

(五) 重要有机反应的反应机理



反应机理是对一个反应过程的详细描述，在表述反应机理时，必须指出电子的流向，并规定用箭头表示一对电子的转移，用鱼钩箭头表示单电子的转移。

反应机理是根据很多实验事实总结后提出的，它有一定的适用范围，能解释很多实验事实，并能预测反应的发生。如果发现新的实验事实无法用原有的反应机理来解释，就要提出新的反应机理。反应机理已成为有机结构理论的一部分。



目 录

- 一、 取代反应
- 二、 加成反应
- 三、 消除反应
- 四、 氧化还原反应
- 五、 缩合反应
- 六、 重排反应



一、取代反应

- 1 自由基取代反应
- 2 饱和碳原子上的亲核取代反应
- 3 酯化反应
- 4 酯的水解反应
- 5 芳香亲电取代反应
- 6 1,2-环氧化合物的开环反应
- 7 赫尔-乌尔哈-泽林斯基反应
- 8 芳香亲核取代反应
- 9 芳香自由基取代反应



1 自由基取代反应

有机化合物分子中的某个原子或基团被其它原子或基团所置换的反应称为取代反应。若取代反应是按共价键均裂的方式进行的，即是由于分子经过均裂产生自由基而引发的，则称其为自由基型取代反应。



自由基反应包括链引发、链转移、链终止三个阶段。链引发阶段是产生自由基的阶段。由于键的均裂需要能量，所以链引发阶段需要加热或光照。链转移阶段是由一个自由基转变成另一个自由基的阶段，犹如接力赛一样，自由基不断地传递下去，像一环接一环的链，所以称之为链反应。链终止阶段是消失自由基的阶段。自由基两两结合成键。所有的自由基都消失了，自由基反应也就终止了。

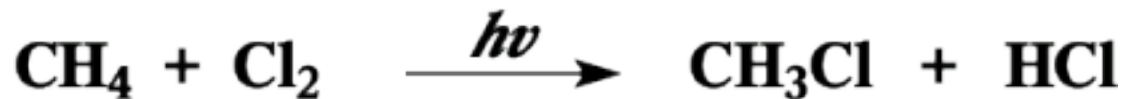


实例：甲烷的氯化

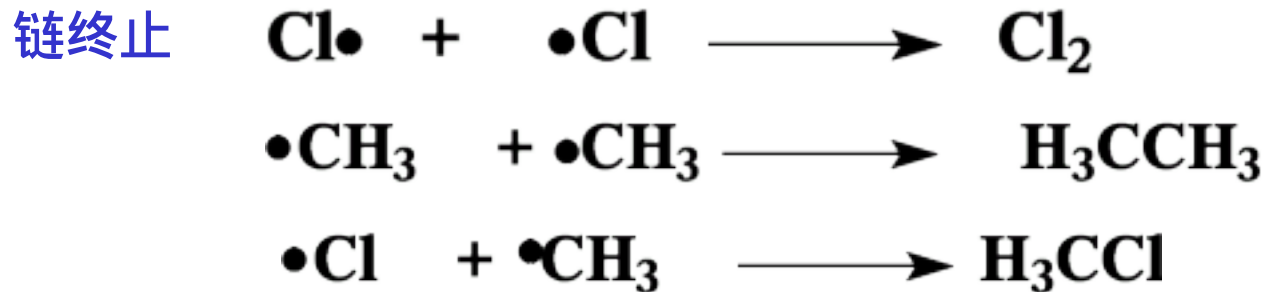
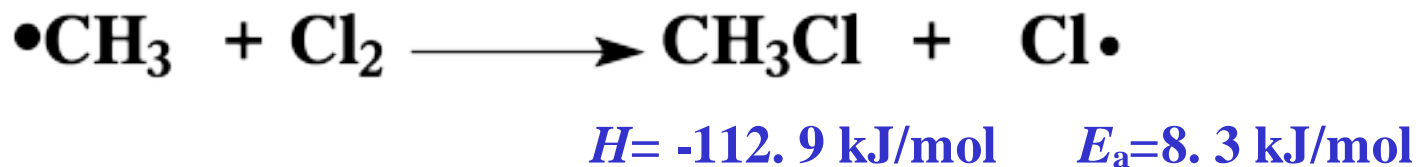
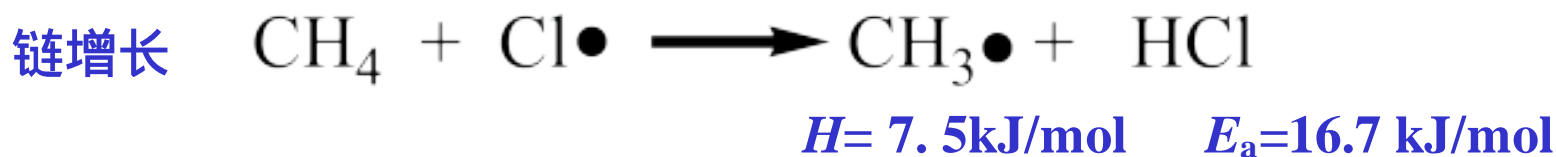
卤化反应

分子中的原子或基团被卤原子取代的反应称为卤化反应 若卤原子为氯原子，则该卤化反应称为氯化反应





反应机理

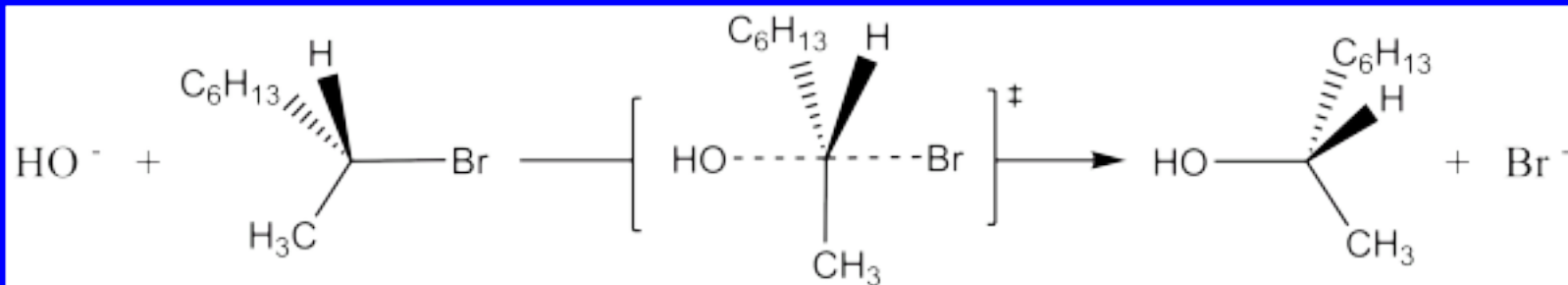


2 饱和碳原子上的亲核取代反应

化合物分子中的原子或原子团被亲核试剂取代的反应称为亲核取代反应。用 S_N 表示。在反应中，受试剂进攻的对象称为底物；亲核的进攻试剂称为亲核试剂；在反应中离去的基团称为离去基团；与离去基团相连的碳原子称为中心碳原子；生成物称为产物。在上述反应中，若受进攻的对象是饱和碳原子，则称此类反应为饱和碳原子上的亲核取代反应。



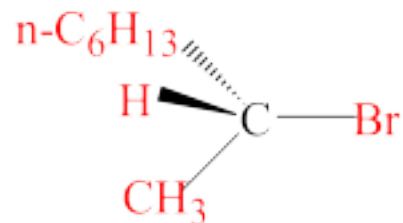
实例：卤代烃双分子亲核取代反应的反应机理（ S_N2 ）



有两种分子参与了决定反应速度关键步骤的亲核取代反应称为 S_N2 反应

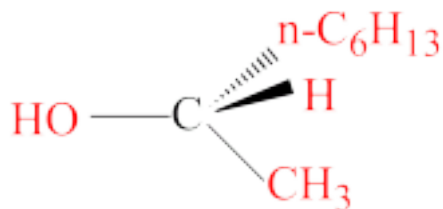


构型保持和构型翻转



(*R*) -2-溴辛烷

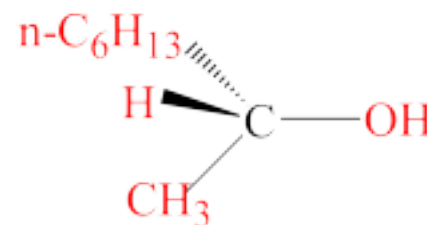
$[\alpha]_D = -34.6^\circ$



(*S*) -2-辛醇

$[\alpha]_D = +9.9^\circ$

构型翻转



(*R*) -2-辛醇

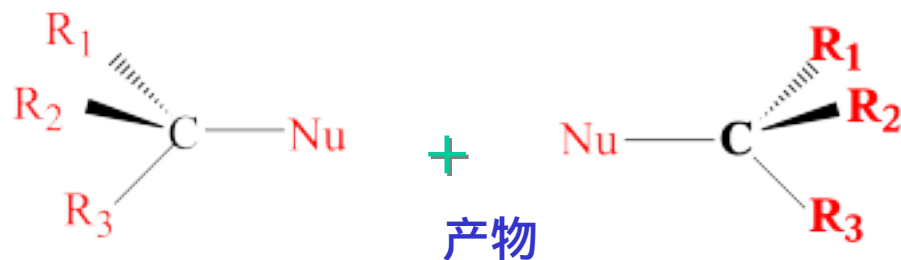
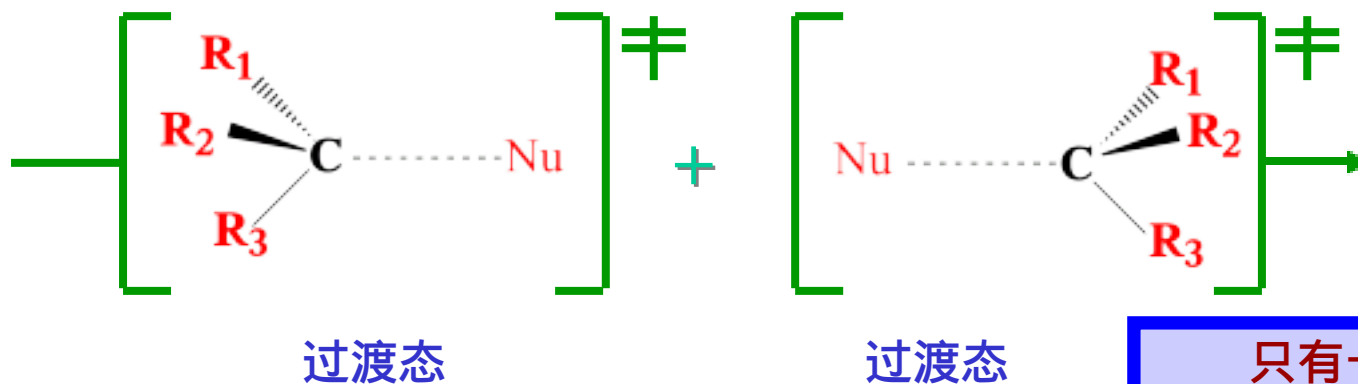
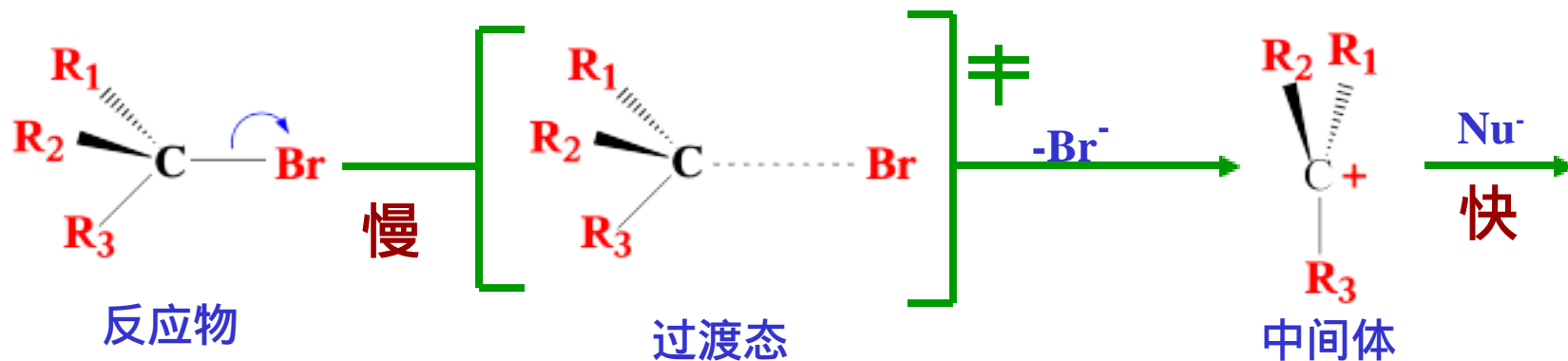
$[\alpha]_D = -9.9^\circ$

构型保持

如果一个反应涉及到一个不对称碳原子上的一根键的变化，则将新键在旧键断裂方向形成的情况称为构型保持，而将新键在旧键断裂的相反方向形成的情况称为构型翻转。这种构型的翻转也称为Walden转换。在 S_N2 反应中，得到构型翻转的产物。

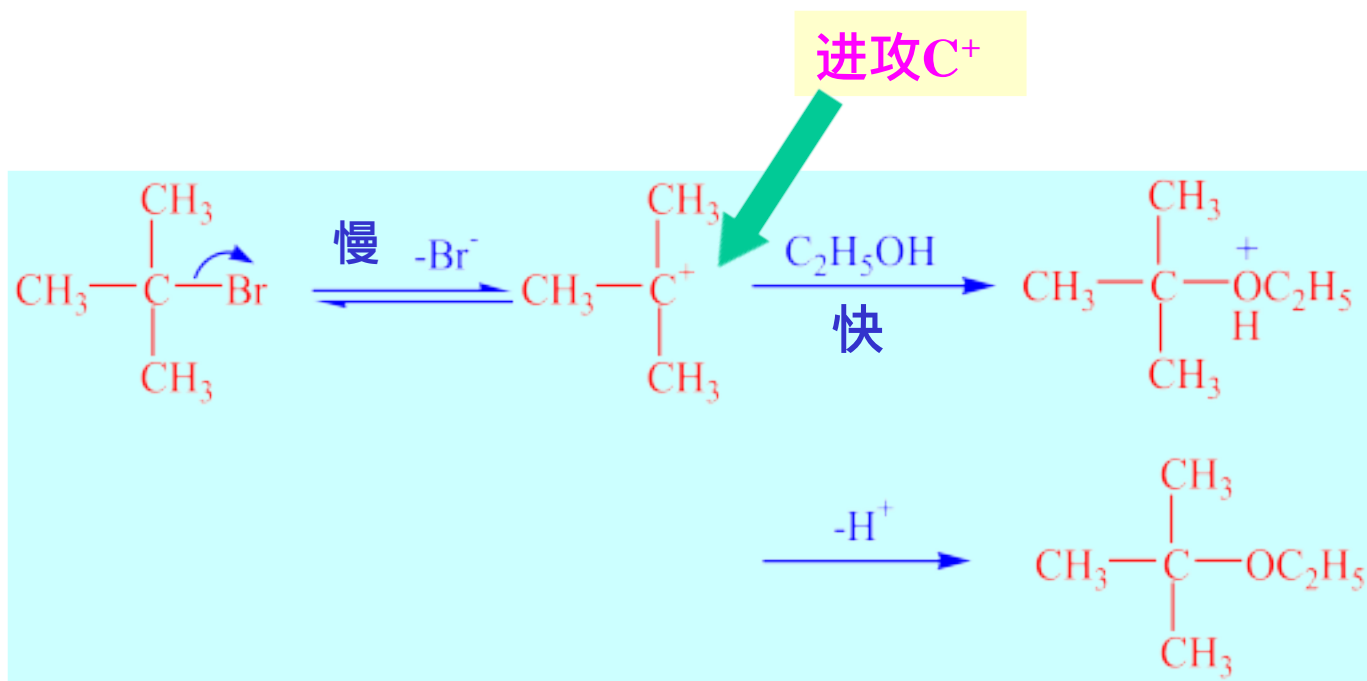


实例：卤代烃单分子亲核取代反应的反应机理（S_N1）



只有一种分子参与了决定反应速率关键步骤的亲核取代反应称为S_N1反应。在S_N1反应中，得到构型翻转和构型保持两种产物。

实例：卤代烃溶剂解反应的反应机理（S_N1）



3 酯化反应

定义：羧酸与醇在酸的催化作用下失去一分子水而生成酯的反应称为酯化反应

常用的催化剂有盐酸、硫酸、苯磺酸等





投料	1	:	1	产率	67%
	1	:	10		97%

酯化反应是一个可逆的反应，为了使正反应有利，通常采用的手段是：

使原料之一过量；

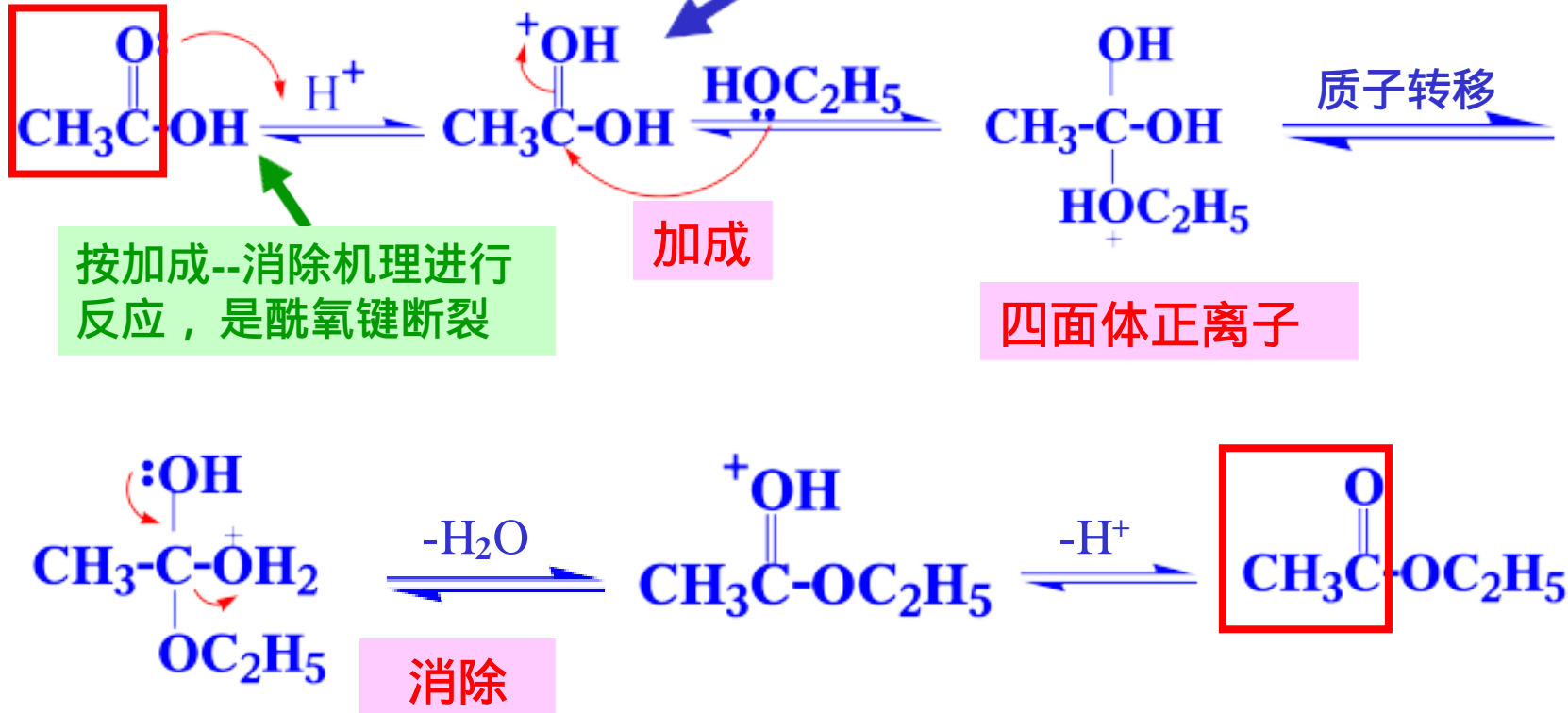
不断移走产物（例如除水；乙酸乙酯、乙酸、水可形成三元恒沸物 bp 70.4 ）。



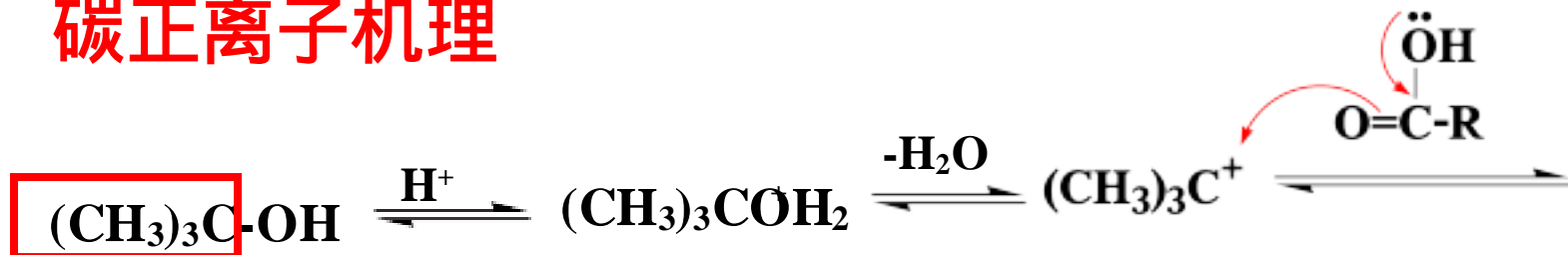
酯化反应的机理

*1 加成 - 消除机理

双分子反应一步活化能较高



*2 碳正离子机理



属于S_N1机理



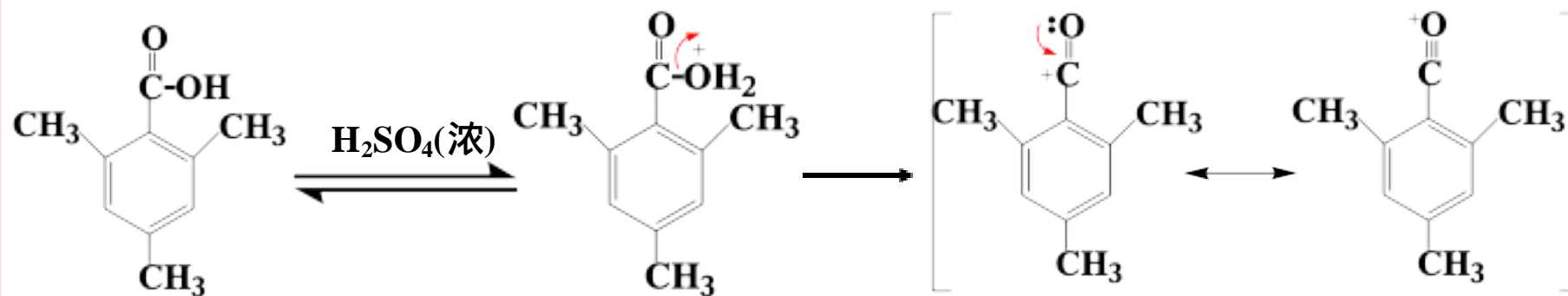
按S_N1机理进行反应，是烷氧键断裂

- * 3°ROH按此反应机理进行酯化。
- * 由于R₃C⁺易与碱性较强的水结合，不易与羧酸结合，故逆向反应比正向反应易进行。所以3°ROH的酯化反应产率很低。

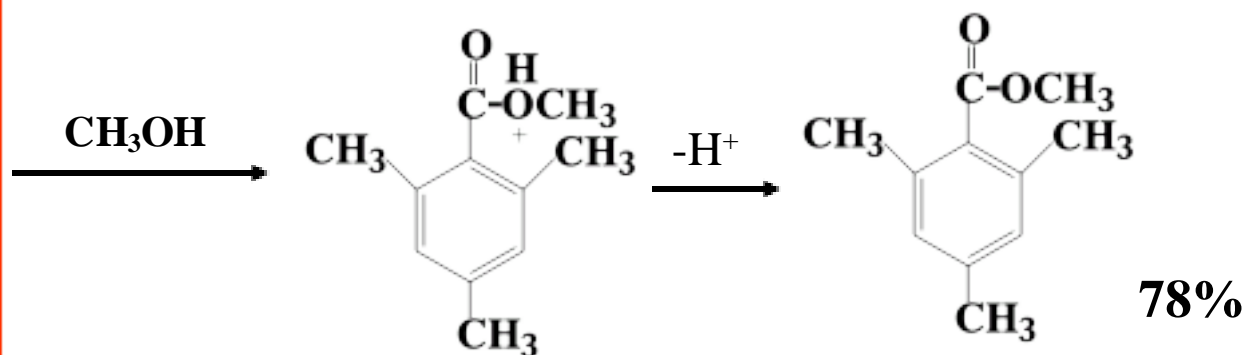
该反应机理也从同位素方法中得到了证明



*3 酰基正离子机理



属于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理

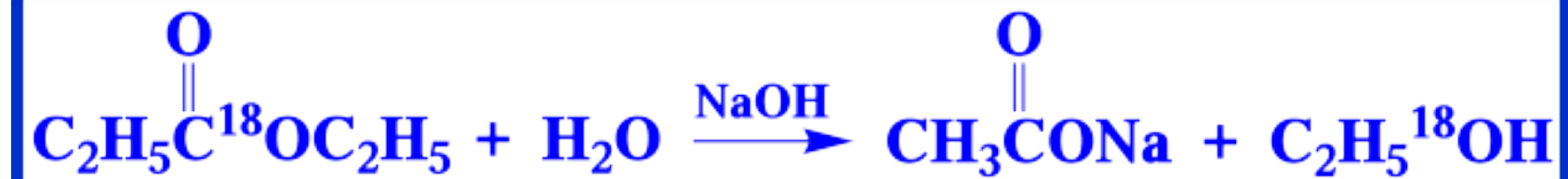


仅有少量空阻大的羧酸按此反应机理进行



4 酯的水解反应

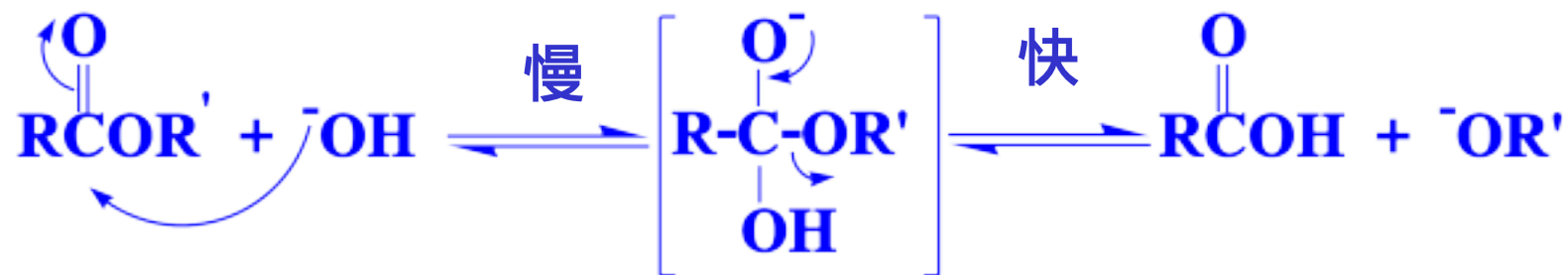
*1. 碱性水解



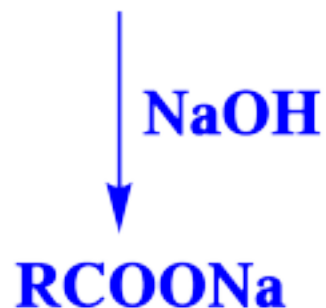
同位素跟踪结果表明：碱性水解时，发生酰氧键断裂



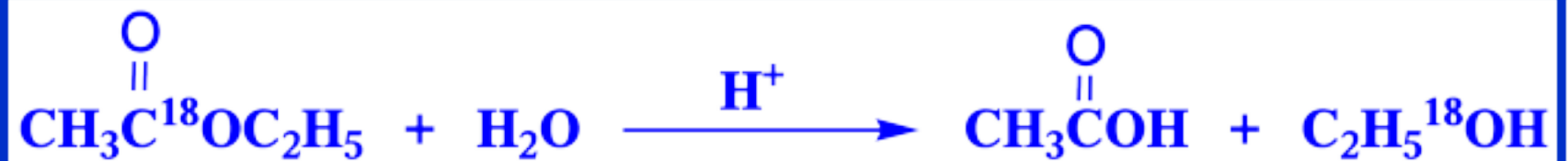
反应机理



四面体中间体负离子



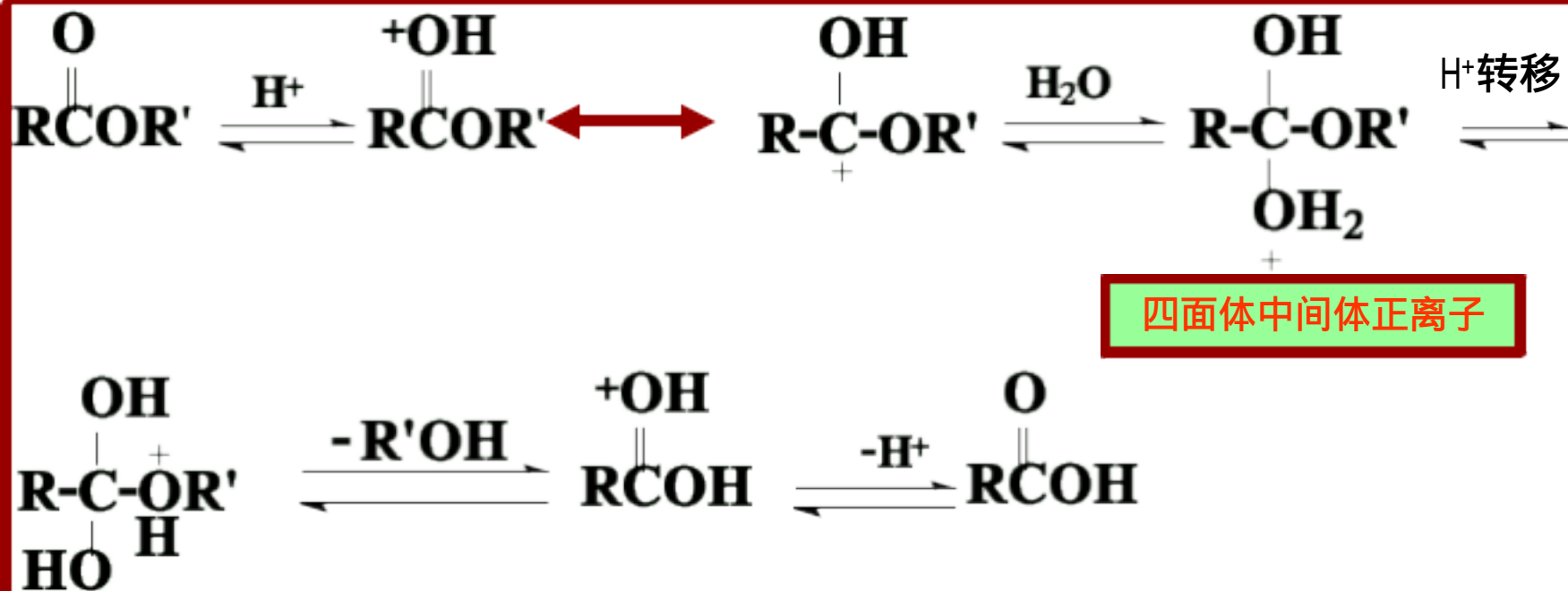
*2. 酸性水解



同位素跟踪结果表明：酸性水解时，也发生酰氧键断裂



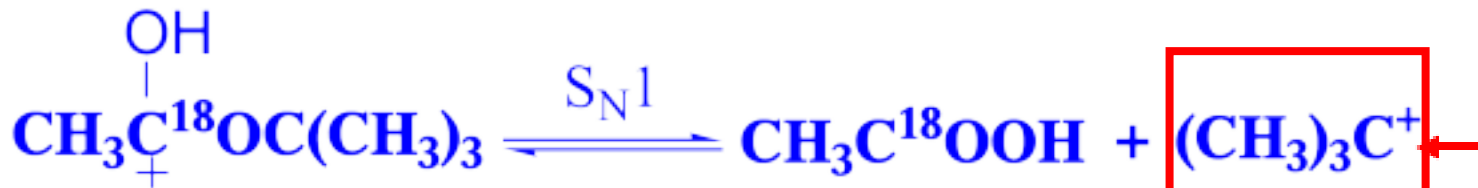
反应机理



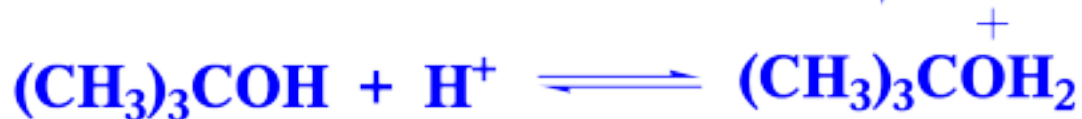
*3 3°醇酯的酸性水解历程



反应机理



关键
中间体



通过同位素跟踪可以证明上述反应机理

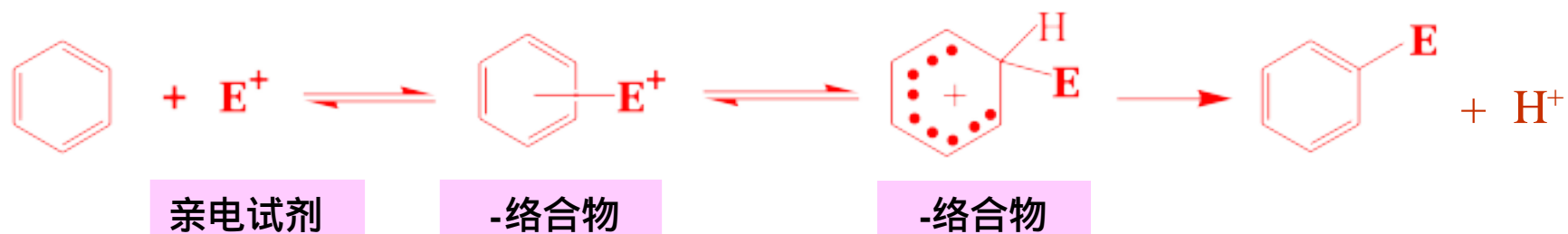


5 芳香亲电取代反应

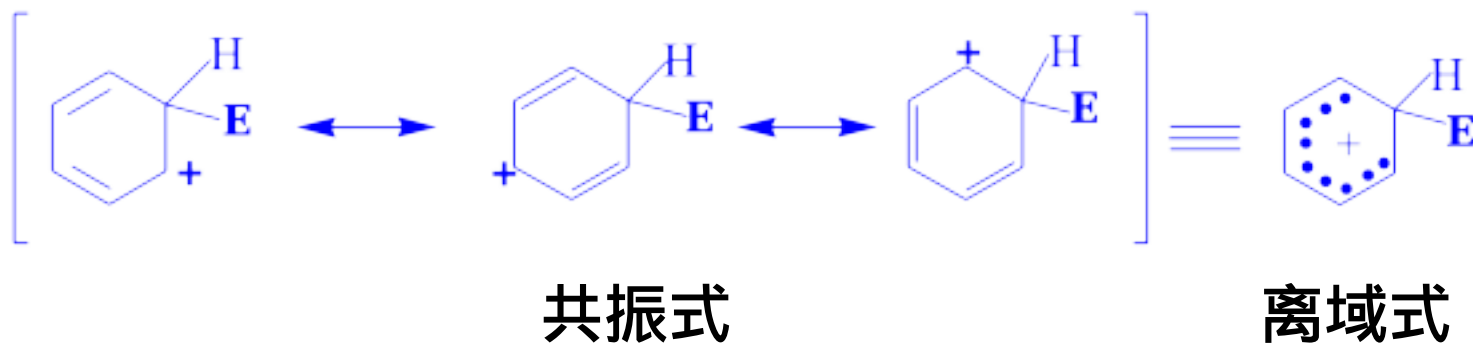
芳环上的氢被亲电试剂取代的反应称为芳香亲电取代反应



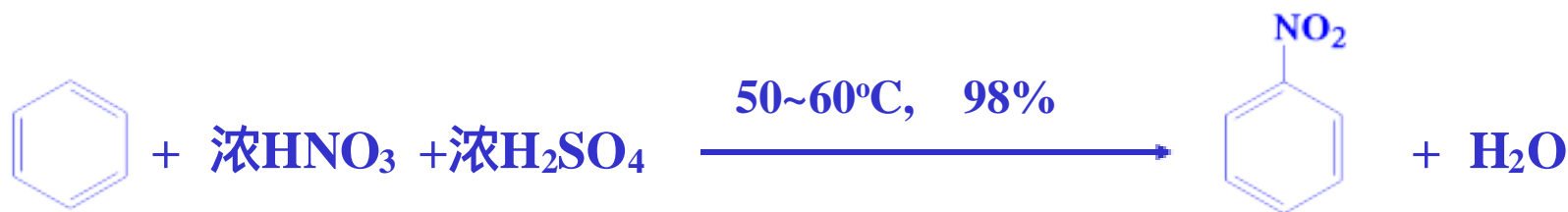
苯环亲电取代反应的一般模式



σ -络合物的表达方式



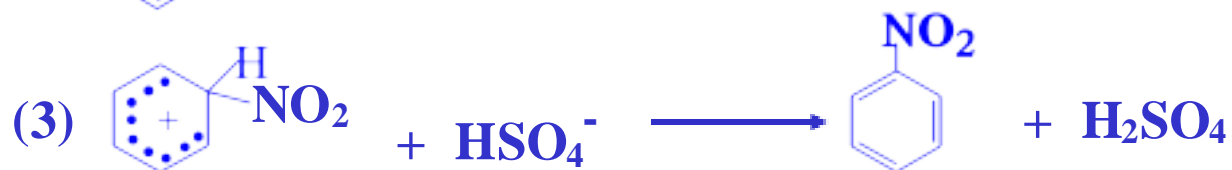
苯的硝化反应



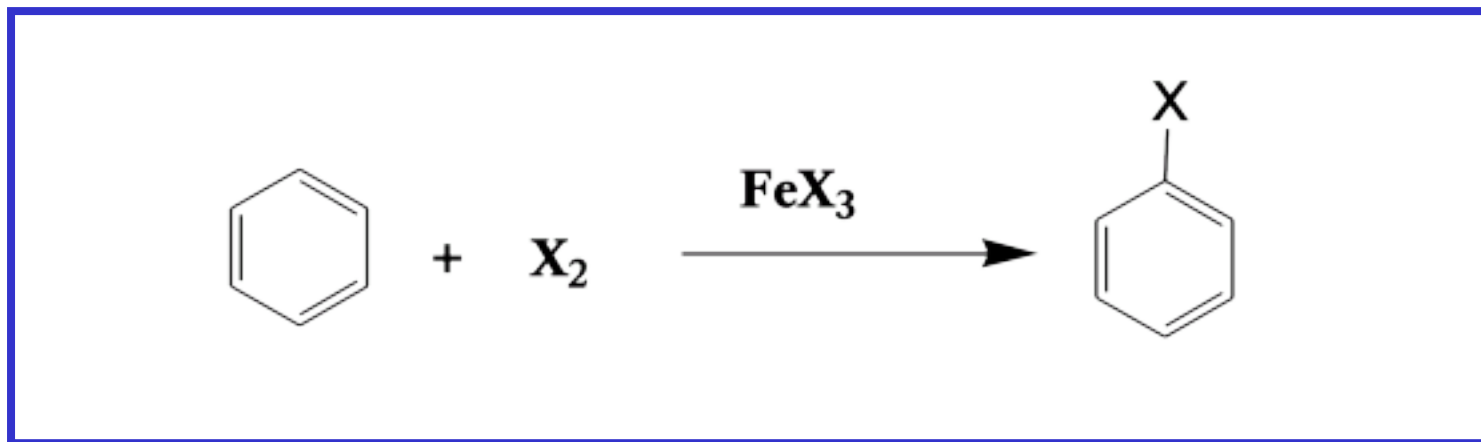
有机化合物碳上的氢被硝基取代的反应称为硝化反应



反应机理



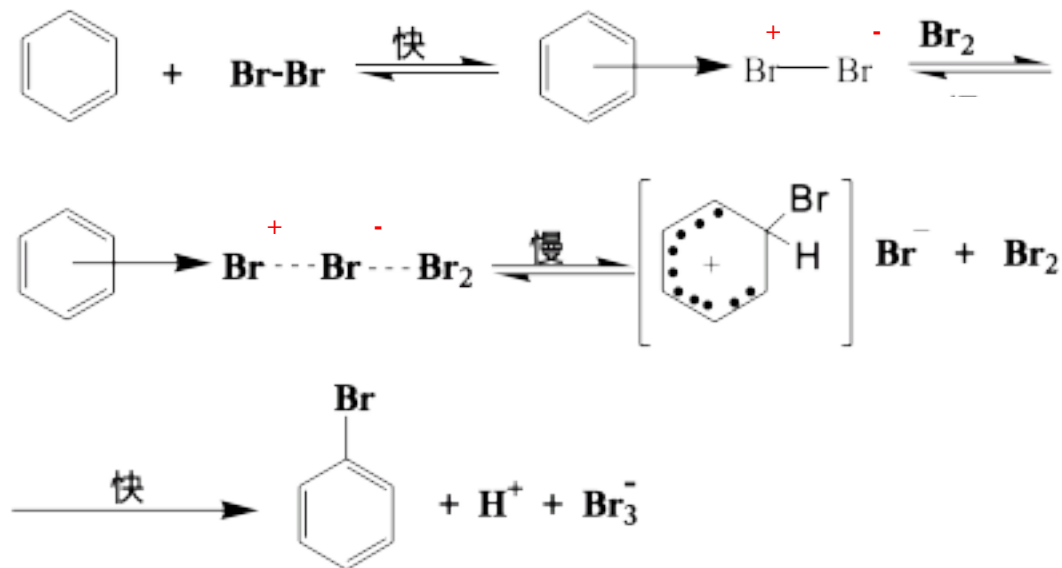
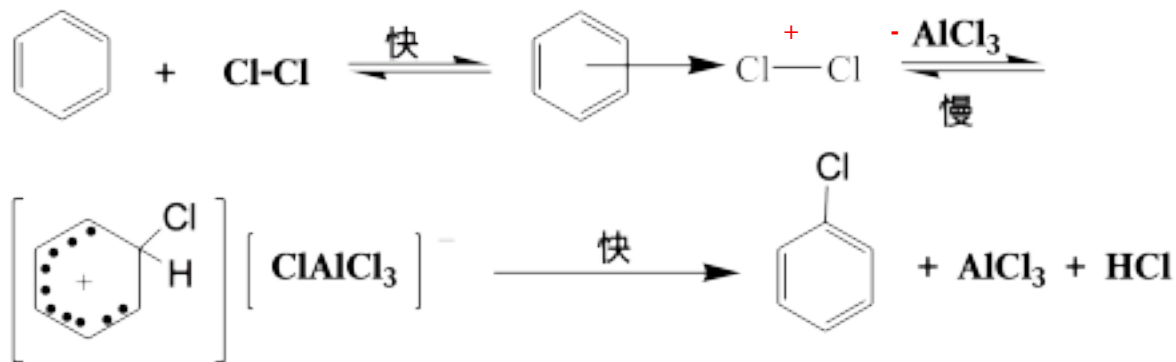
苯的卤化反应



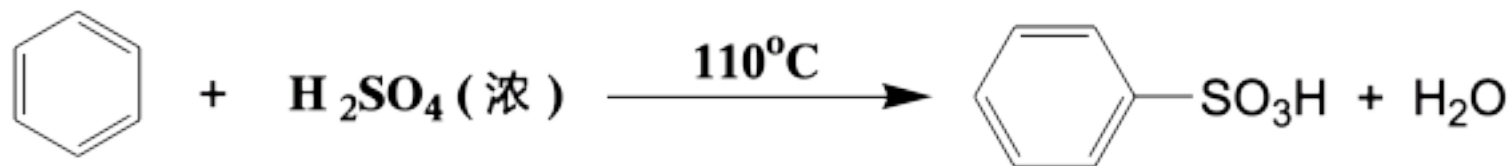
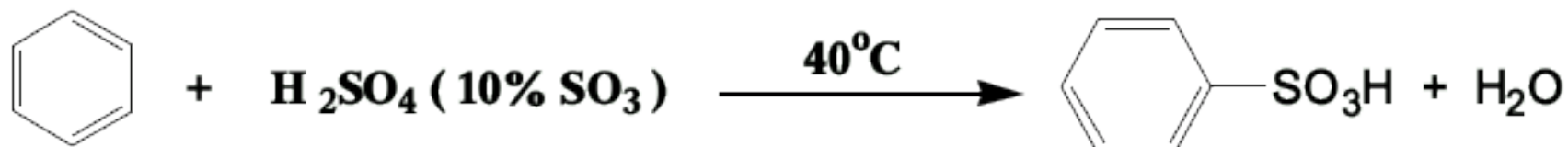
有机化合物碳上的氢被卤素取代的反应称为卤化反应



反应机理



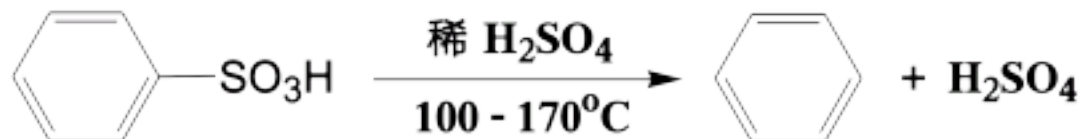
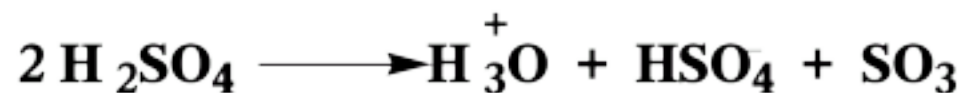
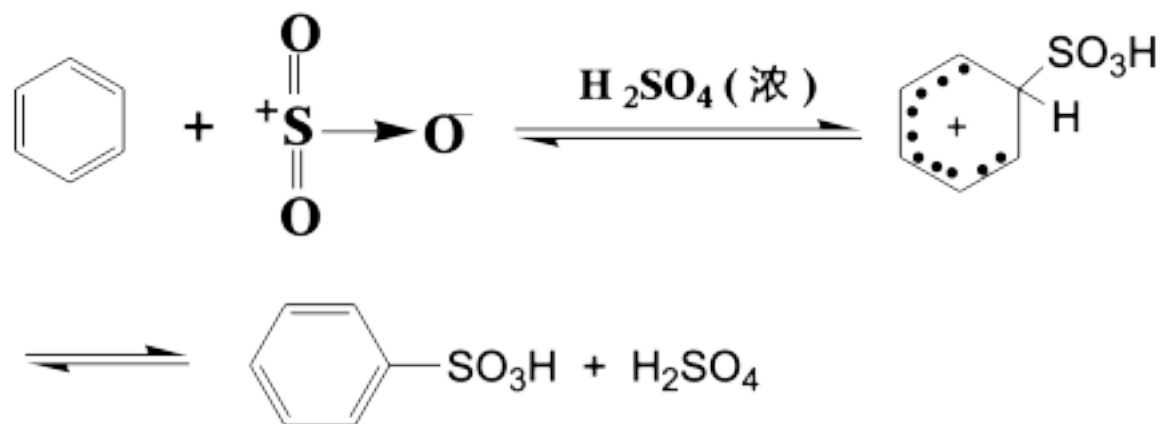
苯的磺化反应



苯环上的氢被（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）取代的反应称为磺化反应



反应机理

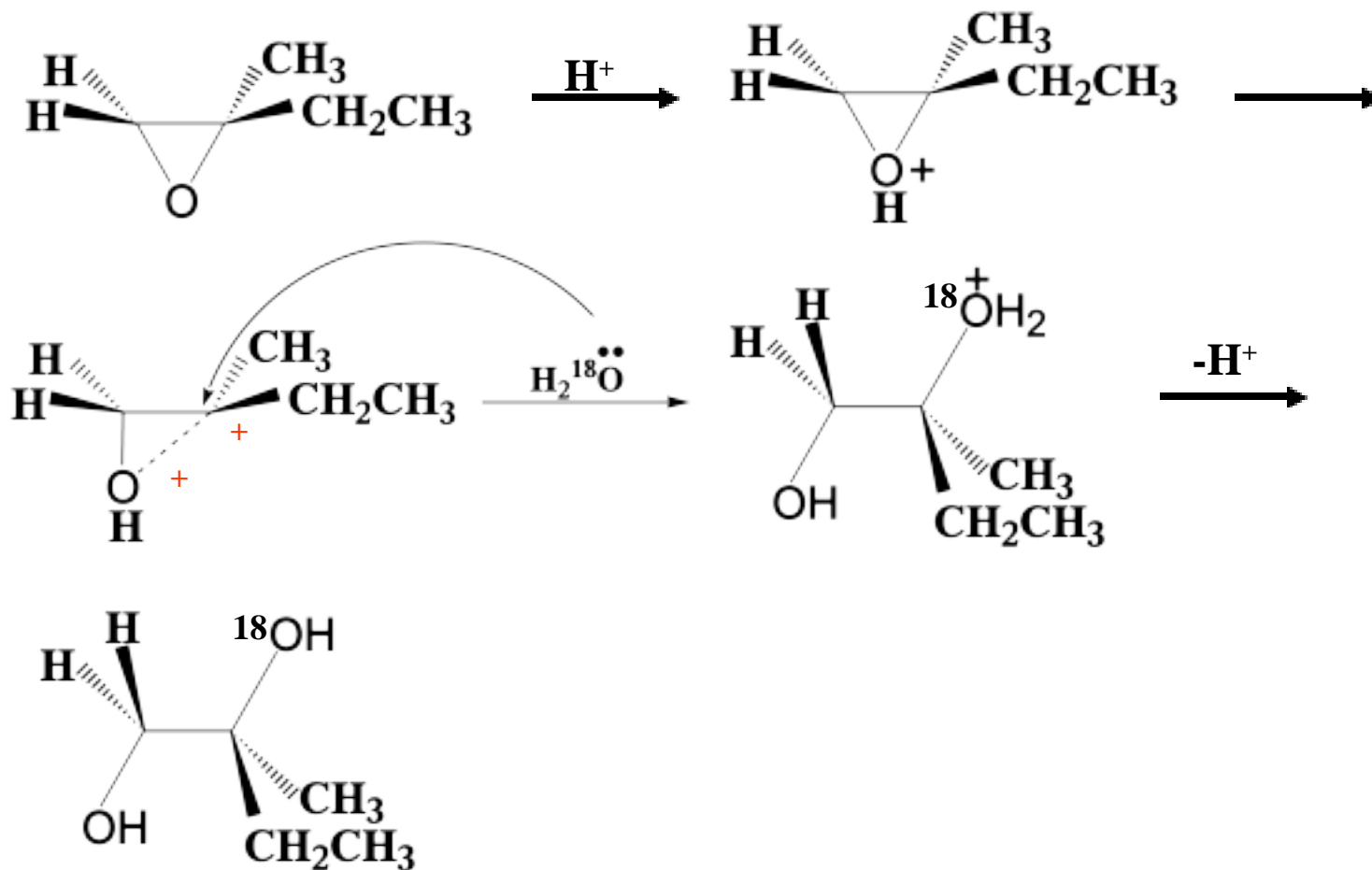


6 1,2-环氧化合物的开环反应

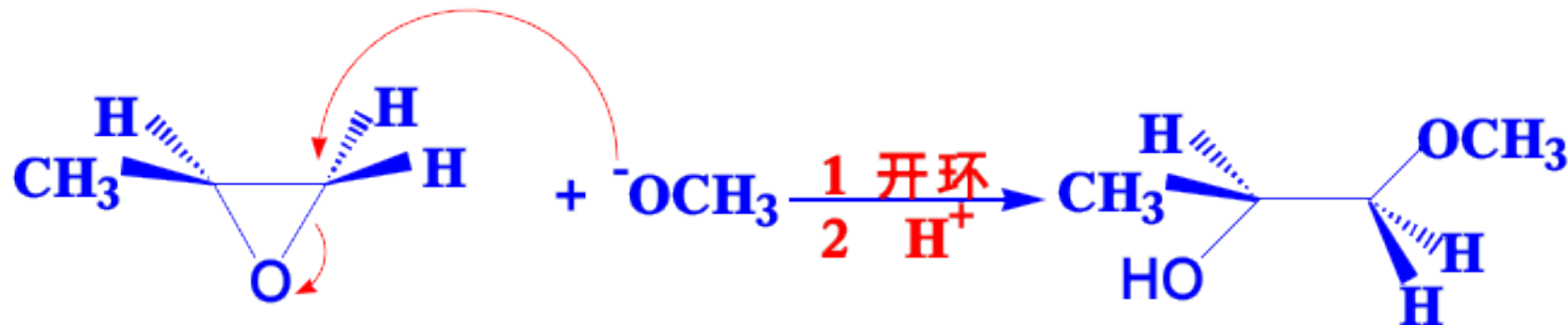
环氧乙烷类化合物的三元环结构使各原子的轨道不能正面充分重叠，而是以弯曲键相互连结，由于这种关系，分子中存在一种张力，极易与多种试剂反应，把环打开。酸催化开环反应时，首先环氧化物的氧原子质子化，然后亲核试剂向C-O键的碳原子的背后进攻取代基较多的环碳原子，发生 S_N2 反应生成开环产物。这是一个 S_N2 反应，但具有 S_N1 的性质，电子效应控制了产物，空间因素不重要。碱性开环时，亲核试剂选择进攻取代基较少的环碳原子，C-O键的断裂与亲核试剂和环碳原子之间键的形成几乎同时进行，并生成产物。这是一个 S_N2 反应，空间效应控制了反应。



1, 2- 环氧化合物在酸性条件下开环反应的反应机理

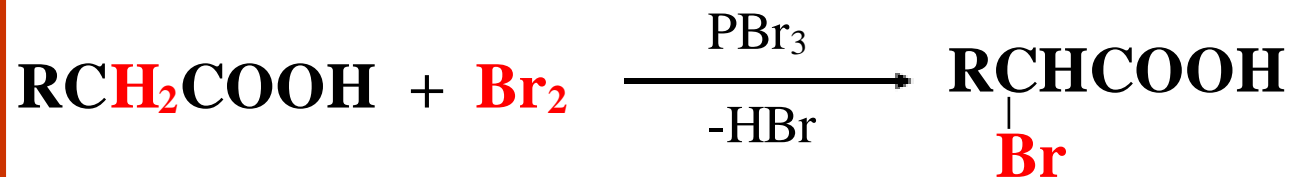


1,2 - 环氧化合物碱性开环反应的反应机理

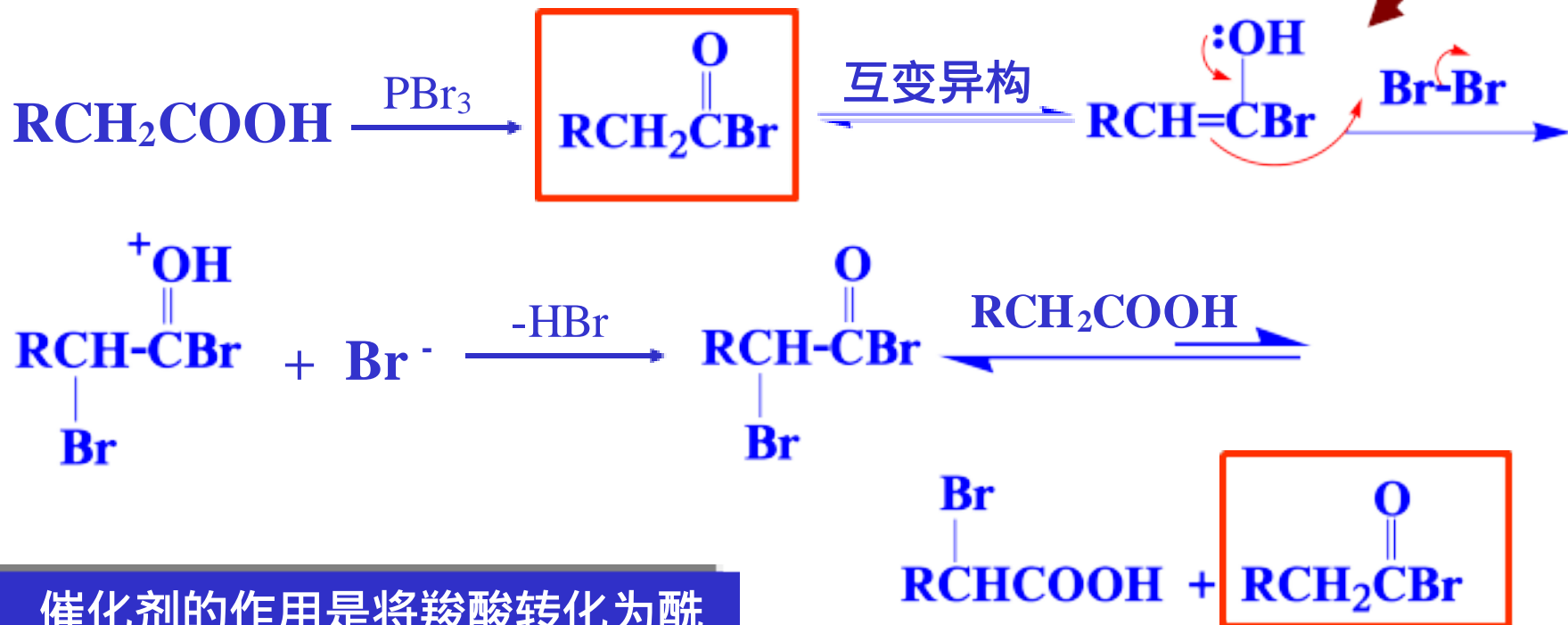


7 赫尔-乌尔哈-泽林斯基反应

在三氯化磷或三溴化磷等催化剂的作用下，卤素取代羧酸 α -H 的反应称为 赫尔-乌尔哈-泽林斯基反应



2 反应机理



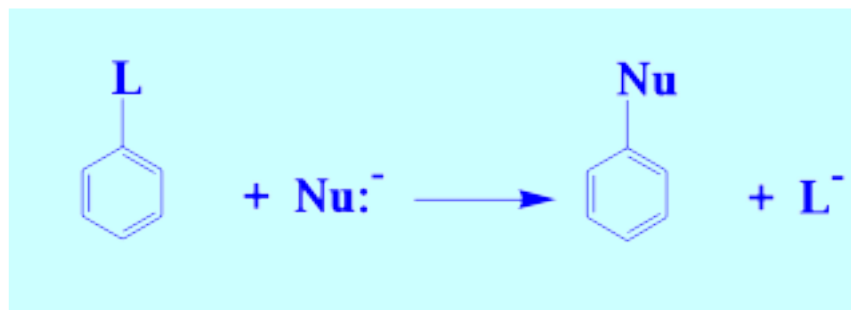
催化剂的作用是将羧酸转化为酰卤，酰卤的 $-\text{H}$ 具有较高的活性而易于转变为烯醇式，从而使卤化反应发生。所以用10%~30%的乙酰氯或乙酸酐同样可以起催化作用。

控制卤素用量可得一元或多元卤代酸。

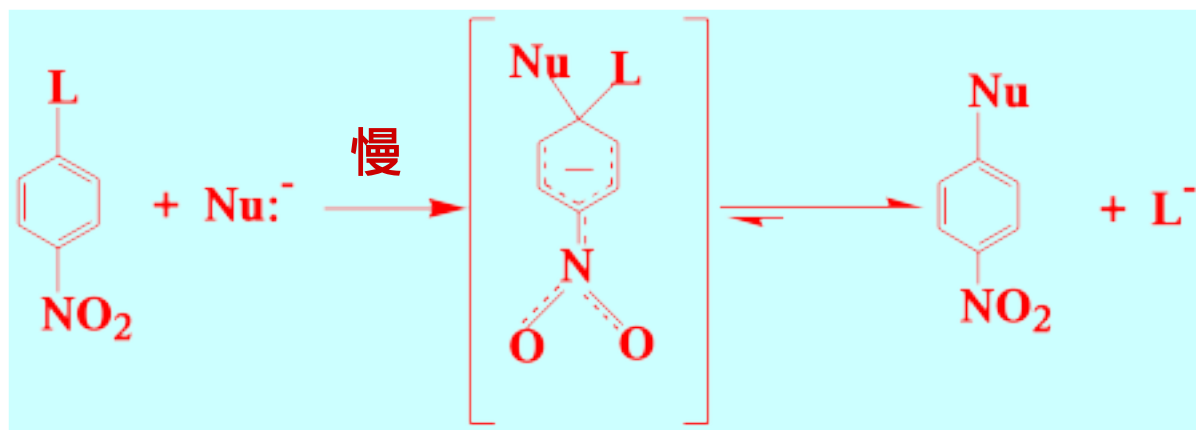
碘代酸由 $-\text{Cl}$ （或 $-\text{Br}$ ）代酸与 KI 反应来制备。

8 芳香亲核取代反应

芳环上的一个基团被一个亲核试剂取代，称为芳环上的亲核取代反应。



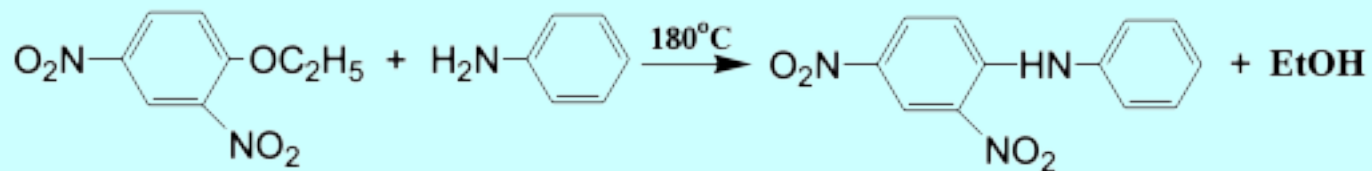
S_N2Ar 反应机理



在芳香亲核取代反应中，吸电子基是一个活化的邻对位定位基。



应用实例



-X



-NO₂

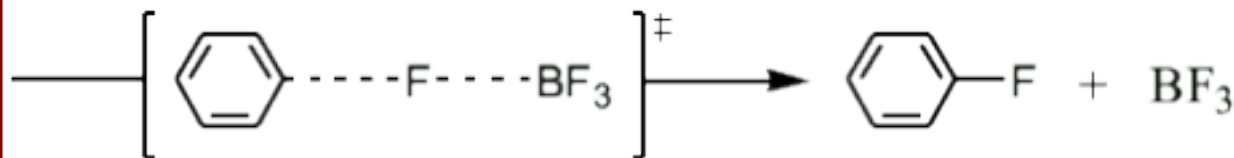
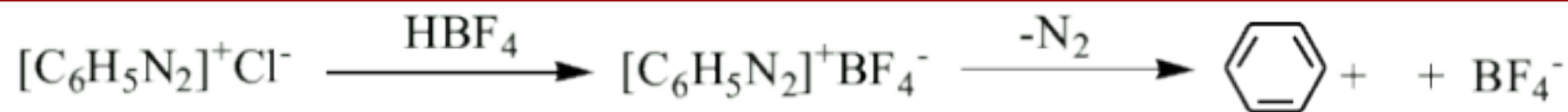
HX



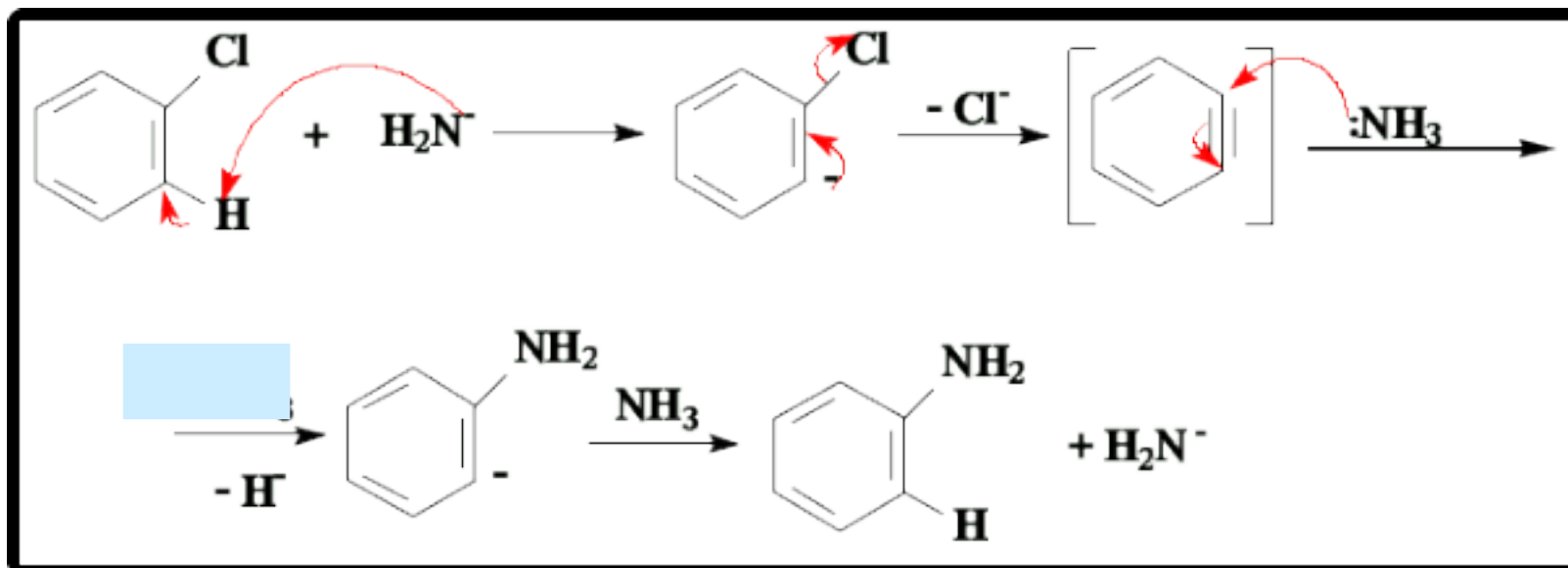
HNO₂



S_N1Ar 反应机理



苯炔中间体机制



$\text{Br} > \text{I}$ 失去质子是决定反应速率的一步

$\text{Cl} \gg \text{F}$ C-X键的断裂是决定反应速率的一步

9 芳香自由基取代反应

芳环上的一个基团被一个自由基取代，称为芳环上的自由基取代反应。

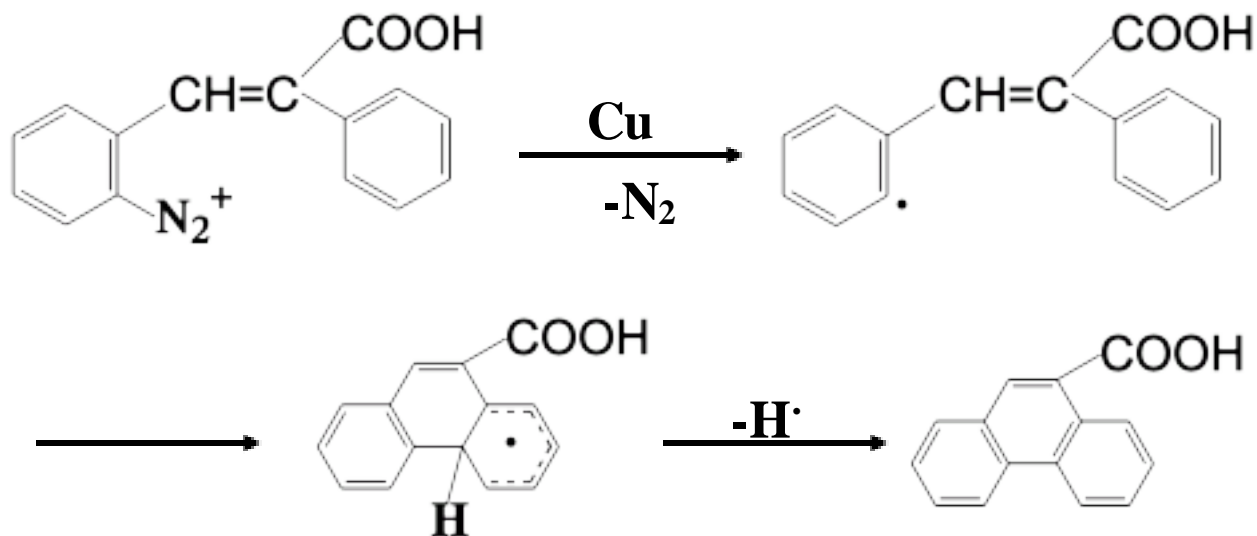


实例：普塑尔反应 一些重氮盐在碱性或稀酸条件下发生分子内的偶联反应，这称为普塑尔反应。



Z : CH=CH CH₂-CH₂ NH C=O CH₂

反应机理



二、加成反应

- 1 亲电加成反应
- 2 亲核加成反应
- 3 自由基加成反应
- 4 共轭加成反应
- 5 狄尔斯-阿尔德反应



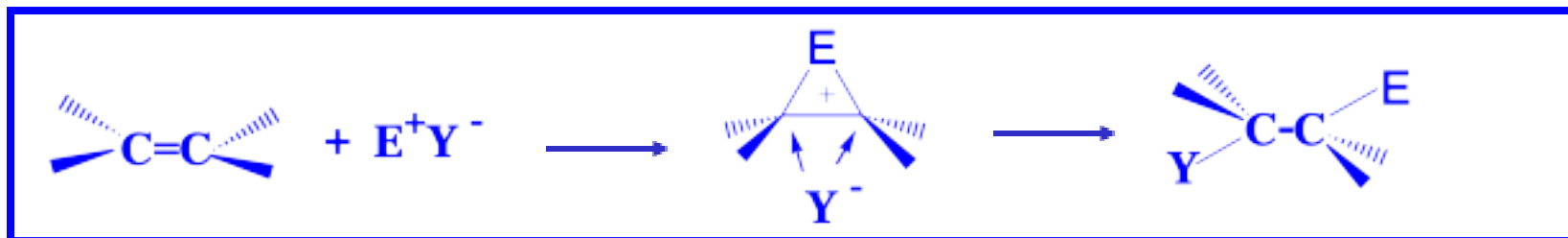
1 亲电加成反应

通过化学键异裂产生的带正电的原子或基团进攻不饱和键而引起的加成反应称为亲电加成反应。

亲电加成反应可以按照“环正离子中间体机理”、“碳正离子中间体机理”、“离子对中间体机理”和“三中心过渡态机理”四种途径进行。

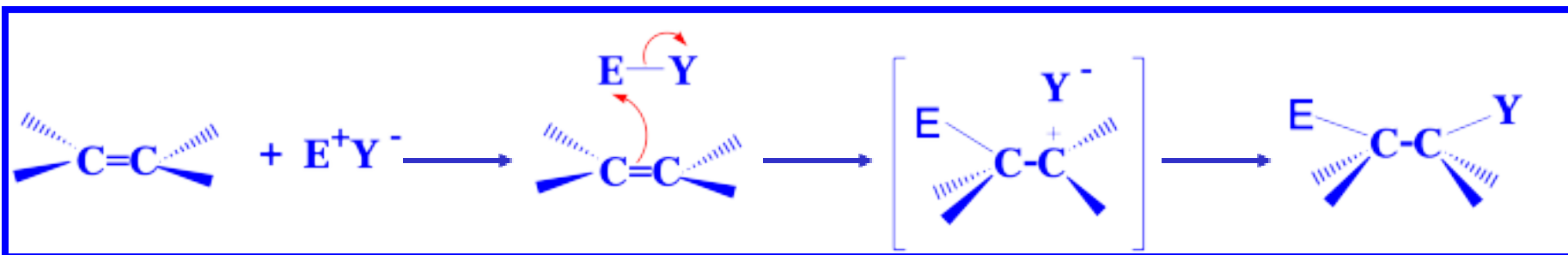


(1) 环正离子中间体机理 (反式加成)



环正离子中间体机理表明：该亲电加成反应是分两步完成的反式加成。首先是试剂带正电荷或带部分正电荷部位与烯烃接近，与烯烃形成环正离子，然后试剂带负电荷部分从环正离子背后进攻碳，发生 S_N2 反应，总的结果是试剂的二个部分在烯烃平面的两边发生反应，得到反式加成的产物。

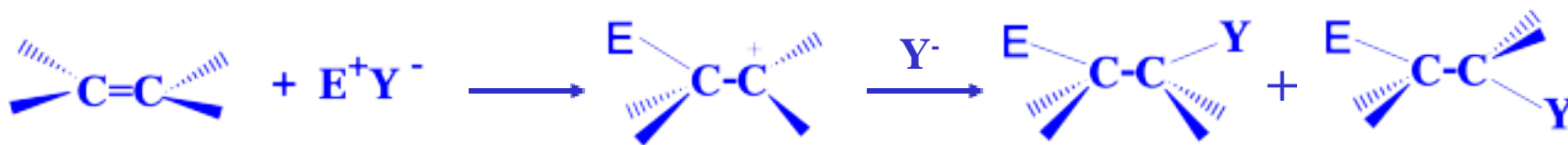
(2) 离子对中间体机理 (顺式加成)



按离子对中间体机理进行的过程表述如下：首先试剂与烯烃加成，烯烃的 π 键断裂形成碳正离子，试剂形成负离子，这两者形成离子对，这是决定反应速率的一步， π 键断裂后，带正电荷的 $C-C$ 键来不及绕轴旋转，与带负电荷的试剂同面结合，得到顺式加成产物。



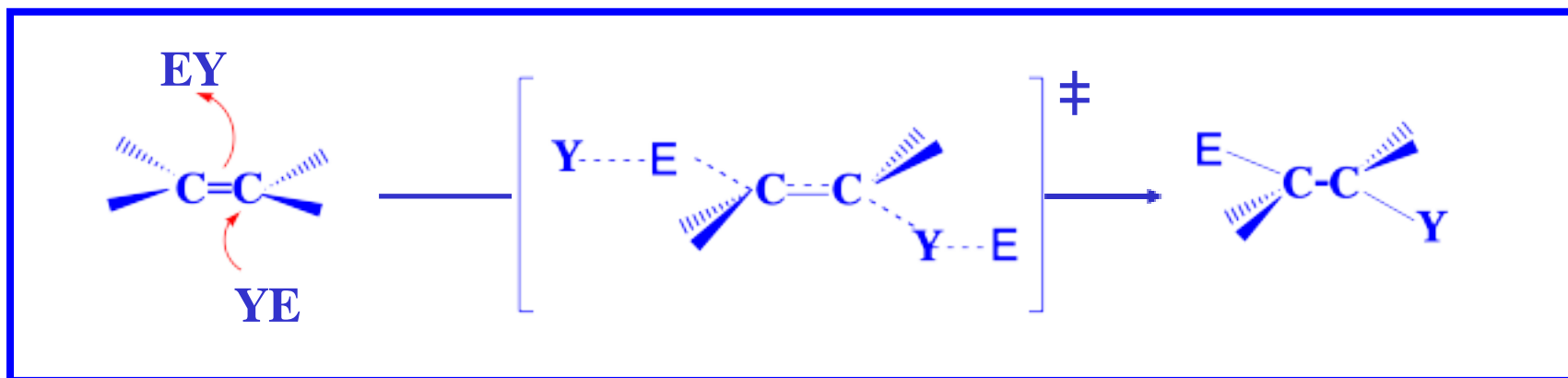
(3) 碳正离子中间体机理 (顺式加成) (反式加成)



碳正离子机理进行的过程可表述如下：试剂首先解离成离子，正离子与烯烃反应形成碳正离子，这是决定反应速率的一步，键断裂后， $C-C$ 键可以自由旋转，然后与带负电荷的离子结合，这时结合有两种可能，即生成顺式加成与反式加成两种产物。



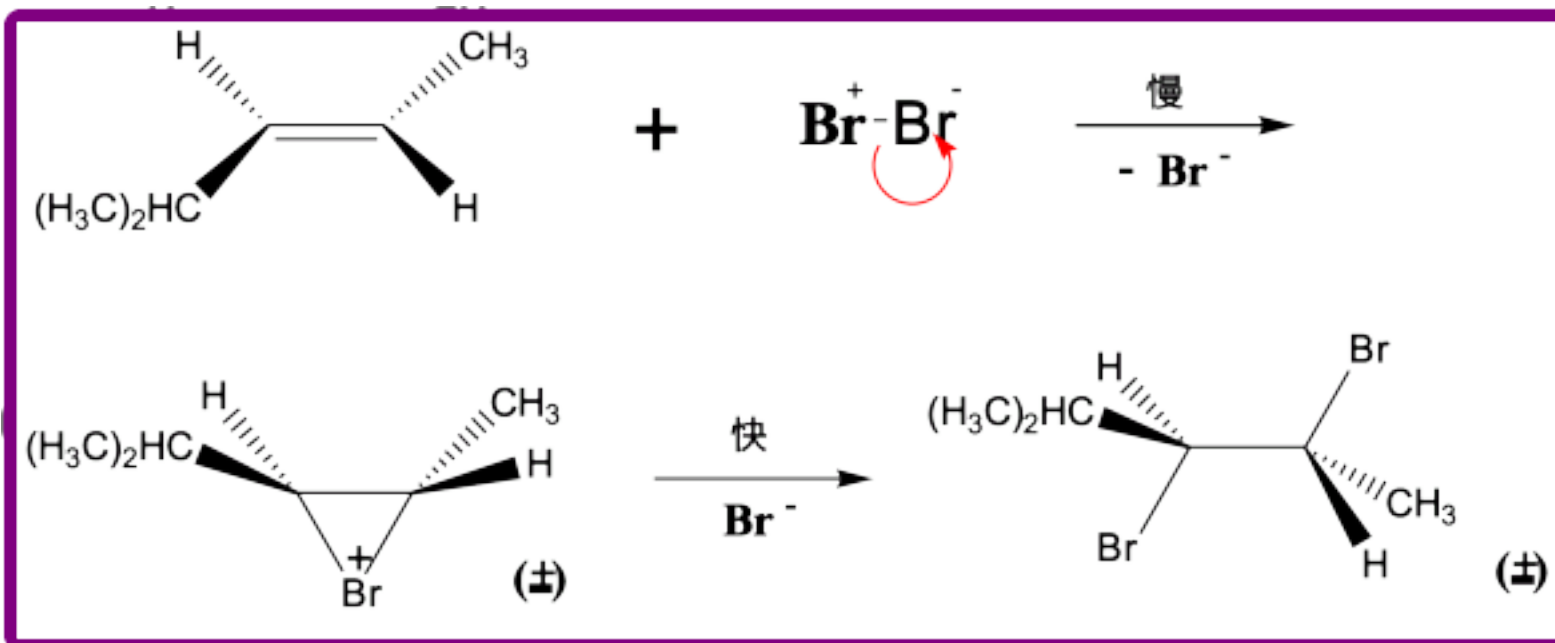
(4) 三分子过渡态机理 (反式加成)



实例 烯烃与溴的加成



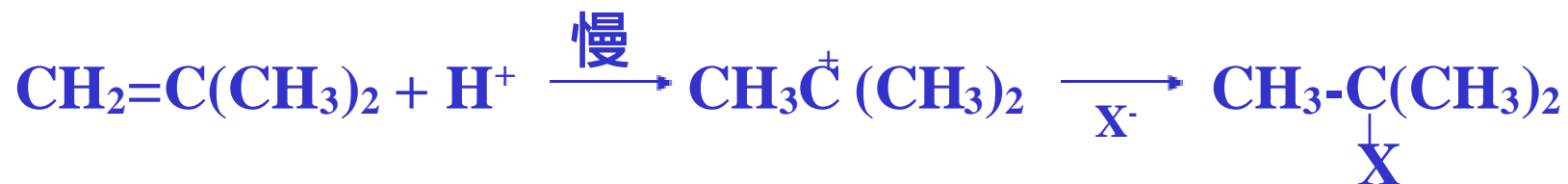
反应机理



实例 烯烃与氢卤酸的加成



反应机理

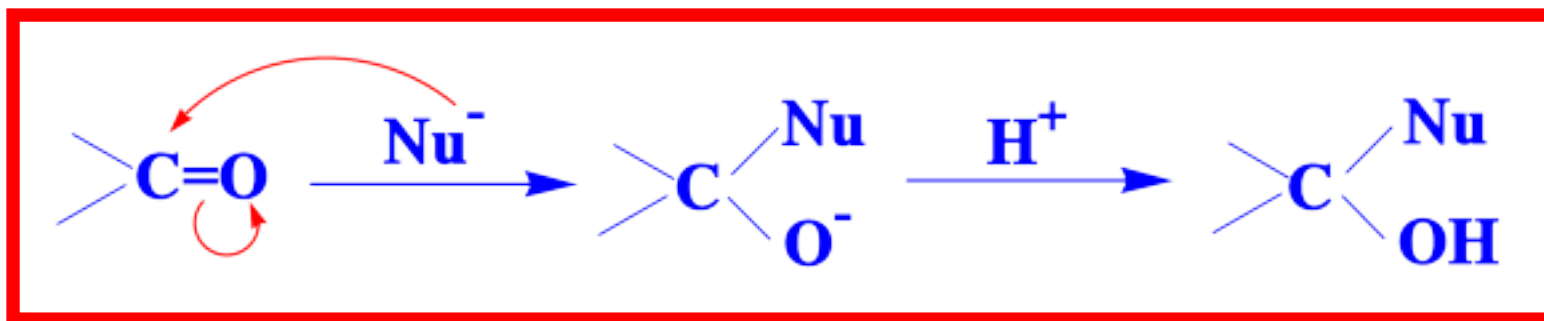


2 亲核加成反应

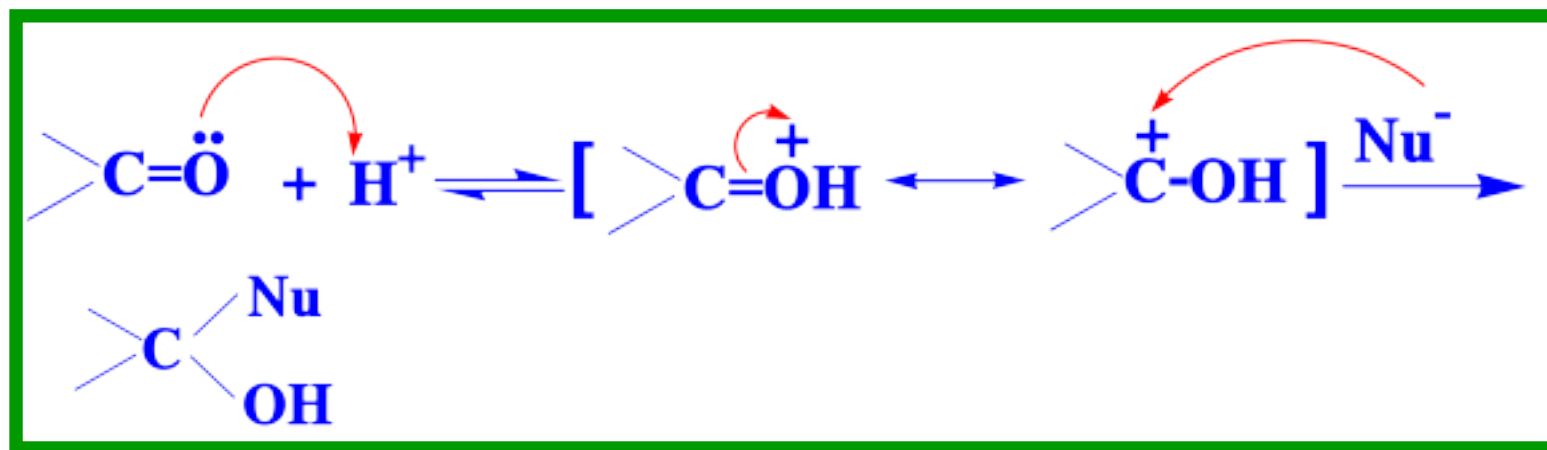
羰基是一个具有极性的官能团，由于氧原子的电负性比碳原子的大，因此氧带有负电性，碳带有正电性，亲核试剂容易向带正电性的碳进攻，导致 π 键断裂，两个 σ 键形成。这就是羰基的亲核加成。



碱催化的反应机理



酸催化的反应机理



实例 丙酮与HCN的加成



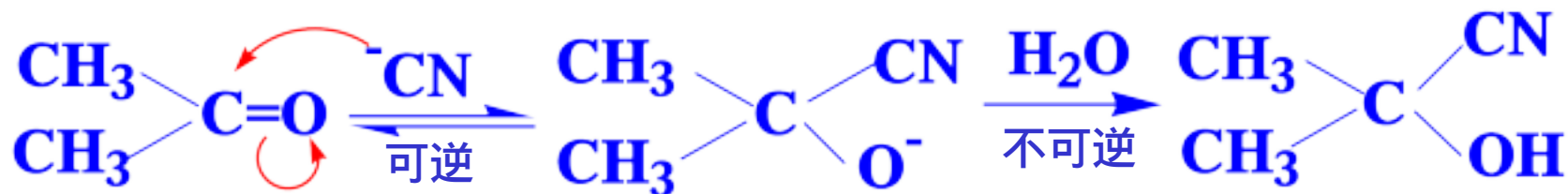
-羟腈 (或 -氰醇)



-羟基酸

, -不饱和酸

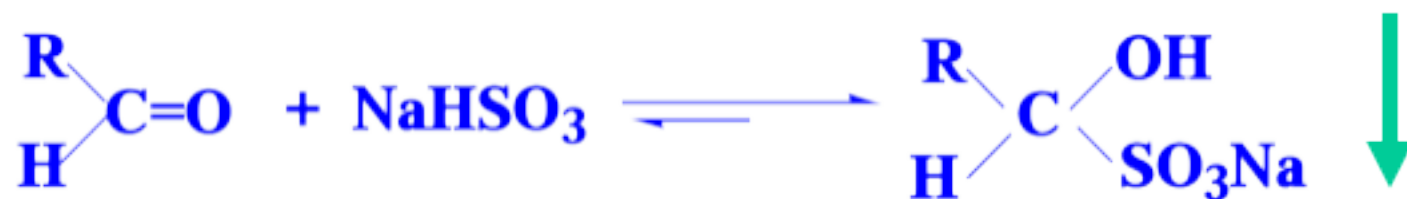
反应机理



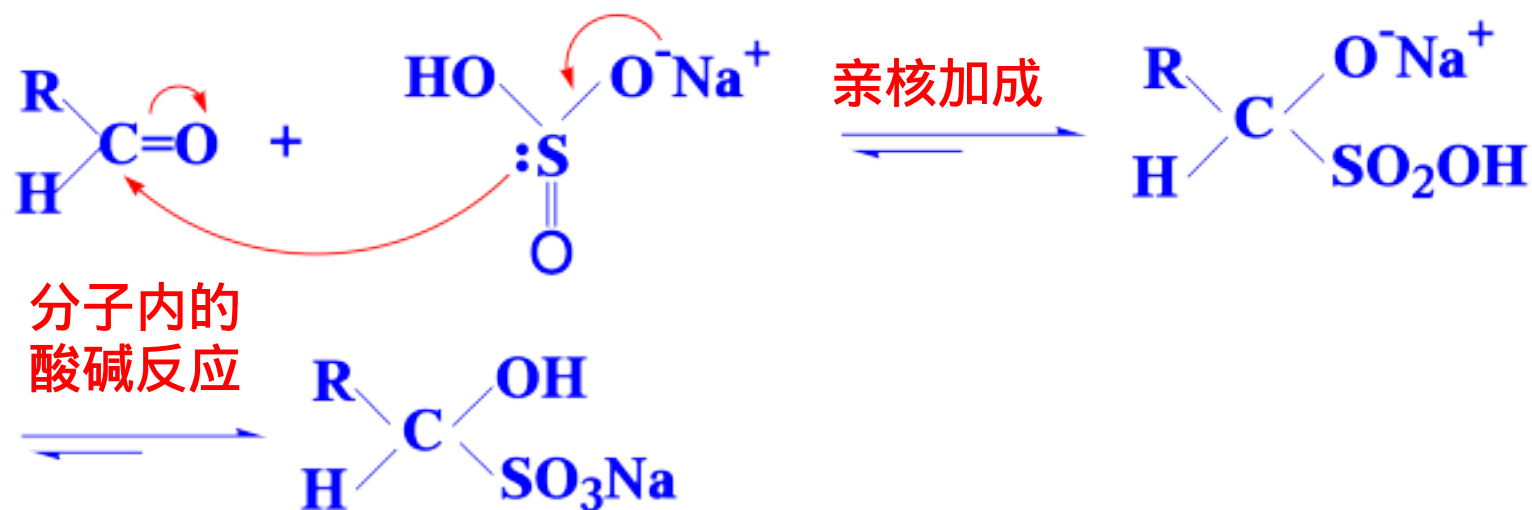
反应条件

反应必须在弱碱性条件下进行

实例 醛与亚硫酸氢钠的反应



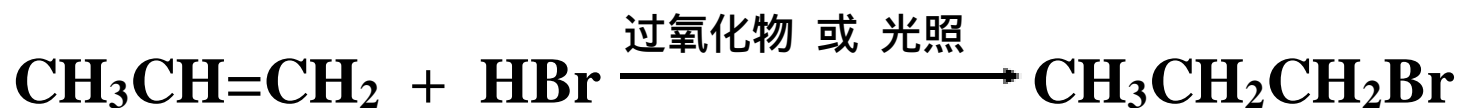
反应机理



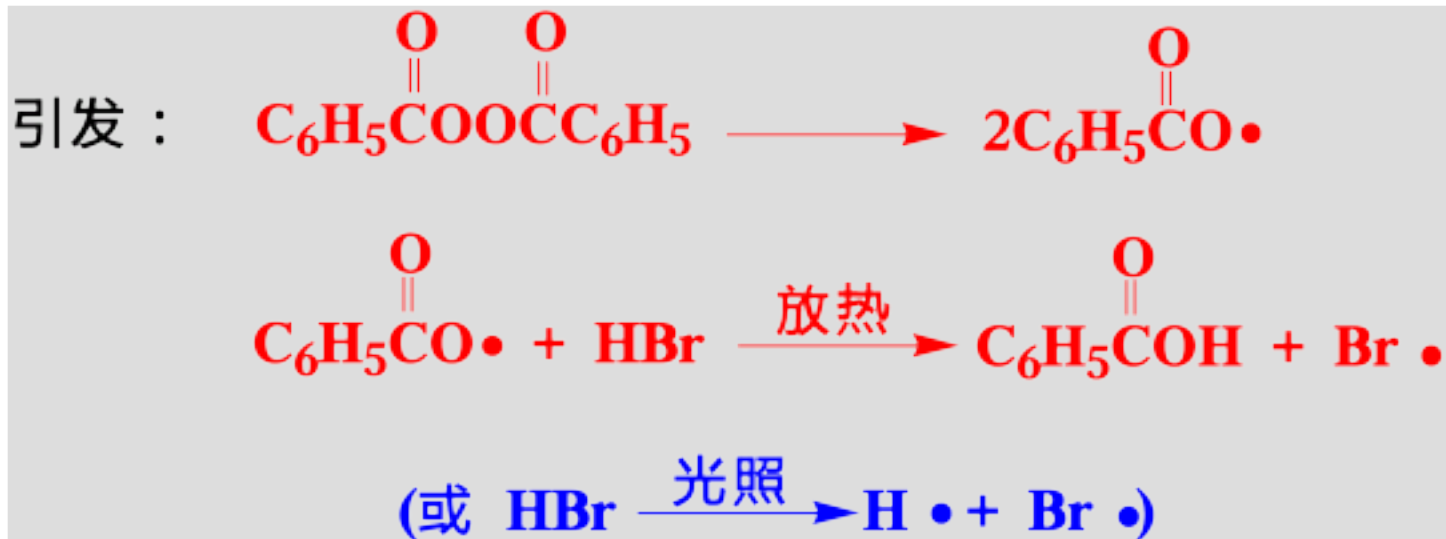
硫比氧有更强的亲核性

3 自由基加成反应

烯烃受自由基进攻而发生的加成反应称为自由基加成反应。



反应机理



链增长



链终止：（略）



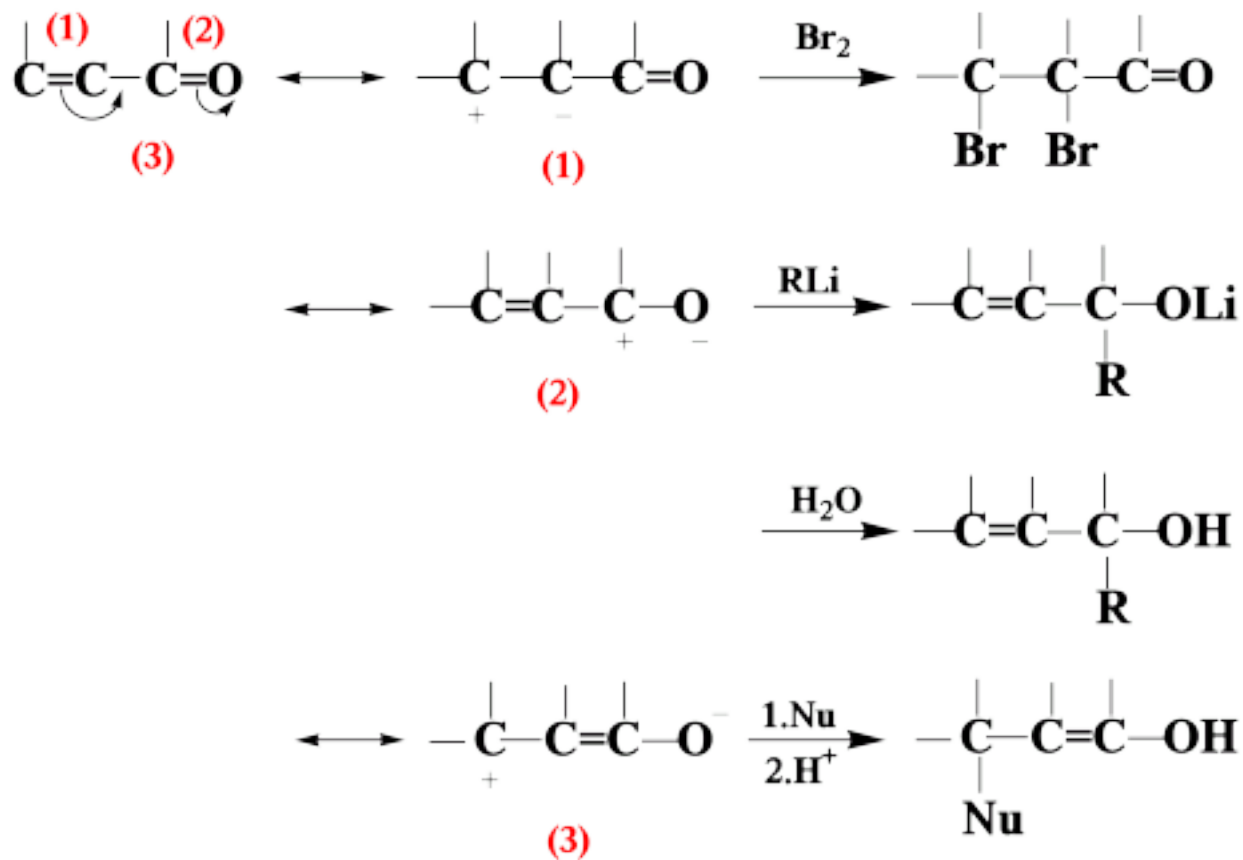
4 共轭加成反应

试剂加在共轭体系两端原子上的加成反应称为共轭加成。1,4-加成是最常见的共轭加成。

，-不饱和醛酮的碳碳双键与羰基组成的共轭体系可以发生1,2-亲电加成、1,2-亲核加成和1,4-共轭加成。



，-不饱和醛酮加成反应的分类



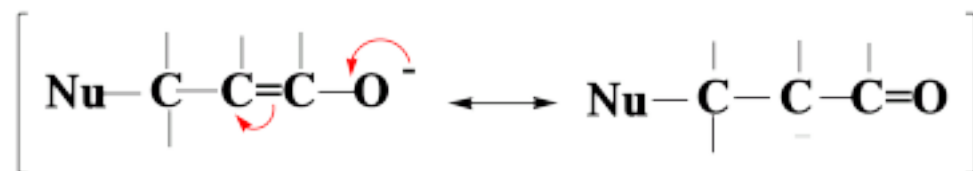
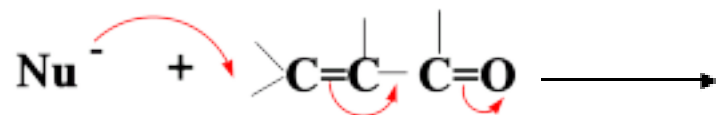
C=C亲电加成

C=O亲核加成

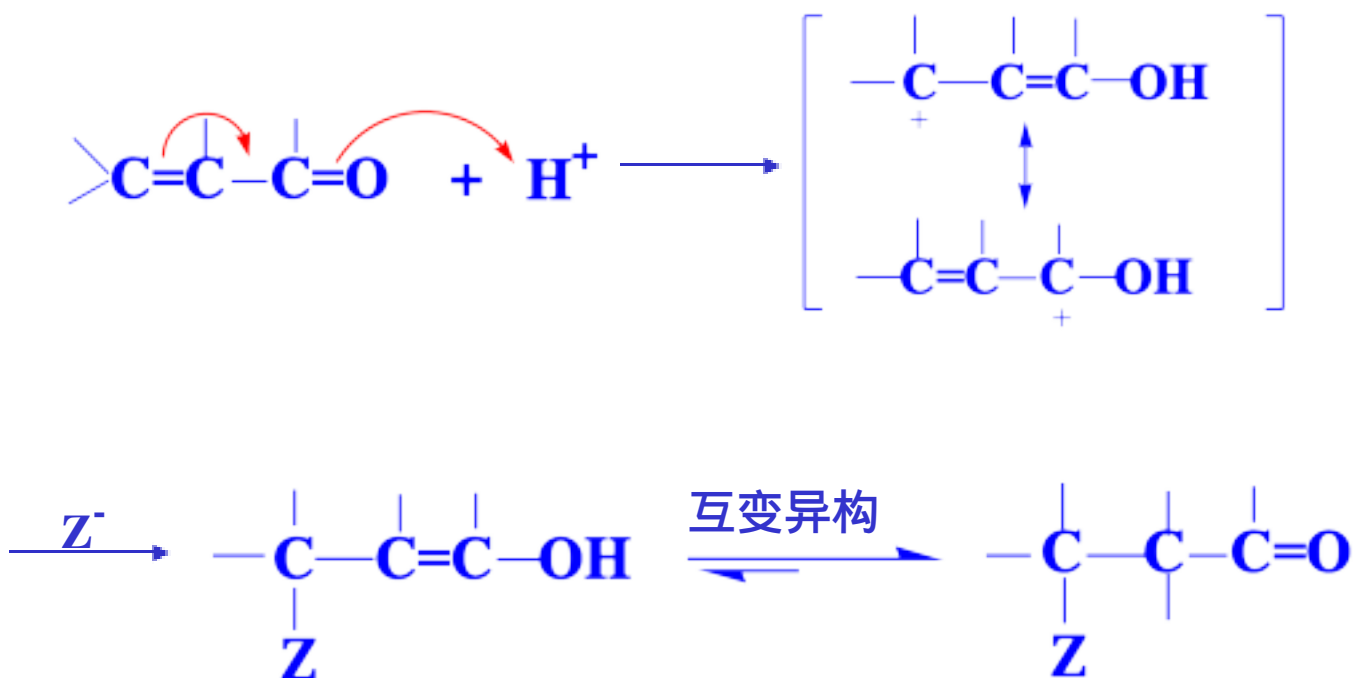
1,4-共轭加成



1,4-共轭加成在碱性条件下加成的反应机理



1,4-共轭加成在酸性条件下加成的反应机理

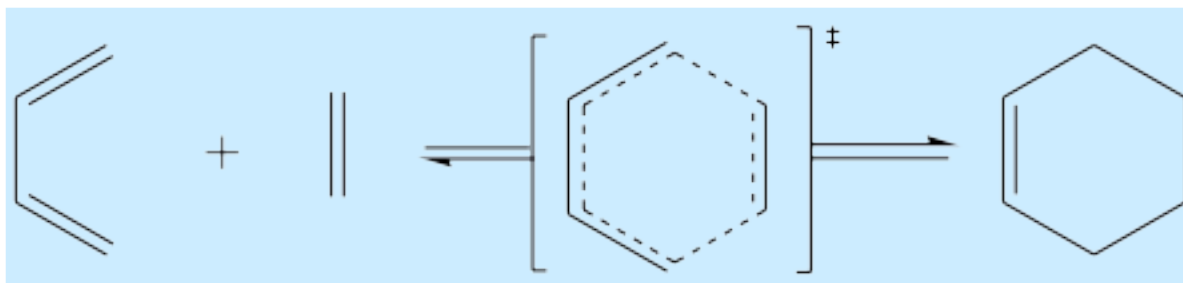


5 狄尔斯-阿尔德反应

1928年，德国化学家狄尔斯（Diels, O.）和阿尔德（Alder, K.）在研究 1,3-丁二烯和顺丁烯二酸酐的互相作用时发现了一类反应——共轭双烯与含有烯键或炔键的化合物互相作用，生成六元环状化合物的反应。这类反应称为狄尔斯-阿尔德（Diels-Alder）反应。又称为双烯合成。



反应机理



双烯体

亲双烯体

环状过渡态

产物

对双烯体的要求：

- (1) 双烯体的两个双键必须取S-顺式构象。
- (2) 双烯体1, 4位取代基位阻较大时，不能发生该反应

。

三、消除反应

- 1 -消除反应
- 2 酯的热解（裂）
- 3 科普消除反应
- 4 脱羧反应



消除反应

在一个有机分子中消去两个原子或基团的反应称为消除反应。可以根据两个消去基团的相对位置将其分类。若两个消去基团连在同一个碳原子上，称为 1,1-消除或 α -消除；两个消去基团连在两个相邻的碳原子上，则称为 1,2-消除或 β -消除；两个消去基团连在 1,3 位碳原子上，则称为 1,3-消除或 γ -消除。其余类推。

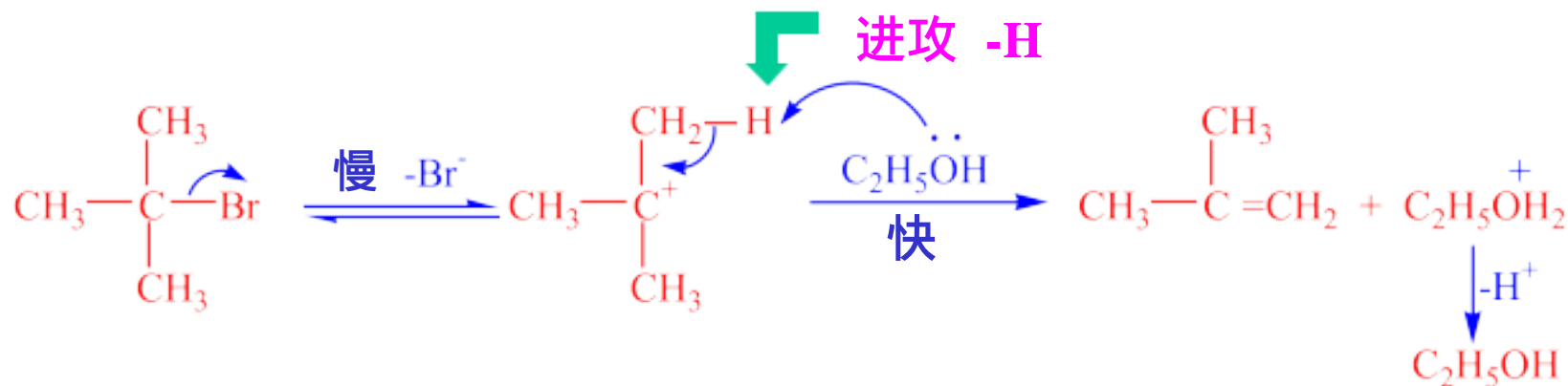


1 -消除反应

-消除反应有E1、 E2、 E1cb三种反应机理



E1反应机理



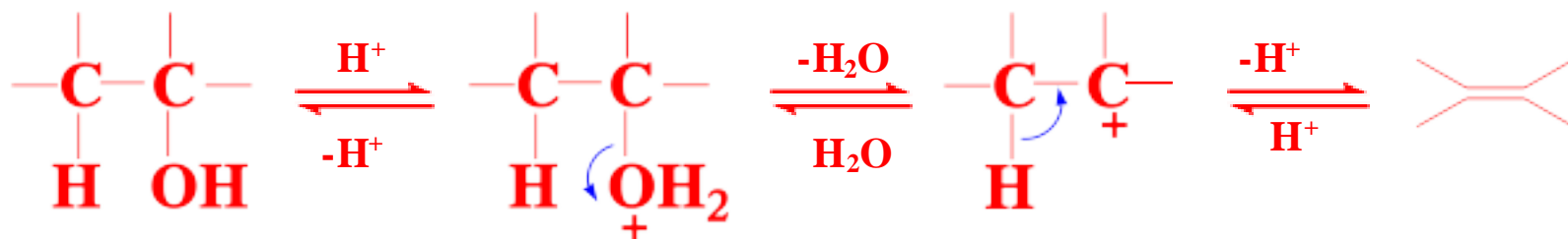
E1表示单分子消除反应。E代表消除反应，1代表单分子过程。E1反应分两步进行。第一步是中心碳原子与离去基团的键异裂，产生活性中间体碳正离子。这是速控步。第二步是碱提供一对孤电子，与碳正离子中的氢结合，碳正离子消除一个质子形成烯。这是快的一步。因为反应速率只与第一步有关，第一步是单分子过程，反应动力学上是一级反应。



实例 醇失水

醇的失水反应总是在酸性条件下进行的

常用的酸性催化剂是： H_2SO_4 ， KHSO_4 ， H_3PO_4 ， P_2O_5

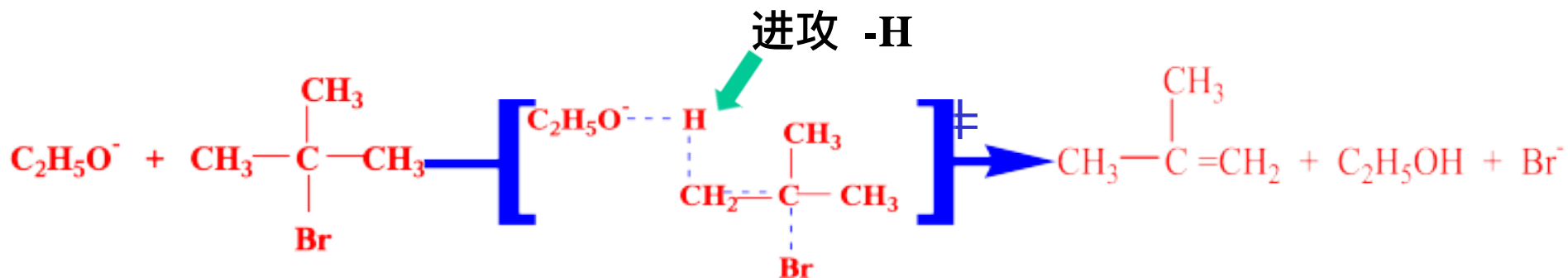


酸碱反应

消除反应



E2反应机理



E2表示双分子消除反应。E代表消除反应，2代表双分子过程。E2反应是反式共平面的消除反应。



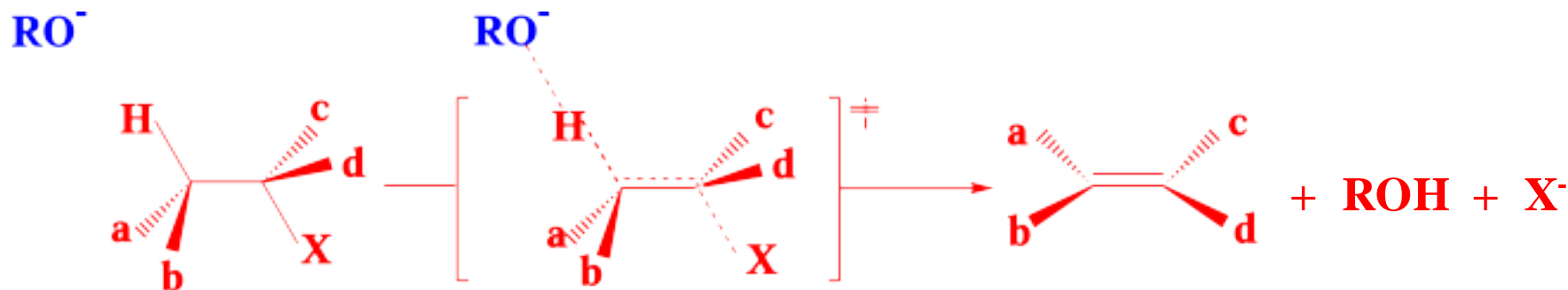
实例 卤代烷的E2消除反应



卤代烷失去一分子卤化氢，生成稀烃的反应称为卤代烷的消除反应。



卤代烷E2反应的消除机理



反应机理表明

- *1 E2机理的反应遵循二级动力学。
- *2 卤代烷E2反应必须在碱性条件下进行。
- *3 两个消除基团必须处于反式共平面位置。
- *4 在E2反应中，不会有重排产物产生。



札依采夫规则

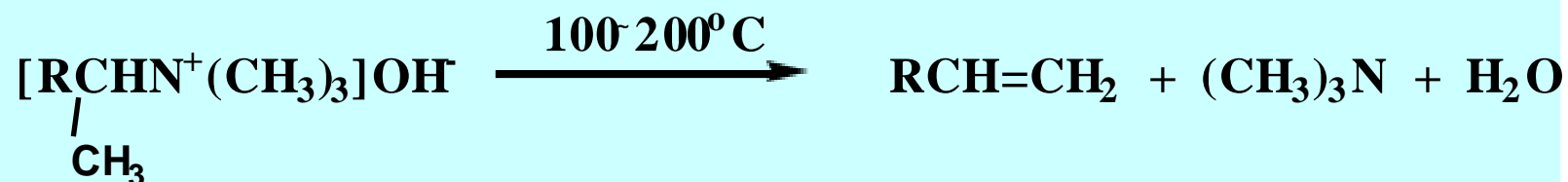
在 β -消除反应中，含氢较少的 β 碳提供氢原子，生成取代较多的稳定烯烃，这称为札依采夫规则。大多数卤代烷的消除反应遵循札依采夫规则。

霍夫曼规则

四级铵碱热消除时，若有两个 β -H 可以发生消除，总是优先消去取代较少的碳上的 β -H。



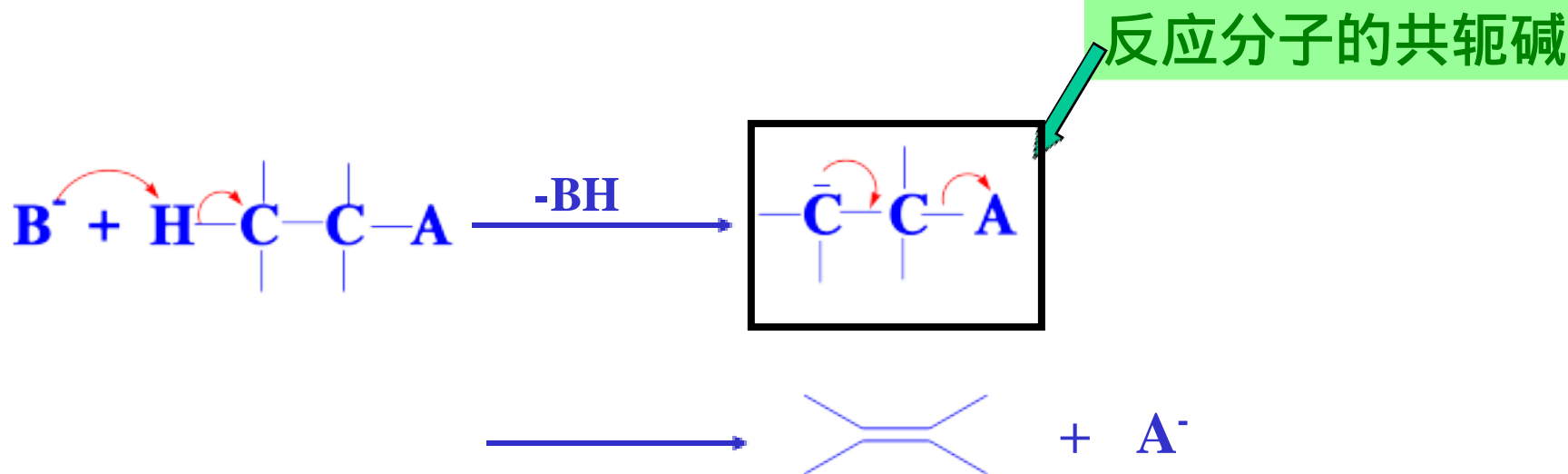
实例 霍夫曼消除反应



四级铵碱在加热条件下（100 ~ 200 °C）发生热分解生成烯烃的反应称为霍夫曼消除反应。霍夫曼消除反应遵循霍夫曼规则。



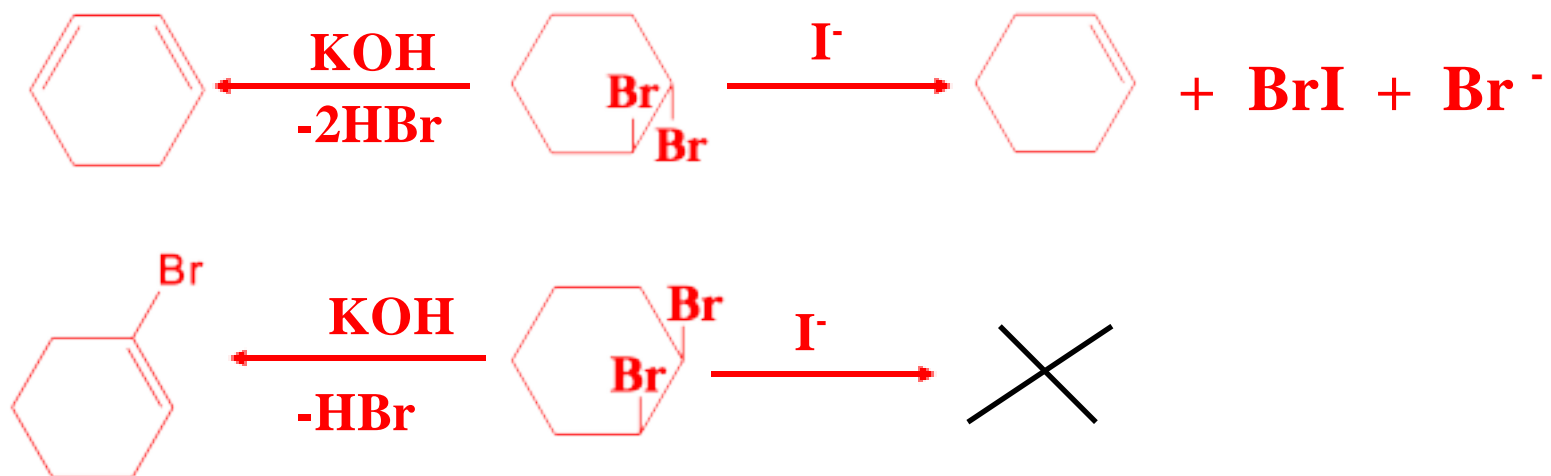
E1cb 反应机理



单分子共轭碱消除反应用E1cb表示。E表示消除反应，1代表单分子过程，cb表示反应物分子的共轭碱。E1cb反应是反式共平面的消除反应。



实例 邻二卤代烷失卤素

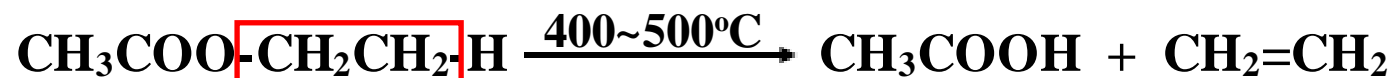


- *1 邻二卤代烷是以E1cb的机理进行消除反应的。
- *2 反应按反式共平面的方式进行。
- *3 反应条件：Zn, Mg, I^- 催化。



2 酯的热解（裂

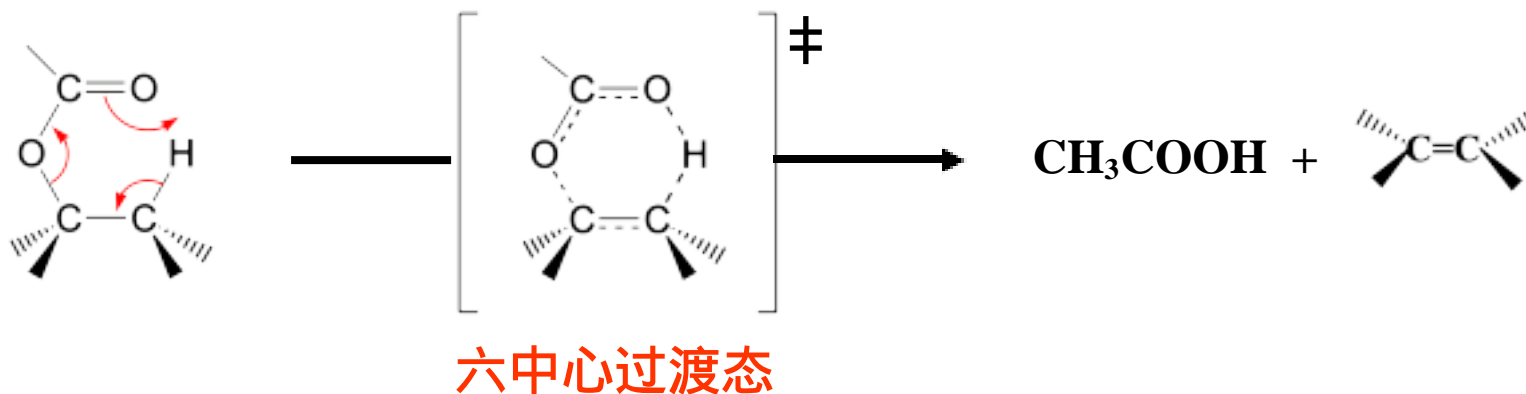
)



酯在400~500 的高温进行热裂，产生烯和相应羧酸的反应 称为酯的热解。



反应机理

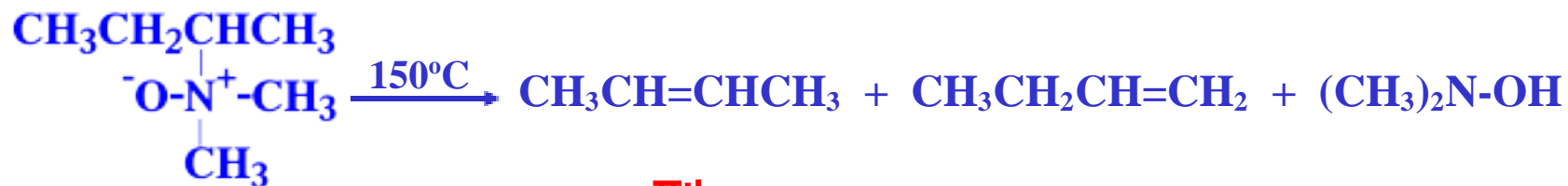


*1 消除反应是通过一个六中心过渡态完成的。

*2 反应机理说明：消除时，与 -C 相连的酰氧键和与 -C 相连的H处在同一平面上，发生顺式消除。



3 科普消除反应



*E*型 21%

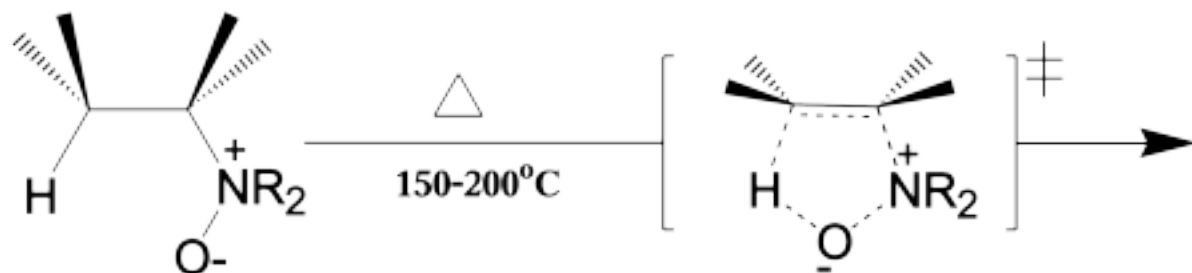
67%

*Z*型 12%

氧化胺的 β -碳上有氢时，会发生热分解反应，得羟胺和烯。这个反应称为科普消除反应。

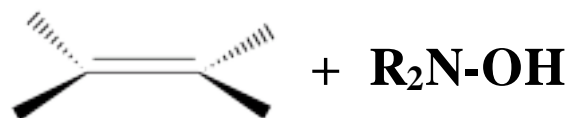


反应机理



六电子五元环状过渡态

顺式消除



氧化胺的制备和科普消除可以在同一体系中完成。



4 脱羧反应



当A为吸电子基团，如：A=COOH，CN，C=O，NO₂，CX₃，C₆H₅等时，脱羧反应极易进行。

羧酸失去CO₂的反应称为脱羧反应。当羧酸的 α -碳与不饱和键相连时，一般都通过六元环状过渡态机理脱羧。当羧基和一个强吸电子基团相连时，按负离子机理脱羧。在特定的条件下也可以按自由基机理脱羧。



一般的脱羧反应不用特殊的催化剂，而是在以下的条件下进行的：

(1) 加热

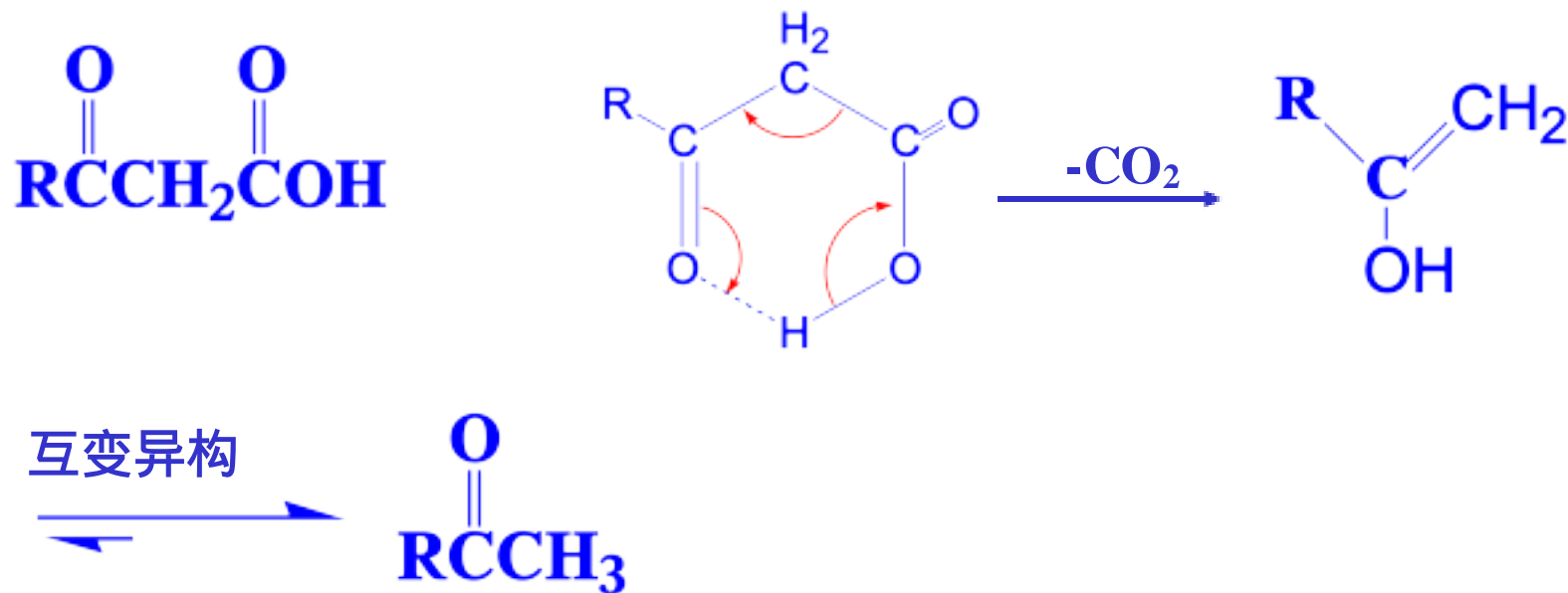
(2) 碱性条件

(3) 加热和碱性条件共存



机 理

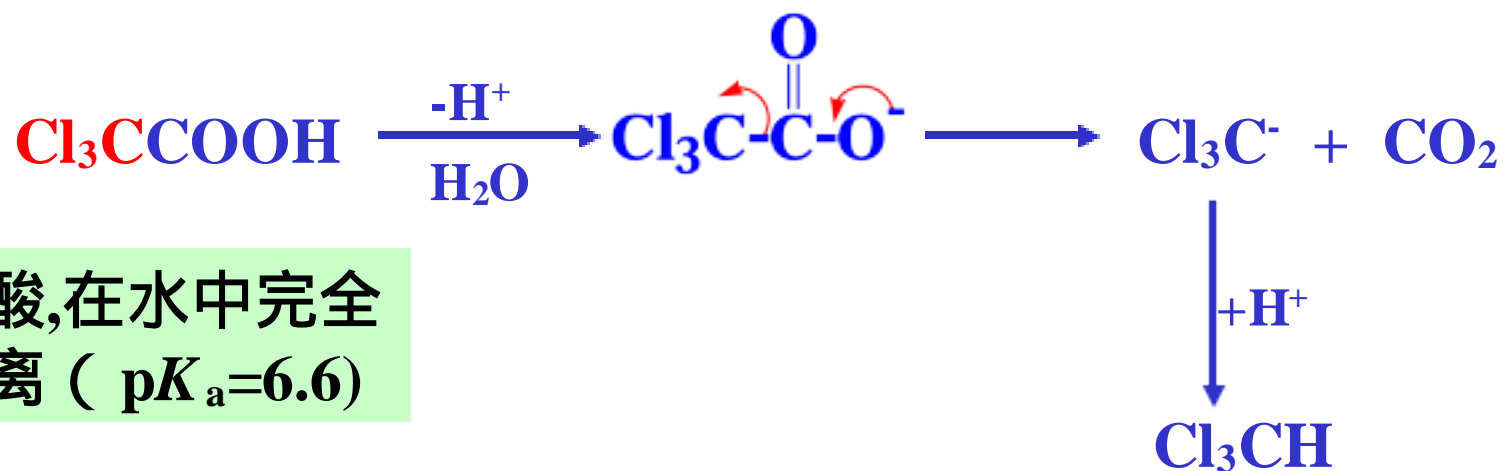
环状过渡态机理



当 α -碳与不饱和键相连时，一般都通过环状过渡态机理失羧。



羧酸负离子机理



强酸,在水中完全
电离 ($\text{p}K_{\text{a}}=6.6$)

酸性很强的酸易通过负离子机理脱羧



四、氧化还原反应

- (1) 环氧化反应
- (2) 自动氧化
- (3) 卤仿反应
- (4) 硼氢化 - 氧化反应
- (5) 硼氢化 - 还原反应
- (6) 伯奇还原
- (7) 醛、酮的单分子还原
- (8) 醛、酮的双分子还原
- (9) 酯的单分子还原 (鲍维特 - 勃朗克还原)
- (10) 酯的双分子还原 (酮醇反应或偶姻反应)

氧化还原反应

有机化学中的氧化和还原是指有机化合物分子中碳原子和其它原子的氧化和还原，可根据氧化数的变化来确定。氧化数升高为氧化，氧化数降低为还原。氧化和还原总是同时发生的，由于有机反应的属性是根据底物的变化来确定的，因此常常将有机分子中碳原子氧化数升高的反应称为氧化反应，碳原子氧化数降低的反应称为还原反应。有机反应中，多数氧化反应表现为分子中氧的增加或氢的减少，多数还原反应表现为分子中氧的减少或氢的增加。

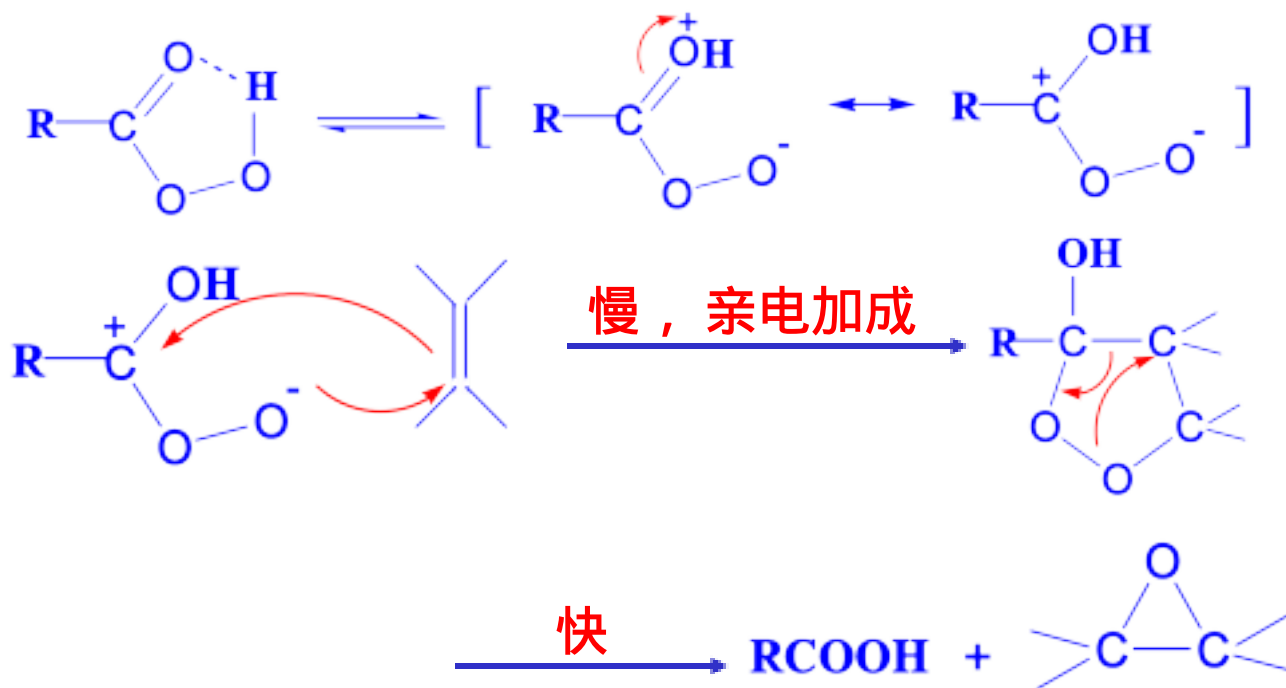


(1) 环氧化反应



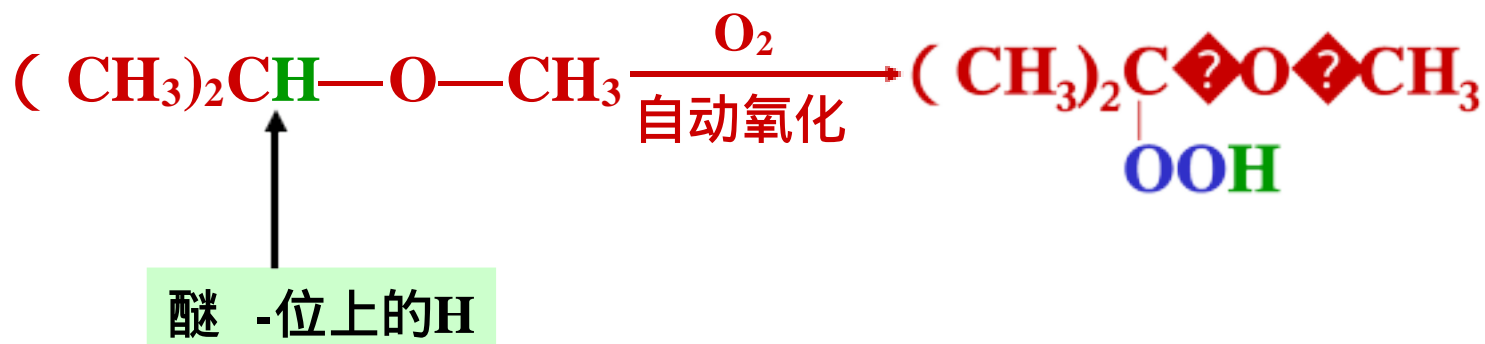
烯烃在试剂的作用下，生成环氧化合物的反应称为环氧化反应。

反应机理



(2) 自动氧化

化学物质和空气中的氧在常温下温和地进行氧化，而不发生燃烧和爆炸，这种反应称为自动氧化。自动氧化反应通常在具有活泼氢的部位进行。



烯丙位、苯甲位、3°H、醚 - 位上的H均易在C-H之间发生自动氧化。

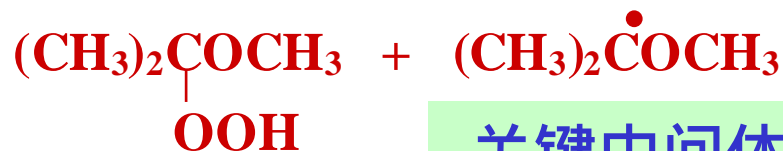
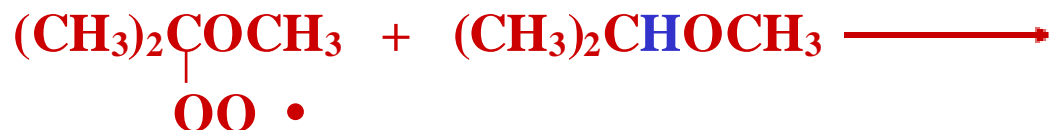
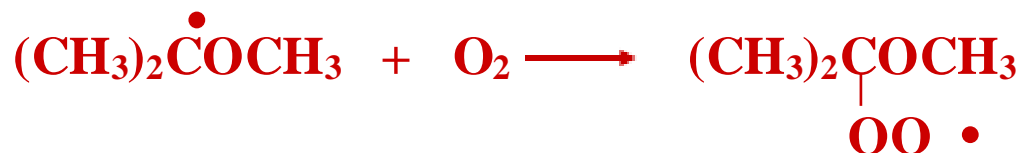


反应机理：多数自动氧化是通过自由基机理进行的。



优先形成稳定的自由基

链增长：

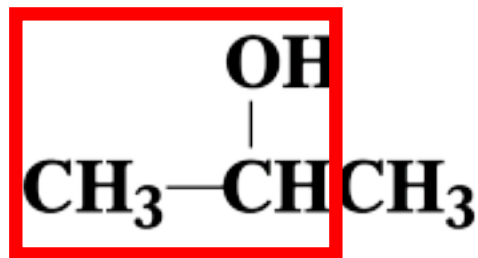
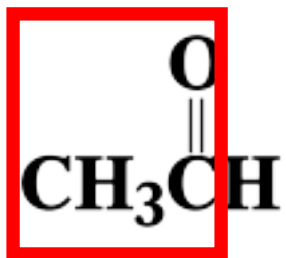
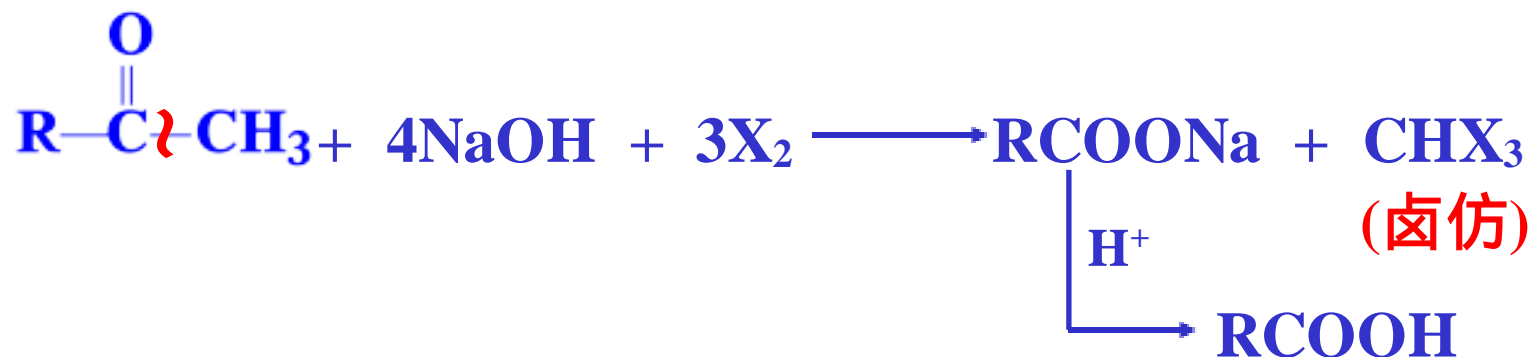


关键中间体

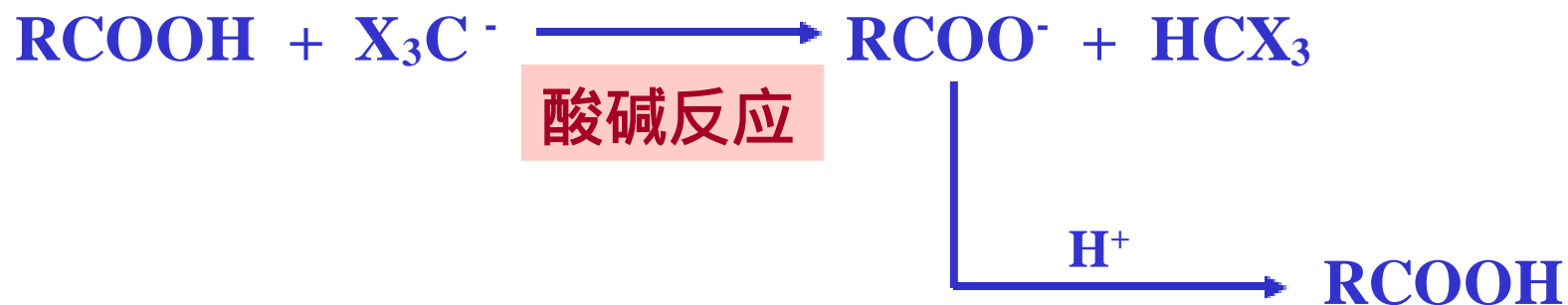
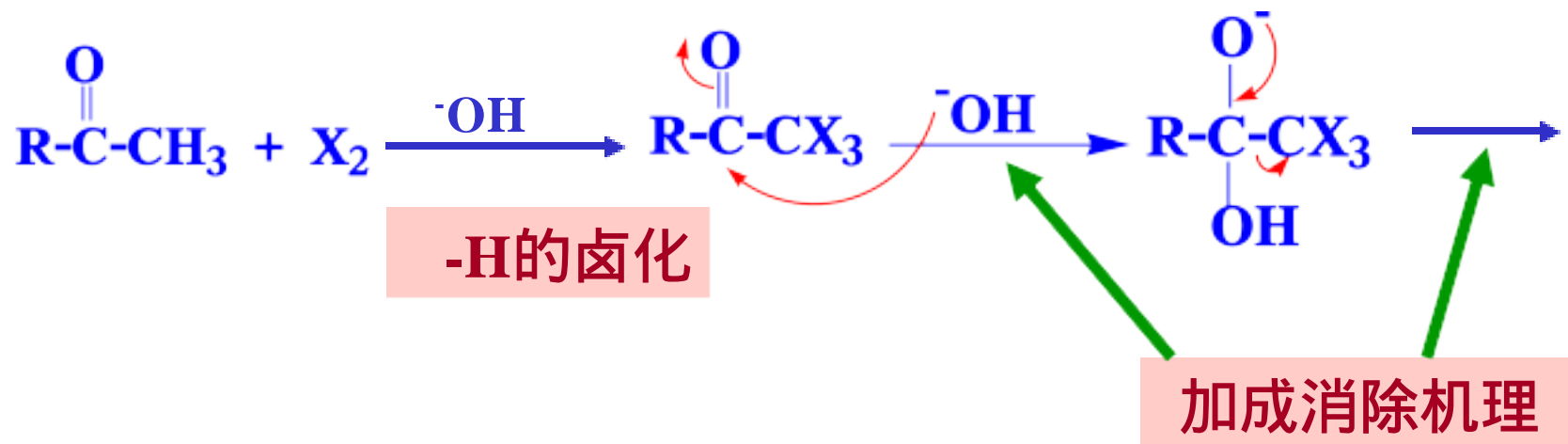


(3) 卤仿反应

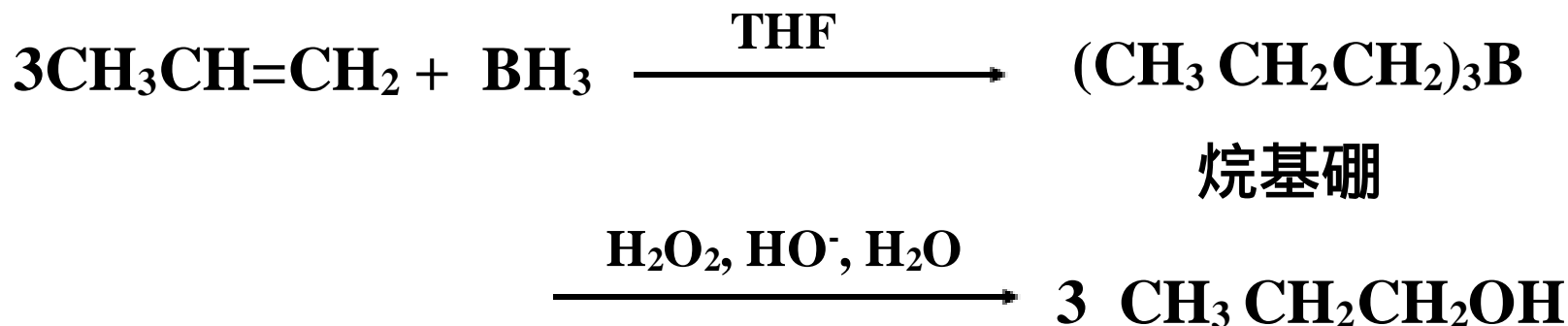
甲基酮类化合物或能被次卤酸钠氧化成甲基酮的化合物，在碱性条件下与氯、溴、碘作用分别生成氯仿、溴仿、碘仿（统称卤仿）的反应称为卤仿反应。



卤仿反应的机理



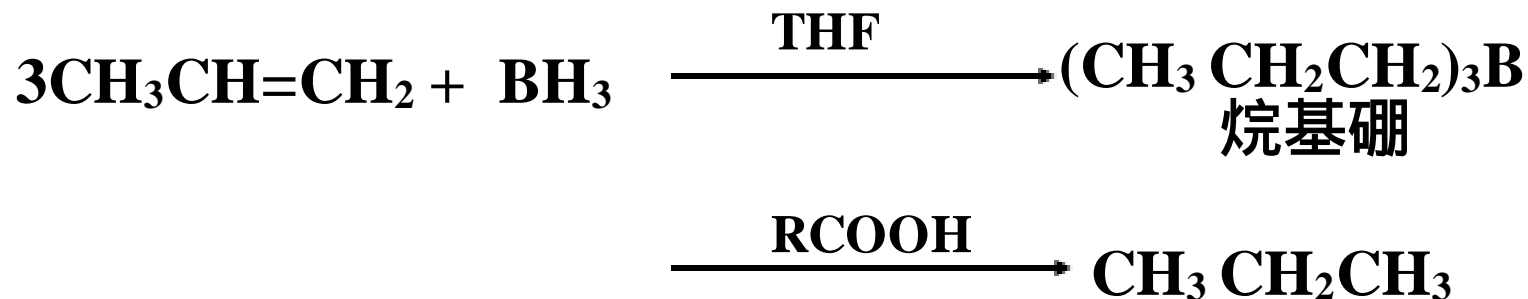
(4) 硼氢化--氧化反应



烯烃与甲硼烷作用生成烷基硼的反应称为硼氢化反应。烷基硼在碱性条件下与过氧化氢作用，生成醇的反应称为烷基硼的氧化反应。这两个反应统称为硼氢化 - 氧化反应。



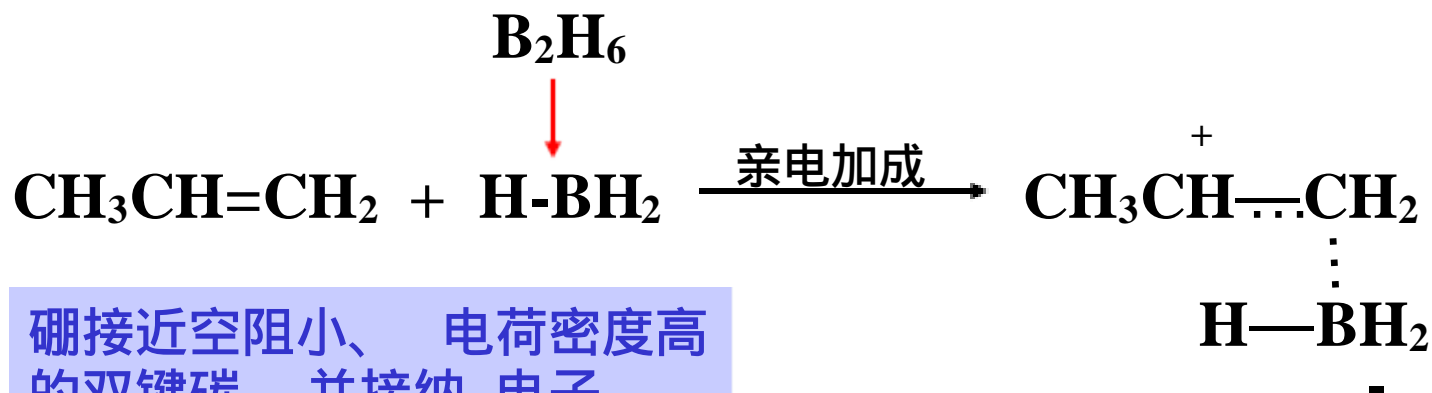
(5) 硼氢化--还原反应



烯烃与甲硼烷作用生成烷基硼的反应称为硼氢化反应。烷基硼和羧酸作用生成烷烃的反应称为烷基硼的还原反应。这两个反应统称为硼氢化 - 还原反应。

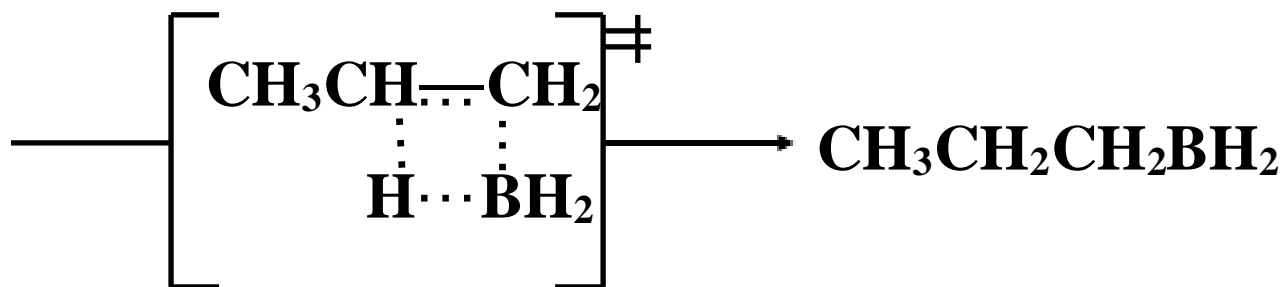


硼氢化反应的机理



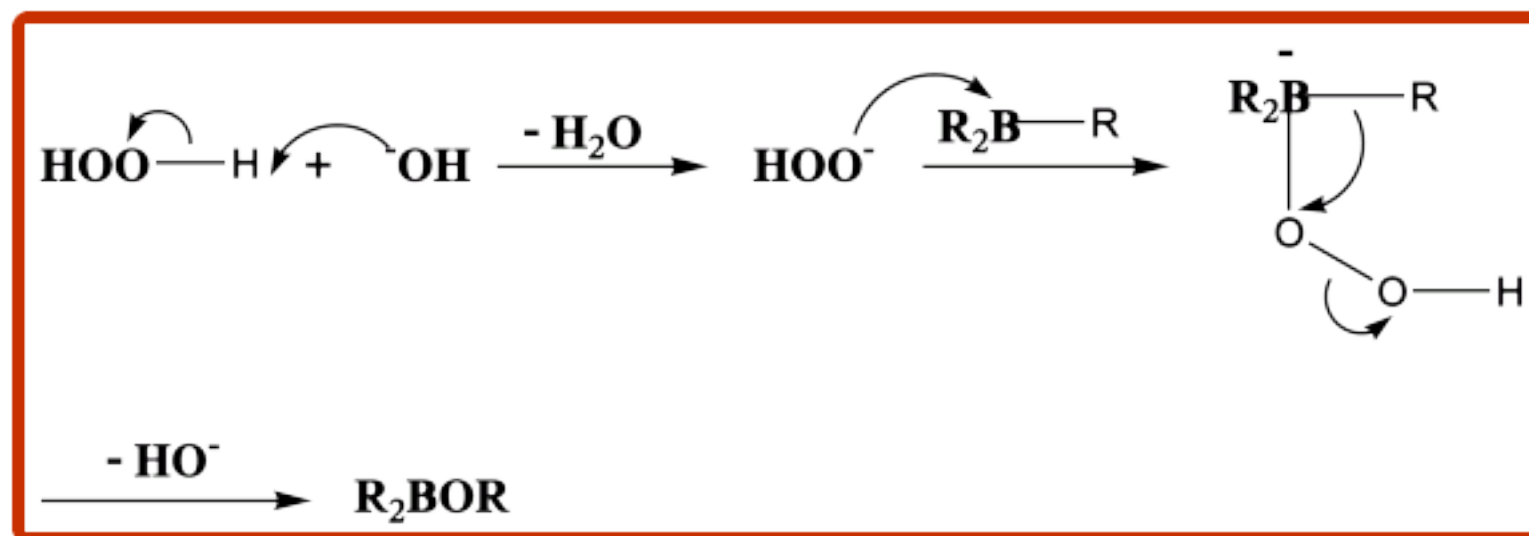
硼接近空阻小、电荷密度高的双键碳，并接纳电子

负氢与正碳互相吸引

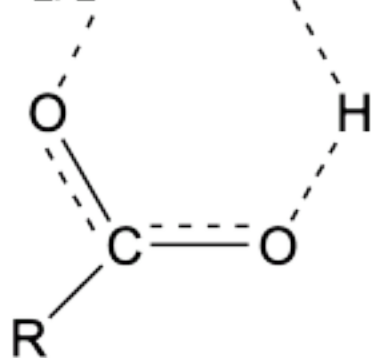
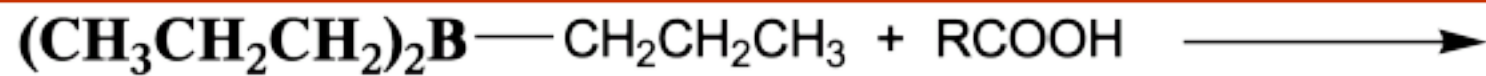


四中心过渡态

烷基硼氧化反应的机理

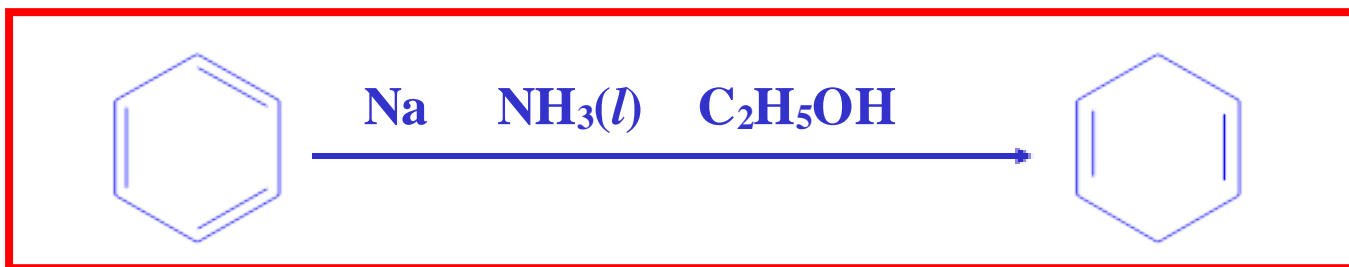


烷基硼还原反应的机理



(6) 伯奇还原

金属钠溶解在液氨中可得到一种蓝色的溶液，它在醇的存在下，可将芳香化合物还原成1,4-环己二烯化合物，该还原反应称为伯奇还原。



- 1 K、Li能代替Na，乙胺能代替氨；
- 2 卤素、硝基、醛基、酮羰基等对反应有干扰。

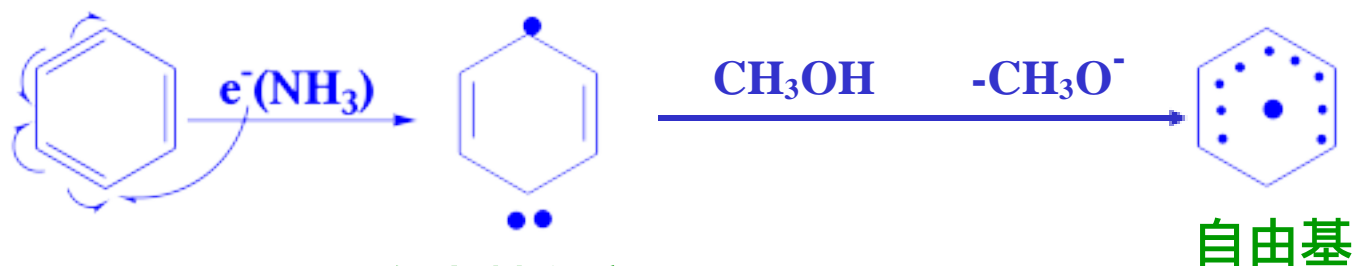


反应机理：



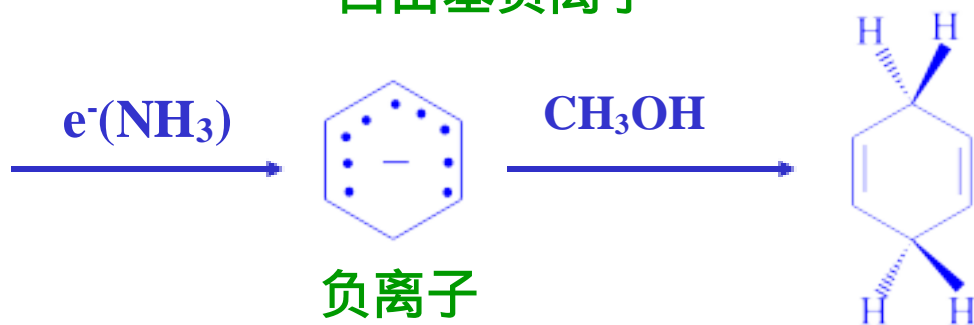
溶剂化电子

金属钠溶解在液氨中可得到一种蓝色的溶液，这是由钠与液氨作用生成的溶剂化电子引起的



自由基负离子

自由基



负离子

环上有给电子取代基时，反应速率减慢。

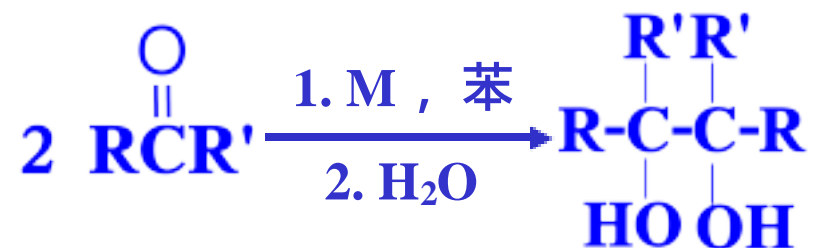
环上有吸电子取代基时，反应速率加快。

(7) 醛、酮的单分子还原



醛用活泼金属如：钠、铝、镁在酸、碱、水、醇等介质中作用，可以顺利地发生单分子还原生成一级醇。

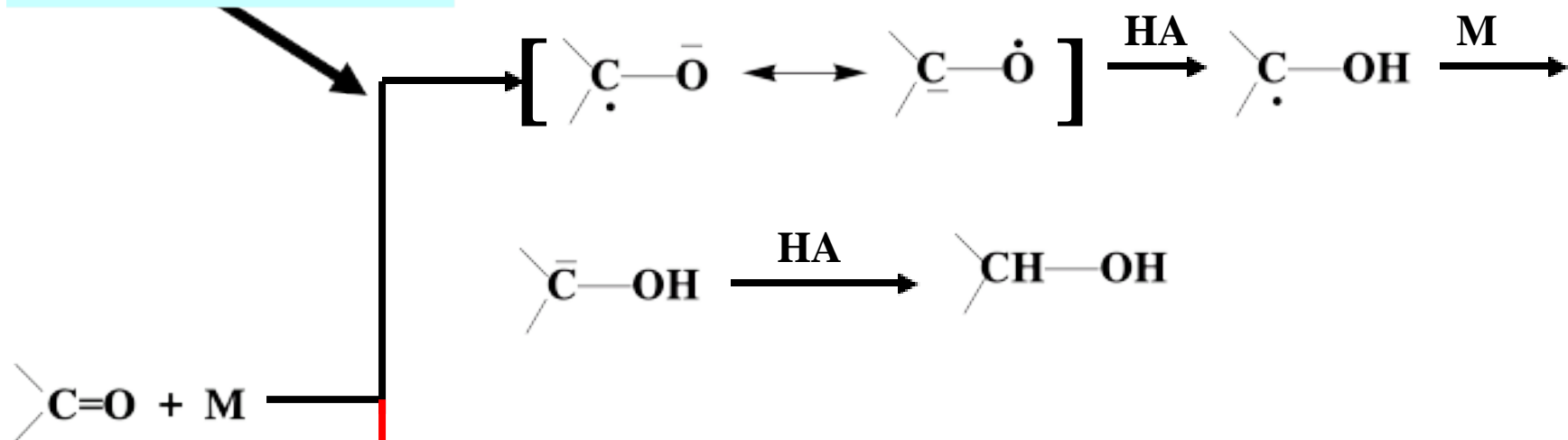
(8) 醛、酮的双分子还原



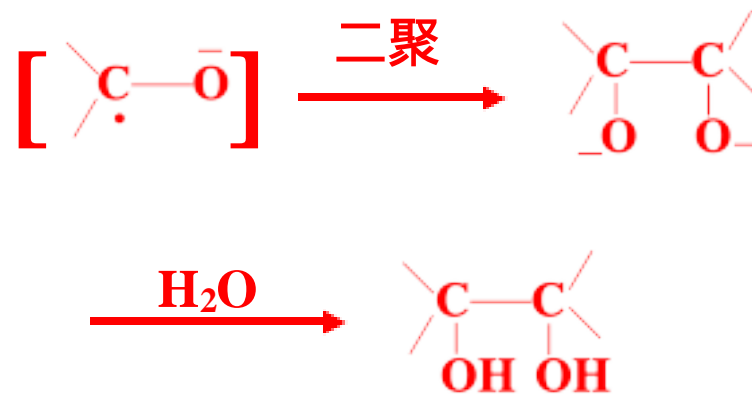
在钠、铝、镁、铝汞齐或低价钛试剂的催化下，醛酮在非质子溶剂中发生双分子还原偶联，生成频哪醇的反应。最有效的试剂是低价钛试剂。



醛、酮的单分子还原反应机理



醛、酮的双分子还原反应机理



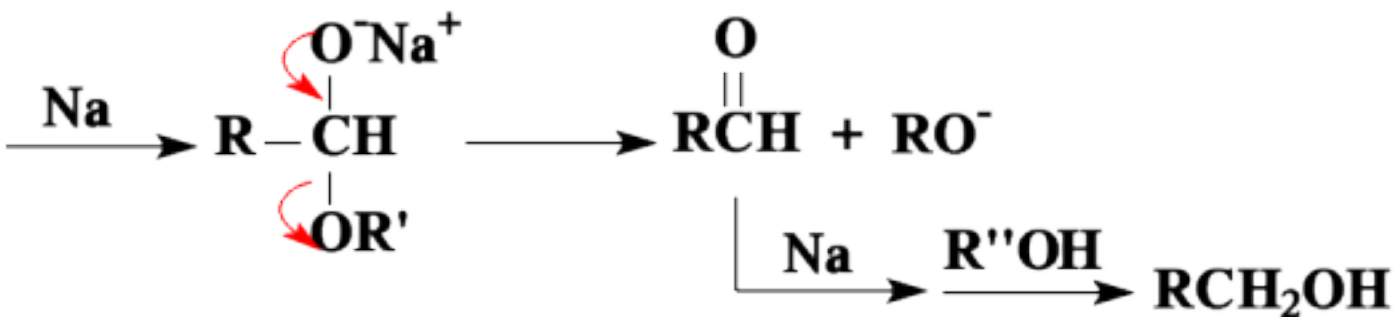
(9) 酯的单分子还原：鲍维特 - 勃朗克还原



用金属钠和无水乙醇将酯还原成一级醇的反应称为鲍维特-勃朗克还原。



反应机理

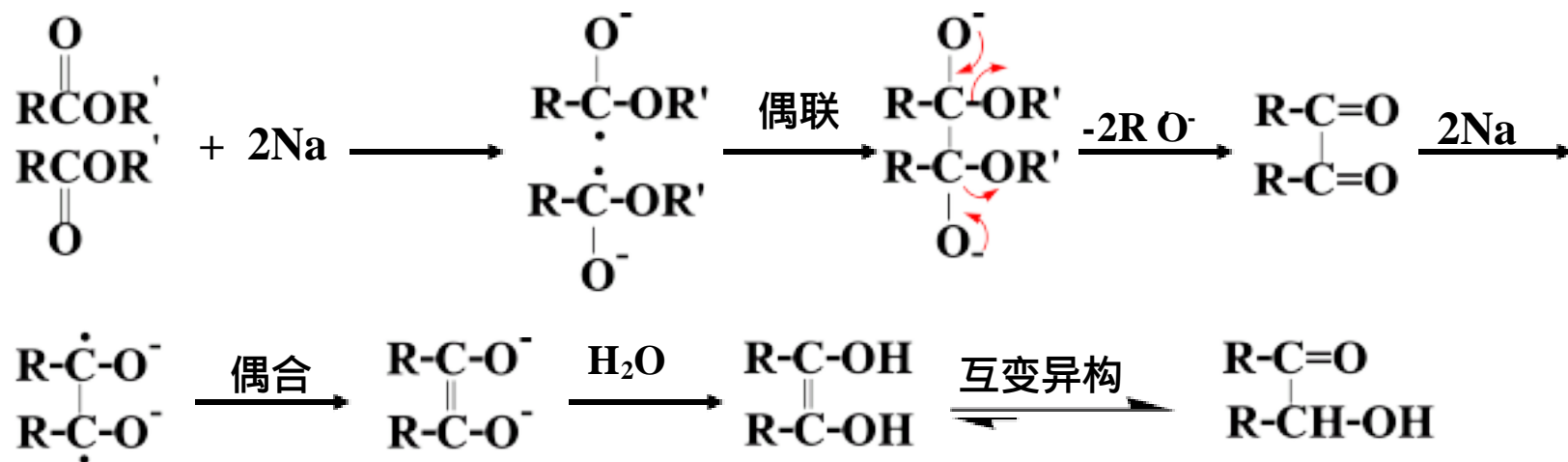


(10) 酯的双分子还原 (酮醇反应或偶姻反应)



在惰性溶剂中，用金属钠将脂肪酸酯还原成 β -羟基酮的反应称为酮醇反应。

反应机理



五、缩合反应

- (1) 羟醛缩合
- (2) 酯缩合反应
- (3) 瑞佛马斯基反应
- (4) 曼尼期反应——氨甲基化反应
- (5) 麦克尔加成反应
- (6) 魏悌息反应
- (7) 达参反应
- (8) 安息香缩合反应



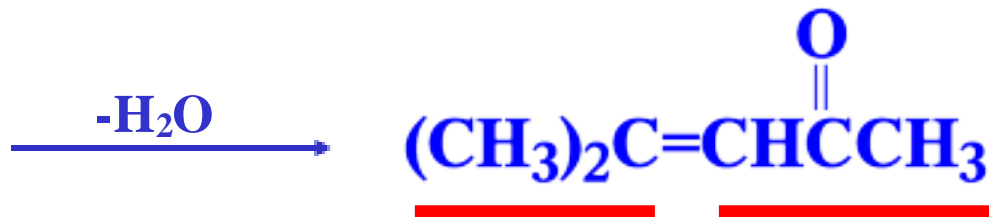
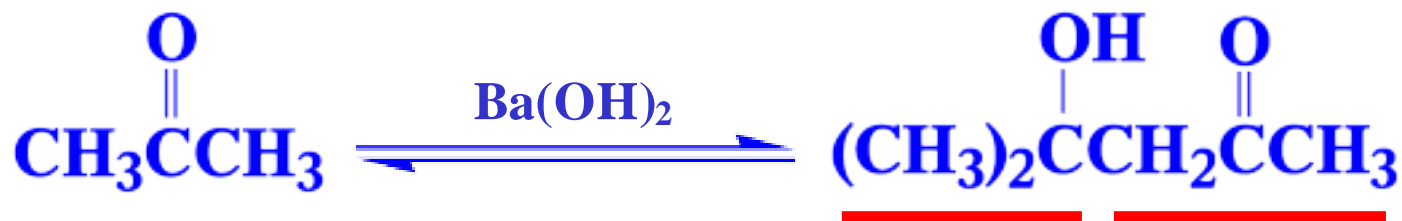
缩合反应

将分子间或分子内不相连的两个碳原子连接起来的反应统称为缩合反应。在缩合反应中，有新的碳碳键形成，同时也往往有水或其它比较简单的有机或无机分子形成。缩合反应通常需要在缩合剂的作用下进行，无机酸、碱、盐或醇钠、醇钾等是常用的缩合剂。

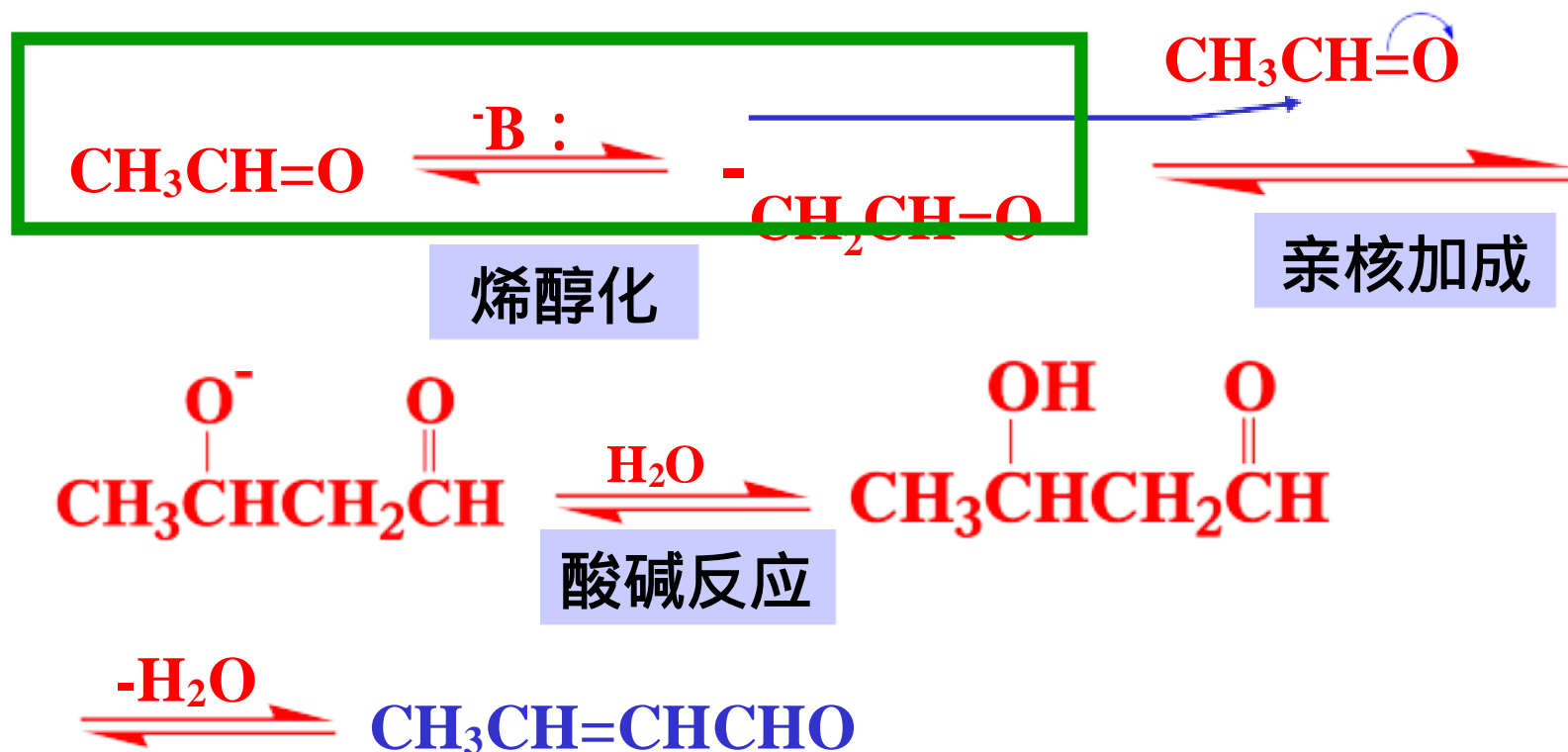


(1) 羟醛缩合

有 α -H 的醛或酮在酸或碱的作用下，缩合生成 β -羟基醛或 β -羟基酮的反应称为羟醛缩合。

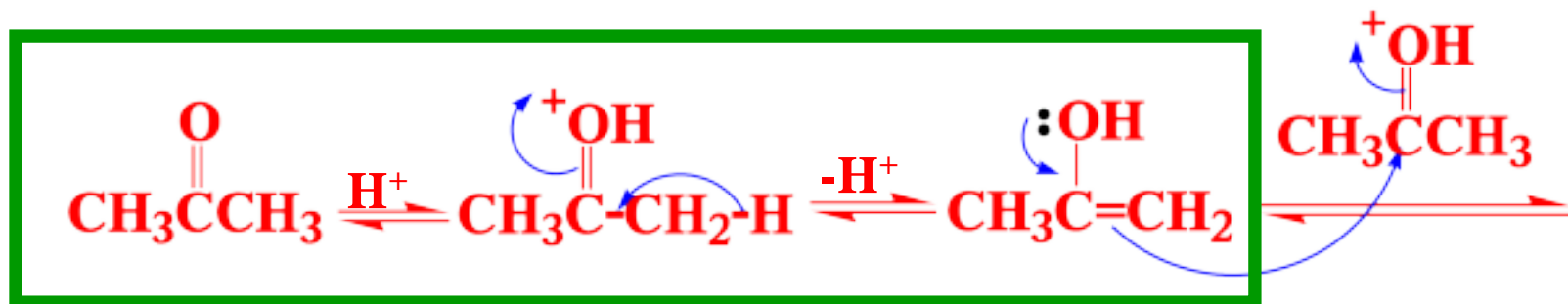


碱催化下的反应机理



常用的碱性催化剂有：KOH， $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ， $(t\text{-BuO})_3\text{Al}$
催化剂用量应在0.5mol以上

酸催化下的反应机理

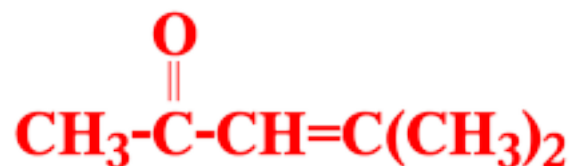


烯醇化

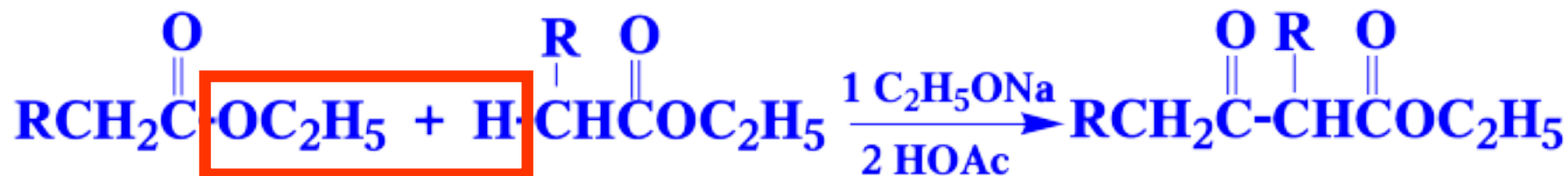
亲核加成



酸碱反应



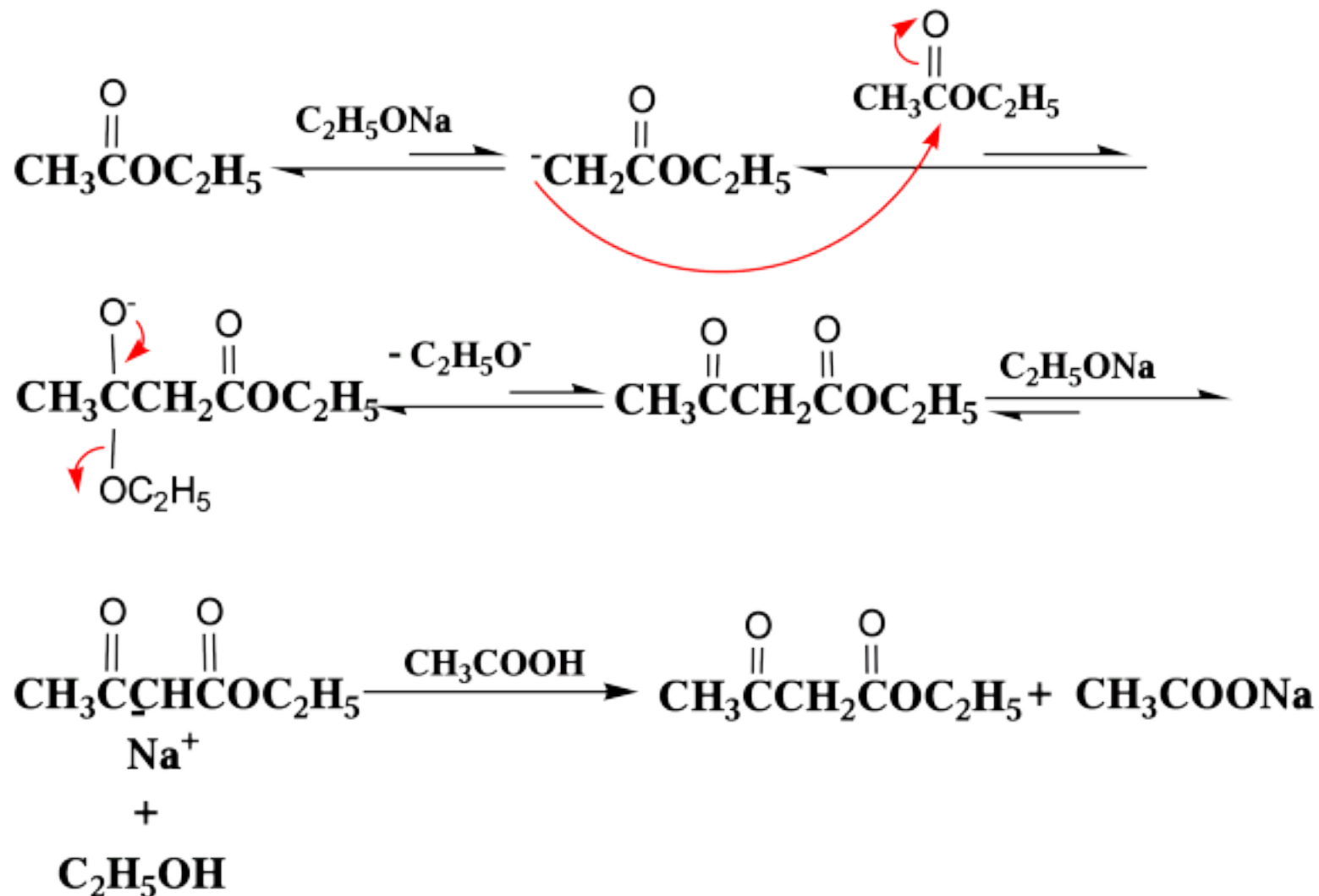
(2) 酯缩合反应



具有 α -活泼氢的酯，在碱的作用下，两分子酯相互作用，生成 α -羰基酯，同时失去一分子醇的反应称为酯缩合反应也称为克莱森缩合反应。

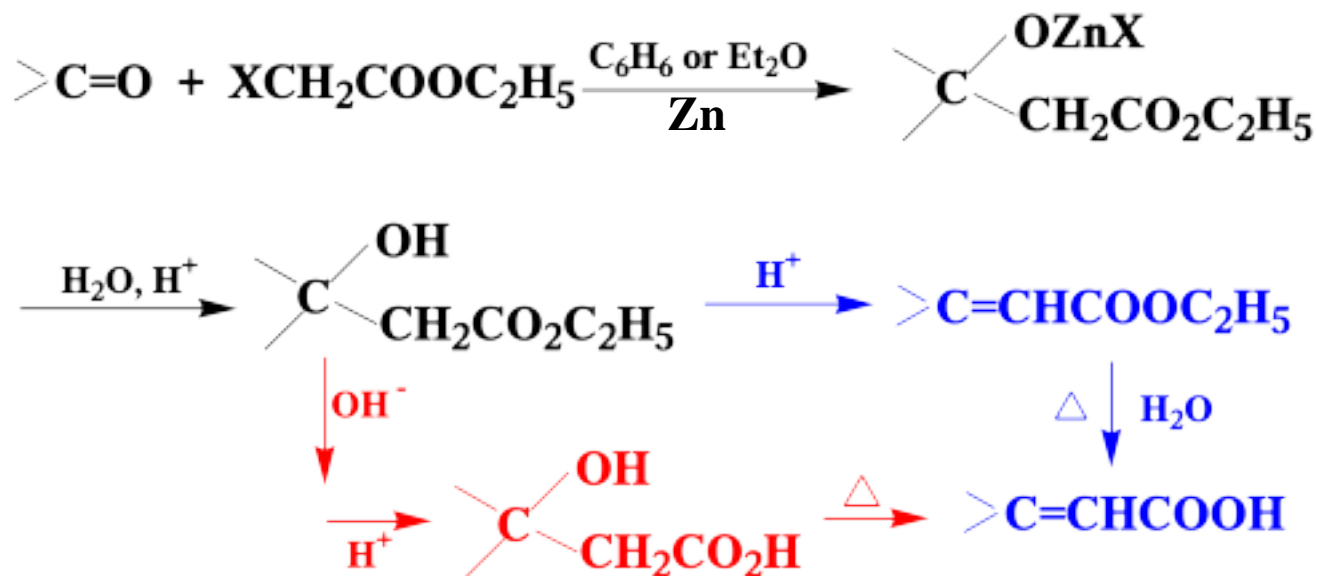


反应机理

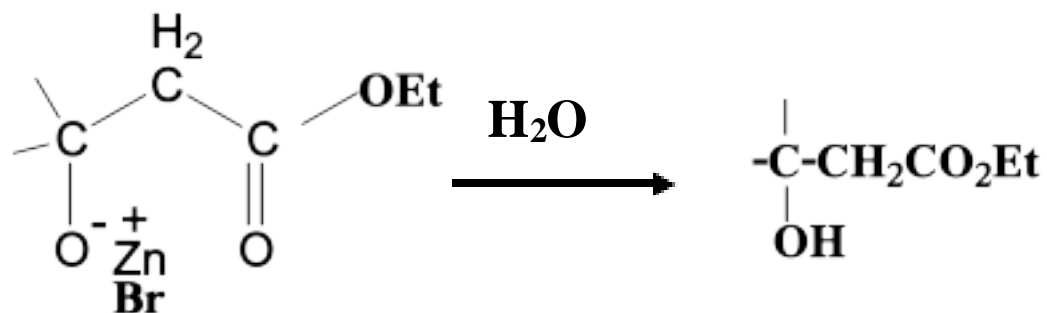
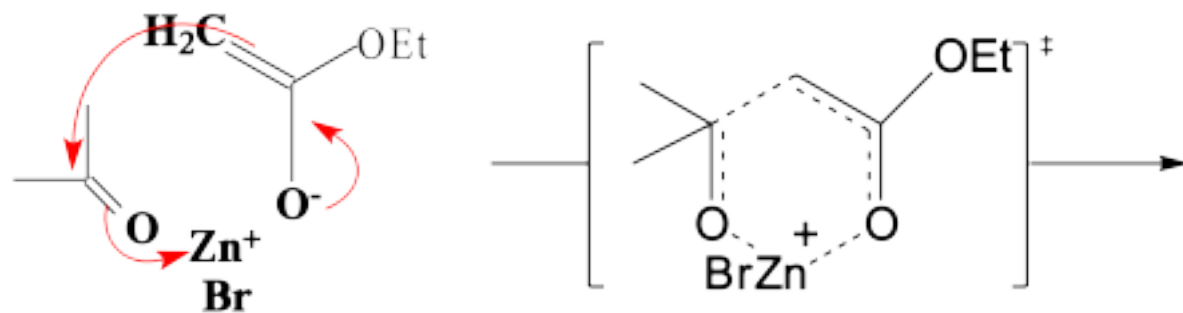
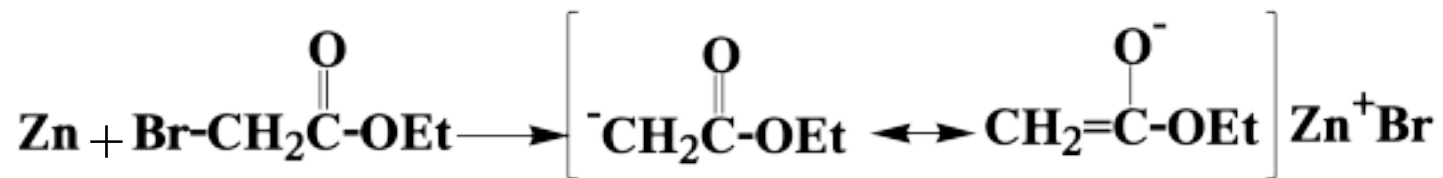


(3) 瑞佛马斯基反应

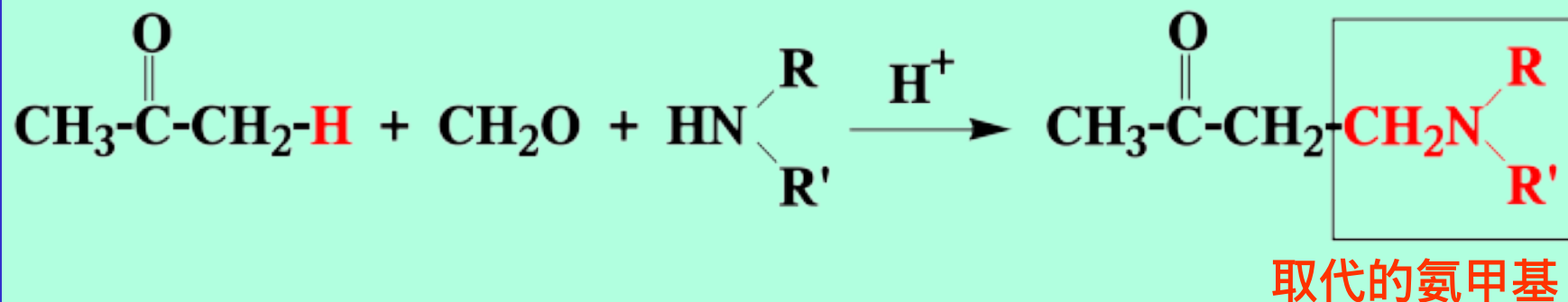
醛或酮、-溴(卤)代酸酯、锌在惰性溶剂中互相作用，得到-羟基酸酯的反应称为瑞佛马斯基反应。



反应机理



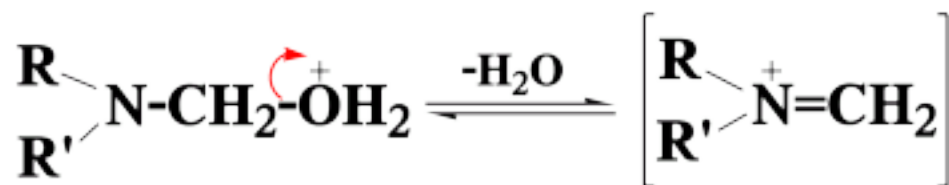
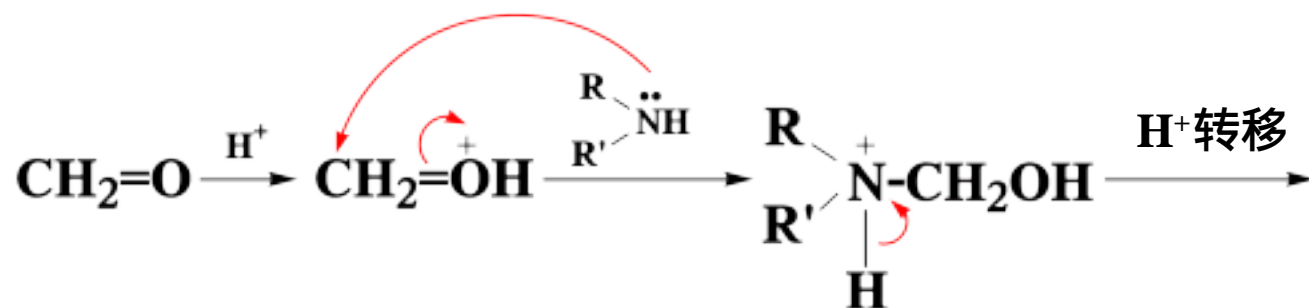
(4) 曼尼期反应——氨甲基化反应



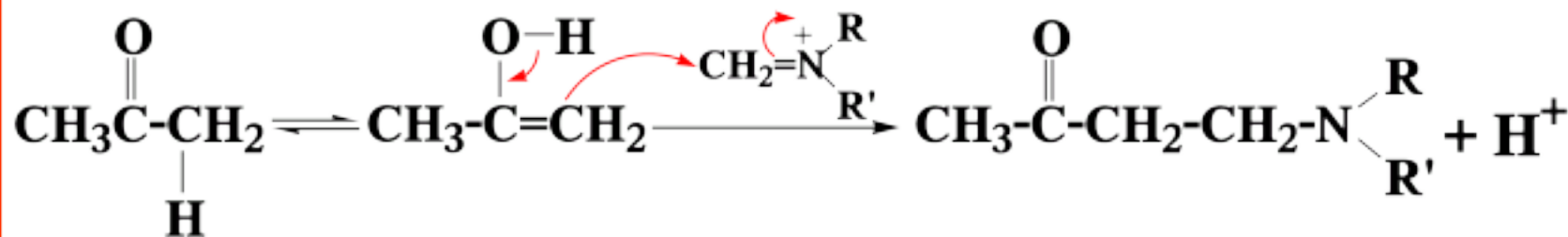
具有活泼氢的化合物、甲醛、胺同时缩合，活泼氢被氨甲基或取代氨甲基取代的反应，称为**曼尼期** (Mannich, C.)**反应**，生成的产物称为**曼氏碱**。



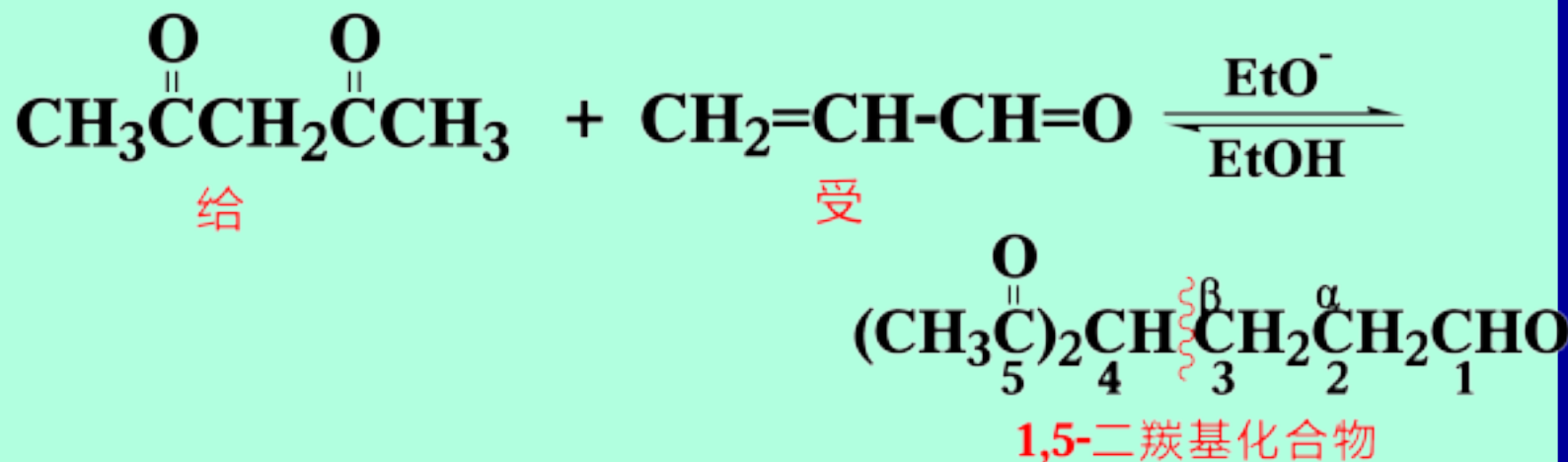
反应机理



活化的C=N



(5) 迈克尔加成反应

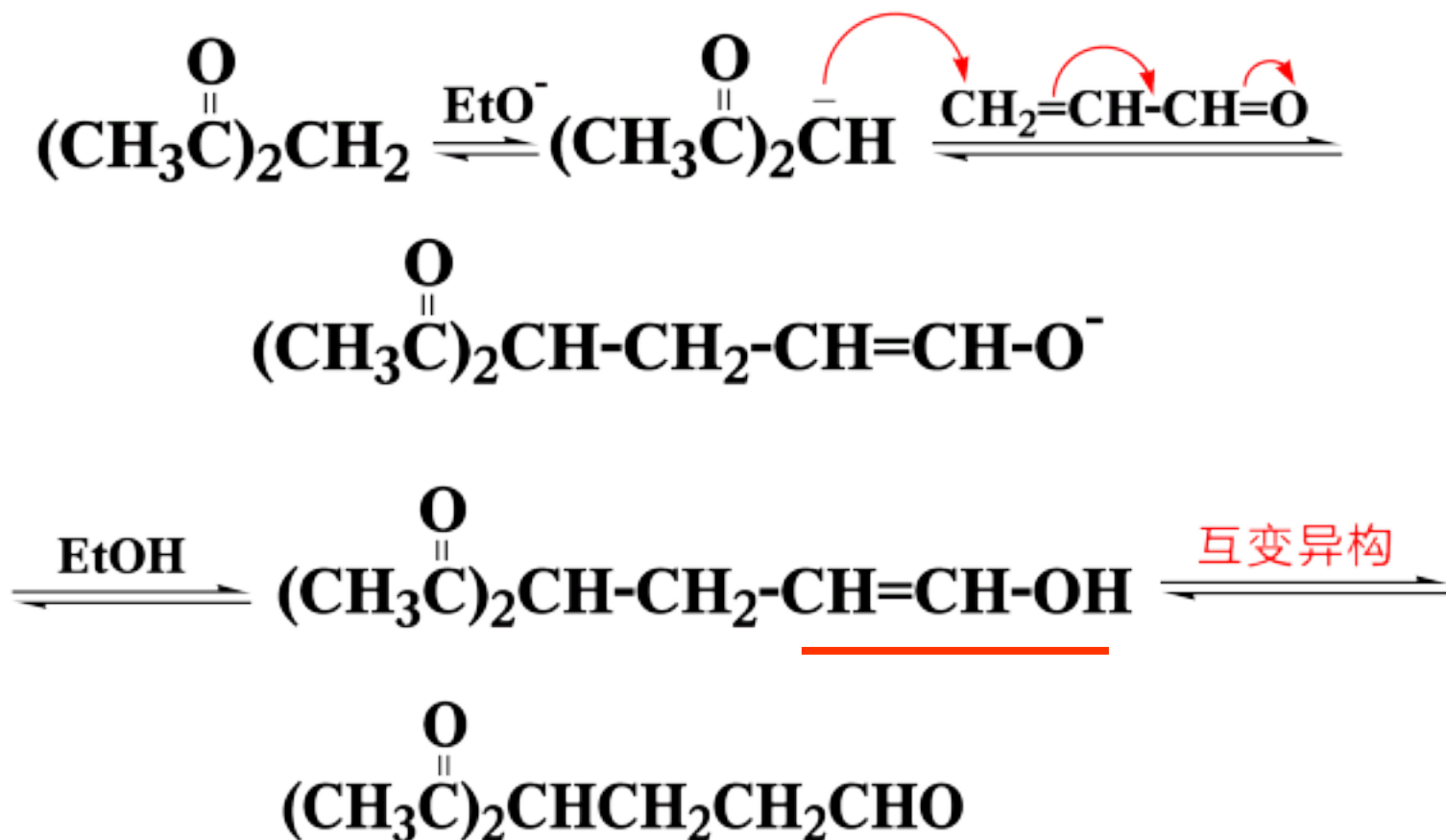


常用碱性催化剂：, Et₃N, KOH, EtONa, (CH₃)₃COK, R₄N⁺OH⁻

一个能提供亲核碳负离子的化合物(给体)与一个能提供亲电共轭体系(受体)的化合物，在碱性催化剂作用下，发生亲核1,4-共轭加成反应，称为迈克尔加成(Michael, A.)反应。(反应产物为1,5-二官能团化合物，尤以1,5-二羰基化合物为多)。

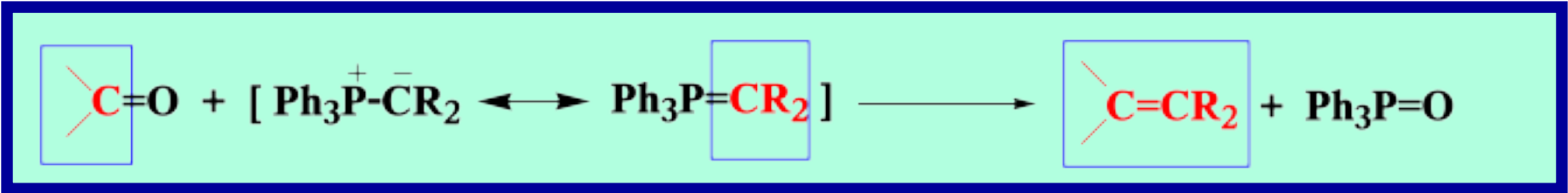


反应机理

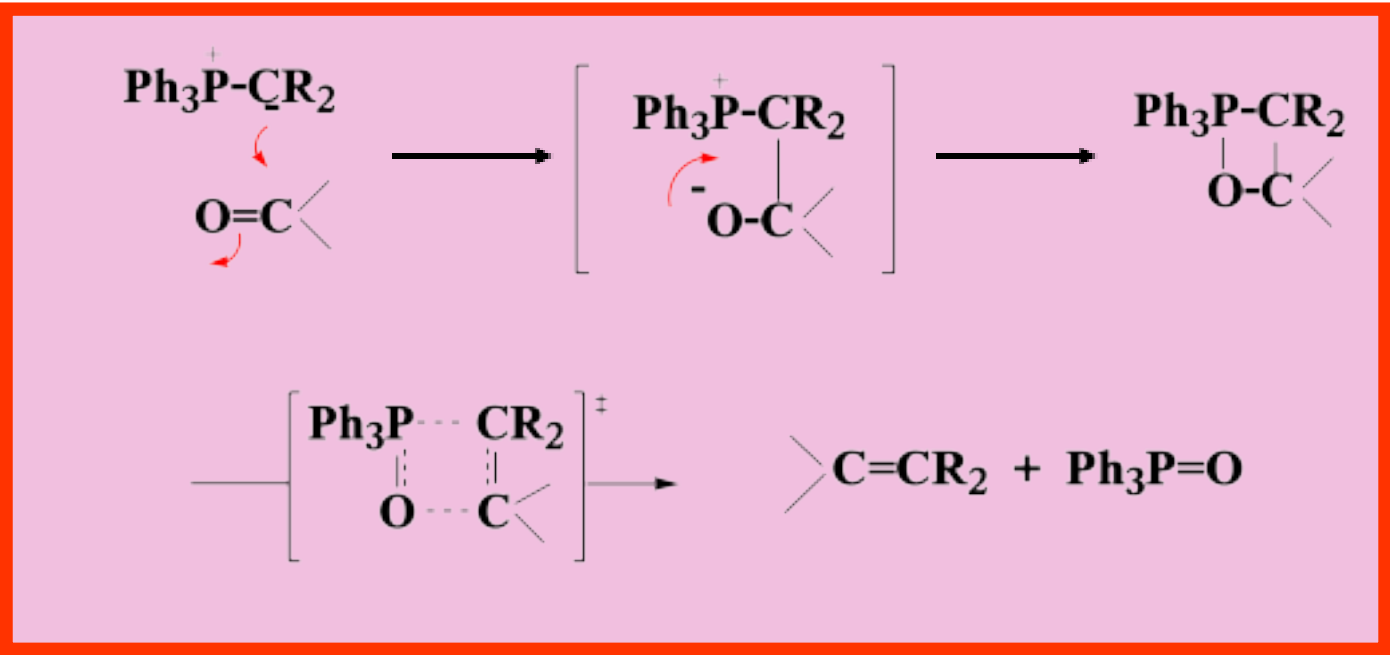


（6）魏悌息反应

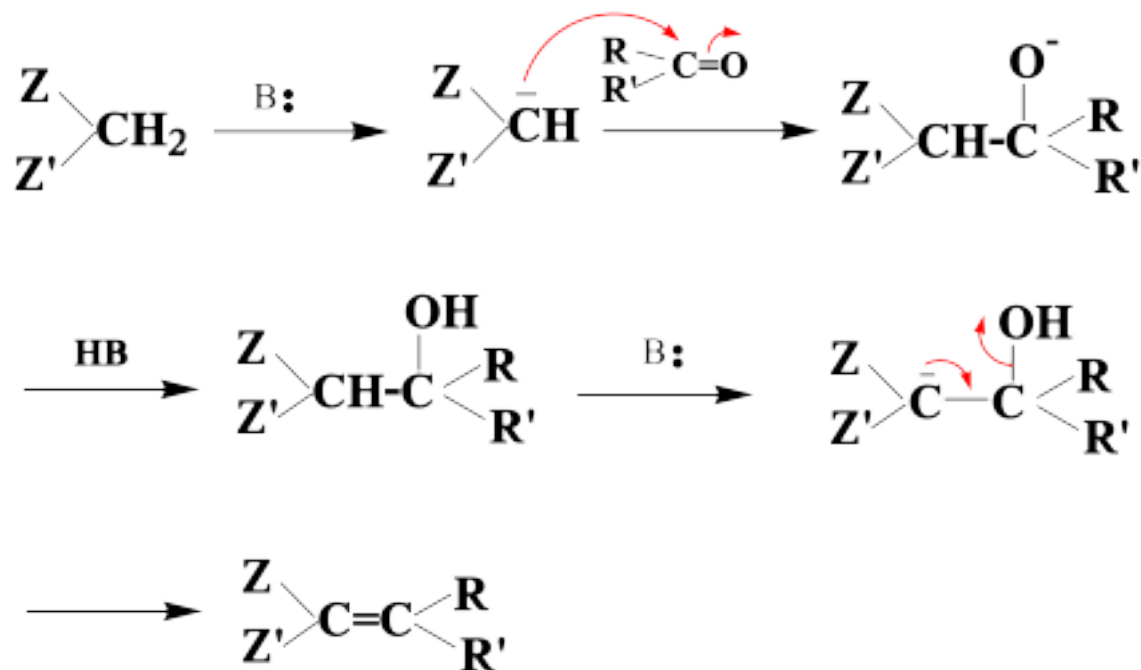
魏悌息试剂与醛、酮反应, 生成烯烃, 称为**魏悌息(Wittig, G.)反应**。



反应机理

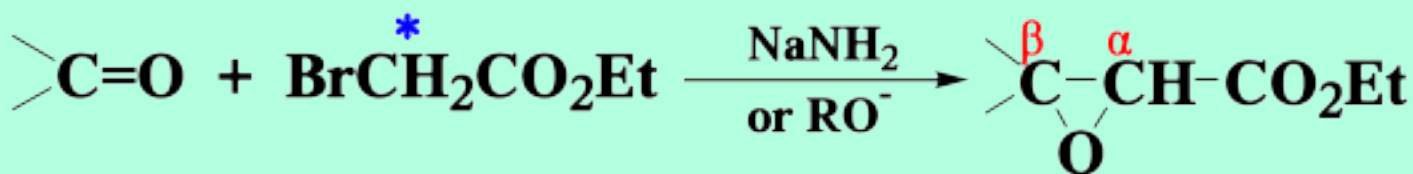


反应机理

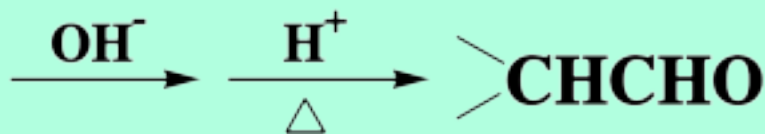


(7) 达参反应

醛、酮与 α -卤代酸酯在强碱(RONa , NaNH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$)催化作用下互相作用，生成 α,β -环氧酸酯的反应称为达参(Darzen, G.)反应。



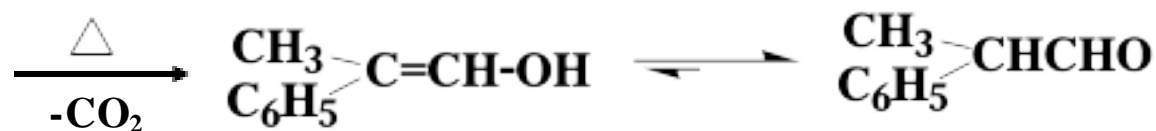
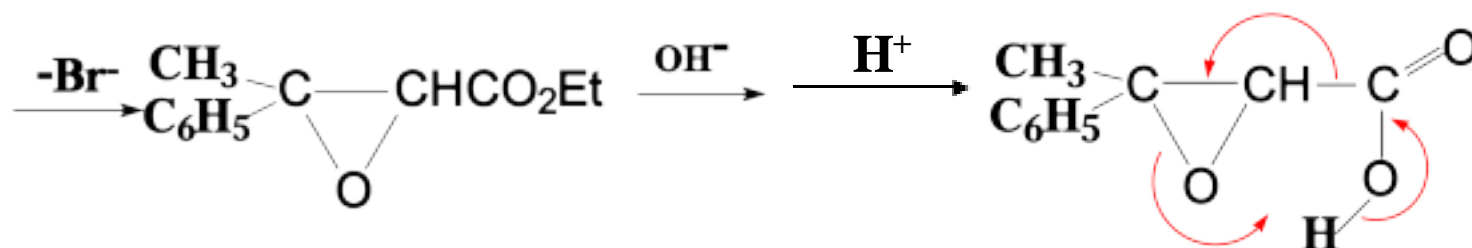
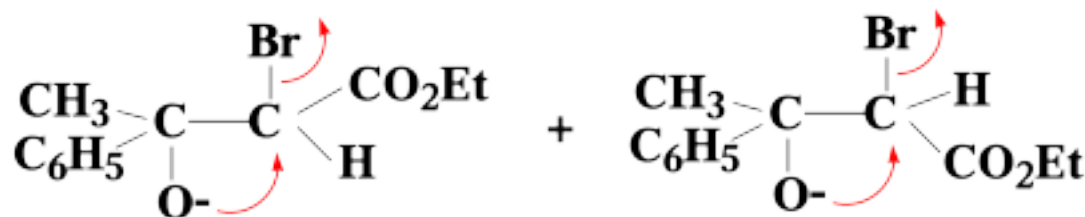
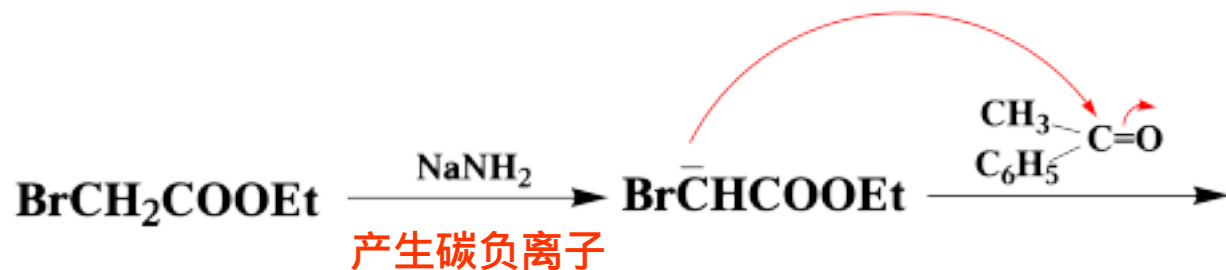
， α,β -环氧酸酯



* CH_2 生成醛
 CHR 生成酮

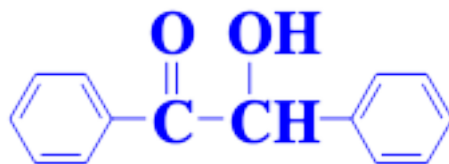


反应机理



(8) 安息香缩合反应

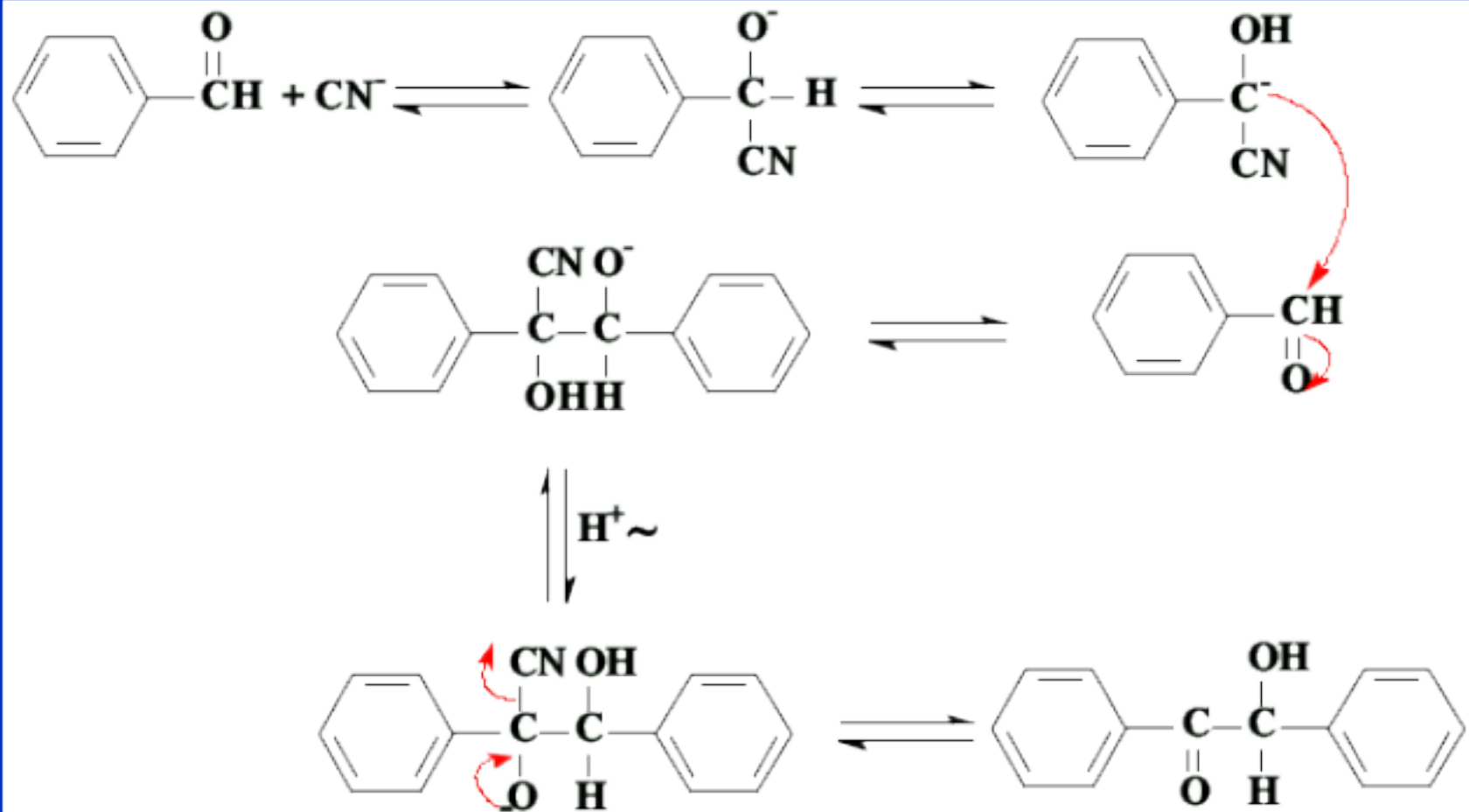
芳香醛在氰化钾的作用下，发生双分子缩合，生成 β -羟基酮的反应称为安息香缩合反应。



俗称安息香(Benzoin)



反应机理



六、重排反应

- (1) 频哪醇重排
- (2) 异丙苯氧化重排
- (3) 贝克曼重排
- (4) 法沃斯基重排
- (5) 拜耳-魏立格氧化重排
- (6) 霍夫曼重排
- (7) 二苯乙醇酸重排
- (8) 克莱森重排



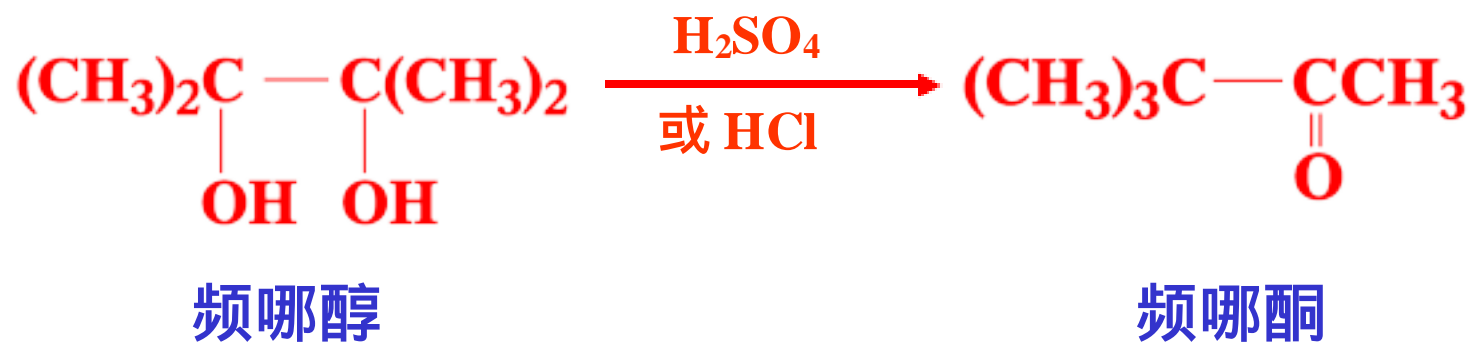
分子重排反应

分子重排反应就是化学键的断裂和形成发生在同一分子中，引起组成分子的原子的配置方式发生改变，从而形成组成相同、结构不同的新分子的反应。

重排反应中键的断裂和形成的方式有异裂、均裂和环状过渡态三种。

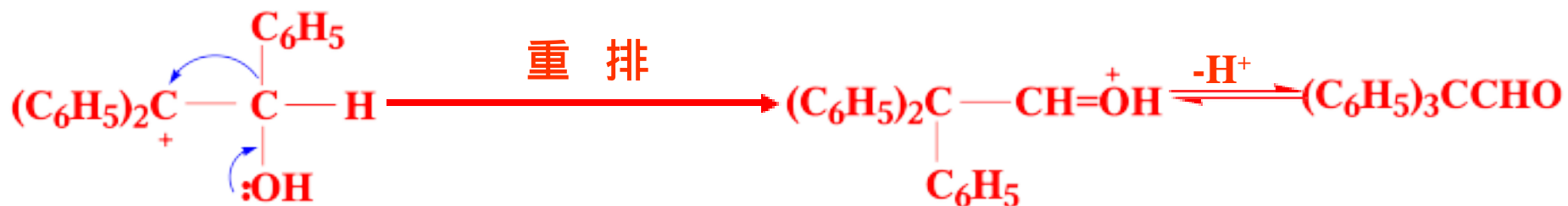
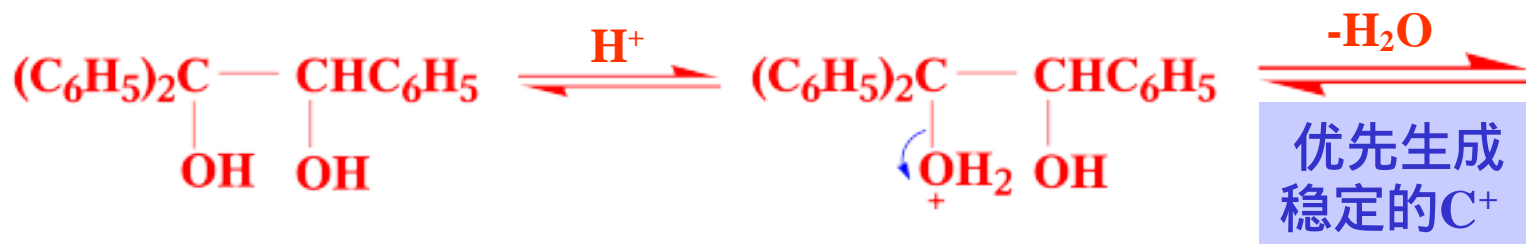


(1) 频哪醇重排



邻二醇在酸的作用下发生重排生成酮的反应称为频哪醇重排

反应机理



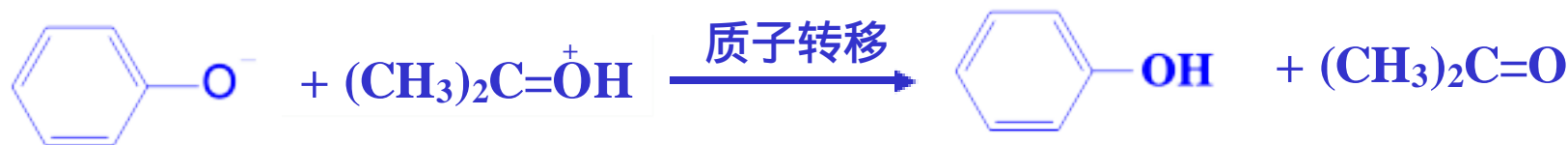
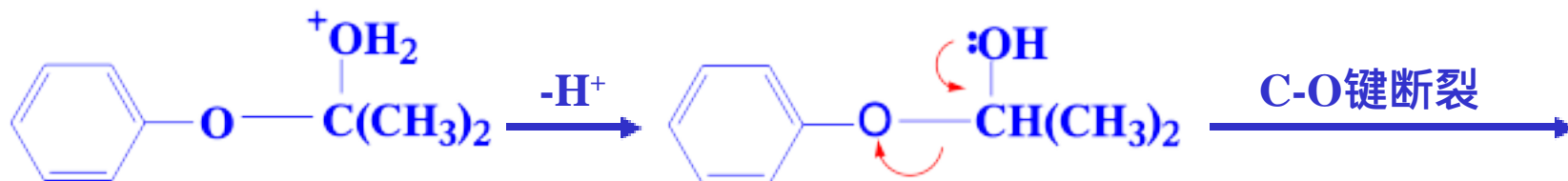
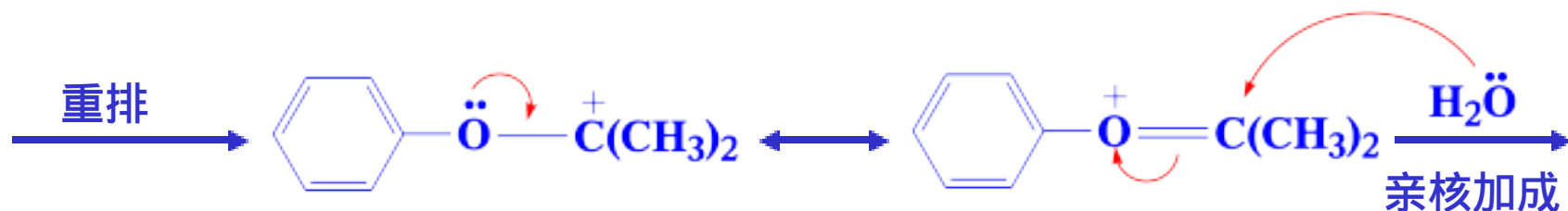
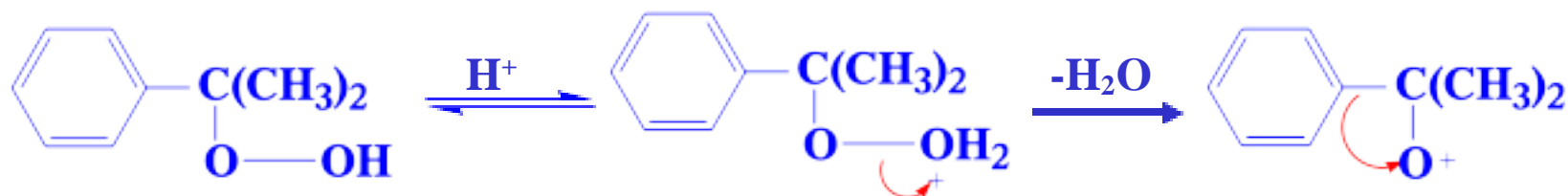
重排的推动力是由一个较稳定的满足八隅体结构的氧正离子代替碳正离子。能提供电子的基团优先迁移。

(2) 异丙苯氧化重排

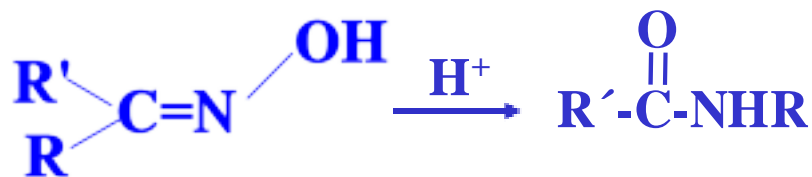
该法以丙烯和苯为起始原料，首先苯和丙烯在三氯化铝的作用下，产生异丙苯，异丙苯三级碳原子上的氢比较活泼，在空气的直接作用下，氧化生成过氧化物，过氧化物在酸的作用下，失去一分子水，形成一个氧正离子，苯环带着一对电子转移到氧上，发生所谓的缺少电子的氧所引起的重排反应，得到‘碳正’离子，‘碳正’离子再和水结合，去质子分解成丙酮及苯酚。由异丙苯经氧化、重排直至生成丙酮及苯酚的过程称为异丙苯的氧化重排。



工业制法和反应机理



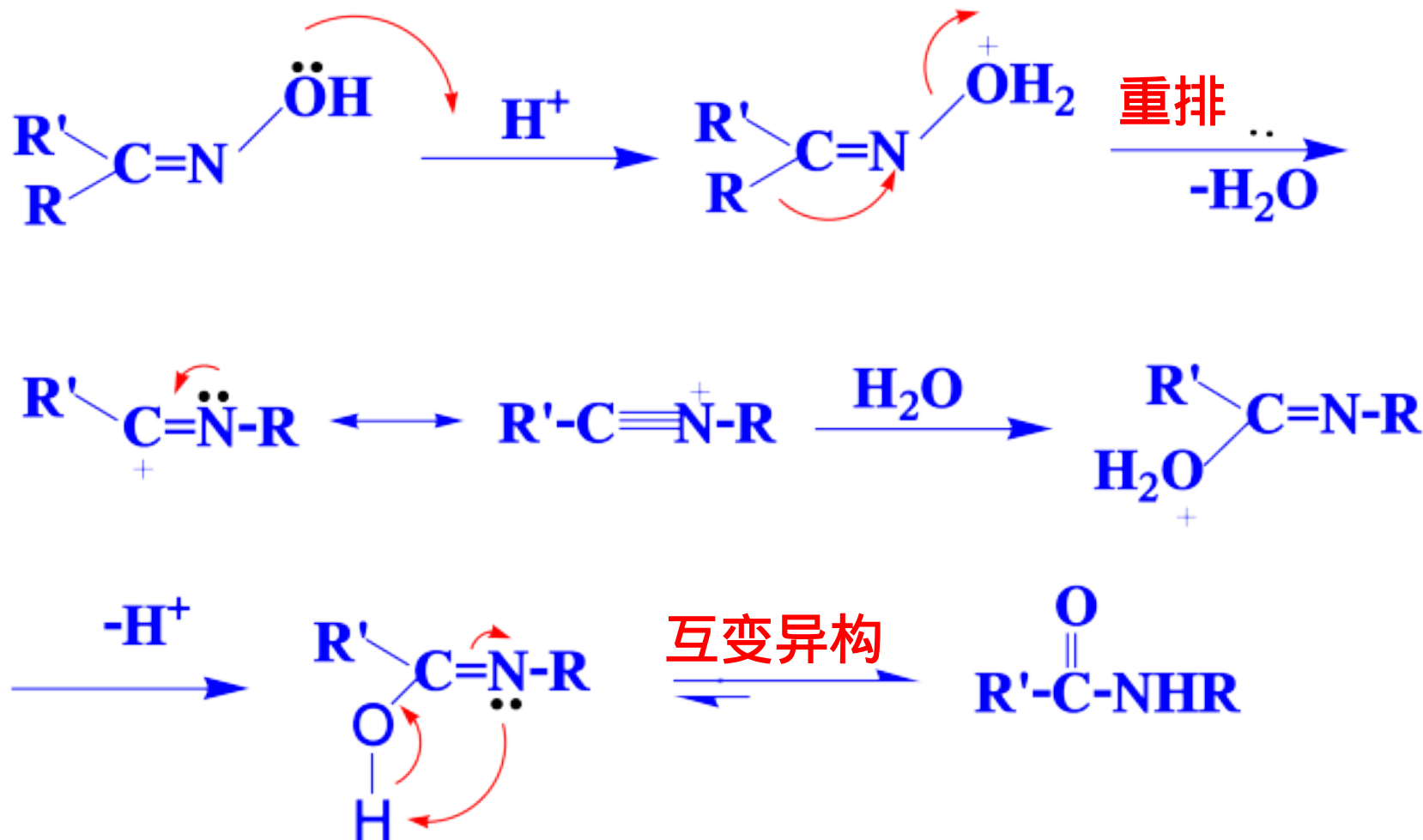
(3) 贝克曼重排



酮肟在酸性催化剂的作用下重排成酰胺的反应称为贝克曼重排。



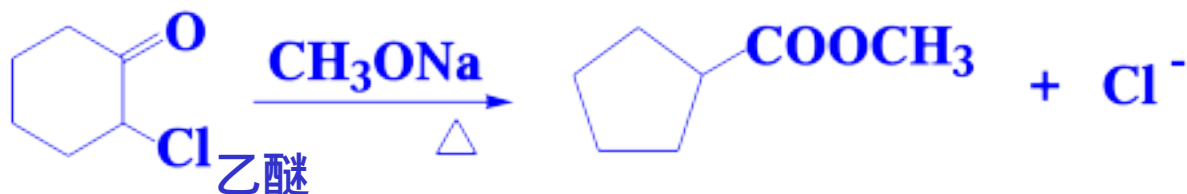
反应机理



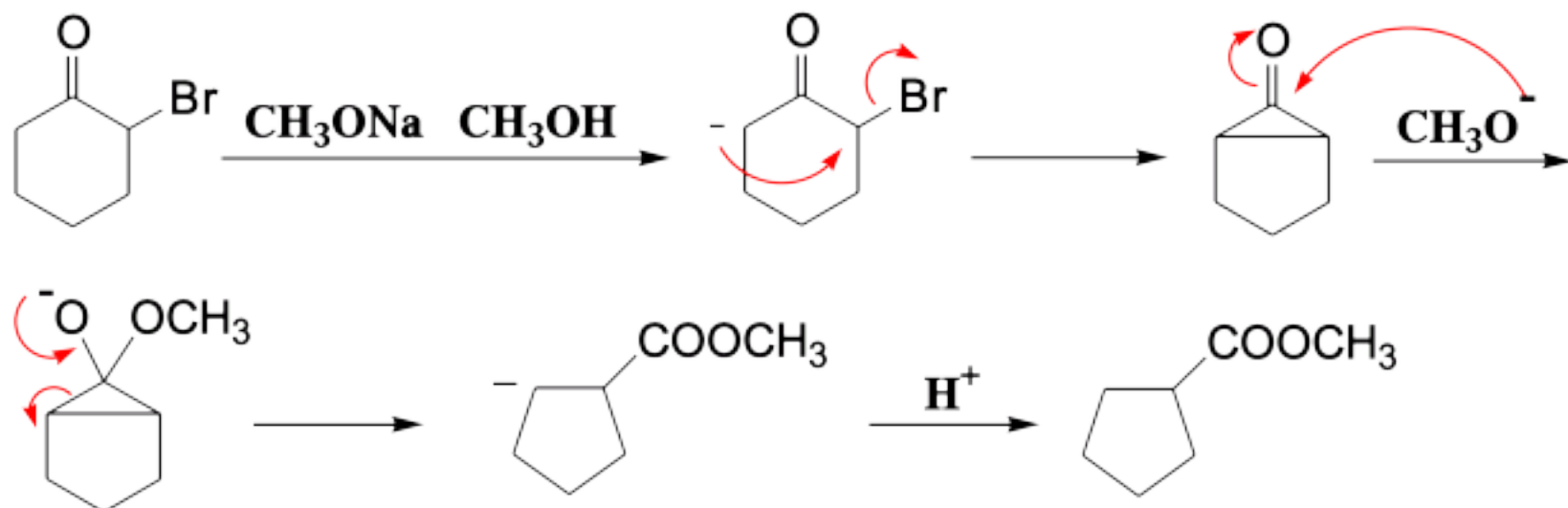
(4) 法沃斯基重排



在醇钠或氢氧化钠或氨基钠等碱性催化剂存在下， α -卤代酮（氯代酮或溴代酮）失去卤原子，重排成具有相同碳原子的羧酸酯、羧酸、酰胺的反应。



反应机理



(5) 拜耳-魏立格氧化重排



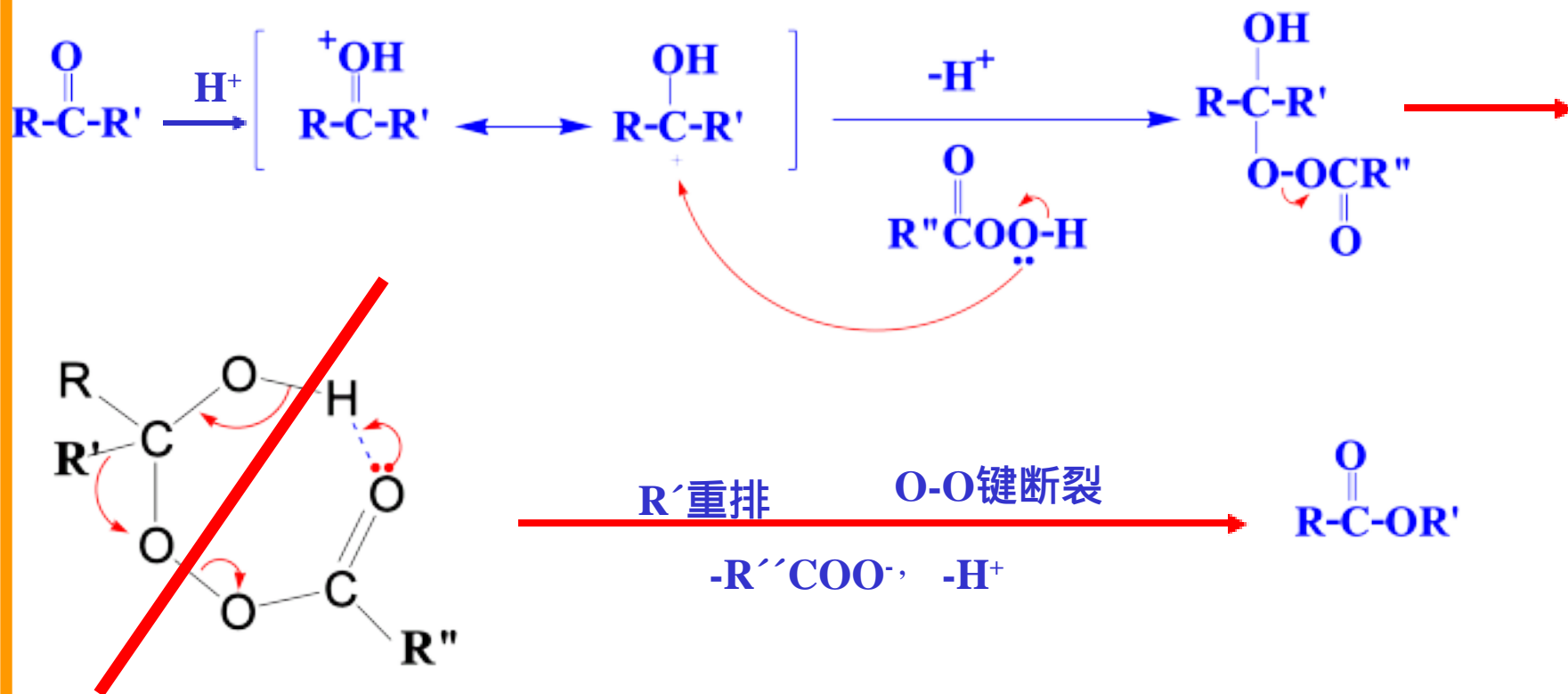
常用的过酸有：

- (1) 一般过酸 + 无机强酸 (H_2SO_4)
- (2) 强酸的过酸： CF_3COOOH
- (3) 一般酸 + 一定浓度的过氧化氢 (产生的过酸立即反应)

酮类化合物被过酸氧化，与羰基直接相连的碳链断裂，插入一个氧形成酯的反应称为拜耳-魏立格 (Baeyer-Villiger) 氧化重排。

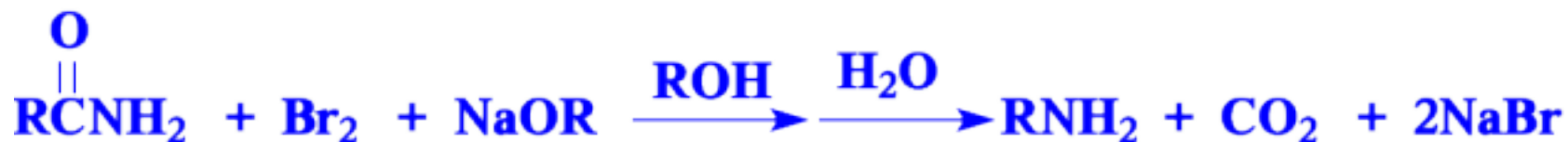
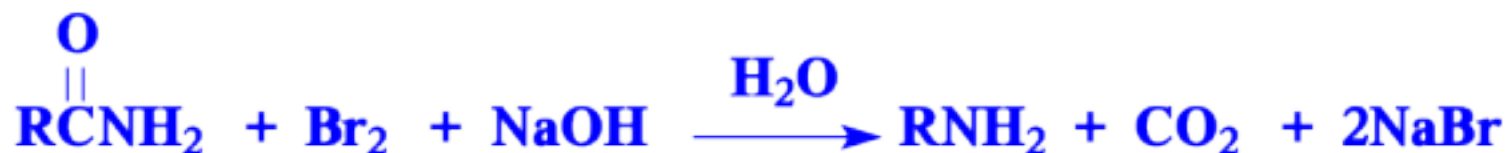


反应机理

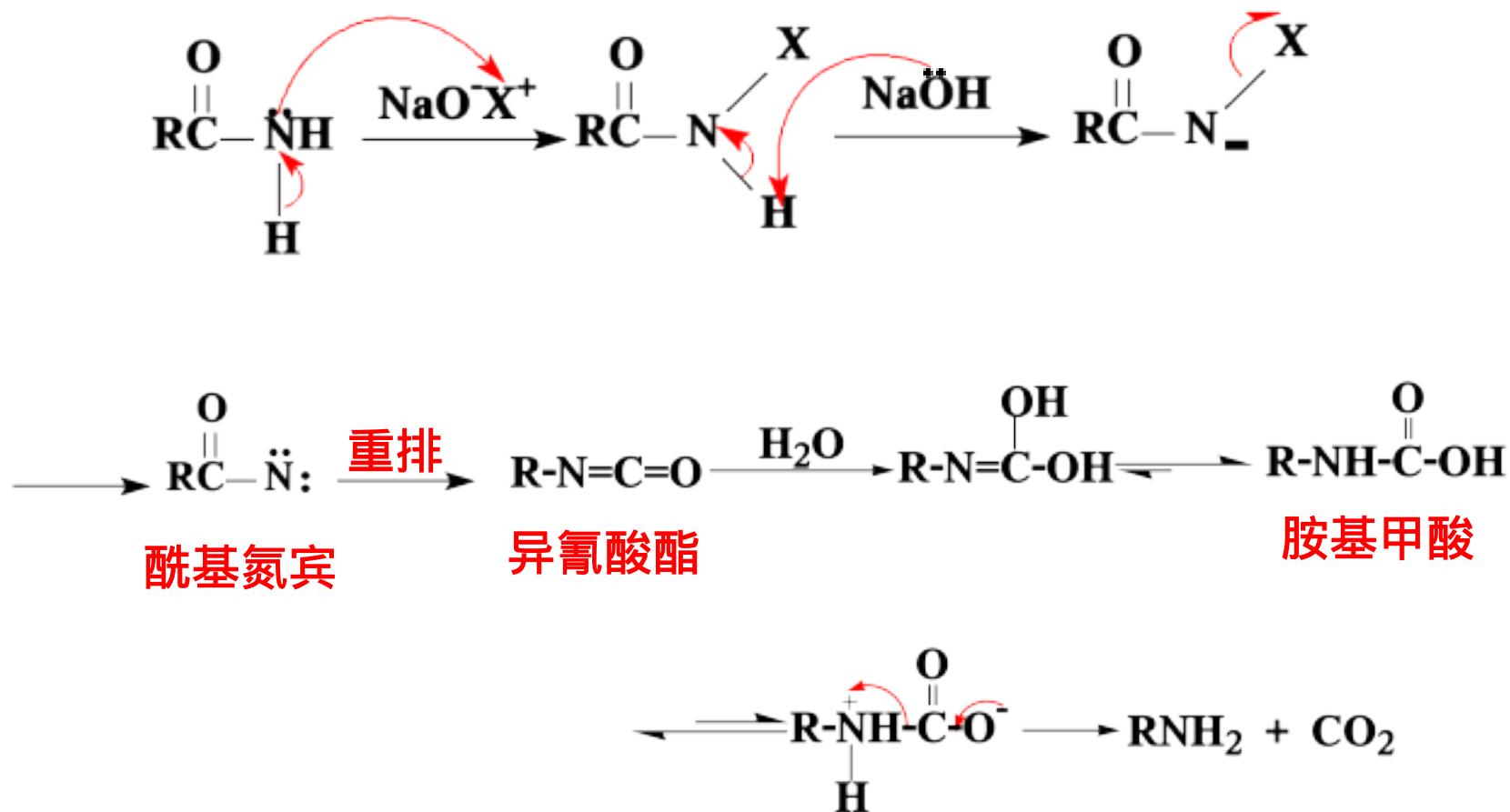


(6) 霍夫曼重排

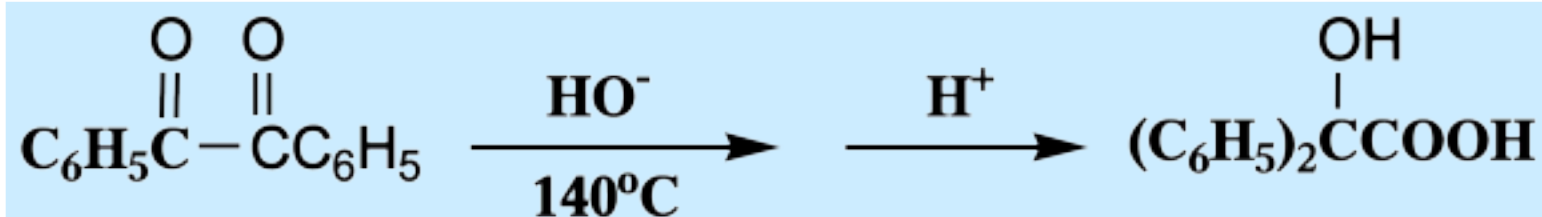
酰胺与次卤酸盐的碱溶液(或卤素的氢氧化钠溶液)作用时，放出二氧化碳，生成比酰胺少一个碳原子的一级胺的反应。



反应机理

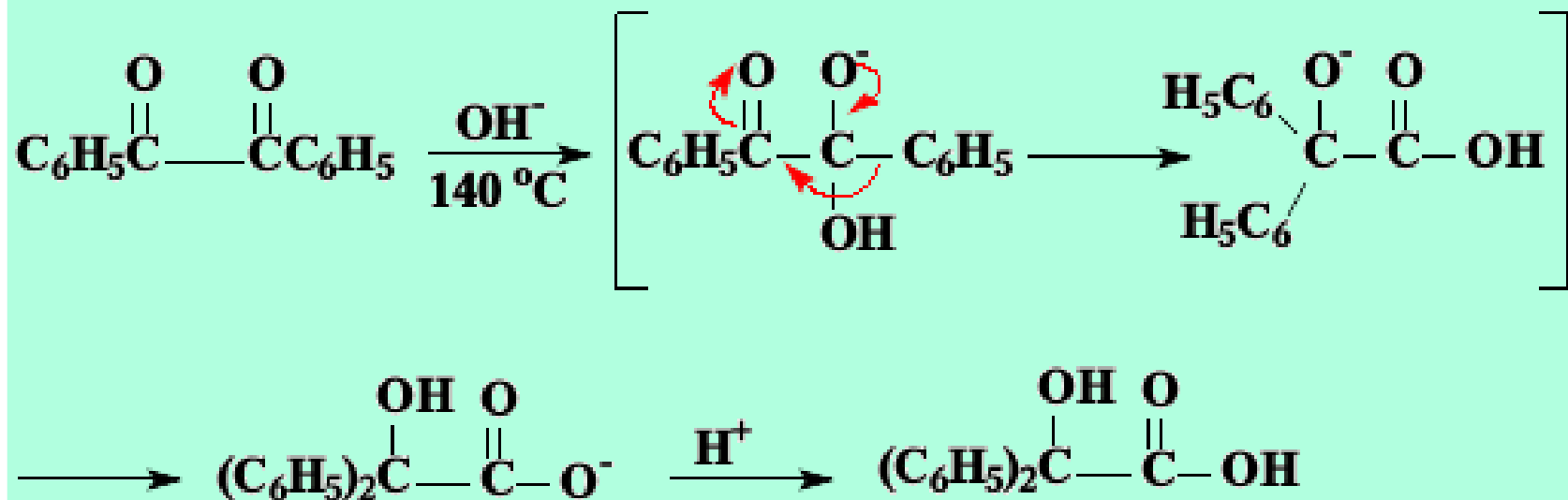


(7) 二苯乙醇酸重排



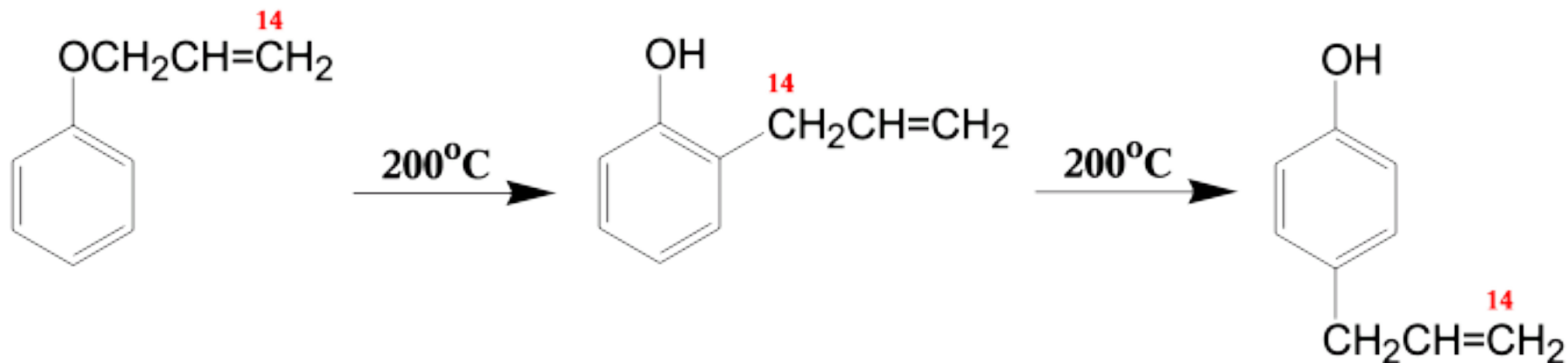
-二酮在浓碱作用下发生重排，生成二苯乙醇酸的重排反应称为二苯乙醇酸重排。

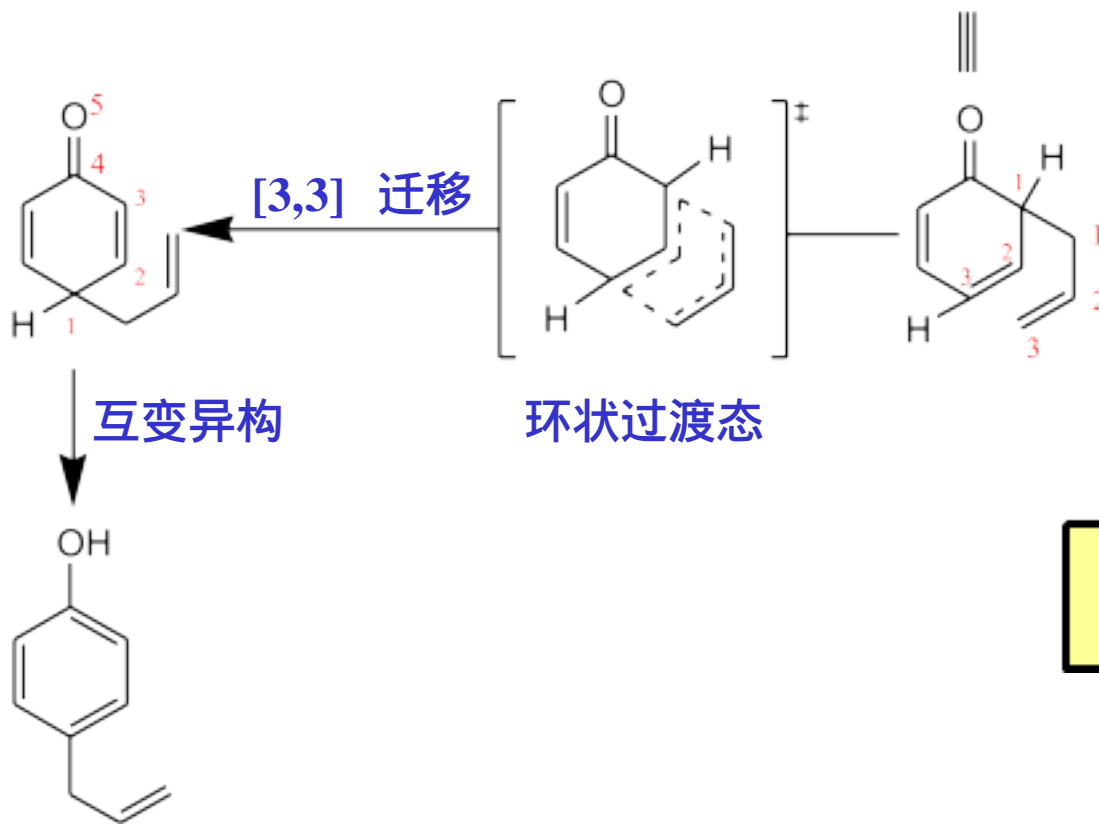
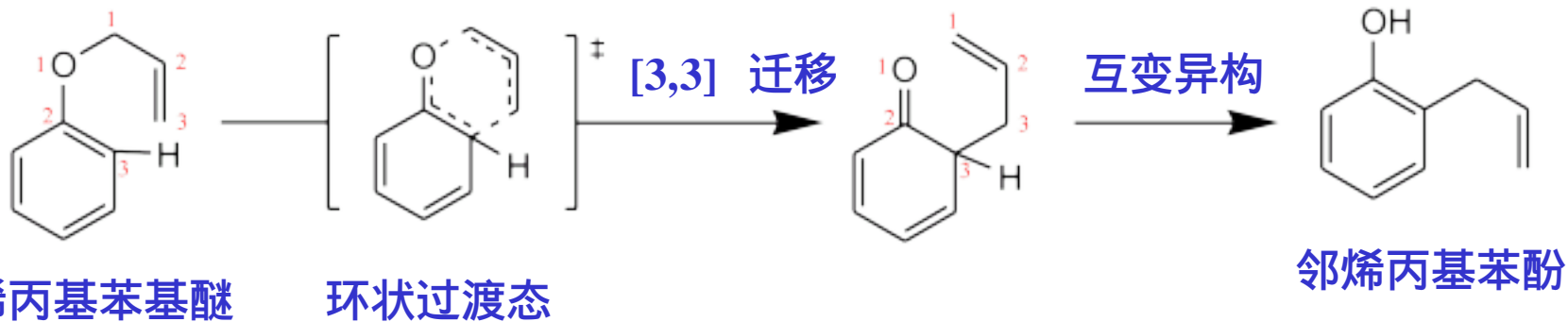
反应机理



(8) 克莱森重排

烯丙基芳基醚在高温下可以重排为邻烯丙基酚或对烯丙基酚，这称为克莱森重排。





反应机理