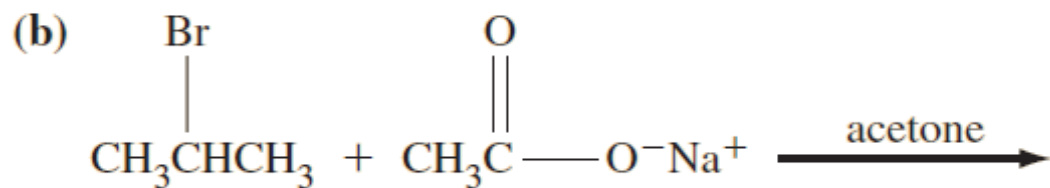
27-3 消除反应简介

- 如果卤代烷的 α 碳是手性的，那么 S_N2 反应发生手性翻转；若:B是弱碱且为弱亲核试剂，如 H_2O 或 ROH ，且用的极性质子溶剂，则发生 S_N1 反应，常见于溶剂解反应；此外E1产物会与 S_N1 产物一起形成
- 叔卤代烷可能发生 S_N1 、E1或E2； S_N2 反应不太常见，因为碳空阻太大，无法背面进攻；若:B是强碱，如 R_3CO^- 或 RO^- ，则主要发生E2消除
- 若:B是弱碱及较差的亲核试剂，如 H_2O 或 ROH ，主反应是 S_N1 ；如果使用质子溶剂，E1也会发生



27-3 消除反应简介

- 注意若碳是手性的， S_N1 产物将会是外消旋体
- 例题：预测得到何种产物
- 扩展： S_N1 和E1为何很少用于有机合成（碳正离子重排）



27-4 醇的反应

- 醇在有机合成中非常重要，它们可以容易地转化为其他化合物；上一章我们了解到伯醇可以被氧化成醛或羧酸，仲醇可以被氧化成酮
- 醇与羧酸反应形成酯，此外醇 (ROH) 作为亲核试剂与卤代烷 (R'X) 进行取代，产物是醚 (ROR')

Type of Reaction	Equation
Deprotonation	$\text{ROH} + \text{Na} \longrightarrow \text{RO}^- \text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2$
Oxidation ^a	$\text{ROH} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{aldehyde, ketone or carboxylic acid}$
Esterification	$\text{ROH} + \text{R}'\text{COOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}^+} \text{R}'\text{COOR} + \text{H}_2\text{O}$
Substitution	$\begin{aligned} \text{ROH}^{\text{b}} + \text{R}'\text{X} &\longrightarrow \text{ROR}' + \text{HX} \\ \text{ROH}^{\text{c}} + \text{HX} &\longrightarrow \text{RX} + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$
Elimination	$\text{ROH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}^+} \text{alkenes}$

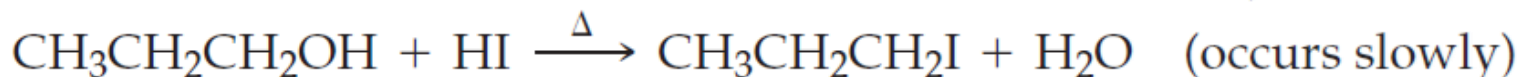
^aIn the equation for oxidation, [O] represents the oxidizing agent, such as Na₂Cr₂O₇/H₂SO₄ or PCC/CH₂Cl₂. PCC is pyridinium chlorochromate. See page 1245.

^bROH is acting as a nucleophile in this reaction. See Section 27-2.

^cROH is acting as an electrophile in this reaction.

27-4 醇的反应

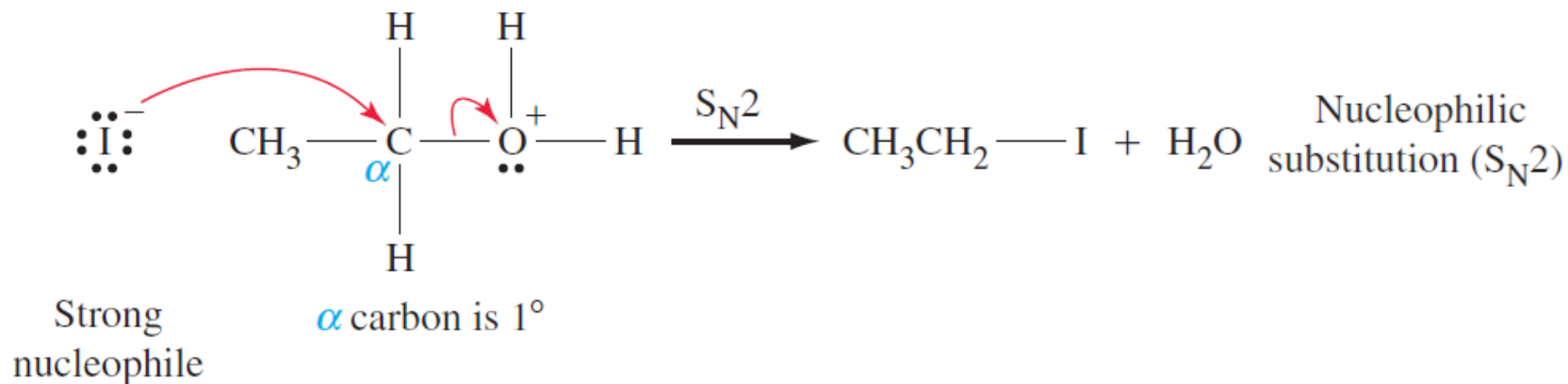
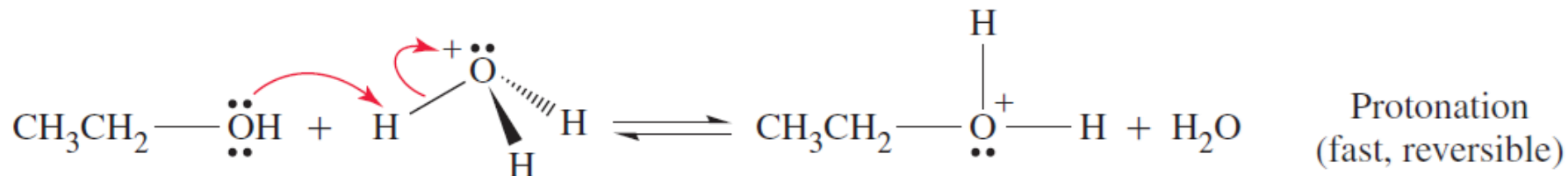
- 适当的条件下，醇的—OH可被卤素原子取代或以H₂O的形式消除；考虑以下取代反应：



- 反应中I⁻是亲核试剂，OH⁻是离去基团；虽然I⁻是很好的亲核试剂，但OH⁻是强碱性的，且是个很差的离去基团，第一个反应不会发生
- 在强酸下，—OH基团的氧原子被质子化，形成R—O⁺H₂，质子化醇的离去基团是H₂O而不是OH⁻；H₂O是比OH⁻弱得多的碱，因此是一个更好的离去基团
- 反应条件非常适合S_N2反应：CH₃CH₂CH₂OH是一个伯醇，没有空间位阻，且I⁻是非常好的亲核试剂

27-4 醇的反应

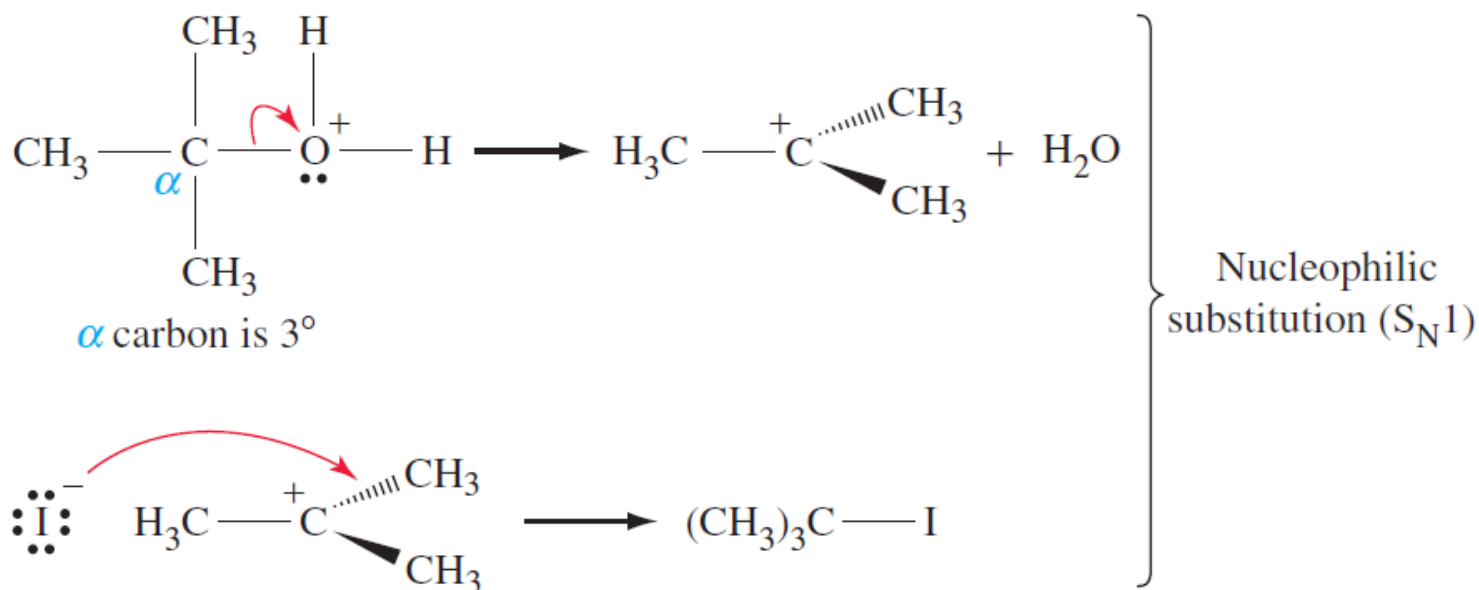
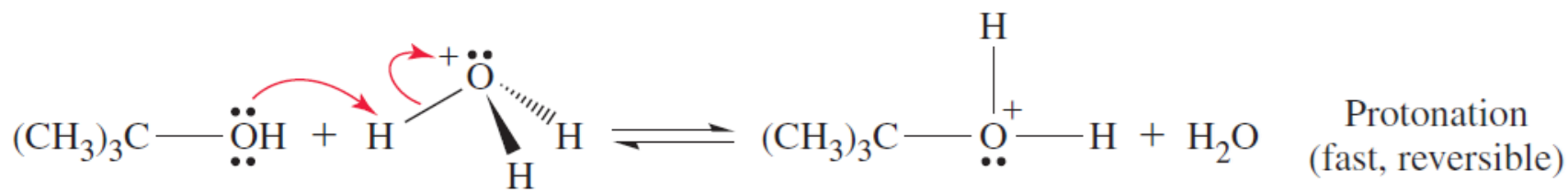
- 反应机理如下，第一步是可逆的质子化，然后发生S_N2反应：



- 如果使用叔醇（如(CH₃)₃COH）代替伯醇，则第二步通过S_N1取代

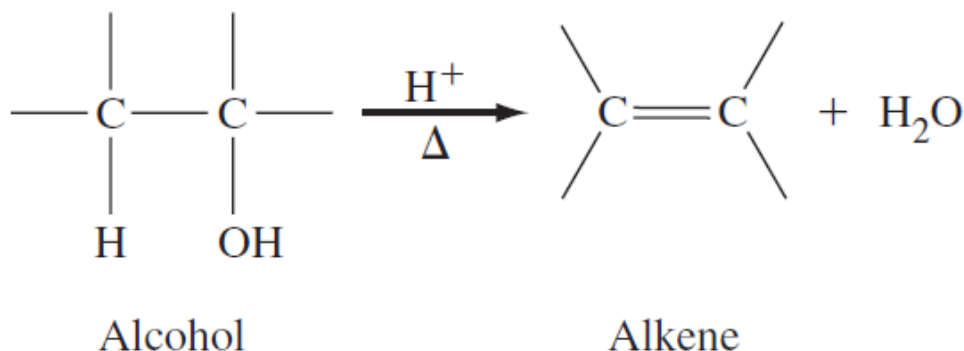
27-4 醇的反应

- 发生 S_N1 取代是因为叔醇 α 碳的背面受到空位无法被进攻；反应包括碳正离子形成，然后是 I^- 亲核进攻；碳正离子通过给电子的烷基而稳定



27-4 醇的反应

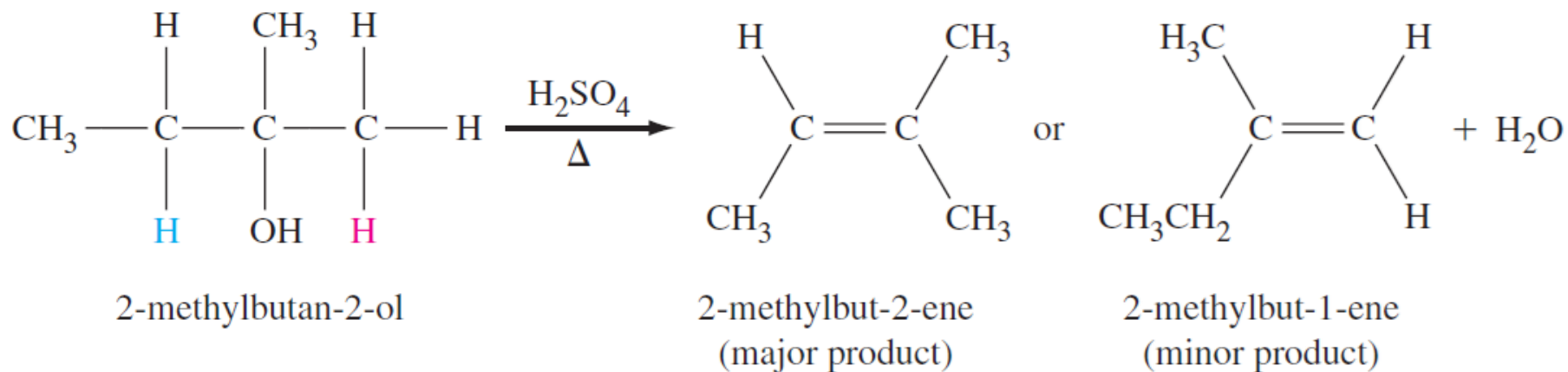
- 消除反应与取代反应相互竞争，因此醇也可以发生消除反应；从醇中消除水（H—OH）是合成烯烃的重要方法，这一反应也称为脱水反应：



- 醇脱水需要酸催化剂，其使醇质子化，离去基团是H₂O（良好的离去基团）而不是OH⁻（不良的离去基团）
- 为了避免取代，使用浓H₂SO₄或H₃PO₄而不是HI或HBr，因为I⁻和Br⁻是强亲核试剂；叔醇的脱水通过E1反应发生

27-4 醇的反应

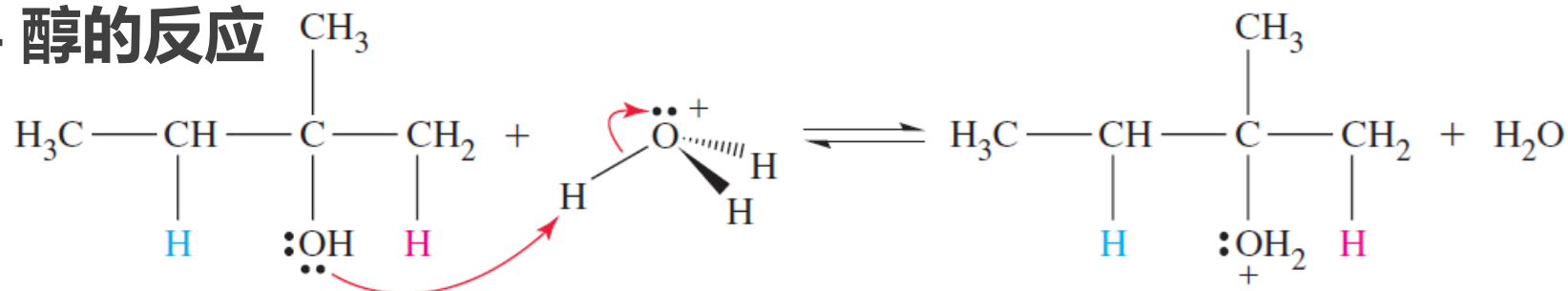
- 以2-甲基-2-丁醇的脱水为例：



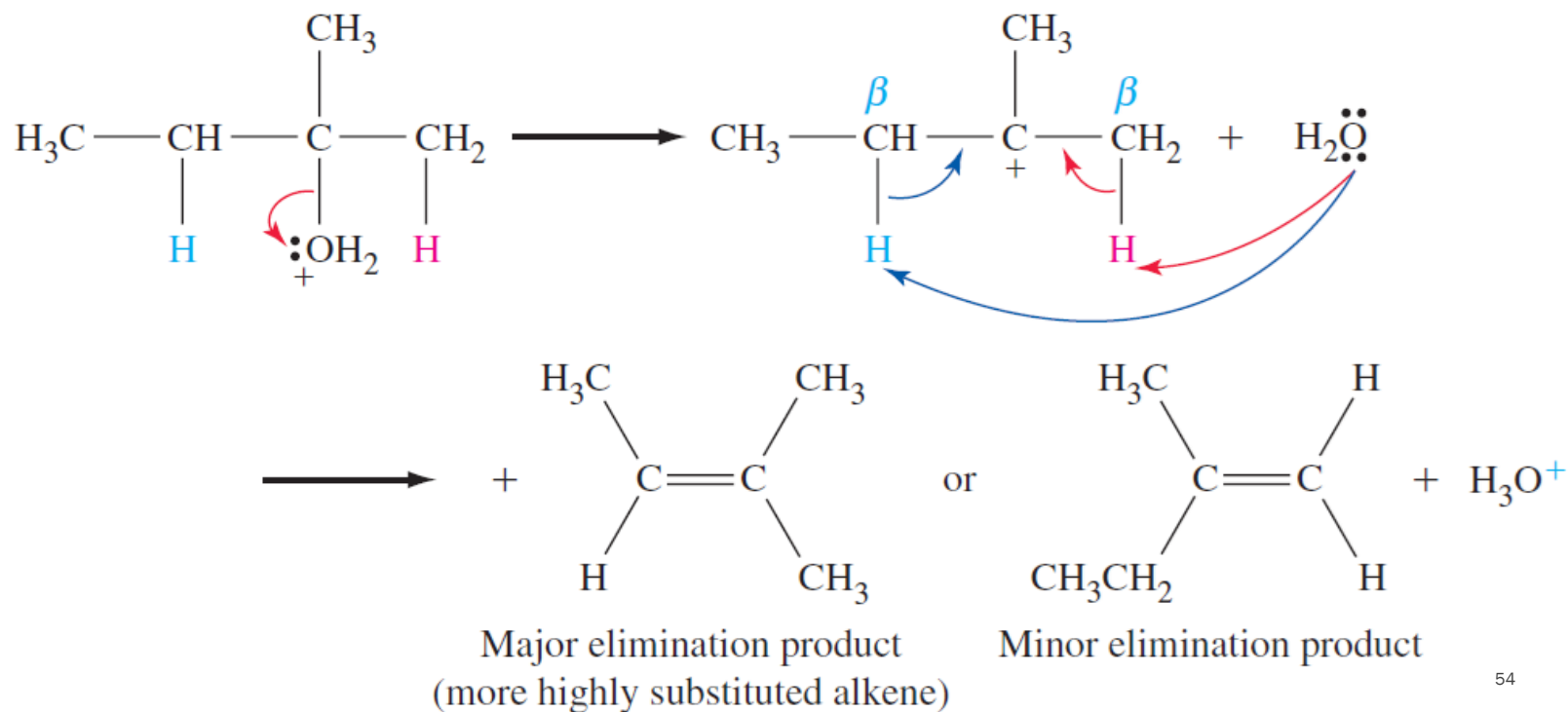
- 其机理第一步是醇的质子化，质子化后发生E1脱水，消除H—OH产生2-甲基-2-丁烯，消除H—OH产生2-甲基-1-丁烯
- 消除反应中的主产物通常是取代度更高的烯烃

(a) Protonation of the alcohol

27-4 醇的反应

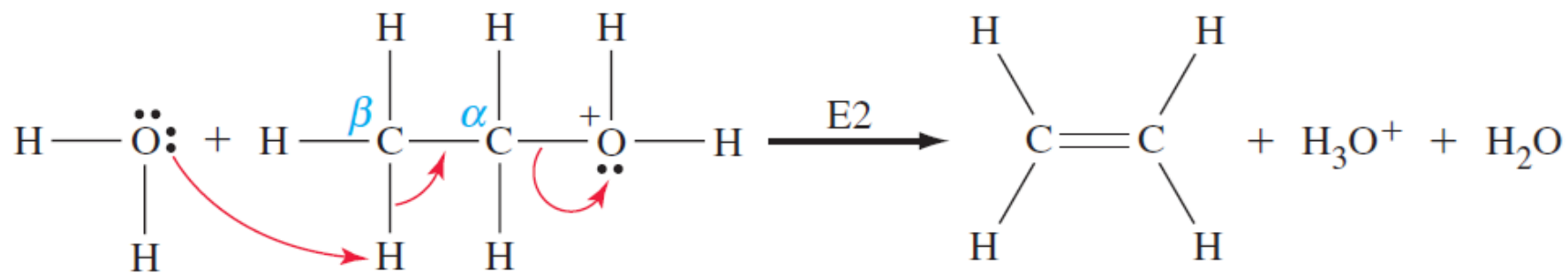
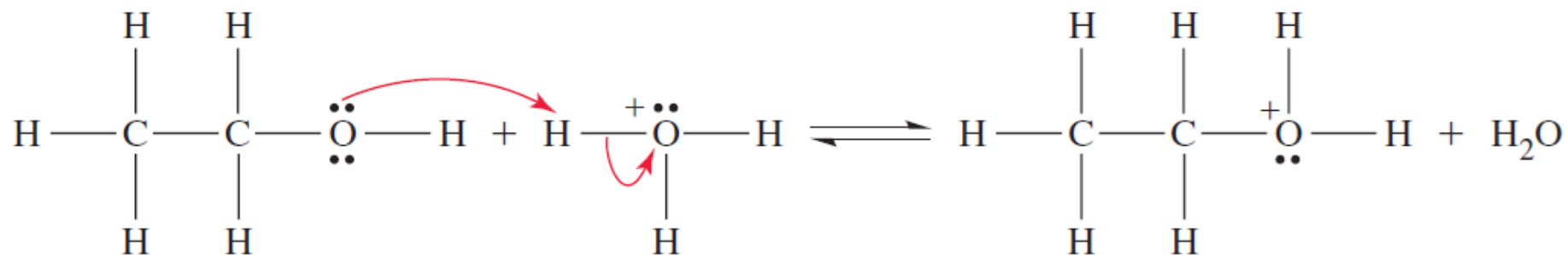


(b) Elimination by E1



27-4 醇的反应

- 仲醇的脱水通常是E1，但也可为E2；乙醇通过协同的E2反应进行脱水：



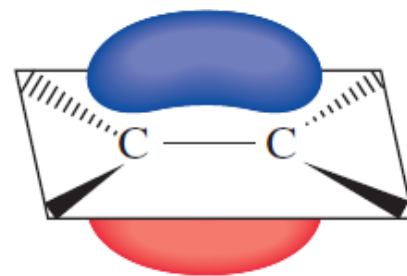
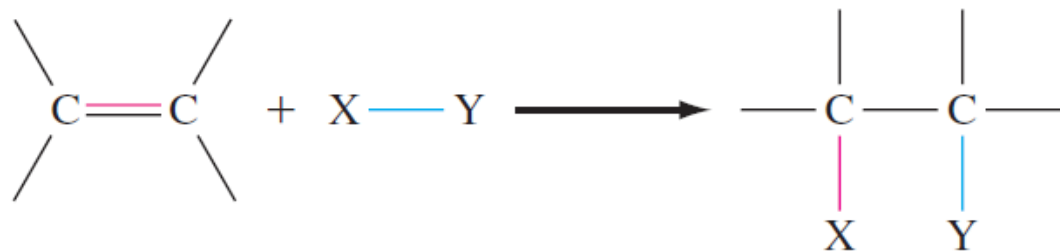
27-4 醇的反应

■ 例题：预测产物，写出反应机理类型，画出机理

1. 1-丙醇+NaOH
2. (R)-2-溴-3-甲基丁烷的乙醇解
3. 3-甲基-1-丁醇与HI反应

27-5 加成反应简介：烯烃的反应

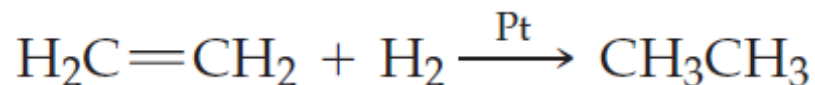
- 此前的内容中亲核试剂是具有孤对电子的物质，而本节中 π 键作为路易斯碱（亲核试剂）
- 烯烃（和炔烃）的特征反应是两个取代基X和Y加成到双键或三键中的两个碳原子上，本节主要关注烯烃的加成反应，X—Y加成到烯烃上的一般方程式如下：



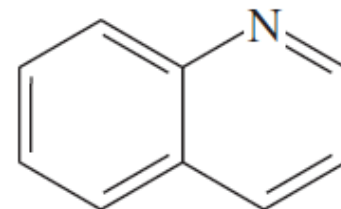
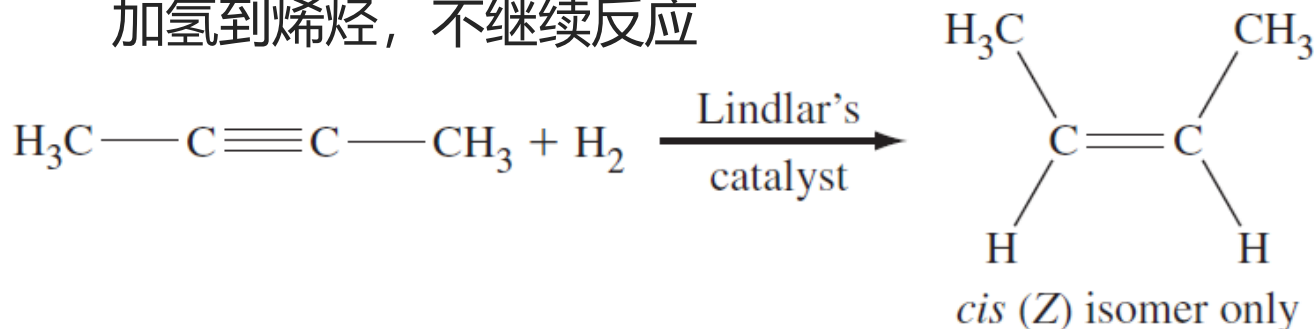
- 烯烃的反应区域是 π 键，烯烃中两个 sp^2 碳之间的 π 键在平面上方和下方都具有高电子电荷密度， π 键中的电子不像 σ 键中的电子那样牢固，它们容易被亲电试剂吸引，使得电子密度从烯烃的 π 键转移到亲电试剂

27-5 加成反应简介：烯烃的反应

- 烯烃的双键可加氢生成烷烃，反应需要细碎的金属进行催化，如Ni、Pd、Pt或Rh；以Pt为催化剂，乙烯加氢反应方程式如下：

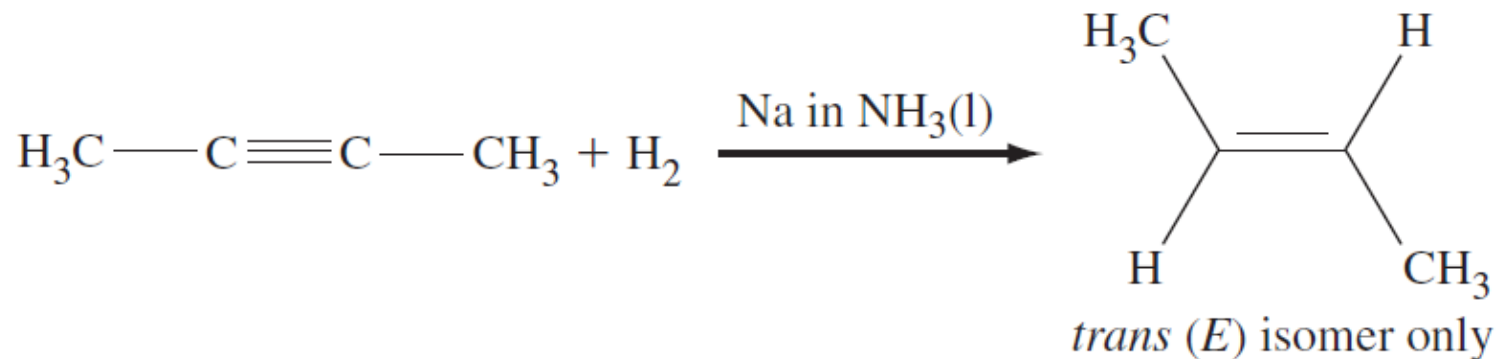
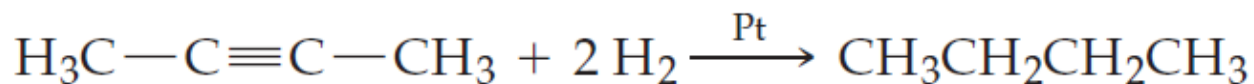


- 反应机理在第23章学过，烯烃的催化加氢是一个重要的工业过程，但在实验室中我们更常让烯烃发生其他反应
- 炔烃的氢化与烯烃类似，炔烃完全加氢后也得到烷烃，除非使用称为Lindlar's催化剂的特殊催化剂
- Lindlar's催化剂由覆有钯的硫酸钡组成，并被喹啉“毒化”；喹啉是一种杂环芳族化合物；Lindlar's催化剂中钯的催化活性降低，炔烃被加氢到烯烃，不继续反应



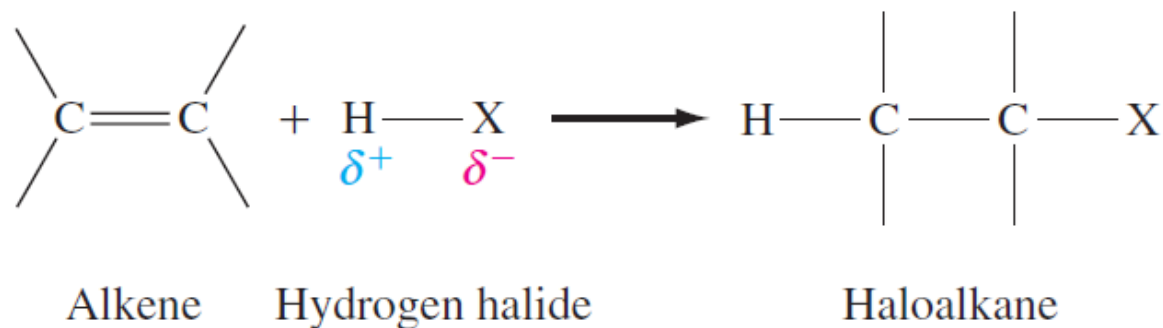
27-5 加成反应简介：烯烃的反应

- 使用“纯”金属催化剂时，每mol炔烃氢化消耗2 mol氢气；使用Lindlar's催化剂时，只能获得顺式(Z)立体异构体：两个H原子从同一侧加成；而在液氨中使用钠作为氢化剂产物是反式(E)烯烃

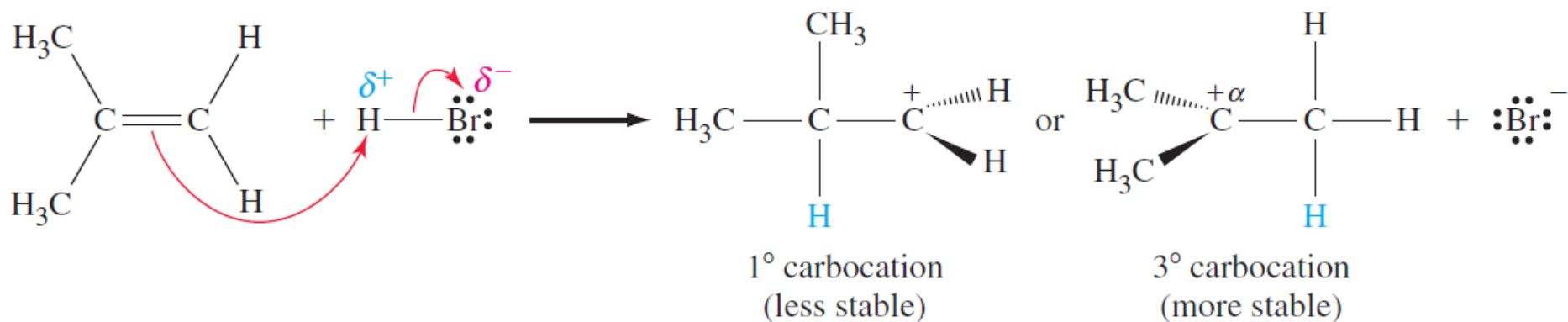


27-5 加成反应简介：烯烃的反应

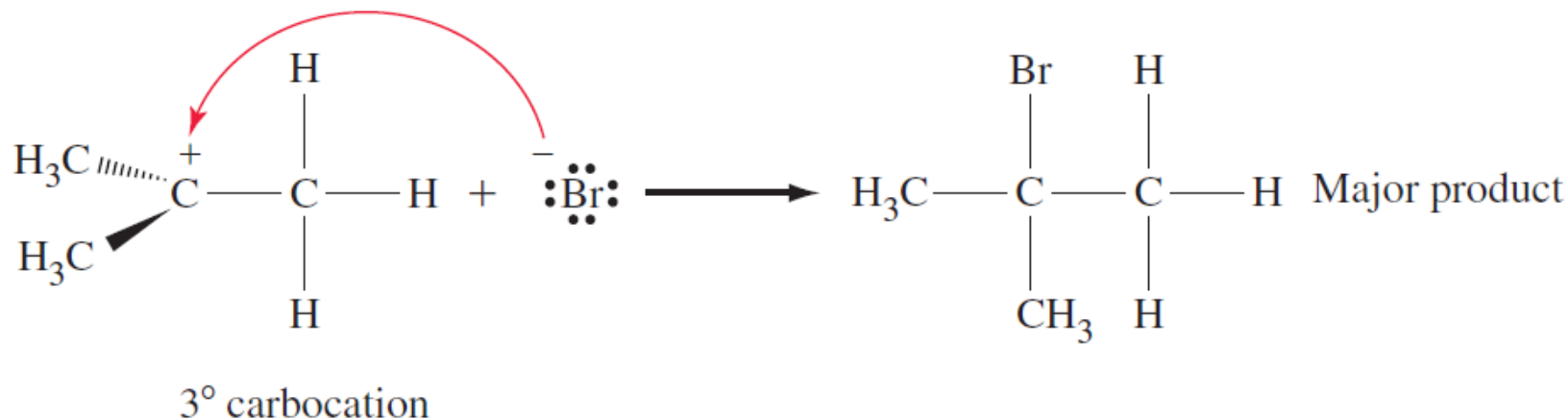
- HX与烯烃的加成可由以下通式表示：



- 该反应的机理包括两个步骤，如图所示



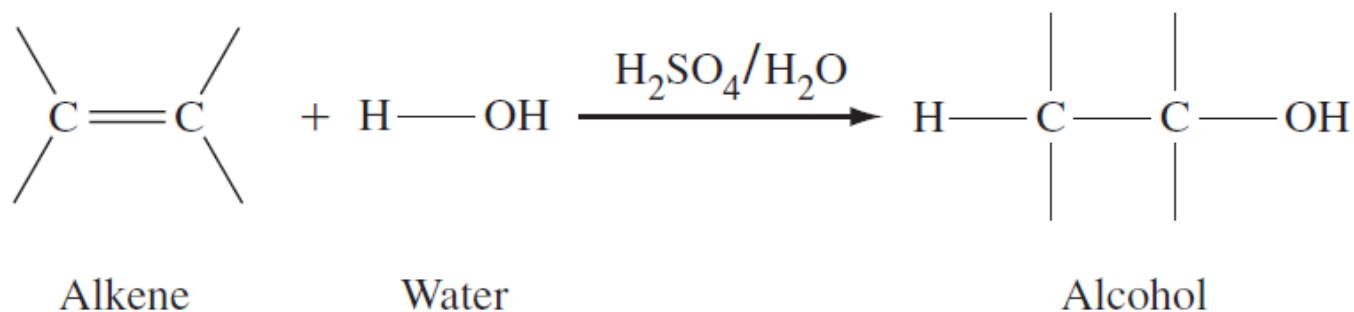
27-5 加成反应简介：烯烃的反应



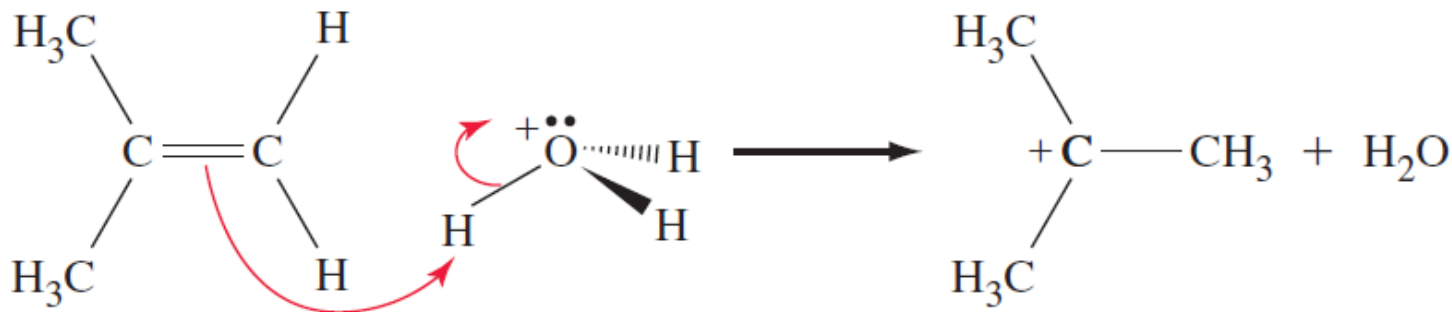
- 第一步 $\text{H}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta-}$ 的H加到双键的一个碳原子上，产生碳正离子；尽管H可加到任一碳原子上，但实际上它会优先加到取代最少的碳原子上，因为这样可以产生取代度最高的碳正离子，更加稳定
- 第二步 Br^- 作为亲核试剂进攻碳正离子
- 如果反应在水溶液中进行，则得到混合物（水可以进攻碳正离子），为了避免复杂的副反应，可以通过将HCl、HBr或HI气体鼓泡通过纯烯烃或在不亲核的溶剂中进行

27-5 加成反应简介：烯烃的反应

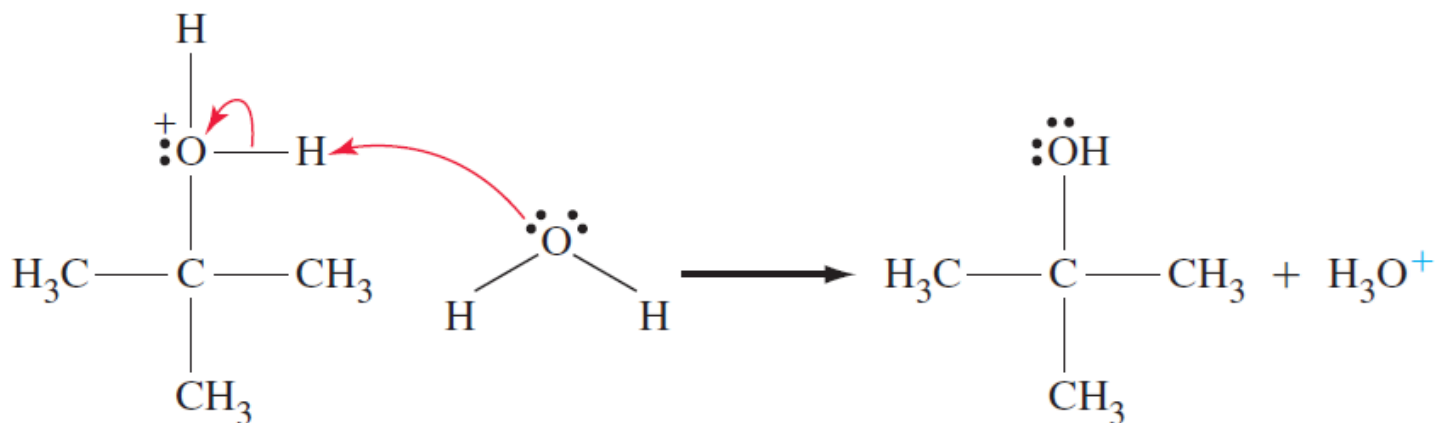
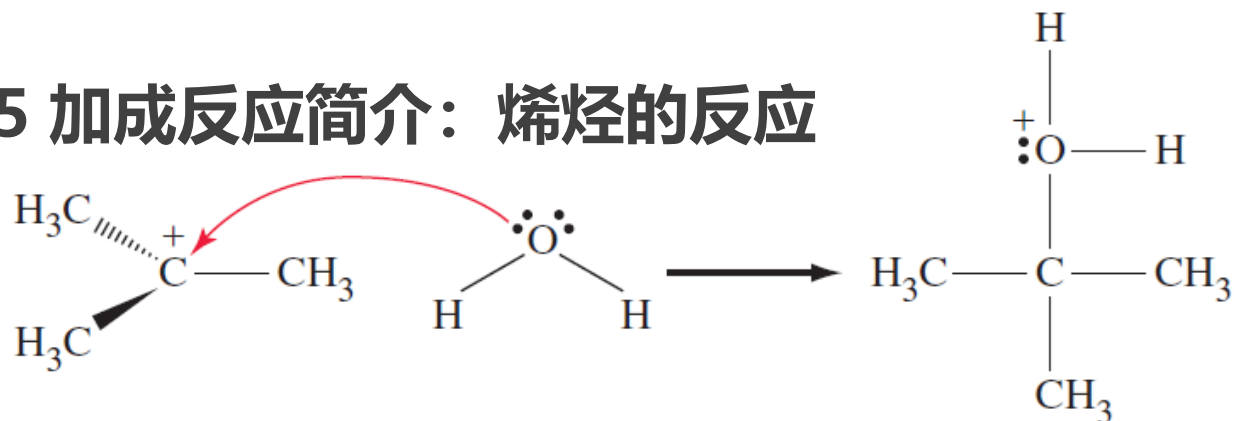
- 将H₂O加成到烯烃上的反应通式如下，产物是醇



- 反应仅在酸性溶液中进行，并可在H₂SO₄和H₂O的混合物中进行（通常为50 vol% H₂SO₄）；其机理类似之前HX加成的机理



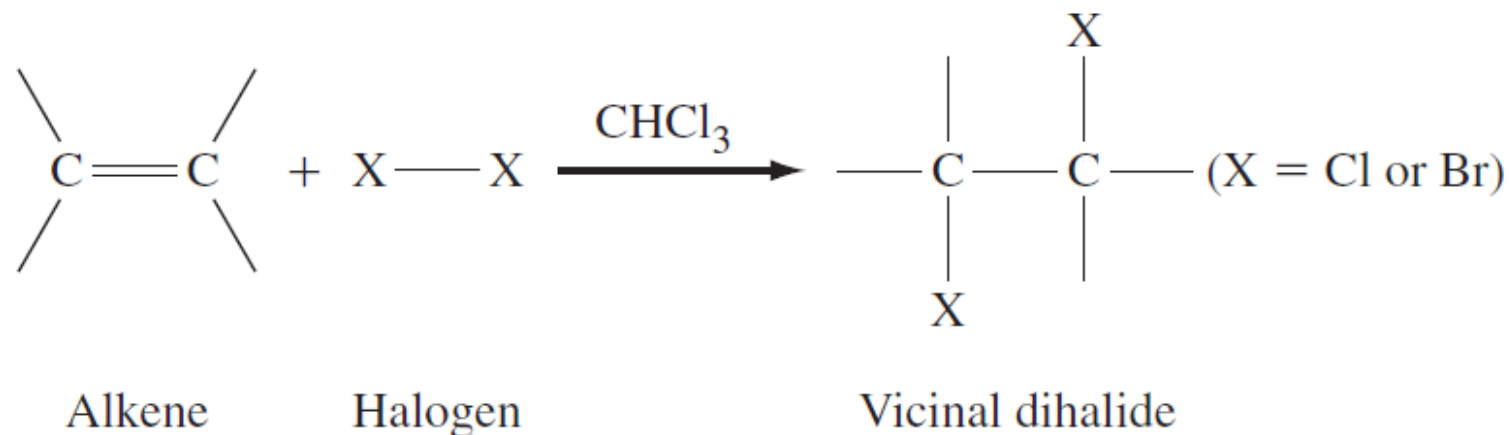
27-5 加成反应简介：烯烃的反应



- 第一步H₃O⁺与烯烃反应形成碳正离子，然后水亲核进攻得到质子化醇，最后脱去质子得到醇

27-5 加成反应简介：烯烃的反应

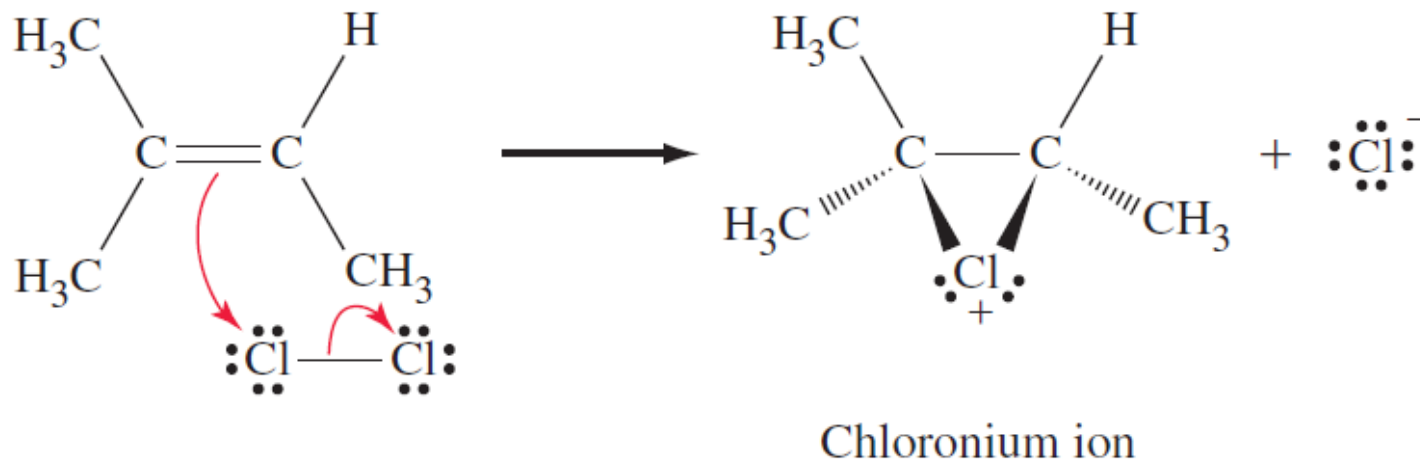
- 卤素与烯烃加成得到二卤化物，因为卤素原子与相邻的碳成键，这种二卤化物称为**邻二卤化物**（当两个卤原子与同一个碳原子成键，化合物叫**偕二卤化物**）
- 将 X_2 加成到烯烃上的一般方程式如下：



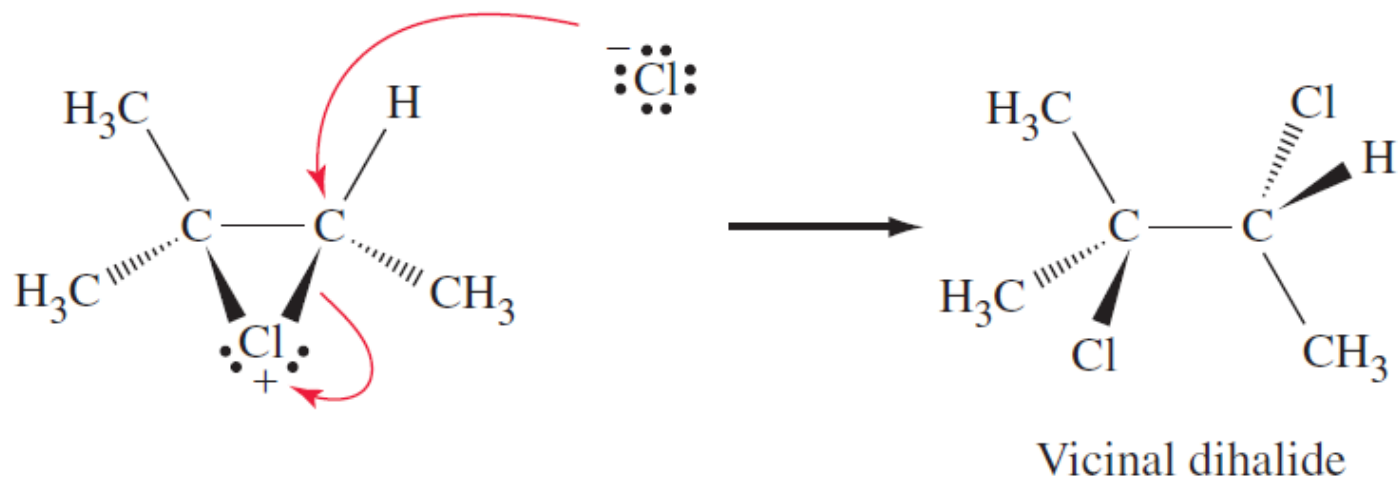
- 卤素为 Cl_2 或 Br_2 时，反应在室温下很容易发生；反应必须在非水溶剂中进行，如 CHCl_3 或 CCl_4 ，否则会形成其他产物，如醇

27-5 加成反应简介：烯烃的反应

- X_2 加成到烯烃的机理与HX和 H_2O 的加成完全不同，机理的第一步形成桥卤鎓离子，而不是碳正离子
- 在卤鎓离子中，卤原子与两个碳原子成键，卤素带有正电荷；卤鎓离子中的碳原子和卤原子都具有完整的八隅体
- 卤鎓离子形成的过程中，烯烃 π 键的电子对指向氯原子，而氯原子的一个电子对指向其中一个碳原子， $Cl-Cl$ 键断裂



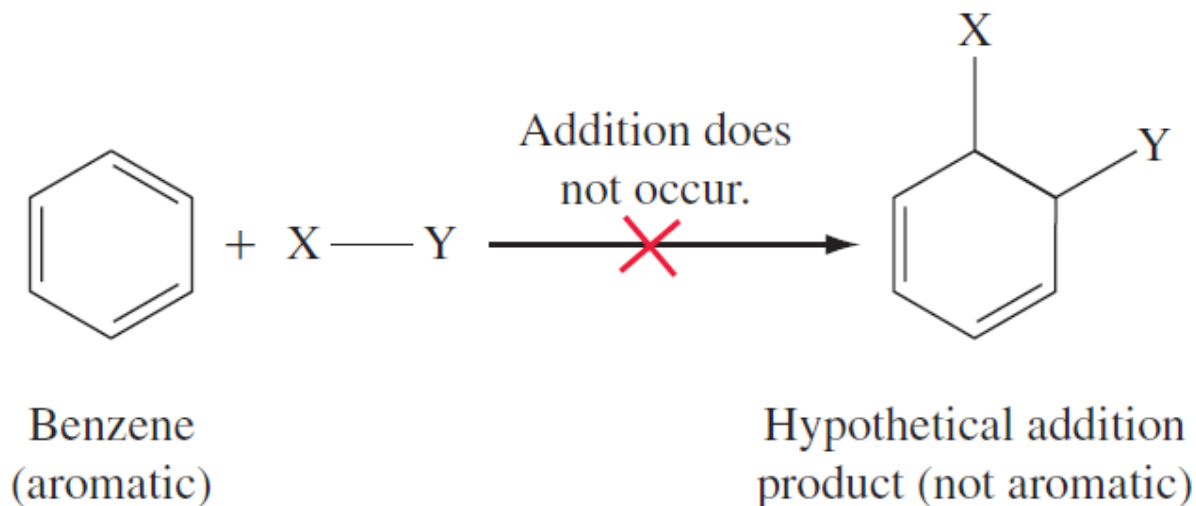
27-5 加成反应简介：烯烃的反应



- 最后Cl⁻离子从背面进攻桥中的碳原子，因为桥阻碍了正面进攻碳原子

27-6 芳香亲电取代

- 烯烃通常会发生加成反应，取代基在碳碳双键上加成
- 我们经常将苯的结构表示为具有交替单键和双键的六元环，但苯不容易发生加成反应：

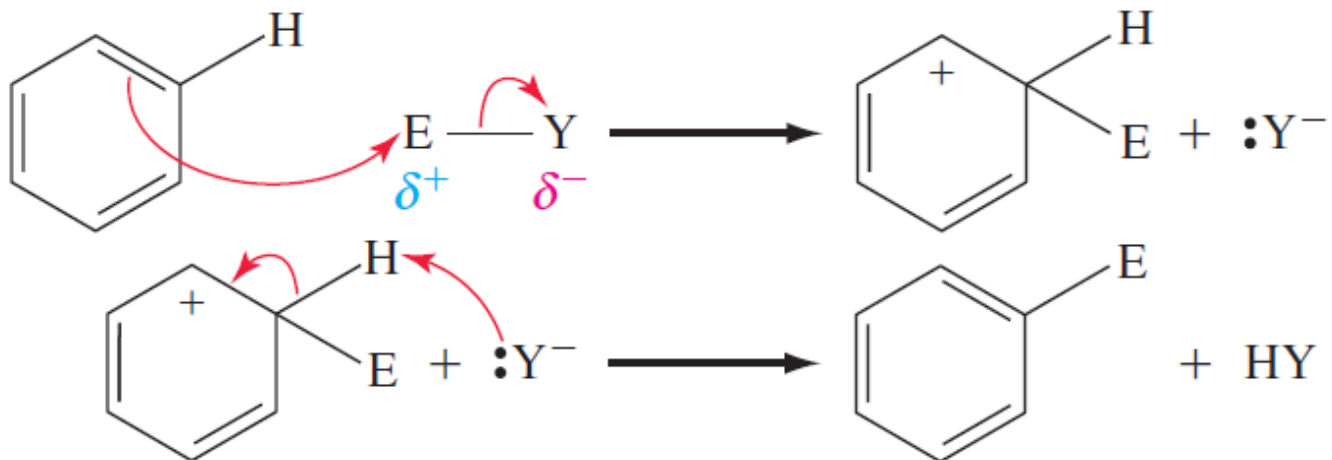


27-6 芳香亲电取代

- 苯及其衍生物通常在与亲电试剂发生取代反应，苯与亲电物质E—Y反应的一般方程式如下：

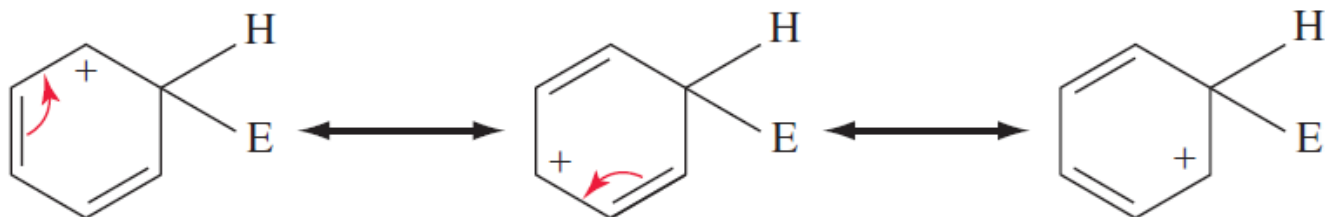


- 该反应是**亲电取代反应**，因为苯中的一个氢原子被亲电试剂E取代，机理包括两个步骤



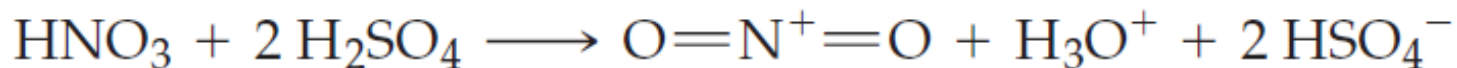
27-6 芳香亲电取代

- 第一步中，亲电试剂接受来自苯环的电子对形成碳正离子 $C_6H_6E^+$ ，称为芳正离子
- 第二步芳正离子失去一个质子，芳香亲电取代本质上是加成消除过程
- Y^- 作为碱进攻与E成键碳上的H原子，但不能认为 Y^- 作为亲核试剂进攻带正电荷的碳（虽然这看起来很不错）
- Y^- 不进攻碳正离子有两个原因，首先芳正离子的正电荷是离域的，它分散在三个碳上；但更重要的是，如果 Y^- 进攻碳正离子，所得产物不是芳香性的，其稳定性差得多
- 接下来我们了解一些芳香亲电取代的例子

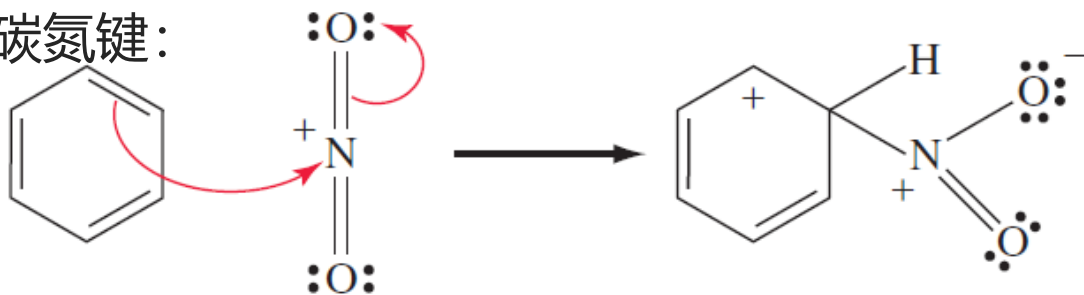


27-6 芳香亲电取代

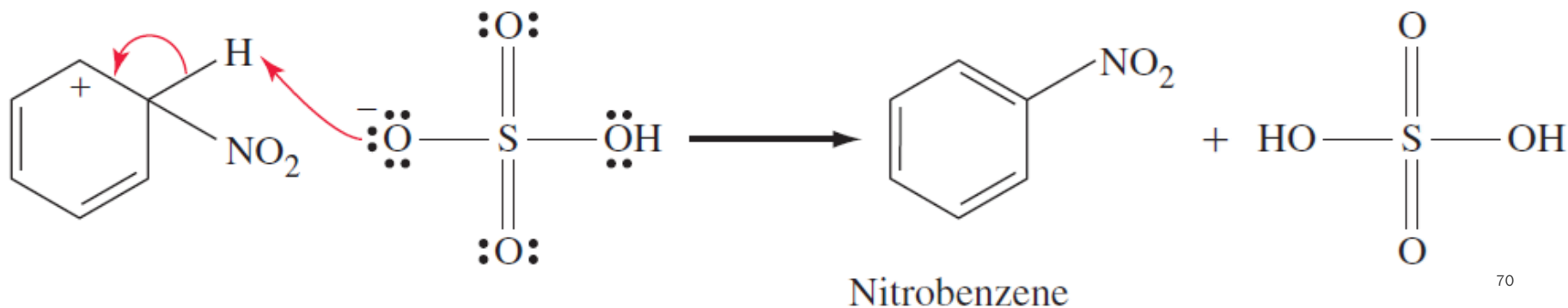
- 要将苯中的H原子替换为硝基—NO₂，可使用硫酸和硝酸的混酸处理苯，H₂SO₄和HNO₃反应生成硝酰离子NO₂⁺：



- 苯硝化的机理包括两个步骤：第一步硝酰离子的氮接受来自苯环π系统的一对电子，形成碳氮键：

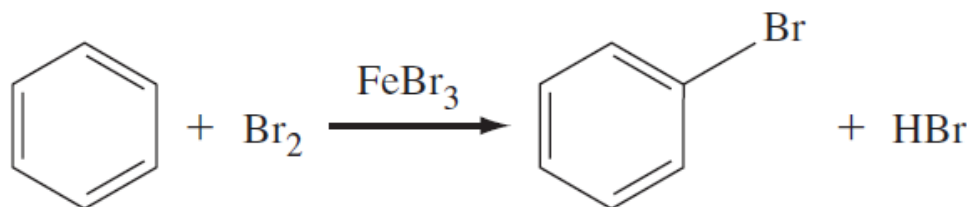
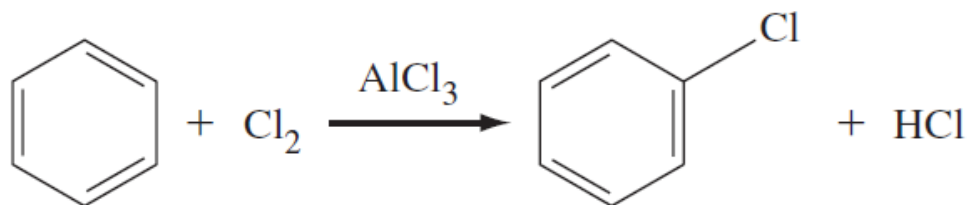


- 在第二步芳正离子被HSO₄⁻去质子化，产生硝基苯

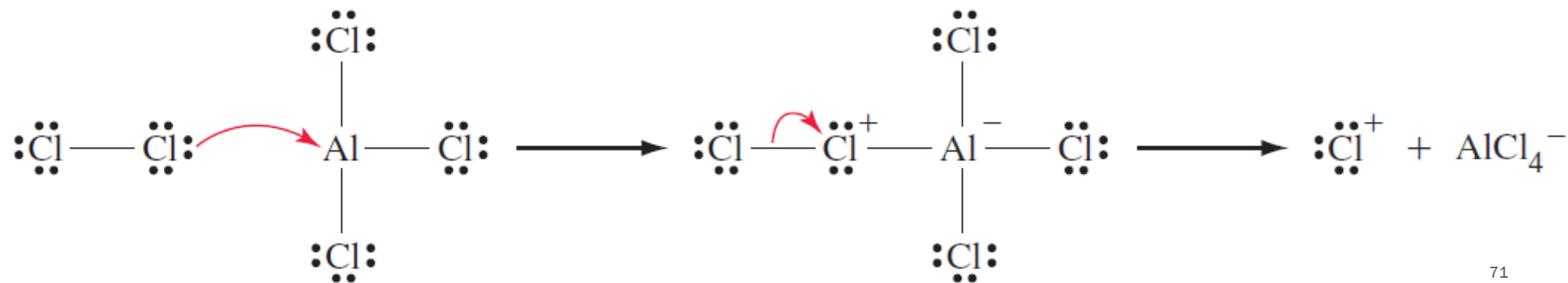


27-6 芳香亲电取代

- 催化剂下用Cl₂或Br₂处理苯，可将苯转化为氯苯或溴苯，方程式如下：

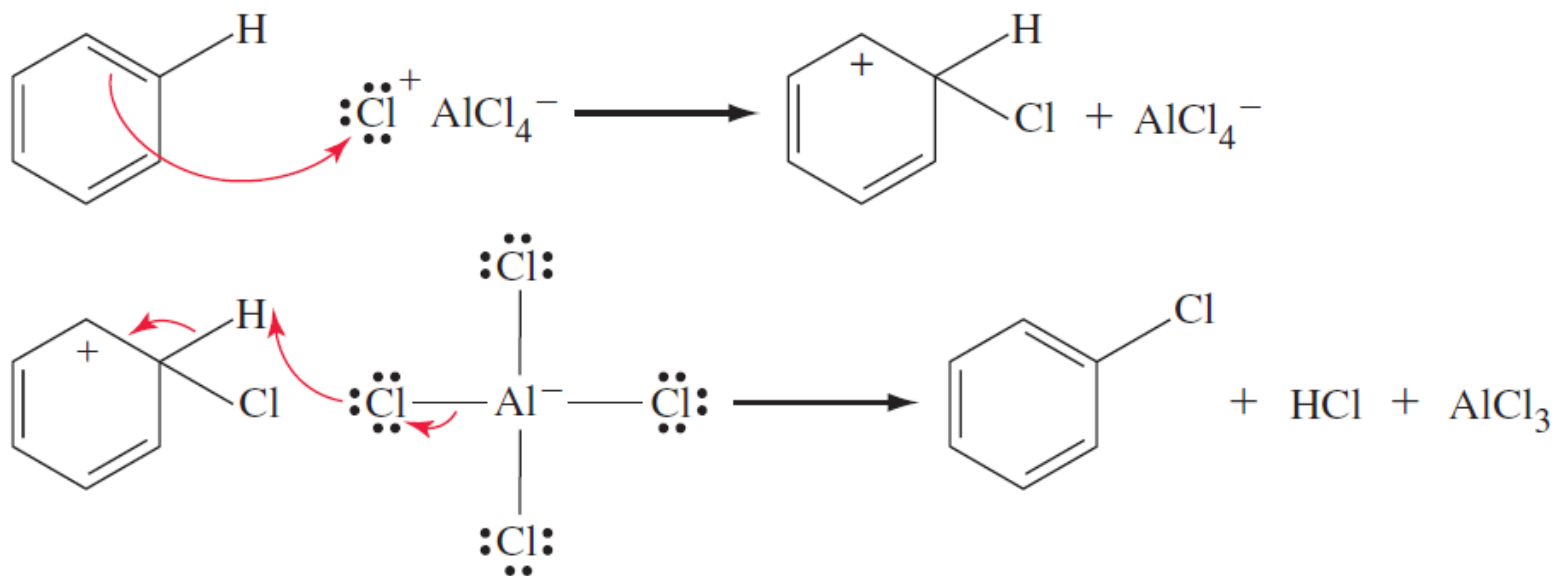


- 反应中，催化剂与Cl₂或Br₂反应形成与苯反应的中间体；例如Cl₂和AlCl₃反应如下：



27-6 芳香亲电取代

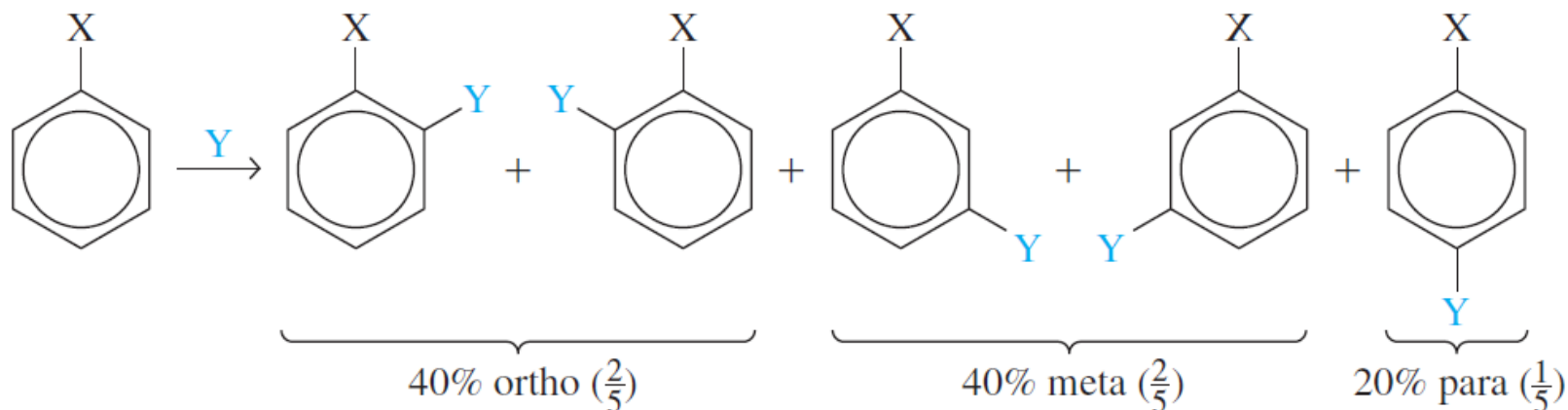
- 形成 $\text{Cl}^+\text{AlCl}_4^-$ 后，苯的氯化反应如下进行



- 有许多类似方案，例如用浓硫酸或发烟硫酸处理苯，可让 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团替换氢原子以得到苯磺酸；此外多种方法和试剂可用烷基 $-\text{R}$ 或酰基 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ 替换 H 原子

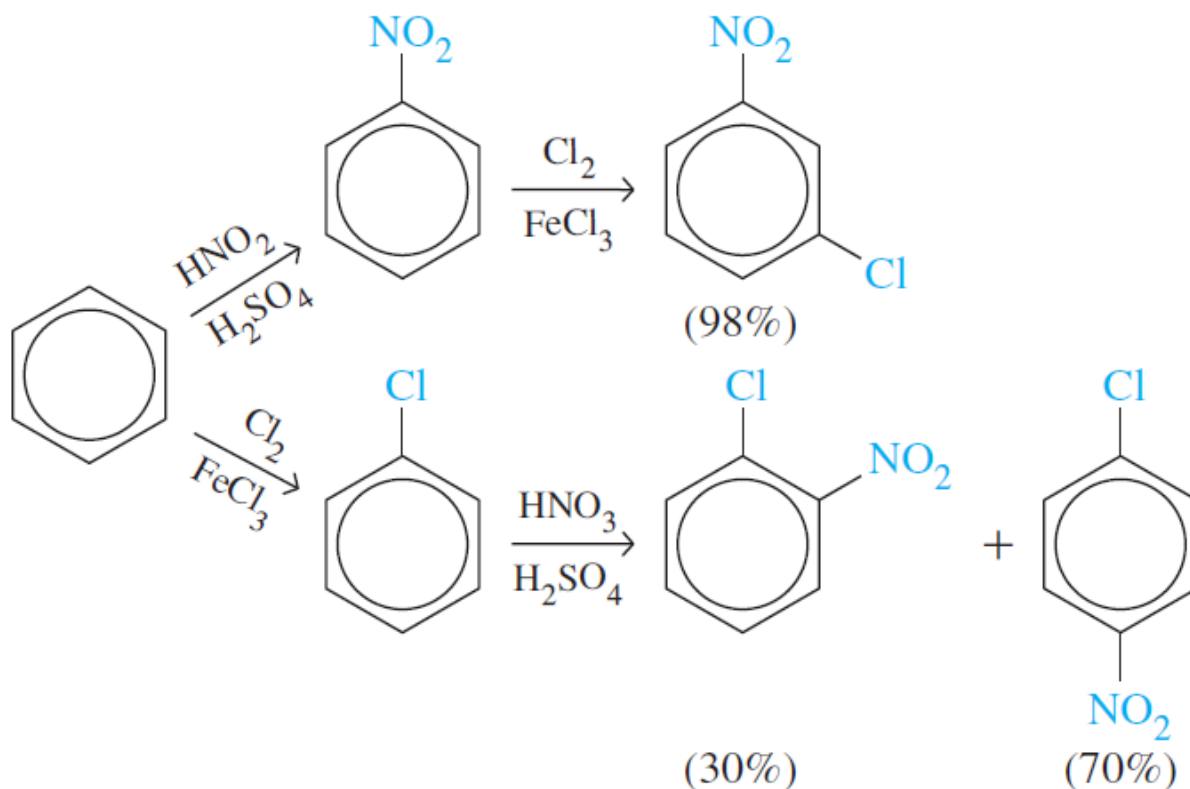
27-6 芳香亲电取代

- 单个原子或基团X取代苯中的H原子说得产物只有一种，因为苯环六个位置是等价的
- 若基团Y取代C₆H₅X中的一个H，而且所有位点都同等优先，那么产物的分布将是统计分布
- 可以预计产物含有40%邻位、40%间位和20%对位取代产物



27-6 芳香亲电取代

- 下图描述了先硝化再氯化和先氯化再硝化的产物，替换不是随机的
- $-\text{NO}_2$ 基团将Cl引导至间位，先硝化再氯化几乎没有邻位或对位产物生成； $-\text{Cl}$ 是一个邻对位导向基，先氯化再硝化基本上不产生间位异构体



27-6 芳香亲电取代

- 一个基团是邻位、对位还是间位导向基取决于它的存在如何改变苯环的电子分布，常见基团的导向作用如下：

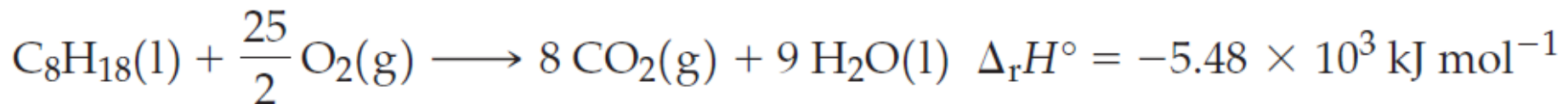
Ortho, para directors: $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{R}$, $-\text{X}$ ($\text{X} = \text{halogen}$)
(from strongest to weakest)

Meta directors: $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$
(from strongest to weakest)

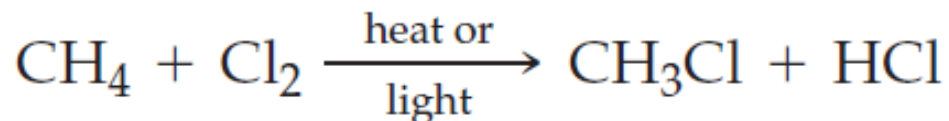
- 当存在两个导向基导向的位置不同时，取决于较强的导向基；存在两个导向基导向相同位置时，优先在相同位置发生反应
- 例题：预测下列物质的单硝化产物：
邻硝基苯酚、1,3-二氯苯

27-7 烷烃的反应

- 饱和烃对大多数化学物是惰性的：它们不溶于水，对酸、碱或一般的氧化剂惰性
- 烷烃最常见的反应是在氧中燃烧，因此烷烃可作为燃料



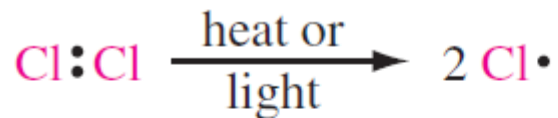
- 在合适的情况下，烷烃可以和卤素发生反应；烷烃在室温下与卤素缓慢反应，但高温下，特别是有光的情况下，会发生卤化
- 烷烃卤素发生取代反应，卤素原子取代氢原子，例如甲烷和氯气反应：



- 取代是通过链式反应发生的，甲烷的氯化机理见下页

27-7 烷烃的反应

Initiation:



Propagation:

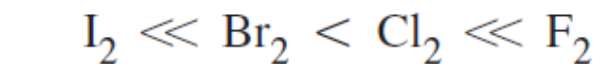


Termination:



- 一些Cl₂吸收足够的能量分解成Cl原子，反应开始；Cl原子与CH₄碰撞产生甲基自由基，后者与Cl₂分子结合形成CH₃Cl
- 最后三个反应开始消耗现存的自由基时，反应停止
- 引发步骤的发生频率远低于传播步骤，例如单个Cl₂分子的解离可能会产生数以千计的CH₃Cl

27-7 烷烃的反应



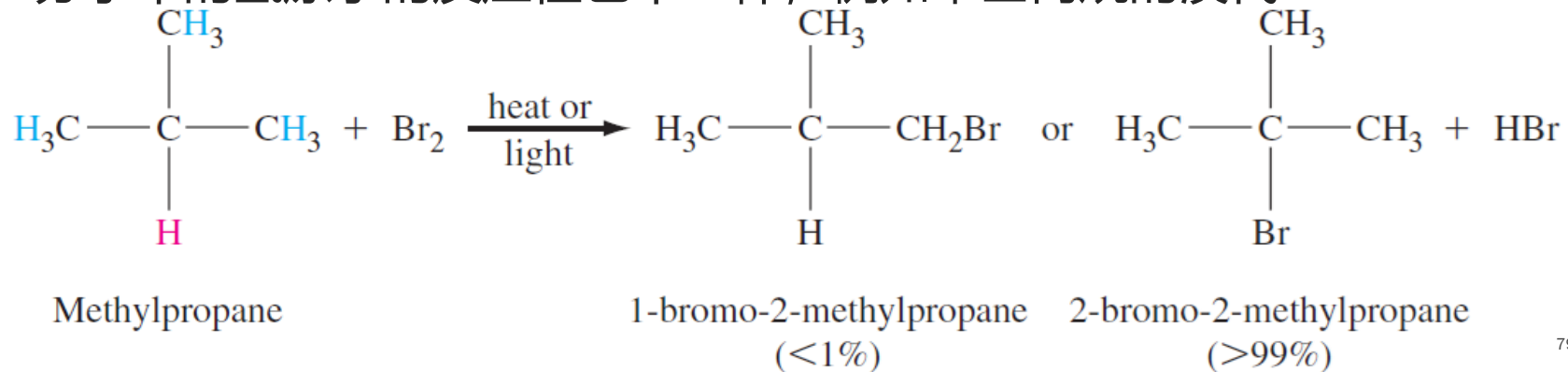
Increasing reactivity toward CH_4

- 甲烷的氯化的副产物有很多，例如 $CH_3\cdot$ 自由基可以结合形成 CH_3CH_3
- 此外Cl原子相当活泼，它可以继续与氯甲烷反应，产生 $H_2CIC\cdot$ 自由基，生成二氯甲烷 CH_2Cl_2
- 多卤代甲烷也可生成，例如三氯甲烷（氯仿）和四氯甲烷（四氯化碳）
- 卤素和甲烷的反应性质并不一致：碘和甲烷反应不是很活泼，而氟和甲烷发生爆炸性反应，如何解释？比较一下反应过程中的能量变化

	Fluorination		Chlorination		Bromination		Iodination	
	E_a	$\Delta_r H^\circ$	E_a	$\Delta_r H^\circ$	E_a	$\Delta_r H^\circ$	E_a	$\Delta_r H^\circ$
$CH_4 + X\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HX$	5.0	-130	16	8	78	74	140	142
$CH_3\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$	≈ 0	-302	≈ 0	-109	≈ 0	-100	≈ 0	-89
$CH_4 + X_2 \longrightarrow CH_3X + HX$		-432		-101		-26		53

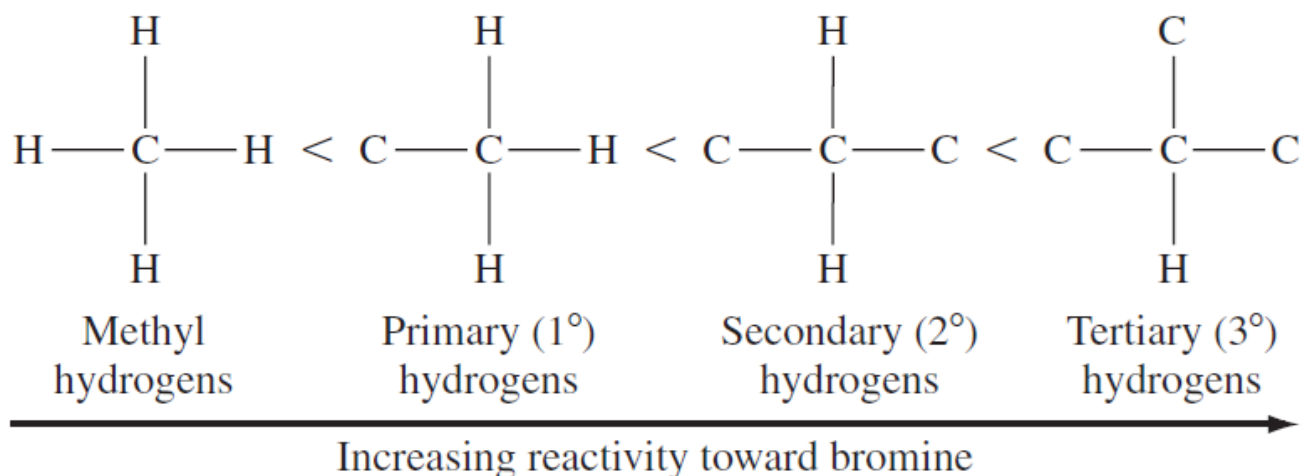
27-7 烷烃的反应

- 氟原子脱氢活化能相当小（只有 5 kJ mol^{-1} ），而碘原子脱氢活化能相当大（ 140 kJ mol^{-1} ）；因此氟的脱氢速度最快，碘的脱氢速度最忙
- 活化能并不能解释全部，卤化过程的焓变也有作用；反应释放的热量不会立即耗散，而是被反应系统吸收，导致温度升高
- 放出的热量越大，升温越大，卤化速率增加越大；对于甲烷氟化中传播步骤释放大量热量（ $\Delta H^\ominus = -432 \text{ kJ mol}^{-1}$ ），导致卤化速率大幅增加；甲烷的碘化中，传播步骤是吸收热量的
- 分子中的氢原子的反应性也不一样，例如甲基丙烷的溴代：



27-7 烷烃的反应

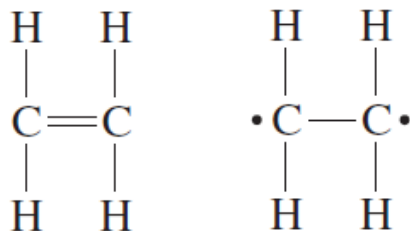
- 甲基丙烷有两种类型的H，蓝色的是一级H原子，红色的是三级H
- 从统计的角度来看，1-溴-2-甲基丙烷是主产物（有九个一级氢原子，但只有一个三级氢原子）；然而主产物是三级氢原子被取代的产物
- 溴对不同H原子的选择性总结如下（氯的反应性更强，选择性不如溴）：



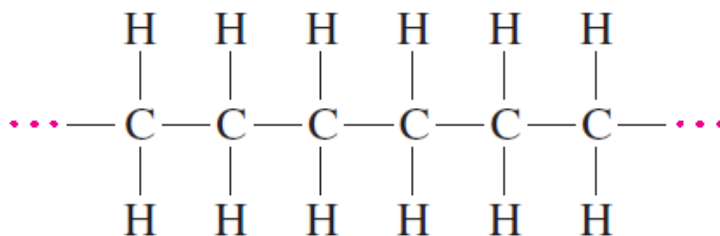
- 可以通过自由基的稳定性来解释，去除三级H原子会产生3°自由基，而去除一级H原子会产生1°自由基；与碳正离子一样，自由基也可被烷基稳定，因此自由基的稳定性：3° > 2° > 1° > > 甲基

27-8 聚合物和聚合反应

- 聚合物由低分子量的简单分子聚合而成，它们连接在一起成为极大的分子；分子量低于20,000 u的聚合物称为低聚物，高于20,000 u的称为高聚物
- 聚乙烯是我们熟悉的聚合物，它的基本单元（单体）是乙烯分子；乙烯的聚合是从乙烯分子中“打开”双键开始的

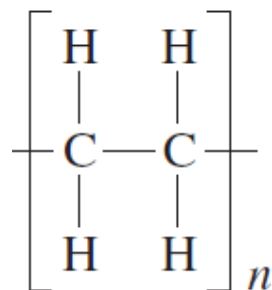


- 然后所得分子片段（自由基）中的每个C原子与另一个分子片段中的C原子形成一个额外的单共价键，依此类推，产生如下所示的结构：

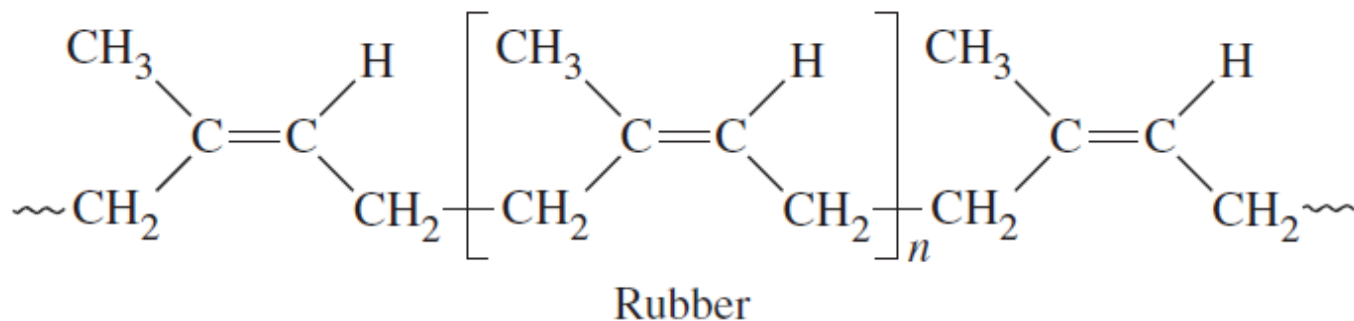


27-8 聚合物和聚合反应

- 我们一般通过如下方式表示聚合物，单体单元括在方括号中，下标n表示大分子中存在的单体数量；一般来说n的范围从几百到几千不等

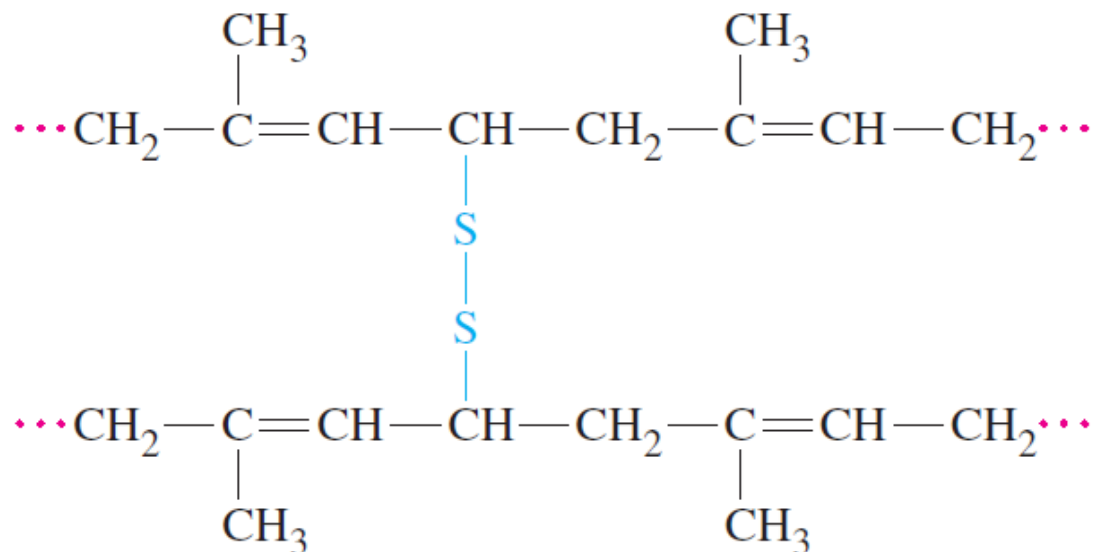


- 另一种单体单元首尾相连的聚合物是乳胶——天然橡胶：



27-8 聚合物和聚合反应

- 早期橡胶制品用途有限，它们在炎热的天气里发粘，在寒冷的天气里变硬；1839年查尔斯·古德伊尔意外发现，加热硫磺橡胶的混合物，可以制造出比天然橡胶更坚固、更有弹性、更耐热和耐寒的产品
- 这一过程现在称为**硫化**(vulcanization)，硫化的目的是在聚合物长链之间形成交联：

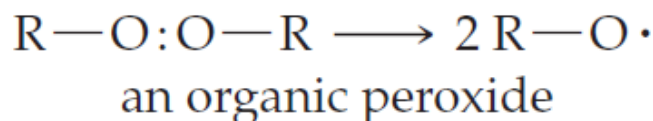


27-8 聚合物和聚合反应

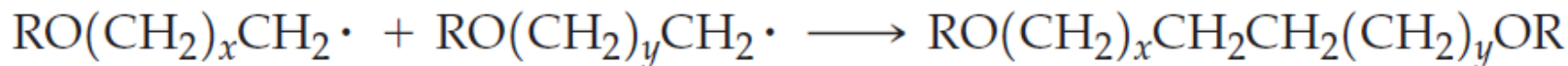
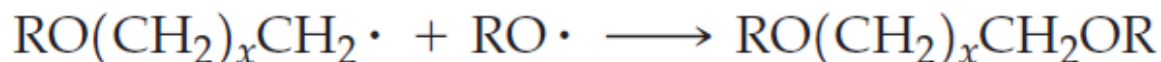
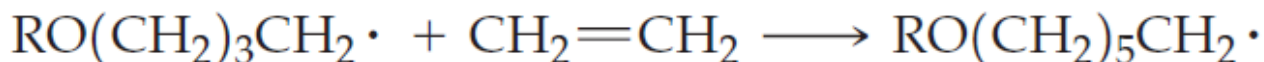
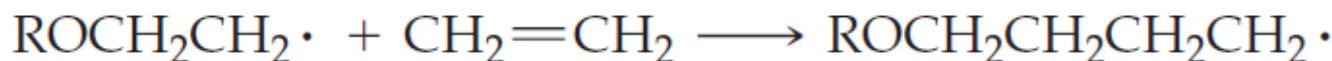
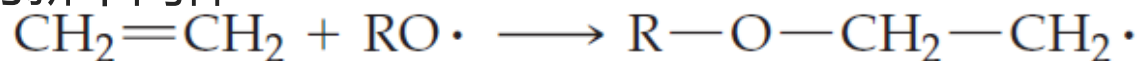
- 聚合物是现代世界熟悉的产品：尼龙是最早开发的聚合物之一，类似于人造丝，可用于制造服装、绳索和帆；含氟聚合物特氟龙（聚四氟乙烯）用于不粘煎锅和烤盘；聚氯乙烯(PVC)用于食品包装、软管、管道和地砖
- 据估计，大约有一半的化学家与聚合物打交道，他们特别感兴趣的是可用于制造聚合物的反应，所以本节简要介绍聚合反应的主要类型
- 有碳碳双键的单体通常会发生**链式聚合**，最终结果是双键打开，单体添加到增长链中
- 与其他链式反应一样，机理涉及三个特征步：引发、增长和终止

27-8 聚合物和聚合反应

- 以乙烯形成聚乙烯的机理为例，聚合的关键是自由基引发剂；引发剂可以是有机过氧化物，其分解成两个自由基：



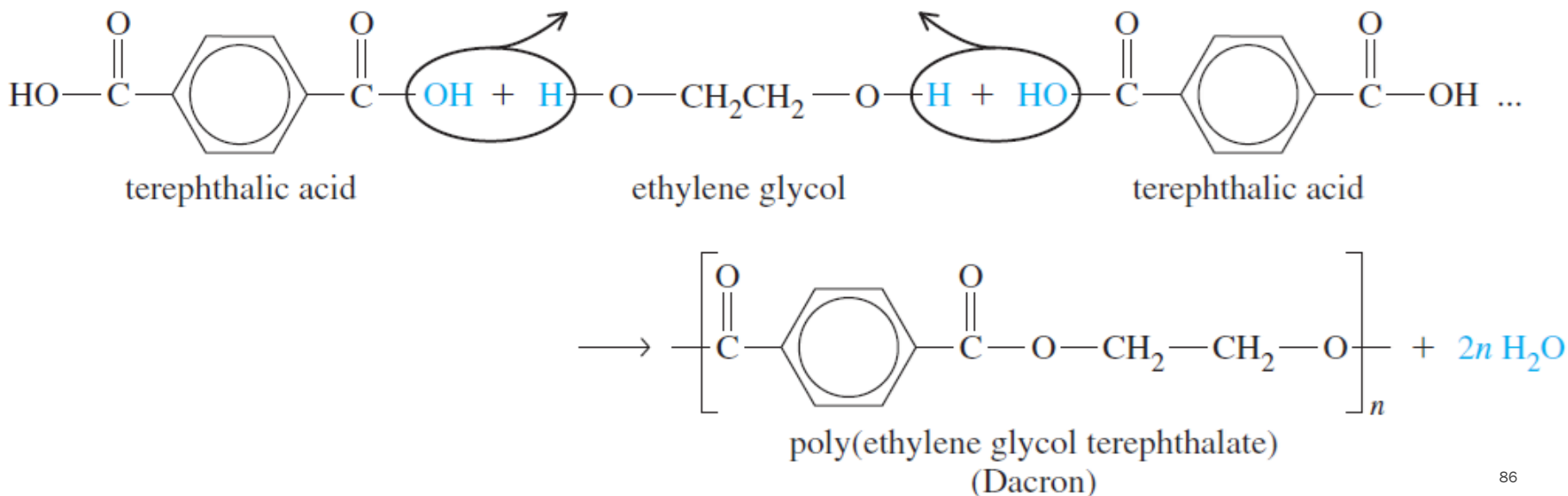
- 自由基加到乙烯的双键上形成自由基中间体，进攻更多的乙烯分子并形成越来越长的新中间体



- 终止步骤会产生链端带有一OR基团的聚合物，但其对聚合物性质没有影响，因为聚合度成百上千，而一OR只在聚合物末端出现
- 单体的长链赋予聚合物特定的性能，而一OR仅用于引发和终止反应

27-8 聚合物和聚合反应

- 在分步聚合（缩聚）中，单体通常有两个或多个官能团，官能团通过反应将分子连接在一起，通常还会消除小分子，如 H_2O
- **链式聚合**中，单体只能在增长的聚合物链的末端反应，而缩聚中任何单体都可自由连接成二聚体；二聚体可与单体结合形成三聚体；两个二聚体可以连接形成四聚体；等等
- 缩聚往往比较慢，产生仅具中等分子量（小于 10^5 u）的聚合物，以聚对苯二甲酸乙二醇酯为例：



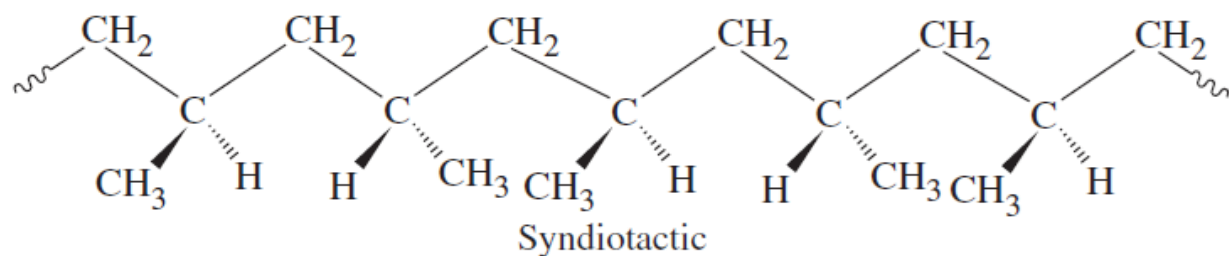
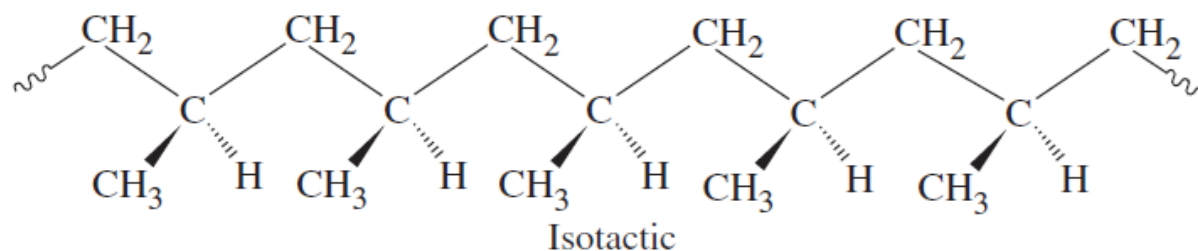
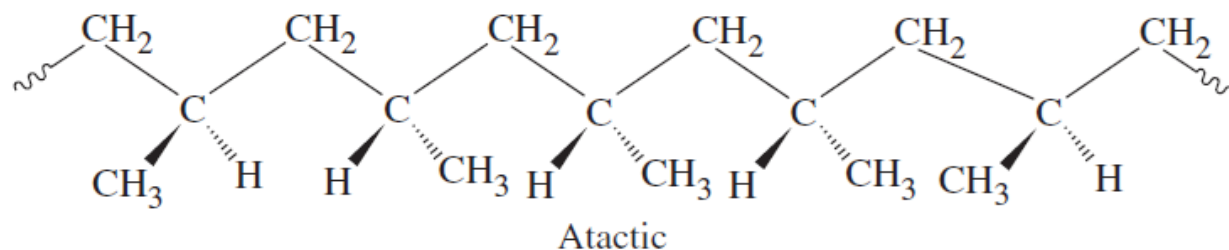
Name	Monomer	Polymer	Uses
Polyethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Bags, bottles, tubing, packaging film
Polypropylene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})-_n$	Laboratory and household ware, artificial turf, surgical casts, toys
Poly(vinyl chloride) PVC	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}})-_n$	Bottles, floor tile, food wrap, piping, hoses
Poly(tetrafluoroethylene), Teflon	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$	Bearings, insulation, nonstick surfaces, gaskets, industrial ware
Polystyrene	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})-_n$	Packaging, refrigerator doors, cups, ice buckets, and coolers (as foam)
Poly(ethylene glycol terephthalate) (Dacron)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ and $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	$[-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$	Textile fabrics, twine and rope, fire hoses, plastic containers
Poly(hexamethylenedipamide) (Nylon 66)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ and $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$[-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-]_n$	Hosiery, rope, tire cord, parachutes, artificial blood vessels

27-8 聚合物和聚合反应

- 聚合物的物理性质由许多因素决定，如链的平均长度（平均分子量）和链间分子间作用力的强度
- 另一重要因素是聚合物链是否有结晶度——即聚合物链之间原子的有序几何结构和间距
- 通常无定形聚合物是玻璃状或橡胶状的，而高强度纤维必须要有一定的结晶度；许多聚合物同时具有结晶区和非晶区，区域的相对数量会影响聚合物的物理性质
- 聚丙烯的侧基（在这里就是甲基）有多种可能取向：如果是随机的那么就是无规立构聚合物，无规聚合物是无定形的；而全同立构聚合物中，所有侧基有着相同的取向；间同立构聚合物中，侧基是交替的
- 全同立构和间同立构聚合物具有结晶性，它们更加坚固，耐化学腐蚀

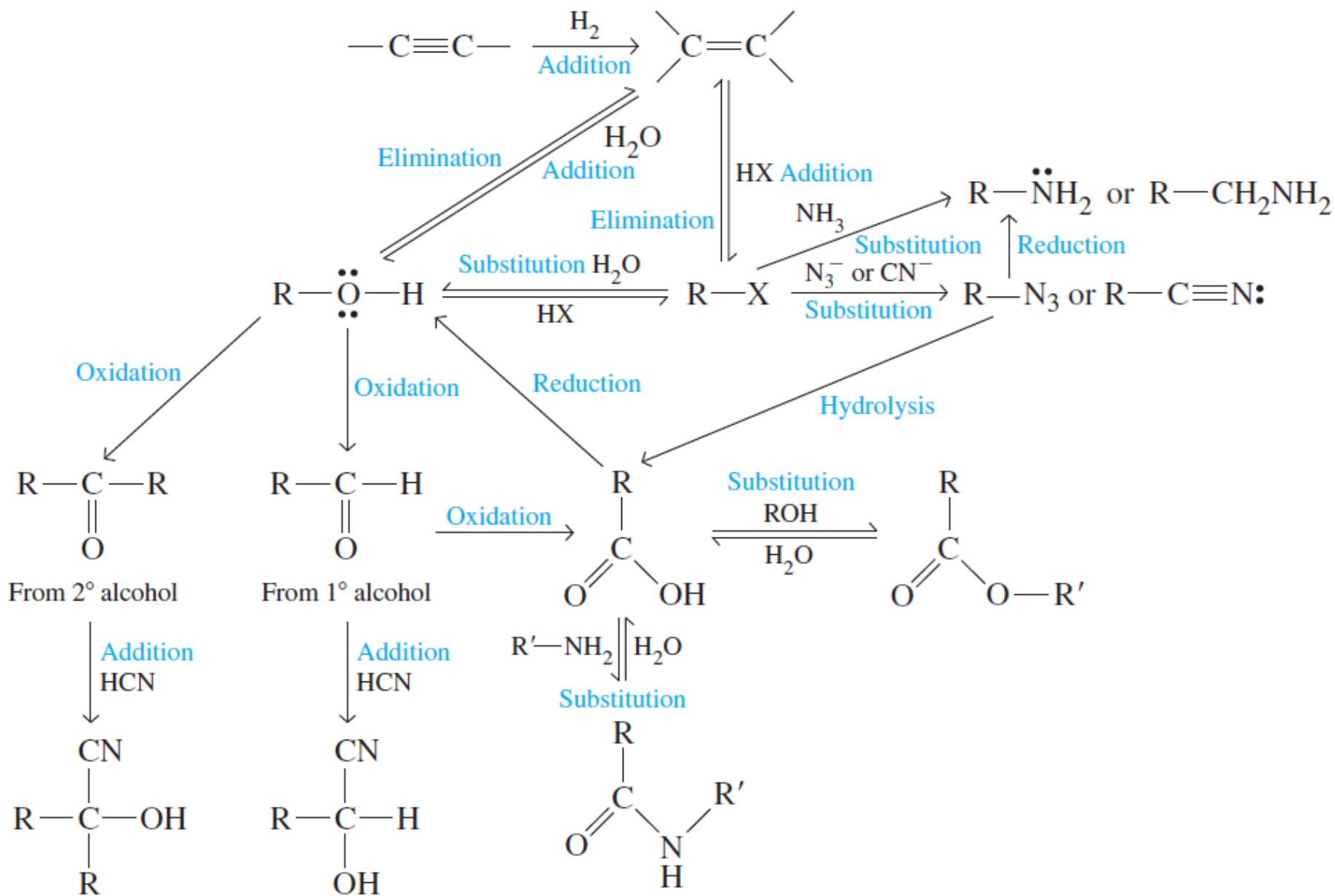
27-8 聚合物和聚合反应

- 1950s, Karl Ziegler和Giulio Natta开发了特殊催化剂（如 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al} + \text{TiCl}_3$ ）控制聚合物链上取代基空间取向的方法
- 因此它们获得了1963年的诺贝尔奖；通过立体定向聚合，可以真正定制大分子



27-9 有机化合物的合成

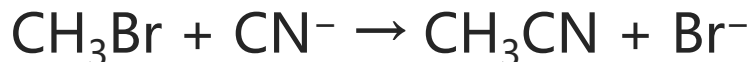
- 最初有机化合物是从天然来源中分离出来的，随着化学家对有机化合物的了解，人们掌握了从简单的原料合成复杂化合物的方法
- 有机合成中化学家试图将简单、容易获得的化合物转化为具有所需物理和化学特性的更复杂的分子；一些合成被设计用来制造生物活性化合物，不然这些化合物只能从天然来源获得，成本高产量少
- 此外人们试图合成类似天然产物的物质，但其根据生物活性，如对抗疾病的药物
- 有机化学家进行有机合成的方法是通过各种反应类型和反应机理的知识来设计将简单分子组装成更复杂结构的合成方案，下页图总结了这两章中官能团之间的一些化学转化
- 每种类型的反应都包含三个组成部分：起始材料、产物和所需的试剂



27-9 有机化合物的合成

- 对于任何反应，如果直到三个组分中的两个，且知道将起始材料转化为产物的反应类型，就可以写出化学方程式

- 例如在下面的亲核取代反应中，CN取代了Br，条件是亲核试剂CN⁻



- 那什么物质和Br⁻反应可以得到CH₃Br呢？显然CH₃I可以，因为I⁻是一个更好的离去基团
- 现在我们考虑一下乙酸乙酯如何从C1化合物（只含一个C的化合物）合成，显然最后一步是乙醇和乙酸脱水得到乙酸乙酯
- 乙醇可以通过乙烯的水合得到，而乙醇被氧化剂（重铬酸钾）氧化得到乙酸
- 而乙烯可以通过乙炔氢化获得（虽然这个方法不经济），乙炔可通过焦炭和碳酸钙加热得到电石，然后和水反应得到

27-9 有机化合物的合成

- 上述想法被称为逆合成分析，是有机化学现代合成的首选方法
- 通常合成路径有一种或多种，例如乙醇可以通过氯乙烷的水解获得
- 氯乙烷可通过乙烷的氯代制备，而 CH_3CH_3 又可以通过乙炔的氢化产生
- 哪种合成方法最好？通常我们会选择生产量最多的途径，但也需考虑其他因素
- 各种反应的产率是多少？试剂是否容易获得？试剂成本是多少？是否有毒或危险？如果是，有否能处理这些化合物？
- 显然，有机化合物的物理和化学特性的知识对有机合成非常重要