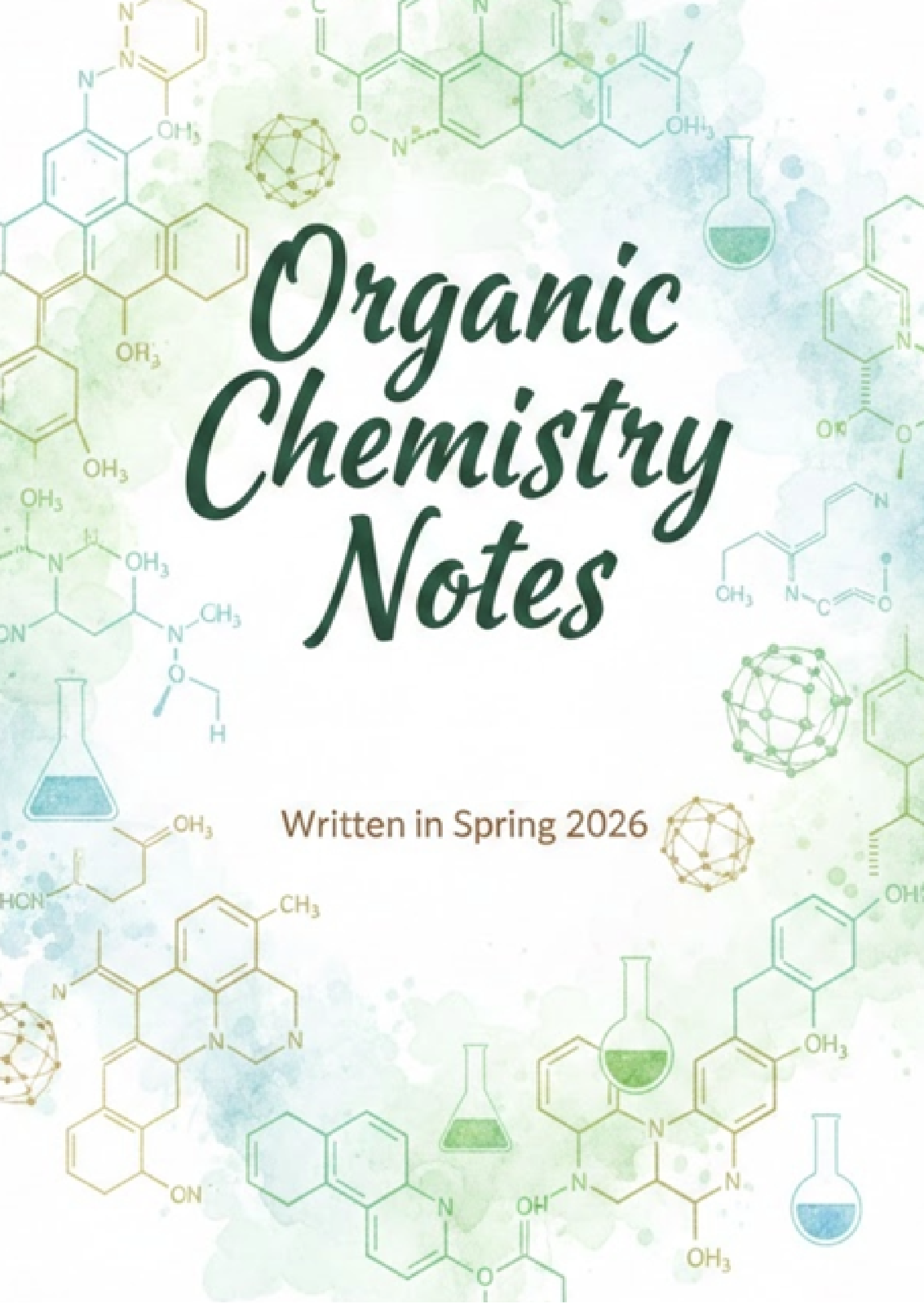


The background of the page is a light green and blue watercolor wash. Overlaid on this are various chemical structures and laboratory glassware. Chemical structures include polycyclic aromatic hydrocarbons, heterocycles with nitrogen and oxygen, and complex molecules with multiple functional groups like hydroxyl, methyl, and ether. Some structures are drawn in gold, others in green or blue. Laboratory glassware includes Erlenmeyer flasks and round-bottom flasks, some containing liquids of different colors (blue, green, yellow). There are also molecular models, such as a dodecahedral cage structure and a fullerene-like sphere.

Organic Chemistry Notes

Written in Spring 2026

前言

2025 年春季学期，钱院学辅学研部与少学组联合推出“学习小组”辅学模式，并在少年班有机化学课程中试点实施，由此诞生了有机化学学习小组。

本讲义由有机化学学习小组编写，旨在辅助少年班同学学习下半学期的有机化学课程。内容涵盖课程主要知识点，部分章节配备习题及解答，帮助同学们练习巩固所学知识。

本讲义最大的特点，在于其通俗易懂的语言风格。本讲义不仅有对于课程内容的高度凝练和总结，还有学长们对于许多难点“引导式”的探索和通俗易懂的解释。拿烯烃章节举例，该章节以两道经典的反应题为主线，详细介绍了电子效应、马氏规则等要点，通过逐步分析引导同学们理解反应机理的本质。

建议同学们在课后复习时使用本讲义辅助理解，或在期末复习周通读一遍，挑选部分章节习题进行练习；但本讲义不能完全替代教材，一切以教材和老师授课内容为准。

最后，感谢以下同学（排名不分先后）参与有机化学学习小组的组织筹办：电气钱 2401 高孜卓、自动化钱 2401 王子涵、自动化钱 2401 张云泽；以及参与研讨、准备习题课讲座和编写讲义的：电气钱 2401 高孜卓、电气钱 2501 韩一宁、力试 2501 王浩宇、能动 2507 郭梦泽、能动钱 2501 甘宇凡、数试 2502 张杰铭、自动化 2503 党钊译。所有习题课回放可在钱院学辅官方 B 站号上找到。

有机化学学习小组

2026 年春

目录

前言	i	3.2 碳正离子的重排	20
第一章 酸与碱	1	3.2.1 碳正离子重排发生的条件	20
1.1 三种酸碱理论	1	3.2.2 碳正离子重排带来的影响	22
1.1.1 阿伦尼乌斯-Arrhenius	1	3.3 反马氏规则的反应	23
1.1.2 Brønsted-Lowry	1	3.3.1 特殊的烯烃结构	24
1.1.3 路易斯-Lewis	2	3.3.2 硼氢化氧化反应——空间效应驱动	
1.1.4 亲核与亲电试剂	2	的反应 *	24
1.1.5 软硬酸碱理论	2	3.3.3 特殊的亲电试剂	25
1.1.6 电子对转移示意图	2	3.3.4 自由基加成反应 *	26
1.2 如何定量描述酸碱性	3	第三章 练习	27
1.3 化学平衡位置	4	第四章 炔烃与二烯烃	28
1.4 从结构推测酸碱性	4	4.1 炔烃的命名	28
第一章 练习	6	4.2 炔烃的结构	28
第二章 烷烃	7	4.2.1 基本结构	28
2.1 基本知识	7	4.2.2 π 电子云的结构	28
2.1.1 烷烃介绍	7	4.3 炔烃亲电加成	29
2.1.2 物理性质	7	4.3.1 炔烃的 π 电子作亲核试剂进攻亲电	
2.1.3 键线式	7	试剂	29
2.1.4 同分异构体 (Constitutional Isomer)	8	4.3.2 端炔负离子的加成	30
2.1.5 什么是伯、仲、叔、季碳	9	4.3.3 自由基加成	30
2.1.6 分子的侧视图	9	4.4 炔烃催化氢化	31
2.1.7 环己烷结构	10	4.5 末端炔烃 (炔烃末端氢)	32
2.2 命名法	11	4.5.1 酸性	32
2.2.1 第一步: 主碳链长度	12	4.5.2 烷基化	33
2.2.2 第二步: 支链是什么	12	4.6 二烯烃	33
2.2.3 第三步: 支链在哪里	13	4.6.1 共轭二烯烃的结构	33
2.2.4 有环怎么办	14	4.6.2 共轭二烯烃的亲电加成反应	33
2.2.5 cis-trans	14	第五章 立体异构	35
2.3 反应	14	5.1 简述	35
第二章 练习	15	5.1.1 为什么要学这一章?	35
第三章 烯烃要点讨论	16	5.1.2 立体异构指的是什么?	35
3.1 碳正离子中间体的稳定性与马氏规则的本质	16	5.1.3 与构造异构的关系?	35
3.1.1 碳正离子中间体的稳定性讨论	16	5.1.4 分为哪几种类型?	35
3.1.2 马氏规则的本质	20	5.2 构象异构	36

5.2.1 什么是构象异构?	36	7.4.2 醚键的裂解	52
5.2.2 什么时候有构象异构?	36	7.4.3 醚的氧化反应	53
5.2.3 构象异构分为哪些类型?	36	第七章 练习	54
5.2.4 链状分子有哪些不同的构象?	36		
5.2.5 链状分子哪种构象更稳定?	36	第八章 卤代烃	55
5.2.6 环状分子有哪些不同的构象?	37	8.1 卤代烃的命名	55
5.2.7 环状分子哪种构象更稳定?	37	8.2 卤代烃的结构分析	55
5.2.8 链状分子不同构象怎么画?	38	8.3 卤代烃的亲核取代反应	56
5.2.9 环状分子不同构象怎么画?	39	8.3.1 反应机理	56
5.3 顺反异构	40	8.3.2 S_N2 反应与 S_N1 反应的对比	57
5.3.1 什么是顺反异构?	40	8.3.3 判断 S_N2 反应与 S_N1 反应的方法 .	58
5.3.2 什么时候有顺反异构?	40	8.4 卤代烃的 β 消除反应	59
5.3.3 顺式反式是什么?	40	8.4.1 扎伊采夫规则	59
5.3.4 如何判断 Z/E?	41	8.4.2 反应机理	60
5.3.5 哪种构型更稳定?	42	8.4.3 E1 反应与 E2 反应的对比	61
5.4 旋光异构	42	8.4.4 判断 E1 反应与 E2 反应的方法 . .	61
5.4.1 什么是旋光异构?	42	8.5 亲核取代反应与 β 消除反应的竞争	61
5.4.2 旋光异构为什么不是两个相同分		8.5.1 卤代烃的结构	61
子?	43	8.5.2 试剂的亲核性强弱与碱性强弱 . . .	62
5.4.3 如何判断是否为手性分子?	43	8.5.3 试剂的体积大小	62
5.4.4 如何判断 R/S?	44	8.5.4 反应的温度	62
5.4.5 消旋体是什么?	45	8.5.5 小结	62
第六章 醇	47	8.6 试剂的亲核性、碱性与溶剂的质子性 . . .	63
6.1 醇的分类	47	8.6.1 试剂的亲核性	63
6.2 醇的系统命名法	47	8.6.2 试剂的碱性	63
6.3 醇的反应	48	8.6.3 溶剂的质子性	63
6.3.1 酸碱反应	48	第八章 练习	64
6.3.2 卤代烃的合成	49		
6.3.3 与氯化亚砷的反应	49	第九章 芳香烃	66
6.3.4 消除反应	49	9.1 芳香性	66
6.3.5 氧化反应	50	9.2 芳香烃的命名	66
第七章 醚	51	9.2.1 单取代苯	66
7.1 醚的结构	51	9.2.2 二取代苯	67
7.2 醚的命名	51	9.2.3 多环芳烃	67
7.3 醚的制备	51	9.3 芳香烃的结构	68
7.3.1 Williamson 醚合成法	52	9.4 芳香亲电取代反应	68
7.4 醚的反应	52	9.4.1 单(多)取代苯的芳香亲电反应 .	69
7.4.1 氧鎓盐的形成	52	9.5 芳香烃的氧化还原反应	70
		9.5.1 芳香烃的氧化反应	70
		9.5.2 芳香烃的还原反应	70

9.6 苯酚的命名及反应	70	9.6.3 酯化反应	71
9.6.1 苯酚的命名	70	第九章 练习	72
9.6.2 显色反应	71		

第一章 酸与碱

内容提要

□ 三种酸碱理论

□ 化学平衡

□ 定量描述酸碱性

□ 结构推测酸碱性

本章主要介绍酸碱有关知识，整体难度不大，关键在有定性的直观理解。

不过，需要对于先前学习的物质结构部分有充分理解，这样学习这一章内容就会十分得心应手。

1.1 三种酸碱理论

对于什么是酸、什么是碱，有许多不同的定义的方式，每种适用范围不尽相同。不论哪种定义，简单来说，只需要记得 HCl 属于酸（其他什么酸都行，只要方便记），就可以方便的判断给定试剂是酸还是碱，不会搞反。

同样为了避免搞反酸碱定义，下面只说酸的定义（不是最严谨的，但核心一致）；反过来，判断出不是酸就是碱（碱的定义也会放在括号里，可供参考）。

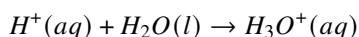
1.1.1 阿伦尼乌斯-Arrhenius

这是三种酸碱理论中最早的一种，粗略来说，溶于水放出 H^+ 是酸（放出 OH^- 是碱）。

可以这样理解和记忆：HCl 溶于水自然有 H^+ ，HCl 是酸。

虽然这样的酸碱定义很直观，但必须在水溶液中才能生效，因此有很大局限性。

有一点需要明确，水中实际上也没有 H^+ ，而是以水合氢离子的形式存在：



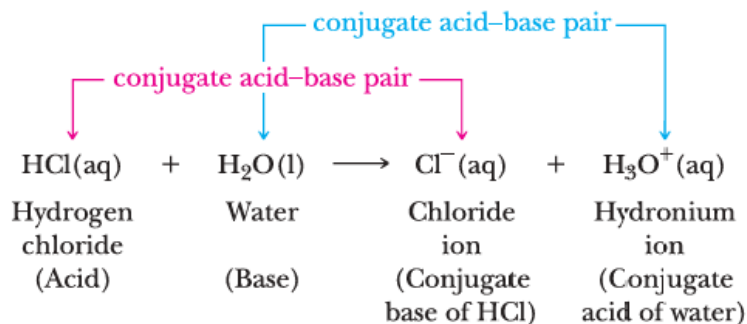
1.1.2 Brønsted-Lowry

首先，关于第一个人名，分割为 Brøn/sted，读音类似布朗斯泰德；而且，别忘了还有第二个人 Lowry。读音合理记忆起来也会方便一些。

定义与阿伦尼乌斯版本不同的是，将电离 H^+ 变为给出质子（合理， H^+ 就是质子）：也即，反应中给出质子的是酸（接受质子的是碱）。

可以这样理解和记忆：HCl 作为酸反应给 H^+ ，也就是给质子。

由这个定义衍生出了共轭酸和共轭碱的概念：酸给出质子后（反应后）变成这个酸的共轭碱；碱接受完质子后（反应后）变成这个碱的共轭酸。它们有这样的关系：酸越强，共轭碱越弱；碱越强，共轭酸越弱。



另外，根据能给出质子的数量，可以这样分类：

- 一元酸: 给一个质子 (HCl)
- 二元酸: 给二个质子 (H_2SO_4)
- 三元酸: 给三个质子 (H_3PO_4)

虽然 B-L 定义比起阿伦尼乌斯定义有所完善，但对于没有 H 的物质（自然给不了 H^+ ），仍无法使用。

1.1.3 路易斯-Lewis

都知道，电流作为正电荷流动方向，也是电子流动方向的反方向；给质子，实际上，就相当于接受电子。

路易斯酸碱定义是：反应（形成共价键）接受电子对的是酸（提供电子对的是碱）。

1.1.4 亲核与亲电试剂

从酸碱理论中可以分出亲核试剂与亲电试剂。亲电相对于亲核就像碱相对于酸。

亲核试剂，从名字看，就是喜欢找原子核的试剂。原子核，由质子和中子组成，带正电，与质子一样，因此亲核就是喜欢找质子。

根据 B-L 定义，越亲核，（越喜欢质子），碱性越强（碱接受质子）。

此外，电子比较多的试剂，也可以猜测其为亲核，更有可能。

1.1.5 软硬酸碱理论

该理论用“软”和“硬”来形容酸碱抓住电子的松紧程度，即释放和获取电子的难易；抓电子紧的酸(碱)称为硬酸(碱)，反之称为软酸(碱)。

硬酸中心原子的体积小、正电荷数高、可极化性低；而软酸则相反；硬碱给予体的原子电负性高，可极化性低，不易被氧化，不易失去外层电子；而软碱则反之。

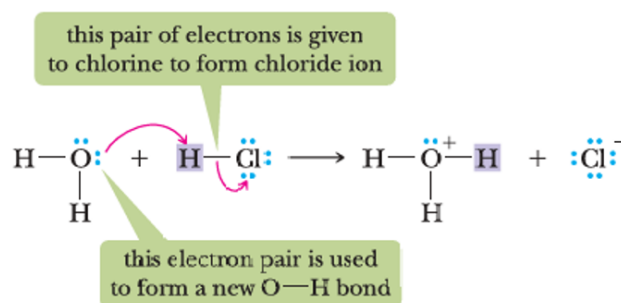
1.1.6 电子对转移示意图

根据路易斯理论，我们还需要能够画出反应方程式中电子对是怎么转移的。方法有两步：

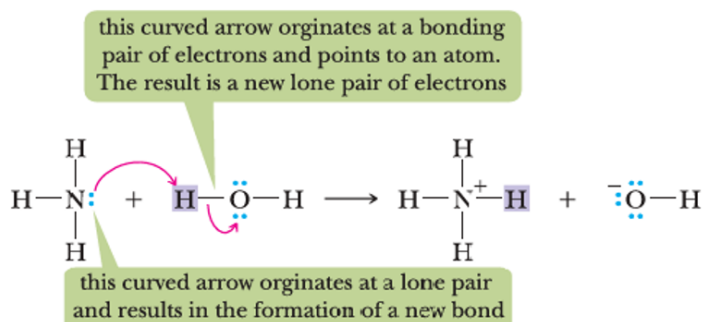
- Step 1: 把有孤对电子的原子的孤对电子画出来（路易斯结构式）
- Step 2: 看哪个原子 C 从一个分子跑到另一个分子，（从连 A 原子变为连 B 原子），用弧形箭头从 B 的电子对指向 C，从 A-C 键指向 A

示例如下图。

EXAMPLE 1



EXAMPLE 2



1.2 如何定量描述酸碱性

通过三种理论，我们定性的知道了一个试剂是酸还是碱，那么到底有多酸，有多碱呢？这就要求我们定性衡量其酸碱性。

根据阿伦尼乌斯的解释（水溶液中释放 H^+ 是酸），同样情况下释放 H^+ 越多越酸。所以自然的，可以利用离子积来看电离出来了多少 H^+ ，以定量说明：

$$K_a = K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

其中 $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$ ，也就是变成 10 的 x 次方后，x 负一下。

可以算一算这些例子来检验一下：

EXAMPLE 2.2

For each value of $\text{p}K_a$, calculate the corresponding value of K_a . Which compound is the stronger acid?

(a) Ethanol, $\text{p}K_a = 15.9$

(b) Carbonic acid, $\text{p}K_a = 6.36$

STRATEGY

The stronger acid has the smaller value of $\text{p}K_a$ (the larger value of K_a).

SOLUTION

(a) For ethanol, $K_a = 1.3 \times 10^{-16}$

(b) For carbonic acid, $K_a = 4.4 \times 10^{-7}$

Because the value of $\text{p}K_a$ for carbonic acid is smaller than that for ethanol, carbonic acid is the stronger acid and ethanol is the weaker acid.

See problem 2.16

对酸碱强度的两个定义需要记住：

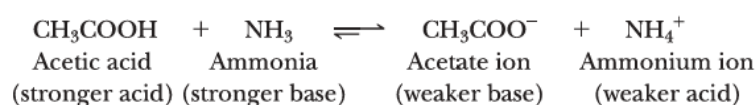
- 强酸（碱）：水中完全电离（完全释放 H^+ ，不能再多了）
- 弱酸（碱）：水中不完全电离

1.3 化学平衡位置

给定一个酸碱反应，它的化学平衡的位置怎么判断呢？（也就是说，这个反应能进行多大程度呢？）

判断关键在于：强酸制弱酸（强碱制弱碱）的方向，反应进行的更彻底。同时，只用判断酸与共轭酸（碱变的）或碱与共轭碱（酸变的）二者其一即可。

写反应方程式时，向哪边的反应是强酸制弱酸，哪边箭头长，如图：



1.4 从结构推测酸碱性

在没有给定反应的情况下，怎么从分子结构就看出这个分子更容易多少是酸（碱）呢？

推测核心在于：关注分子结构的电子云分布，电子云越稀键越易断，越酸。

影响电子云的因素包括：

- 电负性较大的元素（卤素，O 等），吸引电子云
- 电负性较小的元素（C 等），可以认为推电子云
- 共振、诱导等效应，不必管它们

不同元素的电负性如图，建议记住氢和前两行：

TABLE 1.4 Electronegativity Values for Some Atoms (Pauling Scale)

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

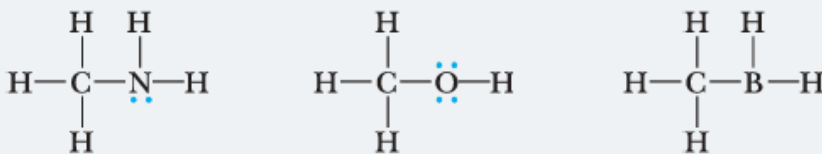
3.0 – 4.0

分子结构有很多叉的，吸引（排斥）也可以像水流分流一样，均分。例如解释 H_3O^+ 酸性强于 N^+H_4O 本身电负性大，吸引强，且只分了三份（N 分四份），自然强。

而在比较碱性时，可以考虑都加上一个氢变成共轭酸，比他们的酸性，然后顺序反过来（共轭酸越强，碱越弱）。

看一个示例：

(a) Arrange the following compounds in the order from most acidic to least acidic.



其中，电负性较大的 N，O 吸引电子云，B 则推电子云，如图：

(a) Arrange the following compounds in the order from most acidic to least acidic.



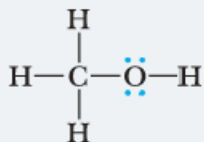
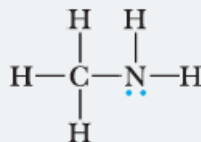
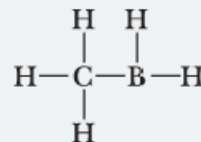
因此，中间的 O-H 电子云最稀，H 更容易跑，酸性最强；左边中等；右边反而推向 H，电子云最浓，故酸性最弱。

(a)

Most acidic

Least acidic

Original
acid

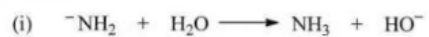
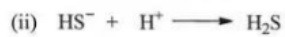
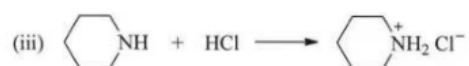
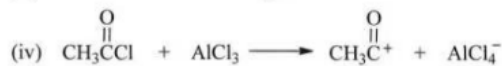
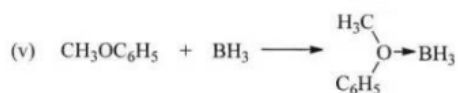
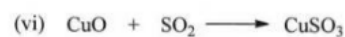


第一章 练习

1. 按酸碱的质子论, 下列化合物哪些为酸? 哪些为碱? 哪些既能为酸, 又能为碱?

H_2S , NH_3 , SO_4^{2-} , H^+ , O , HClO , HSO_4^- , F^- , HCN

2. 按酸碱的电子论, 在下列反应的化学方程式中, 哪个反应物是酸? 哪个反应物是碱?



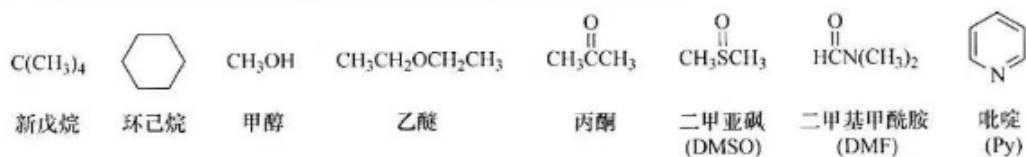
3. 回答下列问题:

(i) 在下列反应中, H_2SO_4 是酸还是碱? 为什么?



(ii) 为什么 CH_3NH_2 的碱性比 CH_3CNH_2 强?

(iii) 下列常用溶剂中, 哪些可以看做 Lewis 碱性溶剂? 为什么?



(iv) 在下列反应中, 哪个反应物是 Lewis 酸? 哪个反应物是 Lewis 碱?



第二章 烷烃

内容提要

❑ 基本介绍

❑ 命名法

❑ 环己烷结构

❑ 绘图

本章主要介绍烷烃，关键在于其命名法，一定要掌握好。

2.1 基本知识

2.1.1 烷烃介绍

从名称的含义开始，烷：碳碳间只有碳碳单键(WAN 全是单键)；烃：只由碳元素和氢元素组成(Tan+qING=TING)

对于烃，有以下两种关键分类：

- 饱和烃：碳碳间只有碳碳单键
- 脂肪烃：没有芳香环（比如苯环）

烷烃既是饱和烃，也是脂肪烃。较为简单和常见的两种烷及其英文名称为：甲烷-Methane 乙烷-Ethane

烷主要来自天然气，石油和煤的反应。

2.1.2 物理性质

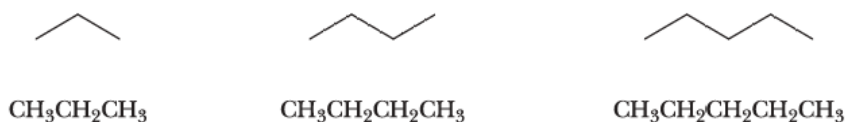
烷烃的熔沸点通常很低，前四个烷（甲、乙、丙、丁）常温下是气体，十七个碳及以上常温下是固体。

判断两种烷烃熔沸点高低的方法为：

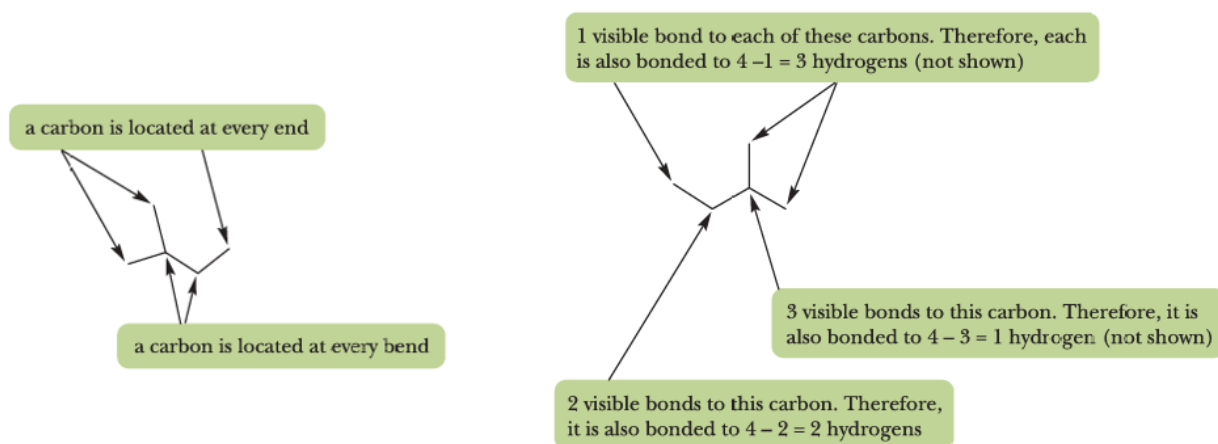
- 随着主碳链增长，熔沸点升高（这一点最主要，能比这一个就不用看下一个）
- 主碳链一样，往往分子量大的熔沸点高，支链连在一个碳上的比分开连的熔沸点高

2.1.3 键线式

像下图这样，仅通过折线表示碳原子间结构来反映分子结构的，就是键线式。

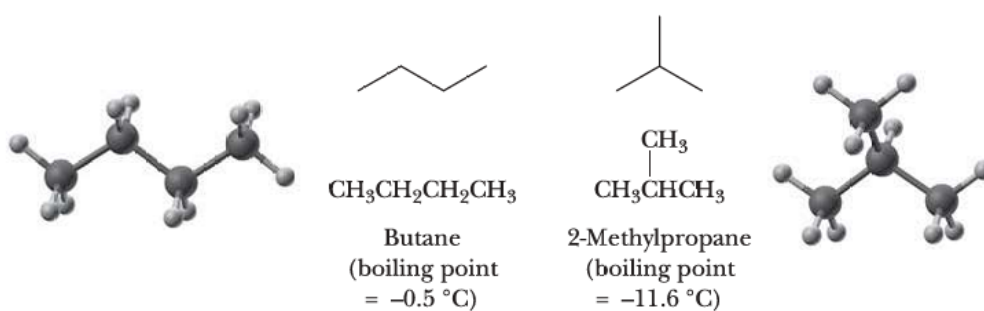


其中，每个折线的尖角处就是一个碳原子；不是尖角的，若没有连其他基团（也就是什么都没写），也是一个碳原子；若连了（写东西了），此处不是碳原子而是连的基团。其中每个碳的氢都被省略了，可以自行脑补。



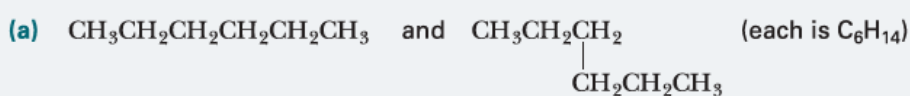
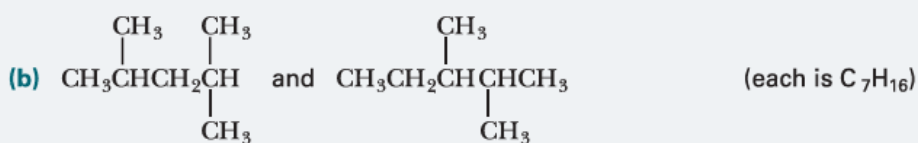
2.1.4 同分异构体 (Constitutional Isomer)

同分异构体指：几个分子化学式相同（比如都是 C_4H_{10} ），但分子结构不同，它们就互相是同分异构体。



下面是一个练习，可以尝试画一下键线式，然后判断它们是不是同分异构体：

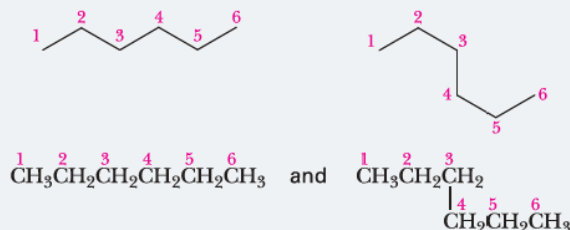
Do the structural formulas in each pair represent the same compound or constitutional isomers?



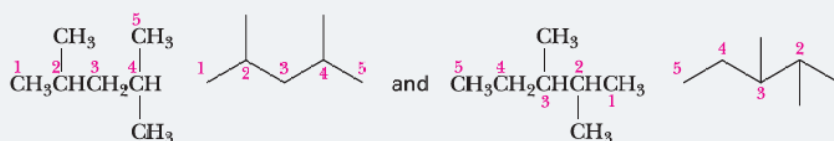
第一组的两个虽然看起来有区别，但其实只是扭了一下碳链，就像旋转一个圆，实际上是一样的；而第二组中间两个支链相距 1 个和 2 个碳，明显内部结构不同，故是一组同分异构体。

SOLUTION

(a) Each structural formula has an unbranched chain of six carbons. The two structures are identical and represent the same compound:



(b) Each structural formula has a chain of five carbons with two CH_3 branches. Although the branches are identical, they are at different locations on the chains. Therefore, these structural formulas represent constitutional isomers:

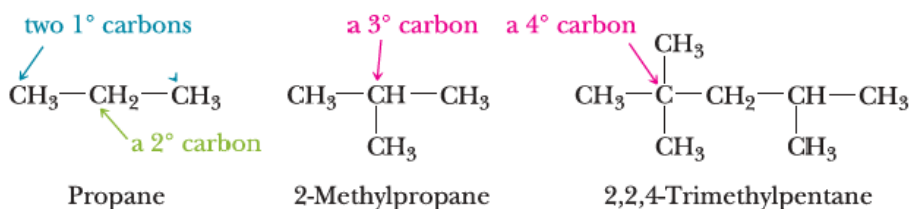


关于同分异构体数量有一个小结论：对于烷烃 C_nH_{2n+2} (这也是烷烃通式)， $n = 1, 2, 3, 4, 5$ 时，同分异构体数目为 1, 1, 2, 4, 8。挺好记的，可以记住。

2.1.5 什么是伯、仲、叔、季碳

先快速的理解名字。伯，primary，也就是 1；仲，secondary，就是 2；叔，tertiary 就是 3；季，quaternary，是 4。这个数字代表这个碳上有几个氢被取代了。

比如 2° Carbon，即仲碳，就是这个碳上有 2 个氢被取代成别的了。



这里放一道题，可以自行检验一下：

Classify each carbon atom in the following compounds as 1° , 2° , 3° , or 4° .

SOLUTION

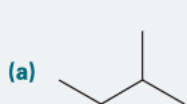
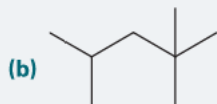
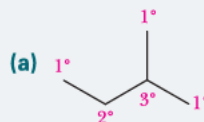
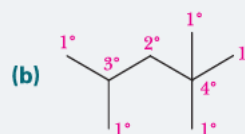


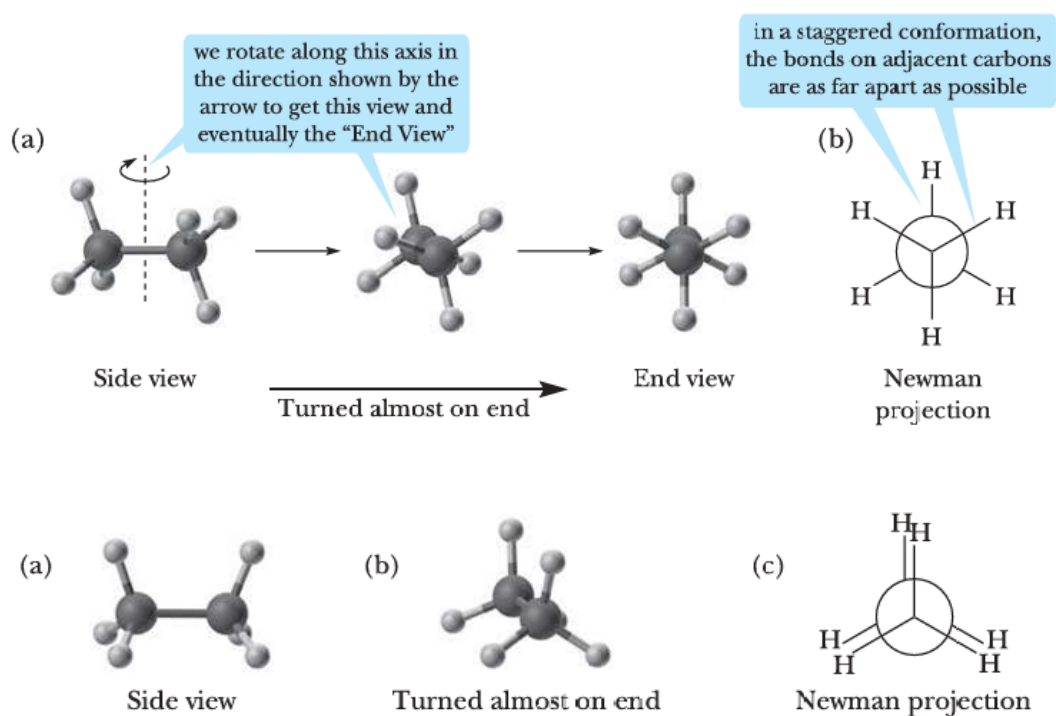
图 2.1: 伯仲叔季练习题

2.1.6 分子的侧视图

书中提到的 Newman Projection，就是我们所指的分子的侧视图。侧视图分为两类：

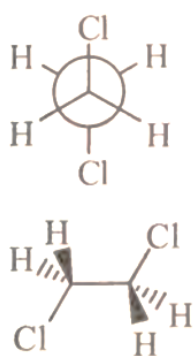
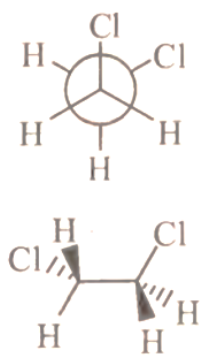
- 两边错开的叫 staggered conformation
- 两边对齐的叫 eclipsed conformation

具体什么意思呢？从下面的图中可以直观的看出来：

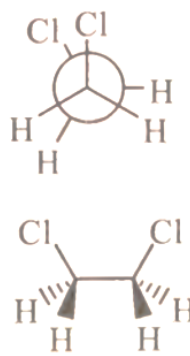
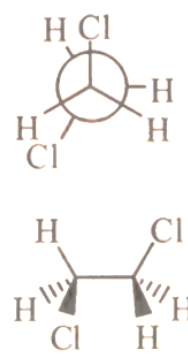


在画图时，主要靠空间想象，没有太多技巧，可以多练习练习（照葫芦画瓢也很方便）。这里是一个习题：

Staggered



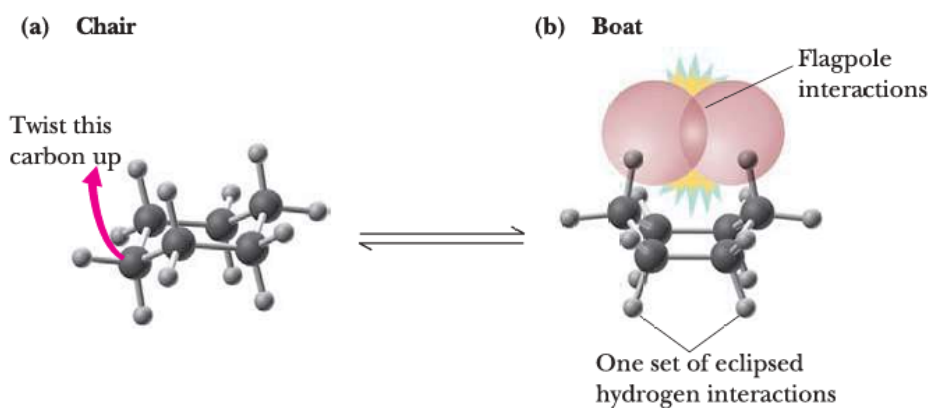
Eclipsed



2.1.7 环己烷结构

就像主碳链键线式那样呈折线，环己烷（苯环中碳碳全变为单键）也会折来折去，呈两种结构：船式（两头同侧翘起来）和椅式（两头异侧翘起来）。

因为碳碳之间会有斥力（都带有正电，就像两个磁铁同级靠一起），所以椅式更稳定（排斥到最远，也就各自一边）。



至于怎么画键线式，如果靠想象有点难的话（当然，有美术功底的话，会好一些），可以参考下面的步骤：

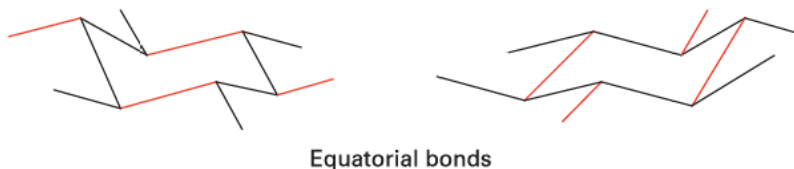
STEP 1: Draw two sets of parallel lines, one line in each set offset from the other in the set as shown.



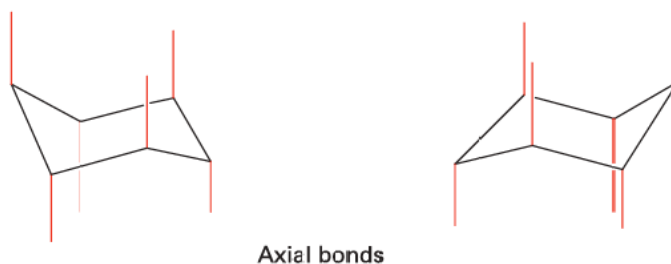
STEP 2: Complete the chair by drawing the head and foot pieces, one up and the other down.



STEP 3: Draw the equatorial bonds using ring bonds as a guide. Remember that each equatorial bond is parallel to two ring bonds, and that equatorial bonds on opposite carbons of the ring are parallel to one another. Sets of parallel equatorial and ring bonds are shown here in color.



STEP 4: Draw the six axial bonds, as vertical lines. Remember that all axial bonds are parallel to each other. Sets of parallel axial bonds are shown in color.



2.2 命名法

这是本章最为重要的部分，从这里开始，各种物质的命名法是几乎每章都要学习的内容。打好本章基础，对后面的学习很有帮助。本章我们主要关注烷烃的命名法。

命名，分为 IUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry）名称和俗名两种。由于俗名没有较为系统的规律（考试也极大概率不会考，尽管不能保证），这里不讲，可以多读一下课本来一个个积累。

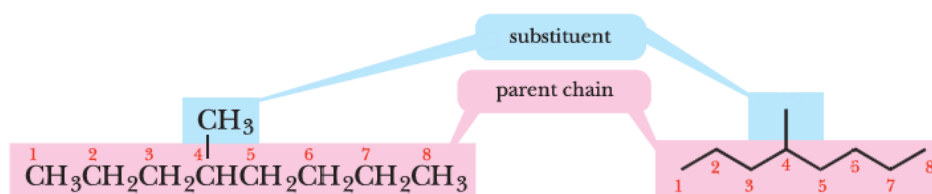
考虑 IUPAC 名称，关键点来了，其由三部分组成：前缀（标记支链）+ 主体（主碳链长度）+ 后缀（有机物种类）

2.2.1 第一步：主碳链长度

我们看一棵树是什么树，总是（至少第一眼）关注它的树干。烷烃也一样。

首先，命名的第一步就是，找到最长的碳链（有其他官能团时会有限制，后续章节将涉及），其他的即为支链（树枝）。

例如，图中红色区域即为最长的碳链，也就是主碳链；那么蓝色的就是支链。



如何描述主碳链有多长呢？用主碳链有多少个碳就好。数字对应的前缀如下，都要记住。

Prefix	Number of Carbon Atoms	Prefix	Number of Carbon Atoms
meth-	1	undec-	11
eth-	2	dodec-	12
prop-	3	tridec-	13
but-	4	tetradec-	14
pent-	5	pentadec-	15
hex-	6	hexadec-	16
hept-	7	heptadec-	17
oct-	8	octadec-	18
non-	9	nonadec-	19
dec-	10	eicos-	20

举个例子，主碳链有 4 个碳，前缀就是 but-。

其余部分我们接下来慢慢添加。

2.2.2 第二步：支链是什么

对于直直的支链，直接在碳个数对应的名称后面加“-yl”

例如支链是 C-C-C-C-，名称就是 *but- + -yl = butyl*

若支链也有形状，可以添加修饰词：

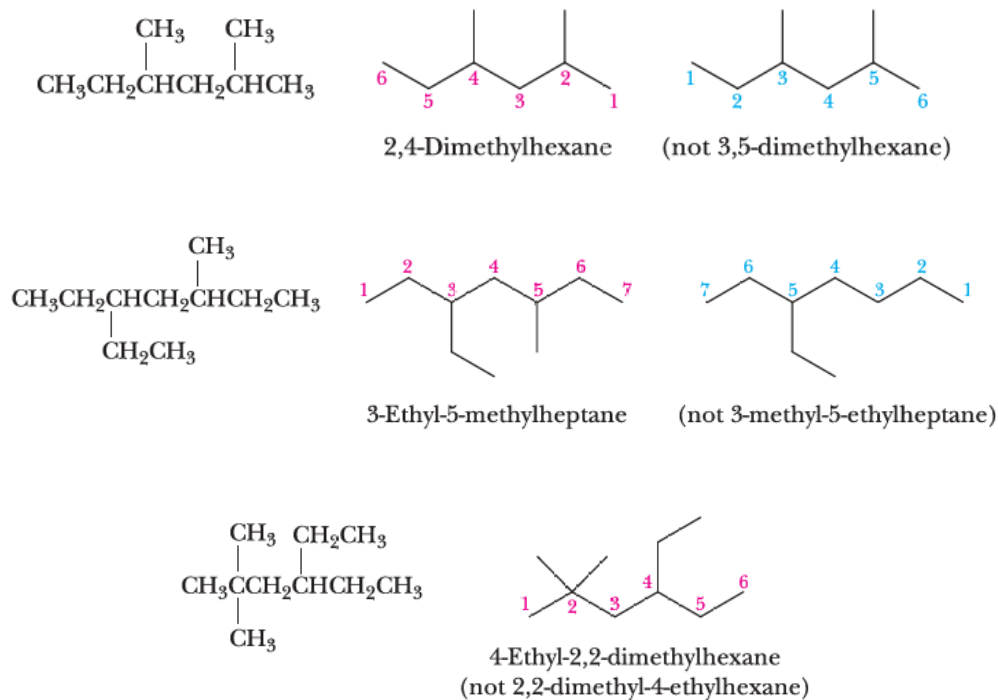
Name	Condensed Structural Formula	Name	Condensed Structural Formula
methyl	—CH_3	isobutyl	$\text{—CH}_2\text{CHCH}_3$ CH_3
ethyl	$\text{—CH}_2\text{CH}_3$	sec-butyl	$\text{—CHCH}_2\text{CH}_3$ CH_3
propyl	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	tert-butyl	CH_3 —CCH_3 CH_3
isopropyl	—CHCH_3 CH_3		
butyl	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		

注意，单词的开头会涉及大写，“iso”可以大写，“tert”不能大写，顺移到下一个词；以及首字母排序时，“sec”和“di”不算首字母。

2.2.3 第三步：支链在哪里

主碳链从两端开始编号，支链连在第几个碳上，就在基的名字前加“num-”，比如“4-methyl”

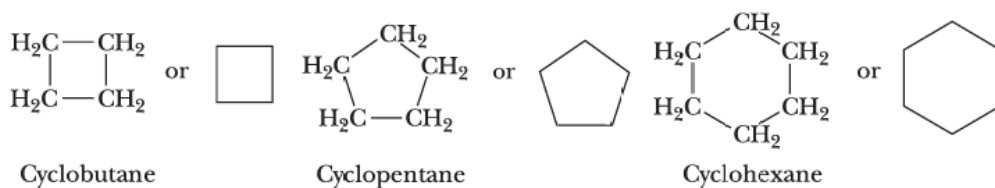
- 编号要使得所有编号和最小（如下图）。其他的编号规则会在有取代基时介绍
- 存在两个或多个分支时，它们的名称按字母顺序出现（如 ethyl 在 methyl 前）
- 还记得吗，只有“iso”算首字母



到这里，最基础的烷烃（也是后面命名的基础）命名方法已经结束了，其他方法后面会提及。

2.2.4 有环怎么办

把环当主碳链，名字前加上“cyclo”即可（cyclone，旋风，像环一样）。

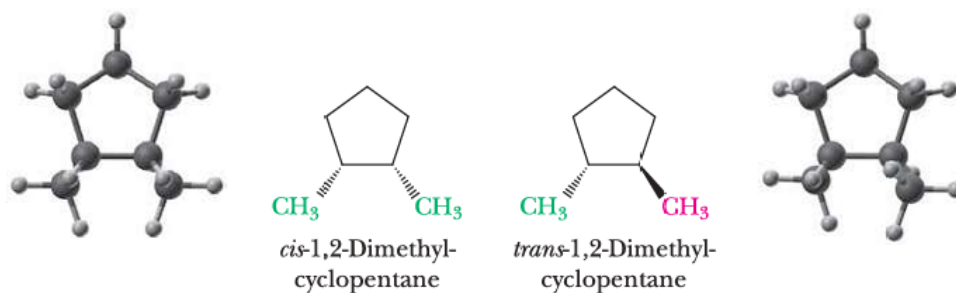


需要注意的是，只有一个取代基时，“1”可以省略，因为旋转之后哪里都一样。同时，若不是烷烃，环还有别的规则，那时会再讲。

2.2.5 cis-trans

对于区别环的两个取代基是否在同一侧的命名，利用 cis-trans 来区分（多个取代基的，后面章节介绍 R-S 方法）。其中：trans 指异侧（可以从这一词根直观理解）；cis 指的是同侧。键线式中，实心黑三角表示朝纸面外；虚线黑三角表示朝纸面里。

命名时，cis/trans 写在最前面，（用斜体，不用太注意），不作为大写（这个记一下）。



2.3 反应

烷烃的反应比较简单，本章主要考虑氧化反应，也就是燃烧生成二氧化碳和水。

因为关于反应机理的讨论还没开始，这里暂不详细展开（也确实没什么）。

第二章 练习

1. 写出分子式为 C_3H_9N 的所有构造异构体。
2. 写出分子式为 C_3H_6O 的所有构造异构体。
3. 请用伞形式、锯架式和 **Newman** 式画出 1, 3-二氯丙烷的优势构象。
4. 熔沸点排序：戊烷，异戊烷，新戊烷。

第三章 烯烃要点讨论

内容提要

- 碳正离子中间体的稳定性问题与马氏规则
- 反马氏规则的反应
- 碳正离子的重排

本章内容是建立在对基础内容有所掌握后对部分重难点知识的再讲解，请合理使用。另外，请以授课老师给出的考试范围为准，以考试范围作为复习重点。标注星号*则表示该部分为选学内容。

用一句话概括烯烃中的亲电加成反应就是：烯烃中的不饱和双键这一带有负电荷的亲核位点被带有正电荷的亲电试剂进攻：亲电试剂发生共价键均裂，带正电荷的部分使双键断裂，倾向于形成相对稳定碳正离子中间体，随后带负电荷的另一部分加成在碳正离子中间体中带有正电荷的碳原子上，加反应结束。这句话对应过来就是亲电加成的两部机理：

- 第一步机理：亲电试剂发生共价键均裂，带正电荷的部分使双键断裂，形成碳正离子中间体
- 第二步机理：带负电荷的另一部分加成在碳正离子中间体中带有正电荷的碳原子上

碳正离子是反应过程中的中间体，也是加成反应结果不确定性的来源，研究明白碳正离子的性质对于理解亲电加成反应的机理及结果至关重要，2.1 与 2.2 将涉及这部分内容。

在学习亲电加成反应的过程中会接触到名为马氏规则的经验规则，学习时，建议把握这条规则的本质背后的反应朝更稳定方向进展的本质。理解反应朝向更稳定的本质后，对于反马氏规则反应会有更好的理解。

亲电加成的反马氏规则反应也遵循一般亲电加成反应的规则，只是由于亲电试剂的特性、烯烃的特性或受到其他因素的影响而造成的结果。有些反马氏规则的反应压根就不是亲电加成反应，所以不能用马氏规则来描述它们的反应规律。2.3 会涉及到并一一讲解它们。

3.1 碳正离子中间体的稳定性与马氏规则的本质

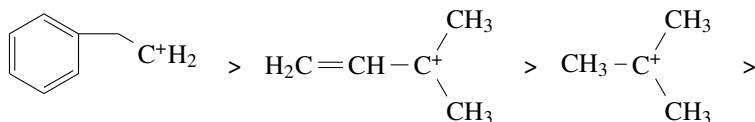
(重要程度：5/5)

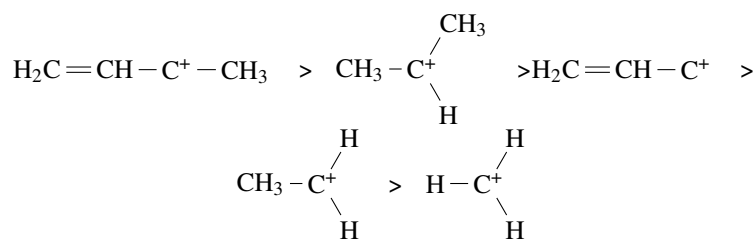
3.1.1 碳正离子中间体的稳定性讨论

在开始正式内容前读者可以先思考两道题目，请把你认为下面反应的主要产物写下来，这个反应由几步构成？每一步的机理是怎样的？为什么？等到了 2.3 我们会正式回答这个问题！



首先讨论不含杂原子的碳正离子中间体的稳定性问题，即完全由 C 和 H 构成的中间体，在这里先直接给出碳正离子稳定性的大小顺序：





苄碳正离子 > 烯丙基叔碳正离子 > 叔碳正离子 > 烯丙基伯碳正离子 > 伯碳正离子 >

烯丙基仲碳正离子 > 仲碳正离子 > 甲烷碳正离子

简单总结规律就是：

- 苄基型碳正离子稳定性最好
- 高级的碳正离子比低级碳正离子稳定性要好
- 烯丙基型碳正离子比同级碳正离子稳定性好

考虑碳正离子的稳定性主要从两个方面，即：诱导效应与共轭效应考虑，这两方面统称为电子效应。

一方面，既然是电子效应，和电相关，一些物理学上关于电磁学的理论一定程度上就可以帮助我们理解这两种效应，所以在学的过程中可以尝试将他们联想起来。

另一方面我们思考碳正离子有什么样的电子效应会更稳定一些。先说结论：能够分摊碳正离子的正电荷，即给电子，增加碳正离子的电子云密度的效应，会增加碳正离子的稳定性，这一结论是我们分析碳正离子稳定性的基石。

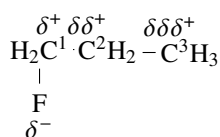
具体来讲，电子云密度与稳定性的关系，一方面看原子本身的电负性，一方面看电子云密度：对于电负性高的原子来讲，它乐于获取电子，这意味着即使带负电它们的稳定性也不会很差，如 Cl, Br, I 等，它们的负离子形式 Cl^- , Br^- , I^- 具有较好的稳定性。反之亦然，如 Na, K 等电负性低的原子容易失去电子而形成相对稳定的正离子。

对于碳来讲，它的电负性是 2.5，不上不下，这意味着对于碳来说带正电荷和负电荷都会使它变得不稳定：从电子云密度来说，电荷密度越高，能量越高，越不稳定，这也是共轭效应的理论基础之一。所以对于碳正离子来讲，给电荷的效应会使其稳定性增加。

接下来就详细介绍两种电子效应：

诱导效应——近朱者赤，近墨者黑。诱导效应是因为分子中原子或者基团的极性（电负性）不同而引起成键电子云沿着原子链向某一方向移动的效应，用 I 表示。也就是说，从诱导效应的名字来理解，就是极性（电负性）大的原子或基团诱导了极性（电负性）小的原子或基团的电子云，导致电子云的偏移。

诱导效应又分为给电子诱导效应与吸电子诱导效应，一般电负性相对较小的原子具有给电诱导子效应，记作 +I 效应，电负性相对较大的原子具有吸电子效应，记作 -I 效应，举个例子：



考虑上面的化合物，这里有三个碳原子，我们从左到右分别记作 1, 2, 3 号碳原子。

接下来分析它们的电荷分布情况。

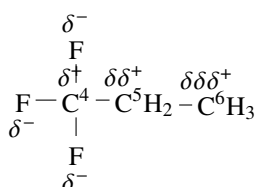
首先，氟 F 原子具有极高的电负性，碳与氟形成**极性共价键**，氟因而带有部分负电荷，与氟最直接相邻的 1 号碳带有部分正电荷；而由于 1 号碳被氟抢走了部分电荷，带有正电荷，故缺电荷，抢夺电子的能力比不带部分

正电荷的碳原子更强，可以理解为由于氟的作用它的电负性增高了。

由于1号碳电负性的增高，1号碳会和2号碳原子形成极性共价键，夺取它的电荷，因而2号碳也带有部分正电荷，但会比1号碳小得多，毕竟与它形成极性共价键的不是氟原子，而只是带有部分正电荷的碳，故而记作 $\delta\delta^+$ 。

3号碳同理带有正电荷，正电荷量进一步减小，故而记作 $\delta\delta\delta^+$ 。

再考虑下面的化合物，4号碳与1号碳都是 α 碳，但是4号碳与三个氟原子相邻，它同时被三个氟原子的-I吸电子诱导效应作用，故而带的部分正电荷会比1号碳更多。



从上面分析我们得出诱导效应具有下面的特性：

- **与“距离”相关：**诱导效应会沿着共价键传递，但随着间隔原子数的增加诱导效应会快速衰弱。一般我们考虑与官能团，诸如卤素原子、不饱和键等，**直接相邻的碳原子**（称为 α 碳）与**和 α 碳原子相邻的碳原子**（称为 β 碳）。
- **与电负性相关：**本质上诱导效应是由于分子中原子或基团的电负性差异，导致成键电子云发生偏移而产生的一种静电作用，电负性差距的大小决定了诱导效应的大小，例如氟原子就会比氯原子的吸电子诱导效应更强；另一方面需要注意的是，原子的电负性还与其周围环境有关，比如原子是否带有电荷，例如碳正离子的电负性就不带电荷的碳原子电负性高。
- **具有加和性：**诱导效应可以累加，两个氟原子吸走的碳原子的电荷肯定会比一个氟原子的多，这是好理解的。

共轭效应与超共轭效应对

接下来要讲的共轭效应与超共轭效应既有相同点也有不同点，相同点上可以共同理解，不同点上记得区分记忆。

先简单解释一下什么叫“共轭”。“共轭”的英文 conjugation 原意为“连接在一起”或“结合”。在化学领域借用了这个词，用来描述分子中一些特定的原子或基团之间特殊的电子云通过轨道的重叠而连接在一起，形成一种相互影响、协同作用的关系，一般会导致**电子的分布空间扩散**，表现为电子云密度的降低，因而共轭效应也被称为**离域效应**。

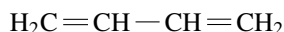
共轭效应一般有 **p- π 共轭**与 **π - π 共轭**两种类型，本质上就是 **p 轨道之间的互相重叠使得电子的活动空间增大**，而形成共轭效应的条件有三：

- 存在共轭体系：

p- π 共轭体系的形成要求一个 π 键旁存在空的p轨道，即该p轨道不用于成键，至于是否有电子，电子有多少则视情况而定。例如下面的两个化合物都有一个不饱和双键，第一个双键右侧有一个氯原子，氯原子有三个带有孤对电子的p轨道，其中的**1个p轨道与 π 键形成共轭体系**，一共3个p轨道（2个来自 π 键，1个来自氯），4个电子；而右侧的化合物，双键右侧有一个带有一个空的p轨道的碳正离子，这个空的p轨道与 π 键形成共轭体系，一共3个p轨道，2个电子。



π - π 共轭体系则类似地要求有 2 个或多个 π 键相连, 这是说, 形成 π 键的几个 p 轨道所属的原子是相连的, 例如在共轭二烯烃中, 形成两个 π 键的 4 个 p 轨道的碳原子是相连的, 因而 2 个 π 键形成 π - π 共轭体系。



需要注意的是, 共轭体系的存在并不意味着共轭效应的形成, 共轭体系的存在只是共轭效应的必要条件之一。

- 原子共平面:

一般来讲, 考察原子是否共面只需要从原子成键轨道的杂化情况出发即可。 sp 杂化与 sp^2 杂化的轨道形成的键都在统一平面内。但值得注意的是, 由于某些其他原因, 原本应该在同一平面上的原子可能会不在同一平面, 譬如 10 轮烯, 它由于分子内作用力使得十个碳原子不在一个平面上。

- p 轨道平行重叠: 众所周知, p 轨道有三个, 分别是 p_x , p_y 和 p_z , 这三个轨道伸展的方向不同, 而形成共轭效应就要求重叠

共轭效应对物质性质的影响是多方面多层次的, 我们主要讲到电子的离域导致电子云密度的降低从而导致能量的降低, 也使物质变得更稳定。

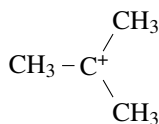
超共轭效应一般分为 σ -p 超共轭与 σ - π 超共轭, 超共轭效应的形成条件相对而言没有那么苛刻, 只需要空的 p 轨道或 π 键旁有 σ 键存在, 但也因此它们的重叠率没有共轭体系那么高, 因而对电子云的分散效果也较差, 即对体系的稳定效果也比较差但蚊子腿也是肉, 超共轭效应的存在也会导致体系的能量降低, 进而影响反应的结果。例如, 在双键附近的碳-碳 σ 键会和双键构成 σ - π 超共轭体系。

前文所提到的关于 C、H 原子构成的碳正离子主要涉及到三种基团, 即烷基、烯丙基和苯基。接下来我们从诱导效应与共轭效应的两方面, 分析烷基 (甲基)、烯丙基与苯基对碳正离子稳定性的影响:

1. 烷基相对于碳正离子具有 +I 给电子效应与 +C 给电子共轭效应

碳正离子以 sp^2 轨道成键, 轨道中的 s 成分更多, 因而具有更低的电负性, 与其他碳原子相连形成的是极性键, 会吸引碳原子的电子, 从碳原子的角度来讲就是碳原子对碳正离子具有 +I 的给电子效应; 另一方面, 碳正离子的空 p 轨道可以与相邻碳上的 C-H σ 键构成 σ -p 超共轭效应, 使得碳正离子的正电荷被分散, 从而增加碳正离子的稳定性。

两方面效应叠加就是烷基会使碳正离子更稳定, 而烷基越多, 碳正离子越稳定, 所以高级的碳正离子比低级的碳正离子稳定。



2. 苯环与丙烯基结构可以为碳正离子提供共轭体系

苯环中存在由 3 个 π 键, 6 个原子的 6 个 p 轨道, 一共 6 个电子构成的 Π_6^6 (上面的 6 代表参与共轭体系的电子数, 下面的 6 代表参与共轭体系的原子数) 共轭体系, 提供了非常高的离域能, 使得苯环体系非常稳定, 而与苯环相邻的碳正离子就带有一个空的 p 轨道, 这个 p 轨道接入整个苯环的共轭体系, 最终构成 7 原子 6 电子的共轭体系, 碳正离子上的正电荷被大大分散, 因而具有很高的稳定性, 比丙烯基型的碳正离子和叔碳正离子都要稳定; 类似的, 由于丙烯基中的 π 键与碳正离子的空 p 轨道构成共轭体系, 碳正离子的正电荷分散, 变得更稳定, 同时效果比烷基更好。故而同级的丙烯基型碳正离子更稳定。



根据上面的分析。我们可以用三句话分别概括稳定性的原因：

- 叔、仲、伯碳正离子稳定性逐渐降低是因为逐渐减少的烷基的给电子效应与 σ - π 超共轭效应
- 同级碳正离子下，烯丙基碳正离子的稳定性大于同类碳正离子的稳定性，这是因为 p - π 共轭
- 苄碳正离子的稳定性大于其余碳正离子是因为苯环强大的 p - π 共轭效应

3.1.2 马氏规则的本质

马氏规则是指在烯烃的亲电加成反应中，加成试剂的正性部分（如氢原子）总是加到含氢较多的双键碳原子上，而负性部分则加到含氢较少的双键碳原子上。它背后反映出来的，是反应总是朝着使得体系能量最低的方向进展。

化学反应总是向着更稳定、能量更低的方向进行，即能量最低原理。这就说明，在烯烃的亲电加成反应的第一步，即亲电试剂进攻双键形成碳正离子时，总是倾向于生成更稳定的碳正离子中间体，这是马氏规则的本质。因此，只需要抓住亲电试剂与更稳定的碳正离子就能够把握住烯烃亲电加成反应的规律。

另一方面来讲，形成更稳定的碳正离子意味着更快的反应速度，这在共轭二烯烃反应的相关分析中会涉及到。

一般地，卤素或羟基是作为带负电荷的基团，即 X^- 和 OH^- ，的形式出现在亲电加成的反应中，即在烯烃与卤化氢 HX ，酸 H_3O^+ 反应时，它们一般进攻碳正离子。而在反应过程中会倾向与生成更稳定的碳正离子，一般是与更多碳相连的，即更高级的碳。所以，作为带负电荷的基团，卤负离子和氢氧根一般加成在含氢较少的碳上。

但我们既然在前面加上了一般，就说明会有二般情况，我希望放在 2.3 中详细集中讨论。

3.2 碳正离子的重排

（重要程度：4/5）

本质上，碳正离子重排仲碳正离子通过反应生成更稳定的叔碳正离子，它还是化学反应趋向于生成更稳定产物的结果，这是对本节定调的一句话。

碳正离子的重排可能不是知识体系的重点，但一定是难点。知道产物后碳正离子重排的发生是好识别的，但是如何在不知道产物的情况下，判断碳正离子的重排是否会发生及其带来的结果却有难度。一方面，它要求熟悉该反应的机理，即熟知这个反应的过程中会不会有碳正离子产生；另一方面，即使碳正离子产生了，也需要知道能否通过重排产生更稳定的碳正离子才能最终判断重排是否发生，我们尝试在 2.2.1 讲清楚这两个问题。另外，碳正离子的重排会对产物的结果带来很大的影响，我们在 2.2.2 讨论一些简单的典型情况。

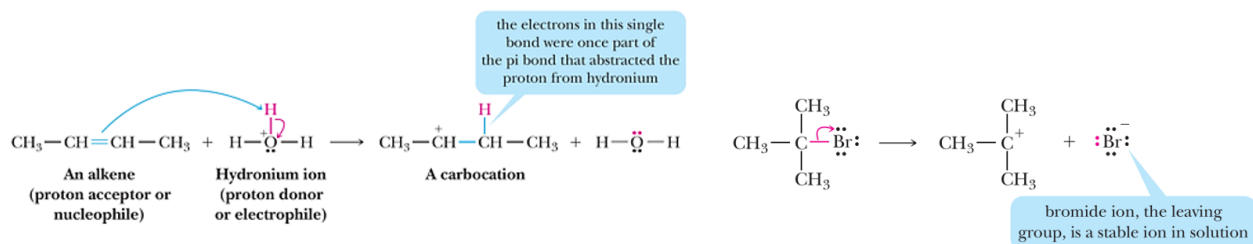
3.2.1 碳正离子重排发生的条件

本节的讨论仅限于由 C 和 H 构成的单不饱和键非环烯烃参与的反应。

正如前面所说，碳正离子重排产生的条件主要有：反应过程中有碳正离子产生，能够通过碳正离子重排形成更稳定的碳正离子，下面逐一讲解。

1. 反应过程中有碳正离子产生

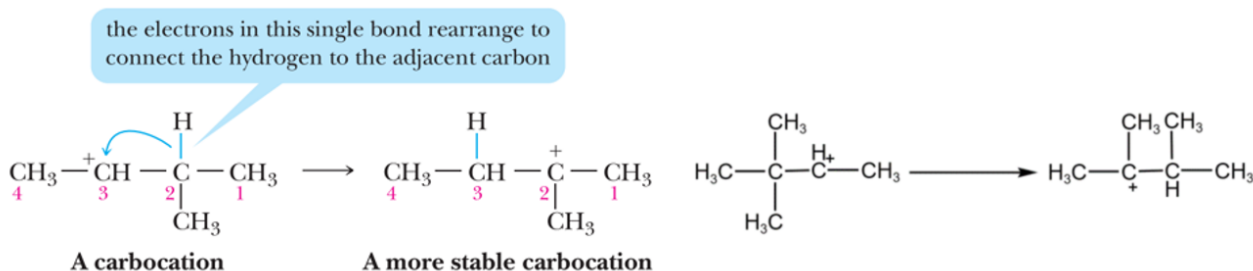
课本 P134 总结了五种反应机理，其中的 Pattern1 的第二种类型和 Pattern5 会导致碳正离子的产生，即加质子 (Add a proton) 中导致 π 键断开的种类（如下左图），和断键形成稳定的离子/分子 (Break a bond to form a stable molecule)（如下右图）。在烯烃这一章节中主要涉及前者，在卤化烃的章节中两者都有可能涉及到。



在目前按所学的范围内，可以认为，烯烃与酸、卤化烃、次卤酸反应的过程中都会产生碳正离子，都有可能发生碳正离子重排。与溴分子反应以溴鎓的机理发生，这里不作详细讨论。后面还会有卤代烃的反应，部分也会涉及碳正离子的重排。

2. 能够通过碳正离子重排形成更稳定的碳正离子

课本 P134 将碳正离子的重排概括为了两种类型，即碳氢键转移（左图）和 R 基转移（右图）。我们尝试考



察这两种碳正离子重排情况的共性规律，它们发生的前提都是：

- 碳正离子为仲碳
- 碳正离子旁有叔碳或季碳

也就是说，只有这两种情况同时存在，才有可能发生碳正离子重排。针对第一条，为了能够使通过碳正离子重排产生更稳定的中间体，碳正离子首先不能是叔碳正离子，因为它已经是最稳定的碳正离子了，它也不能是伯碳正离子，因为其太过不稳定以至于不可能存在，因而，它只可能是仲碳正离子；针对第二条，只有仲碳正离子旁边有叔碳或季碳，才能通过碳氢键转移或 R 基转移形成更稳定的叔碳正离子，所以我们也发现，两种碳正离子重排的机理对应的是两种级别不同的碳。

这里也补充两点关于碳正离子重排反应的特点，原因不过多解释：

- 碳正离子重排只会发生在两个相邻的碳之间
- 碳正离子重排最多发生一次

总结本节的内容，可以用两个“文字反应式”：

- ① 仲碳正离子 + 相邻叔碳 ——（碳氢键转移）—— $\rightarrow$ 叔碳 + 叔碳正离子
- ② 仲碳正离子 + 相邻季碳 ——（R 基转移）—— $\rightarrow$ 季碳 + 叔碳正离子

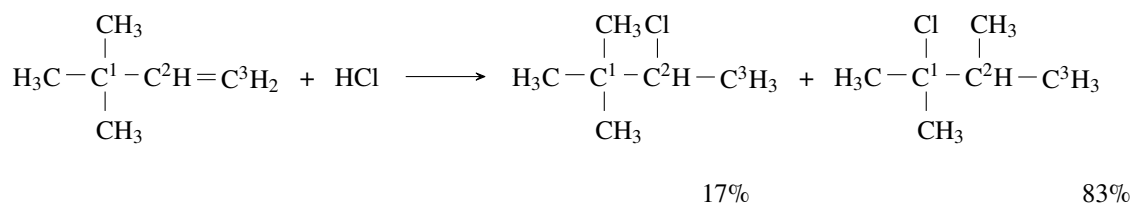
3.2.2 碳正离子重排带来的影响

碳正离子重排对产物的影响主要可以分为两方面，一是对开链化合物而言，它会带来加成位点的变化；二是，对脂肪环而言，它会带来环的扩增（不作要求），这需要分析环的张力等内容。

1. 加成位点的变化

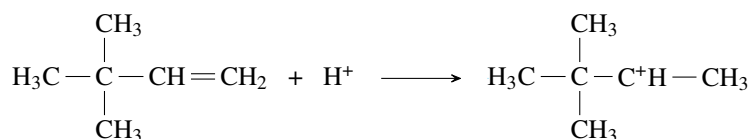
我们以下的典型反应为例进行讨论。很显然，这个反应中发生了碳正离子重排。如果没有，那么主产物应该是氢原子和氯原子分别加成在 π 键两侧的 2、3 号碳上，形成产物左侧的化合物；然而反应事实是，氯原子加成在了 1 号碳，1 号碳上的一个甲基跑到了 2 号碳上，形成了右侧的主产物。

为什么会这样？我们可以先从上面讲到的碳正离子重排的反应条件来简单分析。最基本的，这个反应是烯烃的亲电加成反应，会由碳正离子的产生。首先， π 键两端的碳原子分别是仲碳和伯碳，生成的碳正离子就满足了第一条；其次 2 号仲碳旁的 1 号碳为季碳，这就满足了第二条，因而这个反应会发生碳正离子重排。



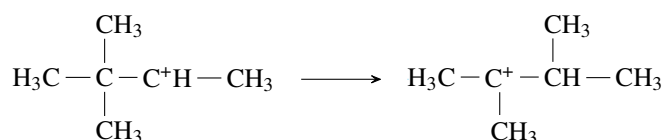
接下来我们从反应机理的角度详细解释。

Step1: 该反应的第一步是氢离子打破双键，加在氢原子较多的碳上，形成碳正离子。



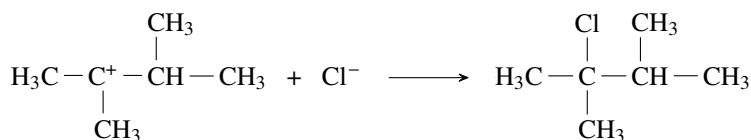
这时，中间体中包含了一个仲碳正原子，而仲碳正原子左侧的季碳，倾向于将自己的一个烷基（甲基）重排，转移到仲碳正离子上，从而生成更稳定的叔碳正离子。这就是 Step2 的内容。

Step2: 季碳上的烷基重排到仲碳正离子上，生成更稳定的叔碳正离子。



这样的中间体更加稳定，进而进一步和负性离子反应。

Step3: 氯负离子加成在叔碳正离子上，生成反应的主产物。



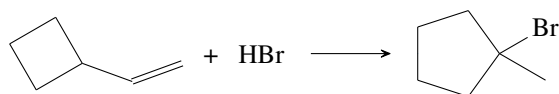
2. 环的扩增 *

我们以下的反应为例子讲解碳正离子重排带来的环的扩增。从本质上看，它依然是季碳的烷基重排，但需要考虑到环烷烃中的角张力、扭转张力和空间张力对产物稳定性的影响。我们尝试从 3 个反应全面解释这一点。

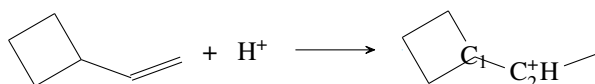
第一个反应:

这与正常的碳正离子重排类似，只需简单分析环的张力就可以理解。先简单分析一下反应物、反应条件与产物。反应的产物是环丁基乙烯，具有一个不饱和的双键，不饱和键两侧分别是伯碳和仲碳；反应条件是氢化溴，故是会生成仲碳正离子的亲电加成反应；最后的产物证明，反应中应当发生了碳正离子重排中的烷基迁移反应

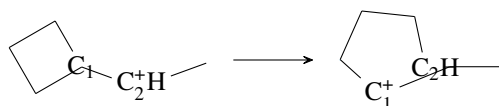
从而导致了环的扩增，但奇怪的是，我们在 2.2.1 中讨论烷基迁移的条件是仲碳旁是季碳，此处却是叔碳。事实是，我们在 2.2.1 的开头就提出了，本节的讨论仅限于单不饱和键非环烯烃，而这里是脂肪环烯烃的反应，所以环的张力也会决定反应结果。下面我们就从机理来详细探究一下。



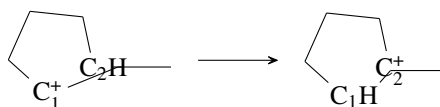
反应的第一步，氢离子加在伯碳上，形成仲碳正离子的中间体。2 号仲碳正的一侧是 1 号叔碳，故有可能发生碳正离子重排。



反应的第二步，发生了一步烷基的扩环重排——1 号碳上的一组烷基重排到 2 号碳上，正电荷由 2 号碳转移到 1 号碳。这不符合我们之前的认识，即叔碳发生的碳正重排应该是以氢原子的重排进行的，但这里发生的却是烷基重排，原因是环烷烃中的角张力。从四元环到五元环，键角从 111.5° 左右降低到 108° ，很接近正常键角的 109.5° ，几无角张力。依据倾向于生成更稳定中间产物和更稳定的产物的原则，环的扩增也就顺理成章了。

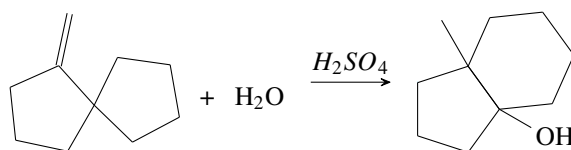


反应的第三步， C_2 上的 H 通过碳氢键转移转移到 C_1 上，正电荷也从 C_1 转移到 C_2 （存有争议，一说先发生消除变为烯烃，再与 HBr 发生加成反应）。



下面的反应式是课本上的一道习题，反应物是一个螺环化合物（即两个碳环共用一个碳原子的化合物），其中一个环上存在一个不饱和双键，很明显，这就是整个反应的反应点；双键两侧分别是伯碳与叔碳。产物为一个桥环化合物（即两个碳环共用两个碳原子的化合物）。这里由螺环化合物转变到桥环化合物是由碳正离子重排导致的，叔碳旁季碳的烷基重排到叔碳正离子上，从而形成角张力、扭转张力更低的桥环化合物。

由于螺环与桥环化合物不在考试范围内，故不详细讲解。



3.3 反马氏规则的反应

（重要程度：3/5）

在讨论反马氏规则的反应前，让我们重申一遍马氏规则的内容。马氏规则是指在烯烃的亲电加成反应中，加成试剂的正性部分（如氢原子）总是加到含氢较多的双键碳原子上，而负性部分则加到含氢较少的双键碳原子上。

根据马氏规则的内涵，反马氏规则的反应如果严格的讲就是在烯烃的亲电加成反应中正性部分加在了含氢较少的双键碳原子上。根据我们前面的内容我们可以知道，这有可能是正性部分这样（加在含氢较少的双键碳原子上）才能产生更稳定的碳正离子，这就是由于烯烃本身结构的特殊性所造成的反马氏规则反应；另外，我们

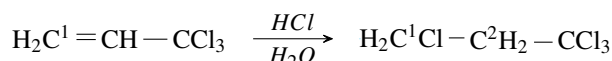
知道倾向于生成更稳定的碳正离子是从**电子效应**的角度分析的，但除了电子效应还有一类很主要的效应就是**空间效应**，它的作用也有可能导致反马氏规则反应，典型的**就是硼氢化反应**。

其他还有一些不属于严格反马氏规则反应的内容，我们也进行讨论，比如虽然卤素一般作为负性部分加在烯烃上，但其实它也可以作为正性部分加成，或者一些压根就不属于亲电加成范畴的反应。

3.3.1 特殊的烯烃结构

马氏规则中认为正性部分（如氢原子）总是加到含氢较多的双键碳原子上，这默认生成与更多其他原子连接的碳正离子更稳定，但事实上，在第一节我们就讨论过了碳正离子的稳定性不一定与烷基的数量正相关。如果烷基中带有较多的电负性较大的原子，那就有可能出现烷基产生吸电子效应，这样的烷基会使得碳正离子更不稳定。这也就是说，含氢原子较少的碳生成的碳正离子有可能更不稳定，因而会出现反马氏规则的情况也就不难理解了。

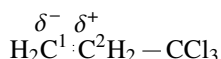
考察下面的反应，作为正性部分的氢原子并没有加在氢原子更多的 1 号碳上，而是选择了 2 号碳。我们可以从两方面理解反应这样发生的原因。



从中间产物稳定性的角度来理解，是因为 2 号碳连接的是三氯甲基不是像一般的烷基能够稳定碳正离子，而是，由于三个氯原子的存在，使得其具有-I 吸电子效应的三氯甲基。如果氢原子加在 1 号碳上形成如下左图的 2 号碳正离子，三氯甲基会使本就缺电荷的 2 号碳正离子雪上加霜，变得更不稳定；相反，如果氢原子加在 2 号碳上，生成 1 号碳正离子，如下右图，那反而由于距离的增加，三氯甲基的作用减小，会更稳定一些。



从三氯甲基对烯烃的影响角度来理解，是因为由于三氯甲基的-I 吸电子效应，2 号碳更多带上了正电荷，1 号碳具有更大的负电性，如下图所示，因而作为亲电试剂、阳离子的氢离子就加在了 1 号碳上。

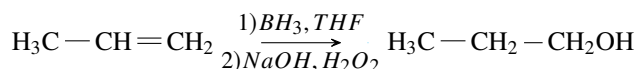


3.3.2 硼氢化氧化反应——空间效应驱动的反应 *

硼氢化氧化反应之所以会生成反马氏规则的醇，是因为它是**空间效应**作为主要因素驱动的反应，它的“负性基团”更倾向于加成在位阻较小的，即有较多氢原子的碳上。相反地，马氏规则只适用于由生成碳正离子的反应，而碳正离子的稳定性由电子效应决定。

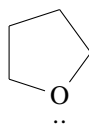
接下来是更详细的解释，但这并不在考试的考察范围内。

下面是一个典型的硼氢化氧化反应，它的反应可以主要分为两步：第一步，硼氢化反应，即 BH_3 与一个烯烃结合生成 $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{BH}_2$ ，再进行两步类似的反应最后会得到三烷基硼，在这里就是 $(\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ ；第二步， $(\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 被 H_2O_2 与 OH^- 进一步氧化成为 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 。其中，第一步是由空间效应驱动的，也是反马氏规则的原因，下面进行逐步讲解。



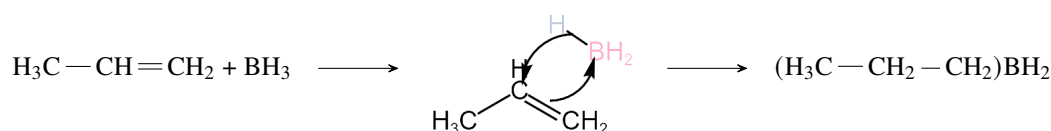
1. 硼烷结构简述

硼烷最简单的稳定存在形式是乙硼烷 B_2H_6 ，而并非甲硼烷 BH_3 ，乙硼烷内部以氢桥键相连，具体参考物质结构与性质无机篇。但是 B_2H_6 也会自主分解成 BH_3 ，而四氢呋喃 THF（如下图）上氧带有的孤对电子可以使 BH_3 稳定，所以实际反应的还是 BH_3 ，这也是使用醚，即四氢呋喃作为反应溶剂的原因。



2. 硼烷与烯烃的反应机理

下面是一步硼烷和烯烃反应的过程。硼烷与烯烃的反应并不是典型的两步的反应，即先产生碳正离子，再有负性原子加在碳正离子上，而是硼原子 B 与氢原子 H 协同反应，一同加在 π 键两边的碳上。由于反应中间并不涉及碳正离子的生成，反应过渡态的能量就主要与空间位阻所产生的能量有关，因而该步反应是由空间效应主导的，趋向于产生更小的空间位阻。硼氢化反应遵从的是大小配对的原则，即位阻大的一侧加在位阻小的一侧，在这里就表征为硼烷上位阻大的一侧 BH_2 加在了 π 键两端位阻小，即氢较多的一个碳上； BH_2 另一边的氢原子就加成在了另一个碳上。



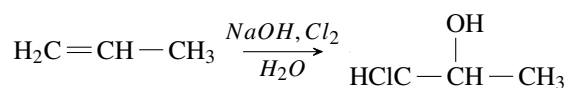
$(H_3CCH_2CH_2)BH_2$ 上的另外两个氢原子可以进一步地和两个烯烃反应，最后生成 $(H_3CCH_2CH_2)_3B$ ，称为三丙基硼。

3. 三烷基硼的氧化

三丙基硼进一步被过氧化氢氧化，丙基上的硼原子被氢氧根所取代，最后生成 $H_3CCH_2CH_2OH$ ，这步的机理不再详述。

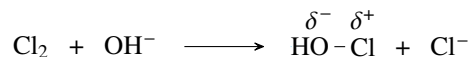
3.3.3 特殊的亲电试剂

在有机化学反应中，卤素一般是负性原子，即带有负电荷，但有些情况下卤素是正性原子，例如下面的反应。

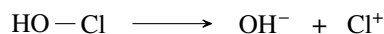


需要说明的是，该反应的机理是有所争议的，一说是氯正离子 Cl^+ 作为亲电试剂进攻烯烃；二说是次氯酸离子 ClO^- 直接进攻烯烃。由于前者较好理解，故本节采用前者。

卤素在碱性环境下与氢氧根形成次卤酸与卤素负离子，如下式，次卤酸中卤素带形式正电荷。



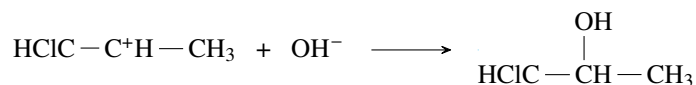
亲电加成反应中碳正离子的生成需要亲电试剂进攻，而在此条件下，亲电试剂只有通过下面的反应式水解形成的卤素正离子。这里的卤素正离子就起到了类似于氢正离子的作用。



为了形成更稳定的碳正离子中间体，这里的卤素正离子就会加在氢原子较多的碳上，也就是以下面的方式发生了亲电加成反应的第一步。另有说法认为，这一步生成了卤鎓盐中间体，但不易于理解产物形成的原因。



随后，体系中的氢氧根负离子加到了碳正离子上，最后形成了产物氯醇。

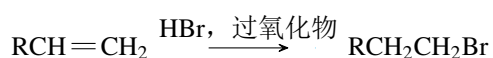


这个反应与广义上的马氏规则是一致的，只是这里卤素作为了亲电试剂，比较特殊，故作为典型分析。

3.3.4 自由基加成反应 *

我们都知道，自由基反应具有着与亲电加成反应截然不同的机理。烯烃与溴化氢 HBr 在过氧化物的条件下能够发生自由基加成反应，其取向是反马氏规则的，称为过氧化效应。

本节，我们以下面的反应为例，解释过氧化效应的相关机理。



自由基反应的反应条件一般为：光照、高温或过氧化物 RO-OR ，这是三种比较典型的环境。

自由基反应一般分为链引发、链增长和链终止三个部分。

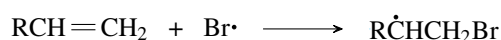
链引发

过氧化物可以分解为烷氧自由基 $\text{RO}\cdot$ ，这个自由基可以进一步和 HBr 作用，就引发了自由基溴原子的生成。



链增长

自由基溴原子加到烯烃双键上， π 键发生均裂，一个电子和溴原子结合形成单键，另一电子留在另一碳原子上形成了另一个烷基自由基。



烷基自由基又可以从 HBr 分子中夺取氢原子，在生成一个新的溴原子自由基。

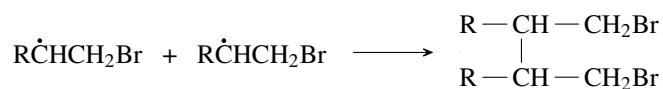
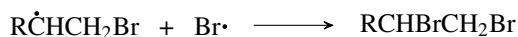


如此循环往复就是链增长阶段的反应。

值得讨论的是中间产物烷基自由基的稳定性，与碳正离子类似的，它具有叔碳 > 仲碳的规律。

链终止

反应周而复始，直至两个自由基相互结合使链反应终止为止，具有以下三种链终止的形式，但由于其反应的量都较小，故一般不在反应式中体现。

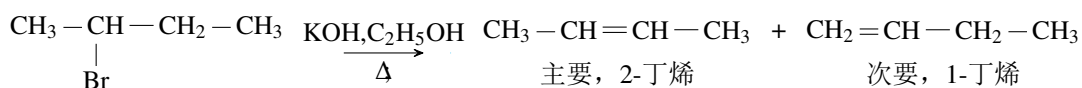


第三章 练习

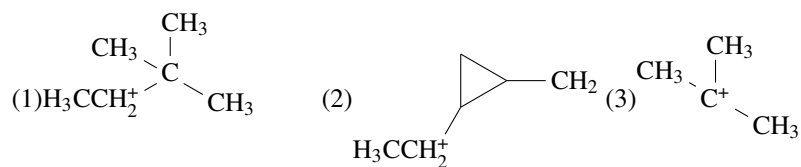
1. 判断下列物质的反应活性优于/劣于 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}_2$ 并给出解释。



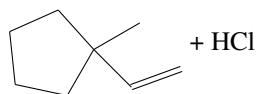
2. 尝试解释扎伊采夫规则，即在醇脱水或卤代烷脱卤化氢中，如分子中含有不同的 $\beta\text{-H}$ 时，则在生成的产物中双键主要位于烷基取代基较多的位置，即含 H 较少 β 碳提供氢原子，生成取代较多的稳定烯烃。具体来讲，请考虑下面的反应的主产物为什么是左侧产物而非右侧产物。



3. 判断下面的碳正离子是否会发生重排。如果会，重排的机理与产物是怎样的；如果不会，请解释原因。



4. 写出下面反应的机理。



第四章 炔烃与二烯烃

内容提要

□ 炔烃的命名

□ 炔烃与二烯烃化学性质

□ 炔烃的结构

□ 反应方程式及原理

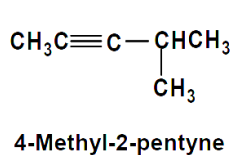
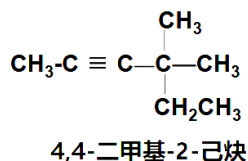
包含碳碳叁键的烃叫作炔烃,开环炔烃的通式为 C_nH_{2n-2} , 其中 n 为碳原子数目。如乙炔 $CH\equiv CH$ 、丙炔 $CH\equiv CCH_3$ 以及 3 甲基丁炔 $HC\equiv CCH(CH_3)_2$ 等。

4.1 炔烃的命名

炔烃的命名方法如下:

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

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



4.2 炔烃的结构

4.2.1 基本结构

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

关于键长:

- 叁键 < 双键 < 单键, 原因: π 键会使轨道之间的重叠变大, 从而缩短键长
- 碳氢键最短 (相较于其他物质): 杂化效应

C 呈 sp 杂化, 与其他杂化相比, sp 杂化中 s 轨道的成分大, 因此离核更近

关于键能: 略

4.2.2 π 电子云的结构

炔烃的碳碳三键中两个 π 键互相垂直, 形成管状电子云结构。

两个 π 键相互垂直的原因可以从杂化轨道理论，分子轨道理论和能量最小化三个方面解释，比较简单，这就不赘述了

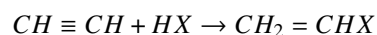
4.3 炔烃亲电加成

4.3.1 炔烃的 π 电子作亲核试剂进攻亲电试剂

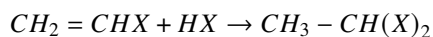
碳碳叁键 *HOMO* (π 成键轨道) 作为 *Nu*; 亲电试剂某条空轨道 (*LUMO*) 作为 *E+*。电子对由 *Nu* 转移到 *E+*。

4.3.1.1 炔烃与卤化氢反应

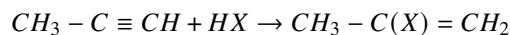
1. 对称炔烃



由于马氏规则，第二步反应生成偕二卤代烃：



2. 不对称炔烃

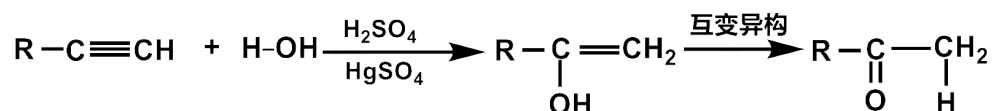
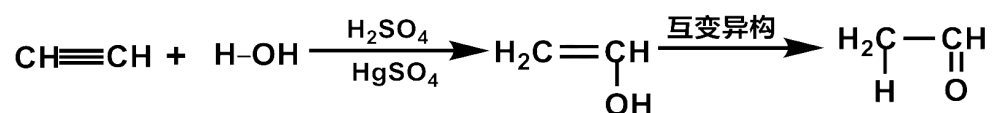
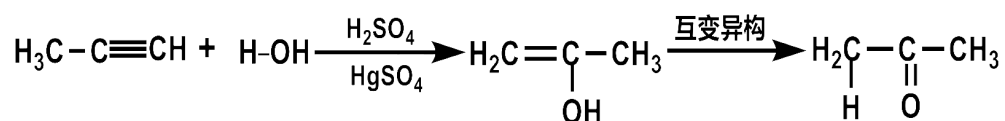


第二步反应为：



4.3.1.2 炔烃水化

条件：10% H_2SO_4 与 10% $HgSO_4$ (正环离子)；生成产物为乙醛。



三个反应的中间体经过酸催化重排生成酮，这一过程被称为酮——烯醇互变异构 (Keto-enol tautomerism)。酮和烯醇的互变异构的反应平衡位置更靠近酮，以乙烯醇为例，常温下乙醛占比 99%，而乙烯醇只占比 1%。

名词解释：

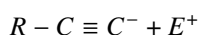
- 互变异构现象：室温下，两个构造异构体间能迅速地自行相互转变，达到动态平衡的现象
- 互变异构体：分子中因某一原子的位置转移而产生的官能团异构体

4.3.1.3 炔烃的卤素加成：为什么炔烃与溴的反应比烯烃慢？

从中间体角度来看，炔烃与溴反应的中间体为双键环正离子，比身为单键环正离子的烯烃与溴反应的中间体更难生成。

从炔烃的构成角度来看，炔烃 C 原子呈 sp 杂化，比烯烃的碳原子更稳定

4.3.2 端炔负离子的加成



其中 E^+ 特指醛酮

剩下的留到末端炔烃一节

4.3.3 自由基加成

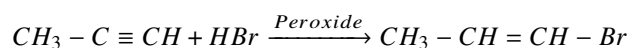
炔烃的自由基加成是指炔烃在自由基引发剂或特定条件下（如光照、加热、过氧化物），与试剂（如 HBr 、 Br_2 等）通过自由基机制发生的加成反应

4.3.3.1 反应特点

- 反马氏规则 (*Anti-Markovnikov*):

当与不对称试剂（如 HBr ）加成时，氢优先加到炔烃中取代较少的碳上（受自由基稳定性控制）

示例：末端炔烃生成 1-溴丙烯，而非马氏规则的 2-溴丙烯



- 反式加成 (*Anti-Addition*): 与卤素 (Br_2) 加成时，通常生成反式二卤代烯烃 (E 式)，因自由基中间体采取反位稳定构型

4.3.3.2 反应机理（以 HBr 加成为例）

1. 引发：过氧化物（如 $ROOR$ ）均裂生成自由基 ($RO\cdot$)

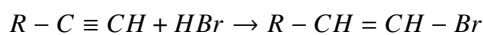
2. 链增长：

- $RO\cdot$ 夺取 HBr 的氢，生成 $Br\cdot$ 自由基
- $Br\cdot$ 进攻炔烃，优先加到取代少的碳（生成更稳定的烯基自由基）
- 烯基自由基再与 HBr 反应，成产物并再生成 $Br\cdot$

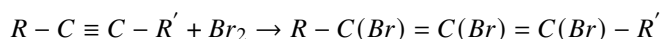
3. 终止：自由基结合终止链反应

4.3.3.3 典型反应

- 与 HBr 加成得到反马氏产物：



- 与 Br_2 加成, 产物以反式为主：



4.3.3.4 应用与限制

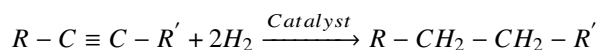
- 选择性合成：用于制备反马氏规则的卤代烯烃
- 局限性： HCl 和 HI 的加成通常不遵循自由基机制（需强自由基引发条件）；可能伴随聚合副反应（需控制引发剂用量）

4.4 炔烃催化氢化

炔烃的催化氢化是指在催化剂作用下，炔烃（ $C \equiv C$ ）与氢气（ H_2 ）发生加成反应，生成烷烃或烯烃的过程。这一反应在有机合成和工业生产中具有重要意义，可通过控制反应条件选择性生成不同产物

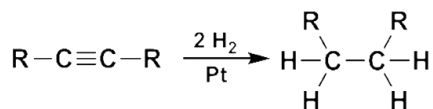
催化氢化分为两种类型：完全氢化和部分氢化。

- 完全氢化：炔烃直接氢化为烷烃（顺式加成）

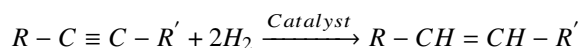


条件：过量氢气，强效催化剂（如铂、钯）

图示：



- 部分氢化：选择性生成顺式或反式烯烃



条件：控制氢气量或使用特殊催化剂（如 *Lindlar* 催化剂）

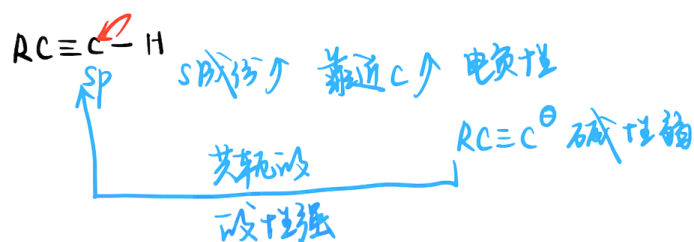
4.5 末端炔烃（炔烃末端氢）

4.5.1 酸性

4.5.1.1 概况

末端氢的酸性很弱, $Pk_a \approx 25$ (烷烃是 49)

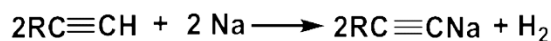
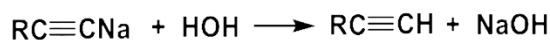
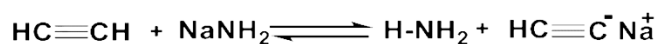
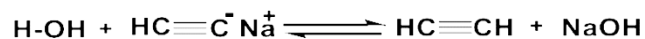
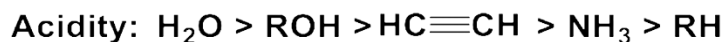
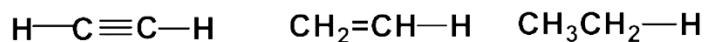
炔烃端基氢的弱酸性可以通过以下两个方面解释：炔烃中碳碳三键上的碳为 sp 杂化，杂化轨道 s 较多，C 的电负性较大，C-H 键极性增强，使得端基氢原子更容易解离成氢离子；同时也是由于 sp 杂化导致的电负性增大，使得 C 原子可以更好地稳定阴离子。



故末端氢酸性：端炔烃 > 端烯烃 > 烷烃

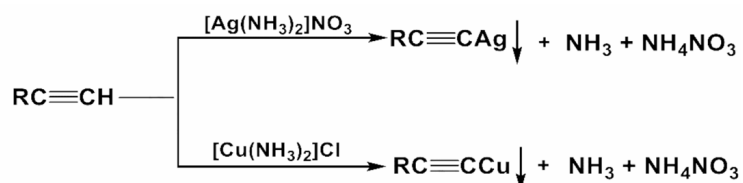
4.5.1.2 炔化物的形成

需要很强的碱（NaOH 不可以，NaNH₂，Na 可以与其反应）



4.5.1.3 应用：鉴别与提纯

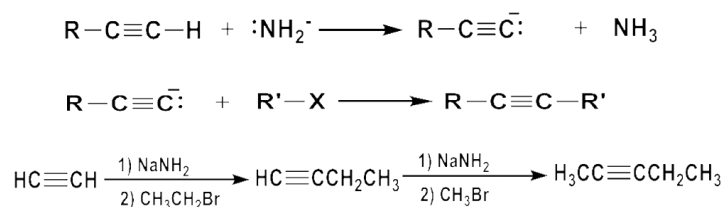
鉴别：可以使用铜离子/银离子定性鉴别末端氢



银化炔为白色沉淀，铜化炔是砖红色沉淀

4.5.2 烷基化

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



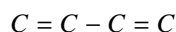
4.6 二烯烃

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

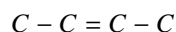
4.6.1 共轭二烯烃的结构

二烯烃分类：

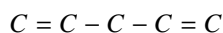
- 共轭二烯烃（我们的主要研究对象）



- 累计二烯烃（不稳定）

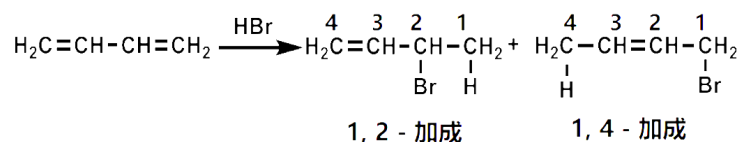


- 孤立二烯烃（由于碳碳双键离得太远导致性质类似于单烯烃）



4.6.2 共轭二烯烃的亲电加成反应

与卤化氢反应



高温有利于 1,4-加成，低温有利于 1,2-加成。这是由于 1,2-加成是由动力学控制的过程，而 1,4-加成是热力学过程。首先，我们将上图中共振式的碳原子从右到左标号 1 到 4，可以发现 2 号位的碳正离子更加稳定，结合右图其反应生成产物的活化能更低。而就产物而言，双键上连接的烷基数目越多，超共轭效应越明显，相应的

烯烃稳定性越高，因此 1,4-加成的产物比 1,2-加成的产物稳定。所以在低温条件下 2 号碳上碳正离子中间体更容易克服能垒生成 1,2-加成产物；而高温条件下反应物获得了足够的能量，更倾向于生成热力学上更稳定的 1,4-产物。

第五章 立体异构

内容提要

□ 简述

□ 构象异构

□ 顺反异构

□ 旋光异构

本章主要介绍立体异构。我们首先介绍立体异构产生的原因及其分类，接着按类别分别分析构象异构、顺反异构和旋光异构的产生原因、不同异构体的判别、性质及命名法等内容。我们将以问题的形式展开，并依次回答这些极具讨论价值的问题。为加深各位同学的理解，同时彰显化学学科与日常生活千丝万缕的联系，一些有趣的比喻也将被放入。

5.1 简述

5.1.1 为什么要学这一章？

二维 → 三维：有机化学是一门立体的学科，从二维视角看有机化学不可避免造成信息缺失，只能看到一个局部，却无法拼成一个有机整体（盲人摸象）。

简单 → 丰富：脱去皮囊，无非二百零六骨；穿上衣裳，可有一万八千相。

例子： n 个不同手性 C 会有 2^n 个对映异构体

5.1.2 立体异构指的是什么？

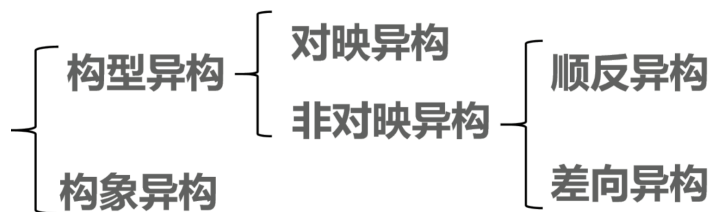
分子式相同，原子或原子团互相连接的方式也相同，但在空间的排列方式不同。

5.1.3 与构造异构的关系？

构造异构：分子式相同，原子或官能团的连接顺序不同

立体异构：分子式、连接顺序都相同，但空间排列方式不同

5.1.4 分为哪几种类型？



其中，

构型异构：需断裂化学键才能相互转化，通常无法通过单键旋转实现

构象异构：通过单键旋转即可相互转化，无需断键

5.2 构象异构

5.2.1 什么是构象异构？

- **构象异构**：指具有一定构型的有机物分子由于 C—C 单键的旋转或扭曲（不是把键断开）而使得分子各原子或原子团在空间产生不同的排列方式的一种立体异构现象，又称旋转异构 一种现象
- **构象**：分子因单键旋转或环翻转产生的瞬时空间排列 某种空间排列
- **构象异构体**：因不同构象状态形成的具有一定共同特征的有机化合物 不同具体空间排列之间的关系

5.2.2 什么时候有构象异构？

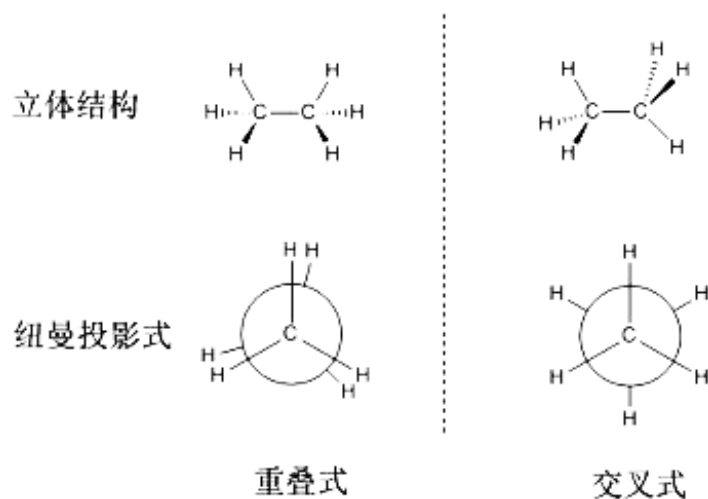
可以产生单键的自由旋转 或 环状结构的柔性变形

5.2.3 构象异构分为哪些类型？

- 链状分子 (但也可以有双键)
- 环状分子 (但要有柔性)

5.2.4 链状分子有哪些不同的构象？

链状分子的构象有重叠式、交叉式及部分重叠式 (或部分交叉式)，我们主要讨论相对特殊的重叠式和交叉式 (但这并不代表介于两者间的构象不存在，就像世界也不是非黑即白)。



5.2.5 链状分子哪种构象更稳定？

交叉式构象更稳定

影响因素：

- **空间位阻效应**：交叉式构象前后端两个 C 原子上的原子或原子团的距离最远，产生的斥力最小，分子的内能最低

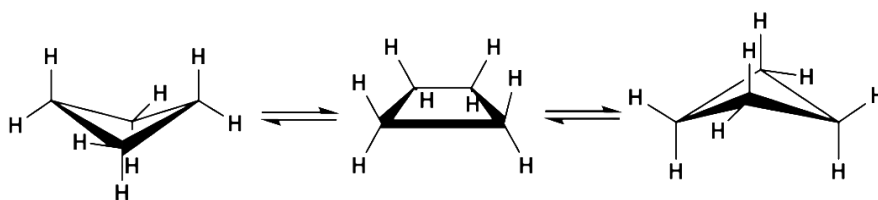
- **扭转张力**：倾向于转变为交叉式构象的力，如果可自由转变，则表现为交叉式构象的产物更多；若不能，则分子内存在扭转张力，使分子稳定性降低。需要注意的是，扭转张力是空间位阻效应所致，为其具体表现（这就像我们总是希望待在舒适区，如果因外力作用把我们带离了舒适区，我们总是希望回到原来的状态，只不过，人有主观能动性，但分子没有）。

5.2.6 环状分子有哪些不同的构象？

● 环丁烷

蝶式：三个碳原子共平面

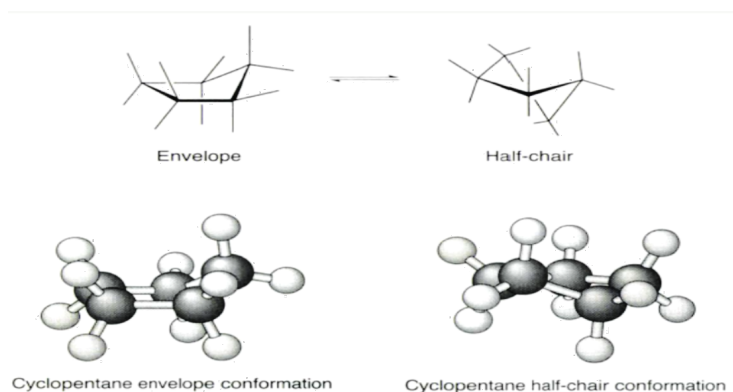
平面式：四个碳原子共平面



● 环戊烷

半椅式：三个碳原子共平面，另外两个分别居于上下两侧

信封式：四个碳原子共平面



● 环己烷

椅式：三个相邻碳原子和对角线碳原子共平面，所有碳原子交替起伏

信封式：一侧的四个碳原子共平面，另两个同时居于另一侧

5.2.7 环状分子哪种构象更稳定？

影响环状分子构象稳定性的因素：

角张力：由于环烷烃的键角和 sp^3 杂化的碳原子成键的键角 ($109^\circ28'$) 存在偏差，导致分子中出现的张力

空间张力：非键合原子或基团之间距离过近时，会产生排斥，即空间张力

扭转张力：倾向于转变为交叉式构象的力

具体分析：

• 环丁烷：蝶式构象

原因：

1. 降低角张力 (折叠后键角增大，靠近 $109^{\circ}28'$)
2. 降低扭转张力 (折叠后重叠程度降低)
3. 降低空间张力 (折叠后大部分 H 原子距离增大)

• 环戊烷：信封式构象

原因：

1. 略微增大角张力 (半椅式更接近 $109^{\circ}28'$ ，但二者角张力都很小)
2. 降低扭转张力 (凸起的碳原子使相邻 C 均为交叉式，且对面的 C—C 键为部分重叠，有两对重叠式；半椅式由于环闭合的要求，有三对重叠式)

• 环己烷：椅式构象

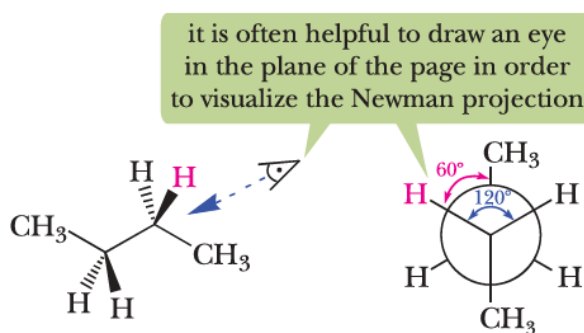
原因：

1. 减小角张力 (椅式更接近 $109^{\circ}28'$ ，船式键角偏离较多)
2. 降低扭转张力 (椅式均为交叉式构象，船式有两对重叠式构象)
3. 降低空间张力 (椅式中 H 原子间距离均较远，船式“旗杆”上的 H 距离过近)

5.2.8 链状分子不同构象怎么画？

画图步骤：

1. 确定目标 C-C 键
2. 确定前后端 C 及其所连的原子或基团
3. 按要求依次绘制前后端 C 所连的基团



技巧：

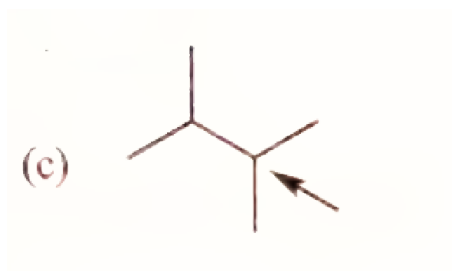
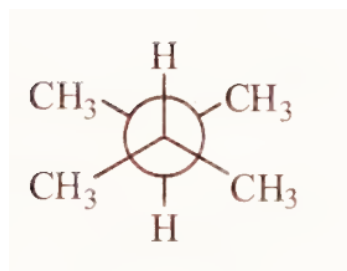
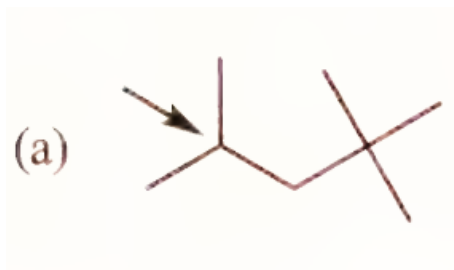
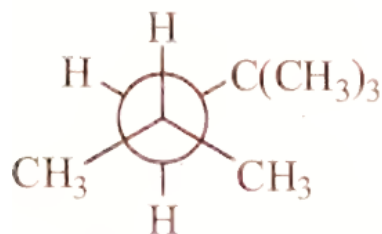
1. 画出观察方向提醒自己前后 C 的位置
2. 较复杂情况可以先画出立体结构再画纽曼图

复杂情况：

思考：

纽曼投影图中的各个基团的相对位置有无要求？

结论：



(a) 示例 2

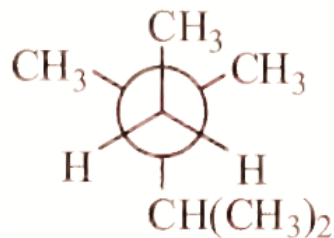
(b) 示例 2 答案

1. 纽曼投影图各个集团的方位本身无需考虑其所处的空间位置 不同位置等价，可以旋转转化
2. 受空间位阻影响，大基团倾向于避开其他大基团以减少排斥 此时大基团的不同位置有能量高低之分
3. 可先画出前端 C，后方 C 根据情况合理安插各基团 (虽说做事要三思而后行，但有时先迈出第一步，有了一个前进的基地，反而会发现先前的很多预想其实是在给自己设限，不试试怎么会知道呢)

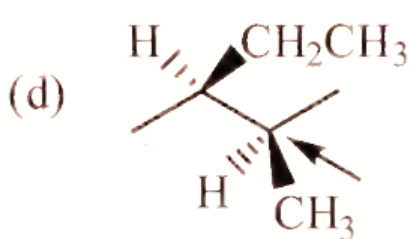
练习：



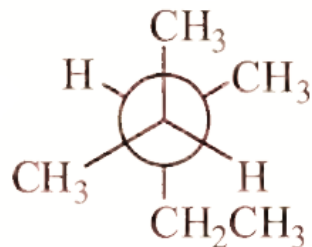
(a) 练习 1



(b) 练习 1 答案



(c) 练习 2



(d) 练习 2 答案

5.2.9 环状分子不同构象怎么画？

环状分子画图步骤见前对与环己烯的画法。

注意：

1. 环己烷骨架并非是三对平行线，应该为立体结构，在三维空间中上下交错
2. 在粗略表示环己烷空间构型时也可以将其大致画为平行

5.3 顺反异构

5.3.1 什么是顺反异构？

- 顺反异构：化合物分子中由于具有自由旋转的限制因素，使各个基团在空间的排列方式不同而出现的异构现象 一种现象
- 顺反异构体：因顺反异构现象形成的具有一定共同特征的有机化合物 不同具体空间排列之间的关系

5.3.2 什么时候有顺反异构？

- 双键或环的限制：有限制 C—C 单键旋转的因素 (双键或环)，导致基团的空间位置固定
- 不同取代基：双键两端的每个碳原子上必须连接两个不同的基团 (若任一碳连有两个相同基团，则无顺反异构)

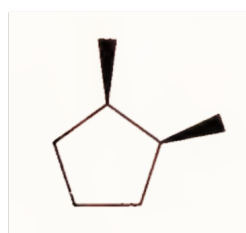
5.3.3 顺式反式是什么？

顺式 (Cis)：相同基团在双键或环的同侧

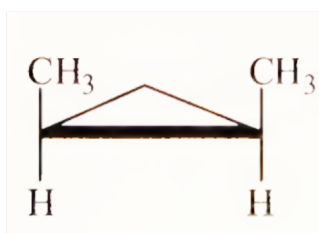
反式 (Trans)：相同基团在双键或环的异侧

前提： 得有相同基团 (基团均不同 → Z/E 命名法)

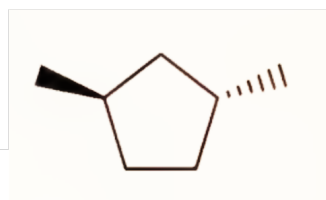
练习：



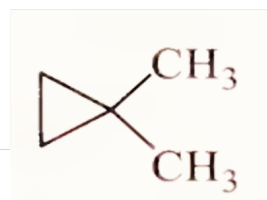
顺式



顺式



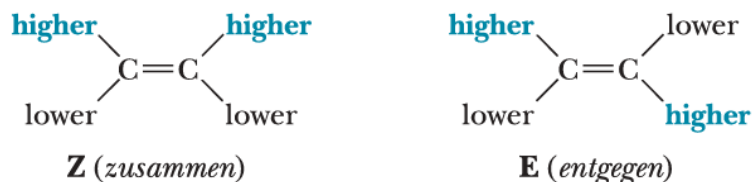
反式



无法分辨

5.3.4 如何判断 Z/E?

无法给出顺式/反式时, 采取 Z/E 命名 (这就是人的强大之处, 先顺其自然, 事与愿违时再改造自然, 若仍不能得偿所愿, 则又顺其自然)



相当于人为选取两个参考基团 (左右 C 所连的基团中各一个), 即优先基团

Z: 优先基团在同侧

E: 优先基团在异侧

Z/E 判断步骤:

1. 首先比较与主 C 链相连原子的原子序数, 原子序数大的为优先基团
2. 若与主链相连的原子相同, 依次比较与该原子相连的后续原子
3. 若取代基的一个原子以双键或三键与其他原子相连时, 则将该键展开为多个单键计算

本质:

如何找优先基团 → CIP 规则

练习:

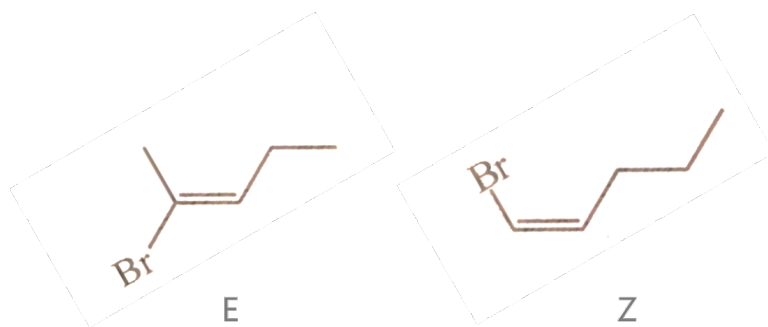
- | | |
|--|--|
| (a) $-\text{CH}_3, -\text{Br}, -\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{Br}$ |
| (b) $-\text{OCH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 < -\text{OCH}_3$ |
| (c) $-\text{CH}_2\text{OH}, -\text{COOH}, -\text{OH}$ | $-\text{CH}_2\text{OH} < -\text{COOH} < -\text{OH}$ |
| (d) $-\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{CH}=\text{O}, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{CH}=\text{CH}_2 < -\text{CH}=\text{O}$ |

复杂情况:

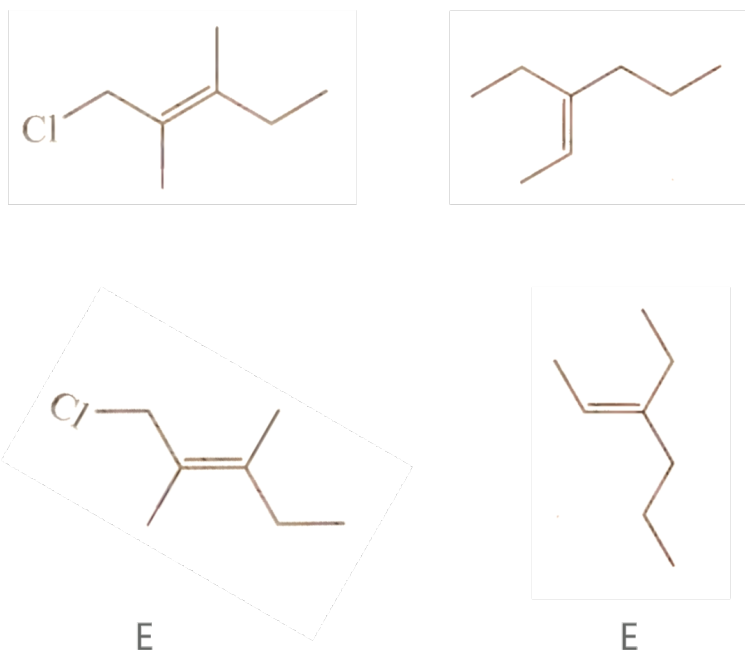
当使用键线式表示分子结构时, 较难判断基团相对于碳键的位置, 此时我们可以将原图旋转, 将碳键放正, 此时基团上下与直接观察所得结果一致



将其转变为:



练习：



5.3.5 哪种构型更稳定？

反式构型更稳定

原因：降低空间位阻

相同基团的空间位阻位于另外两个基团之间以及 Z/E 构型的稳定性问题则需具体讨论

5.4 旋光异构

5.4.1 什么是旋光异构？

- **旋光异构（对映异构）**：分子因手性（Chirality）导致其能够旋转平面偏振光的方向，从而产生两种不同的光学异构体 一种现象
- **手性**：指一个物体或分子与其镜像不能完全重合的性质，类似于左手和右手的关系——看似相同，但无法通过旋转或平移使两者完全重叠 一种特性，是旋光异构产生的原因

• 旋光异构体（对映异构体）：互为实物与镜像而不可重叠的立体异构体 不同具体空间排列之间的关系

• 左旋与右旋：

左旋 (-)：使偏振光向逆时针方向旋转

右旋 (+)：使偏振光向顺时针方向旋转

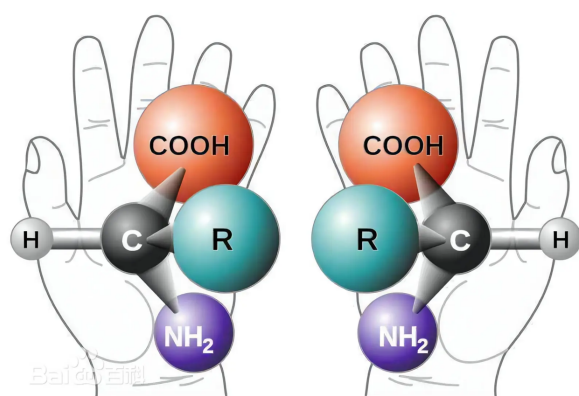
注意：

1. 可以说某分子为手性分子，但不能说其是对映异构体，只能说一对分子互为对映异构体

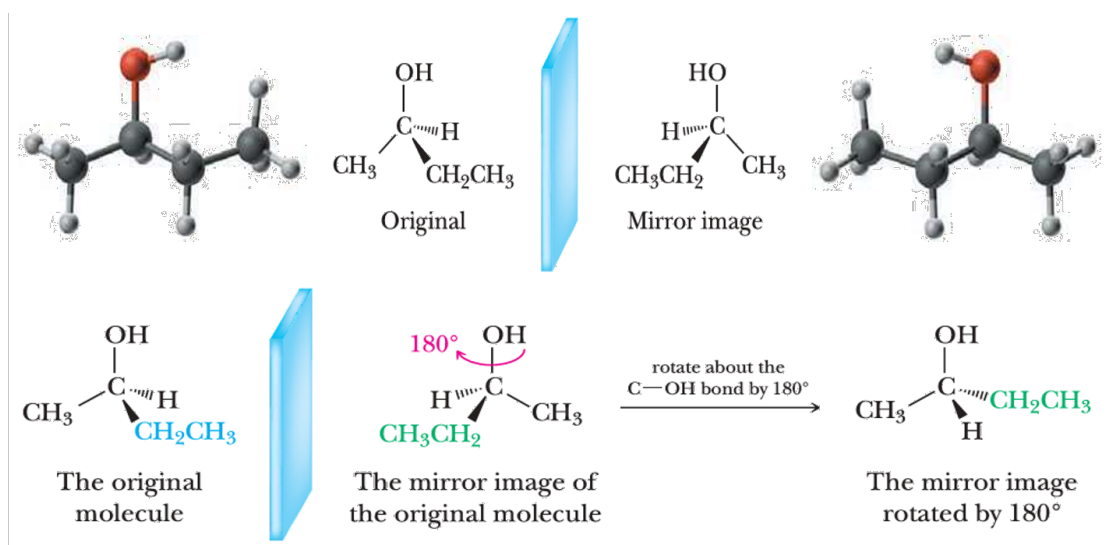
2. 左旋/右旋是由实验测定，属于分子本身的固有属性；R/S 则为人为规定的命名系统，与左旋/右旋完全独立

5.4.2 旋光异构为什么不是两个相同分子？

R 基朝向相同时一个在羧基的顺时针侧，一个在逆时针侧；R 基相对羧基位置相同时两者朝向不同



两个相同分子可以由平移或旋转相互转化，但对映异构体无法通过类似操作相互转化对映异构体是分子内部的结构差异，平移或旋转只能改变全局位置和朝向。



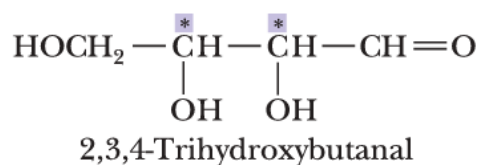
5.4.3 如何判断是否为手性分子？

• 手性 C 原子：便捷高效，能解决绝大多数问题

- **检查对称性**：若具有对称平面或对称轴则可通过对称操作与原分子重合，则其为非手性分子
- **旋转对比**：画出该分子的镜像，并尝试通过旋转得到。若得不到，则为手性分子

其中，手性 C 原子是现阶段判断手性分子最常用的方法

手性 C 原子：与四个各不相同原子或基团相连的碳原子，用 C* 表示



注意：

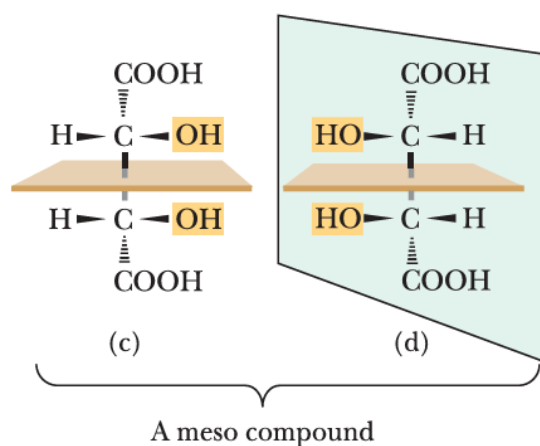
一个分子内可以有多个手性 C 原子

思考：

1. 无手性 C 原子就一定不是手性分子吗？

氮、磷、硫等杂原子也可成为手性中心

2. 有手性 C 原子就一定是手性分子吗？



分子内含有手性中心，但因存在对称元素 (如对称面或对称中心)，导致分子整体无旋光性和手性，称为内消旋体

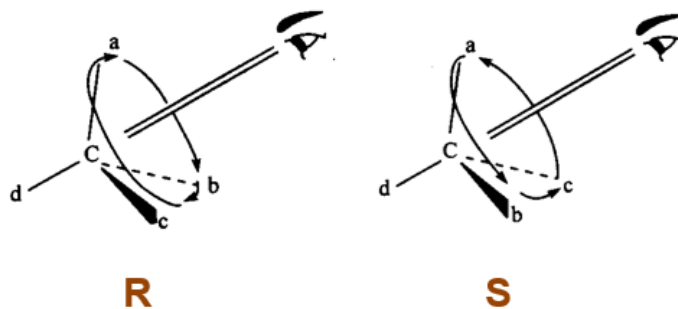
5.4.4 如何判断 R/S?

R/S 判断步骤：

1. 基团排序：将手性 C 原子上的四个不同基团按次序规则从大到小排序 ($a > b > c > d$)
2. 安排最不优：将最低次序最不优) 基团远离观察者，置于最远处
3. 观察基团方向：看其余三个基团从最优基团到相对不优基团的排布方向，即 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 的方向
4. 进行判定：若为顺时针，则 R；若为逆时针，则 S

简便方法：

当最不优基团朝向纸面内时，你所在的位置就是其对面，可以直接观察



交换基团法：

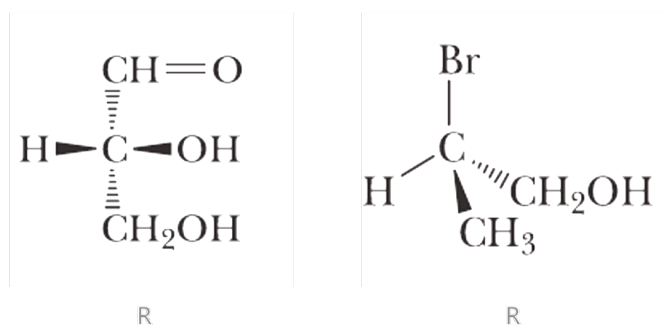
若最不优基团未指向后方，可通过交换基团将其“移走”

具体步骤：

1. 交换最不优基团与任意一个基团 (R/S 反转一次)
2. 再交换另外两个基团 (R/S 再反转一次，抵消第一次反转)

交换两次不改变构型，且最不优基团被移动至远离观察者的位置，再直接观察即可

示例：



5.4.5 消旋体是什么？

消旋体，是指分子旋光性运动的一种形式，有外消旋体和内消旋体

- **外消旋体**：由等量旋光方向相反、旋光能力相同的分子混合而成，其旋光作用相互抵消，因此消旋体整体不表现出旋光性 混合物
- **内消旋体**：分子内含有两个或多个手性中心，但因具有对称因素而形成的无旋光性化合物 化合物

对映异构体数和外消旋体数计算：

不相同的不对称碳原子数	对映异构体数	外消旋体数
1	2	1
2	4	2
3	8	4
4	16	8
n	2^n	2^{n-1}

以 2 个不相同的手性 C 原子举例，(R, R)、(S, S); (R, S)、(S, R) 共计 4 种情况，即对映异构体数为 4 类
 似一个集合的子集个数的计算方式，只不过一个是可取可不取，一个是可 R 可 S

外消旋体是等量对映异构体的混合物，每对对映异构体可形成 1 个外消旋体，故为对映异构体数/2

注意：

对映异构体数 $\neq$ 互为对映异构体

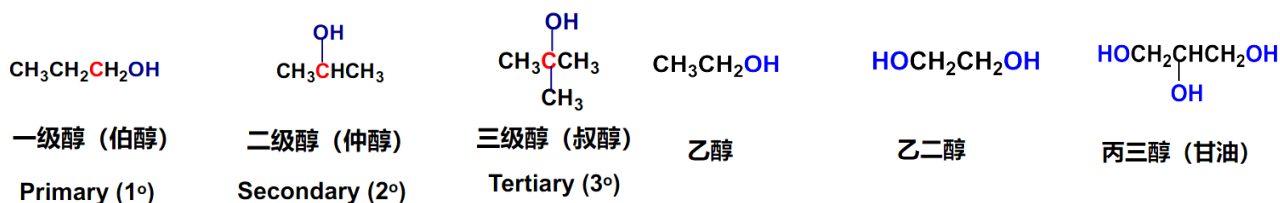
对映异构体数为 4，即两对对映异构体

第六章 醇

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

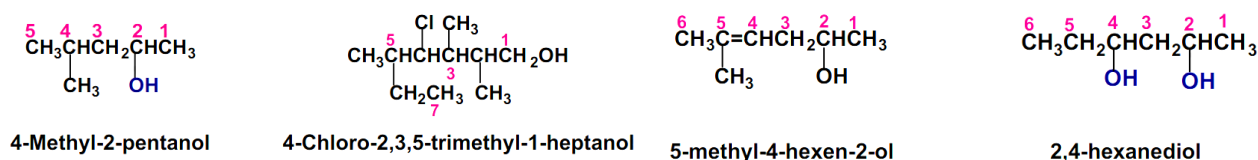
6.1 醇的分类

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



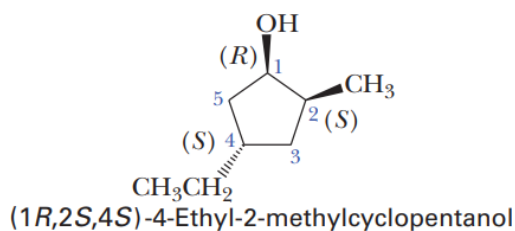
按 -OH 数目不同可以将醇分成一元醇、二元醇、三元醇。

6.2 醇的系统命名法



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

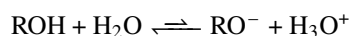
在命名环状醇时, 需要在碳环命名的基础上将 -OH 作为 1 号碳开始编号, 并且使得所有取代基的位次最小, 最后使用 R/S 标记法表示出所有的立体中心。



6.3 醇的反应

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

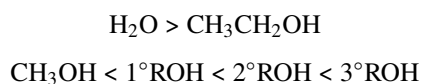
6.3.1 酸碱反应



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

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		

从表中可以看出酸性顺序为：

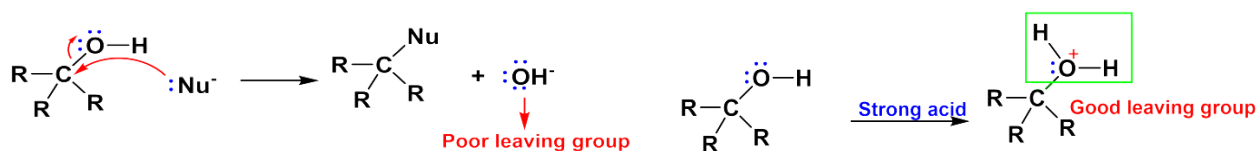


醇一般是比水稍弱的酸，随着碳的级数的增加，其酸性还在递减。这是由于烷基的推电子效应使得O-H 键的电子对稍向H 原子偏移，削弱了O-H 键的极性，使得羟基不容易电离出氢离子，同时推电子效应也增强了 RO^- 的碱性，使得醇氧负离子不稳定，容易与其他酸反应，由此级数高的醇的酸性较弱。而较弱的酸性使得醇不与碳酸氢钠或氨反应，而与更强的碱或者碱金属反应，如氢化钠 (NaH)、氨基钠 (NaNH_2) 或者钠单质。

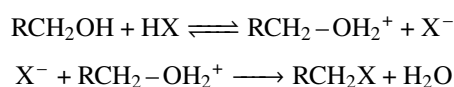
醇也具有弱碱性，如乙醇可以在硫酸的水溶液中转化为 $\text{p}K_a = -2.4$ 的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ 。

6.3.2 卤代烃的合成

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



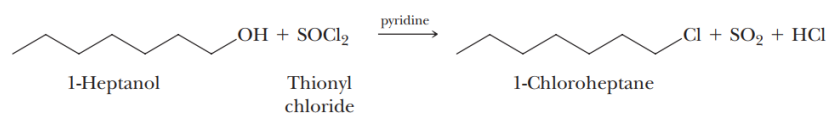
该反应的反应机理如下：



第一步羟基氧与氢离子结合形成氧鎓离子，接着第二步卤负离子 X^- 进攻 αC 原子形成过渡态成键，同时碳氧键断裂，水分子脱离。这是一个 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，而叔醇可以通过 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应生成卤代烃。该反应中首先羟基氧结合氢离子，接着水分子脱离形成碳正离子，然后卤素负离子进攻碳正离子成键形成卤代烃。造成不同级数的醇的取代机理不同的原因是电子效应和空间位阻。

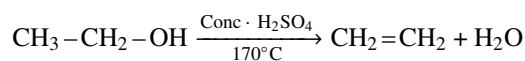
6.3.3 与氯化亚砷的反应

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

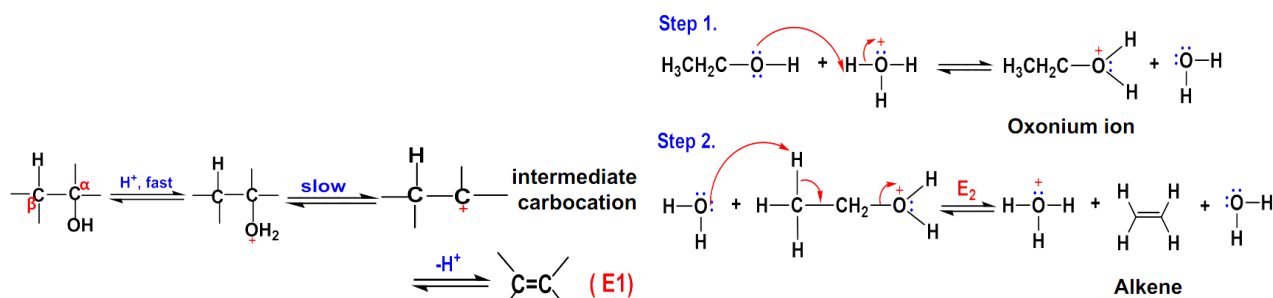


6.3.4 消除反应

醇可以在浓硫酸催化和加热条件下生成烯烃，如乙醇的分子内脱水：



该反应的机理如下：

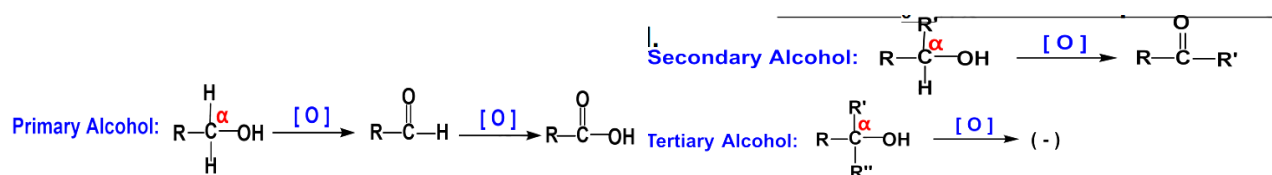


消除反应的反应活性为： $3^\circ\text{ROH} > 2^\circ\text{ROH} > 1^\circ\text{ROH}$ 。一级碳可能按照如上的两步机理进行反应。

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

6.3.5 氧化反应

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



第七章 醚

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

7.1 醚的结构

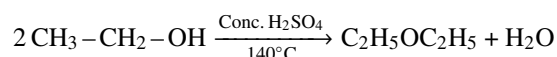
在甲醚 (二甲基醚, dimethyl ether) 中, 氧的两个 sp^3 杂化轨道与碳原子形成 σ 键, 而氧的另外两个 sp^3 杂化轨道则各包含一对孤对电子。醚是极性化合物, 其中氧带部分负电荷, 与之相连的每个碳都带部分正荷。然而由于位阻的存在, 纯液体中的醚分子之间只存在微弱的引力。因此醚的沸点远低于同等分子量的醇的沸点, 而接近具有相当分子量的碳氢化合物的沸点。由于醚的氧原子带有部分负电荷, 因此醚可以与水形成氢键, 因此比具有相同分子量和形状的碳氢化合物更容易溶于水。

7.2 醚的命名

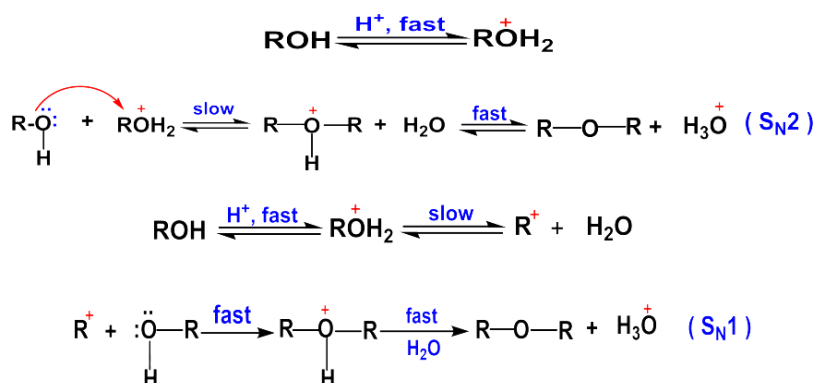
醚的取代基顺序按字母顺序确定, 如甲基乙基醚为 *ethyl methyl ether*。之后在末尾加上醚 *ether* 即可。当两个取代基相同时, 只需要在取代基名称前加上 *di* 即可, 如二甲基醚 *dimethyl ether*、二苯基醚 *diphenyl ether*。而含有多个氧原子的大环醚一般称作冠醚, 如 *18-crown-6-ether*。

7.3 醚的制备

简单的对称醚一般通过取代反应进行制取:



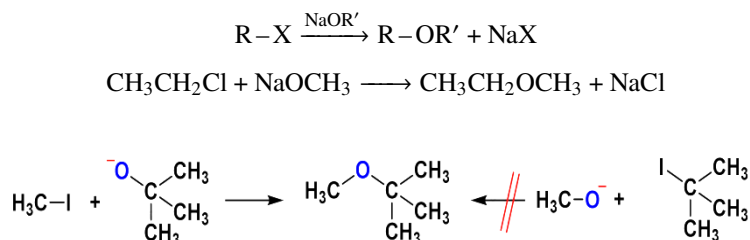
该反应的机理如下:



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

7.3.1 Williamson 醚合成法

该合成反应涉及到醇盐和伯卤代烃或苯磺酸盐之间的 S_N2 反应。反应中所需的醇盐一般是用强碱如氢氧化钠与醇反应制备的。同时由于该反应为 S_N2 反应，伯醇相较于仲醇和叔醇更容易反应。在应用该合成法时需要注意：如果反应需要合成叔醚，则需要利用叔氧负离子进攻低取代的卤代烃，这是由于醇钠既是亲核试剂也是碱性试剂，卤代烃在此条件下既能发生 S_N 反应，也能发生消除反应。由于叔碳的空间位阻很大，因此反应不利于 S_N 反应，而有利于双分子消除反应，因此使用低取代醇钠进攻叔碳正离子的主产物不是醚。

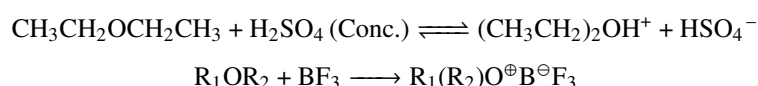


7.4 醚的反应

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

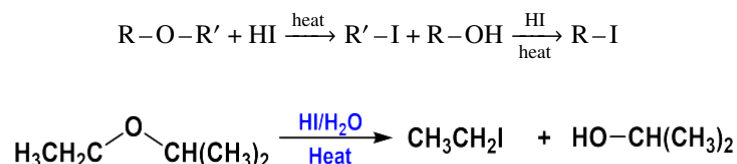
7.4.1 氧鎓盐的形成

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



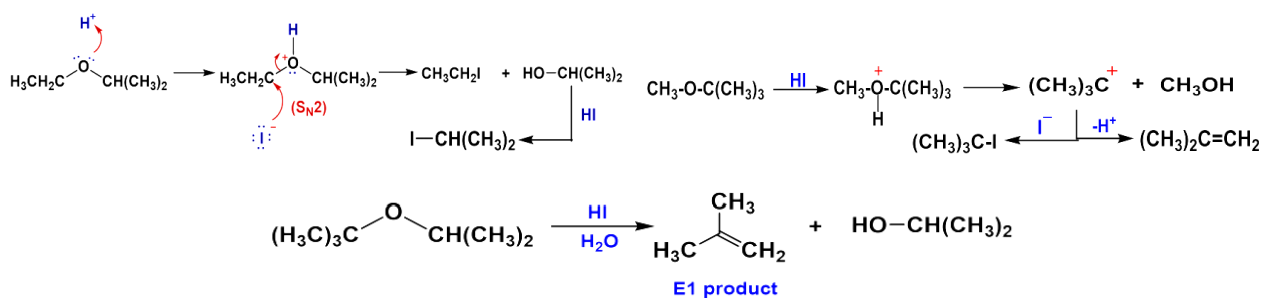
7.4.2 醚键的裂解

醚是不活泼的官能团，但可以被强酸如HI 或HBr 裂解。



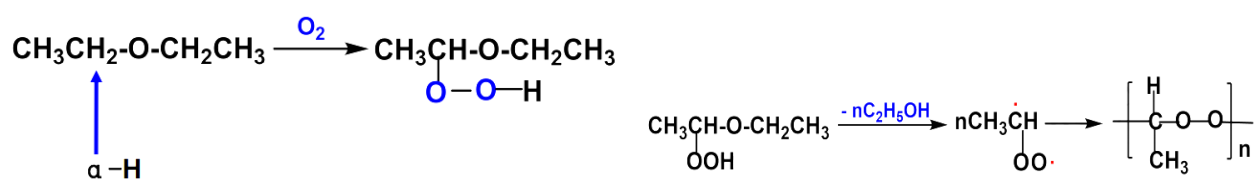
伯醚和仲醚通过通过 S_N2 反应机理生成 α 碳上 R 基取代最少得卤代烃和取代较多的醇，如乙基异丙基醚裂解的产物就是卤乙烷和异丙基醇。这个反应需要酸催化，因为质子化后烷基氧离子从差的离去基团转化为醇这种好的离去基团。反应机理如下图??。

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



7.4.3 醚的氧化反应

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



第八章 卤代烃

内容提要

- 卤代烃的命名
- 卤代烃的 β 消除反应
- 卤代烃的结构分析
- 亲核取代反应与 β 消除反应的竞争
- 卤代烃的亲核取代反应
- 试剂的亲核性、碱性与溶剂的质子性

本章主要介绍卤代烃。我们首先介绍与卤代烃有关的命名法要点，然后从分析卤代烃的结构出发介绍其特征反应：亲核取代反应与 β 消除反应，以及二者之间的竞争。卤代烃特征反应的进行与反应试剂的亲核性、碱性和溶剂的质子性有关，我们会在本章的最后介绍其判断方法。

8.1 卤代烃的命名

卤代烃的 IUPAC 命名法中，需要特别注意的有以下两点：

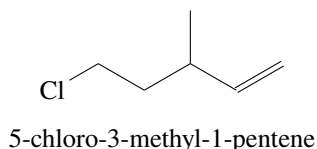
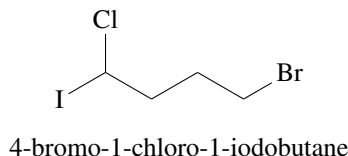
- 对主碳链标号时，让优先官能团的编号最小。

“优先官能团”是命名法中的重要概念。通常来说，优先官能团即是更活跃、更容易反应的官能团，我们在命名中将其置于靠前的位置以彰显其地位。一些常见的官能团的优先顺序如下：

-COOH (羧酸), -CO-OOH (过氧酸), -COOH (羧酸), -CO-OOH (过氧酸), -SO₃H (磺酸), (酸酐), -COOR (酯), -COX (酰卤), (酰胺), -CN (腈), -CHO (醛), (酮), -OH (醇), Ar-OH (酚), -SH (硫醇), Ar-SH (硫酚), -C $\equiv$ C- (炔), (烯), (烷), -NH₂ (胺), (亚胺), (醚), -X (卤代烃), -NO₂ (硝基化合物)。

- 卤素的前缀：fluoro-, chloro-, bromo-, iodo-。

下面给出几个有机化合物的命名作为例子：

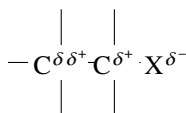


8.2 卤代烃的结构分析

本课程的名称为“物质结构与性质”，结构与性质始终是化学探讨的重要课题。在分析卤代烃这一新物质时，我们要以“结构决定性质”这一基本原理作为指导思想，从分析其结构入手研究其性质。

卤素原子是卤代烃的特有官能团，决定了卤代烃的性质。由于卤素原子 X 电负性大，其与碳原子成键时带负电荷；相应地，与卤素原子 X 直接相连的碳，即 α -C，将带上正电荷。这样的电荷分布通过诱导效应传递至与 α -C 直接相连的碳，即 β -C。

以上即是卤代烃结构的要点，示意如下：



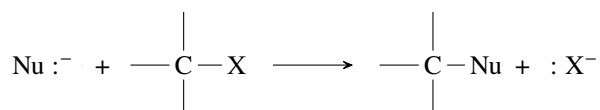
基于上述结构分析，我们可以得到这样的性质：

- α -C 易被其他亲核试剂攻击，从而 X^- 被取代。(亲核取代, *Nucleophilic Substitution*)
- X^- 与 β -C 上的 H^+ 易失去，从而 α -C 与 β -C 之间形成双键。(β消除, β -Elimination)

8.3 卤代烃的亲核取代反应

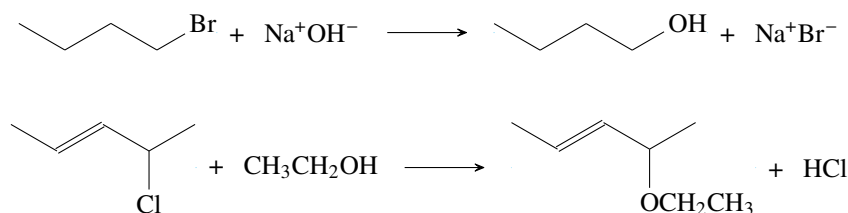
亲核取代反应是一类重要的反应。由前面的分析得知，卤代烃中的 α -C 带正电，易被亲核试剂攻击，从而可以发生亲核取代反应。

卤代烃的亲核取代反应通式如下：



其中， Nu^- 是亲核试剂， X 是离去基团 (*leaving group*)。它们两个与参与反应的卤代烃（有时也称为底物）的性质共同影响着反应的进行。

下面给出了几个卤代烃的亲核取代反应的例子。

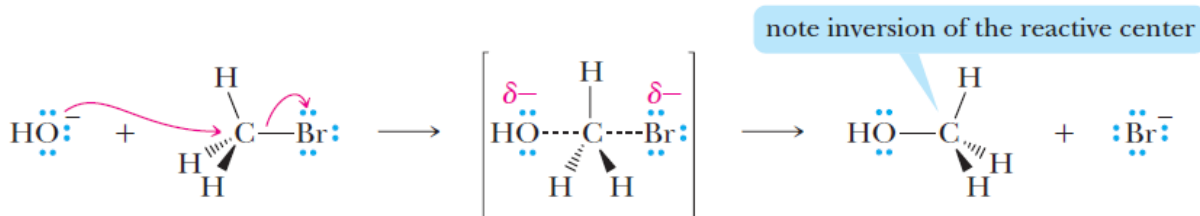


8.3.1 反应机理

卤代烃发生亲核取代反应时，生成新的碳-亲核试剂键，并释放出卤素离子。这种反应的机理主要分为两种类型：双分子亲核取代反应 (S_N2) 和单分子亲核取代反应 (S_N1)。

8.3.1.1 S_N2 反应

S_N2 反应是一种一步反应机理，在亲核试剂攻击卤代烃的 α -C 原子的同时，卤素离子离去。这种反应的速率取决于卤代烃和亲核试剂的浓度，因此被称为双分子反应。该反应的过程如下所示：



反应机理的分析揭示了 S_N2 反应的以下特点：

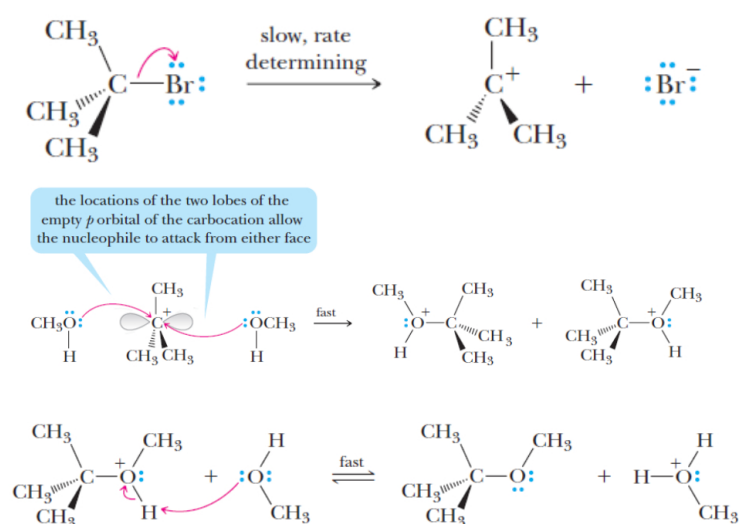
- 反应速率与卤代烃和亲核试剂的浓度成正比。用公式可以表示为：

$$v = k[\text{卤代烃}][\text{亲核试剂}]$$

- 由于反应时亲核试剂从卤素原子的背后攻击 α -C 原子，反应前后 α -C 原子将会发生构型反转。

8.3.1.2 S_N1 反应

S_N1 反应是一种两步反应机理，首先卤代烃的碳-卤素键断裂，生成碳正离子和卤素离子；然后，亲核试剂攻击碳正离子，生成新的碳-亲核试剂键。这种反应的速率主要取决于卤代烃的浓度，因此被称为单分子反应。该反应的过程如下所示：



上图中有三个式子，我们通常将后两个反应式看作一步。反应机理的分析揭示了 S_N1 反应的以下特点：

- 反应分两步进行，第一步（碳-卤素键断裂）为决速步骤。这是由于第一步反应生成的中间产物稳定性相对较差，从而使得第一步反应活化能较高。
- 于是反应速率仅与参与决速步骤的卤代烃有关。用公式可以表示为：

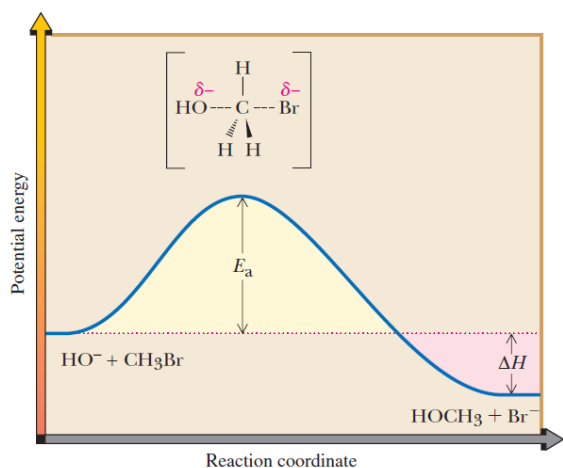
$$v = k[\text{卤代烃}]$$

- 由于在第二步反应（碳-亲核试剂键生成）中，亲核试剂可以从两个方向攻击碳正离子，于是形成两种互为对映异构的产物，从而形成外消旋体。

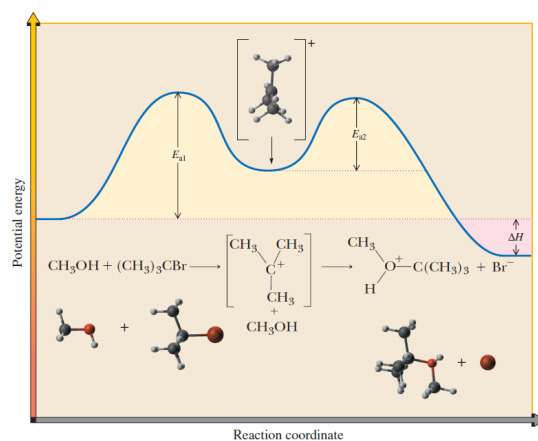
8.3.1.3 S_N2 反应与 S_N1 反应的反应能量图

8.3.2 S_N2 反应与 S_N1 反应的对比

反应类型	S_N2 反应	S_N1 反应
反应步骤	一步：断键成键同时	两步：先断键后成键
决速步骤	/	第一步（断键）
反应速率	$k[\text{卤代烃}][\text{亲核试剂}]$	$k[\text{卤代烃}]$
立体构型	构型反转	外消旋化



(a) S_N2 反应能量图



(b) S_N1 反应能量图

8.3.3 判断 S_N2 反应与 S_N1 反应的方法

8.3.3.1 空间位阻

空间位阻是判断 S_N2 与 S_N1 反应时最重要的因素之一。由于 S_N2 反应中 C-X 键的断裂与 C-Nu 键的形成同时进行，亲核试剂需要从背后进攻 α -C。于是，当 α -C 是叔碳时，没有足够的空间使亲核试剂接触 α -C，从而 S_N2 反应不能发生。

8.3.3.2 电子效应

在 S_N1 反应中，反应中间体（碳正离子）的稳定性越强，第一步反应（即决速步骤）的活化能就越低，于是反应就更容易进行。于是，当 α -C 是仲碳或叔碳时，由于 α -C 所连基团较多，且这些基团都具有给电子的效应，它们可以使碳正离子相对稳定，从而 S_N1 反应可以发生；当 α -C 是伯碳或卤素直接与甲基相连时，碳正离子很少或不能得到其他基团所给电子，于是稳定性差，从而 S_N1 反应难以发生。

8.3.3.3 亲核试剂强弱

S_N2 反应的反应速率受到底物与亲核试剂的共同影响，而 S_N1 反应的反应速率只与底物有关。因此当亲核试剂较强时， S_N2 更容易发生；当亲核试剂较弱时， S_N1 有可能发生。

8.3.3.4 溶剂的质子性

在 S_N1 反应中，反应中间体（碳正离子）和离去基团（卤素阴离子）越稳定，反应就越容易进行。而在质子性溶剂中，质子溶剂通过其部分带负电的氧原子与阳离子之间的静电相互作用，以及其部分带正电的氢原子与阴离子之间的静电相互作用，来稳定离子化合物的阴离子和阳离子组分。从而质子性溶剂有利于 S_N1 反应的发生。

在 S_N2 反应中，亲核试剂的活性对于反应非常重要。非质子溶剂与阴离子的相互作用较弱，阴离子在溶液中保持较高的反应活性，从而使亲核试剂更容易攻击底物。于是，非质子性溶剂有利于 S_N2 反应的发生。

8.3.3.5 小结

下表总结了 S_N2 反应与 S_N1 反应的发生条件。据此可以判断一个亲核取代反应是 S_N2 反应还是 S_N1 反应。

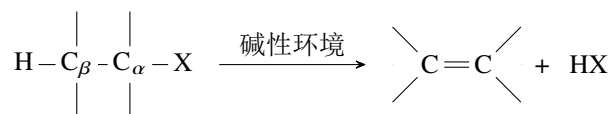
α -C 种类	S_N2 反应	S_N1 反应
甲基	发生	不发生（中间体不稳定）
伯碳	发生	不发生（中间体不稳定）
仲碳	强亲核试剂、非质子性溶剂	弱亲核试剂、质子性溶剂
叔碳	不发生（空间位阻）	发生

8.4 卤代烃的 β 消除反应

消除反应是另一类重要的反应。由前面的分析得知，卤代烃中的 α -C 和 β -C 都带正电，可以使碳氢键的电子对向碳偏移，容易失去所连的氢原子，从而可以发生消除反应。

如果 α -C 上的卤素原子和氢原子一同失去，将生成卡宾类化合物。卡宾含有一个电中性的二价碳原子，在这个碳原子上有两个未成键的电子。卡宾的寿命远低于 1 秒，只能在低温下（77K 以下）捕集，在晶格中加以分离和观察，本课程不对其进行探讨。

我们主要讨论的是 β -C 上的氢原子的消去。当它与 α -C 上的卤素原子一同失去时， α -C 和 β -C 之间恰好可以形成一个双键，这就完成了 β 消除反应。其反应通式如下：



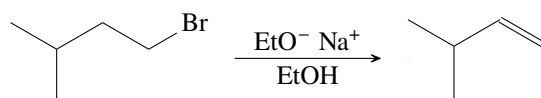
8.4.1 扎伊采夫规则

当 β -C 有多个时，反应会生成多种产物，其中最稳定的就是反应的主产物。产物的稳定性与碳碳双键上的取代基有关。碳与取代基之间的 σ 键与碳碳之间的 π 键可以形成 $\sigma-\pi$ 超共轭效应，从而使产物更加稳定。那么，碳碳双键上取代基较多的产物就较为稳定，于是会成为主产物。于是我们得到了这样的结论：

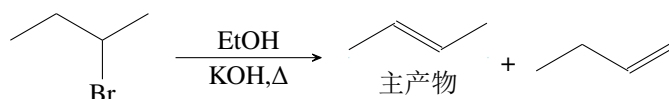
扎伊采夫规则 (Zaitsev's rule)

β 消除反应的主要产物是最稳定的烯烃；也就是说，主要产物是碳碳双键上取代基数量最多的烯烃。

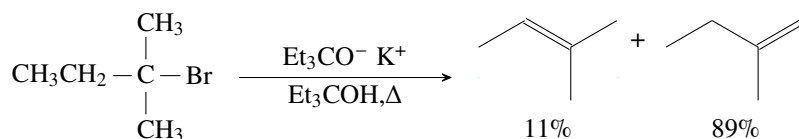
需要注意的是，在分析具体问题的过程中，我们应该把握的是如“稳定的产物是主产物”这样的基本原理，扎伊采夫规则，以及马氏规则等规则，都是人们分析稳定性时所得的经验规律，不能揭示本质的原理。因此这些规则常有反例，具体问题具体分析才是关键。下面给出了几个例子用于说明这一规则：



其中 Et 表示乙基。在这一反应中，由于 β -C 只有一个，所得的消除产物也是唯一的。



在这一反应中， β -C 有两个，因此会得到两种消除产物。由于左侧的 β -C 连了一个甲基而右侧没有，左侧 β -C 的消除产物也更加稳定，是主产物。



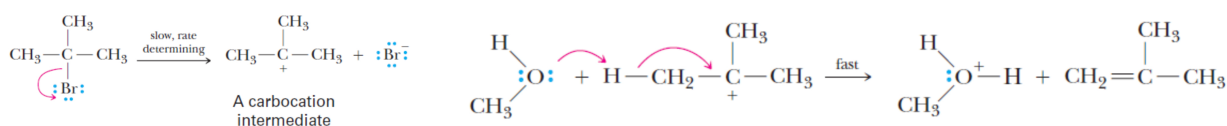
这一反应是扎伊采夫规则的反例。该反应中，底物（卤代烃）含有两种 β -C，生成了两种产物。虽然 α -C 左侧的 β -C 所连取代基较多，能提供更高的稳定性；但是当碱的强度及体积较大时，遵守扎依采夫规则的产物逐渐减少，而反扎依采夫定向的产物逐渐增加。这是因为碱的体积和强度增大后空间位阻较大的 β -H（ β -C 上的氢）不易受到进攻，而空阻小、酸性强的 β -H 更容易反应。

8.4.2 反应机理

卤代烃发生 β 消除反应时，在碱的作用下从 α -C 上消去一个卤素原子，并从相邻的 β -C 上消去一个氢原子，形成一个新的双键。这种反应的机理主要分为两种类型：单分子 β 消除反应（E1）和双分子 β 消除反应（E2）。

8.4.2.1 E1 反应

E1 消除反应是一种两步反应机理，首先卤代烃的碳-卤素键断裂，生成碳正离子和卤素离子。然后，碱从碳正离子中消去一个 β -H，从而 α -C 与 β -C 之间形成双键。该反应的过程如下所示：



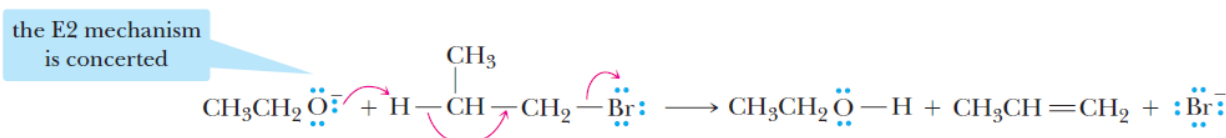
反应机理的分析揭示了 E1 反应的以下特点：

- 反应分两步进行。与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应类似地，第一步（碳-卤素键断裂）为决速步骤。
- 于是反应速率仅与参与决速步骤的卤代烃有关。用公式可以表示为：

$$v = k[\text{卤代烃}]$$

8.4.2.2 E2 反应

E2 消除反应是一种一步反应机理，其中碱同时与卤代烃的 β -H 和卤素原子作用，形成一个过渡态，然后卤素原子和 β -H 同时离去，形成新的双键。该反应的过程如下所示：



反应机理的分析揭示了 E2 反应的以下特点：

- 反应速率与卤代烃和碱的浓度成正比。用公式可以表示为：

$$v = k[\text{卤代烃}][\text{碱}]$$

8.4.3 E1 反应与 E2 反应的对比

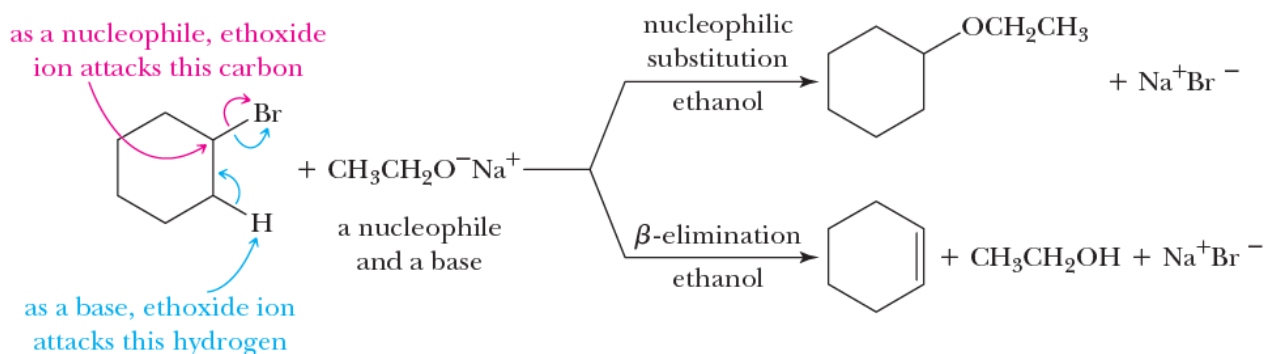
反应类型	E1 反应	E2 反应
反应步骤	两步：先失去 X^- 后失去 H^+	一步：同时失去
决速步骤	第一步（失去 X^- ）	/
反应速率	$k[\text{卤代烃}]$	$k[\text{卤代烃}][\text{碱}]$

8.4.4 判断 E1 反应与 E2 反应的方法

大致来说，由于 E2 反应的速率与碱的浓度与强度有关，通常在碱性较强的环境下 E2 反应容易进行；而 E1 反应更多地发生在碱性或亲核性较弱的环境下。在下一节中，我们将要探讨亲核取代反应与 β 消除反应的竞争，其中将更为详细地讨论判断 E1 反应与 E2 反应的方法。

8.5 亲核取代反应与 β 消除反应的竞争

因为所有的亲核试剂也都是碱，所以亲核取代反应和碱促进的 β 消除反应是相互竞争的反应。下面给出了二者竞争的一个例子：



亲核取代反应与 β 消除反应之间的竞争常受卤代烃的结构、试剂的亲核性强弱、试剂的碱性强弱、试剂的体积大小及反应的温度等多种因素共同影响和控制。

8.5.1 卤代烃的结构

在前面的讨论中，我们知道 α -C 所连碳原子的数量决定着亲核取代反应的类型。事实上，它与 β 消除反应也密切相关。

- 在 E1 反应中，与在 S_N1 反应中类似地，反应中间体中的碳正离子需要周围的基团给电子以维持自身稳定。于是，当 α -C 是伯碳时，碳正离子稳定性差，E1 反应难以进行。
- β 消除反应中， β -C 上的氢离子需要失去。当 α -C 上所连的基团越多， β -C 上的氢离子数量就越多， β 消除反应就更容易进行。

8.5.2 试剂的亲核性强弱与碱性强弱

我们知道，在 S_N2 反应中，试剂的亲核性强弱对于反应速率影响较大；而 β 消除反应主要由碱性所影响。

- 当试剂的亲核性较强时， S_N2 反应与 E2 反应更有可能发生。在试剂的碱性强时，多发生 E2 反应；在试剂的碱性弱时，一般只能发生 S_N2 反应。
- 当试剂的亲核性较弱时，一般发生 S_N1 反应与 E1 反应。它们二者的竞争主要受反应温度的影响，我们后面会讨论它。

8.5.3 试剂的体积大小

在 S_N2 反应中，亲核试剂需要从背后进攻 α -C，于是空间位阻容易成为阻碍 S_N2 反应发生的因素。当亲核试剂碱性较强且体积较大时，有时 S_N2 反应可能受到阻碍，从而发生 E2 反应。

8.5.4 反应的温度

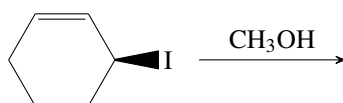
亲核取代反应中仅涉及 C-X 键的断裂，所需能量相对较低；而 β 消除反应中涉及 C_α -X 键和 C_β -H 键的断裂，所需能量相对较高。因此，反应温度较低时（如室温），取代反应容易发生；反应温度较高时（如有加热、高温条件），更有利于消除反应的进行。即：低温取代，高温消除。

8.5.5 小结

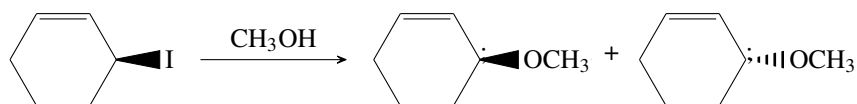
下表汇总了判断主要发生的反应类型的一般方法：

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

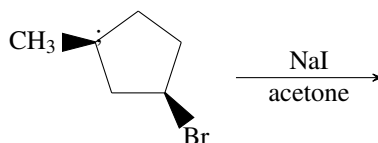
判断反应类型时，通常可以先判断卤代烃中 α -C 的类型，然后再相应类型中考察所有可能的反应，结合试剂、溶剂的性质与温度进行判断。下面我们给出一些例子，演示判断反应类型的方法：



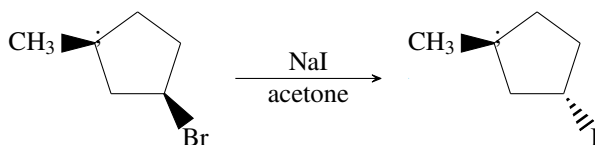
此例中， α -C 为仲碳，四种反应均可能发生。由于试剂甲醇的亲核性弱，故发生 S_N1 或 E1 反应。由于反应温度为常温，推测发生 S_N1 反应。事实也是如此。注意 S_N1 反应发生外消旋化，生成两种产物：



再举一例：



此例中， α -C 同样为仲碳。由于碘离子的亲核性弱而碱性强，推测发生 S_N2 反应，生成构型反转的产物：



需要注意的是，卤代烃的亲核取代反应与 β 消除反应实际上是共同发生的，我们只能根据性质判断出主要发生的反应类型，而并不意味着另一种反应不进行。同时，生成产物的具体比例需要实验测量，这超出了我们讨论的范围。

8.6 试剂的亲核性、碱性与溶剂的质子性

在前文对于卤代烃特征反应的分析中，我们提到，卤代烃特征反应的进行与反应试剂的亲核性、碱性和溶剂的质子性有关。我们以下将介绍其判断方法，并给出一些常见物质的这些性质。

8.6.1 试剂的亲核性

亲核性 (Nucleophilicity) 是指一个原子或分子在化学反应中作为亲核试剂 (Nucleophile) 的能力，即它能够提供一对电子来与正电性中心 (通常是碳原子) 形成共价键的性质。

试剂的亲核性强弱受多种因素影响，其中包括：

- 电荷：负电荷的亲核试剂通常比中性的亲核试剂更具有亲核性。
- 电子对的可用性：原子上的孤对电子越容易提供，其亲核性越强。

除此之外，我们在前面也提到过，溶剂的性质和试剂的体积都会影响亲核性。下表给出了一些常见试剂的亲核性强弱：

8.6.2 试剂的碱性

在路易斯酸碱理论中，碱指的是给电子的试剂。由于亲核试剂可以向正电性中心提供电子对，我们说亲核试剂都是碱。然而，碱性与亲核性是不同的性质，二者也并不是完全相关。由酸碱理论所揭示的，我们通常根据试剂给电子的能力或其共轭酸的酸性来判断其碱性。

8.6.3 溶剂的质子性

溶剂的质子性 (Protonic Nature of Solvents) 是指溶剂分子通过其质子 (H) 与其他分子或离子发生相互作用的能力。前文提到，质子性溶剂有利于 S_N1 反应的发生，非质子性溶剂有利于 S_N2 反应的发生。

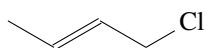
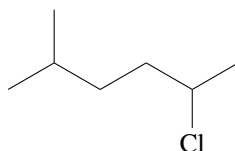
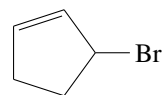
质子性溶剂通常含有羟基，常见的一些溶剂，如水、醇类、羧酸等都是质子性溶剂。常见的非质子性溶剂有二甲基亚砜 (DMSO)、丙酮、二氯甲烷、二乙基醚等。

Effectiveness as a Nucleophile	Nucleophile
↑ Increasing nucleophilicity	<div> <div>good</div> <div> $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}^-, \text{I}^- \\ \text{CH}_3\text{S}^-, \text{RS}^- \\ \text{HO}^-, \text{CH}_3\text{O}^-, \text{RO}^- \end{array} \right.$ </div> </div> <div> <div>moderate</div> <div> $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}^-, \text{F}^- \\ \text{CH}_3\text{CO}^-, \text{RCO}^- \\ \text{CH}_3\text{SH}, \text{RSH}, \text{R}_2\text{S} \\ \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N} \end{array} \right.$ </div> </div> <div> <div>poor</div> <div> $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{OH}, \text{ROH} \\ \text{CH}_3\text{COOH}, \text{RCOOH} \end{array} \right.$ </div> </div>

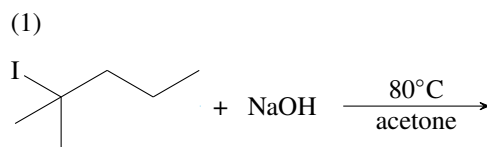
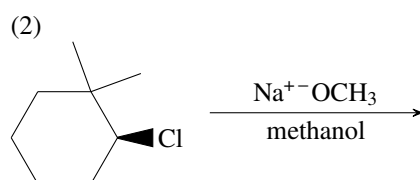
the table shows that negatively charged species are better nucleophiles than neutral species

第八章 练习

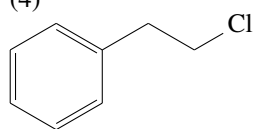
1. 写出以下卤代烃的 IUPAC 名称:



2. 判断以下反应的主反应类型 (S_N2 、 S_N1 、E1、E2), 并写出主产物:



(4)



第九章 芳香烃

内容提要

- 芳香性
- 芳香亲电取代反应
- 芳香烃的命名
- 芳香烃的氧化还原反应
- 芳香烃的结构
- 苯酚的命名及反应

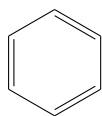
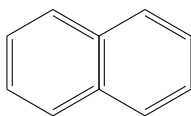
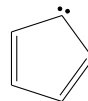
9.1 芳香性

在介绍芳香烃之前，我们先要了解并学会判断一个物质是否有芳香性。

“芳香”一词最初是用于描述类似苯的结构，因为这些化合物具有独特的气味，但在现代化学中，这一术语的含义已经有所不同。

芳香烃是高度不饱和的化合物，但与烯烃和炔烃不同，它们相对不活泼。它们发生反应时会保留芳香环体系，其行为与烯烃或多烯烃不同。

芳香烃是环状且平面的，具有 sp^2 杂化的原子。芳香体系可以是单环的或多环的，也可以是中性的或带电的。

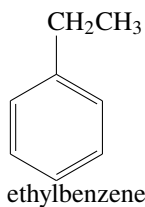
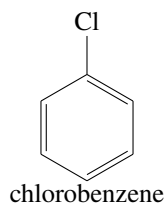
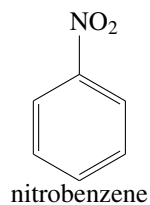


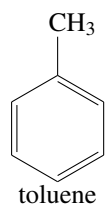
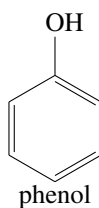
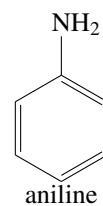
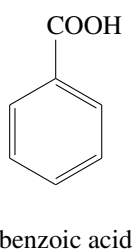
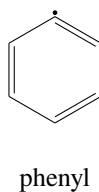
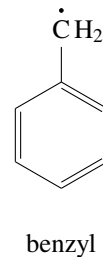
他们还遵循休克尔规则，具有 $4n + 2$ 个 π 电子，其中 $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ 因此，具有 6、10、14……个 π 电子的环状体系是具有芳香性的。

9.2 芳香烃的命名

9.2.1 单取代苯

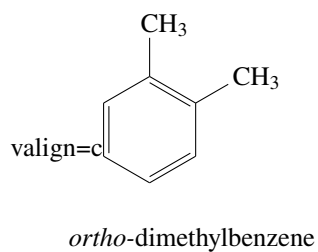
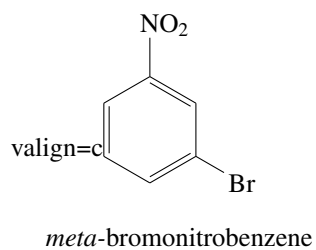
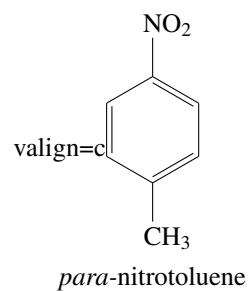
常见的单取代苯类化合物及取代基有：





9.2.2 二取代苯

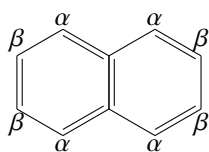
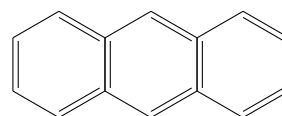
常见的二取代苯类化合物有：



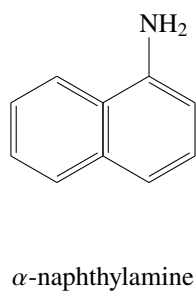
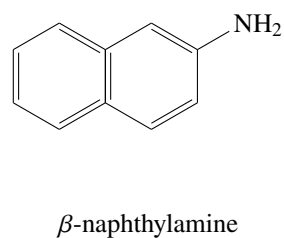
其中，*ortho*-表示邻位，可简写为 *o*-；*meta*-表示间位，可简写为 *m*-；*para*-表示对位，可简写为 *p*-。

9.2.3 多环芳烃

常见的二取代苯类化合物有：

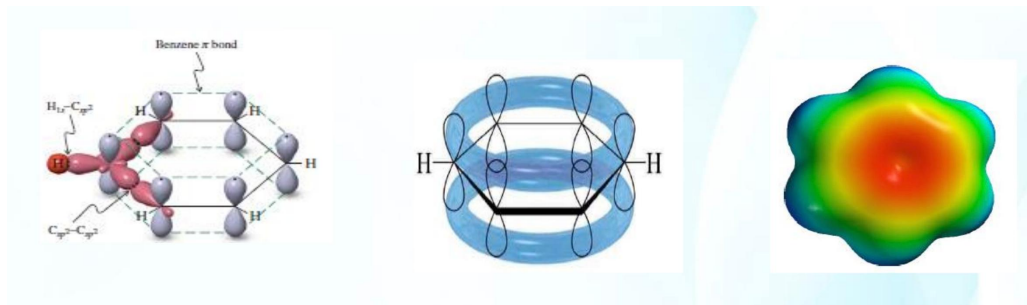


其中最常见的是萘，即 naphthalene。萘上可以有取代基的碳有两种，分别为 α 碳和 β 碳。以下是具体的命名例子：



9.3 芳香烃的结构

苯的结构是平面的，每个碳原子都是 sp^2 杂化。除了三个 sp^2 杂化轨道外，每个碳原子还有一个半充满的 $2p$ 轨道，可以参与 π 键的形成。



这六个 π 电子在环上是离域的，从而增加了稳定性。

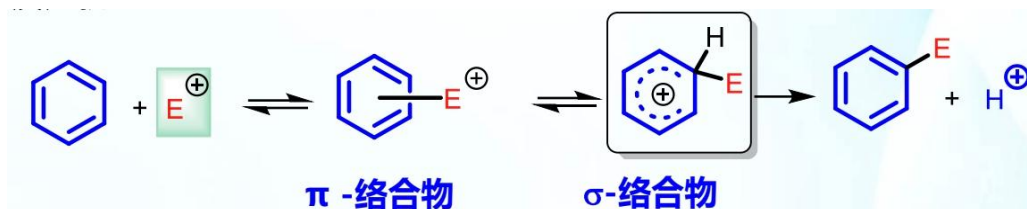
9.4 芳香亲电取代反应

因为芳香烃具有环结构及大 π 键，所以其不容易发生加成反应，又因为 π 电子高度离域，所以其易发生取代反应。

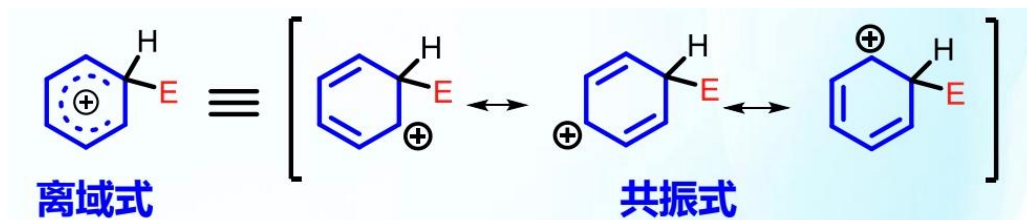
芳香亲电取代反应指的是芳环上的氢被亲电试剂取代的化学反应。可统写为以下反应方程式：



反应机理可以统写如下：



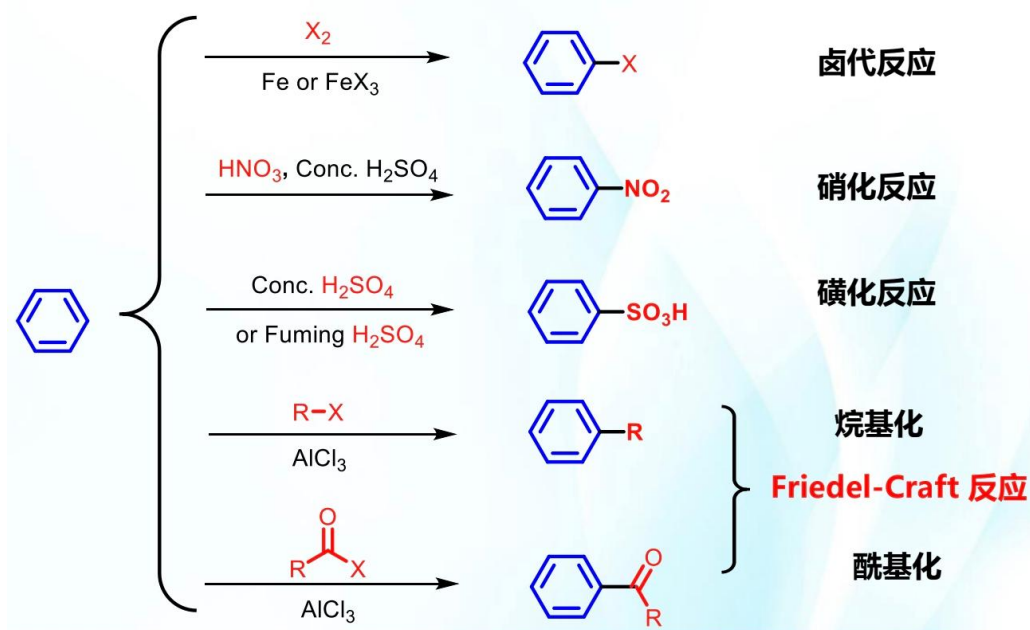
其中， σ 络合物的表达方式有两种（离域式和共振式）：



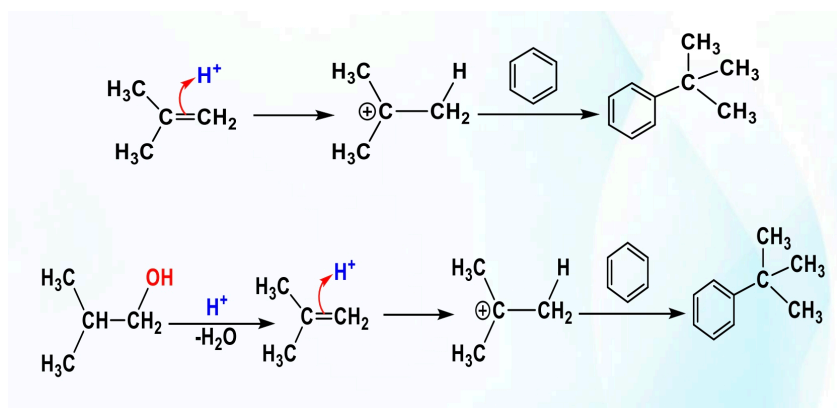
常见的芳香亲电取代反应有五个：

它们的亲电试剂分别为：





由于此类反应机理不是重点考察内容，笔者不在此过多赘述。需要注意的是，Friedel-Crafts 烷基化也可以在无机酸存在下使用烯烃或醇进行。反应如下：



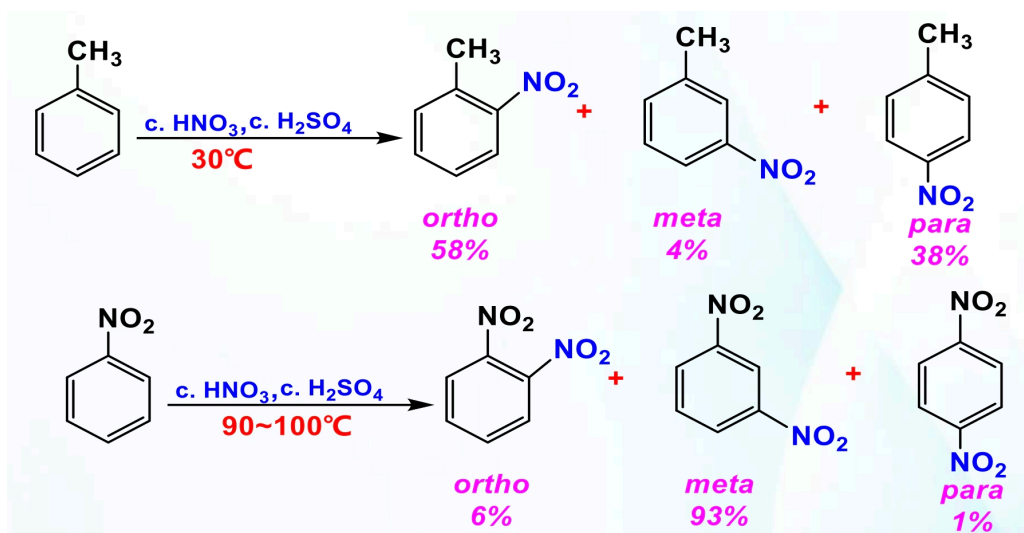
9.4.1 单（多）取代苯的芳香亲电反应

由于苯环上已经有了取代基，且这些取代基的反应活性各不相同，会进一步影响下一步取代的速率和位置。以下是甲苯和硝基苯继续被硝化的例子：

由此可见，反应得到的主产物有两组，一组为邻对位产物，一组为间位产物。

以下取代基反应主产物为邻对位：-NR₂,-NH₂,-OH,-OCH₃,-NHCOCH₃,-CH₃,-C₆H₅,-X(Cl,Br,I)。

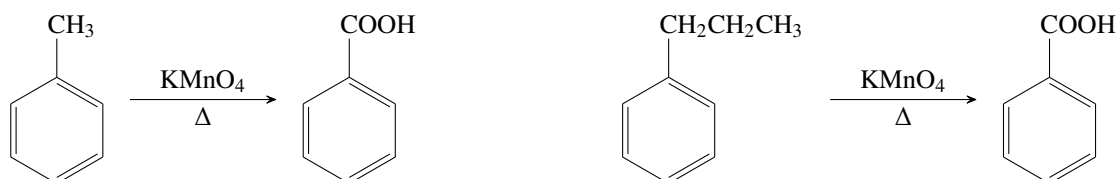
以下取代基反应主产物为间位：-⁺NR₃,-NO₂,-CN,-SO₃H,-COCH₃,-COOH,-COOCH₃,-CHO。



9.5 芳香烃的氧化还原反应

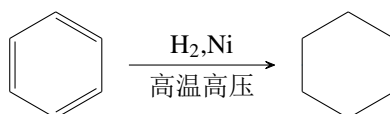
9.5.1 芳香烃的氧化反应

芳环由于结构的稳定性，是耐氧化的，但是连接在环上的烷基链则不耐氧化。在高锰酸钾超强的氧化作用下，任何一个烷基苯都会被氧化成羧酸。

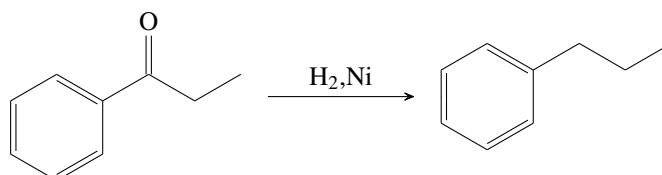


9.5.2 芳香烃的还原反应

芳环难以用氢气还原，需要使用高压和高温的剧烈反应条件，或使用强催化剂如 Ni、Pd 等。



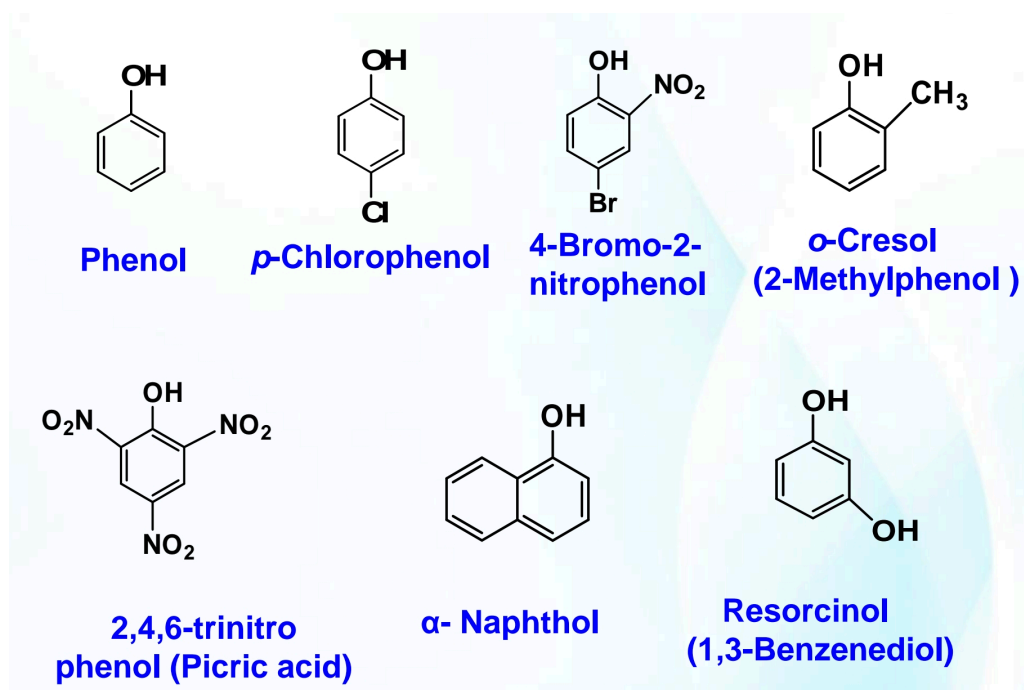
如果反应条件温和，芳环的还原抗性允许取代基如酮和硝基的选择性还原，而不影响芳环本身。



9.6 苯酚的命名及反应

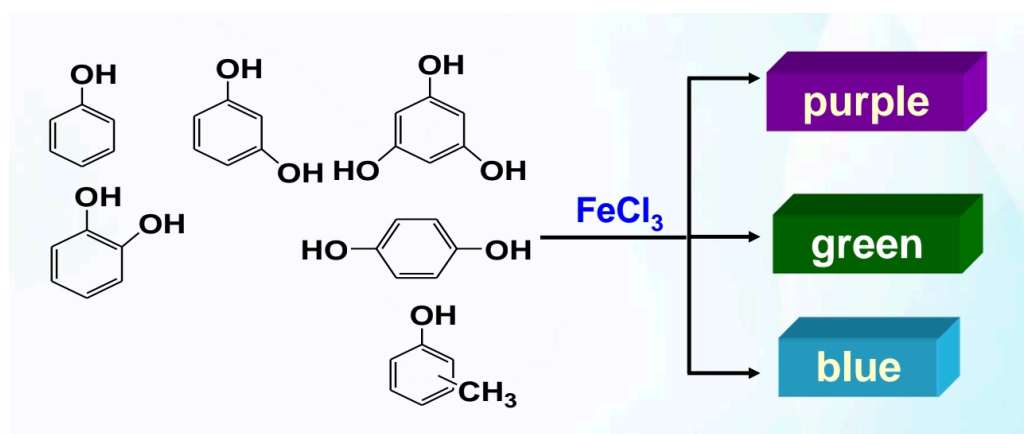
9.6.1 苯酚的命名

常见的苯酚类化合物有：



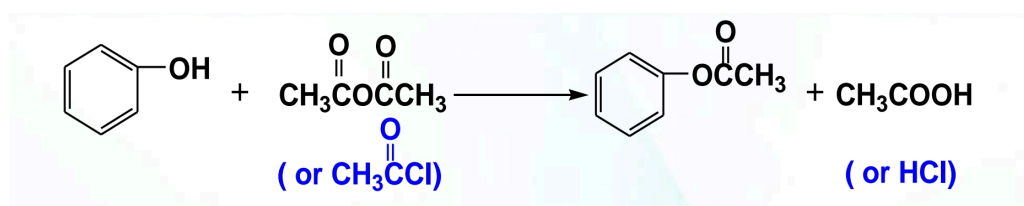
9.6.2 显色反应

各苯酚类化合物会与 FeCl_3 发生显色反应，具体例子如下：



9.6.3 酯化反应

各苯酚类化合物会与羧酸、酸酐、酰类物质反应，具体例子如下：



第九章 练习

1. P324 9.13(a)(b)(c)(d)
2. P326 9.26(a)(b)(c)(d);9.28(a)(c)
3. P327 9.37(a)(c)
4. P329 9.48(a)(d)(f)(i)(l)