



6.3 亲核取代反应历程





亲核取代反应历程

亲核取代 (S_N) 反应：

S (Substitution) 表示取代， N (Nucleophilic) 表示亲核。

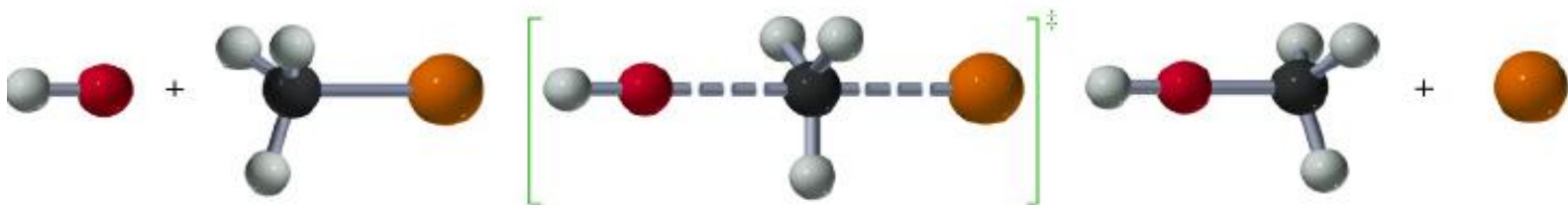
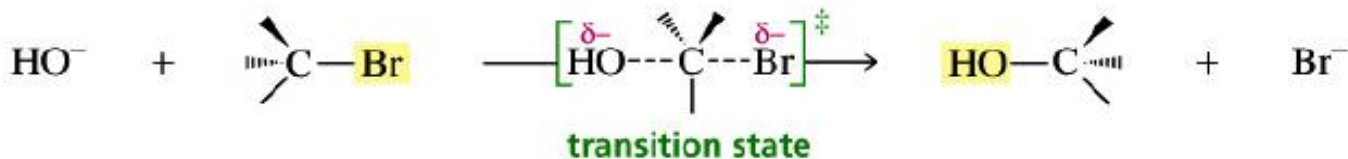
根据化学动力学的研究以及许多实验证明：

亲核取代 (S_N) 反应通常分为两种机理： S_N1 ； S_N2





双分子亲核取代(S_N2)



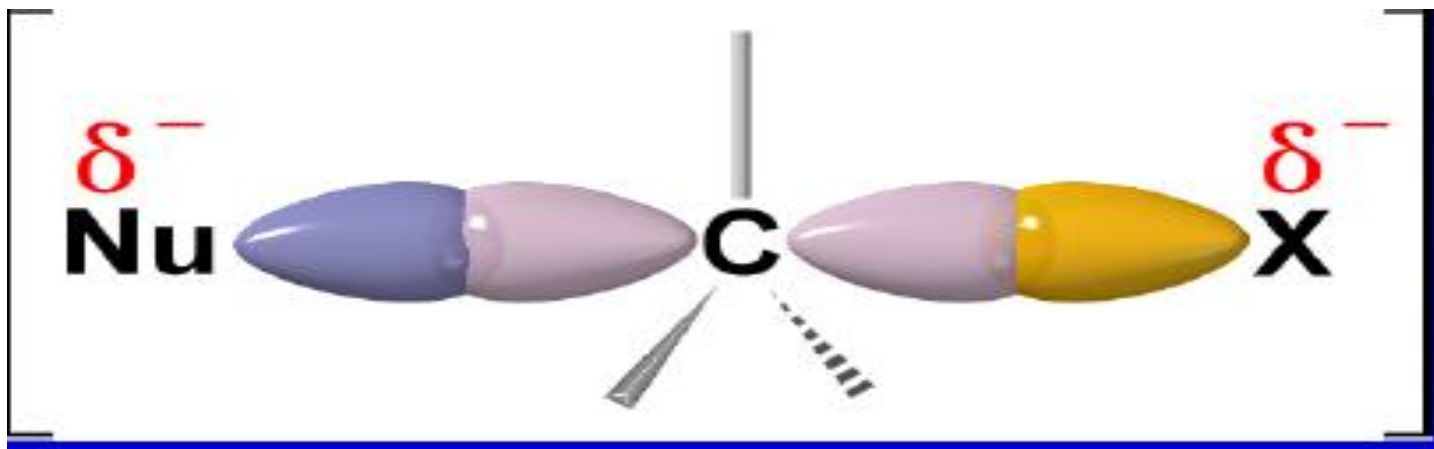
反应速度和**进攻试剂**以及**卤代烃**的浓度有关,所以称为S_N2。

瓦尔登反转





双分子亲核取代(S_N2)



S_N2 反应中过渡态结构

sp²杂化新键已部分形成，旧键已部分断裂





双分子亲核取代(S_N2)



注意，瓦尔登反转仅仅只是有三个取代基相对于中心碳发生反转；整个分子的绝对构型可能反转，也可能维持不变。





双分子亲核取代(S_N2)

S_N2反应的特点

- 反应一步完成，经历过渡态。
- 反应涉及到两个分子，所以称为双分子亲核取代历程(S_N2)。
- 构型完全翻转(inversion)是反应的标志，称为瓦尔登转化。
- 不同类型卤代烷的S_N2反应活性顺序：

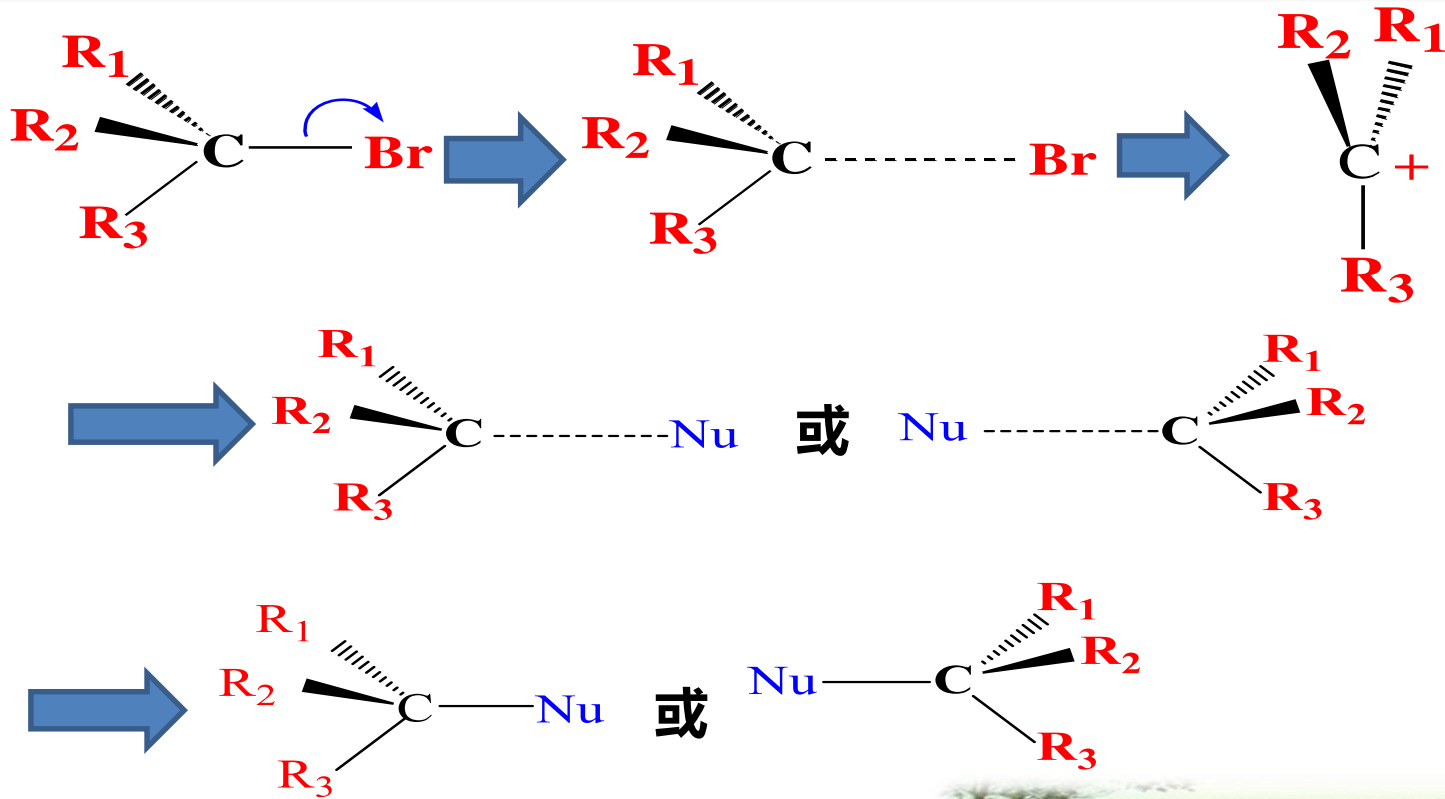


α -碳上取代基增加，空间位阻增大，阻碍了亲核试剂从卤素原子背面进攻 α -碳原子。





单分子亲核取代(S_N1)





单分子亲核取代(S_N1)

可见，只有能够形成较稳定的碳正离子， S_N1 才有可能发生。伯卤代烷一般很少发生 S_N1 反应。

S_N1 反应速率：叔卤代烷 > 仲 >> 伯 *why?*

产生碳正离子中间体为决速步骤，碳正离子的稳定性顺序：
叔碳正离子 > 仲碳正离子 >> 伯碳正离子





单分子亲核取代(S_N1)

S_N1 反应的特点

- 反应分两步进行，经历碳正离子中间体；
- 第一步反应为决速步骤，为单分子反应；
- 不同类型卤代烷的 S_N1 反应活性顺序：



为什么 S_N1 反应苄基卤反应速率最快？

