

回顾：第一部分 有机化合物的结构与性质

- ❖ 1、价键理论与Lewis结构书写
- ❖ 2、杂化轨道理论与有机化合物的基本结构
(含异构与立体化学)
- ❖ 3、分子轨道理论与共振论（共振结构书写）
- ❖ 4、有机化合物的命名
- ❖ 5、有机化合物结构与性质关系（各类化合物反应特征）
- ❖ 6、电子效应（诱导、共轭）与空间效应
- ❖ 7、酸碱理论与有机化合物的酸碱性
- ❖ 8、波谱性质：紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱

第二部分 有机化学反应

全面了解有机化合物的化学性质

- 认识并掌握基本反应类型
- 认识并掌握基本反应机理
- 全面认识反应活性、选择性、立体化学规律
- 设计简单的合成路线
- 掌握重要化合物的鉴别反应



第七章

有机化学反应的基本问题

Basic Problems of Organic Reactions

反应机理

- 反应机理或反应历程-详细准确的描述化学反应中每一步化学变化发生的情况
- 包括旧化学键是按照什么顺序断裂，怎样断裂？，新化学键是按照什么顺序断裂，怎样形成的，以及每一步反应的相对速度是多少？

- 由于分子的振动和碰撞在 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ 秒之内完成，只能根据反应中观察到的现象推测反应可能经历的过程。
- 一个成功的反应历程应该能说明现有的实验事实，并且能具有一定的预见性，可以作为设计新实验的依据。如果新的实验事实与历程不符合，就需要对原有的历程进行修改或用新的历程代替。

有机反应机制的研究方法

- 在某些反应历程的研究中，困难并不在于反应的速度和其复杂性，而是在研究方法和观点的不同，往往结论不一样。
- 以下简要介绍几种常用方法，各有其优点，但并不是彼此排斥的，而是可以互相取长补短的。

反应机理一般根据产物的结构和动力学数据来推测

1. 动力学研究方法

- 测定反应物的浓度对速率的影响
- 测定抑制剂的浓度对速率的影响
- 确定反应级数

不足 — 多步骤反应，较复杂，难测。

有机反应机制的研究方法

2. 分离出中间体法

— 用化学方法“抽出”或“捕获”中间体，或用物理、化学方法对中间体作定性、定量分析

不足 — 对体系干扰较大，对瞬间完成的反应不易操作

有机反应机制的研究方法

3. 分析反应体系中成分的变化

如：紫外光谱检测一些有紫外吸收的中间体的生成和消失

困难 — 分析对象不纯，谱图较复杂，中间体寿命短的也较难判明

有机反应机制的研究方法

4. 示踪原子法

— 利用放射性的 ^{14}C ，重同位素 ^{18}O ，引入化合物分子中，进行化学变化时，始终可以对**标记原子作跟踪**，从而知道其去向。也可测速度。

如： ^{14}C 的丙酮酸分解



条件 — 需要计数器和质谱仪

关于有机化合物的反应

一、每种类型的有机化合物能发生什么类型的反应？——第二、三、四章已经初步讲解

二、这些反应都有什么具体特点？反应条件如何？反应快慢如何？反应如果有多种可能，应该朝哪个方向进行？选择性如何？会不会形成立体异构的产物？

- ❖ **热力学**的问题：反应能否进行以及程度
- ❖ **动力学**的问题：反应速率如何，活性与选择性
- ❖ **立体化学**的问题：反应的立体化学特征

关于有机化合物的反应

从第七章开始，基本的学习要求如下：

- 1、给出反应物和条件，能准确写出产物；
- 2、给出反应物和产物，能准确给出反应所需要的反应条件；
- 3、给出产物和反应条件，能正确地写出反应物；
- 4、给出完整的反应方程式，能提出合理的反应机理；
- 5、能分析不同反应物和试剂的反应活性；
- 6、能利用这些反应设计合理的合成路线。

一、键的离解能与反应的焓变 (热效应)

- 键的离解能 (Bond Dissociation Energy, DH^\ominus) : 键的均裂所需要的能量

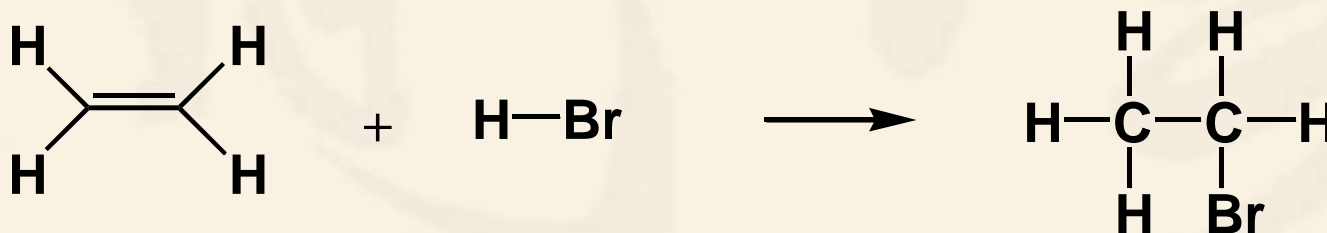


- 焓变 (Enthalpy change) : 等压条件下系统变化的热效应, 记为 ΔH 。
- 当 ΔH^\ominus 是负值, 反应是放热的. 当 ΔH^\ominus 是正值, 反应是吸热的。
- 焓变是一个容量函数, 与物质的量成正比。
- 反应的焓变可以实验测定, 也可以通过键的离解能 (表7-1) 或键能 (表7-2) 计算得出

一、键的离解能与反应的焓变 (热效应)

● 焓变 ΔH^0 的计算

ΔH^0 = 断裂键的离解能之和 - 新生成键的离解能之和



bonds being broken

$$\begin{array}{rcl} \pi \text{ bond of ethene} & DH^0 = 256 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \text{H}-\text{Br} & DH^0 = 366 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \hline DH^0_{\text{total}} & = 622 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{array}$$

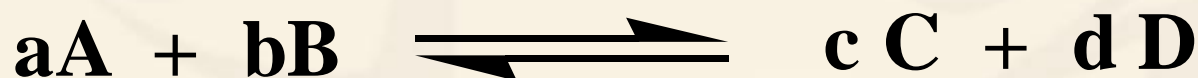
bonds being formed

$$\begin{array}{rcl} \text{C}-\text{H} & DH^0 = 423 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \text{C}-\text{Br} & DH^0 = 289 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \hline DH^0_{\text{total}} & = 712 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{array}$$

$$\Delta H^0 \text{ for the reaction} = 622 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 712 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

二、化学平衡与Gibbs自由能

- 可逆反应达到化学平衡点时，反应物与产物的浓度之间呈现一定的比例关系，
- 以平衡常数 K_{eq} 表示：



$$K_{eq} = \frac{[\text{Products}]}{[\text{Reactants}]} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

二、化学平衡与Gibbs自由能

根据热力学原理，平衡常数 K_{eq} 与体系的Gibbs自由能变化 ΔG^\ominus 的关系为：

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_{eq}$$

G是系统内能的减少转化为非体积膨胀对外做功的部分。

- 当 $\Delta G^\ominus < 0$ 时，反应是放能的（exergonic），平衡常数 $K_{eq} > 1$ ，平衡向生成物方向移动，反应能自发进行；
- 当 $\Delta G^\ominus > 0$ 时，反应是吸能的（endergonic），平衡常数 $K_{eq} < 1$ ，则平衡逆向移动，反应不能自发进行。
- 根据反应的Gibbs自由能，可以判断反应能否进行。

二、化学平衡与Gibbs自由能

- 放能不等于放热，同样，吸能也不等于吸热

- 吉布斯自由能变化 ΔG^\ominus 与焓变 ΔH^\ominus 的关系

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

Standard conditions (标准状态)

——1M, 25°C, 100 kPa下

(标准状况或条件: 1M, 25°C, 1 atm = 101.325 kPa)

当反应过程中熵变较小时，可以用焓变的情况粗略判断
反应进行的方向与平衡移动

二、化学平衡与Gibbs自由能

- 熵是表示体系无序程度的物理量，而熵变 ΔS^0 (Entropy change) 则可以说明体系混乱度的变化

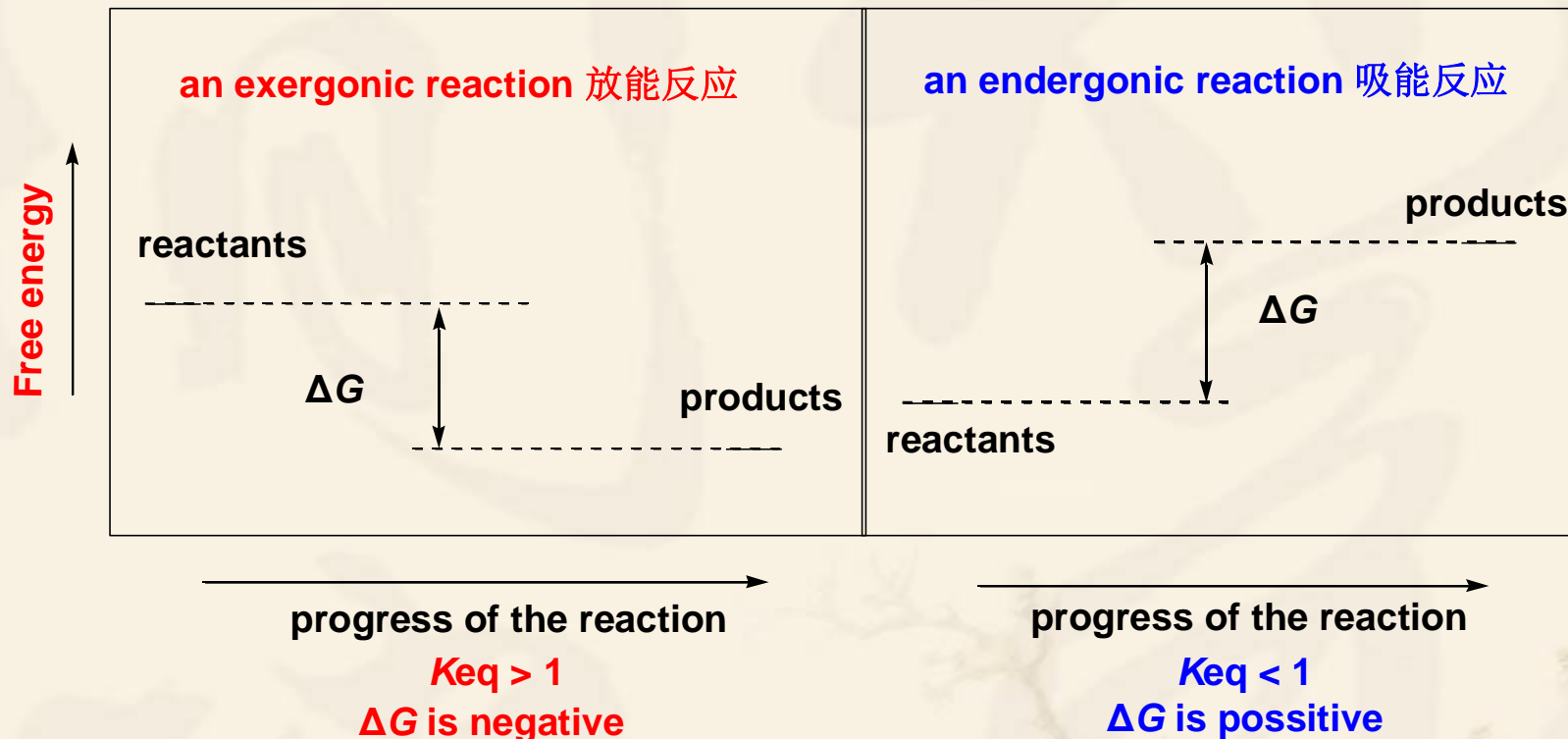
$$\Delta S^0 = \text{产物的熵} - \text{反应物的熵}$$

- 当 $\Delta S^0 < 0$ 时，体系混乱度降低；
- 当 $\Delta S^0 > 0$ 时，体系混乱度增加。

系统总是自动向是混乱度增加（即熵增）的方向变化

- 熵变较难计算。如果熵变不大，气相反应可通过焓变粗略估计反应在能量上是否有利
- 另一个困难是多数有机反应在溶液中进行，存在溶剂化作用，增加了计算难度

二、化学平衡与Gibbs自由能

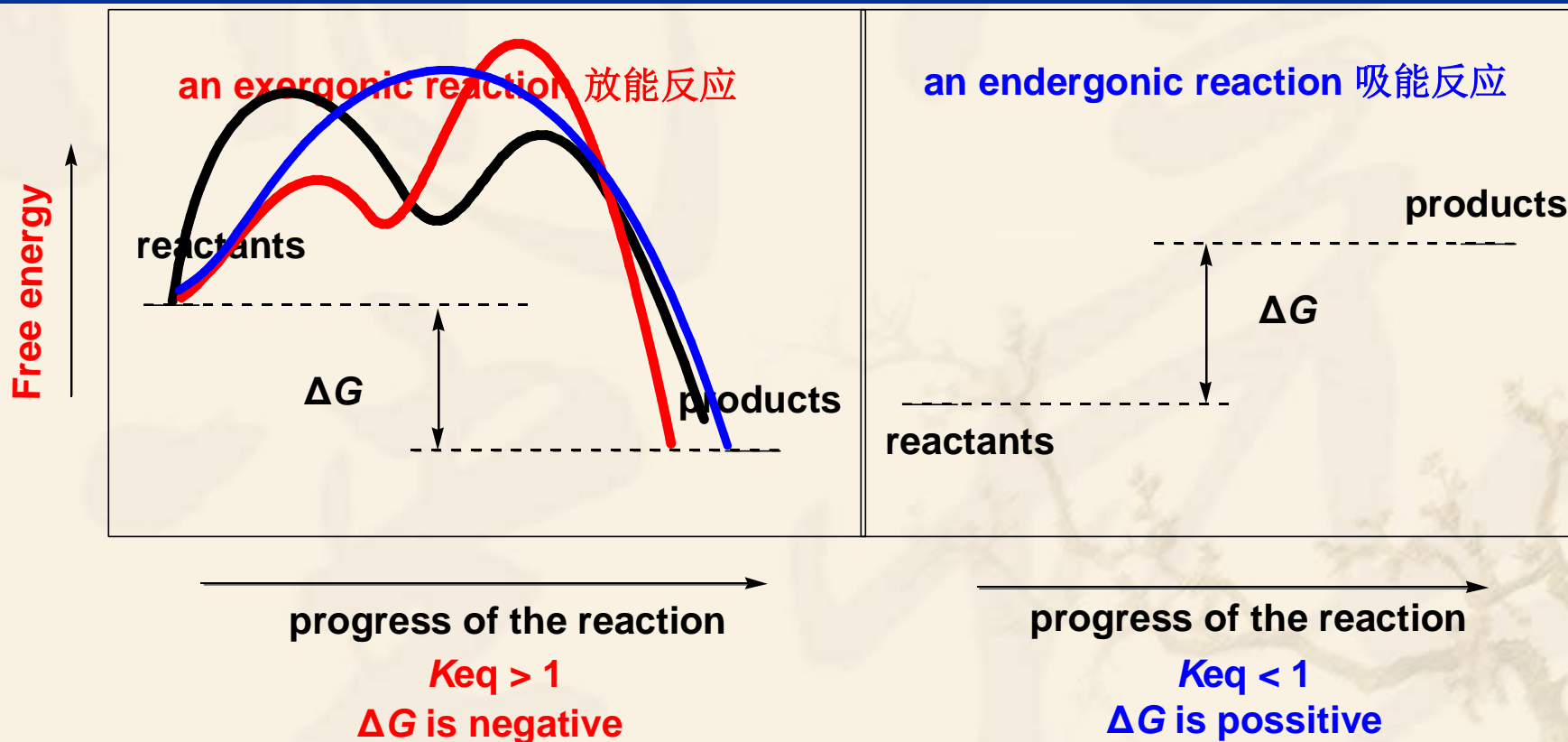


——通过热力学研究与计算，可以知道反应的终态和始态的能量变化情况，知晓反应平衡的移动方向，判断反应能否进行。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

二、化学平衡与Gibbs自由能

知道了某个反应的热效应和平衡点情况并没有完全认识该反应，例如某反应可以发生，但是反应速率极慢也是没有意义的。反应的速率直接与反应的途径相关。



三、反应速率与动力学（Kinetics） 基本原理

Questions:

- **How fast** the reaction occurs?（发生反应速度快慢？）
- How about **the energy barrier** of the reaction?（能量的高低）
- How about **the progress** of the reaction?（反应进程）
- 回答以上问题，有赖于动力学（Kinetics）原理
- 动力学旨在研究反应速率（reaction rate）、影响反应速率因素（affecting factors）以及反应进程（reaction progress）等

三、反应速率与动力学（Kinetics）基本原理

1. 反应速率与反应物浓度相关，反应级数

➤ 一般来说，反应速率依赖于反应物的浓度

对于反应式： $A + B + C + D + \dots \rightarrow E + F + \dots$

可以测定各反应物浓度对反应速率的影响，从而得出：

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c[D]^d \dots$$

➤ k 是反应速率常数（rate constant）。反应速率常数越小，反应速率越慢

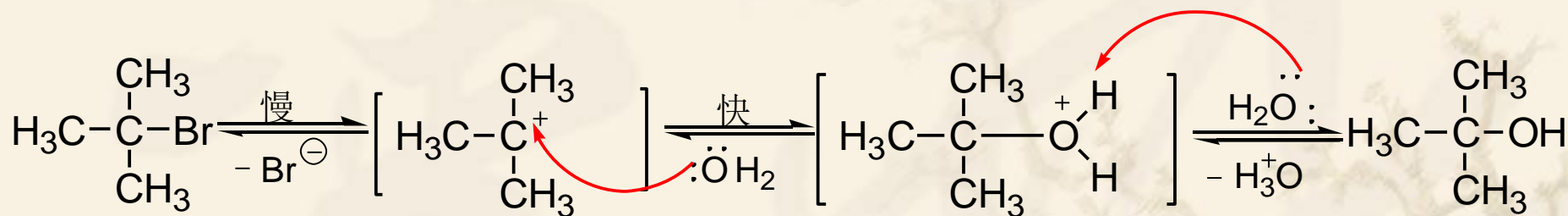
➤ 反应级数（order of the reaction）：方次和
 $n = a + b + c + d + \dots$

三、反应速率与动力学 (Kinetics) 基本原理

❖ 反应级数与反应机理密切相关，如：

—— 零级反应： $n=0$ 催化剂表面进行的反应

—— 一级反应： $n=1$ 常常为多步反应，而单分子反应可能是关键步骤，如 S_N1 反应，首先是卤代烃先裂解为碳正离子



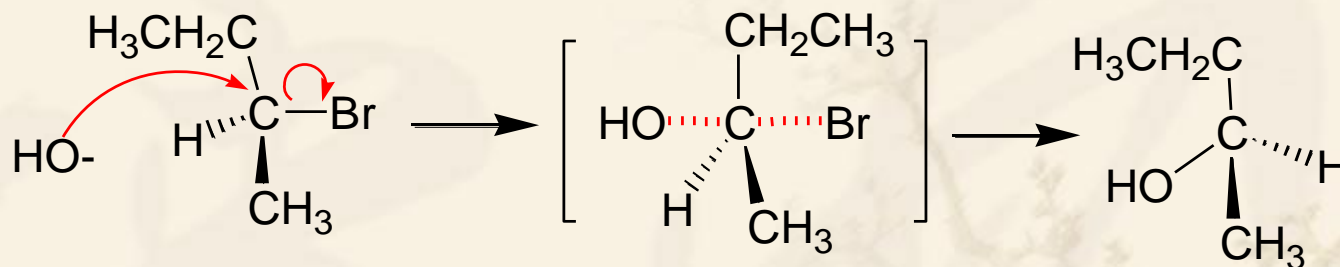
$$v = k[\text{RBr}]$$

三、反应速率与动力学 (Kinetics) 基本原理

❖ 反应级数与反应历程密切相关，如：

—— 二级反应： $n=2$ 双分子反应可能是关键步骤

如在 S_N2 反应中，亲核试剂与卤代烃经过一步反应生成产物

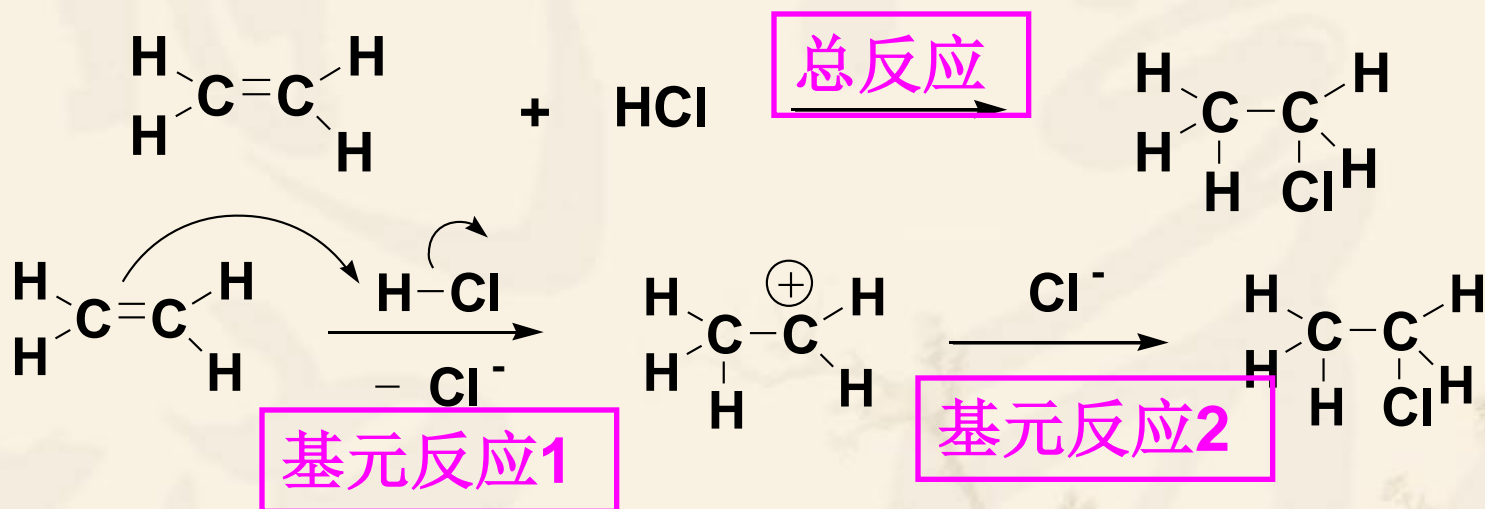


$$v = k[\text{RBr}][\text{OH}^-]$$

2、基元反应与质量作用定律

总的反应方程式反映的是反应总的结果，事实上，一个反应可能经过若干个步骤

如：**C=C**双键与氯化氢的加成经过了两步反应



基元反应中旧键的断裂与新键形成是同步进行的，即为协同反应。

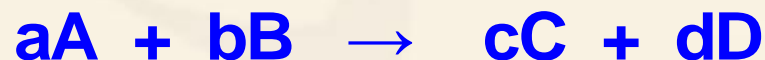
总反应速率主要由速率最慢的一步决定。

三、反应速率与动力学 (Kinetics)

基本原理

2、基元反应与质量作用定律

如果某基元反应可以表示为:



则反应速率与各反应物浓度关系为:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

三、反应速率与动力学 (Kinetics)

基本原理

3、反应机理 (reaction mechanism)

- 采用一系列的基元反应来描述各个化学键的断裂以及形成顺序的微观过程。
- 深入认识某一类型反应的反应机理，将有助于分析掌握该反应中的能量变化以及速率快慢影响因素以及立体化学特征等重要信息。
- 值得注意的是，有机化学的反应机理都是根据实验事实提出的，一个有机反应机理是否能够被接受，关键在于它是否能够合理解释各种实验事实。

三、反应速率与动力学 (Kinetics)

基本原理

4、反应速率与温度的关系

实验活化能

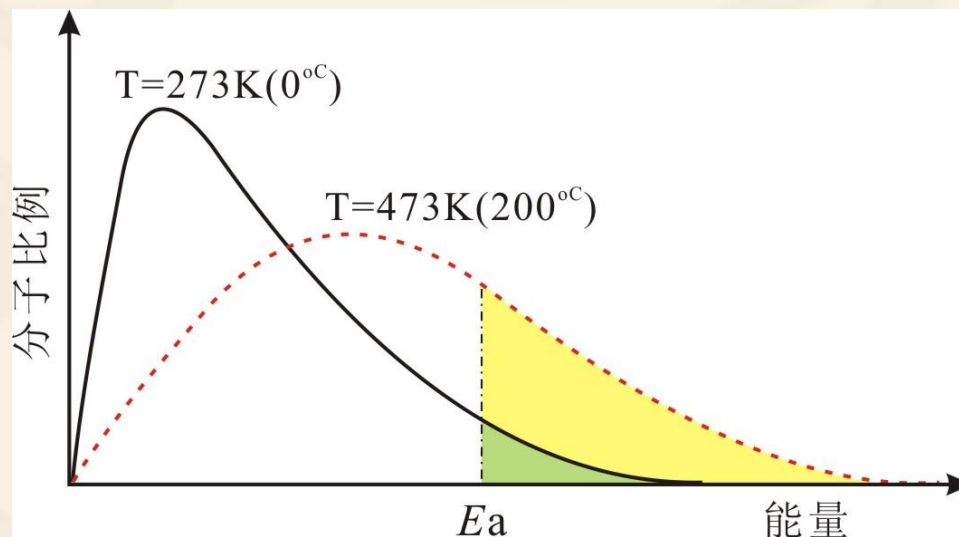
Arrhenius 速率公式

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad \text{或者}$$

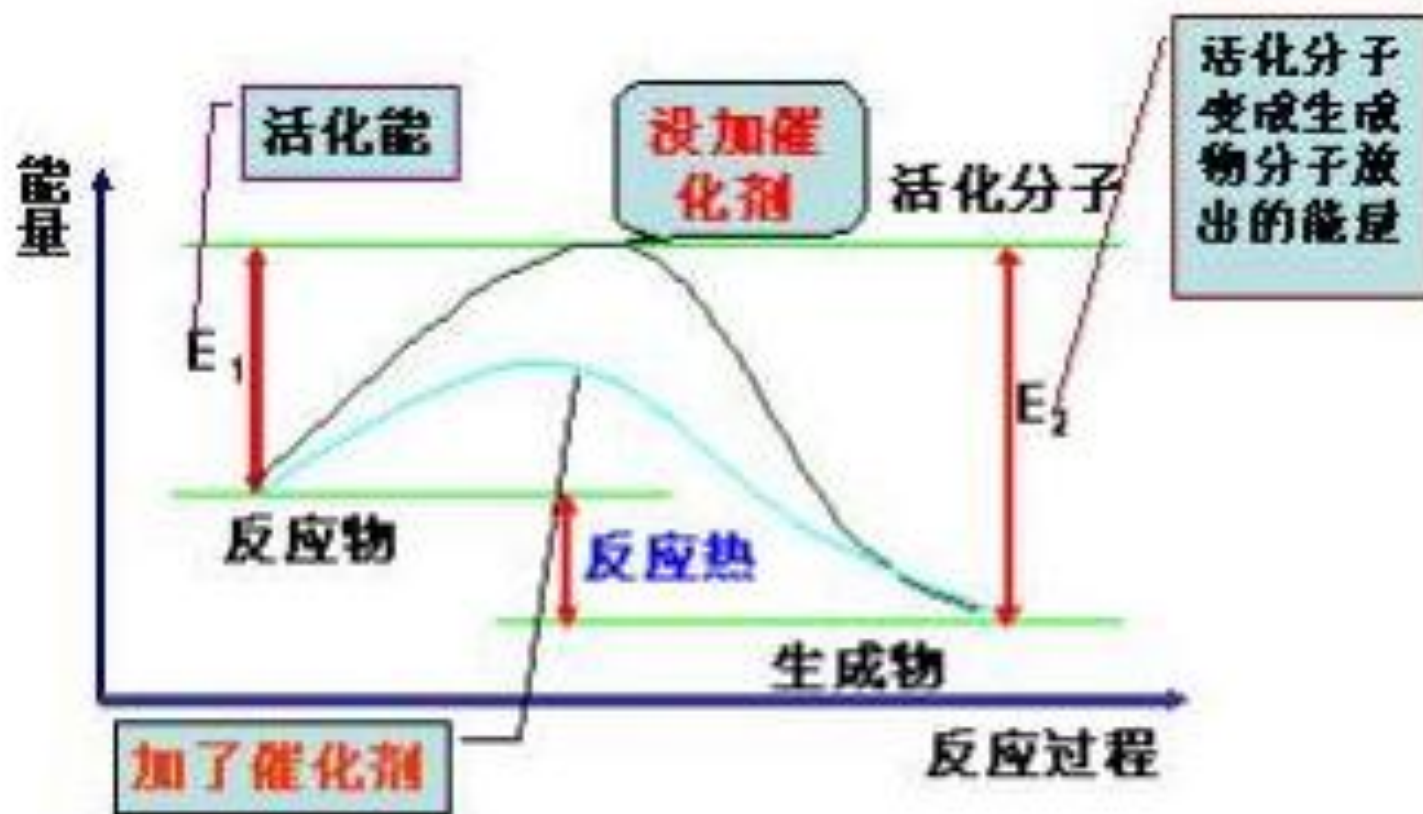
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Boltzmann分布

随着反应温度升高，能达到该活化能的分子数目增多，反应速率大大增快。



❖ 活化能：活化分子的平均能量与反应物分子平均能量的差值即为活化能。



三、反应速率与动力学 (Kinetics) 基本原理

5、活化能与反应过渡态理论(Transition state theory)

➤ 20世纪30年代中期，Eyring（艾林）和Polany（波兰尼）等人提出了反应速率的过渡态理论（theory of transition state），从分子层面指出了活化能的含义。

➤ 过渡态理论认为：从反应物转变成产物需要经过的一个高能过渡态（transition states），即反应分子形成的活化络合物（activated complexes），如果以反应物状态为基准，该活化络合物的能量即为反应的活化能。

三、反应速率与动力学 (Kinetics) 基本原理

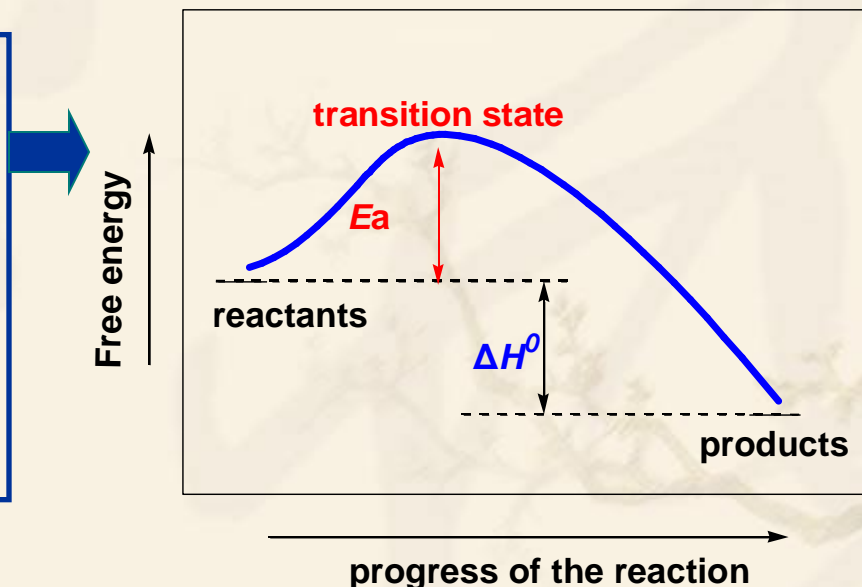
- 活化能 E_a (activation energy)

代表反应能垒 (the energy barrier) 的高低, 活化能 (E_a) 越高, 反应速率越慢。

➤ 反应坐标图或
反应势能变化图

Reaction Coordinate
Diagrams

➤ describes the energy
changes in total
reaction progress



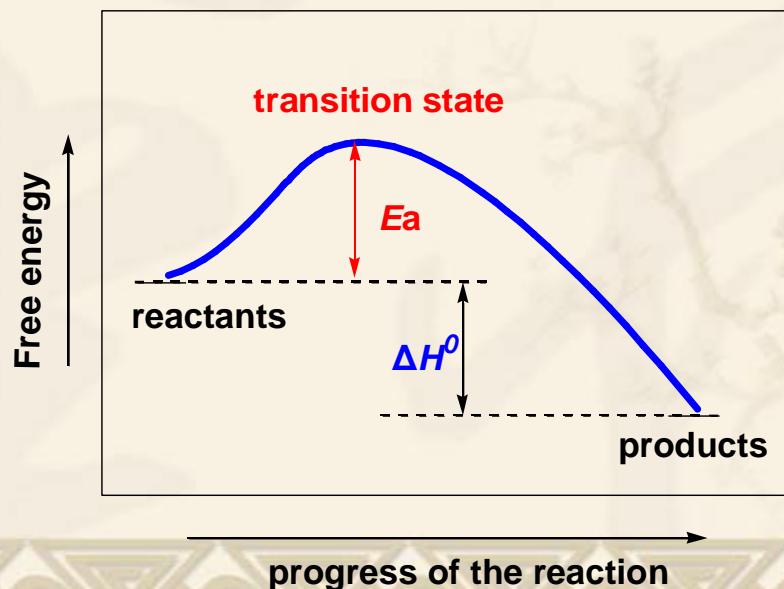
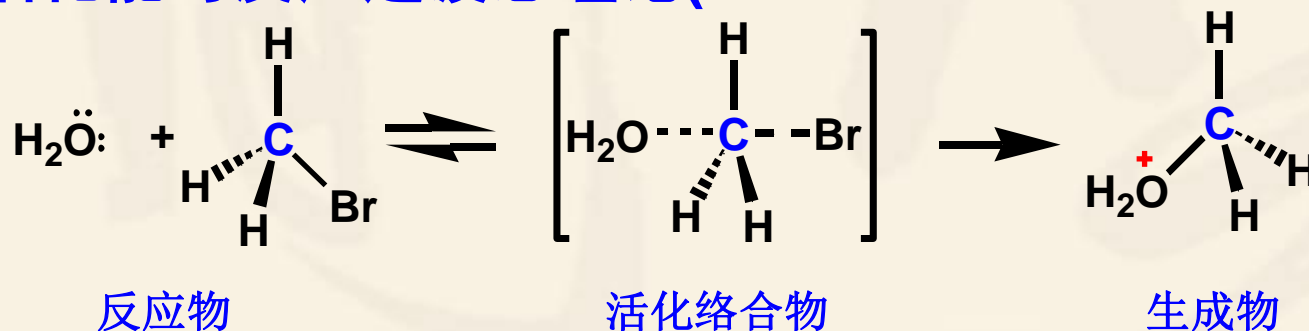
三、反应速率与动力学 (Kinetics) 基本原理

5、活化能与反应过渡态理论(Transition state theory)

- 反应过渡态 (the transition state) ——代表反应过程的最高能垒状态 (highest-energy state)
- ❖ 过渡态中，化学键处于部分断裂和部分形成。
- ❖ 目前过渡态还是无法分离得到的，我们只能想象推测其结构和能量

三、反应速率与动力学 (Kinetics) 基本原理

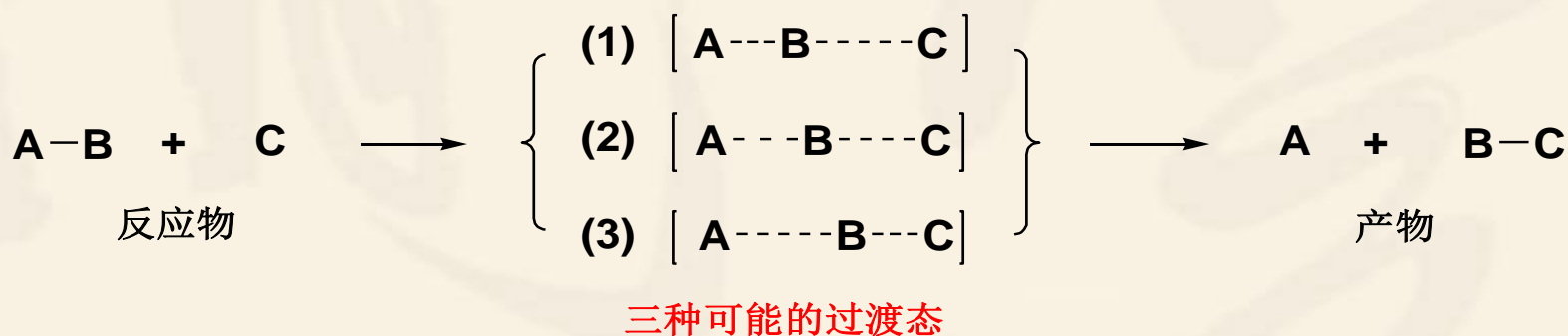
5、活化能与反应过渡态理论(Transition state theory)



三、反应速率与动力学 (Kinetics)

基本原理

6、Hammond假说

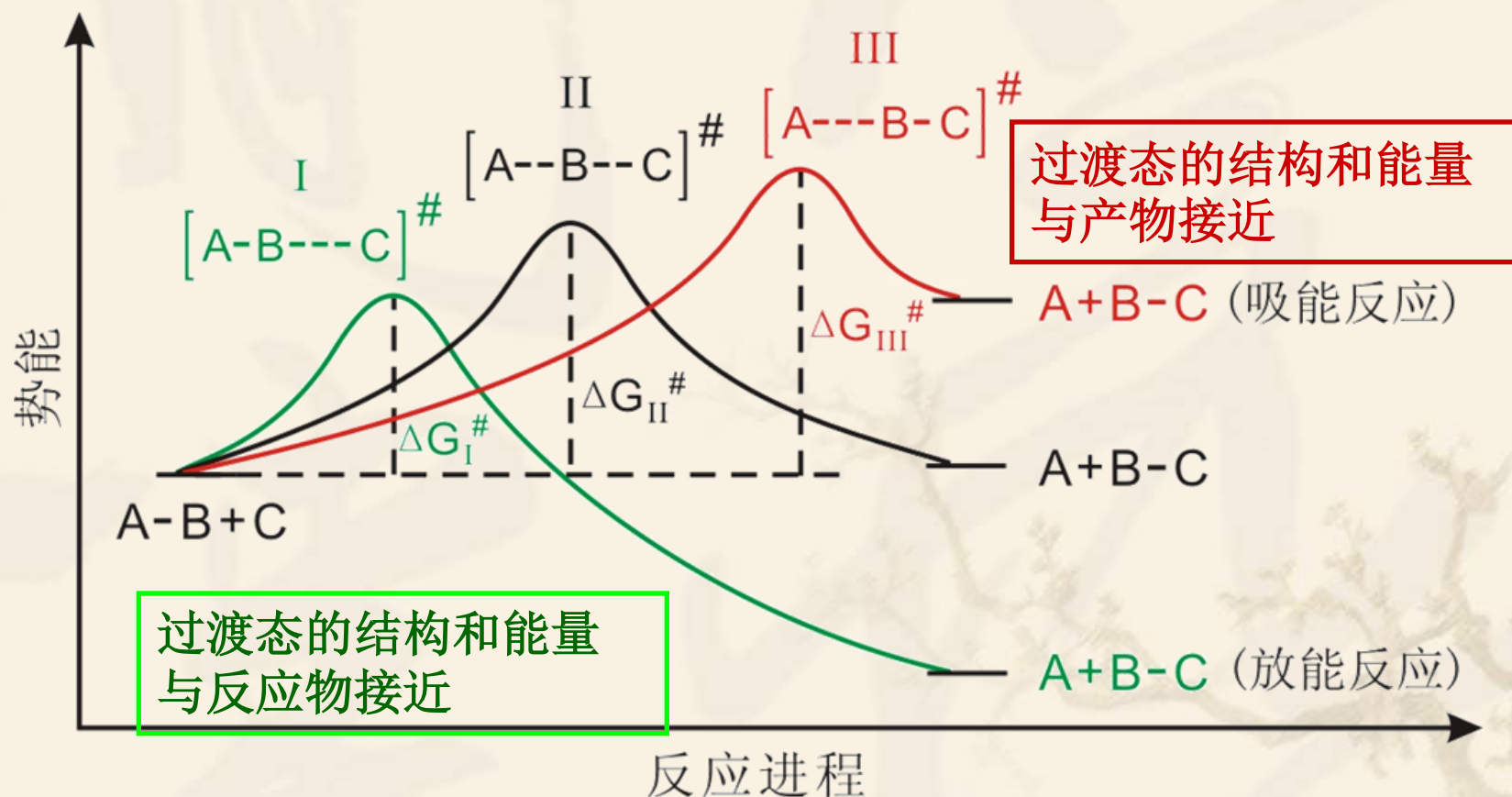


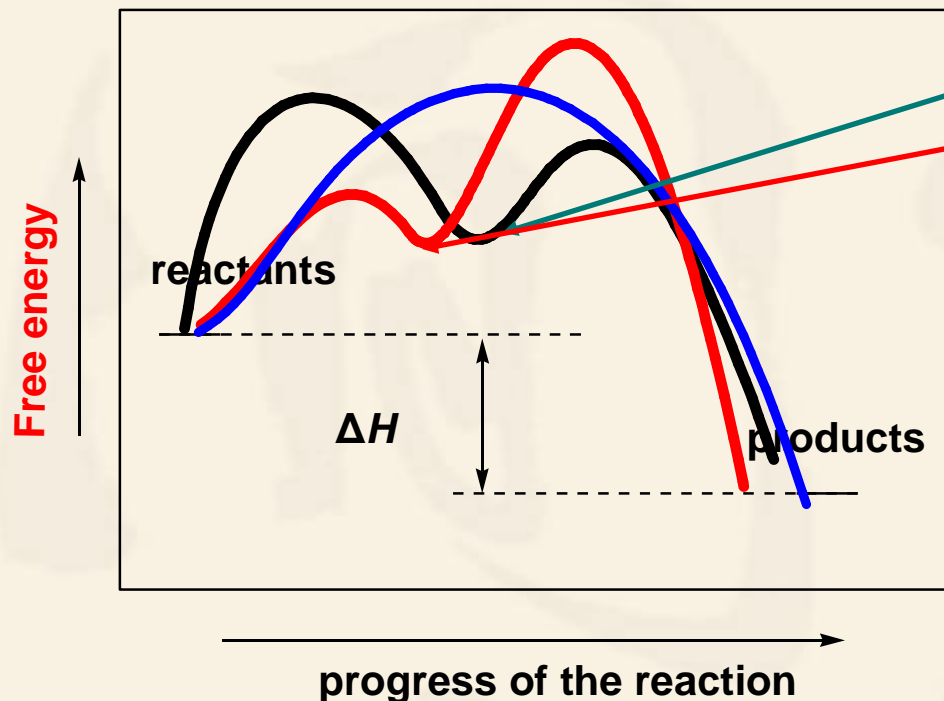
- “在简单的一步反应（基元反应）中，该步过渡态的结构、能量与更接近的那边的类似”。即：放热的基元反应，过渡态的结构和能量与反应物接近，而在吸热反应中，过渡态的结构和能量与产物接近。

三、反应速率与动力学 (Kinetics)

基本原理

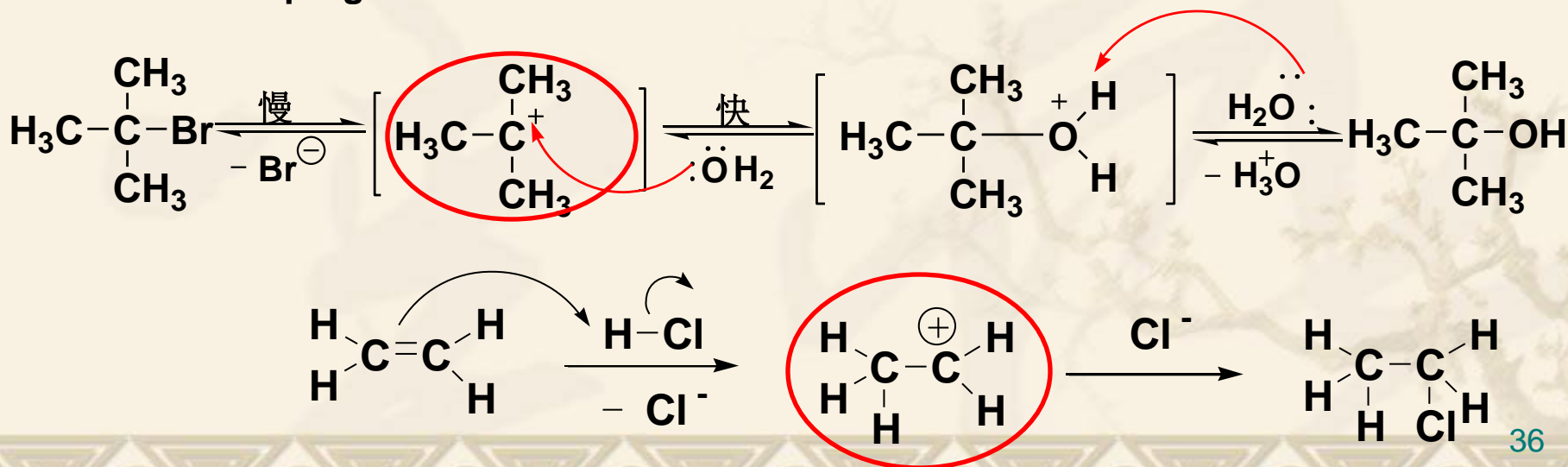
6、Hammond假说





活性中间体

根据Hammond假说，
这些活性中间体的能量
高低直接影响反应进行
的速率，即反应活性。
因此研究它们的结构与
稳定性十分重要。



热力学原理小结

一、基本概念：键的离解能、焓变、平衡常数、自由能、熵

二、基本原理：

$$\Delta H^\ominus = \text{断裂键的离解能之和} - \text{新生成键的离解能之和}$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

❖ 热力学的问题：反应能否进行以及程度
清楚反应的始态和终态能量变化

动力学原理小结

一、基本概念：基元反应、反应级数、实验活化能、活化能、活化络合物、活性中间体、反应机理

二、基本原理：（反应速率的影响因素）

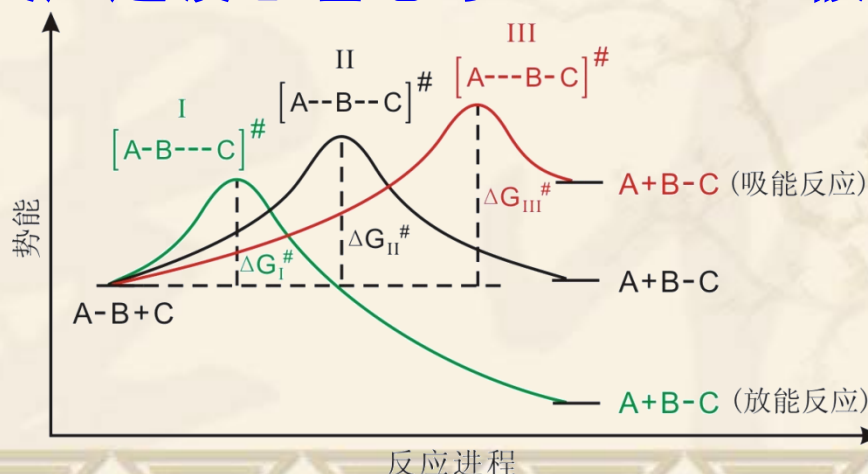
基元反应： $aA + bB \rightarrow cC + dD$ $v = k[A]^a[B]^b$

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

实验活化能

Boltzmann分布

反应过渡态理论与Hammond假说

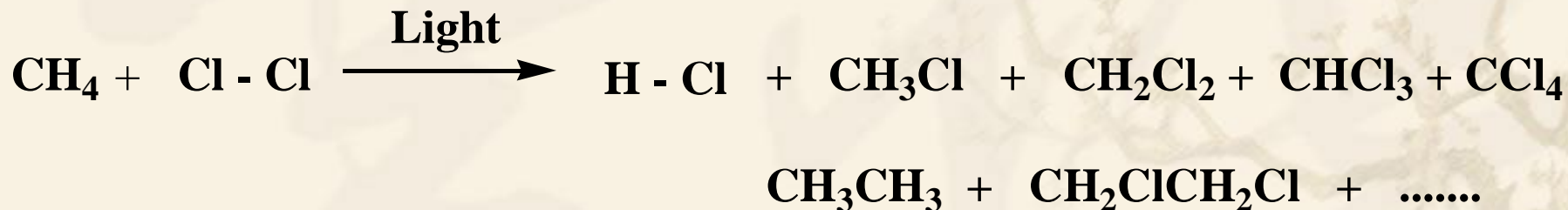


动力学的问题：反应速率如何，活性与选择性

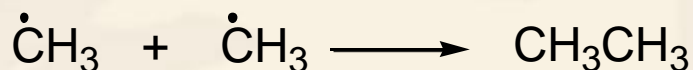
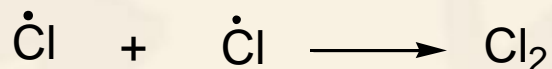
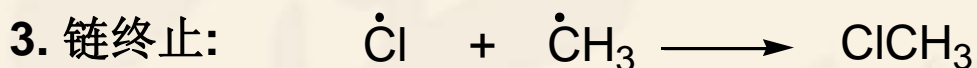
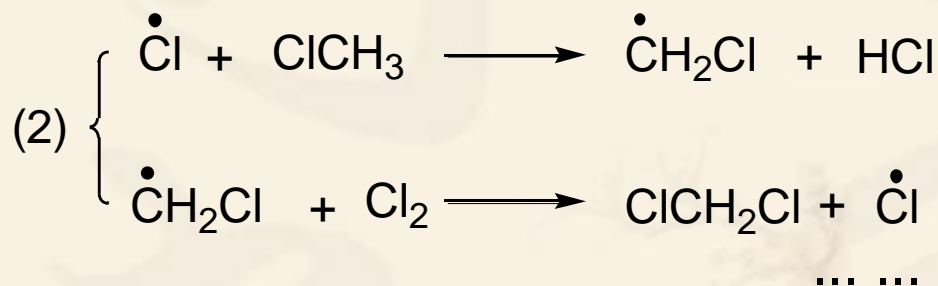
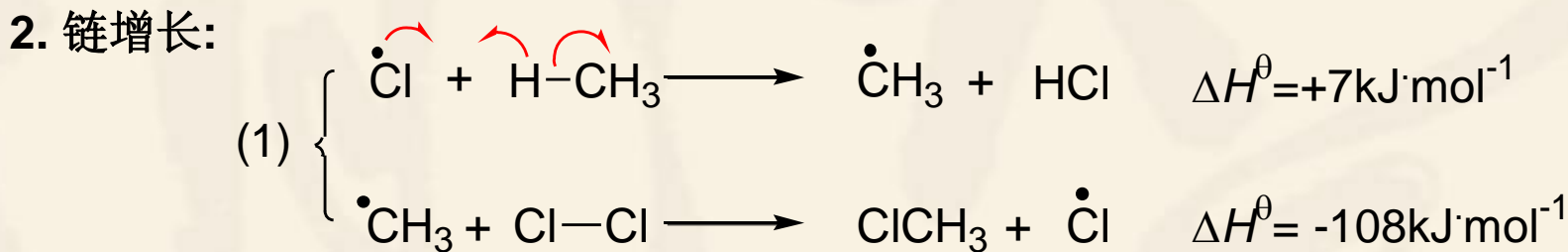
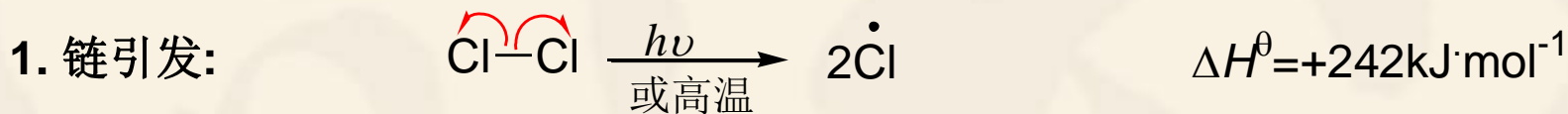
四、烷烃自由基卤代反应

● 有关烷烃氯代反应的实验事实

- 1、黑暗中混合烷烃与氯气不发生反应，光照或高温下反应剧烈进行，难以控制
- 2、每吸收一个光子，可以产生几千个氯甲烷分子
- 3、氧气或某些自由基捕获剂存在下反应出现一段诱导期，诱导期长短取决于杂质的多少（反应终止）
- 4、多种产物：一氯代，二氯代



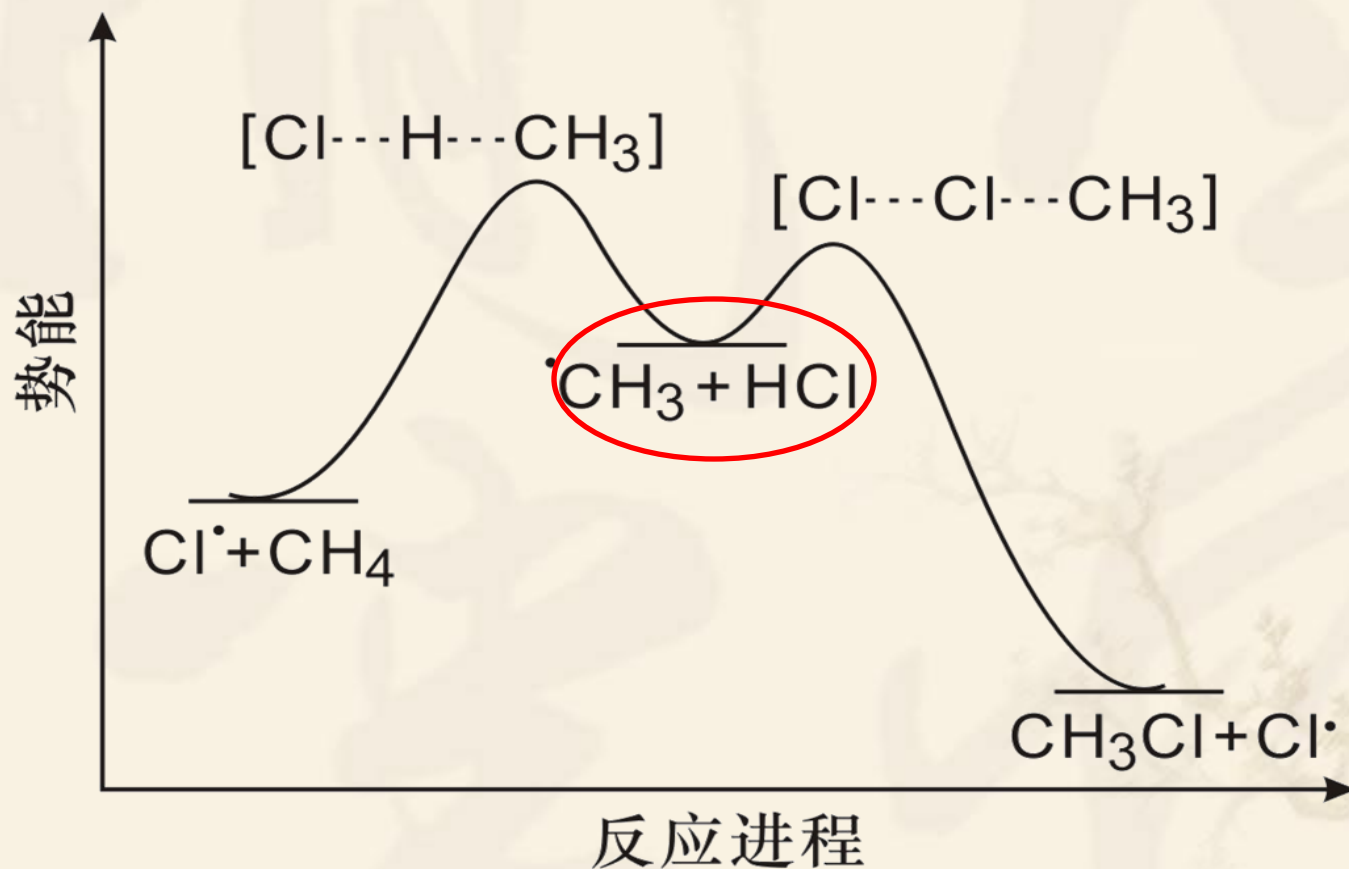
四、烷烃自由基卤代反应



...

四、烷烃自由基卤代反应

- Reaction Diagram (propagation steps)

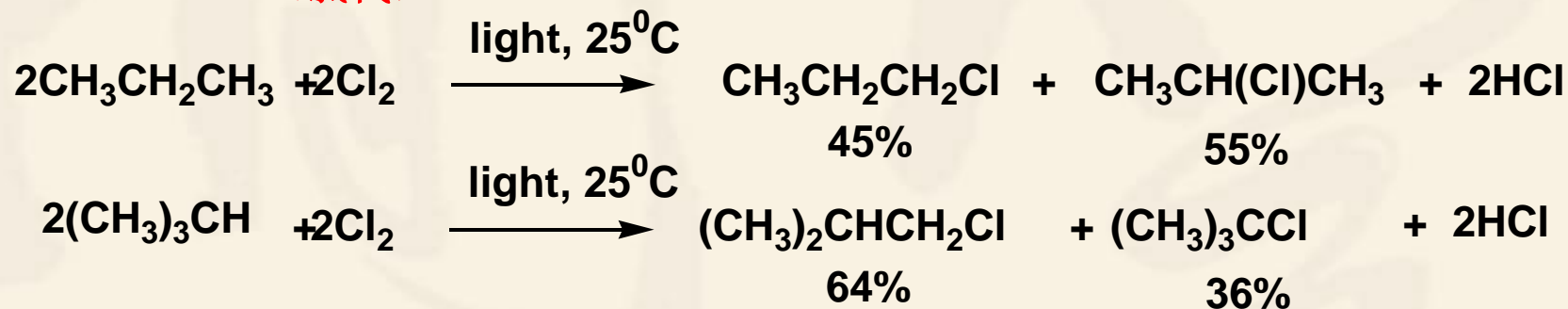


两个过渡态都与反应的活泼中间体结构相近，能量相近，因此，分析活性中间体的结构与能量就十分必要了

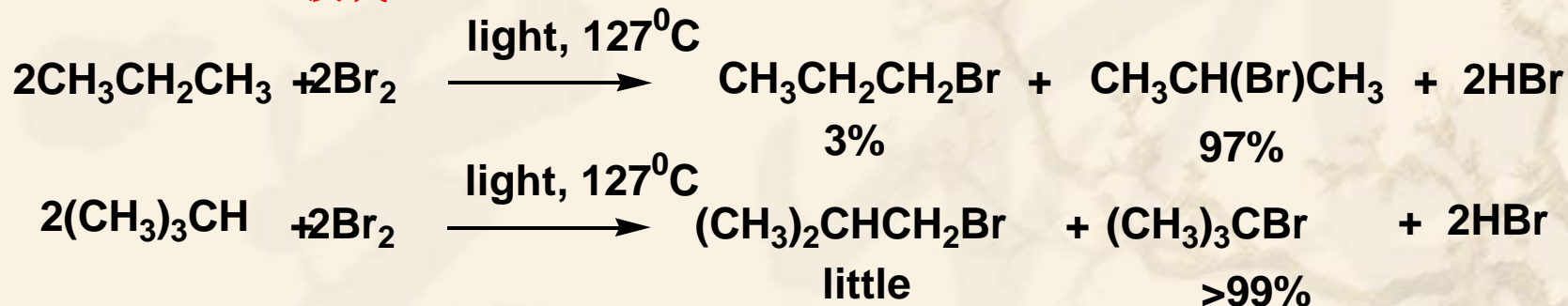
有机反应的活性与选择性

有关烷烃卤代反应的实验事实

Chlorination (氯代) :



Bromination (溴代) :



有机反应的活性与选择性

- 不同试剂活性与选择性的比较

烷烃卤代反应中的卤素反应活性: $\text{Cl} > \text{Br}$

但是选择性: $\text{Br} > \text{Cl}$

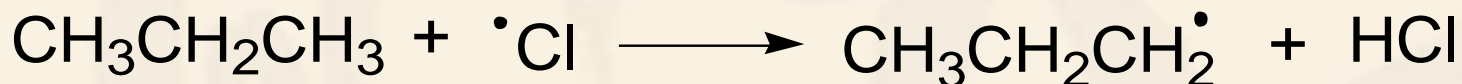
Chlorination (氯代): $1^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} : 3^\circ\text{H} = 1 : 3.5 : 5$

Bromination (溴代): $1^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} : 3^\circ\text{H} = 1 : 82 : 1600$

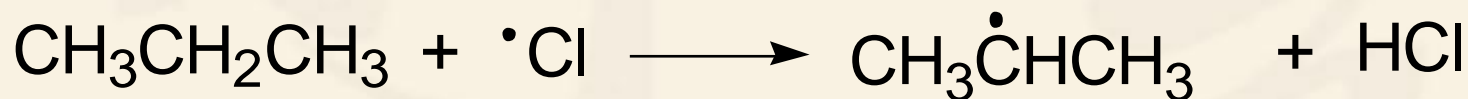
为什么反应活性高的反应，选择性较低？

有机反应的活性与选择性

- **Explanation**



$$\Delta H^\ominus_1 = -432 - (-423) = -9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\ominus_2 = -432 - (-414) = -18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\ominus_3 = -366 - (-423) = +57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

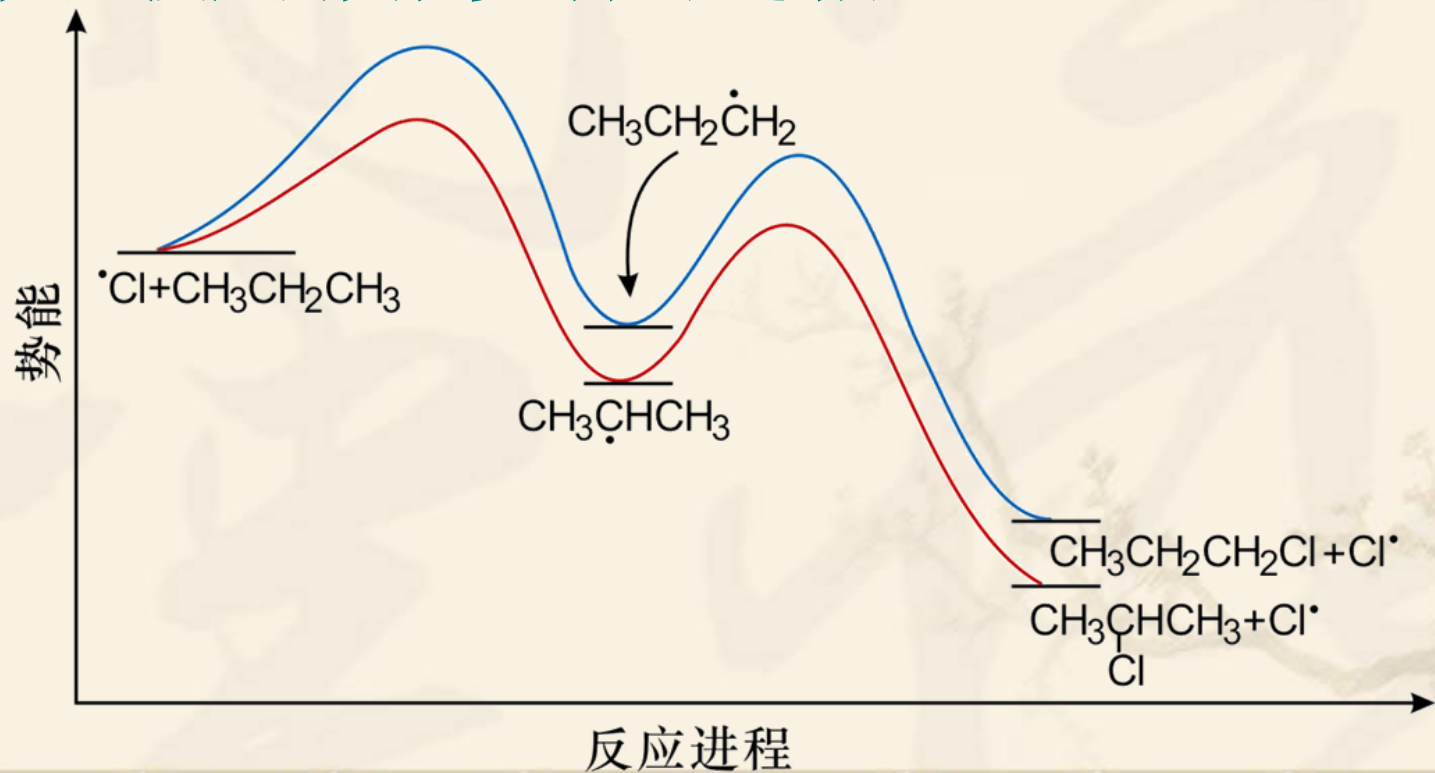


$$\Delta H^\ominus_4 = -366 - (-414) = +48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

有机反应的活性与选择性

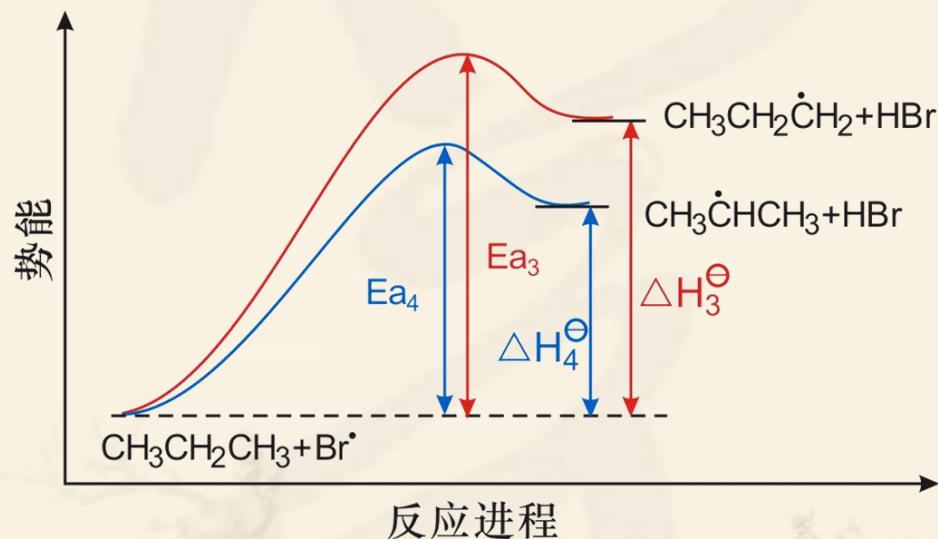
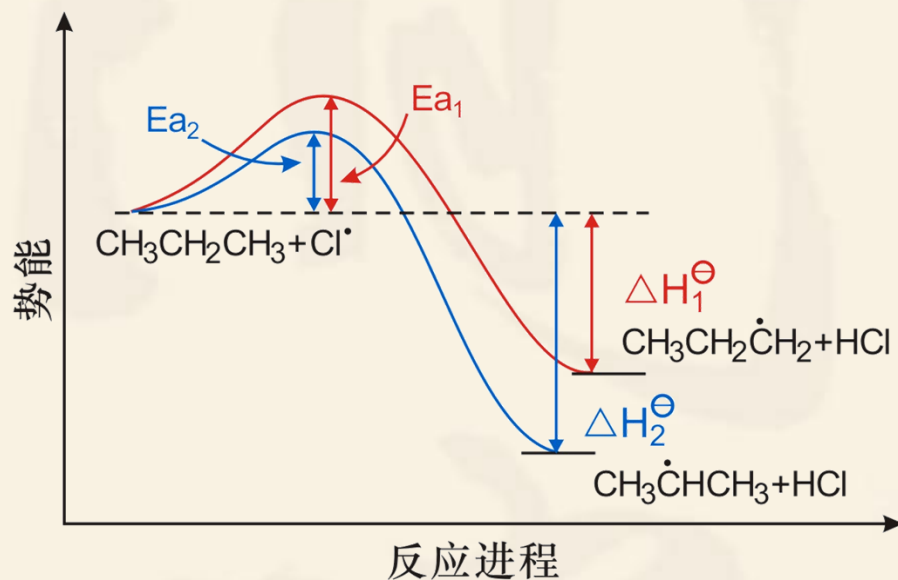
1. 反应活性 —— 直接与反应的活化能有关
—— the greater the E_a , the lower the reactivity

自由基反应的关键步骤在于链增长



有机反应的活性与选择性

● Explanation



- 两个反应过渡态活化能相差较小，因此选择性较小；
- 两个反应过渡态活化能相差较大，因此选择性较大。

有机反应的活性与选择性

2. 反应选择性 — 由反应活性的不同引起

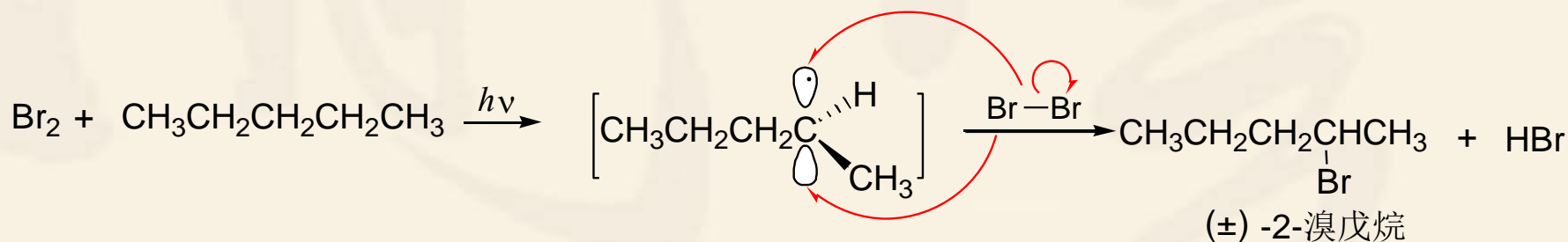
化学选择性 — 同一分子内的不同官能团在不同的条件下发生反应的不同（官能团活性差别）

区域选择性 — 同一分子内的不同部位的同类官能团的选择（eg. 1°H , 2°H , 3°H ）

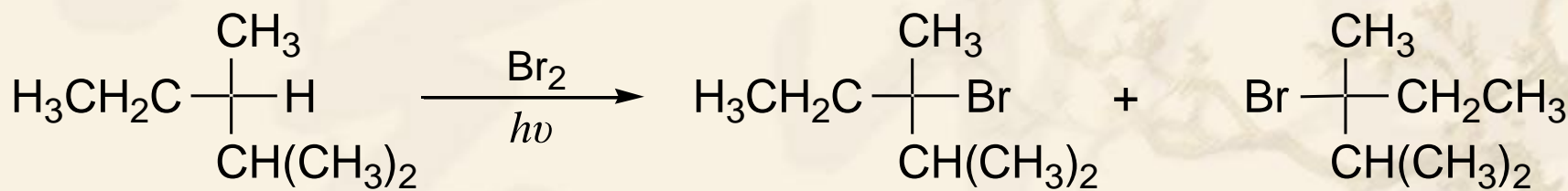
立体选择性 — 反应后产生不同立体构型

有机反应的立体化学

- 以自由基反应为例：
- (1) 如果是反应中新形成一个手性中心，则生成外消旋体

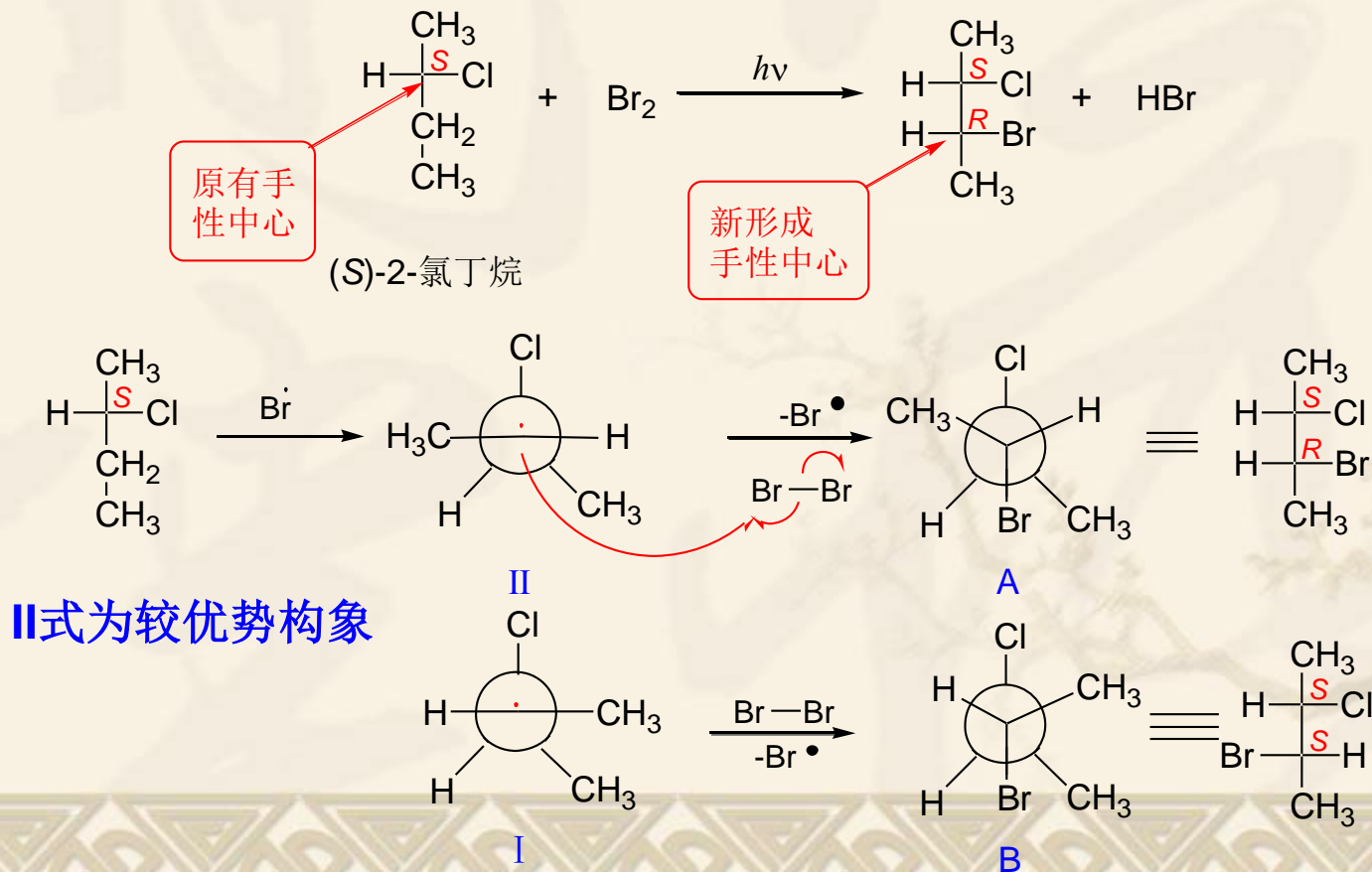


- (2) 如果是反应发生手性碳上，也是生成外消旋体，这时的反应立体化学特征称为外消旋化



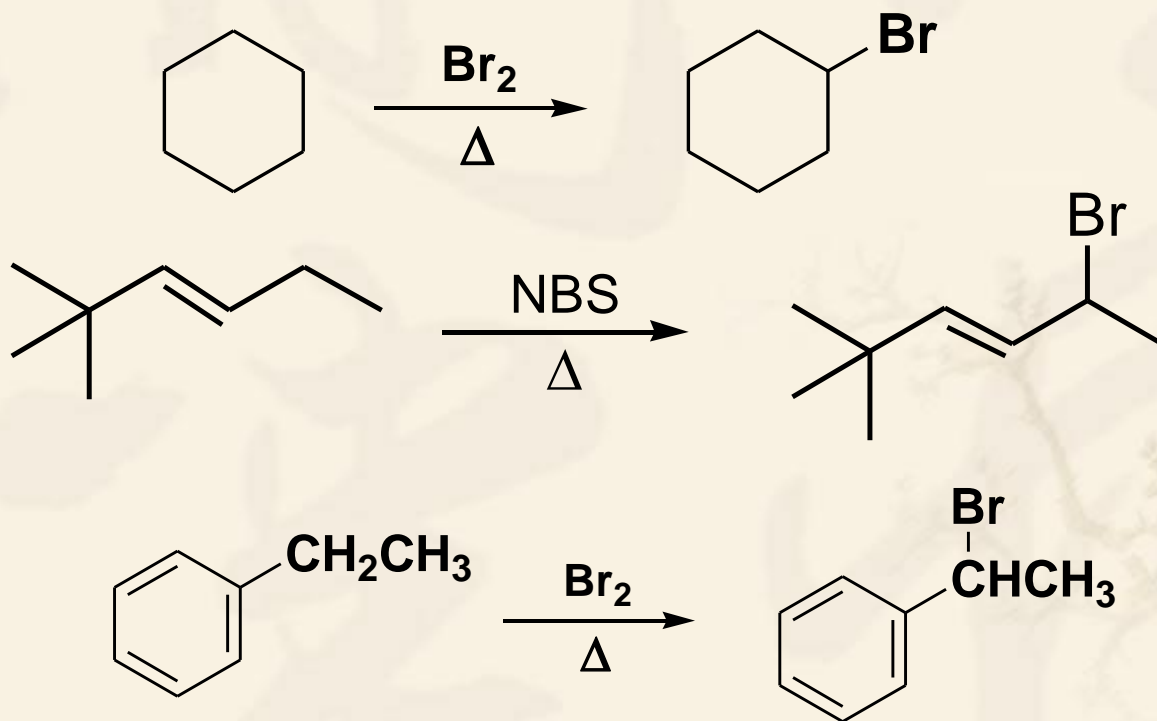
有机反应的立体化学

- 以自由基反应为例：
- (3) 如果是反应中心邻近碳是一个手性碳，则表现出一定的立体选择性特征



有机反应的合成价值

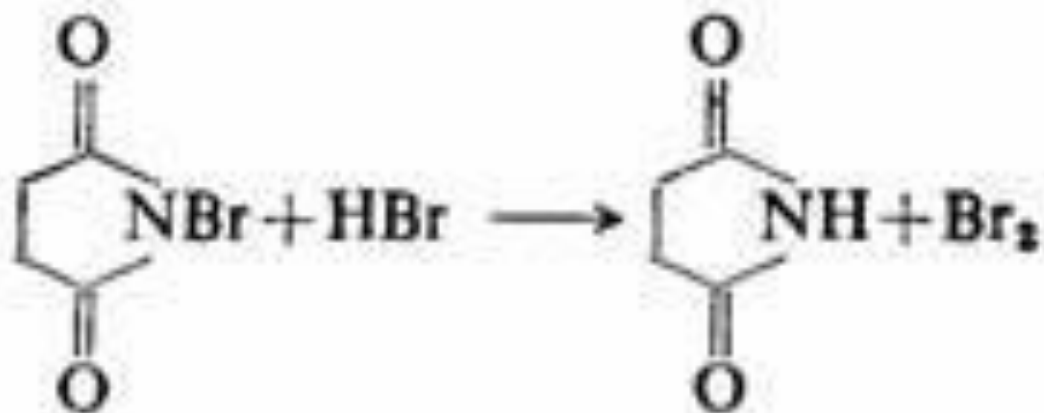
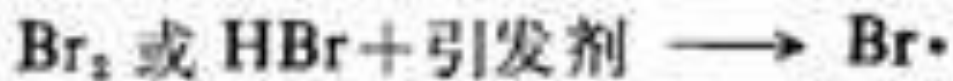
- 一般来说，只有高选择性的反应才有实际的应用价值
- 以自由基反应为例：环烷烃、烯丙型和苄基型氢的卤代具有实际应用价值，且常用溴代



思考题：

什么是**NBS**？
其作用特点
如何？

- ❖ 用**NBS**进行溴化需用**引发剂**，且已证明是通过恒定的、浓度很**低**的**溴**进行的。此**溴**是通过反应生成的**HBr**和**NBS**作用得到的，而在**NBS**中一般都有**痕量**的**HBr**或 **Br₂**。



全面掌握有机反应

- 反应机理及其热力学、动力学特征
- 活性与选择性
- 立体化学
- 合成应用

五、Active Intermediates

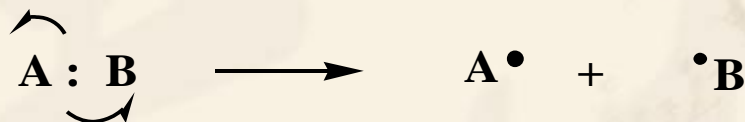
活性中间体

- 有机反应从反应机理可分为：

{ 一步反应，即协同反应。如：**D-A**反应，**S_N2** 反应
两（或多）步反应，反应存在活性中间体

- **Types of Bonding Breaking**（键的裂解方式）

- **Homolytic bond breaking (radical)**（均裂）



- **Heterolytic bond breaking (polar)**（异裂）



五、Active Intermediates

活性中间体

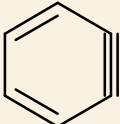
●活性中间体

Radicals（碳自由基， $\text{C}\cdot$ ）：如烷烃的卤代

Carbocations（碳正离子， C^+ ）：如烯烃的加成

Carbanions（碳负离子， C^- ）：如羰基的加成

Carbenes(卡宾， $\text{C}:$)：如某些消去反应

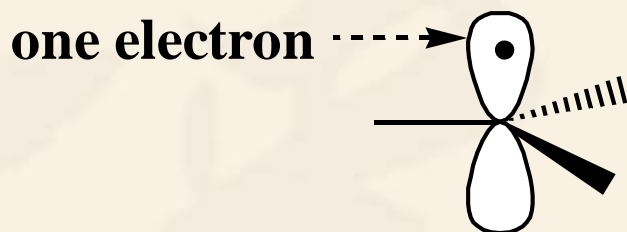
Benzyne（苯炔，)：如某些消去反应

五、Active Intermediates

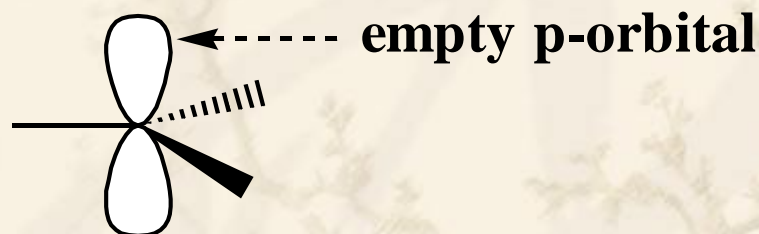
Structures and Stability (结构与稳定性)

1. Carbocations and Radicals (碳正离子和自由基)

- ★ sp^2 -hybridized
- ★ three σ -bond (在一个平面)
- ★ radical: one electron in p orbital
- ★ carbocation: a vacant p orbital



Radical C^\bullet



Carbocation C^+

五、Active Intermediates

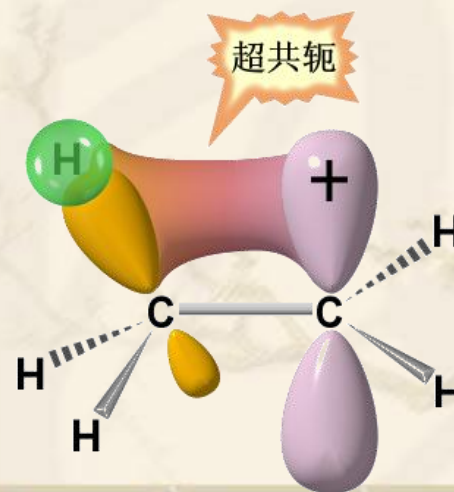
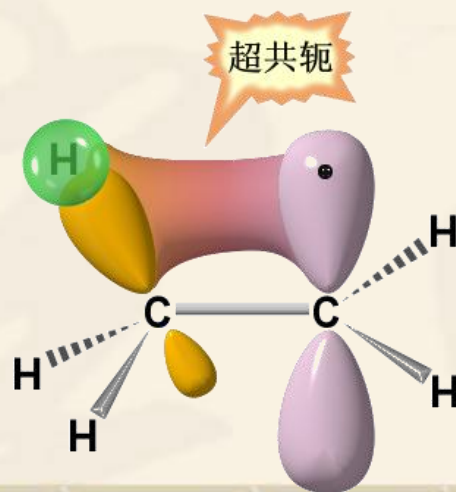
Structures and Stability (结构与稳定性)

1. Carbocations and Radicals

★ For both carbocations and radicals, the observed order of **stability** is (稳定性):



★ **Hyperconjugation** (σ -P超共轭作用)



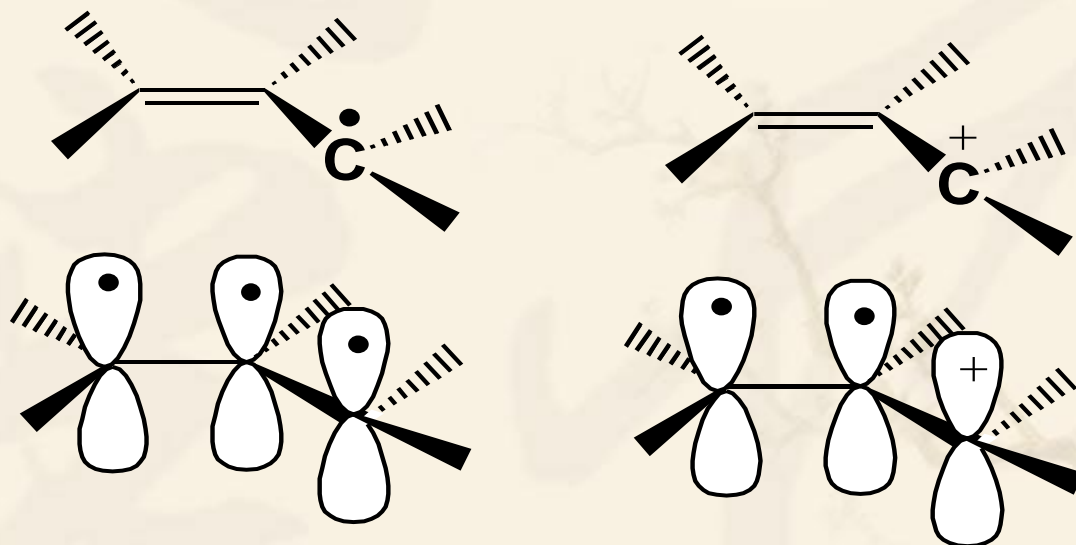
五、Active Intermediates

Structures and Stability (结构与稳定性)

1. Carbocations and Radicals

★ 烯丙型自由基和碳正离子的结构

★ p - π 共轭效应 (Conjugation), 稳定



五、Active Intermediates

Structures and Stability (结构与稳定性)

1. Carbocations and Radicals

- 碳正离子的稳定性

3° 苄基型 $>$ 3° 烯丙型 $>$ 2° 苄基型 $>$ 2° 烯丙型
 $>$ $3^\circ > 2^\circ \sim 1^\circ$ 苄基型 $\sim 1^\circ$ 烯丙型 $>$ $1^\circ > ^+\text{CH}_3$

- 碳自由基的稳定性

3° 苄基型 $>$ 3° 烯丙型 $>$ 2° 苄基型 $>$ 2° 烯丙型
 $>$ 1° 苄基型 $\sim 1^\circ$ 烯丙型 $>$ $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \cdot\text{CH}_3$

五、Active Intermediates

Structures and Stability (结构与稳定性)

2. Carbanions (碳负离子)

★ 与碳正离子和碳自由基相同，碳负离子也与三个基团以 σ -键相连，然而它还具有一对孤对电子（unshared electron pair）。

★ 简单的碳负离子以 sp^3 杂化轨道（ sp^3 -hybridized）成键，呈角锥状（pyramidal）。

★ 烷基给电子效应使得碳负离子的稳定性顺序为： $^-CH_3 > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

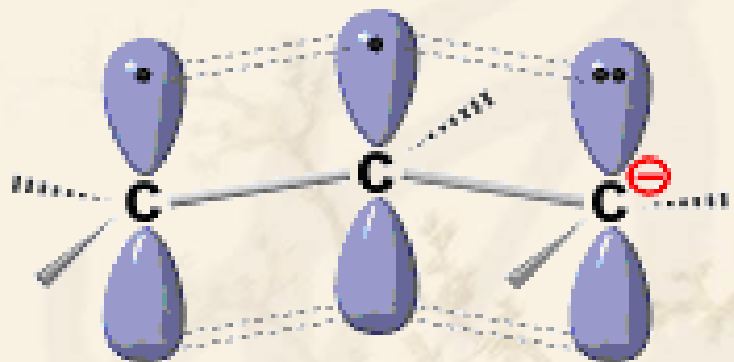


五、Active Intermediates

Structures and Stability (结构与稳定性)

2. Carbanions

- ★ 当碳负离子与 π -体系相连时，则倾向于 sp^2 -杂化，负电荷可以通过共轭效应分散在整个共轭体系中。



五、Active Intermediates

Structures and Stability (结构与稳定性)

3. Carbenes (卡宾, 碳烯)

★ 另一类中性的活性中间体 (neutral reactive intermediates) (外层只有六个电子)

★ 高度缺电子 (highly electron-deficient)

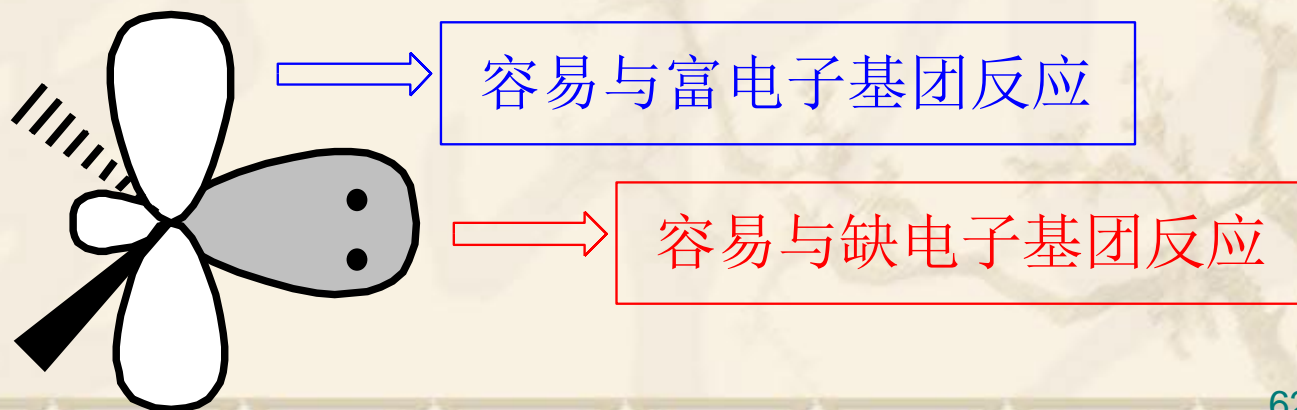
★ 两种结构 {
singlet carbene (单线态卡宾)
triplet carbene (三线态卡宾)

五、Active Intermediates

Structures and Stability (结构与稳定性)

3.1 Singlet carbene (单线态卡宾)

- ★ sp^2 -hybridized
- ★ **two σ -bond**, a vacant p -orbital
- ★ the electron pair in sp^2 -hybrid orbital
- ★ 具有**亲电**和**亲核**双重反应性

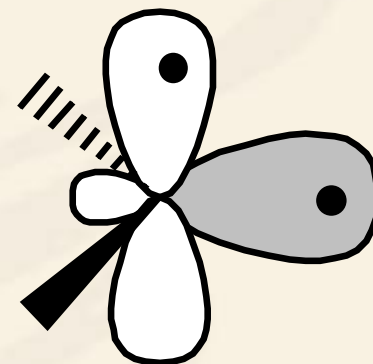


五、Active Intermediates

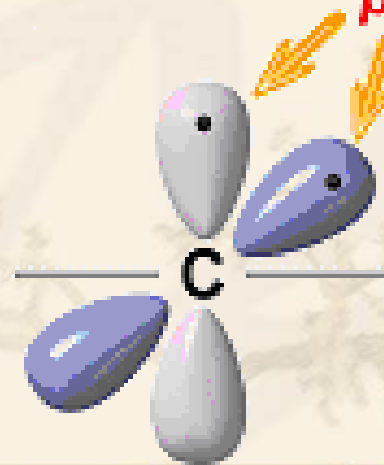
Structures and Stability (结构与稳定性)

3.2 Triplet carbene (三线态卡宾)

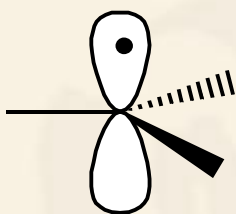
- ★ sp^2 - or sp -hybridized
- ★ two σ -bond
- ★ one electron in each p orbital
or one in the sp^2 -hybrid orbital
and another in the p orbital
- ★ 具有自由基反应活性



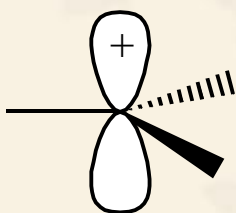
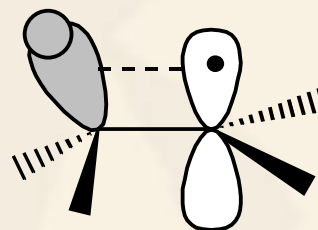
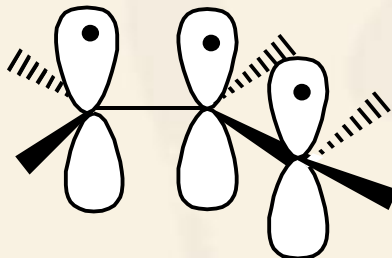
sp 杂化 p 轨道



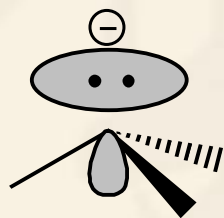
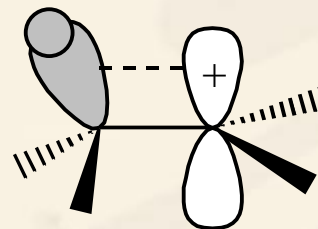
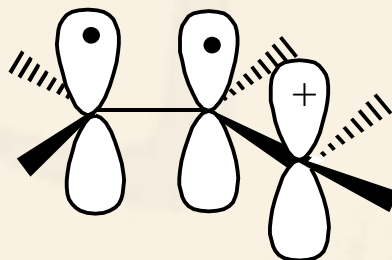
五、Active Intermediates



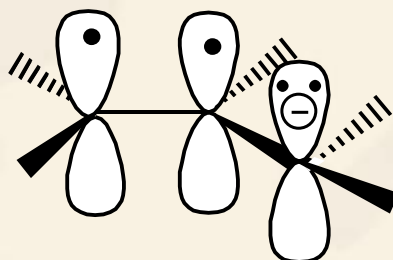
Radical C^\bullet



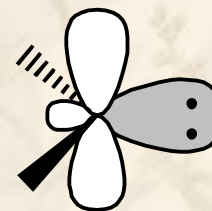
Carbocation C^+



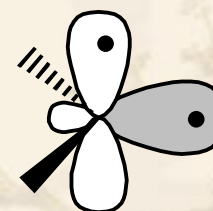
Carbanion C^-



Carbene



Singlet



Triplet

六、有机反应机制的研究方法

- 在某些反应历程的研究中，困难并不在于反应的速度和其复杂性，而是在研究方法和观点的不同，往往结论不一样。
- 以下简要介绍几种常用方法，各有其优点，但并不是彼此排斥的，而是可以互相取长补短的。

六、有机反应机制的研究方法

1. 动力学研究方法

- ★ 测定反应物的浓度对速率的影响
- ★ 测定抑制剂的浓度对速率的影响
- ★ 确定反应级数

不足：多步骤反应，较复杂，难测。

六、有机反应机制的研究方法

2. 分离出中间体法

★ 用化学方法“抽出”或“捕获”中间体，或用物理、化学方法对中间体作定性、定量分析

不足：对体系干扰较大，对瞬间完成的反应不易操作

六、有机反应机制的研究方法

3. 分析反应体系中成分的变化

如：紫外光谱检测一些有紫外吸收的中间体的生成和消失

困难：分析对象不纯，谱图较复杂，中间体寿命短的也较难判明

六、有机反应机制的研究方法

4. 示踪原子法

★ 利用放射性的 ^{14}C ，重同位素 ^{18}O ，引入化合物分子中，进行化学变化时，始终可以对标记原子作跟踪，从而知道其去向。也可测速度。

如： ^{14}C 的丙酮酸分解



条件： 需要计数器和质谱仪

六、有机反应机制的研究方法

5. 立体化学

★ 根据化合物的构型变化来判断反应物变化的方式，不仅对光学异构体，顺反异构体或构象异构体特别方便，并且适用范围也是很广的。通过分子形象的确立，可以推测键的形成和断裂的方向，分子的空间稳定性以及动态变化的可能性。

如： C^+ 的反应 —— 外消旋化

本章的主要内容

- 一. 键的离解能与反应的焓变 (热效应)
- 二. 化学平衡与**Gibbs**自由能
- 三. 反应速率与动力学基本原理
- 四. 烷烃卤代反应的实验事实及机理分析
- 五. 反应活性中间体 **Active Intermediates**
- 六. 有机反应机制的研究方法