

有机化学学习笔记

物质的结构与性质有机篇

作者：韩一宁

组织：期末复习小组

时间：March 3, 2026

版本：1.0

ElegantLaTeX Program

前言

教材与参考书目

- Principles of General Chemistry;
- Introduction to Organic Chemistry;
- 基础有机化学. 邢其毅主编, 背景: 高等教育出版社;
- 有机化学. 胡宏纹主编, 北京: 高等教育出版社;

课程内容安排

总学时:40(理论)+48(实验)

课程要求

1. 英文教材 + 中英文 PPT+ 中文授课
2. 要求必须预习 (思源学堂)
3. 认真听课！禁止玩手机！(雨课堂直播 + 教室)
4. 认真完成作业, 按时上交!(思源学堂)

成绩评定方法

1. 期末考试成绩 (60% ~ 70%)
2. 实验成绩 (20%)
3. 平时成绩 (10% ~ 20%; 出勤率、在线课堂上线情况; 课堂听课情况; 预习和作业完成情况)

考试题型如下：

一、请给出下列化合物 IUPAC 的英文名称或写出相应化学结构（每小题 1 分，12 分）

二、选择题（每题 2 分，30 分）

三、完成下列反应式（每题 2 分，20 分）

四、用指定化合物及简单必要试剂合成下列化合物（每题 6 分，12 分）

五、回答问题（每题 5 分，20 分）

六、给出该反应的合理反应机理（6 分）

目录

第一章 共价键与分子结构 **1**

1.1 原子中的电子结构 1

1.1.1 原子的电子构型 1

1.1.2 原子路易斯点电子式 1

1.2 路易斯成键模型 2

1.2.1 离子与化学键的形成 2

1.2.2 电负性与化学键 2

1.2.3 键参数 4

1.2.4 绘制分子的路易斯结构式 4

1.2.5 形式电荷 6

1.3 价键理论 6

1.3.1 共价键的形成 6

1.3.2 共价键的特征 7

1.3.3 共价键的分类 7

1.4 杂化轨道理论 7

1.5 价层电子对互斥理论 (VSEPR) 8

1.6 分子轨道理论 8

1.7 共轭效应 9

1.7.1 共轭体系的类型 9

1.8 分子的极性 10

1.9 共振论 10

1.9.1 书写正确共振结构的规则 11

1.9.2 共振式的稳定性 11

1.10 官能团 12

第二章 酸和碱 **13**

2.1 Arrhenius 酸碱 13

2.2 Brønsted-Lowry 酸碱 13

2.3 酸碱性的强弱 14

2.3.1 酸性强弱 14

2.3.2 碱性强弱 15

2.4 路易斯酸碱理论 15

2.5 软硬酸碱理论 16

2.6 亲核试剂与亲电试剂 16

2.6.1 亲核试剂 16

2.6.2 亲电试剂 17

2.6.3 亲电和亲核试剂的识别 17

2.6.4 相关反应 17

第三章 烷烃 **19**

3.1 烷烃的构造 19

3.1.1 烷烃的通式 19

3.1.2 烷烃的异构 19

3.1.3 烷烃的结构 20

3.2 有机物的命名 20

3.2.1 烷烃的命名 20

3.2.2 有机化合物的命名规则 21

3.2.3 复杂支链的系统命名 22

3.3 烷烃的理化性质 23

3.3.1 物理性质 23

3.3.2 化学性质 23

3.4 环烷烃 24

3.4.1 命名和术语 24

3.4.2 环张力与结构 24

3.4.3 环烷烃的异构 25

3.4.4 环烷烃的顺反异构 25

3.4.5 化学性质 26

第四章 烯烃 **27**

4.1 烯烃的结构和形状 27

4.1.1 不饱和度的计算 27

4.1.2 结构 27

4.2 烯烃的命名 28

4.2.1 开环烯烃的命名 28

4.2.2 Z/E 命名 28

4.2.3 环烯烃的命名 28

4.3 化学性质 29

4.3.1 亲电加成反应 29

4.3.2 还原和氧化反应 30

第五章 炔烃 **32**

5.1 炔烃的命名 32

5.2 炔烃的结构 32

5.3 化学性质 32

5.3.1 亲电加成反应 32

5.3.2 氢化反应 33

5.3.3 端基炔的弱酸性 33

5.3.4 端基炔的烷基化 33

第六章 二烯烃 **35**

6.1 共轭二烯烃的亲电加成 35

第七章 立体异构 **36**

7.1 对映体 36

7.2 对称和手性 37

7.2.1 对称面 37
7.2.2 对称中心 37
7.3 2^n 规则 37
7.4 R/S 标记法 37

第八章 卤代烃 39
8.1 卤代烃的命名 39
8.2 卤代烃的结构 39
8.3 卤代烃的特征反应 39
8.3.1 亲核取代反应 40
8.3.2 消除反应 41
8.3.3 亲核取代与消除反应的竞争 . . . 42

第九章 醇 44
9.1 醇的分类 44
9.2 醇的系统命名法 44
9.3 醇的反应 44
9.3.1 酸碱反应 45
9.3.2 卤代烃的合成 45
9.3.3 与氯化亚砜的反应 46
9.3.4 消除反应 46
9.3.5 氧化反应 46

第十章 醚 47
10.1 醚的结构 47
10.2 醚的命名 47
10.3 醚的制备 47
10.3.1 Williamson 醚合成法 47
10.4 醚的反应 48
10.4.1 氧鎓盐的形成 48
10.4.2 醚键的裂解 48
10.4.3 醚的氧化反应 49

第十一章 环氧化合物 50
11.1 环氧化合物的命名 50
11.2 环氧化合物的制备 50
11.3 结构与反应 51
11.3.1 酸催化开环反应 51
11.3.2 碱催化开环反应 51

第十二章 芳香化合物 52
12.1 苯环的结构 52
12.2 苯的命名 52
12.2.1 单取代苯 52
12.2.2 双取代苯 52
12.2.3 多环芳香烃 53
12.3 芳香性 53
12.3.1 休克尔规则 53
12.3.2 芳香化合物的性质 53
12.4 苯的亲电取代反应 54
12.4.1 卤代反应 54
12.4.2 硝化反应 54
12.4.3 磺化反应 55
12.4.4 傅-克烷基化反应 55
12.4.5 傅-克酰基化反应 56
12.5 多取代苯的合成 56
12.5.1 定位效应的产生原因 57
12.5.2 一些合成实例 58
12.6 苯的氧化反应 59
12.7 苯的还原反应 59

第十三章 苯酚 60
13.1 苯酚的命名 60
13.2 苯酚的反应 60
13.2.1 苯酚的酸性 60
13.2.2 苯酚的亲电取代反应 61
13.2.3 显色反应 61
13.2.4 酯化反应 61
13.2.5 氧化反应 61

第十四章 醛和酮 62
14.1 系统命名 62
14.1.1 醛的命名 62
14.1.2 酮的命名 62
14.2 羰基的结构 63
14.3 醛和酮的反应 63
14.3.1 亲核加成反应 63
14.3.2 影响亲核加成反应活性的因素 . 63
14.3.3 氨及其衍生物的亲核加成反应 . 64
14.3.4 醇的亲核加成反应 65
14.3.5 烯醇阴离子 66

第十五章 有机含氮化合物 67
15.1 胺的命名 67
15.1.1 胺的普通命名法 67
15.1.2 胺的系统命名法 67
15.2 胺的结构 68
15.3 化学性质 68
15.3.1 胺的酸碱性 68
15.3.2 芳香胺的碱性 69
15.3.3 胺的制备方法：氨或胺的烷基化 71

第一章 共价键与分子结构

1.1 原子中的电子结构

电子被限制在叫做**主能级（principal energy levels）或者电子层 (shell)** 的区域里，并由内向外从 1 开始给电子层编号，第 n 电子层最多能容纳 $2n^2$ 个电子。电子层被分成几个亚层，分别用字母 s、p、d、f 等来表示，在电子亚层中电子按轨道排列，每个轨道最多容纳两个电子。

1.1.1 原子的电子构型

电子构型是对电子填充轨道的描述。每个原子有无数种可能的电子构型但是基态电子构型，即对该原子能量最低的电子构型，是唯一的。我们可以通过以下几个规则来确定基态原子的电子构型：

(1) **能量最低原理**：电子总是优先占据能量最低的轨道，只有当能量较低的轨道被占满后，电子才会进入能量较高的轨道。根据鲍林能级图，电子填充轨道的顺序是：

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p

(2) **泡利不相容原理**：在同一原子中，不可能存在运动状态完全相同的电子，也就是说，不可能存在四个量子数 (n, l, m, m_s) 完全相同的电子。每一条轨道上最多容纳自旋方向相反的两个电子。如果两个电子的 n（主量子数）、l（角量子数）、m（磁量子数）相同，那么它们的自旋量子数 m_s 必须不同，即一个为 +1/2，另一个为-1/2。因此，每层电子的最大容量是主量子数平方的两倍，即最大容量 = $2n^2$。

(3) **洪德定则**：当电子分布到等价轨道时，总是尽可能以自旋状态相同的方式分占轨道。

(4) **半满全满特例**：当亚层轨道处于全满或者半满状态时相对稳定。如 Cr(Z=24) 的外层电子构型就是 $3d^5 4s^1$ 而不是 $3d^4 4s^2$。

✍ **练习 1.1**

1. 写出以下元素原子的基态电子构型:

   a) Lithium　　b) Oxygen　　c) Chlorine

   解答: Lithium 的基态电子构型为 $1s^2 2s^1$,Oxygen 的为 $1s^2 2s^2 2p^4$,Chlorine 的为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$。

2. 写出并比较每一组元素的基态电子构型，对于每一组的最外层的轨道我们能发现什么？

   a) Carbon and Silicon　　b) Oxygen and sulfur　　c) Nitrogen and phosphorus

   解答：对于第一组，C 和 S 的基态电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$。第二组 O 和 S 的分别为 $1s^2 2s^2 2p^4$ 和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$。第三组 N 和 P 的分别为 $1s^2 2s^2 2p^3$ 和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$。可以看出这三组每一组中不同元素的最外层轨道都是 p 轨道，并且最外层 p 轨道中电子填充的数目是一样的，轨道之间只有主量子数的差别。

1.1.2 原子的路易斯点电子式

原子中的最外层电子参与化学键的形成，我们把最外层的电子叫做**价电子**，并把这些电子所在的能层叫做价层。比如碳原子就有 4 个价电子。我们通常用**路易斯点电子式 (Lewis Structure)** 来表示原子的价电子，在书写路易斯结构式时，首先在中央写出元素符号代表原子核和内层电子，接着在周围点上一些点表示价层电子。主族元素的价电子数一般与族序数相对应，稀有气体的价层电子是充满的（两个或八个）。

对于金属来说，元素符号周围点的总数是一个金属原子形成阳离子丢失的电子数。对于非金属来说，未成对电子的数量等于原子形成阴离子获得的电子数，或者等于原子形成共价键共享的电子数量。

1985 年国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 推荐了一种替代系统，其中元素周期表的列从左到右依次编号 1 到 18。第三周期开始 d 轨道开始出现，所以许多含磷化合物和含硫化合物中磷和硫的价层中可以容纳 10 个甚至 12 个电子，如PCl_5 或SF_6 等。

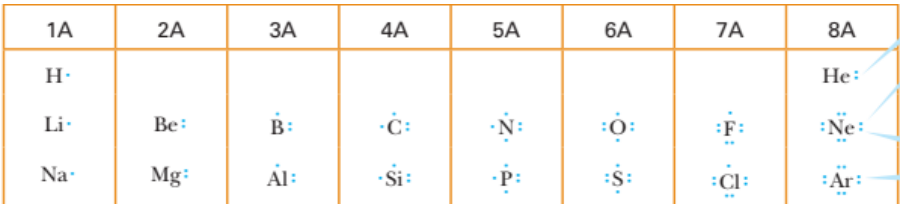


图 1.1: 1-18 号元素的路易斯结构式

1.2 路易斯成键模型

1.2.1 离子与化学键的形成

原子在反应中达到最外层 8 个电子的趋势在主族元素中尤为普遍，我们把这种倾向叫作**八电子规则或者八隅律 (Octet Rule)**，即原子在成键时会失去或者共享电子以达到最外层八电子充满的结构 (对于 Li 和 H 来说最外层两电子稳定)

根据路易斯成键模型，参与形成化学键的每个原子都达到了八电子稳定结构，与原子序数最接近它的稀有气体的价电子构型相同。形成化学键有两种方式：

(1) 原子得到或者失去电子形成离子，离子与离子间通过静电相互作用形成离子键。

(2) 原子之间共享电子对形成共价键。

判断原子间的成键方式可以通过考虑两个原子在元素周期表中的相对位置，一般来说非金属元素或类金属元素与非金属元素之间通常形成共价键，金属元素与非金属元素结合时同意形成离子键。我们也可以通过比较原子的电负性来判断。

1.2.2 电负性与化学键

电负性 (Electronegativity) 指在分子中元素的原子吸引成键电子能力的相对大小，其综合考虑元素的电离能和电子亲和能，可以衡量金属与非金属性的强弱。同周期从左往右电负性递增，同族从上往下电负性递减。这是因为从左到右原子核上的正电荷不断增加，而电子的增加不足以将其完全抵消，因此原子核对价层电子的吸引力更强；而从下到上由于价电子与原子核之间的距离减小，导致原子核与其价电子的吸引力更强，电负性增加。同时特定元素的电负性不仅取决于它在元素周期表的位置，还取决于它的氧化态以及杂化方式。

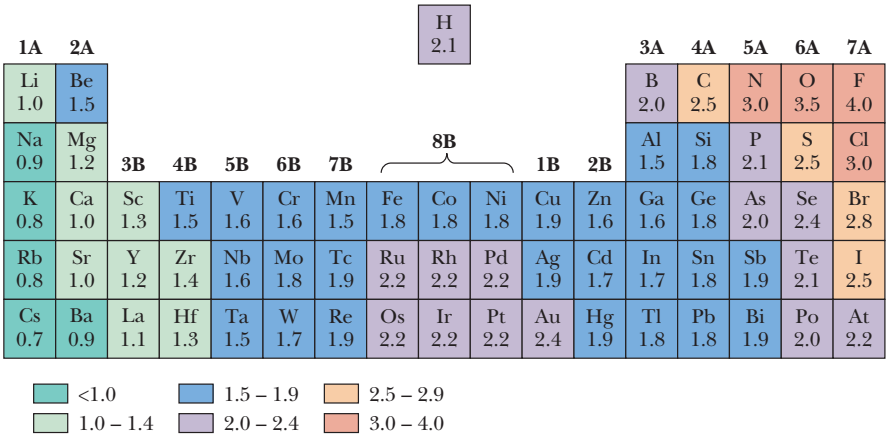


图 1.2: 部分元素的电负性表

电负性对判断元素的性质具有指导性作用。电负性大的原子易获得电子，其氧化能力强；电负性小的原子易失去电子，其还原能力强。电负性小于 2 的元素一般认为是金属元素；电负性大于 2 的元素一般认为是非金属元素。从周期表的左下角到右上角，金属性递减，非金属形递增，但没有严格接线。电负性接近的原子间倾向于

形成共价键，且共价键的极性随着电负性差别的增大而增大，电负性差别较大的原子间易形成离子化合物。$\Delta\mathcal{X}$ 越大，成键电子对偏移就越大，成键原子带电就越多，化合物离子性越强。像$Cl_2(g)$ 这样的物质的离子性为 0%，但没有一种物质具有 100% 的离子性 (CsF 的离子性为 92%)，每个化学键中都有一定程度的电子共享。

1.2.2.1 离子键 (Ionic Bonds)

离子键是由电子从电负性小的原子向电负性大的原子转移而形成的。电负性大的原子获得一个或多个价电子形成阴离子，电负性小的原子失去或多个价电子形成阳离子。判断是否形成离子键可以通过参与成键的原子的电负性差值来作指导，**如果电负性差值 $\Delta\mathcal{X} > 1.7$, 一般认为形成离子键，如果 $\Delta\mathcal{X} < 1.7$, 一般认为形成共价键。**

1.2.2.2 共价键 (Covalent Bonds)

根据路易斯模型，共价键中的电子被两个原子共享并填满每个原子的价层，这些电子屏蔽了带正电的原子核之间的相互排斥，同时与原子核相互吸引，将原子的核间距固定到很小的范围。共价键的形成导致原子核之间的电子密度增大，使体系的能量达到最低。参与形成化学键的原子的核间距叫做键长。每种共价键都有确定的键长，如 H-H 键，其键长为 74pm。（$1pm = 10^{-12}m$。）

由于成键原子的电负性差异，共价键被分为两类：**非极性共价键 (Nonpolar Covalent Bond)**[1]以及极性共价键 (Polar Covalent Bond)。在非极性共价键中，成键电子被均等地共享；而在极性共价键中，成键电子的共享是不均等的。这两类共价键之间本身没有明确的界限，但是我们仍然可以根据上文提出的方法进行大致判断。

表 1.1: 化学键的分类

成键原子电负性差值	键的类型	可能的元素
<0.5	非极性共价键	两个非金属或者
0.5 ~ 1.7	极性共价键	一个非金属与一个类金属
>1.7	离子键	一个金属和一个非金属

极性共价键中电子对的偏移（电子的不均等共享）会使得电负性大的原子获得更多部分的共享电子对并带上部分负电荷，用 $-\delta$ 表示；同时电负性小的原子只获得小部分共享电子并带上部分正电荷，用 $+\delta$ 表示。这种电荷分离产生了**偶极 (dipole)**。我们可以用一个从正电中心指向负电中心的键偶极子箭头来表示偶极。在许多我们即将学习的化学反应中，反应都是以部分正电中心和部分负电中心相互吸引开始的。

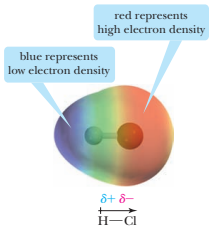


图 1.3: 氯化氢的电子密度模型

很多共价化合物都有较低的熔沸点，这是因为它们大多数都是由单独的分子组成的，是分子晶体。即使分子内有很强的共价键连接 (200-500kJ/mol)，各个分子之间的分子间作用力也十分微弱，这导致分子型共价化合物柔软、熔沸点低。而原子型共价化合物中共价键连接了所有的原子，因而这些原子晶体（共价晶体）物理性质坚硬而熔沸点高。

大多数共价化合物，无论是熔融的还是溶解的，导电性 (Electrical Conductivity) 都较差，因为这些物质中的电子被定域为了共享电子对或者孤电子对，所以无法自由移动，也不存在离子。但是如果存在超大共轭体系的话，如石墨烯，则可能展现出良好的导电性。

[1] 一般认为 $\Delta\mathcal{X} < 0.5$ 的共价键为非极性共价键

1.2.3 键参数

在这一小节中我们将讨论键级、键能和键长。

1.2.3.1 键级

键级 (Bond Order) 用来衡量成键的强弱，键级越大，成的键越强，键长越短，计算公式如下:

$$\text{键级} = \frac{\text{成键轨道电子数-反键轨道电子数}}{2}$$

根据公式，单键的键级为 1、双键的键级为 2、三键的键级为三。

1.2.3.2 键能

化学反应的实质是反应物中化学键的断裂和生成物中化学键的形成。定义 1mol 气体分子断键时的标准焓变为**键能 (Bond Energy)**，因此键能总是正的，单位为 kJ/mol。而一个给定的键在不同分子甚至同一分子内都有轻微变化，因此键能都是平均键能。计算化学反应的热效应时可以利用断开的化学键的总键能减去生成物中化学键的总键能来近似估计反应焓变。

1.2.3.3 键长

键长指分子中两原子核间的平衡距离，同种成键原子时一般单键键长 > 双键键长 > 三键键长，但一般不是 2 倍或者 3 倍的关系。通常相似类型的共价键键长会随着原子半径的增大而增大。键长越长一般键能越小。比如碳卤 (Carbon-Halogen) 键随着卤素原子半径的增大而键能变小。

1.2.4 绘制分子的路易斯结构式

下面以乙酸 (Acetic Acid, CH_3COOH) 为例学习如何绘制路易斯结构式。（这个方法仅供参考，建议看笔者给出的第二种办法）

(1) **确定分子或者离子中价层电子总数**。将分子中所有原子的价层电子相加就得到了分子的价层电子总数；对于阴离子还需要加上电荷数，而阳离子需要减去电荷数（注意这里的电荷数不包括后面的正负号）。比如，对于 OH^-，其价层电子总数就是 $6+1+1=8$；而对于 NH_4^+，其价层电子总数就是 $5+4\times1-1=8$。不难算出乙酸的价层电子总数为 24。

(2) **确定分子或离子中各原子的排布顺序**。可以借助已有的结构式或者结构简式来判断原子的排布顺序，如果没有分子的结构信息，则一般将族序数最小的原子作为中心，之后考虑其他原子的排布。理论上除了已经知道了结构的分子或离子，未知分子或者离子需要通过实验测定来确定其结构。

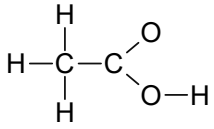


图 1.4: 乙酸骨架

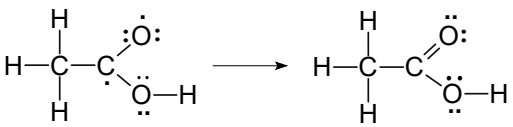


图 1.5: 画出孤对电子并修改单键

(3) **画出整个分子的共价键骨架以剩余未成键的电子**。某个原子需要点出的电子数量的计算公式为

$$\text{需要点出的电子数} = 8(\text{或 } 2) - 2\times\text{该原子参与形成的共价键数量}$$

(4) **如果有原子周围最外层没有达到八电子稳定，则添加多重键使其达到八电子，没添加一根键则减去两个未成键电子**。氢原子最外层需要达到两电子，而氧原子、氮原子、卤素原子最外层需要达到八电子。具体方法为将一对成键电子改为成键原子之间的单线使得每个原子的最外层轨道充满，重复这一过程，最后将未

成键电子画成点。(如图 1.5 所示) 检验公式为

非成键电子数 + 2倍成键数 = 非成键电子数 + 成键电子数 = 2或8

如果绘制的是离子的路易斯结构式，那么需要在最后给整个结构打上中括号并在中括号右上方写上电荷。

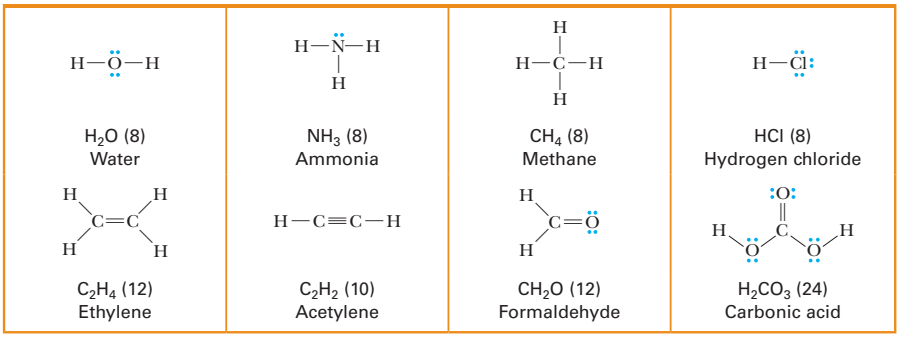


图 1.6: 一些化合物的路易斯结构式。每个分子的价电子数已经在括号内给出

通过分析图 1.6 中的化合物以及其他有机物，我们可以归纳出如下规律：

- 氢原子成一根键。
- 碳原子成四根键。
- 氮原子一般成三根键并有一对孤电子。
- 氧原子一般成两根键并有两对孤电子。
- 卤素原子（包括 F、Cl、Br 和 I）成一根键并有三对孤电子。

通过以上分析，可以提出一种更加简单的路易斯结构式的画法（以 HSCN 为例）：

(1) **计算出分子或离子中所有原子达到稳定所需要的电子总数，并确定分子或离子中的成键数。**具体计算公式如下：

$$\text{达到稳定所需的总电子数}t = \sum(\text{某原子达到稳定后的电子数}f - \text{某原子原有的价电子数}n) \pm \text{电荷数}c$$

对于氢原子 $f = 2$；对于其他满足八隅律的原子 $f = 8$。由于有机化学中研究的对象主要是主族元素，n 一般等于某元素的族序数，如 VIA 族氧原子的 $n = 6$。如果分子带有正电荷，则最后需要加上电荷大小；如果带有负电荷，则需要减去电荷大小。接下来计算成键数，计算公式如下：

$$\text{成键数}b = \frac{1}{2}\text{达到稳定所需的总电子数}t$$

对于硫氰酸 (HSCN) 而言，$t = (2-1) + (8-6) + (8-4) + (8-5) = 10, b = 10/2 = 5$, 则需要成五根键。

(2) **确定分子或离子中的原子排布。**确定呢原子排布可以参考前文，同时也依赖于个人的经验，对于某些结构通式的掌握以及题目给出的信息。对于硫氰酸来说，其化学式已经给出了结构信息。

(3) **将第一步计算出需要形成的键分配到整个分子或离子中。**这一步不需要完全服从上文中不同元素的成键规律，只要在碳骨架的基础上不违反原子周围的电子数超过 f，则可以添加或修改键。具体而言，首先填充分子碳骨架，接着再将其中一些单键修改为多重键（如果不需要成多余的键则只需要画出碳骨架）。

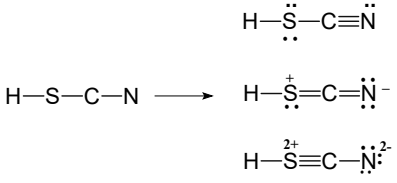


图 1.7: 硫氰酸路易斯结构式的绘制

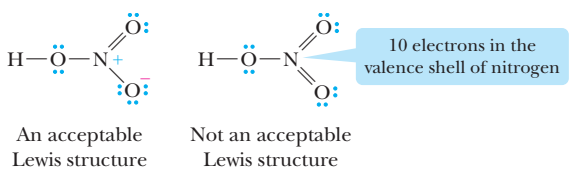


图 1.8: HNO_3 的路易斯结构式

(4) **最后画出每个原子的未成键电子**，检验公式可以参考上文。

根据这个方法可能会画出不同的路易斯结构式，某些结构可能会带有形式电荷，如何确定哪些结构更加稳定？这些将在后面讲到。

1.2.4.1 不满足八隅律的路易斯结构式

八隅律对近乎所有的第二周期元素以及大部分其他元素都成立，但是对于某些物质并不成立（通常以Be 和B 为中心的缺电子分子就是不满足的）。比如BF_3 和$AlCl_3$ 分子中，B 和Al 周围都只有六个电子，不满足八隅律。那为什么这些分子还能稳定存在呢？这是因为体系中存在 Π_4^6 大 Π 键起到了稳定分子的作用。通常卤素不会和中心原子形成多重键，因为卤原子具有更大的电负性。

这种缺乏电子的原子通常在反应中与其他原子形成配位键来达到八电子结构。如BF_3 和NH_3 反应使得B 形成八隅体。

1.2.5 形式电荷

对于某些路易斯结构式，如果我们假定每根键的两个电子分别属于不同原子，那么对于成键原子来说，其周围的电子相较于成键之前可能增多、减少或者不变。如果周围电子数目在成键前后改变了，那么这个原子就带有**形式电荷**。定义一个分子或者多原子离子的电荷叫做**形式电荷**。但要注意，形式电荷只是一种评估路易斯结构的工具，而不是原子上任何实际电荷的量度。形式电荷是基于路易斯电子点结构的分子中每个原子的表观电子电荷。在绘制完路易斯结构式后，可以通过以下公式来计算形式电荷:

$$\text{形式电荷} = \text{未成键时原子的价电子数} - (\text{成键后的所有未成键电子数} - \text{该原子成键数})$$

比如说图 1.7 中从上到下第二个路易斯结构式中的硫，其形式电荷为 $6-(2+3)=+1$，这说明其形式上带有一个单位的正电荷。计算结果的符号与电荷的符号形式上相同。形式电荷之和必须等于物质的实际电荷，分子的形式电荷为零，离子的形式电荷为离子本身的电荷。

在H_2SO_4 的结构式中，S 的最外层有 12 个电子，但是形式电荷为 0。而H_3PO_4 有两个共振结构，结构 II 的形式电荷为 0，相较于带有形式电荷的结构 I，其对真实结构的贡献更大。

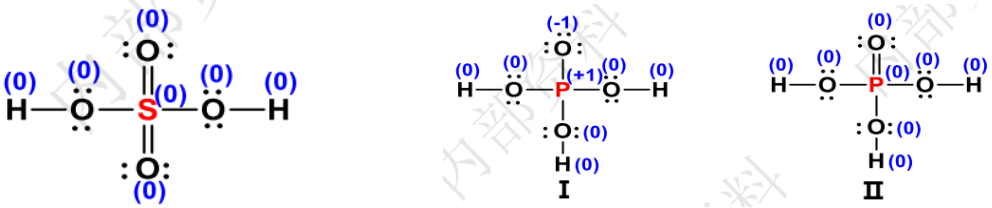


图 1.8 显示HNO_3 分子中负电荷集中在右下角的氧上，但实际上，负电荷均匀分布在两个氧上，这是由于负电荷集中在无论哪个氧上，其路易斯结构式都是合理的，这两个结构互为共振式，分子的真实形态包含了两个结构的特点。在评价共振结构的贡献中形式电荷是一个有用的工具，但这个理论并不是完美的。

1.3 价键理论

Lewis 在 1916 年提出经典的共价键理论，他认为分子中原子之间可以通过共享电子对使每一个原子具有稳定的八电子构型。分子的稳定性是因为共享电子服从“八隅律”。共价键可以分为共价单键、双键、叁键等。但是有些分子违背了八隅律规则。如$[SiF_6]^{2-}$、PCl_5。

1.3.1 共价键的形成

共价键的本质是原子轨道重叠。在成键时未成对价电子自旋方式相反，对称性一致，原子轨道采取最大程度重叠，原子核间电子的概率密度（电子云）增大，对两个原子核产生吸引。共价键形成的条件为:

- 键合双方各提供自旋方向相反的未成对电子，如果自旋方向相同则其中一个电子改变自旋方向
- 键合双方原子轨道对称性匹配，且应尽可能最大程度地重叠
- 能量最低原理

1.3.2 共价键的特征

饱和性：每种元素原子能够提供用以形成共价键的轨道数和电子是一定的（有限的）。一般一个原子有几个未成对电子就只能和几个自旋相反的单电子配对成键，如:N≡N:。有些原子中本来钨成对电子，在特定条件（原子外层有空轨道、相化合的原子必须电负性大）下也可被拆开为单电子而参与成键，如SF_6 的形成。**方向性：**每种元素原子可用于形成共价键的轨道方向是一定的。

1.3.3 共价键的分类

共价键可以分为 σ 键, 如 s-s、p-p、s-p 之间头碰头形成的 σ 键;π 键, 如 p-p 之间肩并肩形成的 π 键；δ 键, 其由 d 轨道重叠形成；配位键，凡共用电子对是由一个原子单独提供的共价键叫做配位键，如 CO 中 C⇇O 配位键。

表 1.2: σ 键与 π 键的特点比较

σ 键	π 键
头碰头方式重叠	肩并肩方式重叠
沿键轴呈圆柱形对称	含键轴呈圆柱形反对称
重叠程度大，牢固，不易断裂	重叠程度相对小，不牢固，容易断裂
能绕轴自由旋转	不能自由旋转
能单独存在	一般不能单独存在
两个原子之间只有一个 σ 键	两个原子之间可以有一个或两个 π 键

1.4 杂化轨道理论

根据价键理论,C 原子只能形成两个夹角为 90° 的单键, 但事实上CH_4 中 C 原子能形成四个夹角都为 109°28′ 且键长一样的 C-H 键。为了解释这样的现象，鲍林等人以价键理论为基础提出杂化轨道理论，这个理论只能用来解释已经通过实验测得的分子的分子构型，但是不能够预测未知分子的构型。

杂化轨道的概念为，原子轨道在成键过程中并不是一成不变的，同一原子中能量相近的某些原子轨道在成键过程中能够重新组合成一系列能量相同的新轨道而改变原有轨道的状态，更加有利于成键，这一过程称为杂化，形成的新轨道称为**杂化轨道**：

- 只有能量相近的原子轨道才能进行杂化。原子在成键过程中，电子可以在激发状态下跃迁至能量相近的其他轨道，并改变自旋方向占据该轨道, 杂化后轨道总能量不变。
- 参与杂化的轨道数等于形成的杂化轨道数。
- 形成的杂化轨道仍是原子轨道，但形状发生变化，一端变肥大，增加最大重叠程度，使得成键能力增强。
- 杂化轨道类型不同，空间排布方式不同。杂化后轨道伸展方向改变，各轨道在空间取最大夹角，使得电子对之间斥力最小而让成键更稳定。（能量最低原理）

杂化分为等性杂化和不等性杂化，等性杂化后各杂化轨道能量相同，而不等性杂化（参与杂化的轨道中有孤电子对）后杂化轨道能量会不同。在考虑分子实际构型时，要考虑孤电子的的因素（有大于共价键的斥力但是不占空间），如CH_4 是正四面体型但是NH_3 是三角锥型, 同时NH_3 的键角小于CH_4 的键角。以下是杂化轨道理论的要点：

(1) 只有在形成分子时原子轨道才发生杂化，杂化存在激发、杂化、轨道重叠、成键等过程，孤立的原子不杂化。
(2) 能量相近的原子轨道才能发生杂化。
(3) 杂化前后轨道数目不变。

(4) 杂化轨道成键也要满足原子轨道最大重叠原理，杂化轨道成键能力比各原子轨道的成键能力强，各不同类型杂化轨道的成键能力顺序:

$$sp < sp^2 < sp^3 < dsp^2 < sp^3d < sp^3d^2$$

(5) 杂化轨道成键还要满足化学键间最小排斥原理，键与键间排斥力的大小决定于杂化轨道间的夹角，键角越大，化学键之间的排斥力越小。

(6) 杂化轨道的类型与分子的空间构型有关。

1.5 价层电子对互斥理论 (VSEPR)

该理论的基本要点是：

- AB_m 型分子 (A 为中心原子，B 为配位原子) 的几何构型取决于中心原子 A 的价层电子对数 VPN(VPN = 成键电子对 + 孤对电子对数)。
- 价层电子对要尽可能原理以使得斥力最小。价层电子对之间排斥力大小顺序如下：
  - 电子对间夹角越小，斥力越大。
  - 孤对电子与孤对电子间斥力 > 孤对电子——成键电子对斥力 > 成键电子对间斥力。
  - 叁键的排斥力 > 双键的排斥力 > 单键的排斥力。

根据价层电子对 VPN 的数目可以推测出分子的空间构型。确定 VPN 的计算公式如下：

$$VPN = \frac{1}{2}[\text{A 的价电子数} + \sum \text{B 提供的价电子数} \pm \text{离子电荷数}]$$

需要注意的是，当计算对象为离子时，带有负电荷则加上负电荷绝对值，带有正电荷则减去正电荷的值。一般 A 的价电子数 =A 所在的族序数,B 的价电子数与常规的使用所在族数判断价电子相同, 只是 H 和卤素记为 1,O 和 S 记为 0,N 一般记为-1。如果算出来带有小数，那么该物质的 VPN 应该通过背诵的方式进行记忆，而不可以进位或者退位，如NO_2 算出来的 VPN=2.5, 但是其实际 VPN=3，而ClO_2 算出来的 VPN=3.5, 但其实际 VPN=3。

在计算出 VPN 后，可以推断其 VSEPR 模型。接着需要通过该中心原子实际连接的原子数来确定孤对电子对数 E。然后根据该理论、或通过查表/背诵判断分子的几何构型。

思考：为什么NH_3 的键角 (107°) 比PH_3 的键角 (93.6°) 大? 答：中心原子电负性 $\chi(P) < \chi(N)$，则相对于NH_3 来说,PH_3 中成键电子对更靠近 H 原子，成键电子对斥力减小，故而PH_3 的键角小（类比在胳膊下面夹一个皮球）。

VSEPR 理论有一定局限性，如只能定性得到成键结果；不涉及分子的激发态，因此无法解释物质颜色；不能解释H_2^+ 及 He_2^+ 的存在，不能解释氧分子的顺磁性以及臭氧中键长处于单键和双键之间的现象。

a) CH_3OH　　b) CH_2Cl_2　　c) H_2CO_3(Carbonic Acid)

解答：CH_3OH 分子中 ∠H-C-H≈ 109°28′,∠ C-O-H ≈ 104.5°；CH_2Cl_2 分子中各个键的夹角 ≈ 109°28′；H_2CO_3 中 ∠O-C-O≈ 120°，C-O-H ≈ 104.5°。

1.6 分子轨道理论

分子轨道理论主要内容为：原子形成分子后，电子不再属于某个原子的轨道，而是处在属于整个分子的分子轨道中；分子轨道由原子轨道线性组合而成（分子轨道数目 = 参与组合的原子轨道数目），组成成键分子轨道时遵循能量相近原则、对称性匹配原则和最大重叠原则，即通常说的“成键三原则”。而在电子填充分子轨道时依然遵循能量最低原理、Pauli 不相容原理和 Hund 规则。按原子轨道的组合方式不同，将分子轨道分为 σ 轨道和 π 轨道。若组合得到的分子轨道的能量比组合前的原子轨道能量低，所得的分子轨道叫做“成键轨道”（原子轨道相位相同）；反之叫做“反键轨道”（原子轨道相位相反）；若组合得到的分子轨道的能量与组合前的原子轨道能量没有明显差别，所得分子轨道叫做“非键轨道”。

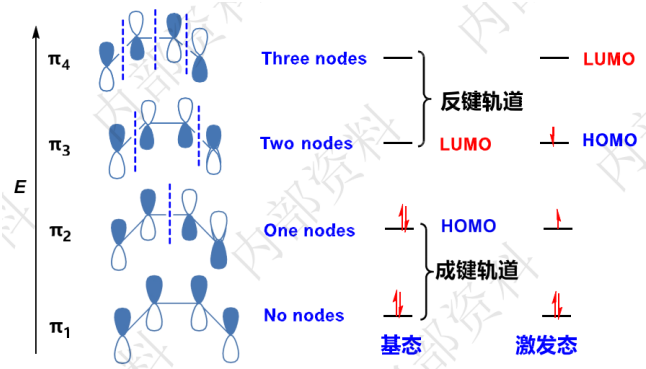


图 1.9: 丁二烯的分子轨道模型

s-s 原子轨道组合成的分子轨道叫 σ 分子轨道, 分为成键分子轨道 $\sigma_{ns}(\sigma_u)$ 和反键分子轨道 $\sigma^*_{ns}(\sigma_g)$。p-p 原子轨道头碰头组合成 σ 分子轨道或肩并肩形成 π 分子轨道。d-d 轨道之间形成的分子轨道比较复杂，也不常考，就不在此赘述。

在应用分子轨道时我们首先要了解几个概念。**键级**：衡量成键的强弱，键级越大，成的键越强，键长越短，计算公式如下:

$$\text{键级} = \frac{\text{成键轨道电子数-反键轨道电子数}}{2}$$

键级大于零，则分子的体系能量低于原子单独存在的能量，因此该分子可以稳定存在；而键级等于零，分子的能量与原子单独存在时的能量相同，因此分子不会形成。

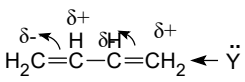
1.7 共轭效应

共轭效应是指在能形成共轭 π 键的体系中（共轭体系中）由于相邻 p 轨道的重叠而产生的电子间的相互流动，致使体系能量降低，键长平均化，分子趋于稳定的电子效应。三个或三个以上相互平行的 p 轨道形成的大 π 键称为**共轭体系**。共轭体系中的原子必须共平面并提供相互平行的 p 轨道。共轭体系中成键电子运动范围扩大的现象叫电子离域。电子离域使共轭体系能量降低。总而言之，共轭体系的特点是:（1）参与共轭体系的原子共平面（2）键长平均化（3）电子离域，体系稳定。

1.7.1 共轭体系的类型

1.7.1.1 $\pi-\pi$ 共轭

$\pi-\pi$ 共轭体系的结构特征是单双键交替（如图所示$CH_2=CHCH=CH_2$ 是 Π_4^4 共轭体系）。

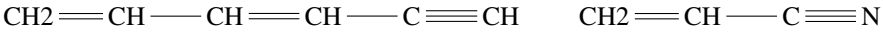


共轭体系的表示及其特点：

(1) 用弯箭头表示由共轭效应引起的电子流动方向；
(2) 共轭碳链可产生极性（正负电荷）交替现象；
(3) 共轭效应不随共轭链增长而减弱

共轭效应可以分为吸电子共轭效应 (**-C**) 和给电子共轭效应 (**+C**)。凡共轭体系上的取代基能级降低体系的电子云密度，称为吸电子共轭效应，如$-NO_2$, $-COOH$, $-CHO$ 等；凡共轭体系上的取代基能增加体系的电子云密度，如$-NH_2$, $-OH$ 等。

参与共轭的双键不限于两个，也可以是多个；形成 $\pi-\pi$ 共轭体系的多重键可以是双键或者三键；组成共轭体系的原子不限于碳原子，氧、氮原子均可。如



1.7.1.2 $p-\pi$ 共轭与 $\sigma-\pi$ 超共轭

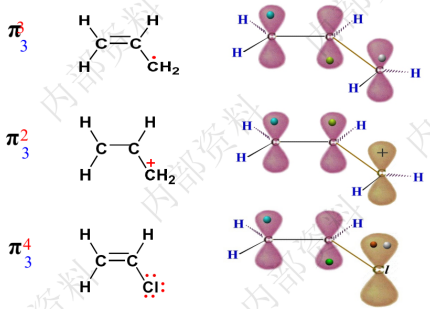


图 1.10: $p-\pi$ 共轭

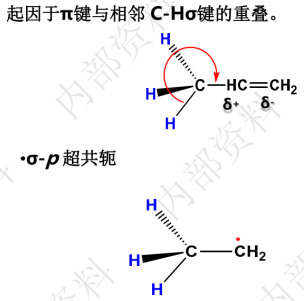


图 1.11: $\sigma-\pi$ 超共轭

1.8 分子的极性

如果一个分子的正电中心和负电中心不重合，那么这个分子就是**极性分子**，反之则为**非极性分子**。从键的极性上来说，如果分子中各个键的偶极矩矢量和为零，则分子为非极性分子；如果矢量和不为零，则分子为极性分子。举个例子，虽然CO_2 有两个碳氧双键，但由于CO_2 是一个直线型分子，其两个键的键偶极矩矢量和为 0，因此该分子是非极性的。

分子极性其取决于键的极性以及分子的几何形状。分子的极性与偶极矩有关，定义为正负电荷重心间的距离 d 与电荷量 q 的乘积:

$$\mu = q \times d$$

在外电场作用下，共价键的极性会发生变化。键的可极化性用极化度来度量，表示成键电子被成键原子核约束的相对程度。极化度与成键原子的体积、电负性、键的种类和外电场的强度有关。成键原子半径越大，越容易被极化；键的极性越小，极化性越大。键的极性由电负差引起，是永久性的；键的极化性由外电场引起，是暂时性的。

1.9 共振论

某些分子的真实形态无法用单个路易斯结构式描述。图 1.11 显示了CO_3^{2-} 的三种路易斯结构式，每一个结构式都表明碳通过一个双键和两个单键与三个氧原子结合，这意味着有一个氧碳氧键和另外两个氧碳氧键是不同的，但实验已经证明这三个碳氧键都是完全相同的，并且具有相同的能量。为了描述包括碳酸盐离子在内的没有单一路易斯结构式的分子或离子，我们需要共振论来描述。

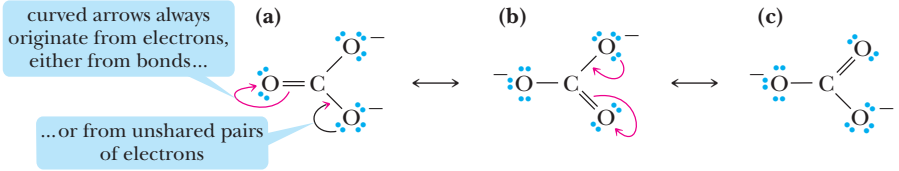


图 1.12: CO_3^{2-} 的三个路易斯结构式和转化

共振理论认为不能用经典结构式圆满表示的分子，其真实结构是由多种可能的经典结构式（极限式）叠加(共振杂化) 而成的。单个路易斯结构式被称为**共振结构 (Resonance Contribution Structure)**，共振结构中原子的相对位置相同，但成键和孤电子对的位置不同。各个共振结构通过杂化形成**共振杂化体 (Resonance Hybrid)**。其表示方法为通过双头箭头相互连接，如图 1.11 所示。需要注意的是，在共振杂化体中，碳酸根上的三个电子对（一个成键电子对和两个孤电子对）是离域的 (delocalized)，它们的密度“分散”在四个相邻的原子上。同时这三个共振结构有相同的定形式电荷，只是在不同的 O 原子上，所以它们对共振杂化体的贡献是一样的。

另一个例子是苯 (Benzene)，化学式为C_6H_6。其分子的路易斯就结构如图1.13所示。实际的苯分子是这两种形式的平均，如图1.14所示。

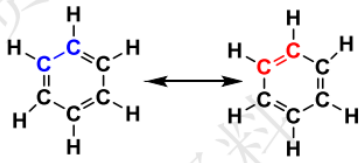


图 1.13: 苯的路易斯结构式

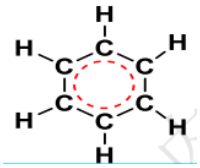


图 1.14: 苯分子的实际结构

虽然图 1.11 中不同共振式通过双箭头来连接似乎表示，随着时间的推移，键和电子对会不断地从一个位置来回变化到另一个位置，但是这个概念是不正确的。碳酸根有且只有一种真实结构，尽管图 1.11 中任何共振结构都不能准确地表示碳酸根，但为了方便起见，我们继续将其表示为这些结构之一。但是要注意杂化体是单一物，不是混合物，也不是几种结构的互变平衡体系。

图 1.11 中，从共振结构 (a) 到 (b)，然后从 (b) 到 (c) 是价电子的重新分配。化学家使用弯箭头 (Curved Arrow) 来说明这种价电子的重新分配，弯箭头的尾部表示电子对转移的起点，弯箭头的头部表示其转移重点。这种转移可能是从一个原子到一个相邻的键，也可能是从一个键到相邻原子。

1.9.1 书写正确共振结构的规则

共振式中经典结构式之间只有电子排列的不同，没有原子位置和未成对电子数的改变。在书写共振结构时需要遵循以下规则:

1. 所有的共振结构必须有相同数目的价层电子。
2. 所有共振结构必须遵守共价键成键规则。对于第三周期元素，如 S 和 P，其原子的 s 价电子层最多可以填充 12 个电子。
3. 共振式中，只有电子排布不同，原子排列顺序完全相同。
4. 共振式中，配对的电子数和未配对的电子数应是相等的。

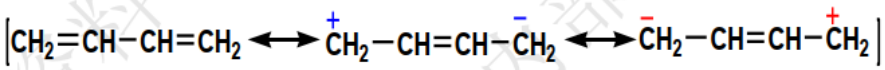
1.9.2 共振式的稳定性

共振杂化体比共振式中任何一个经典结构式都稳定，共振杂化体的稳定性大小与共振式的结构有关。

1. 在共振式中，若经典结构式的稳定性相同，则形成的共振杂化体往往特别稳定。



2. 共振式中，经典结构越稳定，对共振杂化体的贡献越大，经典结构与共振杂化体结构越接近，参与形成的共振杂化体越稳定。



以下是判断共振式中经典结构式相对稳定性的规则：

1. 满足八隅体的经典结构式稳定。
2. 没有正负电荷分离的经典结构式稳定。
3. 共振式中经典结构式越多，参与形成的共振杂化体越稳定。
4. 在满足八隅体电子结构，但有电荷分离的共振式中, 电负性大的原子带负电荷，电负性小的原子带正电荷的经典结构式较稳定。

1.10 官能团

有机化合物在特定的反应中只会改变某些结构。有机分子中发生化学反应的那部分结构叫做官能团。在任何有机分子中，同一个官能团都会发生相同类型的化学反应。官能团是将有机化合物分为不同化合物族的基本单位。例如，我们把含有-OH（羟基）并且羟基与 sp^3 杂化的碳原子相连的化合物归为醇族。同时，官能团也是有机化合物命名的基础。

表 1.3: 五个常见官能团

Functional Group	Name of Group	Present In	Example	Name of Example
—OH	hydroxyl	alcohols	CH_3CH_2OH	Ethanol
$—NH_2$	amino	amines	$CH_3CH_2NH_2$	Ethanamine
$—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—H$	carbonyl	aldehydes	$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$	Ethanal
$—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—$	carbonyl	ketones	$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	Acetone
$—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$	carboxyl	carboxylic acids	$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$	Acetic acid

第二章 酸和碱

2.1 Arrhenius 酸碱

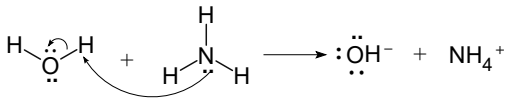
Arrhenius 酸定义为溶解在水中产生H^+ 的物质[1]，Arrhenius 碱定义为溶解在水中产生OH^- 的物质。在这个理论中，酸和碱都是在水溶液 (aqueous solution) 的基础上定义的，那么在非水溶液中该如何定义酸和碱呢？

2.2 Brønsted-Lowry 酸碱

根据该酸碱理论，酸是能够提供质子的分子；碱是能够接受质子的分子。酸碱中和反应就是质子转移反应。从另一个角度来说，Brønsted-Lowry 酸就是含有酸性氢的分子（比如$HF, HCl, CH_3COOH, C_6H_5OH$ 等），氢原子通常与电负性大的原子（如卤素、氧或氮原子）相连；而 Brønsted-Lowry 碱就是一种能与质子成键的分子，通常包括带负电的离子或包括氧或氮的中性分子（如$CH_3COO^-, OH^-, CH_3NH^-, CH_3C{\equiv}C^-$）。

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$$

上述反应中水作为酸失去质子，氨作为碱接受质子，下图中用弯箭头表示上述反应中电子的转移，弯箭头的方向表示电子电子对转移的方向，电子的转移可能导致键的断裂或生成。例如下图中 N 的孤电子对进攻H_2O 的 H，形成新的$N-H$ 键，而$O-H$ 键的电子转移到 O 上形成OH^-。



但一个酸分子将质子转移到碱上时，该酸分子就变为其共轭碱 (conjugate base)。当一个碱分子接受了一个质子时，该碱分子就变为其共轭酸。一个酸的酸性越强，其共轭碱的碱性就越弱；一个碱的碱性越强，其共轭酸的酸性就越弱。

$$\underset{\text{(Acid)}}{HCl(aq)} + \underset{\text{(Base)}}{H_2O(l)} \longrightarrow \underset{\text{(Conjugate base of HCl)}}{Cl^-(aq)} + \underset{\text{(Conjugate acid of } H_2O)}{H_3O^+(aq)}$$

表 2.1: 共轭酸碱的酸碱性递变规律

Acid	pKa	Conjugate base	Acid	pKa	Conjugate base
HI	-9	I^-	HCl	-7	Cl^-
H_2SO_4	-5.2	HSO_4^-	H_3O^+	-1.74	H_2O
H_3PO_4	2.1	$H_2PO_4^{2-}$	CH_3COOH	4.76	CH_3COO^-
H_2CO_3	6.36	HCO_3^-	NH_4^+	9.24	NH_3
C_6H_5OH	9.95	$C_6H_5O^-$	NH_4^+	9.24	NH_3
C_2H_5OH	15.9	$C_2H_5O^-$	NH_3	38	NH_2^-
C_2H_6	51	$CH_3CH_2^-$			

根据酸分子能电离出多少质子，可以将酸分成单质子酸 (monoprotic acid)、双质子酸 (diprotic acid) 和多质子酸 (triprotic acid)。而且某些分子或离子既可以作为酸参与反应，也可以作为碱参与反应，如氨基酸、碳酸氢根等。

[1] 水溶液中实际上不存在H^+，而只存在H^+ 与H_2O 结合生成的H_3O^+(水合氢离子, Hydronium ion)

2.3 酸碱性的强弱

在水溶液中能完全解离酸碱是强酸或强碱，在水溶液中只能部分解离的酸碱是弱酸和弱碱。在无其他干扰的酸碱反应中，反应平衡总是倾向于强酸与强碱作用，生成弱酸和弱碱，也就是所谓“强酸制弱酸”。可以根据各个物质的 K_a 值来确定反应平衡的位置，如在下面两个反应中，平衡位置都是偏右的。

$$\underset{\text{pKa=4.76}}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + \underset{\text{pKa=-1.74}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{pKa=6.36}}{H_2CO_3} + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- + \underset{\text{pKa=15.7}}{H_2O}$$

水溶液中的强酸有HCl、HBr、HI、HNO_3、$HClO_4$ 和H_2SO_4。水溶液中的强碱有LiOH、NaOH、KOH、$Ca(OH)_2$和$Ba(OH)_2$。而大多数有机酸和有机碱都是弱的。最常见的有机酸是羧酸 (RCOOH)。弱酸的强度差异仅反映其相对电离能力，但其实际电离程度均极低（$K_a \ll 1$），不可误判为强酸。

2.3.1 酸性强弱

有机化合物酸性的强弱主要由其失去质子H^+ 后形成的阴离子A^- 的**相对稳定性**决定。通过分析以下四个因素，可深入理解酸性差异的本质：（1）与氢原子相连原子的电负性（Electronegativity of the atom bonded to H）（2）共振效应（Resonance）（3）诱导效应（Inductive effect）（4）阴离子电荷的离域程度及其体积（Size and delocalization of charge on A^-）

2.3.1.1 电负性的影响

与氢离子连接的 A 原子的电负性越大，该氢离子的酸性越强，同时 A 原子的电负性越大，其稳定负电荷的能力越大，阴离子A^- 的稳定性就越强，对应的酸HA 的酸性就越强。比如氢氟酸 (Hydrofluoric Acid) 中氢原子的酸性最强，因为该氢原子连接在电负性最大的氟元素 (Fluorine) 上。当氢氟酸失去质子时，氟离子 (Fluoride Ion) 可以稳定负电荷。同理可以推出CH_3COOH(乙酸, Ethanoic Acid) 的酸性小于HF 而大于CH_3NH_2(甲基胺, Methylamine)。最后注意电负性是影响同周期元素阴离子的主要因素，对于同一列来说，后面讨论的其他效应将变得更加重要。

2.3.1.2 诱导效应

诱导效应 (Inductive Effect) 是指由于原子电负性较高且通过共价键传导的电子密度改变的极化现象。这种效应通过分子结构中各种化学键继续传导，并变得越来越弱（一般经过**三个化学键**就可以忽略不计），但在带负电的原子上仍能感受到。

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad pKa = 4.76$$

$$CF_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CF_3COO^- + H_3O^+ \qquad pKa = 0.23$$

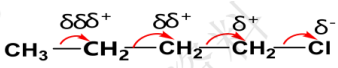


图 2.1: 诱导效应的传导

以C–H 作标准，电负性 χ >H 的基团引起**-I** 效应（吸电子作用）；电负性 χ <H 的基团引起 **+I** 效应（斥电子作用）。如CF_3COOH 中F 因为较大的电负性使得–CF_3 上的碳原子带有正电，为-I 效应。

2.3.1.3 共振效应

以CH_3COOH 和CH_3CH_2OH 为例，乙酸的 pKa 更小，酸性更强，这是因为乙酸根中的负电荷是离域的，其均匀分布在两个氧原子上。但考虑共振式数量的同时也要考虑共振结构的贡献大小。例如苯酚和乙醇对应阴离子的稳定性，虽然苯酚阴离子的电荷可以在苯环上进行分布，但由于碳的电负性大大小于氧的电负性，所以这些共振式的贡献很小，因此苯酚的离域作用弱于乙醇阴离子。

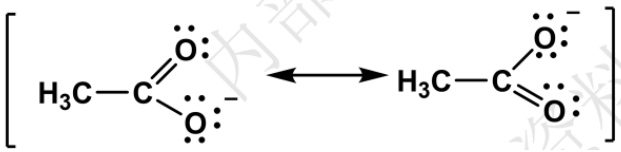


图 2.2: 乙酸根的共振式

2.3.1.4 阴离子的稳定性

一般来说阴离子越稳定，其共轭酸的酸性越强。而阴阳离子电荷离域的体积越大，即离子半径越大，其稳定性越强，如阴离子稳定性$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$。这就使得酸性HF < HCl< HBr < HI。

2.3.2 碱性强弱

中性分子的碱性可以通过比较它们带正电荷的共轭酸的稳定性来解释。如氨的碱性比乙醇的碱性强，这是由于氮的电负性小于氧的电负性因而其稳定正电荷的能力强。烷基卤化物 (Alkyl halides) 的碱性尤其弱，这是因为其共轭酸的正电荷不容易被电负性大的卤原子 (halogenatom) 稳定。

带负电荷的化合物的碱性取决于带有负电荷的原子的电负性。电负性大的原子更倾向于带有负电荷而非正电荷。

2.3.2.1 溶剂化效应

溶剂化效应 (Solvation Effect) 能够稳定碱的共轭酸，从而增强碱的碱性，例如，随着形成的氢键数目的增多，三乙胺、二乙胺和乙胺的碱性依次增强。

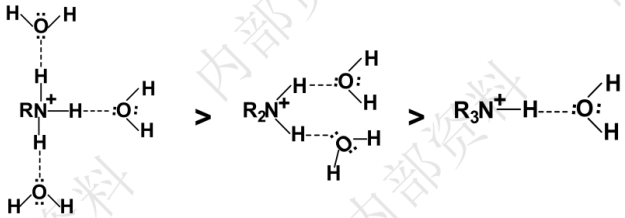


图 2.3: 溶剂化效应影响碱性

2.4 路易斯酸碱理论

路易斯酸 (Lewis acid) 是一种可以接受电子对形成新的共价键的物质。路易斯碱 (Lewis base) 是一种可以提供电子对形成新的共价键的物质。在以下反应中$CH_3OH_2^+$ 是路易斯酸而CH_3NH_2 是路易斯碱：

$$CH_3OH_2^+ + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3OH + CH_3NH_3^+$$

从价层电子的角度考虑，路易斯酸可以是离子或者价电子层未充满的缺电子分子；路易斯碱可以是离子或者中性分子，只要分子中有原子（如O、N 或者卤素）可以提供孤电子对。例如BF_3 和$AlCl_3$ 就是路易斯酸，一些过渡金属化合物也可以充当路易斯酸；而NH_3 是路易斯碱。

B 和Al 都是 IIIA 族元素，因此可以与其他原子形成三根键，但此时这些元素的价层中只有六个电子，没有达到八电子稳定结构，因此如果有其他能够提供孤电子对的基团就可以形成第四根键（配位键）。

$$R_1OR_2 + BF_3 \longrightarrow R_1(R_2)OBF_3$$

根据路易斯碱的定义和特点，所有的负离子或者包含O、N 以及卤素的官能团都可以作为路易斯碱，上文中所有的 Brønsted-Lowry 碱都是路易斯碱。

2.5 软硬酸碱理论

1963 年 Pearson 提出软硬酸碱理论，并提出“硬亲硬，软亲软”经验规则。该理论利用“软”和“硬”来形容酸碱抓住电子的松紧程度，即释放和获取电子的难易程度。

抓电子紧的酸或碱称为硬酸或硬碱，反之称为软酸或软碱。硬酸中心原子的体积小、正电荷高、可极化性低；而软酸相反。硬碱中给予电子的电子电负性高，可极化性低，不易被氧化，不易失去外层电子；软碱反之。

$$\underset{\text{软酸}}{Ag^+} + \underset{\text{软碱}}{I^-} \longrightarrow AgI$$

2.6 亲核试剂与亲电试剂

2.6.1 亲核试剂

富电子 (Electron-rich) 的分子称为亲核试剂 (Nucleophile)，亲核试剂可以与亲电试剂 (Electrophile) 反应。亲核试剂中富电子的特定原子或区域被称为亲核中心 (Nucleophilic Center)。最易识别的亲核试剂是带有孤对电子的负离子（如 OH^-,CN^-），但中性分子若含有富电子官能团（如氨基$-NH_2$）也可作为亲核试剂。中性分子的亲核中心通常为具有孤对电子的原子（如氮、氧）或含多重键的区域（如烯烃 Alkene、炔烃 Alkyne、芳香环 Aromatic Ring）。

2.6.1.1 亲核性规律

- 同一周期的原子作为亲核中心时，试剂的亲核性与碱性一致，试剂碱性强，亲核性就强。

$$R_3C^- > R_2N^- > RO^- > F^-$$

- 同一种元素的亲核试剂，亲核性与碱性的强弱一致。

$$RO^- > HO^- > C_6H_5O^- > CH_3COO^- > H_2O$$

- 电负性越高的原子（如氟），其核外电子被束缚的越紧密，成键的可能性越弱，亲核性越弱。
- 亲核试剂的空间位阻如果很大，会影响其接近中心碳，亲核性会减弱。

$$CH_3O^- > CH_3CH_2O^- > (CH_3)_2CHO^- > (CH_3)_3CO^-$$

- 在非质子溶剂 (Aprotic Solvent) 中亲核性与相对碱性 (Basicity) 更接近，如无法与阴离子形成氢键的有机溶剂（如 DMF 或 DMSO）。卤素阴离子在 DMSO 中的亲核性顺序为：

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

- 在质子溶剂 (Protic Solvent) 中（如水、乙醇等），具有较大亲核中心（位于周期表高周期的原子）的阴离子溶剂化作用较弱，亲核性更强。例如S^- 的亲核性强于O^-，但其碱性较弱。这是因为质子溶剂可以和阴离子形成氢键，阴离子越小，溶剂化作用越强，其作为亲核试剂参与反应的难度越大。一些常见阴离子在质子溶剂中的亲核性顺序如下：

$$SH^- > CN^- > I^- > OH^- > N_3^- > Br^- > CH_3CO_2^- > Cl^- > F^-$$

2.6.2 亲电试剂

亲电试剂 (Electrophiles) 一般为阳离子，但中性分子若含特定官能团（如羰基 Carbonyl 或卤代烷 Alkyl Halide）也可作为亲电试剂。亲电试剂中缺电子的特定原子或区域称为亲电中心（Electrophilic Center）。常见的亲电试剂有CH_3^+，$CH_2{=}CHCH_2^+$，$(Me)_2NCHO$，$(Me)_2SO$ 等

2.6.2.1 亲电性与电负性

氢原子的亲电性取决于邻近原子的电负性。氨中的氢是非常弱的亲电中心，因为失去一个质子形成的阴离子NH_2^- 是不稳定的，因此氨只能与非常强的碱才能反应。像HF 或$AlCl_3$ 这样的分子更倾向于作为亲电试剂发生反应，因为这两种分子的亲核中心都很弱，而亲电中心H 和Cl 都很强。

水既能作为亲核试剂参与反应，也能作为亲电试剂参与反应。如

$$\underset{\text{亲电试剂}}{H_2O} + \underset{\text{亲核试剂}}{NH_2^-} \longrightarrow OH^- + NH_3$$

$$\underset{\text{亲核试剂}}{H_2O} + \underset{\text{亲电试剂}}{H^+} \longrightarrow H_3O^+$$

2.6.3 亲电和亲核试剂的识别

共价键表示	共价键类型	识别
C–H C–C	非极性共价键	碳和氢原子均不表现显著的亲核或亲电性，碳原子通常不作为亲电中心。
C–N	极性共价键	碳原子经常可以忽略而不作为亲电中心。
N–H O–H	极性共价键	氮（N）和氧（O）为强亲核中心，氢（H）为弱亲电中心。
C=O C=N C≡N	极性共价键	杂原子（O/N）为亲核中心，碳为亲电中心；双键/三键增强极性，配位键具有类似特性。
C–O C–X	极性共价键	氧（O）具有中等亲核性，卤素（X）亲核性弱，碳为亲电中心。
H–X	极性共价键	与卤素相连的氢原子亲电性强于与氧相连的氢原子，与氮相连的氢亲电性极弱。

2.6.4 相关反应

大多数有机反应都涉及一个亲核试剂（富电子分子）和一个亲电试剂（缺电子分子）之间的反应。有机反应设计旧键断裂和新建生成。键的断裂有均裂和异裂两种方式。

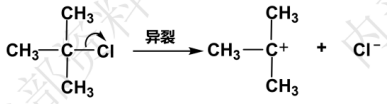
2.6.4.1 均裂——自由基反应

经过均裂生成自由基的反应叫作自由基反应。一般在光、热或过氧化物存在下进行。

$$H_3C-H \xrightarrow{\text{均裂}} H_3C\cdot + \cdot H$$

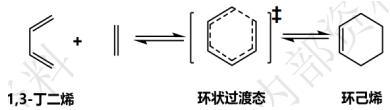
2.6.4.2 异裂——离子型反应

发生异裂的反应条件是有催化剂、极性试剂、极性溶剂存在。异裂的结果产生了带正电荷或负电荷的离子。发生共价键异裂的反应叫做离子型反应或异裂反应。



2.6.4.3 周环反应

反应经环状过渡态，旧键的断裂和新键的生成同时进行的反应。



2.6.4.4 反应机理

反应机理通过展示化学键形成与断裂过程中价电子的变化，描述反应如何进行。弯箭头用于表示化学键形成和断裂时价电子的转移方向。

第三章 烷烃

只由碳元素和氢元素组成的有机化合物叫，烃类 (Hydrocarbon)，又称碳氢化合物。烷烃 (Alkane) 是最常见的有机化合物。

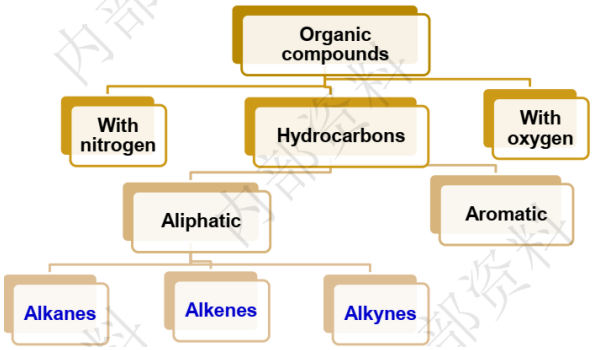


图 3.1: 有机化合物的分类

脂肪族烃类化合物 (Aliphatic hydrocarbon) 中，仅含碳-碳单键的有机物称为烷烃。此类化合物亦被称作**饱和脂肪烃 (Saturated Aliphatic)**，因其分子中氢原子数目已达到碳链所能承载的最大值。

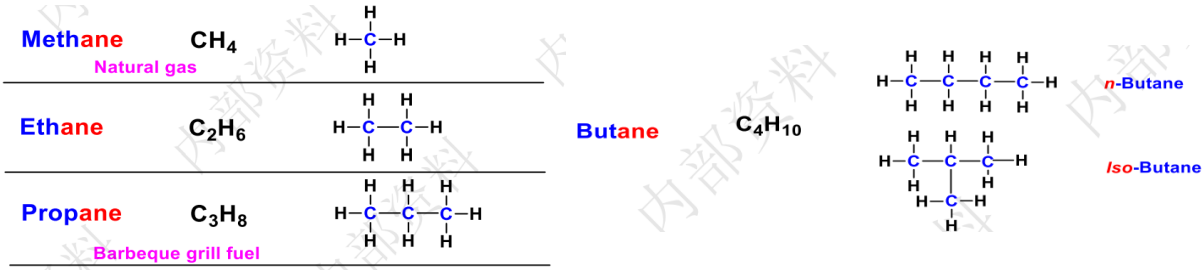
若脂肪族烃类分子中至少含有一个碳-碳双键，则称为烯烃 (Alkene)，其官能团为碳碳双键。

若脂肪族烃类分子中至少含有一个碳-碳三键，则称为炔烃 (Alkyne)，其官能团为碳碳三键。

3.1 烷烃的构造

3.1.1 烷烃的通式

所有的开链烷烃都符合通式CnH_{2n+2}，式中 n 表示分子中碳原子的数目。



3.1.2 烷烃的异构

拥有相同分子式但分子中原子排列方式不同的化合物叫做同分异构体 (Isomers)，同分异构体分为三类：构造异构 (Constitutional)、构型异构 (Configurational) 和构象异构 (Conformational)。

结构异构体特指分子式相同但原子间连接顺序不同的化合物，这些化合物通常有不同的理化性质。同分异构体在有机化学中大量存在，随着碳原子数量的增加，分子式相同的同分异构体的数量也增加。如C_5H_{12} 只有 3 个同分异构体，但$C_{25}H_{52}$ 足足有 36797588 个同分异构体。

3.1.2.1 构造异构

根据结构差异的具体形式，构造异构可分为以下四类：链异构（Chain Isomerism）、位置异构（Position Isomerism）、官能团异构（Functional Group Isomerism）和互变异构（Tautomerism）。

链异构指碳骨架（主链或支链）的排列方式不同，如正丁烷与异丁烷。**位置异构**指官能团、双键、三键或取代基在碳链上的位置不同，如 1-丁烯（双键在一号碳与二号碳之间）与 2-丁烯（双键在二号碳与三号碳之间）。**官能团异构**指分子中存在的官能团类型不同，如乙醇CH_3CH_2OH 和甲醚CH_3OCH_3。**互变异构**指通过质子转移和共轭结构的动态平衡形成的异构现象，如酮-烯醇互变异构（丙酮与其烯醇式）。

3.1.2.2 构象异构

构象异构体是指同一分子因C–C 单键旋转而产生的不同空间构象，由于转过的角度不同，一个分子可以有无数种构象。一般用以下三种方法进行表示：伞形式、锯架式 (Sawhorse Projection) 以及纽曼投影式 (Newman Porjection)。其中伞形式中实心楔形键朝纸面向外，虚心楔形键朝纸面向内。本小节以绘制和识别纽曼投影式为重点展开。



图 3.2: 烷烃的构象异构

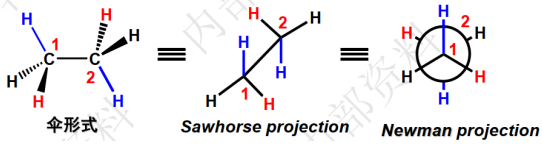


图 3.3: 烷烃的立体表示

要绘制纽曼投影式，首先要确定观察方向，比如上图中 1 号碳到 2 号碳方向，接着把远端的原子（2 号碳）画成圆形，并且从原上伸出三根键连接其他原子或者基团；接着将近端的原子看成一个点，延伸出来三根键（最好交叉着后面的键画，因为不会遮挡）及连接的原子和基团。纽曼投影式可以直观展示分子的构象，而且可以用来判断构象的能量。一般来说，体积较大的基团距离越近能量越高，这可以用来解释为什么交叉式构象（下图左侧）比重叠式构象（右侧）要稳定。

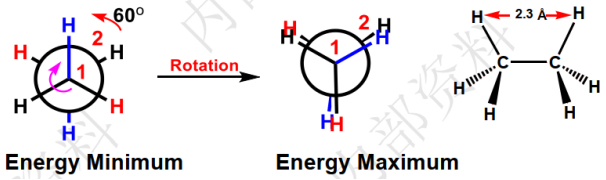


图 3.4: 烷烃构象的能量

3.1.3 烷烃的结构

烷烃的结构有如下特点：（1）碳原子采取 sp^3 杂化。（2）碳原子根据被其他碳原子取代的程度，可分为四类：一级碳 (伯碳，Primary carbon, 1°C)、二级碳 (仲碳，Secondary carbon, 2°C)、三级碳 (叔碳，Tertiary carbon, 3°C) 和四级碳 (季碳，Quaternary carbon, 4°C)。在表示烷烃的结构时，最常用的就是简明结构式和键线式 (line-angle formula)。

3.2 有机物的命名

3.2.1 烷烃的命名

表 3.1: 烷烃的英文命名

Number of C Atoms	Name of Alkyl Group	Roots	Name of Alkane
1	Methyl	Meth-	Methane
2	Ethyl	Eth-	Ethane
3	Propyl	Prop-	Propane
4	Butyl	But-	Butane
5	Pentyl	Pent-	Pentane
6	Hexyl	Hex-	Hexane
7	Heptyl	Hept-	Heptane
8	Octyl	Oct-	Octane
9	Nonyl	Non-	Nonane
10	Decyl	Dec-	Decane

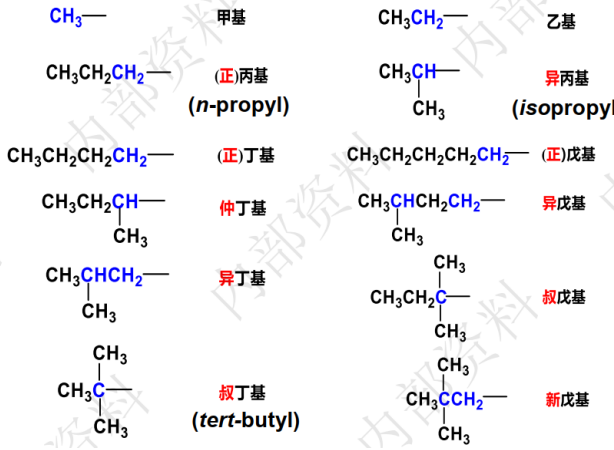


图 3.5: 常见烷基的命名

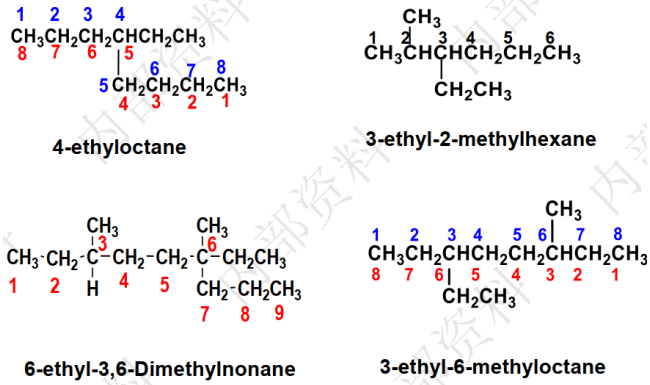


图 3.6: 一些烷烃的命名

3.2.2 有机化合物的命名规则

命名的通式为：前缀 + 主根 + 后缀 (*Prefix* + *ROOT* + *Suffix*)。

其中 ROOT 还可以细分为 Infix 和 suffix，其对应如下：

表 3.2: 碳-碳键中缀与母链性质对应表

中缀（Infix）	母链中碳-碳键的性质
-an-	全为单键
-en-	含一个或多个双键
-yn-	含一个或多个三键

表 3.3: 常见有机化合物类别后缀对照表

后缀（Suffix）	化合物类别
-e	烃类
-ol	醇类
-al	醛类
-one	酮类
-oic acid	羧酸类

在命名有机化合物时，需要按照命名规则的步骤按顺序命名，后面的命名步骤不能违反前面的命名步骤。

1. 命名最长链 (Root)
   (a). 找到最长的碳原子链
   (b). 选择与该链的碳原子数量相对应的主根（ROOT），如表3.1
2. 命名化合物类型 (Suffix)
   (a). 对于烷烃，在链主根 (Root) 后加上后缀 *-ane*

(b). 如果链形成环状，则名称前加 *cyclo-*

3. 命名取代基 (Prefixes)
   (a). 每个取代基的名称都由主根 (root) 以及后缀 *-yl* 构成，以表示其不是主链的一部分。
   (b). 取代基名称置于主链名称之前。若存在两个或更多取代基，则其名称按字母字典序排列。
   (c). 为明确取代基在主链上的位置，需对主链碳原子依次编号：从靠近取代基的一端开始，确保取代基位次编号最小化。各取代基名称前需标注其连接的主链碳原子位次。注意这里的比较是依次比较，不能直接相加。比如 3, 7, 9 和 3, 5, 12，如果直接相加比较，则前者的和较小，第一个合理；如果依次比较，则 3 = 3, 7 > 5（比较出结果后就不用进行后续比较了），因此第二个合理，所以最后的结果是第二种，而非第一种。（举例仅供理解）

烷烃的命名都包含后缀*-ane*，这表明该化合物是烷烃。表**??**中主根表明化合物中主链碳原子数量。取代基按字典序（字母表）命名，字典序小的在前。如果有多个相同的取代基，要在最前面加上表示基团数量的前缀(表3.4)。注意在按字典序排序的时候要忽略表示数量的前缀。

表 3.4: 表示基团数量的前缀

数量	前缀	数量	前缀	数量	前缀	数量	前缀
2	di	5	penta	8	octa	11	undeca
3	tri	6	hexa	9	nona	12	dodeca
4	tetra	7	hepta	10	deca	20	icosa

通俗来讲，英文命名分为如下几个步骤：

1. 找到最长的碳链当作母体；如果有等长的多个选择，选择支链最多的。
2. 找到所有附着在母体上的支链。
3. 从母体末端开始数清支链的定位数（连接在第几个碳原子），并且采用让各个支链位置数字最小的数法，写名字时采取“支链的定位数-支链的名字”的写法，例如“3-methyl”。如果母体上有多个支链，则名称在字母顺序上更靠前的支链应该获得更低的定位数；但所有定位数的总数应达到最小。
   - 如果同一个碳原子上有多个相同的支链，则写该支链的名字时要在前面加上相应的希腊语数字前缀（“di-”，“tri-”），并且有几个该种支链就需要写几个位置数字，用逗号隔开。例如：“3,3-dimethyl”
   - 如果母体是环烷烃而只有一个支链，则唯一支链的“1-”定位数在书写名称时可以省略。
4. 书写支链烷烃的名称时将各个支链的名字按照字母顺序排列，比如同时有甲基（methyl）乙基（ethyl）先写乙基。彼此之间用连字符“-”相连。最后一个支链的名称和母体之间不需要用连字符。

3.2.3 复杂支链的系统命名

系统命名法 1：在书写复杂支链名称时把母体在支链上的定位数加在支链名称的数字前缀与“-yl”后缀之间，整个支链名称用括号包裹，并在括号前加上这个支链在母体上的定位数。如下图所示的分子可以命名为 (pent-3-yl)cyclohexane。注意由于戊烷支链通过其第三个碳原子与母体相连，所以他的名称就从单纯的“pentyl”变成了“(pent-3-yl)”。但是这里的数字指的是“母体在支链上的定位数”，如果这个支链在母体上的定位数不可省略，则需要把这个定位数写在括号前。例如，假设“(pent-3-yl)”这个支链在母体上的定位数是 3，则需要在最终的分子名称中写“3-(pent-3-yl)”。

系统命名法 2：在书写复杂支链时先把支链当做一个单独的支链烷烃并进行命名（与母体相连的碳原子做 1 定位数），最后将此支链烷烃的名称变成一个“支链烷基”加到母体的名称里；此“支链烷基”的名称需要用括号包裹，并且需要在名称前面加上其在母体上的定位数。

例如，图3.7所示的分子中环己烷所拥有的支链可以按照图3.8看作一个“在 1 定位数带有一个乙基的正丙烷”。一个环己烷在自己的 1 定位数上有一个“1 定位数带乙基的丙基”，因此这个分子的名称可以写作 (1-ethylpropyl)cyclohexane。同样，如果“(1-ethylpropyl)”这个支链在母体上的定位数是 3，则其名称在最终的分子名里需要写作“3-(1-ethylpropyl)”。

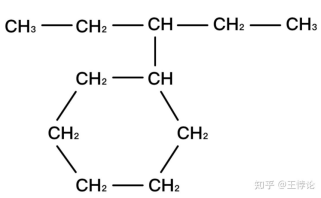


图 3.7

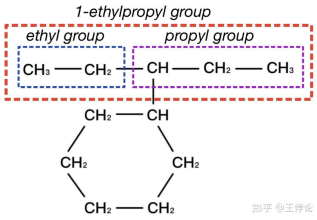


图 3.8

3.3 烷烃的理化性质

3.3.1 物理性质

3.3.1.1 沸点 (Boiling Point)

直链烷烃的链长增加时，色散力增强，导致沸点升高。

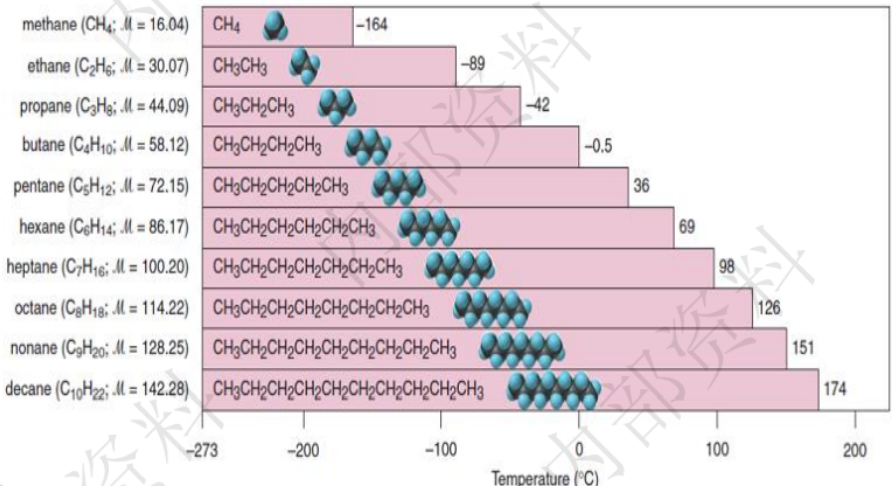


图 3.9: 烷烃的沸点递变

3.3.2 化学性质

3.3.2.1 烷烃的燃烧 (Combustion)

这是烃类完全燃烧的通式

$$C_xH_y + (x + \frac{y}{4})\,O_2 \longrightarrow x\,CO_2 + \frac{y}{2}\,H_2O$$

代入烷烃的通式可以得到

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}\,O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O$$

3.3.2.2 自由基取代反应 (Radical Substitution Reaction)

通式为:

$$\underset{\text{Alkane}}{R-H} + \underset{\text{Halogen}}{X_2} \rightarrow \underset{\text{Alkyl Halide}}{R-X} + \underset{\text{Hydrogen halide}}{H-X}$$

卤素的反应活性顺序：$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$。最常见的反应为甲烷和氯气的取代。

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + CCl_4 + HCl$$

该反应的反应机理 (Reaction Mechanism) 如下：

(1) 链引发 (Initiation)

$$Cl{:}Cl \xrightarrow[\text{均裂}]{h\nu} Cl\cdot + Cl\cdot \qquad \Delta H = +242.7kJ/mol$$

$$CH_4 \xrightarrow{h\nu} CH_3\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = +435kJ/mol$$

(2) 链增长 (Chain-propagation)

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_3 + HCl \qquad \Delta H_1 = +4.1kJ/mol$$

$$\cdot CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot \qquad \Delta H_2 = -109.1kJ/mol$$

(3) 链终止 (Chain-terminating)

$$Cl\cdot + \cdot Cl \longrightarrow Cl_2$$

$$\cdot CH_3 + \cdot Cl \longrightarrow CH_3Cl$$

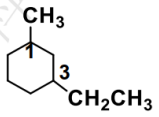
$$CH_3\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$$

3.4 环烷烃

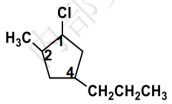
在这一节我们将认识什么是环烷烃，环烷烃的构象异构、顺反异构现象 (cis-trans isomerism) 以及环烷烃的特征反应。**环烷烃 (Cycloalkane)** 是含有三个或更多碳原子组成的环状结构的烷烃。环烷烃的通式为C_nH_{2n}。按照成环的碳的数量可以分为小环 (Cyclopropane, Cyclobutane)、普通环 (Cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane)、中等环 (from 8- to 12- membered) 和大环 (13- membered and larger)。

3.4.1 命名和术语

根据国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）命名规则，需在具有与环相同碳原子数的无支链烷烃名称前添加前缀 *cyclo-*。比如说环丙烷，其命名就是在丙烷 propane 的基础上变为 cyclopropane。环烷烃在命名时将环作为母体，其他命名方式与烷烃一致。



1-Ethyl-3-methylcyclohexane



1-Chloro-2-methyl-4-propylcyclopentane

3.4.2 环张力与结构

环丙烷的环张力 (Ring Strain) 为 27.6kcal · mol^{-1}，平均每个CH_2 的张力为 9.2kcal · mol^{-1}。环丁烷的环张力 (Ring Strain) 为 26.3kcal · mol^{-1}，平均每个CH_2 的张力为 6.6kcal · mol^{-1}。环戊烷的平均环张力为 6.5kcal · mol^{-1}，而环己烷实际上没有环张力。

环烷烃的环张力主要由扭转张力 (torsional strain)、键角张力 (bond-angle strain) 共同作用导致。在环丙烷分子中，所有的亚甲基 ($-CH_2-$) 的氢原子均处于重叠构象（eclipsed conformation。由于氢原子间的重叠（扭转）张力，重叠构象的能量高于更稳定的交错构象（staggered conformation）。此外，环丙烷的碳骨架因结构限制必须保持平面且高度刚性，导致可能缓解重叠张力的键旋转几乎无法发生。

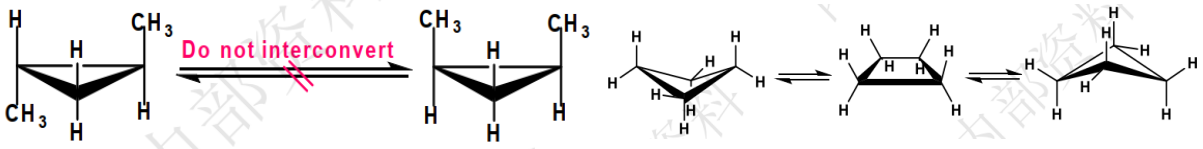
环丙烷的 C-C-C 键角为 60°，显著偏离碳原子的“中性”四面体键角（109.5°）。三个 C-C 键均呈弯曲构型（轨道间夹角 104°），但仍足以形成共价键。为闭合环状结构而扭曲四面体碳所需的能量称为键角张力（bond-angle strain）。环丙烷的环张力由重叠张力（eclipsing strain）与键角张力共同作用产生。

3.4.3 环烷烃的异构

构型异构体（Configurational isomers），分子式和键的连接方式相同，但原子空间排列不同，需断裂共价键才能相互转化。取代烯烃和环烷烃可存在此类异构（如顺反异构、环状取代基的位置异构）。

构象异构体（Conformational isomers），同一分子因 C-C 单键旋转产生的不同空间形状（如乙烷的交错式与重叠式构象）。

环丙烷的碳骨架呈平面分子构型，氢原子分布于环平面的上下两侧。由于其刚性平面结构，环丙烷无法形成构象异构体（no conformational isomers）。环丁烷可形成三种不同构象：平面构型（planar shape）和两种蝶式构型（'butterfly' shapes）。蝶式构型中，环丁烷通过部分碳原子偏离平面形成“折叠”结构，以降低环张力。



环戊烷也可形成许多构象异构体。而环己烷可以形成两种主要构型——船式构象和椅式构象。其中能量最低、最稳定的构型为椅式构象，在此构象中所有 C–C 键角均为 109.5°，与碳的四面体键角一致，键角张力（angle strain）达到最小化。相邻碳上的氢原子处于交错构象（staggered conformation），扭转张力（torsional strain）亦被最小化。因此，椅式构象的环己烷整体环张力极低，是热力学最稳定的存在形式。

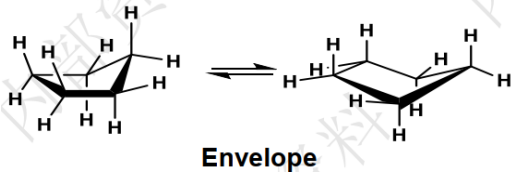


图 3.10: 环戊烷的构象异构

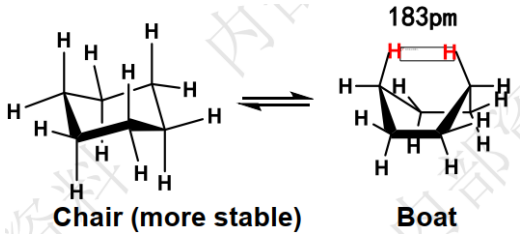


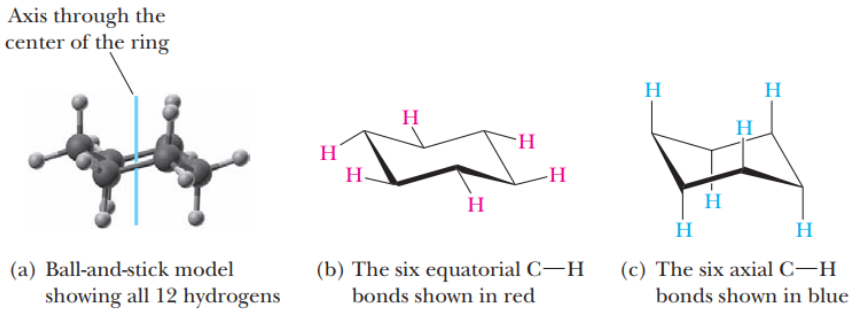
图 3.11: 环己烷的构象异构

椅式构象中，C–H 键的取向分为两类：**赤道键**（equatorial bonds，平伏键）和**轴向键**（axial bonds，直立键）。该构象中共有 6 个赤道键，其方向近似垂直于假想的中心轴（垂直于环平面）。沿环移动时，赤道键交替呈现略微向上或向下的倾斜；同样有 6 个轴向键，其方向平行于假想的中心轴。轴向键在环上交替排列：3 个向上，3 个向下。键位互补关系：若某碳的轴向键向上，其赤道键则略向下倾斜；反之亦然。轴向键与赤道键的交替排列显著降低了空间位阻，进一步稳定椅式构象。取代基倾向于占据赤道位，以避免与轴向氢的 1,3-双直立位（1,3-diaxial interactions）空间排斥。

环己烷的船式构象因存在**四组氢原子重叠相互作用**（eclipsed interactions）和**旗杆相互作用**（flagpole interactions，一号碳与四号碳上的直立氢空间排斥），其能量较椅式构象高约 27 kJ/mol（6.5 kcal/mol）。室温下，约 99.99% 的环己烷分子以椅式构象存在。两个椅式构象通过船式中间体快速互变，导致轴向（axial）与赤道（equatorial）氢位互换。如果在椅式构象上引入取代基（如 $-CH_3$）则会打破对称性，赤道位构象因避免轴向-轴向相互作用（diaxial interactions，取代基与四号碳、五号碳直立氢的空间排斥）而更稳定。例如，甲基环己烷的赤道位构象占比约 95%（能量优势 7.28 kJ/mol）。取代基体积增大（如叔丁基，tert-butyl），赤道位构象占比显著增加（达 99.98% 以上），此时环己烷被“锁定”为单一椅式构象。

3.4.4 环烷烃的顺反异构

当环烷烃的环上两个或多个碳原子连有取代基时，会表现出一种称为**顺反异构**（cis-trans isomerism）的异构现象。顺反异构体需满足以下条件：分子式相同；原子连接顺序相同；原子空间排列无法通过 σ 键的普通旋转



(a) Ball-and-stick model showing all 12 hydrogens　(b) The six equatorial C—H bonds shown in red　(c) The six axial C—H bonds shown in blue

互变（如室温下）。作为对比，构象异构体（conformations）间的能量差极小，可通过单键旋转在室温下快速互变；而顺反异构体仅在极高温度下或完全无法互变。

为确定取代环烷烃的顺反异构体数目，可将环烷烃环简化为平面多边形进行分析。例如，将环戊烷环视为平面五边形（俯视边缘），若环上的碳-碳键朝前，则以粗线表示；取代基（如甲基）在环平面的上方或下方投影。对于 1,2-二甲基环戊烷来说，两个甲基位于环的同侧（均在上方或下方）为顺式异构体；两个甲基位于环的异侧（一上一下）则为反式异构体。

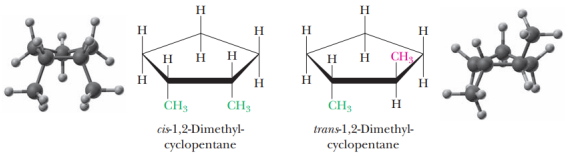


图 3.12: 1,2-二甲基环戊烷的顺反异构 1

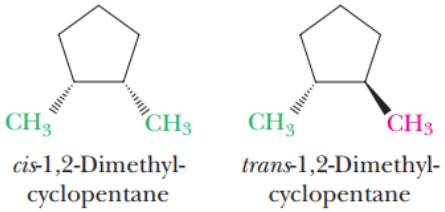


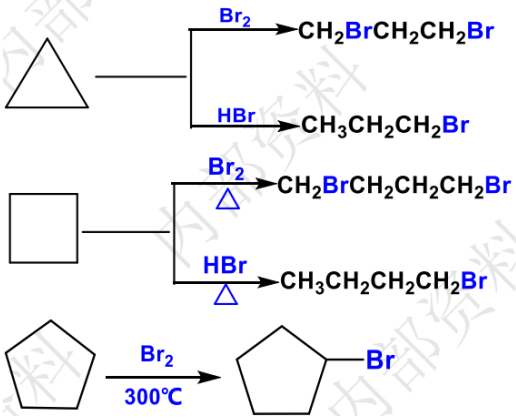
图 3.13: 1,2-二甲基环戊烷的顺反异构 2

也可以用结构式对顺反异构体进行表示。当从环平面上方俯视时，实线楔形（solid wedges）表示取代基向上（突出纸面）；虚线楔形（broken wedges）表示取代基向下（沉入纸面）。参考 1,4-二甲基环己烷的顺反异构。

3.4.5 化学性质

大多数环烷烃对化学试剂不活泼（unreactive），与烷烃类似。

小环具有特殊反应性，三元环（如环丙烷）和四元环因高环张力表现出类似烯烃的反应活性（reactive），可发生开环加成等反应（如与氢气、卤素或强酸作用）。



内部资料

第四章 烯烃

4.1 烯烃的结构和形状

仅含有一个碳碳双键而不含有其他官能团的碳氢化合物叫做烯烃，所有开环烯烃都符合通式 C_nH_{2n}，其中 n 表示碳原子数目。如乙烯$CH_2=CH_2$、丙烯$CH_2=CHCH_2$ 等。一些复杂的烯烃涉及顺反异构如 *cis*-butene(顺式) 和 *trans*-butene（反式）。烯烃中双键碳原子为 sp^2 杂化，连接的三个基团两两之间的夹角约为 120°。

4.1.1 不饱和度的计算

开环烷烃的通式为 C_nH_{2n+2}，其不饱和度为 0。而开环烯烃的不饱和度为 1。对于分子式为 C_xH_y 的烃来说，不饱和度 Ω 计算公式为：

$$\Omega = x + 1 - \frac{y}{2} \tag{4.1}$$

举个例子，C_6H_{10} 的不饱和度 $\Omega = 6 + 1 - 5 = 2$。从另一个角度来理解，不饱和度等于分子中环或者多重键的数量。不饱和度为 1 说明分子中有一个环或者 1 个双键；不饱和度为 2 说明分子中可能存在两个环、一个环加一个双键或者一个三键。

在计算不饱和度时要注意一下几个问题：

1. 当分子中有卤素时，直接将卤原子当作氢原子即可。如$C_4H_6Br_2$ 可以看作C_4H_8 计算不饱和度。
2. 当分子中有氧原子时直接忽略即可，如C_5H_8O 直接当做C_5H_8 计算不饱和度。
3. 当分子中存在氮原子时，需要将氢原子的数量先减去氮原子的数量再进行计算，如C_5H_9N 当做C_5H_8 计算不饱和度。从另一个角度出发，一个 N 的不饱和度相当于 0.5。

4.1.2 结构

烯烃中双键 C 采取 sp^2 杂化，形成三个等同的 sp^2 杂化轨道。碳碳双键中的 π 键电子云流动性大，受核束缚小，易极化；π 键键能小，不如 σ 键牢固；由于打开 π 键需要约 268kJ/mol 的能量，因此 π 键在室温下无法旋转，由此产生顺反异构体。

烯烃的构造异构包括碳链异构和官能团位置异构（双键位置不同引起的）以及立体异构中的顺反异构。如戊烯有六种同分异构体：

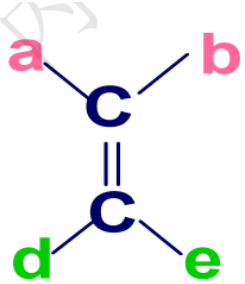


图 4.1: 双键构象判断

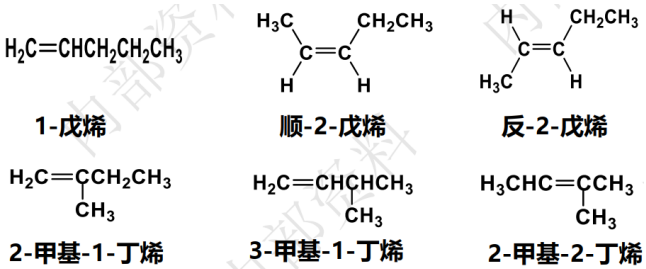


图 4.2: 戊烯的同分异构体

其中 *cis*-pentene 和 *trans*-pentene 具有相同的构造，但是它们的原子在空间上的排列不同，因此我们使用 *cis*-和 *trans*-来表明双键的构象。

形成顺反异构需要满足以下条件：

1. 分子中有限制碳碳 σ 键旋转的因素 (碳碳双键或碳环)：

2. 每个双键碳原子必须连接两个不同的原子或原子团。
   (a). a = b 或 d =e 无顺反异构；
   (b). a ≠ b 且 d ≠ e 有顺反异构；
   (c). a = d 或 b = e 为顺式构型；
   (d). a = e 或 b = d 为反式构型。

小环烯烃（3~7 个碳）不存在反式结构，8 个碳及以上的环烯烃才存在反式结构。

4.2 烯烃的命名

4.2.1 开环烯烃的命名

烯烃按照以下步骤命名：

1. 选择含有C=C 的最长碳链为主链，如果有多个等长的主链，选择支链最多的。
2. 编号从距离双键最近的一端开始，并用阿拉伯数字表示双键的位置；
3. 如果两端到双键的距离一样，则按照取代基编号最小规则确定编号顺序。
4. 如果烯烃的结构已经给出，则通过 Z/E 命名法或者顺反命名法来表示烯烃的构象。比如 *trans*-2-Hexene 或者 *(Z)*-2,4-Dimethyl-3-hexene。

没有给出结构的烯烃直接命名：如$CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_3$ 命名为 2-Hexene，$CH_3CH_2(CH_3)C=CHCH(CH_3)_2$ 命名为 2,4-Dimethyl-3-hexene。可以看出烯烃与烷烃命名最大的不同就是多出了定位碳碳双键的编号以及代表单键的*-an-*换成了*-en-*。

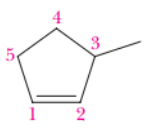
4.2.2 Z/E 命名

对于三取代及四取代烯烃的构型命名，必须采用 E/Z 命名法。该方法依据顺序规则对双键两端碳原子上的取代基进行优先顺序排序。若双键两侧优先级别较高的取代基位于同一侧（同侧），则该烯烃的构型标记为 Z（源自德语"zusammen"，意为" 共同"）；若优先级别较高的取代基分别位于双键两侧（对侧），则构型标记为 E（源自德语"entgegen"，意为" 相反"）。顺序规则为如下：

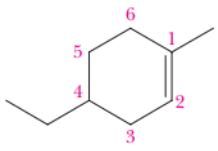
1. 首先比较与主链碳相连原子的原子序数，原子序数大的为优先基团，排在前面。对同位素，质量重者优于质量轻的。如：I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > D > H；
2. 若几个取代基中与主链相连的原子相同时，则比较与该原子相连的后面的原子，依次外推，直到比较出结果为止。如$-CH_2CH_3 > -CH_3$、$-CH_2OCH_3 > -CH_2OH$；$-C(CH_3)_3$ 连接的原子为 (C,C,C)，$-CH(CH_3)_2$ 连接的原子为 (C,C,H)，则按顺序依次比较得$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2$。
3. 若取代基中的一个原子以双键或者三键与其他原子相连，则把它看作与其他原子二次相连或三次相连。如$-C\equiv CH$ 中第一个 C 相连原子可以看作 (C,C,C)，第二个 C 的相连原子可以看作 (C,C,H)。

4.2.3 环烯烃的命名

在命名环烯烃 (Cycloalkenes) 时，我们把双键上的碳原子编号 1 和 2（左 1 右 2 或左 2 右 1），编号要使得取代基编号最小。如下方的两个例子：



3-Methylcyclopentene
(not 5-methylcyclopentene)



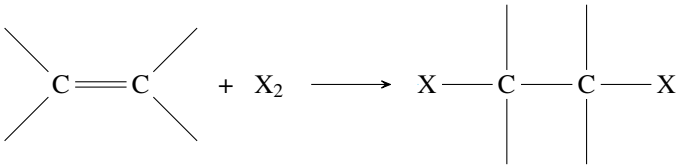
4-Ethyl-1-methylcyclohexene
(not 5-ethyl-2-methylcyclohexene)

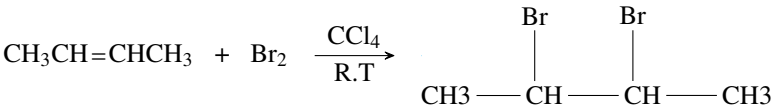
4.3 化学性质

碳碳 σ 键键能为 347kJ/mol，而 π 键键能只有 263kJ/mol，因此 π 键容易断裂，同时 π 电子容易参与反应并给出电子，有亲核性。碳碳双键的 α 碳原子上的氢原子容易被取代，而双键容易打开而发生加成、氧化和聚合反应。

4.3.1 亲电加成反应

4.3.1.1 卤素加成反应

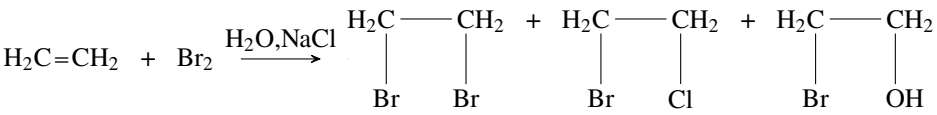




该反应的反应速率与双键电子云密度有关，不容取代基的反应速率如下：

$$H_2C{=}CHBr < H_2C{=}CH_2 < H_2C{=}CHCH_3 < H_2C{=}C(CH_3)_2 < H_3CHC{=}C(CH_3)_2$$

这是因为 $-Br$ 是吸电子基团，其吸电子效应导致双键上电子云密度减小，亲电加成反应速率减小；而 $-CH_3$ 是给电子基团，随着烷基取代增多，双键上电子云密度增大，亲电加成反应速率增大。而当反应体系中存在氯化钠时，反应产物为混合物：



但该反应中没有$ClCH_2CH_2OH$ 产生，这与该反应的机理有关。碳碳双键的亲电加成的反应是分步进行的（图4.3）。该反应中碳正离子中间体可以被相邻的烷基和溴原子稳定。第一步是亲电反应的决速步。同时由机理可以看出该反应产物为反式加成。环卤鎓离子稳定性：Br>Cl（Br 的电负性较小, 体积较大, 易成环），故烯烃加X_2立体选择性:Br_2 >Cl_2。

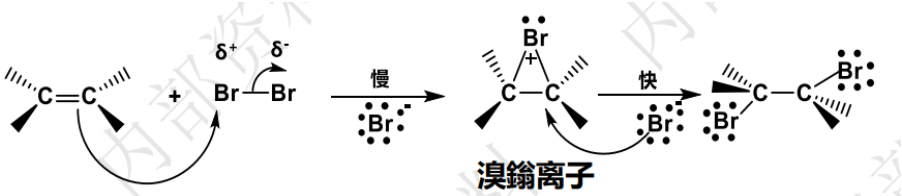


图 4.3: 亲电加成反应机理

如果该反应在水溶液中进行，那么产物中会混有羟基取代的产物。其反应机理如图4.4。

4.3.1.2 卤化氢加成反应

卤化氢有一个极性H−X 键，其中H 是亲电中心而X 是亲核中心。卤化氢可以和烯烃发生亲电加成生成卤素取代的卤代烃。该反应遵循马氏规则 (Markovnikov's rule)：不对称不饱和烃进行加成反应时，试剂中带正电的部分主要加到含氢较多的不饱和碳原子上。

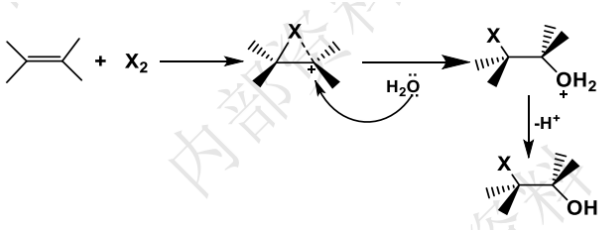


图 4.4: 羟基取代机理

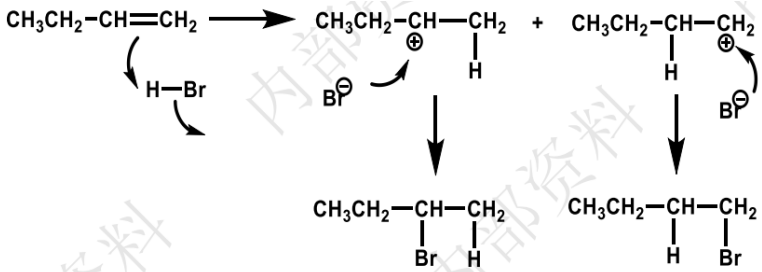


图 4.5: 加成反应的选择性

究其原因，加成产物是由反应中间体正碳离子的稳定性所决定的。碳正离子可以被诱导效应，$\sigma-p$ 超共轭效应和共轭效应所稳定。烷基的推电子效应和 $\sigma-p$ 超共轭效应可以稳定相邻的碳正离子，而烷基越多，这种效应就越强，因此碳正离子稳定性：叔碳 > 仲碳 > 伯碳 > H_3C^+。

4.3.1.3 烯烃的酸催化水合反应

烯烃在酸的水溶液中可以生成对应的醇。以 2-甲基丙烯为例，其在酸性水溶液中最终主要生成叔丁醇，反应机理如下：

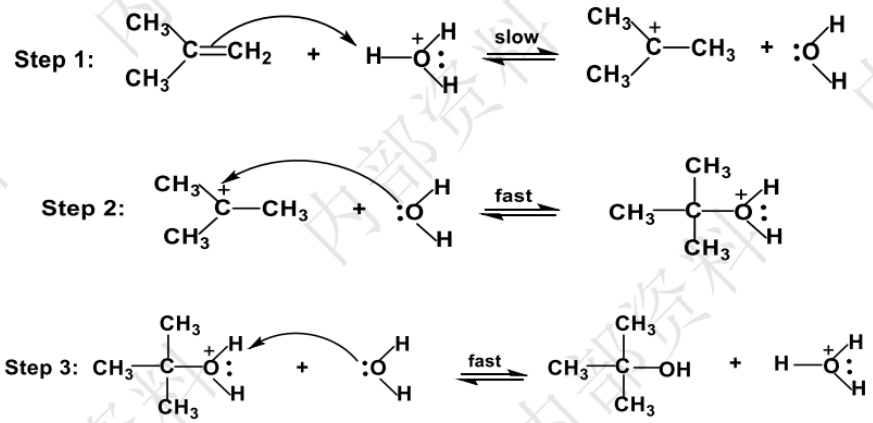


图 4.6: 酸催化水合反应

4.3.2 还原和氧化反应

4.3.2.1 烯烃的还原

使用Pt、Pd 或Ni 等催化剂，在一定条件下烯烃可以和氢气发生还原反应生成烷烃。

$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{Catalyst}} H_3C{-}CH_3$$

定义氢化热为 1mol 不饱和烃氢化时所放出的能量。氢化热越高，不饱和烃稳定性越差。烯烃的取代程度越高，其氢化热越低。如:

$$CH_2{=}CH_2 > RCH{=}CH_2 > RCH{=}CHR, R_2C{=}CH_2 > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CR_2$$

同时反式烯烃比顺式烯烃的氢化热低，如 *cis*-RCH=CHR > *trans*-RCH=CHR。

4.3.2.2 烯烃的氧化

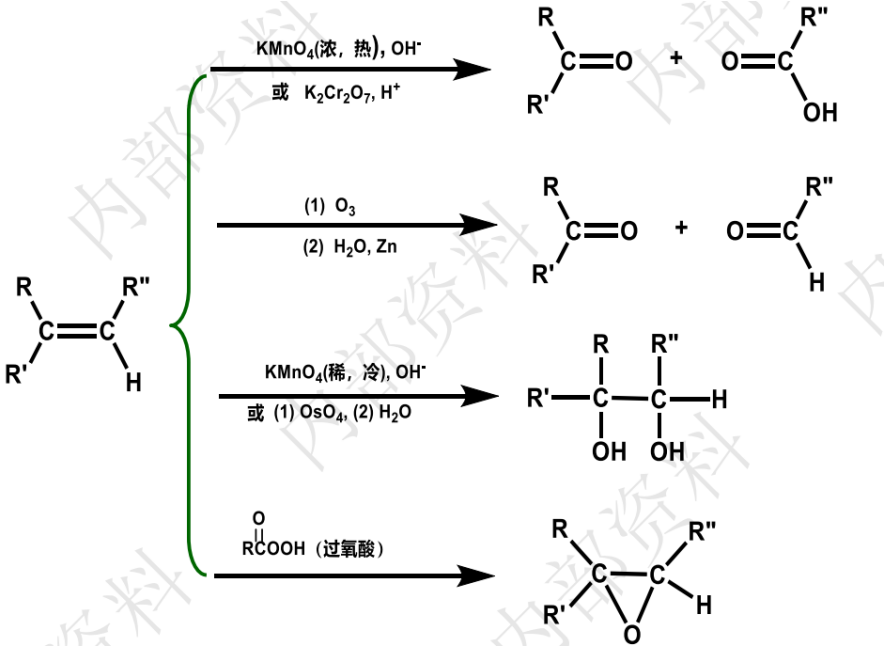


图 4.7: 烯烃的氧化

第五章 炔烃

包含 $-C\equiv-$ 键的烃叫作烷烃，开环烷烃的通式为 C_nH_{2n-2}，其中 n 为碳原子数目。如乙炔$CH\equiv CH$、丙炔$CH\equiv CCH_3$以及 3 甲基丁炔$HC\equiv CCH(CH_3)_2$ 等。

5.1 炔烃的命名

炔烃的命名方法如下：

1. 选择含有C≡C 的最长碳链为主链，如果有多个最长的主链，则选择支链最多的；
2. 编号从距离三键最近的一端开始，并用阿拉伯数字表示双键的位置；
3. 如果两端到三键的距离一样，则按照取代基编号最小规则确定编号顺序。

与烯烃的命名相似，只需把代表双键的*-en-*换成代表三键的*-yn-*即可。

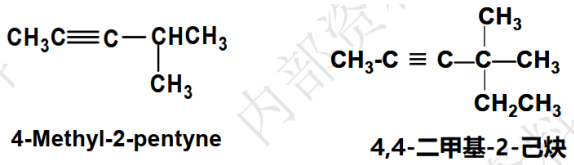


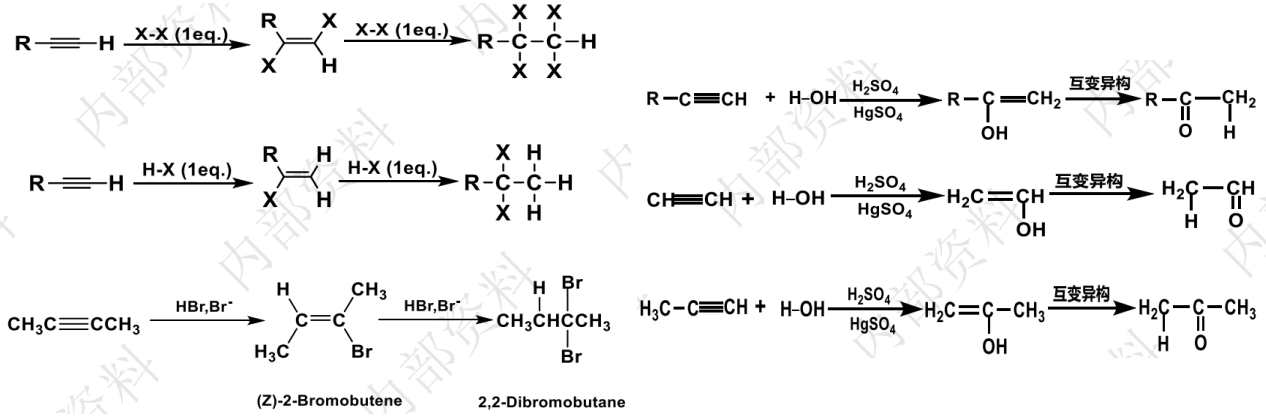
图 5.1: 炔烃命名

5.2 炔烃的结构

碳碳三键中碳原子为 sp 杂化，s 轨道成分多，C 的电负性大，这导致了炔的端基氢带有一定酸性；三根键中有一个 σ 键和两个相互垂直的 π 键，由于两个 π 键的电子没有离域成一个整体，spC 的电负性比 sp^2C 的电负性大，因此碳碳三键给出电子的能力较弱，亲核性较弱。

5.3 化学性质

5.3.1 亲电加成反应



后三个反应的中间体经过酸催化重排生成酮，这一过程被称为酮——烯醇互变异构 (Keto-enol tautomerism)。室温下两个构造异构体间能迅速地自行相互转变，达到动态平衡的现象叫作互变异构现象。分子中因某一原子

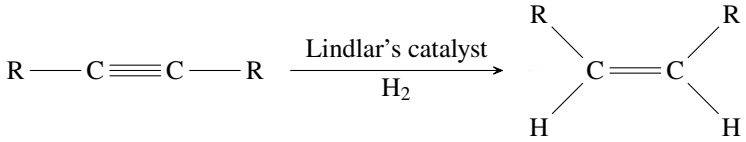
的位置转移而产生的官能团异构体叫做互变异构体。酮和烯醇的互变异构的反应平衡位置更靠近酮，以乙烯醇为例，常温下乙醛占比 99%，而乙烯醇只占比 1%。

5.3.2 氢化反应

炔烃在Pt 的催化作用下可以和两分子的氢气反应生成烷烃。

$$R-C\equiv C-R + 2\,H_2 \xrightarrow{Pt} RH_2C-CH_2R$$

如果使用活性较低或者“中毒”的催化剂则该反应可以在生成烯烃的阶段停止。



Lindlar 的催化剂由沉积在碳酸钙上的金属钯组成，并且经过醋酸铅和喹啉的处理。这种反应生成的烯烃的立体化学构型是 Z 型，因为两个氢原子都被加成到炔的同一侧。

5.3.3 端基炔的弱酸性

炔烃端基氢的弱酸性可以通过以下两个方面解释：炔烃中碳碳三键上的碳为 *sp* 杂化，杂化轨道 *s* 较多，C 的电负性较大，C–H 键极性增强，使得端基氢原子更容易解离成氢离子；同时也是由于 *sp* 杂化导致的电负性增大, 使得 C 原子可以更好地稳定阴离子。以下是相关反应。

$$2\,RC\equiv CH + 2\,Na \longrightarrow 2\,RC\equiv CNa + H_2$$
$$RC\equiv CNa + HOH \longrightarrow RC\equiv CH + NaOH$$
$$HC\equiv CH + NaNH_2 \rightleftharpoons H-NH_2 + HC\equiv C^-Na^+$$
$$H-OH + HC\equiv C^-Na^+ \rightleftharpoons HC\equiv CH + NaOH$$

酸性顺序：$H_2O > ROH > HC\equiv CH > NH_3 > RH$。S 成分越多，负离子越稳定，酸性越强。利用端基炔的酸性可以鉴别炔烃：

$$RC\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]NO_3 \longrightarrow RC\equiv CAg\downarrow + NH_3 + NH_4NO_3$$
$$RC\equiv CH + [Cu(NH_3)_2]Cl \longrightarrow RC\equiv CCu\downarrow + NH_3 + NH_4NO_3$$

以下是一个鉴别丙烷、丙烯和丙炔的例子：

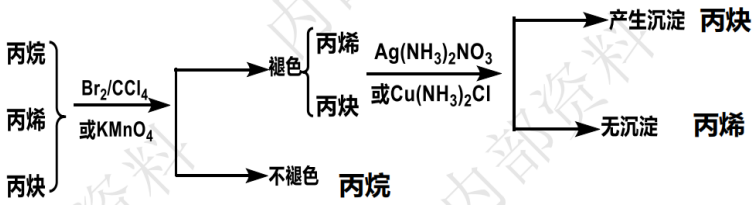


图 5.2: 鉴别丙烷、丙烯和丙炔

5.3.4 端基炔的烷基化

末端炔的氢呈弱酸性，可以用强碱如氨基钠$NaNH_2$ 除去，生成炔负离子。而炔负离子可以和伯烷基处理生成二取代炔$R^1C\equiv CR^2$，并且使用伯卤代烃效果最好。

$$\mathrm{R-C{\equiv}C-H + :NH_2^- \longrightarrow R-C{\equiv}C:^- + NH_3}$$

$$\mathrm{R-C{\equiv}C:^- + R'-X \longrightarrow R-C{\equiv}C-R'}$$

$$\mathrm{HC{\equiv}CH \xrightarrow[2)CH_3CH_2Br]{1)NaNH_2} HC{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow[2)CH_3Br]{1)NaNH_2} H_3CC{\equiv}CCH_2CH_3}$$

第六章 二烯烃

我们将含有一个以上双键的烯烃命名为二烯烃、三烯烃。更一般地，这种含有多个双键的烯烃也称为多烯烃，如 1,3-丁二烯、1,3-环戊二烯等。在上一章中我们已经考虑了只含有一个碳碳双键的顺反异构情况，对含有 n 个碳碳双键的多烯烃，其最多有 2^n 个顺反异构体。

6.1 共轭二烯烃的亲电加成

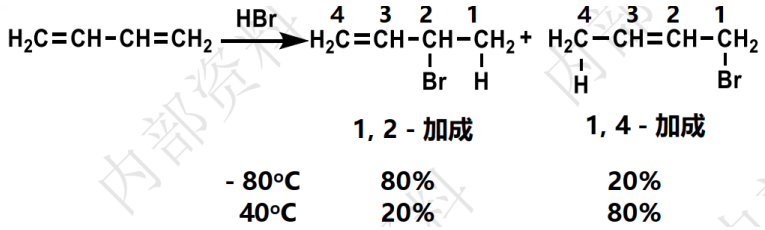


图 6.1: 共轭二烯烃的亲电加成

高温有利于 1,4-加成，低温有利于 1,2-加成。这是由于 1,2-加成是由动力学控制的过程，而 1,4-加成是热力学过程。首先，我们将图6.1中共振式的碳原子从右到左标号 1 到 4, 可以发现 2 号位的碳正离子更加稳定，结合右图其反应生成产物的活化能更低。而就产物而言，双键上连接的烷基数目越多，超共轭效应越明显，相应的烯烃稳定性越高，因此 1,4-加成的产物比 1,2-加成的产物稳定。所以在低温条件下 2 号碳上碳正离子中间体更容易克服能垒生成 1,2-加成产物；而高温条件下反应物获得了足够的能量，更倾向于生成热力学上更稳定的 1,4-产物。

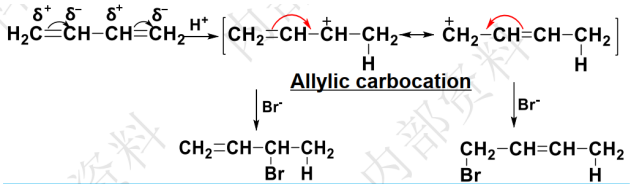


图 6.2: 共轭二烯亲电加成反应机理

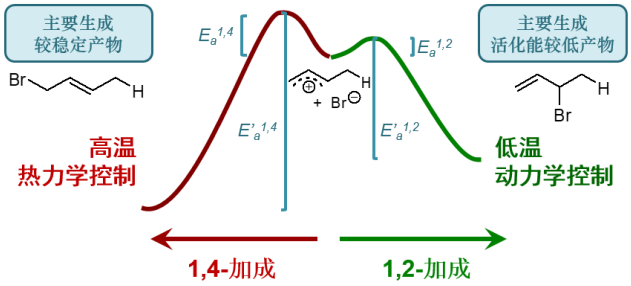


图 6.3: 反应能量竞争图

第七章 立体异构

立体异构体的定义为：分子中的原子或原子团相互连接的次序相同，但在空间的排列方向不同而引起的异构体。迄今为止我们已经学习过的立体异构包括烯烃和环烷烃的顺反异构。

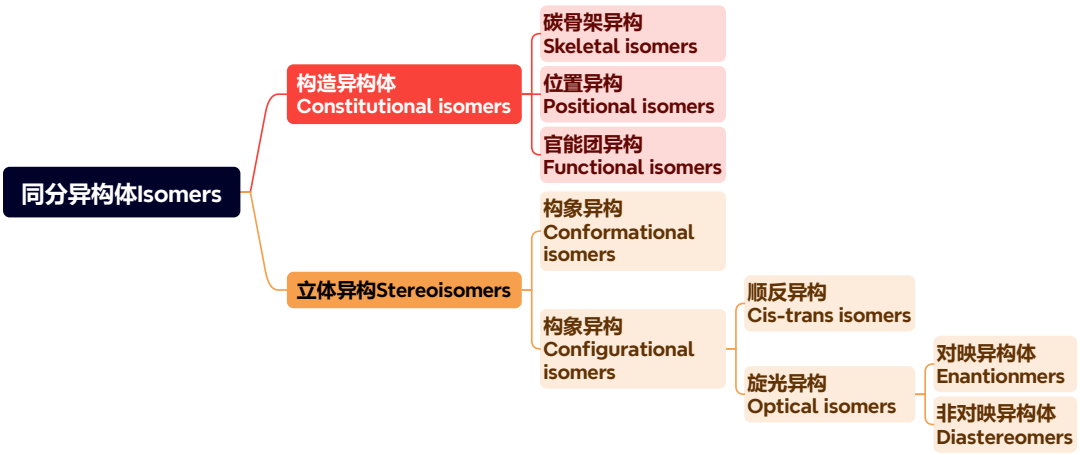


图 7.1: 同分异构体的分类

7.1 对映体

如果一对分子互为镜像对称并且不可重叠，那么称这对分子互为对映体 (Enantionmers)；反之，如果一对分不是互为镜像的立体异构体，则称为非对映体 (Diastereomers)。不能与其镜像重叠的分子称为手性分子 (Chiral molecule)。与四个不相同的原子或基团相连的碳原子称为手性碳原子（不对称碳原子或手性中心），一般用 * 标记。

一个可使平面偏振光向右旋，称为右旋体 (+)；另一个可使平面偏振光向左旋，称为左旋体 (-)。二者旋转角度相同，因此对映异构也叫做旋光异构。

对映异构体有如下特点：(1) 异构体之间为镜像与实物关系。（2）内能相同。（3）物理性质和化学性质在非手性环境中相同，在手性环境中有区别。（4）旋光能力相同但旋光方向相反。同时一对对映体的结构差别很小，因此它们具有相同的沸点 (b.p)、熔点 (m.p)、溶解度等，化学性质也基本相同，很难用一般的物理或化学办法区分。

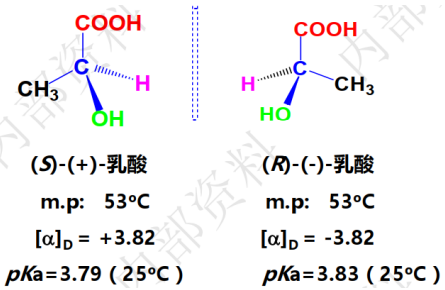


图 7.2: 旋光异构体

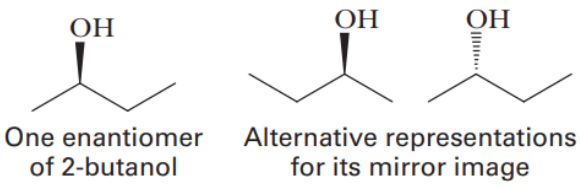


图 7.3: 对映体的绘制

在绘制对映体时，可以采用楔形键和虚线键来表示基团的立体位置。

7.2 对称和手性

分子与其镜像能否互相叠合决定于分子本身的对称性，即分子的手性与分子的对称性有关。判断分子的对称性需要考查分子是否具有对称元素（对称面和对称中心）。

7.2.1 对称面

能将物体分割成互为镜像的两部分的平面称为对称面。有对称面的分子，其实物和镜像能够重叠，为非手性分子。

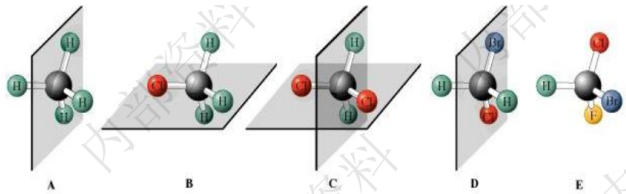


图 7.4: 对称面

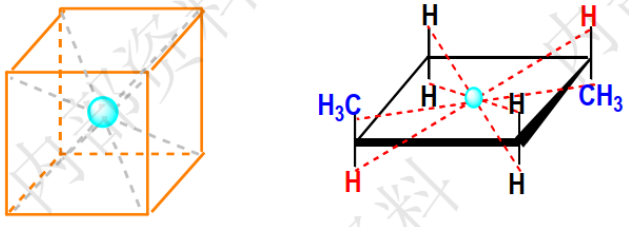


图 7.5: 对称中心

7.2.2 对称中心

如果分子中存在一个点，使得对于任意原子或基团，总能找到另外一个原子或基团关于该点中心对称，则称该点位该分子的对称中心。有对称中心的分子，实物和镜像能重叠，为非手性分子。

7.3 2^n 规则

将具有旋光性的手性分子与其对映体的等摩尔混合物称为外消旋体 (Racemate)。外消旋体的旋光性因这些分子间的作用而相互抵消的，因而是不旋光的。对于由 n 个立体中心 (Stereocenters) 的分子，其立体异构体数目最多为 2^n 个，外消旋体数目 = 2^{n-1} 个。

7.4 R/S 标记法

IUPAC 规定对映体用 R、S 命名，其规则如下：

1. 将手性碳原子上相连的四个不同原子或基团 (a,b,c,d) 按次序规则从大到小排列 (假定 a>b>c>d)；
2. 将最低次序的原子或基团 (d) 远离观察者，置于距观察者最远处；
3. 观察其余三个原子或基团由大到小的排列顺序。若由 a→b→c 为顺时针方向旋转的，则为 R 构型；反之为 S 构型。

需要注意，如果给出的化合物中最低次序的原子或基团是靠近观察者的，那么需要先将其置于距观察者最远处（利用空间想象能力或者手动画出来），或者直接通过上面的方法先判断顺时针和逆时针，接着将判断出来的 R 或 S 反过来即可。

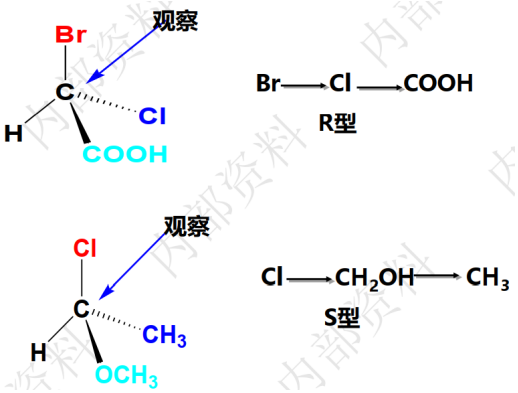


图 7.6: R/S 标记法

利用 R/S 标记法可以确定两个化合物是否相同。在确定给定的两个化合物不是构造异构体的情况下，分别用 R/S 标记出两个分子的所有立体中心，接着判断对映的立体

中心的标记是否相同，如果所有标记相同，则为相同化合物；如果所有立体中心互为镜像 (R 和 S 对应)，那么就是对映体；而如果为其他情况 (Scenario)，则这对化合物为非对映体。

含有两个或两个以上立体中心的非手性 (Achiral) 化合物称为内消旋体 (Mesomer) 或内消旋化合物 (Meso itemizeound)。这类分子中虽然含有立体中心，但是由于存在对称元素如对称面或对称中心，导致其整体没有手性。

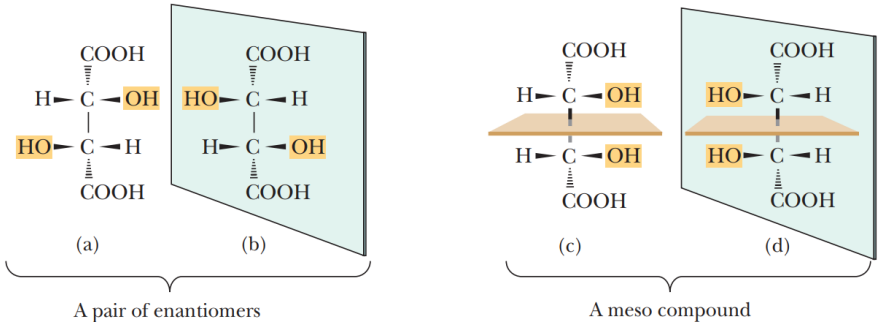


图 7.7: 内消旋化合物

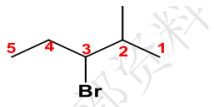
第八章 卤代烃

卤代烃 (Alkyl Halide 或 Haloalkane) 是烷烃被一个或多个卤素原子取代后的产物。本章的重点为卤代烃的命名和特征反应，难点为 S_N1、S_N2、E_1 和 E_2 反应的机理以及各个反应之间的竞争。

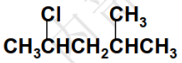
8.1 卤代烃的命名

卤代烃的 IUPAC 命名建立在烷烃命名的基础之上，具体来讲分为如下步骤：

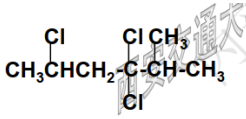
1. 将最长的碳链作为主链，如果有多个等长的最长碳链，则选择取代基数目最多的一个；
2. 选择能使取代基位次最小的方向作为母链编号方向。
3. 烷基取代基不变，卤素取代基通过前缀” 氟代-”（fluoro-）、” 氯代-”（chloro-）、” 溴代-”（bromo-）及” 碘代-”（iodo-）表示，并与其他取代基按字母顺序排列。各卤素在母链上的位置需以数字标明，置于相应卤素前缀之前。
4. 对于卤代烯烃（haloalkenes），双键的位置决定母链烃的编号优先级。当分子中存在需用后缀标示的官能团（如”-醇”（-ol）、”-醛”（-al）、”-酮”（-one）、”-羧酸”（-oic acid）时，由该官能团所在的位置决定母链编号方向。
5. 如果命名的是环烷烃，那么在母体前加上 *cyclo-*。如果环上有立体中心，则需要用 R/S 标记法表示出来。



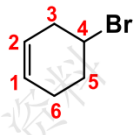
3-bromo-2-methylpentane



4-chloro-2-methylpentane



3,3,5-trichloro-2-methylhexane



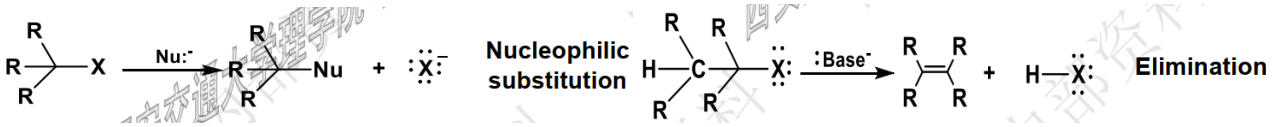
4-bromocyclohexene

8.2 卤代烃的结构

被卤素取代的碳原子称为 α 碳，与 α 碳相连的碳原子叫 β 碳。其中 α 碳上带有部分正电荷 δ^+，而 β 碳上带有更微弱的正电荷 $\delta\delta^+$。因此亲核试剂可以进攻 α 碳发生亲和取代反应，同时卤素带一对电子形成X^- 离去；如果反应环境为强碱性，则 β 碳上的H 会脱离从而发生消去反应。随着卤素原子序数增大，原子半径增大，碳卤键键长增长，键能减小。

8.3 卤代烃的特征反应

卤代烃的特征反应包括亲和取代反应和消除反应，亲和取代反应会使得原本的卤素原子被其他基团取代；而消除反应则使得卤代烃脱去一分子的HX，并产生一个碳碳双键。



8.3.1 亲核取代反应

亲核取代反应 (Nucleophilic substitution) 是由亲核试剂进攻电子云密度较低的中心碳原子而引起的取代反应，用 S_N 表示。下式中 Nu 表示亲核试剂，L 表示离去基团。

$$Nu: + RH_2C-L \longrightarrow Nu-CH_2R + L:$$

常见的亲核试剂一般是负离子或带孤电子对的中性分子，如OH^-、CN^-、RO^-、NH_3、ONO_2^-、H_2O。以下是卤代烃的常见亲核取代反应：

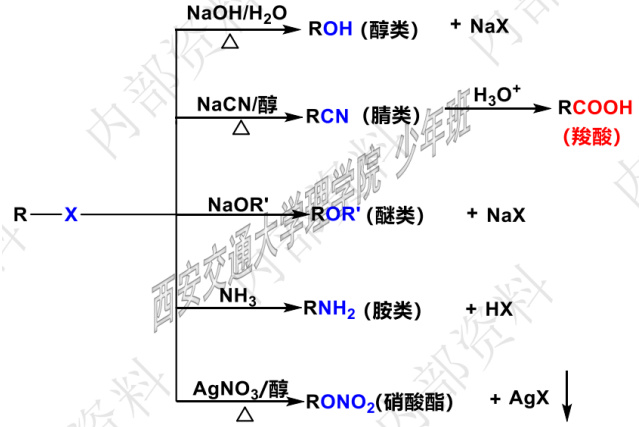


图 8.1: 卤代烃的常见亲核反应

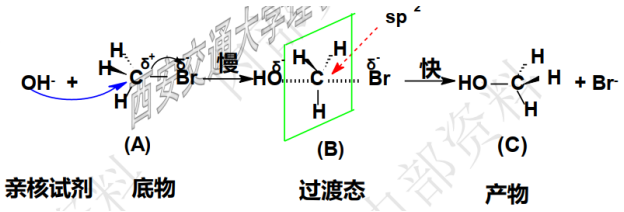


图 8.2: S_N2 反应机理

8.3.1.1 S_N2 反应

S_N2 反应是双分子亲核取代反应，在动力学中属于二级反应，反应的速率取决于卤代烃和亲核试剂两种底物的浓度，以一溴甲烷的水解为例：

$$OH^- + CH_3Br \rightarrow CH_3OH + Br^- \qquad v = k[CH_3Br][OH^-]$$

其反应机理如图8.2所示。首先，亲核试剂从碳卤键的背面进攻卤代烃并形成过渡态，该过程中亲核试剂与 C 部分成键，而C–X 键部分断裂。此时的碳为 sp^2 杂化，其余的取代基或氢原子在同一平面上，而亲核试剂与卤素原子位于该平面的两侧。最后离去基团分离，亲核试剂加成到碳原子上，并且分子整体构象发生翻转，称为 Walden 翻转。从整体上看，该反应仅经历一个过渡态，所以是双分子的一步反应。

伯卤代烃比仲卤代烃发生 S_N2 反应的速度更快，叔卤代烃即使发生反应也及其缓慢，这一点我们将在后面解释。

8.3.1.2 S_N1 反应

S_N1 反应是单分子亲和取代反应，在动力学中属于一级反应，反应的速率仅取决于卤代烃的浓度，以 2-溴-2-甲基丙烷为例:

$$(CH_3)_3C-Br + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^- \qquad v = k[(CH_3)_3CBr]$$

S_N1 是一个两步反应，其中第一步是决速步。发生反应时，首先碳卤键断开形成碳正离子中间体，此时碳的杂化类型为 sp^2 杂化，三个取代基共平面。接着，亲核试剂进攻碳正离子并成键，反应结束。

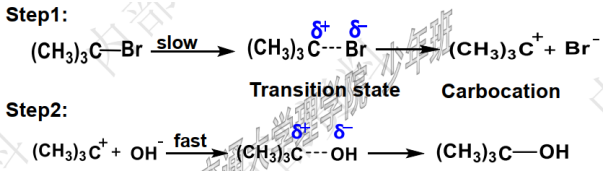


图 8.3: S_N1 反应机理

8.3.1.3 影响 S_N1 和 S_N2 反应的因素

在有机化学反应中，亲核取代反应主要通过 S_N1 或 S_N2 两种机理进行。具体采用哪种机理，取决于亲核试剂、卤代烃以及溶剂的性质。对于伯、仲、叔卤代烃而言，它们在反应中的活性受到电子效应和空间位阻的共同控制。

空间位阻方面，α-C 上取代基越多，体积越大，Nu^- 越不容易接近 α-C，过渡态也就越不稳定，因此 S_N2 反应活性随着碳上取代基的增加而降低；电子效应方面，随着 α-C 上推电子取代基的增多，α-C 上的电子密度越大，不利于OH^- 或Nu^- 进攻 α-C。但是取代基越多，碳正离子中间体的稳定性就越好，因此对于 S_N1 反应来说，反应活性顺序为：3°C > 2°c > 1°C > *CH*3+。

从亲核试剂的角度来说，由于 S_N1 反应形成碳正离子的步骤为决速步，因此反应的速率不受亲核试剂的亲核性影响；而 S_N1 反应的反应速率随着亲核试剂亲核性的增强而加快。相较于不带电的亲核试剂，带电的亲核试剂亲核性更强。当亲核的原子相同时，亲核性也与碱性强弱有关。如：

$$RO^- > HO^- > RCOO^- > ROH > H_2O$$

而在极性的非质子型溶剂中，卤素的亲核性强弱顺序为：$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$。

从离去基团的角度来说，随着离去基团在体系中稳定性的增加（也就是碱性的减弱），S_N1 和 S_N2 的反应速率都会增加。这是因为离去基团几乎都是负离子，也就是碱，碱性强的物质非常容易和体系中具有酸性物质反应（不稳定），而弱碱就可以在体系中稳定存在。卤素离去基团从好到坏的顺序为：$I^- > Br^- > Cl^-$。而氟代烷烃不会发生亲核取代。最好的离去基团是哪些能够形成稳定中间体的基团，另一方面，阴离子越稳定，其碱性越弱。

8.3.2 消除反应

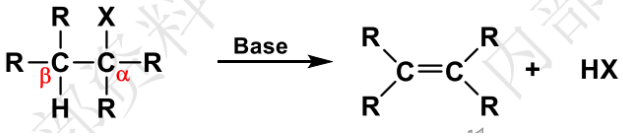


图 8.4: 消除反应

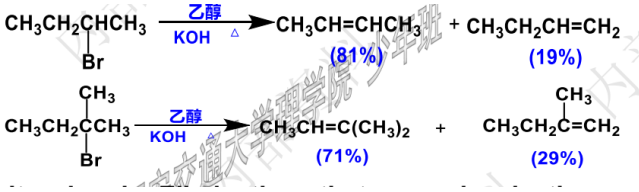


图 8.5: 消除产物的选择性

消除反应中，当 β– C 有多个时，反应会生成多种产物，其中最稳定的就是反应的主产物。产物的稳定性与碳碳双键上的取代基有关。碳与取代基之间的 σ 键与碳碳之间的 π 键可以形成 $\sigma-\pi$ 超共轭效应，从而使产物更加稳定。那么，碳碳双键上取代基较多的产物就较为稳定，于是会成为主产物。消除反应的主要产物是最稳定的烯烃；也就是说，主要产物是碳碳双键上取代基数量最多的烯烃。这一规则也称为扎依采夫规则 (Zaitsev Rule)。

8.3.2.1 E2 消除反应

E2 消除反应是一个双分子反应，其反应机理是一个涉及卤代烃和亲核试剂协同、一步反应的过程。该反应为二级反应，其反应速率取决于两种反应物的浓度：

$$v = k[RX][B^-]$$

该反应中涉及的两个碳原子、一个氢原子以及一个卤原子构成一个平面，其中氢原子和卤样子分别位于碳原子的两侧，也就是反式消除。

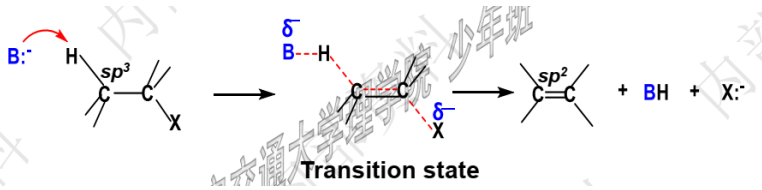


图 8.6: E2 消除反应机理

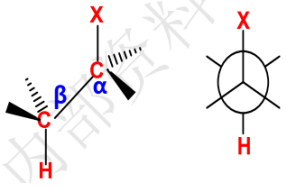


图 8.7: 消除反应的立体构型

卤代烃消除反应的反应活性与离去基团的好坏和碳原子的级数有关。其反应活性顺序如下：

$$RI > RBr > RCl > RF$$

$$R_3C-X > R_2CH-X > RCH_2-X$$

这是由于离去基团越容易离去越有利于反应；同时因为在 E2 反应过渡态中双键已部分形成，过渡态具有类烯烃的结构特征，双键上的取代基越多越稳定，反应所需要克服的活化能越低。

8.3.2.2 E1 消除反应

E1 消除反应是一个单分子的两步反应，其反应的决速步是于碳正离子形成的步骤，因此反应的速率仅与卤代烃的浓度有关：

$$v = k[(CH_3)_3CX]$$

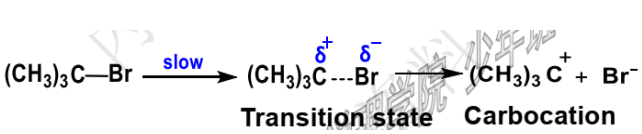


图 8.8: E1 消除反应第一步

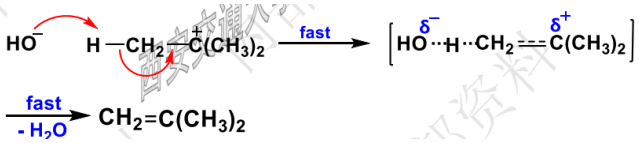


图 8.9: E1 消除反应第二步

由于 E1 消除反应的速率取决于碳正离子的稳定性，所以 E1 反应的反应活性顺序还是：三级碳 > 二级碳 > 一级碳。由于这些条件也有利于 S_N1 反应，因此 E1 和 S_N1 通常会同时进行从而产生混合产物。

8.3.3 亲核取代与消除反应的竞争

这两种反应的反应产物常受卤代烃的结构、试剂的亲核性强弱、试剂的碱性强弱、试剂的体积大小及反应的温度等多种因素共同影响和控制。

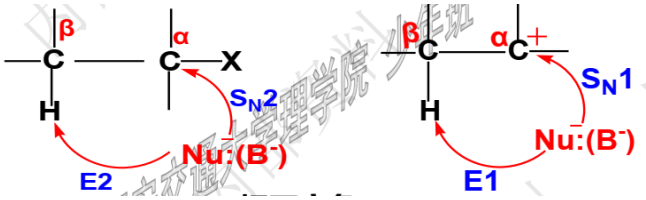


图 8.10: 亲和取代与消除反应的竞争

由于消除反应需要断裂C–H 和C–X 两根键，因此反应温度高有利于消除；而取代反应只需要断裂C–X，因此反应温度低有利于取代反应。

表 8.1: 各个反应之间的竞争

底物	反应类型	发生条件
甲基	S_N2	唯一发生的反应
	~~S_N1~~	不发生（中间体不稳定）
	E	不发生（无 β-C）
伯碳	S_N2	碱性强/碱性弱且亲核性强
	E2	碱性强且体积大
	~~S_N1/E1~~	不发生（中间体不稳定）
仲碳	S_N2	碱性弱且亲核性强
	E2	碱性强且亲核性强
	S_N1/E1	亲核性弱，质子性溶剂
叔碳	~~S_N2~~	不发生（空间位阻）
	E2	碱性强
	S_N1/E1	碱性/亲核性弱

第九章 醇

复习资料请配合 PPT 食用。在本章中，我们将学习什么是醇，醇的系统命名法以及醇的特征反应。**醇 (Alcohol)** 的官能团是与一个 sp^3 杂化（四面体）的碳相连的**羟基 (-OH, Hydroxyl Group)**。由于C–O 是极性键，所以ROH 是极性分子。醇的通式为R–OH，在通式中我们使用 R 代表除了羟基以及与之相连的碳后分子的剩余部分。习惯上用R 基-醇来命名醇，比如甲醇 (Methanol)，乙醇 (Ethanol)，正丙醇 (n-Propanol)，异丙醇 (Isopropanol) 等。

9.1 醇的分类

根据与-OH 相连的碳原子 (α 碳) 上的碳原子 (β 碳) 数量（一到三），醇分为一级（伯，primary，1°）、二级（仲，secondary，2°）或三级（叔，tertiary，3°）。

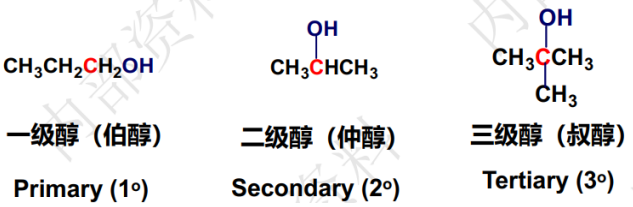


图 9.1: 按碳原子种类分类

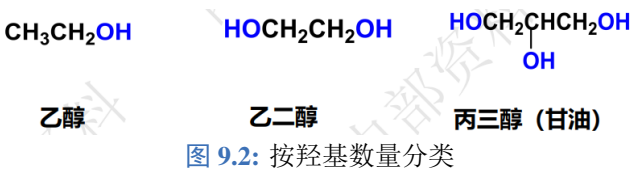
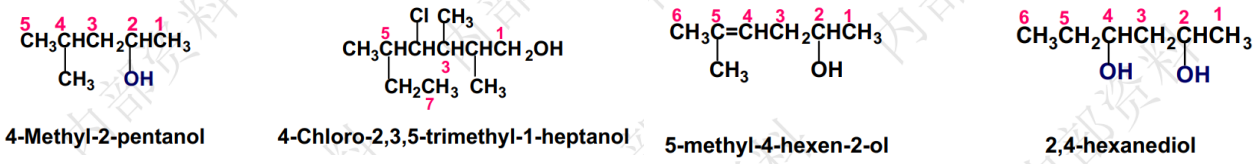


图 9.2: 按羟基数量分类

按-OH 数目不同可以将醇分成一元醇、二元醇、三元醇。

9.2 醇的系统命名法

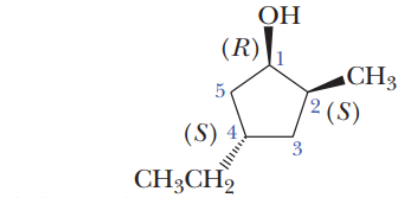


醇作为烷烃的衍生物，其命名规则也建立烷烃的系统命名之上。具体来说，首先选择包含醇羟基 (Hydroxyl Group) 最多的最长碳链作为主链，接着在对主碳链进行编号时需要满足羟基编号最小（可参考烷烃的命名）；如果从左往右和从右往左羟基的编号相同，则需考虑让取代基的编号最小，如果取代基的编号也相同，则按照首字母进行排序。之后在命名的时候需要注意，如果是一元饱和醇，则后缀为*-anol*，此时代表烃类的*-e* 变成了*-ol*，连接的规则可以参照烷烃章节中的有机物命名表；如果是多元饱和醇，比如二元醇，则后缀为*-anediol*，此时的*-e* 不省略。如果为不饱和醇，那么代表醇羟基定位的编号需要写在*-ol* 前面。

在命名环状醇时，需要在碳环命名的基础上将–OH 作为 1 号碳开始编号，并且使得所有取代基的位次最小，最后使用 R/S 标记法表示出所有的立体中心。

9.3 醇的反应

对于ROH，我们把与羟基相连的碳叫做 α 碳，与 α 碳相连的碳原子叫做 β 碳。醇中O–H 为极性键，在一定条件下可以异裂出H^+，故醇具有一定的酸性，同时醇也可以脱去一分子水而发生酯化和醚化反应；与 O 相连的 C 上带有部分正电，是亲电中心，故可以发生亲核取代反应；如果醇分子上有 β 碳原子，则该分子还可以发生消除。同时醇可以与氧气发生燃烧。



(1*R*,2*S*,4*S*)-4-Ethyl-2-methylcyclopentanol

图 9.3: 环状醇的命名

9.3.1 酸碱反应

$$ROH + H_2O \rightleftharpoons RO^- + H_3O^+$$

醇在水溶液中的电离可以用如下机理表示：水分子中O 上的孤电子对转移到醇羟基上的氢原子，而醇中O–H 键的电子对转移到羟基氧上形成RO^- 和H_3O^+。从另一个角度来看，醇可以看成水分子上一个氢原子被R 基取代，因此醇和水之间有着相似性。

表 9.1: 醇的酸性

Compound	pKa	Compound	pKa
HOH	15.7	$ClCH_2CH_2OH$	14.3
CH_3OH	15.5	CF_3CH_2OH	12.4
CH_3CH_2OH	15.9	$CF_3CH_2CH_2OH$	14.6
$(CH_3)_2CHOH$	17.1	$CF_3CH_2CH_2CH_2OH$	15.4
$(CH_3)_3COH$	18		

从表9.1中可以看出酸性顺序为：

$$H_2O > CH_3CH_2OH$$
$$CH_3OH < 1°ROH < 2°ROH < 3°ROH$$

醇一般是比水稍弱的酸，随着碳的级数的增加，其酸性还在递减。这是由于烷基的推电子效应使得O–H 键的电子对稍向H 原子偏移，削弱了O–H 键的极性，使得羟基不容易电离出氢离子，同时推电子效应也增强了RO^- 的碱性，使得醇氧负离子不稳定，容易与其他酸反应，由此级数高的醇的酸性较弱。而较弱的酸性使得醇不与碳酸氢钠或氨反应，而与更强的碱或者碱金属反应，如氢化钠 (NaH)、氨基钠 ($NaNH_2$) 或者钠单质。

醇也具有弱碱性，如乙醇可以在硫酸的水溶液中转化为 pK_a =-2.4 的$CH_3CH_2OH_2^+$。

9.3.2 卤代烃的合成

利用醇合成卤代烃一般采用亲核取代的方法，如图9.4所示。但OH^- 不是一个好的离去基团，因为其碱性强，离去后不稳定。因此直接取代羟基是比较低效的，但如果使用强酸或者其他物质使得羟基变成一个好的离去基团，那么就可以加快反应的速率，如往反应体系里加入适量硫酸作为催化剂使得离去基团变成H_2O。

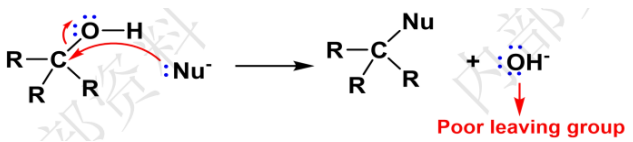


图 9.4: 醇的取代

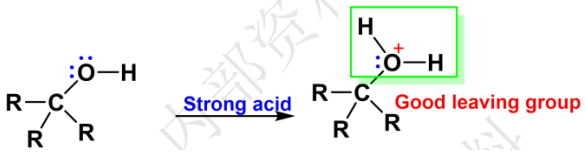


图 9.5: 酸催化取代

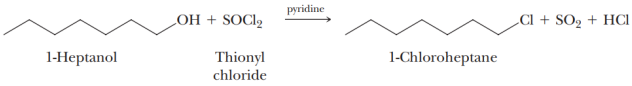
该反应的反应机理如下：

$$RCH_2OH + HX \rightleftharpoons RCH_2-OH_2^+ + X^-$$
$$X^- + RCH_2-OH_2^+ \longrightarrow RCH_2X + H_2O$$

第一步羟基氧与氢离子结合形成氧鎓离子，接着第二步卤负离子X^-进攻αC原子形成过渡态成键，同时碳氧键断裂，水分子脱离。这是一个S_N2反应，而叔醇可以通过S_N1反应生成卤代烃。该反应中首先羟基氧结合氢离子，接着水分子脱离形成碳正离子，然后卤素负离子进攻碳正离子成键形成卤代烃。造成不同级数的醇的取代机理不同的原因是电子效应和空间位阻。

9.3.3 与氯化亚砜的反应

将伯醇和仲醇转化为氯代烷使用最广泛的试剂为氯化亚砜$SOCl_2$，这种亲核取代反应的副产物是HCl 和SO_2，并且以气体的形式释放出来。通常通过加入有机碱如吡啶来中和他们。



9.3.4 消除反应

醇可以在浓硫酸催化和加热条件下生成烯烃，如乙醇的分子内脱水：

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[170^\circ C]{Conc\cdot H_2SO_4} CH_2=CH_2+H_2O$$

该反应的机理如下：

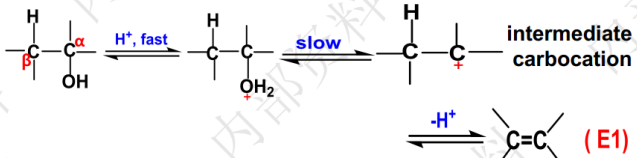


图 9.6: 醇的消除反应机理

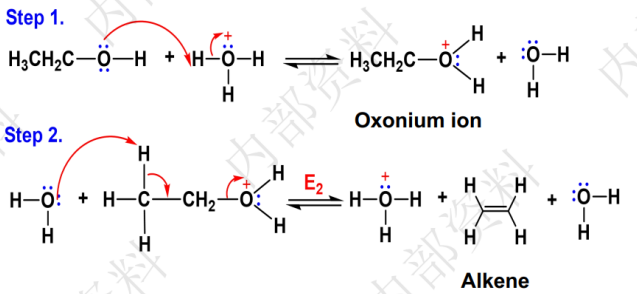


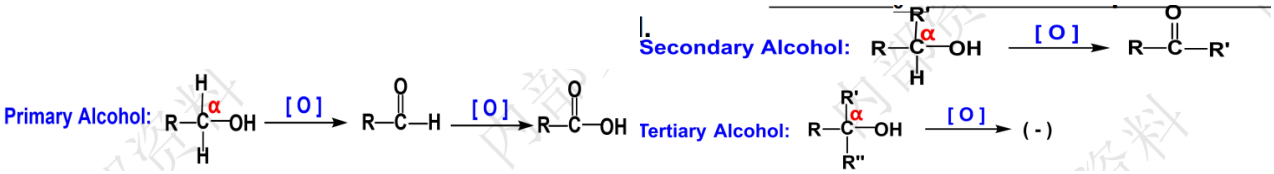
图 9.7: 消除反应的两步机理

消除反应的反应活性为：3°ROH > 2°ROH > 1°ROH。一级碳可能按照如上的两步机理进行反应。

复杂醇在进行消除反应时，其产物倾向于满足扎依采夫规则 (Zaitsev's rule)，即醇或卤代烃在进行消除反应时，主要生成物会是碳碳双键上取代基较多的烯烃。

9.3.5 氧化反应

伯醇在二氯甲烷中与氯铬酸吡啶（PCC）氧化成醛，并在酸溶液中氧化成羧酸。不同级的醇的氧化产物也不相同，仲醇被氧化为酮，而叔醇则抗氧化。一般使用的氧化剂 [O] 有K_2CrO_7、CrO_3、$KMnO_4$ 等等。



第十章 醚

本章我们将学习醚的系统命名以及特征反应。醚 (R–O–R') 被称为烷烃的烷氧衍生物。除此之外，芳基醚是氧与一个或两个芳香环 (ArOR 或ArOAr) 相连的醚，在这种情况下氧所连接的碳为 sp^2 杂化。

10.1 醚的结构

在甲醚 (二甲基醚，dimethyl ether) 中，氧的两个 sp^3 杂化轨道与碳原子形成 σ 键，而氧的另外两个 sp^3 杂化轨道则各包含一对孤对电子。醚是极性化合物，其中氧带部分负电荷，与之相连的每个碳都带部分正荷。然而由于位阻的存在，纯液体中的醚分子之间只存在微弱的引力。因此醚的沸点远低于同等分子量的醇的沸点，而接近具有相当分子量的碳氢化合物的沸点。由于醚的氧原子带有部分负电荷，因此醚可以与水形成氢键，因此比具有相同分子量和形状的碳氢化合物更容易溶于水。

10.2 醚的命名

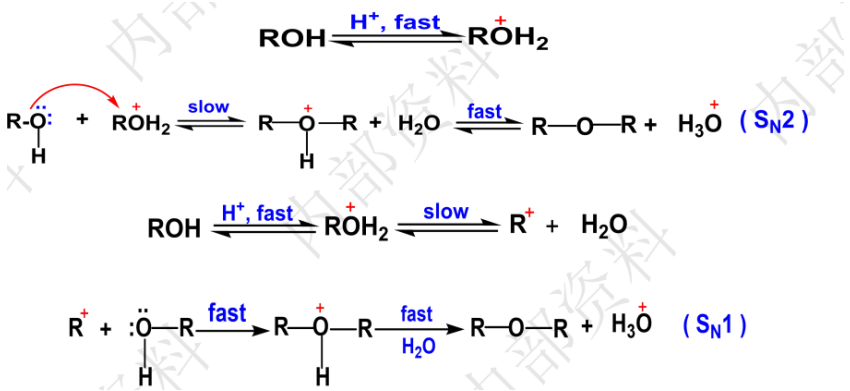
醚的取代基顺序按字母顺序确定，如甲基乙基醚为 *ethyl methyl ether*。之后在末尾加上醚 *ether* 即可。当两个取代基相同时，只需要在取代基名称前加上 *di* 即可，如二甲基醚 *dimethyl ether*、二苯基醚 *diphenyl ether*。而含有多个氧原子的大环醚一般称作冠醚，如 *18-crown-6-ether*。

10.3 醚的制备

简单的对称醚一般通过取代反应进行制取：

$$2\,CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[140^\circ C]{\text{Conc. } H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

该反应的机理如下：



该方法主要用来制备简单的对称醚如甲醚、乙醚等。如果要制备复杂的不对称醚，则这种反应很容易因为中间产物的碳正离子重排导致生成大量副产物。所以在制备这一类复杂醚是我们一般采用 Williamson 醚合成法。

10.3.1 Williamson 醚合成法

该合成反应涉及到醇盐和伯卤代烃或苯磺酸盐之间的 S_N2 反应。反应中所需的醇盐一般是用强碱如氢化钠与醇反应制备的。同时由于该反应为 S_N2 反应，伯醇相较于仲醇和叔醇更容易反应。在应用该合成法时需要注意：如果反应需要合成叔醚，则需要利用叔氧负离子进攻低取代的卤代烃，这是由于醇钠既是亲核试剂也是碱

性试剂，卤代烃在此条件下既能发生 SN 反应，也能发生消除反应。由于叔碳的空间位阻很大，因此反应不利于 SN 反应，而有利于双分子消除反应，因此使用低取代醇钠进攻叔碳正离子的主产物不是醚。

$$R-X \xrightarrow{NaOR'} R-OR' + NaX$$

$$CH_3CH_2Cl + NaOCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3 + NaCl$$

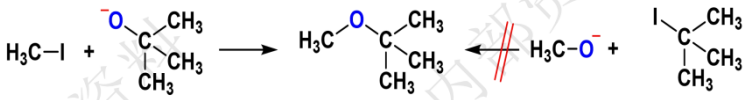


图 10.1: 应用 Williamson 合成法

10.4 醚的反应

醚的化学性质与烃类相似，都表现出对化学反应的惰性。其不与氧化剂 (oxidizing agents)，如重铬酸钾、高锰酸钾等试剂发生反应，并且在常温下也不与大多数酸碱的作用。醚类的低反应活性是因为其亲核中心和亲电中心都较弱。这是由于醚中氧的电负性高，虽然有烷基的给电子效应，但整体上给电子能力不强，加之烷基的空间位阻较大，使得氧原子难以参与反应，故其亲核性较弱；同理，由于空间位阻较大，醚的亲电性也较弱。由于醚类优异的溶剂性能及其对化学反应的普遍惰性，其可作为高效溶剂广泛应用于多种有机反应的体系中。

10.4.1 氧鎓盐的形成

氧鎓盐 (Oxonium Salts) 是指氧上连三或四个原子或原子团的正电荷离子（应该为金羊，但是打不出来，故用氧鎓代替），如：

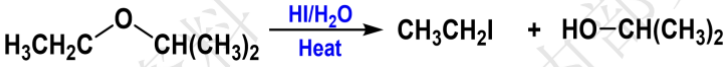
$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2SO_4\,(Conc.) \rightleftharpoons (CH_3CH_2)_2OH^+ + HSO_4^-$$

$$R_1OR_2 + BF_3 \longrightarrow R_1(R_2)O^{\oplus}B^{\ominus}F_3$$

10.4.2 醚键的裂解

醚是不活泼的官能团，但可以被强酸如HI 或HBr 裂解。

$$R-O-R' + HI \xrightarrow{heat} R'-I + R-OH \xrightarrow[heat]{HI} R-I$$



伯醚和仲醚通过通过 S_N2 反应机理生成 α 碳上 R 基取代最少得卤代烃和取代较多的醇，如乙基异丙基醚裂解的产物就是卤乙烷和异丙基醇。这个反应需要酸催化，因为质子化后烷基氧离子从差的离去基团转化为醇这种好的离去基团。反应机理如下图10.2。

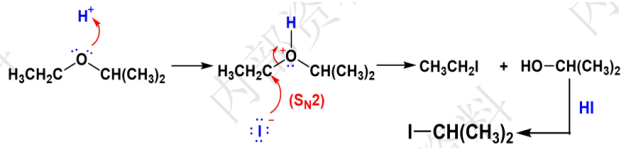


图 10.2: 醚的 S_N2 反应

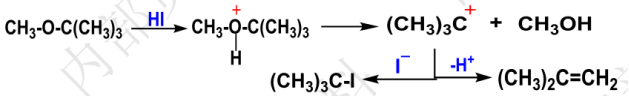


图 10.3: 醚的 S_N1 反应

而在较温和的条件下，叔醚通过 S_N1 反应机理发生反应。但叔醚也可能优先发生 E1 消除反应而不是 S_N1 反应，从而生成醇和烯烃。

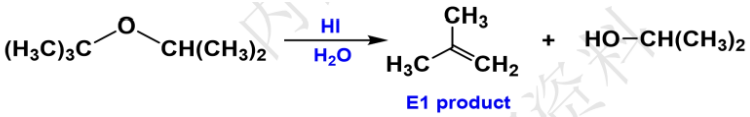


图 10.4: 醚的 E1 消除

10.4.3 醚的氧化反应

大多数醚与大气中的氧发生自由基反应 (Radical process)，生成氢过氧化物 (Hydroperoxides)ROOH 和过氧化物 (Peroxides)ROOR。因此如果将存储时间较长的醚溶剂浓缩到干燥，就可能引发爆炸。

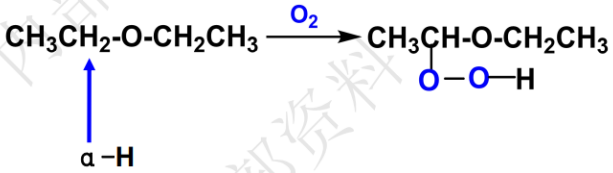


图 10.5: 醚的氧化

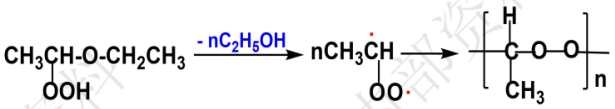


图 10.6: 醚的聚合

第十一章 环氧化合物

本章我们将学习环氧化合物 (Epoxides) 的系统命名以及特征反应。环氧化合物实际上是环状的醚，醚氧是环上的一个原子，因此这类物质也称为杂环化合物 (Heterocyclic compounds)。

11.1 环氧化合物的命名

环氧化合物普遍以俗名称呼。

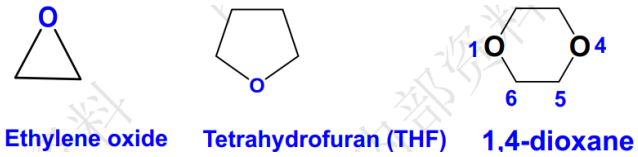
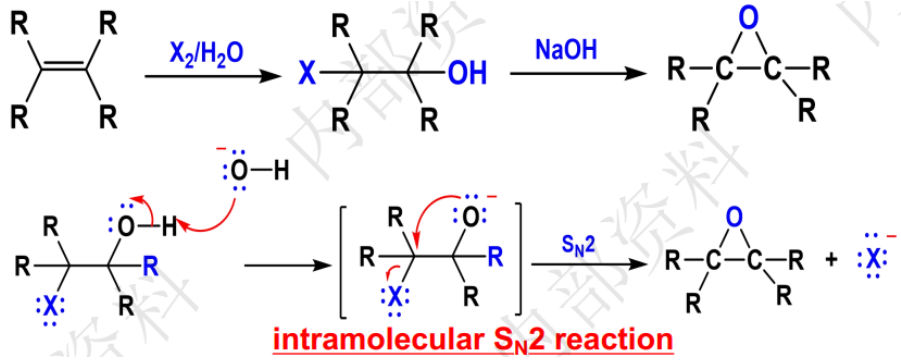


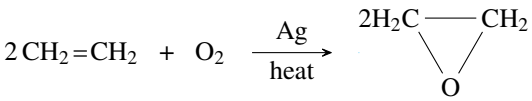
图 11.1: 环氧化合物名称

11.2 环氧化合物的制备

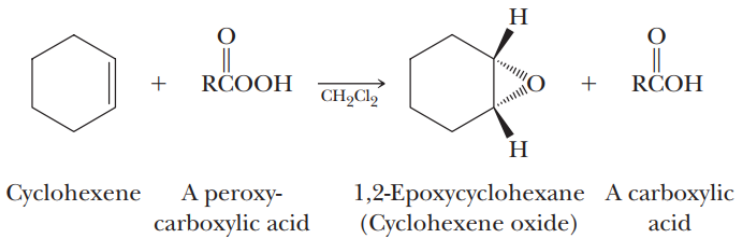
它们可以用两步法通过烯烃制取。第一步是在水溶液中亲电加成卤素，生成卤代醇。之后用碱处理卤代醇，使醇羟基离子化，从而充当亲核试剂通过 S_N2 反应机理进攻与卤素相连的碳原子。



环氧乙烷可以通过乙烯和氧气在Ag 的催化下加成得到。



环氧化合物也可以使用过氧乙醇氧化碳碳双键得到，所得产物具有立体选择性，且产物构型与反应物立体构型是一致的，如反应物为顺式，则生成物也是顺式的。



11.3 结构与反应

环氧化合物是三元环醚，由于三元环中固有的环张力，它比其他环醚或非环醚的反应活性更强。三元环中，氧带有负电荷，与之相连的两个碳带有正电荷，因此氧是亲核中心，碳是亲电中心。亲核试剂通过 S_N2 进攻任意一个亲电碳原子可导致开环和环张力的释放。亲核试剂从环氧化物与氧相反的方向进攻环氧化物，在酸性和碱性条件下环氧化物可以开环。

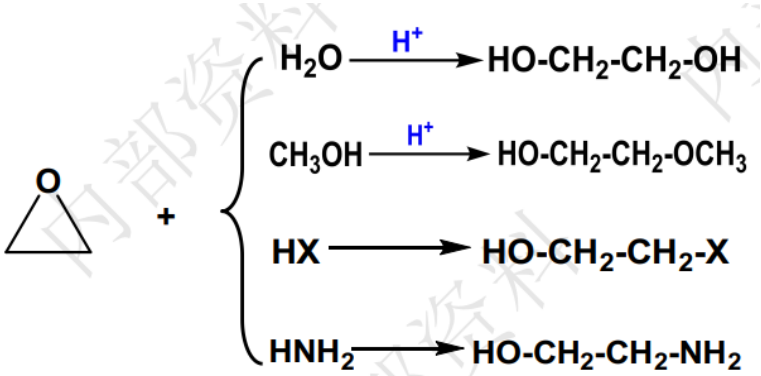
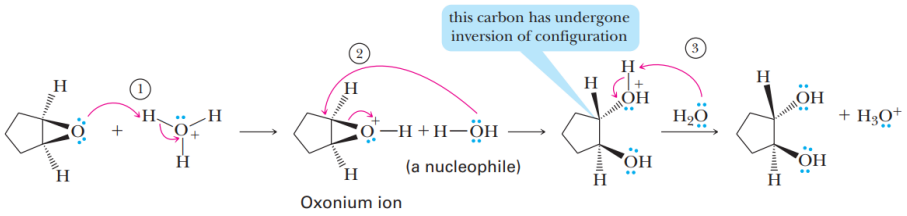


图 11.2: 环氧化合物的开环反应

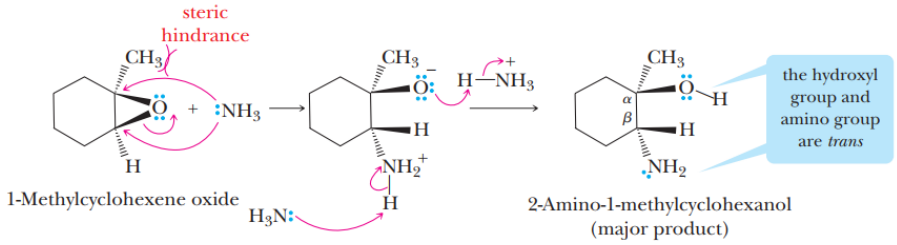
11.3.1 酸催化开环反应

在酸性条件下，环氧被质子化，转化为更好的离去基团。同时亲核试剂更倾向于进攻取代最多的碳原子。这是由于质子化的中间体的正电荷分布于氧原子及取代度最高的碳原子之间，导致该高取代碳对亲核试剂的反应活性显著增强。



11.3.2 碱催化开环反应

强碱一般都是良好的亲核试剂，这些亲核试剂以 S_N2 机理进攻环上与氧相连的空间位阻较小的碳原子。



第十二章 芳香化合物

在这一章我们主要处理苯环等芳香化合物，而不重点研究杂环芳香化合物。

12.1 苯环的结构

苯的结构是一个平面正六边形，环上的每个碳都是 sp^2 杂化。除了碳的杂化轨道外，每个碳还有含有一个单电子的 $2p$ 轨道，因此可以形成一个 Π_6^6 大 π 键。π 键中的六个电子在苯环中离域，增加了苯环的稳定性。对于一般的芳香化合物，破坏这种离域体系的反应较难发生，因为这意味着系统稳定性的降低，同时需要较高的能量。所以芳香化合物倾向于反应前后芳香环没有被破坏的反应。

12.2 苯的命名

12.2.1 单取代苯

在命名单取代苯的时候取代基前面的编号 1 可以省略不写。

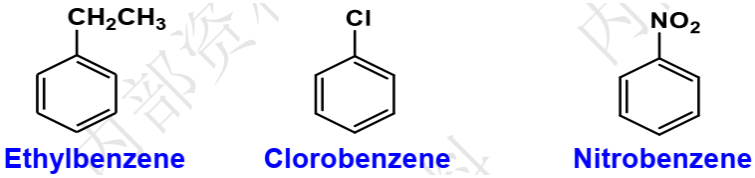


图 12.1: 单取代苯的命名

下面这些化合物经常作为母体，在命名的时候需要直接使用对应的名称；苯与苄基（苯上连一个亚甲基）作为取代记得命名如下图所示。

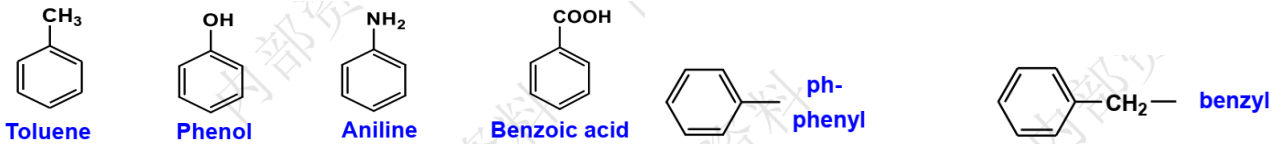


图 12.2: 苯的衍生物与取代基的命名

12.2.2 双取代苯

在命名双取代苯时，可以利用邻间对命名法，邻 (*ortho*) 表示两个取代基处于邻位、间 (*meta*) 表示两个取代基处在中间间隔一个碳原子的两个碳原子上、对 (*para*) 表示两个取代基处于对角位置。在命名时直接使用首字母 o,m,p 即可。

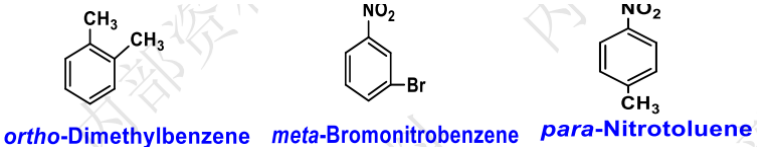
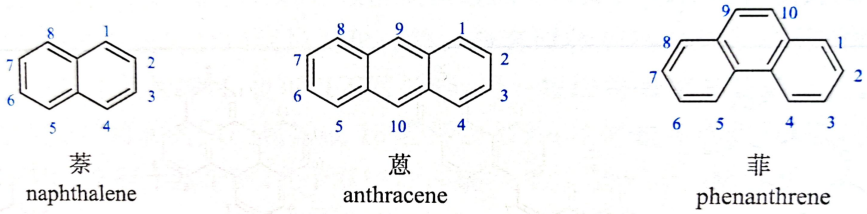


图 12.3: 双取代苯的命名

12.2.3 多环芳香烃

分子中含有多个苯环的烃称为多环芳香烃 (polycyclic arene)。主要有多苯代脂烃、联苯和稠合多环芳烃。以下主要讨论稠环芳烃的命名。

两个或多个苯环共用两个邻位碳原子的化合物叫做稠环芳烃。最简单最重要的稠环芳烃是萘、蒽、菲。这三种化合物碳原子编号都是固定的



萘分子的 1,4,5,8 位是等同的位置，称为 α 位；2,3,6,7 位也是等同的位置，称为 β 位。蒽分子的 1,4,5,8 位等同，也称为 α 位；2,3,6,7 相同，也称为 β 位；9,10 位等同，称为 γ 位。菲有五对等同的位置，它们分别是：1,8；2,7；3,6；4,5 和 9,10。其中 1,4,5,8 位称为 α 位；2,3,6,7 称为 β 位；9,10 位称为 γ 位。取代稠环芳烃的命名格式与有机化合物物名称的基本格式一致。另外一种比较常见的稠环芳烃叫芘 (pyrene)。

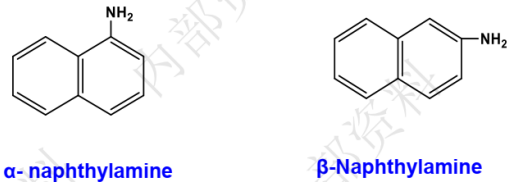


图 12.4: 蒽的单取代命名

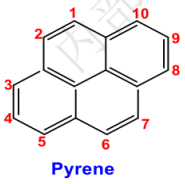


图 12.5: 芘

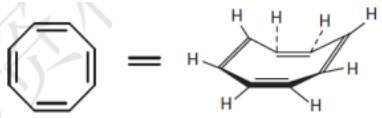


图 12.6: 环辛四烯

12.3 芳香性

“芳香”(Aromatic) 一词最初是用于形容类似苯的结构的，因为这类化合物具有独特的香味。但在现代化学中，芳香性是指在化学性质上表现为易进行亲电取代反应，不易进行加成反应和氧化反应的性质。芳香化合物是高度不饱和的有机化合物，其相对于烯烃和炔烃，反应活性较弱。芳香化合物发生的反应一般不破坏环状结构。

12.3.1 休克尔规则

芳香族化合物都是闭合的平面分子，碳原子采用 sp^2 杂化方式成键。芳香族体系可以是单环的、多环的、中性的或者带电的。但是这些芳烃都符合休克尔规则 (Hückel Rule)，即都含有 $4n+2$ 个 π 电子的平面结构，其中 $n=1,2,3,\cdots$。

如环辛四烯虽含有八个 π 电子，但其不是平面结构，因此 π 电子无法离域，该分子不具有芳香性而向共轭烯烃一样参与反应。而如果是 18 个 sp^2 碳原子组成的 [18]-轮烯 (环十八碳九烯$C_{18}H_{18}$) 含有 18 个 π 电子，同时由于环足够大，因此环内氢的排斥作用不显著，整个分子基本上为平面结构，因此符合休克尔规则，具有芳香性。



图 12.7: [18]-轮烯

12.3.2 芳香化合物的性质

许多芳香化合物具有独特的气味，并且燃烧时会产生大量黑烟；这类化合物是疏水、弱极性甚至非极性的分子，能在有机溶剂中溶解，而在水中溶解度很小；芳香族分子可以通过范德华力之间相互作用。在某些情况下，烷基铵盐离子或金属阳离子也能产生诱导偶极作用。在这种情况下，阳离子的正电荷会诱导芳香环产生偶极，使得环面内部带有负电，而边缘略带正电，从而导致阳离子被夹在两个芳香环之间 (如图12.8)。

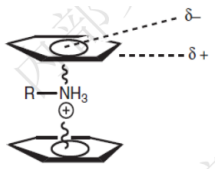


图 12.8: 阳离子的诱导作用

12.4 苯的亲电取代反应

芳香化合物的亲电取代反应是指一个亲电试剂从芳香环上取代另一个亲电试剂（质子）的过程。反应前后芳香环本身没有变化。下面将学习苯的物种亲电取代反应，分别是：卤代反应 (Halogenation)、硝化反应 (Nitration)、磺化反应 (Sulfonation)、傅克烷基化反应 (Friedel-Crafts Alkylation)、傅克酰基化反应 (Friedel-Crafts Acylation)。



图 12.9: 苯的亲点电代反应

苯的亲电取代反应机理如下，第一步亲电试剂从垂直于苯环的方向接近苯环，并连接在苯环上形成中间体。在形成中间体时，苯环利用两个 π 电子与亲电试剂成键，从而导致中间体带有正电荷。

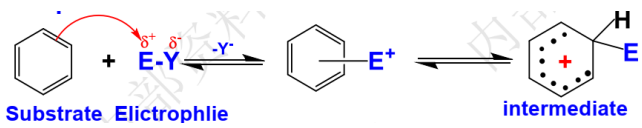


图 12.10: 第一步反应

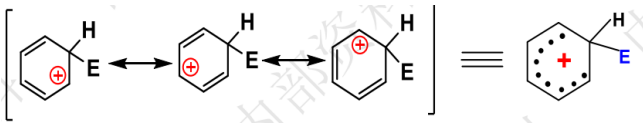


图 12.11: 中间体的共振式

亲电取代反应第一步之所以能够顺利进行，是因为共振作用稳定了带正电荷的中间体，从而离域了正电荷。接着第二步反应，一个氢离子从芳环中脱离出来，而异裂的C–H 键的电子则重新形成 π 键并恢复苯环的芳香性。

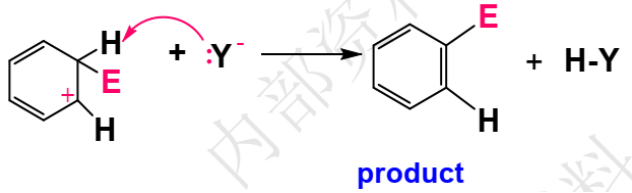


图 12.12: 第二步反应

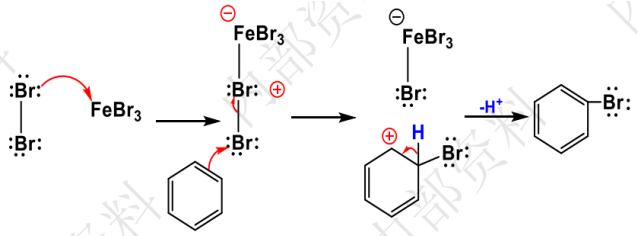


图 12.13: 苯的卤代反应

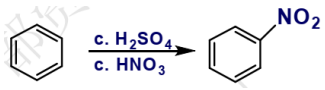
12.4.1 卤代反应

苯环也可以被氯原子和溴原子取代而发生卤代反应。为了使氯单质或者溴单质具有亲电中心，则需要路易斯酸如$FeBr_3$ 或$FeCl_3$ 极化卤素单质使得两个卤原子分别带有负电荷和正电荷。

12.4.2 硝化反应

硝化反应是苯环与浓硫酸和浓硝酸共同作用发生的。反应中浓硫酸提供氢离子并吸收反应产生的水分子来催化反应。

硝化反应的反应机理如下：



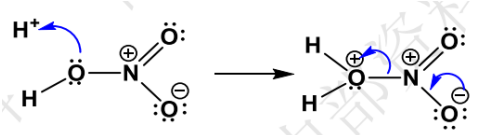


图 12.14: 第一步反应

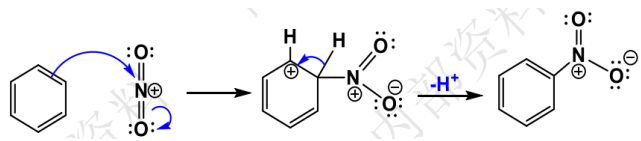
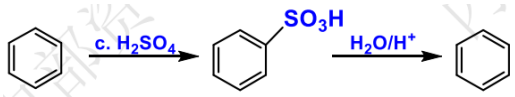


图 12.15: 第二步反应

12.4.3 磺化反应

苯环可以与浓硫酸 (Concentrated sulfuric acid) 共同作用生成磺基取代的苯磺酸。而在稀硫酸的水溶液中，苯磺酸又可以重新变回苯环。



该反应涉及到SO_3(Sulfur Trioxide) 的生成。之后SO_3 作为亲电试剂进攻苯环。

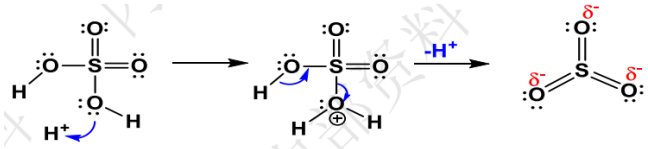


图 12.16: 三氧化硫的生成

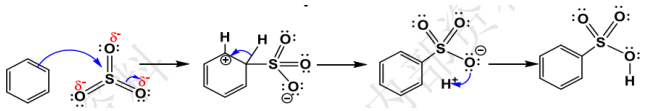


图 12.17: 三氧化硫取代苯环

12.4.4 傅-克烷基化反应

傅-克烷基化反应通过将卤代烃转化为碳正离子中间体，使其取代苯环上的一个氢并连接一个烷基。首先卤代烃在路易斯酸的催化作用下断裂碳卤键形成碳正离子中间体，之后碳正离子作为亲电试剂进攻苯环并取代一个氢离子。

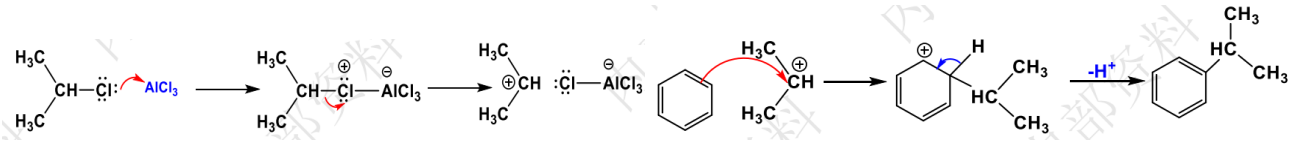
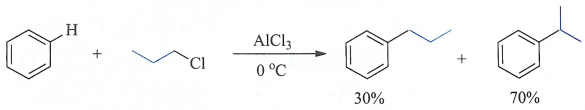
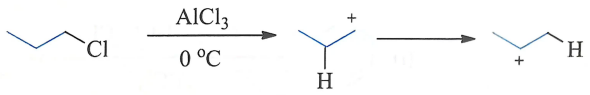


图 12.18: 傅-克烷基化的反应机理

对该反应来说，伯卤代烃不是理想的反应物，因为产生的伯碳正离子会发生碳正离子重排而生成更稳定的仲碳正离子或叔碳正离子。傅-克烷基化中的重排现象十分普遍：



得到混合物的原因就在于碳正离子的重排：



傅-克烷基化反应也可以在有无机酸存在的情况下，利用烯烃或醇作为底物来进行。

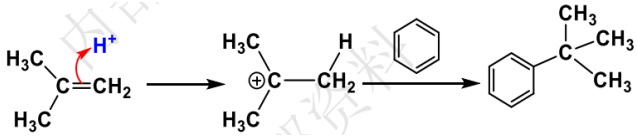


图 12.19: 烯烃作为反应物

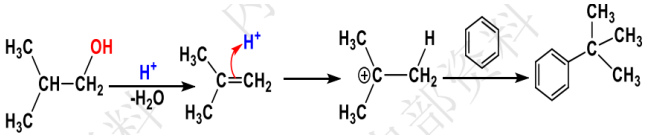


图 12.20: 醇作为反应物

12.4.5 傅-克酰基化反应

傅-克酰基化反应的反应机理和烷基化是类似的，也是在催化剂的作用下，首先生成酰基正离子，然后和芳环发生亲电取代。常用的酰基化试剂是酰卤（主要是酰氯和酰溴）和酸酐。酰卤的反应活性顺序为

$$RCOI > RCOBr > RCOCl > RCOF$$

常用的催化剂是$AlCl_3$。傅克酰基化相较于烷基化，作为亲电试剂的酰基阳离子不会发生重排，因此酰基化反应的单一性较好。

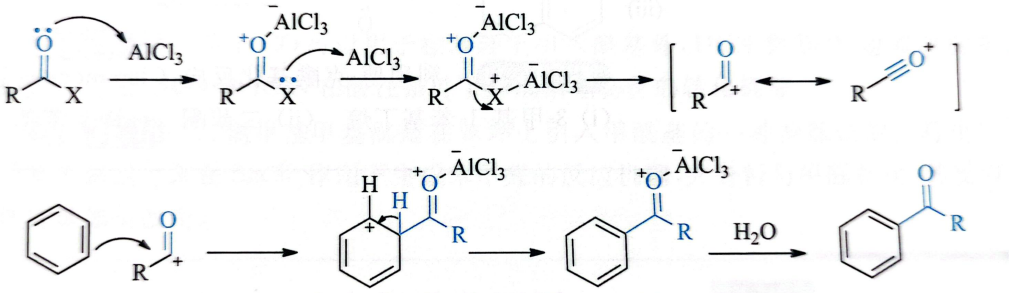


图 12.21: 傅-克酰基化的反应机理

12.5 多取代苯的合成

一些取代基不能直接通过亲电取代反应引入到芳香环上，包括：$-NH_2$、$-NHR$、NR_2、$NHCOCH_3$、COOH、CN、$-OH$。氨基、羧酸和烷基可以通过在苯环上引入硝基、烷基或酰基并转化成对应基团的方式进行引入。

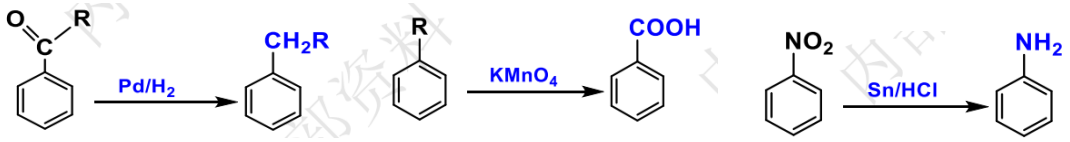


图 12.22: 取代基的转化

前面介绍了苯的亲电取代反应，可以生成一元取代的苯衍生物。然而，一元取代苯进行亲电取代反应时，已有的基团将对后进入基团进入苯环的位置产生制约作用，这种制约作用即为取代基的定位效应（directing effect）。取代基的定位效应是与取代基的诱导效应、共轭效应、超共轭效应等电子效应紧密相关的。同时，苯环上已有的基团会影响苯环上的电子密度，进而影响一元取代苯的亲电取代反应速率。

通过诱导效应和共轭效应可以将取代基分成活化 (activate) 基团、钝化 (deactivate) 基团、邻对位定位基团以及间位定位基团。以下下是他们的分类：

1. 具有推电子效应的活化基团同时也是邻对位基团。（诱导效应）
2. 具有吸电子效应的钝化基团同时也是间位定位基团。（诱导效应）
3. 具有共轭给电子效应的活化基团同时也是邻对位定位基团。（共轭效应）
4. 具有共轭吸电子效应的活化基团同时也是邻对位定位基团。（共轭效应）

需要注意，没有基团能够同时活化苯环，并且定位间位取代。

表 12.1: 邻对位取代基表

Ortho-para directors	Meta directors
Strongly activating	**Strongly deactivating**
$-NR_2$, NH_2, $-OH$	$+NR_3$, $-NO_2$
Moderately activating	**Moderately deactivating**
$-OCH_3$, $-NHCOCH_3$	$-CN$, $-SO_3H$
Weakly activating	**Weakly deactivating**
$-CH_3$, $-C_6H_5$	$-COCH_3$, $-COOH$, $-COOCH_3$, $-CHO$
Weakly deactivating	
$-X$(Cl, Br, I)	

综合诱导效应和共轭效应，可以把所有集团分成三类 (图12.23)：

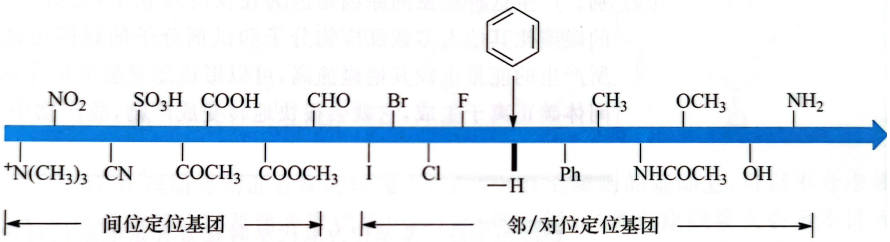


图 12.23: 芳香亲电取代中取代基活化能力分布图

（1）致活的邻/对位定位基团：它们可以使苯环上的亲电取代反应易于进行，并使后进入取代基进入苯环时，主要进入到原取代基的邻、对位。

（2）致钝的间位定位基团：它们使苯环上的亲电取代反应难以进行，并使后进入取代基进入苯环时，主要进入到原取代基的间位。

（3）致钝的邻/对位定位基团：它们使苯环上的亲电取代反应难以进行，并使后进入取代基进入苯环时，主要进入到原取代基的邻、对位。

12.5.1 定位效应的产生原因

芳香亲电取代反应的第一步是反应的决速步，即形成类似碳正离子中间体的过渡态。过渡态的稳定性决定反应的活化能，从而决定反应速率的快慢。因此，碳正离子中间体越稳定，活化能越低，反应越容易发生。以甲基苯为例：其各个位置取代的中间体的共振式和相对能量如下图所示：

其中烷基能够通过诱导效应和 $\sigma-\pi$ 超共轭效应稳定相邻的正电荷，并且使正电荷部分分散在烷基上。诸如酚羟基、烷氧基 (醚)、氨基、酰胺基这样的取代基会活化芳香环，并引导取代基取代邻对位位置。在所有这些取代基中，氮原子或氧原子上的孤对电子都未被占用，并且原子直接与环相连。从共振的角度来说，这种共振效应抵消了氧和氮所产生的吸电子效应。同时由于酰胺基上的 N 连接了酰基，电子密度降低，正电性增强，因此氮原子对苯环的综合给电子效应被减弱，所以酰胺的活性不如氨基强。

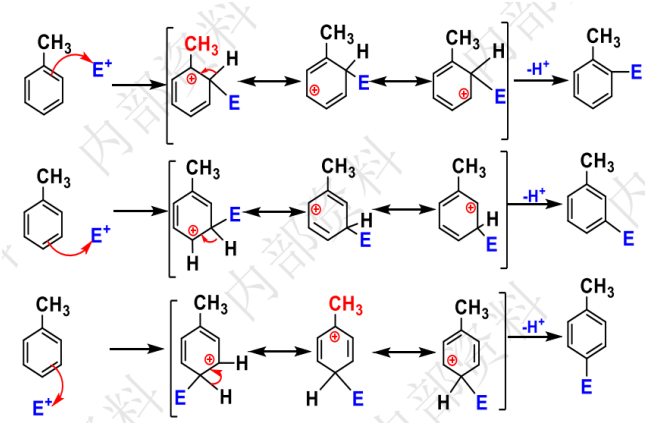


图 12.24: 各位置取代中间体的共振式

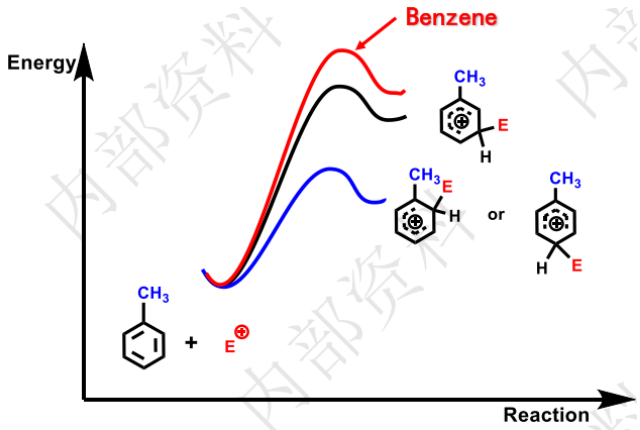


图 12.25: 中间体相对能量

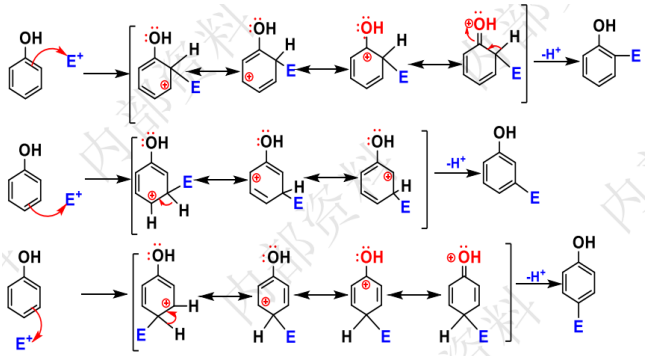


图 12.26: 酚取代中间体共振式

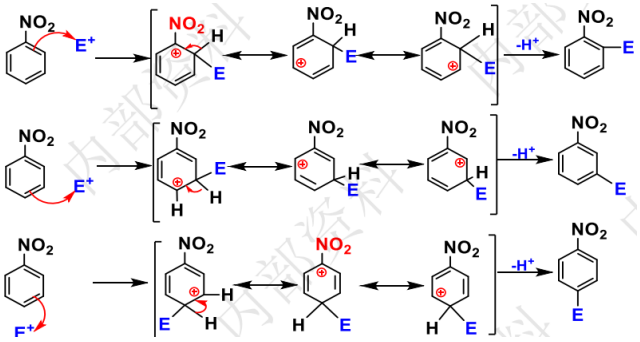


图 12.27: 硝基苯取代中间体共振式

对于卤素取代的苯环来说，发生亲电取代反应时卤素原子会引导邻对位取代。这是因为共振效应使得正电荷可以转移到卤素原子上，从而实现电子在整个体系中的离域。

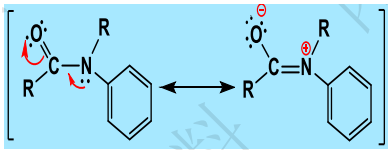


图 12.28: 苯环上的酰胺基

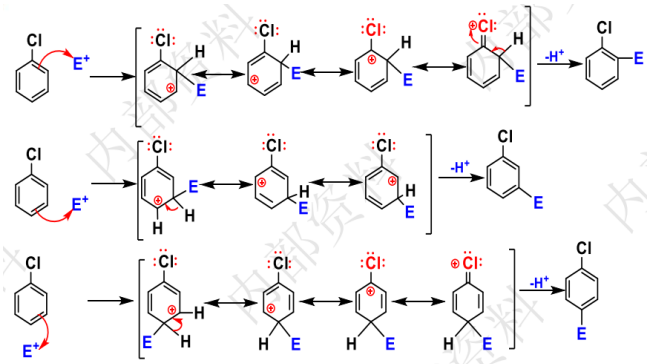
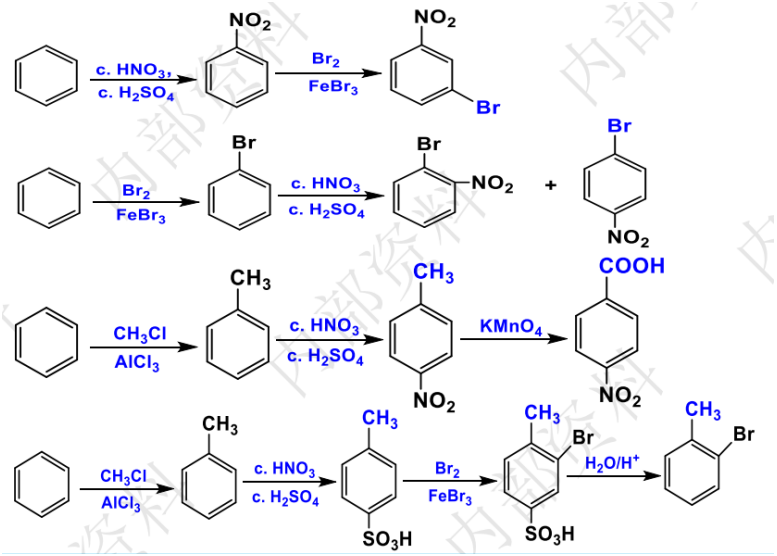


图 12.29: 氯取代中间体共振式

同时，卤素取代基通过吸电子效应使芳香环上电子密度降低，对亲电取代反应的活性降低，也就是环本身的亲核性和反应活性降低。利用取代基的定位效应，可以有目的地合成目标产物。

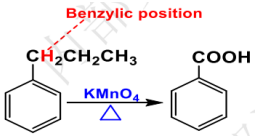
12.5.2 一些合成实例

在合成时可以通过在苯环上引入磺基占据对位位置，从而定向合成邻位取代的物质，最后只需要在酸的稀溶液中将磺基脱去即可。



12.6 苯的氧化反应

芳香环具有抗氧化性，但是连接在环上的烷基链则不然。与苯环直接相连的碳原子上如果含有氢原子 (苄基氢原子)，则该烷基连会被氧化成一个羧基。如果不含有苄基氢原子则不会被氧化。



12.7 苯的还原反应

芳香环难以用氢气还原，需要在高温高压条件下进行剧烈反应或者使用Ni、Pd 等强催化剂才能反应。芳香环的抗还原性使得取代基可以在在不影响芳香环本身的情况下选择性地还原，如酮和硝基。

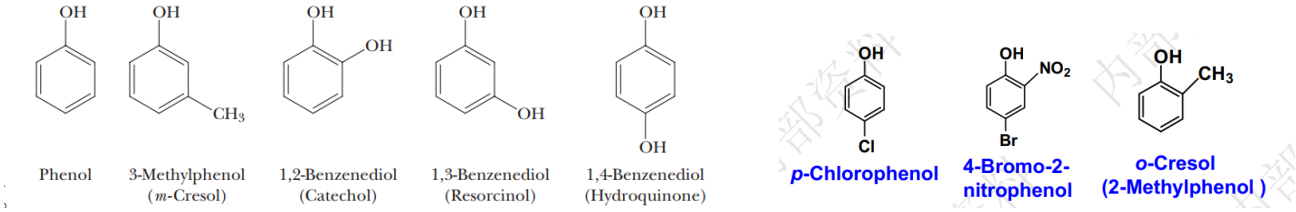


第十三章 苯酚

苯酚分子中，苯环上的碳原子为 sp^2 杂化，而酚羟基中的氧的杂化介于 sp^2 杂化和 sp^3 杂化之间，但更倾向于 sp^2 杂化。由于酚羟基的推电子效应和共轭给电子效应，苯环上的电子云密度增大，使得环上的亲电取代更容易。同时由于 $p-\pi$ 共轭，C–O 键具有部分双键的性质，更加牢固，因此–OH 不容易被取代。而苯环具有共轭吸电子效应以及吸电子效应，导致O–H 键极性增强，使得羟基氢的酸性也增强。

13.1 苯酚的命名

苯酚的英文名称是 **phenol**。在命名酚的取代物时可以将其作为酚的衍生物命名，也可以直接用 IUPAC 命名法直接命名，但大部分情况下都是将酚作为母体命名。简单酚在命名时也可以采用邻 (*o*-)、间 (*m*-)、对 (*p*-) 的形式进行命名。



13.2 苯酚的反应

13.2.1 苯酚的酸性

苯酚和醇都含有羟基，但是酚的酸性明显高于乙醇（大约是乙醇的 10^6 倍）。向C_6H_5OH 的水溶液中倒入5%NaOH 溶液混合，溶液变清澈，C_6H_5OH 与NaOH 反应生成苯酚钠和水。而如果向溶液中通入足量CO_2，溶液又重新变浑浊，这是由于$C_6H_5O^-$ 与H_2CO_3 反应重新生成C_6H_5OH 和HCO_3^-。实际上，苯酚的 $pK_a = 9.95$，而乙醇的 $pK_a = 15.9$。

苯酚之所以酸性比醇要强，是因为苯氧负离子中苯环分散了氧上的负电荷，使得其碱性弱于烷氧负离子。从共振式的角度出发 (如图)，苯氧负离子具有较多共振式，并且有些共振式较稳定，使得最终的$C_6H_5O^-$ 稳定，从而其共轭酸的酸性较强。

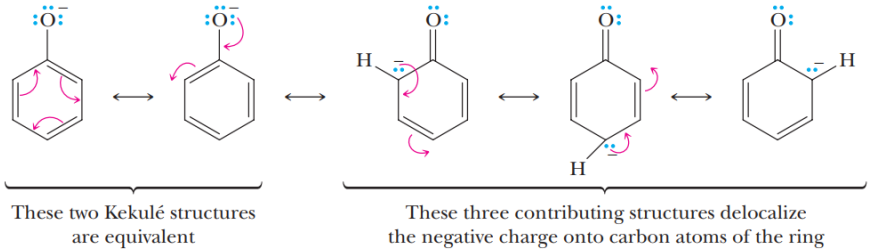
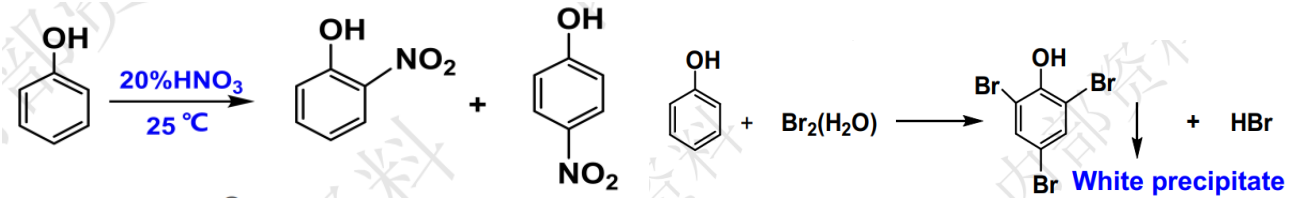


图 13.1: 苯氧负离子的共振式

如果在苯环上加入诱导效应和共振效应综合表现为推电子的基团，那么苯环上的电子就会增加，氧原子上负电荷分散的程度就降低，从而苯氧负离子就变得不稳定；反之，如果加入诱导效应和共振效应综合表现为吸电子的基团，如卤素和硝基，那么苯环上的电子密度就会进一步降低，从而能吸引和分散更多氧上的负电荷而稳定苯氧负离子。从而可以得出某些苯酚衍生物酸性的顺序：对甲基苯酚 < 对氯苯酚 < 对硝基苯酚。

13.2.2 苯酚的亲电取代反应

苯酚是强有力的活化基团，同时也是邻对位定位基，因此苯酚上的钦点取代反应主要发生在邻位和对位。



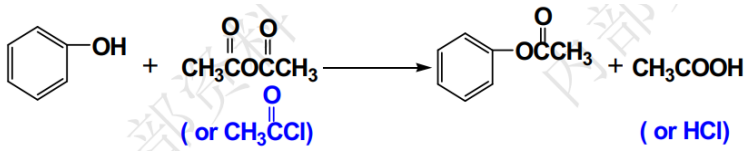
13.2.3 显色反应

具有羟基与 sp^2 杂化的碳原子（也就是碳碳双键上的碳原子）相连的结构的化合物大多数都可以与三氯化铁的水溶液发生显色反应。酚羟基直接与芳环相连，相当于稀醇结构，故也有此反应。不同的酚颜色不同。苯酚、间苯三酚和间苯二酚都是蓝紫色。邻苯二酚、对苯二酚绿色，甲苯酚蓝色。

$$6\,C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow [Fe(OC_6H_5)_6]^{3-} + 3\,HCl + 3\,H^+$$

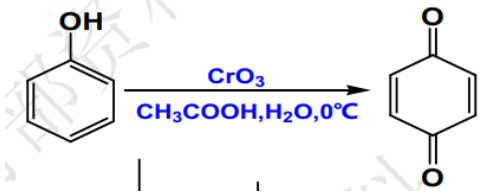
13.2.4 酯化反应

酚羟基和醇羟基具有相似的性质，都可以发生酯化反应 (Esterification)，如苯酚与乙酸酐反应生成乙酸苯酯。在有机化学实验中也会使用乙酸酐与水杨酸（邻羟基苯甲酸）反应生成乙酰水杨酸，即阿司匹林 (Aspirin)。



13.2.5 氧化反应

苯酚容易被氧化成苯醌 (Quinones)，因此苯酚具有抗氧化性。在维生素 E 中就含有酚羟基，因此维生素 E 抗氧化。同时其他物质如 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol(BHT) 以及 2-tert-butyl-4-methoxyphenol(BHA) 也含有苯酚结构，具有抗氧化性。



第十四章 醛和酮

醛类 (Aldehydes) 是指含有连接氢原子的羰基的化合物，即含有–CHO。酮类 (Ketone) 是指含有与两个碳原子相连的羰基的化合物，即含有$R^1(R^2)CO$。

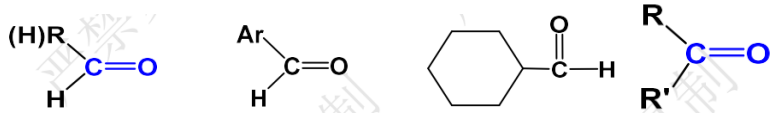


图 14.1: 醛



图 14.2: 酮

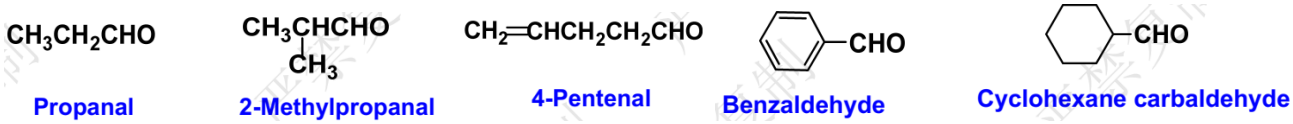
14.1 系统命名

14.1.1 醛的命名

在命名醛时需要把代表烷烃的后缀-*e* 改为代表醛的-*al*，在命名时需要注意如下规则：

1. 选主链：找到包含醛基–CHO 最多的最长碳链作为主链，如果有多个等长的碳链，选择支链最多的一种（注意醛基本身含碳，在寻找碳链的时候也要算上）。
2. 编号：按最低系列原则（即让官能团编号尽可能小）依次给主链碳原子编号。
3. 确定构型：若分子中有构型，须按确定构型的原则一一确定。
4. 按名称基本格式写出全名。

在命名只含有一个醛基的物质时，醛基碳的编号定为 1，以下是几个命名的例子

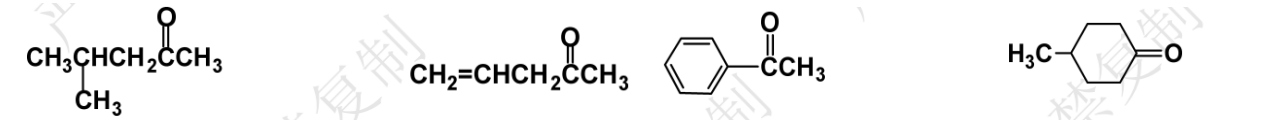


Propanal　2-Methylpropanal　4-Pentenal　Benzaldehyde　Cyclohexane carbaldehyde

14.1.2 酮的命名

在命名酮时需要把代表烷烃的后缀-*e* 改为代表酮的-*one*，在命名时需要注意如下规则：

1. 选主链：找到包含酮羰基CO 最多的最长碳链作为主链，如果有多个等长的碳链，选择支链最多的一种。
2. 编号：按最低系列原则（即让官能团编号尽可能小）依次给主链碳原子编号。
3. 确定构型：若分子中有构型，须按确定构型的原则一一确定。
4. 按名称基本格式写出全名。



4-Methyl-2-pentanone　4-Penten-2-one　Acetophenone　4-Methylcyclohexanone

14.2 羰基的结构

羰基呈平面结构，其键角为 120°，由两个 sp^2 杂化的原子（碳和氧）通过较强的 σ 键和较弱的 π 键连接而成。羰基具有极性，其中氧原子略微带负电，而碳原子略微带正电。甲醛的偶极矩为 2.27D，而丙酮的偶极矩更大，为 2.85D。

14.3 醛和酮的反应

由于这两种物质中都含有羰基，因此可以发生亲核加成反应、氧化反应以及还原反应。同时如果 α 碳上存在氢原子，则可以发生烯醇互变异构 (Keto-Enol tautomerism)、Aldol 反应以及 α-卤代反应。

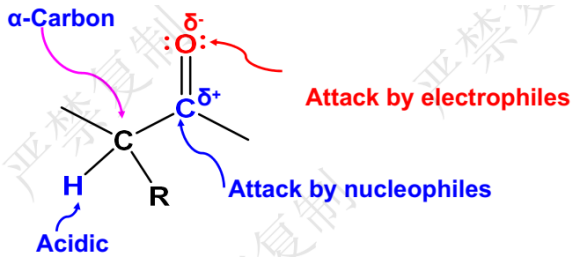
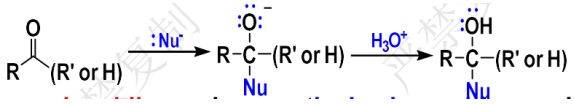


图 14.3: 醛和酮的反应位点

14.3.1 亲核加成反应

正如在酸碱理论那一张所讲的，亲核试剂可以是带有负电荷的物质，比如氰化物或氢化物；也可以是中性的分子，比如水或醇。



以下是不同取代的羰基发生亲核加成反应的活性顺序：

$$Cl_3C-CO-H > H-CO-H > CH_3-CO-H > CH_3-CO-CH_3$$

14.3.2 影响亲核加成反应活性的因素

造成不同取代的羰基的反应活性差异的因素有两个，分别是电子效应因素和空间因素。

14.3.2.1 电子效应因素

对于羰基来说，碳带有部分正电，因此是亲电中心，可以和亲核试剂发生反应。如果羰基碳上接有吸电子基团，则碳上的电子密度进一步减少，亲电性进一步增加，更容易与亲核试剂发生反应；反之如果接有推电子基团，则更不容易与亲核试剂反应。一般来说碳的亲电性越强，则亲核加成反应活性越强。含有两个烷基的酮的亲电性弱于只有一个烷基的醛。

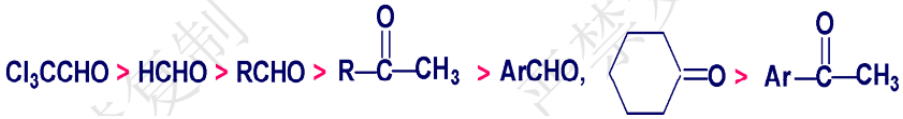
如果将烷基换成吸电子效应较强的三氟甲基 $-CF_3$，那么羰基碳的亲电性就会增加。

14.3.2.2 空间因素

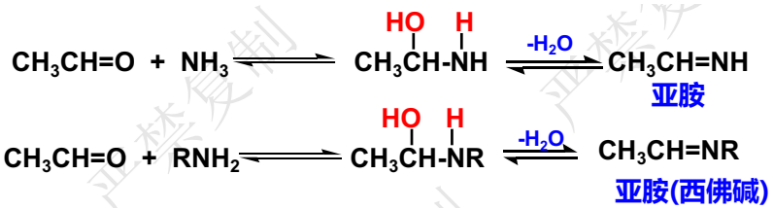
空间因素包括两个方面：一方面要考虑进攻的亲核试剂接近羰基碳的相对难易程度；另一方面要考虑立体因素如何影响过渡态的稳定性，从而影响反应的难易程度。

羰基相邻的甲基上的氢原子并不位于羰基所在的平面上，因此这些原子或阻碍亲核试剂的接近，从而阻碍反应的进行。这种位阻效应具有去稳定化的作用，因此丙酮参与反应的难度显著高于丙醛。大体积烷基基团可能进一步阻碍亲核试剂接近反应中心的羰基集团。烷基基团的体积越大，其空间位阻效应就越显著。

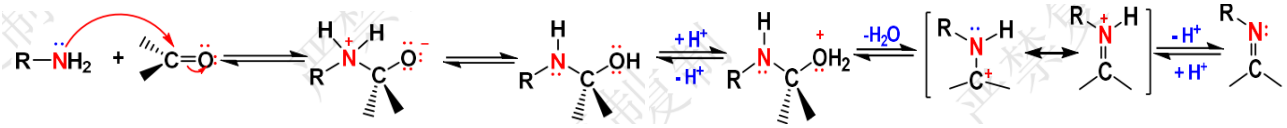
由于四面体产物的空间位阻较平面羰基化合物更大，大体积烷基基团的存在会进一步加剧空间位阻并降低产物的稳定性。因此，任何影响产物稳定性的因素均会对过渡态的稳定性产生影响。常见羰基化合物的反应活性顺序如下：



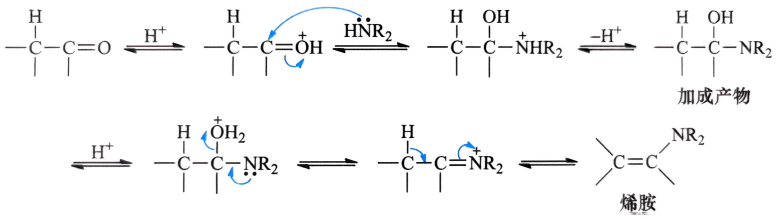
14.3.3 氨及其衍生物的亲核加成反应



氨气与伯胺与醛酮类物质反应会生成亚胺或西佛碱 (Schiff base)。氨气与伯胺的反应机理如下：



二级胺与一级胺遵循相同的反应机理，但无法生成亚胺作为终产物。其反应过程中，邻近碳原子将发生脱质子作用，从而形成一类称为烯胺 (Enamine) 的官能团：



比如乙醛CH_3CHO 与二级胺R_2NH 发生反应生成$H_2C{=}CH{-}NR_2$。而三级胺不与醛酮反应，因为三级胺的氮原子上缺乏活泼氢（H），无法通过脱质子步骤形成亚胺（Schiff 碱）或烯胺。

一些常见的胺亲核加成醛酮的反应如下：

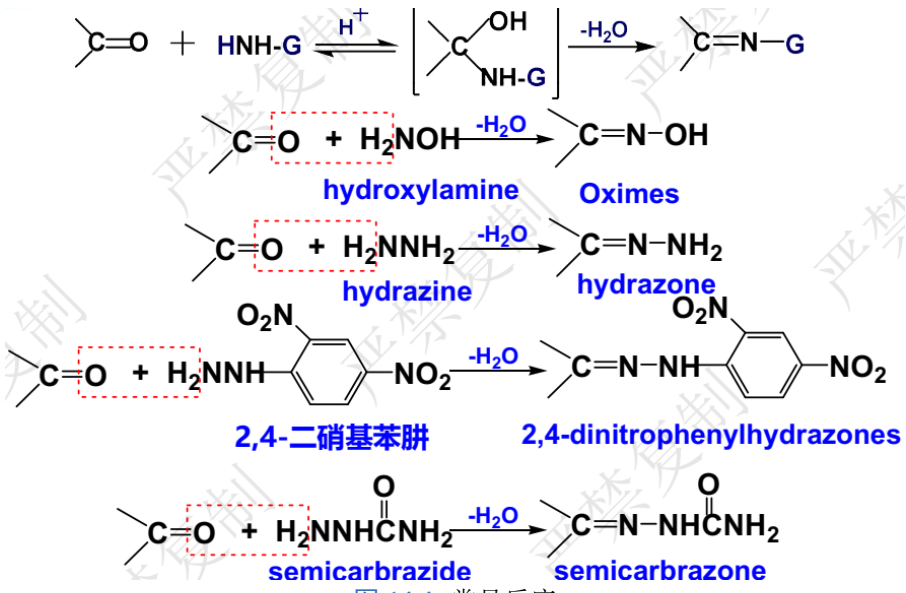
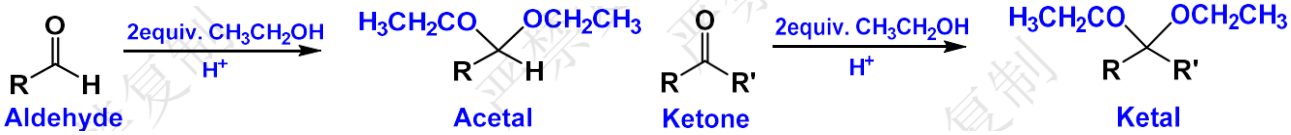


图 14.4: 常见反应

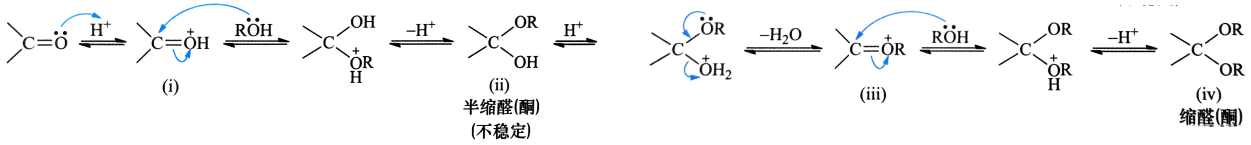
反应产物为固体结晶，通过测定其熔点并对照此类衍生物的熔点表，可溯源鉴定原始醛或酮类化合物。当前，液态醛酮类化合物的鉴定可通过光谱分析法更便捷地实现。

14.3.4 醇的亲核加成反应

当醛或酮在酸性催化剂存在下与过量醇反应时，两分子醇将加成至羰基化合物上，分别生成缩醛或缩酮。最终产物呈四面体结构。缩醛与缩酮对亲核试剂及碱性条件具有稳定性。



这类反应的反应机理如下：



通过反应机理可以看出，缩醛与缩酮的合成需在无水酸性条件下进行，而其逆反应（水解）则需在水相酸性环境中完成。当醛或酮溶解于不含酸性催化剂的醇溶液时，仅能发生上述反应机理的第一阶段——单一醇分子加成至羰基。羰基化合物与半缩醛或半缩酮之间形成动态平衡，且该平衡位置显著偏向羰基化合物一侧。

利用羟醛缩合反应可以制备环状的缩醛或缩酮。



该反应具有可逆性，因此缩醛和缩酮可作为醛、酮类化合物的优良保护基团。相较于链状结构，环状缩醛与缩酮的保护效果更为突出。

14.3.5 烯醇阴离子

烯醇阴离子 (Enolate Ion) 可通过醛或酮与碱作用生成，其可参与多种重要反应，包括烷基化反应及 Aldol 缩合反应。由于共振作用，烯醇阴离子的负电荷分布于氧原子与碳原子之间，使得二者均具有亲核中心特性。

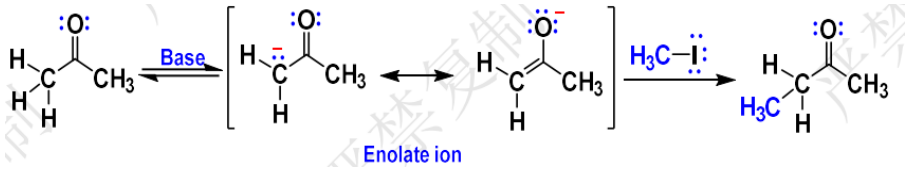


图 14.5: 烯醇阴离子的共振式

第十五章 有机含氮化合物

胺 (amine) 是氨NH_3 的衍生物，其分子中一个或多个氢原子被烷基或芳基取代。根据氨分子中被烷基或芳基取代的氢原子数目，胺可分为一级胺 (RNH_2)、二级胺 (R_2NH) 和三级胺 (R_3N)。根据氮原子连接的基团可以将胺分为脂肪胺和芳香胺。其中脂肪胺 (Aliphatic Amine) 是一种氮原子仅与烷基相连的胺类物质；芳香胺 (Aromatic Amine) 是一种氮原子与一个或多个芳香环连接的胺类化合物。



图 15.1: 胺的分类

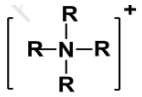
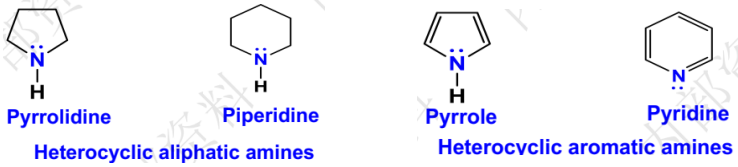


图 15.2: 季铵盐

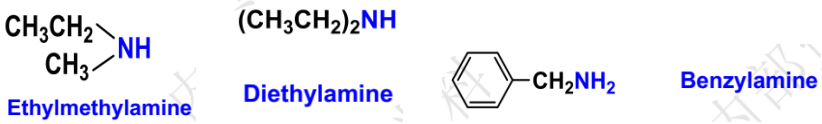
如果氮与四个 R 基相连，则会形成带正电的季铵盐 (Quaternary Ammonium Salt)。若胺分子中的氮原子参与构成环状结构，则该类胺被归类为杂环胺 (heterocyclic amine)。当氮原子作为芳香环的组成部分时，此类胺称为杂环芳香胺 (heterocyclic aromatic amine)。以下是相关例子：



15.1 胺的命名

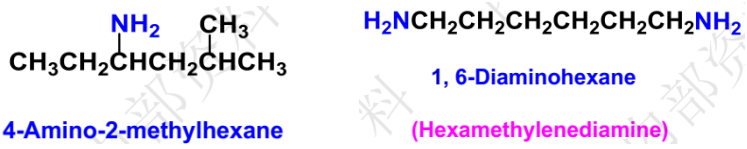
15.1.1 胺的普通命名法

简单脂肪胺的命名规则为：按字母顺序列出氮原子连接的烷基名称，并统一添加后缀 *amine*(" 胺")。若氮原子上连接两个或三个相同烷基，则需在胺名称前添加 *di*-(" 二-") 或 *tri*-(" 三-") 前缀。



15.1.2 胺的系统命名法

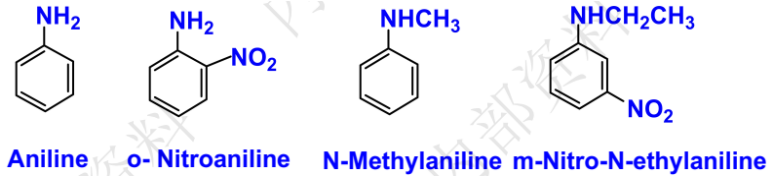
复杂胺类需采用 IUPAC 系统命名法。在此体系中，氨基 $-NH_2$(*amino*) 被视为取代基，将与氨基相连的最长碳链作为主链，前缀的数字表示官能团氨基在碳链中的具体位置，氮上的其他取代基用斜体 *N*-后加上取代基的名称命名此类化合物。在含氮的饱和杂环的命名中，通常也以环烷烃的方式来命名，一般将杂环中的氮原子位置定义为 1 号位，同时在环烷烃的前面加上前缀 *aza*-。



胺盐的命名需将后缀-*amine*(" 胺") 替换为-*ammonium*(" 铵")，其后标注阴离子名称，二者以空格分隔。



芳香胺通常以苯胺衍生物命名。取代基位置使用邻（*o*-）、间（*m*-）、对（*p*-）标明。若取代基为甲基，则化合物称为甲苯胺。若氮原子上连接烃基，则需在烷基或芳基名称前添加 *N*-前缀。



15.2 胺的结构

烷基胺中氮的构型为四面体结构，杂化类型为 sp^3 杂化。对于芳基胺来说，氮上的孤电子对会在整个苯环中离域。苯胺上的N 也看作 sp^3 杂化。

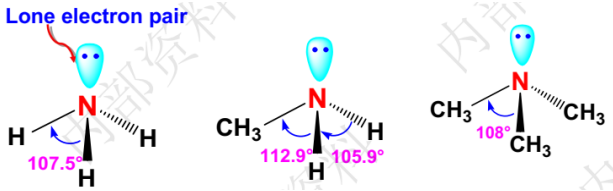


图 15.3: 氨及其衍生物的结构

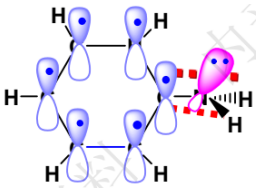


图 15.4: 苯胺的共轭

15.3 化学性质

胺中氮原子上含有孤对电子，具有碱性，可以作为亲核试剂反应。如果胺上连接有芳香环，则芳香环上可以发生亲电取代反应。

15.3.1 胺的酸碱性

胺既可以作为酸反应，也可以作为碱反应。



胺是非常弱的酸，同时是中等碱性的碱。在水溶液中，伯胺的 pKa≈ 35。作为极弱的酸，胺的共轭碱的碱性非常强。如二异丙基胺与丁基锂反应生成的二异丙基胺负离子就是强碱。

$$(CH_3)_2CHNHCH(CH_3)_2 + CH_3CH_2CH_2CH_2Li \longrightarrow Li^+ + (CH_3)_2CHN^-CH(CH_3)_2 + CH_3CH_2CH_2CH_3$$

伯胺可以与水反应生成氢氧根离子和胺正离子：

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$$

伯胺RNH_2 与氨相比NH_3 碱性更强，其 $K_b = 10^{-3} \sim 10^{-4}$，而氨的 $K_b \approx 10^{-5}$。这是由于烷基的给电子效应使得伯胺中氮原子的电子密度增加，孤对电子更容易结合质子；同时烷基的给电子效应能够分散RNH_3^+ 中氮原子上的正电荷，使得伯胺正离子更稳定。那么，是否氮原子上烷基取代越多，其碱性就越强？

表 15.1: 氨及其衍生物的正离子酸性

胺的种类	NH_4^+	$CH_3NH_3^+$	$(CH_3)_2NH_2^+$	$(CH_3)_3NH^+$
pKa	9.24	10.62	10.73	9.79

由表15.1发现，随着胺的取代程度的增加，其阳离子酸性先减弱后增强，并且仲胺阳离子的酸性越弱。那么它们对应的共轭碱的碱性就是先增强后减弱。这是由于随着胺取代程度的增加，烷基的给电子效应增强。但同时空间位阻也会增大，溶剂分子难以接近氮原子，导致氢键难以形成，溶剂化作用下降，质子化胺的稳定性降低；并且氮上可参与形成氢键的氢原子数目减少，形成阳离子后能够形成的氢键数量减少，溶剂化程度降低，稳定性降低。这也导致了叔胺的碱性通常弱于伯胺。

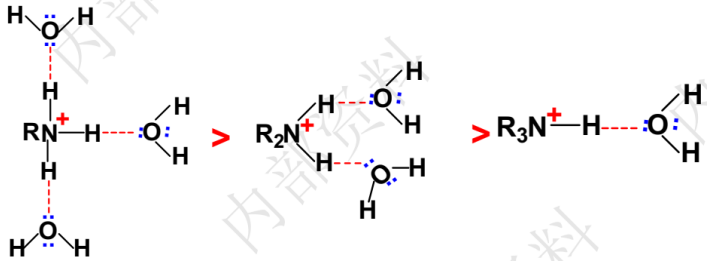


图 15.5: 溶剂化效应强弱顺序

事实上，在无溶剂存在的气相环境中，观察到的规律与预期一致：

$$NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$$

15.3.2 芳香胺的碱性

在脂肪胺中，氨基上的孤电子对定域在氮原子上；而在芳香胺中，氮上的孤电子对在整个芳香环体系中离域，因此氮上电子密度降低，使得芳香胺的碱性一般弱于脂肪胺。如苯胺的 $pK_b = 9.40$，显著弱于甲胺的碱性 ($pK_b = 3.34$)。

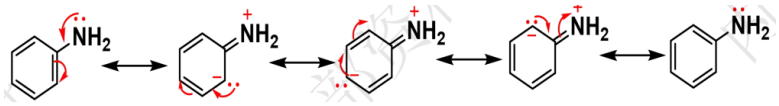


图 15.6: 苯胺的共振式

如果苯胺上引入其他取代基，那么根据取代基的性质苯胺的碱性会增强或者减弱。

表 15.2: 影响苯胺碱性的取代基分类

增强	增强	减弱	减弱	减弱
$-NH_2$	$-NHCOR$	$-X$	$-COOR$	$-SO_3H$
$-OH$	R	$-CHO$	$-COOH$	NO_2
$-OR$		$-COR$	CN	$-NR_3^+$

不难发现，增强苯胺上氮原子碱性的基团都是活化苯环的基团，而减弱苯胺上单原子碱性的基团都是钝化基团。这与取代基的诱导效应和共振效应的协同作用密不可分。利用表格可以简单地判断二取代苯胺的碱性顺序，如：对硝基苯胺 < 苯胺 < 对甲基苯胺。

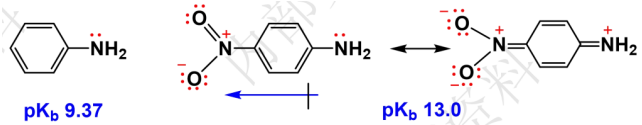


图 15.7: 苯胺与硝基苯胺的碱性

相较于苯胺，二苯胺的碱性更弱，因为两个苯环共同分享氮上的孤对电子，使其电子密度进一步下降。氮元素本身的杂化方式也极大地影响着碱性 (如图15.8)。

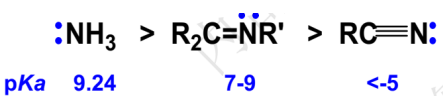
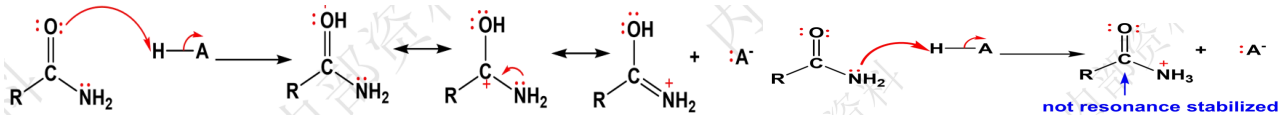


图 15.8: 杂化对碱性的影响

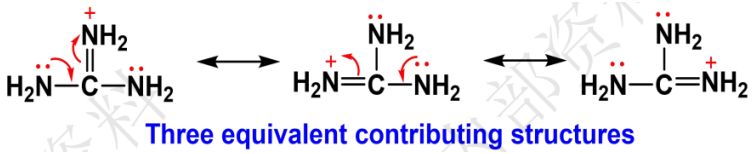


图 15.9: 酰胺的共振式

对于酰胺来说，氮上的孤电子可以在氮氧之间离域，使得氮上的电子密度降低。在结合质子时，酰胺可以选择使用氮或者氧来结合。

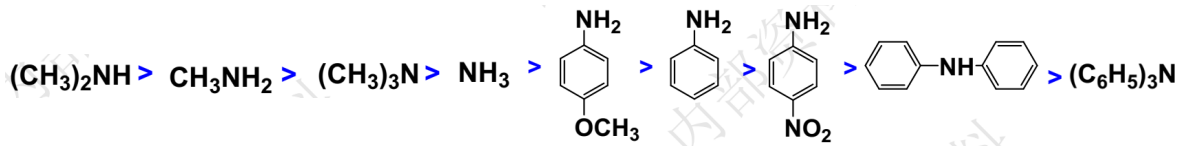


胍 (Guanidine) 的 $pK_b = 0.4$，是中性化合物中最强的碱。胍具有强碱性是由于其对应的胍阳离子中，正电荷可在三个氮原子上均等离域。



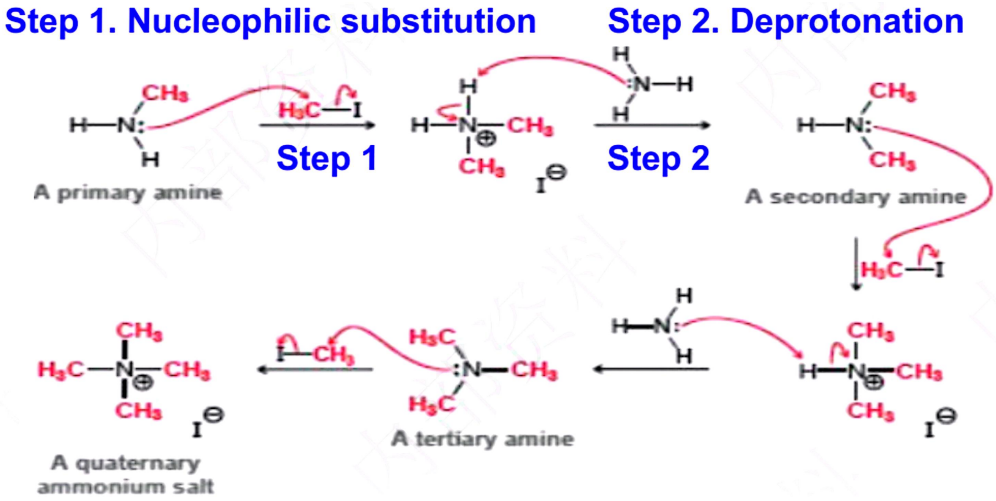
连于胺氮原子上的给电子基团可增强胺的碱性，而吸电子基团则会削弱其碱性。总之，各类胺的碱性强弱大致表现出如下顺序：

季铵碱 > 脂肪胺 > 氨 > 芳香胺



15.3.3 胺的制备方法：氨或胺的烷基化

由于胺或氨的氮原子上孤对电子具有较强的亲核能力，因此容易与卤代烷发生 S_N2 反应。以NH_3 和CH_3I 反应为例，首先生成铵盐。弱酸性的铵盐会与弱碱性的氨或胺发生可逆的质子转移，生成甲胺。甲胺上的氮原子上仍有孤对电子，其亲核性通常较氨的氮原子略强，接着会与氯离子与CH_3I 的反应，生成胺盐，再次与氨或甲胺进行质子转移，生成二甲胺；二级胺的亲核性较一级胺更强（但此时需要考虑空间效应），进一步反应可生成三级胺；三级胺很快与卤代烷反应，生成四级胺盐。最后得到的是多种产物和原料的混合物。卤代烷与氨或胺的反应，称为 Hofmann 烷基化反应（alkylation）。



卤代烷与氨或胺反应后生成的产物混合物，是限制直接烷基化在合成中应用价值的一个显著缺陷。