

SPT 高等院校选用教材

工科类

# 有机化学教程

刘玉鑫 李天全 编著

科学出版社

高等院校选用教材

# 有机化学教程

刘玉鑫 李天全 编著

科学出版社

2001

## 内 容 简 介

本书按有机化学反应类型编章,以有机化学反应为中心阐述了重要的反应历程,讨论了反应物的结构、反应条件和反应物之间的关系。此外,还适当介绍了有机化学中的电子效应、立体化学、有机分子轨道理论、过渡金属有机化合物、有机光化学、有机合成的近代技术和方法以及一些当代有机化学发展前沿及学科交叉知识等,反映了有机化学的发展方向。

本书为高等院校工科化学教改教材,适用于已学过基础有机化学的本科学生,并可供其他有关专业人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学教程/刘玉鑫,李天全编著.-北京:科学出版社,2001.3  
(高等院校选用教材)

ISBN 7-03-008905-7

I. 有… II. ①刘… ②李… III. 有机化学-高等学校-教材  
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 54887 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号  
邮政编码:100717

涿鹿印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2001 年 3 月第 一 版 开本:710×1000 1/16  
2001 年 3 月第一次印刷 印张:19  
印数:1—4 000 字数:359 000

定价:26.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈杨中〉)

## 前 言

近 20 年来有机化学取得了令人瞩目的迅速发展,不但在确定结构与反应性能以及反应历程、合成方法等方面成就显著,而且在实验手段及技术方面也不断进步和完善。此外,有机化学还迅速向其他学科渗透形成新的学科交叉和发展前沿。有机化学的迅猛发展和勃勃生机对有机化学的教学提出了新的挑战。

有机化学的教学与该学科的成就和发展相比明显滞后。目前我们使用的教科书基本上是沿袭 20 世纪初定型的以描述有机化学实验资料为主,即以介绍官能团为主的模式。这种模式与有机化学知识爆炸的形势已不相称。根据工科有机化学教学的基本要求,参照国内外现行的有代表性的工科有机化学教材,结合我们的教学实践,我们将有机化学的教学分为两段进行:将大化工各专业教学必不可少的有机化合物的命名、结构、物理性质、化学反应、制备方法及立体化学基本知识等内容精简后仍按官能团分类,并入《近代化学基础》一书中介绍,而把各类反应的历程及影响因素与电子效应、立体化学等列入本教程中讨论。本书在总结及归纳各类有机化学反应的基础上对一些重要反应历程的阐述和对其影响因素的讨论旨在使学生对该学科的学习相关化、理论化和条理化,便于学生融会贯通地学习有机化学知识。对于电子效应及立体化学内容的集中讨论,使学生能对这方面的知识有一个比较全面和深入的了解,对于学生较感困难的有机合成内容也另辟专章予以讨论。本书对有机分子轨道理论、过渡金属有机化合物、有机光化学等内容都作了简明扼要的介绍,此外还引入了绿色有机合成及仿生合成的内容以反映该学科的发展前沿及学科交叉。我们在内容选择上力图照顾基础、突出重点并处理好基础有机化学与高等有机化学的关系。

本书的第一章、第八至十二章、第十四章由刘玉鑫完成,第二至七章、第十三章由李天全完成。

在本书的编写过程中,四川大学化工学院有机化学教研室章书兰、谢川、王申典等同志对本书提出了许多宝贵的意见;四川大学教育部工科化学教学基地课程教改组对本书的编写工作也给予了热情的支持和鼓励,在此谨向他们表示衷心感谢!

本书初稿完成后曾在四川大学化工学院化工系本科生中试用,至此付梓出版。虽经过多次修改及补充,但由于作者水平所限,书中疏漏难免,诚恳希望得到读者批评指正。

刘玉鑫 李天全

2000 年 4 月于四川大学

# 目 录

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| <b>第一章 有机化学反应概论</b> .....     | (1)  |
| 1.1 有机化学反应的分类 .....           | (2)  |
| 1.2 有机化学反应中的试剂 .....          | (3)  |
| 1.3 化学反应的热力学和动力学要求 .....      | (4)  |
| 1.4 有机化学反应的热力学控制及动力学控制 .....  | (8)  |
| 1.5 有机化学反应中常见的活性中间体 .....     | (9)  |
| 1.6 有机反应历程的研究 .....           | (10) |
| <b>第二章 有机化学的电子理论</b> .....    | (13) |
| 2.1 诱导效应 .....                | (13) |
| 2.2 共轭效应 .....                | (18) |
| 2.3 超共轭效应 .....               | (22) |
| 2.4 共振论简介 .....               | (24) |
| 习题 .....                      | (27) |
| <b>第三章 立体化学</b> .....         | (29) |
| 3.1 对映异构 .....                | (30) |
| 3.2 外消旋体的拆分 .....             | (44) |
| 3.3 环状化合物的立体异构 .....          | (45) |
| 3.4 构象和构象分析 .....             | (47) |
| 3.5 反应过程的立体化学 .....           | (52) |
| 习题 .....                      | (55) |
| <b>第四章 碳碳双键的加成反应</b> .....    | (58) |
| 4.1 催化加氢 .....                | (58) |
| 4.2 亲电加成 .....                | (62) |
| 4.3 自由基加成 .....               | (71) |
| 4.4 烯烃双键上的亲核加成反应 .....        | (75) |
| 习题 .....                      | (76) |
| <b>第五章 羰基的亲核加成及相关反应</b> ..... | (80) |
| 5.1 羰基的结构 .....               | (80) |

|                          |              |
|--------------------------|--------------|
| 5.2 亲核加成反应的历程及影响因素       | (80)         |
| 5.3 醛、酮的亲核加成             | (85)         |
| 5.4 羧酸及其衍生物的亲核加成         | (100)        |
| 5.5 Michael 加成           | (104)        |
| 习题                       | (106)        |
| <b>第六章 脂肪族亲核取代反应</b>     | <b>(109)</b> |
| 6.1 试剂与亲核性               | (109)        |
| 6.2 亲核取代反应的历程            | (110)        |
| 6.3 亲核取代反应的立体化学          | (112)        |
| * 6.4 邻基历程与邻基参与作用        | (114)        |
| 6.5 影响亲核取代反应的因素          | (115)        |
| * 6.6 具有双亲核中心的两可性试剂的反应方向 | (119)        |
| 6.7 亲核取代反应在合成中的应用        | (120)        |
| 6.8 羧酸及其衍生物的亲核取代反应       | (126)        |
| 习题                       | (134)        |
| <b>第七章 芳环上的亲电和亲核取代反应</b> | <b>(136)</b> |
| 7.1 芳环上的亲电取代反应           | (136)        |
| 7.2 芳香族亲核取代反应            | (146)        |
| 习题                       | (149)        |
| <b>第八章 氧化-还原反应</b>       | <b>(153)</b> |
| 8.1 概述                   | (153)        |
| 8.2 氧化反应                 | (153)        |
| 8.3 还原反应                 | (160)        |
| 8.4 自氧化-还原反应             | (172)        |
| 习题                       | (173)        |
| <b>第九章 消去反应</b>          | <b>(175)</b> |
| 9.1 概述                   | (175)        |
| 9.2 消去反应历程               | (176)        |
| 9.3 消去反应的方向              | (184)        |
| 9.4 消去反应的立体化学            | (188)        |
| 9.5 $\beta$ -消去反应的应用     | (192)        |
| 习题                       | (196)        |
| <b>第十章 分子重排反应</b>        | <b>(200)</b> |
| 10.1 亲核重排反应              | (201)        |

---

|             |                         |              |
|-------------|-------------------------|--------------|
| 10.2        | 亲电重排反应·····             | (211)        |
| 10.3        | 自由基重排·····              | (213)        |
| 10.4        | 周环重排·····               | (214)        |
| 10.5        | 其他重排反应·····             | (215)        |
|             | 习题·····                 | (216)        |
| <b>第十一章</b> | <b>周环反应·····</b>        | <b>(220)</b> |
| 11.1        | 电环化反应·····              | (221)        |
| 11.2        | 环加成反应·····              | (226)        |
| 11.3        | $\sigma$ 键迁移反应·····     | (231)        |
|             | 习题·····                 | (235)        |
| <b>第十二章</b> | <b>过渡金属有机化合物·····</b>   | <b>(238)</b> |
| 12.1        | 过渡金属有机化合物的结构与性质·····    | (238)        |
| 12.2        | 过渡金属有机化合物的基元反应·····     | (240)        |
| 12.3        | 过渡金属有机化合物在有机合成中的应用····· | (242)        |
| <b>第十三章</b> | <b>有机合成·····</b>        | <b>(247)</b> |
| 13.1        | 有机合成的意义·····            | (247)        |
| 13.2        | 形成碳碳键的反应·····           | (247)        |
| 13.3        | 官能团的引入和转换·····          | (254)        |
| 13.4        | 选择性控制·····              | (261)        |
| 13.5        | 合成设计·····               | (264)        |
| 13.6        | 近代合成技术的发展·····          | (265)        |
| 13.7        | 绿色有机合成·····             | (272)        |
| 13.8        | 工业有机合成·····             | (275)        |
|             | 习题·····                 | (276)        |
| <b>第十四章</b> | <b>有机光化学·····</b>       | <b>(278)</b> |
| 14.1        | 有机光化学的基本概念·····         | (278)        |
| 14.2        | 有机光化学反应过程·····          | (282)        |
| 14.3        | 典型有机光化学反应·····          | (283)        |
|             | <b>主要参考文献·····</b>      | <b>(293)</b> |

## 第一章 有机化学反应概论

有机化学反应与无机化学反应有较大的不同。无机化学反应为离子反应,可以在瞬间完成,而有机化学反应大多为分子反应,需要较长时间才能达到平衡。一个有机化学反应式仅表明了参加反应的原料、反应所需的条件以及反应产物及副产物,但却没有表示该反应微观上是如何进行的,即实际上经历了什么样的过程。原料通过化学反应变成反应产物所经历的全过程称为反应历程(也称反应机理, reaction mechanism)。反应历程描述了试剂的进攻、旧键的断裂及断裂顺序、新键的形成(即原子在反应时的结合)等问题。在化学反应进行时,从分子的碰撞到分子的激烈振动直至发生旧键的断裂及新键的生成所经的时间极其短暂(约在 $10^{-3}\text{s}$ 左右)。要在如此短暂的时间里直接观察原子与分子的运动,目前即使采用最先进的测试手段亦无能为力。因而目前的反应历程都是根据实验结果及所观察到的现象所作的理论推断。迄今为止,尚不能确切地说某反应历程已被完全证实。如果提出的某一反应历程能解释所有事实,而且该历程可预测实验结果,即可说该反应历程成立。如新的实验结果与所提出的反应历程不相符合则需将原有的历程进行修改、补充甚至更新。

有机反应历程是有机化学最重要的研究对象之一,研究有机反应历程对有机化学的发展有极其重要的意义。通过研究反应的历程可以揭示看起来似乎毫无联系的数目庞大的有机化学反应的实质,只要用很少的一些基本原理便可把这些反应联系起来。这样一来,我们便能深入系统地掌握有机化学反应,使学习过程理论化、相关化和简单化。换句话说,我们只要掌握一些典型类别反应的规律即可了解数以百万计的单个有机化学反应。不仅如此,深入研究反应历程,可以帮助我们选择最佳反应条件以提高反应产率,优化反应原料以防止对环境的污染以及设计新产品的合成等等。

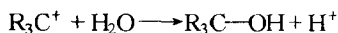
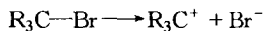
研究及确定一个新的有机反应历程时一般要经过如下步骤:首先要提出一个与已有的实验结果及理论知识相符合的可能的反应历程。其次,设计和进行实验以检验提出的反应历程。如果新的实验结果与提出的历程相符合即可对最初提出的历程加以肯定;如新的实验结果与假设的历程不符则需重新提出历程。

## 1.1 有机化学反应的分类

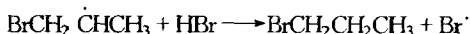
### 1.1.1 按反应历程分类

根据反应中旧键断裂及新键生成的方式可将有机化学反应分为离子反应、自由基反应及分子反应等。

(1) 离子反应: 通过共价键的异裂, 生成两个离子而进行的反应。如  $S_N1$  反应:

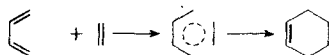


(2) 自由基反应: 通过共价键的均裂生成两个带单电子的自由基而进行的反应。如丙烯的反马氏加成:



.....

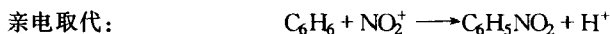
(3) 分子反应: 分子反应历程中旧键的断裂与新键的生成同时进行, 反应一步完成。如双烯合成:



### 1.1.2 按反应物与产物之间的关系分类

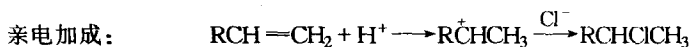
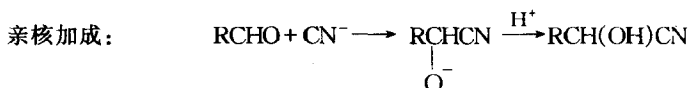
(1) 取代反应: 在反应中一个原子或原子团被另一个原子或原子团所取代, 反应物不发生饱和度的变化。

根据进攻试剂的类型又可分为亲核取代、亲电取代及自由基取代。



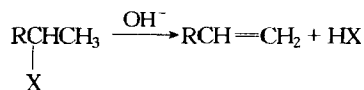
(2) 加成反应: 在反应中重键的  $\pi$  键破裂, 反应物增加了原子或原子团, 反应物的不饱和度减小。

根据进攻试剂的类型又可分为亲核加成、亲电加成及自由基加成。



自由基加成:  $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{Br}\cdot \longrightarrow \text{R}\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$

(3)消去反应:在反应时从有机分子中失去两个原子或原子团,分子的不饱和度增加。消去反应根据反应历程还可再分为离子消去、自由基消去及协同消去;也可根据消去基团在分子中的位置分为 $\alpha$ -消去或 $\beta$ -消去。下面所列的反应既是离子消去又是 $\beta$ -消去。



(4)重排反应:在反应中发生了碳骨架的变化,分子的不饱和度不变。重排反应根据反应历程还可再分为离子重排(包括亲核重排、亲电重排)、自由基重排及协同重排。

亲核重排:  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH} + \text{HBr} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(5)氧化-还原反应:大多数有机反应并不直接涉及电子的得失转移,在有机分子中引入氧或去掉氢的反应叫氧化反应;去掉氧或引入氢的反应叫还原反应。

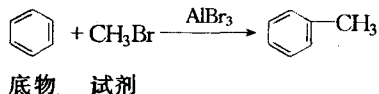
氧化反应:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$

还原反应:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Zn-Hg}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$

还有许多反应是某些反应类型的结合。

## 1.2 有机化学反应中的试剂

在有机化学反应中,我们常把某一种有机化合物视为反应中心(称底物、反应物或作用物),而把另外的有机化合物或无机化合物视为试剂。如在取代反应中,试剂往往带着被引进的取代基,而底物则在反应后与试剂提供的取代基相结合。

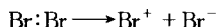


在有机试剂中,绝大部分是离子试剂,它们都具有偶数电子,如: $\text{H}^+$ 、 $\text{CN}^-$ 。另外一些试剂称为自由基试剂,它们具有奇数电子,如: $\text{Br}\cdot$ 。

离子试剂可分为亲电试剂和亲核试剂两类。在反应中接受底物的电子或与底物共享电子的试剂称为亲电试剂;而供电子给进攻底物中带部分正电荷的原子的试剂称为亲核试剂。

大多数反应试剂是电中性的,通常既具有亲电反应中心又具有亲核反应中心,其中一个反应中心的反应性能往往要大一些,这种较强的反应中心即决定了该试

剂为亲电试剂还是亲核试剂。例如  $\text{Br}_2$ 、 $\text{HBr}$  是典型的亲电试剂,  $\text{HCN}$  及  $:\text{NR}_3$  则属于亲核试剂, 而  $\text{H}_2\text{O}$  的亲核、亲电性能均不是很强。 $\text{Br}_2$  在离子反应中可异裂为正离子和负离子:



其中  $\text{Br}^+$  外层仅有 6 个电子, 比  $\text{Br}^-$  具有较大的反应性能, 所以溴为亲电试剂。

$\text{HBr}$  在离子反应中异裂为  $\text{H}^+$  及  $\text{Br}^-$ ,  $\text{H}^+$  比  $\text{Br}^-$  反应活性大得多, 故  $\text{HBr}$  为亲电试剂。

$\text{HCN}$  在反应中异裂为  $\text{H}^+$  及  $\text{CN}^-$ , 由于  $:\text{CN}^-$  具有未共用电子对, 故反应性能比  $\text{H}^+$  强, 因而  $\text{HCN}$  为亲核试剂。

而  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  等一些试剂随反应的条件和与它们反应的底物不同既可作亲电试剂也可作亲核试剂。

常见的亲电试剂与亲核试剂如下:

|      |                                                                                                                                               |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 亲电试剂 | 正离子: $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_3^+\text{O}^+$ 、 $^+\text{NO}_2$ 、 $\text{ArN}_2^+$ 、 $\text{R}_3\text{C}^+$ 、 $\text{R}_4\text{N}^+$           |
|      | 正离子型化合物: $\text{CH}_3\text{X}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{RCHO}$ 、 $\text{R}_2\text{CO}$ 、 $\text{RCO}_2\text{R}$ 、 $\text{RCN}$ |
|      | 酸类: $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$                                |
|      | 氧化剂: $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{HOCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$    |
| 亲核试剂 | 负离子: $\text{H}^-$ 、 $\text{HO}^-$ 、 $\text{RO}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{RCOO}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{NH}_2^-$                       |
|      | 负离子型化合物: $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 、 $\text{RMgX}$ 、 $\text{RLi}$ 、 $\text{MCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$                                     |
|      | 碱类: $\text{NH}_3$ 、 $\text{RNH}_2$ 、 $\text{R}_2\text{NH}$ 、 $\text{R}_3\text{N}$                                                             |
|      | 还原剂: $\text{Na}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{Sn}^{2+}$                                        |

### 1.3 化学反应的热力学和动力学要求

讨论一个化学反应首先要清楚的问题是反应进行的方向和限度, 即反应的可能性如何。由于一般反应体系都趋向于最稳定状态, 因此如产物比反应起始物稳定, 则平衡偏向于产物一边, 该反应进行的程度就越大。一个体系的最稳定状态就是能量最低状态, 能量用焓( $H$ )来表示。

从热力学第二定律知道世界上的物质都具有由有序体系变成无序体系的倾向。一个体系的无序程度由熵( $S$ )来量度, 熵值越大表示无序程度越高。

因此一个体系总是趋向于最低的焓值和最高的熵值。通过焓变( $\Delta H$ )、熵变( $\Delta S$ )及吉布斯自由能变( $\Delta G$ )关系式可计算和预测某反应达到平衡时的方向和程度。

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

此外,通过反应自由能变( $\Delta G$ )可以计算反应的平衡常数:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

或

$$\Delta G = -2.303RT \log K$$

从  $\Delta G$  可大概了解平衡常数  $K$  的大小。一个正值的  $\Delta G$ , 其  $K$  值很小, 说明该反应不利于向生成物转变; 一个负值的  $\Delta G$ , 可得到一个较大的  $K$  值, 说明反应较利于向生成物转变。为了使平衡有利于生成物一边, 必须使  $\Delta G$  为负值, 即一个化学反应的自由能变小可推动反应向生成物方向进行。 $\Delta G$  越负, 反应的推动力越大, 反应进行的程度也越大。

对于放热( $\Delta H < 0$ )和分子数目增加( $\Delta S > 0$ )的反应, 体系的自由能变  $\Delta G$  一定小于零, 在所有温度范围内该反应都能自发进行。对吸热( $\Delta H > 0$ )和分子数目减少( $\Delta S < 0$ )的反应, 在任何温度下都不能自发进行。对于放热( $\Delta H < 0$ )反应和分子数目减少( $\Delta S < 0$ )的反应, 只有  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  时才自发反应, 此时较低的温度有利于该反应的进行。对于吸热( $\Delta H > 0$ )和分子数目增加( $\Delta S > 0$ )的反应则较高的温度是有利的。

大多数有机化学反应的  $\Delta S$  值较小, 可以不加考虑, 所以常用  $\Delta H$  来预测反应进行的程度。但某些反应的  $\Delta S$  也不可忽略, 如反应物为液体而产物为气体时,  $\Delta S$  就较大。许多有机反应只能在高温下进行, 由于温度升高,  $\Delta S$  比较重要, 从而超过了  $\Delta H$  的影响。

化学热力学只能告诉我们发生反应的可能性和倾向, 但不能告诉我们反应的具体进程和所需的时间, 即负值的  $\Delta G$  只是一个反应自动发生的必要条件而不是充分条件。如烷烃氧化生成  $H_2O$  及  $CO_2$  的反应, 虽具有较大的  $\Delta G$  负值, 但在常温下烷烃是相当惰性的。

事实上一个反应如果要发生还必须克服能垒。换句话说, 如果一个化学反应能自发地发生, 它进行得快与慢也是重要的影响因素。这即是动力学所要讨论的问题——反应速度问题。

反应的动力学学说主要有碰撞理论和过渡态理论。碰撞理论认为: 分子必须取得一定的能量变成活化分子后才能反应, 这个能量的最低限即活化能( $E_a$ ),  $E_a$  可用阿仑尼乌斯(Arrhenius)方程表示:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

式中:  $k$  为反应的速度常量,  $R$  为气体常量,  $T$  为绝对温度,  $A$  为碰撞频率和概率因素,  $E_a$  为反应分子必须具有的活化能。 $e^{-E_a/RT}$  是碰撞分子中能量大于等于  $E_a$  的分子所占的分数, 称为能量因素。

所以,

$$\text{反应速度} = \text{碰撞频率} \times \text{概率因素} \times \text{能量因素}$$

如反应温度为  $100^{\circ}\text{C}$ , 活化能  $105\text{kJ/mol}$  时,  $10^{15}$  次碰撞中只有一次的能量超过活化能; 而活化能较低只有  $63\text{kJ/mol}$  时,  $10^9$  次碰撞中就有一次超过活化能, 其反应速度比活化能为  $105\text{kJ/mol}$  时快 100 万倍。可见能量因素对反应速度影响极大。

反应温度对反应速度也有较大影响, 室温下活化能为  $150\text{kJ/mol}$  时, 温度每升高  $10^{\circ}\text{C}$ , 速度可增加一倍。

由此可见, 碰撞理论能较好地说明反应速度与温度间的关系。活化能的概念是了解化学反应活性的关键, 只有能量大于等于  $E_a$  的分子碰撞才是有效的碰撞, 才可能产生反应。但是能量大于活化能的分子发生反应的状态又是怎样的呢? 过渡态理论圆满地回答了这个问题。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完成的, 而是一种包括从反应物到生成物逐渐过渡的、连续的、两步电子变迁的过程。第一步生成过渡态为反应过程中能量最高点, 此步骤速度较慢。过渡态是一种高度不稳定的具有一定几何形状和电荷分布的活化络合物, 它与反应物、生成物或中间体不同, 它是无法分离和用实验观察到的。第二步是由过渡态分解为产物, 其分解速度极快(约  $10^{-13}\text{s}$ )。

过渡态理论认为: 反应过程中总是存在有能垒, 一个单元反应的反应物先要到达能垒的顶峰变成过渡态(TS)后才能转化为中间体或产物。图 1-1 及图 1-2 分别为放热及吸热反应进程中体系能量的变化图。

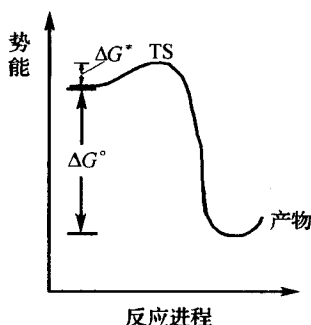


图 1-1 放热反应进程中体系能量变化图

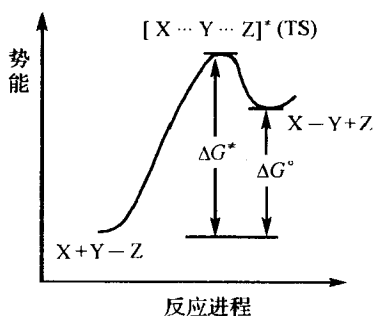


图 1-2 吸热反应进程中体系能量变化图

图 1-1 中曲线表示从反应物到产物的一步放热反应(其中并无中间体生成), 其自由能变( $\Delta G^{\circ}$ )小于零。

图 1-2 中曲线则表示一步吸热反应, 其自由能变大于零, 活化能大于自由能变。

活化自由能  $\Delta G^{\ddagger}$  ( $\ddagger$  表示反应的过渡态) 是反应所必须越过的能垒。当反应

物分子吸收能量互相接近到达能量最高点(即曲线的峰值)时,即为过渡态。

如图 1-2 中所示的反应:



反应开始时, X 进攻 Y—Z 中的 Y, Y—Z 键弱化, X—Y 键形成。由于 Y—Z 键断裂吸收较多的能量, 而 X—Y 开始形成时放出的能量较少, 不能补充 Y—Z 键断裂时所需的能量, 所以随着反应的进行, 整个体系能量升高直达过渡态  $[\text{X}\cdots\text{Y}\cdots\text{Z}]^\ddagger$ 。反应继续进行, 能量下降, 最后 Y—Z 键全部断裂, X—Y 键完全形成得到产物。图示的反应途径是由反应物到产物要求活化能最低的路线。该途径是正反应与逆反应所经过的相同途径, 它为正反应与逆反应提供了最低的能垒。

Hammond 假说 (postulat) 认为: 分子的能量变化小, 它的结构改变也小。因此, 过渡态的结构应与能量相近的分子 (反应物或产物) 相似。图 1-1 中过渡态的结构应与反应物相似, 因为它们的能量相近, 而图 1-2 中过渡态的结构则应与产物相似。

下面以涉及中间体的两步反应为例讨论反应物、过渡态、中间体及产物间的关系。

中间体与过渡态具有相似的结构, 但中间体的能量较低。它在生成后不像具有能量最高点的过渡态一样转瞬即逝。当中间体在反应体系中具有一定浓度时可用物理方法检测出来。因此, 常由检测到的中间体推测过渡态的结构。

以图 1-3 所示反应为例, 两步反应有两个过渡态生成 ( $\text{TS}_1$  及  $\text{TS}_2$ ), 中间体位于两个过渡态之间的低谷处 (I)。反应的第一步首先到达过渡态  $\text{TS}_1$ , 此时要求较高的活化能  $\Delta G_1^\ddagger$ 。与第二步相比这是一步慢反应, 它决定了整个反应的速度, 这是由于第二步反应的  $\Delta G_2^\ddagger$  较低, 中间体生成后容易达到  $\text{TS}_2$ , 再生成产物。图 1-4 所示的反应则相反, 由于第二步反应的  $\Delta G_2^\ddagger$  较高, 所以决定了整个反应的速度。

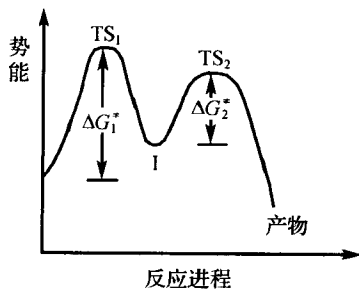


图 1-3 反应过程中的中间体及过渡态(A)

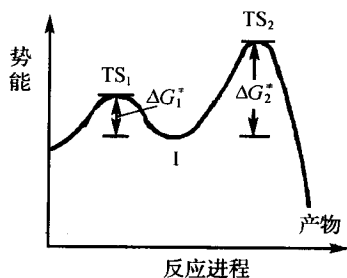


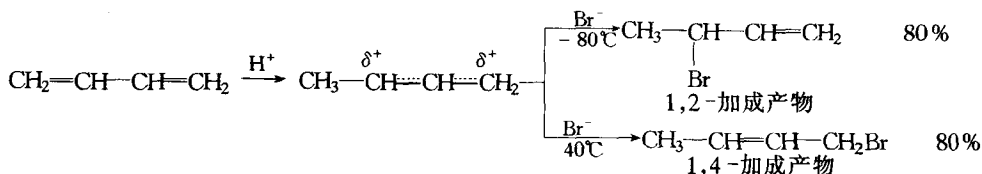
图 1-4 反应过程中的中间体及过渡态(B)

综上所述,讨论化学反应速度时活化自由能( $\Delta G^\ddagger$ )是关键,它决定反应的速度。一般  $\Delta G^\ddagger < 40\text{kJ/mol}$  时,反应较快;而  $\Delta G^\ddagger > 120\text{kJ/mol}$  时,反应很慢。

涉及中间体的反应,中间体越稳定,相应的过渡态也越容易生成。如反应中可以生成两种中间体,则有较稳定的中间体生成的反应历程产生的产物较多。

## 1.4 有机化学反应的热力学控制及动力学控制

以共轭二烯烃 1,3-丁二烯与 HBr 的加成为例。产物为 1,2-及 1,4-加成的混合物:



如将反应产物在溶液中较长时间放置,则 1,2-加成及 1,4-加成产物之间会建立平衡,并以 1,4-加成产物为主,这表明 1,4-加成产物比 1,2-加成产物稳定。如在平衡还未建立之前将反应产物分离,则 1,2-加成产物的含量比 1,4-加成产物的含量多。这就说明由于 1,2-加成所需活化能较低,因而反应速度较快(如图 1-5)。

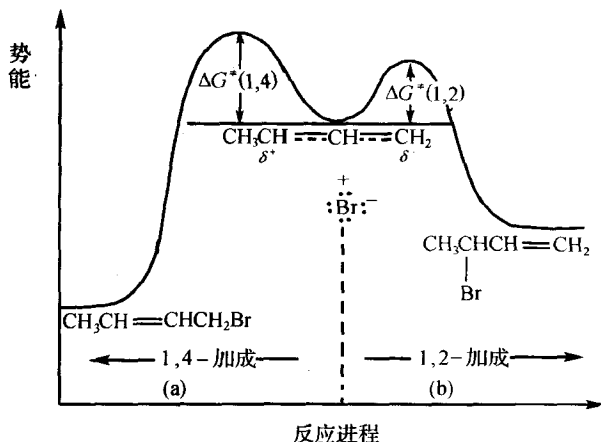
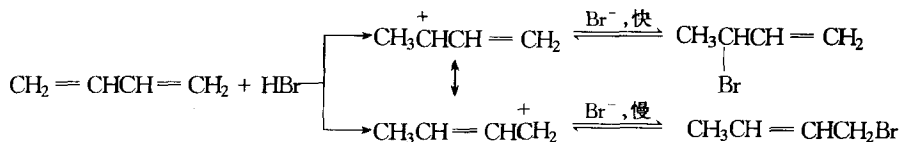


图 1-5 1,3-丁二烯与溴化氢加成的反应进程

我们把未经平衡时分离出的产物叫做动力学控制产物(也叫速度控制产物),其反应则叫做动力学控制反应(也叫速度控制反应)。而在平衡建立后分离出的产

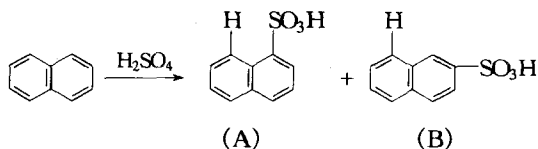
物叫热力学控制产物(也叫平衡控制产物),其反应则叫热力学控制反应(也叫平衡控制反应)。

共轭二烯烃与溴化氢的加成反应的动力学控制产物是由  $\text{Br}^-$  进攻烯丙基型正碳离子中间体的两个不同的缺电子碳原子时的相对速度所决定的。



将反应加成产物在溶液中较长时间放置,则 1,2-加成产物转化为 1,4-加成产物。这是因为生成 1,2-加成产物的速度虽然比较快,但该反应是可逆的,其逆反应也较快;而生成 1,4-加成产物的反应速度虽然较慢,但几乎是不可逆的。

动力学控制与热力学控制在有机化学反应中比较普遍。如萘的磺化,当在  $80^\circ\text{C}$  反应时, $\alpha$ -萘磺酸(A)为主要产物(93%),而在  $165^\circ\text{C}$  反应时,主要产物为  $\beta$ -萘磺酸(B)(85%)。



这是因为在较低温度下的磺化为动力学控制的反应,反应在  $\alpha$  位进行所需的活化能较小,反应速度较快,主要产物为(A)。但是由于产物(A)中  $-\text{SO}_3\text{H}$  与 8 位上的 H 有一定的位阻张力,所以产物(A)不如(B)稳定。因此在较高温度下反应时为热力学控制的反应,主要产物为(B)。

## 1.5 有机化学反应中常见的活性中间体

许多有机反应是多步骤反应,因而存在着一个或几个中间体。这些中间体很活泼,存在的时间很短,形成后立即参与后面的反应,所以常常称它们为有机反应活性中间体。要研究这些反应就必须证实这些中间体的存在并确定它们的结构。正确的反应历程必须能解释反应物转化为中间体及中间体转化为产物的全过程。

有机化学反应中常见的活性中间体有碳正离子、碳负离子、自由基、卡宾、氮烯、苯炔等:

碳正离子 ( $-\text{C}^+$ ): 带正电荷,是连有 3 个键的仅有 6 个电子的碳原子中间

体。

碳负离子( $\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}$ ):带负电荷,是连有 3 个键的带有 1 对未共用电子的碳原子中间体。

自由基:至少具有 1 个未共用电子的碳原子中间体。如碳自由基( $\text{—}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}$ )。

卡宾(Carbenes):也叫碳烯,是具有 2 个键和 2 个电子的碳原子的中性中间体。

氮宾(Nitrenes):也叫氮烯,是卡宾的氮类似物。

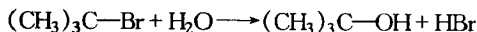
苯炔( $\text{C}_6\text{H}_4$ ):活性中间体的一种。

## 1.6 有机反应历程的研究

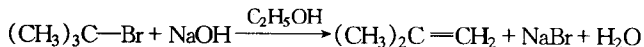
研究有机反应历程一般有产物的鉴定、中间体的确证、催化剂的研究、立体化学的研究、动力学的研究及同位素标记等几种方法。

### 1.6.1 产物的鉴定

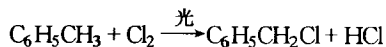
正确的反应历程必须能说明反应的主产物、副产物是什么以及它们的相对比例。例如:



该反应的产物为醇,为亲核取代反应历程。



上述反应产物为烯烃,系消去反应历程。



光照下的甲苯氯代反应为自由基取代反应,而甲苯在  $\text{AlCl}_3$  存在下与氯进行的则是苯环上的亲电取代反应。

### 1.6.2 中间体的确证

通过对中间体的分离、捕获及检测可以确证中间体的存在。

#### 1. 分离中间体

活性中间体由于活性高、寿命短,难以分离。但某些活性中间体可以在特殊条件下分离出来。