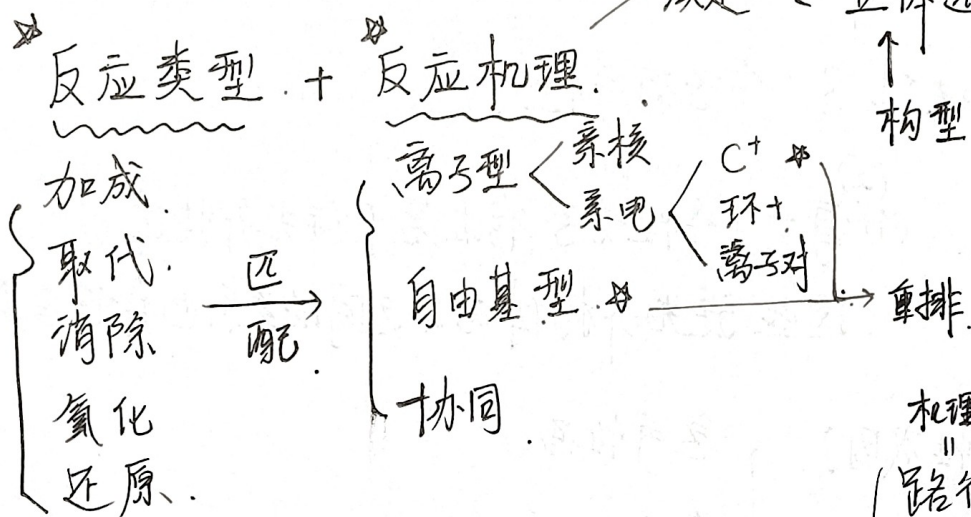
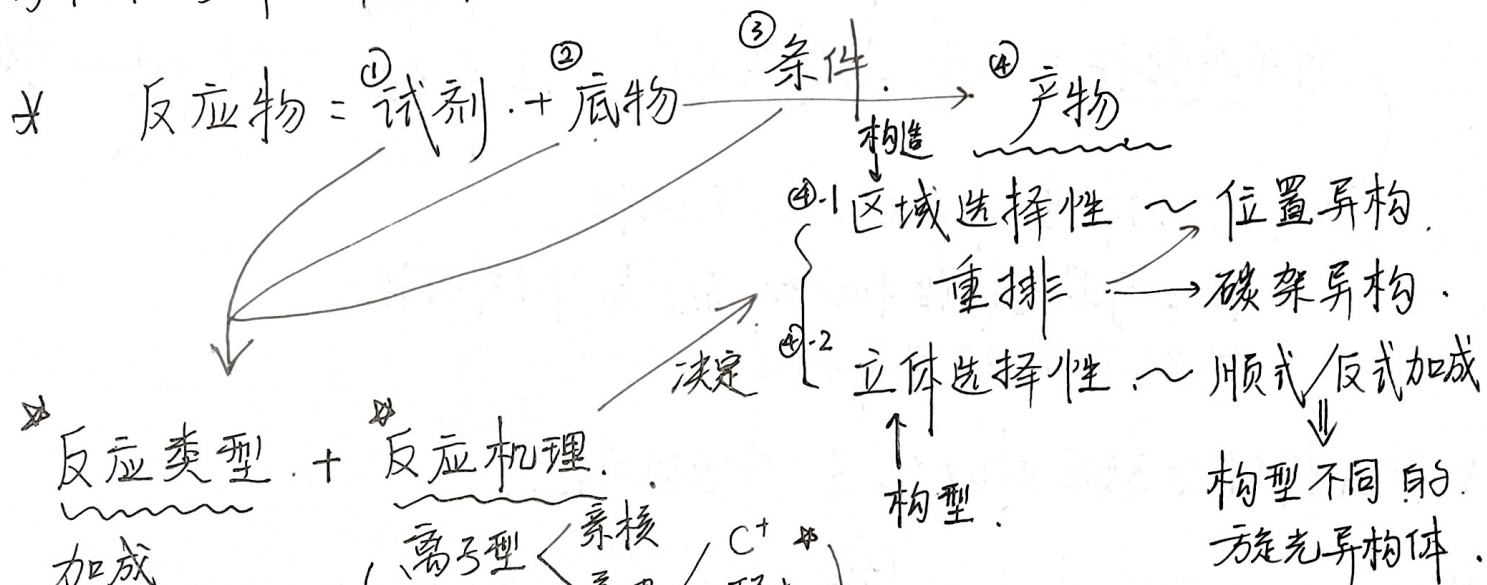
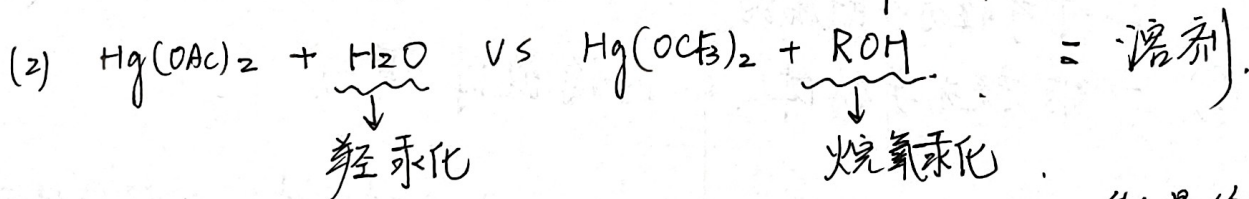


# 有机化学中的反应.



\* 同一试剂. 同一底物. 不同条件. 结果可以大相径庭.

e.g. (1)  $Cl_2, CCl_4$ . 室温 VS.  $Cl_2$  气相  $500 \sim 600^\circ C$ .  $\therefore$  物态/浓度  
 离子型亲电加成 VS. 自由基型  $\alpha$ -H 取代. 温度.

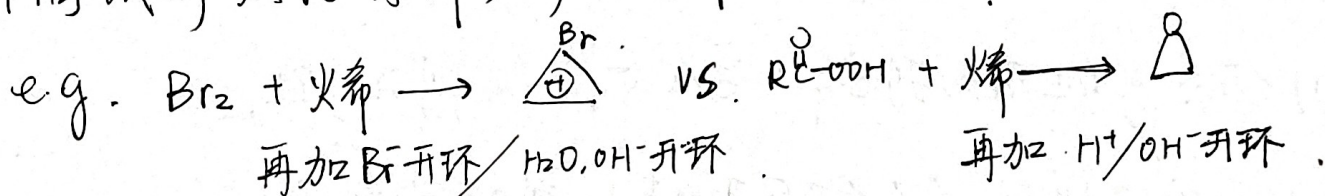


(3) Diels-Alder 反应.  $h\nu$  与  $\Delta$ .  $\therefore$  能量给试剂

(4).  $R^1COOH$  环氧化. 后  $pH \rightarrow$  开环与否.  $\therefore$   $pH$ .

(5) 臭氧化后.  $Zn/CH_3SCH_3$  /  $LiAlH_4$  /  $NaBH_4$ .  $\therefore$  氧原条件.

\* 不同试剂 底物 条件, 可以有相似机理.



$HX +$  烯 VS. 烯的水合.

\* 可以一步(基元. 协同) 也可多步 (如: 硼氢化|氧化, 臭氧化|分解, 羟基化还原)

# 烯烃的反应

反应类型

反应机理

区域选择性: 马式/反马式  
产物的立体选择性: 顺式/反式

亲电加成反应  
(离子型)

碳正离子 → 重排  
环正离子 → 反式加成  
离子对 → 顺式加成

马式  
反马式

自由基加成反应

自由基

反马式规则

氧化反应

环氧化 → 协同 → 顺式加成 → 开环 → 反式  
Others {  $MnO_4^-/OsO_4$  → 顺式  
 $O_3$  → 水解 → 顺式

(还原反应)

催化加氢

异相  
均相

顺式加成

△  $\alpha$  碳上取代反应

自由基

硼氢化氧化反应

无区域选择性

四中心过渡态

顺式

位阻决定立体选择性

硼氢化还原反应

反马式?

羟汞化还原(去汞)

烷氧汞化去汞

不重排 → 马式

Diels-Alder 加成  
周环反应 (共轭双烯)

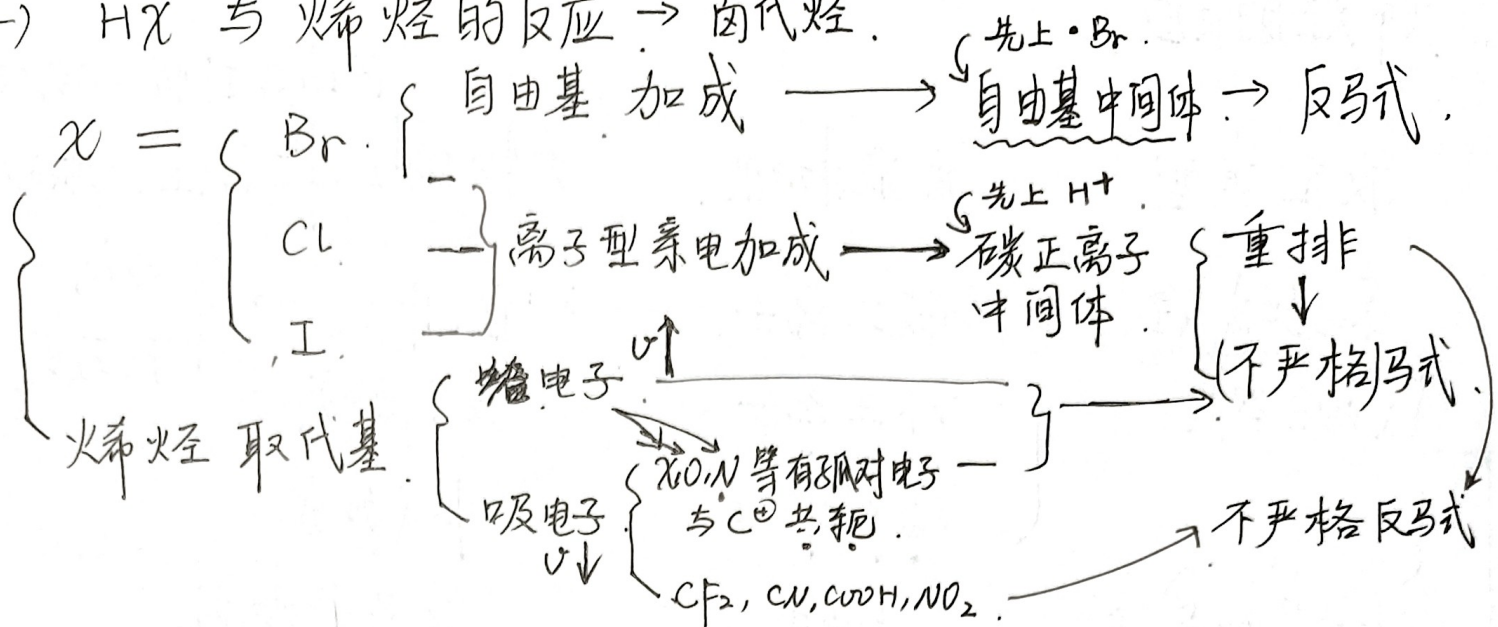
协同

邻 > 对 > 间; 顺式, 内型(动力学)

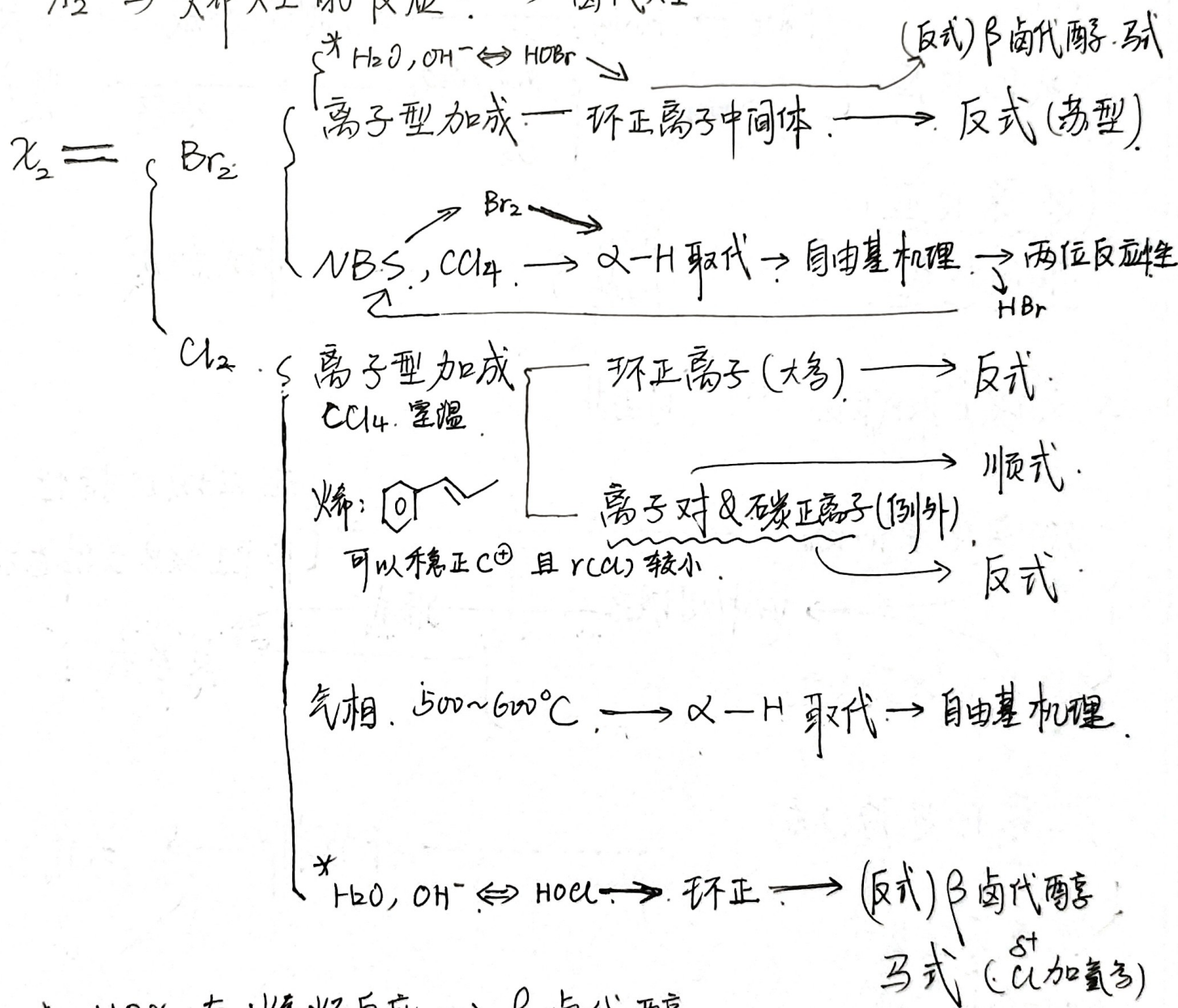
聚合反应



(一)  $HX$  与烯烃的反应  $\rightarrow$  卤代烃.

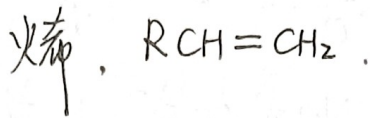


(二)  $X_2$  与烯烃的反应  $\rightarrow$  卤代烃



\*  $HOX$  与烯烃反应  $\rightarrow \beta$  卤代醇.

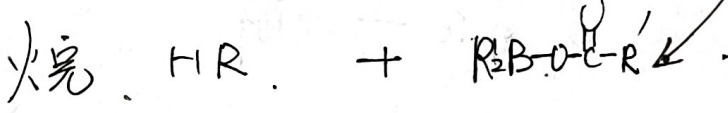
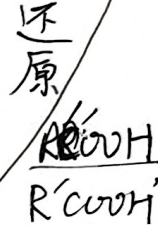
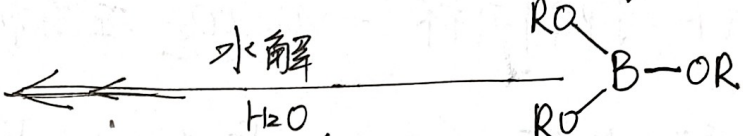
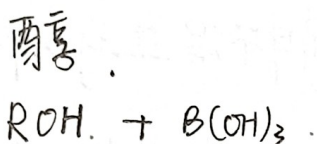
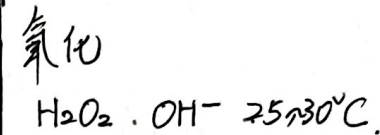
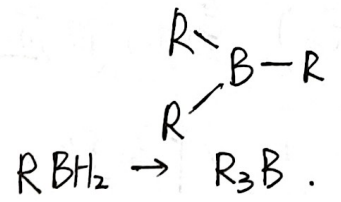
### (三) $BH_3$ 与烯炔.



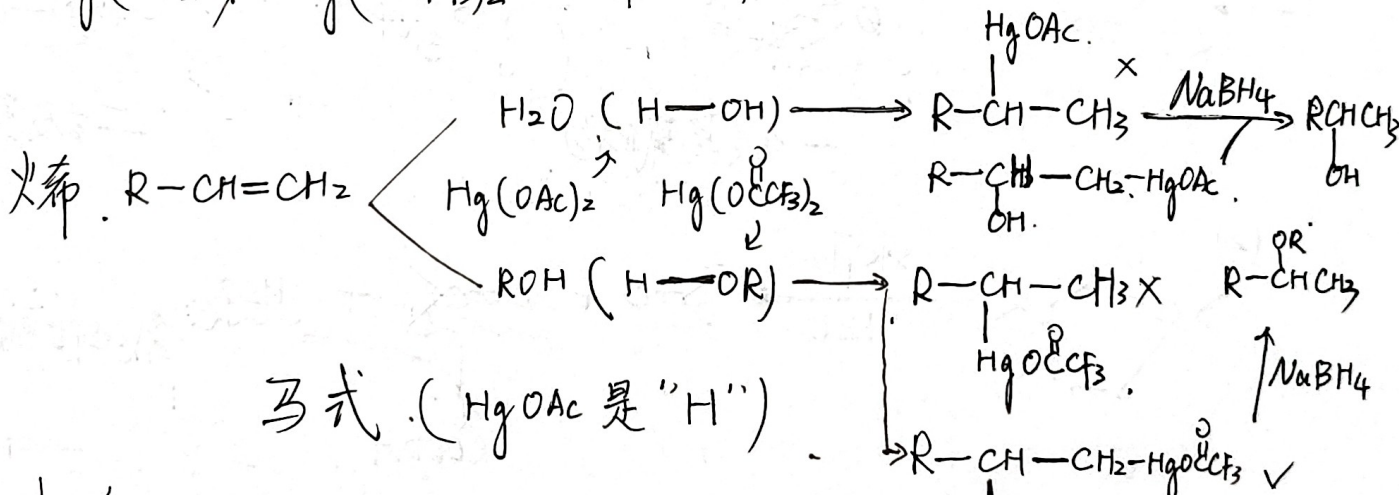
① 机理: 四中心过渡态.

② 立体: 顺式加成.

③ 区域: 反马  $H^{\delta-} - B^{\delta+}H_2$



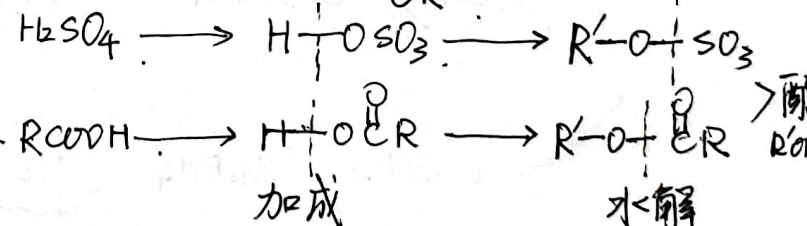
### (四) $Hg(OAc)_2 / Hg(O\overset{\overset{O}{||}}{C}CF_3)_2$ 与烯炔,



### (五) 水合.

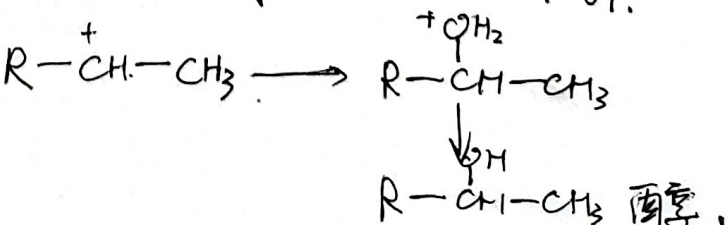
间接: 先与酸加成后水解

水的氧给酸, 酸给醇



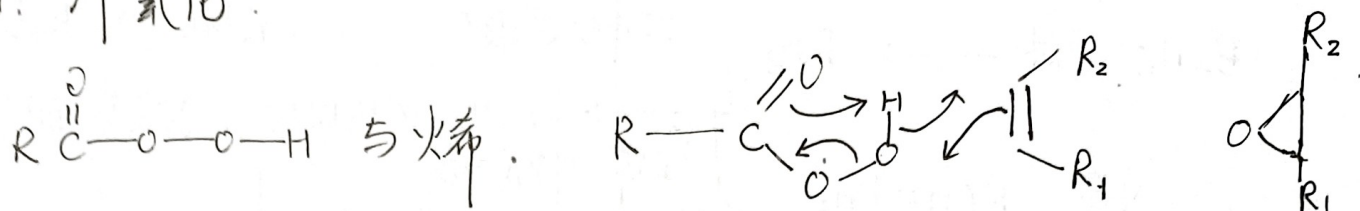
直接形成  $C^+$   $\rightarrow$  钾盐失质子

水的氧给醇

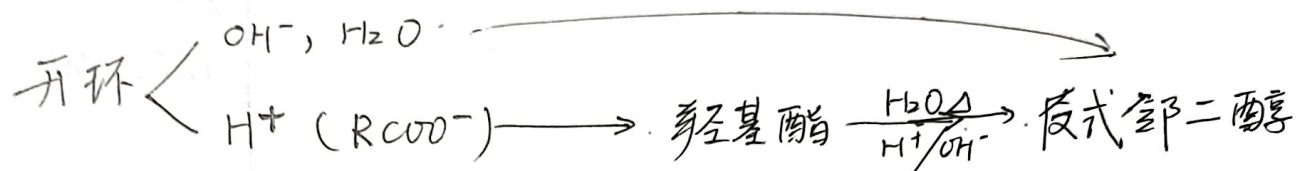


## (六) 氧化反应.

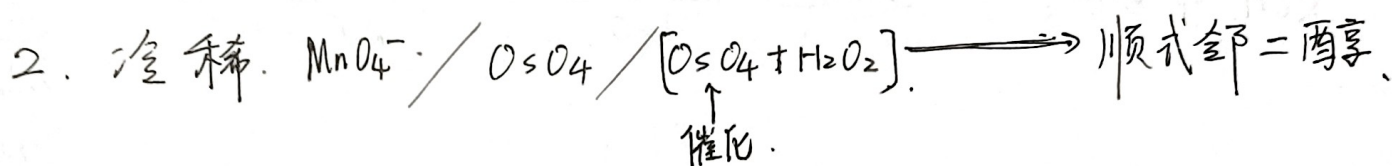
### 1. 环氧化.



环状过渡态. 协同机理  $\rightarrow$  顺式加成 (成环)



不开环/抑制开环. +  $Na_2CO_3$  在有机溶剂中不溶且可以中和  $H^+$



### 3. $O_3$ . 臭氧化—分解.

