

第1章 反应总述

反应是有机化学中最基本、最重要的内容。可以这么说，所有的理论都是基于反应的事实给出的解释，我们学习所有的化学理论，一方面是为了帮助我们理解已知反应的结果，另一方面是能帮助我们预测未知反应的结果，在少年班的有机化学课程中，对反应的学习主要体现在：

- 对反应理论的学习：主要是机理，诸如自由基机理、以五种基本步骤构成的亲电/亲核-加成/取代/消除机理；效应，诸如亲电效应、共轭效应、空间效应。
- 对特定反应的积累：主要是熟悉特征反应的产物，以及利用积累的反应完成反应方程式、合成等。

而日前少年班有机化学所包括的反应种类主要包括**自由基反应、正负电荷驱动的反应、催化反应、氧化还原反应**四大类。

关于本章内容：以反应这一有机化学学习的主干线去梳理所学过的内容是个不错的选择，因而本章的目的主要就是梳理这三大种反应类型的相关内容，提点涉及到的所有知识。

关于阅读建议：鉴于笔者自己曾经饱受惜字如金式教材的折磨，本章编写会相对废话连篇，尽量以口语化、好接受的形式把笔者关于化学反应的知识输出出来，因而介意的同学可以略读，时间充裕的同学可以听笔者唠叨。那么废话不多说，我们进入正式内容！

1.1 反应总述

内容提要

□ 三种反应总述

□ 各个反应涉及到的知识点提要

下面每部分都会提到每种类型反应的

1.1.1 自由基反应

自由基反应并不是少年班有机化学课程的重点，但相对于正负电荷驱动的反应它有很大的不同，因而值得学有余力的同学重视，比如其涉及到的**共价键的均裂和链引发、链增长、链终止的三步反应机理**，它的反应条件往往涉及**光照、高温或过氧化物 $R-O-O-R'$** 的存在。在烷烃的自由基反应中，往往是**反应速度上叔碳大于仲碳大于伯碳， α 碳大于其他位置的碳**，这背后涉及到**自由基的稳定性比较问题**；而在烯烃的自由基反应中会产生**反马氏加成**的反应结果，这与它的反应机理有关。

1.1.2 正负电荷驱动的反应

这个说法不知是否准确，但大家能理解就好。

这种类型的反应是少年班有机化学课程的重中之重。从进攻试剂/进攻位点的电性可以分为亲核反应与亲电反应，从反应结果来说可以分为加成反应、取代反应、消除反应，它们对于不饱和性的作用是逐步递进的：从减少一不饱和度、不改变不饱和度到增加一不饱和度，但不管怎么分类，它们背后实质上都是正负电荷相互吸引所造成的结果。少年班有机化学课程主要涉及到了：亲电加成反应、亲核取代反应、亲核消除反应、亲电取代反应等。这一类型的反应课程中介绍了许多解释或预测反应结果的理论，主要有四种基本机理及其构成的典型反应的机理，电子效应，包括诱导效应与共轭效应、空间效应，包括空阻效应和空助效应等，其他的还有碳正产物中间体的比较、亲核性、溶剂化效应、动力学或热力学控制等等，它们都对各种反应的条件、结果、速率有所解释，对我们理解各个反应有重要意义。

1.1.3 催化反应

主要是贵金属催化剂如铂Pt、钯Pd等及Lindlar催化剂催化不饱和键还原的一系列反应，相对比较简单。

1.1.4 氧化还原反应

相对于正负电荷驱动的反应，这种类型的反应不要求掌握机理，只要求掌握基本的氧化剂，如高锰酸钾 KMnO_4 等及其反应，还原剂，如氢化铝锂 LiAlH_4 及其反应即可。

第2章 烯烃要点讨论

内容提要

- 碳正离子中间体的稳定性问题与马氏规则
- 共轭二烯烃
- 碳正离子的重排
- 炔烃与烯烃的反应活性比较
- 反马氏规则的反应
- 炔基钠碳链延长反应

提示：本章内容是建立在对基础内容有所掌握后对部分重难点知识的再讲解，请合理使用。

用一句话概括烯烃中的亲电加成反应就是：烯烃中的不饱和双键这一带有负电荷的亲核位点被带有正电荷的亲电试剂进攻：亲电试剂发生共价键均裂，带正电荷的部分使双键断裂，倾向于形成相对稳定碳正离子中间体，随后带负电荷的另一部分加成在碳正离子中间体中带有正电荷的碳原子上，加反应结束。这句话对应过来就是亲电加成的两部机理：

- 第一步机理：亲电试剂发生共价键均裂，带正电荷的部分使双键断裂，形成碳正离子中间体
- 第二步机理：带负电荷的另一部分加成在碳正离子中间体中带有正电荷的碳原子上

碳正离子是反应过程中的中间体，也是加成反应结果不确定性的来源，研究明白碳正离子的性质对于理解亲电加成反应的机理及结果至关重要，2.1与2.2将涉及这部分内容；除此之外，在学习亲电加成反应的过程中会接触到名为马氏规则的经验规则，在这里不建议记忆这条规则，而是要去把握这条规则的本质，这样对于会出现的所谓违反规则的反应，即所谓的反马氏规则反应会有更好的理解，亲电加成反应的反马氏规则反应也遵循一般亲电加成反应的规则，只是由于亲电试剂的特性、烯烃的特性或受到其他因素的影响而造成的结果，而有些反马氏规则的反应压根就不是亲电加成反应，2.3会涉及到并一一讲解它们。

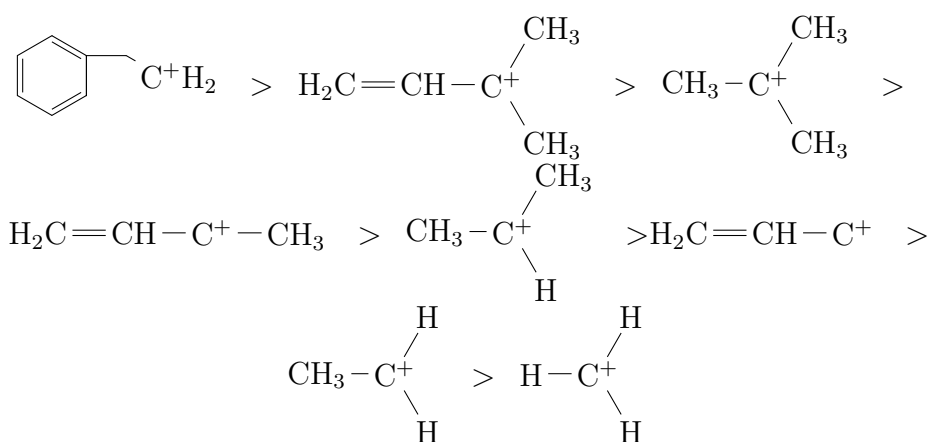
2.1 碳正离子中间体的稳定性与马氏规则的本质

2.1.1 碳正离子中间体的稳定性讨论

在开始正式内容前读者可以先思考两道题目，请把你认为下面反应的主要产物写下来，这个反应由几步构成？每一步的机理是怎样的？为什么？等到了2.3我们会正式回答这个问题！



首先讨论不含杂原子的碳正离子中间体的稳定性问题，即完全由C和H构成的中间体，在这里先直接给出碳正离子稳定性的大小顺序：



苄碳正离子 > 烯丙基叔碳正离子 > 叔碳正离子 > 烯丙基伯碳正离子 > 伯碳正离子 > 烯丙基仲碳正离子 > 仲碳正离子 > 甲烷碳正离子

简单总结规律就是：

- 苄基型碳正离子稳定性最好
- 高级的碳正离子比低级碳正离子稳定性要好
- 烯丙基型碳正离子比同级碳正离子稳定性好

考虑碳正离子的稳定性主要从两个方面，即：诱导效应与共轭效应考虑，这两方面统称为电子效应

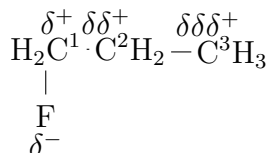
一方面，既然是电子效应，和电相关，一些物理学上关于电磁学的理论一定程度上就可以帮助我们理解这两种效应，所以在学的过程中可以尝试将他们联想起来

另一方面我们思考碳正离子有什么样的电子效应会更稳定一些，先说结论：能够分摊碳正离子的正电荷，即给电子，增加碳正离子的电子云密度的效应，会增加碳正离子的稳定性，这一结论是我们分析碳正离子稳定性的基石。

具体来讲，电子云密度与稳定性的关系，一方面看原子本身的电负性，一方面看电子云密度：对于电负性高的原子来讲，它乐于获取电子，即即使带负电它们的稳定性也不会很差，如Cl, Br, I等，反之亦然，如Na, K等电负性低的原子容易失去电子而形成相对稳定的正离子，但对于碳来讲，它的电负性是2.5，不上不下，这意味着对于碳来说带正电荷和负电荷都会使它变得不稳定；从电子云密度来说，从物理学的角度来说，电荷密度越高，能量越高，越不稳定，这也是共轭效应的理论基础之一。所以对于碳正离子来讲，给电荷的效应会使其稳定性增加。

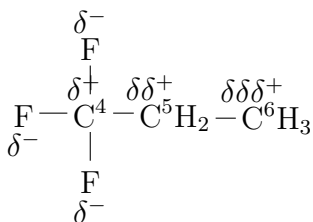
接下来就详细介绍两种电子效应：

诱导效应——近朱者赤，近墨者黑。诱导效应是因为分子中原子或者基团的极性（电负性）不同而引起成键电子云沿着原子链向某一方向移动的效应，用I表示。也就是说，从诱导效应的名字来理解，就是极性（电负性）大的原子或基团诱导了电子云，导致电子云的偏移。诱导效应又分为给电子诱导效应与吸电子诱导效应，一般电负性相对较小的原子具有给电子诱导效应，记作+I效应，电负性相对较大的原子具有吸电子诱导效应，记作-I效应，举个例子：



考虑上面的化合物，这里三个碳原子，我们从左到右分别记作1, 2, 3号碳原子，接下来分析它们的电荷分布情况。首先，氟F原子具有极高的电负性，碳与氟形成极性共价键，氟因而带有部分负电荷，与氟最直接相邻的1号碳带有部分正电荷；而由于1号碳被氟抢走了部分电荷，带有正电荷，故缺电荷，我们可以理解为由于氟的作用它的电负性增高了，因而会和正常的2号碳形成极性共价键，夺取它的电荷，因而2号碳也带有正电荷，但会比1号碳小得多，毕竟与它形成极性共价键的不是氟原子，而是带有部分正待你了的碳，故而记作 $\delta\delta^+$ ；3号碳同理带有正电荷，正电荷量进一步减小，故而记作 $\delta\delta\delta^+$ 。

再考虑下面的化合物，4号碳与1号碳都是 α 碳，但是4号碳与三个氟原子相邻，它同时被三个氟原子的-I吸电子诱导效应作用，故而带的正电荷会比1号碳更多。



从上面分析我们得出诱导效应具有下面的特性：

- 与“距离”相关：诱导效应会沿着共价键传递，但随着间隔原子数的增加诱导效应会快速衰弱。一般我们考虑与官能团，诸如卤素原子、不饱和键等，**直接相邻的碳原子**（称为 α 碳）与**和 α 碳原子相邻的碳原子**（称为 β 碳）。
- 与电负性相关：本质上诱导效应是由于分子中原子或基团的电负性差异，导致成键电子云发生偏移而产生的一种静电作用，电负性差距的大小决定了诱导效应的大小，例如氟原子就会比氯原子的吸电子诱导效应更强；另一方面需要注意的是，原子的电负性还与其周围环境有关，比如原子是否带有电荷，例如碳正离子的电负性就不带电荷的碳原子电负性高。
- 具有加和性：诱导效应可以累加，两个氟原子吸走的碳原子的电荷肯定会比一个氟原子的多，这是好理解的。

共轭效应与超共轭效应——以轨道为场地的电子派对。接下来要讲的共轭效应与超共轭效应既有相同点也有不同点，相同点上可以共同理解，不同点上记得区分记忆。

先简单解释一下什么叫“共轭”。“共轭”的英文conjugation一词来源于拉丁语“conjugare”，原意为“连接在一起”或“结合”。在化学领域借用了这个词，用来描述分子中一些特定的原子或基团之间通过特殊的电子云通过轨道的重叠而连接在一起，形成一种相互影响、协同作用的关系，一般会导致**电子的分布空间扩散**，因而共轭效应也被称为**离域效应**。

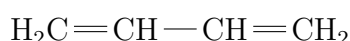
共轭效应一般有**p- π 共轭**与 **π - π 共轭**两种类型，本质上就是**p轨道之间的互相重叠**使得电子的活动空间增大，而形成共轭效应的条件有三：

- 存在共轭体系：

p- π 共轭体系的形成要求一个 π 键旁存在空闲的p轨道，即该p轨道不用于成键，至于是否有电子，电子有多少则视情况而定。例如下面的两个化合物都有一个不饱和双键，第一个双键右侧有一个氯原子，氯原子有三个带有孤对电子的p轨道，其中的**1个p轨道**与 π 键形成共轭体系，一共3个p轨道（2个来自 π 键，1个来自氯），4个电子；而右侧的化合物，双键右侧有一个带有一个空的p轨道的碳正离子，这个空的p轨道与 π 键形成共轭体系，一共3个p轨道，2个电子。



π - π 共轭体系则类似地要求有**2个或多个 π 键相连**，这是说，形成 π 键的几个p轨道所属的原子是相连的，例如在共轭二烯烃中，形成两个 π 键的4个p轨道的碳原子是相连的，因而2个 π 键形成 π - π 共轭体系。



需要注意的是，共轭体系的存在并不意味着共轭效应的形成，共轭体系的存在只是共轭效应的必要条件之一。

- 原子共平面：

一般来讲，考察原子是否共面只需要从原子成键轨道的杂化情况出发即可， sp 杂化与 sp_2 杂化的轨道形成的键都在统一平面内。但值得注意的是，由于某些其他原因，原本应该在同一平面上的原子会不在同一平面，譬如10轮烯，它由于分子内作用力使得整个分子内的原子

- **p轨道平行重叠**：众所周知，p轨道有三个，分别是 p_x ， p_y 和 p_z ，这三个轨道伸展的方向不同，而形成共轭效应就要求重叠

共轭效应对物质性质的影响是多方面多层次的，我们主要讲到电子的离域导致电子云密度的降低从而导致能量的降低，也使物质变得更稳定，从电磁学的角度上来解释，相同量的电荷密度越高能量越高，密度越低能量越低。

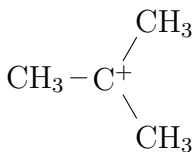
超共轭效应一般分为 σ -p超共轭与 σ - π 超共轭，超共轭效应的形成条件相对而言没有那么苛刻，只需要空的p轨道或 π 键旁有 σ 键存在，但也因此它们的重叠率没有共轭体系那么高，因对电子云的分散效果也较差，即对体系的稳定效果也比较差但蚊子腿也是肉。例如，在双键附近的碳-碳 σ 键会和双键构成 σ - π 超共轭体系。

接下来我们从这两方面，就逐步分析烷基（甲基）、烯丙基与苯基：

1. 烷基相对于碳正离子具有+I给电子效应与+C给电子共轭效应

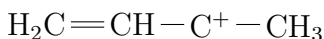
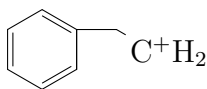
碳正离子以 sp_2 轨道成键，轨道中的s成分更多，因而具有更低的电负性，与其他碳原子相连形成的是极性键，会吸引碳原子的电子，从碳原子的角度来讲就是碳原子对碳正离子具有+I的给电子效应；另一方面，碳正离子的空p轨道可以与碳正离子和其他碳原子形成的 σ 键构成 σ -p超共轭效应，使得碳正离子的正电荷被分散，从而增加碳正离子的稳定性。

两方面效应叠加就是烷基会使碳正离子更稳定，而烷基越多，碳正离子越稳定，所以高级的碳正离子比低级的碳正离子稳定。



2. 苯环与丙烯基结构可以为碳正离子提供共轭体系

苯环中存在由3个 π 键，6个原子的6个p轨道，一共6个电子构成的 Π_6^6 （上面的6代表参与共轭体系的电子数，下面的6代表参与共轭体系的原子数）共轭体系，提供了非常高的离域能，使得苯环体系非常稳定，而与苯环相邻的碳正离子就带有一个空的p轨道，这个p轨道接入整个苯环的共轭体系，最终构成7原子6电子的共轭体系，碳正离子上的正电荷被大大分散，因而具有很高的稳定性，比丙烯基型的碳正离子和叔碳正离子都要稳定；类似的，由于丙烯基中的 π 键与碳正离子的空p轨道构成共轭体系，碳正离子的正电荷分散，变得更稳定，同时效果比烷基更好。故而同级的丙烯基型碳正离子更稳定。



根据上面的分析。我们可以用三句话分别概括稳定性的原因：

- 叔、仲、伯碳正离子稳定性逐渐降低是因为逐渐减少的烷基的给电子效应与 σ - π 超共轭效应
- 同级碳正离子下，烯丙基碳正离子的稳定性大于同类碳正离子的稳定性，这是因为 p - π 共轭
- 苄碳正离子的稳定性大于其余碳正离子是因为苯环强大的 p - π 共轭效应

2.1.2 马氏规则的本质

首先我不建议记忆马氏规则，其次写出来什么是马氏规则主要是为了更好地展示反马氏规则地反应。马氏规则是指在烯烃的亲电加成反应中，加成试剂的正性部分（如氢原子）总是加到含氢较多的双键碳原子上，而负性部分则加到含氢较少的双键碳原子上。

化学反应总是向着更稳定、能量更低的方向进行，即能量最低原理。这就说明，在烯烃的亲电加成反应的第一步，即亲电试剂进攻双键形成碳正离子时，总是倾向于生成更稳定的碳正离子中间体，这是马氏规则的本质。因此，只需要抓住亲电试剂与更稳定的碳正离子就能够把握住烯烃亲电加成反应的规律。

另一方面来讲，形成更稳定的碳正离子意味着更快的反应速度，这在共轭二烯烃反应的相关分析中会涉及到。

一般地，卤素或羟基是作为带负电荷的基团，即 X^- 和 OH^- ，的形式出现在亲电加成的反应中，即在烯烃与卤化氢 HX ，酸 H_3O^+ 反应时，它们一般进攻碳正离子。而在反应过程中会倾向与生成更稳定的碳正离子，一般是与更多碳相连的，即更高级的碳。所以，作为带负电荷的基团，卤负离子和氢氧根一般加成在含氢较少的碳上。

但我们既然在前面加上了一般，就说明会有二般情况，我希望放在2.3中详细集中讨论。

2.2 碳正离子的重排

本质上，碳正离子重排是碳正离子通过反应生成更稳定的碳正离子，它还是化学反应趋向于生成更稳定产物的结果，这是对本节定调的一句话。

碳正离子的重排可能不是知识体系的重点，但一定是**难点**。知道产物后碳正离子重排的发生是好识别的，但是如何在不知道产物的情况下，判断碳正离子的重排是否会发生及其带来的结果却有难度。一方面，它要求熟悉该反应的机理，即熟知这个反应的过程中会不会有碳正离子产生；另一方面，即使碳正离子产生了，也需要知道能否通过重排产生更稳定的碳正离子才能最终判断重排是否发生，我们尝试在2.2.1讲清楚这两个问题。另外，碳正离子的重排会对产物的结果带来很大的影响，我们在2.2.2讨论一些简单的典型情况。

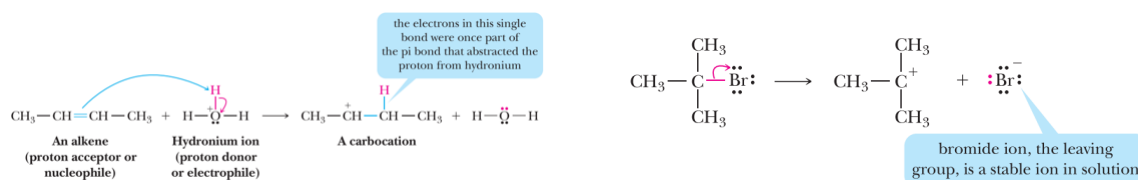
2.2.1 碳正离子重排发生的条件

本节的讨论仅限于由C和H构成的单不饱和键非环烯烃参与的反应。

正如前面所说，碳正离子重排产生的条件主要有：反应过程中有碳正离子产生，能够通过碳正离子重排形成更稳定的碳正离子，下面逐一讲解。

1. 反应过程中有碳正离子产生

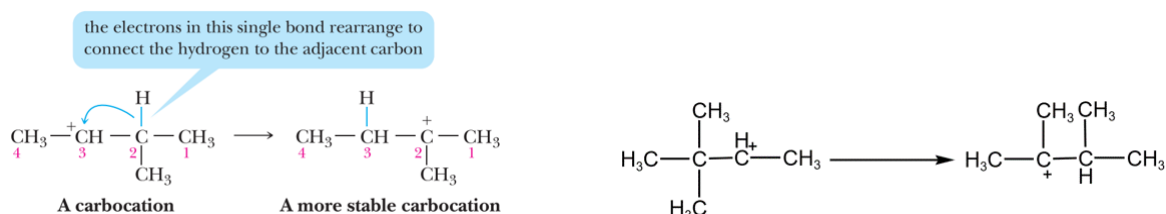
课本P134总结了五种反应机理，其中的Pattern1的第二种类型和Pattern5会导致碳正离子的产生，即加质子(Add a proton)中导致 π 键断开的种类（如下左图），和断键形成稳定的离子/分子(Break a bond to form a stable molecule)（如下右图）。在烯烃这一章节中主要涉及前者，在卤化烃的章节中两者都有可能涉及到。



在目前按所学的范围内，可以认为，烯烃与酸、卤化烃、次卤酸反应的过程中都会产生碳正离子，都有可能发生碳正离子重排。与溴分子反应以溴鎓的机理发生，这里不作详细讨论。后面还会有卤代烃的反应，部分也会涉及碳正离子的重排。

2. 能够通过碳正离子重排形成更稳定的碳正离子

课本P134将碳正离子的重排概括为了两种类型，即碳氢键转移（左图）和R基转移（右图）。我们尝试考察这两种碳正离子重排情况的共性规律，它们发生的前提都是：



- 碳正离子为仲碳
- 碳正离子旁有叔碳或季碳

也就是说，只有这两种情况同时存在，才有可能发生碳正离子重排。针对第一条，为了使通过碳正离子重排产生更稳定的中间体，碳正离子首先不能是叔碳正离子，因为它已经是最稳定的碳正离子了，它也不能是伯碳正离子，因为其太过不稳定以至于不可能存在，因而，它只可能是仲碳正离子；针对第二条，只有仲碳正离子旁边有叔碳或季碳，才能通过碳氢键转移或R基转移形成更稳定的叔碳正离子，所以我们也发现，两种碳正离子重排的机理对应的是两种级别不同的碳。

这里也补充两点关于碳正离子重排反应的特点，原因不过多解释：

- 碳正离子重排只会发生在两个相邻的碳之间
- 碳正离子重排最多发生一次

总结本节的内容，可以用两个“文字反应式”：

①仲碳正离子 + 相邻叔碳——(碳氢键转移)——》仲碳 + 叔碳正离子

②仲碳正离子 + 相邻季碳——(R基转移)——》叔碳 + 叔碳正离子

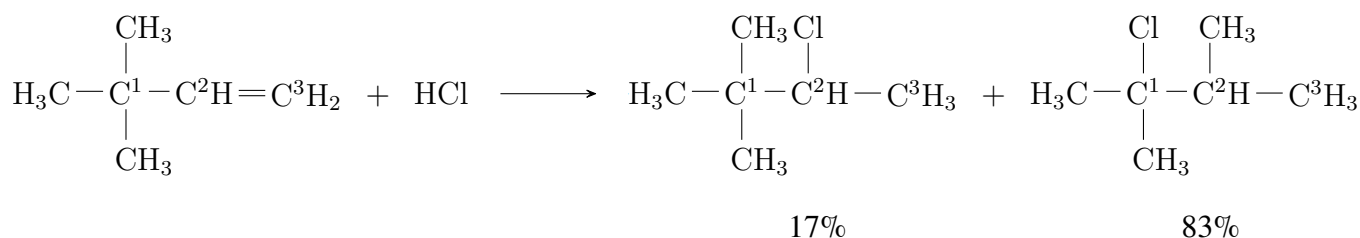
2.2.2 碳正离子重排带来的影响

碳正离子重排对产物的影响主要可以分为两方面，一是对开链化合物而言，它会带来加成位点的变化；二是，对脂肪环而言，它会带来环的扩增（不作要求），这需要分析环的张力等内容。

1. 加成位点的变化

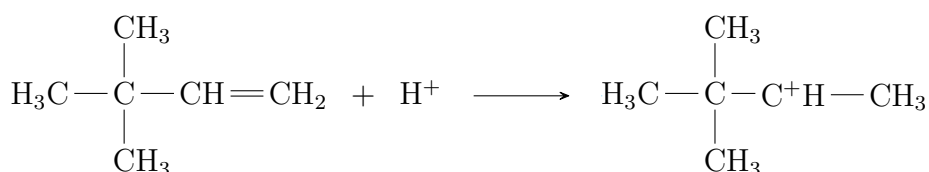
我们以下面的典型反应为例进行讨论。很显然，这个反应中发生了碳正离子重排。如果没有，那么主产物应该是氢原子和氯原子分别加成在 π 键两侧的2、3号碳上，形成产物左侧的化合物；然而反应事实是，氯原子加成在了1号碳，1号碳上的一个甲基跑到了2号碳上，形成了右侧的主产物。

为什么会这样？我们可以先从上面对碳正离子重排的反应条件来简单分析。最基本的，这个反应是烯烃的亲电加成反应，会由碳正离子的产生。首先， π 键两端的碳原子分别是仲碳和伯碳，生成的碳正离子就满足了第一条；其次2号仲碳旁的1号碳为季碳，这就满足了第二条，因而这个反应会发生碳正离子重排。



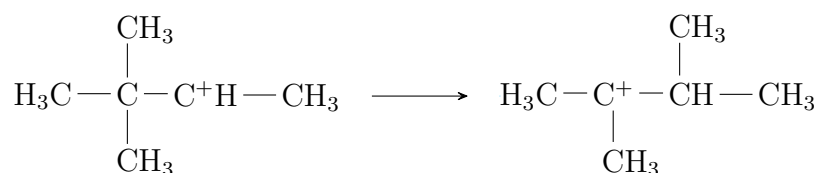
接下来我们从反应机理的角度详细解释。

Step1:该反应的第一步是氢离子打破双键，加在氢原子较多的碳上，形成碳正离子。



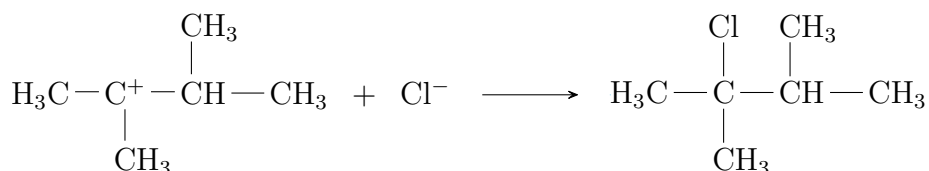
这时，中间体中包含了一个仲碳正原子，而仲碳正原子左侧的季碳，倾向于将自己一个烷基（甲基）重排，转移到仲碳正离子上，从而生成更稳定的叔碳正离子。这就是Step2的内容。

Step2:季碳上的烷基重排到仲碳正离子上，生成更稳定的叔碳正离子。



这样的中间体更加稳定，进而进一步和负性离子反应。

Step3:氯负离子加成在叔碳正离子上，生成反应的主产物。

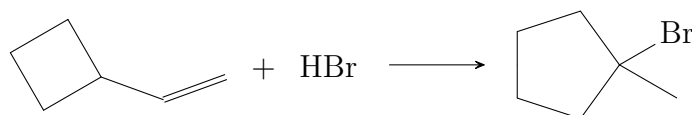


2. 环的扩增

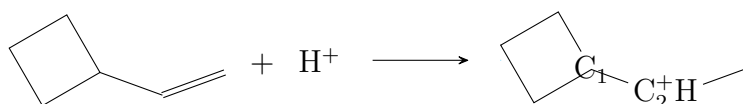
我们以下面的反应为例子讲解碳正离子重排带来的环的扩增。从本质上看，它依然是季碳的烷基重排，但需要考虑到环烷烃中的角张力、扭转张力和空间张力对产物稳定性的影响。我们尝试从3个反应全面解释这一点。

第一个反应:

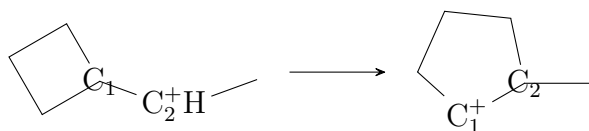
这与正常的碳正离子重排类似，只需简单分析环的张力就可以理解。先简单分析一下反应物、反应条件与产物。反应的产物是环丁基乙烯，具有一个不饱和的双键，不饱和键两侧分别是伯碳和仲碳；反应条件是氢化溴，故是生成仲碳正离子的亲电加成反应；最后的产物证明，反应中应当发生了碳正离子重排中的烷基迁移反应从而导致了环的扩增，但奇怪的是，我们在2.2.1中讨论烷基迁移的条件是仲碳旁是季碳，此处却是叔碳。事实是，我们在2.2.1的开头就提出了，本节的讨论仅限于单不饱和键非环烯烃，而这里是脂肪环烯烃的反应，所以环的张力也会决定反应结果。下面我们就从机理来详细探究一下。



反应的第一步，氢离子加在伯碳上，形成仲碳正离子的中间体。2号仲碳正的一侧是1号叔碳，故有可能发生碳正离子重排。

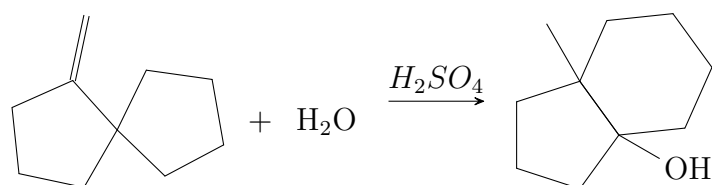


反应的第二步，发生了一步烷基重排——1号碳上的一组烷基重排到2号碳上，正电荷由2号碳转移到1号碳。这不符合我们之前的认识，即叔碳发生的碳正重排应该是以氢原子的重排进行的，但这里发生的却是烷基重排，原因是**环烷烃中的角张力**。从四元环到五元环，键角从111.5°左右降低到108°，很接近正常键角的109.5°，几无角张力。依据倾向于生成更稳定中间产物和更稳定的产物的原则，环的扩增也就顺理成章了。



这是课本上的一道习题，反应物是一个螺环化合物（即两个碳环共用一个碳原子的化合物），其中一个环上存在一个不饱和双键，很明显，这就是整个反应的反应点；双键两侧分别是伯碳与叔碳。产物为一个桥环化合物（即两个碳环共用两个碳原子的化合物）。这里由螺环化合物转变到桥环化合物是由碳正离子重排导致的，叔碳旁季碳的烷基重排到叔碳正离子上，从而形成角张力、扭转张力更低的桥环化合物。

由于螺环与桥环化合物不在考试范围内，故不详细讲解。



2.3 反马氏规则的反应

在讨论反马氏规则的反应前，让我们重申一遍马氏规则的内容。马氏规则是指在烯烃的亲电加成反应中，加成试剂的正性部分（如氢原子）总是加到含氢较多的双键碳原子上，而负性部分则加到含氢较少的双键碳原子上。

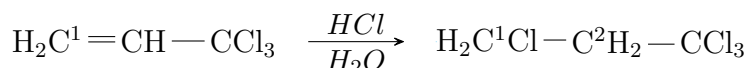
根据马氏规则的内涵，反马氏规则的反应如果严格的讲就是在烯烃的亲电加成反应中正性部分加在了含氢较少的双键碳原子上。根据我们前面的内容我们可以知道，这有可能是正性部分这样（加在含氢较少的双键碳原子上）才能产生更稳定的碳正离子，这就是由于烯烃本身结构的特殊性所造成的反马氏规则反应；另外，我们知道倾向于生成更稳定的碳正离子是从电子效应的角度分析的，但除了电子效应还有一类很主要的效应就是空间效应，它的作用也有可能导导致反马氏规则反应，典型的**就是硼氢化反应**。

其他还有一些不属于严格反马氏规则反应的内容，我们也进行讨论，比如虽然卤素一般作为负性部分加成在烯烃上，但其实它也可以作为正性部分加成，或者一些压根就不属于亲电加成范畴的反应。

2.3.1 特殊的烯烃结构

马氏规则中认为正性部分（如氢原子）总是加到含氢较多的双键碳原子，这默认生成与更多其他原子连接的碳正离子更稳定，但事实上，在第一节我们就讨论过了碳正离子的稳定性不一定与烷基的数量正相关。如果烷基中带有较多的电负性较大的原子，那就有可能出现烷基产生吸电子效应，这样的烷基会使得碳正离子更不稳定。这也就是说，**含氢原子较少的碳生成的碳正离子有可能更不稳定**，因而会出现反马氏规则的情况也就不难理解了。

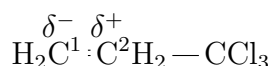
考察下面的反应，作为正性部分的氢原子并没有加在氢原子更多的1号碳上，而是选择了2号碳。我们可以从两方面理解反应这样发生的原因。



从中间产物稳定性的角度来理解，是因为2号碳连接的是三氯甲基不是像一般的烷基能够稳定碳正离子，而是，由于三个氯原子的存在，使得其具有-I吸电子效应的三氯甲基。如果氢原子加在1号碳上形成如下左图的2号碳正离子，三氯甲基会使本就缺电荷的2号碳正离子雪上加霜，变得更不稳定；相反，如果氢原子加在2号碳上，生成1号碳正离子，如下右图，那反而由于距离的增加，三氯甲基的作用减小，会更稳定一些。



从三氯甲基对烯烃的影响角度来理解，是因为由于三氯甲基的-I吸电子效应，2号碳更多带上了正电荷，1号碳具有更大的负电性，如下图所示，因而作为亲电试剂、阳离子的氢离子就加在了1号碳上。

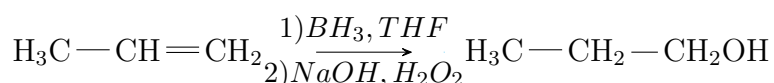


2.3.2 硼氢化氧化反应——空间效应驱动的反应

简单地来说，硼氢化氧化反应之所以会生成反马氏规则的醇，是因为它是**空间效应**作为**主要因素驱动**的反应，它的“负性基团”更倾向于加成在位阻较小的，即有较多氢原子的碳上。马氏规则更多地适用于由生成碳正离子的反应，而碳正离子的稳定性由电子效应决定。

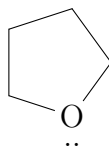
接下来是更详细的解释，但这并不在考试的考察范围内。

下面是一个典型的硼氢化氧化反应，它的反应可以主要分为两步：第一步，硼氢化反应，即 BH_3 与一个烯烃结合生成 $H_3CCH_2CH_2BH_2$ ，再进行两步类似的反应最后会得到三烷基硼，在这里就是 $(H_3CCH_2CH_2)_3B$ ；第二步， $(H_3CCH_2CH_2)_3B$ 被 H_2O_2 与 OH^- 进一步氧化成为 $B(OH)_3$ 和 $H_3C-CH_2-CH_2OH$ 。其中，第一步是由空间效应驱动的，也是反马氏规则的原因，下面进行逐步讲解。



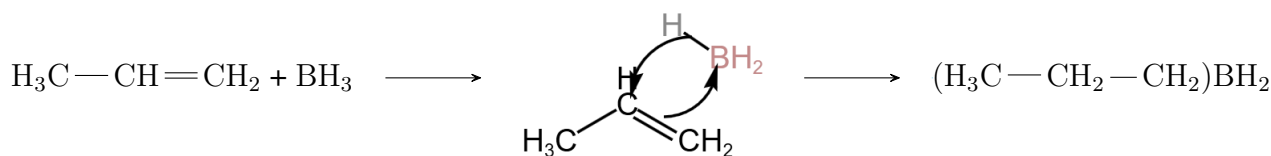
1. 硼烷结构简述

硼烷最简单的稳定存在形式是乙硼烷 B_2H_6 ，而并非甲硼烷 BH_3 ，乙硼烷内部以氢桥键相连，具体参考物质结构与性质无机篇。但是 B_2H_6 也会自主分解成 BH_3 ，而四氢呋喃THF（如下图）上氧带有的孤对电子可以使 BH_3 稳定，所以实际反应的还是 BH_3 ，这也是使用醚，即四氢呋喃作为反应溶剂的原因。



2. 硼烷与烯烃的反应机理

下面是一步硼烷和烯烃反应的过程。硼烷与烯烃的反应并不是典型的两步的反应，即先产生碳正离子，再有负性原子加在碳正离子上，而是硼原子B与氢原子H协同反应，一同加在 π 键两边的碳上。由于反应中间并不涉及碳正离子的生成，反应过渡态的能量就主要与空间位阻所产生的焓能量有关，因而该步反应是由**空间效应主导**的，**趋向于产生更小的空间位阻**。硼氢化反应遵从的是**大小配对**的原则，即位阻大的一侧加在位阻小的一侧，在这里就表征为硼烷上位阻大的一侧 BH_2 加在了 π 键两端位阻小，即氢较多的一个碳上； BH_2 另一边的氢原子就加成在了另一个碳上。



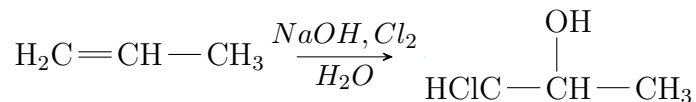
$(H_3CCH_2CH_2)BH_2$ 上的另外两个氢原子可以进一步地和两个烯烃反应，最后生成 $(H_3CCH_2CH_2)_3B$ ，称为**三丙基硼**。

3. 三烷基硼的氧化

三丙基硼进一步被过氧化氢氧化，丙基上的硼原子被氢氧根所取代，最后生成 $H_3CCH_2CH_2OH$ ，这步的机理不再详述。

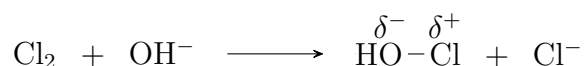
2.3.3 特殊的亲电试剂

在有机化学反应中，卤素一般是负性原子，即带有负电荷，但有些情况下卤素是正性原子，例如下面的反应。

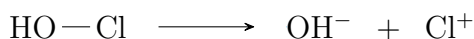


需要说明的是，该反应的机理是有所争议的，一说是氯正离子 Cl^+ 作为亲电试剂进攻烯烃；二说是次氯酸离子 ClO^- 直接进攻烯烃。由于前者较好理解，故本节采用前者。

卤素在碱性环境下与氢氧根形成次卤酸与卤素负离子，如下式，次卤酸中卤素带形式正电荷。



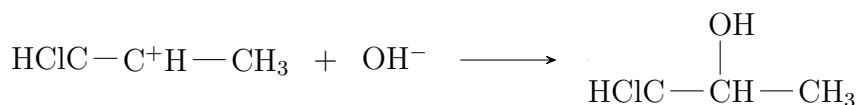
亲电加成反应中碳正离子的生成需要亲电试剂进攻，而在此条件下，亲电试剂只有通过下面的反应式水解形成的卤素正离子。这里的卤素正离子就起到了类似于氢正离子的作用。



为了形成更稳定的碳正离子中间体，这里的卤素正离子就会加在氢原子较多的碳上，也就是以下面的方式发生了亲电加成反应的第一步。另有说法认为，这一步生成了卤鎓盐中间体，但不易于理解产物形成的原因。



随后，体系中的氢氧根负离子加到了碳正离子上，最后形成了产物氯醇。

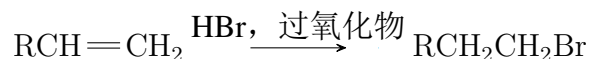


这个反应与广义上的马氏规则是一致的，只是这里卤素作为了亲电试剂，比较特殊，故作为典型分析。

2.3.4 自由基加成反应

我们都知道，自由基反应具有着与亲电加成反应截然不同的机理。烯烃与溴化氢 HBr 在过氧化物的条件下能够发生自由基加成反应，其取向是反马氏规则的，称为过氧化效应。

本节，我们以下的反应为例，解释过氧化效应的相关机理。

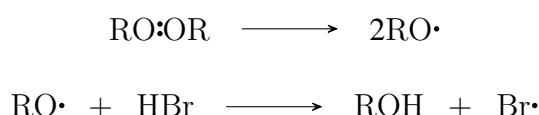


自由基反应的反应条件一般为：光照、高温或过氧化物 RO-OR ，这是三种比较典型的环境。

自由基反应一般分为链引发、链增长和链终止三个部分。

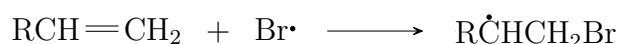
链引发

过氧化物可以分解为烷氧自由基 $\text{RO}\cdot$ ，这个自由基可以进一步和 HBr 作用，就引发了自由基溴原子的生成。



链增长

自由基溴原子加到烯烃双键上， π 键发生均裂，一个电子和溴原子结合形成单键，另一电子留在另一碳原子上形成了另一个烷基自由基。



烷基自由基又可以从 HBr 分子分子中夺取氢原子，在生成一个新的溴原子自由基。

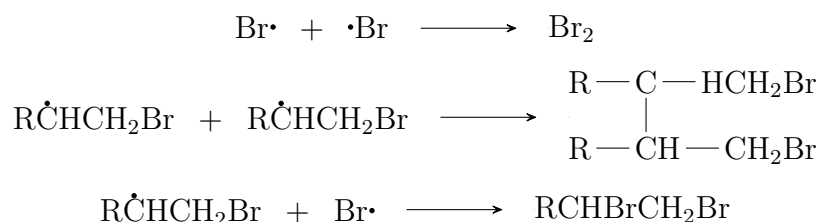


如此循环往复就是链增长阶段的反应。

值得讨论的是中间产物烷基自由基的稳定性，与碳正离子类似的，它具有叔碳>伯碳>仲碳的规律。

链终止

反应周而复始，直至两个自由基相互结合使链反应终止为止，具有以下三种链终止的形式，但由于其反应的量都较小，故一般不在反应式中体现。

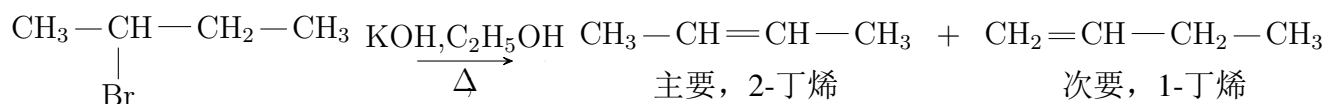


第2章 练习

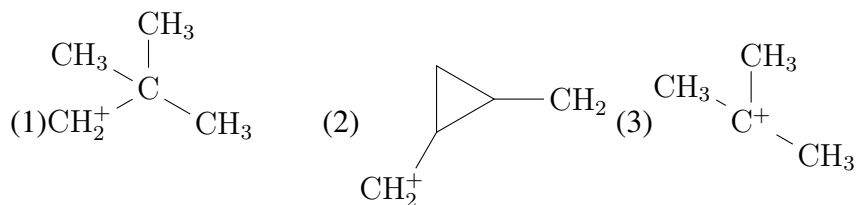
1. 判断下列物质的反应活性优于/劣于叔碳正离子并给出解释。



2. 尝试解释扎伊采夫规则，即在醇脱水或卤代烷脱卤化氢中，如分子中含有不同的 $\beta\text{-H}$ 时，则在生成的产物中双键主要位于烷基取代基较多的位置，即含 H 较少 β 碳提供氢原子，生成取代较多的稳定烯烃。具体来讲，请考虑下面的反应的主产物为什么是左侧产物而非右侧产物。



3. 判断下面的碳正离子是否会发生重排。如果会，重排的机理与产物是怎样的；如果不会，请解释原因。



4. 写出下面反应的机理。

