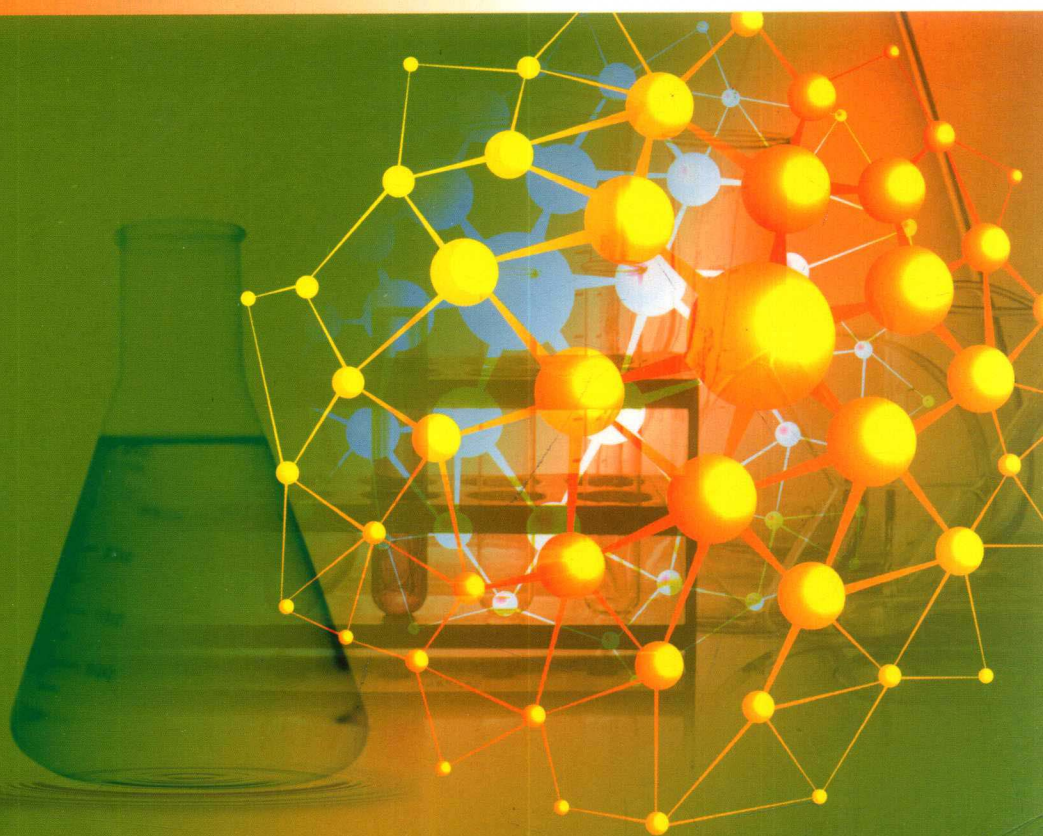


有机化学 反应和机理

孔祥文 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

有机化学反应和机理

孔祥文 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

全书按有机化学反应类型共分8章,包括取代反应、加成反应、消除反应、氧化反应、还原反应、缩合反应、环合反应、重排反应等,涵盖有机化学中常见的、常用的、硕士(博士)研究生入学考试常考的130余个重要的有机化学反应,书中反应基本由问题引入、反应概述、反应通式、反应机理,精选的近年研究生入学考试真题及解答,公开发表的有关反应实例、参考文献等部分组成。

本书可供化学、化工、轻工、石油、药学、农学、医学、材料、环境、生物、食品、安全、制药、皮革、冶金、林产等相关行业的工程技术人员、科研人员和管理人员参考,可作为普通高等院校、高等职业技术学院相关专业的教材,尤其适合作为报考硕士、博士研究生的考生复习《有机化学》课程的考试用书,也适合作为中学生化学竞赛参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学反应和机理/孔祥文编著. —北京:
中国石化出版社, 2018. 2
ISBN 978-7-5114-4471-4

I. ①有… II. ①孔… 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 020284 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号
邮编:100020 电话:(010)59964500
发行部电话:(010)59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail:press@sinopec.com
北京科信印刷有限公司印刷
全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 22.25 印张 560 千字
2018年3月第1版 2018年3月第1次印刷
定价:52.00元

前 言

世界上每年合成的近百万个新化合物中约 70% 以上是有机化合物，其中某些因其具有特殊功能应用于化工、石油、材料、能源、医药、营养、生命科学、环境科学、农业、交通等与人类生活密切相关的行业中。同时，人们也面对着大量有机物对生态、环境、人体的影响问题。展望未来，21 世纪有机化学面临着新的机遇和挑战。基于帮助读者解决学习和应用有机化学过程中所遇到的困难与疑问，帮助读者解决实际工作问题的愿望，作者结合多年来有机化学课程教学和科研、生产工作的经验编写了本书，具有很强的针对性。不仅让读者加强对有机化学的学习，考研学生了解到真题的题型与难度，拓展解题思路，还可以帮助读者解决科研工作中遇到的实际问题，提高分析问题和解决问题的能力。本书是辽宁省教育科学“十二五”规划立项课题(JG14DB334)的研究成果之一。

全书按有机化学反应类型共分 8 章。包括取代反应、加成反应、消除反应、氧化反应、还原反应、缩合反应、环合反应、重排反应等，涵盖有机化学中常见的、常用的、常考的 130 余个重要的有机化学反应。国内外涉及有机反应和机理的著作不少，但本书是颇有特色的一种。它并不追求齐全，但富有时代感，着眼于反应是否有创新、是否有应用价值。书中反应大多由“问题引入”、“反应概述”、“反应通式”、“反应机理”、“例题解析”、“参考文献”等部分组成。“问题引入”部分选择了教学与科研中常用的、研究生入学考试中常考的有机化学反应典型实例。“反应概述”包括反应由来、发展、过程、通式、应用等。“反应机理”部分首先用化学反应方程式描述反应机理，规范书写每一步反应电子转移机理过程，特别是用文字对反应机理进行了详尽表述，有助于读者提高剖析化学反应机理的能力。“例题解析”部分选择了一些有代表性的问题，特别是近 3 年高校考研真题。题型广泛，有选择和填空、简答、分离与鉴定、机理、合成、结构推测等，给出了详细的答案，阐述了推理和分析的过程，旨在帮助读者建立合理的解题思路，提高解题技巧。“参考文献”部分给出了反应最原始的文献及相关文献，有助于读者的科研工作。

本书可供化学、化工、轻工、石油、药学、医学、材料、环境、生物、食品、安全、制药、水产、皮革、冶金、农学等相关行业的工程技术人员、科研人员和管理人员参考，还可作为普通高等院校和高等职业技术学院相关专业的教材，尤其适合作为报考硕士、博士研究生的考生复习《有机化学》课程的考试用书，也适合作为中学生化学竞赛参考用书。

全书由沈阳化工大学的孔祥文教授编著。本课题组张宝、李媛、顾春玲、王欢、王涵等参加了文稿编辑方面的工作。衷心感谢张静教授花费了大量的精力和时间对全书书稿进行仔细的审阅，提出了很好的修改意见。

在本书编写过程中，作者参阅了国内外的专著和教材，中国石化出版社编审人员对本书的出版给予了大力支持和帮助，在此特致以衷心的感谢。

限于编者的水平，错误和不妥之处在所难免，衷心希望各位专家和使用本书的读者予以批评指正。

致读者

亲爱的读者朋友：

感谢您选购《有机化学反应和机理》这本书。

本书将为读者朋友们提供一个完整的、高效的有机化学反应和机理学习体系，使读者朋友在最短的时间内迅速突破有机化学反应和机理的学习瓶颈。

本书的特点：

(1) 按反应类型介绍了有机化学中常见的、常用的、常考的 130 余个重点的有机化学反应。

(2) 选择了具有代表性的问题，尤其是近 3 年高校考研真题以引入研究的反应。

(3) 规范描述反应机理，规范书写每一步反应电子转移机理过程，特别是用文字对反应机理进行了详尽表述，有助于读者深入理解、提高剖析化学反应机理的能力。

(4) 例题题型广泛，有选择、填空、简答、分离与鉴定、机理、合成、结构推测等，全面覆盖高校研究生招生入学考试试卷题型，均为近年考研真题，给出了详细的解答，阐述了推理和分析的过程，旨在帮助读者建立合理的解题思路，提高解题技巧。

(5) 精心设计主题问题和例题，二者相互补充，将反应涉及的内容完整地、全面地展现给读者，减少了读者朋友寻找与反应相关信息的时间。

(6) 将分类记忆法、联想记忆法、对比记忆法、同异记忆法、逻辑记忆法等方法用于不同类型的反应，能够充分激发人脑潜能，交替使用右脑的图形记忆和左脑的逻辑记忆，提高记忆效率，增加自信，从而轻松攻克反应和机理难关。

本书的使用方法：

(1) 本书每章讲解一个类型的若干个反应。每个反应的开头先提出一个主题问题，供读者思考。请读者手持一张空白书签，让主题问题展现在自己的眼前，其余内容用书签盖住，此时读者可在书签上书写问题的解答或分析思路等。然后向下移动书签，将自己的解答与书中的叙述进行对比，如果认为自己已掌握了该反应，则可放弃阅读下面的反应内容，直接进入例题部分。若对问题不甚清楚，请向下移动书签、继续按顺序浏览其余部分内容，然后再进入例题阶段学习。

(2) 进入例题阶段学习时，如方法(1)，若已完全掌握该例题的解答，则请继续按顺序学习其他例题。若对该例题不甚理解，说明您还未完全领会本反应，则请返回阅读前面的反应内容，然后再进入下一例题的学习。如此反复，直至完全理解和掌握。

(3) 按方法(1)和(2)学习各个反应，完成后，您将信心百倍，自如应对有关反应的各种问题，表明您已经轻松攻克反应和机理难关，恭喜您可以进入有机化学学习新阶段——《有机合成路线设计基础》(孔祥文编著，中国石化出版社)。

(4) 之后您就拥有了多张卡片，丰硕的学习成果——学习笔记。其中记录了您与《有机化学反应和机理》的对话，见证了您的学习经历，倍感亲切和自豪。

根据科研、教学、考研大纲的发展变化以及本书使用的实际情况，我们将适时对本书予以修改，欢迎读者朋友提出意见和建议，发邮件至 mthghd2016@163.com。

试读结束 需要全本请在线购买：www.ertongbook.com

明天会更好的！愿《有机化学反应和机理》能给您提供帮助，从中受益，实现有机化学的起航、远航。

编者

目 录

第 1 章 取代反应	(1)
1.1 Blanc 氯甲基化反应	(1)
1.2 Friedel-Crafts 反应	(3)
1.3 Gabriel 合成法	(7)
1.4 Gattermann-Koch 反应	(9)
1.5 Gomberg-Bachmann 偶联	(10)
1.6 Heck 反应	(12)
1.7 Hell-Volhard-Zelinsky 反应	(13)
1.8 Hinsberg 反应	(15)
1.9 Hunsdiecker 反应	(18)
1.10 Koch-Haaf 羰基化反应	(19)
1.11 Kolbe-Schmitt 反应	(21)
1.12 Lucas 试剂	(22)
1.13 Sandmeyer 反应	(24)
1.14 Schiemann 反应	(27)
1.15 Suzuki 偶合反应	(29)
1.16 Vilsmeier 反应	(30)
1.17 Walden 转化	(33)
1.18 二烷基铜锂试剂	(36)
1.19 磺化反应	(39)
1.20 六元杂环取代反应	(42)
1.21 卤仿反应	(45)
1.22 卤化反应	(48)
1.23 偶合反应	(51)
1.24 亲核取代反应	(55)
1.25 有机锂试剂	(59)
1.26 五元杂环化合物取代反应	(61)
1.27 烯醇硅醚反应(LDA 应用)	(64)
1.28 硝化反应	(67)
1.29 亚硝化反应	(71)
1.30 游离基取代反应	(72)
1.31 重氮基的去氨基反应	(75)
1.32 重氮甲烷的性质及制备	(77)
第 2 章 加成反应	(81)
2.1 Brown 硼氢化反应	(81)

2.2	Favorskii 反应	(84)
2.3	Kharasch 效应	(86)
2.4	Strecker 反应	(89)
2.5	开环加成反应	(91)
2.6	羟汞化-脱汞反应	(95)
2.7	亲电加成反应	(97)
2.8	亲核加成反应	(99)
第3章	消除反应	(103)
3.1	Chugaev 消除	(103)
3.2	Cope 消除	(104)
3.3	Hoffmann 热消除反应	(106)
3.4	Zaitsev 消除	(109)
3.5	苯炔机理	(114)
3.6	醇的脱水反应	(117)
3.7	二元酸的热分解反应	(119)
3.8	芳构化反应	(121)
3.9	酯的热消除反应	(123)
第4章	氧化反应	(126)
4.1	Baeyer-Villiger 氧化	(126)
4.2	Criegee 臭氧化	(129)
4.3	Criegee 邻二醇氧化	(133)
4.4	Kornblum 氧化反应	(135)
4.5	Moffatt 氧化反应	(136)
4.6	Oppenauer 氧化	(138)
4.7	Riley 氧化(活泼亚甲基)反应	(140)
4.8	二氧化锰氧化	(142)
4.9	高碘酸氧化	(143)
4.10	高锰酸钾氧化反应	(145)
4.11	铬盐氧化	(150)
4.12	环氧化反应	(158)
4.13	醛酮的氧化反应	(160)
4.14	四氧化钨氧化	(164)
第5章	还原反应	(168)
5.1	Birch 还原反应	(168)
5.2	Bouveault-Blanc 还原	(171)
5.3	Cannizzaro 反应	(172)
5.4	Clemmensen 还原反应	(175)
5.5	Leuckart-Wallach 反应	(177)
5.6	Lucho 还原反应	(179)
5.7	Meerwein-Ponndorf-Verley 还原反应	(182)

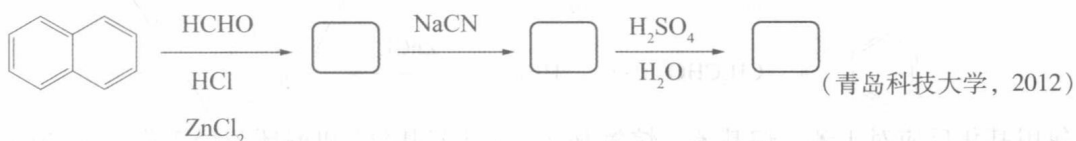
5.8	Rosenmund 还原	(184)
5.9	Wollf-Kishner-黄鸣龙反应	(187)
5.10	催化加氢反应	(190)
5.11	还原胺化	(194)
5.12	金属氢化物法还原	(197)
5.13	铁酸还原	(201)
第6章	缩合反应	(204)
6.1	Aldol 缩合反应	(204)
6.2	Benzoin 缩合(安息香缩合)	(208)
6.3	Blaise 反应	(211)
6.4	Claisen-Schmidt 反应	(212)
6.5	Claisen 缩合反应	(215)
6.6	Darzens 缩水甘油酸酯缩合	(220)
6.7	Dieckmann 缩合反应	(223)
6.8	Henry 硝醇反应	(225)
6.9	Horner-Wadsworth-Emmons 反应	(228)
6.10	Knoevenagel 缩合	(231)
6.11	Mannich 反应	(234)
6.12	Michael 加成反应	(237)
6.13	Perkin 反应	(241)
6.14	Prins 反应	(243)
6.15	Reformatsky 反应	(246)
6.16	Reimer-Tiemann 反应	(249)
6.17	Ritter 反应	(251)
6.18	Stetter 反应	(253)
6.19	Stobbe 缩合反应	(254)
6.20	Stork 烯胺反应	(256)
6.21	Tollens 反应	(259)
6.22	Wittig 反应	(260)
6.23	酮醇缩合反应	(263)
第7章	环合反应	(265)
7.1	卡宾	(265)
7.2	1,3-偶极环加成反应	(266)
7.3	Diels-Alder 反应	(267)
7.4	Fischer 吡啶合成	(272)
7.5	Friedlander 喹啉合成	(273)
7.6	Haworth 反应	(275)
7.7	Pictet-Gams 异喹啉合成	(277)
7.8	Robinson-Schoph 反应	(279)
7.9	Robinson 关环反应	(280)

7.10	Simmons-Smith 反应	(283)
7.11	Skraup 喹啉合成	(286)
7.12	电环化反应	(289)
第8章 重排反应		(294)
8.1	Arndt-Eistert 反应	(294)
8.2	Beckmann 重排反应	(295)
8.3	Benzil-Benzilic Acid 重排 (二苯乙醇酸重排)	(299)
8.4	Buchner-Curtius-Schlotterbeck 反应	(301)
8.5	Carroll 重排	(303)
8.6	Ciamician-Dennsted 重排	(304)
8.7	Claisen 重排	(306)
8.8	Cope 重排	(310)
8.9	Demjanov 重排	(312)
8.10	Dienone-Phenol (二烯酮-酚) 重排反应	(315)
8.11	Favorskii 重排反应	(317)
8.12	Fries 重排反应	(320)
8.13	Hofmann 重排反应	(323)
8.14	Lossen 重排	(327)
8.15	Payne 重排	(328)
8.16	Pinacol (频哪醇) 重排	(329)
8.17	Stevens 重排	(335)
8.18	Wagner-Meerwein 重排	(336)
8.19	Zinin 联苯胺重排 (半联苯胺重排)	(341)
8.20	σ -迁移反应	(344)

第 1 章 取代反应

1.1 Blanc 氯甲基化反应

问题引入



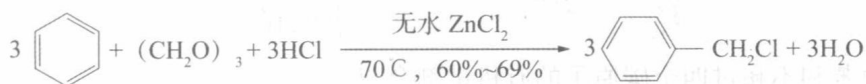
萘与甲醛和氯化氢在无水氯化锌存在下发生 Blanc 氯甲基化反应生成 α -氯甲基萘



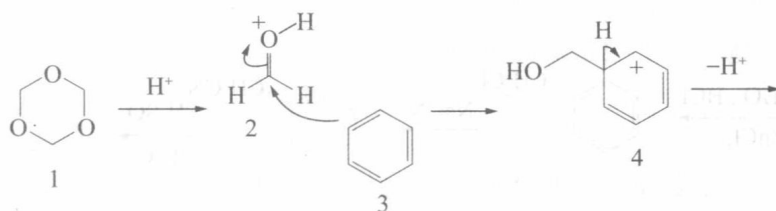
反应概述

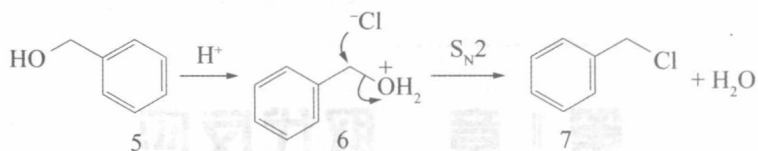
芳烃及其衍生物在无水氯化锌催化下与甲醛和氯化氢作用，在芳环上引入氯甲基的反应称为 Blanc 氯甲基化(chloromethylation)反应^[1]。在实际操作中，可用三聚甲醛代替甲醛。

反应通式



反应机理^[2]





三聚甲醛(1)在酸催化下加热解聚生成甲醛,形成锌盐(2),2作为亲电试剂进攻苯环(3),与苯环的一个碳原子形成新的C-C σ 键得到 σ -络合物(4),4从sp³杂化碳原子上失去一个质子得苄醇(5),5在酸催化下形成锌盐(6),然后氯离子与6发生双分子亲核取代反应、脱水得到目标产物氯苄(7)。

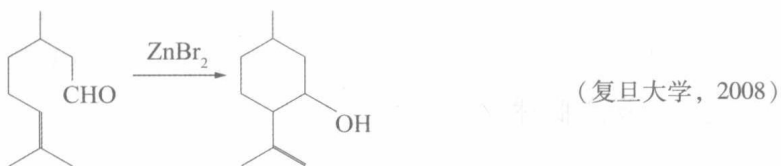
如用其他脂肪醛代替甲醛,反应也可以进行,称为卤烷基化反应^[3],即芳烃及其衍生物在Lewis酸的催化下生成 α -烷基卤化苄或取代的 α -烷基卤化苄的反应。例如:



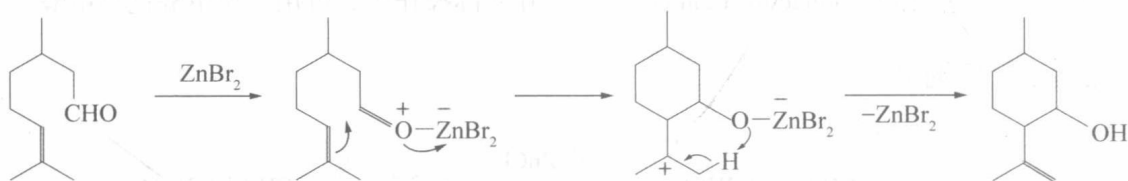
氯甲基化反应对于苯、烷基苯、烷氧基苯(烷基苯基醚)和稠环芳烃等都是成功的,但当环上有强吸电子基时,产率很低甚至不反应。氯甲基化反应的用途广泛,因为-CH₂Cl可以经过还原、取代等反应转变成-CH₃, -CH₂OH, -CH₂CN, -CHO, -CH₂COOH, -CH₂N(CH₃)₂等。

例题解析

例1 写出下列反应机理:



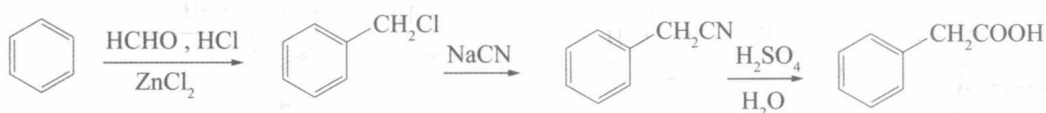
[解答]



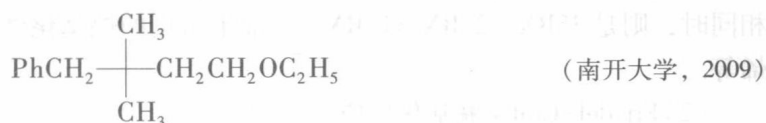
例2 由苯和不超过四个碳原子的有机试剂合成



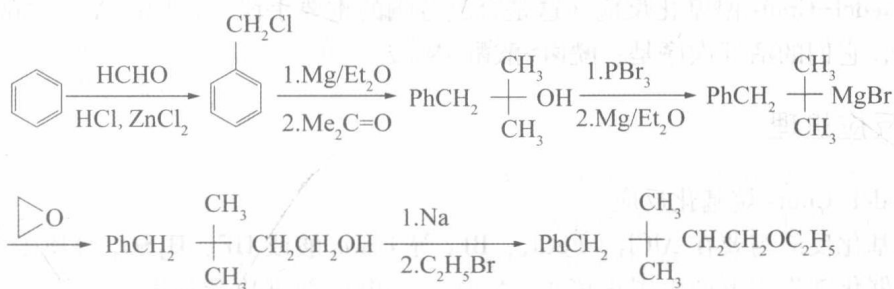
[解答]



例 3 由苯和不超过 3 碳的有机原料, 以及其他必要试剂合成



[解答]



参考文献

- [1] Blanc, G, Bull, Soc, Chim, Fr, 1923, 33, 313.
 [2] [美]李杰(Jie Jack Li)著. 荣国斌译. 朱士正校. 有机人名反应及机理[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2003: 41.
 [3] 孔祥文. 有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

1.2 Friedel-Crafts 反应

问题引入



苯与异丁醇在硫酸存在下发生 Friedel-Crafts 烷基化反应生成叔丁基苯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。

反应概述

1877 年, 巴黎大学法-美化学家小组的 C. Friedel 和 J. Crafts 发现了在 AlCl_3 催化下, 苯与卤代烷或酰氯等反应, 可以合成烷基苯(PhR)和芳酮(ArCOR), 该反应以二人的名字命名为 Friedel-Crafts 反应。反应相当于苯环上的氢原子被烷基或酰基所取代, 所以又分别称为 Friedel-Crafts 烷基化(alkylation)反应和 Friedel-Crafts 酰基化(acylation)反应^[1-3]。

(1) Friedel-Crafts 烷基化反应

无水三氯化铝是烷基化反应常用的催化剂, 它的催化活性也是最高的。此外, 如 FeCl_3 、 BF_3 、无水 HF 和其他 Lewis 酸都有催化作用。常用的烷基化试剂有卤代烷、烯烃和醇等, 其

中以卤代烷最为常用。卤代烷的反应活性是：当烷基相同时， $\text{RF} > \text{RCl} > \text{RBr} > \text{RI}$ ；当卤原子相同时，则是 $3^\circ\text{RX} > 2^\circ\text{RX} > 1^\circ\text{RX}$ 。工业上常用的烷基化试剂是烯烃，如乙烯、丙烯和异丁烯等。

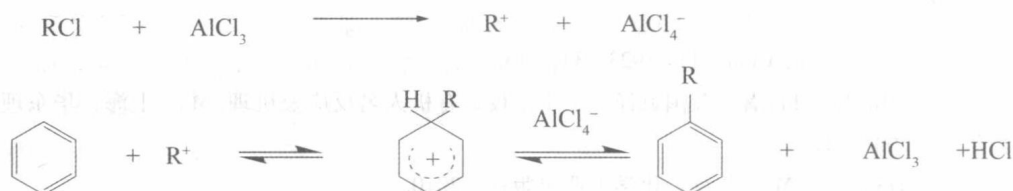
(2) Friedel-Crafts 酰基化反应

在 AlCl_3 催化下，酰氯、酸酐或羧酸等与苯可以发生亲电取代反应，在苯环上引入酰基，称作 Friedel-Crafts 酰基化反应。这是合成芳酮的重要手段。常用的酰基化试剂有酰卤、酸酐和羧酸，它们的活性次序是：酰卤 > 酸酐 > 羧酸。

反应机理

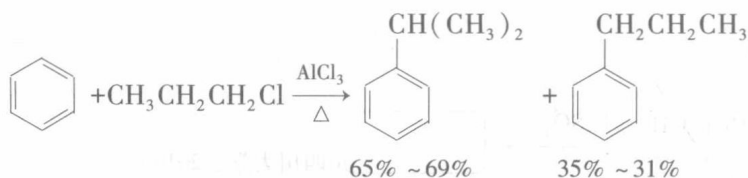
(1) Friedel-Crafts 烷基化反应

芳烃烷基化反应需要在 AlCl_3 、 FeCl_3 、 BF_3 等 Lewis 酸或 HF 、 H_2SO_4 等质子酸催化，烷基化试剂在催化剂作用下产生碳正离子，它作为亲电试剂进攻苯环上的 π 电子云。其过程与硝化、磺化机理类似，形成 σ 络合物后，失去一个质子得到烷基苯。

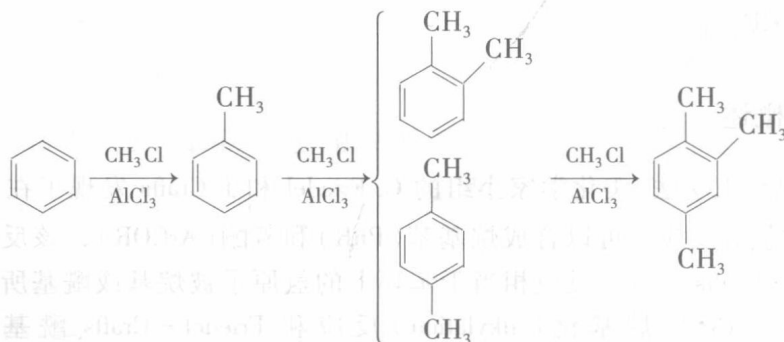


在烷基化反应中有以下几点需要注意：

① 当使用含三个或三个以上碳原子的烷基化试剂时，会发生异构化现象。例如，苯与 1-氯丙烷反应，得到的主要产物是异丙苯而不是正丙苯。

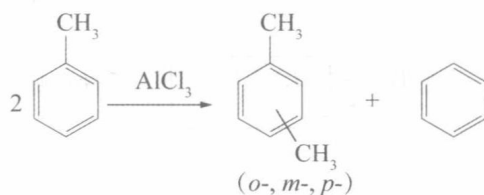


② 烷基化反应不容易停留在一取代阶段，通常在反应中有多烷基苯生成。这是因为取代的烷基使苯环上的电子云密度增大，增强了苯环的反应活性。



如果在上述反应中使苯大大过量，可得到较多的一元取代物。

③ 由于烷基化反应是可逆的，故伴随有歧化反应，即一分子烷基苯脱烷基，另一分子则增加烷基。例如：

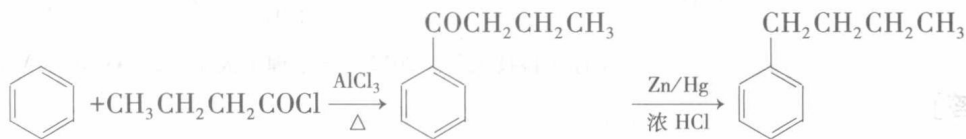


④如果苯环上连有—NO₂，—N⁺(CH₃)₃，—COOH，—COR，—CF₃，—SO₃H等强吸电子基时，会使苯环上的电子云密度降低，使Friedel-Crafts反应无法进行。因此可以用硝基苯做烷基化反应的溶剂。

(2) Friedel-Crafts 酰基化反应

由于酰基化试剂和酰化反应产物会与AlCl₃络合，所以进行酰基化反应时，催化剂的用量要比烷基化反应大。与烷基化反应相似，当苯环上含有吸电子基时，酰基化反应也无法进行。由于酰基是吸电子基团(酰基引入苯环后使苯环亲电取代反应活性降低)，同时酰基化反应是不可逆的，所以该反应无歧化现象；另外，酰基化反应也无异构化现象。

产物芳酮用锌汞齐的浓盐酸溶液还原，羰基会被还原为亚甲基。因此酰基化反应是在芳环上引入直链烷基的一个重要方法。



例题解析

例1 判断题

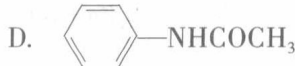
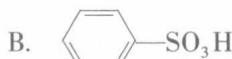
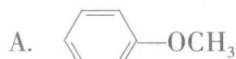
1. 硝基苯可进行Friedel-Crafts烷基化反应，但不能进行Friedel-Crafts酰基化反应。() (四川大学, 2013)

2. 邻对位定位基使苯环电子云密度增大，亲电取代反应主要发生在定位基的邻、对位。() (四川大学, 2013)

[解答] 1. × 2. √

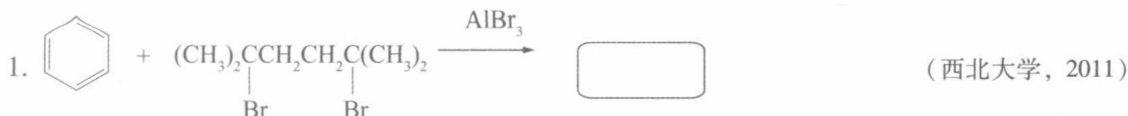
例2 选择题：下列化合物不能进行Friedel-Crafts酰基化反应的是()。

(华南理工大学, 2016)

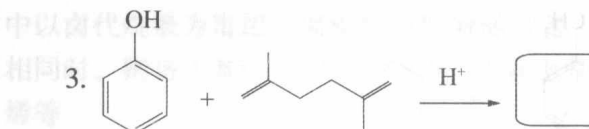


[解答] B

例3 完成下列反应：

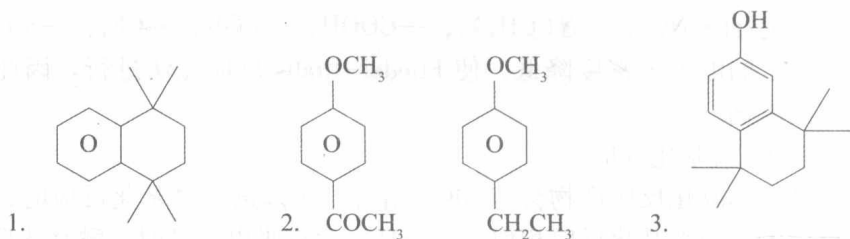


(暨南大学, 2016)

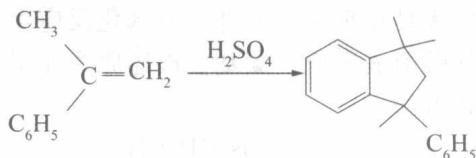


(陕西师范大学, 2004; 南开大学, 2015)

[解答]

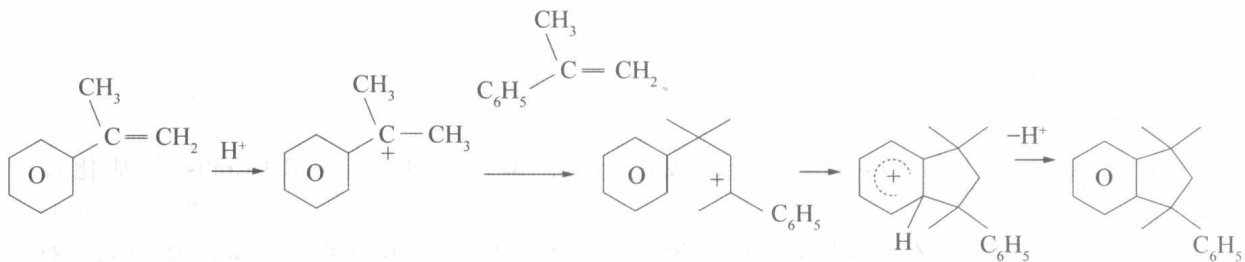


例4 写出下列反应产物和反应机理:

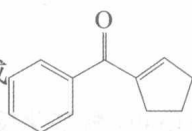


(青岛科技大学, 2012; 华东理工大学, 2014; 山东大学, 2016)

[解答]

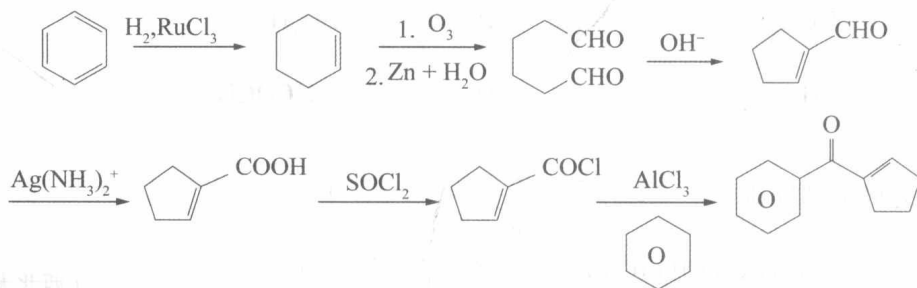


例5 苯为唯一原料合成



(浙江工业大学, 2014)

[解答]

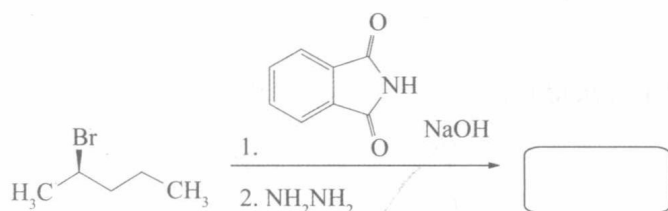


参考文献

- [1] Friedel, C, Crafts J. M. *Compt. Rend.* 1877, 84: 1392-1395.
- [2] Jie Jack Li. *Name Reaction*, 4th ed., [M]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009: 234-237.
- [3] 孔祥文. *有机化学* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 100-101.

1.3 Gabriel 合成法

问题引入



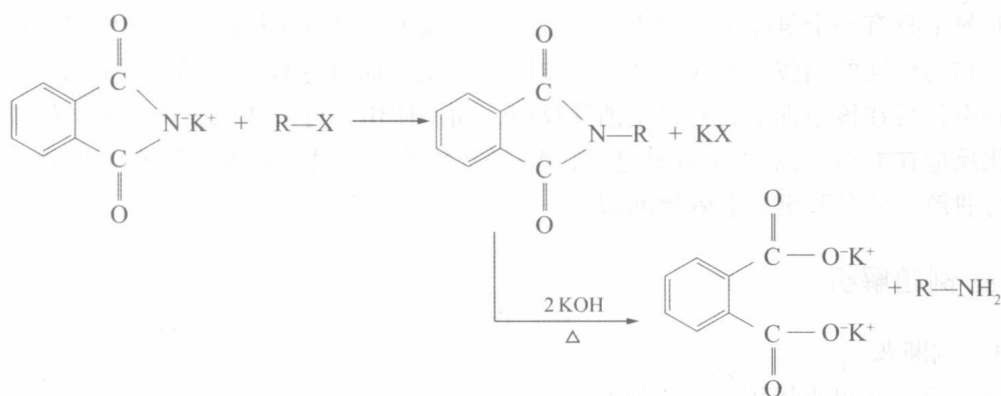
(南开大学, 2013)

(R)-2-溴戊烷与邻苯二甲酰亚胺的钠盐发生亲核取代反应, 生成 N-取代亚胺, 再在肼存在下肼解得(S)-2-戊胺,

反应概述

Gabriel 合成法是合成伯胺的方法^[1,2]。邻苯二甲酰亚胺的钾、钠盐和卤代烃发生亲核取代反应, 生成的 N-取代亚胺在酸或碱存在下水解可得伯胺。

反应通式

反应机理^[3]