

酸性: $\text{D} > \text{C} > \text{B} > \text{A}$



s轨道吸电子能力(电负性)强, CF_3 是吸电子基团

影响酸性因素: 电负性
诱导效应
共轭效应

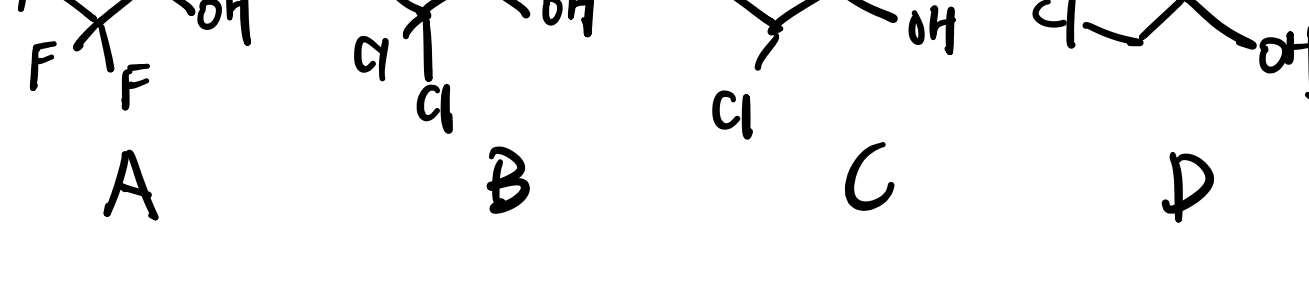
常用取代基 Hammett σ 常数表

Hammett测定苯甲酸在水中的解离, 基准: 苯甲酸 (σ 取代), $\sigma = 0$, 再测各种取代苯甲酸的 K_a , 算出一个常数 σ

取代基	σ (对位)	σ (邻位)	电子效应特点
$-\text{NO}_2$ (硝基)	0.82	0.82	强吸电子, 仅 -I
$-\text{CN}$ (腈基)	0.71	0.71	强 -I + 强 -C
$-\text{Cl}$ (卤素)	0.67	0.55	吸电子
$-\text{Br}$ (三卤代苯)	0.62	0.71	强 -I, 弱 -C
$-\text{SO}_3\text{H}$	0.59	0.59	强吸电子
$-\text{COOH}$ (羧基)	0.45	0.50	-I + -C
$-\text{COOR}$ (酯基)	0.47	0.49	-I + -C
$-\text{CHO}$ (醛基)	0.57	0.47	-I + -C
$-\text{Cl}$ (基)	0.42	0.22	-I + -C
$-\text{Br}$ (基)	0.33	0.22	-I + -C
$-\text{I}$ (基)	0.21	0.10	-I + -C
$-\text{F}$ (基)	0.17	0.00	-I + -C 与 -I 抵消
$-\text{H}$	0.00	0.00	基准
$-\text{Me}$ (甲基)	-0.09	-0.10	弱 +I
$-\text{OMe}$ (甲氧基)	-0.11	-0.23	弱吸 -I, 弱吸 +C
$-\text{OEt}$ (乙氧基)	-0.19	-0.37	弱吸 -I, 弱吸 +C
$-\text{NMe}_2$ (二甲氨基)	-0.16	-0.31	强 +C > -I

用来定量衡量苯环上的取代基, 对苯环侧链反应的“吸电子/给电子能力”的大小

电负性 $\rightarrow$ 酸性:



$\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$

共振 $\rightarrow$ 酸性: 乙醇 < 醋酸

原子半径 $\rightarrow$ 酸性:

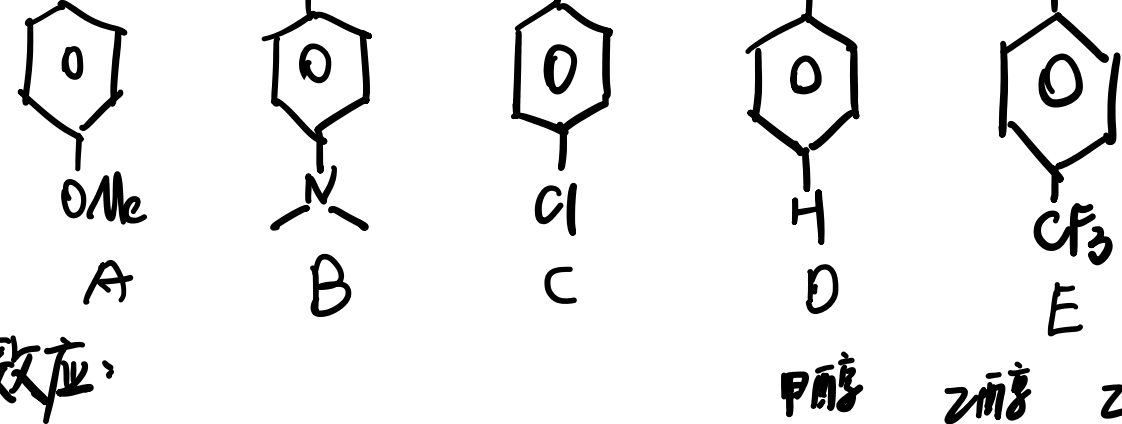


Why: OMe 推电子作用强, O-C 2p轨道重叠较大

Cl 推电子作用很弱, Cl-C 2p, 3p轨道重叠较小, $\text{Cp-}\pi$ 共轭效应弱

答题模版:

- $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$
- 分别写出 A^-
- 结合影响酸性大小的因素进行判断

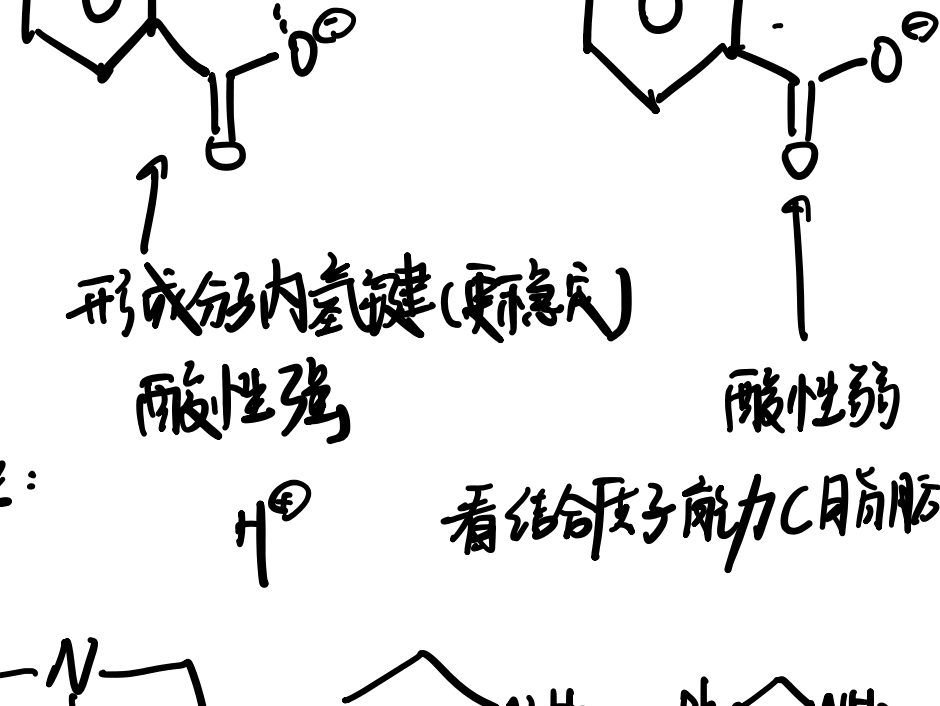


A, B 都为推电子基团
C 为弱吸电子基团
E 为强吸电子基团
酸性: $\text{B} > \text{A} > \text{C} > \text{D} > \text{E}$

空间效应:

- 质子性溶剂: 给出 H^+ : H_2O , MeOH , EtOH , AcOH , NH_3 (C)
- 非质子性溶剂: DMF, 氯氮-甲基甲酰胺, 乙腈, THF, DCM, DMA, 氮氮-甲基胺

氢键



碱性:

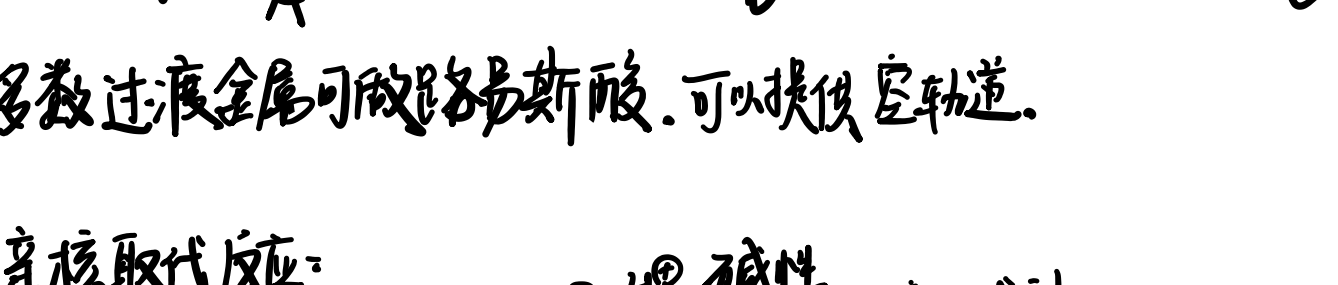
H^+ 看给电子能力(脂肪胺 > 芳香胺)



p- π 共轭

碱性: $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$

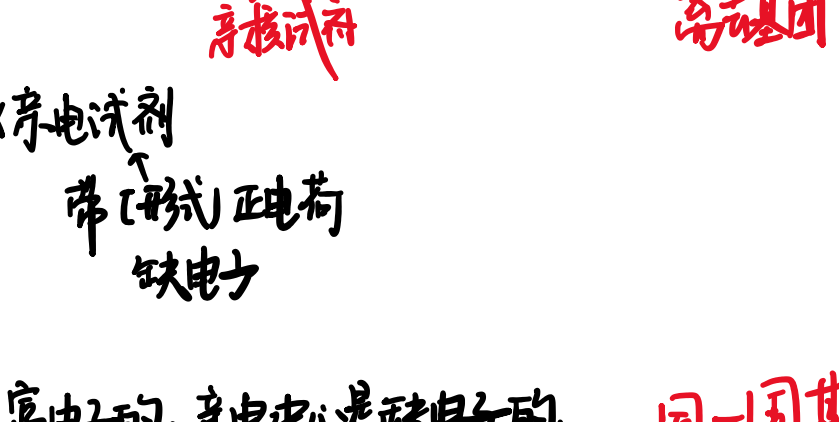
碱性: $\text{A} > \text{B} > \text{C}$



空间位阻很大, 影响接近中心碳, 亲核性会减弱

多数过渡金属可做路易斯酸, 可以提供空轨道。

亲核取代反应:



亲核试剂 & 亲电试剂

亲核试剂: 带孤对电子, 带负电, 富电子

亲电试剂: 带正电, 缺电子

亲核中心是富电子的, 亲电中心是缺电子的

同一周期原子作为亲核中心时, 试剂的亲核性与碱性一致

同一元素亲核试剂, 亲核性与碱性强弱一致

亲核试剂空间位阻很大会影响其接近中心碳, 亲核性会减弱:



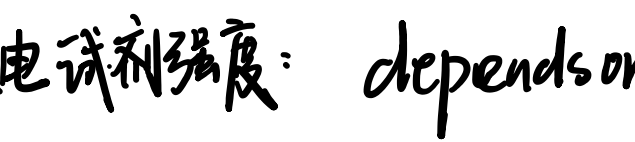
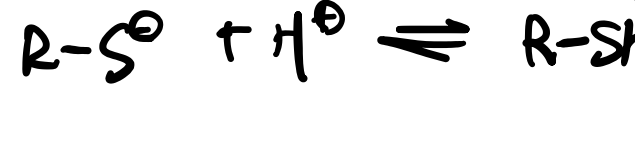
In aprotic solvents 碱性越强, 亲核活性越强

In protic solvents 碱性越强, 亲核活性越弱

影响亲核取代反应的因素: 负电荷越集中: 越容易被溶剂化, 电荷越分散, 亲核活性越弱

极性非质子性溶剂中: 亲核试剂溶剂化: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

极性非质子性溶剂中: 抗衡阳离子被溶剂化, 使得阴离子更加裸露, 故碱性越强, 亲核活性越弱



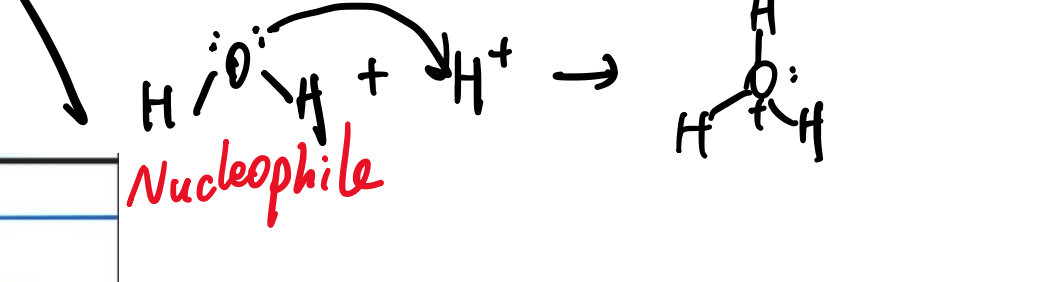
碱性: $\text{R-O}^- > \text{R-S}^-$

质子性: $\text{R-S}^- > \text{R-O}^-$

非质子性: $\text{R-O}^- > \text{R-S}^-$

亲电试剂强度: depends on the electronegativity and the neighboring atom

水既可以作亲核试剂, 也可以作亲电试剂



How to identify the nucleophilic and electrophilic centers?

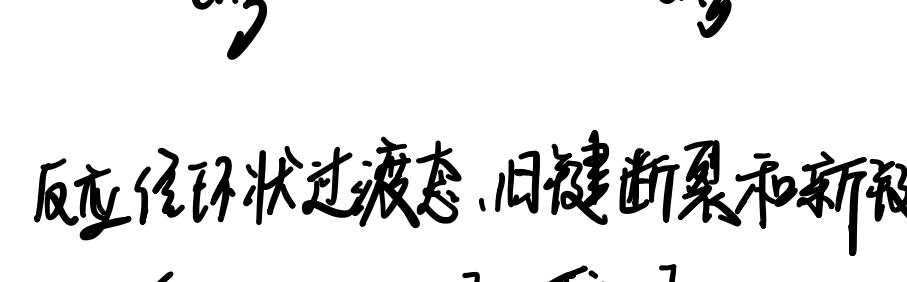
C-H	nonpolar covalent	Neither carbon nor hydrogen is a nucleophilic or electrophilic center.
C-C		
C-N	polar covalent	The carbon atom can usually be ignored as an electrophilic center.
N-H	polar covalent	Nitrogen and oxygen are strong nucleophilic centers. Hydrogen is a weak electrophilic center.
O-H		
C=O	polar covalent	The O and N are nucleophilic centers and the carbon is an electrophilic center.
C=N		
C-O	polar covalent	The oxygen atom is moderately nucleophilic whereas the halogen atom is weakly nucleophilic. The carbon atom is an electrophilic center.
C-X		
H-X	polar covalent	Hydrogen atoms attached to halogens are more electrophilic than hydrogen atoms attached to oxygen. Weakly hydrogen atoms are very weakly electrophilic.

键的断裂方式: 均裂和异裂

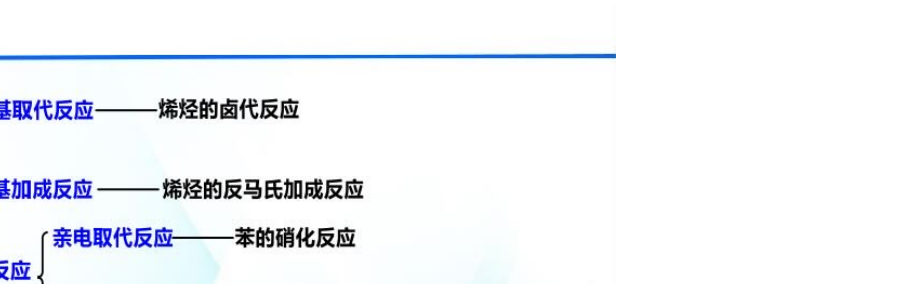


2) 异裂: 离子型反应:

反应条件: 有催化剂, 极性试剂, 极性溶剂的存在。



3) 周环反应: 反应经环状过渡态, 旧键断裂和新键生成同时进行的反应



有机反应类型

自由基反应	自由基取代反应	烷烃的卤代反应
离子型反应	亲电反应	亲电加成反应
	亲核反应	亲核取代反应
		亲核加成反应
		消除反应
周环反应	Diels-Alder 反应	
氧化反应	醇生成醛的反应	
还原反应	炔烃生成烯烃的反应	

4. 软硬酸碱理论

Pearson 提出“软亲软, 硬亲硬”的经验规则

硬碱/碱: 孤电子对

软碱/碱: 孤电子对

常见的软硬酸碱

硬	交界	软
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, AlCl_3 , SO_2 , R_2CO , CO_2 , HX (能形成氢键的分子)	Zn^{2+} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, SO_2 , R_2C^+ , C_6H_5^+	RX , ROT s, Cu^+ , Ag^+ , RS^+ , Br^+ , I^+ , HO^+ , Br_2 , I_2 , 卡宾
H_2O , HO^- , F^- , Cl^- , AcO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , R_2O , RO^- , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	PhNH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, N_3 , Br^- , NO_2^- , SCN^- , CN^- , R_3P , SO_3^{2-} , N_2	RSH , R_2S , RS^- , I^- , C_2H_4 , C_6H_6 , R^+ , H^+