

2016 年研究生入学考试专业课资料

Graduate Entrance Examination

华南理工大学

有机化学重点精讲

GEE 考试专业课内部复习材料

学府考研高端辅导专业定制

有机化学要义精讲

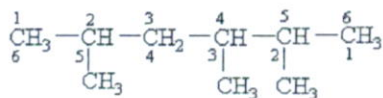
一. 有机物系统命名法

根据 IUPAC 命名法及 1980 年中国化学学会命名原则，按各类化合物分述如下。

1. 带支链烷烃

主链 选碳链最长、带支链最多者。

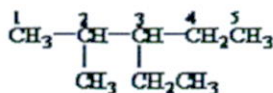
编号 按最低系列规则。从靠侧链最近端编号，如两端号码相同时，则依次比较下一取代基位次，



最先遇到最小位次定为最低系统（不管取代基性质如何）。例如，

命名为 2, 3, 5-三甲基己烷，不叫 2, 4, 5-三甲基己烷，因 2, 3, 5 与 2, 4, 5 对比是最低系列。

取代基次序 IUPAC 规定依英文名第一字母次序排列。我国规定采用立体化学中“次序规则”：优先



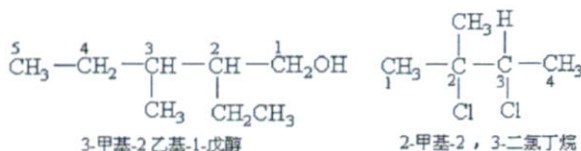
基团放在后面，如第一原子相同则比较下一原子。例如，

称 2-甲基-3-乙基戊烷，因 $-\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$ ，故将 $-\text{CH}_3$ 放在前面。

2. 单官能团化合物

主链 选含官能团的最长碳链、带侧链最多者，称为某烯（或炔、醇、醛、酮、酸、酯、……）。卤代烃、硝基化合物、醚则以烃为母体，以卤素、硝基、烃氧基为取代基，并标明取代基位置。

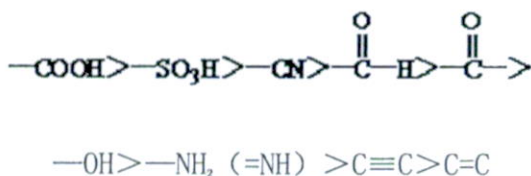
编号 从靠近官能团（或上述取代基）端开始，按次序规则优先基团列在后面。例如，



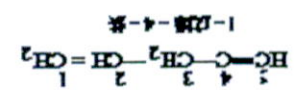
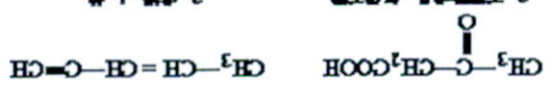
3. 多官能团化合物

(1) 脂肪族

选含官能团最多（尽量包括重键）的最长碳链为主链。官能团词尾取法习惯上按下列次序，

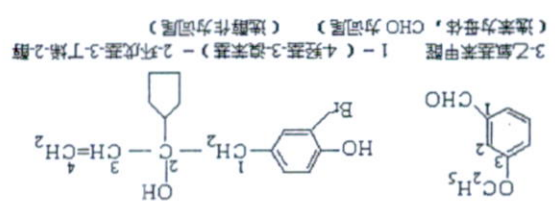


如烯、炔处在相同位次时则给双键以最低编号。例如，



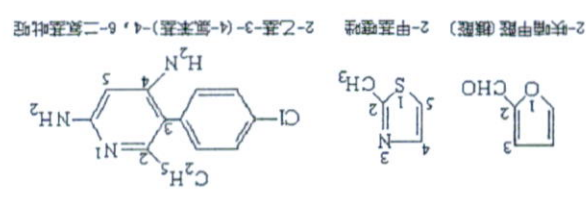
(2) 脂环族、芳香族

如侧链简单，选环作母体；如取代基复杂，取碳链作主链。例如：



(3) 杂环

从杂原子开始编号，有多种杂原子时，按 O、S、N、P 顺序编号。例如：



4. 顺反异构体

(1) 顺反命名法

环状化合物用顺、反表示。相同或相似的原子或基团处于同侧称为顺式，处于异侧称为反式。例如，

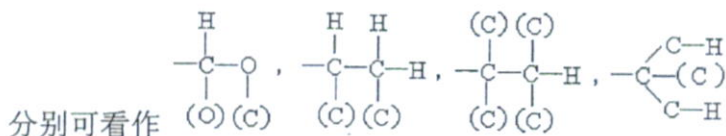
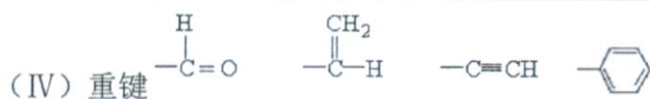


(2) Z, E 命名法

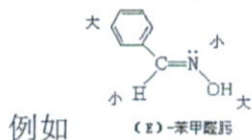
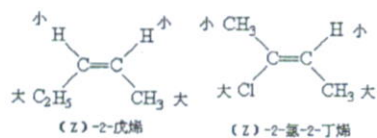
化合物中含有双键时用 Z、E 表示。按“次序规则”比较双键原子所连基团大小，较大基团处于同侧称为 Z，处于异侧称为 E。

次序规则是：

- (1) 原子序数大的优先，如 $I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > H$ ，未共享电子对：为最小；
- (2) 同位素质量高的优先，如 $D > H$ ；
- (3) 二个基团中第一个原子相同时，依次比较第二、第三个原子；



(V) Z 优先于 E, R 优先于 S。

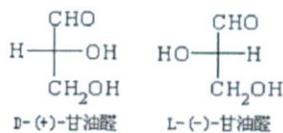


(E)-苯甲醛肟

5. 旋光异构体

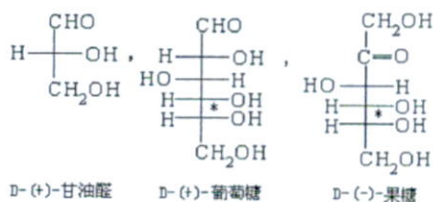
(1) D, L 构型

主要应用于糖类及有关化合物, 以甘油醛为标准, 规定右旋构型为 D, 左旋构型为 L。凡分子中离羰基最远的手性碳原子的构型与 D-(+)-甘油醛相同的糖称 D 型; 反之属 L 型。例如,



氨基酸习惯上也用 D、L 标记。除甘氨酸无旋光性外, α -氨基酸碳原子的构型都是 L 型。

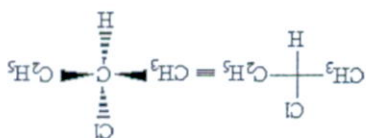
其余化合物可以通过化学转变的方法, 与标准物质相联系确定。例如:



(2) R, S 构型

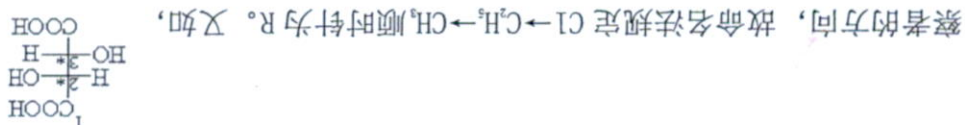
含一个手性碳原子化合物 Cabcd 命名时, 先将手性碳原子上所连四个原子或基团按“次序规则”由大到小排列 (比如 $a > b > c > d$), 然后将最小的 d 放在远离观察者方向, 其余三个基团指向观察者, 则

a→b→c 顺时针为 R，逆时针为 S；如 d 指向观察者，则顺时针为 S，逆时针为 R。在实际使用中，最常

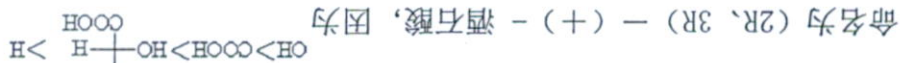


用的表示式是 Fischer 投影式，例如：

称为 (R)-2-氯丁烷。因为 $C_1 > C_2H_5 > CH_3 > H$ ，最小基团 H 在 C 原子上下（表示向后），处于远离观



察者的方向，故命名法规定 $C_1 \rightarrow C_2H_5 \rightarrow CH_3$ 顺时针为 R。又如，



命名为 (2R, 3R) - (+) - 酒石酸，因为

C_2 的 H 在 C 原子左右（表示向前），处于指向观察者的方向，故按命名法规定，虽然

逆时针， C_2 为 R。 C_3 与 C_2 亦类似

二. 异构现象和立体化学

具有相同分子式而有不同的分子结构、性质相异的化合物叫做同分异构体。

1. 构造异构

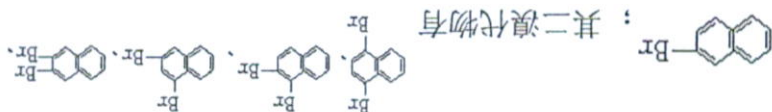
分子式相同而构造式不同，即分子中原子互相连接的方式和次序不同，称构造异构。有碳架异

【例 1】 C_4H_{10} 的烃中没有 $-CH_2-$ ，这个化合物的构造式如何？

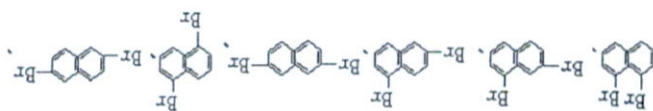
解： C_4H_{10} 有二个碳架异构体：A. $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$ B. $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ，故答案为 A。

【例 2】某有机化合物分子式为 $C_{10}H_8$ ，其一溴代化合物有 2 种，其二溴代化合物有几种？

解：此化合物为萘。。其一溴代物有两种位置异构体 、



；其二溴代物有



10 种位置异构体。

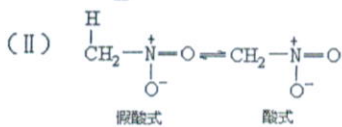
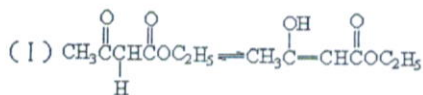
【例 3】 丁醇的同分异构体是哪一个？

- [illegible]

解: 丁醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和乙醚 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 分子式相同, 均为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 但官能团不同, 为官能团异构, 故答案为 D。

【例 4】写出乙酰乙酸乙酯 (I)、硝基甲烷 (II) 的互变异构体。

解:



酮式 酸式 β -酮酯类以及脂肪硝基化合物在酸或碱催化作用下,有酮式和烯醇式异构体同时存在,并迅速互变,构成动态平衡体系,称互变异构体。它们在化学上可以区分,并能各自分离成纯物质,其差异在于电子分布和某一相对流动原子或基团位置不同(大多数情况下是H)。能使烯醇式稳定的因素有:(1)能使双键稳定的因素,如 $C=O$ 或 Ph 能与 $C=C$ 双键共轭;(2)分子内氢键的形成。

2. 立体异构

构造式相同但原子或基团在空间的排列不同（即构型不同）产生的异构现象叫立体异构。如顺反异构、对映异构。

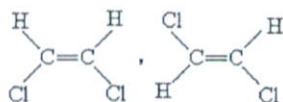
(1) 顺反异构

分子中存在双键或环等限制旋转的因素，使分子中某些原子或基团在空间位置不同，产生顺反异构现象。双键可以是 $C=C$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 。双键产生顺反异构体的条件是双键两端每个原子所连二基团或原子不同。

【例 1】 下列物质哪一个可能以顺反异构体形式存在？

- A. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$; B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$; C. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$; D. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

解: C。因为 A. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 有一个 C 原子上所连二个原子相同, B. 均为 σ 键可自由旋转, D. 取代苯只有位置异构, 所以均不能产生顺反异构体。而 C. 有两种位置异构体, 其中 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 的 C 原子上所连二个基团相同, 无顺反异构体; 而 $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 每个 C 原子上所连二个基团均不相同, 故有顺反异构体。



(2) 对映异构 (旋光异构)

对映异构仅存在于具有手性的分子中，一个分子与其镜像不能重合叫手性分子。Van't Hoff 总结了很多系列观察结果，提出判断分子是否具有手性的结论如下：

①通式 CH_3X , CH_2X_2 或 CH_2XY 只有一种化合物, 为非手性分子。

②通式 CHXYZ (H 、 X 、 Y 、 Z 均不相同) 有二个对映异构体, 为手性分子。即当一个 C 原子上连有四个不同基团时, 该碳原子为手性碳原子; 当一个分子含有一个手性碳原子时该分子为手性分子; 含有多于一个手性碳原子时该分子不一定产生对映异构体; 当一个分子有对映异构体时, 不一定必须含有手性碳原子。

推而广之, 任何四面体原子连有四个不同基团时称为手性原子或手性中心。如果连结在四面体中心原子上的基团有二个或二个以上相同, 分子与镜像能重合, 则该分子没有手性。

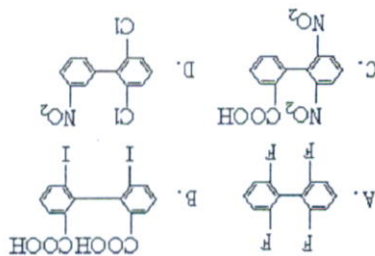
判定分子手性最直观的方法是构成分子及其镜像的模型, 试验它们能否重合, 但这是费时而麻烦的。另一种有助我们判别手性分子的方法是寻找分子中是否有对称因素, 具有对称面 m 、对称中心 i 或交替对称轴 S 的分子无手性。具有对称轴的分子不一定没有手性。对一般有机化合物有无 m , i 就可判别有无手性。

【例 2】下列化合物中哪一种可能有对映异构体?



解: 检查每个碳原子, 发现 B 中 C_2 上所连四个基团不同, 故为手性分子, 存在对映异构体。

【例 3】在下列化合物中, 哪一个能拆分出对映异构体?



解: A、C、D 均有对称面, B 无对称面和对称中心, 故为手性分子, 有对映异构体。

对映异构体的物理性质 (如熔点、沸点、溶解度、折光率)、红外光谱、与一般试剂的反应速率都是相同的, 其不同点只表现在与其它手性物质作用时, 如在手性溶剂中溶解度不同, 与手性试剂作用的是反应速率不同。如 D-(+)-葡萄糖在动物代谢中有营养价值, 而 D-(-)-葡萄糖没有。左旋氯霉素有抗菌作用, 而其对映体无疗效。

对映异构体最易观察到的性质不同是旋光性。用旋光仪测出的使偏

振光平面旋转的角度叫旋光度。比旋光度定义为 $[\alpha]_D^{25} = \alpha / (c \cdot l)$

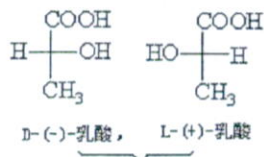
, 其中 α 是观察到的旋光度, t 是测定时温度, λ 是所用波长, 钠光时标记为 D; c 是溶液浓度 g/ml , l 是管长度 dm ; 当不用水作溶剂时应注明溶剂的名称和浓度。例如, 右旋酒石酸在乙醇中浓度为 5% 时, 其比旋光度记为 $[\alpha]_D^{25} = +3.79$ (乙醇 5%)。

【例 4】在 25ml 容量瓶中将 1.25g 某化合物溶于乙醇中，所配制溶液在 10cm 长的旋光管中，于 25℃ 时测得其旋光度为 -4.18°，求该化合物的比旋光度。

$$\text{解: } [\alpha]_D^{25} = \frac{-4.18}{1 \times \frac{1.25}{25}} = -836^\circ$$

(3) 外消旋体和内消旋体

含一个手性碳原子的分子有一对对映体，其等量对映体的混合物称外消旋体，旋光性互相抵消， (α) 为 0。但物理性质与原对映体不同，化学性质基本相同，生理作用仍发挥各自的相应效能。如乳酸的左



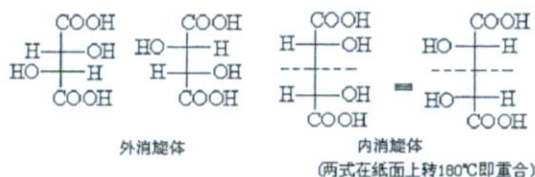
旋体、右旋体、外消旋体性质见表 4. 1。

名称	A.	B.	C.	D.	E.
	摆动天平	普通天平	电光天平	半微量天平	微量天平
最大载重 (g)	200	200	200	20	1
感量	0.1g	1mg	0.1mg	0.01mg	1 μg

又如青霉素由氯霉素左旋体和右旋体组成，其抗菌能力是左旋氯霉素的一半。

含二个相同手性碳原子的分子，除有一对对映体和外消旋体外，还有内消旋体。其分子内有一对称面可使分子两半部互为物体和镜像，从而使分子内部旋光性互相抵消， (α) 等于 0，称为内消旋体。内

消旋体与外消旋体不同，是纯物质。例如，酒石酸除外消旋体外，还有内消旋体。

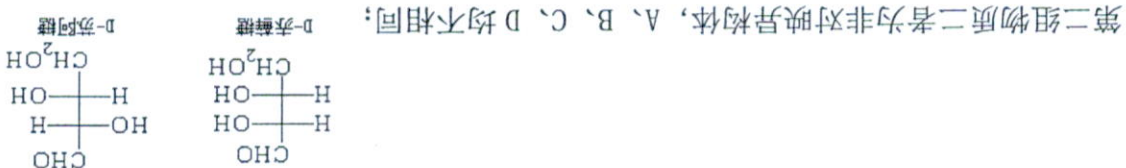


后一种与前二种化合物称为非对映异构体。非对映异构体的物理性质有很大差别。

当分子中有 n 个不同的手性碳原子时，可以有 2^n 个对映异构体。如分子中含有相同的手性碳原子时，其对映异构体数目将小于 2^n 。

【例 5】(R)-2-氯丁烷与 (S)-2-氯丁烷、D-赤藓糖与 D-苏阿糖和内消旋酒石酸与外消旋酒石酸三组物质的下列性质是否相同？A. 熔点；B. 沸点；C. 在水中溶解度；D. 比旋光度。

解：第一组物质二者为对映异构体，A、B、C 相同，D 数值相同方向相反；



第三组物质二者为非对映异构体，后者是混合物，A、B、C、不相同，D 相同均为 0。

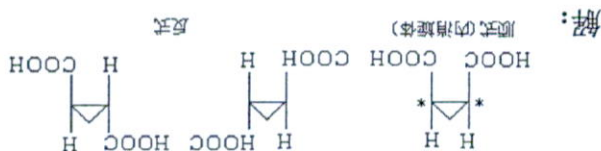
环状化合物的立体异构比较复杂，往往顺反异构和对映异构同时存在。顺反异构和对映异构称为构型异构，不能通过键的旋转互变，必须断键才能互变。

例如，三元环 A 有二个手性碳原子，应当有 $2^n=4$ 个立体异构体。



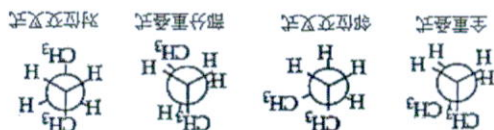
如 A=B，则顺式异构体有对称面，形成内消旋体。

【例 6】写出 1, 2-环丙烷二甲酸的构型异构体：

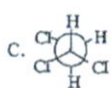
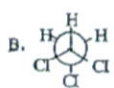
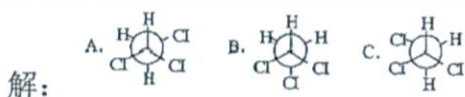


3. 构象异构

由于原子或基团绕键轴旋转，分子形成不同的空间排列形象，称为构象异构。表达方式有三种，以乙烷为例说明之。乙烷重叠式与交叉式能量差最大为 12.1 kJ/mol ，故室温下不能分离出来。乙烷中每个甲基上有一个 H 被 CH_3 取代，可得正丁烷。由于二个 CH_3 相对位置不同，正丁烷有 4 种典型构象：全重叠式、邻位交叉式、部分重叠式、对位交叉式。全重叠式二个 CH_3 相距最近，能量最高；对位交叉式相距最远，能量最低，两者能量差达 $21.8 \sim 29.3 \text{ kJ/mol}$ 。



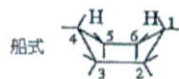
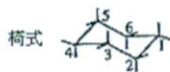
【例 7】用 Newman 投影式表示 1, 1, 2-三氯乙烷的交叉构象，并指出它们间的能量关系，哪个能量高？



A、C 能量相等, C_2 上之 Cl 与 C_1 上之一个 Cl 均处于邻位交叉, 另一个 Cl 对位交叉;

B. 能量最高, C_2 上之 Cl 与 C_1 上之二个 Cl 均处于邻位交叉。

环己烷的二个典型的构象为椅式和船式:



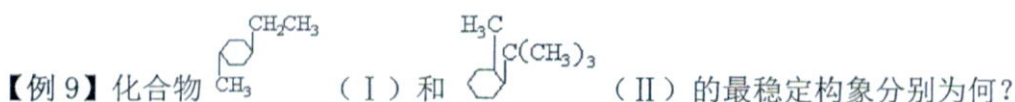
椅式构象中相邻碳原子的键处于交叉式, 能量较低。船式构象中 2, 3 和 5, 6 处于重叠式, 1, 4 船头船尾距离较椅式近, 张力也较大, 能量较高。环己烷的船式构象与椅式构象能量差约为 29.3 kJ/mol。

环上有取代基存在时, 大基团处于 e 键, 能量较低。

环己烷可以通过 C—C 键的转动, 从一种椅式构象转到另一种椅式构象。此时原来的 a 键变 e 键, e 键变 a 键, 叫做转环作用, 室温时每秒可转环达 $10^4 \sim 10^5$ 次。



解: 椅式构象与船式比较, 椅式稳定, 甲基在 a 键与在 e 键比较, 在 e 键的能量低, 故 C 最稳定。



解: (I) 的最稳定构象为 。由于乙基大于甲基, 若先将乙基置于 e 键, 甲基与之成反式, 也应处于 e 键, 故此构象最稳定。如转环成另一种构象, 二个取代基均处于 a 键, 不稳定。

(II) 大基团叔丁基应处于 e 键, 相邻甲基顺式应处于 a 键, 故 最稳定, 转环后 大基团处于 a 键, 不稳定

3. 电子效应

(1) 诱导效应

某一原子或基团的极性引起电子偏移可沿着 σ 键向某一方向

传递, 称为诱导效应。诱导效应在传递过程中迅速减弱, 一般三个原子以后已很微小, 可忽略不计。

诱导效应的正负以 H 为标准, 如吸电子能力较 H 强, 叫吸电子基, 用 -I 表示。如吸电子能力比 H 弱, 称给电子基, 用 +I 表示。其大小可通过取代乙酸的酸性变化来衡量。各基因吸 (给) 电子次序如下:

-F, -Cl, -Br, -I, -OCH₃, -OH, -C₆H₅, -CH=CH₂, -H, -CH₃, -C₂H₅, -CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃。

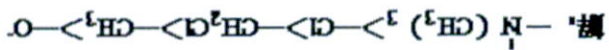
带正电荷的基团具有高度吸电子性, 如 $-\overset{+}{N}R_2$, $-\overset{+}{O}R_2$, $-\overset{+}{S}R_2$

等; 带负电荷的基团具有高度给电子性, 如 $-O^-$ 、 $-S^-$ 等。价键不饱和度愈大, 吸电子性愈强, 如



【例4】 CH_3 、 $-CH_2Cl$ 、 $-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ 、 $-O$ 和 Cl 的吸

电子诱导效应 ($-I$) 大小顺序如何?



【例5】比较 $ClCH_2COOH$ (I)、 CH_3COOH (II)、 CH_3CH_2COOH (III) 三种化合物的酸性。

解: 吸电子能力 $-Cl > -H > -CH_3$; 取代基吸电子能力大, 使酸根负离子稳定, 酸性大; 故酸性次序为 (I) > (II) > (III)。

(2) 共轭效应

在共轭体系中由于 π 电子离域, 电子云密度平均化, 体系内能降低, 因而更加稳定, 这种效应叫共轭效应。其特点是:

① 共平面性 共轭体系中各 σ 键必须能在同一平面上, 参与共轭的 p 轨道才能互相平行交叠;

② 键长平均化 共轭链愈长, 单键双键的键长愈接近。苯环中键长完全相等;

③ 能量降低 降低的能量叫共轭能, 如丁二烯为 14.6 kJ/mol; 苯为 151 kJ/mol; 萘为 255 kJ/mol;

④ 折射率较高 紫外吸收 λ_{max} 变长;

⑤ 通过共轭链传递 电子云正负极性交替分布, 很少减弱。

共轭体系有以下两种类型: ① $\pi-\pi$ 共轭 如丁二烯 $CH_2=CH-CH=CH_2$, π_1^+ , π_1^- ;

等电子体系, 如降丙基游离基 $CH_2=CH-CH-CH_2 \cdot$, π_1^+ , π_1^- ;

缺电子体系, 如降丙基正离子 $CH_2=CH-CH_2^+$, π_1^+ , π_1^- ;

② $p-\pi$ 共轭 有三种: 多电子体系, 如氯乙烯 $CH_2=CH-Cl$, π_1^+ , π_1^- ;

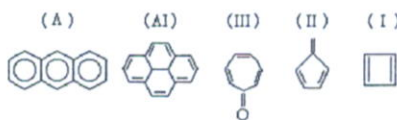
【例6】在 CH_3COOCl 分子中有哪一类共轭体系? A. π_1^+ 键;

B. π_1^+ ; C. 无大 π 键; D. π_1^+ 键。

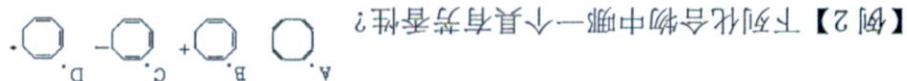
答: A。

(3) $\sigma-\pi$, $\sigma-p$ 超共轭 $-C(CH_3)_3$ 在苯环上的定位效应及致活效应均小于 CH_3 , 是由于 $-CH_3$ 与苯环有 3 个 $\sigma-\pi$ 超共轭效应。 $\sigma-p$ 超共轭可用来解释游离基及碳正离子的稳定性次序。例如,

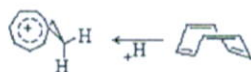
具有反芳香性的体系如环丁二烯、〔16〕、〔20〕、〔24〕-轮烯和去氢轮烯均已发现。环丙烯负离子、环戊二烯正离子、环庚三烯负离子也表现为反芳香性。



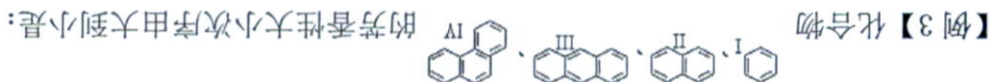
解：I C；II B；IV A；V A；(III) 由于氧电负性较大，使碳基碳带正电荷，类似于环庚三烯正离子，应为 A。



解：答案为 B。因为 A. 8 个 π 电子，C. 8 个 π 电子，D. 7 个 π 电子均无芳香性；B. 相当于环辛四烯在氟磺酸中质子化，即



NMR 谱表明亚甲基二个质子的信号分别为 4.87 和 10.732，表明一质子在抗磁环流中，环上 π 电子构成“同芳香性”体系。



A. I > II > III > IV B. I > II > IV > III C. IV > III > II > I D. II > I > IV > III

解：答案为 B。

5. 酸碱性

按照经典概念酸是质子给与体，碱是质子受体。Lewis 使之普遍化，定义接受电子对的物质是酸，提供电子对的物质是碱。

(1) 酸性

影响化合物 HA 酸性的因素为：

① H—A 键的强度；

② A 的电负性；

③ 与 HA 比较使 A 稳定的各项因素，如诱导效应、共轭效应、芳香性等；其余为外界条件的影响，如溶剂等等。其中②，③影响最重要。



【例 1】比较乙酸 CH_3COOH (I) 苯酚  (II) 与甲醇 CH_3OH 的酸性。

解：(I) 与甲醇比较由于共轭效应， $\text{CH}_3\text{—C(=O)—O}^-$ 比 CH_3O^- 稳定，故酸性 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{OH}$ ；

(II) 与甲醇比较,  中的 O 与苯环共轭, 比 CH₃O 稳定, 故酸性  > CH₃OH。



【例 2】指出下列化合物中哪一个酸性最强?

- A. C₂H₅OH B. C₂H₅SH C.  D. 

解: S—H 键的离解能比 O—H 键小, 硫醇、硫酚的酸性比醇和酚强, 而  与 C₂H₅SH 比较,  中 S 与苯环共轭, 比 CH₃S 稳定, 故硫酚酸性最强, 答案为 D。

【例 3】环庚三烯 (I)、环戊二烯 (II) 和 2, 4-己二烯 (III) 的酸性大小次序如何?

- A. I > II > III B. I > III > II C. II > I > III D. II > III > I

解: (I)  →  + H⁺ 反芳香性, 不稳定;

(II)  →  + H⁺ 芳香性, 稳定; (III) CH₃—CH=CH—CH=CH—CH₃

→ $\cdot\text{CH}_2\text{—CH=CH—CH=CH—CH}_3 + \text{H}^+$, 共轭体系, 比较稳定。

故酸性大小次序为 II > III > I, 故选 D。

【例 4】对于 CH_3^+ (I)、 $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_3^+$ (II)、 $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}^+$ (III)、 $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}^+\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_3$ (IV) 各分子式

中标记氢的酸性来说, 哪一种排列顺序是正确的?

- A. I > II > III > IV B. III > II > IV > I C. III > IV > II > I D. IV > III > II > I

解: (I) $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$, 不稳定; (II) 有一个 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 吸电子基, 比 I 稳定;

(III) $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O}^- + \text{H}^+$, 共轭体系最稳定 (IV) $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}^+\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_3 + \text{H}^+$, 二个 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 吸电子基使

C 负离子比 (II) 稳定。

故酸性次序为 III > IV > II > I, 答案为 C。

【例 5】指出下列化合物中酸性最大者: A.  B. NH_4^+ C.  D. NH_3

解: 答案为 A。化合物其共轭碱的碱性越弱, 其本身的酸性越强。

(2) 碱性

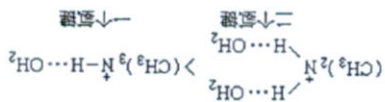
衡量一个碱 B 的强度，可用共轭酸 BH⁺来比较，如果共轭酸 BH⁺的酸性愈强，则 B 的碱性愈弱。

【例 6】下列负离子哪一个碱性最强？A. R⁻ B. NH₂⁻ C. RS⁻ D. RO⁻ (E) HO⁻

解：相应共轭酸为 RH、NH₃、RSH、ROH、HOH，显然，RH 酸性最弱，故 A. R⁻碱性最强。

【例 7】比较水中 CH₃NH₂、(CH₃)₂NH、(CH₃)₃N、NH₃的碱性。

解：从给电子诱导效应来看，碱性顺序应为叔胺 > 仲胺 > 伯胺 > NH₃。但实测结果是：(CH₃)₂NH > CH₃NH₂ (CH₃)₃N > NH₃。其解释是由于氢键的存在增加了共轭酸的稳定性，从而增加了碱性。故

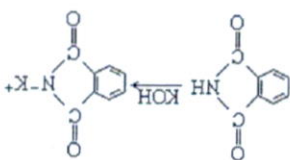


而在氯仿中测得的三种丁胺的碱性次序则为：



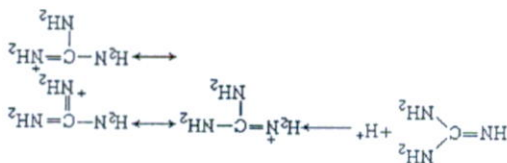
因氯仿中无氢键作用，故其次序与推测一致。而在水溶液中仍为：仲 > 伯 > 叔。

分子中吸电子基团减弱碱性。如 (CF₃)₃N 没有碱性，R₃CNH₂ 碱性很弱，邻苯二甲酰亚胺由于二个吸



电子基团加上离域，使得 N 上的 H 带有酸性，以致能与碱金属成盐：

共轭效应也能增加碱性，比如胍的共轭酸由于离域得到高度稳定：



故胍是强碱。

6. 分子间的作用力及其影响

(1) 分子间的作用力

① 偶极—偶极作用 在极性分子之间，一分子偶极正端与另一分子偶极负端相互吸引，分子偶极矩越大，吸引力愈强。

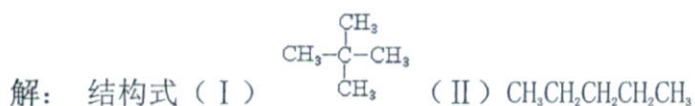
② 色散力 非极性分子的偶极矩为 0，但分子运动过程中产生瞬时偶极矩，其相互作用称色散力，只有分子比较接近时才存在，其大小与分子的极化率和分子接触表面大小有关，在极性分子和非极性分子中都存在。

③氢键 氢原子与 F、O、N 相连时，由于这些原子吸电子能力很强，使 H 带正电性，可与另一 F、O、N 原子的未共享电子对产生静电吸引作用，形成氢键。分子通过氢键结合形成缔合体。能形成氢键的主要有 F、O、N 三种原子，S、Cl 不易形成氢键，即使形成也不稳定。

(2) 对沸点、熔点的影响

非离子型化合物的沸点，与分子量的大小、分子的极性、范德华引力、氢键等有关。分子极性愈大，分子愈大，分子间接触面积大，偶极间作用大，色散力也大，故沸点升高；断裂氢键需要能量，存在氢键使化合物沸点明显增高。熔点不仅与上述因素有关，还与分子在晶格中排列情况有关。分子对称性高，排列比较整齐的熔点较高。

【例 1】比较新戊烷 (I) 和正戊烷 (II) 的沸点和熔点。



熔点 (I) -17°C

(II) -130°C

沸点

9°C

36.1°C

新戊烷熔点比正戊烷高而沸点比正戊烷低，是由于新戊烷对称性比较高，而正戊烷分子间接触面较大。

【例 2】比较顺-1, 2-二氯乙烯 (I) 和反-1, 2-二氯乙烯 (II) 的沸点。

解：(I) > (II)，因为顺式偶极矩较大。

【例 3】羧酸酯化生成酯的沸点，一般比原来的羧酸低。（是非题）。

解：(+)，因为羧酸通过氢键缔合，而酯没有氢键。

(3) 对溶解度的影响

溶剂有以下三类：

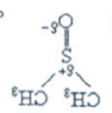
①质子溶剂 如水、醇、胺、氨、酸等，分子内有活泼氢；

②偶极非质子溶剂 如丙酮、乙腈 (CH_3CN)、二甲基甲酰胺 ($\text{HC}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$)、二甲亚砜 ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$)、六甲基磷酰胺 ($[(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{P}(\text{O})$) 等，分子内有极性基团而没有质子；

③非极性溶剂 如烃类、苯类、醚类与卤代烷等。

经验规律为相似相溶原则：极性大的分子与极性大的分子相溶，反之亦然。存在氢键的化合物易溶于质子溶剂中，故甲烷与烃类、苯类、醚类等可以互溶，水与甲醇可以互溶。醇分子增大时，与水分子中相似部分逐渐减少，在水中溶解度也减小。

偶极溶剂对有机试剂或无机试剂溶解度均很大，且其偶极正端藏于分子内部，负端露于分子外部，



例如 SO_4^{2-} 。可与正离子发生溶剂化作用，使负离子裸露出来，有利于亲核取代反应。有些很难在一般溶剂中进行的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应、在偶极溶剂中得到极大的加速。

【例 4】下列各化合物哪一个与水不混溶？

- A. B. CH_3COCH_3
C. D. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

解：A、B、C 均能与水生成氢键缔合，能与水混溶，而 D 酯不能生成氢键，与水不混溶。

【例 5】下列各化合物哪一个在水中溶解度最大？

- A. 1, 4-丁二醇 B. 乙醚 C. 正戊烷 D. 正丁醇

解：A. 中有二个羟基，能与水形成氢键，故溶解度最大

四. 有机反应历程

1. 有机反应类型

(1) 加成反应 亲电加成 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$; 亲核加成 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$; 带有吸电子基团的加成 $\text{C}=\text{C}$, 如 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$; 自由基加成 $\text{C}=\text{C}$ 。

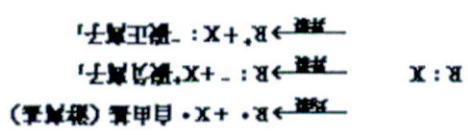
(2) 取代反应 取代反应有三种：亲电取代，重要的是芳环上 H 被取代；亲核取代，经常是非 H 原子被取代；自由基取代，重要的是 α 取代。

(3) 消除反应 主要是 1, 2-消除生成烯，也有 1, 1-消除生成碳烯。

(4) 重排反应 常见的是碳正离子重排或其它缺电子的中间体重排。

(5) 周环反应 包括电环化反应、环加成反应及 σ 迁移反应。

2. 反应活性中间体



主要活性中间体有

其它活性中间体有碳烯 $\text{R}_2\text{C}:$ (卡宾 Carbene)

氮烯 $\text{RN}:$ (乃春 Nitrene) ;

苯炔 (Benzynes)。

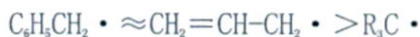
(1) 自由基

自由基的相对稳定性可以从 C—H 键离解能大小判别, 键离解能越大, 自由基稳定性越小。如按稳定性次序排列



C—H 键离解能: 380.7 395.4 410.0 435.1

(kJ/mol)

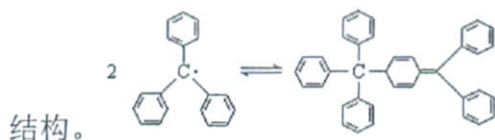


C—H 键离解能: 355.6 355.5

(kJ/mol)



$Ph_3C \cdot$ 为涡轮形, 具有约 30° 夹角, 因此稳定性不会比 $Ph_2CH \cdot$ 高得很多, 且易发生二聚形成醌式



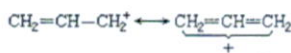
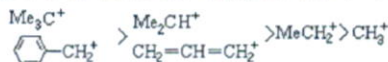
【例 1】下列游离基哪一个最稳定?



解: B。

(2) 碳正离子

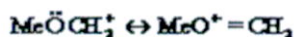
含有带正电荷的三价碳原子的化合物叫碳正离子, 它具有 6 个价电子, 一般情况下是 sp^2 杂化, 平面构型, 其稳定性次序为:



任何使正电荷离域的条件都能稳定碳正离子。

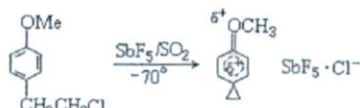


孤电子对能分散正电荷



故 $MeOCH_2Cl$ 溶剂解反应比 CH_3Cl 快 10^{14} 倍。

邻基效应生成桥式碳正离子



$$\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{P} \\ \text{C}^+ \\ \diagdown \text{P} \\ | \\ \text{P} \end{array} + \text{SnCl}_5^- \rightleftharpoons \text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{P} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{P} \\ | \\ \text{P} \end{array} \text{Cl} + \text{SnCl}_4$$

碳负离子是碳原子上带有负电荷的体系，其结构大多是角锥形 sp^3 杂化构型，此构型使孤电子对和三对成键电子之间排斥作用最小。碳负离子的稳定性常常用碳氢化合物的酸性来衡量，化合物的酸性越大，碳负离子越稳定。

①增加碳负离子上s轨道成分。s成分越高，离核越近，电子被碳原子核拉得越紧，则碳负离子越稳定。例如，

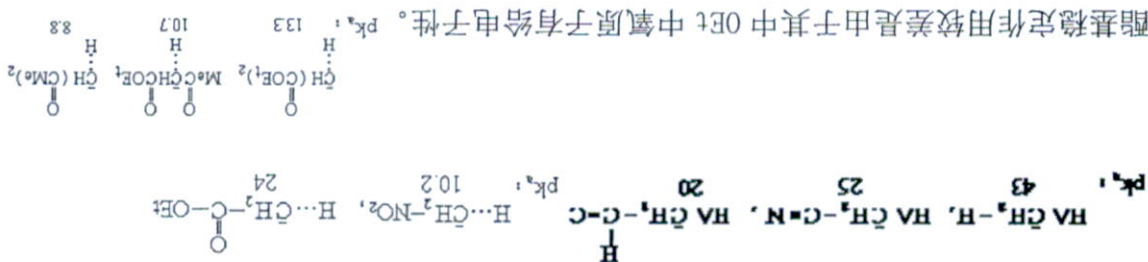
軌道: ds ds_z ds_s ds

②吸电子诱导效应。

PK ₅₀	HC (CF ₃) ₃	HCF ₃	CH ₄
28			
43			
11			

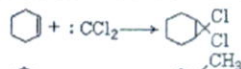
与碳正离子相反。

③碳负离子上的孤电子对与重键共轭



(4) 碳烯 (卡宾 Carbene)

卡宾是一类只有 6 个价电子的二价碳原子的中性化合物，由于严重缺电子，为强亲电试剂，易与 π



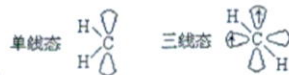
键加成，甚至容易与 C—H σ 键发生插入反应。例如，

卡宾有两种结构状态：

①单线态 sp^2 杂化平面结构，二个未共享电子占据同一轨道，自旋方向相反。

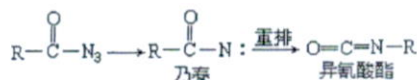
②三线态 sp 杂化线型结构，二个未共享电子各占据一个轨道，自旋方向相同，故能量较单线态

为低(约差 33.5~37.7 kJ/mol)，可看作双自由基，可用 ESR 谱(顺磁共振)测出。



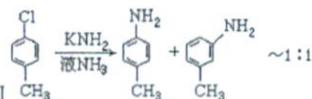
实际测得单线态卡宾的键角约为 103° ，三线态为 136° 。

氮烯(乃春 Nitrene)与卡宾类似，只是以 N 原子代换 C 原子。例如在 Curtius 重排中

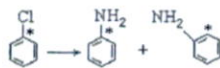


(5) 苯炔 (Benzyne)

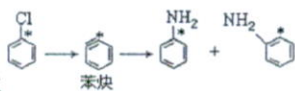
苯炔是芳香亲核取代反应中许多过去难以解释的现象中的关键中间体。例如



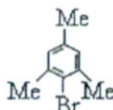
氯苯中卤素连接在标记碳原子上也可得到下列结果：



原因是通过苯炔中间体 苯炔 苯炔的可能结构是 与 NH_2^- 不起反应，原



因是邻位没有 H 原子，不能生成苯炔。 也相同。

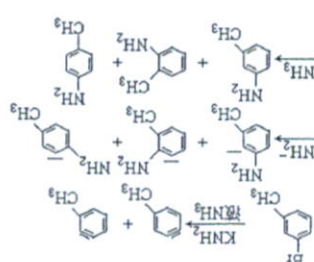


【例 2】间-溴甲苯与氨基钾在液氨中反应得到何种产物？

A. 邻-甲苯胺和间-甲苯胺 B. 间-甲苯胺

C. 邻-甲苯胺和对-甲苯胺 D. 邻-甲苯胺、间-甲苯胺和对-甲苯胺

解：D。因为

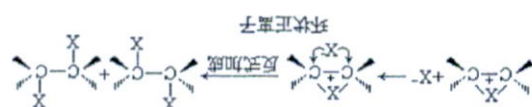


3. 加成反应

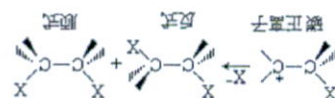
(1) C=C 双键的加成反应

由于 π 键的存在，使分子易受亲电试剂进攻发生异裂，进行离子型加成，叫做亲电加成反应。

① 烯烃加卤素 一般情况下通过环状正卤离子得反式加成产物。



如双键碳原子有芳基等稳定碳正离子因素时，通过碳正离子得顺式和反式加成产物。



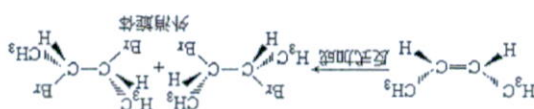
【例 1】(2) -2-丁烯与溴加成得到的产物是外消旋体，它的加成方式通过哪一种历程？

A. 生成碳正离子 B. 环状溴正离子

C. 单键发生旋转

D. 生成碳负离子

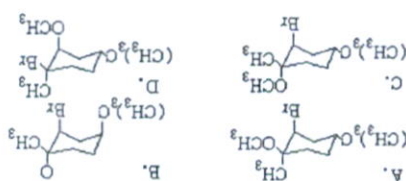
解：



说明了经过环状溴正离子历程，答案为 B。

如果生成碳正离子则可能有顺式加式，即生成内消旋体。

【例 2】1-甲基-4-叔丁基环己烯 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 与溴在稀甲醇溶液中的加成产物是什么？



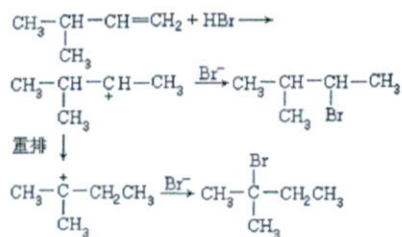
解：叔丁基大基团在 e 键较稳定，经过环状溴正离子进行反式加成，得到产物 C。

②不对称烯烃加HX 一般符合 Markovnikov 规则：氢原子加到含氢较多的碳原子上。

反应通过碳正离子中间体，因此在适当条件下可能发生碳正离子重排，得到重排产物。

【例 3】3-甲基-1-丁烯与 HBr 反应的主要产物是什么？

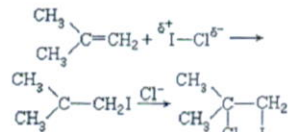
- A. 2-溴-3-甲基丁烷与 2-溴-2-甲基丁烷 B. 2-溴-3-甲基-1-丁烯与 2-溴-3-甲基丁烷
C. 1-溴-3-甲基丁烷 D. 3-溴-3-甲基-1-丁烯



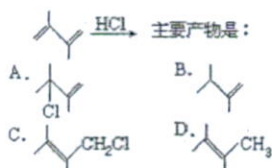
解：按 Markovnikov 规则

对 Markovnikov 规则的现代解释是：不

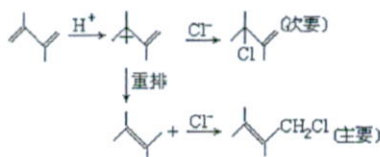
对称烯烃与极性试剂加成时，加成反应总是通过较稳定的碳正离子中间体进行，例如，



但是烯烃与 HBr 在非极性溶剂中有过氧化物存在下，发生自由基加成反应，得反 Markovnikov 规定产物，其它卤代物不发生这种反应。

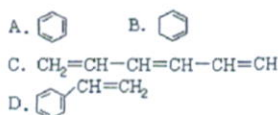


【例 4】



解：答案为 C。

③催化加氢 反应历程尚不十分清楚，一般认为是自由基反应顺式加成。反应过程放热叫氢化热，常常用氢化热来衡量体系的稳定性。如一般双键氢化热约为 125.5 kJ/mol，顺-2-丁烯为 119.7 kJ/mol，反-2-丁烯为 115.5 kJ/mol，说明反式烯烃比顺式稳定。



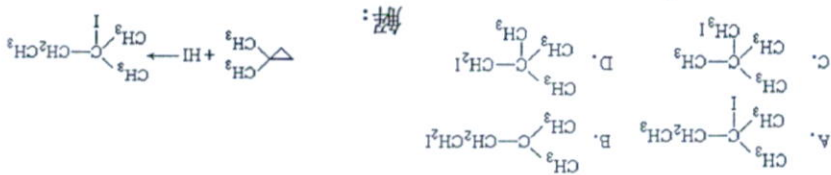
【例 5】下列哪个化合物氢化热量小？

答：A，因苯具有芳香性，显示出特殊的稳定性。

④小环环烷烃的开环加成 小环环烷烃具有某些烯烃的性质，也易与卤素、HX 等起加成反应。反应活性次序是环丙烷 > 环丁烷 > 环戊烷、环己烷。

⑤环丙烷的烷基衍生物与氢卤酸加成也符合 Markovnikov 规则，H 加在含 H 最多的碳原子上，加成的位置发生在连接最少和最多烷基的碳原子上。

【例 6】1, 1-二甲基环丙烷与 HI 反应的主要产物是什么？

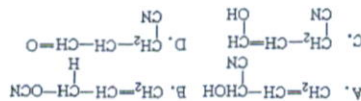


故为 A。

⑥亲核加成反应 在 C=C 双键上引入吸电子基团抑制亲电加成，促进亲核加成。重要的例子是 Michael 反应。

$$\text{CH}_2=\text{CHCN} + \text{R}_2\text{CHCHO} \xrightarrow{\text{EtO}^-} \text{R}_2\text{CHCH}(\text{O}^-)\text{CH}_2\text{CHCN}$$

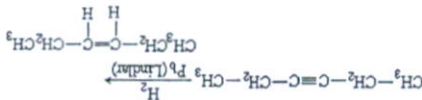
【例 7】下列四种化合物，哪一种 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 和 HCN 的主要加成产物？



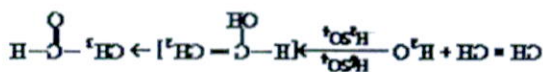
答：D 为共轭加成。

(2) $\text{C}\equiv\text{C}$ 的加成反应

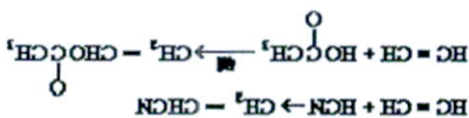
①催化加氢 用 H_2/Ni 得烷烃，用 $\text{H}_2/\text{Lindlar}$ 催化剂 (Pb/BaCO₃, 喹啉) 得顺式加成产物烯烃。



②亲电加成反应 与 C=C 相似，符合 Markovnikov 规则，过氧化物存在下与 HBr 进行反 Markovnikov 加成。



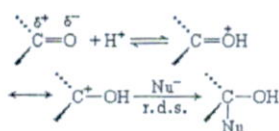
③水合成醛或酮 例如



④炔烃可以进行亲核加成反应 例如，

(3) C=O 双键的加成反应 由于 $\text{C}=\text{O}$ 极化易受亲核试剂进攻，进行亲核加成反应，主要有二种历程。

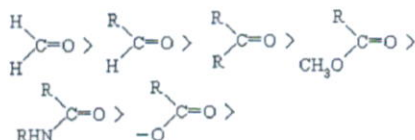




②亲核试剂亲核性较弱时，在酸催化下历程为：

碱也可催化此类反应，碱的作用是使试剂变成亲核性更强的负离子 Nu^- 。

影响羰基活性的主要因素有二：



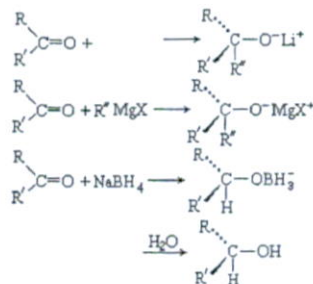
①电子效应 给电子基团使羰基活性降低，

而吸电子基团使羰基活性增加。

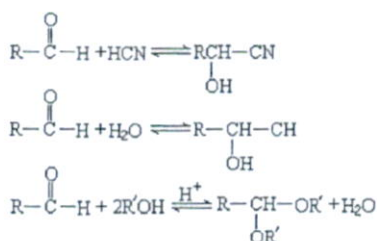


②空间效应 在 r. d. s (速率决定步骤) 中羰基碳原子由 sp^2 杂化变成了 sp^3 杂化，键角由大变小，

因此取代基体积大小对反应速度和平衡位置有显著影响。故 $\text{H}-\text{C}=\text{O} > \text{RCH}=\text{O} > \text{RCH}_2\text{CHO} > \text{RCR}' > \text{C}_6\text{H}_5\text{CR}$

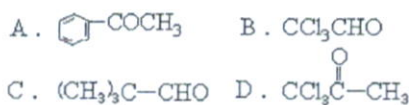


简单加成反应：强亲核试剂发生不可逆加成。如，



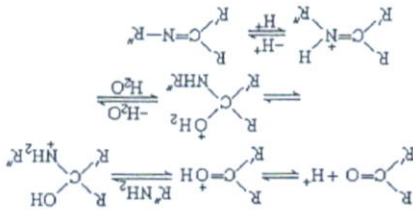
否则发生可逆加成。如，

【例 8】哪一个醛或酮与水加成生成的水合物最稳定？

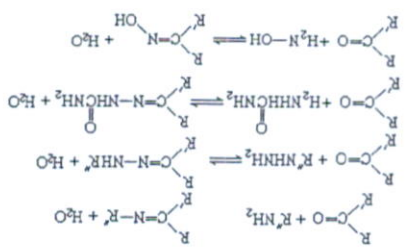


解：B. CCl_3 为强吸电子基，H 体积小，电子因素及空间因素均有利；C. $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 为给电子基，空间阻碍较大；D. CH_3 比 H 体积大；A. 苯环与 $\text{C}=\text{O}$ 共轭，水合破坏共轭，所以不稳定。故答案为 B。

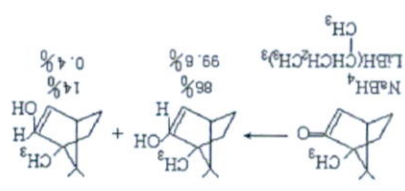
加成-消除反应：如亲核体加成后还带着酸性的质子，就可能接着产生消除反应，得到取代产物，



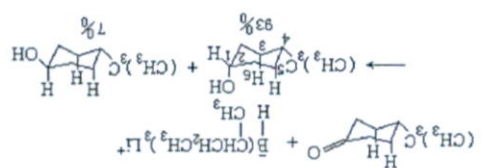
主要是与氮衍生物的反应。



立体化学：亲核试剂容易从位阻小的一面进攻，如

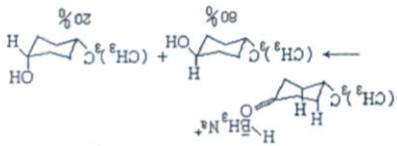


叔丁基环己酮还原时，如试剂体积大，3，5 直立 H 空间阻碍起主要作用，试剂从下面进攻为主要产

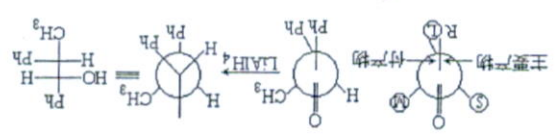


物。

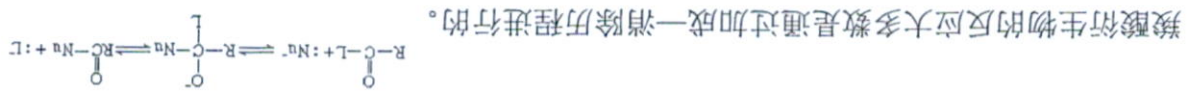
如试剂体积小，直立 H 影响小，生成 OH 在 e 键的产物张力较小，故 OH 在 e 键为主要产物。



Cram 规则：如羰基与手性碳原子相连，手性碳原子上另外三个基团分别为 L (大)、M (中)、S (小) 起加成反应时羰基在 M 与 S 之间，亲核试剂从 S 一边进攻为主要产物。如反应为平衡控制则不服从此规



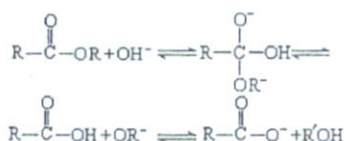
则。



反应速度与离去基团的性质有关，其次序为：

酰氯 > 酸酐 > 酯 > 酰胺

酯化和水解：大多数羧酸酯在碱性溶液中水解，按 BAC_2 历程为酰氧断裂双分子反应。



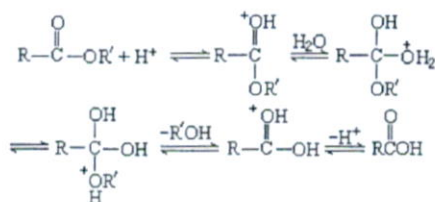
【例9】 $R-C(=O)-OCH_3$ 在碱性条件下水解后，取出未水解的酯进行

分析，其中 ^{18}O 含量与反应物比较有何变化？

A. 未变 B. 增加 C. 减少

D. 未定

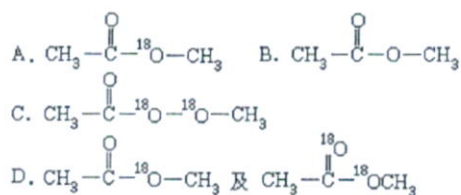
解：按 BAC_2 历程为酰氧断裂， C 不变，故应为 A。



酯的酸性水解是通过共轭酸进行的，

称 AAC_2 历程，A 表示酸性水解。

【例10】在反应 $CH_3COOH + CH_3^{18}OH \xrightarrow{H^+}$ 中，产物是什么？



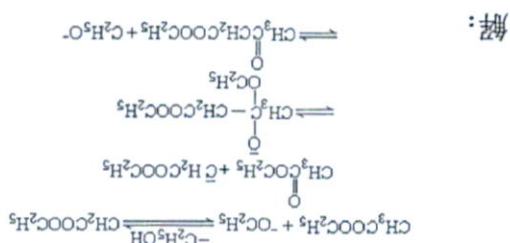
解：此反应为 AAC_2 历程，在 $CH_3^{18}OH$ 亲核进攻后， $^{18}OCH_3$ 留在

酯中，故得到 A。

③酯缩合反应 Claisen 酯缩合：在醇钠等碱性催化剂存在下，二分子酯缩合成 β -酮酸酯。

【例 11】用乙酸乙酯制备乙酰乙酸乙酯是哪一种反应？

A. 羟醛缩合 B. Claisen 缩合 C. Knoevenagel 缩合 D. Dieckmann 缩合



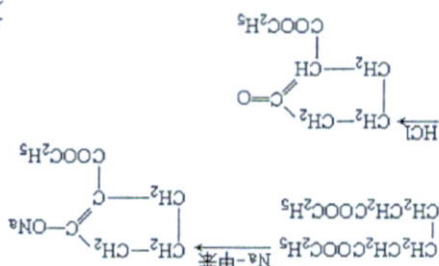
故为 B.

分子内的酯缩合反应叫 Dieckmann 缩合, 可用于五元环及六元环化合物的合成。

【例 12】己二酸二乙酯在金属钠的作用下反应生成 2-乙氧羰基环戊酮, 叫做什么反应?

A. 羟醛缩合反应 B. Dieckmann 缩合反应 C. Claisen 重排反应 D. Cannizzaro 反应

解:



为分子内酯缩合, 故为 B.。

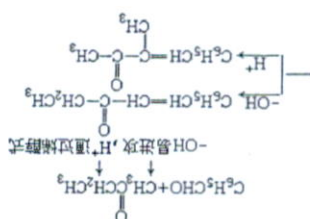
不带 α -H 的醛在强碱作用下发生负氢离子转移, 生成酸和醇叫做 Cannizzaro 反应。

【例 13】下列各化合物中哪一个不发生 Cannizzaro 反应?

A. 甲醛 B. 乙醛 C. 对甲基苯甲醛 D. 三甲基乙醛

解: A. CH_3CHO B. CH_3CHO C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ D. $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, 其中 B. 有 α -H, 不发生 Cannizzaro 反应。

【例 14】 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-OH}]{\text{H}^+}$ 产物各为何?



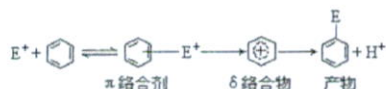
解: 羟醛缩合反应

二者历程不同, 故产物也不同。

4. 芳环上的取代反应

(1) 亲电取代反应

芳环为大 π 体系, 电子云密度丰富, 极易进行亲电取代反应。反应历程是



① 亲电试剂 E^+

强亲电试剂: NO_2^+ , Br_2-FeBr_3 , $BrO_3H(ClCH_2)$, SO_3 , RSO_3^+ ,

可取代有致钝基团的芳环;

中等亲电试剂: R_3C^+ , RCH_2X-FeX_3 , $RC \equiv O^+$, $R-C(=O)-MX_n$, H^+ , $R_2C=\dot{O}H$, $R_2C=\dot{O}-MX_n$, 只取代有致活基

团的芳环;

弱亲电试剂: $H-C \equiv \dot{N}H$, $N \equiv \dot{O}$, $ArN^+=N$, 只能取代高

度致活的芳环。

② 苯环上两类定位基

邻对位定位基 (第一类)

强活化: O^- , $-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$, $-OH$, 可和所有亲电试剂

发生反应;

中等活化: $-NH-C(=O)R$, $-OR$, $-O-C(=O)R$, 除弱亲电试剂 NO^+ 和 PhN_2^+

外, 都能发生反应;

弱活化: $-CH_3$, $-R$, $-Ar$, $-CH=CH_2$;

弱钝化: $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$ 。

结构特点: 与苯环直接相连的原子上有负电荷或未共享电子对, 能向苯环供电共轭或超共轭。

间位定位基 (第二类)

强致钝基团: $-NR_3$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-CCl_3$, $-CN$, 一般只在间位取代, 只有强亲电试剂能与之反

应: **中等钝化:** $-SO_3H$, $-CH_2-C(=O)H$, $-CH_2-C(=O)R$, $-COOH$, $-COOR$, $-CONR_2$

结构特点: 与苯环直接相连的原子上有正电荷, 吸电子基或重键 (有吸电子性的), 能使苯环电子云密度减弱。

CH_3 , CH_2Cl , $CHCl_2$ 是邻对位定位基, CCl_3 是间位定位基。

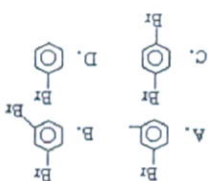
有二个取代基的定位效应主要由较强的定位基决定。

【例 1】芳香族化合物氟苯 (I)、硝基苯 (II)、N,N-二甲苯胺 (III)、苯甲醚 (IV) 等进行硝化时, 其反应速度的快慢顺序如何?

- A. I > II > III > IV
B. III > IV > I > II
C. IV > III > II > I
D. II > I > IV > III

解: B。

【例 2】某溴苯与 $\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3$ 反应只得到一种三溴苯产物, 该溴苯应为:

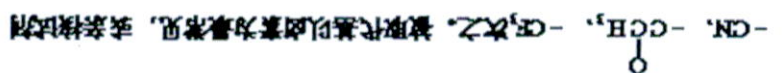


解: C。因 -Br 是邻对位定位基, 所以, A. 和 B. 都有两种三溴苯产物, 而 D. 有 3 种三溴苯产物。

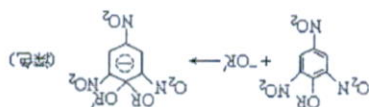
(2) 亲核取代反应

在特殊结构或特殊条件下产生。

① 加成-消除历程 芳环上有吸电子基使之活化, 以 $-\text{NO}_2$ 最强,



如 OH^- , CN^- , $-\text{OR}$, 胺等。生成碳负离子络合物中间体叫 Meisenheimer 络合物。例如,



已被核磁和 X 射线所证实。

【例 3】2, 4-二硝基氟苯和氨发生反应生成 2, 4-二硝基苯胺的反应历程是什么?

A. 亲电取代反应
B. 双分子消除-加成反应

C. 双分子加成-消除反应
D. 单分子亲核取代反应

答: C。

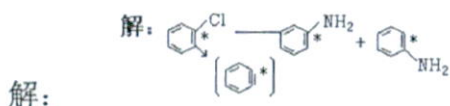
② 苯炔历程 (消除-加成历程) 发生于试剂碱性很强时。

特征为亲核试剂不一定进入离去基团所在位置, 可以在它的邻位。

【例 4】氟苯与氨基钠在液氨中作用生成苯胺时, 其反应可能的中间体是什么?

A. 碳正离子

B. 卡宾 Carbene



故为 D.

5. 饱和碳原子上的亲核取代反应

通式是: $\text{Nu}^- + \text{R-L} \rightarrow \text{NuR} + \text{L}^-$

其中 Nu^- 表示亲核试剂, 可以是负离子或带未共享电子对的中性分子; R-L 表示作用物、为中性分子或正离子; L 表示离去基团。

反应进行有两种类型, 一种是单分子亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}1$, 速率 $= k_1[\text{RL}]$; 另一种为双分子亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}2$, 速率 $= k_2[\text{RL}][\text{Nu}^-]$ 。 $\text{S}_{\text{N}}2$ 为一步反应, 亲核试剂进攻与离去基团离去同时发生。例如:

$\text{S}_{\text{N}}1$ 为二步反应, 先离解成碳正离子, 随即快速的受试剂进攻。例如,

其势能图如图 4-1 所示。

判断反应按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 或 $\text{S}_{\text{N}}1$ 进行, 可从作用物结构、亲核试剂亲核性强弱、离去基团离去的难易及溶剂极性等方面分析, 从产物的立体化学及改变反应条件对反应速度的影响来判别。

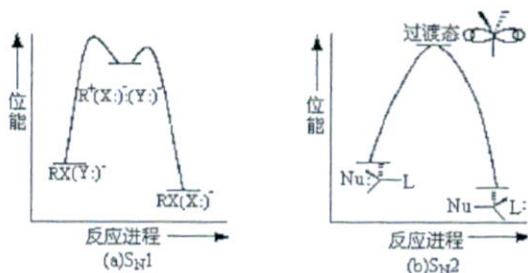


图4-1

作用物结构:

$\text{S}_{\text{N}}1$ 反应	$\text{S}_{\text{N}}2$ 反应
CH_3-X	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{X}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CX}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$
$(\text{CH}_3)_3\text{CX}$	CH_3X
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{X}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHX}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{X}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CX}$	

反应速度增加
↓

【例 1】在加热条件下, 下列化合物分别与氢氧化钠水溶液作用, 反应最快的是哪一个?

A. 氯乙烷 B. 氯乙烯

C. 3-氯丙烯

D. 氯甲烷

答: C., $\text{S}_{\text{N}}1$ 与 $\text{S}_{\text{N}}2$ 均最快。

凡使碳正离子稳定的因素, 有利于 $\text{S}_{\text{N}}1$; 空间障碍小, 有利于 $\text{S}_{\text{N}}2$; α 和 β 位有大的取代基, 不利于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 。

亲核试剂亲核性强, 有利于 $\text{S}_{\text{N}}2$, 亲核原子相同时, 碱性与亲核性有平行关系, 如 O 原子相同, 则 $\text{RO}^- > \text{HO}^- > \text{ArO}^- > \text{RCOO}^- > \text{ROH} > \text{H}_2\text{O}$

周期表中同一周期元素生成的同类型亲核试剂, 其亲核性大小基本上与碱性的强弱一致。例如,



周期表中同族元素生成的负离子或分子，中心原子较大者亲核性较强。例如， $RS^- > RO^-$ ， $RSH > ROH$ ， $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

【例2】在 S_N2 反应机理中，最活泼的是哪一个化合物？

- A. $(CH_3)_3CCl$ B. C_2H_5Cl C. CH_3Cl D. 

答：C，因空间阻碍最小。

【例3】溴甲烷起 S_N2 取代反应时，下列离子中哪种离子反应性最强？

- A. $C_2H_5O^-$ B. HO^- C. $C_6H_5^-$ D. CH_3COO^-

答：A，因乙基为给电子基， $C_2H_5O^-$ 亲核性最强。

离去基团离去的难易，对 S_N1 及 S_N2 反应速率都有影响，但对可能按 S_N1 或 S_N2 进行的反应（如仲卤代烷）， I^- 离去倾向大，反应易按 S_N1 进行； I^- 离去倾向小，则反应易按 S_N2 进行。

卤离子离去倾向的大小次序为：



I^- 越稳定，离去倾向越大。

HL 是 L 的共轭酸，其碱性比 L 弱，离去倾向比 L 大，如 $H_2O > OH^-$ ， $ROH > RO^-$ ，因此醇、醚、胺等在酸性溶液中，质子化后易起反应。

I^- 即是一个好的亲核试剂，又是一个好的离去基团，故在氯化物或溴化物的反应中，加少量 I^- 能促进反应。

溶剂极性增加，稳定碳正离子，有利于 S_N1 反应。极性非质子溶剂使正离子溶剂化，负离子裸露出来，大大有利于 S_N2 。

立体化学特征： S_N1 外消旋化， S_N2 构型转化。如出现构型保持，则可能有邻基参与。

【例4】在下列反应式中，如果将 CH_3Cl 的浓度增加为原来的3倍， OH^- 的浓度增加为原来的2倍，其反应速度将有什么变化？ $CH_3Cl + OH^- \rightarrow CH_3OH + Cl^-$

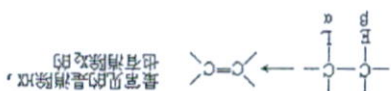
- A. 增至2倍 B. 增至3倍 C. 增至5倍 D. 增至6倍

解：此反应按 S_N2 历程，故答为D。

6. 消除反应

最常见的是从相邻二原子上消除一小分子，形成重键，称 β -消除反应。其次 $1, 1-\alpha$ 消除反应也有重要应用。

(1) β -消除反应



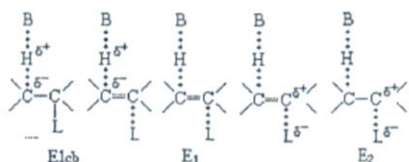
根据 E 和 L 离去的先后可分为三种历程:

①E₁ 单分子消除。L 带一对电子离去, 生成碳正离子, 再失去 H⁺, 形成烯烃。与 S_N1 第一步相同, 不同的是 S_N1 由亲核试剂 Nu⁻ 进攻 α-C, E₁ 由碱 B⁻ 进攻 β-H;

②E₂ 双分子消除。L 的离去与 B: 进攻 β -H 同时进行, 生成双键:

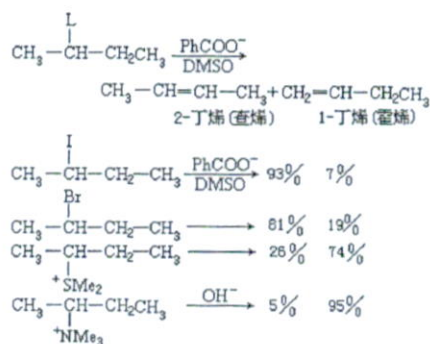
③E1cb 首先 B: 进攻 β -H, 生成碳负离子 (共轭碱 Conjugate base), 故叫共轭碱单分子消除反应。

E_1 、协同的 E_2 和 E_{1cb} 是三种极端状态, 中间有许多中间状态可以构成一个连续的谱。



影响因素为： E_1 与 S_{N1} 同时存在，碱和高温有利于 E_1 ；亲核试剂浓度大，有利于 S_{N1} ； E_2 与 S_{N2} 同时存在， β 位上有活泼H或侧链有利于 E_2 ； $\beta-C$ 上有强吸电子基团，有利于 $E1cb$ ；试剂碱性大、浓度大，有利于 $E1cb$ ；溶剂极性大，有利于 E_1 。

消除反应的方向,按 Zaïцeв 规则,生成取代基较多的烯烃叫查烯,按 Hoffmann 规则,季盐(季铵盐,铊盐 R_4S^+Me 等)消去生成取代基较少的烯烃叫霍烯。例如,



影响查烯与霍烯比例的因素为:

① β -H 的酸性 优先消去酸性高的 H:

②碱强度 碱性强的霍烯多, 偏向 E1cb; 碱体积大霍烯多, 因生成霍烯位阻小;

③作用物本身的位阻 位阻大的霍烯多

④离去基团的性质 L 不易离去时, B: 容易获得哪一个 H 很重要, L 易离去时则无其紧要。

此外还有两种情况，桥环化合物除非环大到 8 个 C 以上，双键不能在桥头上；如能形成共轭双键，则这种共轭产物占优势。

【例 1】什么是 2-甲基-3-戊醇脱水的主要产物？

A. 2-甲基-1-戊烯 B. 甲基环戊烷 C. 2-甲基-2-戊烯 D. 2-甲基-3-戊烯

答：C，主要得查烯。

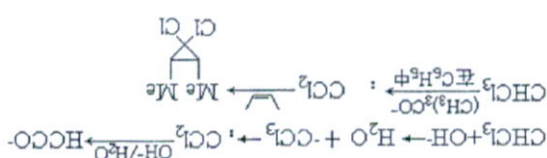
(2) 1, 1- α 消除反应

H 和离去基团 L 在同一个碳原子上失去。发生的条件是：

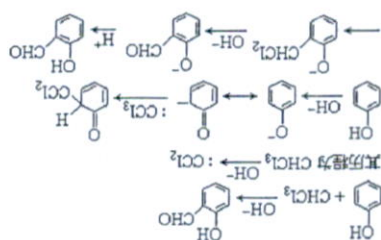
① 强吸电子基团 L 增加 α -H 的酸性，稳定负电荷；

② 使用很强的碱 B；

③ 无 β -H 原子（不是绝对的）。



研究得最多的是卤位在强碱下的水解。



另一重要的反应是 Reimer-Tiemann 反应：

7. 自由基反应（游离基反应）

凡中间体有自由基（具有未配对电子）参加的叫自由基反应。酸碱的存在或溶剂极性的改变对它影响很小，但使用非极性溶剂抑制离子反应，有利于自由基反应的进行。

自由基反应可以被光、热、过氧化物等引发剂所引发或加速，被氧、氧化氮、酚类、醌、二苯胺等能接受自由基的化合物所抑制。在橡胶塑料制品中加入抑制剂可以防止老化，也叫防老剂或抗氧剂。

【例 1】叔丁烷与氯发生取代反应，主要产物是 2-氯-2-甲基丙烷，其原因为何？

A. 叔碳原子的位阻大 B. 叔碳原子的自由基最稳定

C. 伯氢原子最易取代

D. 伯氢原子所占的比例大 答：B.

【例 2】下列化合物在光照下分别与溴的四氯化碳溶液作用，哪一个反应最快？

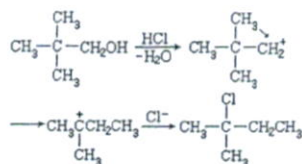
A. 苯 B. 环己烷 C. 甲苯 D. 氯苯

解：因为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 最稳定，所以为 C。

8. 分子重排

(1) Wagner-Meerwein 重排

原来是指醇在酸性条件下的重排反应，即离去基团为 H_2O ，后扩大到其它离去基团。

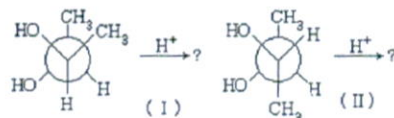


Цемвянов 重排是上述重排的一种，生成环扩大或缩小产物；



(2) Pinacol (片呐醇) 重排

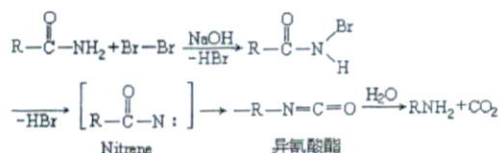
重排基团和离去基团处于反式位置，经过碳正离子桥式中间过渡态。



【例 1】下列各反应的产物是什么？

解：(I) CH_3 迁移，产物为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ ；

(II) H 迁移，产物为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$



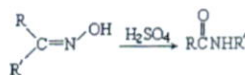
(3) Hoffmann 重排反应

通过异氰酸酯的类似反应还有 Curtius 重排（酰基叠氮化合物）、Schmidt（叠氮酸）重排和 Losson 重排（异羟肟酸，可能通过 Nitrene 中间体）。

(4) Beckmann 重排反应

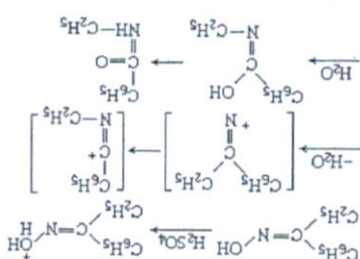
在酸性催化剂（如 H_2SO_4 、 P_2O_5 、 SO_3 、 SOCl_2 、 PCl_5 及 SO_2Cl_2 等）作用下，酮肟转变为酰胺的反应，转

移基团与羟基处于反式位置。



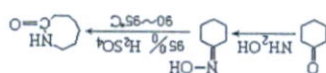
【例 2】下列反应产物是什么？

解:



Beckmann 重排在合成上有重大价值, 其中最重要是从环己酮合成 ϵ -己内酰胺, 这是合成纤维尼

龙-6 的原料。

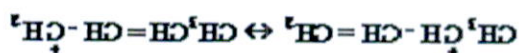


(5) 烯丙基重排

3-氯-1-丁烯在 EtOH 中进行 S_N1 溶剂解, 得到二个异构醚, 而由 1-氯-2-丁烯可得到同样产物



这说明了生成相同的中间体-离域的烯丙基正离子。



EtO 可进攻其中之一得到二种产物。

9. 周环反应

周环反应是通过环状过渡态进行的协同反应, 化学键的断裂和生成一步完成。反应历程中不存在活性中间体, 反应速率不受溶剂极性影响, 不被酸碱催化, 也没有发现任何引发剂或阻聚剂对反应有影响。这些反应在加热或光照下进行。1965 年, Woodward 和 Hoffmann 等人在大量实践的基础上提出了著名的化学反应中分子轨道对称守恒原理, 用分子轨道对称性去研究这一类反应, 得出了选择规则, 能准确地预测许多反应的结果, 现总结如下:

基态 (热): 偶-异-顺 单-同-对

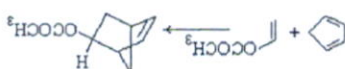
激发态 (光): 偶-同-对 单-异-顺

偶和单是指过渡态参与变化的电子对数目是偶数还是奇数; $4n$ 体系电子对数目为偶数, $4n+2$ 电子对数目为奇数; 同和异是指同面和异面, 适用于环加成和 σ 迁移反应; 顺和对是指顺旋和对旋, 适用于电环化反应。

例如 Diels-Alder 反应,

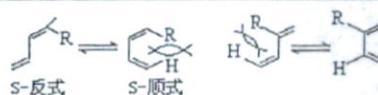


有 $4+2=6$ 个 π 电子, 3 对为奇数, 在加热条件下同面加成。



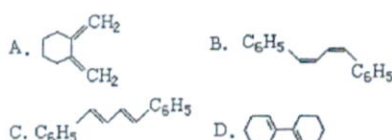
为立体定向顺式加成反应。

二烯烃与烯烃反应时必须处于顺式 (cis) 构象。



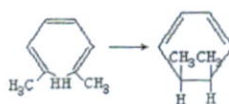
1-位取代基大，由于空间阻碍对反应不利，2-位取代基大，平衡有利于顺式构象，促进反应。

【例 1】下列化合物中，哪一个与顺丁烯二酸酐不能发生双烯加成 (Diels-Alder) 反应？



解：有二个苯环空间阻碍很大，不易生成顺式构象。故不能发生 Diels-Alder 反应。答案为 B。

【例 2】下列反应在哪一种条件下进行？



- A. 加热顺旋 B. 光照对旋 C. 加热对旋 D. 光照顺旋

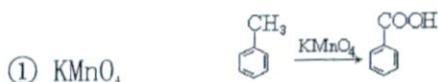
解：上述反应为 6π 体系，电子对数为奇数，产物由对旋得到：单一对，应为热反应，故为 C。

10. 氧化还原反应

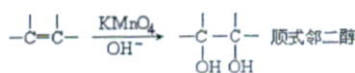
原子或离子失去电子叫氧化，得到电子叫还原。在共价键中，原子并未失去或得到整个电子，只是共享电子对更靠近电负性大的原子，在计算氧化数时，可以认为电负性大的原子得到一个电子，电负性小的原子失去一个电子。有机化合物中所含的 O、N、S、X 等杂原子，其电负性都比 C 大，因此碳原子算“+”，杂原子算“-”。碳原子与氢原子相连时则算“-”，相同原子相连时算 0；反应时原子的氧化数增加为氧化，反之为还原。

在有机化学中，氧化一般是指分子中加入氧或去掉氢的反应，还原是指去掉氧或加入氢的反应。

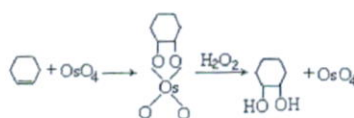
(1) 氧化反应



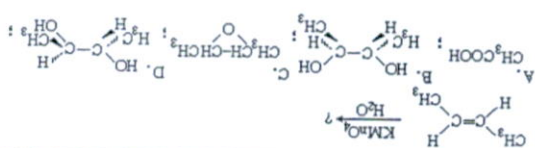
环上有羟基或氨基应先保护起来，以免苯环被氧化。



四氧化锇与烯烃反应与 KMnO_4 相似，产物也是顺式二醇：



生成锇酸酯再用过氧化氢氧化成四氧化锇，因此， OsO_4 只须用催化量就行了。



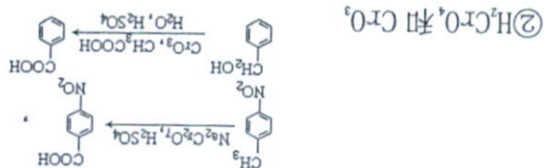
答：B.

【例2】哪一种化合物能被高锰酸钾氧化？

- A. 甲酸 B. 丙酸 C. 苯甲酸 D. 己二酸

解：A. 甲酸 $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 左边可看作醛基，能被进一步氧化得到

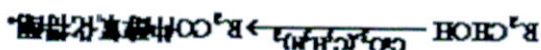
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ，故为A。



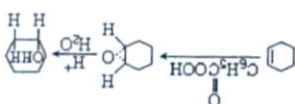
氧化是在 α -碳上进行的。



如需醛应迅速蒸出，否则氧化成羧酸。在适当实验条件下，主要产物是酯。



③ 过氧酸 烯烃与过氧酸作用得环氧化物，在酸性溶液中水解成反式二醇。

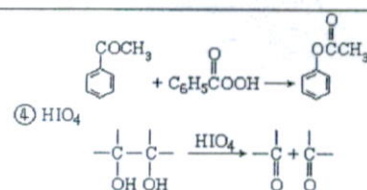


酮与过氧化物作用生成酯，叫 Baeyer-Villiger 反应。



不同烃基迁移到O原子上的难易顺序为：

$\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{叔烷基} > \text{仲烷基} > \text{伯烷基} > \text{甲基}$



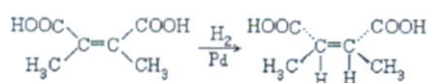
如 R 与 R' 在上述迁移顺序中相距较远时, 主要得一种氧化物。

含下列结构的化合物也会被氧化断链



(2) 还原反应

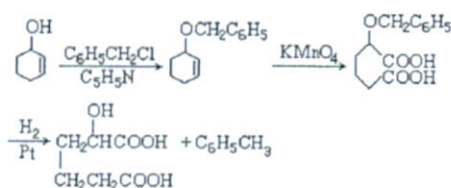
①催化加氢 主要得顺式加成产物, 例如



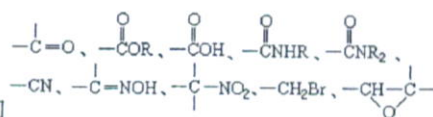
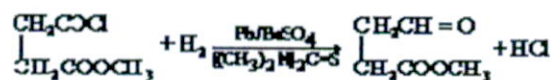
各种官能团催化加氢和氢解近似次序: 由易到难



杂原子位于苄基或烯丙基碳原子上最容易氢解, 因此苄基可用于官能团的保护, 例如

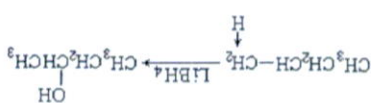


Rosenmund 还原, 钯催化剂加硫化物使其活性降低, 可用来使酰氯氢解成醛。



②负氢离子还原 LiAlH_4 能使许多官能团还原, 如



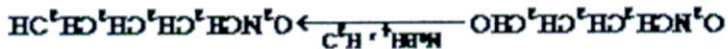


氢化铝锂与环氧化物反应，试剂优先进攻取代少的碳原子

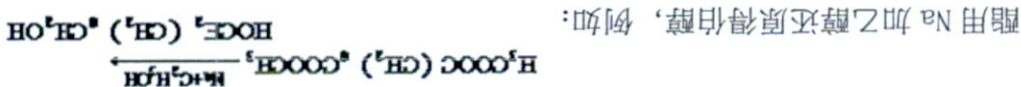
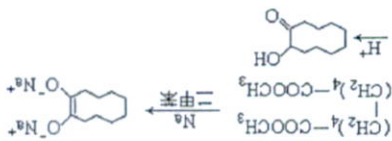
用体积较大的还原剂三乙氧基铝可使酯或酰胺还原成醛，例如，



硼氢化钠 NaBH_4 是一种缓和的还原剂，只能使醛、酮或酰氯还原成醇，例如

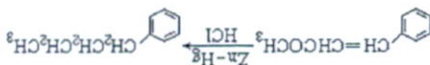


③金属加水、醇或酸 酯与金属钠作用后水解生成酮醇（酮醇缩合）。如用二元酸酯作原料，则得碳环化合物，可用来合成含 12 到 36 个原子的中级环和大环。例如

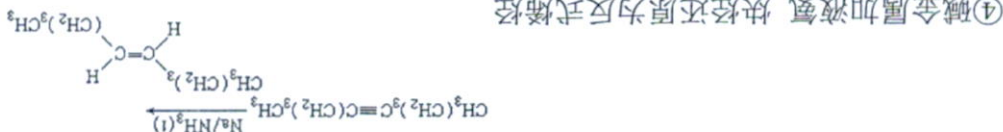


酯用 Na 加乙醇还原得伯醇，例如：

Clemmensen 还原反应 酮或醛用锌-汞齐盐酸还原生成烷，此时烯键也被还原，例如



可以用制备直链烃取代苯。

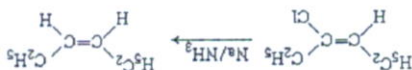


④碱金属加液氮 炔烃还原为反式烯烃

还原为 1, 4 加成产物。

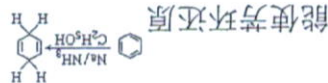


卤代烃也被还原成烃。



孤立双键不再被还原。

Birch 还原 碱金属在液氨中产生溶剂化的电子，有很强的还原能力，加入乙醇或氯化铵提供质子，



能使芳环还原

1. 化学分析

(1) 烃类

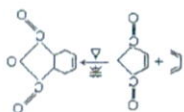
① 烷烃、环烷烃 不溶于水，溶于苯、乙酸、石油醚，因很稳定且不和常用试剂反应，故常留待最后鉴别。

② 小环烷烃 (∇ 、 \square) 能使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ (红棕色) 褪色，但

不与 KMnO_4 反应，而与烯烃区别。

③ 烯烃 $\left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right)$ 使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ (红棕色) 褪色；使 $\text{KMnO}_4 / \text{OH}^-$ (紫色) 变成 MnO_2 棕色沉淀；在酸中变成无色 Mn^{2+} 。

④ 共轭双烯 $\left[\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \end{array} \right]$ 与顺丁烯二酸酐反应，生成结晶固体。



⑤ 炔烃 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) 使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ (红棕色) 褪色；使 $\text{KMnO}_4 / \text{OH}^-$ (紫色) 产生 MnO_2 棕色沉淀，与烯烃相似。

⑥ 芳烃 (苯环) 与 CHCl_3 + 无水 AlCl_3 作用起付氏反应，烷基苯呈橙色至红色，萘呈蓝色，菲呈紫色，

萘呈绿色，与烷烃环烷烃区别；用冷的发烟硫酸磺化，溶于发烟硫酸中，与烷烃相区别；不能迅速溶于冷的浓硫酸中，与醇和别的含氧化合物区别；不能使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ 褪色，与烯烃相区别。

(2) 卤代烃 $\text{R}-\text{X}$ ($-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$)

在铜丝火焰中呈绿色，叫 Beilstein 试验，与 AgNO_3 醇溶液生成 $\text{AgCl} \downarrow$ (白色)、 $\text{AgBr} \downarrow$ (淡黄色)、 $\text{AgI} \downarrow$ (黄色)。叔卤代烷、碘代烷、丙烯型卤代烃和苯基卤立即起反应，仲卤代烃、伯卤代烃放置或加热起反应，乙烯型卤代烃不起反应。

(3) 含氧化合物

① 醇 ($\text{R}-\text{OH}$) 加 Na 产生 $\text{H}_2 \uparrow$ (气泡)，含活性 H 化合物也起反应。用 $\text{RCOCl} / \text{H}_2\text{SO}_4$ 或酸酐可酯化产生香味，但限于低级羧酸和低级醇。使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液由透明橙色变为蓝绿色 Cr^{3+} (不透明)，叔醇立即和 Lucas 试剂反应，仲醇 5 分钟内反应，伯醇在室温下不反应。加硝酸铵溶液呈黄至红色，而醇呈棕绿色。醇具有 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 结构，用碘仿试验 ($\text{I}_2 + \text{OH}^-$)。

NaOH 生成 $\text{CHI}_3 \downarrow$ (黄色)。

② 酚 (Ar—OH) 加入 1% FeCl₃ 溶液呈蓝紫色 [Fe (ArO)₃]³⁻ 或其它颜色, 酚、烯醇类化合物起此反应; 用 NaOH 水溶液与 NaHCO₃ 水溶液, 酚溶于 NaOH 水溶液, 不溶于 NaHCO₃, 与 RCOOH 区别; 用 Br₂ 水



生成 (白色, 注意与苯胺区别)。

③ 醚 (R—O—R) 加入浓 H₂SO₄ 生成 铎盐、混溶, 用水稀释可分层, 与烷烃、卤代烃相区别 (含

氧有机物不能用此法区别)。

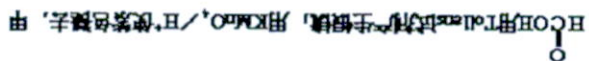
④ 酮 (—C=O) 加入 2, 4-二硝基苯肼生成黄色沉淀; 用碘仿反应 (I₂+NaOH) 生成 CHI₃ (黄色),

鉴定甲基酮; 用羟氨、氨基脲生成肟、缩氨基脲, 测熔点。

⑤ 醛 (—CHO) 用 Tollens 试剂 Ag (NH₃)₂OH 产生银镜 Ag ↓; 用 Fehling 试剂 2Cu²⁺+4OH⁻或 Benedict

试剂生成 Cu₂O ↓ (红棕色); 用 Schiff 试验品红醛试剂呈紫红色。

⑥ 羧酸 (—COOH) 在 NaHCO₃ 水溶液中溶解放出 CO₂ 气体; 也可利用活性 H 的反应鉴别。



酸上的醛基被氧化。

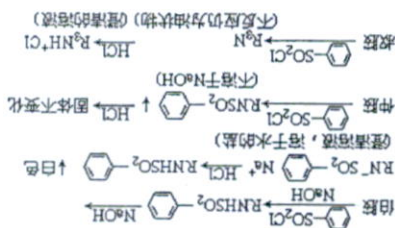
⑦ 羧酸衍生物 水解后检验产物。



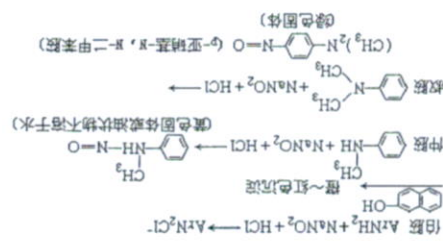
(4) 含氮化合物

利用其碱性, 溶于稀盐酸而不溶于水, 或其水溶性化合物能使石蕊变蓝。

① 脂肪胺 采用 Hinsberg 试验

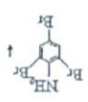


②芳香胺



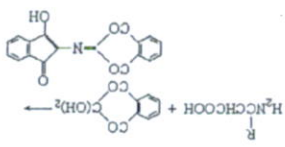
芳香伯胺还可利用异腈试验：
c1ccc(N)cc1 + CHCl3 + 3KOH → C6H5NC (有臭、很灵敏、有剧毒，试验后用浓HCl破坏)

③苯胺 在 Br_2/H_2O 中生成 (白色)。



苯酚有类似现象。

(5) 氨基酸



采用水合茚三酮试验

脯氨酸为淡黄色。多肽和蛋白质也有此呈色反应。

(6) 糖类

①淀粉、纤维素 $\xrightarrow{\text{碘液}}$ 紫红色环

需加 $SnCl_2$ 防止氧对有色盐的氧化。碳水化合物均为正性。

淀粉加入 I_2 呈兰色。

②葡萄糖 加 Fehling 试剂或 Benedict 试剂产生 $Cu_2O \downarrow$ (红棕色)，还原糖均有此反应；加 Tollens 试剂 $[Ag(NH_3)_2 + OH^-]$ 产生银镜。