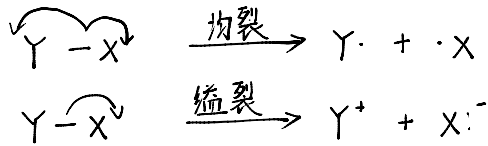


第4章 碳碳重键的加成反应

有机反应类型与机理描述



自由基型反应
离子型反应
协同反应

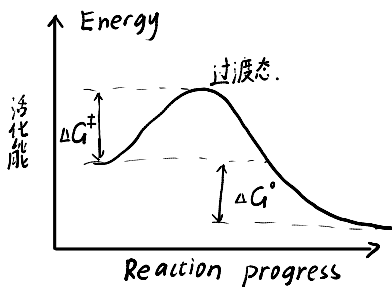
加成反应
消除反应
取代反应
重排反应

亲核试剂
亲电试剂

亲电加成 / 取代
亲核加成 / 取代
自由基加成 / 取代 / 重排
双分子消除 / 单分子消除
周环反应

有机反应的势能变化图

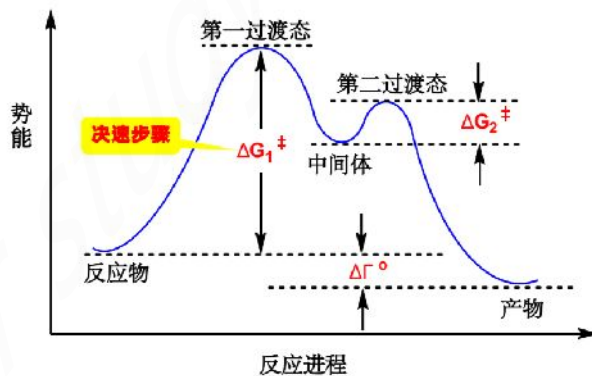
$$\Delta G^\circ = \Delta H + T\Delta S$$



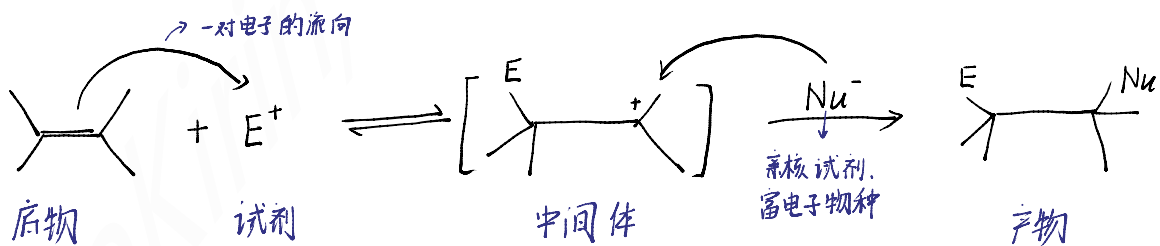
哈蒙德假说 (Hammond's Postulate)

过渡态与反应物和生成物中能量较高的一个结构近似

多步反应的势能变化曲线图和决速步骤



亲电加成反应 (Electrophilic Addition Reactions)



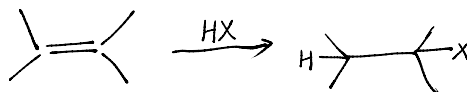
亲电试剂, 缺电子物种

可检测, 可捕获

可作亲电试剂的物种

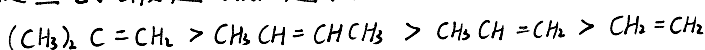
- (1) Brønsted 酸
- (2) Lewis 酸

烯烃与 HX 的加成



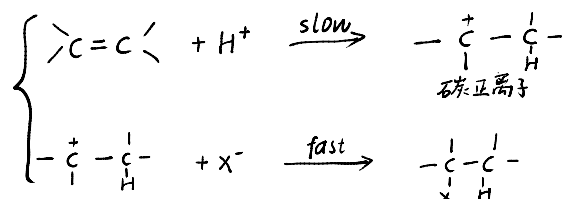
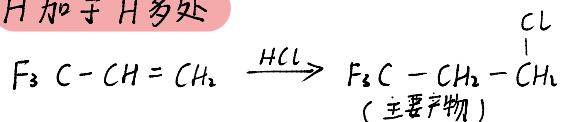
HX 酸性越强 反应越快: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

双键上电子密度越高反应越快:



区域选择性：马氏规则 (Markovnikov Rule)

H 加于 H 多处

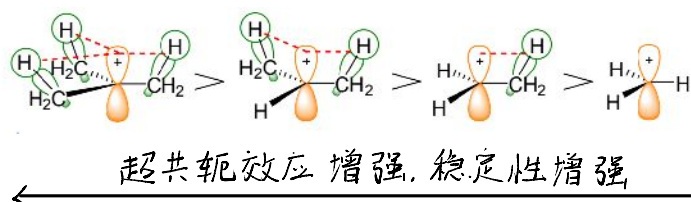


通过中间体的稳定性来解释：

碳正离子中间体越稳定反应速度越快

影响碳正离子稳定性的因素：

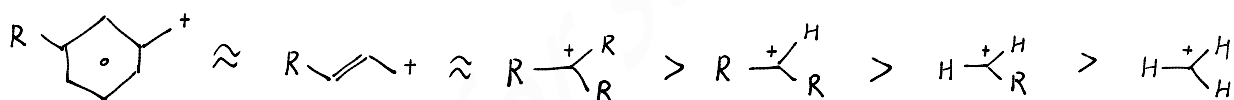
σ (C-H) -P 超共轭效应 (强)



诱导效应

到底什么是共振

碳正离子的相对稳定性：

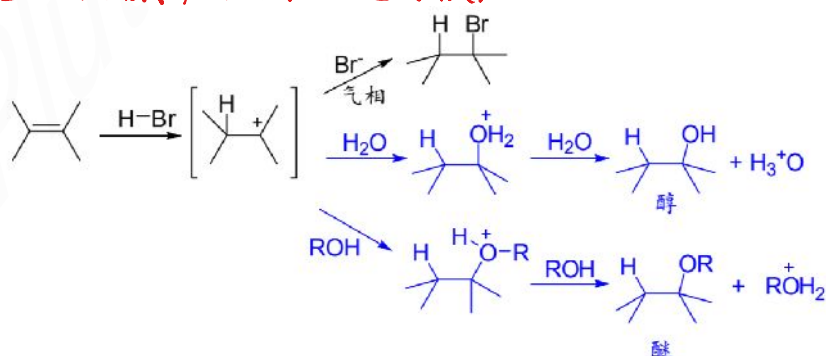


► 亲电加成的相对反应活性 (速率)：



超共轭效应 ——— 碳正离子中间体稳定
给电子诱导效应 (+I) ——— 底物电子云密度高且碳正离子中间体稳定

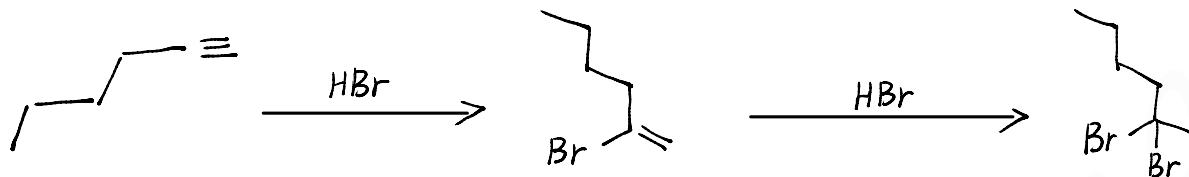
在水或醇溶液中的竞争反应：



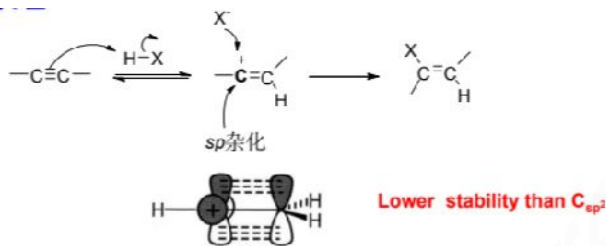
炔烃与HX的加成

区域选择性: 马氏规则

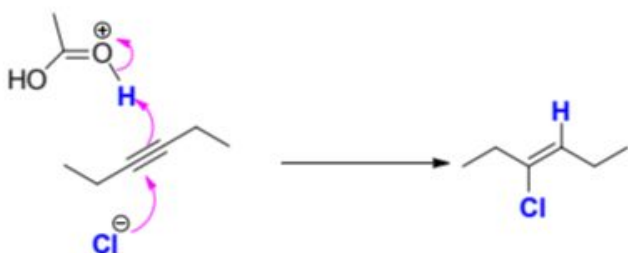
? 氢至氢多处



烯基碳正离子机理

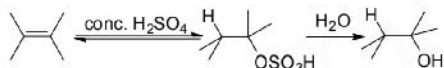


三分子亲电加成 (A₃) 机理 —— 协同反应机理

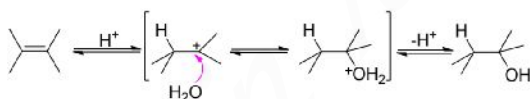


烯烃与 H₂SO₄ / H₂O 的加成 —— 水合反应

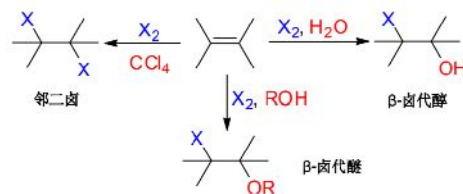
▶ 间接水合:



▶ 直接水合:



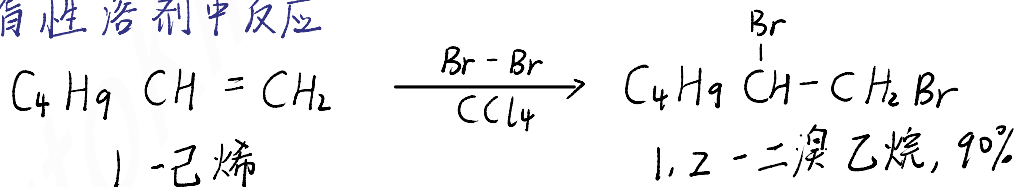
烯烃与卤素的加成:



卤素:

F₂: 反应太剧烈, 产物很复杂
Cl₂: 常用
Br₂: 常用
I₂: 热力学上不利, 不常用

在惰性溶剂中反应



立体化学 —— 反式加成



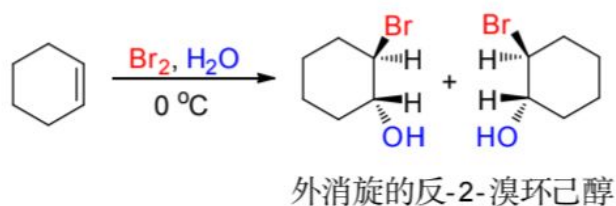
加氢的立体选择性差, 三种方式均有

[2122 CXCI12]

溴鎓离子中间体

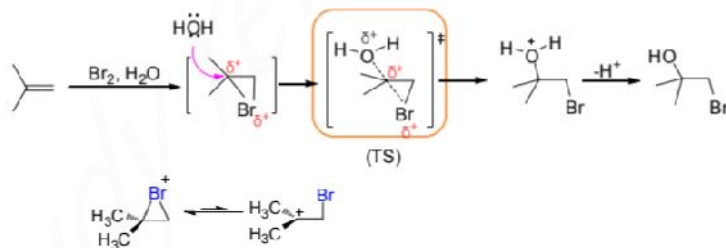
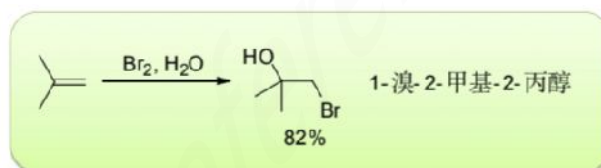
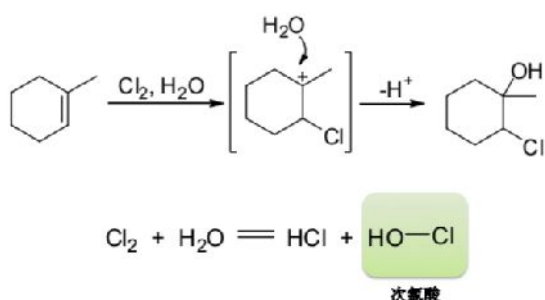


在水存在下反应 —— 加次卤酸 (HOX):

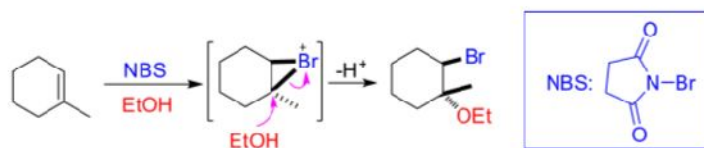
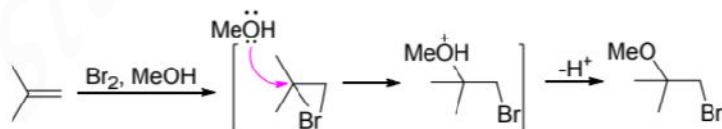
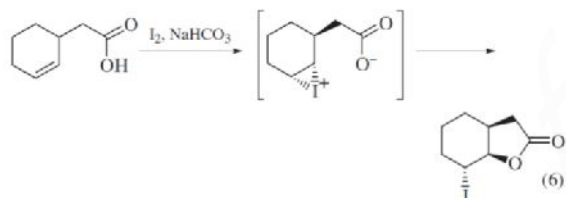


立体化学: 反式加成

区域选择性 —— 马氏规则

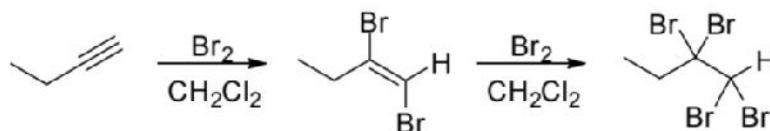


在醇存在下反应:

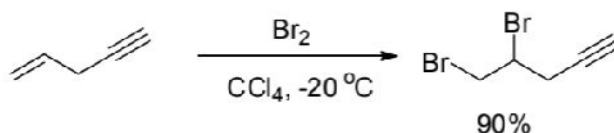


炔烃与卤素的加成

碳碳双键反应速率
优于碳碳三键

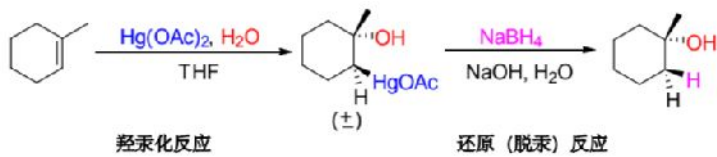


► 炔烃的反应速率比烯烃慢 $10^3 \sim 10^7$ 倍——碳碳双键优先于碳碳三键

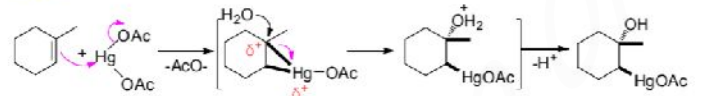


烯烃/炔烃与汞和水的加成 ——羟汞化-还原反应

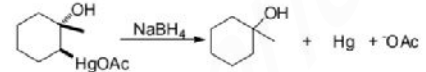
催化量的汞盐
不需要还原剂
区域选择性



► 羟汞化:



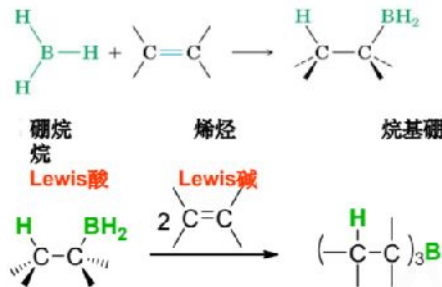
► 还原 (脱汞):



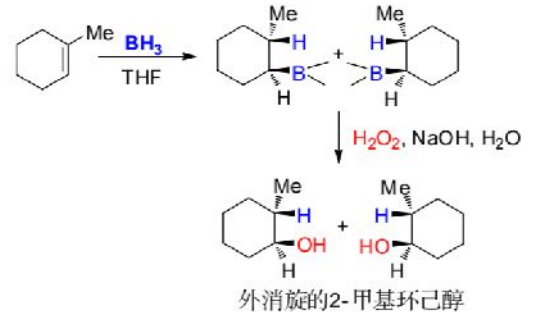
- 区域选择性: 马氏规则
- 立体选择性: 反式加成

烯烃/炔烃与硼烷的加成 烯烃的硼氢化-氧化反应

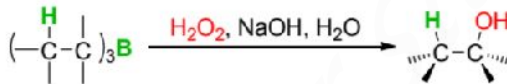
► 硼氢化反应:



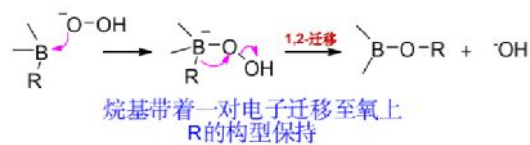
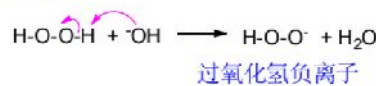
- 立体化学: 同面加成——立体专一性反应
- 区域选择性: 反马氏规则



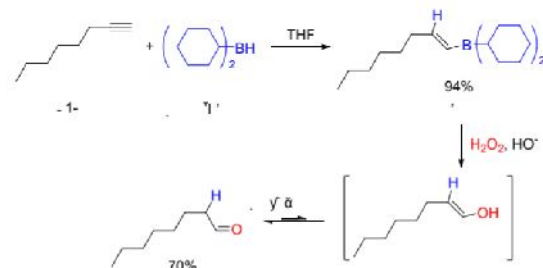
► 氧化反应:



► 硼烷氧化机理:



炔烃的硼氢化-氧化反应:



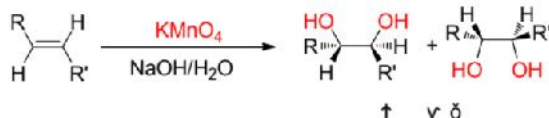
Lewis 酸: 电子对受体, 具有缺电性
Lewis 碱: 电子对供体, 具有富电性

1, 4 - 共轭加成 (Conjugate Additions)

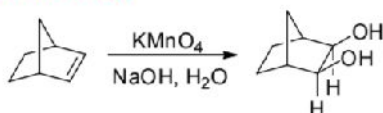
烯烃/炔烃的加氧反应

① KMnO₄ 氧化

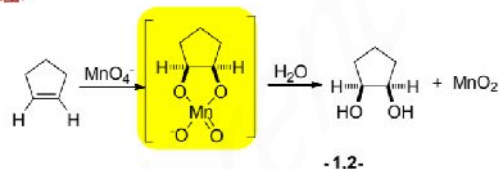
(1) 碱性 / 低浓度



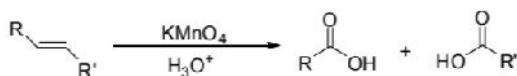
► 立体化学: 顺式加氧



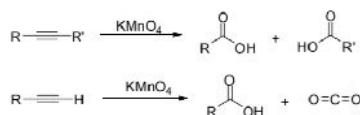
► 反应机理:



(2) 碱性 / 中性

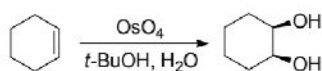


(3) 炔烃的氧化

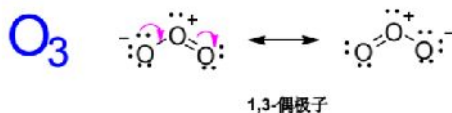
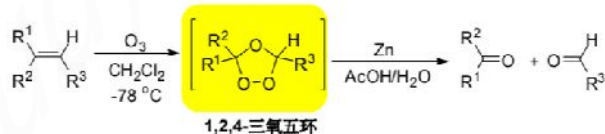
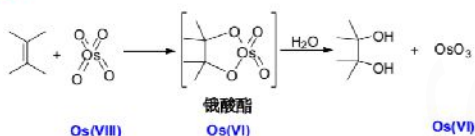


臭氧化 - 还原水解反应

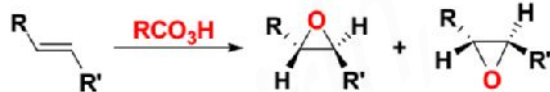
② OsO₄ 氧化



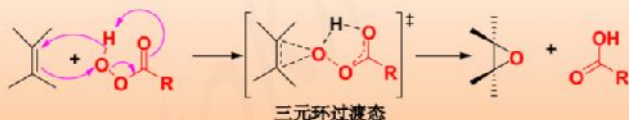
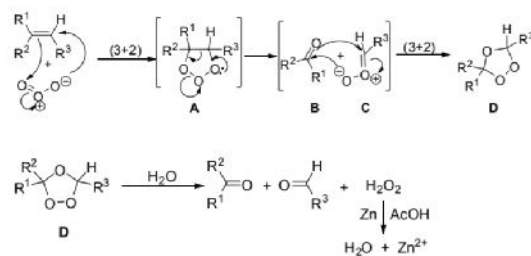
► 反应机理:



环氧化反应 (Epoxidation Reactions)

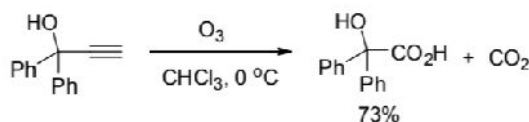
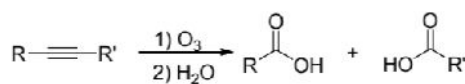


反应机理:



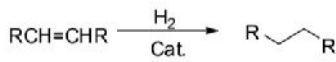
立体专一性: 顺式加氧

炔烃的臭氧化得到两分子羧酸, 末端炔烃则得到羧酸和 CO₂, 反应无需还原剂



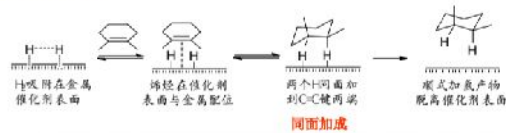
烯烃/炔烃的加氢反应

烯烃的催化加氢：

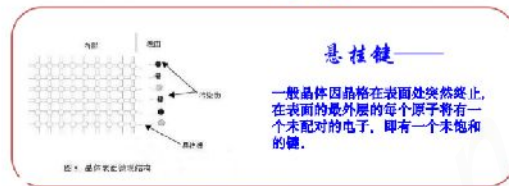
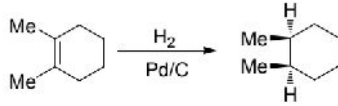


常用催化剂：Ni, Pd, Pt.....

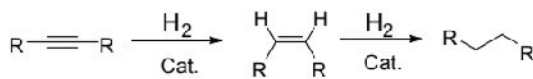
◆ 催化加氢的机理：



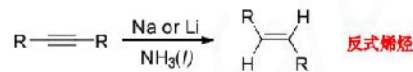
► 立体化学：顺式加氢



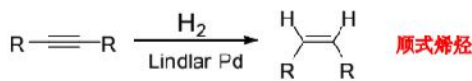
炔烃的催化加氢：



用金属钠/锂还原炔烃

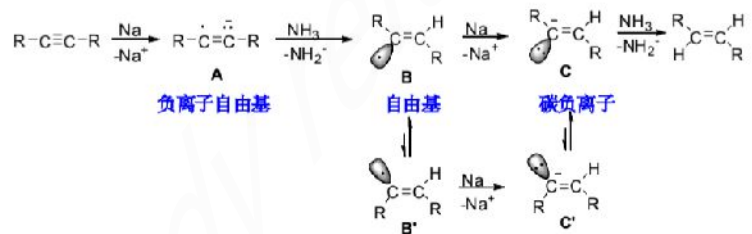


► 反应机理：

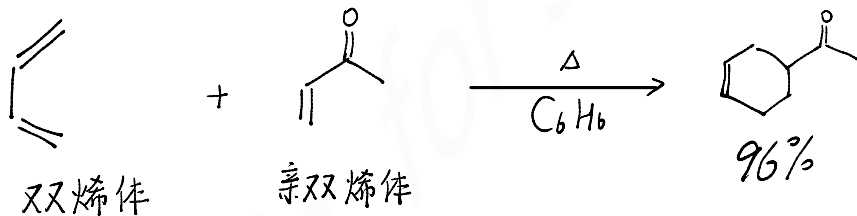


Lindlar Pd 催化剂：

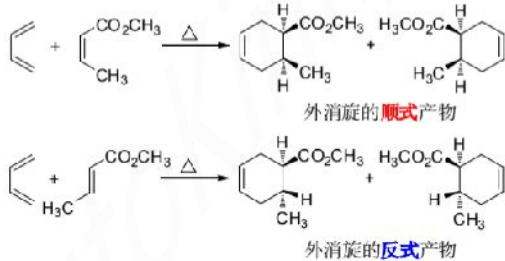
Pd/CaCO₃/PbO/Pb(OAc)₂
Pd/BaSO₄/喹啉



[4+2] 环加成反应 — Diels-Alder 反应



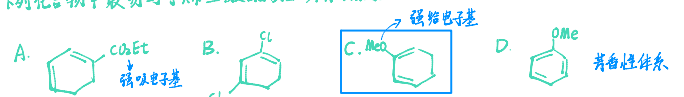
立体化学：顺式加成



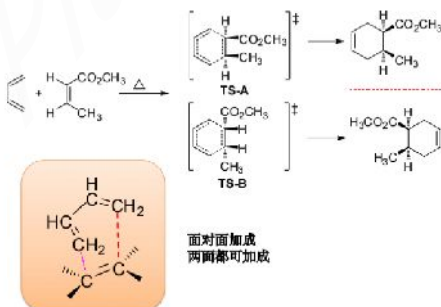
双烯体电子云密度越高，反应活性越高

[2122 CXC18]

下列化合物中最易与丁烯二酸酐发生环加成反应 (Diels-Alder) 反应的是：

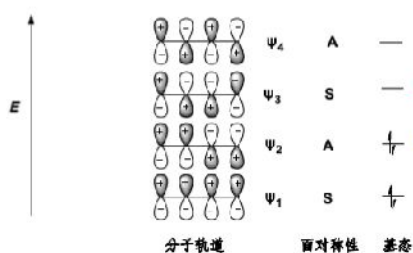


反应机理：六元环状过渡态的协同反应

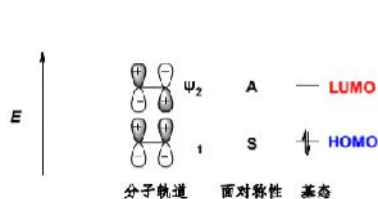


前线分子轨道理论

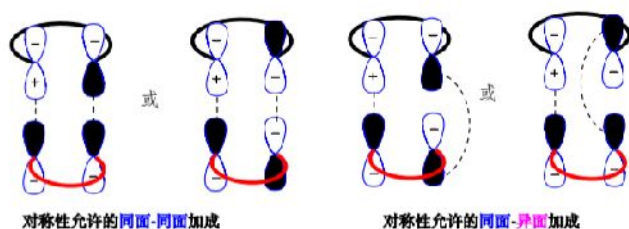
4n电子体系的分子轨道能级示意图



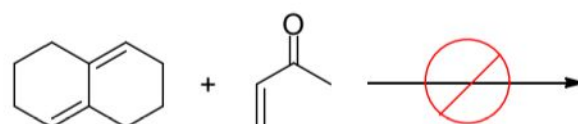
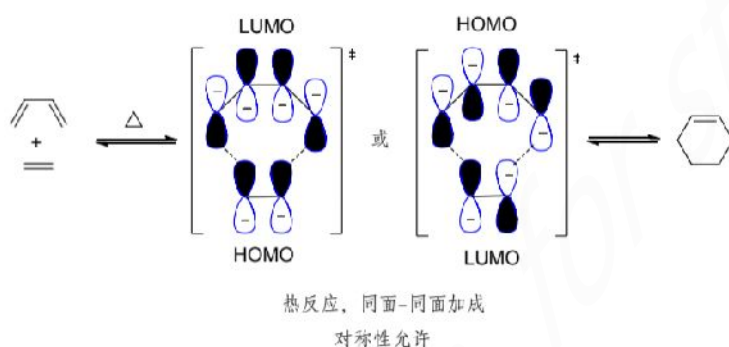
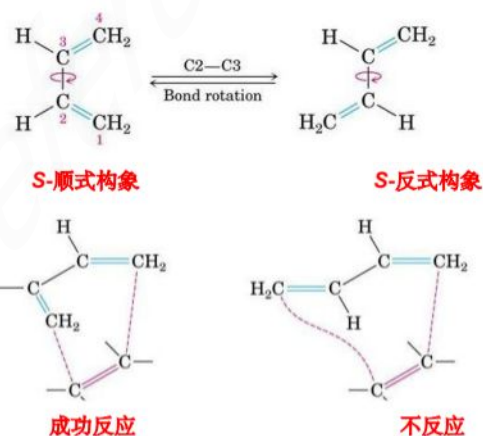
2n电子体系的分子轨道能级示意图



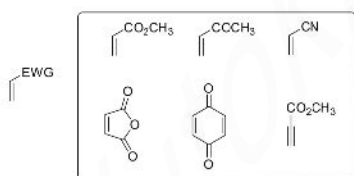
环加成反应选择性规律：



双烯体的构象要求



吸电子基取代的亲双烯体容易反应



第4章小结

- ◆ 亲电加成反应：
 - 中间体碳正离子/溴鎓离子的结构与稳定性
 - 反应的类型/机理/活性/区域选择性/立体选择性
- ◆ 加氧反应：氧化为邻二醇/环氧/氧化断裂
- ◆ 加氢反应：还原为烷烃/顺或反式烯烃
- ◆ 环加成反应：立体选择性/区域选择性

