

基础有机化学教学中自由基重排反应的课程设计及其课程思政元素的融入

吴新鑫*

苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123

摘要: 在有机化学中, 重排反应在形成复杂分子结构方面起着关键作用。相比于教科书中传统的离子型重排反应, 近年来有关自由基型重排反应的研究日益增多, 该领域也逐渐引起了有机化学家们的广泛关注, 因此, 将自由基重排反应引入有机化学课程中尤为重要。本文重点探讨了自由基型重排反应中的官能团迁移。通过对反应类型、中间体的生成、反应条件和产物类型的对比分析, 本文详细阐述了自由基型官能团迁移反应的机制及其在有机合成中的应用。在教学过程中师生共同提升基础有机化学的高阶性。以便鼓励更多基础教学人员能够把自由基重排写入教科书, 引入教学课堂, 在该部分的授课过程中融合思政元素, 引导学生学习国内新一代化学家们的科研创新精神以及家国情怀。

关键词: 重排反应; 自由基化学; 官能团迁移; 有机化学教学

中图分类号: G64; O6

Curriculum Design of Free Radical Rearrangement Reactions in Organic Chemistry Teaching and the Integration of Ideological and Political Elements

Xinxin Wu *

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu Province, China.

Abstract: Rearrangement reactions are fundamental to the formation of complex molecular structures in organic chemistry. In contrast to traditional ionic rearrangements described in textbooks, research on free radical rearrangements has been gaining increasing attention in recent years. This area of study has become a focal point for organic chemists. Consequently, incorporating free radical rearrangement reactions into organic chemistry curricula is essential. This paper examines the migration of functional groups in free radical rearrangement reactions. Through a comparative analysis of reaction types, intermediate formation, reaction conditions, and product outcomes, the paper provides a detailed explanation of the mechanisms behind free radical functional group migration reactions and their applications in organic synthesis. During the teaching process, both instructors and students collaboratively elevate the complexity of fundamental organic chemistry concepts. This paper advocates for the inclusion of free radical rearrangements in textbooks and classroom teaching, integrating ideological and political elements to inspire students with the scientific innovation and patriotic spirit of China's new generation of chemists.

Key Words: Rearrangement reactions; Radical chemistry; Functional group migration; Organic chemistry teaching

收稿: 2024-08-11; 录用: 2024-11-11; 网络发表: 2025-01-21

*通讯作者, Email: xxwu99@suda.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22001185); 江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究重大项目(23KJA150007)

1 引言

重排反应是有机化学中至关重要的转化过程之一，它在提升合成效率和增加分子复杂性方面扮演着不可替代的角色^[1,2]。这类反应不仅涉及化学键的断裂与形成，更展现了合成化学的精妙与魅力。在有机合成领域，重排反应通过原子或官能团在分子内的迁移，构建出复杂的分子架构。根据中间体的性质，重排反应主要分为离子型和自由基型两大类。离子型重排反应通常涉及带电中间体，如碳正离子或碳负离子；而自由基型重排反应则依赖于自由基中间体的存在。

在过去一个世纪中，离子型重排反应，尤其是涉及阳离子途径的反应，占据了大部分研究领域。随着自由基化学的复兴，自由基介导的重排反应近年来迅速成为化学界的焦点^[3]。离子型重排反应的研究已经相当成熟，但自由基重排反应的相关研究相对较少，且鲜有被纳入教科书的案例。然而，在过去十年中，许多揭示官能团迁移行为的新自由基重排反应陆续被发现，为这一领域带来了新的视角。本文将对这两种反应类型进行详细比较，从离子型重排反应逐步过渡到自由基重排反应，并特别关注自由基型重排反应中的官能团迁移机制。

有机化学教育是培养化学领域顶尖创新人才的关键环节，是实施科教兴国、人才强国和创新驱动发展等国家战略的核心动力。构建和完善有机化学课程的思政体系，对于巩固学生的思想基础、培养高素质的创新型科技人才具有重要意义。本文在介绍自由基重排反应相关课程设计的同时，兼顾以有机化学专业课程的思政建设为目标，介绍国内有机化学家在自由基重排反应领域的杰出贡献，并引导学生学习国内新一代化学家的科研创新精神。这旨在为构建高素质化学人才培养体系提供参考，为全面建设社会主义现代化强国储备人才和能量。

基础有机化学教学中自由基重排反应课程以自由基的基本特性为切入点(图1)，解释自由基的形成及其反应活性。通过引入自由基的结构、性质及生成方式，学生能够理解自由基在化学反应中的关键角色。接着，课程将聚焦于自由基重排反应的定义与分类，明确其在有机合成中的重要性(表1)。在讲授自由基重排反应的机理时，课程设计采用了多种教学手段，包括示范实验、视频资料和计算机模拟。这些方法将帮助学生直观地理解反应过程，尤其是在重排过程中如何产生新的化学结构。通过对比不同类型的重排反应(如氢转移、键断裂和重排等)，学生能够掌握不同反应的选择性及条件。课程中将通过案例分析来展示自由基重排反应的实际应用。例如，课程将探讨朱氏自由基重排反应及其在合成复杂分子中的应用，激发学生的学习兴趣。同时，将结合相关的实验项目，让学生亲身参与到自由基重排反应的实验中，通过实际操作加深对理论知识的理解。

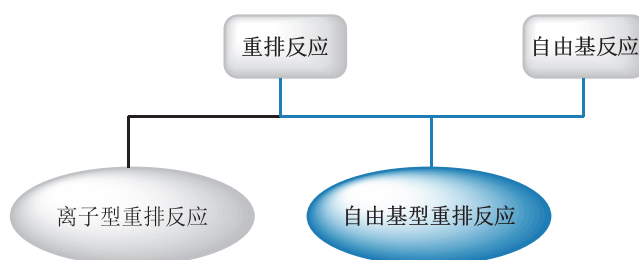


图1 重排反应

此外，课程还设计了互动讨论环节，鼓励学生分享对自由基重排反应的理解和观点(表1)。这种交流不仅可以增强学生的表达能力，还能促进他们对学科知识的深入思考。为了评估学生的学习效果，课程将设置小组讨论和期末报告，要求学生结合所学内容设计一个与自由基重排反应相关的研究项目。最后，课程设计中考虑到不同学生的学习需求，提供了多种学习资源，包括推荐的书籍、论文和在线课程链接，以便学生在课后深入研究。通过这样的课程设计，我们期望学生不仅能掌握自由基重排反应的基本概念与机理，还能培养他们的科学思维能力和实验技能，为未来的化学研究

打下坚实的基础。通过上述设计，我们希望能激发学生对自由基重排反应的浓厚兴趣，并提升他们在有机化学领域的综合素养。此课程设计不仅符合教学大纲的要求，也为学生提供了一个探索化学反应奥秘的机会。该课程大约需1课时，也可根据具体课时分配进行时间调整。

表1 “自由基重排反应”教学设计

教学设计	具体内容
教学目标	知识目标：学生能够理解自由基重排反应的基本概念、机制和类型 技能目标：学生能够识别和预测特定分子的重排反应，并通过例题加深理解 情感目标：激发学生对有机化学反应机制的兴趣，鼓励探究和讨论。融合思政元素，引导学生学习国内新一代化学家们的科研创新精神以及家国情怀
教学内容	概念介绍：自由基重排的定义及重要性 反应机制：介绍自由基重排反应的基本步骤，包括自由基的生成、重排和终止。详细解析常见的重排反应(如Smiles重排等) 实例分析：通过具体的案例分析(如芳基、氰基等官能团的自由基重排)帮助学生理解反应过程。 讨论影响重排反应的因素(如催化剂、底物结构、温度等)
教学方法	讲授与讨论：结合讲授与师生讨论，鼓励学生提出问题和看法 小组活动：组织小组讨论，分析不同类型的自由基重排反应，增加参与感 实验演示：如果条件允许，进行简单的实验演示，展示重排反应的实际效果
教学评估	课堂测验：通过小测验评估学生对自由基重排反应的理解 作业：布置相关的习题，帮助学生巩固知识 项目报告：要求学生选择一种自由基重排反应进行深入研究，并进行口头报告
课外扩展	推荐阅读：提供相关文献或教材，鼓励学生课外阅读 在线资源：推荐网络课程或视频，帮助学生更好地理解反应机制

2 离子型重排反应与自由基型重排反应的比较

根据教材和最新的研究进展，表2列出了基础有机化学课程中会涉及到的离子型重排反应^[4]以及文献报道的自由基重排反应的比较，以下分别从中间体种类、中间体的产生方式、迁移官能团的种类、迁移距离和相关的有机人名反应等角度进行对比。

(1) 涉及的主要中间体种类。离子型重排反应主要包括碳正离子(如Pinacol重排反应，碳正离子是主要的中间体)和碳负离子(如Favorskii重排反应)。自由基型重排反应主要包括各种自由基中间体，如烷基自由基、氧自由基、氮自由基等。

(2) 中间体的生成方式。离子型重排反应中，中间体的生成通常涉及以下几种方式：a) 质子化或脱质子化。通过酸或碱作用形成碳正离子或碳负离子。例如，在Pinacol重排反应中，酸催化下生成碳正离子中间体。b) 亲核或亲电攻击。分子内或分子间的亲核试剂或亲电试剂引发中间体的生成，如Wagner-Meerwein重排反应中的碳正离子中间体生成。自由基型重排反应中，中间体通常通过以下方式生成：a) 热或光诱导。热分解或光照引发自由基生成。b) 化学引发。自由基引发剂(如过氧化物或偶氮化合物)生成自由基中间体。c) 过渡金属催化。通过过渡金属(如铜、镍)催化生成自由基。

(3) 迁移官能团的种类。离子型重排反应中主要包括烷基、芳基、硅基、硼基等官能团的迁移。自由基重排反应中官能团迁移的种类包括但不限于芳基、氰基、烯基、炔基、羰基、酯基等不饱和官能团以及硅基、硼基、卤原子等。

(4) 官能团迁移距离。离子型迁移反应距离较为多样，不局限于1,2-, 1,3-迁移等。自由基参与官能团迁移距离包括1,2-或1,4-甚至更远端的迁移。

表2 离子型重排反应和自由基型重排反应的对比

对比条目	离子型重排反应	自由基型重排反应
中间体种类	碳正离子或碳负离子	自由基
中间体生成的方式	质子化或脱质子化；亲核或亲电进攻等	光化学、电化学、过渡金属催化等
迁移官能团的种类	主要是烷基、芳基、硅基、硼基等	包括但不限于芳基、氰基、烯基、炔基、羰基、酯基、硅基、硼基、卤原子等
迁移距离	主要包括1,2-、1,3-等，迁移距离较为多样	主要包括1,2-或1,4-甚至更远端的迁移
相关的有机人名反应	Hofmann重排, Beckmann重排, Meisenheimer重排, Wolff重排, Smiles重排, Brook重排, Curtius重排, Wittig重排, Stevens重排, Neber重排, Fries重排等	(暂无)

(5) 相关的有机人名反应。涉及离子型重排的有机人名反应较多，且均为国外科学家。尽管自由基参与官能团重排反应的文献数量远不止两百篇(截至2021年的不完全统计，且在逐年攀升，国内学者作出了突出贡献)，但是暂时还没有公认的人名反应。毫无疑问，这类重排也是这门课程中重要的重排反应类型。

本文旨在结合自由基介导的重排反应的历史，重点介绍官能团迁移反应的研究进展，尤其是国内有机化学家们的突出成就。通过对离子型重排反应和自由基型重排反应的对比，详细探讨了自由基型重排反应中的官能团迁移。自由基迁移反应因其独特的中间体生成机制、温和的反应条件及其在复杂分子合成中的应用，展现了极大的潜力和发展前景。未来的研究将进一步推动自由基迁移反应的发展，为有机合成提供更多高效和创新的途径。

3 自由基型重排反应的研究进展

3.1 官能团迁移反应的介绍

自由基介导的重排反应具有许多有趣的反应特性。就像两位舞伴之间的自由舞蹈，官能团可以通过连续断裂惰性化学键从一个原子迁移到另一个原子，而不受键解离能(BDEs)的限制(图2)。此外，官能团的迁移可以超越空间距离的限制。在过去的几年中，许多新型自由基重排反应在各种官能团的迁移行为研究中被揭示出来，包括芳基、氰基、烯基、炔基等不饱和官能团，以及卤素、硼和硅等杂原子。该合成策略支持了分子重组的巧妙方法，并作为许多重要转化中的有力工具，如烯烃和炔烃的双官能团化和C-H键官能团化等。

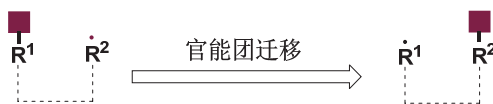


图2 自由基参与官能团迁移反应

离子型Smiles重排是一种历史悠久的反应，一般是指芳环作为亲电体在分子内迁移^[5]。该反应在合成有价值的芳烃和杂芳烃分子方面发挥了重要作用(图3)。它能够在非常广泛的底物范围内实现(杂)芳香环的官能化，通常在简单且经济的反应条件下进行。该反应最初由Henriques在1894年报道，随后Hinsberg对萘酚磺酸酯进行了研究。后来，Smiles在20世纪30年代发表的一系列论文中确定了反应的性质和普适性。几个因素被认为是重排的关键：芳香环的活化、离去基团的离去性和进攻基团的亲核性。Smiles重排及其衍生反应类型最初是在离子条件下被开发出来的，而Speckamp是首位将其应用于自由基化学领域的研究者。随后，Motherwell特别强调了这种方法在合成二芳基体系中的重要性。实际上，二芳基结构是许多天然产物、药物活性分子、手性配体、有机材料以及光电子设备

中常见的结构单元。在构建这些结构的过程中，基于自由基化学的方法被视为合成有机化学家的重要补充工具。传统的自由基Smiles重排是通过自由基对磺酸酯或磺胺的原位攻击来启动的，随后伴随着二氧化硫的释放和最终的氢原子攫取，但迁移单元中并不必须含有活化取代基。值得注意的是，脱硫过程有时可以被脱羧等其他步骤所替代。

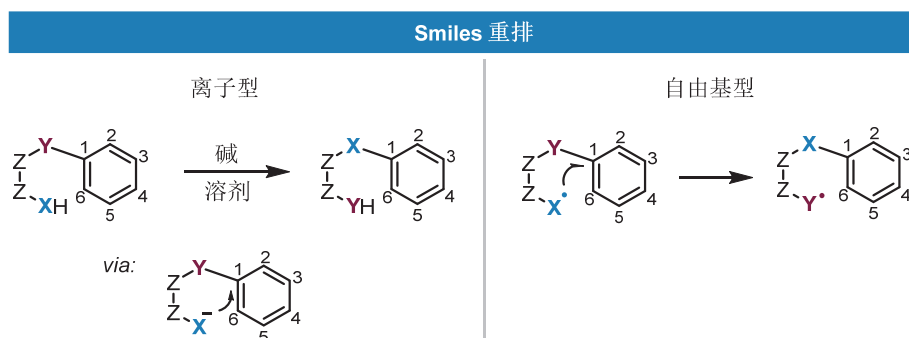


图3 Smiles重排反应

整体而言，尽管自由基型的Smiles重排有零星的报道，但是挖掘新的自由基型重排反应类型依旧进程缓慢。直到近年，随着国内有机化学家们取得的突破性研究进展，使得自由基重排反应的研究成为有机化学领域的研究热点^[6]。2019年，中国科学院科技战略咨询研究院、中国科学院文献情报中心与科睿唯安联合等科研机构更是将“远端迁移策略实现非活化烯烃的双官能化”入选“2019化学与材料科学重点新兴前沿”。其中提到“中国科学家在此领域表现突出，尤其是朱晨教授团队，其在该领域做出了诸多首次成功的策略引领，为远端迁移策略用于非活化烯烃的双官能团化开辟了新的可能和途径。”

3.2 自由基加成至不饱和键引发的官能团迁移反应的代表性模式

可控的烯/炔烃自由基双官能化反应，为常见的烯/炔烃类化合物转化提供了一种强大的工具。但是传统反应的主要应用范围往往局限于活化烯烃。这是由于这些不饱和烃类化合物的邻近取代基(例如芳基、羰基和杂原子等)可以通过 π - π 共轭效应或杂原子的 p 轨道帮助稳定新生的烷基自由基中间体。相比之下，寻求有效途径实现非活化烯/炔烃(例如脂肪族烯/炔)的双官能化仍然具有挑战性。此外，由于极性不匹配，一些亲核性自由基物种对富电子的未活化烯/炔烃的加成也是不利的。在这种情况下，朱晨课题组创新性地提出的自由基远程官能团迁移(FGM)策略被证明是解决非活化不饱和烃类化合物官能化的一种优势策略(图4)。通过使用策略性设计的叔醇取代脂肪族烯/炔烃作为底物，外部自由基对不饱和烃的加成触发了分子内远程FGM过程，从而产生多种双官能化的酮类产物。

早期对官能团迁移功能的研究主要集中于芳基的1,2-迁移。然而，杂芳基作为在药物和生物活性分子中广泛分布且极具价值的结构单元，在该领域的研究中却鲜有关注。这一现象促使化学家们重新审视杂芳基团在官能团迁移过程中的作用和潜力，以期为药物开发和分子设计提供新的视角和策略。2016年，国内的朱晨课题组报道了突破性成果：含有C=N双键的杂芳香基团也能迁移到烷基自由基中间体，实现烯/炔烃的双官能化^[7](图5)。通过使用 N -杂芳香基取代的叔醇(**1**)作为底物，并在室温下将Langlois试剂($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$)与二(三氟乙酸)碘苯(PIFA)作为三氟甲基自由基源结合使用，结合杂芳香基迁移将杂芳基与三氟甲基基团同时引入至产物(**4**)中。该反应可能的反应机制是：自由基加成至烯/炔形成的烷基自由基物种(**2**)具有较好亲核性，从而进攻分子内含氮杂环的碳氮双键(与经典的Minisci反应类似)得到螺环氮中心自由基中间体；环张力以及氮中心自由基高活性驱动开环，生成较为稳定的氧烷基自由基中间体(**3**)；最后，经过单电子氧化过程得到迁移产物。这一方法展示了杂芳香基取代的高烯丙醇的良好普适性，包括苯并噻唑、噻唑、喹啉、咪唑、吡啶和苯并噁唑在内的各

种含氮杂芳香基团，在标准条件下显示出良好的迁移属性。不同杂芳香基之间的选择性已进行了初步研究：在存在六元杂芳香基团(如吡啶基)的情况下，五元杂芳香基团(例如苯并噻唑基、噻唑基或咪唑基)的迁移占主导地位。

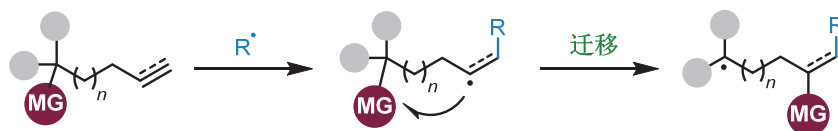


图4 自由基加成至不饱和键引发的官能团重排反应

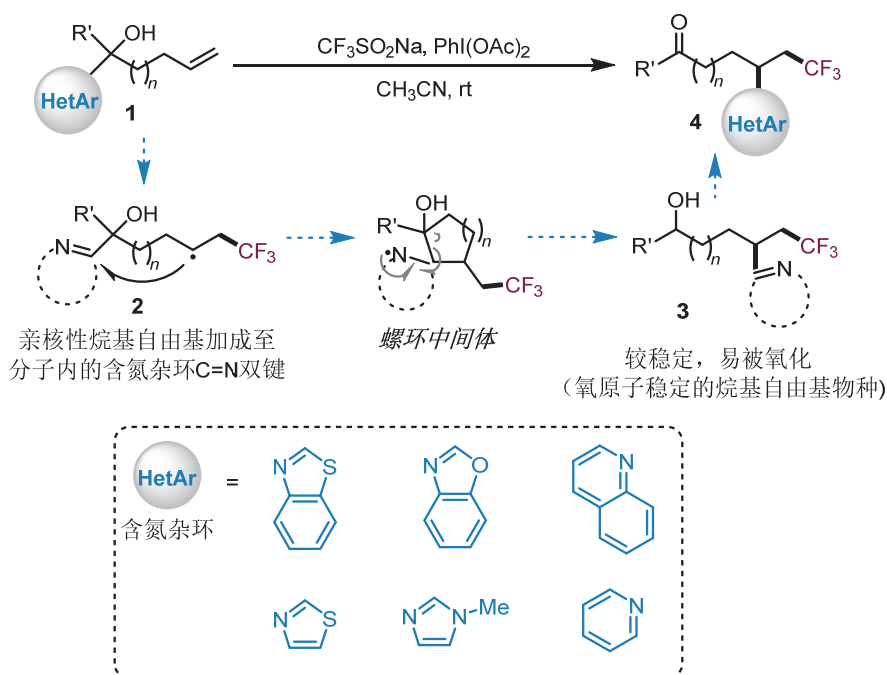


图5 远程的杂芳基迁移反应

通过调整外加自由基的种类，可以实现非活化烯烃的多样化杂芳香基官能化反应。朱晨课题组以及国内诸多课题组通过引入三氟甲基磺基、氟代烷基、叠氮基、膦酰基、硅基和磺酰基等有价值的官能团^[5]，进一步证明了这一方法的良好兼容性和N-杂芳香基取代叔醇的自由基受体特性。

含碳氮三键的氰基在分子内远程官能团迁移(FGM)过程中也表现出良好的迁移倾向。2016年，朱晨课题组首次报道了在非活化烯烃的自由基叠氮氰化反应中氰基迁移的例子^[8](图6)。在初步的反应条件筛选后，选用TMSN₃和PhI(OAc)₂的最佳组合作为叠氮自由基源与氰醇进行反应。通过研究了氰醇和烯烃连接部分之间的链长可以有助于理解迁移过程中的过渡态。当n=1或2时，以中等到较高的产率获得目标产物，可以推断出五元或六元环状过渡态对氰基迁移更为有利。相比之下，当n=0或3时，反应效果则不佳。

该反应表现出良好的官能团耐受性和广泛的底物适用性。包括内烯烃在内的多取代烯烃的反应也顺利进行，并表现出良好的区域选择性。值得注意的是，基于环状过渡态的氰基迁移可以获得良好的立体选择性，从而得到相应的单一对映异构体产物。提出的反应机制如图6所示：TMSN₃与PhI(OAc)₂的相互作用生成的叠氮自由基，加成到氰醇5中的烯烃，产生烷基自由基6。该自由基发生分子内环合，生成亚胺自由基7。7中环状C-C σ键的均裂生成更稳定的氧烷基自由基8。最后，阳离

子中间体的去质子化过程得到了期望的产物**9**。随后，南方科技大学的刘心元课题组也报道了使用TMS保护的氰醇作为底物，通过远程氰基迁移实现非活化烯烃的1,2-氰基官能化^[9]。

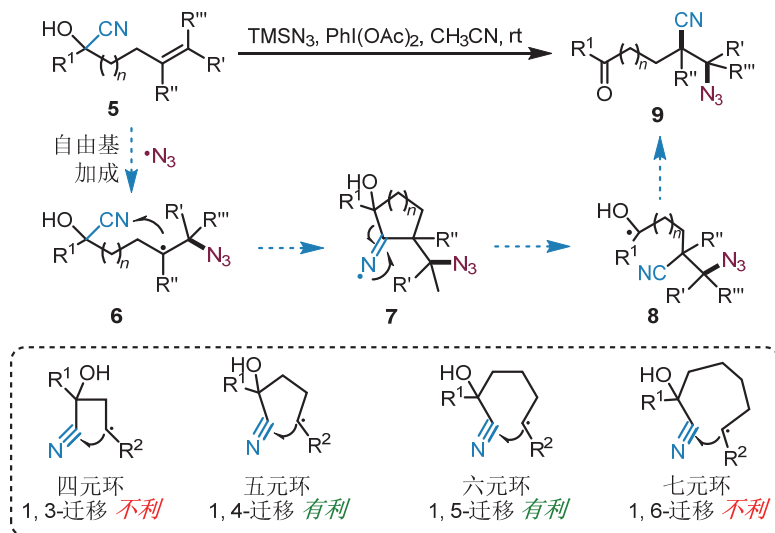


图6 远程的氰基迁移反应

3.3 对接-迁移策略实现不饱和键的双官能化

尽管在自由基介导的非活化不饱和烃的双官能化中，官能团迁移(FGM)取得了无可争议的成就，但使用策略性设计的叔醇等底物在一定程度上限制了该方法的普适性。毫无疑问，改进的策略以克服这一障碍将极大地扩展其应用。

自由基介导的Smiles重排涉及(杂)芳基迁移，通过C(*sp*²)-S键断裂进行，这已引起了合成化学家的广泛关注。朱晨课题组首次提出了“对接-迁移”(Docking-Migration)概念^[10]，并展示了其在活化和非活化烯烃双官能化中的广泛应用。双官能化试剂通过几步合成即可获得，其中自由基供体D和迁移自由基受体M被连接到一个无痕的连接体上，例如SO₂(图7)。在此过程中，将D对接至不饱和和烃使得M的后续迁移成为可能，通过将双分子反应转化为分子内过程，从而得到双官能化产物。同时，连接体在转化过程中被释放。

“对接-迁移”策略:

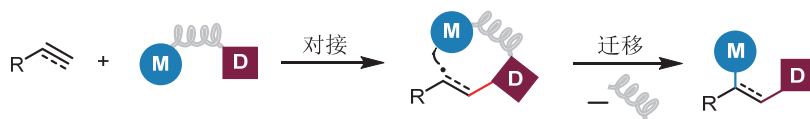


图7 “对接-迁移”反应

“对接-迁移”策略首次应用于基于砷基的双功能试剂**11**参与的光催化烯烃二氟甲基化杂芳基化(图8)。无论是活化还是非活化烯烃，都适用于该体系，且电子和空间效应的影响较小，展示了该方法的高普适性。许多具有挑战性的内烯烃也兼容于该反应体系，得到具有专一对映选择性的非典型顺式产物。产物**12**中的碘来自四甲基碘化铵(TBAI)，它在反应中既作为还原剂又作为碘源。广泛的双官能化试剂范围预示着可以通过试剂调整将各种含氮杂芳基地引入到烯烃中。此外，该方法还为复杂分子的后期修饰提供了一个高效的平台。机理研究表明，光激发的Ir(III)物种与双官能化试剂**11**发生氧化猝灭，生成二氟烷基自由基**I**。**I**对烯烃的亲电对接产生烷基自由基**II**，触发随后的分子内

杂芳基迁移。同时，磺基连接体以SO₂的形式被排出，产生自由基中间体IV。最后，IV被原位形成的I₂捕获，得到目标产物12。TBAI对Ir(IV)的单电子还原维持了光催化循环并生成I₂。

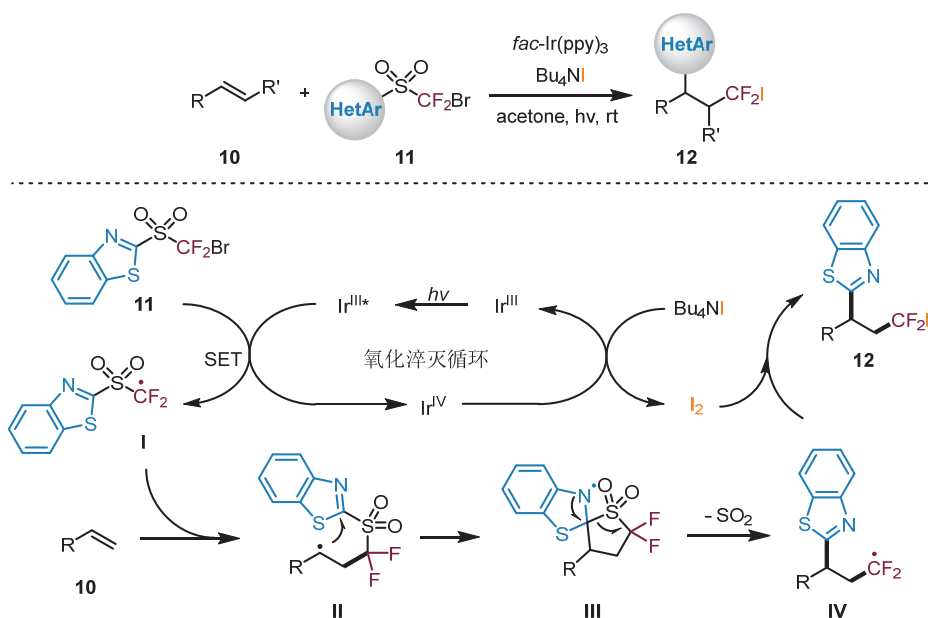


图8 “对接-迁移”反应示例

3.4 氢原子转移策略参与的官能团迁移

将非活化的C(sp³)-H键直接转化为其他有价值的化学键，是一种高效且具有步骤经济性的合成策略。朱晨课题组通过结合官能团迁移(FGM)和氢原子转移(HAT)的策略^[11] (图9)，实现了叔醇的远程C(sp³)-H键杂芳基化和氧化。他们利用原位形成的烷氧自由基作为氢原子攫取剂，随后目标基团迁移实现了特定位点的C(sp³)-H官能化。使用叔醇13作为底物，在光化学条件下直接由醇的O-H键生成烷氧自由基，引发了1,5-氢原子转移，最终实现了远程C(sp³)-H键的官能化(图10)。氧化剂K₂S₂O₈和添加剂*n*-Bu₄NCl对转化至关重要。该反应展示了良好的官能团耐受性和广泛的底物适用性。区域选择性研究表明，优先级顺序为：叔碳 > 仲碳 ≈ 苄基 > 伯碳C-H键。然而，实现对映选择性的杂芳基迁移则较为困难。由于为O-H键的键解离能(BDEs)很高(约439.5 kJ·mol⁻¹)，所以直接从醇生成烷氧自由基是非常具有挑战性的。传统的方法则需将醇转化为其他替代物以实现在温和条件下产生烷氧自由基。因此，直接使用醇的O-H键作为烷氧自由基前体是该反应的另一个优点。

北京大学的许言课题组通过光催化的可逆碳氢键“自由基取样”策略，实现了选择性碳氢键氰基化反应^[12] (图11)。该反应允许常见的腈类化合物直接实现氰基与非活化碳氢键之间的位置交换。该反应在1,4-氰基迁移上表现出高选择性，这通常与传统碳氢键官能化中的固有位点选择性相反。该课题组还报道了环状体系中氰基的直接跨环迁移，为获取难以通过其他方法获得的有价值结构提供了途径。利用氰基的合成多样性以及关键的氰基迁移步骤，该策略展示了生物活性分子构建块的简洁合成。此外，碳氢键氰基化和氰基迁移的结合可以获得非传统的碳氢键转化。

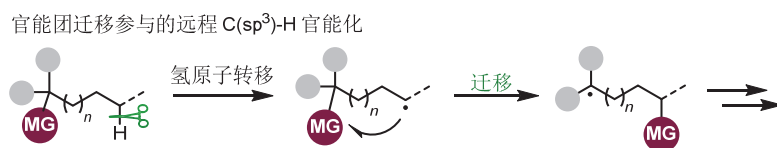


图9 氢原子转移策略参与的官能团迁移

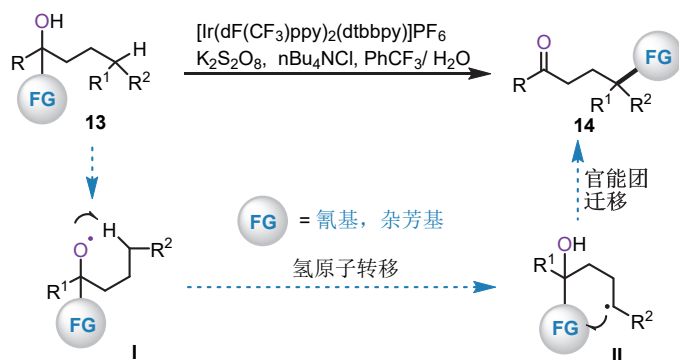


图10 碳氢键官能化与官能团迁移相结合的反应示例

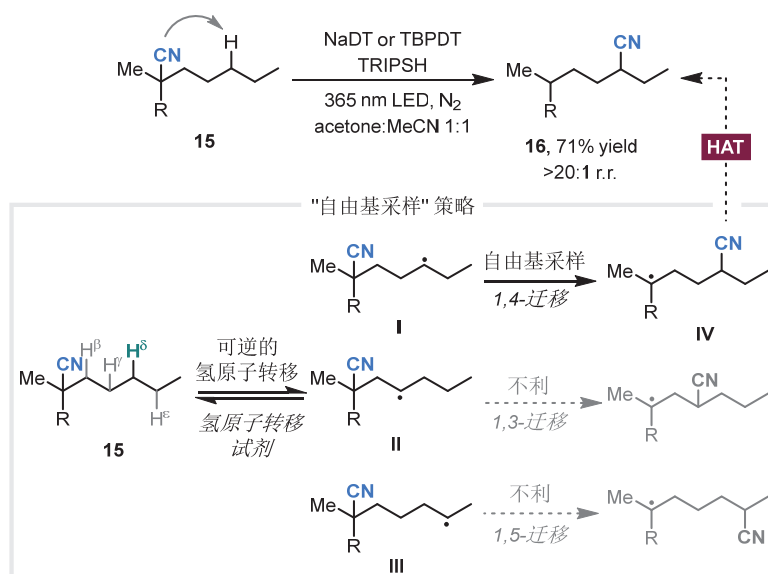


图11 “自由基采样策略”实现官能团迁移

3.5 其他反应类型

银催化的芳基从碳原子向氮中心自由基的迁移最初由复旦大学的施章杰课题组在2015年所报道^[13]。在该反应中， γ,γ -二取代的三氟甲烷磺酰胺与银复合物形成配位，进而生成一个活性极高的氮中心自由基中间体。该自由基中间体对苯环的加成作用触发了芳基从碳原子至氮原子的迁移。

上海科技大学的黄焕明课题组报道了一种简单而实用的通过能量转移机制实现了氰基官能团的迁移^[14]。这些转化体现了广泛的适用性、原子经济性、温和的氧化还原中性条件以及后期修饰的可能性，解决了二 π -甲烷重排的局限，为合成方法学提供了重要的进展。这种新开发的二 π -乙烷重排将成为官能团迁移领域中，由能量转移催化驱动的强大合成工具。

沈晓课题组开发了一种通过烷氧自由基促进的1,2-硅基迁移，实现了三氟乙醇和二氟乙醇单元的引入^[15]。该策略在烷基化、烯基化和烯丙基化反应中得到了较好的应用，合成了具有三氟甲基(或二氟甲基)取代基的多样醇类化合物。该工作中， α -碳中心自由基被2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)捕获，从而验证了自由基过程以及硅基迁移的可能性。

4 结语

自由基重排反应，以其独特的反应机理和在合成化学中的重要地位，已成为化学教育中不可或

缺的一部分。本文不仅全面审视了自由基重排反应的新颖性，还深入探讨了其在教学和研究中的应用。通过与传统离子型重排反应的对比分析，本文从反应类型、中间体生成、反应条件及产物类型等多个维度，对自由基重排反应进行了系统的介绍。

自由基重排反应的发展历史是一段充满创新和突破的历程。特别是我国学者朱晨教授等科学家在自由基化学领域的重要引领性贡献，不仅推动了科学的发展，也为后学树立了学习的榜样。该反应也被称之为朱氏自由基重排。

通过介绍国内化学家在自由基重排反应领域的研究成果，不仅可以激发学生的民族自豪感，更能引导他们学习科学家们的科研创新精神以及家国情怀。这种教学方式有助于培养学生的责任感和使命感，鼓励他们积极投身于化学科学的研究之中，为我国乃至全球的科学进步贡献力量。

未来，自由基重排反应的研究仍将持续深化，新的反应类型、新的应用领域将不断涌现。我们期待通过教育和研究的双重推动，自由基重排反应能够在化学科学的舞台上绽放更加夺目的光彩，为人类社会的发展做出更大的贡献。

参 考 文 献

- [1] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*, 2nd ed.; Oxford University Press: London, UK, 2012.
- [2] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学(下册). 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 1085–1119.
- [3] Wu, X.; Ma, Z.; Feng, T.; Zhu, C. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 11577.
- [4] 张骥. 大学化学, **2021**, *36* (7), 2008027.
- [5] Holden, C. M.; Greaney, M. F. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8992.
- [6] Wu, X.; Zhu, C. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1620.
- [7] Wu, Z.; Wang, D.; Liu, Y.; Huan, L.; Zhu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1388.
- [8] Wu, Z.; Ren, R.; Zhu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10821.
- [9] Wang, N.; Li, L.; Li, Z.-L.; Yang, N.-Y.; Guo, Z.; Zhang, H.-X.; Liu, X.-Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6026.
- [10] Yu, J.; Wu, Z.; Zhu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 17156.
- [11] Wu, X.; Wang, M.; Huan, L.; Wang, D.; Wang, J.; Zhu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1640.
- [12] Chen, K.; Zeng, Q.; Xie, L.; Xue, Z.; Wang, J.; Xu, Y. *Nature* **2023**, *620*, 1007.
- [13] Zhou, T.; Luo, F.; Yang, M.; Shi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14586.
- [14] Zheng, Y.; Dong, Q.-X.; Wen, S.-Y.; Ran, H.; Huang, H.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 18210.
- [15] Chen, X.; Gong, X.; Li, Z.; Zhou, G.; Zhu, Z.; Zhang, W.; Liu, S.; Shen, X. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2756.