1、烷烃自由基取代

该反应属于自由基链反应

链引发:

(1) Cl_2 $\xrightarrow{\triangle \otimes hv}$ 2 Cl_{\bullet} $\triangle H = 242.7$ KJ/mol CH_3 -H \longrightarrow $CH_3 \cdot +$ H \bullet $\triangle H = 439.3$ KJ/mol Cl_2 \longrightarrow Cl_{\bullet} + Cl_{\bullet} $\triangle H = 1145$ KJ/mol

链传递:

(2) CI + CH₄
$$\longrightarrow$$
 CH₃ + HCI \triangle H = 7.5KJ/mol

(3) CH₃• + CI₂ → CH₃CI + CI• △H = -112.9KJ/mol 循环进行(2)→ (3)→(2)→(3)...,直至消耗完原料

链终止:

(4)
$$Cl \cdot + Cl \cdot \longrightarrow Cl_2$$

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

$$H_2$$
C=CHCH=CH $_2$ $\stackrel{+}{\leftarrow}$ H_2 C=CH $\stackrel{+}{\leftarrow}$ H_2 C=CH=CH=CH $_2$ $\stackrel{+}{\leftarrow}$ H_2 C=CHCH=CH $_3$ $\stackrel{+}{\leftarrow}$ H_2 C=CHCH-CH $_3$ $\stackrel{+}{\leftarrow}$ H_2 C=CHCH-CH $_3$ $\stackrel{+}{\rightarrow}$ H_2 C=CHCH-CH $_3$ $\stackrel{+}{\rightarrow}$ $\stackrel{+}{\rightarrow}$

(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:

ROOR
$$\xrightarrow{(1)}$$
 2RO·
RO· + HBr $\xrightarrow{(2)}$ ROH + Br·

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[PhX][Nu-]

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

$$\begin{array}{c|c} \mathsf{NH}_2 \\ \mathsf{NO}_2 \\ \hline \\ \\ \mathsf{NO}_2 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_3 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_4 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_2 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_3 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_3 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_4 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_2 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_3 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_3 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_4 \\ \\ \mathsf{NO}_3 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_4 \\ \\ \mathsf{NO}_3 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_4 \\ \\ \mathsf{NO}_3 \\ \\ \mathsf{NO}_4 \\$$

6、S_N1 和 S_N2 反应

1、双分子亲核取代反应(S_N2反应)

$$RCH_2Br + NaOH \xrightarrow{H_2O} RCH_2OH + NaBr$$

RCH₂OH + H⁺
$$\rightarrow$$
 RCH₂-OH₂

RCH₂OH + H⁺ \rightarrow RCH₂OH₂

RCH₂OH + H₂OH₂ \rightarrow RCH₂OH₂ \rightarrow RCH₂OH₂ \rightarrow RCH₂OH₂ \rightarrow RCH₂OCH₂R

$$(CH_3)_2C-CH_2 + CH_3OH \xrightarrow{CH_3ONa^+} (CH_3)_2C-CH_2 OH OCH_3$$

碱催化反应机理(S_N2)

$$(CH_3)_2C \xrightarrow{\delta_+} CH_2 \xrightarrow{CH_3O} (CH_3)_2C \xrightarrow{CH_2} CH_2 \xrightarrow{CH_3O} (CH_3)_2C \xrightarrow{CH_3O} (CH_3)_2C \xrightarrow{CH_2O} OH$$

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)

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_3CO^+CH_3$$
 $H^ (CH_3)_3COCH_3$

$$H_3C$$
 O
 $+CH_3OH$
 \longrightarrow
 CH_3C
 CH_2
 CH_3O
 OH

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

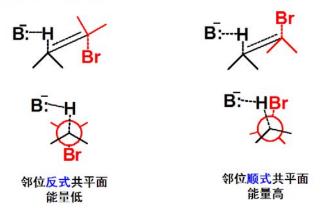
试剂对反应速率的影响: $S_N 1$ 反应速率不变 , $S_N 2$ 反应速率增大

7、E1 和 E2 反应

1、双分子消除反应(E2)

$$\begin{array}{c} RCH_{2}CH_{2}X + HO\overline{:} \longrightarrow \begin{bmatrix} HO^{\delta^{-}} & H \\ RHC^{---}CH_{2} \\ X=CI, Br, I \end{bmatrix}^{\neq} \longrightarrow H_{2}O + RHC = CH_{2} + X\overline{:} \end{array}$$

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。



2、单分子消除反应(E1)

反应机理:

$$_{\text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\overset{\text{P}}{\text{C}}(\text{CH}_{3})_{2}}$$
 $\xrightarrow{\text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{OH}}$ $\xrightarrow{\text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\overset{\text{+}}{\text{C}}(\text{CH}_{3})_{2}}$ + $_{\text{E}}^{\text{+}}$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{OH} \\ & \begin{array}{c} \text{CH}_{3}\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_{3})_{2} & + & \text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\overset{+}{\text{O}}\text{H}_{2} \\ & \\ \text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_{3})_{2} & \xrightarrow{\text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{C}}(\text{CH}_{3})_{2} & \xrightarrow{\text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{C}}(\text{CH}_{3})_{2} \\ & \begin{array}{c} \text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{C}(\text{CH}_{3})_{2} & \xrightarrow{\text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{C}}(\text{CH}_{3})_{2} \\ & \end{array} \end{array}$$

E1和 S_N 1反应经常是同时发生的2个相互平行、相互竞争的反应。

$$(CH_3)_3C-OH + HOSO_2OH \longrightarrow (CH_3)_3C-OH_2 + OSO_3H$$

 $(CH_3)_3C-OH_2 \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + H_2O$
 $(CH_3)_2C-CH_2-H+OSO_3H \longrightarrow (CH_3)_2C=CH_2 + H_2SO_4$

8、醛酮亲核加成反应

一、醛和酮的亲核加成反应

Cram规则

醛、酮的水合可被酸、碱催化

酸催化反应机理:

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} & & \\ \hline \end{array}$$

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:

$$HO^{-+} - \overset{\mid}{C} \overset{\circ}{C} - \overset{\longrightarrow}{C} - H_2O^{+} \left[-\overset{\mid}{C} \overset{\circ}{C} - \overset{\longrightarrow}{C} - \overset{\mid}{C} - \overset{\circ}{C} - \right]$$

$$\stackrel{\mid}{\Longrightarrow} - \overset{\circ}{C} = \overset{\circ}{C} - + OH^{-}$$

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

$$R-C^{0} + R'-OH \xrightarrow{18} R-C^{0} + H_{2}O$$

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

R-C
$$+ R'_3C-OH$$
 $+ H_2O$ $+$

◆ 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

$$O$$
 H^{+}
 $CH_{3}C^{-18}O^{-}C(CH_{3})_{3} + H_{2}O$
 H^{+}
 $CH_{3}C^{-}OH + HO^{-}C(CH_{3})_{3}$

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

(CH₃)₂CHCHCH₃
$$\xrightarrow{H^{+}}$$
 (CH₃)₂CHCHCH₃ $\xrightarrow{-H_2O}$ (CH₃)₂CHCHCH₃ OH $\xrightarrow{CH_3}$ CH₃C-CHCH₃ \xrightarrow{EH} CH₃C-CH₂CH₃ $\xrightarrow{Br^{-}}$ CH₃C-CH₂CH₃ $\xrightarrow{Br^{-}}$ CH₃C-CH₂CH₃ $\xrightarrow{Br^{-}}$ CH₃C-CH₂CH₃ $\xrightarrow{Br^{-}}$ CH₃C-CHCH₃ $\xrightarrow{Br^{-}}$ CH₃C-CHCH₃ $\xrightarrow{Br^{-}}$ CH₃CHCHCH₃ $\xrightarrow{Br^{-}}$ CH₃CHCHCH₃ $\xrightarrow{Br^{-}}$ CH₃CHCHCH₃

$$(CH_3)_3CCH_2Br \xrightarrow{CH_3CH_2OH} H_3C \xrightarrow{CH_3} \xrightarrow{EH_2} H_3C \xrightarrow{C} \xrightarrow{C} -CH_2CH$$

$$CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2OH} (CH_3)_2CCH_2CH_3 \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_2CCH_2CH_3$$

$$-H^+ \xrightarrow{CH_3CH_2OH} (CH_3)_2C=CHCH_3$$

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} & \\ \\ \end{array} \end{array} & \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} & \begin{array}{c} \\ \end{array} & \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} & \begin{array}{c} \\ \end{array} & \end{array}$$

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

乙酰乙酸乙酯, β-酮酯

13、Claisen 重排反应

芳基烯丙基醚的Claisen重排反应:

$$\begin{array}{c|c}
\hline
& OH \\
\hline
& CH_2CH = CH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
& CH_2CH = CH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
& CH_2CH = CH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
& (\pm)
\end{array}$$

反应机理

反应机理是先重排到邻位,再重排到对位

$$H_{3}C \xrightarrow{O} \xrightarrow{\beta} H_{3}C \xrightarrow{O} \xrightarrow{CH_{3}} \xrightarrow{+} H_{3}C \xrightarrow{O} \xrightarrow{CH_{3}} \xrightarrow{\beta} H_{3}C \xrightarrow{O} \xrightarrow{CH_{3}} \xrightarrow{\beta} H_{3}C \xrightarrow{CH_{2}} \xrightarrow{CH_{2}}$$

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

O
$$CH_3COCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{500°C} CH_2=CHCH_2CH_3 + CH_3COOH$$

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

O
R-C-NH₂ + 3NaOH +
$$X_2 \longrightarrow R$$
-NH₂ + 2NaX + NaHCO₃ + H₂O
一级酰胺 $X=Cl_3Br$ 伯胺

反应历程:

不生成交叉产物,迁移时烃基构型保持不变。