

有机化学笔记

目录

Chapter 1 Basic Theory.....	4
1.1 Octet rule and Lewis symbols 八隅规则和路易斯标记.....	4
1.2 Depicting molecules and ions with Lewis structures.....	4
1.3 Formal charge 形式电荷	4
1.4 Resonance and Formal charge 共振理论	4
1.4.2 Resonance Theory 共振论.....	4
1.5 The covalent bonding model 共价键模型.....	5
1.6 Bond energy and chemical change:	6
1.7 Electronegativity and bond polarity 电负性和键的极性.....	6
1.8 Molecular polarity 分子极性	7
1.9 VSEPR theory and Molecular shape VSEPR 理论和分子构型	7
1.10 Valence bond theory and orbital hybridization 价键理论和轨道杂化.....	7
1.11 Modes of orbital overlap and the types of bonds 轨道重叠模式和键型	7
1.12 Molecular orbital (MO) theory 分子轨道理论——原子轨道离域.....	8
Chapter 2 Acid and Base Theory.....	10
2.1 Arrhenius Acids and Bases.....	10
2.2 Brønsted-Lowry Acids and Bases 布氏拉氏酸碱理论	10
2.3 Lewis acids and bases 路易斯酸碱理论	11
2.4 有机化学反应.....	13
Chapter 3 Alkane.....	14
3.1 Alkanes & Constitutional Isomerism.....	14
3.3 Conformations of Alkanes.....	16
3.4 Physical Properties.....	17
3.5 Characteristic Reactions 特征反应与反应机理	17
3.6 Cycloalkane 环烷烃	19
Chapter 4 Alkenes	22
4.1 Structures and shapes of alkenes 烯烃的结构与形状	22
4.2 Nomenclature 命名规则.....	22

4.3 Chemical Properties	23
Chapter 5 Alkynes & Conjugated Alkenes	27
5.1 炔烃的命名	27
5.2 炔烃的结构	27
5.3. 化学性质	27
5.4. 二烯烃的亲电加成反应	30
Chapter 6 Stereoisomerism.....	32
6.1 Stereoisomers 立体异构.....	32
6.2 Enantiomers 手性异构 / 对映异构.....	32
6.3 Symmetry and chirality 对称性和手性.....	33
6.4 Designate the Configuration 区分异构体——R / S 标记法	33
6.5 The 2 ⁿ Rule	33
6.6 Determine whether two compounds are the same.....	33
Chapter 7 Alkyl Halide	34
7.1 Nomenclature	34
7.2 Structure	34
7.3 Characteristic Reactions!!!	34
Chapter 8 Alcohol.....	40
8.1 醇的分类	40
8.2 醇的命名	40
8.3 醇的结构	40
8.4 醇的特征化学反应.....	41
Chapter 9 Ether	44
9.1 醚的结构	44
9.2 命名方法	44
9.3 醚的制备	44
9.4 醚的特征化学反应.....	46
Chapter 10 Aromatic Compounds.....	48
10.1 芳香性 Aromaticity.....	48
10.2 命名法	48
10.3 结构	49

10.4 苯的亲电取代反应	49
10.5 单取代基下苯的亲电反应的位选择性.....	54
10.6 氧化还原反应.....	57
Chapter 11 Phenol	58
11.1 酚的命名.....	58
11.2 酚的结构与化学性质	58
Chapter 12 Epoxides.....	61
12.1 命名.....	61
12.2 环醚的制备	61
12.3 环醚的结构与化学性质	61
Chapter 13 Amine	64
13.1. 分类与命名	64
13.2 胺的结构.....	65
13.3 胺的化学性质	65

Chapter 1 Basic Theory

1.1 Octet rule and Lewis symbols 八隅规则和路易斯标记

1.2 Depicting molecules and ions with Lewis structures

1.3 Formal charge 形式电荷

$$FC = \text{no. of valence } e^- - (\text{no. of its unshared valence } e^- + \frac{1}{2} \text{ no. of its shared valence } e^-)$$

形式电荷=价层电子总数- (孤对电子数+成键数)

● Expanded valence shells 扩展层

第三周期以上的中心原子，依赖于空的 d/f 轨道，最外层最多可容纳 12 个电子。

1.4 Resonance and Formal charge 共振理论

1.4.1 Resonance structure 共振结构

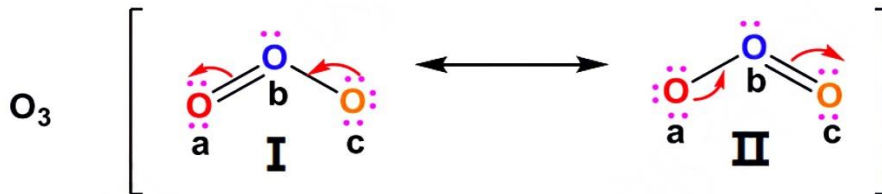
以臭氧 Ozone 为例：共振结构中原子的相对位置相同，但成键和孤电子对的位置不同。

我们无法用单一的路易斯结构来准确描述这种结构。



两种结构形式电荷相同，但位于不同的 O 原子上；因而二种结构杂化（≠叠加），形成了离域 π 键 π_3^4 。在共振杂化中，有两个电子对（一个成键电子对和一个孤对电子对）离域：它们的密度被“分散”到几个相邻的原子上。

共振理论认为臭氧的真实结构为



1.4.2 Resonance Theory 共振论

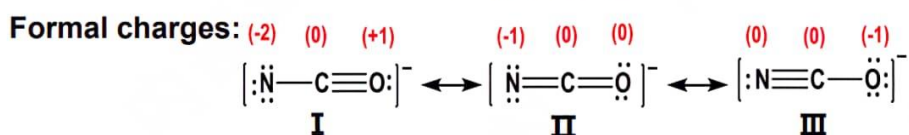
共振论认为：不能用经典结构式圆满表示的分子，其真实结构是由多种可能的经典结构式（极限式）叠加（共振杂化）而成的。

要点如下：

- 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。
- 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。共振式中，配对的电子数和未配对的电子数应是相等的。
- 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。
 - 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。
 - 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。
- **判断共振式中经典结构式相对稳定性的规则：**
 - 满足**八隅体**的经典结构式稳定。
 - 共振式中**经典结构式越多**，参与形成的共振杂化体越稳定。
 - **没有正负电荷分离**的经典结构式稳定。
 - 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。

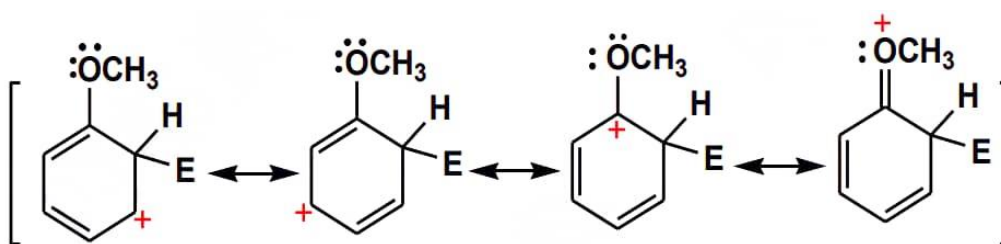
例子：NCO⁻的三种经典结构稳定性（贡献大小）：III > II > I

Resonance forms



- 杂原子带电荷比碳原子带电荷稳定。

例子：第四种结构最稳定。



1.5 The covalent bonding model 共价键模型

1.5.1 The formation of a covalent bond 共价键的形成

分子通过形成共价键，使体系的能量达到最低。

1.5.2 Bond order, bond energy, and bond length 键数、键能和键长

键数越多，两原子间的吸引力越强，键长越短，键能越高，键越牢固。

1.5.3 Physical properties of covalent substances

- Strong bonding forces hold the atoms together within the molecule
- Weak intermolecular forces act between separate molecules. -physical properties

1.6 Bond energy and chemical change:

化学反应的实质是反应物中化学键的断开和生成物中化学键的形成.

1.7 Electronegativity and bond polarity 电负性和键的极性

1.7.1 Electronegativity 电负性: 键合原子吸引共享电子的相对能力

1A		2A												3A		4A		5A		6A		7A		
Li 1.0	Be 1.5																			B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B					1B	2B	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0						
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8								
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5								
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2								

<1.0

1.0 – 1.4

1.5 – 1.9

2.0 – 2.4

2.5 – 2.9

3.0 – 4.0

1.7.2 电负性对元素化学性质的影响

- 预测化学反应中原子的电子得失能力; 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。
- 推测与比较元素的金属性; 电负性小于 2, 为金属元素; 电负性大于 2, 为非金属元素; 周期表的左下角到右上角, 金属性递减, 非金属性递增; 但没有严格界限。
- 判断形成化学键的性质。电负性接近的原子间, 易倾向于形成共价键; 且共价键的极性随电负性差别的增加而增大; 电负性差别较大的原子间, 易形成离子键化合物。

1.7.3 键的极性——成键原子的电负性不同而引起的

$\Delta EN \geq 1.7$ 离子键

$0.7 \leq \Delta EN \leq 1.6$ 极性共价键

$\Delta EN \leq 0.6$ 非极性共价键

1.7.4 共价键的可极化性: 在外电场作用下, 共价键的极性发生变化的相对程度

键的可极化性用**极化度**来度量，它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、键的种类以及外电场的强度**有关。

成键原子半径愈大，愈易被极化。

共价键的易断裂程度由极性和可极化性共同决定。

1.8 Molecular polarity 分子极性

分子中，**分子形状和键的极性**共同影响分子极性。分子的极性取决于整个分子的**正、负电荷中心**是否重合，若两者重合，就是非极性分子，两者不能重合为极性分子。

分子的极性大小通常用分子的偶极矩 μ 表示。

$$\mu = q \times d$$

q——极性分子中正电荷或负电荷中心上的电荷值

d——正、负电荷中心之间的距离

1.9 VSEPR theory and Molecular shape VSEPR 理论和分子构型

VSEPR 理论假定：所有价层电子对（包括成键电子对和孤对电子）都相互排斥，分子的形状应当采用价层电子对相互远离的构型，从而使彼此间的相互排斥力达到最小。

- 根据分子构型，比较正戊烷和新戊烷的沸点：正戊烷>新戊烷
理由：对于分子量相同的非极性物质，空间构型更大的分子之间的作用力更强。

1.10 Valence bond theory and orbital hybridization 价键理论和轨道杂化

1.10.1 VB 理论基本要点

- 自旋相反的未成对电子可以相互配对
- 成键电子的原子轨道尽可能达到最大重叠。轨道重叠程度越大，两核之间电子的概率密度越大，系统能量降低越多，形成的共价键越稳定。这称作最大重叠原理。
- 共价键的方向性和饱和性

1.10.2 Hybridization of atomic orbitals 原子轨道杂化

轨道杂化实质上是能量相近的轨道发生重组的现象。

sp 杂化 vs sp² 杂化 vs sp³ 杂化

- 电负性：sp>sp²>sp³（三键有更强的吸电子能力。应用：乙炔的弱酸性）
- Sp³ 杂化具有更强的成键能力和更大的方向性。

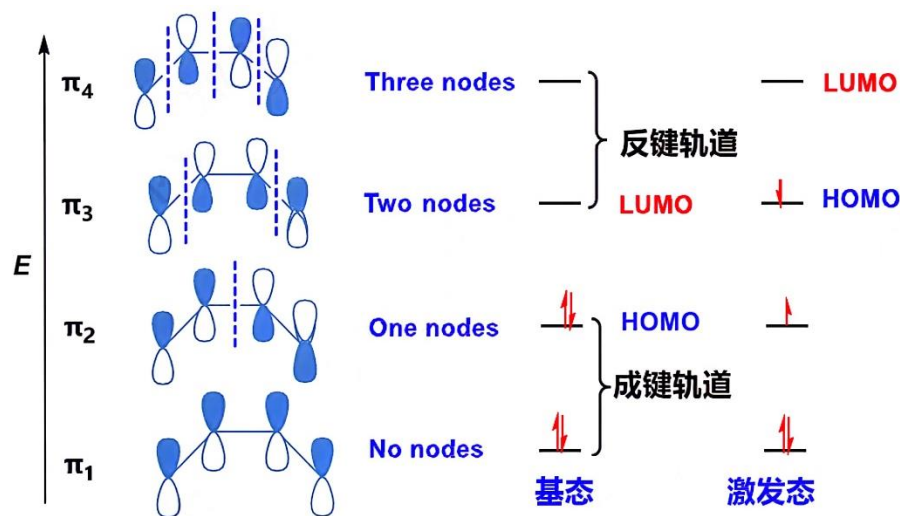
1.11 Modes of orbital overlap and the types of bonds 轨道重叠模式和键型

σ 键头碰头， π 键肩并肩。

1.12 Molecular orbital (MO) theory 分子轨道理论——原子轨道离域

要点：

- 分子中的电子在遍及整个分子的范围内运动。
- 分子轨道可以通过相应的原子轨道线性组合而成。有几个原子轨道进行线性组合，就可形成几个分子轨道。在组合产生的分子轨道中，成键轨道的能量降低，反键轨道的能量升高，但系统总能量守恒。
- 为有效地组成分子轨道，原子轨道必须满足下述三个原则：对称性匹配原则、能量近似原则、轨道最大重叠原则
- 丁二烯



FMO(Frontier Molecular Orbital)包括 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)和 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)，核对这些电子的束缚最松弛。

1.13 Conjugative Effect 共轭效应

共轭效应：在能形成共轭 π 键的体系中（即共轭体系中），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**。

共轭体系：同一平面上原子的三个或三个以上互相平行的 **p** 轨道形成的大 π 键。

离域能：键的离域导致分子更稳定的能量。离域能越大，表明此共轭体系越稳定。

共轭体系的类型：

- π - π 共轭：特征是单双键交替。



吸电子共轭效应 (-C): 凡共轭体系上的取代基能降低体系的电子云密度, 称吸电子共轭效应。如: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$ 等

给电子共轭效应 (+C): 凡共轭体系上的取代基能增加体系的电子云密度, 称给电子共轭效应。如: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ 等

- p- π 共轭
- σ - π 超共轭
- σ -p 超共轭

Chapter 2 Acid and Base Theory

2.1 Arrhenius Acids and Bases

Arrhenius acid: A substance that dissolves in water to produce H^+ ions.

溶于水产生氢离子的物质就是酸。

Arrhenius base: A substance that dissolves in water to produce OH^- ions.

溶于水产生氢氧根的物质就是碱。

2.2 Brønsted-Lowry Acids and Bases 布氏拉氏酸碱理论

理论要点：

- 酸提供质子，碱接受质子。
- 酸碱反应的实质就是质子的转移。当酸将质子转移给碱时，酸就转化成了它的共轭碱。当碱接受质子时，碱转化为其共轭酸。
- 酸的酸性越强，共轭碱的碱性越弱。
- Brønsted-Lowry 酸是一种含有酸性氢的分子，如果氢与电负性原子（如卤素、氧或氮）相连，就会产生酸性。Brønsted-Lowry 碱是一种能与质子键合的分子，包括带负电荷的离子和含氧或含氮的中性分子。

重点：酸/碱性强弱的比较

强酸或强碱是指在水溶液中完全电离的酸或碱。弱酸或弱碱是指在水溶液中只能部分电离的酸或碱。在酸碱反应中，平衡位置总是有利于**强酸和强碱**反应生成**弱酸和弱碱**。应用：先判断酸碱反应中的酸和碱的共轭酸的酸性，根据“强酸生弱酸”判断反应方向。

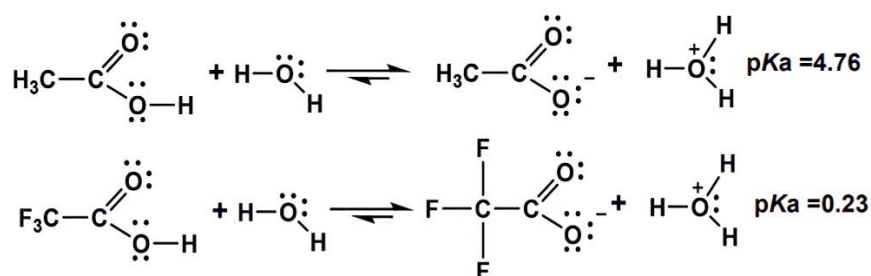
判断酸的酸性的理论依据/酸性和分子结构的关系：

- 1. **电负性**：与质子相连的原子电负性越大，该原子维持自身周围负电荷密度的能力越强，质子的酸性越大。在酸 HA 中， A 原子电负性越大， A^- 越稳定， HA 酸性越强。
- 2. **诱导效应**：电负性较高的原子通过 σ 键传递的电子密度极化效应。

例：解释 CF_3COOH 酸性强于 CH_3COOH 的原因：

CF_3 -基团的电负性强于 CH_3 -基团，吸电子能力更强，羟基氧的负电荷密度更大，质子更裸露，更容易失去。或者说， F 的电负性大于 O ， CF_3 -的 C 原子正电荷密度大，引

起了羟基氧负电荷密度增大。



这种诱导效应将通过结构的各种键继续产生。虽然诱导效应会随着碳链增长而减弱，但在带负电荷的原子上仍能感受到明显的诱导效应。

以 C-H 为标准：电负性>H 的基团引起-I（吸电子作用）效应，电负性<H 的基团引起+I（斥电子作用）效应

- **3. 共振效应：**当酸的共轭碱具有**共振结构**时，由于其阴离子负电荷发生离域、为多个原子共有，而使共轭碱更加稳定、酸的酸性更大的效应。共振结构越稳定，酸性越大。
例：比较苯酚和乙酸的酸性：苯氧基的 4 个共振式中有三个为 C 带负电，而 Ac⁻的共振式均为杂原子带负电，故 Ac⁻更加稳定，乙酸酸性更强。
- **4. A⁻离子的大小：**与质子相连的元素半径**越大**，其负电荷离域空间越大，阴离子（HA 酸的共轭碱）越稳定，酸的酸性越大。

判断碱的碱性的理论依据：

- 中性分子的碱性可以通过比较其带正电荷的共轭酸的稳定性来解释。共轭酸越稳定，碱的碱性越强。
- 带负电荷化合物的碱性取决于带负电荷原子的电负性。
- **溶解会影响碱性强度。**（与水形成氢键，形成空间位阻，防止质子的接近）

例：比较(CH₃CH₂)NH₂/(CH₃CH₂)₂NH/(CH₃CH₂)₃N 的碱性

从两个角度考虑：共轭酸酸性与空间位阻（存疑）

共轭酸酸性：(CH₃CH₂)NH₂>(CH₃CH₂)₂NH>(CH₃CH₂)₃N

空间位阻：(CH₃CH₂)NH₂<(CH₃CH₂)₂NH<(CH₃CH₂)₃N

综合可知：**(CH₃CH₂)₂NH 碱性最强**

2.3 Lewis acids and bases 路易斯酸碱理论

路易斯酸是一种能通过**接受一对电子**形成新共价键的物质，是具有未填充价层的离子或缺电子分子。路易斯碱是一种能通过**提供一对电子**形成新共价键的物质，是离子或中性分子，其中含有一个具有**孤对电子**的原子。

重要概念：亲核试剂和亲电试剂

(1) 亲核试剂和亲核中心

亲核试剂是富电子分子，会与亲电试剂发生反应。最容易识别的亲核体是带有孤对电子的负电荷离子，但如果中性分子含有**富电子官能团**（如胺），它们也可以作为亲核体。

亲核试剂的**亲核中心**是分子中富含电子的特定原子或区域。亲核中心/中性分子通常具有**孤对电子**的原子（如氮或氧）或**多键**（如烯、炔、芳香环）。

(2) 亲核试剂的亲核性

- 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。
- 同一种元素的亲核试剂，亲核性与碱性的强弱一致。
- **电负性越强**的原子，吸电子越紧密，这些电子越难以形成新键，**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**。
例：亲核性大小 $\text{CH}_3\text{O}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- > (\text{CH}_3)_3\text{CO}^- > (\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ （空间位阻影响大于吸电子效应）
- 对于非质子型溶液，亲核性与碱性的强弱一致；对于**质子型溶液**，**亲核性与碱性的强弱相反**。也即：在无法形成氢键的溶剂（极性非质子溶剂）中，碱性与亲核性一致。
- **（理解难点）**在水或酒精等质子溶剂中，亲核性较强的是那些**亲核中心较大**的原子，即元素周期表中较下方的原子（例如，S的亲核性强于O⁻，但碱性较弱）。这是因为质子溶剂可以与阴离子形成**氢键**。阴离子越小，溶解度越强，阴离子就越难作为亲核体发生反应。

(3) 亲电试剂、亲电中心、亲电性

亲电体：带正电的离子（阳离子），很容易被识别为亲电体，但如果中性分子含有某些类型的官能团（如羰基或烷基卤化物），也可以作为亲电体。

亲电中心是分子中**缺电子**的特定原子或区域。

氢原子的亲电性取决于邻近原子的**电负性**。邻近原子电负性大的原子亲电性强。

(4) 识别亲核中心与亲电中心

C-H C-C	Nonpolar covalent	C 或 H 都不是亲核或亲电中心
C-N	polar covalent	C 作为亲电中心通常可以忽略不计
N-H O-H	polar covalent	N 和 O 是强亲核中心 H 是弱亲电中心
C=O C=N	polar covalent	O 和 N 是亲核中心，C 是亲电中心

C≡N		
C-O C-X	polar covalent	O 具有中等亲核性，而卤素原子则具有弱亲核性。C 是亲电中心。
H-X	polar covalent	连接卤素的 H 比连接 O 的 H 具有更强的亲电性。 与 N 相连的 H 亲电性很弱。

2.4 有机化学反应

(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。

(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。

(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。

2.5 软硬酸碱理论（不作要求）

抓电子紧的酸(碱)称为硬酸(碱)，反之称为软酸(碱)。硬亲硬， 软亲软。

Chapter 3 Alkane

3.1 Alkanes & Constitutional Isomerism

- **Definition: Hydrocarbons 烃**

Those that have only carbons and hydrogens and no other elements are called **hydrocarbons**. 只有碳和氢而没有其他元素的物质被称为烃。

- **Definition: Alkanes 烷烃**

Aliphatic hydrocarbons that have nothing but single bonds between carbons are called **alkanes**. They are also called saturated aliphatic hydrocarbons since they contain as many hydrogens as they can have. 碳之间只有单键的脂肪烃被称为烷烃。它们也被称为饱和脂肪烃，因为它们含有尽可能多的氢。

烷烃的通式是 C_nH_{2n+2} ，其中 n 是分子中碳原子的个数。

- **Definition: Isomers 同分异构体**

Isomers are compounds which have the same molecular formula, but differ in the way the atoms are arranged. **同分异构体**是指分子式相同，但原子排列方式不同的化合物。

There are three types of isomers: constitutional, configurational, and conformational-构造、构型、构象异构体。

Constitutional isomers are compounds which have the same molecular formula but have the atoms joined together in a different way. 构造异构体是指分子式相同但原子连接方式不同的化合物。

构造异构体的物理、化学性质不同。随着碳数量增加，可能的异构体数目增加。

3.2 Naming Alkanes with IUPAC system

- Rules for Naming an Organic Compound:

Prefix + ROOT + Suffix

Step 1: Naming the longest chain (ROOT) 命名最长链

- Find the longest continuous chain of C atoms. 找出最长碳链.
- Select the root that corresponds to the no. of C atoms in this chain. 找出对应碳数的词根

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

- 若有两条长度相同但支链不同的碳链，以支链最多的碳链为主链。

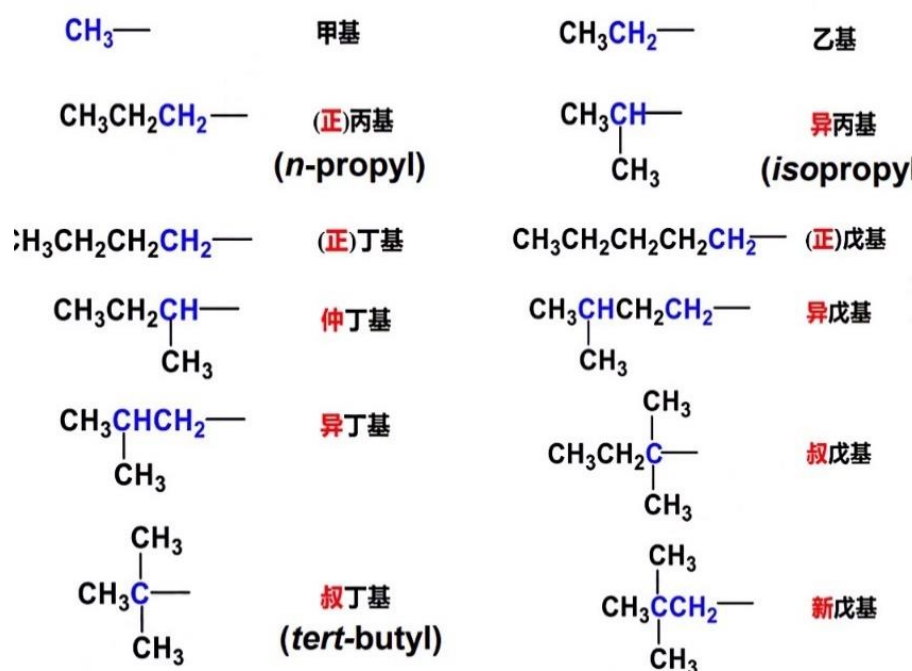
Step 2: Naming the compound type (suffix)

- For alkanes, add the suffix **-an** to the chain root. For alkenes, add the suffix **-en** to the chain root. For alkynes, add the suffix **-yn** to the chain root.
- If the chain forms a ring, the name is preceded by **cyclo-**.

Step 3: Naming the branches (prefixes) 支链命名

- Each **branch** name consists of a **root** and the ending **-yl** to signify that it is not part of the main chain. 支链以 -yl 结尾。
- Branch names precede the chain name. When two or more branches are present, their names appear in **alphabetical order**. 支链以首字母顺序排序。
- To specify where the branch occurs along the chain, **number** the main-chain C atoms consecutively, starting at the end closer to a branch, to achieve the **lowest numbers** for the branches. Precede each branch name with the number of the main-chain C to which that branch is attached. 若两支链在不同方向上的最小编号相同，以首字母顺序较小的支链为较小编号。找出使得支链对应碳编号最小的方向。

Names of common substituent group



- Identical substituents grouped together with a prefix. 相同取代基放在一起以前缀表示数量.

- di- for two identical

- tri- for three

- tetra- for four

di-, tri-, tetra-, sec-, tert- **ignored** when alphabetizing while iso and neo are included

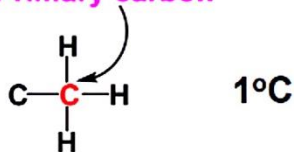
3.3 Conformations of Alkanes

- 烷烃的空间结构:

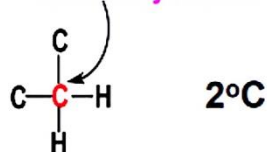
- 每一个 C 原子都是 sp^3 杂化, 成四面体构型。

- 碳原子根据其连接的碳原子数量分为 1° , 2° , 3° , 4° 碳

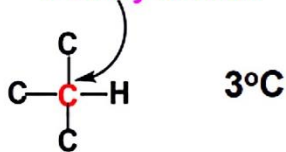
Primary carbon



Secondary carbon



Tertiary carbon



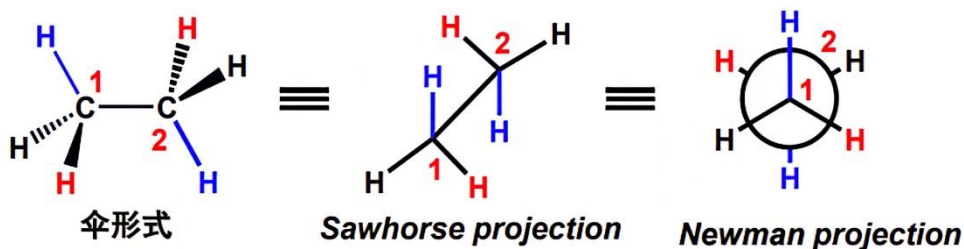
Quaternary carbon



- **Conformational Isomers** 烷烃的构象异构:

构象异构(Conformational Isomers): Conformational isomers are different shapes of the same molecule resulting from rotation round C-C single bonds. 构象异构是同一分子的不同形状, 碳碳单键没有对称性, 可以旋转

三种表示方式:



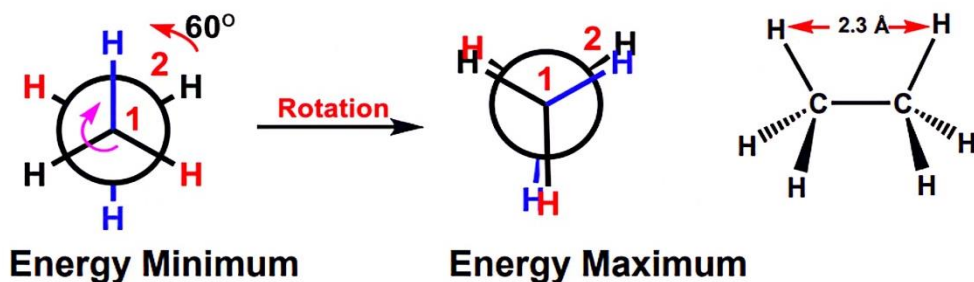
以乙烷为例的构象异构:

左边为交叉式构象(Staggered conformation), 能量最低, 最稳定;

右边为重叠式构象(Eclipsed conformation), 能量最大, 最不稳定;

这两种构象之间有无无数种构象。

每一对 H 具有 4KJ/mol 的扭转应力(Torsional Strain)

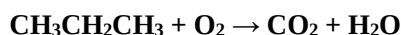


3.4 Physical Properties

- Melting Point 沸点
 - The longer the chain, the greater the intermolecular contact, the stronger the dispersion forces, and the higher the boiling point.
对于无支链的烷，碳原子数量越多，沸点越高
 - 对于碳原子数量相同的烷烃，支链越多，沸点越低，正烷烃的沸点最高。
原因解释：支链越多，结构越紧密，表面积越小，色散力变弱，熔点变小。

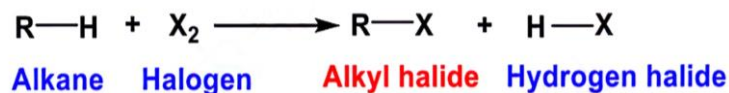
3.5 Characteristic Reactions 特征反应与反应机理

- 燃烧反应：



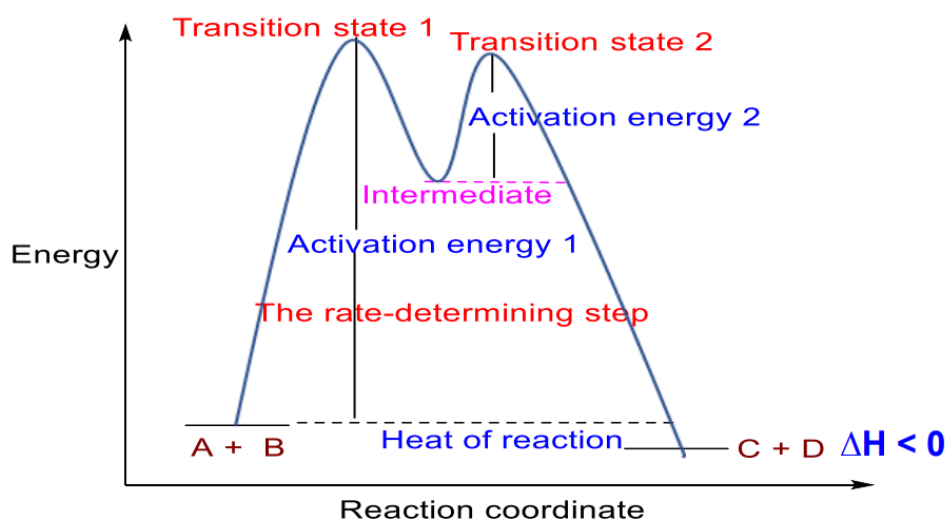
- **自由基取代反应：（重难点）**——键发生均裂

反应通式：（需要一定的条件：高温，光照，引发剂等等）



反应活性： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ ，原因：自由基单电子的稳定性越小，反应活性越高。

反应机理示意图：



反应机理：根据反应事实，对反应过程的详细描述和理论解释，应解释以下问题：

反应是如何开始的？反应条件起什么作用？产物合成的合理途径？决速步骤是哪一步？经过了什么中间体？副产物是如何产生的？

研究反应机理的意义：

了解影响反应的各种因素，最大限度地提高反应的产率；

发现一些反应的规律，指导更深入的研究。

活化能【决速步】：发生反应所需要的最低能量（反应物能量与过渡物能量之差）

过渡态：由反应物到产物之间的新键未完全形成，旧键未完全断裂的能量最高的中间状态。

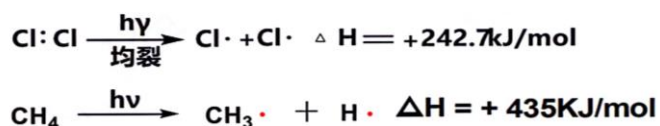
判断反应的活性：

一个反应是否容易发生→**活化能**高低→中间体的稳定性（中间体越稳定，活化能越低→由自由基单电子活泼性决定→考虑诱导效应、共轭）←由此也可以判断反应途径与可能产物

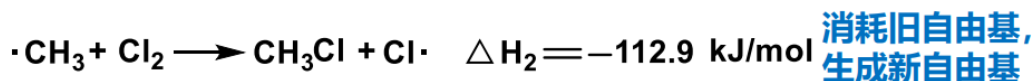
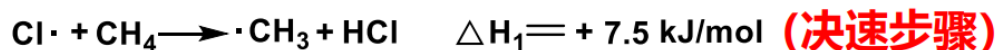
● 反应过程：

■ **Initiation** 链引发：产生自由基

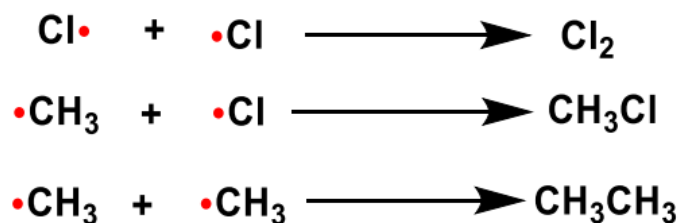
下图中可以看到第一个反应容易发生，故其先发生。



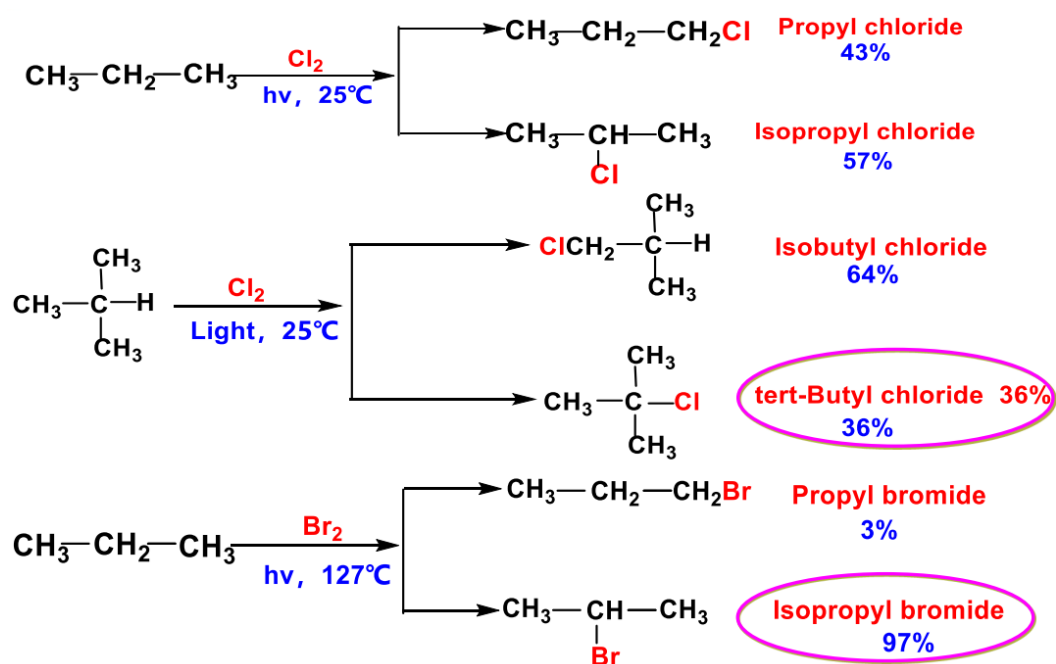
■ **Chain-propagation** 链增长：



■ **Chain-terminating** 链终止



● 烷烃的自由基反应及其产物占比：



解释：

- 重要结论：自由基稳定性：叔碳>仲碳>伯碳

(也不一定正确)

在烷烃的自由基反应中，产物的比率由中间产物的稳定性，又由伯仲叔氢的稳定性决定，一般来说连接的碳度数越高越中间产物越稳定（由于超共轭与诱导效应），越容易被取代。在异丁基的反应中，伯氢被取代较多是由于其数量较多。

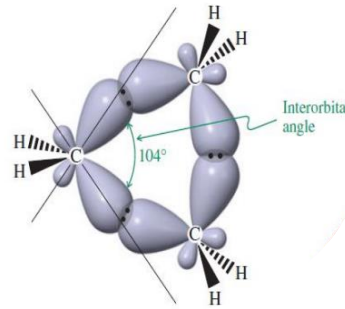
主产物：反应活性最高的产物。

3.6 Cycloalkane 环烷烃

- Definition: Cycloalkanes are alkanes that contain a **ring** of three or more carbons.
- The **general formula** of cycloalkane: C_nH_{2n}
- Nomenclature: prefix cyclo-+substituent with alphabetical priority+no. of carbon+ane
- Ring Strain and the Structure of Cycloalkanes

Ring Strain in Cyclopropane	9.2 kcal·mol ⁻¹
Ring Strain in Cyclobutane	6.6 kcal·mol ⁻¹
Ring Strain in Cyclopentane	6.5 kcal·mol ⁻¹
Ring Strain in Cyclohexane	virtually strain free

环张力对化学性质的影响：如下图所示，环丙烷中，C-Cσ键并未最大重叠，故不稳定、易断裂。由于C的电子云在碳原子核外，环丙烷容易受亲电试剂进攻而断裂，因而容易发生亲电加成反应。



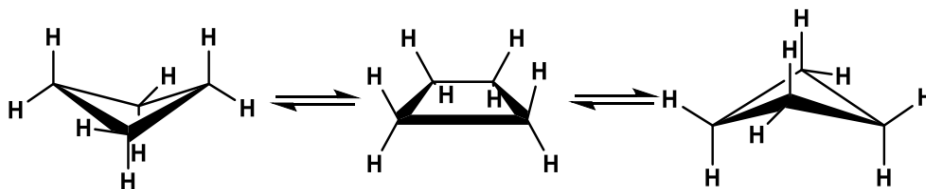
影响环张力的两种张力作用：

- **Torsional Strain 扭曲张力**：The energy of the eclipsed form is higher than that of the more stable staggered conformation because of eclipsing (torsional) strain. 由于存在扭曲张力，重叠式的能量高于更稳定的交错式的能量。
- **Bond-Angle Strain 键角张力**：The energy needed to distort the tetrahedral carbons enough to close the ring is called bond-angle strain. 使四面体碳变形到足以使环闭合所需的能量称为键角张力。

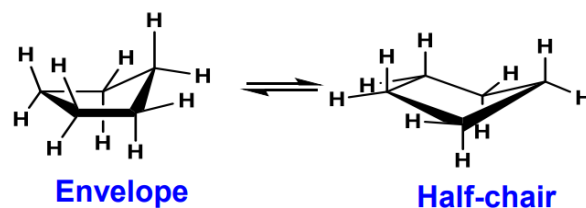
● Isomers 异构体

Conformational isomers: Conformational isomers are different shapes of the same molecule resulting from rotation round C-C single bonds. **构象异构体**是同一分子中因 C-C 单键旋转而产生的不同形状。

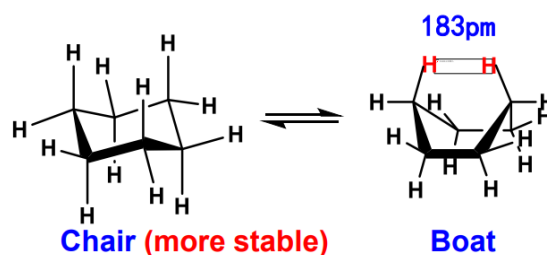
环丁烷的构象异构体：



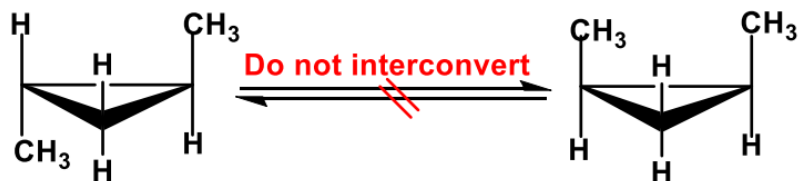
环戊烷的构象异构体：



环己烷的构象异构体：



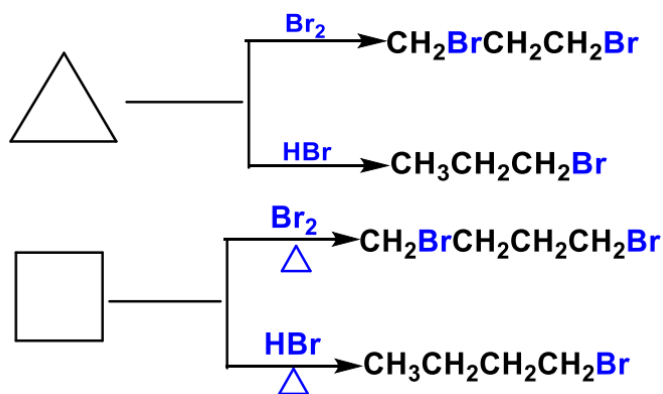
Configurational isomers: Configurational isomers have the same molecular formula and the same bonds. 构型异构体的分子式相同，成键方式相同。



这两种 1,2-dimethyl-cyclopropane 为构象异构体，除非断开共价键，否则不能相互转化。左边的物质称为 trans-1,2-dimethyl-cyclopropane，右边的物质称为 cis-1,2-dimethyl-cyclopropane，它们是顺反异构体。

● Chemical Properties 化学性质

碳数较小的环烷烃更活泼。由于环张力的存在，环烷烃易发生亲电加成反应（开环）。



Chapter 4 Alkenes

4.1 Structures and shapes of alkenes 烯烃的结构与形状

All alkenes with just one double bond fit the general formula C_nH_{2n} in which n is the number of carbons in the chain. 包含一个双键的烯烃的通式为 C_nH_{2n}

不饱和烃具有**构型异构**，这是由于存在**不能自由旋转**的因素。

- Calculating the Degrees of Unsaturation (不重要)

Degrees of unsaturation = number of **rings** and/or **multiple bonds**

If molecular formula contains:

1) Halogen (F/Cl/Br/I)-add number of halogens to number of hydrogen atoms

$C_4H_6Br_2$ is equivalent to C_4H_8 , degrees of unsaturation = 1

2) Oxygen---**ignore** it!

C_5H_8O is equivalent to C_5H_8 , degrees of unsaturation = 2

3) Nitrogen---**subtract** number of nitrogen atoms from number of hydrogen atoms

C_5H_9N is equivalent to C_5H_8 , degrees of unsaturation = 2

- Structure

- C 采取 sp^2 杂化

- π 键的特点:

- ◆ 电子云流动性大，**受核束缚小，易极化** (**容易被缺电子试剂进攻**)
- ◆ 键能小，不如 σ 键牢固，易发生化学反应，生成更稳定的两个 σ 键 (也即，发生自由基反应或亲电加成反应)
- ◆ **不能自由旋转**→**顺反异构**

烯烃异构:

- 构造异构: 碳链异构、官能团位置异构 (双键位置不同)
- 顺反异构 (π 键导致的) 形成条件:
 - ◆ 分子中有限制碳碳 σ 键旋转的因素;
 - ◆ 每个双键碳原子必须连接两个不同的原子或原子团
 - ◆ 可能会造成**物理性质**有较大差异

4.2 Nomenclature 命名规则

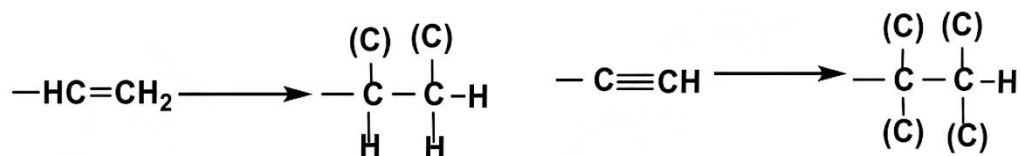
- ROOT 基本规则:

- 要选择含有 $C=C$ 的最长碳链为主链;
- 编号从最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。

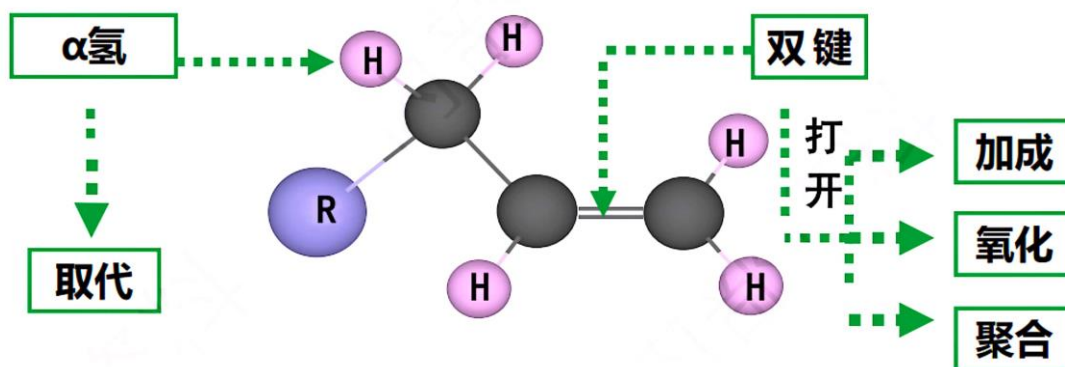
- Z (优先同侧) /E (优先异侧) 命名优先级: Cahn-Ingold Priority Rule

- 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。

- 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，直到比较出为止。
- 若取代基中的一个原子以双键或三键与其他原子相连时，则把它看作与该原子二次或三次相连。



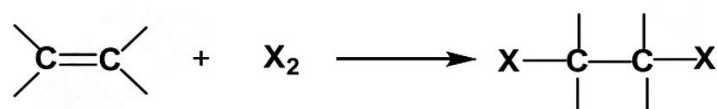
4.3 Chemical Properties



α 氢是与 α 碳直接相连的氢。 α 碳是与主官能团直接相连的碳。双键的存在产生吸电子效应，使得 α 氢反应活性高。

(1) 重点：亲电加成反应

A. Halogen Addition 卤素加成



Alkene

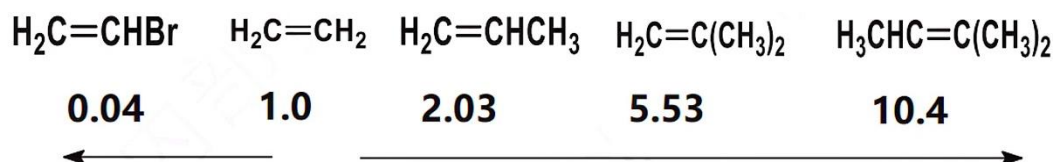
Halogen

Vicinal dihalide

加入 Br_2 之后，若体系中存在双键，则立即褪色，故 Br_2 可以用来检查双键的存在。

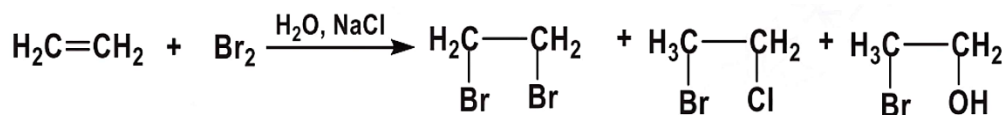
讨论：

- 不同的取代乙烯与溴加成的相对反应速率



解释：-Br 是吸电子基团，使得 π 电子的电子云密度减小，活性降低。而甲基是给电子基团，使得 π 电子的电子云密度增大。

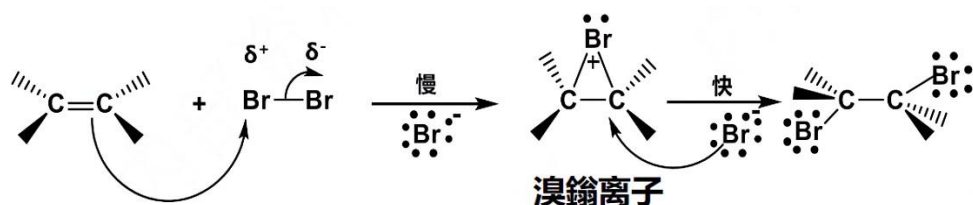
- 当体系中存在氯化钠时，则反应产物为混合物：



为什么没有 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 生成？

解释：在 NaCl 水溶液中，该反应的反应机理不变：溴提供 Br^+ 作为亲电试剂进攻打开双键，形成其中一个 σ 键。而 NaCl 与 H_2O 只能提供负离子，其亲电性小于 Br^+ 。

反应机理示意图：



观察到，两个 Br 必然在 $\text{C}-\text{C}$ 的异侧，这也称为**反式加成 (Anti stereoselective)**。当溴鎓离子生成时，溴负离子只能从后方进攻碳正离子。

质子无法进攻 π 键：因为氢半径小，无法与两个 C 成键，只会与一个 C 形成 $\text{C}-\text{H}$ 键，而另一个 C 变为正离子。溴正离子的优点在于，它足够大，足以与两个碳成环。

同样的，环卤鎓离子的稳定性， $\text{Br} > \text{Cl}$ ，从而**立体选择性**： $\text{Br}_2 > \text{Cl}_2$

卤素取代醇：水溶液中进行反应， $-\text{OH}$ -连接到取代基较多的碳上（卤素遇到空间位阻，先与取代基较少的碳成键）

B. Addition of Halogen Halides 卤化物加成

质子氢作为亲电试剂。中间体会产生碳正离子。

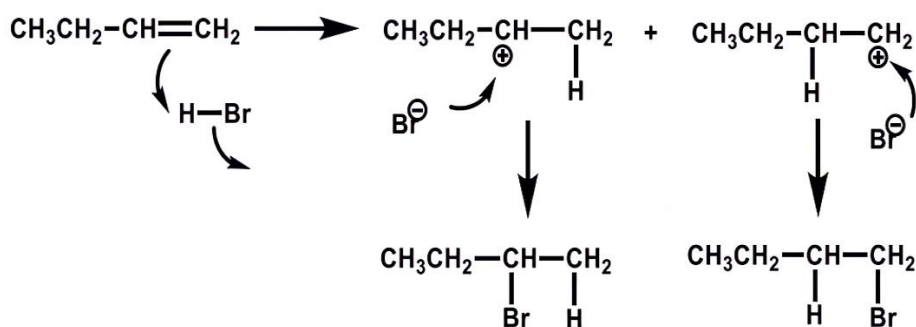
对于对称的烯烃， H 与卤素的位置可以互换；然而对于不对称的：

- 有**马氏规则**：

Markovnikov's rule: 不对称不饱和烃进行加成反应时，（在只有**推电子基团**的情况下）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。

所谓马氏规则的本质——中间体的稳定性——正碳离子的稳定性

以下图反应为例：



正碳离子连接的基团的**推电子效应** / **超共轭效应**越强，正电荷越分散，正碳离子越稳定。主要起作用的是**推电子效应**。

此处结论：高度碳更稳定。

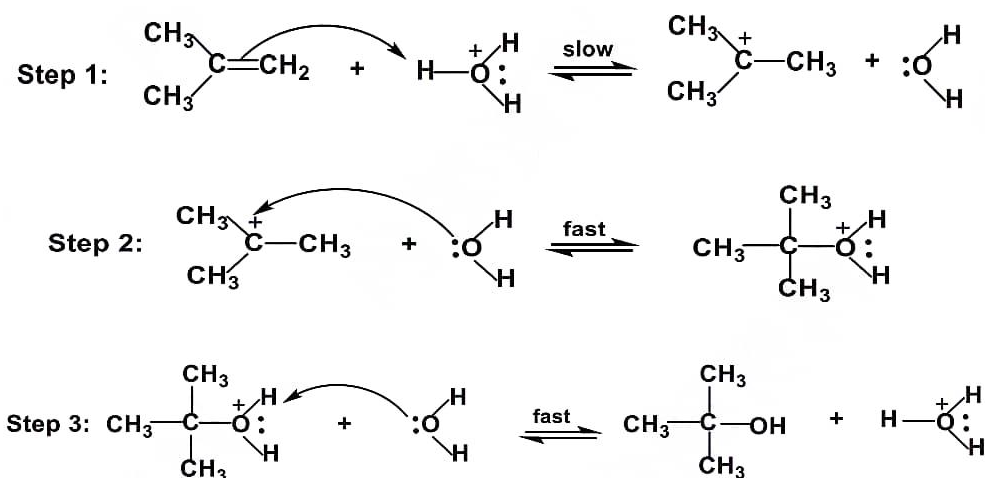
- 马氏规则的普遍适用性不高，比如当基团中出现了吸电子效应较强的卤素等元素时：显然受到卤素吸电子效应小的碳正离子更稳定，所以氢会倾向于连接在离含卤素基团最近的 C 上，这可能违背了“马氏规则”，但事实上，H 连接的位置完全取决于推电子效应和超共轭效应对碳正离子正电荷的分散作用相对大小。



C. Acid-Catalyzed Hydration 酸催化水合

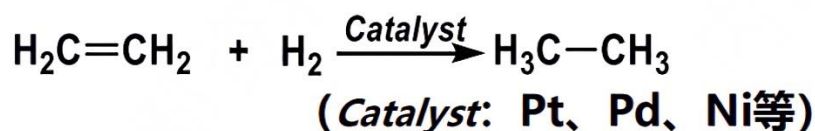
在质子水溶液中，烯烃发生水合。

Mechanism:



(2) Reduction and Oxidation 氧化还原反应

A. Reduction (Alkenes to Alkanes) 催化氢化 顺式加成



催化剂：Pt,Pd,Ni 等

氢化热——1mol 不饱和烃氢化时放出的能量——生成同一产物的不同反应物氢化热越高，稳定性越低。

规则：不饱和碳上取代基多的稳定；反式比顺式稳定。

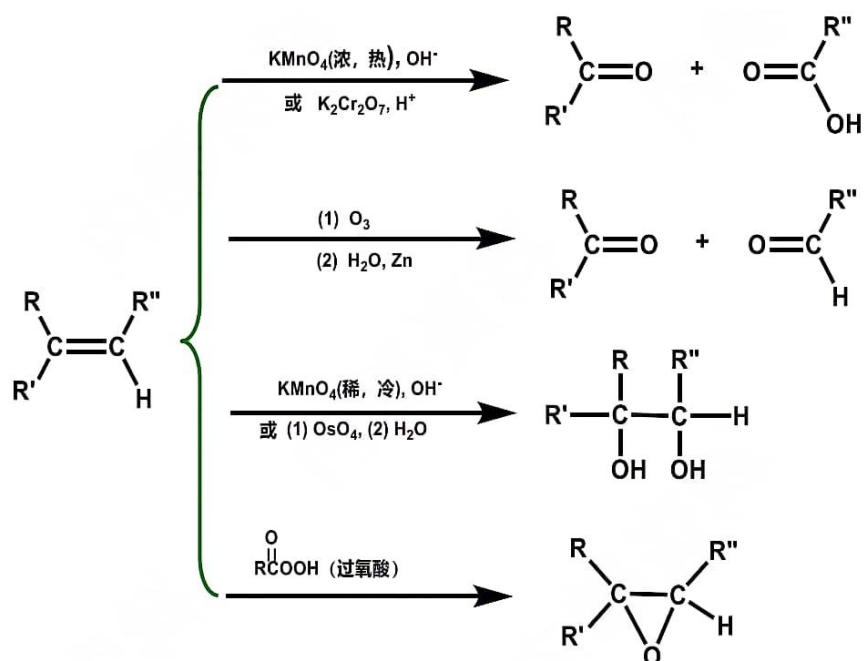
B. Oxidation 氧化反应

第一个反应中处于碱性、高温环境，高锰酸钾氧化能力强，使 C-C 双键彻底断裂，形成酮与羧酸；

第二个反应 Zn 起催化剂作用，臭氧将 C-C 双键彻底断裂，形成酮与醛；

第三个反应在冷的碱性环境下，高锰酸钾氧化性降低，故无法使双键彻底断裂，形成邻二醇；

第四个反应过氧酸将炔烃氧化成环氧化物。

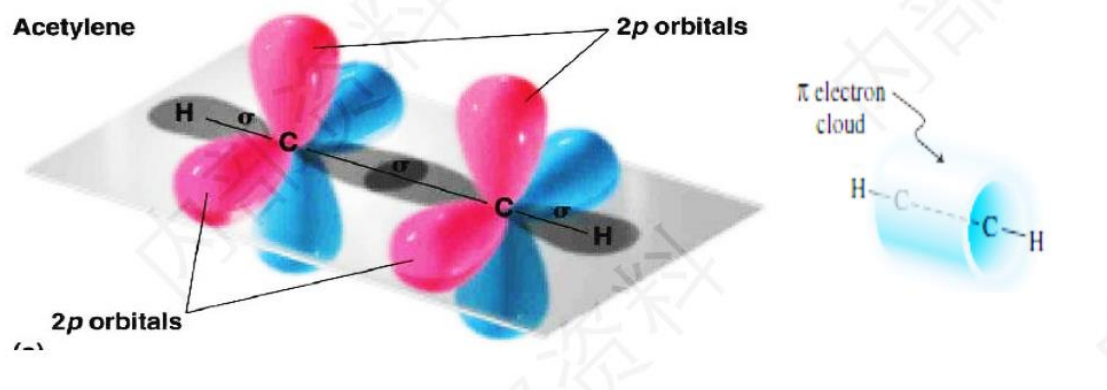


Chapter 5 Alkynes & Conjugated Alkenes

5.1 炔烃的命名

略

5.2 炔烃的结构



①C-C 三键中C 原子为 sp 杂化

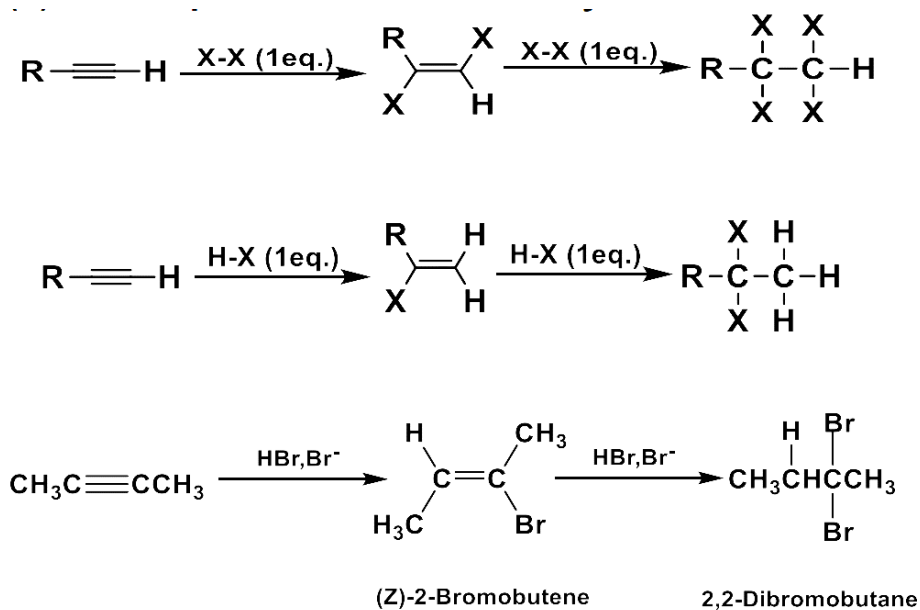
②C-C 三键中有一个 σ 键，两个相互垂直的 π 键； sp 杂化轨道中的 s 成份多，导致 p 轨道受原子束缚较大，电负性较高，亲电反应的发生需要催化剂；同时导致末端 C-H 键有一定极性，H 有酸性，但很弱（相对于烯烃，烷烃很强）

③自身难以发生取代反应，但可以脱氢（异裂）产生强碱性亲核的炔基，作为取代基

5.3. 化学性质

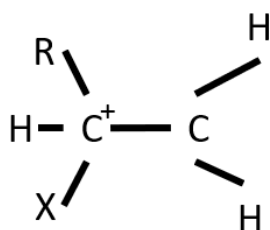
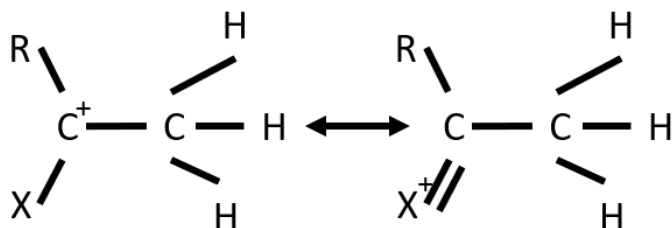
(1) 亲电试剂加成反应

注意到三个反应全部将 C-C 三键变为了 C-C 单键



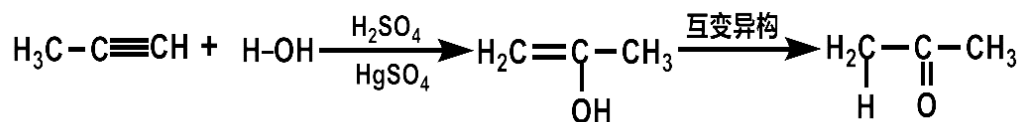
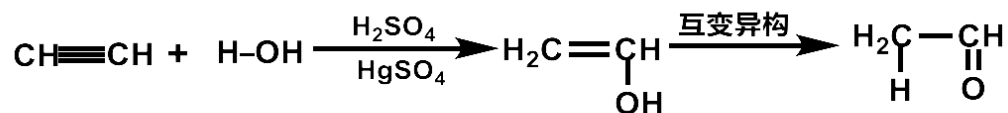
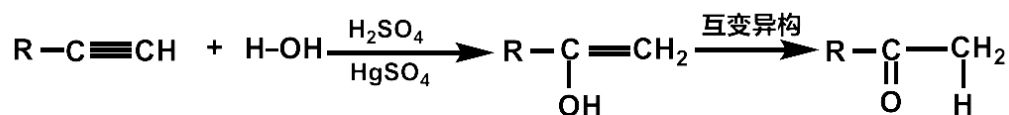
第一个反应略

第二个反应生成**协二卤代烃**，是由于在卤化氢加成时，H 加成到右侧 C 时，可以形成**共振结构**，从而其稳定性更好，（如下图所示，上面的更稳定）



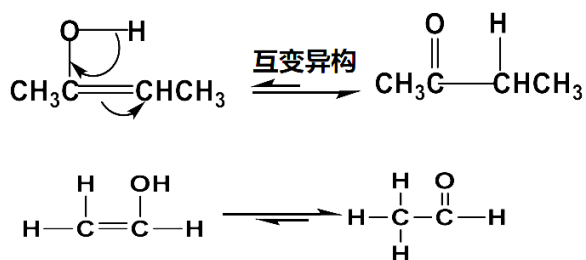
第一个反应需要**汞催化**，反应活性较低，产物为**烯醇式结构**（即羟基在不饱和碳上），非常不稳定，在酸性条件下会产生**互变异构**，成为**醛酮结构**

第二个由烯醇式结构互变异构为**乙醛**



互变异构现象：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

互变异构体：分子中因某一原子的位置转移而产生的官能团异构体

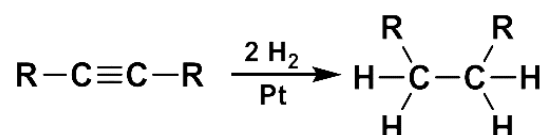


总键能 2678KJ/mol 2741KJ/mol 更稳定!
1% 99%

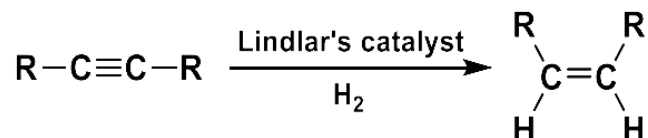
第二组互变异构体中，第二个由于具有共振结构而更稳定

(2) 氢加成反应

顺式加成

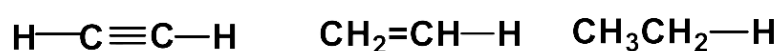
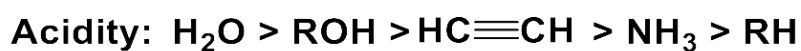
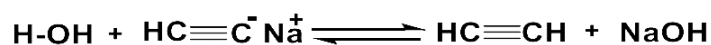
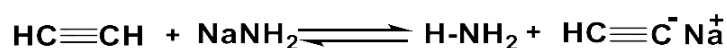
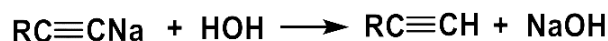
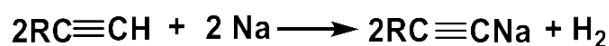


通过使催化剂“中毒”，降低其活性可以使加成反应停止在烯烃阶段，也就是 Lindlar's Catalyst



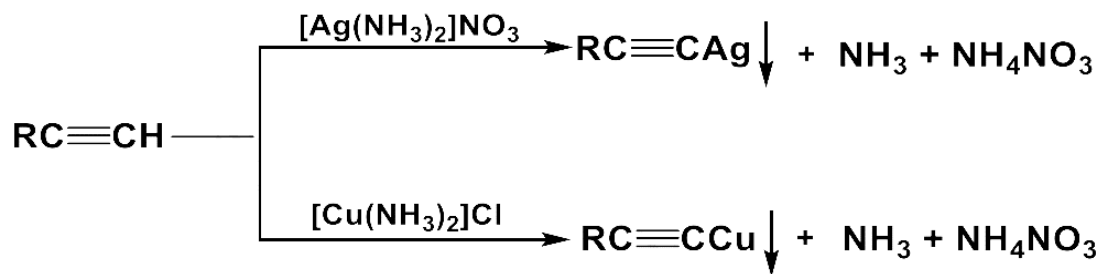
(3) 末端氢的酸性

末端氢的酸性很弱，需要很强的碱（NaOH 不可以，NaNH₂，Na 可以与其反应）

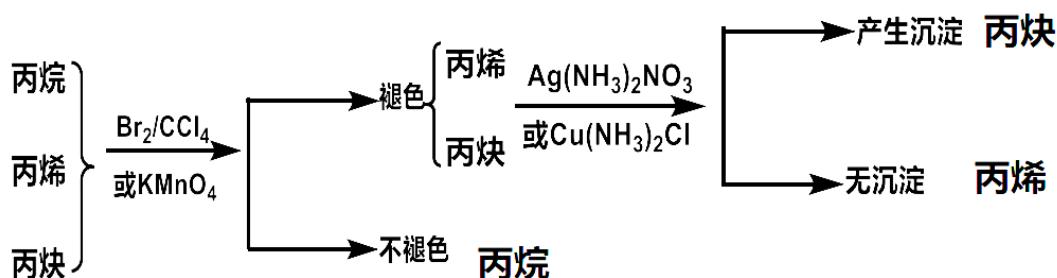


S成分越多，负离子越稳定，酸性越强。

可以利用铜离子与银离子定性鉴别末端氢



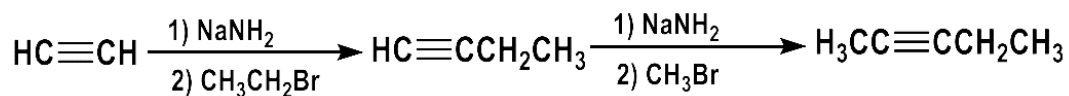
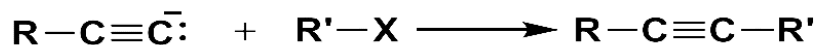
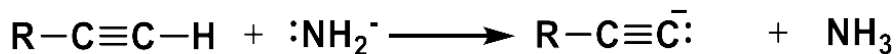
鉴别丙烷，丙烯和丙炔的简单方法（注意流程图格式）



(4) 末端氢烷基化反应

通过强碱将末端 H 去掉产生炔基，再与卤代烃反应，可以形成延长碳链（与第七章中卤代烃的亲核加成反应联系起来）

该反应与伯卤代烃反应效果最好



5.4. 二烯烃的亲电加成反应

共轭二烯烃：没有典型的单双键，电子属于四个碳 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$

累积二烯烃：不稳定 $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$

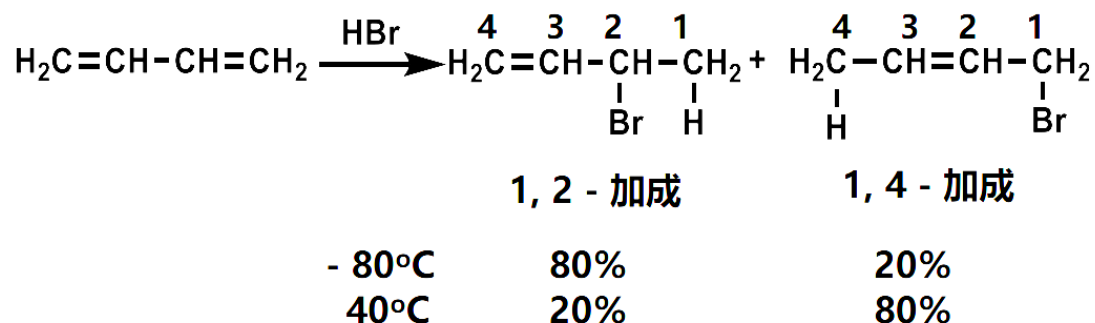
孤立二烯烃：稳定，但由于双键较远，互不影响，因此性质类似于单烯烃



共轭二烯烃与卤化氢反应

高温有利于 1,4-加成，低温有利于 1,2-加成

低温条件较为极端，故室温下 1, 4-加成较多

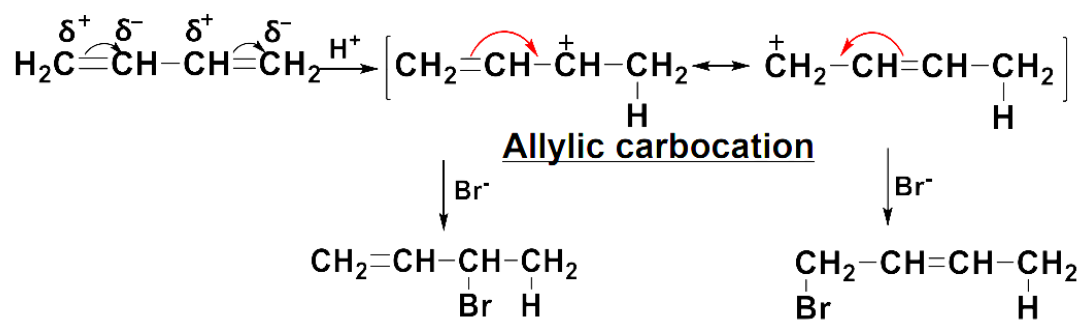
**原因分析：**

加上一个 H 形成具有两个共振结构的中间产物

左侧共振结构：左侧三个碳形成 pπ 的三中心两电子共轭，正电被三个碳原子分担，同时仲碳正也更加稳定，从而该中间产物更加稳定，更容易生成，因而其对应产物产生速率较快，所以叫动力学产物。

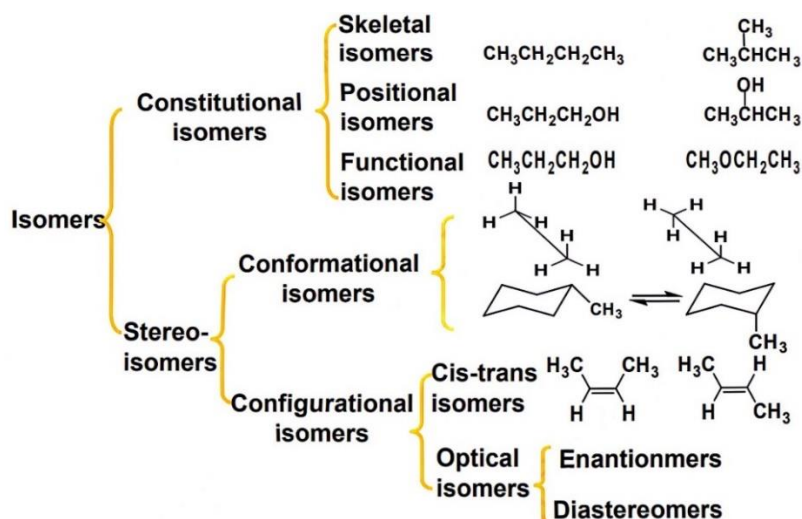
右侧共振结构：中间产物相对不稳定，但其对应产物双键碳上所连基团多，因而产物更加稳定，所以叫热力学产物。

从而可以通过温度控制：低温看反应速率；高温看产物稳定性。



Chapter 6 Stereoisomerism

6.1 Stereoisomers 立体异构



- Definition of Stereoisomers: 分子中的原子或原子团互相连接的次序相同，但在空间的排列方向不同而引起的异构体。

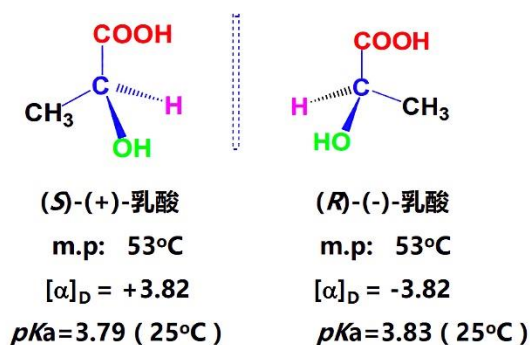
6.2 Enantiomers 手性异构 / 对映异构

- Definition:

Enantiomers are stereoisomers that are nonsuperposable mirror images. A molecule that is nonsuperposable on its mirror image is termed as a chiral molecule.

对映体是镜像后无法重叠的立体异构体。镜像后无法重叠的分子称为手性分子。

- 手性碳原子：与 4 个不相同的原子或基团相连的碳原子，用*标记。
- 左旋体、右旋体、旋光异构



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。

- 对映异构体的特点：

- 结构：镜影与实物关系；
- 内能：内能相同；
- 物理性质和化学性质在非手性环境中相同，在手性环境中区别；
- 旋光能力相同，旋光方向相反。

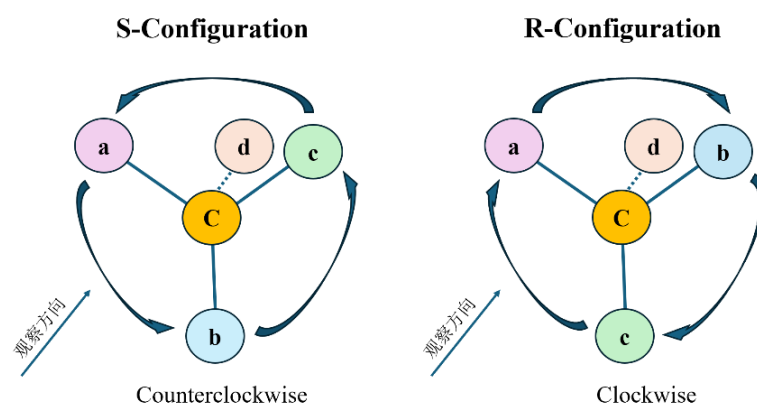
6.3 Symmetry and chirality 对称性和手性

- 分子的手性与分子的对称性有关。
- 对称元素：对称面、对称中心。
有对称面 / 对称中心的分子，实物和镜象能重叠，为非手性分子。

6.4 Designate the Configuration 区分异构体——R / S标记法

Steps:

- 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成序 (假定 $a > b > c > d$)；
- 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；
- 观察其余三个原子或基团由大到小的排列顺序。
若由 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为顺时针方向旋转的，为 **R 构型**；
若由 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为逆时针方向旋转的，为 **S 构型**。



6.5 The 2ⁿ Rule

For molecule with n stereocenters, the maximum number of stereoisomers possible is 2^n

对于有 n 个异构中心的分子，对映异构体共有 2^n 个；外消旋体共有 2^{n-1} 个。

外消旋体：等量混合的对映异构体，没有旋光性。

6.6 Determine whether two compounds are the same

Possible Scenario	Relationship
All configurations the same	Identical Compounds
All configurations opposite	Enantiomers
Any other scenario	Diastereomers

Chapter 7 Alkyl Halide

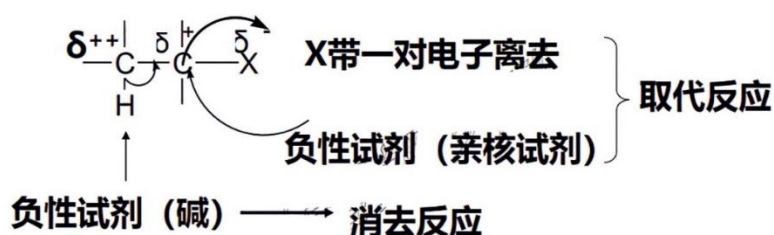
7.1 Nomenclature

- For Haloalkanes: naming the parent alkane
主链+前缀 (fluoro / chloro / bromo / iodo in alphabetical order)
- For Haloalkenes: 双键决定主链

7.2 Structure

α 碳作为亲核位点, X 具有-I 效应, 是离去基团。

同时, 碳卤键的键强不能只考虑电负性, 还要考虑离子半径

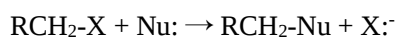


7.3 Characteristic Reactions!!!

(1) 亲核取代反应 Nucleophilic Substitution

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。

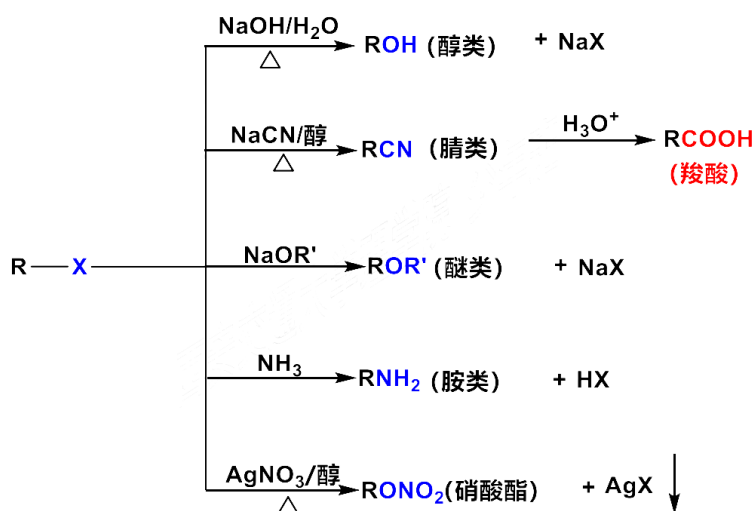
反应通式:



卤代烃称为底物, Nu 为亲核试剂; RCH_2-Nu 为产物; X^- 为离去基团。

常见的亲核试剂一般是负离子或带孤电子对的中性分子, 用 Nu^- 或 Nu 表示。

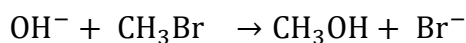
Eg: OH^- , CN^- , OR^- , NH_3 , ONO_2^- , H_2O



利用卤代烃可以制取多种有机化合物, 譬如如图所示的醇, 醚等。

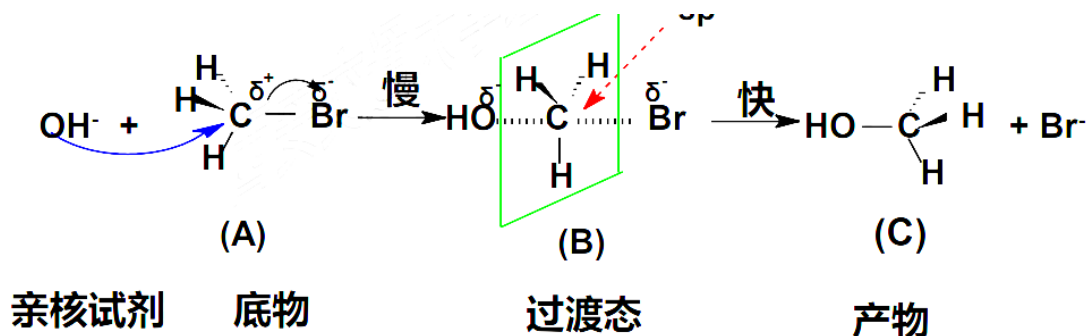
图中，腈类极易水解成羧酸；卤代烃与硝酸银反应产生沉淀，可以用于判断卤素类型，与结构中卤素的活性。

A. 双分子亲核取代反应 S_N2 :



$$v = K[CH_3Br][OH^-]$$

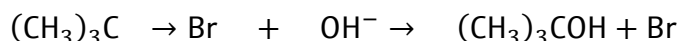
反应决速步骤的反应速率与两种反应物的浓度都有关系，说明两种反应物都参加决速步骤。



亲核试剂从卤素背侧进攻亲核位点（即碳原子）。反应中，C-X 键的断裂与新键的生成同时发生，是只有一步，只有一个过渡态，没有中间产物的反应。

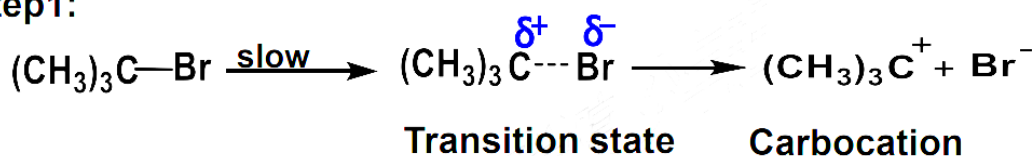
由于空间位阻，反应的速率伯碳 > 仲碳 > 叔碳

B. 单分子亲核加成反应 S_N1

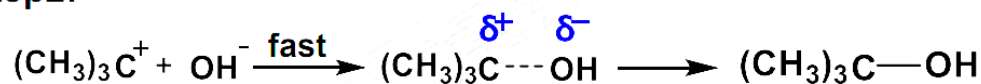


$$v = K[(CH_3)_3C-Br]$$

Step1:



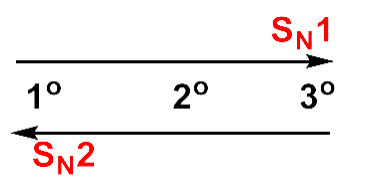
Step2:



单分子亲核加成反应是有两阶段，两个过渡态，一个中间产物的反应，第一步是决速步骤，第一步结束后 C 正离子为 sp^2 杂化。

C. 影响反应机理选择的因素

①空间因素：α-C 上取代基越多，体积越大 Nu^- 越不易接



近 α -C, 过渡态也越不稳定, 从而更易选择 $\text{SN}1$ 反应机理。

②电子效应: α -C 上斥取代基越多, α -C 越负, 不利于 OH-或 Nu-进攻 α -C。

③亲核性：SN2 反应的反应速率随着亲核试剂的亲核性提高而提高，而 SN1 的反应速率不受到亲核性影响（因为第一步是决速步骤）

一般来说，带电亲核试剂的亲核性比不带电的强；当亲核原子相同时，碱性强的亲核试剂一般亲核性更强。



在非质子极性溶剂中，卤素离子的亲核性为 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

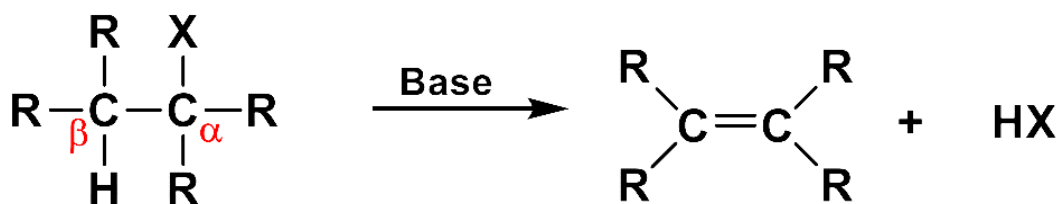
在质子溶剂中 I⁻的亲核性最强，是好的亲核试剂，但碱性最弱。

④离去能力：离去基团的离去能力对 SN1 与 SN2 都有较大影响，但是对前者影响更大。

离子越稳定，碱性越弱，键越好断裂，离去基团的离去能力越强：C-I 易断裂，I⁻很稳定，所以 I⁻是一个好的离去基团

(2) β -C 消去反应

卤代烃在碱的作用下脱去一分子的 HX 生成烯烃的过程

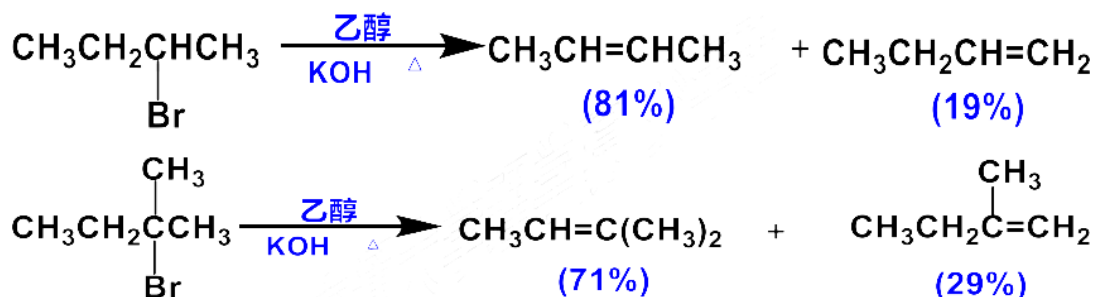


α -碳: 直接连接官能团的碳

β -碳: 连接 α -碳的碳

β -氢：与 β -碳相邻的氢

消去反应的选择性:



Zaitsev 规则:

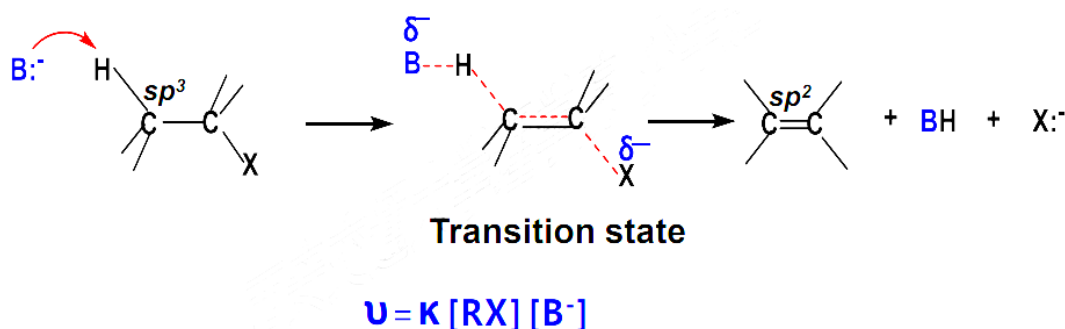
Eliminations that are regioselective in the direction that yields the alkene with the more substituents. In another word, in the elimination of HX from an alkyl halide, the more highly substituted alkene predominates

简而言之：偏向使双键两侧的碳连上更多的取代基，从而使产物更稳定。

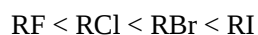
A. 双分子消除反应 E2:

β -碳氢键与碳卤键同时断裂的，只有一个阶段的反应过程，其反应速率与参与反应的两种反应物都有关。

进一步地来说，碱从与卤素 X 相反的方向进攻 β -氢， β -碳氢键与碳卤键逐渐增长，而派键逐渐生成。过渡态下，氢 H 与卤素 X 反式共平面（由于此时碳为 sp^2 杂化）



不同离去基团在 E2 机理下的反应活性对比：



原因：离去能力

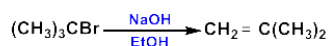
不同卤代烃在 E2 机理下的反应活性对比



原因： β -氢的数量、

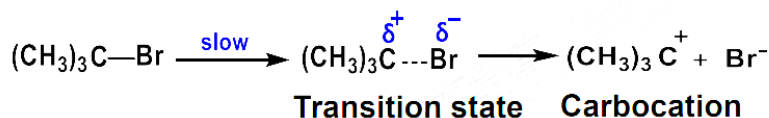
B. 单分子消去反应 E1:

该反应由两步构成，具有两个过渡态，一个中间产物

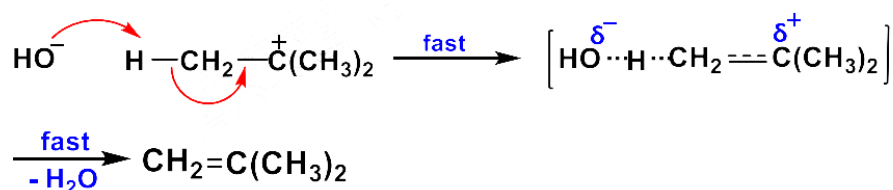


$$v = k [(CH_3)_3Br]$$

Step1:



Step2:



决速步骤为第一步，即脱去卤素离子

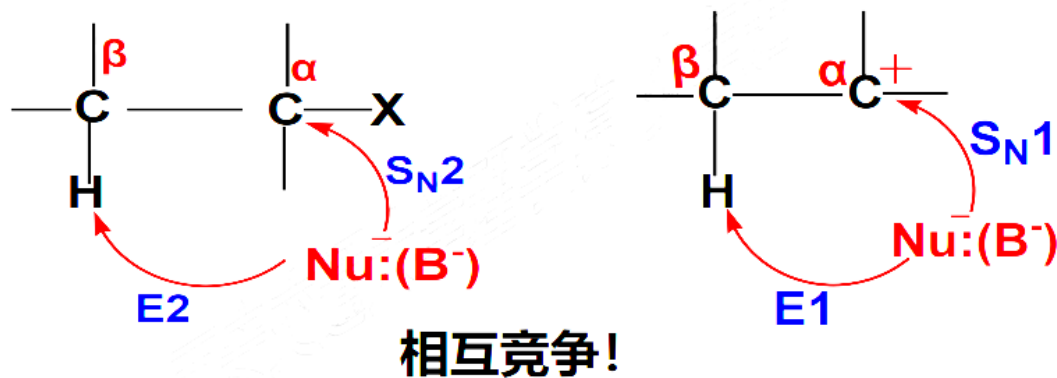
不同卤代烃在 E1 机理下的反应活性对比：



原因：碳正离子的稳定性

(3) 消除反应与取代反应的竞争

可以看到，E1 机理中的第一步与 S_N1 中的第一步相同，而大多数碱也是亲核试剂，所以反应中存在竞争关系；同样的，E2 与 S_N2 也呈现竞争关系。产物则呈现为混合物。



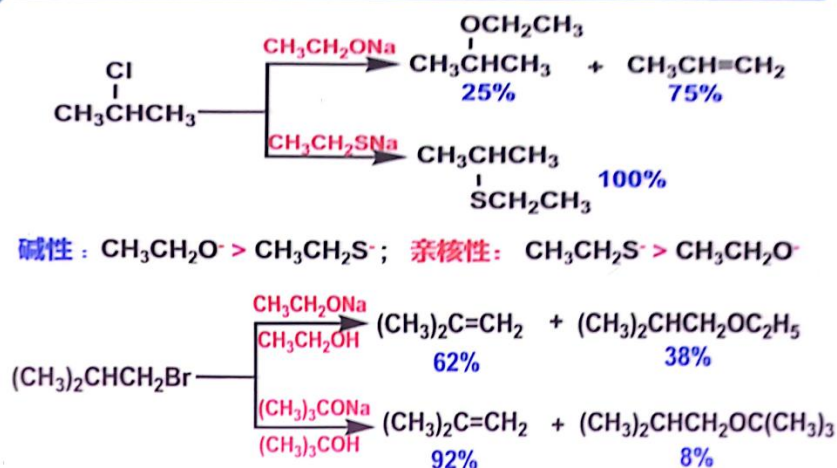
①反应温度：

反应温度高更有利于消除（需断裂 C-H 和 C-X）；

反应温度低有利于取代（只断 C-X）

②卤代烃结构的影响：

卤代烃结构	CH_3X	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{R} \end{array}$
度数	无	1°	2°	3°
机理分析	只发生 S _N 2 反应	除非遇到空间位阻较大的强碱（例如 $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-]$ ）发生 E2 反应，大部分发生 S _N 2 反应	弱碱（如 I ⁻ ， RCO_2^- ）发生 S _N 2 反应，强碱（ RO^- ）发生 E2 反应	不发生 S _N 2 反应。质子溶剂中，低温偏向 S _N 1；使用强碱偏向 E2



第一个反应的选择性是由于亲核性与碱性的不同，第二个反应则是由于空间位阻的不同

(4) 四大反应综述

所有影响因素：**反应温度**——高消低取、 **α -C 的种类**（伯仲叔？）——影响空间位阻，位阻太大 $\text{S}_\text{N}2$ 亲核试剂上不去、**离去基团的好坏**——能力好的才能发生亲核取代、**反应试剂的亲核性/碱性**——碱性强的易于攻击 β -H，发生消除；亲核性强的易于攻击 α -C、**反应溶剂的种类**（是不是极性质子性溶剂？）——质子性溶液支持离去基团独自稳定，也即支持 1 反应

注意四个反应的手性问题

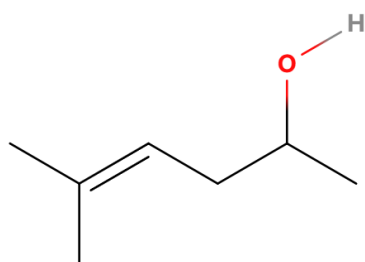
Chapter 8 Alcohol

8.1 醇的分类

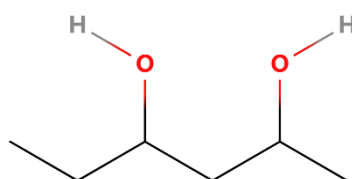
- 按与-OH 相连的碳原子的类型分：伯、仲、叔醇。
- 按-OH 的数目不同：一元醇、二元醇、三元醇。

8.2 醇的命名

选包含羟基的最长碳链+suffix-ol-标号，标出取代基的位置



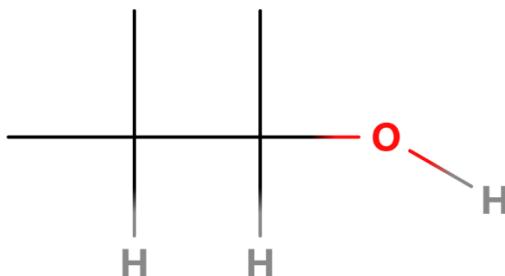
5-Methyl-hex-4-en-2-ol



2,4-Hexanediol

8.3 醇的结构

醇的结构，C 和 O 都是 sp^3 杂化。C-O 键是极性键，ROH 是极性分子。

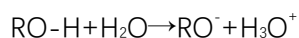


结构决定性质！看键：

- $\alpha\text{-C-O}$ ：弱碱性 / 亲核取代：但是 OH^- 不是好的离去基团，这决定了醇在强酸作用下，不好的离去基团 OH 变成好的离去基团 H_2O ，也即醇在强酸条件下可发生亲核取代反应。（值得一提的是，卤代烃发生亲核取代的条件是强碱。这是因为卤素的亲核性也很强，所以需要更强的亲核试剂）
- $\alpha\text{-C-H}$ ：氧化反应，可生成醛 / 酮 / 羧酸
- O-H ：弱酸性 / 酸碱反应，酯化、醚化反应：O 可以得到质子生成𪛶盐中间体，也可以形成分子间氢键。
- $\beta\text{-C-}\beta\text{-H}$ ：酸性，消除反应（也称脱水反应），高温强酸条件。

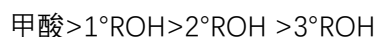
8.4 醇的特征化学反应

1. 酸碱反应：RO-H，羟基氢的弱酸性



Compound	pKa	Compound	pKa
HOH	15.7	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14.3
CH_3OH	15.5	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.9	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14.6
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	17.1	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	15.4
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18		

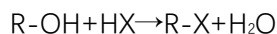
只有甲酸的酸性比水大。考虑烷基的斥电子效应与共轭效应，酸性规律：



对于叔碳氧负离子，由于其共轭酸酸性小，且空间位阻大，其在水溶液中很稳定。

醇不会与碳酸氢钠或胺发生反应，需要氢化钠或酰胺钠等更强的碱来生成烷氧负离子。

2. 卤代烃的制备——亲核取代

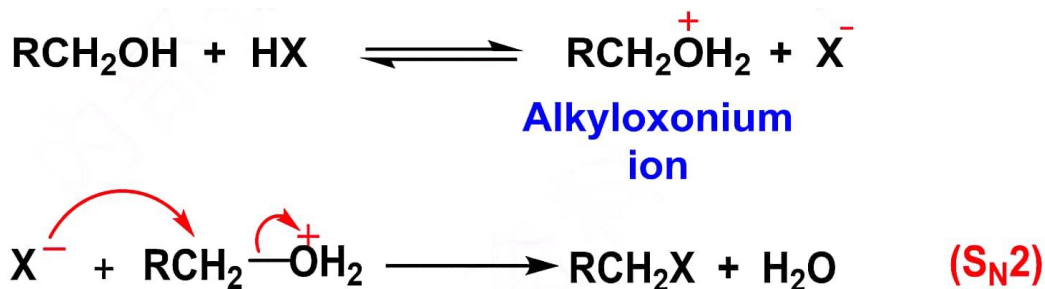


OH^- 是不好的离去基团。在强酸的条件下，反应更容易发生了，是因为：强酸使醇转化为𨵿盐， H_2O 是好的离去基团，便于亲核试剂进攻；由于O带上正电荷， $\alpha\text{-C}$ 的 δ^+ 增加了，更利于亲核试剂进攻。

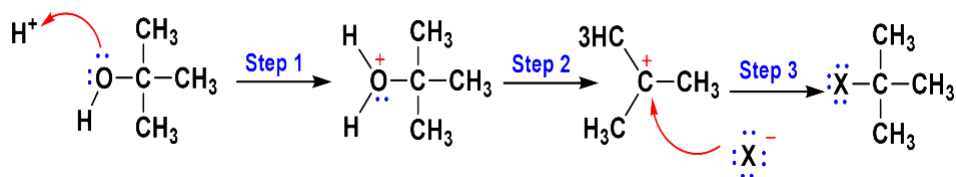
若不在强酸条件下，也可使用 Y-X ，增加安全性。

反应机理：先生成𨵿盐，再离去水分子。强酸过量，可以①减少逆反应的发生；②催化出醇的碱性（实质是增大C-O键的极性）；③使离去的水得到质子、失去亲核性。

利于 $\text{S}_\text{N}2$ 反应发生的因素： X^- 离子亲核性好；R基空间位阻小。

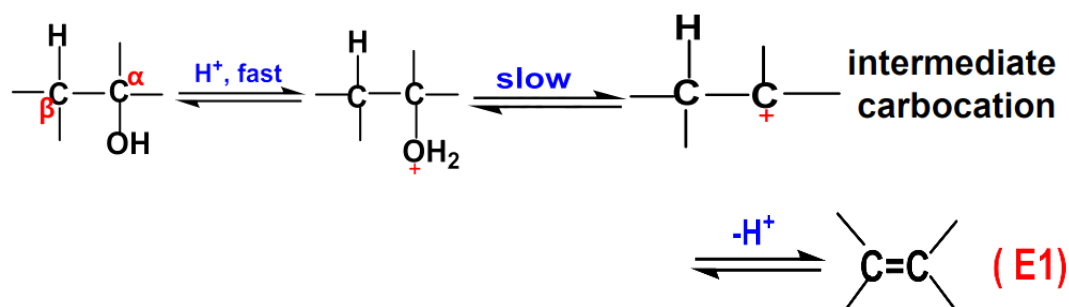


对于叔醇，更倾向于发生 $\text{S}_\text{N}1$ 反应，因为空间位阻太大，可先直接脱去 H_2O 。



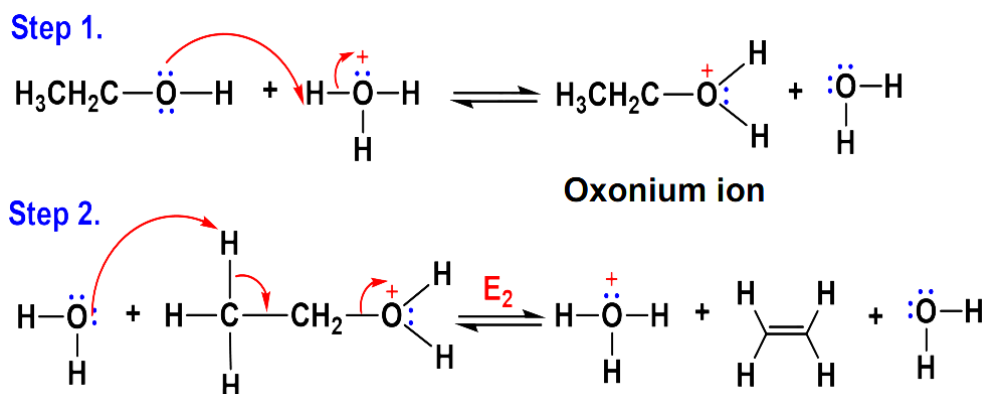
3. 消除反应

E1 反应机理:



决速步是脱去水生成 C⁺ 离子的那一步。

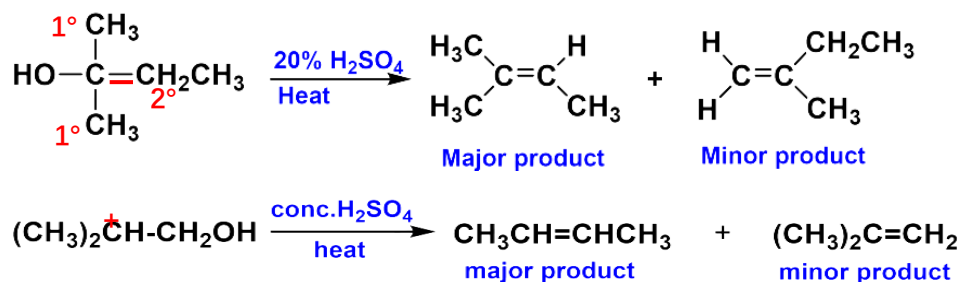
E2 反应机理:

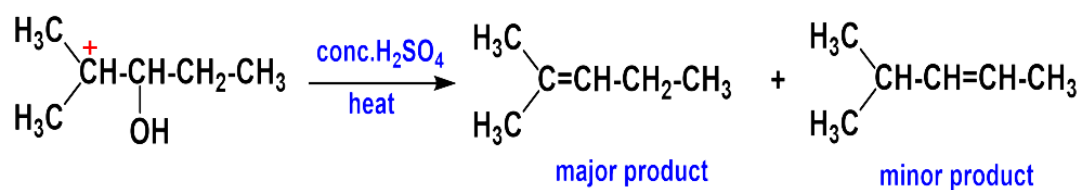


决速步是 Step2, 脱去水, 夺走氢离子生成双键。

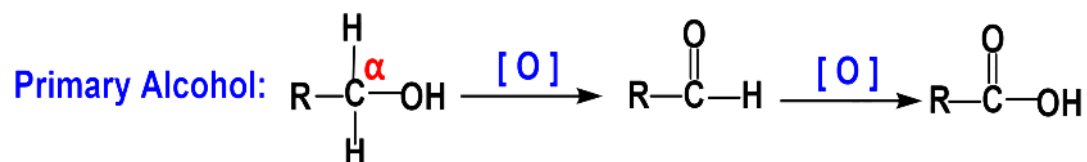
反应活性: 叔醇 > 仲醇 > 伯醇, 因为叔醇 β-H 多, 受到碱的攻击的概率大。

对于有多个 β-C 的情况, 应当遵循 Zaitsev 规则, 选择高度的 β-C, 因为取代程度高的烯烃更稳定; 注意可能存在的重排情况: 先脱去水之后, 注意碳正离子的正电荷位置, 高度碳正离子更稳定。

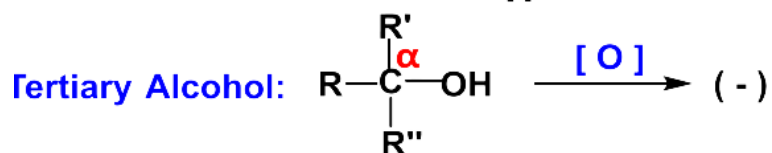
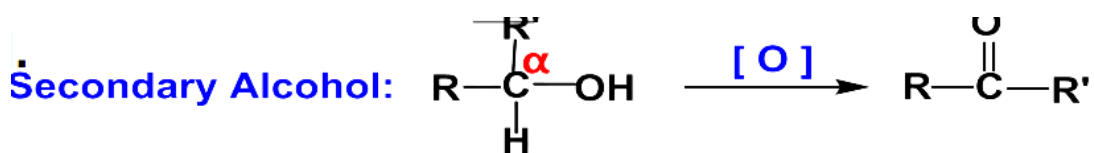




4. 氧化反应



伯醇 → (脱α-H) → 醛 → 羧酸



仲醇可以被氧化成酮；叔醇没有β-H，不会被氧化。

Chapter 9 Ether

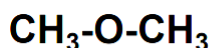
9.1 醚的结构

通式是 $R-O-R'$

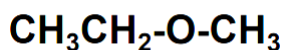
O 是 sp^3 杂化，两个杂化轨道与 C 成 σ 键，剩下两个分别有一对孤对电子。

9.2 命名方法

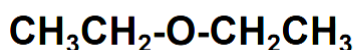
由氧连接的两个基团命名。如果两个基团一样（简单醚），就是 Di+基团名 ether；不一样的（复杂醚）按照首字母顺序排列。



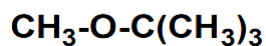
Dimethyl ether



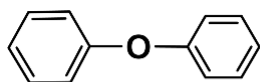
Ethyl methyl ether



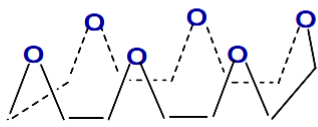
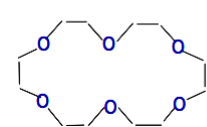
Diethyl ether



tert-Butyl methyl ether



Diphenyl ether

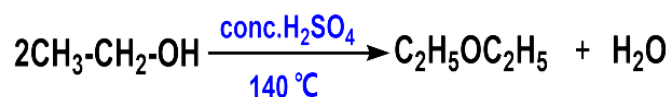


18-Crown-6-ether

9.3 醚的制备

1. 简单醚的制备——醇在强酸中的亲核取代

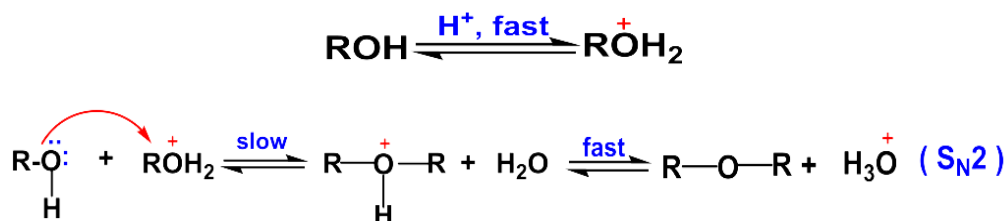
以制备乙醚的反应式为例：



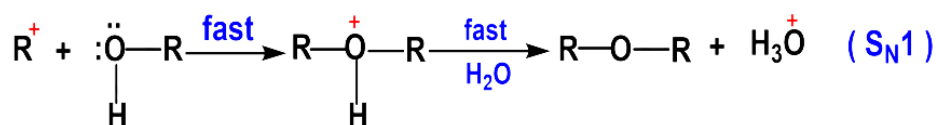
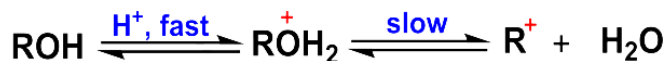
反应的实质是醇作为亲核试剂（O 为亲核中心）进攻醇在强酸中生成的𨵿盐，脱水脱质子后即生成 $R-O-R$ 醚。

针对 R 基空间位阻的不同，可有 S_N1 和 S_N2 两种反应机理：

反应机理：



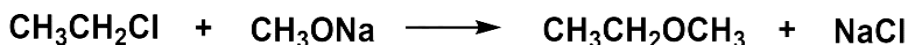
反应机理：



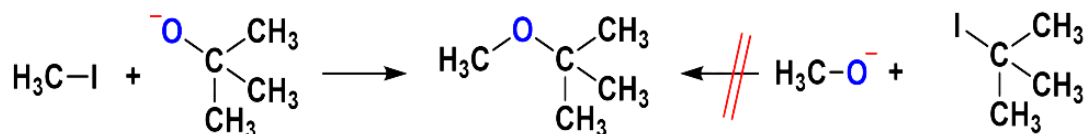
2. 混合醚的制备——Williamson 合成法

简单醚的制备法并不适用于混合醚，因为会生成三种产物。为了解决这种问题，可以使用卤代烃和醇钠反应。反应的实质是烷氧负离子将卤代烃的卤素离子取代出来。

由于烷氧负离子容易吸引质子、碱性较强，故其容易发生消除反应。也即，制备过程会发生亲核取代和消除反应的竞争。比如如下反应就有可能生成乙烯，但这并不是需要的。因此，需要控制反应物与反应条件：比如，使用伯卤代烃，可以减小消除反应发生的概率；以及在低温条件下反应。



下图展示了制备叔丁基甲基醚的反应物选择。应将小基团依托于卤代烃，否则会增加消除反应发生的概率。

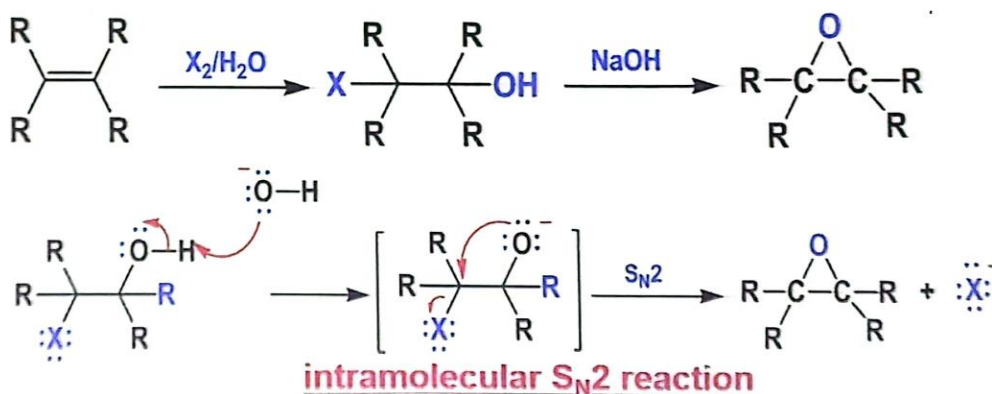


3. 环醚的制备

反应机理：反应的实质是分子内亲核取代 $\text{S}_{\text{N}}2$ 环合

第一步：卤素水溶液亲电加成，生成卤代醇。

第二步：碱夺去羟基氢，氧负离子发生分子内亲核取代，卤负离子脱去，生成环醚。



9.4 醚的特征化学反应

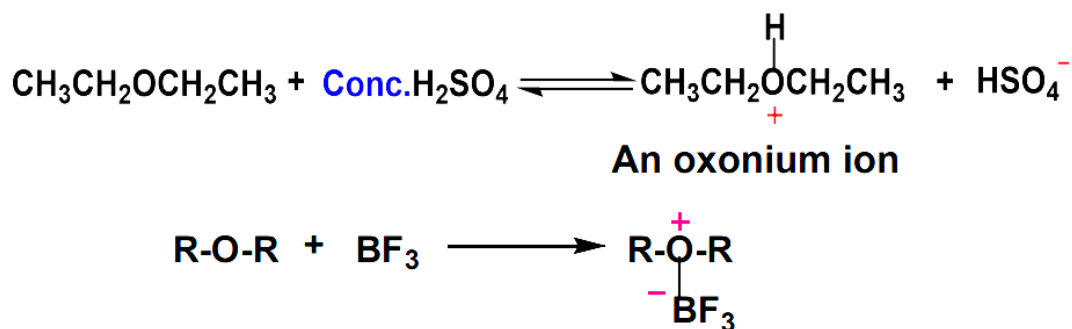
醚的物理性质有：极性分子、难形成分子间氢键、水溶性差、溶沸点低、挥发性好。

化学性质：①由于烷氧基的稳定性，醚的 C-O 键不易断，因此醚具有弱碱性。倘若加氢离子，就形成了一个醇离去基团，这才得以反应。②无酸性，因为没有活泼的 H。③氧的孤对电子有一定的亲核性，但不多。这是空间位阻导致的。

醚的化学性质不活泼。它不与常见氧化剂反应（比如高锰酸钾、重铬酸钾）；常温下也不与大多数酸碱反应。醚较为不活泼的本质原因是，由于空间位阻的存在，其亲核、亲电中心都很弱。

由于醚的沸点低、易于蒸馏分离，且不易发生化学反应的特性，醚是许多有机化学反应的良好溶剂。

1. 醚的酸碱反应：氧正离子的生成

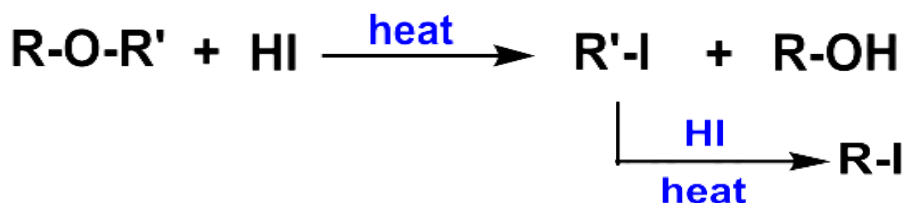


在强质子酸——浓硫酸的作用下，醚可显现碱性生成氧正离子盐。当然，强路易斯酸也可以吸走氧的电子，生成氧正离子。

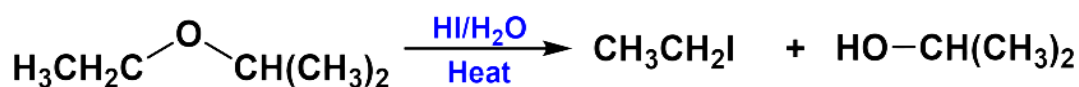
2. 醚的亲核取代：醚键断裂

醚较不活泼，由于烷氧-OR 不是好的离去基团；但在强酸（如 HI、HBr）作用下，醚得到质子转化为氧正盐，离去基团变成了醇，且 O⁺ 离子使 C-O 键极性增加，碳上的正电荷更多，利于亲核试剂进攻，因此醇是好的离去基团；此外，I⁻ 离子也是好的亲核试剂。

在醚：酸=1：1 的条件下，醚两侧基团一侧生成醇、一侧生成卤代烷；在醚：酸=1：2 的条件下，两侧都生成卤代烷（如下图）。

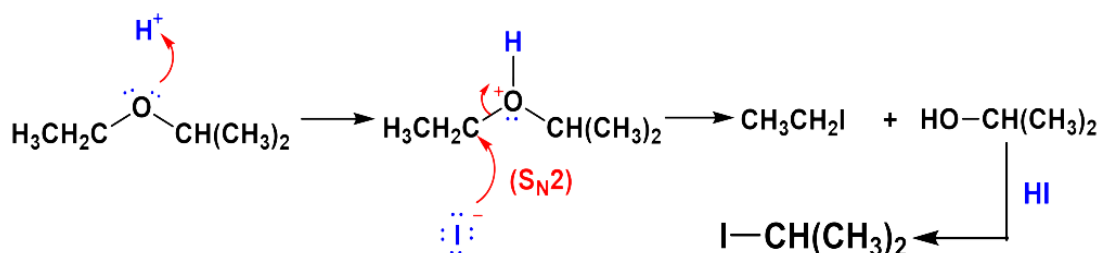


以乙基-异丙基醚的亲核取代为例，反应式：

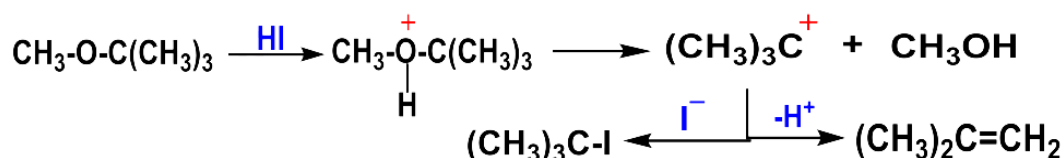


对于 R 基碳为伯碳或仲碳的醚，倾向于发生 S_N2 反应，产生低度卤代烷（这是因为亲核试剂攻击时会倾向于选择空间位阻小的主链）。

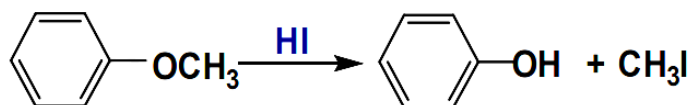
反应机理：



对于叔碳醚来说，它更倾向于发生 S_N1 ，直接脱去空间位阻较小的醇，生成叔碳正离子。但是，若叔碳正离子脱去一个质子，就会发生 E1 反应生成烯烃和醇。对于这二种反应，可根据温度控制其优先程度。

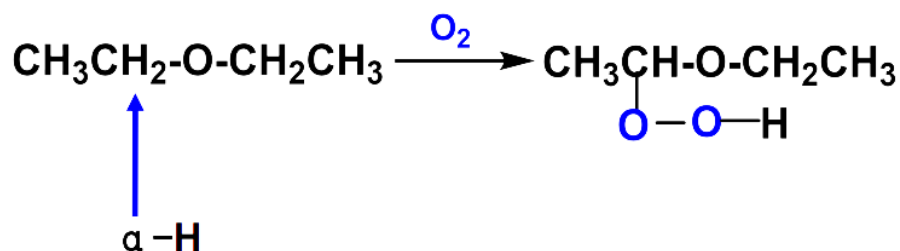


对于苯甲醚与 HI 的反应：为什么 I⁻ 离子去攻击 O 与甲基之间的 C-O 键？因为苯环与 O 之间的共轭效应，苯与 O 之间的 C-O 键键长较小，难以攻击。

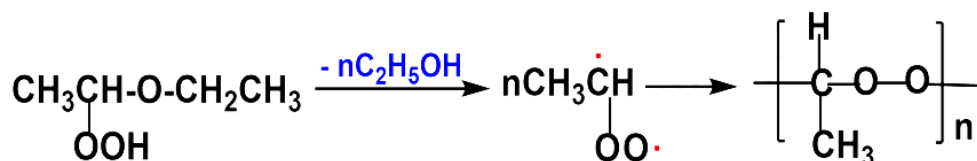


3. 缓慢氧化

醚可以与空气中的单原子氧反应，在 C-H 之间发生 O 的插入，形成过氧化物。如果溶液蒸干，ROOR 会发生爆炸。反应式如下：



此外，生成的过氧化物还可以脱醇发生自由基聚合。



Chapter 10 Aromatic Compounds

10.1 芳香性 Aromaticity

芳香性是指结构上碳原子高度不饱和，但是化学性质稳定，具体表现在：不易发生加成反应或氧化反应而只发生保留环状体系的取代反应。

结构特点：

- ①环状平面共轭体系
- ②共轭体系中的电子满足 $4n+2$ 规则

芳香性的判定：满足上述两条即可

性质：

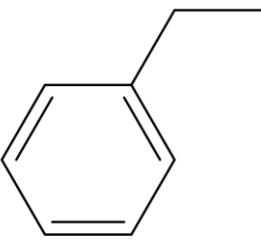
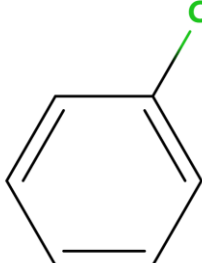
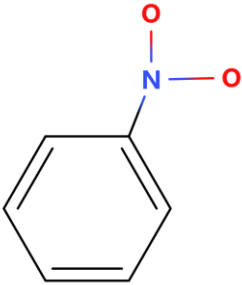
- ①具有特殊气味，燃烧带有烟雾
- ②大多数非极性且易溶于有机溶剂，难溶于水
- ③芳香物质分子间具有 π 电子之间的堆积作用

10.2 命名法

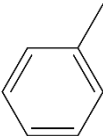
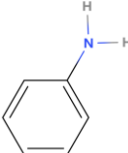
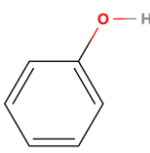
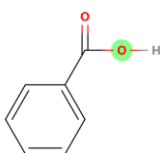
(主要考虑苯环为主观能团的情况)

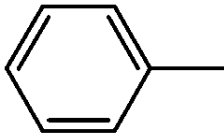
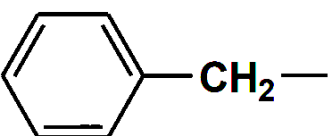
1. 单取代基

1.1. 烷基（甲基除外），卤素，硝基通常看作取代基处理

		
Ethylbenzene	Chlorobenzene	Nitrobenzene

1.2. 如下情况被当作母体化合物（有专门的名称）

			
Toluene	Aniline	Phenol	Benzoic acid

	
phenyl	benzyl

2. 双取代基:

先观察有没有“特殊的”取代基（譬如甲基，羧基等等）

ortho: 邻; meta: 间; para: 对

三取代基及以上采取编号命名

10.3 结构

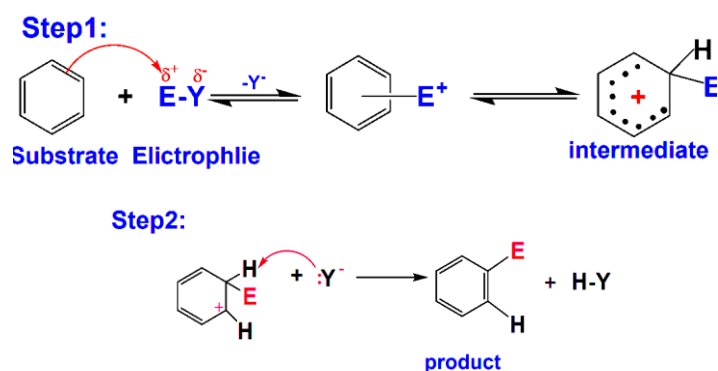
苯环的结构特征：平面，环状，每个碳都是 sp^2 杂化，每个碳原子都有一个半填满的 p 轨道参与形成 π^6 共轭体系，因此，这六个电子是离域的，从而使体系结构更稳定。

10.4 苯的亲电取代反应

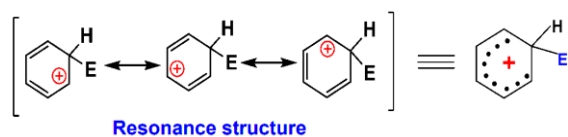
反应通式与机理：



反应机理：



反应过程中 π_6^6 体系被破坏，中间产物带有的正电荷通过共振结构被离域化，形成 π_5^4 共轭体系

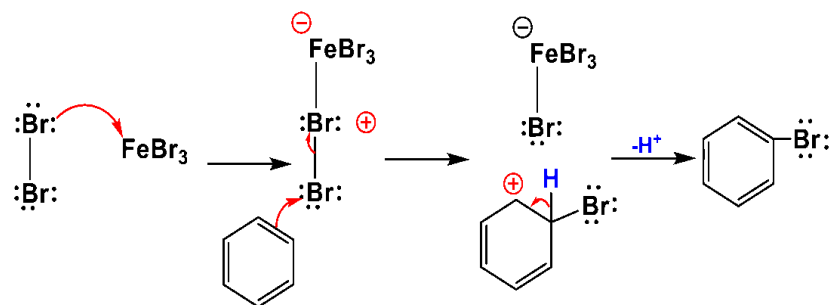


最后脱去质子，重新回到 π_6^6 体系

下面反应的主要不同在于亲电试剂的生成

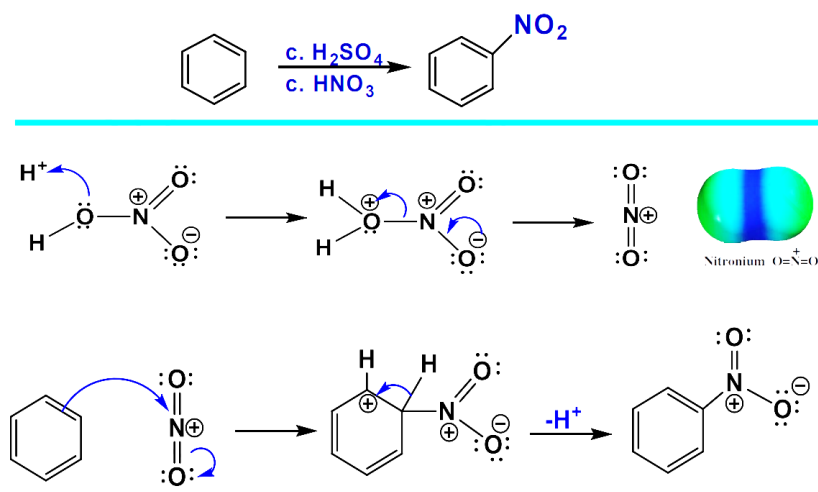
1. 卤化

苯可以被氯或溴在 Lewis 酸 (FeCl_3 , FeBr_3) 的催化下发生异裂, 从而加成



2. 硝化反应

硝化反应在浓硝酸与浓 (发烟) 硫酸下进行。



硝酸的结构: 和一个氧形成单键, 一个氧形成双键, 一个氧形成配位键

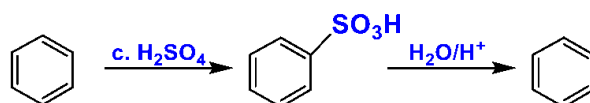
此处浓硫酸的作用是帮助硝酸质子化, 浓硫酸浓硝酸都容易氧化脱水

反应中注意到: **硝酸脱水后 N 成四个键, 带正电荷**; 加到苯环上后, 为了满足八隅体规则, 一个 **C-O 双键变为单键**, 且这个氧原子带上负电荷

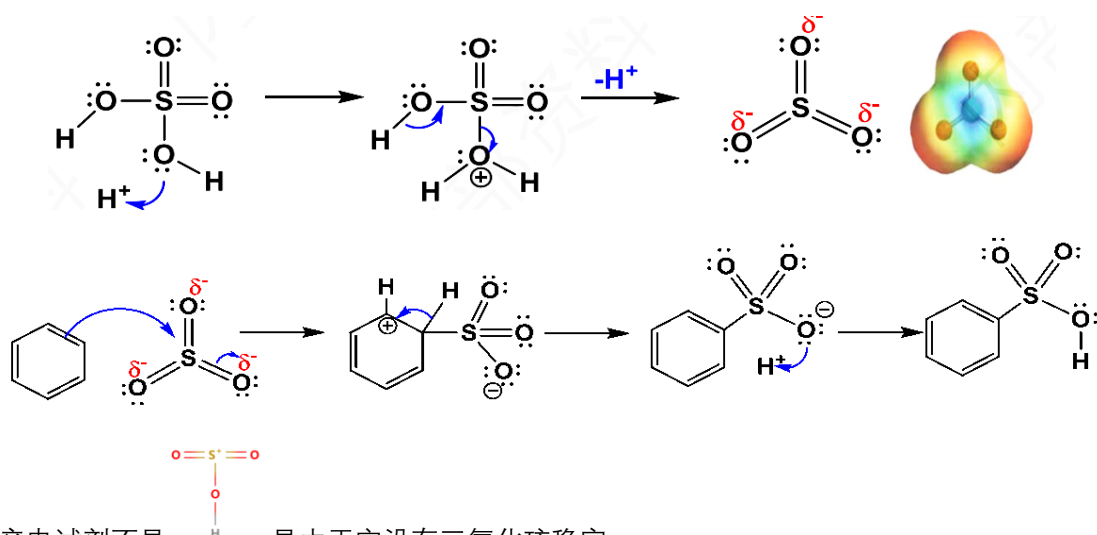
3. 磺化反应

磺化反应需要在浓硫酸下进行, 而在稀硫酸下逆反应会进行, 这是由于正逆反应的活化能基本相当, 而在正反应中水是产物。

磺酸作为主官能团, 产物称为苯磺酸



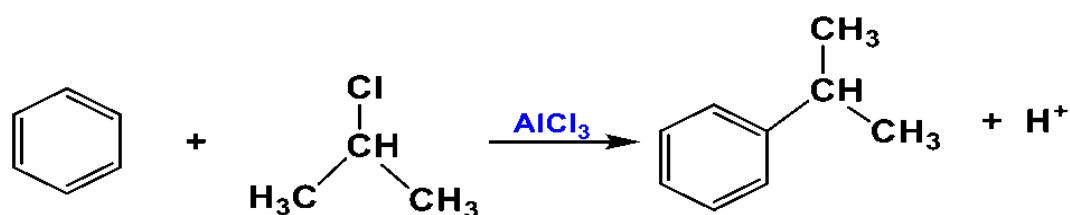
反应机理



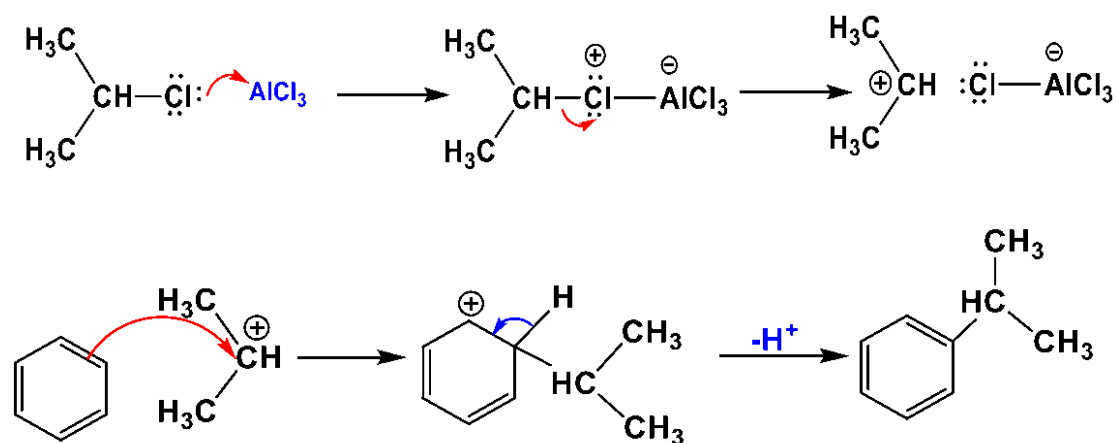
注意磺酸加到苯环上后 S 与一个 O 形成了一个配位键

4. 弗克烷基化

在 Lewis 酸 ($AlCl_3$) 的催化下, 氯取代烷取代苯环上的 H

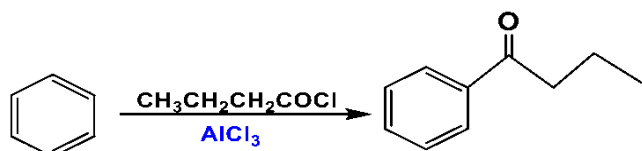


反应机理:

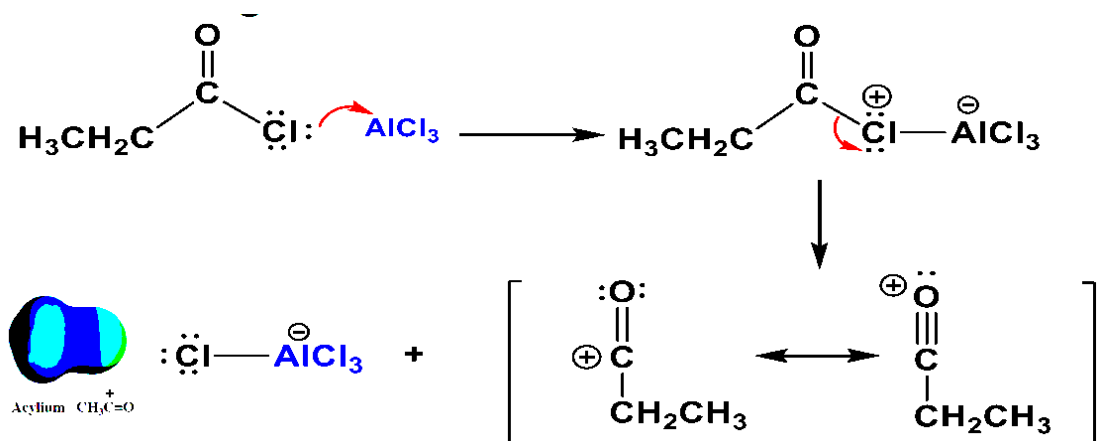


注意到反应过程中有碳正离子的产生, 于是伯碳链不适合进行弗克烷基化

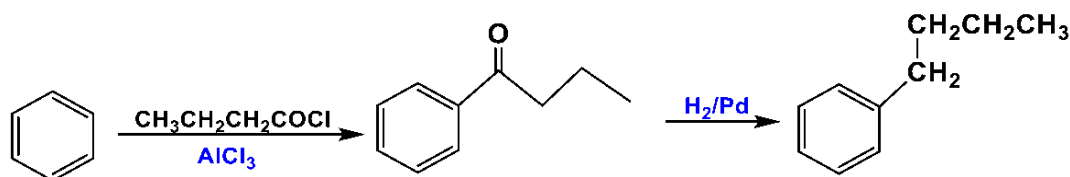
5. 弗克酰基化



反应机理：

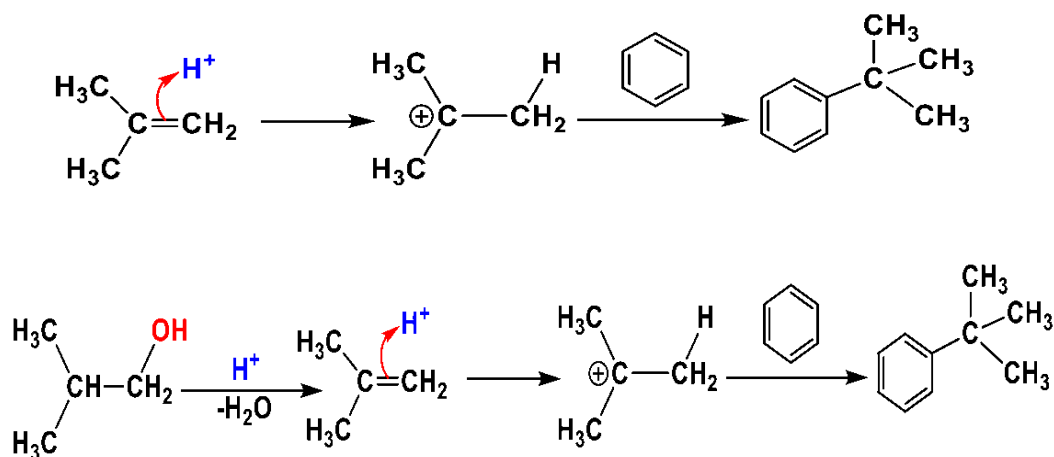


弗克酰基化的好处是碳正离子不会被重排，而酰基可以被还原为烷基



6. 其他类型的弗克烷基化反应：

观察到弗克烷基化的重点在于有碳正离子作为中间产物生成，于是炔烃与醇都可以在无机酸的存在下进行弗克烷基化反应：

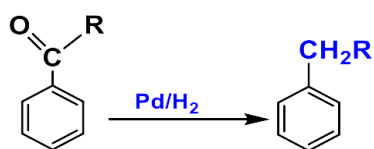


7. 单取代基苯的合成：

其他基团的取代可以通过上述五种为基础进行氧化/还原反应来合成

①-CH₂R:

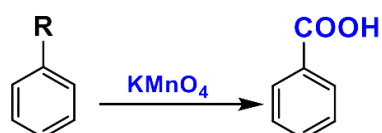
弗克酰基化——》还原反应



②-COOH:

弗克烷基化——》氧化反应

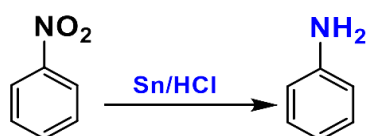
注意任意的烷基都会被氧化成 COOH



③-NH2:

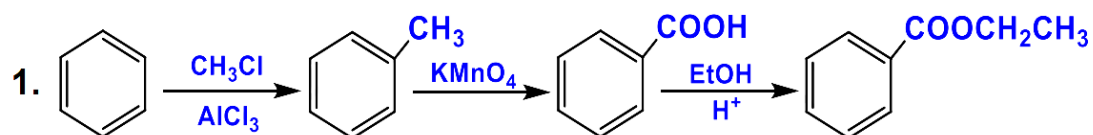
硝化反应——》还原反应

注意还原反应的催化剂为 Sn 与 HCl



④-COOR:

弗克烷基化——》氧化反应——》酯化反应

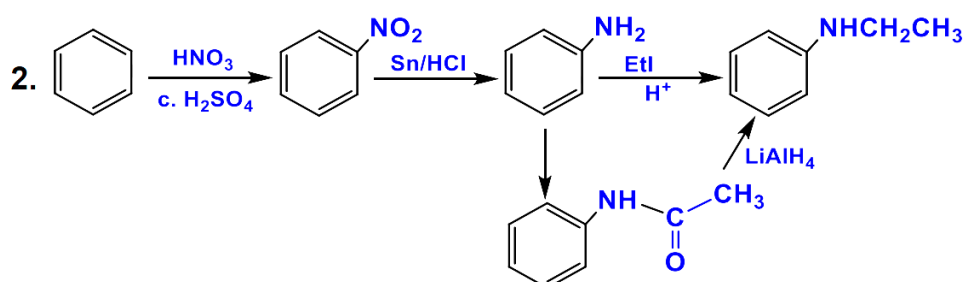


⑤-NHR:

硝化反应——》还原反应——》

I: ——》芳香胺作亲核试剂的亲核取代反应

II: ——》酰基化——》还原反应



10.5 单取代基下苯的亲电反应的位选择性

1. 位选择性概览

1.1. 基团的位选择性

苯环上已有的取代基会影响接下来的取代反应的位置与速率

取代基可以分为：

- ①活化且邻对位选择的基团
- ②钝化且间位选择的基团
- ③钝化且邻对位选择的基团（只有卤素）

不存在活化但间位选择的基团

邻对位选择的基团要求和苯环为单键相连或带有孤对电子

间位选择的基团则与苯环直接相连的原子具有部分正电荷或正电荷

1.2. 反应速率：

反应速率由**碳正离子中间产物**的稳定性决定

苯环的亲电取代反应的决速步骤为亲电试剂加成苯环的一步

→该步骤的速度由活化能决定

→活化能由过渡态的稳定性决定

→过渡态与碳正离子中间产物有关

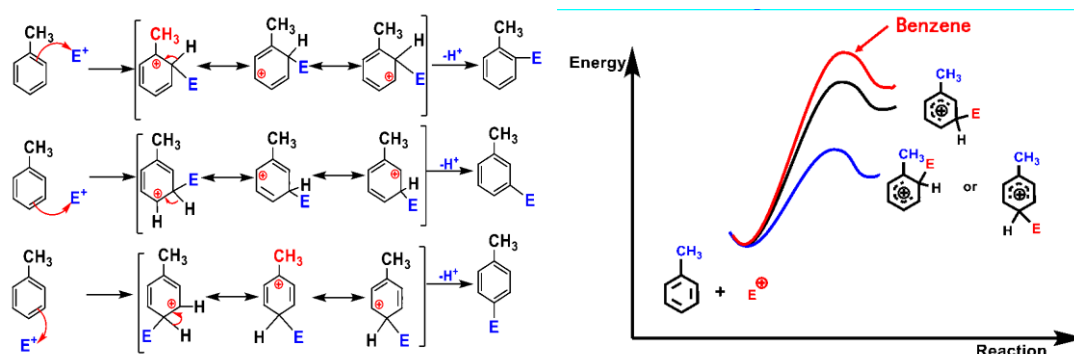
→使碳正离子更稳定的同样使过渡态更稳定，从而降低活化能

2. 各基团位选择性

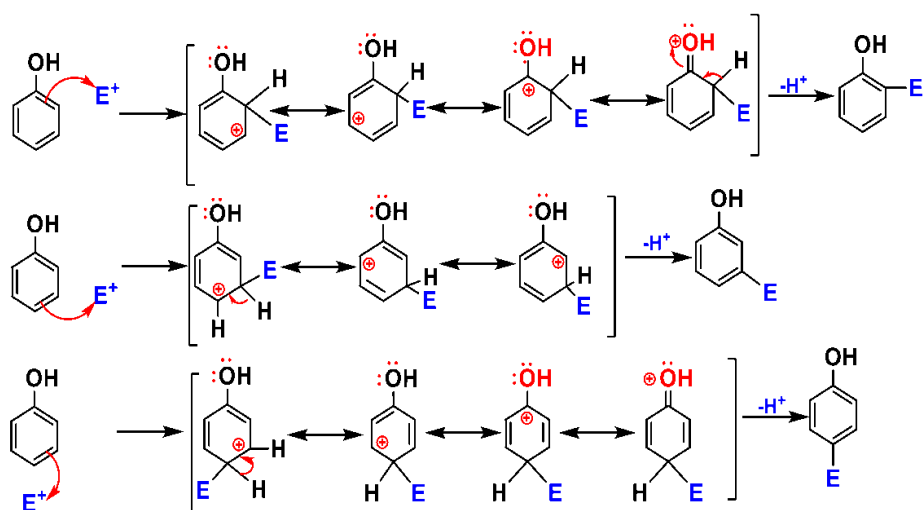
2.1. 甲苯的位选择性

由于甲基是**给电子基团**，因而可以稳定直接相连的带有正电荷的原子

观察下方几个位选择性下中间产物的共振式，可以发现邻对位下的中间产物具有正电荷与甲基相邻的共振结构，因而更稳定，故**甲基具有邻对位选择性**。



2.2. 酚的位选择性

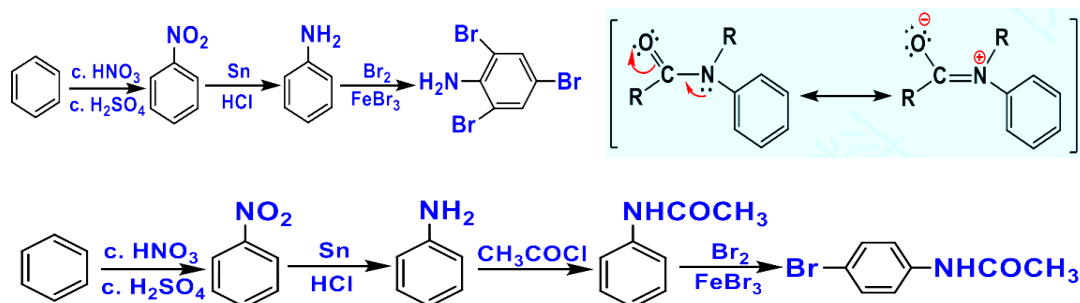


羟基的氧上具有孤对电子，在邻对位选择时可以产生第四个共振式，从而中间产物更稳定，此处共振效应要大于吸电子效应，即 $p-\pi$ 共轭 $> -I$ 效应

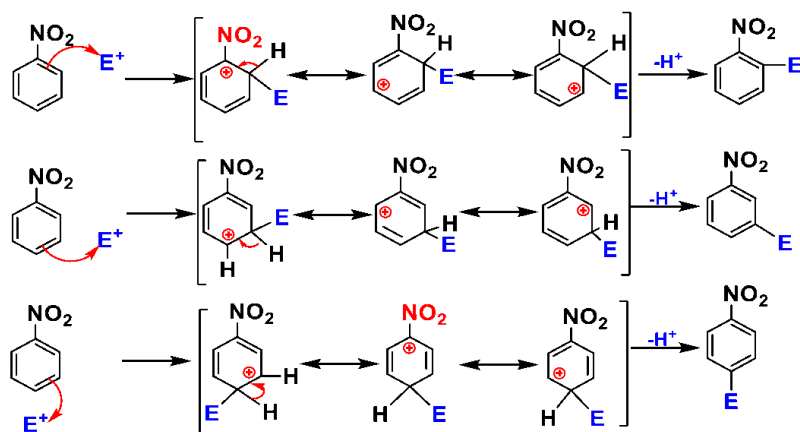
其他的，诸如**醚基**，**胺基**，**酰胺**等都以类似的方式活化基团同时产生邻对位选择性

注意到，由于胺基是活化基团，与溴反应一次会有三个溴取代，为了使更少的溴取代，可以考虑降低胺基的活化能力/增大空间位阻减少其活化能力，从而考虑对胺基进行乙酰化（亲核加成反应）

酰胺基的活化能力比胺基弱



2.3. 硝基苯

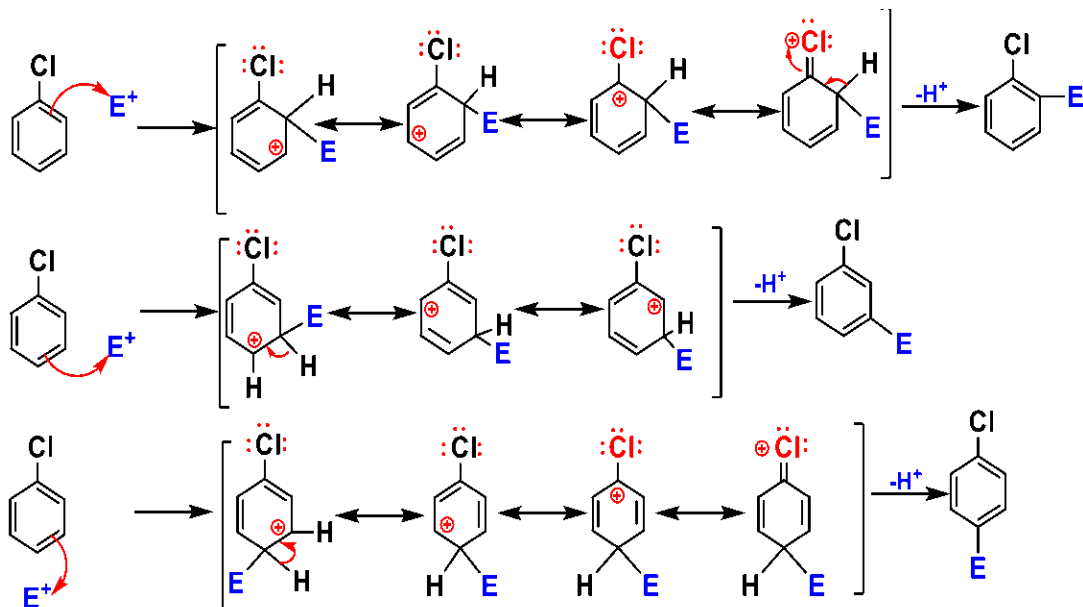


由于硝基的-I 与-C 效应，硝基具有钝化作用，且具有间位选择性

2.4. 卤素

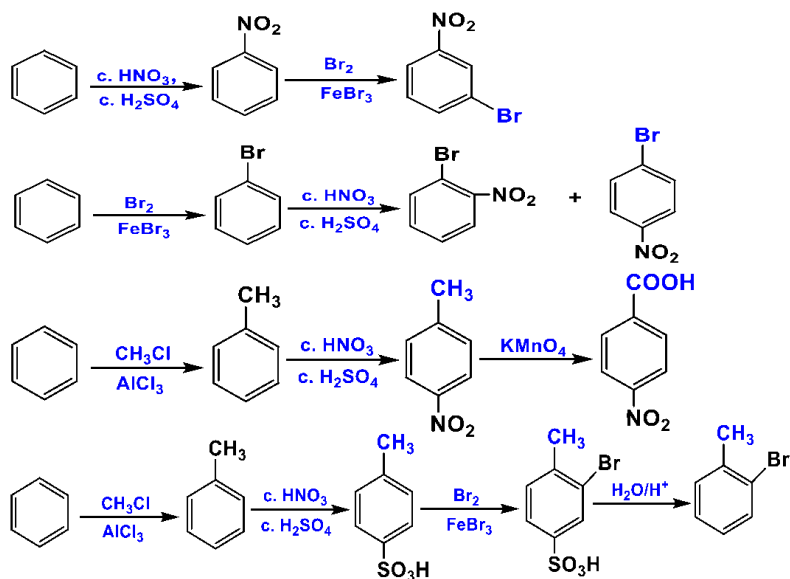
在反应速度上，吸电子-I 效应大于+C 的共轭效应，故是钝化基团

在中间产物的稳定性上，共轭效应比吸电子效应重要，故具有邻对位选择性



2.5. 合成示例

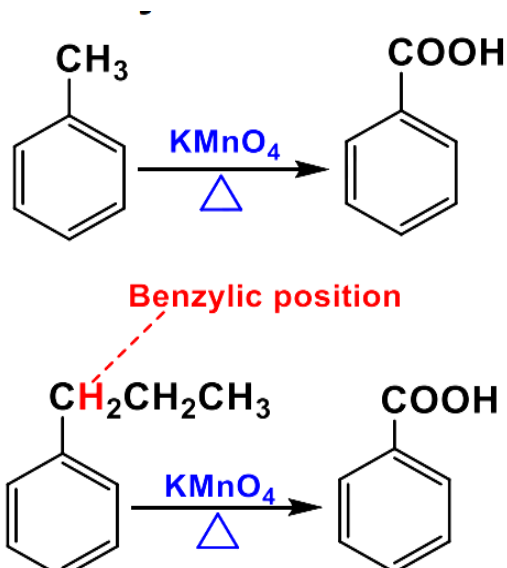
注意第四个合成过程，为了生成只有邻位的产物，先使用磺酸基占据对位，溴加成后再利用磺化反应可逆的特性脱去磺酸基。



10.6 氧化还原反应

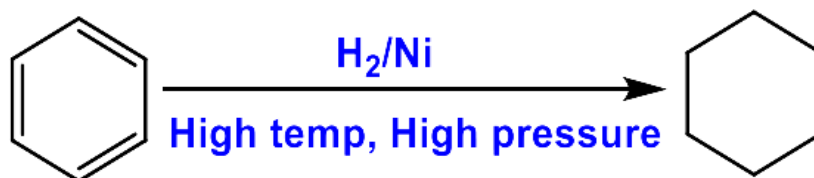
1. 氧化反应

苯环本身对氧化反应具有抗性，但是与苯环直接相连的碳上带有 H 原子时则可以被氧化（也因此季碳无法被氧化）；无论该碳链有多长，都会被氧化为羧基。



2. 还原反应

苯环很难发生还原反应，需要在高压，高温，强催化剂（如 Ni, Pd 等）的条件下才能进行

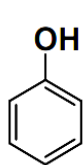


这也使得苯环上基团（如酰基，硝基等）可以发生还原反应而不影响苯环本身

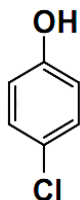
Chapter 11 Phenol

11.1 酚的命名

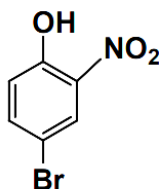
以酚为基本结构，指明其他取代基的位置。酚羟基所连的 C 为 1 号 C。



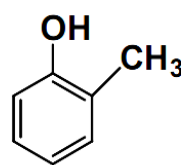
Phenol



p-Chlorophenol

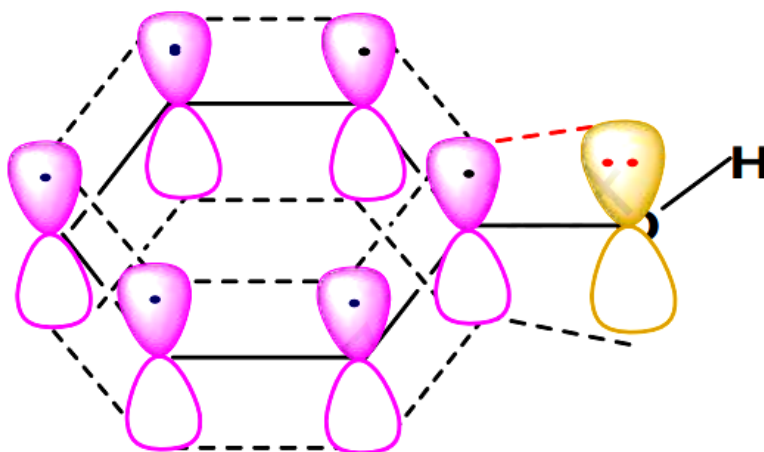


4-Bromo-2-nitrophenol



o-Cresol
(2-Methylphenol)

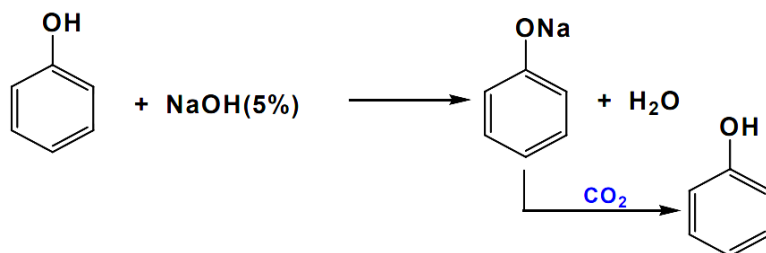
11.2 酚的结构与化学性质



概述：

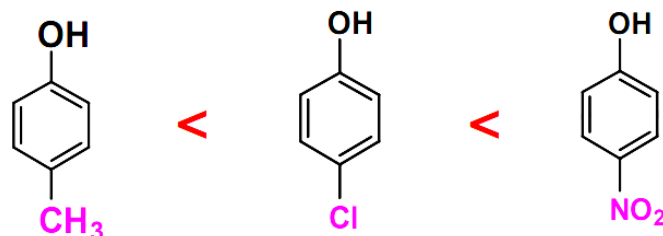
O 是 sp^3 杂化，C 都为 sp^2 杂化。O 的 p_z 轨道有 2 个 π 电子，可以与苯环上的 6 个 C 原子发生 $p-\pi$ 共轭。这使得原本的 π_6^6 体系变成 π_8^8 体系，苯环上电子云密度增大。这使得环上亲电取代更加容易。由于共轭体系的存在，C-O 键键长变小，键变牢固，酚羟基不易被取代。由于苯额外提供的 -I 效应，O-H 间的共用电子对更偏向 O，O-H 键极性增强，羟基氢更加裸露、酸性增强。同时，酚的共轭碱存在共振结构，十分稳定，这也说明酚的酸性较强。

(1) 酸性 / 酸碱反应



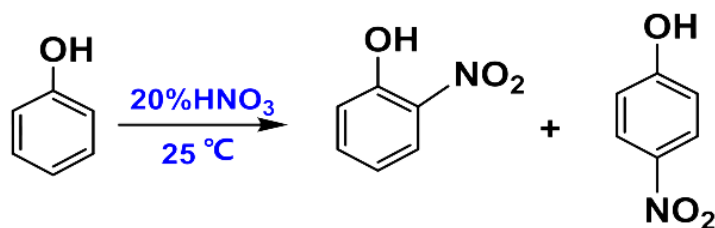
苯酚与碱反应生成苯酚钠与水。酚的 pK_a 在 10 左右, 说明酸性: 碳酸 > 苯酚 > 水 > 醇。酚的酸性比醇强是由苯环共振强化 O-H 极性导致的。此外, 苯氧负离子具有共振结构及电子离域现象, 使其作为离子更加稳定, 这也导致了苯氧负离子比烷氧负离子碱性弱。

若要比连有取代基的苯酚的酸性, 其本质还是比较 O-H 键的极性; 但由于只存在取代基的不同, 所以只需比较取代基对苯酚的电子效应——斥电子的基团减小 O-H 键极性; 吸电子的基团增大 O-H 键极性。举例:

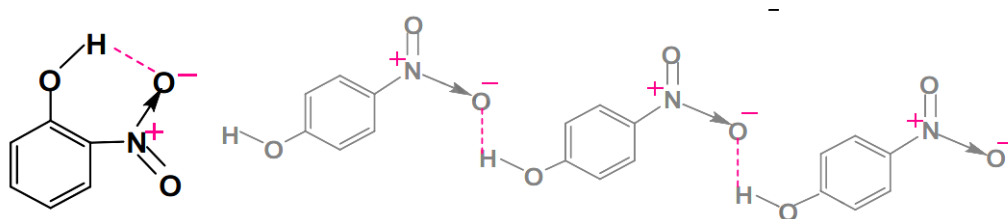


(2) 亲电取代

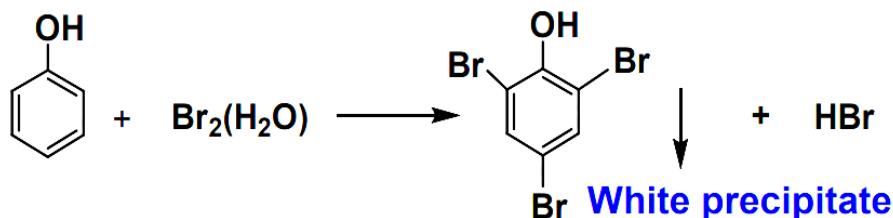
苯酚是强活化基团, 发生亲电取代倾向于发生邻对位取代。比如: (需要注意的是, 为什么此处只有一元取代产物? 因为一元取代产物使得反应更难继续进行)



这两种产物可以基于沸点不同进行分离。对于邻硝基苯酚, 它有分子内氢键; 而对硝基苯酚有分子间氢键, 这导致这两种物质沸点差异较大。



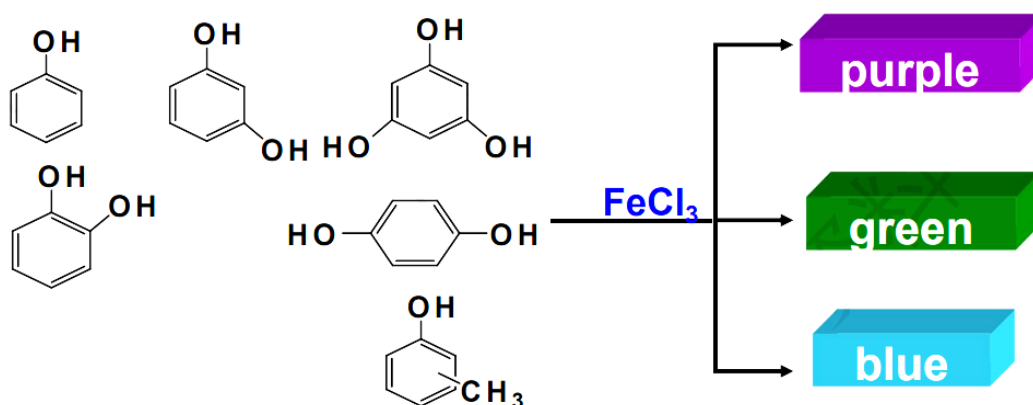
对于苯酚与溴的反应, 由于溴较小, 三元取代较为容易。



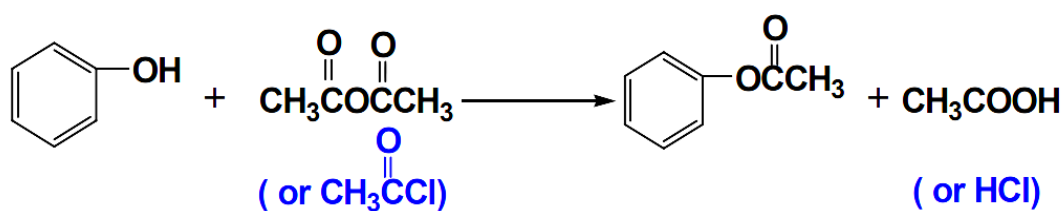
(3) 显色反应



酚可与 Fe^{3+} 发生如上反应，生成的配合物离子为紫色。



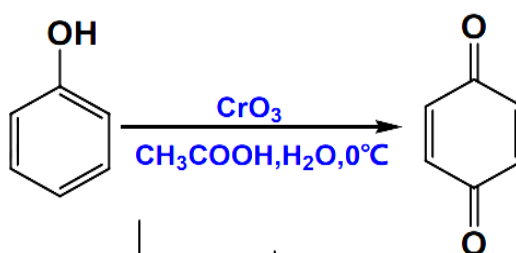
(4) 酰化反应



应用：阿司匹林的制备

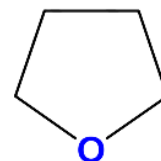
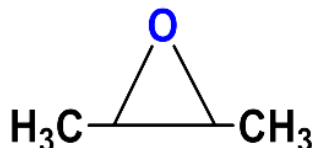
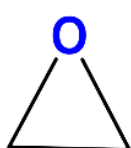


(5) 氧化反应：酚被氧化成醌



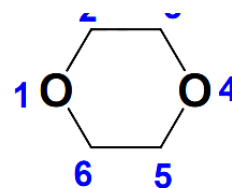
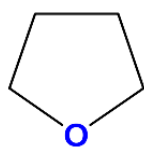
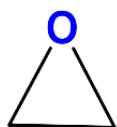
Chapter 12 Epoxides

环氧化物指的是环醚，其中包含 C-O-C 键。



12.1 命名

环醚使用 common name 命名。



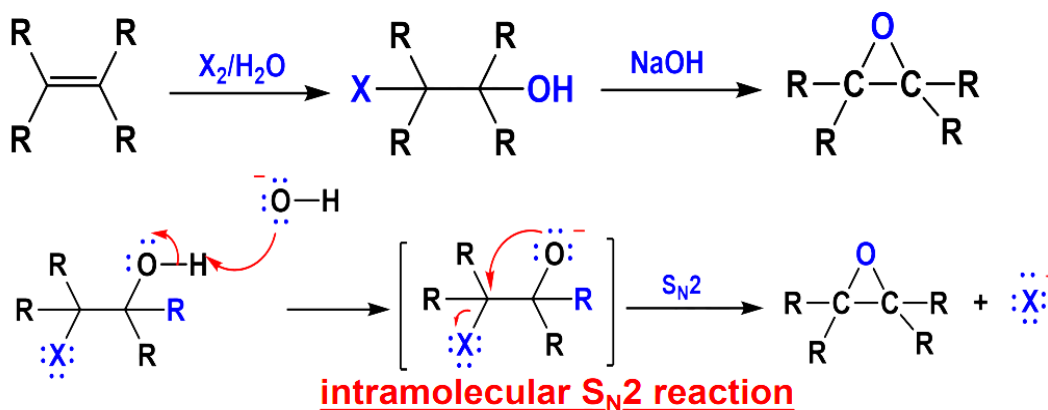
Ethylene oxide

Tetrahydrofuran (THF)

1,4-dioxane

12.2 环醚的制备

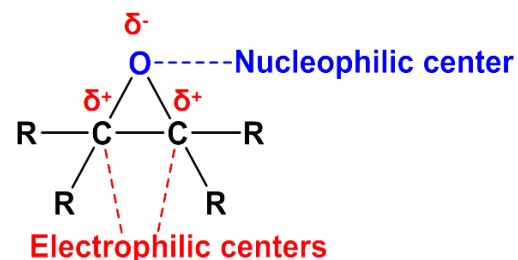
环醚可以由两步反应制备。第一步是卤素在水中的亲电取代，生成碘代醇；第二步，将碘代醇加入碱溶液，脱去羟基氢离子，氧负离子作为亲核试剂，发生分子内 S_N2 ，脱去卤素负离子，形成环醚。

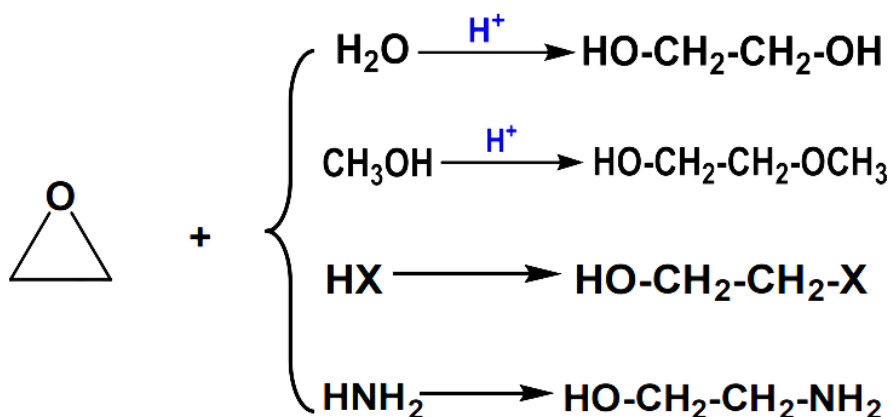


12.3 环醚的结构与化学性质

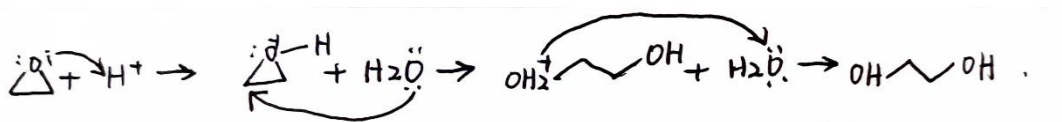
环氧乙烷由于具有扭转张力，比其他醚更加活泼。其三角结构决定了 O 杂原子能够作为亲核中心，而两个 C 原子可以作为亲电中心。环氧乙烷与亲核试剂反应可以导致开环。开环反应的本质是亲核试剂进攻任意一个亲电中心，发生 S_N2 反应。酸性试剂可以使环氧乙烷转化成𬺰盐，更利于开环反应的发生。

环氧乙烷可以与如下物质发生开环反应：



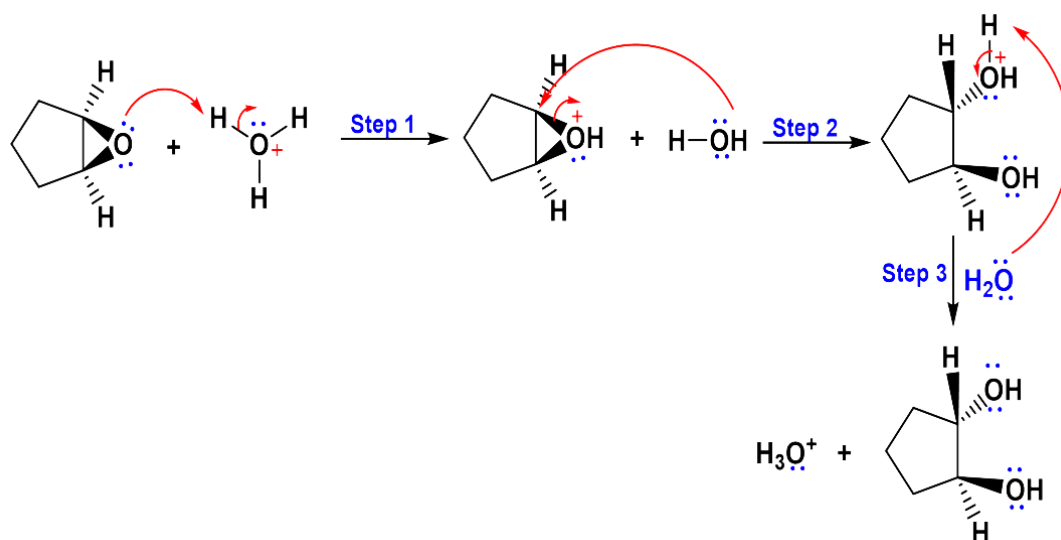


在这些反应中，亲核试剂从环氧乙烷的背面进攻 C 原子。前两个反应中，加入酸以增大反应物的亲核性。其反应机理：



对于环氧乙烷与卤化氢的反应，可以不加酸，因为卤素负离子具有较强的亲核性；而对于环氧乙烷与氨的反应，则不可在酸性环境中反应，因为氨本身亲核性较强，而加酸会使氨转化为铵根，失去亲核性。

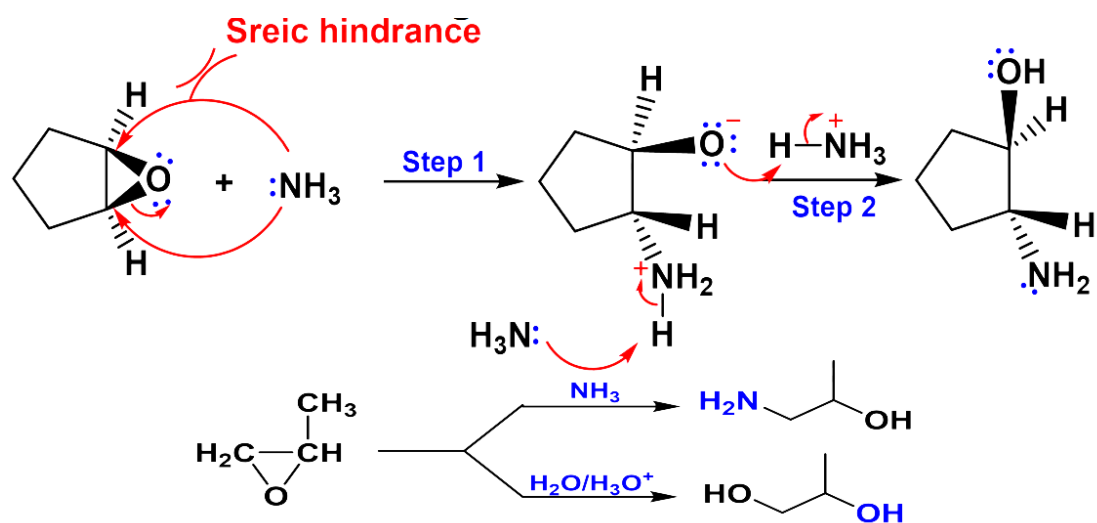
酸催化开环反应机理：



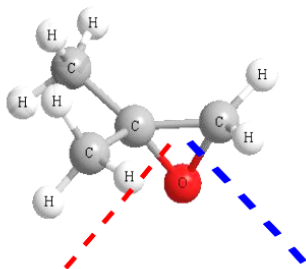
上述反应机理：第一步：酸催化开环、氧的质子化；第二步：亲核试剂从背后进攻，亲核取代基与羟基为反式；第三步，脱去质子。

当 1, 2-环氧化合物为不对称化合物时，其在酸性条件下发生开环反应生成的产物类型与反应物碳原子所连的基团有关。在酸性条件下，若环中无叔碳，亲核试剂因为空阻较小，倾向于进攻伯碳而非仲碳，发生 S_N2 反应。当环中有叔碳，因为叔碳正离子较为稳定，故亲核试剂倾向于进攻叔碳。

碱催化开环反应机理：



好的亲核试剂发生 S_N2 反应，在进攻时会选择进攻空间位阻较小的。



Under acidic reaction conditions, nucleophiles will prefer to attack the most substituted carbon atom.

Nucleophiles will attack unsymmetrical epoxides at the least substituted carbon when basic reaction conditions are employed.

如上图，在抉择进攻叔碳还是伯碳时，不同条件有不同的开环选择。酸性条件下，亲核试剂倾向于生成稳定的碳正离子；碱性条件下，亲核试剂选择进攻空间位阻小的碳。

Chapter 13 Amine

13.1. 分类与命名

13.1.1 胺的概念与分类

胺类是氨 NH_3 中的 H 被**烷基**或**芳香基**取代后的衍生物

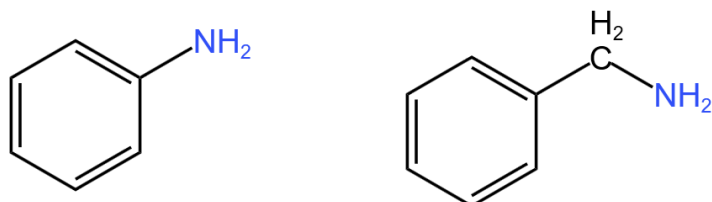
根据被取代的 H 的数量，胺可以分为：伯、仲、叔胺，或 1° ， 2° ， 3° 胺

根据 N 直接连接的基团类型，可以分为：

脂肪胺：N 连接的所有基团都是脂肪烃

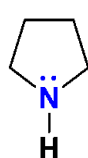
芳香胺：N 直接连接的基团有一个或多个为芳香烃

注意区分：下图中左边的为芳香胺，右边的为脂肪胺



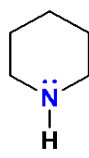
杂环胺：N 是一个环中的一部分

若 N 为芳香环（联系到芳香性的判定）的一部分，则称其为杂环芳香胺，其余则为杂环脂肪胺

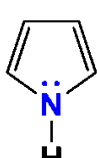


Pyrrolidine

Heterocyclic aliphatic amines

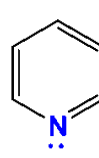


Piperidine



Pyrrole

Heterocyclic aromatic amines



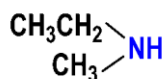
Pyridine

（上右两化合物分别为：四氢吡咯，六氢吡啶）

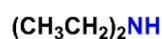
13.1.2 胺的命名

1. 简单胺：

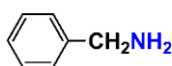
将胺上的取代基依据字母顺序列出再加上 -amine 的后缀；如果有相同基团则使用 di- 或 tri- 前缀



Ethylmethylamine



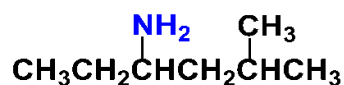
Diethylamine



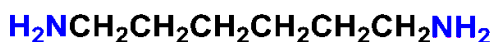
Benzylamine

2. 复杂胺:

如果结构较为复杂, 则把胺当作基团, 写为 amino (-NH₂), 然后按照命名。



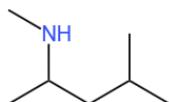
4-Amino-2-methylhexane



1, 6-Diaminohexane

(Hexamethylenediamine)

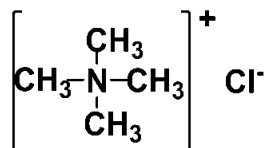
如果 N 上还有其他的取代基, 则以 N-标示, 譬如



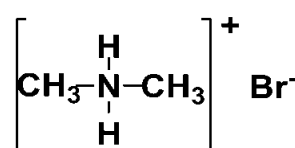
的名称为 N,4-dimethyl-2-amine-pentane

3. 铵盐

铵盐把后缀中的 -amine 改为 -ammonium 即可



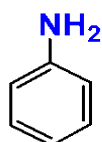
Tetramethylammonium chloride



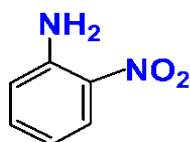
Dimethylammonium bromide

4. 芳香胺:

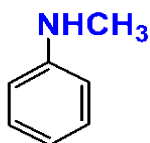
芳香胺一般以苯胺 (aniline) 的衍生物命名



Aniline



o- Nitroaniline



N-Methylaniline



m-Nitro-N-ethylaniline

13.2 胺的结构

胺的主要结构特点:

① N 上具有一对孤对电子: 碱性, 亲核性

② C-N 键不易断裂: 酸性极弱

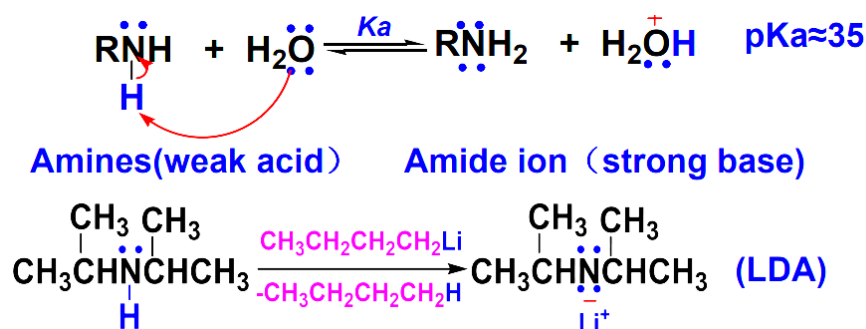
芳香胺上的 N, 由于孤对电子被苯环离域, 形成 p-pi 超共轭, 所以其杂化方式介于 sp³ 与 sp² 之间, 趋向 sp²

13.3 胺的化学性质

13.3.1 胺的酸碱性

1. 胺的酸性

胺的酸性极弱



2. 胺的碱性 ★

胺的中等强度的碱性

胺及其衍生物碱性的比较：芳香胺 < 胺 < 脂肪胺

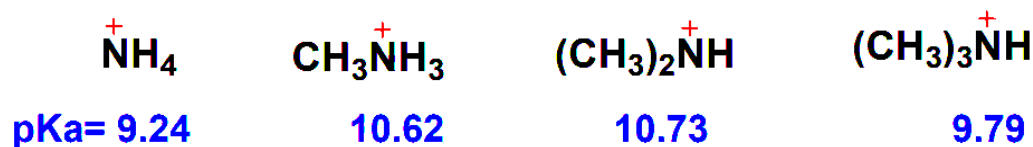
如何比较碱性？ ★

① H 上的电子密度

② 共轭酸的稳定性

(1) 脂肪胺

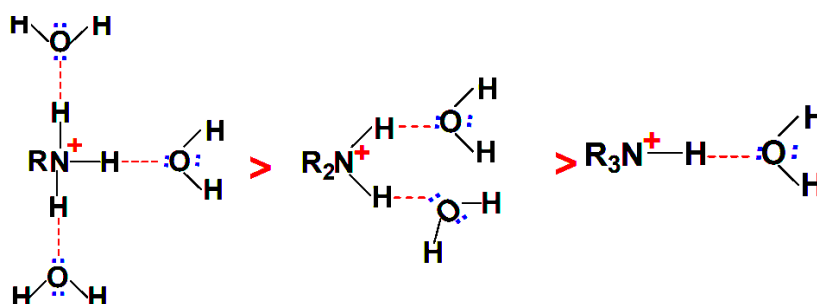
碱性比较：仲胺 > 伯胺 > 叔胺 > 胺



分析：两方面因素综合考虑

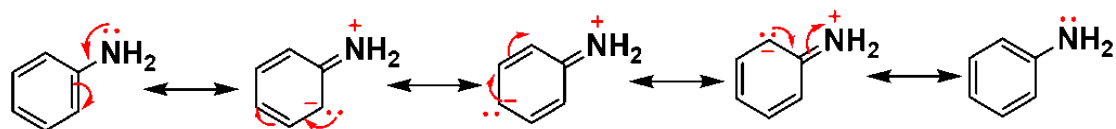
① 给电子效应：烷基都是给电子基团，烷基的增多使 N 上的电子密度增大

② 溶剂化效应：烷基增大了胺的空间位阻，使得溶剂中的水难以靠近从而帮助胺分散电荷，降低了其共轭酸的稳定性（如下图所示）

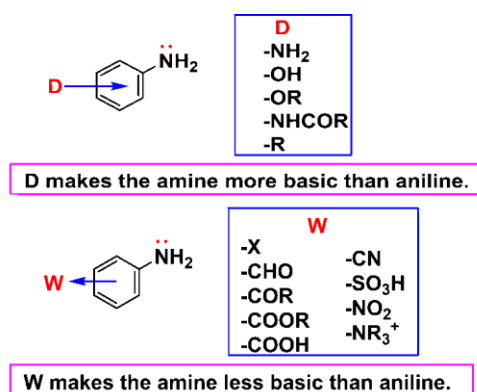


(2) 芳香胺的碱性：

芳香胺中，N 上的孤对电子被苯环通过共振结构所离域化，即苯环吸 N 上的电子，故碱性减弱

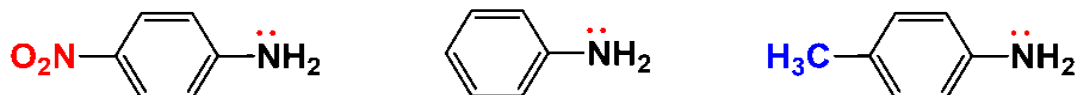


有取代基上的苯胺，根据该取代基是活化/钝化基团，增强/减弱芳香胺的碱性



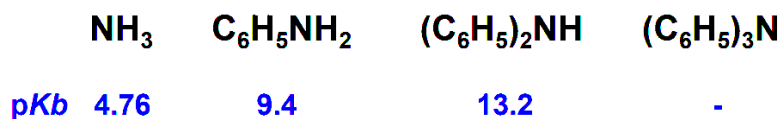
活化基团给苯环电子，从而苯环更少的吸 N 上的孤对电子，从而增大其碱性

钝化基团吸苯环上的电子，从而使苯环比本来更缺电子，N 上的孤对电子被更多的吸走，碱性减弱

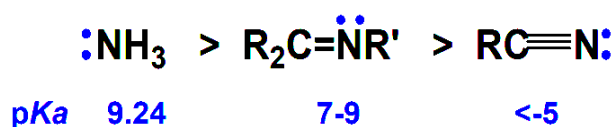


连接多个苯环时，碱性进一步减弱：苯胺 > 二苯胺 > 三苯胺

二苯胺分子中有两个苯环分享 N 上孤对电子，碱性更弱

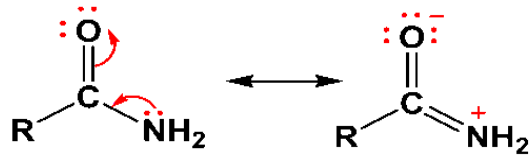


(3) 带有不饱和键的脂肪胺



胺，亚胺类与氰化物中 N 的杂化方式分别为 sp³, sp², sp，由于杂化类型不同，N 的电负性依次增大，从而对电子的吸附能力也依次增大，碱性变弱

(4) 酰胺键（呈平面状，被称为肽平面）



此处 O 的碱性比 N 的碱性更强，原因如下：

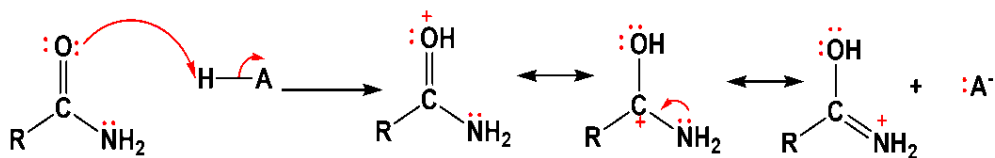
A. 电子构型

1. N 的孤对电子由于参与 p- π 超共轭，从而键长平均化，形成介于单双键之间的键型，因而 C-N 键无法自由旋转，同时由于电子被离域化，更加稳定，从而碱性降低
2. O 的孤对电子自由

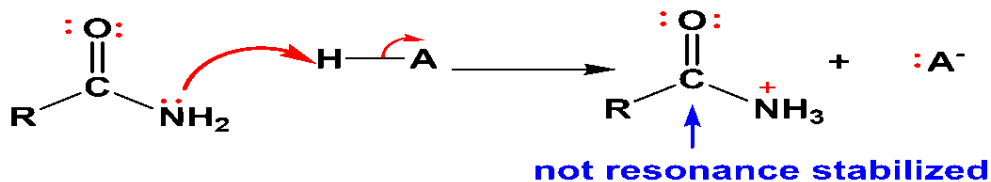
B. 共轭酸

当 H 加在 N 上时，无共振式；当 H 加在 O 上时有共振式存在，故更稳定

Protonation of the O atom

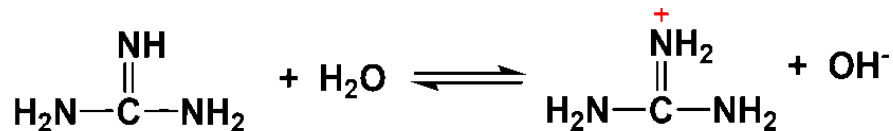


Protonation of the N atom



(5) 胍

胍 ($pK_b = 0.4$) 是碱性最强的中性化合物，其中形成双键的 N 碱性最强



原因：共轭酸负电荷由于共振效应被离域到三个 N 原子上从而相当稳定

