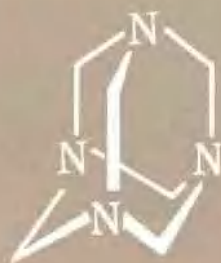


高等学校教学参考书

加成反应

梁世懿 编



人民教育出版社

54.1162
505
C.2.

高等学校教学参考书

加 成 反 应

梁 世 懿 编

5120.1.1



高等学校教学参考书

加 成 反 应

梁世懿 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷二厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 3.75 字数 87,000

1980年8月第1版 1981年2月第1次印刷

印数 00,001—7,500

书号 13012·0507 定价 0.35 元

前 言

当前高校学生在学习有机化学时,除教科书外,可资阅读的中
文参考书很少。本书就是为了配合化工类有机化学课程所编写
的一本教学参考小册子。主要供化工类各专业学生作为课外阅读材
料,以补充和巩固课内所学内容。也可供研究生作为自学辅助材
料,或供青年教师备课时参考。

本书专题讨论有机化学中的一类重要反应——加成反应。希
望通过综合性的讨论,能帮助读者在已经初步了解有机基本反应
的基础上,对加成反应有进一步的较全面的认识。

书中把加成反应按碳碳不饱和键的加成和碳氧双键的加成,
分为两部分进行讨论。着重讨论了它们的反应历程,结构对反应历
程、反应活性及反应产物的影响等等,以期读者能更好地理解 and 掌
握加成反应的一般规律。此外,简要介绍了一些在有机合成上较
为重要的个别反应,以便读者了解加成反应的主要应用。

考虑到作为一本教学参考书,其对象主要是学生,应以便于学
生阅读和接受为出发点,故所编材料力求精简,避免篇幅过大,并
且只是以有机化学基础知识为起点,对一般教科书中的有关内容
进行适当深入的讨论。例如,对反应历程只作一般的综合,而不是
引用大量数据加以论证;对影响反应历程、反应活性、反应途径的
结构因素,只作定性的分析;书后所列参考书目,多为国外有机化
学教科书,或高等有机化学教科书,而未引原文。

本书是通过和冷静、张自求二同志共同学习讨论后,执笔编写
的。张自求同志也参加了部分拟稿工作。书稿承北京化工学院张

黠同志审阅,并提出了许多宝贵意见,在此特表深切的谢意。

限于水平,书中缺点错误在所难免。欢迎读者随时批评指正。

梁世懿

一九七九年十二月

于上海化工学院

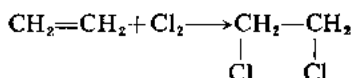
目 录

一、概论	1
二、碳碳不饱和键的加成反应	3
(一) 亲电加成	4
1. 反应历程	4
2. 副反应	7
3. 加成的方向	10
4. 加成的立体化学	13
(1) 立体选择性	13
(2) 立体效应	18
5. 反应活性	20
6. 个别反应	22
(1) 加卤化氢	22
(2) 加卤素	25
(3) 加次卤酸	26
(4) 加水	27
(5) 羟基化	28
(6) 环氧化	29
(7) 硼氢化	30
(8) 加卡宾	34
(二) 亲核加成	37
(三) 自由基加成	40
(四) 成环加成	44
1. $[4+2]$ 成环加成	45
(1) 反应活性	45
(2) 立体化学	46
(3) 反应历程	49
(4) 应用	50
2. $[2+2]$ 成环加成	53
3. 分子轨道对称守恒原理对成环加成的解释	55
(1) 能量相关法	55
(2) 前线轨道法	60

三、碳氧双键的加成反应	62
(一) 反应历程	63
(二) 反应活性	65
(三) 立体化学	68
(四) 简单加成	71
1. 加杂原子亲核试剂	71
(1) 加水	71
(2) 加醇	72
(3) 加硫醇	74
(4) 加亚硫酸氢钠	75
2. 加氢负离子	76
(1) 与金属氢化物作用	76
(2) 梅尔魏因-庞多夫反应	78
(3) 卡尼查罗反应	79
3. 加碳负离子	80
(1) 加氰化氢	80
(2) 加有机金属化合物	80
(3) 加炔化物	81
(4) 安息香缩合反应	81
(五) 加成-脱水反应	82
1. 与氨的衍生物的缩合反应	83
2. 醇醛缩合反应	85
3. 珀金反应	88
4. 克奴凡那盖-多布纳缩合反应	89
5. 施托贝缩合反应	90
6. 维蒂希反应	91
(六) α, β -不饱和醛、酮的加成反应	92
(七) 羧酸及其衍生物的加成-消除反应	96
1. 反应历程和反应活性	97
2. 酯的水解反应	100
(1) 酯的酸性水解	102
(2) 酯的碱性水解	106
(3) 酯的结构对水解反应速度的影响	107
3. 克莱森酯缩合反应	110

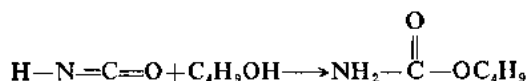
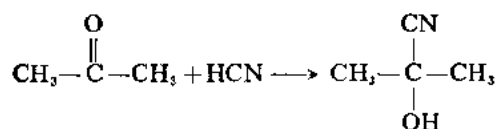
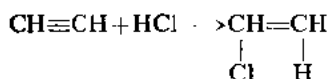
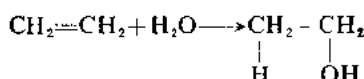
一、概 论

在有机化学中，加成反应一般是指含有不饱和键的化合物与另一化合物作用，两个不饱和原子都形成新键，从而降低了分子的不饱和程度的反应。例如：



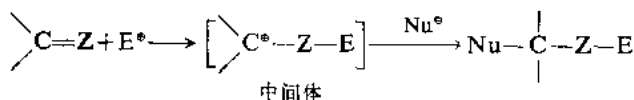
含不饱和键的化合物叫做反应物或作用物，如上例中的乙烯。与不饱和化合物发生加成反应的化合物叫做加成试剂，如上例中的氯。反应后生成的新的化合物叫做加成产物，如上例中的 1, 2-二氯乙烷。

能发生加成反应的不饱和键，包括碳碳之间的不饱和键 (>C=C< 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$) 和碳与其他杂原子之间的不饱和键 (>C=O 、 >C=N- 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 >C=S 等)。例如：



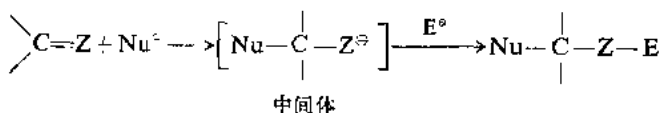
加成反应按反应历程可以分为四种类型。

1. 亲电加成(Electrophilic addition):



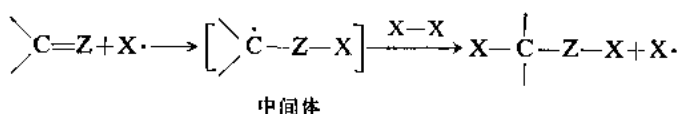
第一步是亲电试剂 E^+ 的进攻。反应历程中有正离子中间体生成。

2. 亲核加成(Nucleophilic addition):



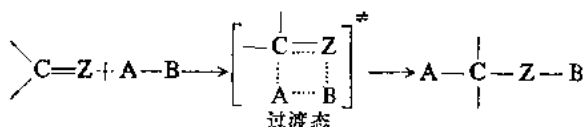
第一步是亲核试剂 Nu^- 的进攻。反应历程中有负离子中间体生成。

3. 自由基加成(Radical addition):



第一步是自由基 $\text{X}\cdot$ 的进攻。反应历程中有自由基中间体生成。

4. 协同加成(Concerted addition):



反应历程中没有中间体生成, 只有活化络合物作为过渡态形成。

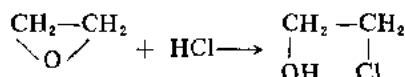
以上四种反应历程中, 前三种都是二步反应: 第一步是一个亲电试剂, 或亲核试剂, 或自由基进攻不饱和键; 第二步是中间体与一个带负电的基团, 或带正电的基团相结合, 或与一个中性分子发生自由基夺取反应(Radical abstract reaction)。第四种反应历程则是同步反应(Synchronous reaction): 不饱和键的两端同时被进攻, 并且随着不饱和键的逐渐破裂, 两个新键逐渐形成。在同步加成反应中, 若加成试剂含有不饱和键, 结果生成环状化合物,

就叫做成环加成反应。例如:



某一反应实际上按哪一种历程进行, 取决于反应物的结构、试剂的性质、以及反应条件。有些反应根据条件的不同, 可按不同的历程进行。

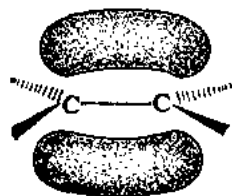
环状化合物与试剂作用而发生的开环反应, 例如:



一般也叫做加成反应。但本文只讨论不饱和键的加成反应。在这类反应中, 最基本和最重要的是碳碳双键、碳氧双键的加成。碳碳双键和碳氧双键由于 π 键特性的不同, 前者易于发生亲电加成, 后者易于发生亲核加成。

二、碳碳不饱和键的加成反应

碳碳双键由一个较强的 σ 键和一个较弱的 π 键组成。双键碳是 sp^2 杂化。碳碳双键的 σ 键与不饱和碳的其他 σ 键在同一平面上, π 键垂直于这个平面而分布在平面的上下方(见右边图)。 π 键因受原子核的“束缚”较小, 比较容易受电场影响而发生极化。因此碳碳双键具有很大的化学活泼性, 容易受亲电试剂的攻击而显示出具有供电性。



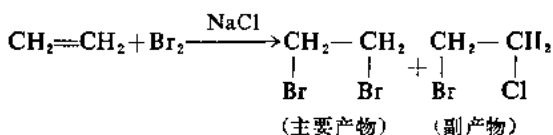
>C=C< 在亲电试剂的作用下, 发生亲电加成, 是它的特征反应。

>C=C< 的其他类型的加成反应, 如亲核加成、自由基加成等只有在特殊的结构或反应条件下才能发生。

(一) 亲电加成

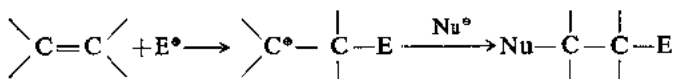
1. 反应历程

许多事实证明, >C=C< 的亲电加成大多不是一步完成的。例如, 乙烯与溴在食盐溶液中进行加成, 除生成 1, 2-二溴乙烷外, 还有混杂的加成产物 1-氯-2-溴乙烷生成:



1-氯-2-溴乙烷的生成, 说明乙烯加溴不是一步进行的反应。因为实验证明已生成的 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 在 Cl^- 的存在下并不能转化成 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 。

现在已经知道这类加成反应是分两步进行的: 当加成试剂 $\text{E}-\text{Nu}$ 与不饱和化合物作用时, 先是外电子层具有空轨道的亲电试剂 $\text{E}^\oplus$ 进攻不饱和键, 生成一个正离子中间体; 然后这个正离子与亲核试剂 $\text{Nu}^\ominus$ 结合成加成产物。可用通式表示如下:

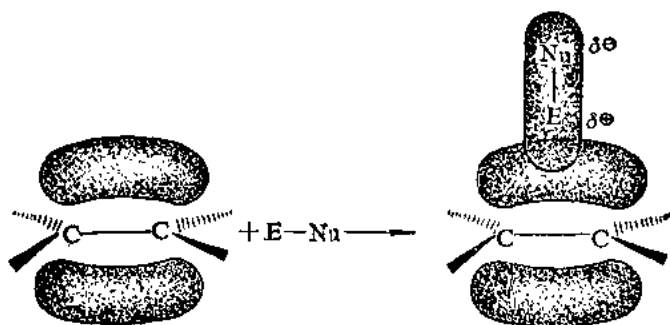


这反应在动力学上是二级的(对烯烃来说是一级的, 对加成试剂来说也是一级的)。决定反应速度的是第一步。在这一步, 参加反应的有两个分子, 故这种反应历程叫做双分子亲电加成反应。常用

Ad_2 表示(Ad 代表“加成”, E 代表“亲电”, 2 代表“双分子”)。

进攻不饱和键的亲电试剂可以是一个正离子, 也可以是一个偶极分子或极化分子的带正电的一端(其带负电的一端在进攻过程中离去)。中间体是碳原子上带有正电的离子(carbocation)。

一般认为亲电试剂与烯烃作用时, 是垂直于 σ 键的平面而与 π 键相接近, 以其空轨道与 π 键的轨道相重叠, 形成 π 络合物。可示意如下:

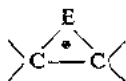


π 络合物根据作用物的结构、试剂的性能、反应条件等的不同, 或者形成三价碳正离子(carbonium ion)——经典的碳正离子①, 或者形成环状的高价碳正离子, 又叫做碳鎓离子(carbonium ion)——非经典的碳正离子。

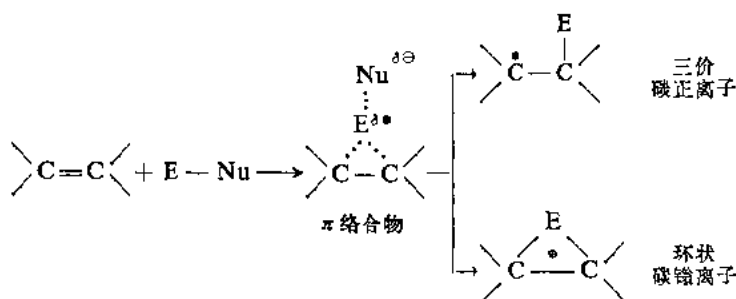
① 经典的碳正离子(classical carbonium ion)是只有三价同时带有一个正电荷的碳原子, 它的三个键分布在同一平面上:



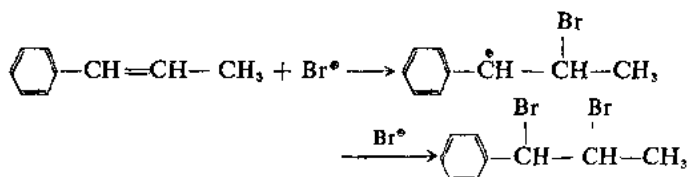
非经典的碳正离子(nonclassical carbonium ion)是与三个以上的基团相连接, 同时带有正电的碳原子(具有二电子三中心键), 例如:



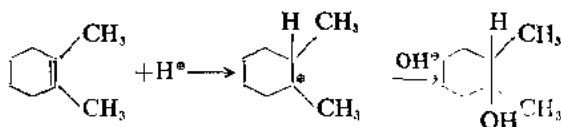
通常将高价正离子称为鎓离子(onium ion)。故这种高于四价的带正电的碳原子又叫做碳鎓离子。



当反应物的结构有利于碳正离子正电荷的离域时，反应一般通过三价正离子的途径进行。例如：

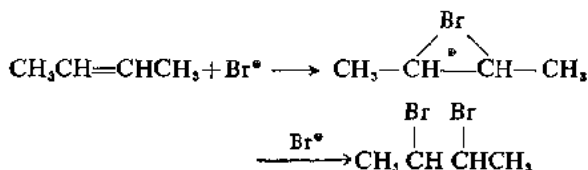


在这反应中，中间体是三价碳正离子。因带正电荷的碳原子的空 p 轨道可以与苯环的 π 轨道重叠，而发生正电荷的离域，故该碳正离子较为稳定。又如：



碳正离子的稳定性一般是叔 > 仲 > 伯。在此反应中，中间体是三价碳正离子，因为它是一个比较稳定的叔碳正离子。

当反应物的结构并不特别有利于三价碳正离子的存在时，反应一般通过环状碳鎓离子的途径进行。例如：

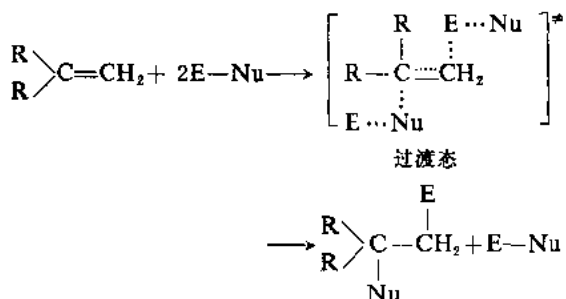


这个反应的中间体是环状的溴鎓离子。

不仅反应物的结构、试剂的性质对反应途径有影响, 介质也有影响。例如极性小的介质有利于环状鎓离子的存在。而极性大的介质, 有利于三价碳正离子的生成。

由于反应途径的不同, 在第二步 $\text{Nu}^\ominus$ 与中间体结合时, 就可能得到不同的产物〔见二、(一)、4〕。

在某些情况下, 亲电加成是三级反应(对烯烃来说是一级的, 而对加成试剂来说是二级的)。三级反应的反应历程一般可表示如下:

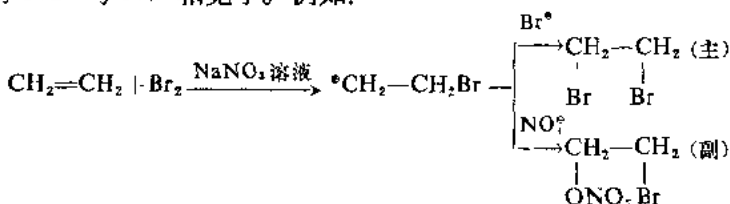


在反应过程中形成一个活化络合物。第一个试剂分子的亲核一端, 只是在第二个试剂分子的作用下方才离去。决定反应速度的第一步有三个分子参加反应, 故这是三分子反应, 可用 $\text{Ad}_\text{E}3$ 表示。反应按 $\text{Ad}_\text{R}2$ 还是 $\text{Ad}_\text{E}3$ 进行, 与反应条件(试剂的浓度、溶剂的极性等)有关。例如烯烃与溴在醋酸中进行加成反应, 当溴的浓度很低时, 是 $\text{Ad}_\text{E}2$ 反应, 但当溴的浓度增加到一定程度($M/40$ 左右)时是 $\text{Ad}_\text{E}3$ 反应。

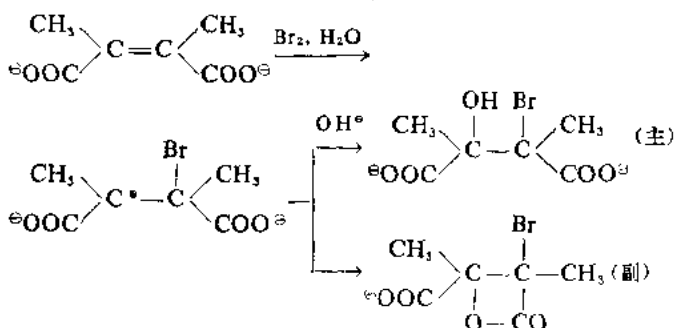
2. 副反应

碳碳双键以 $\text{Ad}_\text{E}2$ 进行加成反应时, 往往在正常加成产物生成的同时, 还有副产物生成。这是因为带正电的中间体, 特别是三价碳正离子, 在反应历程的第二步, 可能进行如下各种副反应。

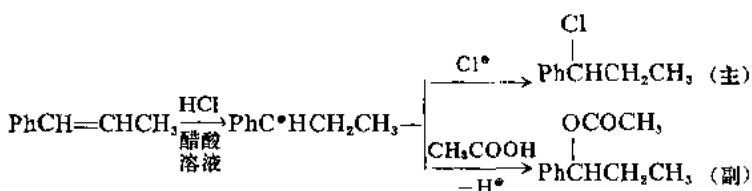
当反应体系中除加成试剂 $E-Nu$ 外, 还含有其他亲核基团 $Nu'^{\ominus}$ 时, $Nu'^{\ominus}$ 也有与碳正离子相结合的可能。即在第二步反应中, 有 $Nu'^{\ominus}$ 与 $Nu^{\ominus}$ 相竞争。例如:



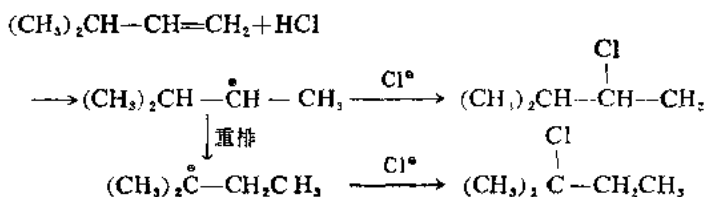
同一分子内的带负电的基团, 也能参加这种竞争反应。例如:

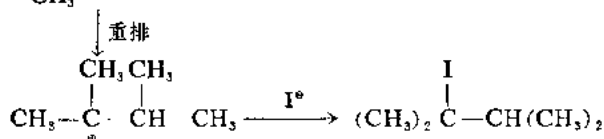
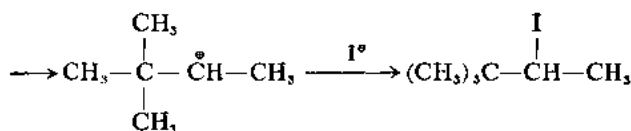
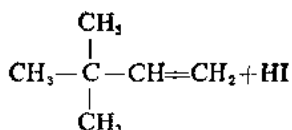


有些溶剂分子也可参加竞争生成副产物。例如:

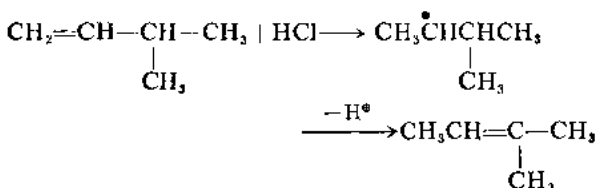


若碳正离子中间体是可以发生重排的, 则还可能得到重排后的碳正离子与 $Nu^{\ominus}$ 相结合的产物。例如:

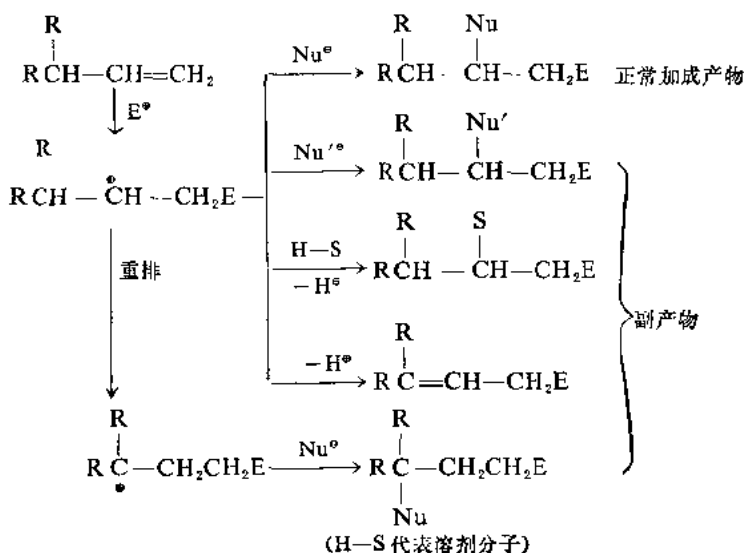




此外, 碳正离子还可能失去 $\text{H}^\oplus$ 而变成不饱和化合物。例如,

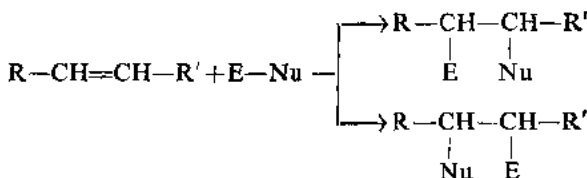


以上所有反应可用通式表示如下:



$$\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ >\text{C}=\text{C}< + \text{Br}_2 + \text{Ag}^\bullet \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} >\text{C}\cdots\overset{\cdot}{\text{C}}< + \text{AgBr} \downarrow \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{Br} \quad \text{OH} \\ -\text{H}^+ \quad | \quad | \\ >\text{C}-\text{C}< \end{array}$$

碳碳不饱和键两端的原子虽然相同，但若两个不饱和碳上取代情况不同，则与不对称加成试剂 $E-Nu$ ($E \neq Nu$) 加成时，有两种可能：



早在 1870 年, 马科尼科夫(B. B. Markovnikov)就发现, 卤化氢与烯烃加成时, 有这样的规律: 卤素加到含氢较少的不饱和碳