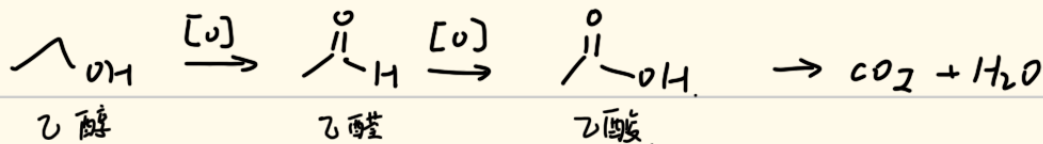
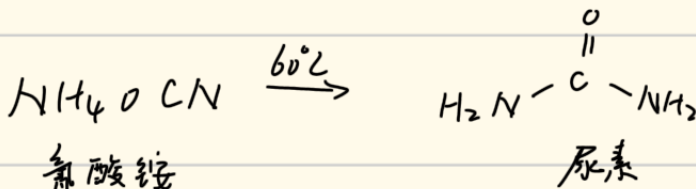


啤酒

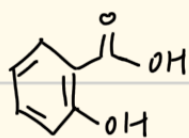
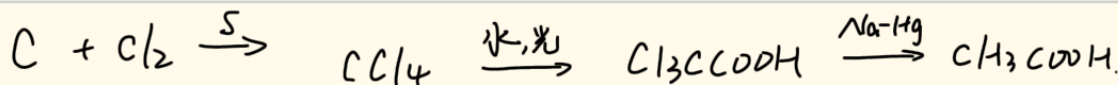


跨域“生命力学”

1828 维勒(德)



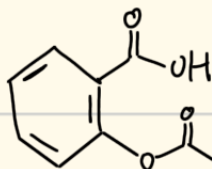
1845 科尔伯(德)



水杨酸

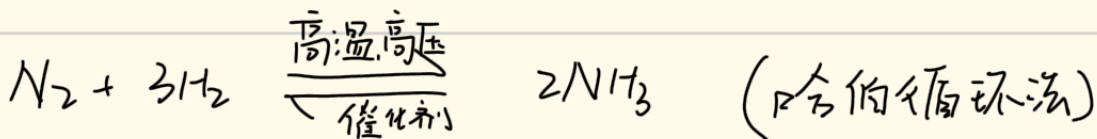


阿司匹林
(乙酰水杨酸)

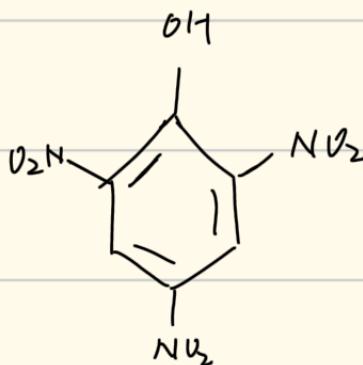
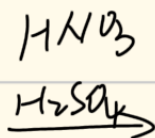


弗里茨·哈伯(德)

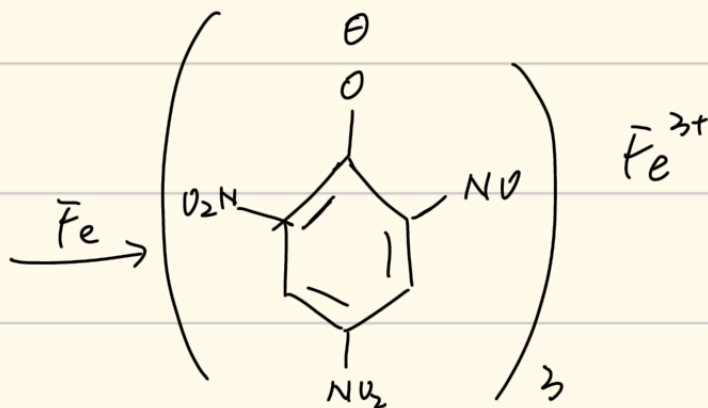
固氮



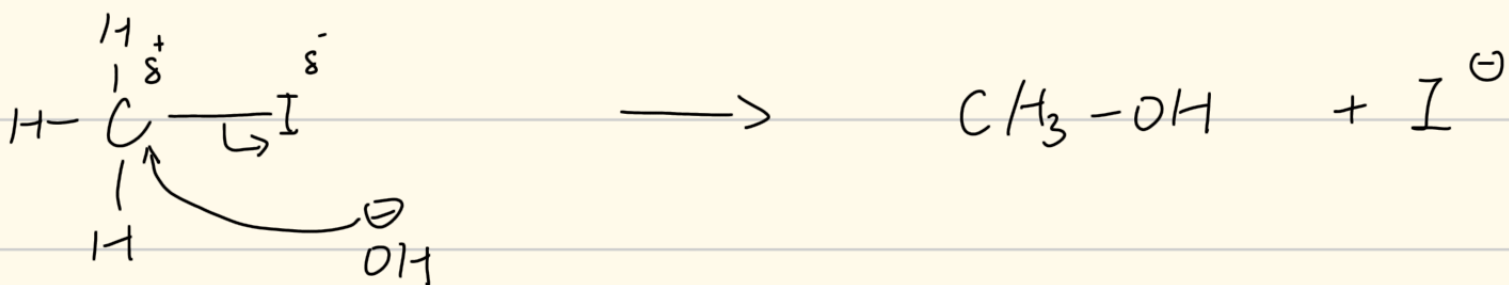
苦味酸



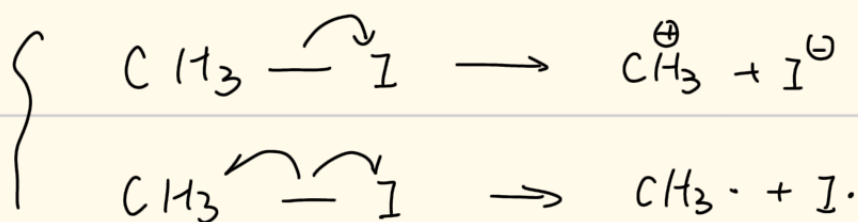
三硝基苯酚
(苦味酸)



苦味酸盐 不稳定, 极易爆炸



箭头 : 电子流向 $\curvearrowright$ - 对电子 $\curvearrowright$ - 一个电子



官能团

Family	General formula	Functional group	Specific example	
			Formula	IUPAC name
烯烃 Alkene	$\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_2$	$-\text{C} = \text{C}-$	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Ethene 乙烯
炔烃 Alkyne	$\text{RC} \equiv \text{CR}$	$-\text{C} \equiv \text{C}-$	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	Ethyne 乙炔
芳香烃 Aromatic hydrocarbon	ArH			Benzene 苯
卤代烷烃 Haloalkane	RX	$-\text{X}$	CH_3Cl	Chloromethane 氯甲烷

The Chemical Diversity of Organic Molecules

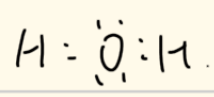
Family	General formula	Functional group	Specific example	
			Formula	IUPAC name
醇 Alcohol	ROH	-OH	CH ₃ OH	Methanol 甲醇
醚 Ether	R-O-R	-O-	H ₃ C-O-CH ₃	Methoxymethane 甲醚
醛 Aldehyde	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Methanal 甲醛
酮 Ketone	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Propanone 丙酮
羧酸 Carboxylic acid	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Ethanoic acid 乙酸
胺 Amine	RNH ₂	-NH ₂	CH ₃ NH ₂	Methylamine 甲胺

The Chemical Diversity of Organic Molecules

Family	General formula	Functional group	Specific example	
			Formula	IUPAC name
腈 Nitrile	RC $\equiv$ N	-C $\equiv$ N	CH ₃ CN	Ethanenitrile 乙腈
酯 Ester	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	Methyl ethanoate 乙酸甲酯
酰卤 Acyl halide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	Ethanoyl chloride 乙酰氯
酰胺 Amide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	Ethanamide 乙酰胺
酸酐 Acid anhydride	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Ethanoic anhydride 乙酸酐

共价键形成

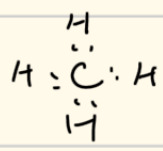
11) 路易斯 价键理论



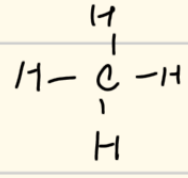
描述非共轭体系

↓
单双键交替

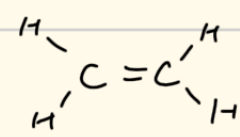
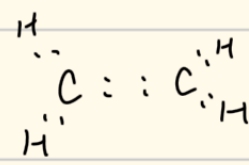
共价键 表示方式:



电子结构式



价键式



↘
电子对流向

↘
单电子流向

→
转化

⇌
可逆

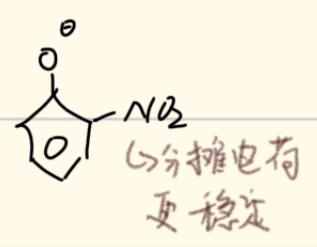
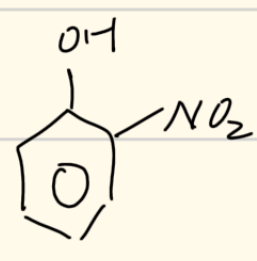
↔
共振

-NO₂ 吸电子



酸性

<



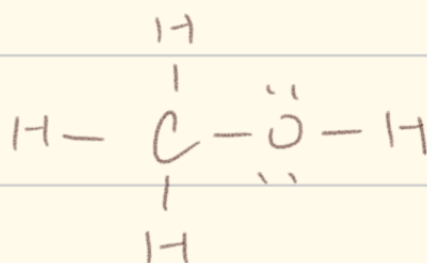
☆ 画路易斯式 ($\neq$ 电子式)

ion. 离子
cation 阳离子
anion 阴离子

1. 画结构 (电负性小作中心原子)

2. 算价电子数

3. 分配非成键电子

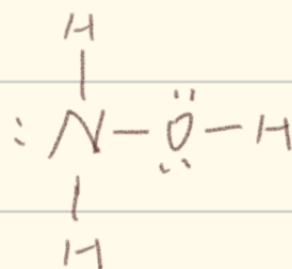


H_2O_2



NH_3O

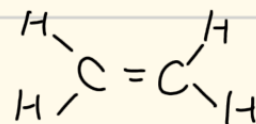
羟胺



不饱和度

$$\Omega = 1 + n_4 - \frac{1}{2}(n_1 - n_3)$$

Eg: C_2H_4 $\Omega = 1 + 2 - \frac{1}{2}(4 - 0) = 1 \rightarrow$ 有一个双键/环



BF_3 常为乙醚溶液 因为:



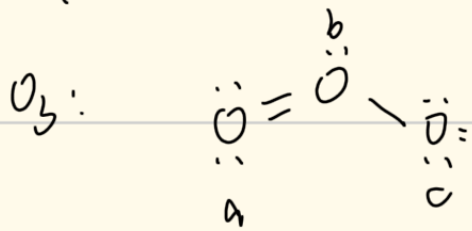
可配位使 B 形成八隅体

同理, 可用三乙胺



Formal charge

形式电荷 (价电子 - (孤电子 + $\frac{1}{2}$ 共用电子))



$$O_a = 6 - (4 + \frac{1}{2} \times 4) = 0$$

$$O_b = 6 - (2 + \frac{1}{2} \times 6) = 1$$

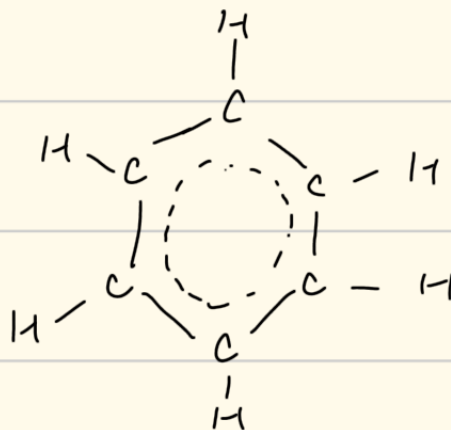
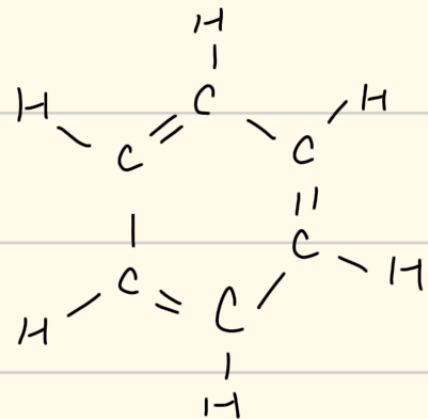
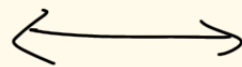
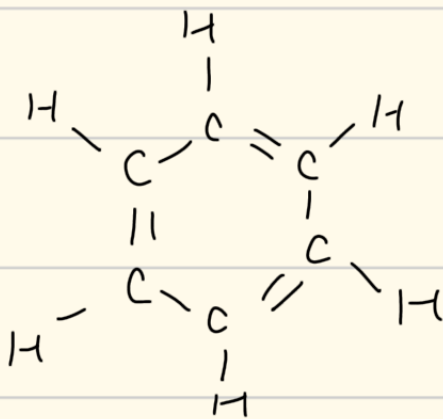
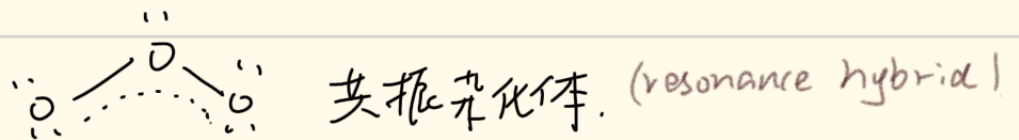
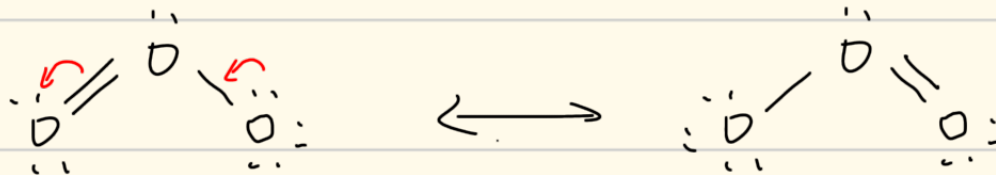
$$O_c = 6 - (6 + \frac{1}{2} \times 2) = -1$$

拓展层.

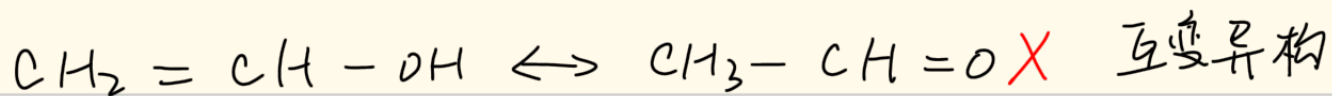
SF₆ 绝缘气.

共振

resonance



(1) 共振不改变结构连接方式

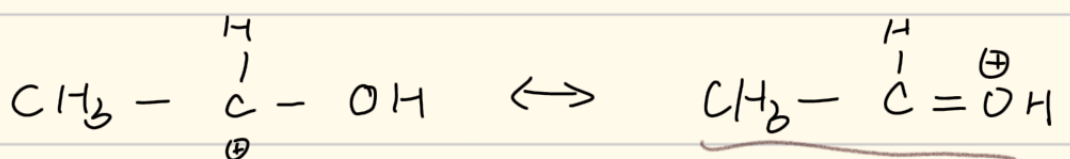


(2) 共振中 配对/未配对 电子 数 应 一致

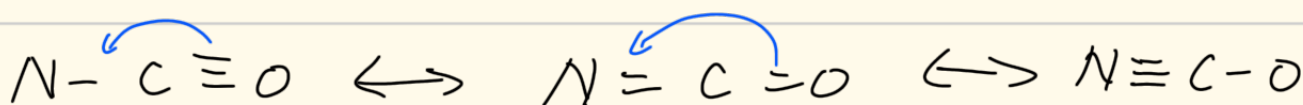
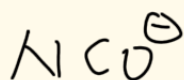
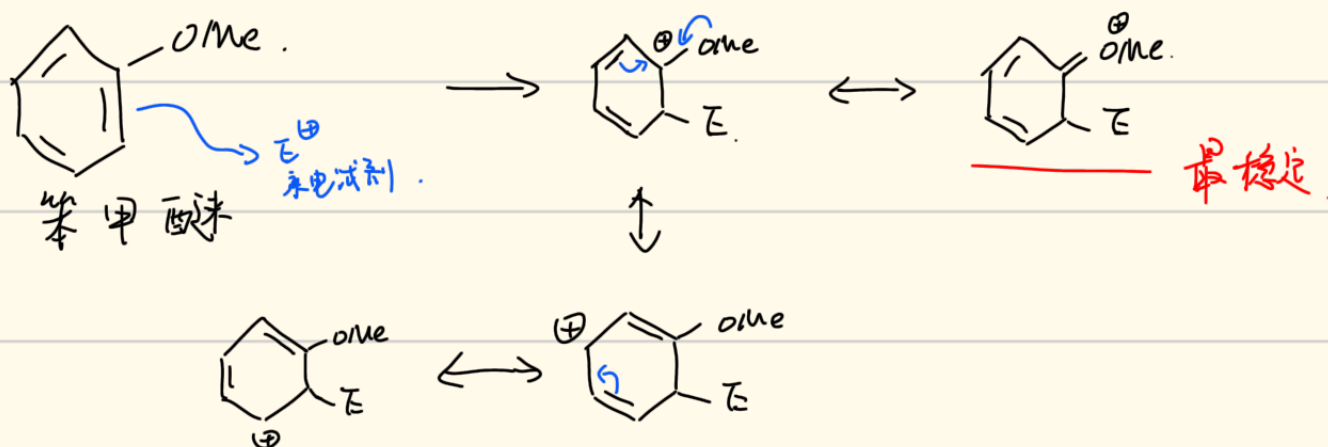


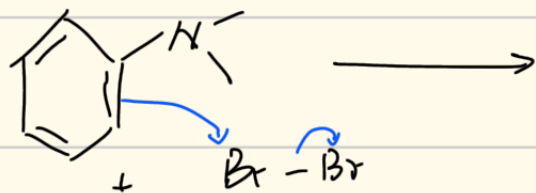
(3) 电荷守恒

稳定性: ① 八隅体 稳定

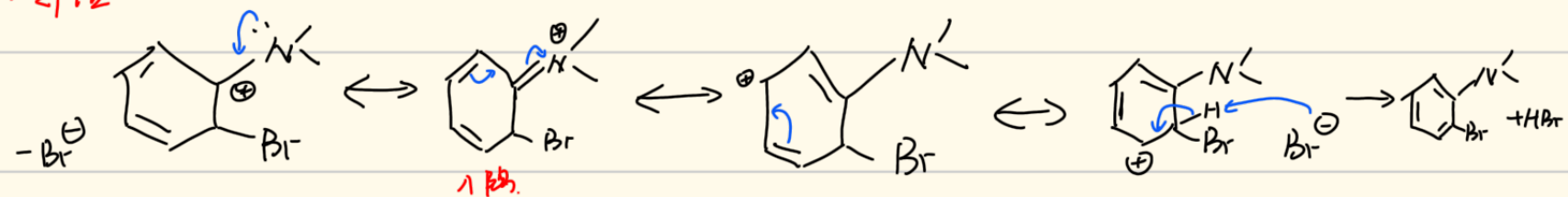


满足八隅 更稳定

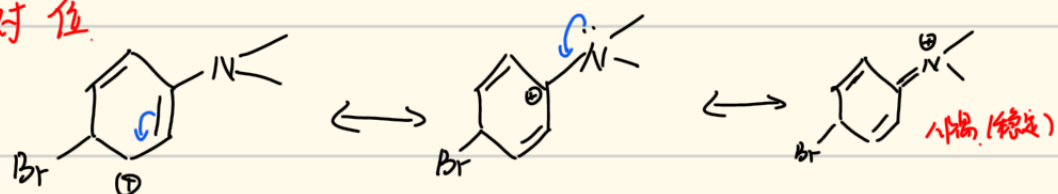




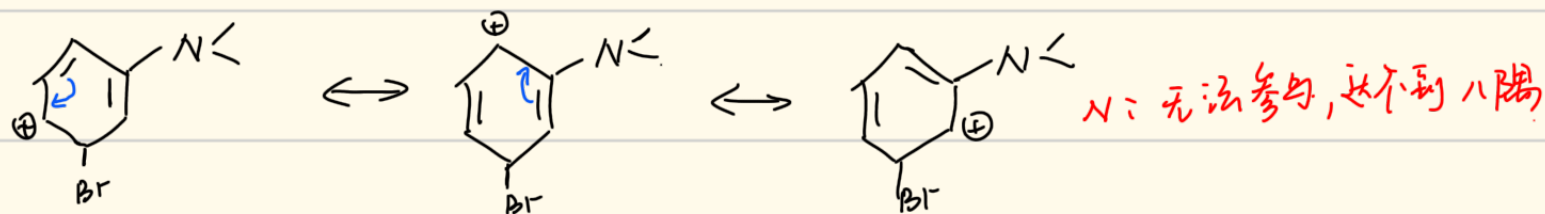
邻位



对位



间位



$\Delta_r H_m^\ominus$ 标准反应焓变

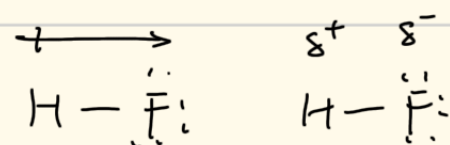
$$= \sum E_{断} - \sum E_{成}$$

吉布斯自由能

$$\Delta G_r = \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ 自发}$$

电负性差 > 1.6 离子

$0.7 < 1.6$ 极性键

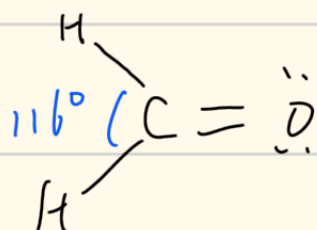


偶极矩 $\mu = q \times d$

单位 D (德拜) / C.m

$$1D = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

VSEPR



原因: O上孤对电子对 C-H 有排斥

$$VP = \text{键数} + \text{孤电子对数}$$

双键 富电子

不同杂化轨道中, s成分越大 电负性越强

$$\hookrightarrow \underset{\frac{1}{2}s}{sp} > \underset{\frac{1}{3}s}{sp^2} > \underset{\frac{1}{4}s}{sp^3}$$

键级

$$\frac{(\text{成键电子} - \text{反键电子})}{2}$$

$$> 0$$

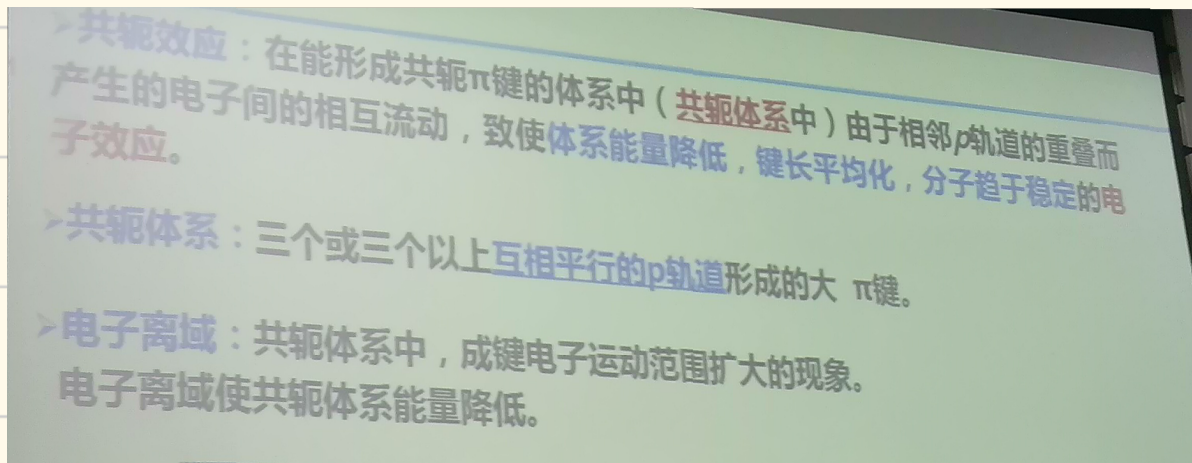
比单原子稳定.

$$= 0$$

同稳定.

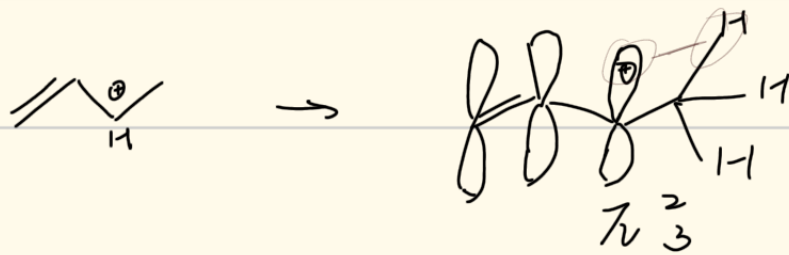
HOMO
LUMO能量最高已占轨道
能量最低空轨道

前线轨道 FMO



P-π 共轭 $\Rightarrow$ σ-P 超共轭

稳定正电荷



1. P-π 共轭
3. σ-P 超共轭



σ-P (2)



P-π (1)



P-π (2)



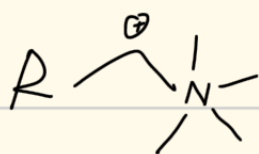
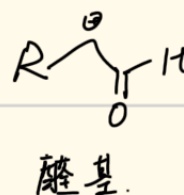
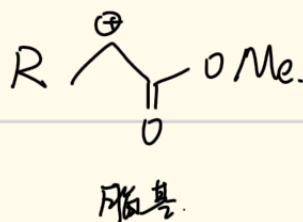
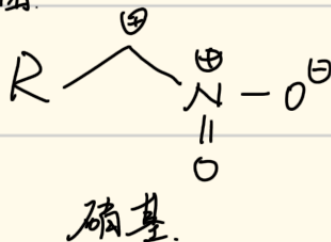
$\begin{cases}$ P-π (1)
 σ -P (3)



邻基参与



吸电子官能团



季铵盐 最强吸电子官能团

EWG (Electron-Withdrawing Group)

(-I 效应)

吸: NO_2 , OCH_3 , H , $-\text{CF}_3$, $-\text{CCl}_3$.

EDG (Electron-Donating Group)

(+I 效应)

推: OMe , OH , NH_2 , N-R , R , $-\text{SMe}$, Br , Cl .

即有诱导效应 (吸)
又有共轭效应 (推)

◆ 1889年 Arrhenius 提出水—离子论

在水中电离出 H^+ 的是酸, OH^- 的是碱

◆ Bronsted, J. N. 和 Lowry, T. M. 提出质子论

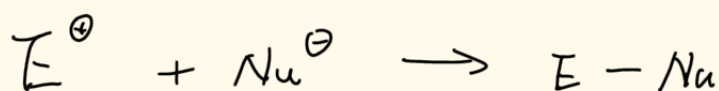
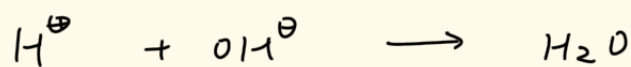
能给出质子的是酸, 接收质子的是碱

◆ Lewis, G. N. 提出电子论

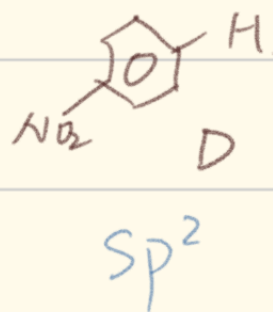
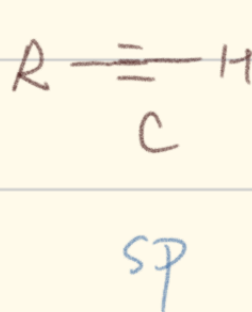
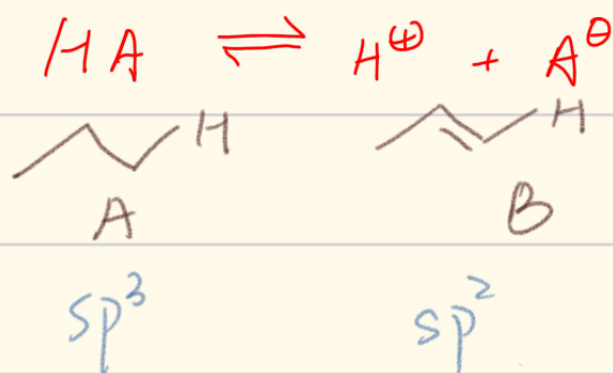
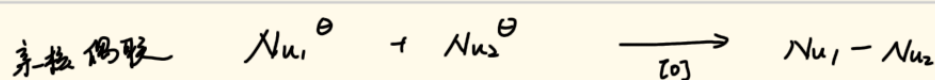
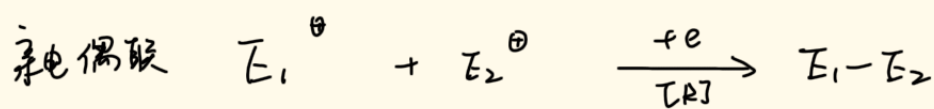
能接受电子的是酸, 给出电子的是碱

$$pH = -\lg [H^+]$$

$$pK_a = -\lg \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$



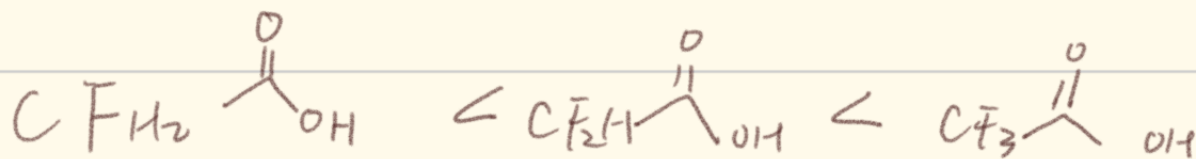
亲电 亲核



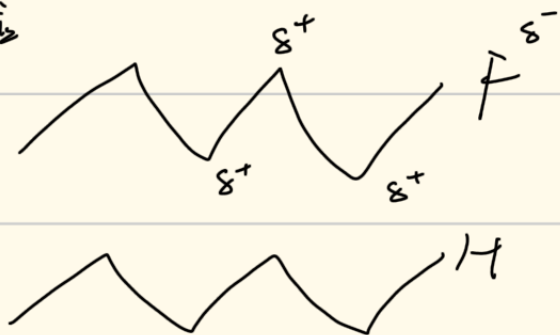
S 越多 电负性越强 : C 最酸

B D 中 D 有 NO_2 吸电子 $D > B$

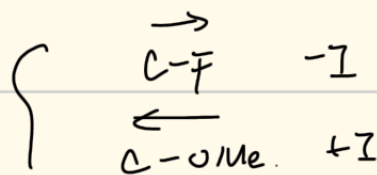
酸性小
(共轭碱稳定)
(分散电荷)



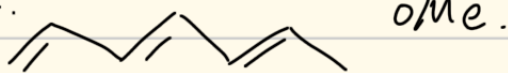
诱导效应



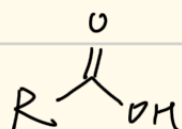
随距离衰减 (最多三根键)



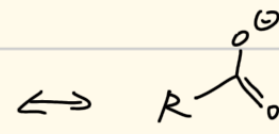
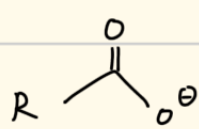
共轭效应



能量相等



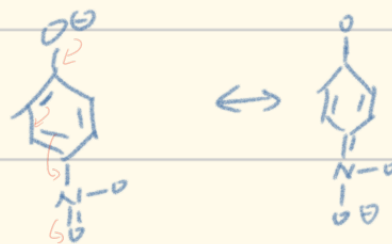
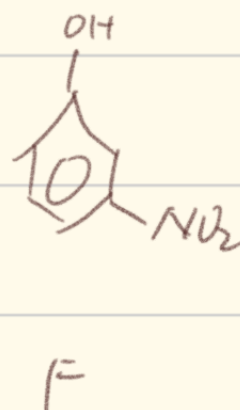
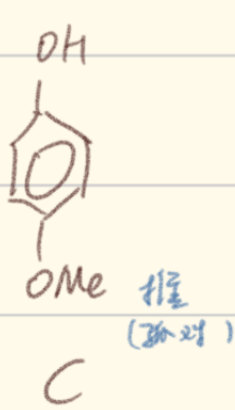
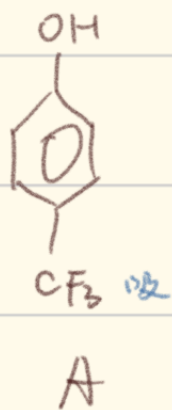
羧酸中氢



分散电荷
相对更稳定

酸性: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

I^- 半径大, 电荷可离域空间更大, A^- 更稳定



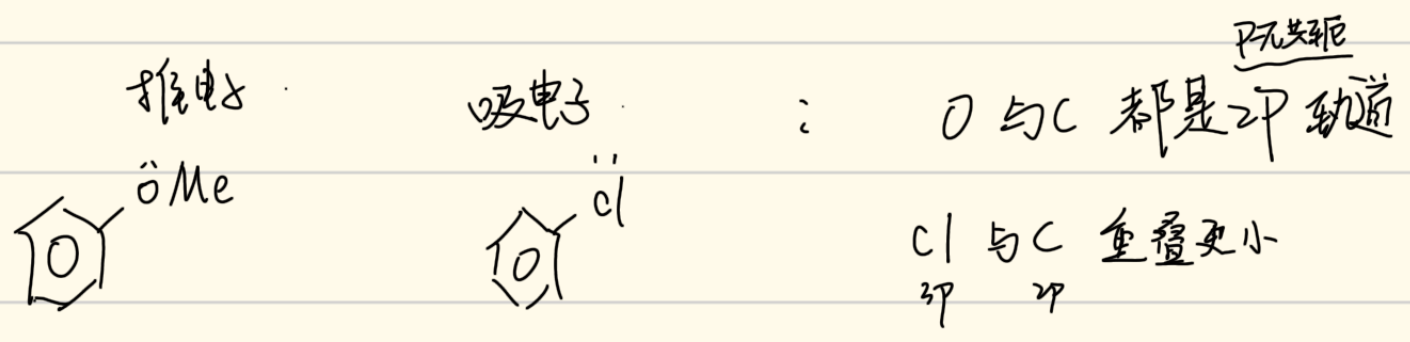
$\text{E} > \text{F} > \text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$

常用取代基 Hammett σ 常数总表

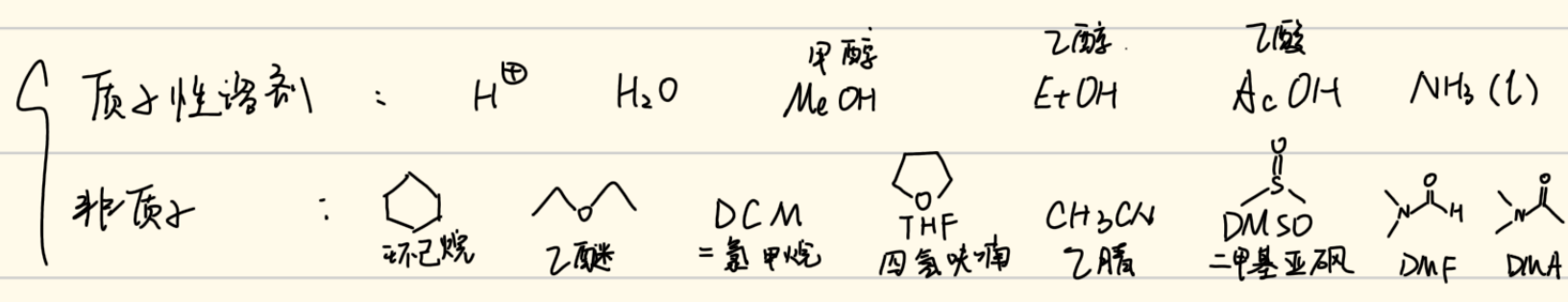
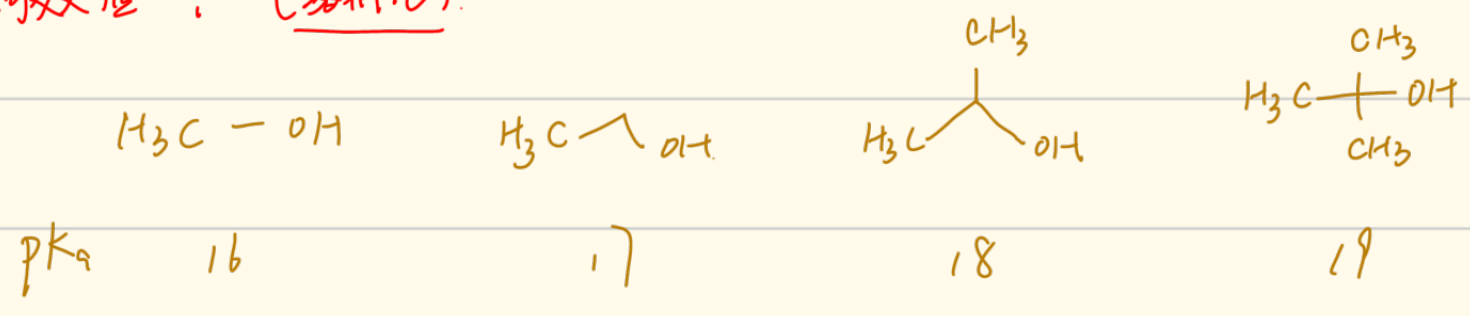
Hammett测定苯甲酸在水中的解离，基准：苯甲酸（取代）， $\sigma = 0$ ，再测各种取代苯甲酸的 K_a ，算出一个常数

取代基	σ_m (处于间位)	σ_p (处于对位)	电子效应特点
$-N^+Me_3$ (季铵基)	0.88	0.82	最强吸电子，仅 -I
$-NO_2$ (硝基)	0.710	0.778	强 -I + 强 -C
$-CN$ (氰基)	0.674	0.536	强吸电子
$-CF_3$ (三氟甲基)	0.562	0.711	强 -I，无 -C
$-SO_2Me$	0.502	0.540	强吸电子
$-COMe$ (乙酰基)	0.445	0.500	-I + -C
$-COOH$ (羧基)	0.467	0.459	-I + -C
$-CO_2R$ (酯基)	0.37	0.45	-I + -C
$-Cl$ (氯)	0.427	0.227	-I + -C
$-Br$ (溴)	0.373	0.227	-I + -C
$-I$ (碘)	0.321	0.140	-I + -C
$-F$ (氟)	0.137	0.000	+C 与 -I 抵消
$-H$	0.000	0.000	基准
$-Me$ (甲基)	-0.069	-0.140	弱 +I
$-OMe$ (甲氧基)	-0.115	-0.268	间位 -I，对位 +C
$-OH$ (羟基)	-0.170	-0.357	间位 -I，对位 +C
$-NMe_2$ (二甲氨基)	-0.16	-0.83	强 +C >> -I

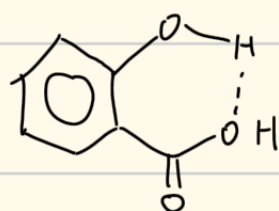
用来定量衡量苯环上的取代基，对苯环侧链反应的“吸电子 / 给电子能力”的大小



空间效应：(溶剂化)

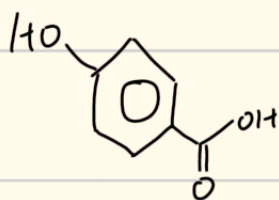


O^o 裸露与溶剂形成更多氢键. 更稳定, 酸性更强



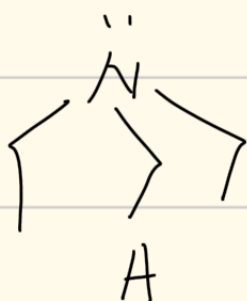
pKa 2.81

氢键



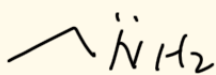
4.58

碱性: 比较共轭酸酸性 / 比较富电子

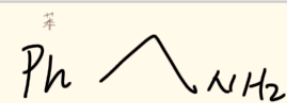


A

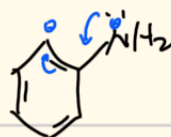
空间位阻



B



C



D

N 5 Ph P-π共轭分散孤对

碱性: B > A > C > D

酸性: CH₃OH > C₂H₅OH > (CH₃)₂CHOH > (CH₃)₃COH

共轭碱碱性: CH₃O⁻ < C₂H₅O⁻ < (CH₃)₂CHO⁻ < (CH₃)₃CO⁻

亲核性: CH₃O⁻ > C₂H₅O⁻ > (CH₃)₂CHO⁻ > (CH₃)₃CO⁻ 空间位阻大 影响接近中心C

质子性溶剂中 { 亲核活性: F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻
溶剂化: F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ 电荷密度

非质子极性溶剂 { 亲核活性: F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻
碱性: F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻
溶剂化:

RS⁻ RO⁻ 碱性 RS⁻ > RO⁻

胺碱性：

脂肪胺 ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$)

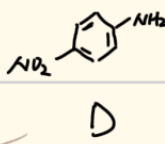
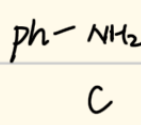
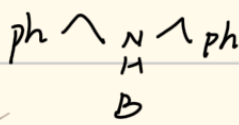
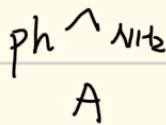
> 苯胺

> 芳香胺

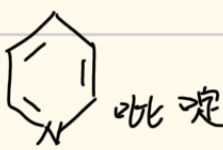
超共轭： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{NH}_3$

空间位阻： $3^\circ < 2^\circ < 1^\circ < \text{NH}_3$

溶剂化： $3^\circ < 2^\circ < 1^\circ < \text{NH}_3$



碱性： $B > A > C > D$



孤对在 sp^2 上不参与 π 键 $\rightarrow$ 碱性

孤对在 p 轨道参与 π 键 $\rightarrow$ 无碱性

of the Basicity of RO^- and RS^- and Their Nucleophilic Reactivity in

Basicity $\text{RO}^- > \text{RS}^-$

Nucleophilicity $\text{RS}^- > \text{RO}^-$

可极化性：硫原子比氧原子体积大，电子云更松散，可极化性更强。可极化性强的亲核试剂更容易在进攻时发生电子云的形变，从而更容易与底物形成新的化学键（尤其是在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应中）。

溶剂化效应：在质子性溶剂（如水、醇）中， RO^- 由于负电荷集中在体积小、电负性强的氧原子上，会与溶剂形成非常强的氢键，被紧密包裹，能量显著降低，导致其“有效亲核性”大打折扣。而 RS^- 负电荷较分散，与质子溶剂的氢键作用弱，溶剂化程度低，因此更“裸露”，反应活性更高。

在非质子极性溶剂中：溶剂化效应减弱。此时 RO^- 的碱性虽强，但亲核性仍受可极化性影响。在非质子溶剂中， RO^- 的亲核性会显著增强，甚至在某些情况下可与 RS^- 竞争，但 RS^- 由于可极化性优势，通常依然是更强的亲核试剂。

