**有机化学要义精讲：有机反应历程**

1．有机反应类型

（1）加成反应 亲电加成 C=C，C≡C；亲核加成 C=O， C≡C，C≡N；带有吸电子基团的加成C=C，如C=C-C=O，C=C-C≡N；自由基加成C=C。

（2）取代反应 取代反应有三种：亲电取代，重要的是芳环上H 被取代；亲核取代，经常是非H原子被取代；自由基取代，重要的是α取代。

（3）消除反应 主要是1，2-消除生成烯，也有1，1-消除生成碳烯。

（4）重排反应 常见的是碳正离子重排或其它缺电子的中间体重排。

（5）周环反应 包括电环化反应、环加成反应及σ迁移反应。

2．反应活性中间体

主要活性中间体有

其它活性中间体有碳烯R2C∶（卡宾Carbene）

氮烯RN∶（乃春 Nitrene）；

苯炔 （Benzyne）。

（1）自由基

自由基的相对稳定性可以从C—H键离解能大小判别，键离解能越大，自由基稳定性越小。如按稳定性次序排列

R3C·＞R2CH·＞RCH2·＞CH3·

C—H键离解能：380.7 395.4 410.0 435.1

（kJ／mol）

C6H5CH2·≈CH2＝CH-CH2·＞R3C·

C—H键离解能：355.6 355.5

（kJ／mol）

Ph3C·＞Ph2CH·＞PhCH2·

Ph3C·为涡轮形，具有约30°夹角，因此稳定性不会比Ph2CH·高得很多，且易发生二聚形成酿式结构。

（2）碳正离子

含有带正电荷的三价碳原子的化合物叫碳正离子，它具有6个价电子，一般情况下是sp2杂化，平面构型，其稳定性次序为：

任何使正电荷离域的条件都能稳定碳正离子。

孤电子对能分散正电荷

故MeOCH2Cl溶解反应比CH3Cl快1014倍。

邻基效应生成桥式碳正离子

芳香化稳定碳正离子，

（3）碳负离子

碳负离子是碳原子上带有负电荷的体系，其结构大多是角锥形sp3杂化构型，此构型使孤电子对和三对成键电子之间相斥作用最小。碳负离子的稳定性常常用碳氢化合物的酸性来衡量，化合物的酸性越大，碳负离子越稳定。

对碳负离子起稳定作用的因素有：

①增加碳负离子上s轨道成分。s成分越高，离核越近，电子被碳原子核拉得越紧，则碳负离子越稳定。例如，

酸性次序：CH3-CH3＜CH2=CH2＜CH≡CH

轨道： sp3 sp2 sp

②吸电子诱导效应。

HC（CF3）3 HCF3 CH4

pka： 11 28 43

所以碳负离子稳定性次序为：

反之，给电子诱导效应使之不稳定，故

与碳正离子相反。

③碳负离子上的孤电子对与重键共轭

酯基稳定作用较差是由于其中OEt中氧原子有给电子性。

3．加成反应

（1）C=C双键的加成反应

由于π键的存在，使分子易受亲电试剂进攻发生异裂，进行离子型加成，叫做亲电加成反应。

①烯烃加卤素 一般情况下通过环状正卤离子得反式加成产物。

如双键碳原子有芳基等稳定碳正离子因素时，通过碳正离子得顺式和反式加成产物。

【例1】（Z）-2-丁烯与溴加成得到的产物是外消旋体，它的加成方式通过哪一种历程？

A．生成碳正离子 B．环状溴正离子

C．单键发生旋转 D．生成碳负离子

解：经过环状溴正离子历程，答案为B。

如果生成碳正离子则可能有顺式加式，即生成内消旋体。

【例2】1-甲基-4-叔丁基环己烯 与溴在稀甲醇溶液中的加成产物是什么？

解：叔丁基大基团在e键较稳定，经过环状溴正离子进行反式加成，得到产物

②不对称烯烃加HX 一般符合Markovnikov规则：氢原子加到含氢较多的碳原子上。

反应通过碳正离子中间体，因此在适当条件下可能发生碳正离子重排，得到重排产物。

【例3】3-甲基-1-丁烯与HBr反应的主要产物是什么？

A．2-溴-3-甲基丁烷与2-溴-2-甲基丁烷

B．2-溴-3-甲基-1-丁烯与2-溴-3-甲基丁烷

C．1-溴-3-甲基丁烷

D．3-溴-3-甲基-1-丁烯

解：按Markovnikov规则

对Markovnikov规则的现代解释是：不对称烯烃与极性试剂加成时，加成反应总是通过较稳定的碳正离子中间体进行，例如，

但是烯烃与HBr在非极性溶剂中有过氧化物存在下，发生自由基加成反应，得反Markovnikov规定产物，其它卤代物不发生这种反应。

【例4】

解：答案为C．

③催化加氢 反应历程尚不十分清楚，一般认为是自由基反应顺式加成。反应过程放热叫氢化热，常常用氢化热来衡量体系的稳定性。如一般双键氢化热约为125.5kJ／mol，顺-2-丁烯为119.7kJ／mol，反-2-丁烯为115.5kJ／mol，说明反式烯烃比顺式稳定。

【例5】下列哪个化合物氢化热量小？

答：A，因苯具有芳香性，显示出特殊的稳定性。

④小环环烷烃的开环加成 小环环烷烃具有某些烯烃的性质，也易与卤素、HX等起加成反应。反应活性次序是环丙烷＞环丁烷＞环戊烷、环己烷。

⑤环丙烷的烷基衍生物与氢卤酸加成也同样符合Markovnikov规则，H加在含H最多的碳原子上，加成的位置发生在连结最少和最多烷基的碳原子上。

【例6】1，1-二甲基环丙烷与HI反应的主要产物是什么？

解：

故为A。

⑥亲核加成反应 在C=C双键上引入吸电子基团抑制亲电加成，促进亲核加成。重要的例子是Michael反应。

（2）C≡C的加成反应

①催化加氢 用H2／Ni得烷烃，用H2／Lindlar催化剂（Pb／BaCO3，喹啉）得顺式加成产物烯烃。

②亲电加成反应 与C=C相似，符合Markovnikov规则，过氧化物存在下与HBr进行反Markovnikov加成。

③水合成醛或酮 例如

④快烃可以进行亲核加成反应 例如，

4．芳环上的取代反应

（1）亲电取代反应

芳环为大π体系，电子云密度丰富，极易进行亲电取代反应。反应历程是：

①亲电试剂E+

可取代有致钝基团的芳环；

中等亲电试剂：R3C+，RCH2X—FeX3， RC≡O+，

团的芳环；

度致活的芳环。

②苯环上两类定位基

邻对位定位基（第一类）

发生反应；

外，都能发生反应；

弱活化：－CH3，－R，－Ar，－CH=CH2；

弱钝化：－F、－Cl、－Br、－I。

结构特点：与苯环直接相连的原子上有负电荷或未共享电子对，能向苯环供电共轭或超共轭。

间位定位基（第二类）

强致钝基团：－+NR3，－NO2，－CF3，－CCl3，－CN，一般只在间位取代，只有强亲电试剂能与之反应：

结构特点：与苯环直接相连的原子上有正电荷，吸电子基或重键（有吸电子性的），能使苯环电子云密度减弱。

CH3、CH2Cl、CHCl2是邻对位定位基，CCl3是间位定位基。

有二个取代基的定位效应主要由较强的定位基决定。

【例1】芳香族化合物氯苯（Ⅰ）、硝基苯（Ⅱ）、N，N-二甲苯胺（Ⅲ）、苯甲醚（Ⅳ）等进行硝化时，其反应速度的快慢顺序如何？

A．Ⅰ＞Ⅱ＞Ⅲ＞Ⅳ B．Ⅲ＞Ⅳ＞Ⅰ＞Ⅱ

C．Ⅳ＞Ⅲ＞Ⅱ＞Ⅰ D．Ⅱ＞Ⅰ＞Ⅳ＞Ⅲ

解：B。

【例2】某溴苯与Br2＋FeBr3反应只得到一种三溴苯产物，该溴苯应为：

解：C。因-Br是邻对位定位基，所以，A．和B．都有两种三溴苯产物，而D．有3种三溴苯产物。

7．自由基反应（游离基反应）

凡中间体有自由基（具有未配对电子）参加的叫自由基反应。酸碱的存在或溶剂极性的改变对它影响很小，但使用非极性溶剂抑制离子反应，有利于自由基反应的进行。

自由基反应可以被光、热、过氧化物等引发剂所引发或加速，被氧、氧化氮、酚类、醌、二苯胺等能接受自由基的化合物所抑制。在橡胶塑料制品中加入抑制剂可以防止老化，也叫防老剂或抗氧剂。

【例1】叔丁烷与氯发生取代反应，主要产物是2-氯-2-甲丙烷，其原因为何？

A．叔碳原子的位阻大

B．叔碳原子的自由基最稳定

C．伯氢原子最易取代

D．伯氢原子所占的比例大

答：B．

【例2】下列化合物在光照下分别与溴的四氯化碳溶液作用，哪一个反应最快？

A．苯 B．环已烷

C．甲苯 D．氯苯

解：因为 最稳定，所以为C。

（5）烯丙基重排

3-氯-1-丁烯在EtOH中进行SN1溶剂解，得到二个异构醚，而由1-氯-2-丁烯可得到同样产物

这说明了生成相同的中间体-离域的烯丙基正离子。

EtO-可进攻其中之一得到二种产物。

9．周环反应

周环反应是通过环状过渡态进行的协同反应，化学键的断裂和生成一步完成。反应历程中不存在活性中间体，反应速率不受溶剂极性影响，不被酸碱催化，也没有发现任何引发剂或阻聚剂对反应有影响。这些反应在加热或光照下进行。1965年，Woodward和Hoffmann等人在大量实践的基础上提出了著名的化学反应中分子轨道对称守恒原理，用分子轨道对称性质去研究这一类反应，得出了选择规则，能准确地预测许多反应的结果，现总结如下：

基 态（热）： 偶-异-顺 单-同-对

激发态（光）： 偶-同-对 单-异-顺

偶和单是指过渡态参与变化的电子对数目是偶数还是奇数；4n体系电子对数目为偶数，4n＋2电子对数目为奇数；同和异是指同面和异面，适用于环加成和σ迁移反应；顺和对是指顺旋和对旋，适用于电环化反应。

例如 Diels-Alder反应，

有4＋2=6个π电子，3对为奇数，在加热条件下同面加成。

为立体定向顺式加成反应。

二烯烃与烯烃反应时必须处于顺式（cis）构象。

1-位取代基大，由于空间阻碍对反应不利，2-位取代基大，平衡有利于顺式构象，促进反应。

【例1】下列化合物中，哪一个与顺丁烯二酸酐不能发生双烯加成（Diels-Alder）反应？

解：有二个苯环空间阻碍很大，不易生成顺式构象。故不能发生Diels-Alder反应。答案为B。

10．氧化还原反应

原子或离子失去电子叫氧化，得到电子叫还原。在共价键中，原子并未失去或得到整个电子，只是共享电子对更\*近电负性大的原子，在计算氧化数时，可以认为电负性大的原子得到一个电子，电负性小的原子失去一个电子。有机化合物中所含的O、N、S、X等杂原子，其电负性都比C大，因此碳原子算“+”，杂原子算“-”。碳原子与氢原子相连时则算“-”，相同原子相连时算0；反应时原子的氧化数增加为氧化，反之为还原。

在有机化学中，氧化一般是指分子中加入氧或去掉氢的反应，还原是指去掉氧或加入氢的反应。

（1）氧化反应

① KMnO4

环上有羟基或氨基应先保护起来，以免苯环被氧化。

四氧化锇与烯烃反应与KMnO4相似，产物也是顺式二醇：

生成锇酸酯再用过氧化氢氧化成四氧化锇，因此，OSO4只须用催化量就行了。

【例1】下列反应生成什么产物？

答：B．

【例2】哪一种化合物能被高锰酸钾氧化？

A．甲酸 B．丙酸

C．苯甲酸 D．己二酸

解：

CO2＋H2O，故为A。

②H2CrO4和CrO3

氧化是在α-碳上进行的。

RCH2OH→RCHO→RCOOH，RCOOCH2R

如需醛应迅速蒸出，否则氧化成羧酸。在适当实验条件下，主要产物是酯。

③过氧酸 烯烃与过氧酸作用得环氧化物，在酸性溶液中水解成反式二醇。

酮与过氧化物作用生成酯，叫Baeyer-Villiger反应。

不同烃基迁移到O原子上的难易顺序为：

H＞C6H5＞叔烷基＞仲烷基＞伯烷基＞甲基

如R与R′在上述迁移顺序中相距较远时，主要得一种氧化物。

含下列结构的化合物也会被氧化断链

（2）还原反应

①催化加氢 主要得顺式加成产物，例如

各种官能团催化加氢和氢解近似次序：由易到难

RCOC1＞RNO2＞RC≡CR＞RCHO＞RCH＝CHR

杂原子位于苄基或烯丙基碳原子上最容易氢解，因此苄基可用于官能团的保护，例如

Rosenmund还原，钯催化剂加硫化物使其活性降低，可用来使酰氯氢解成醛。

②负氢离子还原 LiAlH4能使许多官能团还原，如

但不能使双键还原，例如

氢化铝锂与环氧化物反应，试剂优先进攻取代少的碳原子

用体积较大的还原剂三乙氧基氢化铝锂可使腈或酰胺还原成醛，例如，

硼氢化钠NaBH4是一种缓和的还原剂，只能使醛、酮或酰氯还原成醇，例如

③金属加水、醇或酸 酯与金属钠作用后水解生成酮醇（酮醇缩合）。如用二元酸酯作原料，则得碳环化合物，可用来合成含12到36个原子的中级环和大环。例如

酯用Na加乙醇还原得伯醇，例如：

Clemmenson还原反应 酮或醛用锌-汞齐盐酸还原生成烃，此时烯键也被还原，例如

可用以制备直链烃取代苯。

④碱金属加液氨 炔烃还原为反式烯烃

共轭二烯烃被还原为1，4加成产物。

卤代烃也被还原成烃。

孤立双键不再被还原。

Birch还原 碱金属在液氨中产生溶剂化的电子，有很强的还原能力，加入乙醇或氯化铵提供质子，能使芳环还原