

— 高等学校教材 —

有机化学反应历程

苏 企 洵 编

高 等 教 育 出 版 社



有机化学反应历程

苏企洵 编

高等教育出版社

本书针对有机化学反应中的几个重要反应类型，就反应历程和影响反应历程的各种因素作了讨论。

书中内容从基本概念出发，根据实验材料分别讨论了各类有机化学反应的历程，其中包括取代、消除、加成、酯化-水解和分子重排等类反应。对于各类反应中所存在的基本规律，都通过反应历程加以说明，并进一步阐述了关于分子结构和反应条件对于反应历程及反应速度所发生的影响。

本书是有机化学课程的教学参考书，供高等工业学校化工系各专业学生和青年教师阅读，并可供高等学校化学系师生参考之用。

本书经北京大学冯新德同志、华东化工学院徐寿昌同志审阅。

有机化学反应历程

苏企洵编

北京市书刊出版业营业许可证出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号K13010·1219 开本 850×1168 1/32 印张 4 10/16

字数 107,000 印数 0,001—5,700 定价(5) 0.46

1965年12月第1版 1965年12月北京第1次印刷

序

有机化学反应历程是理论有机化学的重要内容之一。对于有机化学反应历程的研究,使我们能够了解有机化学反应的转化途径及其一般规律,为有效地控制反应和创造性地进行有机合成提供理论基础。

反应历程的确定,须以大量实验材料为依据。反应历程的正确与否,要以它的现实性和预见性来衡量。在目前,还不是所有的有机化学反应历程都已明确。随着实验资料的继续累积,对于反应历程的研究,将会出现更大的成就。

本书仅对几个基本类型的有机化学反应及其历程作了一般性的讨论,可作为学习有机化学时的参考资料。由于化学动力学在研究反应历程中占有重要地位,所以在讨论反应历程之前,对动力学的某些基本概念,在易于接受的基础上,也作了扼要的介绍。

反应历程依赖于分子的结构和反应条件。在研究反应历程时,必须同时研究分子发生反应时的内在因素和外界条件。并进一步研究它们之间的辩证关系,以掌握其中的客观规律。在不同的情况下,往往因为内在因素和外界条件发生变化,而引起反应历程的改变。这是我们应该经常注意到的。

本书承北京大学冯新德同志审阅,华东化工学院徐寿昌同志复审,作者向二位表示衷心感谢。书中可能尚有欠妥之处,希读者多提宝贵意见。

苏企询

1965年2月于浙江大学

目 录

序.....	vii
一、反应和试剂的分类.....	1
§ 1 有机化学反应的基本类型.....	1
§ 2 试剂的分类.....	2
二、决定反应进程的因素.....	4
§ 3 平衡常数.....	5
§ 4 反应速度与过渡状态理论.....	6
§ 5 溶剂对反应速度的影响.....	7
三、化学反应的动力学研究.....	8
§ 6 反应分子数.....	8
§ 7 反应级数.....	9
§ 8 研究反应历程的方法.....	11
(1)动力学方法.....	11
(2)研究中间产物.....	11
(3)由催化作用判断.....	12
(4)交叉实验法.....	12
(5)示踪原子法.....	13
(6)立体化学方法.....	13
四、饱和碳原子上的亲核取代反应.....	13
§ 9 亲核取代反应的类型.....	13
§ 10 亲核取代反应的两种历程.....	14
§ 11 影响反应的因素.....	17
(1)分子结构.....	17
(2)反应条件.....	20
§ 12 羟基被卤素取代.....	21
§ 13 亲核取代反应的立体化学.....	22
五、消除反应.....	24
§ 14 消除反应与亲核取代反应的关系.....	24
§ 15 消除反应的历程.....	25
§ 16 影响反应的因素.....	26

(1) 分子结构	27
(2) 反应条件	28
§ 17 消除反应的方向	30
§ 18 消除反应的立体化学	33
六、碳碳双键上的加成反应	35
§ 19 亲电加成反应的分步历程	36
§ 20 卤素与碳碳双键的加成反应	37
§ 21 卤化氢与碳碳双键的加成反应	41
§ 22 过氧化物效应	44
§ 23 烯烴的其他加成反应	46
(1) 加次卤酸	46
(1) 加水	47
§ 24 共轭二烯烴的加成反应	47
七、碳氧双键上的加成反应	52
§ 25 亲核加成反应的历程	53
§ 26 羰基的简单加成反应	54
(1) 加亚硫酸氢钠	54
(2) 加格利雅试剂	55
(3) 加水反应	56
(4) 与醇作用	57
(5) 与硫醇作用	58
§ 27 α, β -不饱和羰基化合物的加成反应	59
§ 28 羰基加成的立体化学	60
§ 29 羰基与氨、肼及其衍生物的反应	61
(1) 醛与氨或胺的作用	61
(2) 与羟胺作用	62
(3) 与肼及其衍生物作用	63
§ 30 缩合反应	64
(1) 醇醛缩合反应	64
(2) 珀罕反应	65
(3) 克莱生酯缩合	66
(4) 安息香缩合	67
§ 31 歧化反应	68
(1) 坎尼扎罗反应	68
(2) 佛先柯反应	70
八、酯化和水解	71

§ 32 酯化反应	71
§ 33 酯的酸性水解	75
(1) 酰氧键裂解的双分子酸性水解	76
(2) 烷氧键裂解的单分子酸性水解	76
§ 34 酯的碱性水解	78
§ 35 酯的结构对水解速度的影响	80
(1) 电子效应	80
(2) 立体效应	82
九、苯环上的取代反应	84
§ 36 苯的芳香性概念	84
§ 37 苯环上的亲电取代反应	86
(1) 卤化反应	86
(2) 硝化反应	87
(3) 磺化反应	88
(4) 傅列德尔-克拉夫茨反应	89
A. 烷基化反应	89
B. 酰基化反应	92
(5) 偶合反应	93
§ 38 苯衍生物的亲电取代反应	94
§ 39 邻对位基的定位效应	96
(1) 甲基的定位效应	96
(2) 负离子的定位效应	97
(3) 羟基和氨基的定位效应	98
(4) 卤素的定位效应	99
§ 40 间位基的定位效应	101
(1) 正离子的定位效应	101
(2) 硝基、酰基、醛基、氰基等的定位效应	102
§ 41 邻位物和对位物的比量	104
(1) 立体效应	104
(2) 电子效应	104
(3) 分子重排	107
§ 42 苯环上的亲核取代反应	108
§ 43 苯环上的游离基取代反应	113
十、杂环上的取代反应	115
§ 44 六节杂环化合物的取代反应	115
§ 45 五节杂环化合物的取代反应	117

十一、分子重排	121
§ 46 脂肪族的亲核重排	121
(1) 片呐醇重排	121
(2) 醛酮重排	124
(3) 联苯甲酰重排	125
(4) 伍尔夫重排	125
(5) 捷姆扬诺夫重排	126
(6) 瓦格纳尔-米尔外英重排	128
(7) 贝克曼重排	129
(8) 霍夫曼重排、罗森重排和寇蒂斯重排	130
(9) 过氧化物重排	131
§ 47 脂肪族的亲电重排	131
(1) 史蒂文斯重排	131
(2) 维悌许重排	132
§ 48 芳香族的亲电重排	133
(1) 氯胺重排	133
(2) 重氮化合物-偶氮化合物重排	134
(3) N-烷基苯胺和烷基苯醚的重排	135
§ 49 芳香族的亲核重排	136
§ 50 芳香族的分子内重排	136
(1) N-硝基苯胺和 N-磺基苯胺的重排	136
(2) 克莱生重排	138
(3) 联苯胺重排	139

有机化学反应历程

一、反应和试剂的分类

§1 有机化学反应的基本类型

绝大多数的有机化合物是共价化合物。有机化学反应包含共价键的裂解和形成。在共价键的裂解过程中，根据不同的分子结构和反应条件，可采取不同的裂解方式：



(1)式表示共价键发生均裂，这个反应叫做均裂反应。共价键发生均裂后生成游离基(亦称自由基)，所以这种反应通常又叫做游离基反应。游离基反应是有机化学反应中的一个基本类型，包括所有由游离基参加的一切反应在内。(2)式表示共价键发生异裂，这个反应叫做异裂反应。共价键异裂后一般生成离子，所以这种反应又叫做离子型反应。离子型反应是有机化学反应中的另一个基本类型。应该指出，在某些场合下，由共价键异裂后不一定生成离子，例如：



这种共价键是属于配价键的形式，发生异裂的结果，并没有生成离子。所以，有机化学中的离子型反应实际上是指异裂反应而言。它与无机化学中的离子反应是有区别的。这种区别不仅表现在反应物的电子结构上，而且也表现在它们的反应速度上。因为对于有机化合物的离子型反应来说，真正发生在离子间的反应是

很少的,一般是发生在极性分子之间。它的反应速度较慢,不像无机化合物的离子反应那样能够在瞬息间完成。

一个反应是属于游离基型还是属于离子型,首先须了解共价键在反应中的裂解方式。不过,我们要直接了解共价键的裂解方式是很困难的。一般说来,它的裂解方式可根据反应的条件和反应的特性加以判断。因为游离基反应和离子型反应往往在不同的条件下进行,所表现的反应特性也有着显著的差别。把下表所列情况作一对照,就可看出它们之间的不同了。

表 1. 游离基反应和离子型反应的特性

游 离 基 反 应	离 子 型 反 应
1. 在气相或非极性溶剂中进行。溶剂对反应无显著影响。	1. 很少在气相进行。溶剂对反应有显著影响。
2. 反应能被光或容易分解生成游离基的物质所催化。有时也显示表面催化作用。	2. 光和游离基对反应都无影响。但往往被酸或碱所催化。
3. 反应可被某些能与游离基作用的物质所阻化。	3. 不受阻化剂的影响。
4. 反应开始时往往出现一个诱导期。	4. 无诱导期。
5. 芳环上的取代反应不服从定位规律。	5. 芳环上的取代反应服从定位规律。

在不同的反应条件下,即使是同样的反应物,也能发生不同类型的反应。例如,当甲苯与氯作用时,在高温和日光下进行侧链取代,而在三氯化铁的催化作用下则进行环上取代;前者是属于游离基反应,后者则属于离子型反应。另外,在某些反应的各个步骤中,有时也可以出现不同的反应类型。由醋酸钾电解生成乙烷的反应,便是属于这种例子。

§2 试剂的分类

在有机化学反应中,要使共价键自己发生裂解,需要加入相当大的能量。这种反应较难实现。在大多数情况下,共价键的裂解

是在试剂的作用下进行的。对于游离基反应来说, 作用试剂是含有未成对单电子的游离基, 或是容易产生游离基的化合物。对于离子型反应来说, 作用试剂是含有偶数电子的离子或极性分子, 通常叫做极性试剂。

从试剂的电子结构来看, 极性试剂是指那些能够供给或接受一对电子以形成共价键的试剂而言。例如, 羟基负离子、水分子和氨分子都是极性试剂, 因为在它们的氧原子或氮原子上都有未共享电子对, 可以用来同其他需要电子的原子形成一个共价键。三烷基硼也是一个极性分子, 因为分子中的硼原子只有六个价电子, 可接受其他原子的一对未共享电子以形成一个共价键。因此, 极性试剂大致可分为两类: 一类试剂具有较大的电子云密度, 当与其他分子作用时, 将进攻该分子的低电子密度中心。这种试剂具有亲核性能, 所以叫做亲核试剂。另一类试剂的电子云密度则较小, 在反应中将进攻其他分子的高电子密度中心。这种试剂具有亲电性能, 所以叫做亲电试剂。按照这个概念, 我们可以说, 有机化学中离子型反应是亲核试剂与亲电试剂之间的相互作用, 以满足两种试剂的电子要求。

显然, 负离子是亲核试剂, 正离子是亲电试剂。对于不带电荷的分子来说, 则往往既有亲核中心又有亲电中心; 它究竟属于亲核试剂还是属于亲电试剂, 要看亲核中心与亲电中心的相对强度而定。在一般的离子型反应中, 极性试剂的分类如表 2 所示。

亲核和亲电只具有相对意义。有时也能出现这样的情况: 两个试剂对于第三个试剂来说都是亲核的, 但是如果这两个试剂的亲核能力相差较大, 则在这两个试剂之间也能发生相互作用。换句话说, 某些试剂在不同的情况下, 可表现出不同的性能; 它究竟是亲核试剂还是亲电试剂, 当视对方作用物的性质而定。

相互作用的反应物, 既然是互为试剂, 试剂的涵义似乎反而使

表 2. 极性试剂的分类

亲 核 试 剂	亲 电 试 剂
1. 所有的负离子	1. 所有的正离子
2. 具有未共享电子对的分子	2. 可接受未共享电子对的分子
3. 烯烃双键和芳环	3. 羰基双键
4. 还原剂	4. 氧化剂
5. 碱类	5. 酸类(氢氰酸例外)
6. 有机金属化合物中的烷基	6. 卤代烷中的烷基

人感到含糊。在日常工作中,我们往往把某些物质看作试剂,而与它相作用的物质,则一般不作为试剂看待。例如,溴与不饱和烃作用时,溴是试剂;苯肼与羰基化合物作用时,苯肼是试剂。这主要是从经验中规定,而且为大家所公认的。对试剂有了规定以后,所有的离子型反应就可根据试剂的性质加以分类。由亲核试剂进攻而引起的反应,叫做亲核反应。由亲电试剂进攻而引起的反应,叫做亲电反应。如果一个反应分几步完成,它究竟是亲核反应还是亲电反应,则由它的主要步骤来决定。

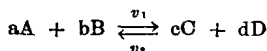
大家知道,反应可通过加成、取代、重排等不同的方式进行。因此,在离子型反应中,根据试剂的性质,还可分为亲核加成、亲电加成、亲核取代、亲电取代等反应。

二、决定反应进程的因素

化学反应的进程,通常决定于两种因素,即热力学因素和动力学因素。热力学因素说明反应的趋势和可能达到的程度。动力学因素则说明反应速度的大小。

§ 3 平衡常数

如果一个反应是可逆的,且能很快地达到平衡状态的话,那末反应的进程将决定于热力学因素。在下面的化学平衡中:



A 和 B 表示反应物, C 和 D 表示产物, a、b、c、d 表示相应的分子数。 v_1 和 v_2 则分别表示正反应和逆反应的速度。按照质量作用定律, v_1 和 v_2 分别为:

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

$$v_2 = k_2[C]^c[D]^d$$

k_1 和 k_2 分别是正反应和逆反应的速度常数。当反应在一定条件下达到平衡时, 则:

$$v_1 = v_2$$

即:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

因而可得:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

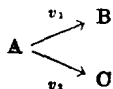
K 叫做反应的平衡常数。这个常数的大小决定于正反应和逆反应的速度常数的比值, 可用来衡量反应趋势和反应限度。平衡常数愈大, 则正反应愈占优势, 产物的生成量也愈高。反之, 则逆反应占优势, 产物的生成就比较困难。在一定的反应条件下, 平衡常数的值决定于产物和反应物的浓度比, 而与反应速度及转化途径无关。

在一般化学反应中, 由反应物转化成为产物, 伴有体系能量的变化。这种能量变化是决定反应进程的热力学因素。它不仅是发生化学反应的动力, 而且决定了反应所达到的限度。所以, 平衡常

数与体系能量变化之间,有着一定的关系。

§4 反应速度与过渡状态理论

如果我们所研究的反应是不可逆的,那末反应的速度就占有很重要的地位。尤其是在相互竞争的两个反应中,如:

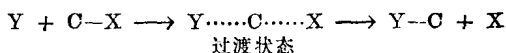


在一定的反应条件下, A 同时可以转化生成 B 和 C。这时,所得产物的相对含量,当由反应速度 v_1 和 v_2 的比值来决定。反应速度较大时,所得的产物也较多。有时还能出现这样的情况,往往由于反应速度大,而使反应按照热力学上不太有利的方向进行。

反应速度是决定反应进程的动力学因素。一般有机化学反应,只有在少数情况下才能建立平衡。又因有机化学反应比较复杂,在一个反应中往往有其他副反应与它竞争。因此,有机化学反应的进程大多决定于动力学因素。

对于进行得非常缓慢的可逆反应来说,则两种因素都能起着作用。反应开始时是受动力学因素控制,达到平衡状态后,则受热力学因素控制。这就给研究有机化学反应带来了不少的困难。

在前节已经提到,共价键的裂解,一般是在试剂的影响下进行的。当分子参加反应时,一般需要经过活化阶段。按照过渡状态理论,分子的活化过程是这样的:当分子与试剂作用时,旧共价键的裂解和新共价键的形成是同时进行的。例如,当 Y 接近于 C—X 键,并与 C(反应中心)发生作用时,随着在 Y 与 C 之间形成微弱的共价键, C—X 键就变得削弱起来。这时,整个体系的能量有所增加,分子处于活化状态。这种状态通常叫做反应的过渡状态,也叫做活性络合物。当 Y 和 C 进一步接近形成稳定的共价键时, C—X 键就全部发生裂解。与此同时,整个体系的能量将发生显著下降。



在下图中的曲线表示反应体系在反应过程中的能量变化。 ΔE 是活化能，即反应物在形成过渡状态时所需要的能量。 ΔH 是反应的热效应，即反应物与产物之间的能量差值。

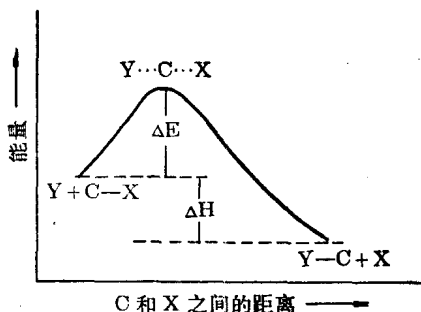


图1 反应体系的能量变化

反应速度依赖于活性络合物的浓度。凡是能导致活化能降低的因素，将有利于活性络合物的形成，因而能使反应加速进行。反之，凡是能导致活化能增大的因素，将不利于活性络合物的形成，因而使反应速度降低。反应速度是与分子的转化途径相联系的。研究反应的速度，可使我们获得关于反应历程的许多重要知识。

毫无疑问，分子的反应性能依赖于分子的化学结构。反应的速度既与形成过渡状态有关，所以，当我们研究反应速度时，不仅要考虑反应物的结构，同时也要考虑过渡状态的结构。

毫无疑问，分子的反应性能依赖于分子的化学结构。反应的速度既与形成过渡状态有关，所以，当我们研究反应速度时，不仅要考虑反应物的结构，同时也要考虑过渡状态的结构。

§5 溶剂对反应速度的影响

在游离基型反应中，溶剂对反应并无显著的影响。然而在离子型反应中，溶剂对反应的影响却很重要。当离子或极性分子处于极性溶剂中时，在溶质和溶剂之间，能通过静电引力而发生溶剂化作用，这时整个体系的能量随之降低。事实证明，改变溶剂的极性，对离子型反应的速度将产生一定的影响。一般说来，如果反应产物比反应物更容易发生溶剂化，那末，增加溶剂的极性，将有利于反应的进行。反之，如果反应物比产物更容易发生溶剂化，则增加溶剂的极性，将不利于反应的进行。严格地说来，由于反应速度

决定于形成过渡状态时的活化能的大小,因此,当过渡状态的极性大于反应物时,增加溶剂的极性,有利于形成过渡状态,可使活化能降低,从而使反应加速。反之,当过渡状态的极性小于反应物时,则增加溶剂的极性,不利于形成过渡状态,因而使活化能增加,反应的进行就会变得困难起来。归根结底,溶剂对反应速度的影响,决定于反应物在形成过渡状态时所发生的电荷分布的改变。增加溶剂的极性,有利于电荷的产生或集中,而不利于电荷的破坏或扩散。

三、化学反应的动力学研究

§6 反应分子数

化学动力学是研究反应速度以及影响反应速度的各种因素的科学。在化学动力学中,所研究的反应,通常是按照反应分子数或反应级数来分类的。

反应分子数是指同时参加反应的分子数目而言。如果一种分子由自己单独发生反应,那末这种反应叫做单分子反应。化合物的分解和重排反应,一般是属于单分子反应。由两个分子(包括离子)相互撞击而发生的反应,叫做双分子反应。这种反应较为普遍。由三个分子(包括离子)同时撞击而发生的反应,叫做三分子反应。一般说来,三个分子在同时撞击的机会是比较少的,这种反应并不常见。

考虑到分子常常发生溶剂化的问题,反应的分子数似乎应该包括溶剂分子在内。为了进一步明确反应分子数的含义,有人提出了这样的概念:反应分子数要从在反应中发生“共价变化”的分子数目来衡量。如果在反应中只有一个分子发生共价变化,这反

应便属于单分子反应;如果同时有两个分子发生共价变化,那就属于双分子反应。

如果反应是分步进行的,而且各步反应的相对速度并不相同,则整个反应的速度决定于最慢的一步。反应分子数由决定反应速度的一步来衡量。

在不同的反应条件下,即使是同一个反应体系,有时也可能表现出不同的反应分子数。在以后讨论反应历程时,将结合实际例子加以说明。

§ 7 反应级数

表示反应速度的方法,通常是在一定温度下测定反应物或产物的浓度随时间而发生的改变。在反应过程中,反应物的浓度因转化而降低,产物的浓度则相应地增大起来。如以 c 表示反应物的浓度, x 表示产物的浓度, t 表示时间,则反应速度 v 可写成:

$$v = -\frac{dc}{dt} \text{ 或 } v = \frac{dx}{dt}$$

按照质量作用定律,反应速度与反应物的浓度成正比。如果反应速度可以表示为:

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

式中 c 是反应物的浓度; k 是速度常数,即反应物在单位浓度时的转化速度;则服从于这个动力学公式的反应,叫做一级反应。

如果反应速度与两种分子的浓度都成正比,也就是说,与它们的浓度乘积成正比,则反应速度可表示如下:

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = kc_1c_2$$

服从于这个动力学公式的反应,叫做二级反应。当 $c_1 = c_2$ 时,则得: