

有机化学

反应机理解析

景峻壁 吴林韬 高峰 * 编著

基于高中化学奥林匹克竞赛和大学生有机化学素养的视角
谈有机化学反应机理

YOUJI HUAXUE
FANYING JILI JIEXI



工业出版社



有机化学 反应机理解析

景峻壁 吴林韬 高峰 * 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《有机化学反应机理解析》全书共分为十三章，主要包括：有机化合物的结构概述（第一章），烷烃（第二章），烯烃（第三章），炔烃、多烯烃（第四章），单环芳烃（第五章），卤代烃（第六章），醇、酚、醚（第七章），醛、酮（第八章），羧酸及衍生物（第九章），含氮化合物（第十章），缩合反应（第十一章），重排反应（第十二章），在系统讲述各类有机反应机理之后，生动形象地对有机化学反应机理进行归一（第十三章），揭示有机化学反应机理的真谛。

《有机化学反应机理解析》可作为高中生奥林匹克化学竞赛的参考指导书，也可供高等院校本科生学习有机化学时参考使用，还可作为中学化学教师的培训进修教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学反应机理解析/景峭壁, 吴林韬, 高峰编
著. —北京: 化学工业出版社, 2018. 8
ISBN 978-7-122-32366-8

I. ①有… II. ①景… ②吴… ③高… III. ①有机化学-化学反应-反应机理 IV. ①O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 121023 号

责任编辑: 褚红喜 宋林青
责任校对: 吴 静

装帧设计: 关 飞

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 刷: 北京京华铭诚工贸有限公司
装 订: 北京瑞隆泰达装订有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 247 千字 2018 年 9 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: 40.00 元

版权所有 违者必究

前言

化学在人类发展过程中起到了不可忽视的促进作用，特别是在当前人类日益增长的对美好生活的追求过程中，新的化学规律和技术需要不断被掌握，就化学本身而言，其目的是创造和识别分子。化学科学的发展以及化学与相关科学的渗透与融合，使化学在生命、能源、材料、环境等领域的应用越来越广泛，化学已经成为新兴、朝阳科学发展的基础；化学科学研究成果的广泛应用，使化学渗透到了人类生活的每一个角落。

有机化学是化学学科的主要分支之一。有机化学家利用不同的有机反应合成不同用途的新材料和功能性的有机化合物。在合成新的有机化合物时，科学家必须预先对有机反应进行反应路线设计和反应条件预估，这种技能必然需要人们研究和掌握有机反应的机理。但是从现有的化学人才培养的角度出发，无论在中学还是大学阶段，有机化学的教学都仅仅停留在展示有机反应以及固定有机机理的层面上。鉴于人们对于有机反应机理认识手段的局限性，教学中很少展开对于有机反应机理的分析和预测，我们结合多年来从事有机化学研究和教学的实践，尝试从分子结构和元素电负性角度解析有机化学反应的机理，通过对若干有机反应机理的分析得出有机化学反应的规律，最终为掌握有机反应提供一条切实可行的教学模式和学习路径。

“教”是为了最终的“不教”，我们希望这本书能够让读者学会分析有机化合物的结构和预测有机化学反应的产物，并能根据有机反应的产物推测出反应的合理机理。

此外，我们也希望通过本书为参加高中奥林匹克化学竞赛的同学们提供一种切实可行的掌握有机化学反应机理的方法，让学生在奥林匹克化学竞赛的准

备过程中少走弯路，减轻一点点学生在备考过程中的负担。同时，本书的编写能为大学生在学习有机化学时提供一种掌握有机反应的方法和思考模式，同时也希望能为大学有机化学教师和广大中学化学奥林匹克辅导教师提供一些化学教学方面的帮助，以期提高化学教学中有机化学的教学水平。本书也可以作为中学化学教师的培训进修教材，还可作为高等院校本科生的学习参考教材。

本书从编写到出版，历经艰辛，在此感谢“山西省服务产业创新学科群培育项目药用植物学科群”的大力支持。

本书在编写过程中参考了大量的文献，在此，对被引用文献的作者表示谢意。全书由扬州大学景峭壁、长治学院吴林韬和江苏省江都中学高峰共同编著，由景峭壁统稿。由于编者水平有限，书中疏漏之处在所难免，恳请广大读者提出批评意见。

景峭壁

2018年4月

目 录

第一章 有机化合物的结构概述 / 1

第一节	甲烷的结构	2
第二节	烯键的结构	5
第三节	炔键的结构	7
第四节	正碳和负碳离子的结构	9
第五节	苯环的结构	11

第二章 烷烃 / 14

第一节	烷烃的异构化反应	15
第二节	烷烃的裂化反应	17
第三节	甲烷的卤化反应	20

第三章 烯烃 / 23

第一节	烯烃的催化加氢反应	24
第二节	烯烃的亲电加成反应	26
第三节	烯烃的自由基加成反应	29
第四节	烯烃的 α -氢取代反应	32
第五节	道尔顿反应	35

第四章 炔烃、多烯烃 / 39

第一节	涉及端炔酸性的反应	40
-----	-----------------	----

第二节	炔烃的亲电加成反应	42
第三节	炔烃的亲核加成反应	46
第四节	共轭二烯烃的加成反应	47
第五节	狄尔斯-阿尔德 (Diels-Alder) 反应	50
第六节	环炔烃的开环反应	54

第五章 单环芳烃 / 58

第一节	苯环的亲电取代反应和定位规则	59
第二节	傅-克烷基化反应	64
第三节	傅-克酰基化反应	67
第四节	瑞默-替曼 (Reimer-Tiemann) 反应	69

第六章 卤代烃 / 72

第一节	卤代烃的亲核取代反应	73
第二节	卤代烃的消除反应	76
第三节	格氏试剂的制备和伍兹反应	79
第四节	亲核取代反应 (S_N1 , S_N2) 和消除反应 ($E1$, $E2$) 的机理 比较	81

第七章 醇、酚、醚 / 85

第一节	醇和金属的反应	86
第二节	卢卡斯 (Lucas) 试剂	87
第三节	无机酸酯的生成反应	89
第四节	醇的成醚和成烯反应	92
第五节	醇和氯化亚砷的反应	94
第六节	锌盐的生成	96
第七节	威廉姆森醚的合成反应	98
第八节	醚键的断裂反应	101
第九节	环醚的酸碱开环反应	103
第十节	苯酚的酸性	105
第十一节	苯酚的硝化反应	107

第八章 醛、酮 / 109

第一节	醛酮的加成反应	110
第二节	醛酮 α -氢的反应	113
第三节	卤仿反应	115
第四节	康尼扎罗 (Cannizzaro) 反应	118
第五节	安息香缩合反应	121

第九章 羧酸及衍生物 / 123

第一节	酯化反应	124
第二节	瑞弗马斯基 (Reformatsky) 反应	126
第三节	羧酸衍生物的生成和稳定性	129
第四节	不饱和羧酸的卤内酯化反应	133
第五节	克莱森 (Claisen) 反应和狄克曼 (Dieckmann) 反应	135
第六节	迈克尔加成 (Michael addition) 反应	137

第十章 含氮化合物 / 141

第一节	霍夫曼 (Hofmann) 规则	142
第二节	7,7-二氯 [4,1,0] 庚烷的合成	145
第三节	重氮盐	147
第四节	重氮甲烷的反应	149
第五节	盖特曼 (Gattermann) 反应	151
第六节	韦斯迈尔-赫克 (Vilsmeier-Haack) 反应	152

第十一章 缩合反应 / 156

第一节	Aldol 缩合	157
第二节	普林斯 (Prins) 反应	159
第三节	布兰克 (Blanc) 反应	162
第四节	曼尼希 (Mannich) 反应	164
第五节	斯泰克 (Strecker) 反应	167
第六节	维替西 (Wittig) 反应	169

第七节	克脑文盖尔 (Knoevenagel) 反应	170
第八节	达森 (Darzens) 反应	173

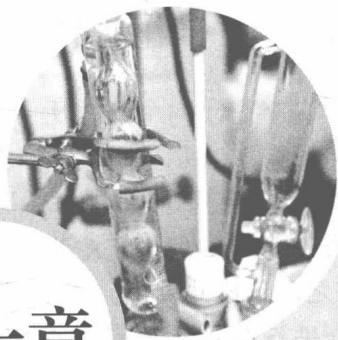
第十二章 重排反应 / 175

第一节	Wagner-Meerwein 重排	176
第二节	Pinacol 重排	177
第三节	二苯基乙二酮-二苯基乙醇酸重排	180
第四节	法维斯基 (Favorskii) 重排	182
第五节	伍尔夫 (Wolff) 重排	184
第六节	贝克曼 (Beckmann) 重排	186
第七节	霍夫曼 (Hofmann) 重排	188
第八节	科特斯 (Curtius) 重排	190
第九节	施密特 (Schmidt) 重排	192
第十节	拜尔-威利格 (Baeyer-Villiger) 重排	194
第十一节	斯蒂文 (Stevens) 重排	197
第十二节	Sommelet-Hauser 重排	199
第十三节	维替格 (Wittig) 重排	201
第十四节	克莱森 (Claisen) 重排	203
第十五节	科普 (Cope) 重排	205
第十六节	费歇尔 (Fischer) 吡啶合成	206

第十三章 有机化学反应机理的归一 / 209

后记 / 212

参考文献 / 214



第一章

有机化合物的结构概述



第一节 甲烷的结构

在所有的有机化学教材中都会指出甲烷分子是正四面体构型，其中每一个碳氢 σ 键之间的夹角是 109.5° ，其中每一个氢原子都利用 s 轨道和碳原子的 sp^3 杂化轨道之间形成共价键。基于这样的理论知识，我们会有一系列的疑问：为什么轨道会进行杂化？是不是所有 sp^3 杂化轨道的化学键形成的夹角都是 109.5° ？基于这样的问题我们进行如下探讨。

1. 杂化是科学家为了描述事实结构而提出的概念

众所周知，碳的核外电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，为了达到最外层 8 个电子的稳定结构，一个碳原子和 4 个氢原子形成 4 个共价键。如图 1-1 所示，甲烷分子中，碳原子的最外层符合 8 电子稳定结构。由于甲烷分子中的 4 个氢原子核所携带的正电荷互相排斥的同时碳氢 σ 键的电子间也有相应的电荷排斥作用，最终的结果是，4 个氢原子处于正四面体四个顶点的位置。每个碳氢 σ 键的两个电子位于氢原子核和碳原子核的连线上。这种结构明显和碳原子核外原子轨道的原始形状不同，这种不同是由氢原子造成的。化学家为了描述甲烷分子的构型，就选取了“ sp^3 杂化”这一名词。因此，每个有机分子的构型都是建立在分子内所有的原子核和所有的电子之间作用力的平衡基础上的，或者说是分子内电子和电子的排斥、电子和原子核间的吸引以及原子核和原子核间的排斥等综合作用的结果。甲烷的正四面体构型是甲烷中五个原子可能的空间排布的所有结构中最稳定的一种构型。

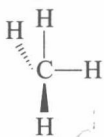


图 1-1 甲烷分子的结构示意图

2. 基于杂化轨道理论的分子成键学说必须以符合实际分子的稳定结构为基础

在乙烷中，我们通常也说碳原子采用 sp^3 杂化的方式，但是，在碳的周围，除了和 3 个相对体积较小的氢原子成键之外，还和一个体积相对较大的甲基形成一个 σ 键。很明显，体积较大的甲基和氢之间的排斥作用的结果是，在乙烷分子中，每一个氢-碳-氢的夹角都明显小于 109.5° ，如图 1-2 所示的乙烷分子中的位阻排斥。因此，并不是所有 sp^3 杂化轨道的化学键形成的夹角都是 109.5° 。



图 1-2 乙烷分子中的位阻排斥

3. 甲烷的相对惰性是因为碳原子和氢原子的电负性相近导致的

一般来说，结构决定性质，性质决定应用。在甲烷分子中，碳原子和氢原子的电负性非常接近，因此，通常我们说甲烷分子中每个 σ 键都没有极性（准确地说极性非常小），或者说，甲烷分子中，氢原子既不带有明显的正电荷也不带有明显的负电荷。因此，常见的酸和碱都不能活化甲烷。而甲烷分子发生取代反应是自由基反应机理，其原因也是分子中 σ 键发生均裂比异裂容易。甲烷分子的异裂和均裂示意图 1-3 和图 1-4。

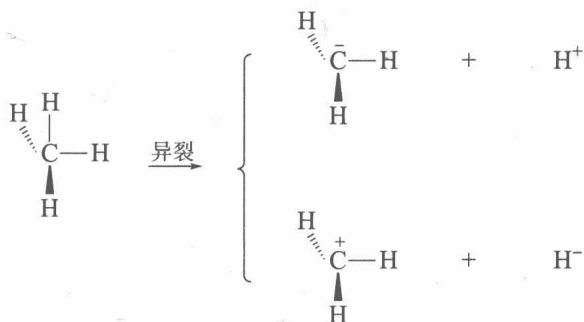


图 1-3 甲烷分子的异裂

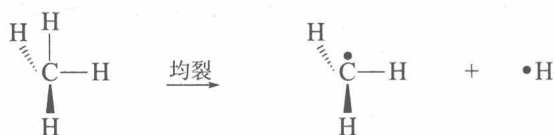


图 1-4 甲烷分子的均裂

4. 能使甲烷分子活化的方法是使甲烷分子中的氢原子用强吸电子官能团取代

甲烷分子中一个氢原子被强吸电子官能团取代后，甲烷分子变得活泼而容易发生化学反应。例如，在硝基甲烷分子中，如图 1-5 所示，硝基的氮氧双键和碳氢 σ 键之间形成一个明显的 $p-\pi$ 共轭作用而导致碳氢键的电子云向双键转移，同时硝基中的氮氧配位键也是明显的极性 σ 键，这两种结构决定了硝基是强的吸电子基。在硝基强的吸电子作用下，分子中的碳氢键的电子云向碳原子靠近，相应的氢原子就带有部分正电荷而具有一定的酸性，在碱作用下，硝基甲烷能够生成硝基甲烷负离子，如图 1-6 所示。

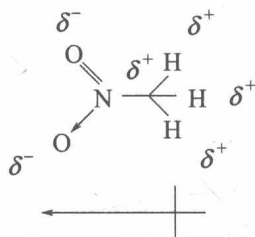


图 1-5 硝基甲烷的分子极化

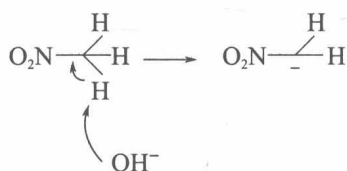


图 1-6 硝基甲烷的酸性



第二节 烯键的结构

烯烃碳原子的 sp^2 杂化方式是对烯键结构的一种描述。以乙烯分子为例，两个碳原子在只能和 4 个氢原子成键的情况下，要达到最外层 8 电子稳定结构，两个碳原子之间必须共用 2 对电子，在碳碳原子核的连线上只能容纳 1 对电子，另外一对，只能位于碳碳 σ 键的外侧。由于氢原子外围电子的排斥作用，最终，乙烯的 π 电子处于所有两个碳原子和四个氢原子形成的平面两侧。描述这种结构的杂化方式就是 sp^2 杂化。乙烯的结构示意图如图 1-7 所示，楔形 σ 键表示沿着纸张平面向前，虚线 σ 键表示沿着纸张平面朝后，碳的 p 轨道朝向上下两侧，两个碳的 p 轨道因距离相近而重叠。



图 1-7 乙烯分子的结构

1. 烯键的结构决定烯烃容易发生（被）亲电加成反应

烯键的结构是烯键周围的 6 个原子都处在同一个平面上， π 电子位于平面的两侧，因为电子的裸露，因此带正电荷的亲电试剂容易和烯键发生反应。相反，烯烃的（被）亲核加成反应则较难以发生。正常情况下烯键的（被）亲电加成反应简称为烯键的加成反应。

2. 取代烯烃的活性优于乙烯

在烯键上连有取代基时，例如丙烯分子中，甲基和双键直接相连，甲基的碳氢键电子会和烯键碳上的 p 轨道部分重叠而产生“供”电子作用，这样的作用被称为 σ - π 共轭。这种共轭导致双键电子云偏移中心位置而靠近 1 号碳，因此，1 号碳周围显负电荷，2 号碳周围显正电荷。如图 1-8，因双键对

邻位甲基碳氢 σ 键通过 σ - π 共轭的吸电子作用导致甲基上每一个氢原子都带有部分正电荷，因此遇到强碱时，丙烯能够失去氢转化为丙烯基负碳，反应如图 1-9 所示。

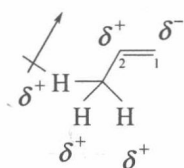


图 1-8 丙烯分子的极化

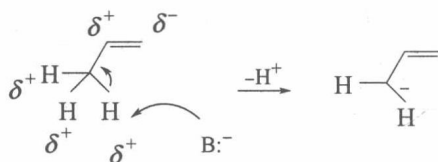


图 1-9 丙烯和碱的反应

丙烯双键在甲基供电子作用下， π 电子发生偏移，整体双键上因为邻位 σ 键上的电子参与了共轭导致电子云密度增加，因此在相同的亲电试剂作用下，丙烯双键的活性高于乙烯。丙烯的酸化过程见图 1-10。

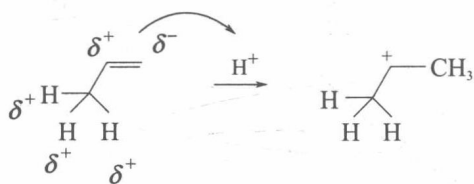


图 1-10 丙烯酸化形成正碳的过程

3. 烯键上（烷基）取代基越多越稳定仅仅是指 π 键成键能的高低，和烯键活性无必然关系

烯烃双键上取代基越多，烯烃越稳定。这是因为整体上讲，烯键因为缺电子所以两个碳共用 2 对电子。双键上有烷基取代时，因为 σ - π 共轭，双键上电子云密度增加，整体缺电子的趋势减小，相应 p 轨道重叠度就增加。因此，取

代基多的双键成键能较高。但是随着烷基取代基增加，烯烃上的 π 电子云密度增加，相应的亲核性就增加，因此具有烷基取代的烯烃比乙烯更容易接收氢离子而形成正碳离子从而引发化学反应。烷基取代越多的烯烃仅仅是 π 键成键能增加了，而烯键的活性除了双键成键能因素之外，还和中间体正碳离子的稳定性等因素有关。



第三节 炔键的结构

炔烃碳原子的 sp 杂化方式是对叁键结构的一种描述。以乙炔分子为例，两个碳原子在只能和 2 个氢原子成键的情况下，想要达到最外层 8 电子稳定结构，两个碳原子之间必须共用 3 对电子，在碳碳原子核的连线上只能容纳 1 对电子的情况下，另外 2 对电子只能位于碳碳 σ 键的外侧。这两对电子之间的排斥导致互相距离尽可能最远，因此，炔键的 2 对 π 电子位于互相垂直的两个面上。构成乙炔分子的四个原子处于一条直线上，因此炔键的 2 对 π 电子所构成的两个平面因不存在其他排斥力而并不固定不变，两个平面只需要保证互相垂直以达到排斥力最小即可，通常教材中在描述这 2 对 π 电子所构成的两个垂直平面时展示的是圆筒型。如图 1-11 所示。



图 1-11 乙炔分子的结构示意图

1. 炔键的键长比烯键短

许多有机化学教材中都列出了乙烯和乙炔的碳碳键长，数据表明，乙烯的碳碳键长 (133pm) 比乙炔 (120pm) 的长。在解释该结果的时候，往往都习惯采用杂化轨道的原理来解释：因为乙炔碳碳 σ 键是由一个 s 轨道和一个 p 轨道杂化构成的， s 轨道的成分占 50%，乙烯碳碳 σ 键是 sp^2 杂化轨道，其成分由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道杂化组成， s 轨道成分占大约 33.3%。在同一电子

层中，s 轨道比 p 轨道更靠近原子核，因此，s 轨道成分越多键越短，故乙炔的碳碳键长比乙烯短。

事实上，我们从力学角度能更好理解该结论：在乙炔分子的两个碳原子核之间，存在 3 对共用电子，而乙烯分子中，碳碳原子核之间只存在 2 对共用电子。3 对电子所带的负电荷对两个碳原子核的吸引力比 2 对电子对碳原子核的吸引力大，因此，乙炔分子中，两个碳原子核受到较大的吸引力而更靠近。相应地，乙炔分子中碳原子核受到炔键较强的吸引力作用下导致周围的碳氢 σ 键的电子也更靠近原子核而显得比乙烯碳氢键短。这个也可以用乙炔炔键的缺电子结构导致对碳氢 σ 键电子的强吸引作用来解释。

2. 炔基发生亲电加成反应比烯基活性低

结构决定性质。在乙炔键长小于乙烯的情况下，乙炔碳碳键之间的电子云密度明显比乙烯高。在面对相同的亲电试剂时，乙炔的亲核性显得更强，因此，和乙烯相比，乙炔更容易被酸化（动力学过程）。但是，由于乙炔的碳碳键长较短，两个碳上的 p 轨道重叠度较大，要破坏乙炔的 π 键比乙烯困难。因此，虽然乙烯的亲核性比乙炔弱，但是乙烯发生亲电加成的活化能比乙炔小（热力学过程），综合考虑，乙炔的亲电加成反应比乙烯要难。相应地，乙炔的亲核加成反应比乙烯容易。

3. 端炔的酸性比端烯高

由于炔键 3 对电子对碳原子核的强吸引作用，导致碳原子核对周围碳氢 σ 键电子的吸引力也比烯炔强。因此，端炔的氢具有一定的酸性，在金属钠作用下，端炔可以生成炔化钠并放出氢气。如图 1-12。



图 1-12 端炔和钠的反应

端炔的酸性完全是由于炔基的吸电子性导致的，由此我们可以推论，在端炔的另一端如果连有吸电子基时，端炔的酸性增强。因此，硝基乙炔的酸性明显强于乙炔的酸性。