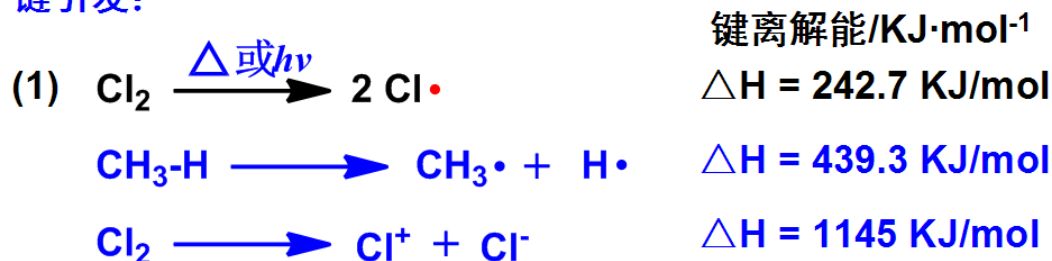


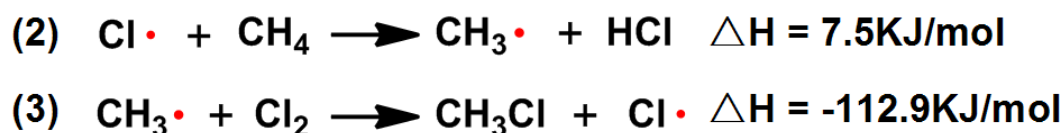
1、烷烃自由基取代

该反应属于自由基链反应

链引发:

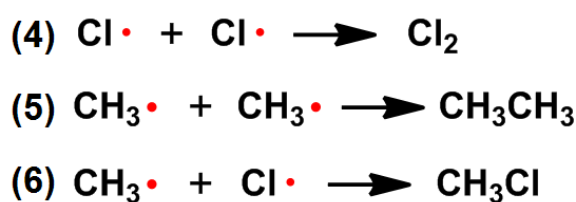


链传递:



循环进行(2)→(3)→(2)→(3)…, 直至消耗完原料

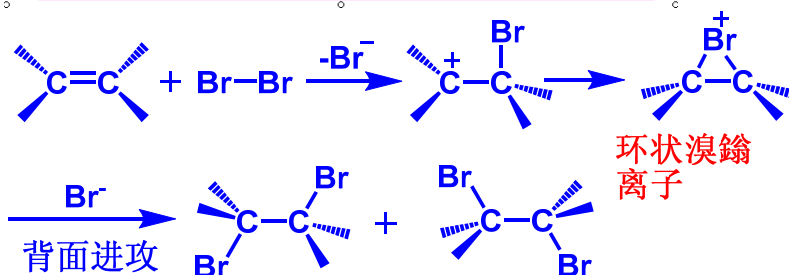
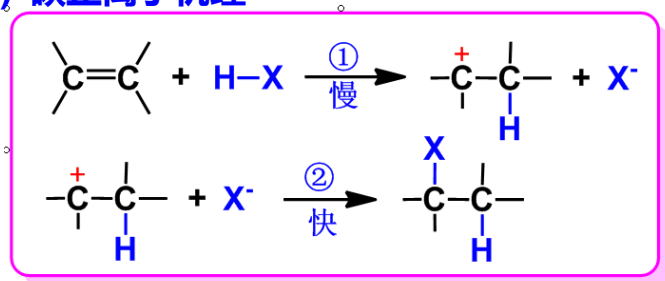
链终止:



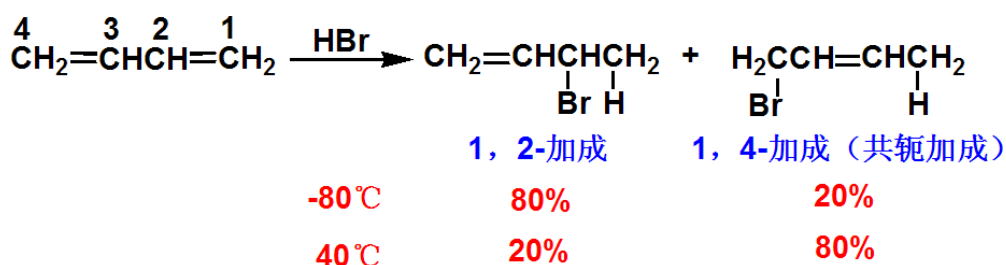
即 自由基或原子相互结合为分子

2、烯烃亲电加成

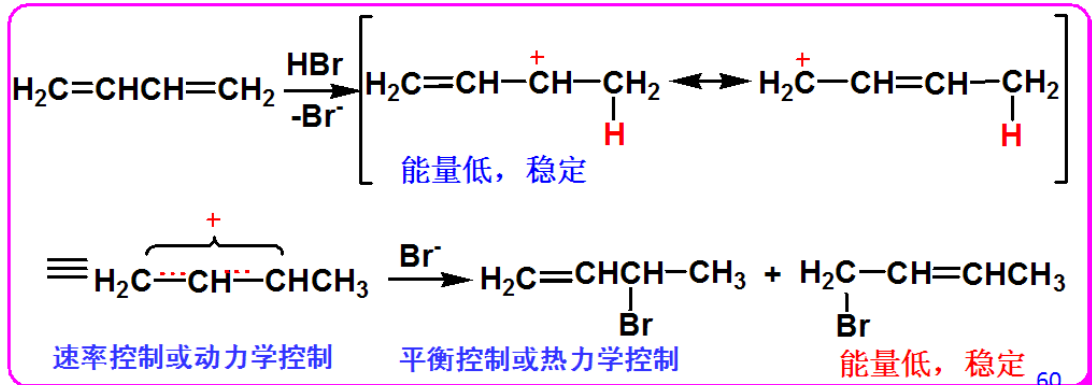
(1) 碳正离子机理



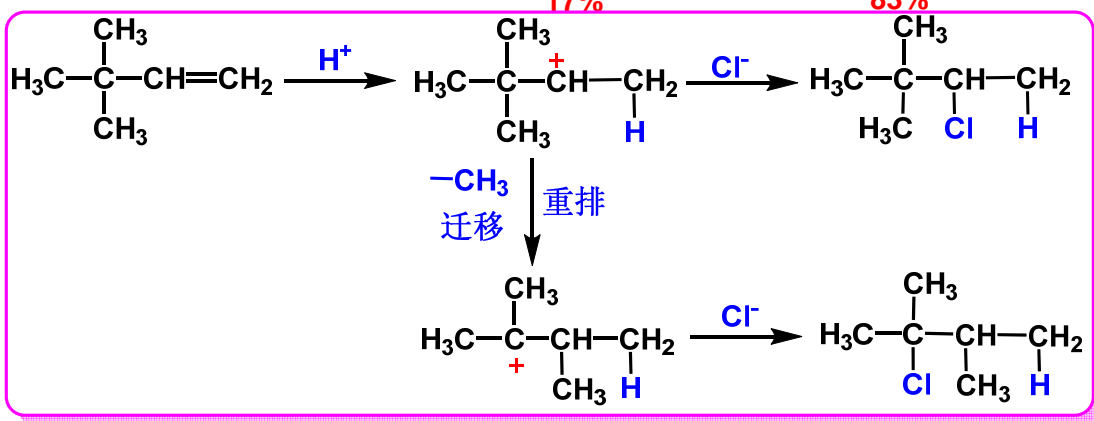
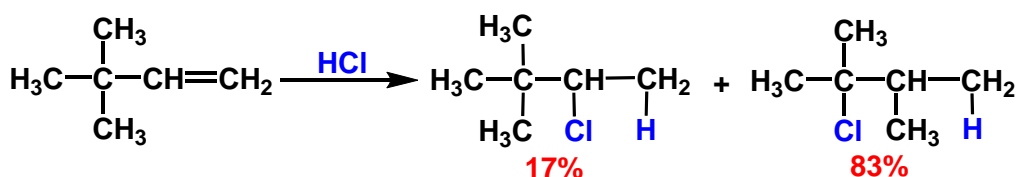
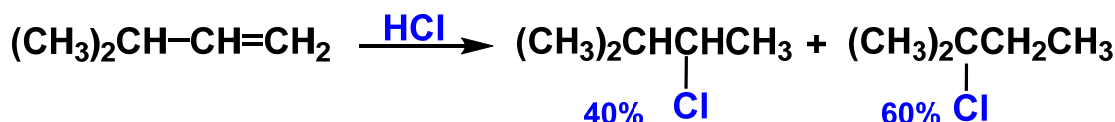
(2) 二烯烃碳正离子机理



反应机理



(3) 碳正离子重排机理



重排过程：与C⁺相连的C上的原子或基团带着一对σ电子迁移到C⁺

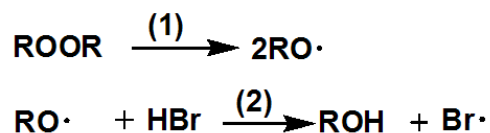
上，结果形成新的C⁺

重排动力：重排后形成能量低、稳定的C⁺

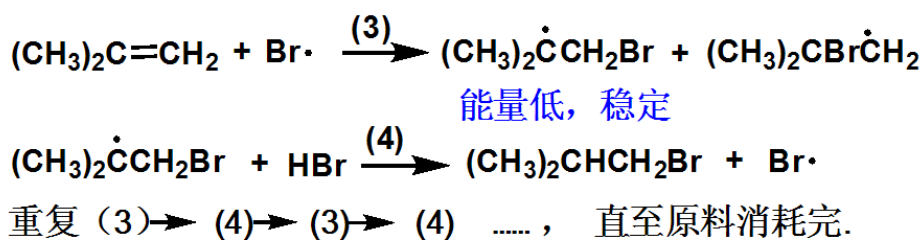
3、烯烃自由基加成

反应机理：自由基加成反应

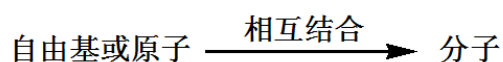
链引发：



链传递：

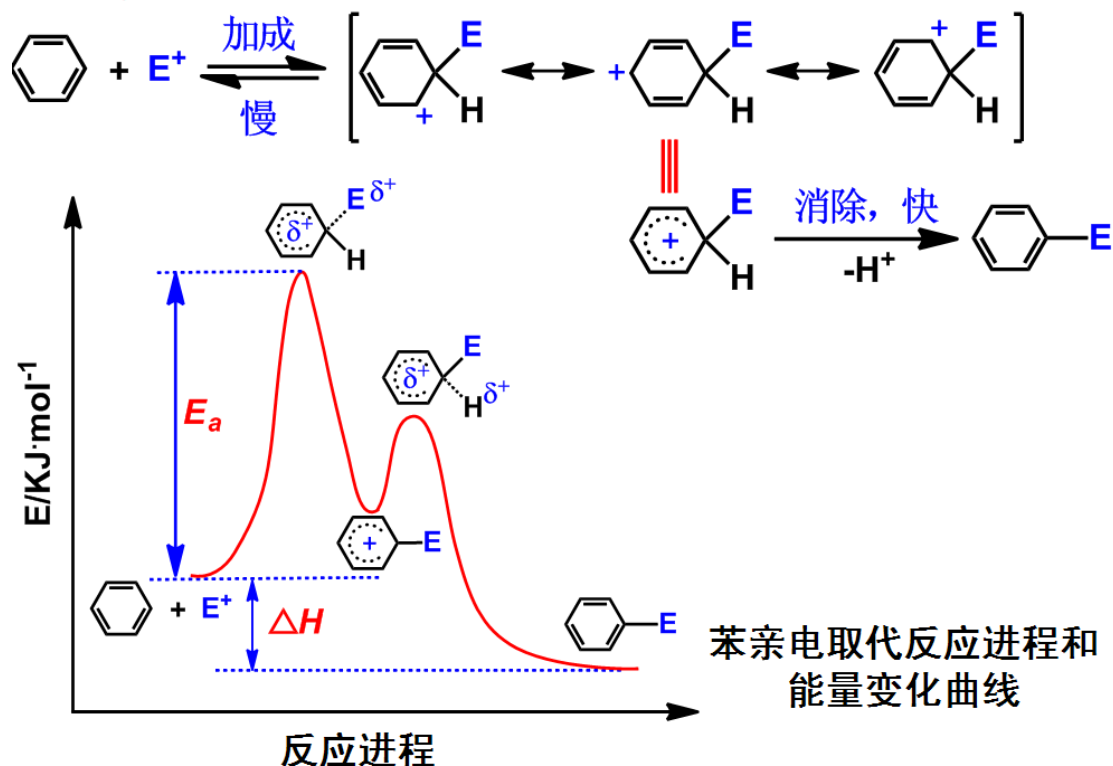


链终止：



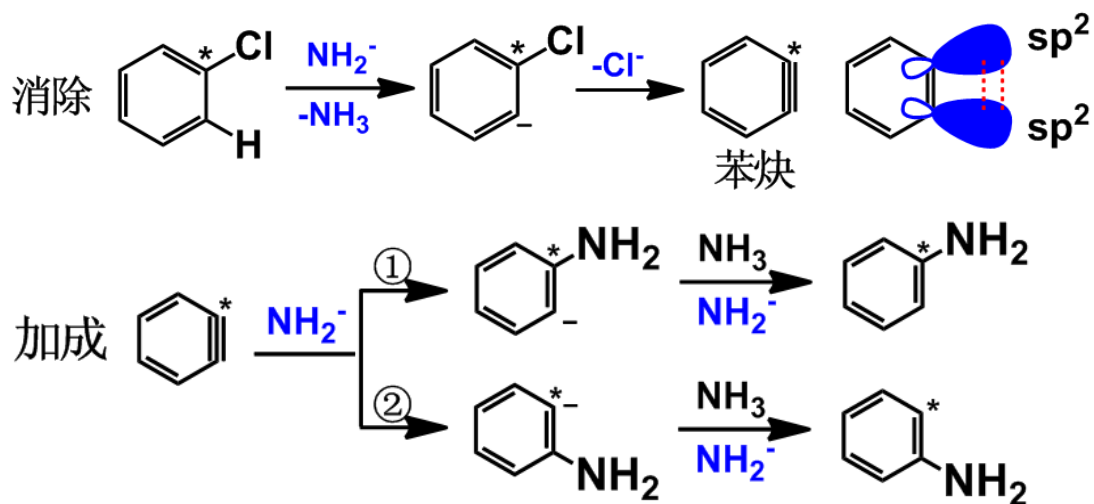
4、芳香族化合物亲电取代

反应机理：

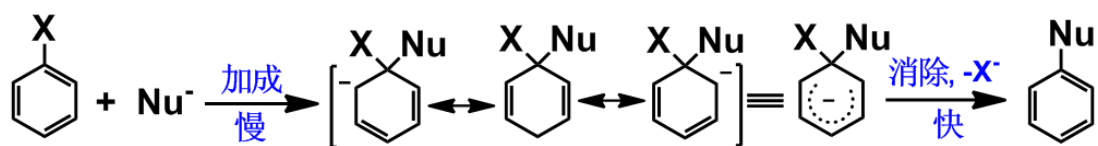


5、芳香族化合物亲核取代

1、消除-加成（苯炔）机理：

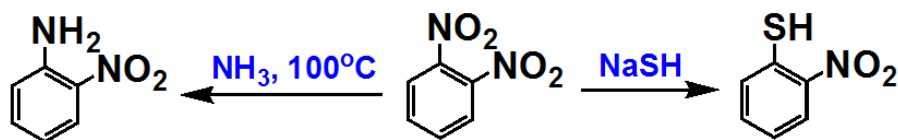


2、加成-消除反应机理（ S_NAr2 ）



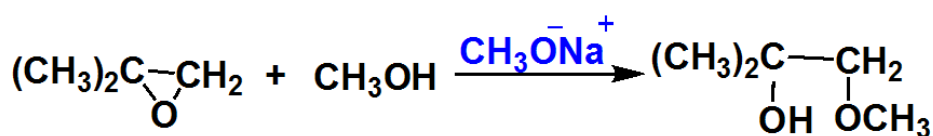
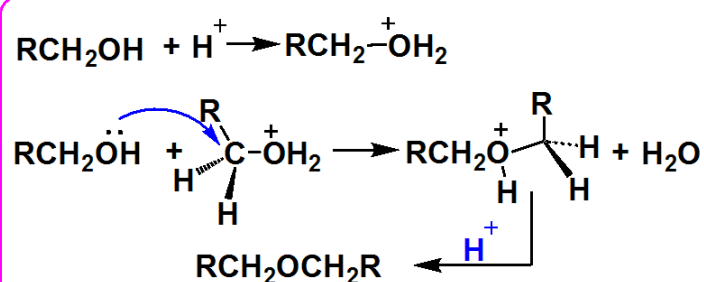
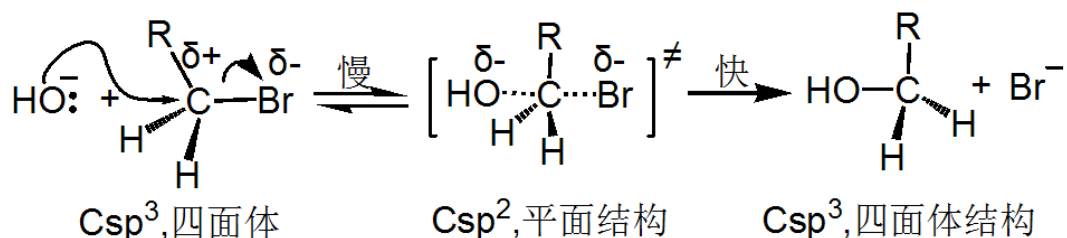
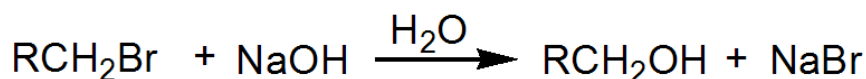
$$v = k[\text{PhX}][\text{Nu}^-]$$

反应活性：X = -F > -NO₂ > -Cl > -Br > -I > -OSO₂R > -NR₃⁺ > OR

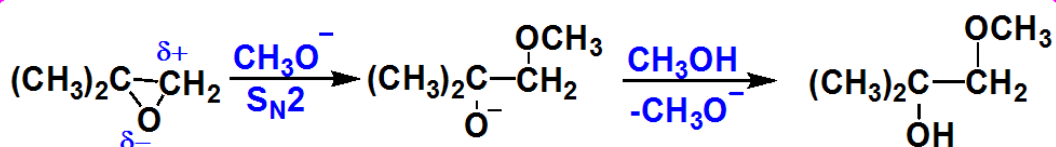


6、 S_N1 和 S_N2 反应

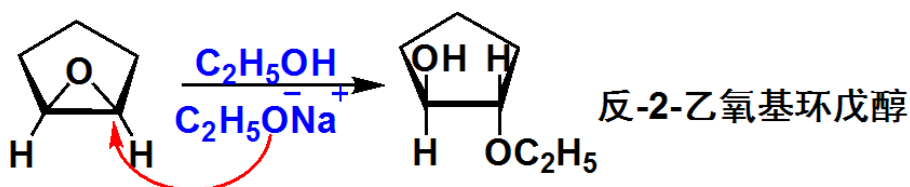
1、双分子亲核取代反应（S_N2反应）



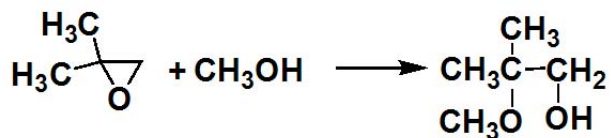
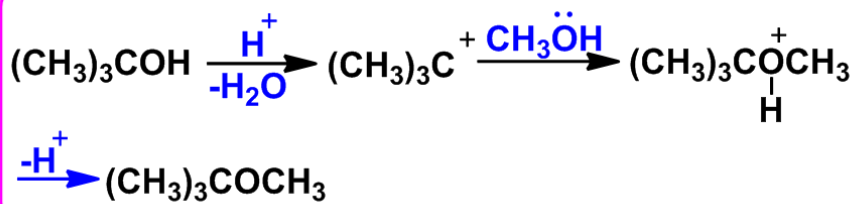
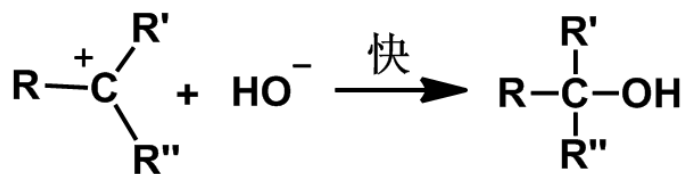
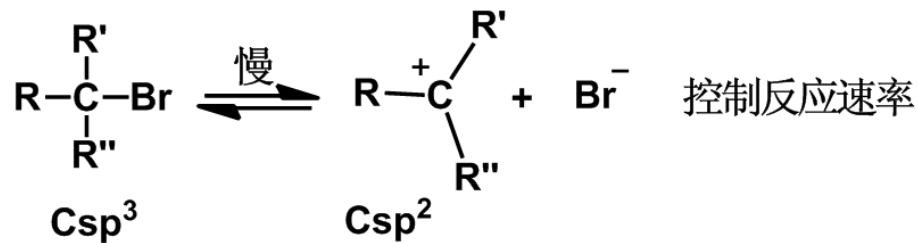
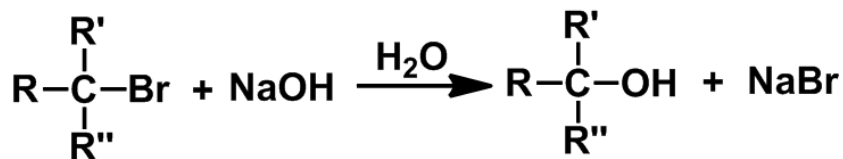
碱催化反应机理（S_N2）



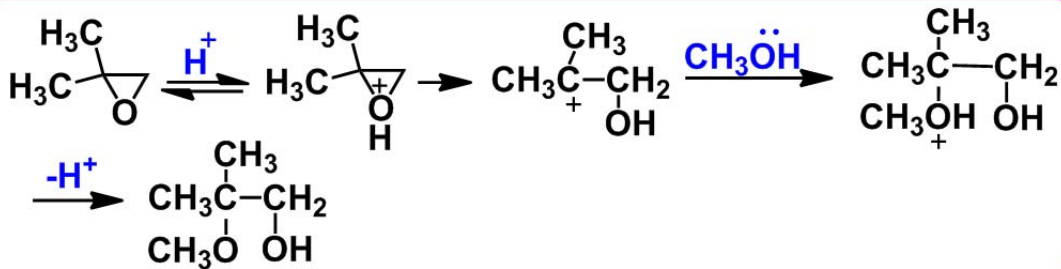
亲核试剂CH₃O⁻从C-O键背面进攻位阻小的碳原子



2、单分子亲核取代反应 (S_N1 反应)



酸催化反应机理 (S_N1)



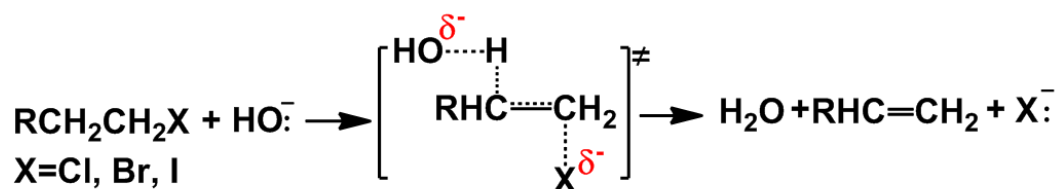
3、 S_N2 和 S_N1 反应的判断

- (1) 动力学方程
- (2) 产物构型，有无Walden转化，有无外消旋化
- (3) 有无重排产物
- (4) 外加更强亲核

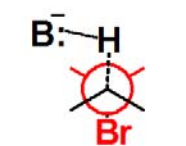
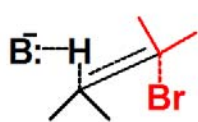
试剂对反应速率的影响： S_N1 反应速率不变， S_N2 反应速率增大

7、E1 和 E2 反应

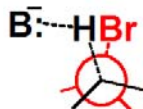
1、双分子消除反应（E2）



对于E2反应，反式消除是比较普遍的，但必须注意，顺式消除也并不是不存在。

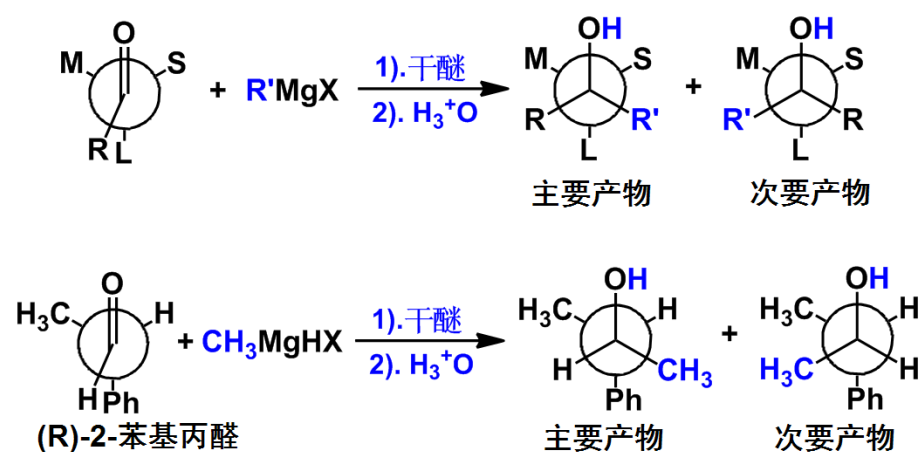


邻位反式共平面
能量低



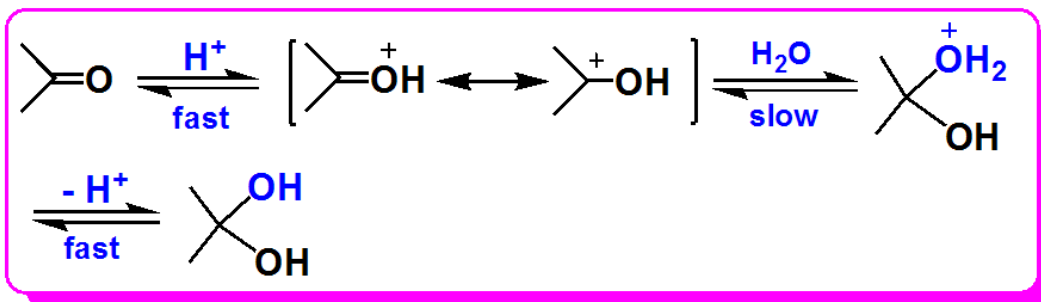
邻位顺式共平面
能量高

Cram规则

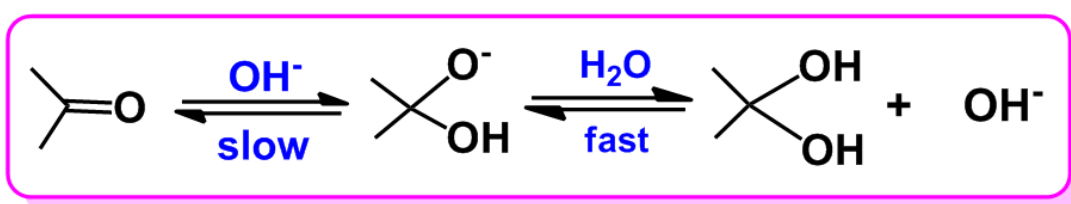


醛、酮的水合可被酸、碱催化

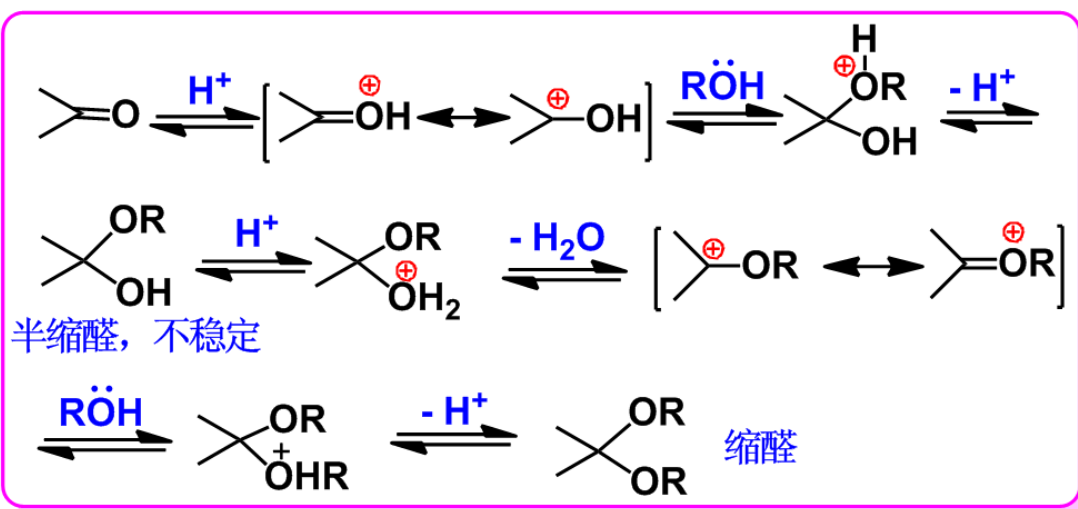
酸催化反应机理：



碱催化反应机理：

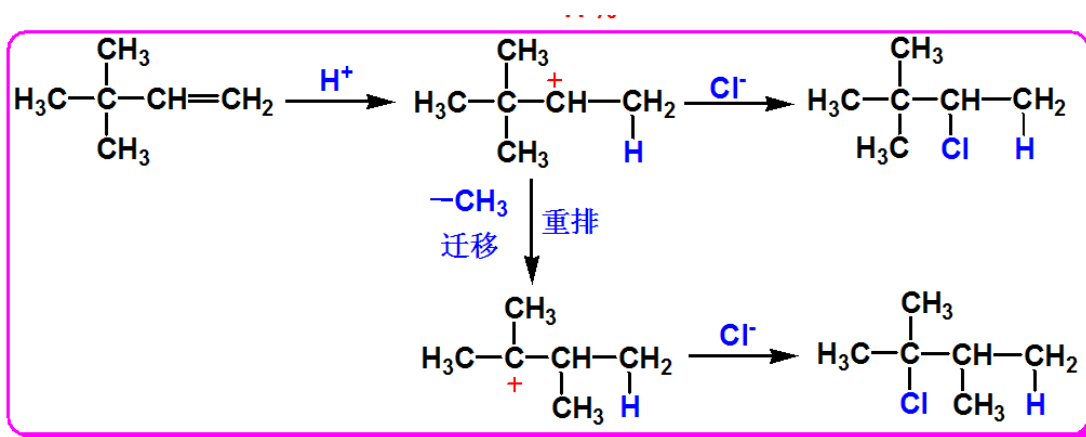
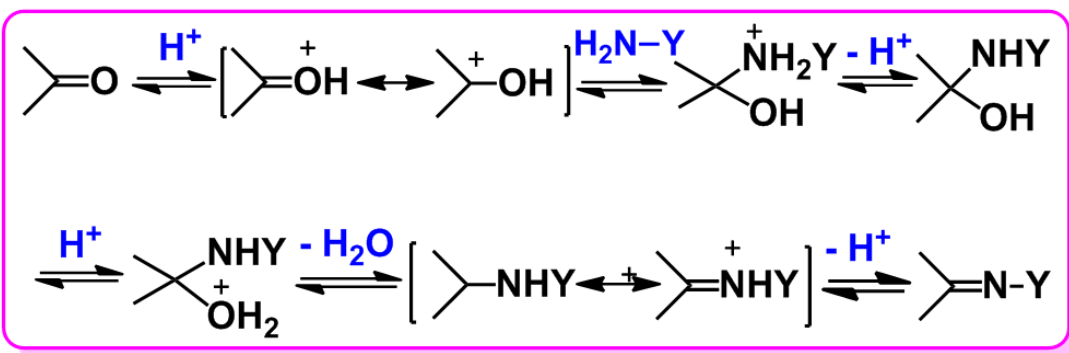


形成缩醛的反应机理：



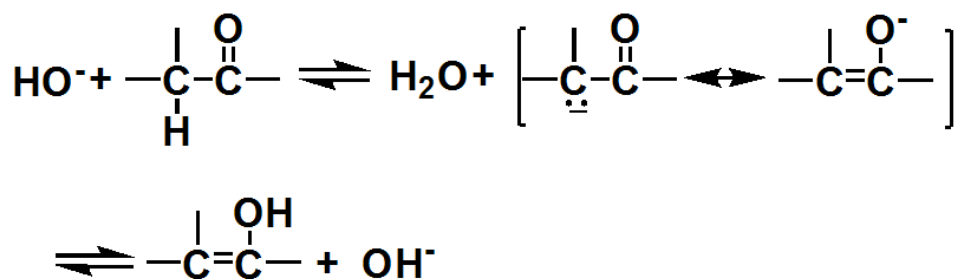
与氨的衍生物反应

缩合反应可被酸催化，反应机理如下：

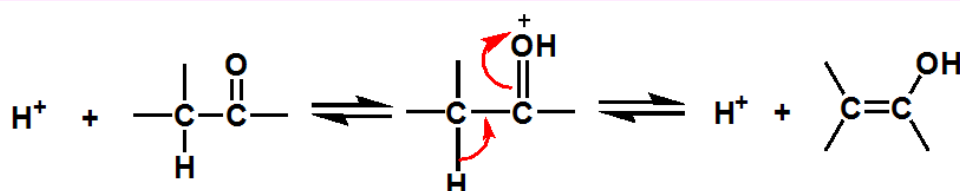


H⁺和OH⁻可催化酮式和烯醇式之间的转化

OH⁻催化反应机理:

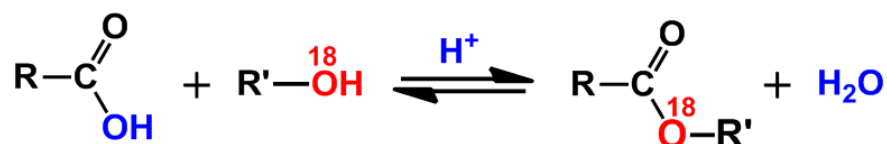


H⁺催化反应机理为

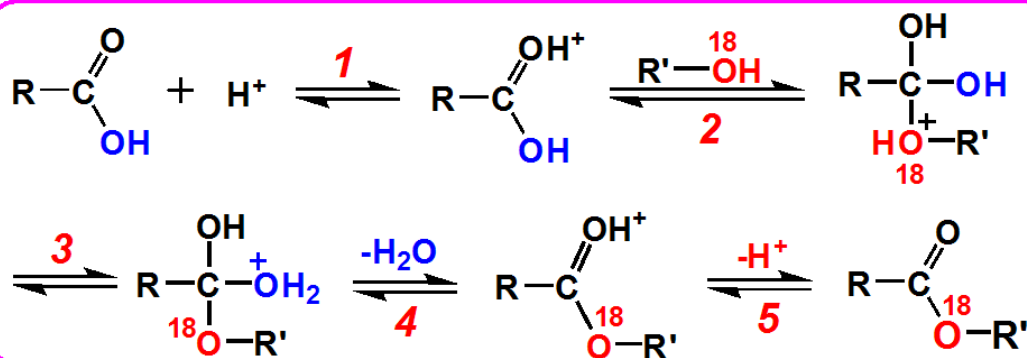


9、羧酸及其衍生物亲核取代反应

1、当羧酸与1°或2°ROH反应时，酸脱羟基醇脱氢

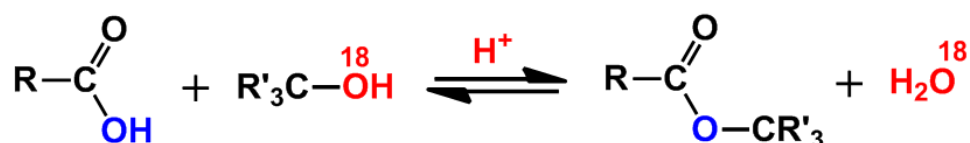


具体机理如下:

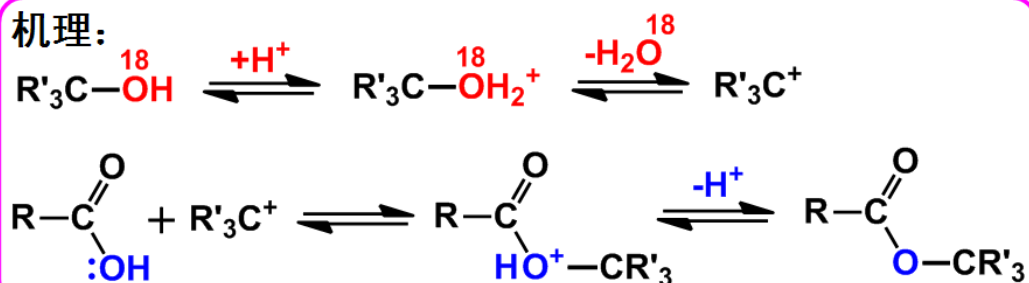


步骤**2**是酯化反应控制步骤；步骤**4**是水解反应控制步骤。

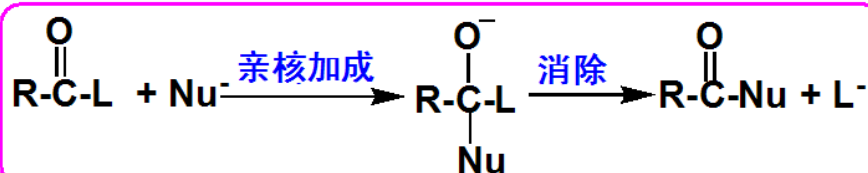
2、当羧酸与3°ROH反应时，酸脱氢醇脱羟基



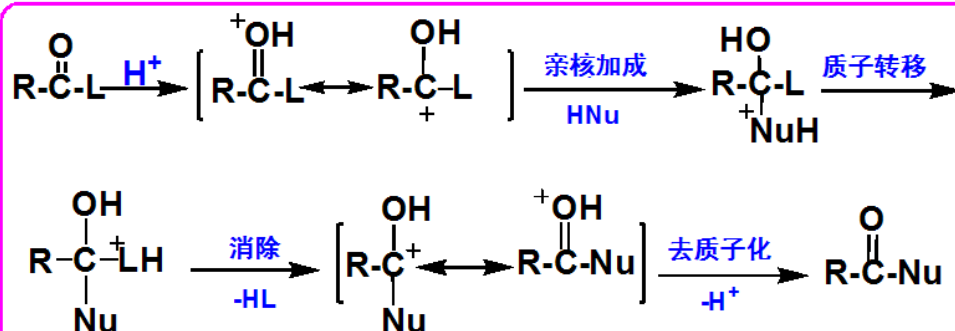
机理:



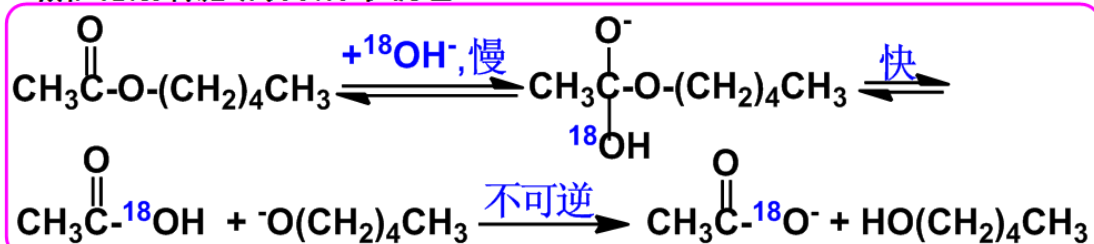
◆ 中性或碱性溶液中反应机理



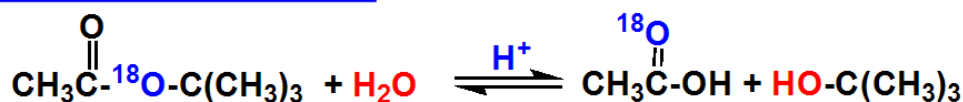
◆ 酸性溶液中反应机理



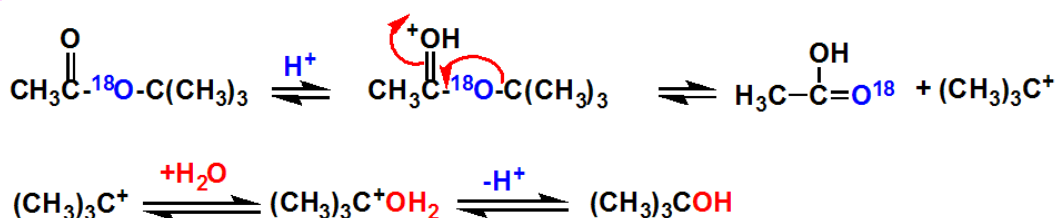
碱催化酰氧键断裂双分子机理：



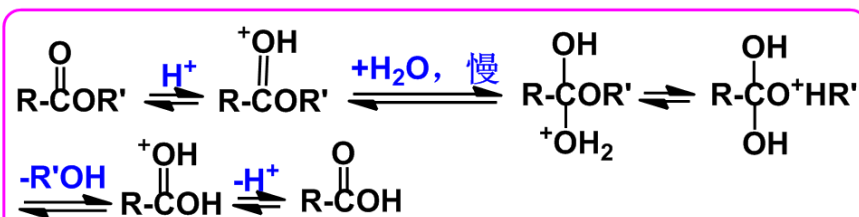
2)、酸性条件下水解



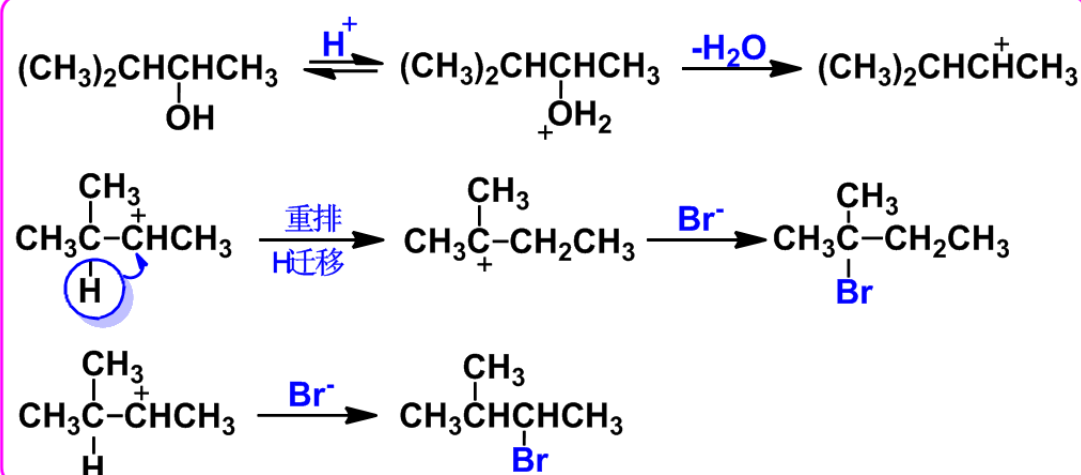
生成3°醇的酯，以烷氧键断裂单分子机理发生水解

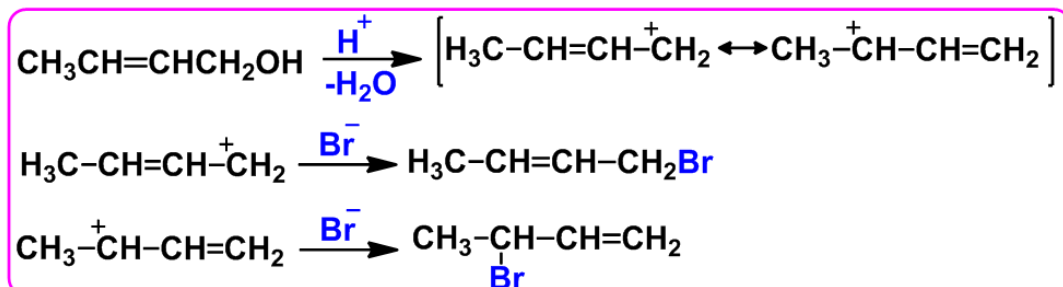
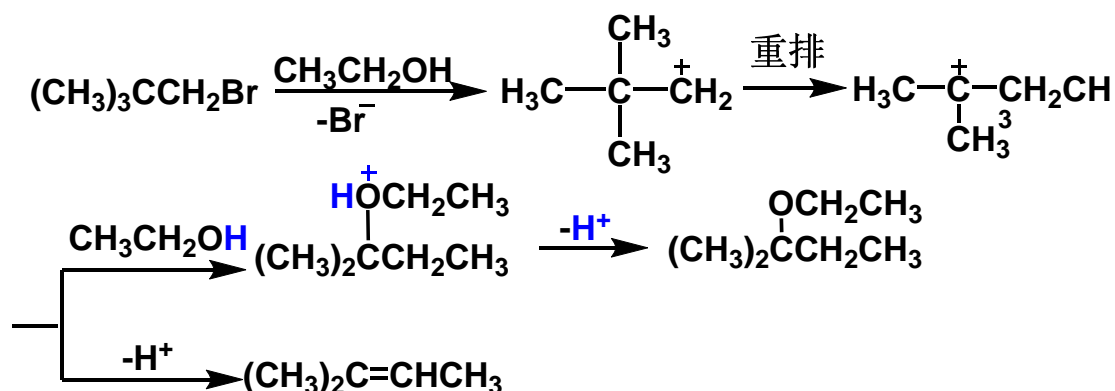
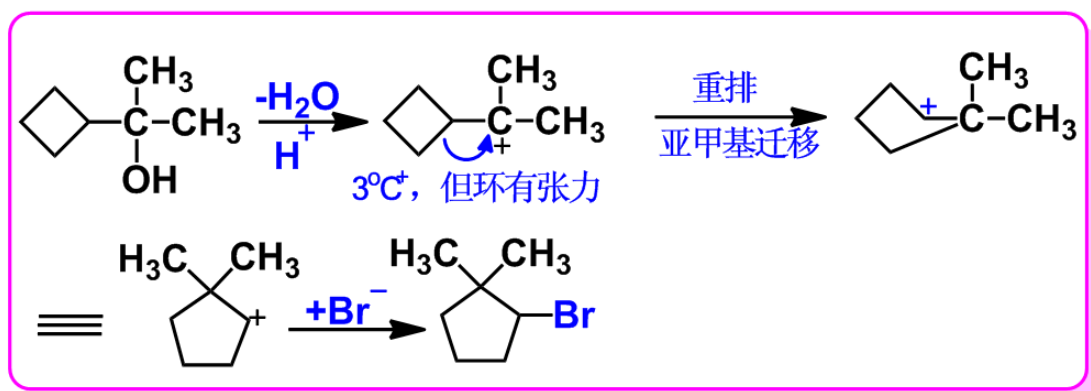


其他酯酸催化一般是酰氧键断裂双分子机理：

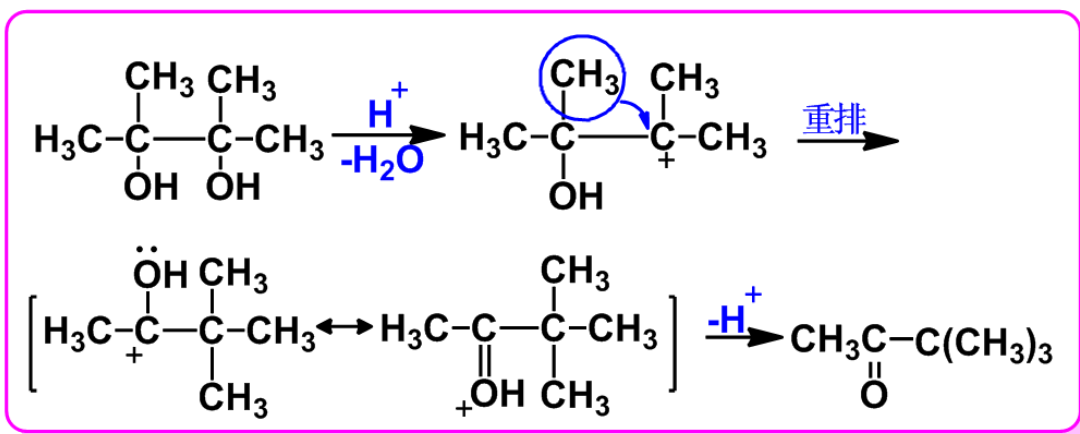


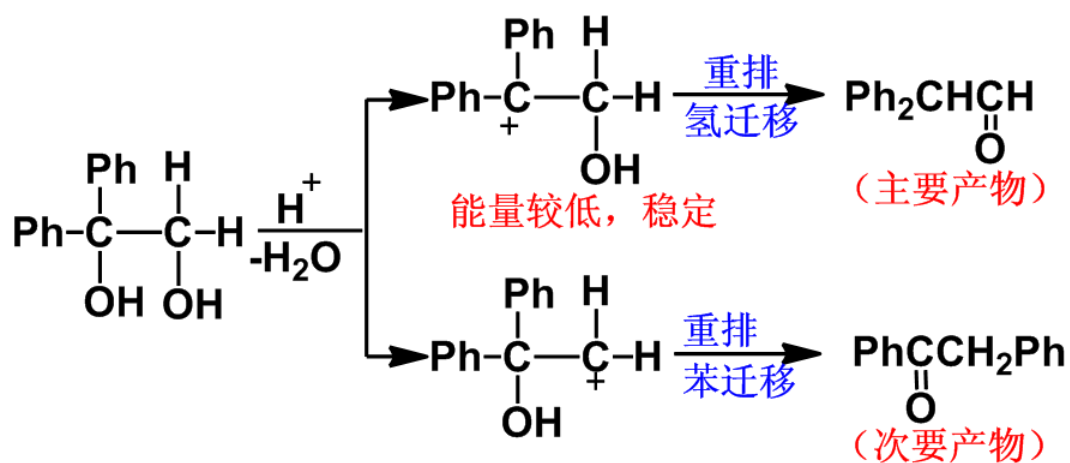
10、碳正离子的重排





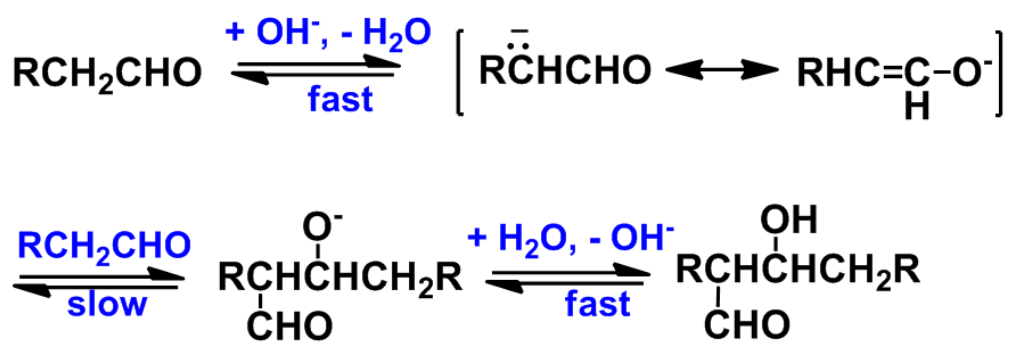
频哪醇重排机理:





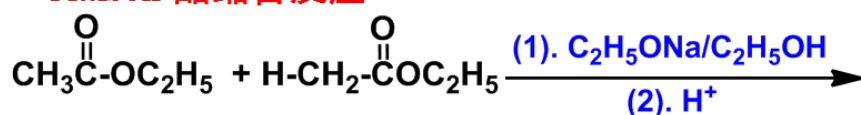
11、羟醛缩合

反应机理:

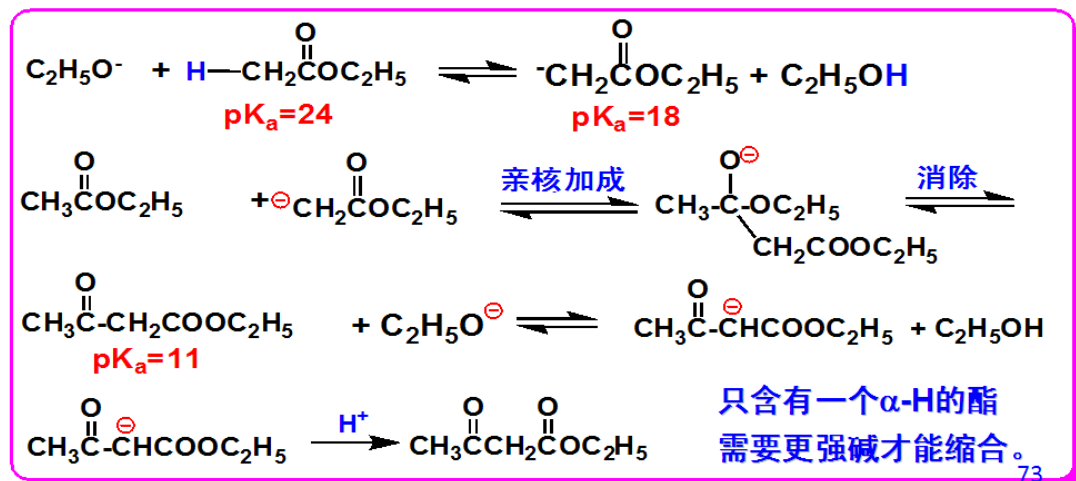
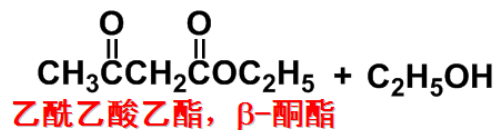


12、酯缩合

Claisen 酯缩合反应



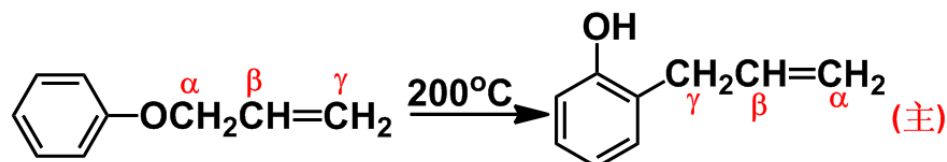
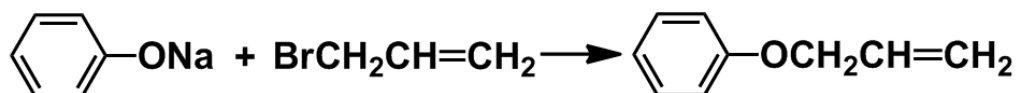
机理:



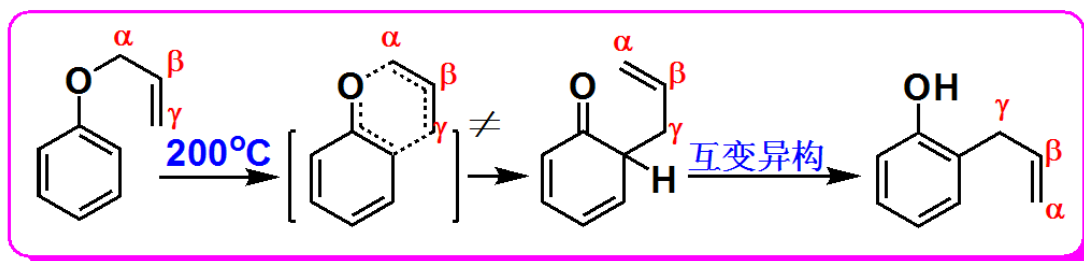
73

13、Claisen 重排反应

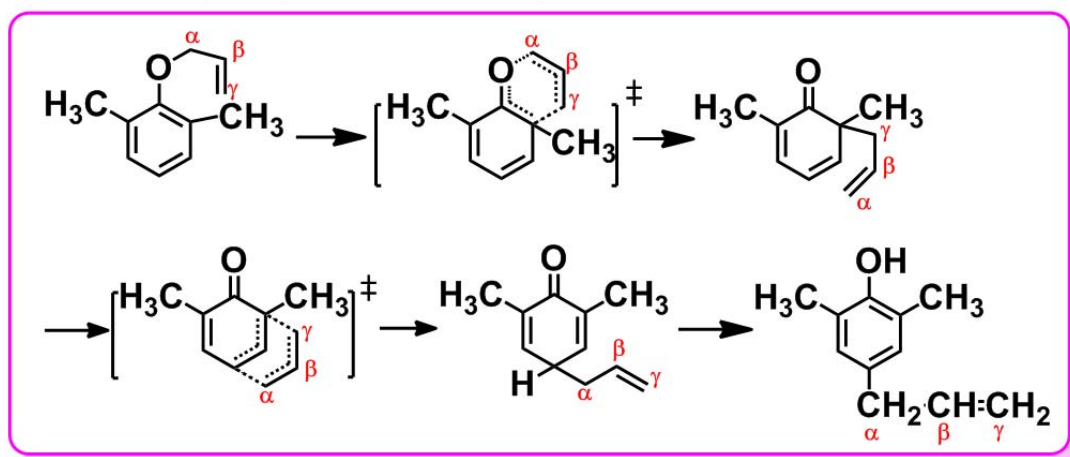
芳基烯丙基醚的Claisen重排反应:



反应机理



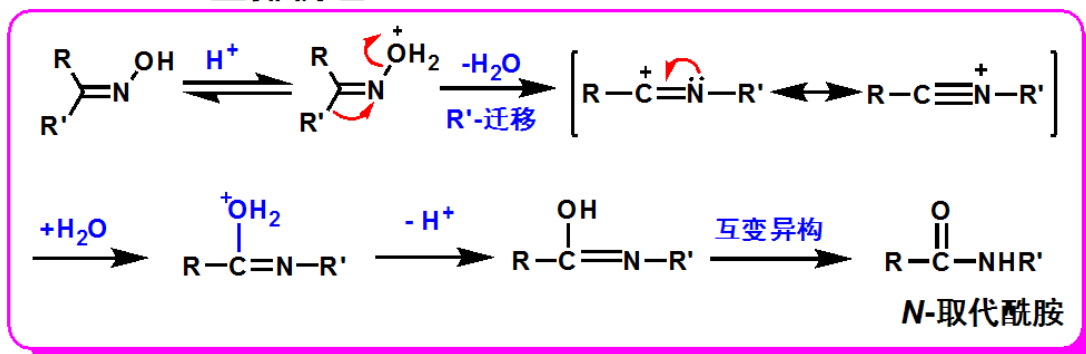
反应机理是先重排到邻位，再重排到对位



若芳基烯丙基醚的两个邻位和一个对位都有取代基时，不发生Claisen重排。

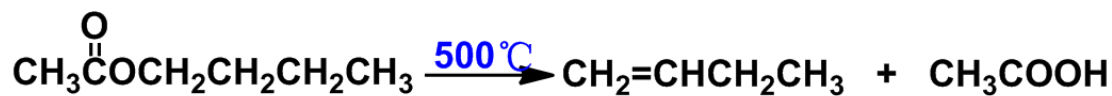
14、Beckmann 重排

Beckmann重排机理：

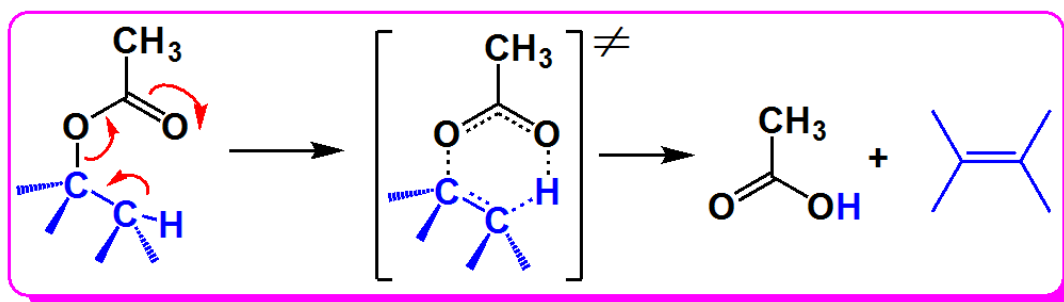


16、酯消除

酯的高温消除反应



反应历程:

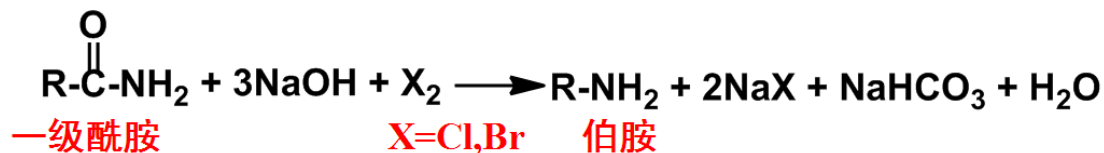


重叠式构象

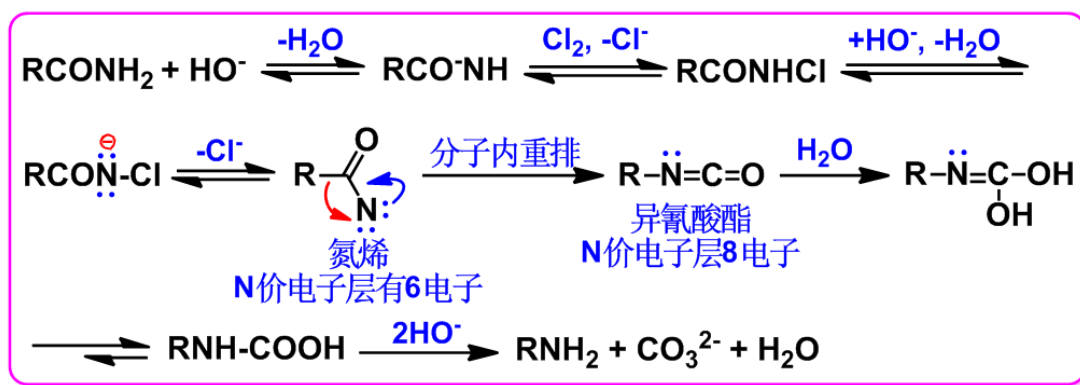
协同反应 顺式消除

17、Hofmann 降级

霍夫曼（Hofmann）酰胺降级反应



反应历程:



不生成交叉产物，迁移时烃基构型保持不变。