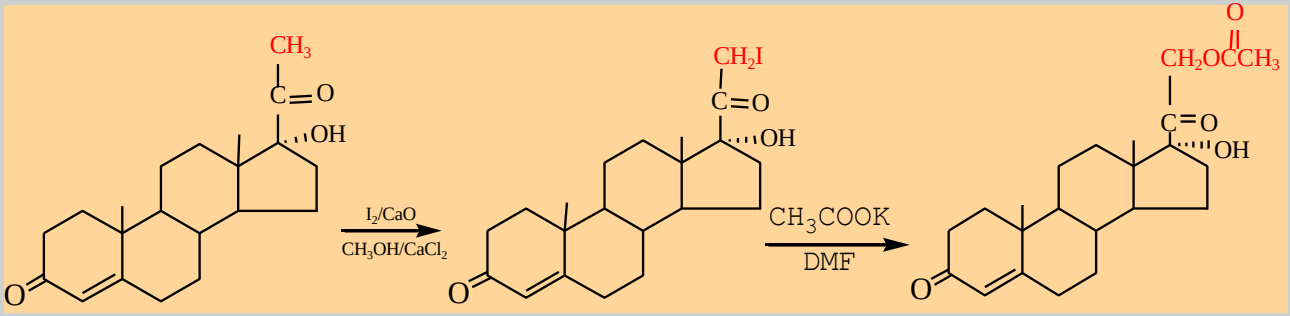
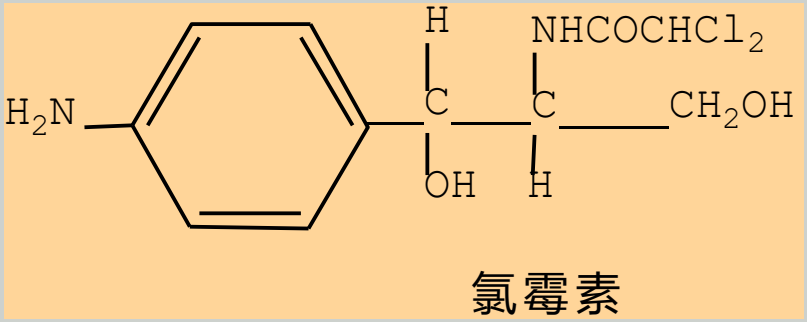
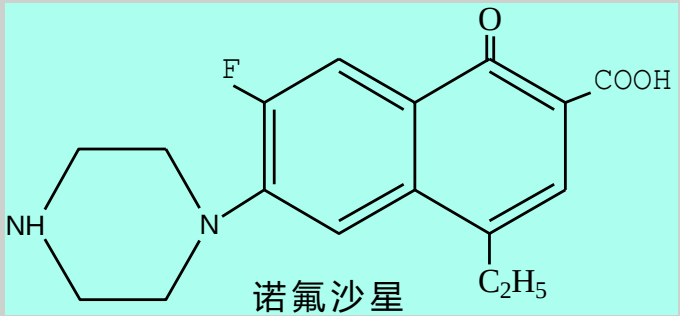
如：制备药物中间体 糖皮质激素醋酸可的松



制备具有不同生理活性的含卤素的有机药物



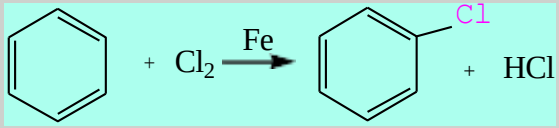
氯霉素

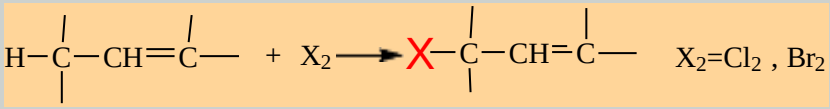


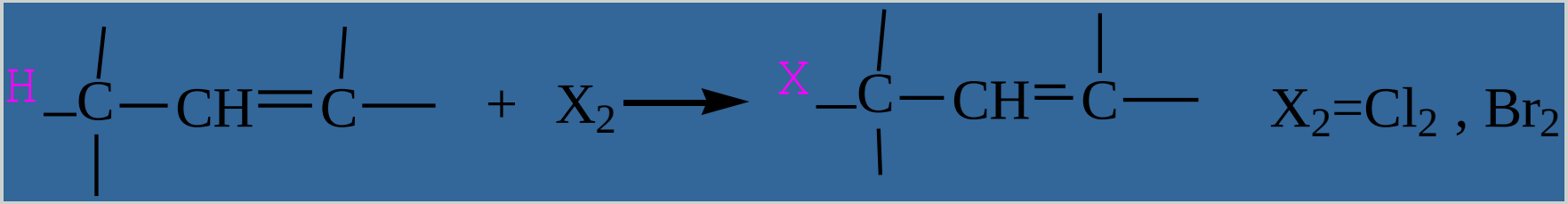
诺氟沙星

卤化反应的类型

- 饱和烷烃
- 不饱和烃
- 芳香环上的卤取代
  烯丙位、苄位上的卤置换
  醛酮羰基α-位的卤置换
- 羧酸 羟基的卤置换







学 习 重 点

1 不饱和烃与卤素加成反应的历程及其立体化学
2 次卤酸（酯）和**N-**卤代酰胺等于不饱和烃反应的历程、影响因素及其立体化学
3 卤化烃对不饱和烃加成反应的历程及影响因素
4 烯丙位、苄位的卤置换反应所用的卤化剂的种类、反应历程和影响因素
5 芳香环的卤置换反应的卤化剂的种类、反应历程和影响因素
6 醛酮羰基α-位的卤置换反应的反应历程及其影响因素
7 用于醇酚羟基的卤置换反应的卤化剂的种类、反应历程及影响因素
8 用于羧酸羟基的卤置换反应的卤化剂的种类、特点及使用条件

第一节 卤化反应机理

- 电子反应机理
- 自由基反应机理

一 电子反应机理

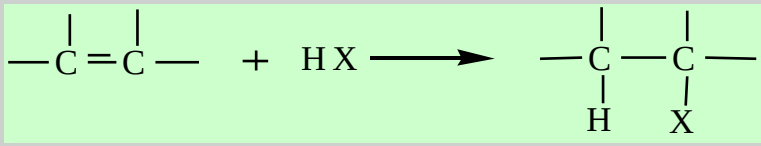
- 1.亲电反应
- （1）亲电加成
  - 桥型卤正离子或离子对的过渡态形式(对向和同向产物）
  - 三分子协同亲电加成（几率较小）
- （2）亲电取代
  - 芳烃的卤取代反应（形成LX偶极分子）
  - 羰基α位卤取代反应
  - 炔烃的卤取代反应
- 2.亲核取代反应(醇羟基、羧羟基、卤化物的卤交换、磺酸酯的卤置换反应）

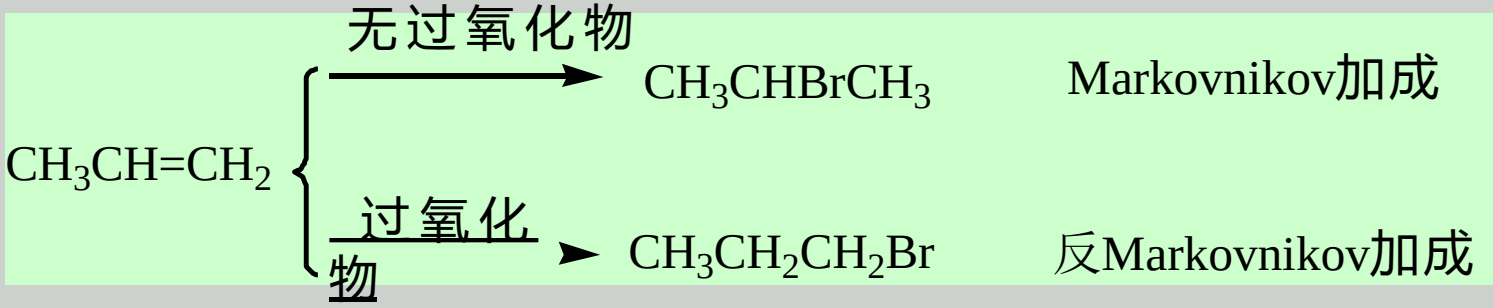
二 自由基反应机理

- 1.自由基加成
- 2.自由基取代 脂肪烃的卤取代反应烯丙位和苄位碳原子的卤取代、羧酸的脱羧卤置换反应、芳香重氮盐的卤置换反应

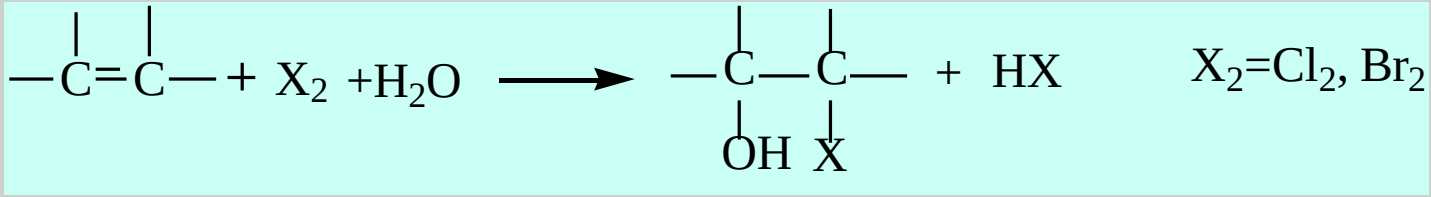
第二节 不饱和烃的卤加成反应

- 加卤素
- 卤内酯化
- 加卤化氢





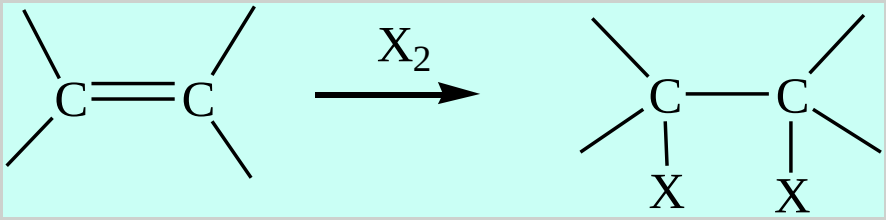
加次卤酸



- 加硼烷

一、不饱和烃加卤素

□ 1 X_2对烯烃的加成



F＞ CI＞ Br＞ I　　F与不饱和烃反应太剧烈

$CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH_2Br$

$+ CI_2 \rightarrow CICH_2CH_2CI$

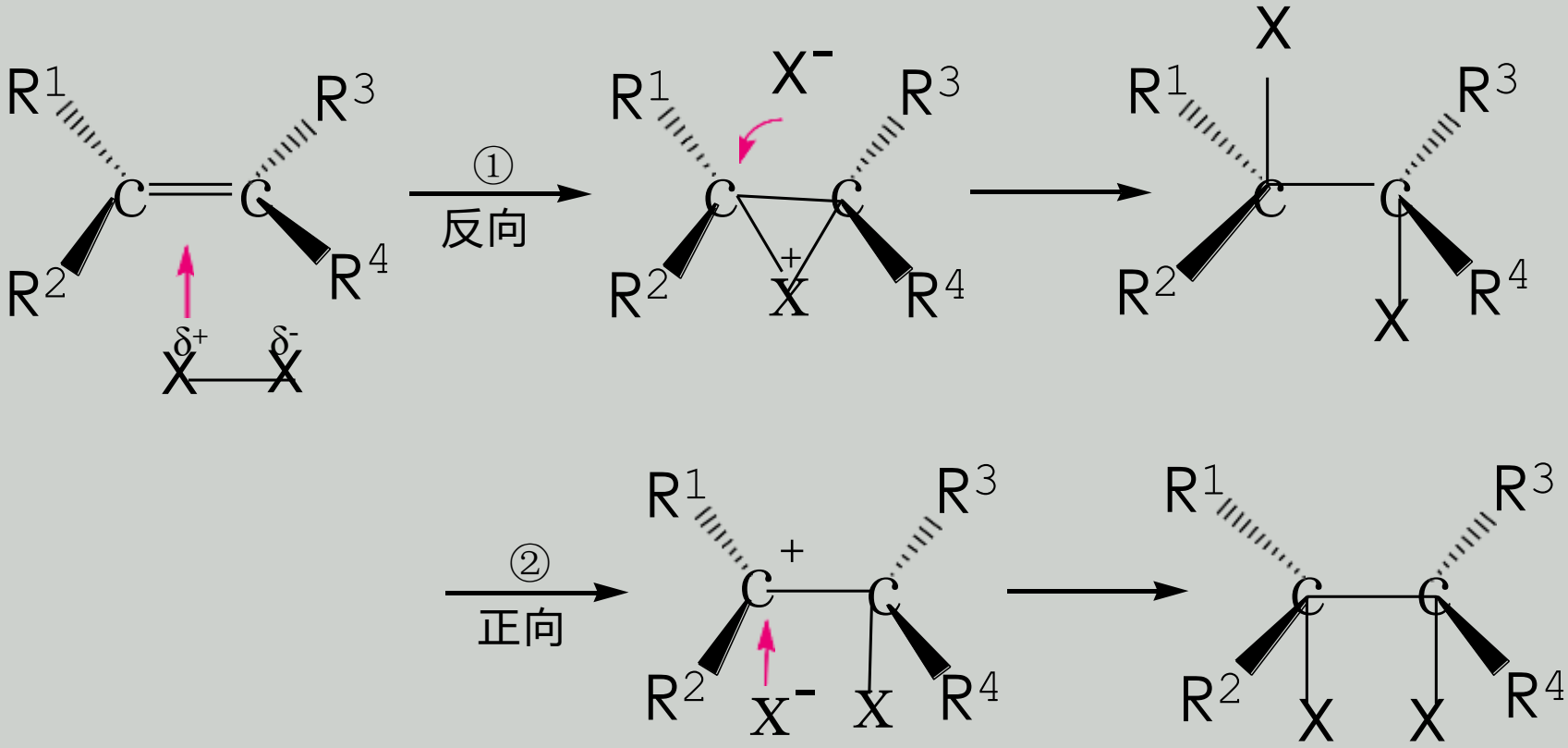
$+ I_2 \rightarrow ICH_2CH_2I$

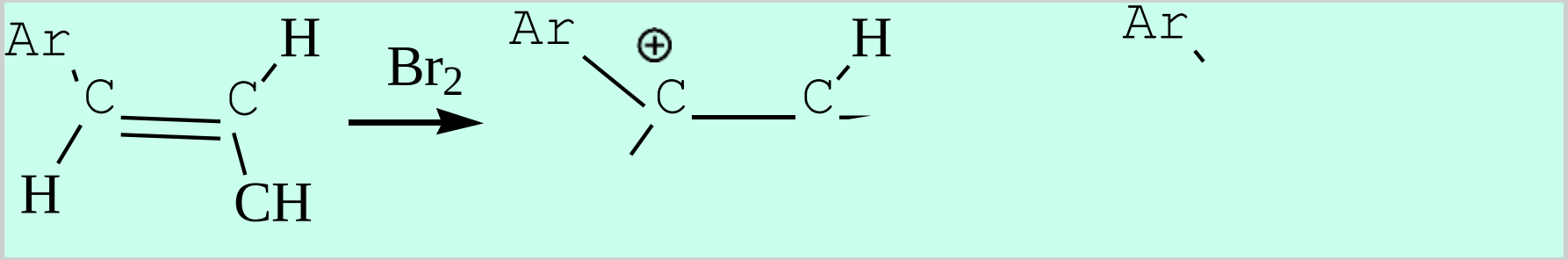
(I_2太贵，需用I_2时，用NaI发生置换反应)

机理：亲电加成

溶媒：CH_2CI_2　$CHCI_3$　CCI_4　CS_2

机 理 ：



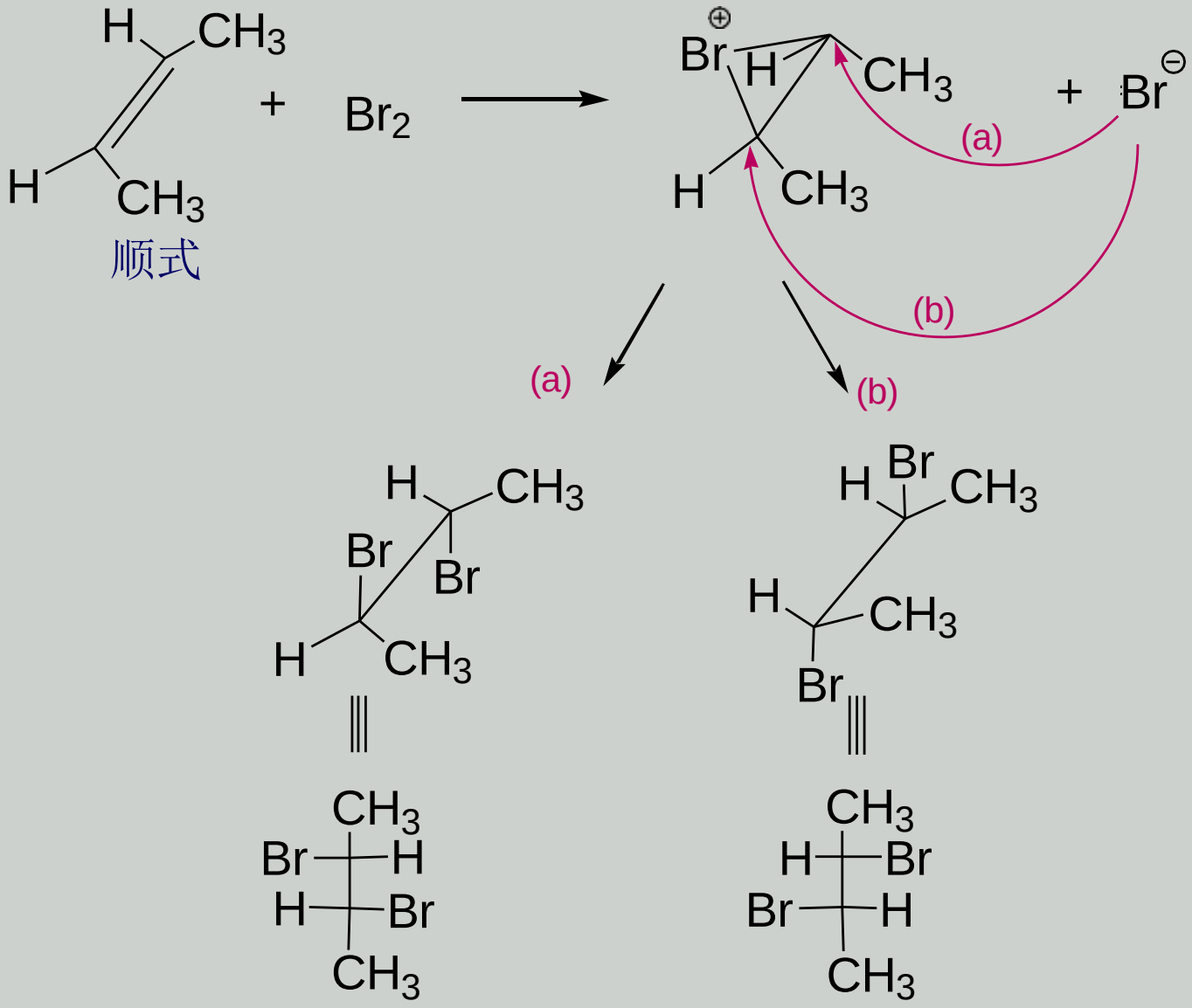


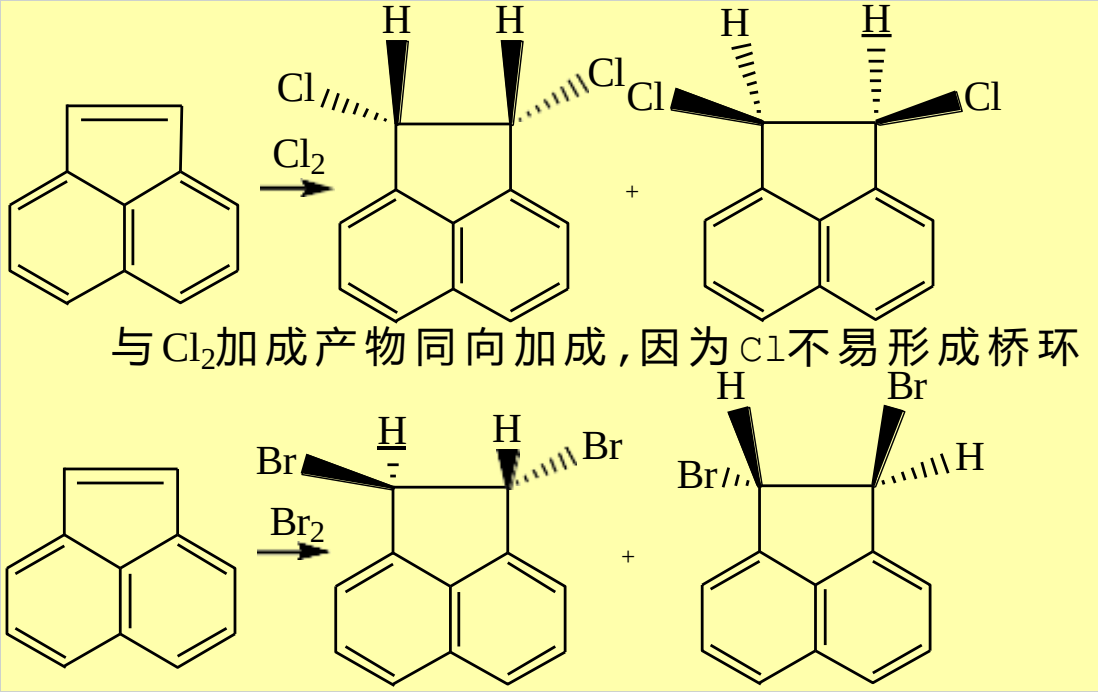
比较下面六个化合物的活性

$CH_2=CH_2$　　$(CH_3)_2C=CH_2$　　HOOCCHCHCOOH

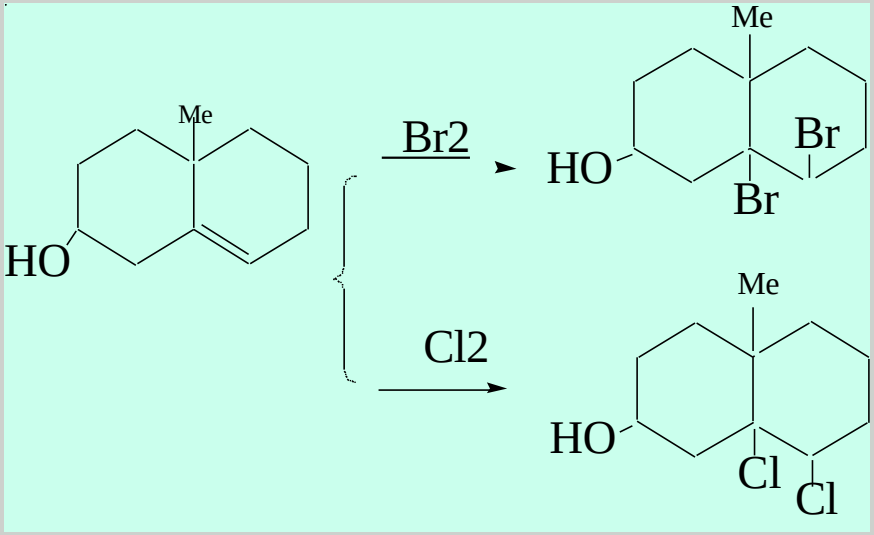
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$　　$CH_3CH=CH_2$　　$CH_2=CHCN$

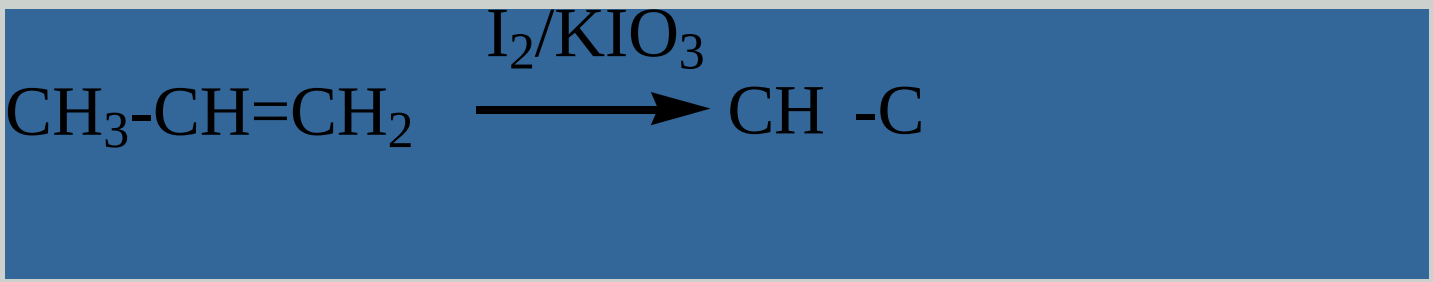
立体化学问题

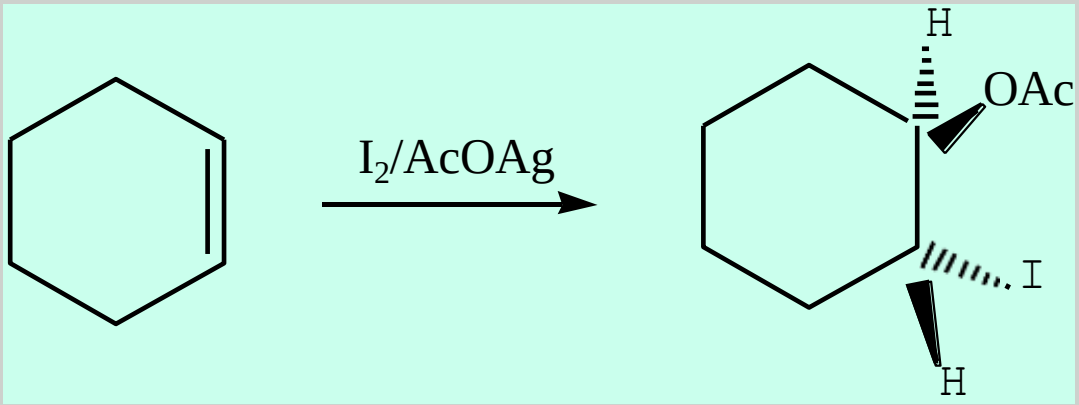

H
CH3
+
Br2
H
CH3
顺式
Br
H
CH3
+
Br
(a)
H
CH3
(b)
(a)
(b)
H
CH3
Br
Br
H
CH3
H
Br
CH3
H
CH3
Br
H
Br
CH3
Br
H
H
Br
CH3
Br
H
CH3


H
H
Cl
Cl
Cl2
+
H
H
Cl
Cl
与Cl2加成产物同向加成，因为Cl不易形成桥环
H
Br
Br
H
H
Br
Br2
+
Br
H

立体化学问题


Me
HO
Br2
Me
HO
Br
Br
Cl2
Me
HO
Cl
Cl


I2/KIO3
CH3-CH=CH2
CH -C


I2/AcOAg
H
OAc
I
H

影响因素

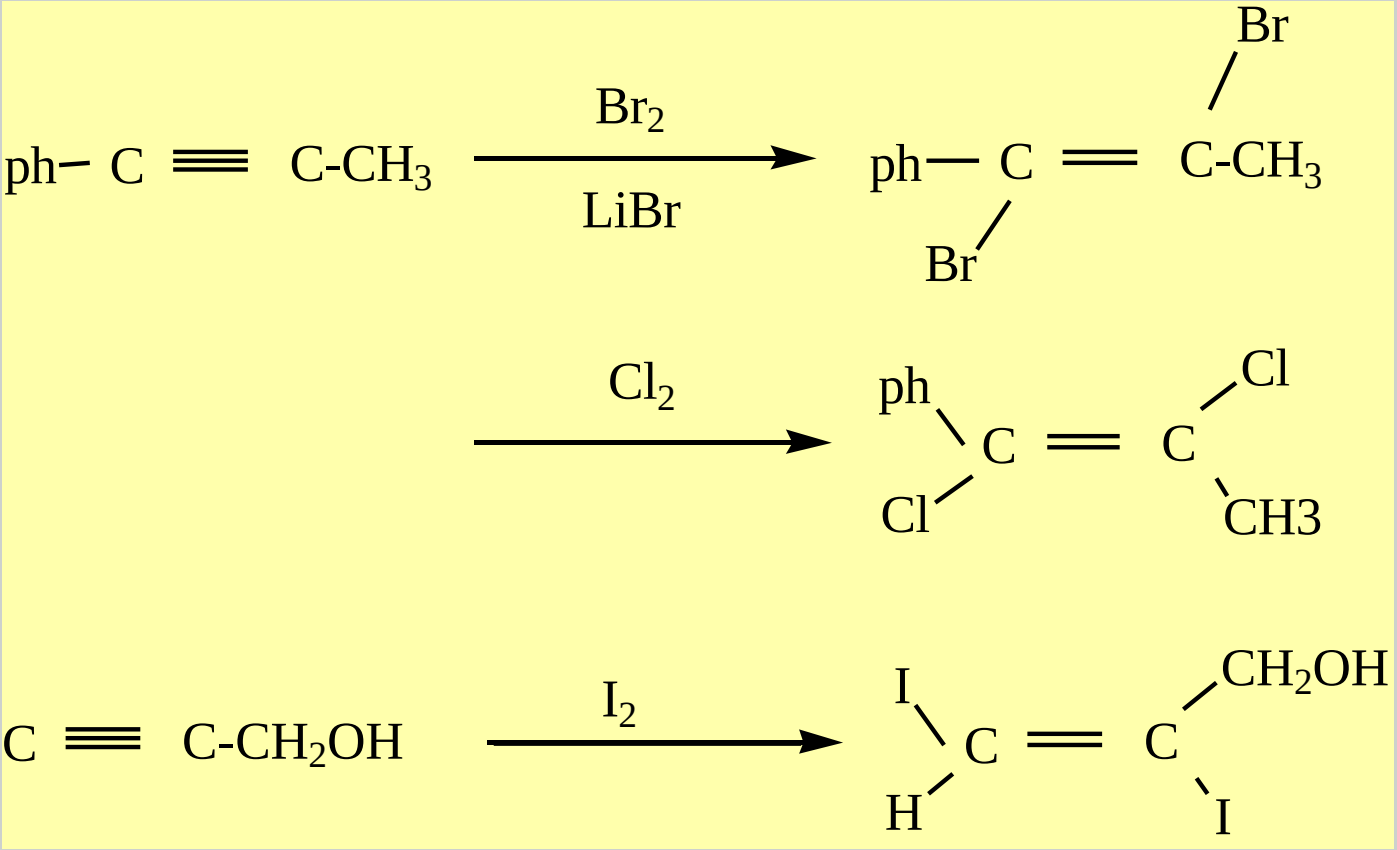
- 烯烃结构
- 有苯环取代 同向几率增大 有给电子基 几率大
- 不同卤素
- 氟活泼 副反应较多 使用价值小 C-F键比C-H键稳定
  碘加成可逆
  氯溴常见 氯同向几率大 溴对向几率大
- 位阻的影响
- 重排反应
- 含有季碳取代

应用特点

- 制备反式二卤代物
- 亲核性溶剂参与的反应
- 双键上具有吸电子基的烯烃的自由基卤加成反应（在气相或非极性溶剂中）

2、卤素对炔加成

氯溴加成为亲电机理、碘加成为自由基机理得反式二卤烯烃



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/578123134071006075