

■ 高等学校“十二五”规划教材

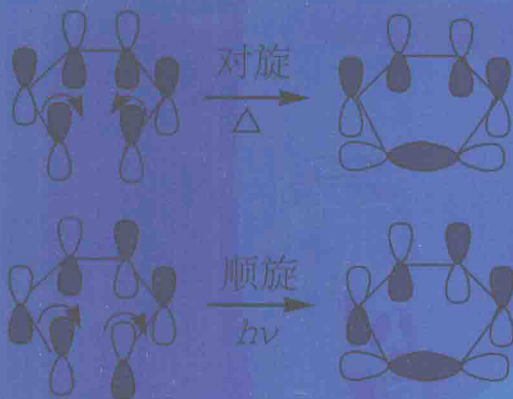
有机化学

Organic Chemistry

卢会杰 王敏灿 龚军芳 郝新奇 主编

提高篇

Improvement



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

有机化学

(提高篇)

卢会杰 王敏灿 主编
龚军芳 郝新奇



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面系统地介绍各类有机反应的历程及有机合成方法与技术,共16章,内容包括饱和碳原子上的亲核与亲电取代反应、芳环上的亲核与亲电取代反应、重键上的亲核与亲电加成反应、消去反应、重排反应、氧化还原反应、自由基反应、周环反应、光化学反应、元素有机和金属有机化合物等。最后两章介绍有机合成设计和有机合成技术与方法。

本书可供化学、应用化学、制药、高分子等专业的学生使用,也可供相关科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学. 提高篇/卢会杰等主编. —北京:化学工业出版社,2014.8

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-20930-6

I. ①有… II. ①卢… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第127772号

责任编辑:宋林青

文字编辑:林媛

责任校对:边涛

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张18½ 字数469千字 2014年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:35.00元

版权所有 违者必究

前 言

传统的有机化学课程以有机官能团为主要讲授线索，结构-性能的关系比较清晰，但常给人反应繁多、理论线索不明晰的印象，让很多初学者望而生畏。因此，本课程从 20 世纪 90 年代开始试用以专题方式讲授，把有机化学的内容以基础篇和提高篇进行介绍。

“基础篇” (Essential) 包括两部分，第一部分即第 1 章到第 4 章，介绍有机化学的基础知识，内容包括有机化学的发展和有机化合物的结构理论，有机化合物的异构，有机化合物的命名，有机化合物的物理性质。第二部分集中学习各类有机化合物的结构、基本化学性质和制法，抓住化合物结构与性质之间的关系进行分析对比，以实现有机反应之间的相互联系。这部分内容较多，篇幅较大，为第 5 章到第 16 章，内容包括链烃、碳环化合物、含卤化合物、含氧化合物、含氮化合物、杂环化合物、生物高分子化合物和合成高分子化合物。对化合物结构的物理测定方法，放在官能团化合物的结构、反应和制法之后的第 13 章集中介绍，包括紫外光谱、红外光谱、氢谱和碳谱以及质谱。

“提高篇” (Improvement) 也有两部分共计十六章。其中一部分全面系统地介绍各类有机反应的历程。在学完上册内容的基础上对各类反应机理以及应用等方面进行深入的讨论，以实现从感性向理性的飞跃。这部分内容从第 17 章到第 30 章，共计 14 章，内容包括饱和碳原子上的亲核与亲电取代反应、芳环上的亲核与亲电取代反应、重键上的亲核与亲电加成反应、消去反应、重排反应、氧化还原反应、自由基反应、周环反应、光化学反应、元素有机和金属有机化合物等。另一部分讨论有机合成问题，这部分内容是在学完有机化学反应和反应历程的基础上编写的，主要讨论有机合成的技巧和有机合成设计问题，目的在于提高学生综合分析问题和解决问题的能力，并巩固提高前三部分所学内容。第 32 章简单介绍了现代有机合成技术与方法，尽管这部分内容的介绍仅仅是初步的，但对进一步学好和用好有机化学却是非常必要的。

这一编写体系除上述特点外，教学实践还促使我们去增加教材的适用性，这也是编写教材的重要出发点。目前大部分高校化学教学的层次是多样化的，这使教材的选用遇到了很大困难，我们这样编写把第一部分与第二部分放在基础篇讲授，不仅适用于化学类专业本科生的教学需要，还适用于专科生、函授生、非化学专业的工科学生和非学历教育的大专班的教学需要，使有机化学的适用范围得到了扩大。第三部分和第四部分放在提高篇，作为化学专业本科生教材是编者的初衷，也是理所当然的，而且还可用作理科班培养基地学生的教材和研究生入学和教学的参考书。

教材是教学的依据，教材建设始终是一件大事，一本好的教材不仅能提高教师的教学水

平，也能提高学生的学习质量，所以说教材建设对提高教学质量是至关重要的。我们认为有机化学教材在体系上应当多样化，以编写出更多更好的、不同风格的、具有自己特色的有机化学教材。为此目的，本教材在体系方面进行了大胆尝试，与现有的有机化学教材有所不同，这一体系还有待于在今后的实践、总结中逐渐加以完善。

参加本书编写工作的有于文全、王少敏、王丽丽、王敏灿、牛俊龙、卢会杰、叶勇、田荣强、龙跃、刘一真、许文俭、李国平、张建业、张金莉、张攀科、宋西西、冷瑜婷、杨帆、郑金云、段征、赵雪梅、郭艳春、郝新奇、黄利华、薛华珍等，最后由卢会杰、王敏灿、龚军芳、郝新奇统一定稿。本书在编写过程中，得到了郑州大学化学与分子工程学院领导的大力支持。化学工业出版社的编辑为本书的出版付出了艰辛的劳动，在此一并表示衷心感谢！

鉴于编者学识水平与经验有限，书中难免有不当之处，恳请有关专家和读者批评指正。

编者

2014年4月于郑州

目 录

17 有机化学反应及其历程	1
17.1 概述	1
17.1.1 有机化学反应	1
17.1.2 有机化学反应中的试剂	2
17.1.3 有机化学反应历程	2
17.2 有机化学反应速率	3
17.2.1 反应速率、反应级数与反应分子数	3
17.2.2 反应速率理论	4
17.3 有机反应历程的研究方法	7
17.3.1 产物分析法	7
17.3.2 立体化学分析法	7
17.3.3 同位素标记法	8
17.3.4 活性中间体研究法	8
17.3.5 动力学研究法	8
习题	9
18 反应中的立体化学与活性中间体	10
18.1 立体化学	10
18.1.1 构型表达的几种形式	10
18.1.2 潜手性	11
18.1.3 反应中的立体化学	12
18.2 有机反应中的活性中间体	15
18.2.1 正碳离子	15
18.2.2 负碳离子	17
18.2.3 自由基	18
18.2.4 碳烯	20
18.2.5 氮烯	21
18.2.6 镧内盐	22
习题	23
19 饱和碳上的亲核取代反应	26
19.1 亲核取代反应的类型及历程	26
19.1.1 反应的类型	26
19.1.2 亲核取代反应的历程	26
19.2 单分子亲核取代反应历程	27
19.2.1 S_N1 反应的特征	27
19.2.2 影响 S_N1 反应速率的因素	28
19.3 双分子亲核取代反应的历程	31
19.3.1 S_N2 反应的特征	31
19.3.2 影响 S_N2 反应速率的因素	33
19.4 亲核取代反应中竞争反应	35
19.5 亲核取代反应中的邻基参与和分子内取代	38
19.5.1 邻基参与反应	38
19.5.2 分子内的亲核取代反应历程	40
19.6 亲核取代反应中的离子对历程	40
19.6.1 离子对	41
19.6.2 影响离子对历程的因素	42
19.7 亲核取代反应在合成中的应用	42
19.7.1 官能团的互变	42
19.7.2 生成 C—C 键	45
19.7.3 相转移催化的取代反应	47
习题	48
20 消去反应	51
20.1 消去反应的历程	51
20.1.1 消去反应的历程	51
20.1.2 影响消去反应的因素	53
20.1.3 与消去反应相竞争的反应	53
20.2 消去反应的方向	54
20.2.1 消去反应的择向规律	54
20.2.2 消去的择向规律与历程的关系	54
20.3 消去反应的立体化学	56
20.3.1 链状化合物消去的立体化学	56
20.3.2 环状化合物消去的立体化学	57
20.4 热消去反应	58
20.4.1 羧酸酯的热消去反应	58
20.4.2 磺原酸酯的热消去反应	59
20.4.3 叔胺氧化物的热消去反应	60
20.5 消去反应在合成中的应用	61
20.5.1 卤代烃的消去反应	61
20.5.2 醇及其衍生物的消去反应	62
20.5.3 叔胺氧化物、季铵碱和铊碱的热消去反应	64
20.5.4 其它化合物的消去反应	64
习题	64
21 芳环上的取代反应	67
21.1 芳环上的亲电取代反应	67
21.1.1 芳环上的亲电取代反应历程	67
21.1.2 原位取代	69
21.1.3 反应活性与定位效应	71
21.2 芳环上的亲电取代反应在合成中的	

应用	73	23.2 羧酸衍生物的加成反应	116
21.2.1 芳环上的硝化	73	23.2.1 概述	116
21.2.2 芳环上的卤化	74	23.2.2 酯的水解反应	116
21.2.3 芳环上的磺化	75	23.2.3 酯的醇解(酯交换)反应	119
21.2.4 芳环上的酰化和烷基化反应	76	23.2.4 酯的缩合反应	119
21.2.5 重氮盐的偶联反应	79	23.3 共轭加成与插烯作用	121
21.3 芳环上的亲核取代反应	80	23.3.1 共轭加成	121
21.3.1 加成-消去历程	80	23.3.2 插烯作用	123
21.3.2 消去-加成历程	82	习题	123
21.3.3 芳基重氮盐的取代	84	阶段练习九	125
习题	85	阶段练习十	127
22 不饱和碳碳键的加成反应	88	24 分子重排反应	128
22.1 烯烃与卤化氢的亲电加成	88	24.1 迁移于碳-碳原子之间的重排反应	128
22.1.1 加成反应的择向规律与副反应	88	24.1.1 通过碳正离子的亲核重排 反应	128
22.1.2 烯烃与卤化氢加成的立体化学	89	24.1.2 碱催化下的重排反应	132
22.1.3 烯烃与卤化氢加成的反应历程	90	24.1.3 Wolff 重排及其相关反应	135
22.2 烯烃的水合及其类似反应	91	24.2 迁移于碳-杂原子之间的重排反应	137
22.2.1 烯烃的水合	91	24.2.1 氮原子参加的重排反应	137
22.2.2 烯烃与醇和羧酸的反应	92	24.2.2 氧原子参加的重排反应	141
22.2.3 烯烃和碳正离子的加成反应	92	24.3 芳香族衍生物的重排反应	143
22.3 烯烃与卤素的加成反应	93	24.3.1 N-取代苯胺的重排反应	143
22.3.1 烯烃与卤素加成反应中的立体 化学	93	24.3.2 酚酯与酚醚的重排反应	146
22.3.2 烯烃与卤素加成反应中的副 反应	94	习题	147
22.3.3 烯烃与卤素加成的反应历程	95	25 氧化还原反应	151
22.4 烯烃的其它加成反应	95	25.1 氧化反应	151
22.4.1 溶剂汞化反应	95	25.1.1 高锰酸钾的氧化作用	151
22.4.2 硼氢化反应	96	25.1.2 二氧化锰的氧化作用	154
22.4.3 烯烃与碳烯的加成反应	97	25.1.3 铬酸及其衍生物的氧化作用	154
22.5 烯烃的亲核加成反应	98	25.1.4 高碘酸及四乙酸铅的氧化 作用	157
22.5.1 烯与胺的反应	98	25.1.5 过氧化物化合物的氧化作用	158
22.5.2 烯烃与氢氰酸的反应	98	25.1.6 二氧化硒(SeO_2)的氧化 作用	160
22.5.3 迈克尔加成	99	25.1.7 二甲亚砷的氧化作用	160
22.6 炔烃的加成反应	100	25.1.8 其它氧化方法	162
习题	101	25.2 还原反应	163
23 碳氧双键的亲核加成反应	104	25.2.1 催化氢化反应	163
23.1 醛、酮的亲核加成反应	104	25.2.2 负氢试剂的还原作用	170
23.1.1 醛、酮的简单加成反应	104	25.2.3 金属的还原作用	173
23.1.2 醛、酮加成反应的立体化学	106	25.2.4 其它还原反应	181
23.1.3 醛、酮的加成-消去反应	108	25.3 歧化反应	184
23.1.4 Darzens 反应和 Reformsky 反应	113	习题	185
23.1.5 安息香缩合和 Baylis-Hillman 反应	114	26 自由基反应	188
		26.1 自由基的产生和反应	188

26.1.1	自由基的产生	188	28.2.1	酮的光化学还原反应	218
26.1.2	自由基的检验	189	28.2.2	酮的光解反应	219
26.1.3	离子型自由基	189	28.2.3	醛、酮与烯烃的光环化加成反应	220
26.1.4	自由基反应	190	28.2.4	酮的光化重排反应	220
26.2	自由基偶联反应	190	28.3	烯烃的光化学反应	221
26.2.1	酚的氧化偶联	190	28.3.1	烯烃的电环化反应和环化加成反应	221
26.2.2	柯尔柏 (H. Kolbe) 反应	191	28.3.2	烯烃的异构化反应	221
26.3	自由基取代反应	191	28.3.3	烯烃的光加成反应	221
26.3.1	烃的卤化	191	28.4	芳烃的光化学反应	222
26.3.2	芳环上的自由基取代	193	习题		222
26.3.3	自动氧化反应	194			
26.3.4	Hunsdiecker 反应	195			
26.4	自由基加成反应	195	29 含硫、磷、硅、硼和锂的有机化合物		224
26.4.1	烯烃和溴化氢的自由基加成	195	29.1	有机硫化物	224
26.4.2	烯烃自由基聚合	196	29.1.1	硫醇与硫酚	224
26.4.3	四卤甲烷与烯烃的自由基加成	196	29.1.2	硫醚	226
26.4.4	其它自由基加成	197	29.1.3	亚砷与砷	227
习题		198	29.1.4	磺酸与亚磺酸	229
27 周环反应		201	29.1.5	硫酸酯	230
27.1	概述	201	29.2	有机磷化合物	230
27.1.1	周环反应的分类和特点	201	29.2.1	烃基磷和磷盐	231
27.1.2	周环反应的理论	201	29.2.2	膦酸 (酯)、磷酸酯和亚磷酸酯	233
27.2	电环化反应	203	29.2.3	有机磷农药	234
27.2.1	具有 $4m\pi$ 电子体系共轭烯烃的电环化	203	29.3	有机硅化合物	235
27.2.2	具有 $4m+2\pi$ 电子体系共轭烯烃的电环化	204	29.3.1	有机硅的结构名称与制备方法	235
27.2.3	带电荷的共轭烯烃的电环化 (或电开环) 反应	204	29.3.2	有机硅的反应	236
27.2.4	电环化 (开环) 反应在合成中的应用	206	29.4	有机硼化合物	237
27.3	环化加成反应	206	29.4.1	有机硼的制备	237
27.3.1	$[2+2]$ 环化加成反应	206	29.4.2	有机硼的反应	238
27.3.2	$[4+2]$ 环化加成反应	207	29.5	有机锂化合物	242
27.4	σ -迁移反应	210	29.5.1	有机锂化合物的制备	242
27.4.1	$[1, j]$ 迁移	211	29.5.2	有机锂化合物的反应	244
27.4.2	$[3, 3]$ 迁移	211	习题		245
习题		212			
28 有机光化学反应		215	30 有机过渡金属化合物		248
28.1	光化学反应基本原理	215	30.1	有机过渡金属化合物的电子构型和基元反应	248
28.1.1	光化学反应的条件	215	30.1.1	有机过渡金属化合物的电子构型	248
28.1.2	激发态的失活	216	30.1.2	有机过渡金属化合物的基元反应	249
28.1.3	量子效率	218	30.2	有机铜化合物	250
28.2	羰基化合物的光化学反应	218	30.2.1	有机铜化合物的制备	250
			30.2.2	有机铜化合物的反应	251

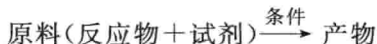
30.3	过渡金属催化的有机反应	254	31.4	逆合成分析	269
30.3.1	过渡金属化合物催化下的羰基化 反应	254	31.4.1	目标分子的拆分原则	269
30.3.2	过渡金属化合物催化下烯烃的氧 化反应——Wacker 反应	257	31.4.2	结构拆分法	270
30.3.3	过渡金属化合物催化下的偶联 反应	257	31.4.3	结构拆分的策略	272
30.3.4	Tsuji-Trost 烯丙基化反应	259	习题	272	
习题	260				
31	有机合成设计	261	32	现代有机合成技术简介	275
31.1	有机化合物碳架的形成	261	32.1	微波合成技术	275
31.1.1	碳链增长的反应	261	32.2	超声波合成技术	276
31.1.2	碳链减少的反应	262	32.3	固相有机合成技术	277
31.1.3	成环与开环的反应	262	32.4	组合化学	278
31.2	官能团的转换反应	263	32.5	绿色合成	279
31.3	合成的技巧	263	32.5.1	开发“原子经济”的合成反应	279
31.3.1	官能团的保护	263	32.5.2	采用无毒、无害的原料	280
31.3.2	导向基的运用	265	32.5.3	采用无毒、无害的催化剂	280
31.3.3	醛的极性转换的应用	265	32.5.4	采用无毒、无害的溶剂	280
31.3.4	反应差异性的运用	266	32.6	生物有机合成与仿生合成	281
31.3.5	潜官能团的运用	268	32.6.1	生物有机合成	281
			32.6.2	仿生合成	282
			32.7	有机光化学合成	282
			32.8	有机电合成	283
			主要参考文献	286	

17 有机化学反应及其历程

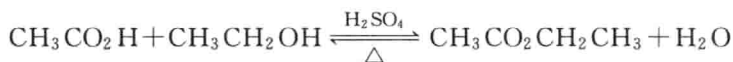
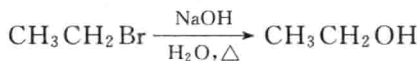
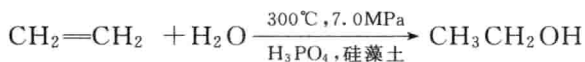
17.1 概述

17.1.1 有机化学反应

有机化学反应是指有机反应物与试剂在一定条件下,通过化学作用而生成产物的变化。有机化学反应常用反应式表达。一个反应式中,通常将原料和产物之间用箭头连接,反应条件(有时也包括部分试剂)写在箭头的上下。



由于有机化学反应的产物往往很复杂,副产物很多,所以一般只在产物中表达主要产物,副产物略去,这时只使用单向箭头。如果要明确表示某一反应的平衡时,原料和产物要写全,此时使用双向箭头。例如:



大多数有机化学反应都是分子反应,这与无机化学的离子反应差别很大。离子反应通常可以在瞬间完成,而分子反应一般需要较长时间才能达到平衡。

有机化学反应是讨论原料与产物之间的关系及其变化规律的,不研究中间过程。根据有机化学反应中原料(反应物和试剂)与产物之间的关系,有机化学反应可分为取代反应、消去反应、加成反应、重排反应、氧化还原反应等。

取代反应就是在反应时,一个原子(团)被另一个原子(团)所取代的反应。如:



消去反应是指在反应时,有机分子中除去两个原子(团)产生重键的反应。如:



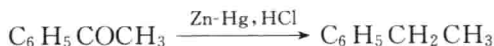
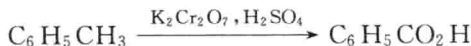
加成反应是指在反应时,有机分子中重键断裂,加入两个原子(团)的反应。如:



重排反应是指在反应时,有机分子的碳骼发生了变化。如:

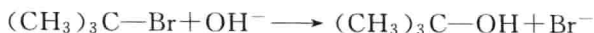


氧化还原反应是指在反应时,有机分子被氧化或还原。如:

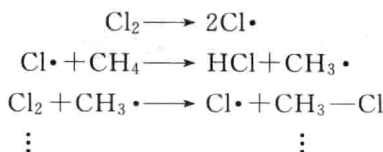


有机化学反应也可以根据有机物中共价键的断裂方式进行分类。一般分为离子反应、自由基反应和周环反应等。

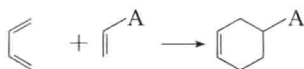
离子反应是指通过共价键的异裂进行的反应, 所以也叫异裂反应。例如:



自由基反应是指通过共价键的均裂进行的反应, 所以也叫均裂反应。例如:



周环反应是指通过环状过渡态进行的反应。反应时, 旧键的断裂与新键的生成是同时进行的, 反应一步完成, 所以又叫协同反应。例如:



17.1.2 有机化学反应中的试剂

在研究有机化学反应时, 通常把主要研究的对象称为作用物 (或叫底物), 而把其它有机化合物或无机化合物称为试剂。根据试剂和作用物之间在反应过程中提供或接受电子的情况可以分为亲电试剂、亲核试剂和自由基试剂。

亲电试剂是指能提供空轨道与作用物反应中心的电子结合成键的试剂。亲电试剂一般都是带正电荷的试剂, 或具有空的 p 轨道或者 d 轨道, 能够接受电子对的中性分子。亲电试剂由于缺少电子, 容易进攻反应物上电子云密度比较大的位置, 或者带部分负电荷的位置。由这类亲电试剂进攻而发生的反应称为亲电反应。常见的亲电试剂有 H^+ 、 Cl^+ 、 Br^+ 、 O_2N^+ 、 RCO^+ 等带正电荷试剂, 或 SO_3 、 BF_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 等中性分子。亲电试剂都是路易斯酸。

亲核试剂是指能提供电子对与作用物反应中心的空轨道结合成键的试剂。亲电试剂一般都是带负电荷的试剂, 或具有孤电子对的中性分子。亲核试剂由于都有未共用电子对, 容易进攻反应物上电子云密度比较小的位置, 或者带部分正电荷的位置。常见的亲核试剂有 Cl^- 、 OH^- 、 H_2N^- 等带有负电荷的试剂, 或 RMgX 、 RLi 等具有高活性的负离子型化合物, 以及 NH_3 、 H_2O 等能够提供电子对的中性分子。

自由基试剂是指在反应中能产生自由基的试剂。如 $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ 。

试剂的分类只是相对的。很多反应试剂是电中性的, 通常既具有亲电反应中心, 也具有亲核反应中心。一个试剂是亲电还是亲核, 可根据反应中产生的正负离子的活性而定。例如, 溴发生异裂时产生溴正离子 Br^+ 。 Br^+ 的外层只有 6 个电子, 不满足八隅电子结构, 稳定性很低, 反应活性很高, 所以溴属于亲电试剂。



氢氰酸电离出的氰根负离子 CN^- 的反应性高于 H^+ , 所以 HCN 是亲核试剂。



而水电离出的 OH^- 负离子和 H^+ 的两个活性中心的反应性相近, 所以水既是亲电试剂, 又是亲核试剂。



17.1.3 有机化学反应历程

有机化学反应历程是指反应物变成产物所经历的全部过程, 又叫反应过程、反应机理或反应机制。反应历程研究的内容是要说明反应物是如何变成产物的, 中间经历了哪些步骤。

反应历程是根据大量实验事实得出的理论假设。根据作用物、试剂以及中间体的类型,反应历程有亲电取代、亲电加成、亲核取代、亲核加成、自由基取代、自由基加成等。

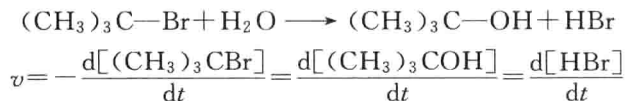
研究反应历程,可以为设计新的合成路线提供依据,正确的历程能说明现有实验事实,且有预见性,如周环反应就是典型的例子;研究反应历程,还能为实验选择最佳条件。反应历程是由研究反应物的结构、试剂、溶剂、温度、压力等因素对反应的影响而得出的理论假设,反过来可以用来选择最佳条件,以求获得好的产率。研究反应历程,也能为反应的分类提供依据。通过反应历程的研究,可以从那些表面上看起来似乎无关的反应中找出内在的联系。

17.2 有机化学反应速率

17.2.1 反应速率、反应级数与反应分子数

(1) 反应速率

化学反应速率是指反应物或生成物在单位时间内浓度的改变,用 v 表示。例如叔丁基溴水解的速率可以表达成叔丁基溴浓度减少的速度,也可以表达成叔丁醇或溴化氢浓度增加的速度:



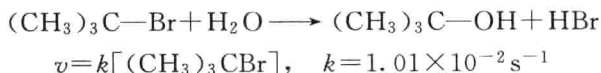
反应速率的表达方式要视具体反应确定。如上述反应可以通过酸碱滴定来确定 HBr 的生成速率,所以用 HBr 的变化表示反应速率更方便。

(2) 反应级数

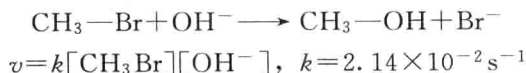
根据质量作用定律,在一定压力和温度下,若某反应的速率与反应物浓度的 n 次方 c^n 成正比,则称该反应为 n 级反应, n 为反应级数。即

$$v = \frac{dc}{dt} = kc^n \quad k \text{ 为反应速率常数}$$

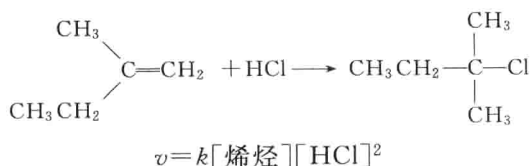
如叔丁基溴在 80% 的乙醇水溶液中水解的速度只与叔丁基溴的浓度有关,所以是个一级反应。



溴甲烷在 80% 的乙醇中与氢氧化钠的反应速率不仅与溴甲烷的浓度成正比,还与氢氧化钠的浓度成正比,该反应是个二级反应。



若有反应, $\text{A} + \text{B} + \text{C} \longrightarrow \text{D} + \text{E} + \dots$, 当它的反应速率 $v = k\text{A}^a\text{B}^b\text{C}^c$, 则称该反应为 n 级反应, $n = a + b + c$ 。例如烯烃和氯化氢加成的反应速率与烯烃的浓度成正比,还与氯化氢浓度的二次方成正比,所以是个三级反应。



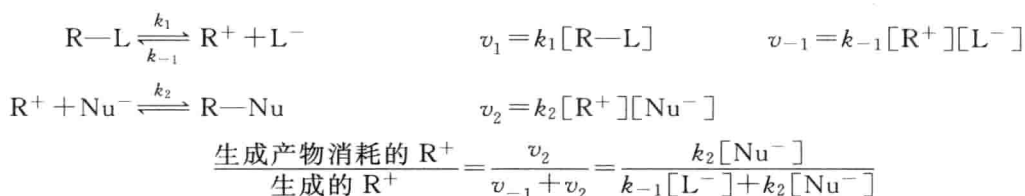
反应的级数是由实验测定出来的,而不是由物料平衡方程式计算出来的。

(3) 反应分子数

反应分子数是指在反应中,同时参加反应的分子个数。若为一个分子单独反应,如有机化合物的分解和重排反应,则该反应为单分子反应。 S_N2 反应和 $E2$ 反应都是由两个分子参加的反应,称为双分子反应。依此类推。但三个分子同时参加的反应很少见。反应分子数总是简单的整数,而反应级数可能有小数。反应分子数和反应级数之间有一定的关系。反应中没有中间体,一步直接转化为产物的反应称为基元反应。基元反应的级数与反应的分子数是一致的。如溴甲烷与氢氧化钠的反应是 S_N2 反应。它是一步完成的,反应分子数为 2,反应级数也为 2。



多步反应不是基元反应,称为非基元反应。在非基元反应中,每步反应的级数和该步反应的分子数一致。但总反应的级数可能不是整数,往往只与决定反应速率的步骤(最慢的一步)分子数有关。如在 S_N1 反应中:



产物的生成速度为:

$$v = v_1 \frac{v_2}{v_{-1} + v_2} = \frac{k_1[\text{R-L}]k_2[\text{Nu}^-]}{k_{-1}[\text{L}^-] + k_2[\text{Nu}^-]}$$

当 $v_2 \gg v_{-1}$ 时,即 $k_2[\text{Nu}^-] \gg k_{-1}[\text{L}^-]$,则 $v \approx k_1[\text{R-L}]$,此时反应的级数为一级。也就是说第一步是决定反应速率的步骤。

根据反应的级数与反应分子数的关系,当通过实验获得反应的级数后,就可以推测反应的分子数,进而推测反应的历程。

17.2.2 反应速率理论

在反应速率理论的发展过程中,先后形成了两种理论。一种是在气体分子运动理论基础上建立起来的“碰撞理论”;另一种是以统计力学和量子力学为基础发展起来的过渡态理论。

(1) 阿伦尼乌斯碰撞理论

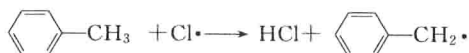
阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 碰撞理论,又称简单碰撞理论,或硬球碰撞理论,或有效碰撞理论。该理论认为,两个分子要发生反应,就必须发生碰撞。但并非每一次碰撞都能发生反应。只有能量足够高的活化分子的碰撞,称为有效碰撞,才可能引起反应。这个能量的最低限度称为反应的活化能 E 。活化能 E 可用阿伦尼乌斯方程表示:

$$k = A e^{-E/RT}$$

式中, k 为反应速率常数; R 为气体常数; T 为热力学温度; A 为频率因子常数。 E 可以由实验得出,因此可以计算出 k 值。对于简单无机反应来说,计算值与实验值基本一致,但对于有机化学反应来说,二者往往相差很大,有些液相反应的计算值比实验值大 $10^5 \sim 10^6$ 倍,因此,需要对阿伦尼乌斯方程加入一个校正因子 P ,称为方位因子或取向因子。即:

$$k = P A e^{-E/RT}$$

P 的物理意义是：分子要发生有效碰撞进行反应，既要有一定的活化能 E ，又要有一定的取向。如对于反应：

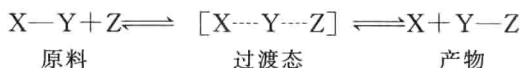


$\text{Cl}\cdot$ 只有碰撞在甲基上才能反应。 P 的数值在 $1 \sim 10^{-9}$ 之间变化，它与分子的大小、形状和类型有关。

综上所述，化学反应的速率与频率因子 A 、取向因素 P 和能量因素 E 等有关。活化能 E 和反应温度 T 的影响最大。一般反应的活化能在 $40 \sim 400 \text{ kJ/mol}$ 。当 E 、 P 、 A 相同时，温度每升高 10°C ，反应速率会增加一倍，因此提高反应温度对反应非常有利。

(2) 过渡态理论

过渡态理论认为，化学反应不是只通过分子间简单的碰撞就能够完成的，而是从反应物到生成物的过程中包括了一个连续的电子变迁过程。过渡态理论假设反应物分子先发生碰撞变成活化络合物，又叫过渡态，该活化络合物再转化成产物。反应物和生成物之间形成动态平衡。



在过渡态时，旧共价键将断未断，新共价键将成未成，形成特殊的结构。它处在能量的最高点。过渡态与原料之间的能量差就是这种反应的活化能 E ，如图 17-1 所示。

一个反应可能有两种途径完成，一种途径是旧共价键首先断裂，然后再生成新共价键；另一种途径是旧共价键的断开与新共价键的生成同时完成。后一种途径中生成新共价键所释放出的能量可以补偿断开旧共价键所需要的能量。因此这种途径在能量上是有利的。这就是过渡态理论假设的基础。

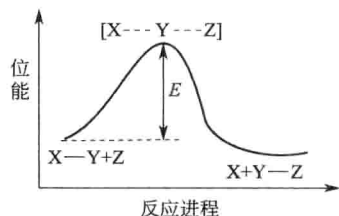


图 17-1 化学反应中的能量变化

① 活化能与反应热 活化能是反应进程中必须克服的最低能垒，它代表原料与过渡态之间的位能差，用 E 表示。反应热是化学反应中所放出或吸收的能量。它代表原料与产物之间的位能差，用 ΔH 表示。 ΔH 为正值时反应吸热， ΔH 为负值时反应放热。如图 17-2 和图 17-3 所示。

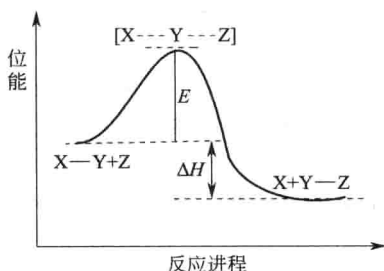


图 17-2 放热反应的能量变化

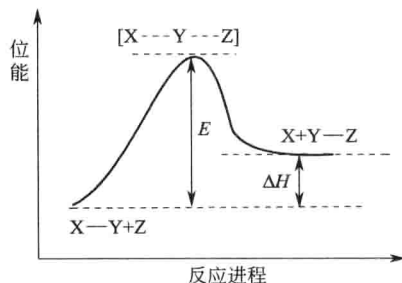


图 17-3 吸热反应的能量变化

无论是吸热反应还是放热反应，只要有共价键断开，就需要活化能。但活化能 E 与反应热 ΔH 之间没有必然联系。活化能是实验值，反应热也可用实验测定，还可以利用反应物与生成物间的键能差近似算出。

② 哈蒙德假说 哈蒙德 (Hammond) 假说认为：分子的能量改变小时，结构改变也

小。所以过渡态的结构应与能量相近的分子相似。因此,在放热反应中,过渡态的位能与反应物接近,因此过渡态的结构应与反应物相似;而在吸热反应中,过渡态的结构应与产物相似。

③ 多步反应 在多步反应中,每一步反应都有对应的过渡态。每两个过渡态之间的能量最低点是该反应的中间体。如叔丁基氯的水解过程可能经过三步反应。反应中的能量变化以及每一步所对应的过渡状态如图 17-4 所示。



反应的第一步是共价键的断裂过程,所需的能量较高,反应速率慢,是决定反应速率的步骤。

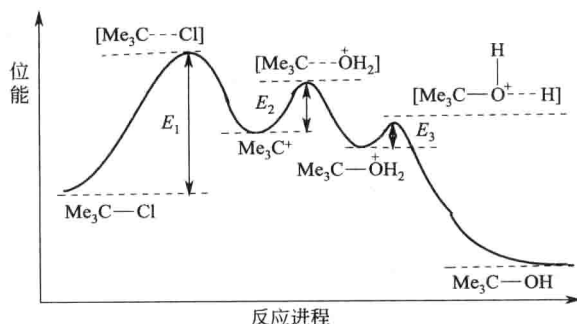


图 17-4 叔丁基氯水解过程的能量变化

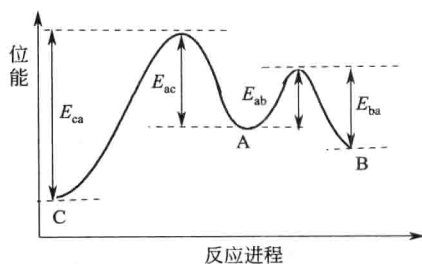
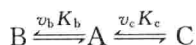


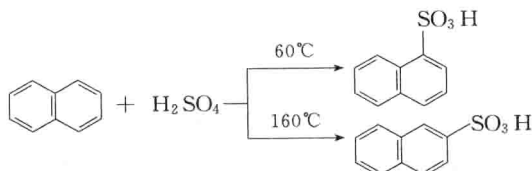
图 17-5 动力学控制与热力学控制反应示意图

④ 速率控制反应与平衡控制反应 在一个竞争反应中,用反应速率差异来控制产物的生成量,这样得到的产物叫速率控制产物,又叫动力学控制产物,这样的反应叫做动力学控制反应,也叫速率控制反应;而在反应建立平衡后分离出来的产物,以稳定性高的产物(平衡常数大的反应产物)占优势,称为平衡控制产物,也叫热力学控制产物,这样的反应叫平衡控制反应,又叫热力学控制反应。假如有反应:



在未达到平衡前,B和C的比例由 v_b 和 v_c 决定,若 $v_b > v_c$,则B多;达到平衡后,B和C的比例由 K_b 和 K_c 决定,若 $K_c > K_b$,则C多。动力学控制与热力学控制反应的能量变化如图 17-5 所示。

在反应达到平衡前,由于 $E_{ac} > E_{ab}$,所以, $v_b > v_c$,产物中B多。反应达到平衡后,由于 $E_{ca} > E_{ba}$,所以, $v_{-b} > v_{-c}$,产物中B将经过逆反应回到A继而转化成C,而C的逆反应很慢,最终成为了主要产物。动力学控制与热力学控制在有机化学反应中有很多。如萘的磺化反应在 60°C 左右进行时主要得到 α -萘磺酸,而在 165°C 左右进行时主要得到 β -萘磺酸。



这是由于在 α -取代时所需要的活化能低,反应速率快,在较低温度下就可以进行。但 α -萘磺酸中的磺酸基与8-位的氢之间产生很高的范德华斥力,产物内能高,稳定性差。 β -萘

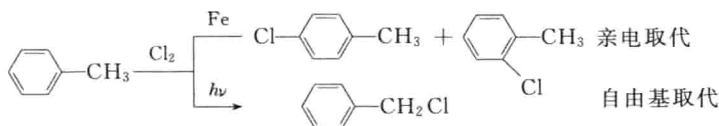
磺酸的稳定性较高, 高温下反应可以达到平衡, 得到 β -萘磺酸。

17.3 有机反应历程的研究方法

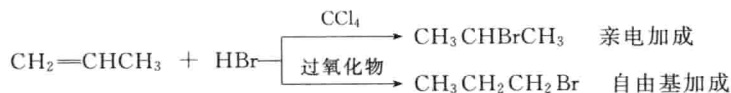
目前人们还不能直接观察反应的全过程。所以, 反应历程一般要通过综合分析法来确定。通常, 研究有机反应历程的方法有产物分析法、立体化学分析法、同位素标记法、活性中间体研究法和动力学分析法等。

17.3.1 产物分析法

产物结构不同, 反应的历程也不同。正确的反应历程必须能说明主要产物和副产物都是什么。反过来, 产物的构成就可以为反应历程提供证据。例如甲苯和氯气反应时, 若有铁粉或三氯化铁等存在, 得到卤素在苯环上取代的产物。而在高温或光照下, 则得到侧链取代的产物。由此推断, 前者属于亲电取代反应, 后者则是自由基取代反应。



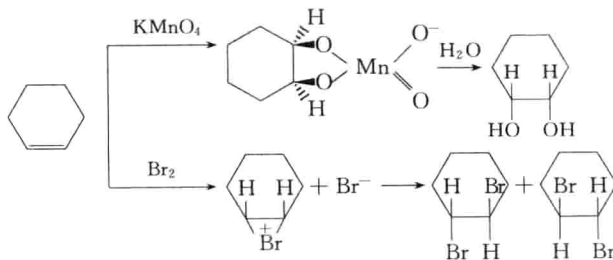
同样地, 丙烯和溴化氢反应时, 在无光无过氧化合物存在时主要得到 2-溴丙烷。而有过氧化合物存在时则主要得到 1-溴丙烷。由此推断, 前者属于亲电加成反应, 后者则是自由基加成反应。



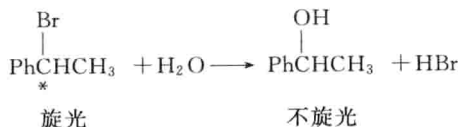
副产物的检出, 也为反应历程的推测提供旁证。例如甲烷的卤化反应中分离出了乙烷衍生物, 就进一步证实了自由基反应历程的正确性。

17.3.2 立体化学分析法

测定产物构型, 或测定产物的旋光性, 能提供重要线索。环己烯被高锰酸钾在低温氧化时得到顺-1,2-环己二醇, 说明两个羟基是从双键的同侧加入的。而环己烯和溴加成时, 得到了反-1,2-二溴环己烷, 说明两个溴是从双键的异侧加入的。因此可以提出不同的环状中间体的历程:

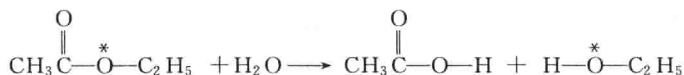


旋光的 1-苯-1-溴乙烷水解时, 得到了外消旋的 1-苯乙醇, 说明反应为 S_N1 历程。



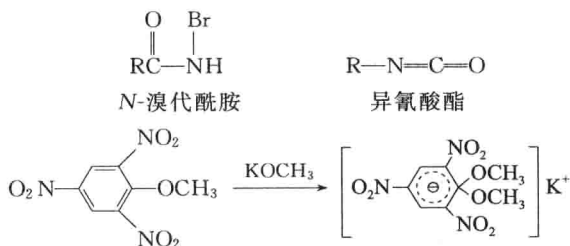
17.3.3 同位素标记法

用同位素标记一定的原子,跟踪标记原子在产物中的位置,可以判定反应的过程。例如用 ^{18}O 标记的羧酸酯水解时,标记氧出现在醇分子中,表明水解时酰氧键发生了断裂而非烷氧键的断裂。

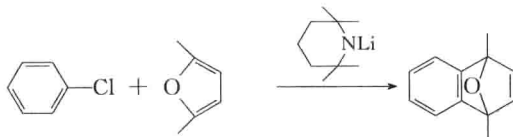


17.3.4 活性中间体研究法

通过对反应中间体的确证,可以对反应历程提供直接的证据。寿命长的中间体可以直接分出。例如,在酰胺的 Hofmann 降解反应中,分出了 *N*-溴代酰胺、异氰酸酯等。2,4,6-三硝基苯甲醚和甲醇钾能生成紫色的结晶,在它的核磁共振氢谱中显示两个单峰,面积比为 1:3。



寿命短的中间体不能分离出来,但可以采用截获的方法加以证实。例如,2,2,6,6-四甲基哌啶锂和氯苯反应产生的苯炔,可以通过加入 2,5-二甲基呋喃等双烯化合物截获,测定所得到的化合物的结构,确定中间体的生成。



有些活性中间体可以通过仪器直接检出。例如,在硝化反应中,硝基正离子 O_2N^+ 可以用拉曼光谱检出。烷基自由基 $\text{R}\cdot$ 有顺磁性,可以用顺磁共振谱检出。目前已经发现的活性中间体有烷基自由基 $\text{R}\cdot$ 、烷基负离子 R^- 、烷基正离子 R^+ 、碳烯 $\text{H}_2\text{C}:$ 、苯炔等。

17.3.5 动力学研究法

化学动力学的任务是研究反应速率以及影响反应速率的因素,如压力、浓度、温度、催化剂等。这些问题搞清楚了,可以对反应历程的推测提供重要依据。动力学研究对科研和生产也很重要。一个反应的速率如果太慢,则不利于生产,而反应速率如果太快,则生产上难以控制。通过研究动力学及历程,研究各种因素的影响,进而适当改变条件,以满足生产的需要。

通过动力学研究,可以了解反应的级数与反应的分子数。根据反应的级数与反应分子数之间的关系,若已通过实验获得了反应的级数,就可以推测反应的分子数,进而推测反应的历程。

有些反应很复杂,与动力学相符合的历程往往不止一种,此时,可以用其它方法检验,排除那些可能性较小的,从而确定历程。推测出来的历程既要简明,又要能解释与反应有关的事实。既要每一步在能量上能够进行,又要在化学上合理。

在研究动力学时,利用动态同位素效应,也可以为历程提出证据。当作用物中所含同位素不同时,反应速率会有所差别,这种现象叫动态同位素效应。例如:氢的同位素有 ^1H 、