

有机化学

1. 有机化合物分子结构基础

- 电子效应 (诱导效应、共轭效应、超共轭效应)
- 结构与性质的关系 (立体化学)
- 反应及其机理

1.1 Lewis结构式

第一步：计算价电子总数包括电荷数

第二步：扣除构建分子骨架所需的电子数 (前提：原子连接方式必须提前知道)

第三步：根据原子的电负性差异，归属剩余的电子 (电负性大先填满，相同则均分)

- *OCTET rule*

第四步：分别计算分子中，每个原子的形式电荷，并标注 (0不写)

第五步：通过共振，写出其他共振结构

Expanded Octet Structures:常用于S、P化合物

1.2 形式电荷

形式电荷 = 中性原子价电子数 - (未成键价电子数 + 共价键数)

1.3 结构理论

共价键 (Covalent Bonding)

σ 键是两个成键轨道沿轨道对称轴相互重叠 (可旋转)

π 键是两个相互平行的p轨道交盖成键 (不能旋转)

1.4 杂化轨道

比较 sp^x ($x = 1, 2, 3$)

x 越大，其越接近p轨道特性，尾巴越大，而且共价键越弱，因为键长越长了

1.5 共振论

当一个分子、离子或自由基按价键规则可以写出一个以上的Lewis结构时，它们的真实结构就是这些Lewis结构式的加和。每个Lewis结构式代表一种极限结构，又称为**共振结构**，真实的分子、离子或自由基是所有共振结构式的加和形式，称为**共振杂化体**

共轭 (conjugation) 即是电子的离域体系，键长趋于平均化

- 共轭效应有正负之分。如果某个原子或基团在共轭体系中能够给出电子，这个原子或基团所具有的共轭效应称为**正效应**，用“+C”表示。反之，如果是吸引电子的，称为**负效应**，用“-C”表示
- 种类： $\pi - \pi$ 共轭， $p - \pi$ 共轭， $p - p$ 共轭， $\sigma - \pi$ 超共轭， $\sigma - p$ 超共轭

共轭体系中原子必须共平面

发生共振的电子通常为 π 电子、孤对电子或单个电子

- 所有共振结构中的原子必须符合价键理论的规则，碳不能超过四价，**第二周期元素价电子层的电子数不能超过8个**
- **电子流向规则：**
 1. 电子从富电子性的原子向缺电子性原子转移。
 2. 不同电负性原子形成的**双键**，其 π 电子流向**电负性较大**的原子
 3. 相同电负性形成的**双键**，其 π 电子流向**正电荷**

满足轨道方向性的要求（共振描述共轭体系中的电子在共轭体系中离域）

1.5.1 共振稳定作用

- 如何确定不同共振结构式的贡献率

规则：

1. 共振结构式中所含的共价键越多，分子越稳定
2. 共振结构中具有八隅律结构的原子越多，越稳定
3. 电荷分离将产生正负电荷，电荷集中稳定性降低
4. 负电荷在电负性较大的原子上的共振结构要比负电荷在电负性较小的云原子上的共振结构稳定
5. 键角荷键长变形较大的共振式稳定性差
6. 参加共振的结构越多，分子越稳定

1.6 分子轨道理论

轨道：电子运动的状态函数（原子、分子）

- 分子轨道常用原子轨道线性组合法导出
- 多少个原子轨道线性组合出多少个分子轨道

电子在分子轨道中的填充也遵循**能量最低原理、Pauli不相容原理、Hund规则**

通俗讲法：小房间合并

这下我完全明白了.jpg

p_x 形成分子轨道，头碰头，形成 σ_{2p} and σ_{2p}^* 轨道

p_y, p_z 形成分子轨道，肩并肩，形成 π 类轨道

- 分子轨道理论或成键电子**离域**在整个分子中，原子轨道理论电子相对讲是“定域”

1.7 共价键的参数

键长 (Bond Length)

键角 (Bond Angle)

键能 (Bond Energy)

- 离解能：气态时断裂一个**特定的**共价键时所需要的能量

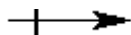
1.7.1 键的极性

键矩 μ 等于正负电荷中心距离 d 与正负电荷 q 的乘积，单位是D

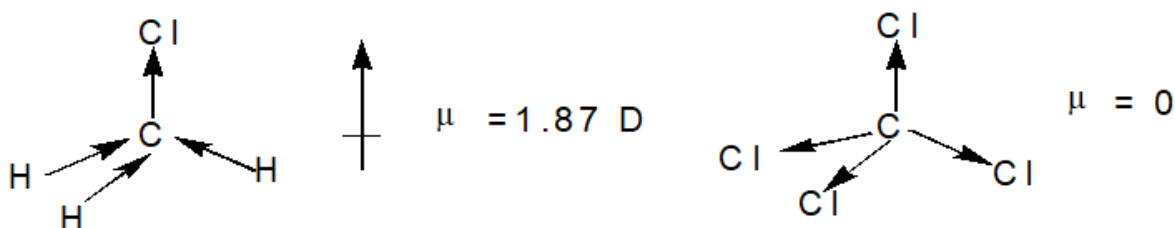
$$\mu = q \times d$$

键矩是一个矢量，有方向性，通常规定由正到负，

用如下箭头表示



如图所示

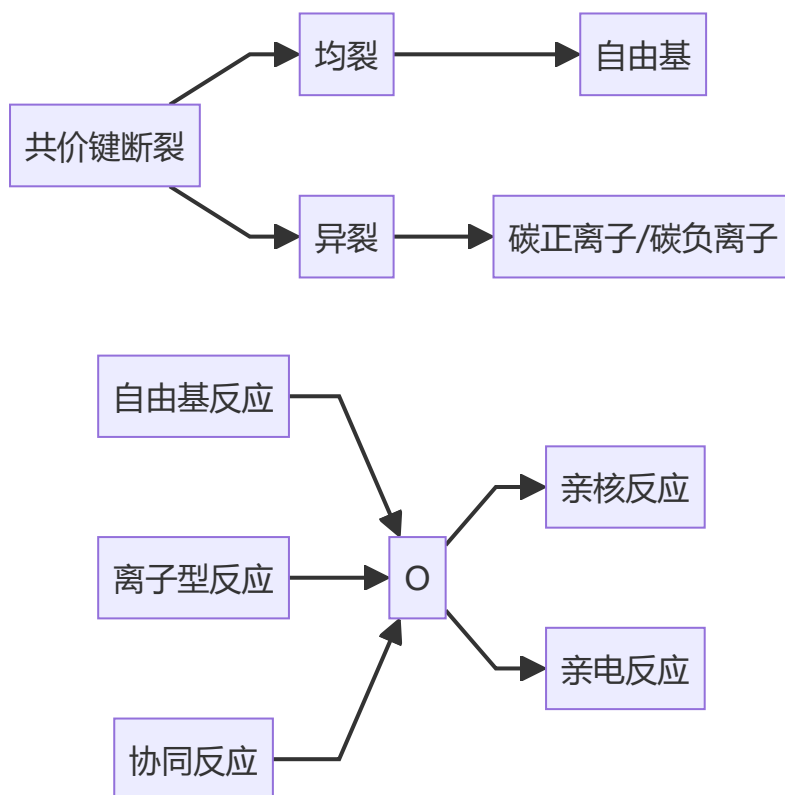


1.8 有机反应及机理

键的断裂与形成，纷繁复杂的反应背后的规律性

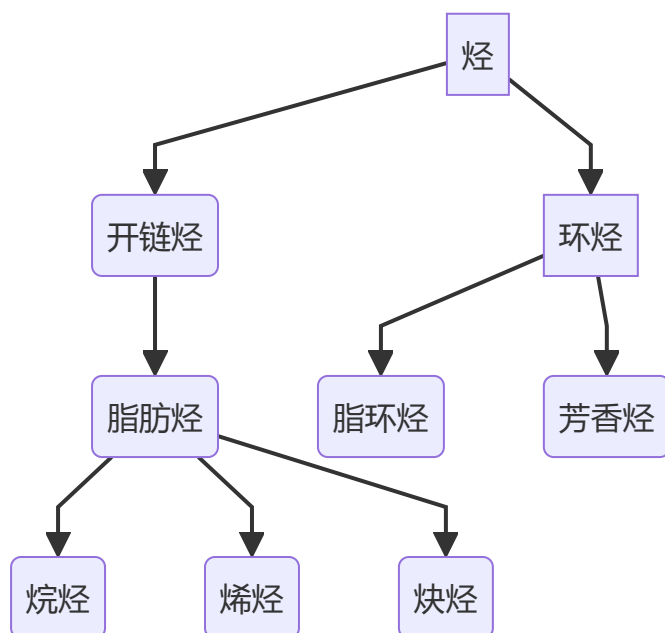
- 反应过程
 - 反应活性中间体结构
1. 反应速度
 2. 反应选择性：化学选择性，区域选择性，立体选择性

1.8.1 共价键的断裂和有机反应类型



有机分子的反应主要发生在官能团及邻近位置

脂肪烃和脂环烃



1. 同系列和异构现象

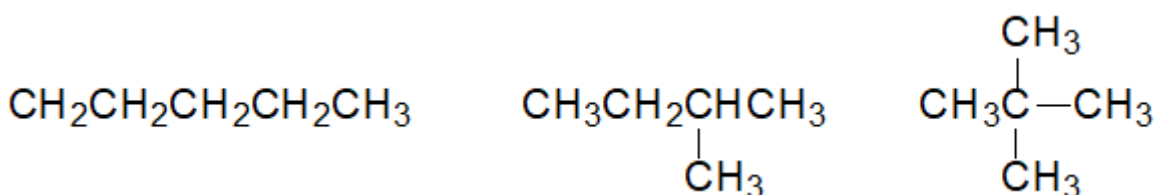
- 同系列 (analog) ——含有不同碳原子数的烃
- 同系物 (analogous) ——同系列中的每个成员

不饱和度计算公式

$$\Omega = \frac{2C + N - H}{2} + 1$$

- 同分异构体——分子式相同而结构不同
- 骨架异构/构造异构

分子中各原子的**链接方式和顺序**称为构造，由于分子中各原子的链接方式和顺序不同产生的异构称为**构造异构**又称**骨架异构**



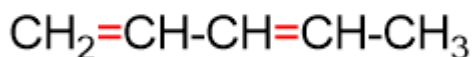
分别为：正戊烷、异戊烷、新戊烷

支链越多，其沸点依次降低

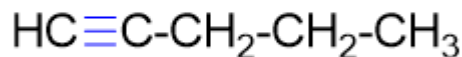
熔点本来也应该逐次降低，但是新戊烷虽然分子量比己烷小，但是，它的**对称性比正己烷好**，形成的晶格比较密。而且它有**支链结构**，分子间的相互作用比较大，故而熔点比较高。

- 官能团异构

官能团异构

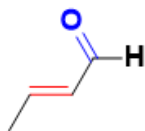


1,3-戊二烯

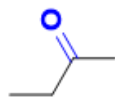


1-戊炔

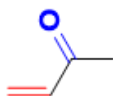
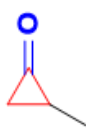
Question: 画出所有分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ 的酮 (不饱和度?)



not a ketone (酮)

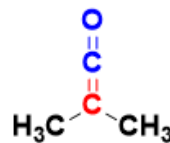
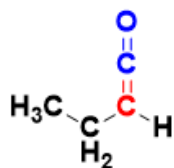


wrong formula ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)



These have the correct formula (- 2H)

more...



累积双键
烯酮

2. 命名

2.1 普通命名法

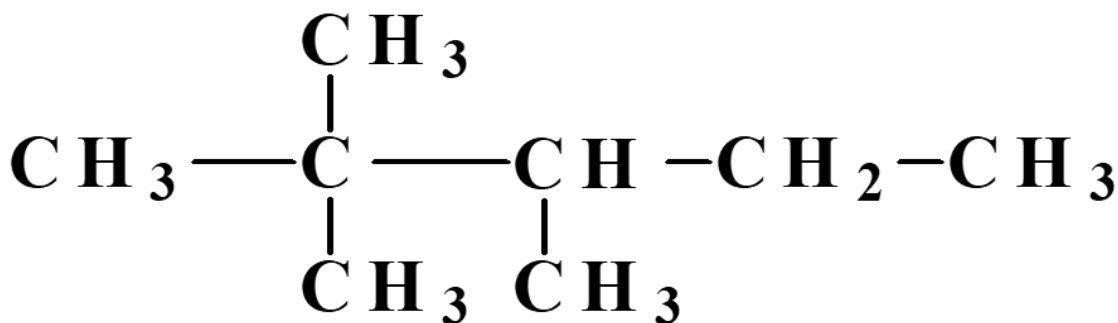
“正” (n-) 表示直链

“异” (iso-) 表示具有 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 结构的异构体

“新” (neo-) 表示具有 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$ 结构的异构体

- 对于十个碳以内的脂肪烃, 碳数用天干——“甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸”表示
- 多于十个碳的用数字表示
- 饱和烷以烷字结尾, 相应的碳数放在“烷”字之前

对于支链烷烃, 使用不同取代度的碳原子



聪明的你一定知道, 有一、二、三、四个取代基的碳的分别是“伯、仲、叔、季”吧

- 常用“正 (常省略)、异 (iso-)、新 (neo-)”表示取代基端基的结构类型
- 用“仲 (sec-)、叔 (tert-)”表示取代基上直接与主链相连的原子类型

2.2 脂肪烃的命名

1. 选择主链

- 碳链最长原则
- 重键最多原则
- 双键最多原则
- 重键位次组最低原则
- 双键位次组最低原则
- 取代基最多原则
- 取代基位次组最低原则
- 含有英文名排序在前的取代基的链为主链

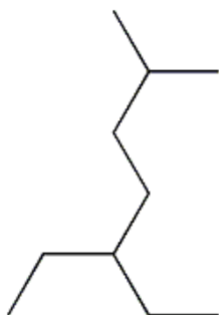
2. 主链编号

- 重键位次组最低原则
- 双键位次组最低原则
- 取代基位次组最低原则
- 取代基英文字母排序在前为优先（连接方式无关痛痒，但是端基结构式考虑在名字中的）

3. 命名

2.2.0.0.1 取代基名(前缀)+主链烷烃名(后缀)

- 取代基的位次用阿拉伯数字表示，位次数字置于相应的取代基名之前，并与取代基名前用“-”隔开
- 如果取代基有相同的几个取代基，则可以将他们合并，在取代基前用“一”（**mono-**，常省略）、“二”（**di-**）、“三”（**tri-**）、“四”（**tetra-**）等数字表明取代基的数目，他们的位次之间用“，”隔开
- 需要注意的是，相同位次的相同取代基也要标出取代基的位次，有多少个取代基就要有多少个数字表明位次。
- 若有不同取代基则按照**英文字母顺序排序**



5-乙基-2-甲基庚烷

- 若取代基自己本身还有取代基时，则给他加一个括号，递归调用命名规则
- 主链包含双键或叁键的烯烃和炔烃的系统命名则由“取代基名（前缀）+主链烯（炔）烃名（后缀）”组成，称为某烯，某炔。**将不饱和度编号较小的碳原子位次写在后缀“烯”或“炔”之前**

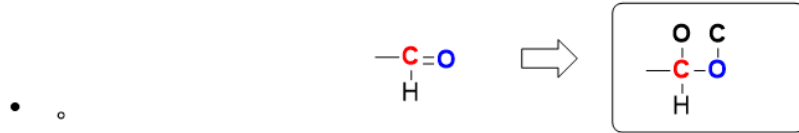
- 主链有多个烯，炔，则改后缀为：“二烯”，“三炔”之类的
- 当同时含有双键和叁键时，系统名的后缀改为“烯炔”

Mesmerizes

取代基次序规则

- 原子序数大的优先于原子序数小的
- 原子质量高优先于原子质量低的
- 顺(*cis*)优先于反(*trans*)，*Z*优先于*E*
- *R*优先于*S*，*M*优先于*P*，*r*优先于*s*
- (*R,R*)或(*S,S*)优先于(*R,S*)或(*S,R*)

多原子基团，如果两个基团的第一个原子相同，则比较与它相连的其它原子，比较时，按原子序数排列，先比较最大的，若仍相同，再依次比较第二、第三个原子；含有双键或叁键的基团，可认为连有两个或三个相同的原子。

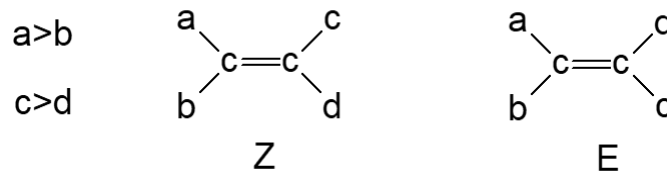


2.3 脂肪烃的结构和顺反异构

- 顺反异构

同侧 (*cis*-)、两侧 (*trans*-)

- *Z/E*命名法



同侧大大，小小是*Z*，然后对侧大大是*E*

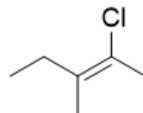
(*Z*)-but-2-ene



($\text{CH}_3 > \text{H}$)

(*Z*)-2-丁烯

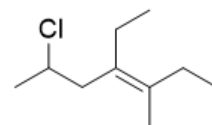
(*Z*)-2-chloro-3-methylpent-2-ene



($\text{Cl} > \text{Me}, \text{Et} > \text{Me}$)

(*Z*)-2-氯-3-甲基-2-戊烯

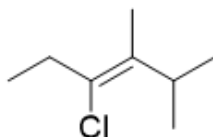
(*E*)-6-chloro-4-ethyl-3-methylhept-3-ene



($\text{Et} > \text{Me}, \text{CH}_3\text{CHClCH}_2 > \text{Et}$)

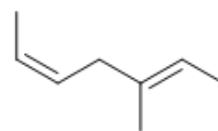
(*E*)-6-氯-4-乙基-3-甲基-3-庚烯

(*Z*)-4-chloro-2,3-dimethylhex-3-ene



(*Z*)-4-氯-2,3-二甲基-3-己烯

(2*E*,5*Z*)-3-methylhepta-2,5-diene

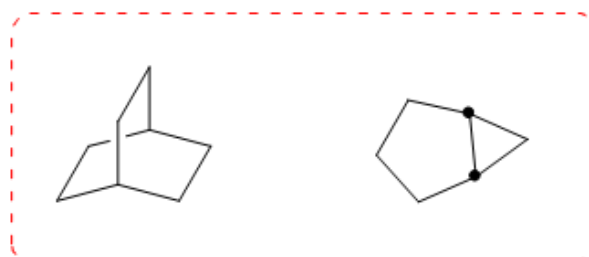
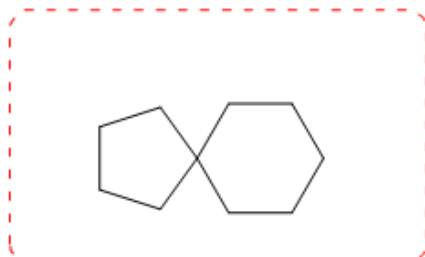
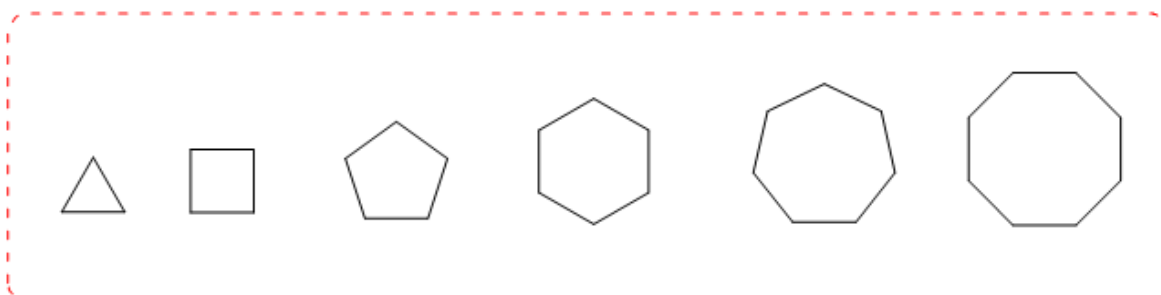


(2*E*,5*Z*)-3-甲基-2,5-庚二烯

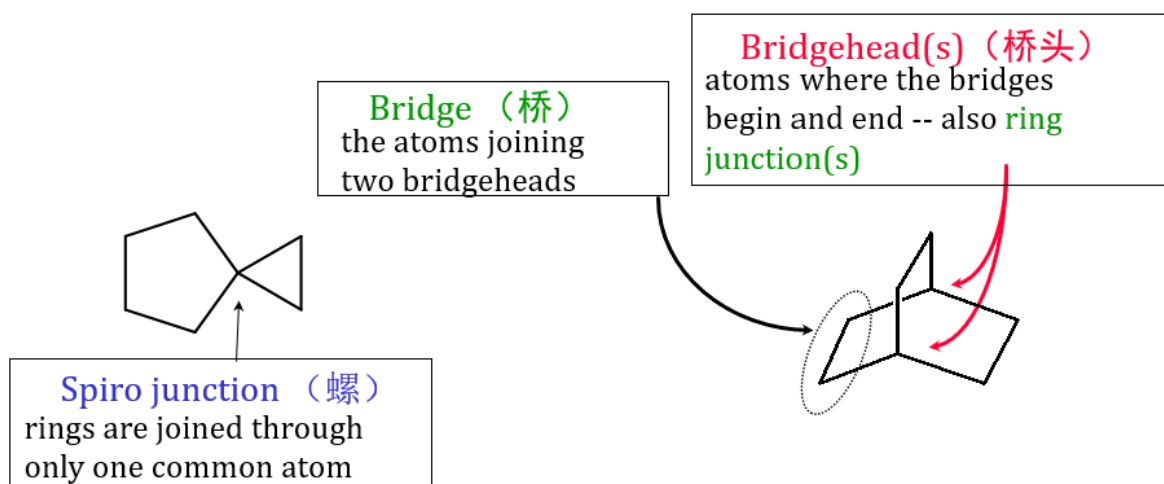
环状化合物中取代基的顺反异构——构型

把对称面想象成双键就好，很简单的

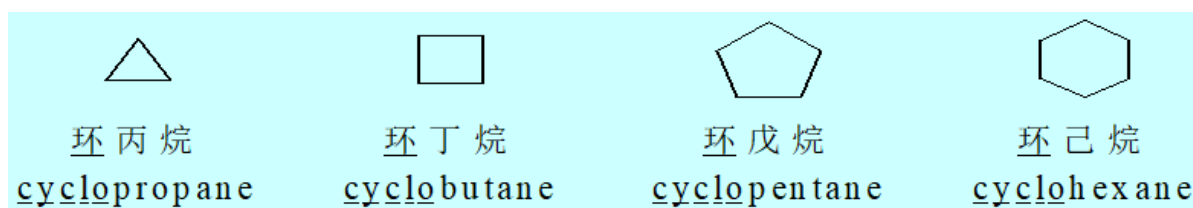
2.4 环烃命名



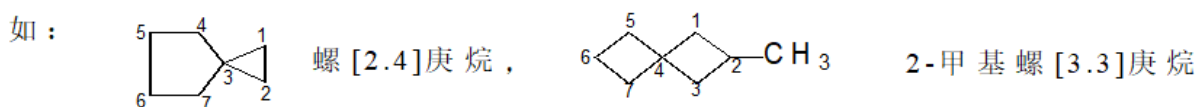
单环、螺环、桥环

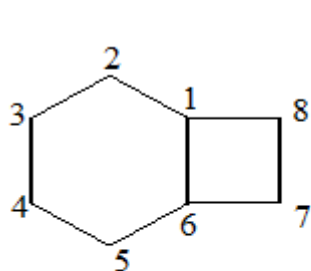


环上没有取代基的环烷烃命名时只需在相应的烷烃前加“环”，英文名称只需在相应的英文名称前加“*cyclo*”。

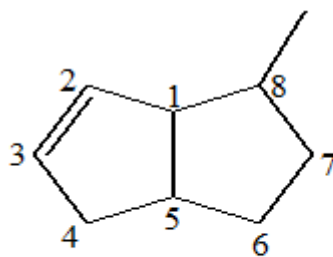


(此部分作为后缀)螺原子的编号是从小环临近螺原子的碳开始，由小环编到螺原子再到大环。命名时，根据组成环上碳原子的数目称“某烷”，加上词头“螺”。将两个环去掉螺原子后碳原子的数目，由小到大用阿拉伯数字写在“螺”和“某烷”中间的方括号内，数字之间用圆点隔开。

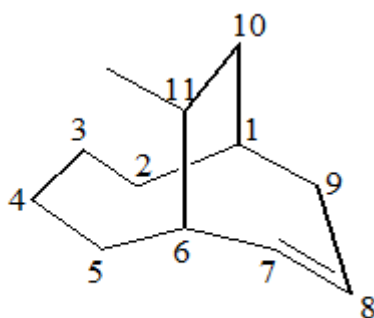




二环[4.2.0]辛烷
bicyclo[4.2.0]octane

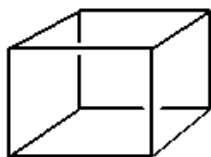


8-甲基二环[3.3.0]辛-2-烯
8-methyl-bicyclo[3.3.0]oct-2-ene

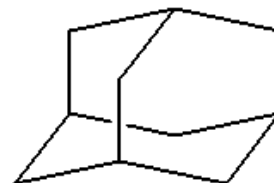


(E)-11-甲基二环[4.3.2]十一-7-烯
(E)-11-methylbicyclo[4.3.2]undec-7-ene

- 桥环的编号从第一个桥头碳开始。首先编最长桥，然后到第二个桥头碳，再沿次长桥回到第一个桥头碳，最后是**最短桥**。命名时，根据组成环的碳原子数称“某烷”，加上词头“二环”。将每条桥去掉桥头碳之后碳原子的数目，用阿拉伯数字由大到小的顺序写到“二环”和“某烷”之间的方括号内，**数字之间用圆点隔开**。
- 桥环方括号内是3个数字，若无最短桥，则是[X,X,0]
- 对于一些复杂结构的桥环烷烃，常用俗名

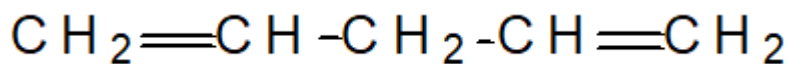


立方烷
cubane

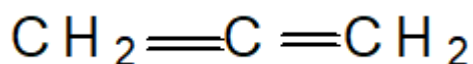


金刚烷
adamantane

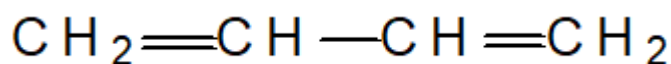
2.5 1, 3-丁二烯的结构及共轭体系



孤立丁二烯



累积二烯烃



共轭二烯烃

2.6 乙烷的构象

立体位阻

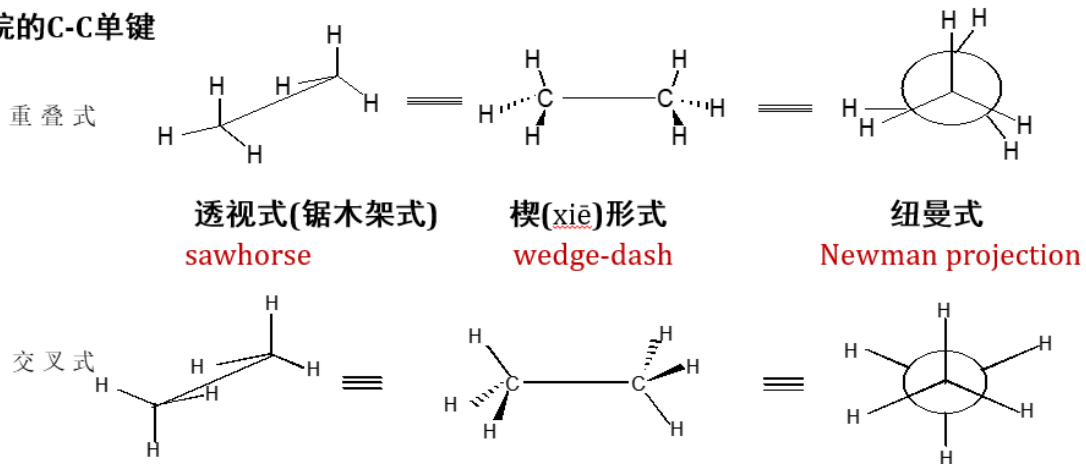
VSEPR理论

2.6.1 构象的表示方式

乙烷

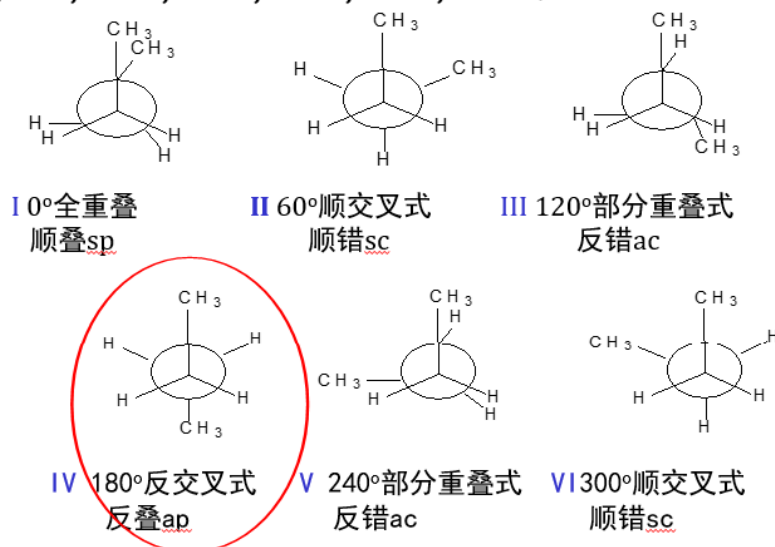
构象的表示方式:

乙烷的C-C单键



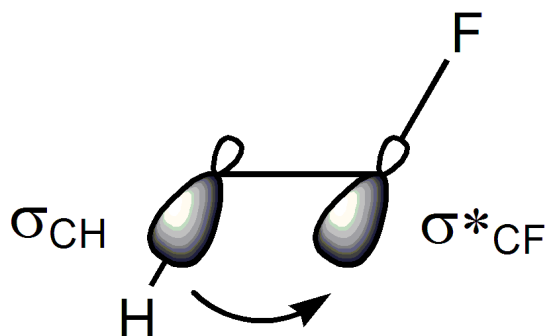
❖ 丁烷的构象

二面角 (0° , 60° , 120° , 180° , 240° , 300° , 360°)

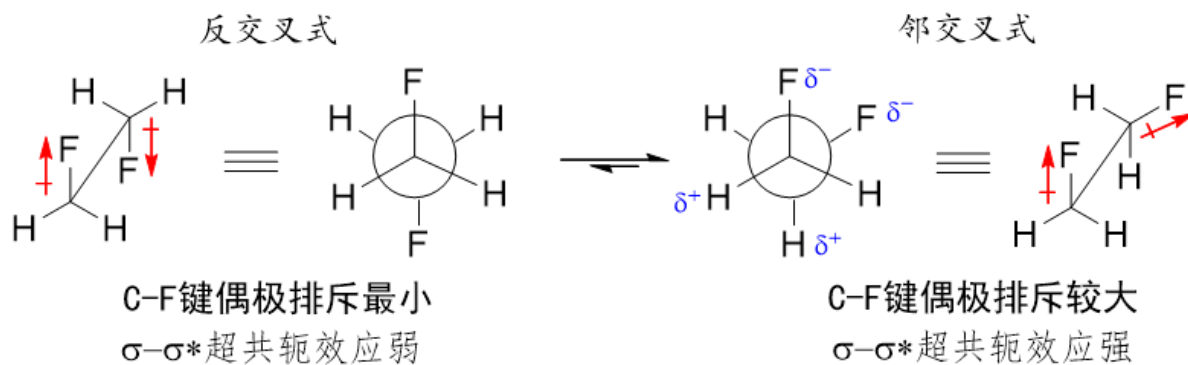


氟原子效应

1. 经典理论: 立体位阻决定 (范德华半径之和)



偶极排斥作用和 $\sigma - \sigma^*$ 超共轭效应

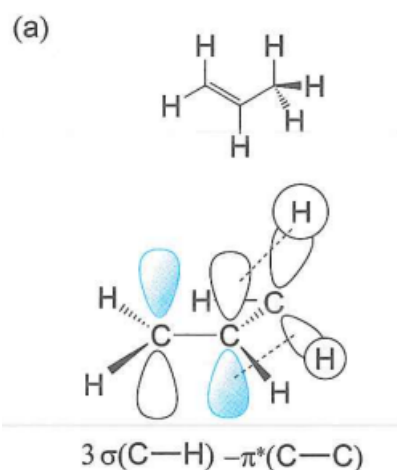


我们是知道，右边的邻交叉式是非常稳定的，主要依靠的就是这个超共轭

除此之外，对于解释1-丙烯为什么比2-丙烯不稳定，也是用超共轭效应来解释的



如图：



2.7 环己烷的构象

椅式构象

直立键或a键 (axial)

平伏键或e键 (equatorial)

椅式构象所有的H原子都至少隔了 2.4\AA 因此非常稳定

船式构象

有H原子相隔小于 2.4\AA

根据计算，船式比椅式能量高约 30kJ/mol 因此，室温下环己烷绝大多数以椅式构象存在

2.8 构象总结

sp^3 杂化的C键角为 $109^\circ 28'$

syn-/anti与cis-/trans-:

用于描述分子立体化学，与取代基/H原子空间上相对位置关联

2.9 脂肪烃的物理性质及其与结构的关系

- 沸点

化合物的**沸点**与**分子间作用力**有关

- 分子间作用力

色散力[瞬时偶极] (范德华吸引力)

分子的极性

氢键

烷烃为非极性分子，分子偶极矩约为0

烷烃的分子间作用力只有色散力

分子越大，色散力越强，所以正烷烃随碳原子数增加，沸点也不断升高

- 熔点

化合物的熔点高低除了与分子间作用力有关外，还与分子在晶格中的排列情况有关

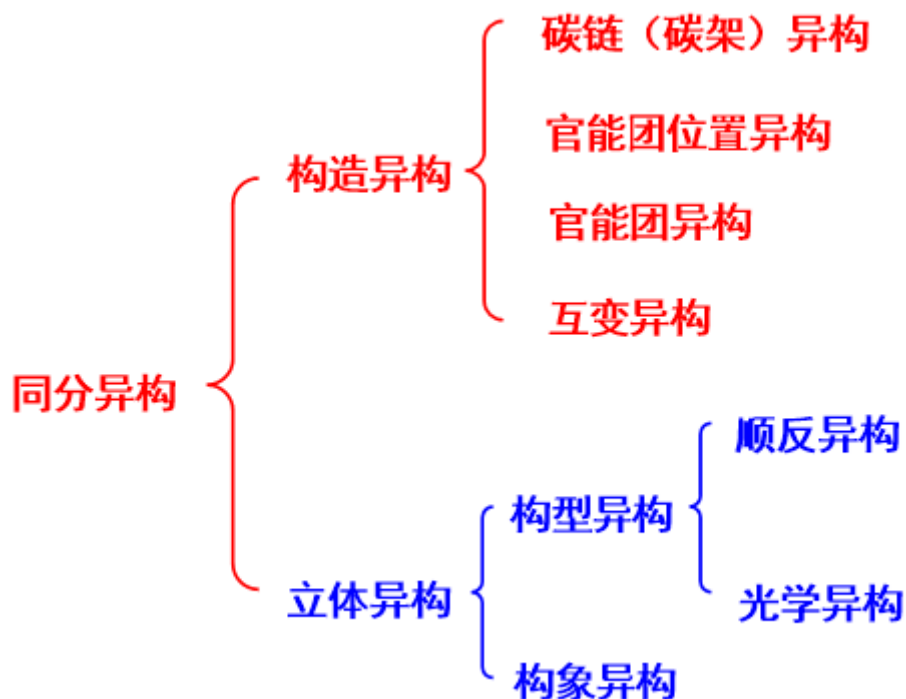
分子对称性越好，分子在晶格中排列越整齐，晶格力愈大，熔点越高

对映异构

1. 总纲

1. 物质的旋光性和比旋光度
2. 分子手性与分子对称性，对称要素（对称轴，对称面，对称中心），中心手性，丙二烯型，联苯型化合物的对映异构
3. 含有一个手性碳原子的化合物；对映异构体和外消旋体，R,S绝对构型表示方法
4. 含两个手性碳原子的化合物；非对映异构体，D,L相对构型表示方法；Fischer投影式

异构体的类型

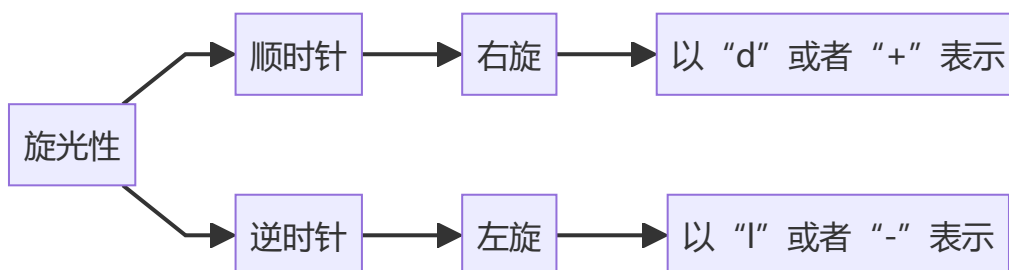


2. 旋光性

物质有两类

- (1) 旋光性物质：使偏振光震动面旋转的性质，叫做旋光性；
- (2) 非旋光性物质

旋光性物质使得偏振光旋转的角度，称为旋光度，以“ α ”表示



但旋光度“ α ”受温度、光源、浓度、管长等许多因素的影响，为了便于比较，常用比旋光度 $[\alpha]$ 来表示：

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{c \times l}$$

式中： α 为旋光仪测得试样的旋光度；

c 为试样的质量浓度，单位 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

l 为盛液管的长度，单位 dm

t 测样时的温度

λ 为旋光仪使用的光源的波长(通常用钠光，以 D 表示)。

既无对称面也没有对称中心的，通常可判定为是手性分子

2.1 中心手性

次序规则：

1. 各种原子取代基按先后次序的规则排序
2. 若多原子基团的第一个原子相同，则比较与他相连的其他原子，先比较最大的，再比较第二大的，以此类推，直至比较出大小
3. 含不饱和键时，连有双键或叁键的原子可认为连有两个或三个相同的原子
4. 若参与比较的原子键不到四个，可补充适量原子序数为0的假象原子，将其排到最后
5. 构造相同的不同手性基团，R优先于S，烯炔Z优先于E
- 6.

2.1.1 含有一个手性碳原子的化合物——范荷夫碳四面体学说

含有一个手性碳原子的分子一定是手性分子，有一对对映异构体，每个对映异构体具有旋光性，一个分子是右旋，一个分子是左旋

- 发酵得到的乳酸是左旋的，比旋光度为 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -3.8^{\circ}$
- 肌肉运动产生的乳酸是右旋的，其比旋光度为 $+3.8^{\circ}$
- 酸奶中得到的乳酸无旋光性，是等量的左旋乳酸和右旋乳酸的混合物，叫外消旋体(常用 \pm 或 dl 表示)。

2.1.1.1 Fischer投影式

碳链垂直，氧化态较高的碳原子放上端；

横键基团是朝前的，竖键基团是朝后的

在纸面上顺时针或反时针旋转 180° 其构型保持不变

在纸面上旋转 90° 则变成其对映异构体

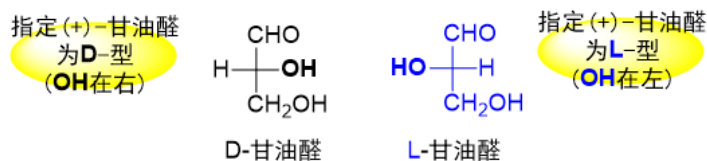
固定一个基团，其余三个基团顺时针或逆时针旋转，构型保持不变

任意两个基团对调一次后，变成他的对映异构体

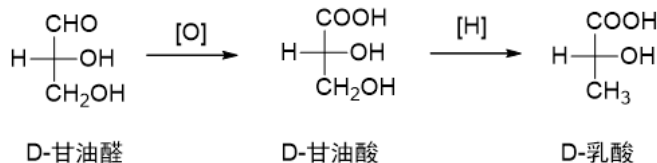
2.1.1.2 构型 (手性中心) 的标记法

相对构型——D/L标记法

在不知道绝对构型的情况下, Fisher 任意指定:

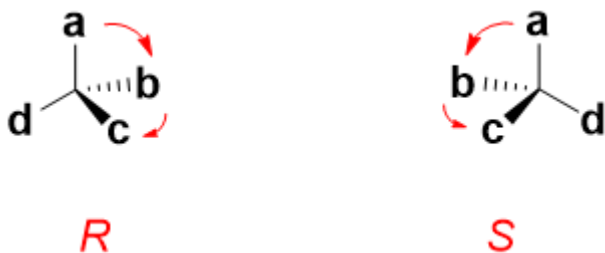


然后通过化学转化进行关联: 如果与手性原子相连的键没有断裂, 则仍保持甘油醛的原有构型



绝对构型——R/S标记法

- ①按取代基次序规则排序: $a > b > c > d$
- ②将最小的基团d离观察者最远
- ③ $a \rightarrow b \rightarrow c$ 顺时针: R构型 (Rectus拉丁文“右”字的字首)
- ④ $a \rightarrow b \rightarrow c$ 逆时针: S构型 (Sinister拉丁文“左”字的字首)

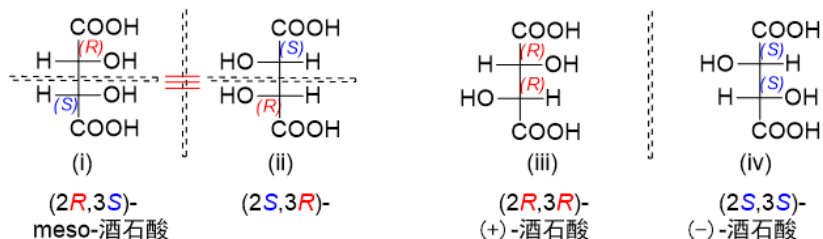


无论是D,L还是R,S标记方法, 都不能通过其标记的构型来判断旋光方向

旋光方向标记为“d” (+), 代表右旋 或者“l” (-) 代表左旋

2.1.2 含两个手性碳原子的化合物

2.2含两个相同手性碳原子化合物的对映异构



i和ii, iii和iv互为对映关系, 但i和ii可以重合, 是同一物质。因为i和ii分子中有一个对称面, 因此分子无手性。把分子内含有平面对称性因素的没有旋光性的立体异构体称为内消旋体(meso)。可见: 分子有手性中心, 分子不一定有手性。

i和iii或iv是非对映异构体。等量的iii和iv构成外消旋体, 外消旋体是混合物, 在性质上不同于内消旋化合物。

非对映异构体是同分异构中的立体异构, 是不同分子

含两个不对称碳原子的分子, 若在Fischer投影式中, 两个H在同一侧, 称为赤式, 在不同侧, 称为苏式

分子内有对称面，形成内消旋体 (meso)

2.2 丙二烯 (联烯) 型的旋光异构体

Ra/Sa标记法

近端观察 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 的顺序，若为顺时针排列，则标记为Ra；若为逆时针排列，则为标记为Sa

- 次序规则补充：**近端优先于远端基团**

螺旋规则——P/M标记法

沿着手性轴观看，近端基团 $a > b$ ，远端基团 $c > d$

也即将两边的大基团连起来，若顺时针右手螺旋，用P表示

反之用M表示

2.3 联苯型的旋光异构体

由于位阻大引起的旋光异构体又称为位阻异构体

2.4 外消旋的拆分

定义：将外消旋体拆分成左旋体和右旋体，称为外消旋体的拆分

碳碳重键的加成

1. 总纲

- 碳碳双键亲电加成反应概论，碳正离子结构及其相对稳定性；烯烃和鲁肃对反应速度的影响；
- 产物的**区域选择性**和**立体选择性**
- 亲电加成反应包括：加卤素、加卤化氢、加硫酸、加水、加次卤酸
- 碳碳叁键的亲电加成反应包括：加卤素、加卤化氢、汞盐催化下的水合
- 小环的反应包括：环丙烷、环丁烷、和卤素、卤化氢的亲电开环
- 共轭双烯的亲电加成反应，底物结构、反应条件对1, 2-加成和1, 4-加成选择性的影响
- 共轭双烯的环加成反应，Diels-Alder反应
- 烯烃加氢的立体化学；炔烃的选择性催化氢化、炔烃的锂氢还原
- 烯烃的氧化包括：高锰酸钾或四氧化钌氧化及环状五元环的过程、臭氧氧化及烯烃位置的确定
- 末端炔烃的酸性、炔负离子的生成及在C-C键成中的应用

有趣的东西

π 电子作为广义的碱可以接受氢质子

路易斯酸碱定义

给出一对电子：路易斯碱

接受一对电子：路易斯酸

2. 单一重键的加成反应

- 亲电加成反应
- 环加成反应
- 加氢反应
- 加氧反应

核心问题：

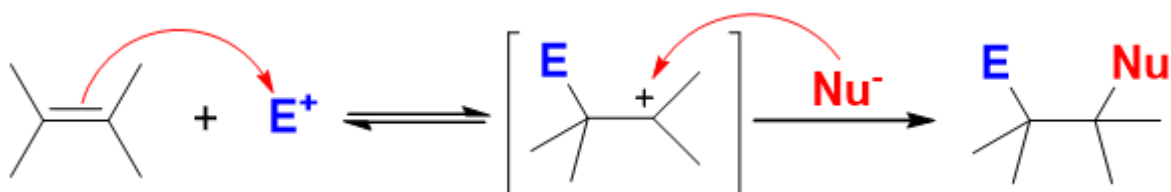
化学键的断裂和形成

区域选择性

立体选择性

化学（官能团）选择性

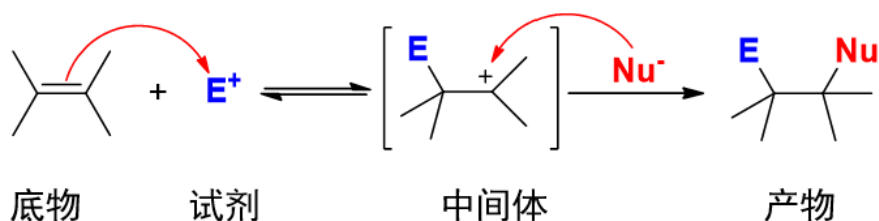
2.1 亲电加成反应



π 键电子云分布在碳碳键轴的上、下两侧，由于电子云裸露在外、而碳原子被包含在内，所以一些缺电子试剂——亲电试剂（ H^+ ， Br^+ ， Cl^+ 等）易向 π 电子云进攻

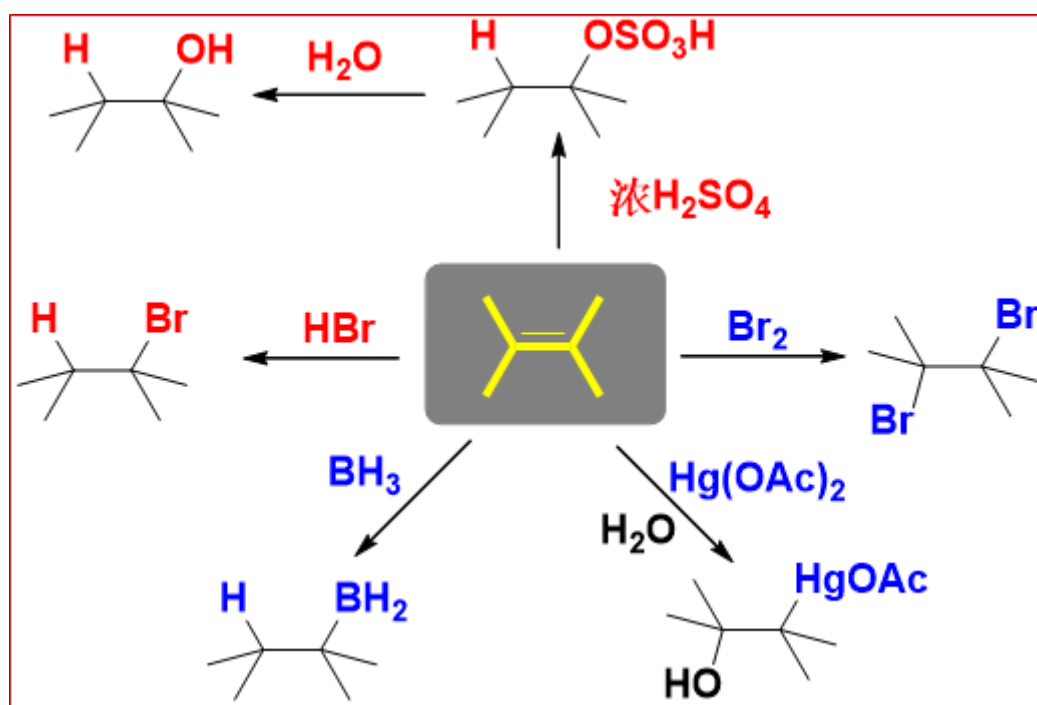
这类加成反应就被称为**亲电加成反应**

有机**反应机理**表示方法

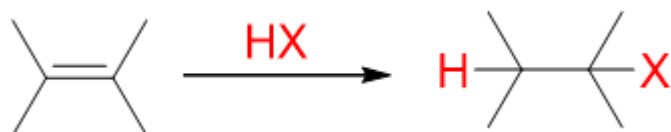


试剂: 亲电试剂——缺电子物种—— E^+
亲核试剂——富电子物种—— Nu^-
中间体: 可检测 可捕获 ——用 “[]” 表示
箭头(可逆双箭头): 表示转化
弯箭头: 一对电子的流向

通过电负性的差别, 可将常见的加成试剂分为**亲电部分(E^+)**与**亲核部分(Nu^-)**



2.1.1 加卤化氢 (HX)



①HX酸性越强反应越快: $HI > HBr > HCl$

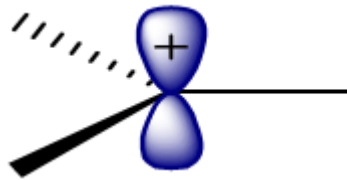
②双键上电子云密度越高反应越快:



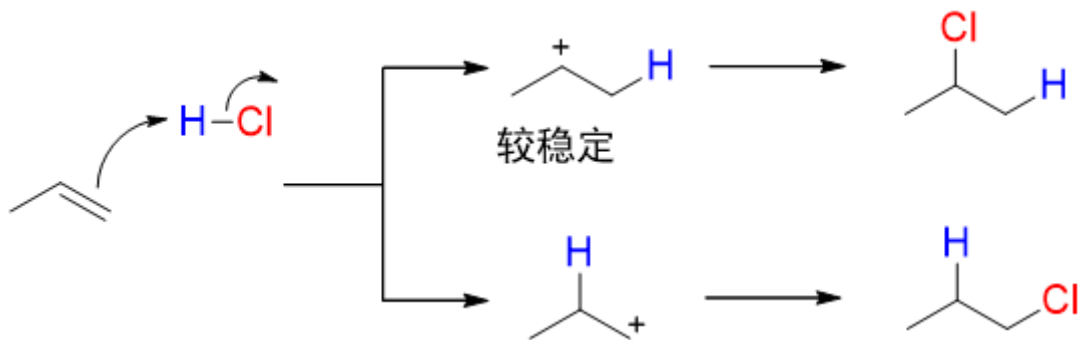
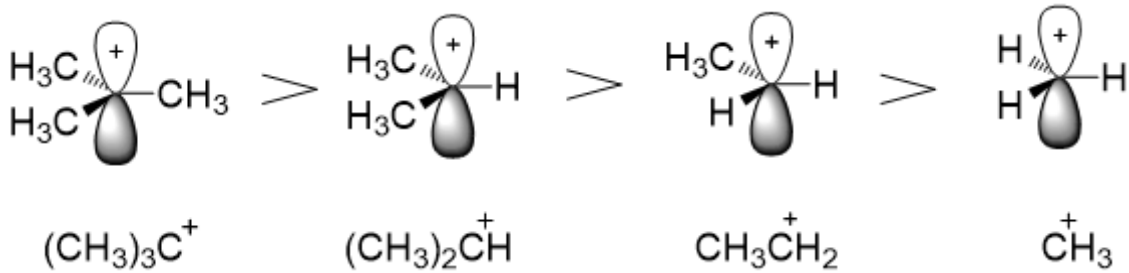
马氏加成

氢上加氢

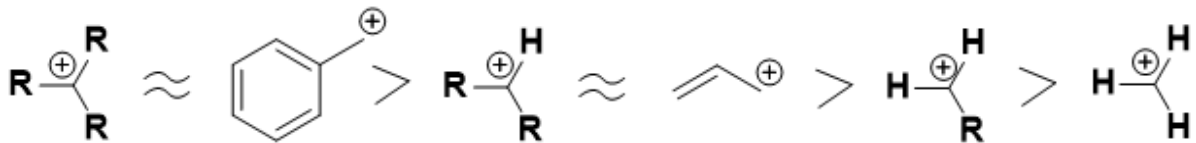
碳正离子的结构:



可以通过超共轭效应来解释马氏加成的结果

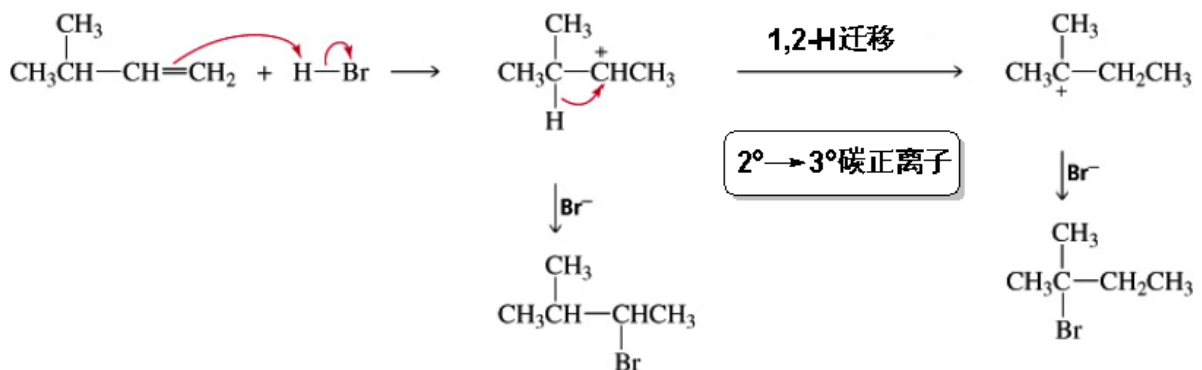
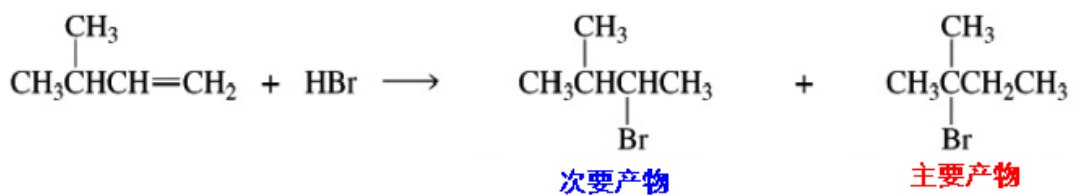


共轭效应：碳正离子的稳定性如下



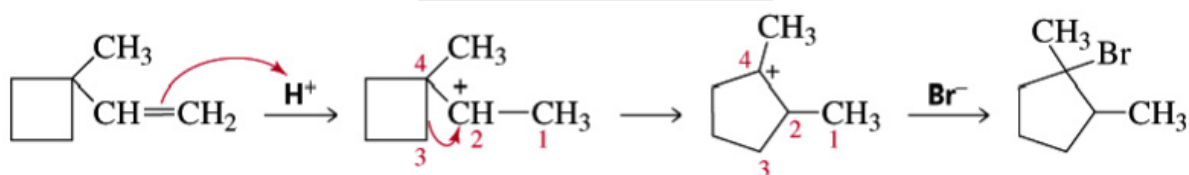
可以使用平均电子法

2.1.2 碳正离子稳定性驱动碳正离子重排



也即，碳正离子会自己调整位置来使自己变稳定

环张力 + 2° → 3°碳正离子



步骤:

1. 氢上加氢
2. 碳正离子驱动重排, 使得碳正离子处于最稳定位置

2.2 炔烃与卤化氢的加成

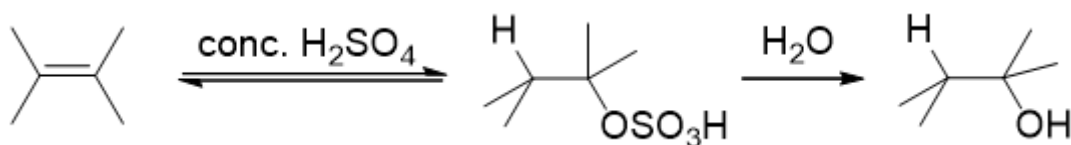
不对称炔烃与卤化氢的加成也满足马氏规则

烯基碳正离子机理

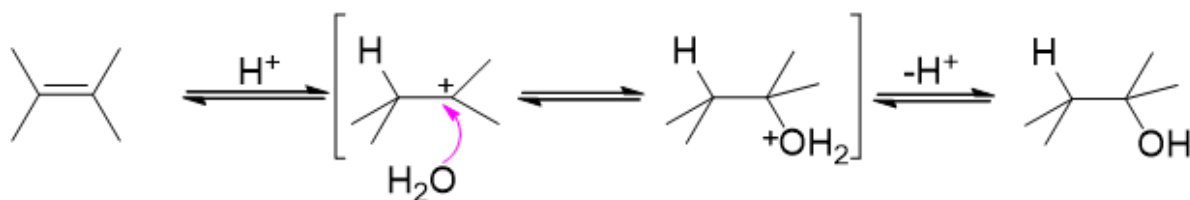
Ad_E3机理: 就是一共有三个分子参与反应, 一个上面进攻, 一个下面进攻, 最后形成的是反式加成产物

2.3 水合反应

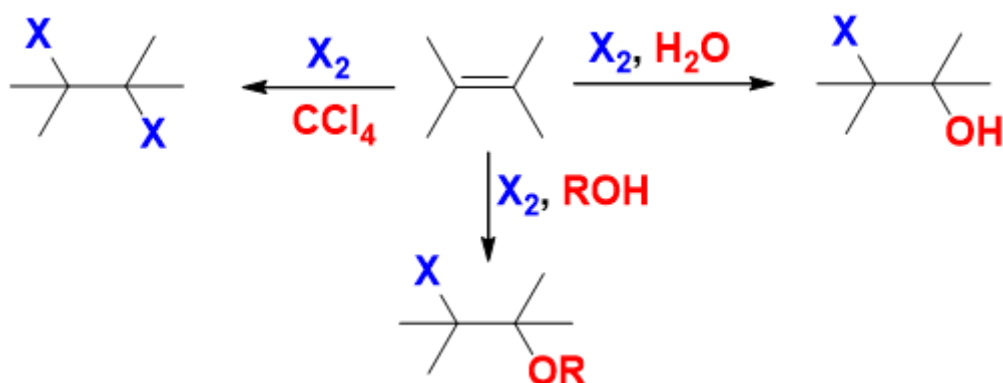
烯烃的间接水合:



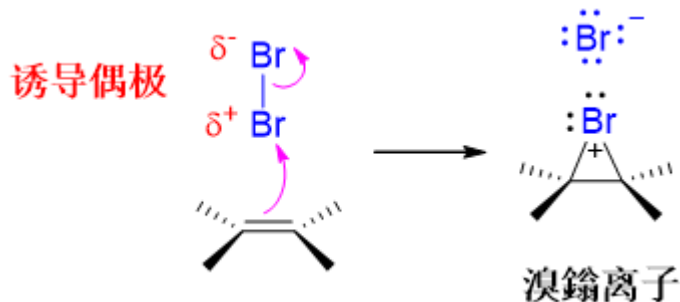
烯烃的直接水合:



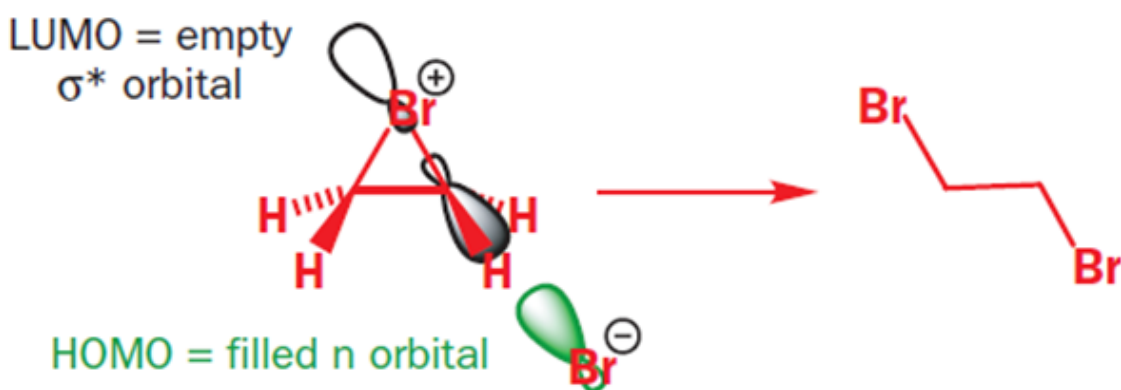
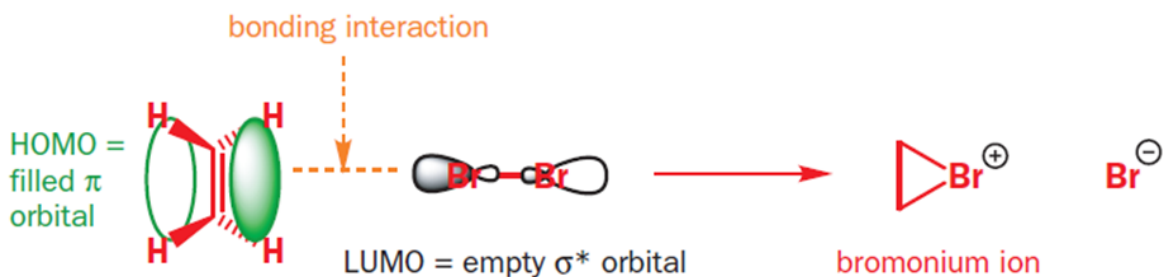
2.3.1 烯烃加卤素



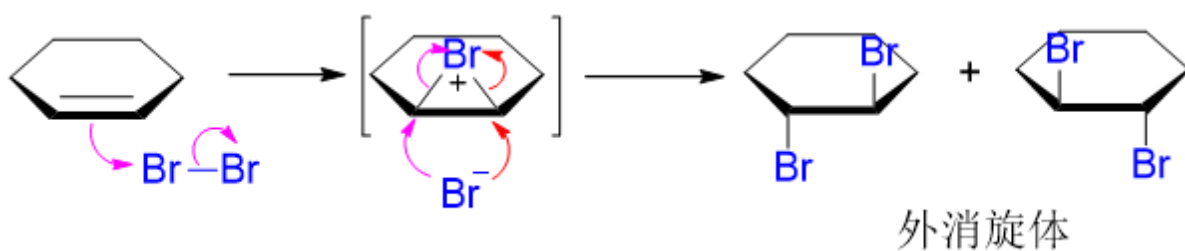
立体化学——反式加成的方法:



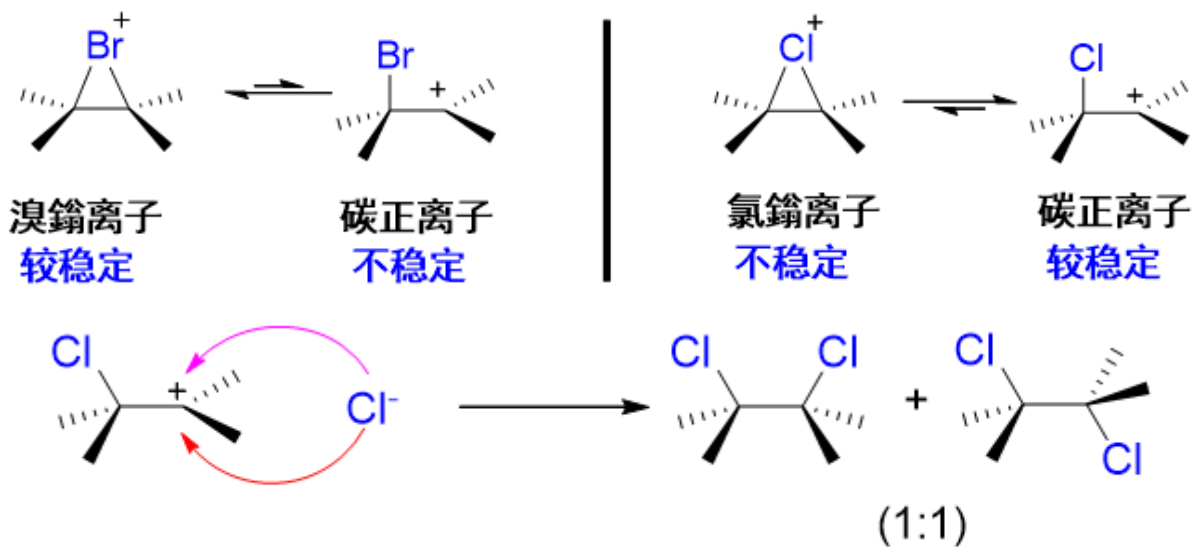
electrophilic attack by Br₂ on ethylene



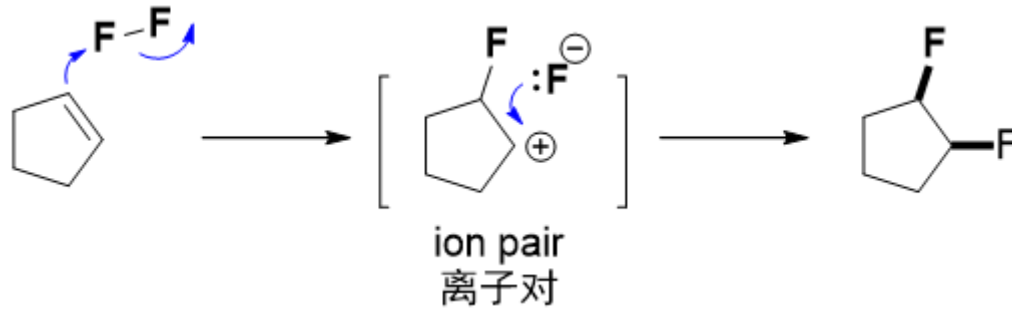
也即



如果形成了鎧离子，则会由于空间位阻，会变成反式加成



因为Cl电负性大，原子半径小，不容易形成鎗离子，所以加氯的立体选择性差

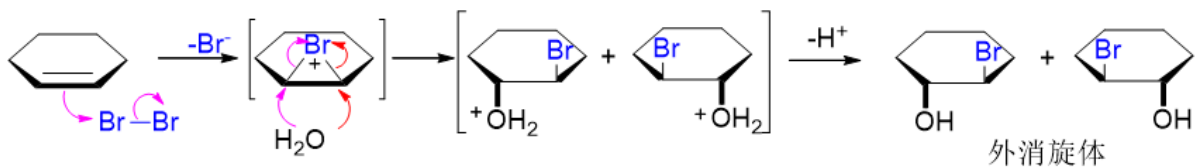


加氟则得到顺式产物

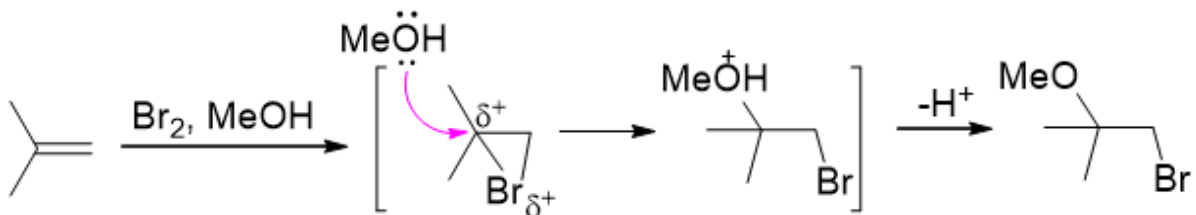
2.4 烯烃在水存在下加卤素——加次卤酸

立体选择性：反式加成

反应机理：

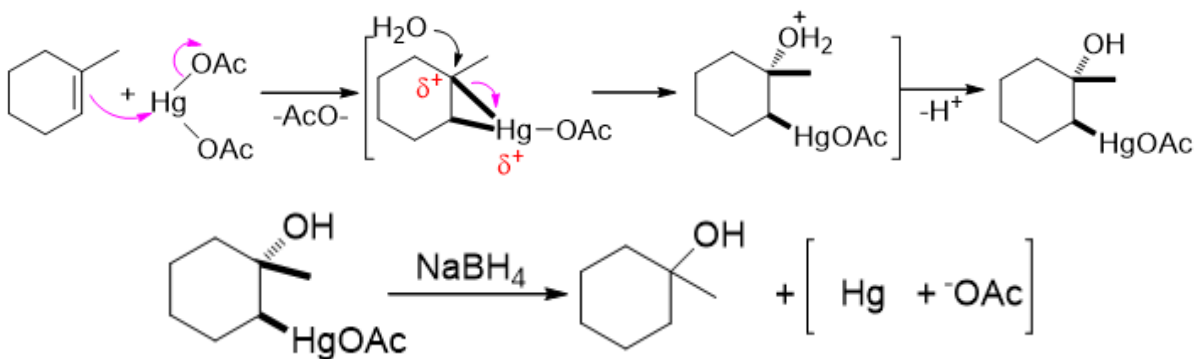


2.5 在醇环境加卤素



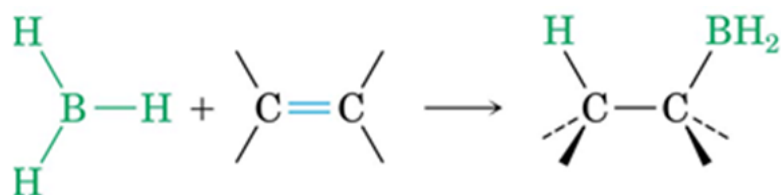
2.6 加醋酸汞和水

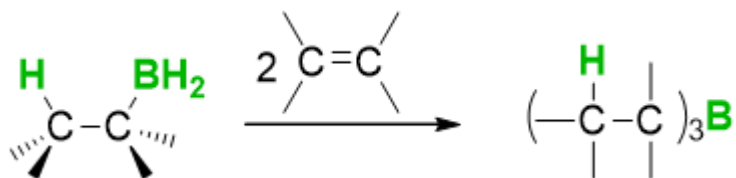
其实就是加水



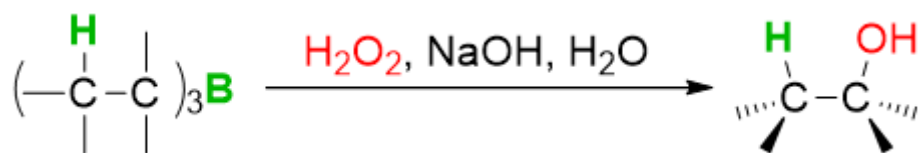
2.7 烯烃的硼氢化-氧化反应

1. 硼氢化

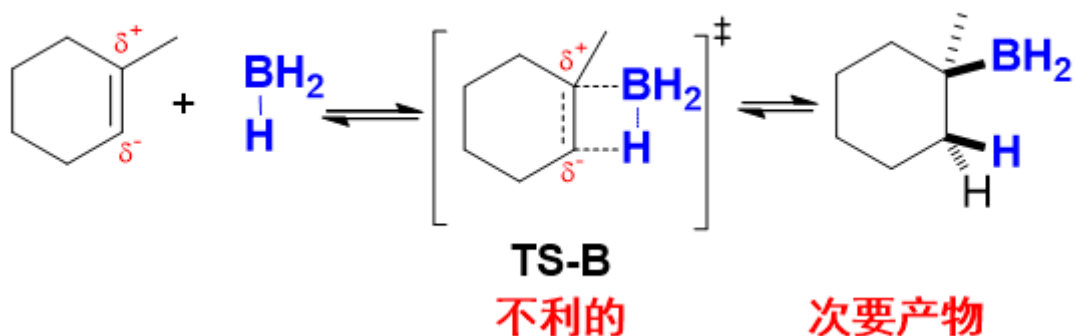
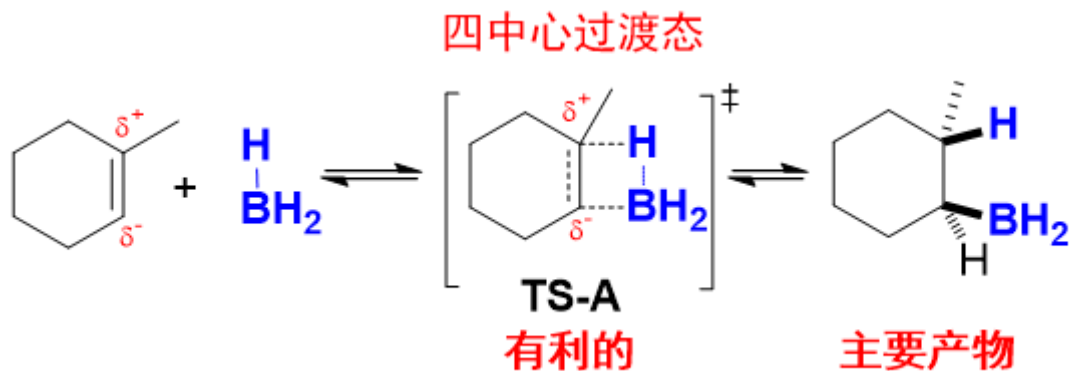




2. 氧化

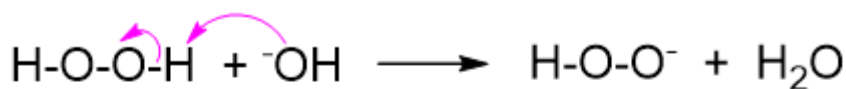


反应机理:

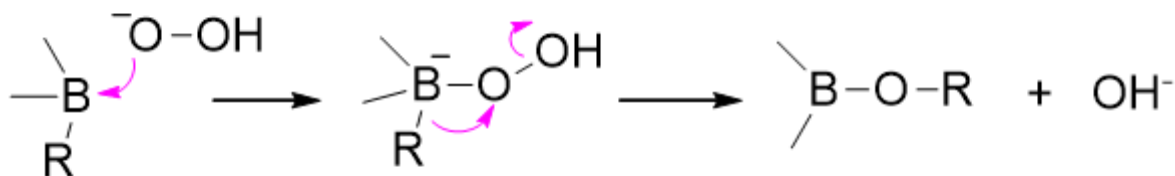


因为B缺电子，所以更喜欢 δ^- 的地方

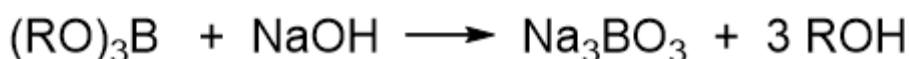
最后一步氧化的机理:



过氧化氢负离子



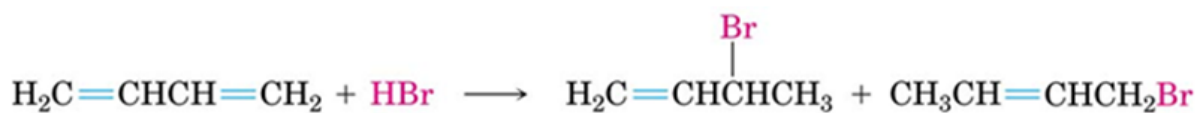
烷基带着一对电子迁移至氧上
R的构型保持



3. 共轭加成反应

3.1 1, 4共轭加成反应

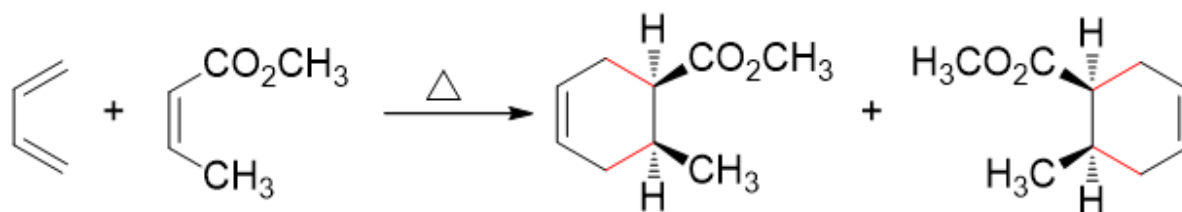
热力学控制：在高温下容易发生1, 4加成



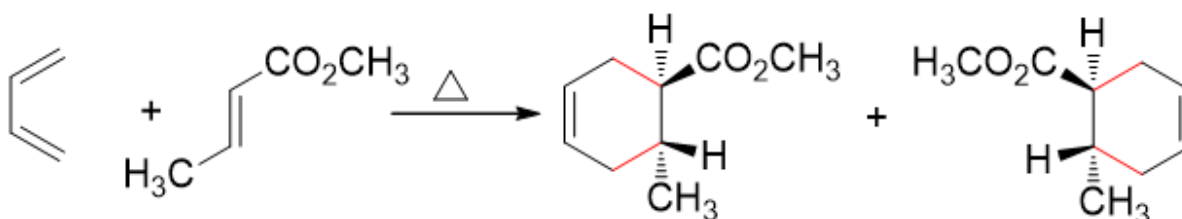
	1,2-加成	1,4-加成
0 °C	71%	29%
40 °C	20%	80%

3.2 Diels-Alder反应 (双烯合成)

顺式加成的



外消旋, 顺式产物



外消旋, 反式产物

毛想想空间位阻即可

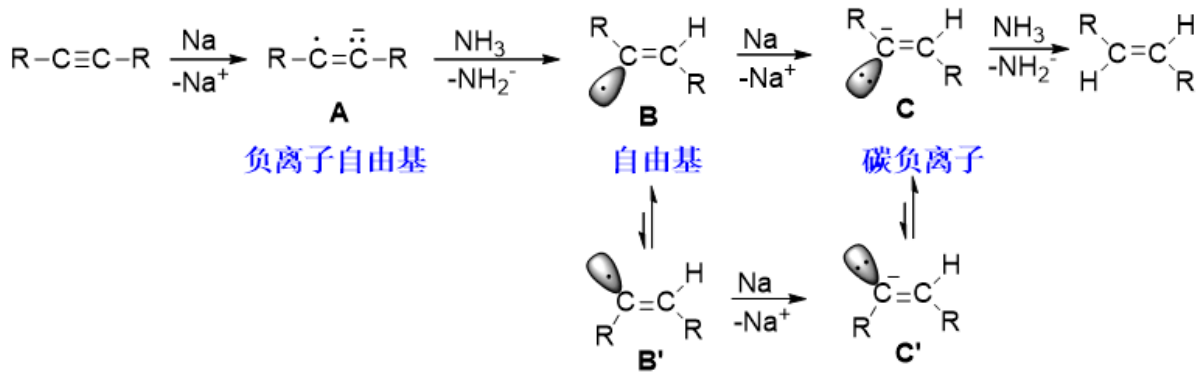
双烯是给电子的，单烯是吸电子的

4. 加氢反应

直接加是顺式加成

但若是用Na则为反式加成

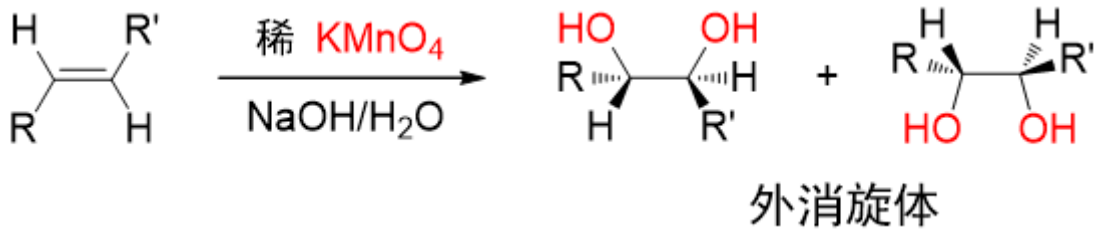
此处用到了后面的自由基的知识!



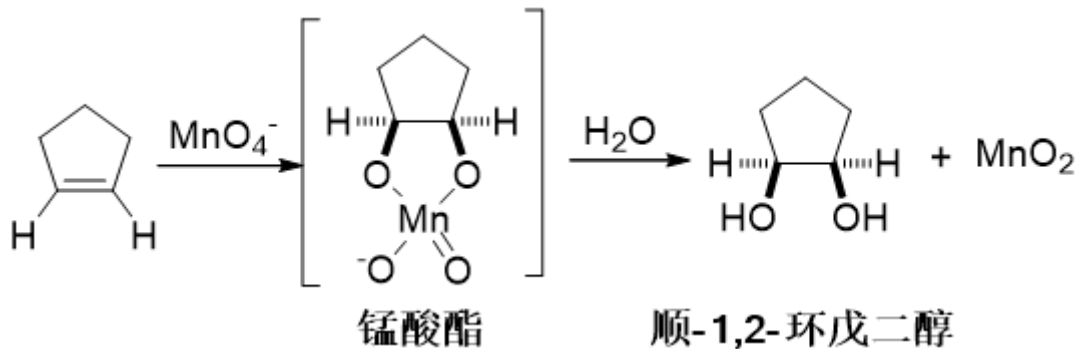
5. 加氧反应

• 高锰酸钾氧化

(1) 用碱性的/稀的高锰酸钾氧化

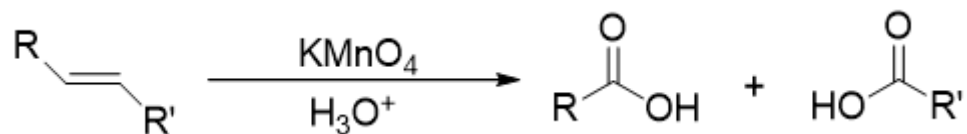


顺式加成

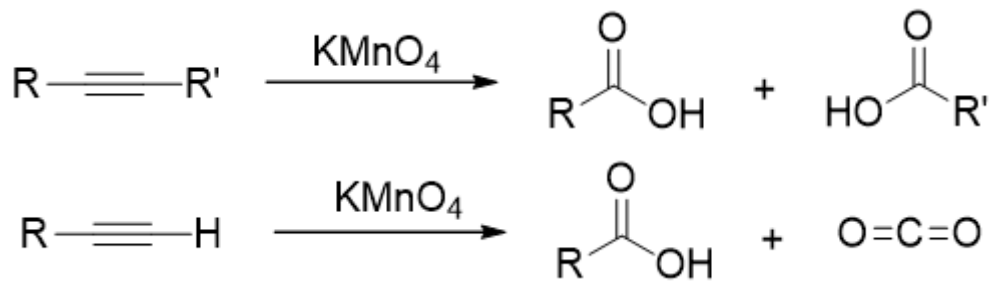


也是一看机理就懂的

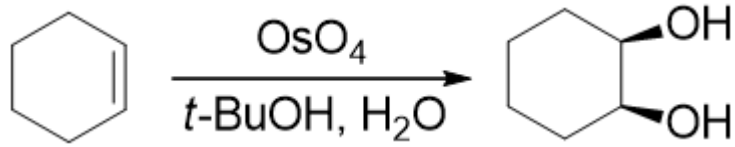
(2) 用酸性或中性的高锰酸钾氧化



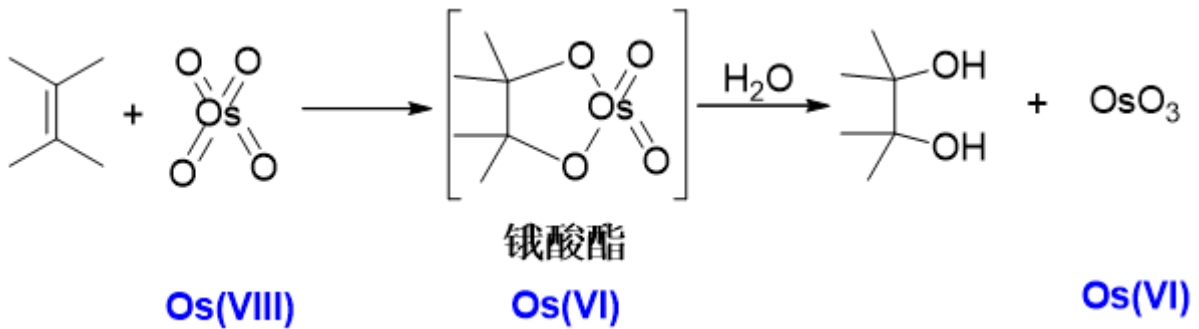
(3) 炔烃的高锰酸钾氧化



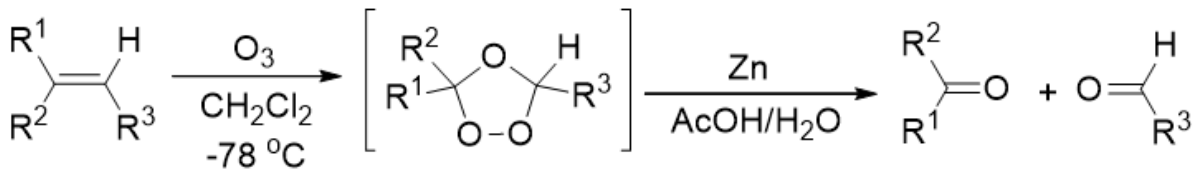
- 四氧化锇氧化



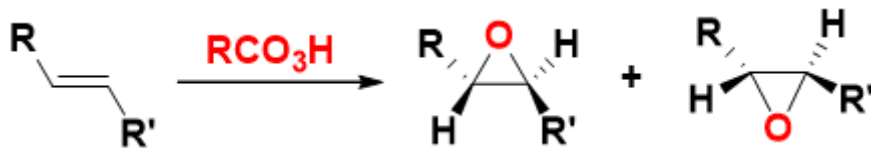
几乎是一样的反应机理



- 臭氧氧化

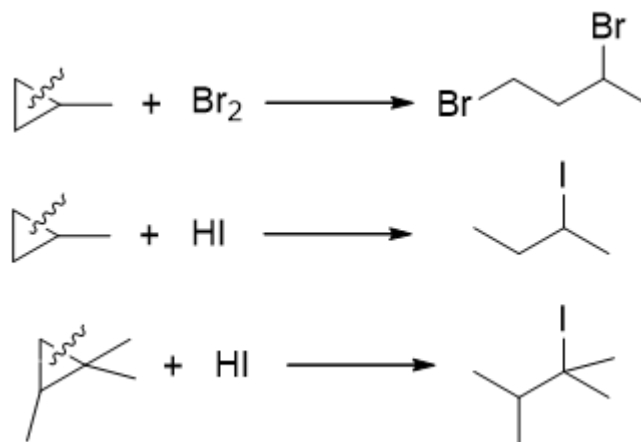


- 环氧化反应

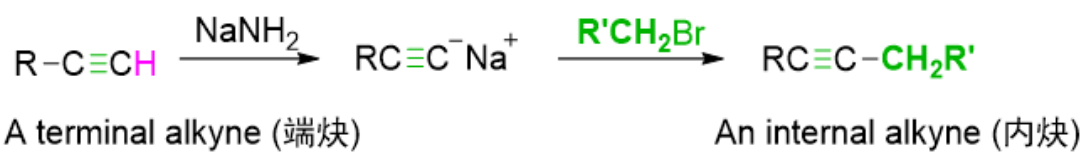
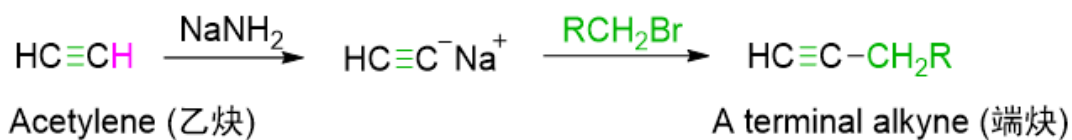
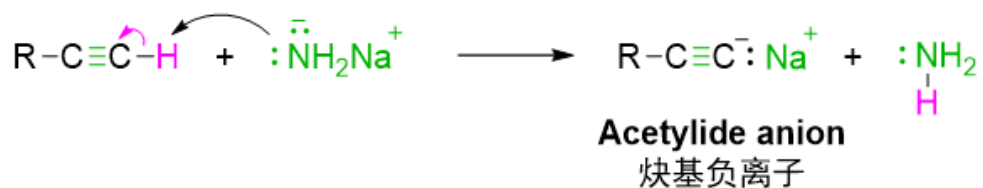


6. 开环

碳正稳定性+立体位阻



7. 末端炔烃的酸性



化合物	R-H	R-CH=CH-H	NH ₂ -H	RC≡C-H
<i>pKa</i>	~ 50	~ 45	33	25

自由基反应

- 自由基的产生、结构及相对的稳定性
- 自由基的取代反应、甲烷的氯代反应机理
- 烷烃结构、卤素种类对烷烃自由基取代反应的影响
- 不饱和烃的 α -H取代
- 自由基加成反应，烯烃在过氧化物存在下与卤化氢的生成

1. 碳自由基的定义与结构

定义：带有孤电子的原子或者原子团称为自由基

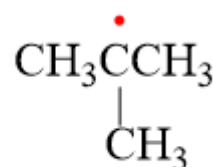
碳自由基：含有孤电子碳的体系称为碳自由基



一级碳自由基

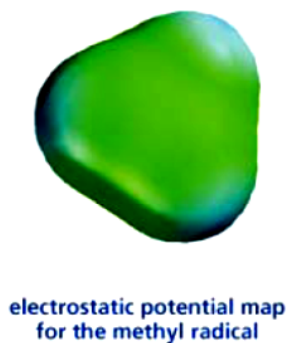
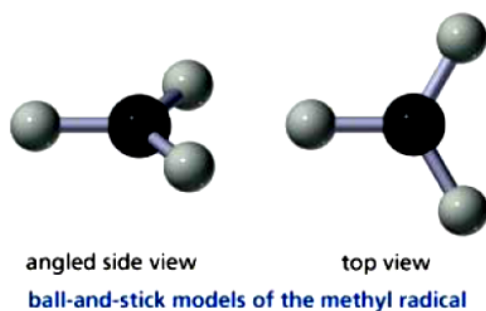
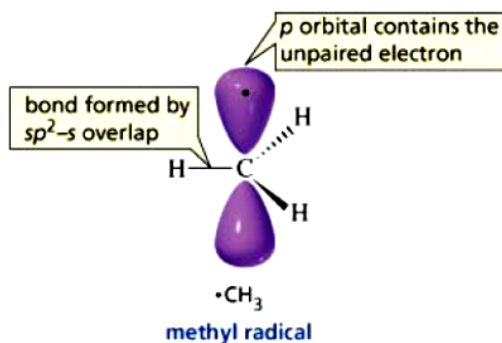


二级碳自由基



三级碳自由基

- **Radical** : sp^2 hybridization, a electron in p-orbit, electron deficient



是一个平面三角形

2. 键解离能和碳自由基的稳定性

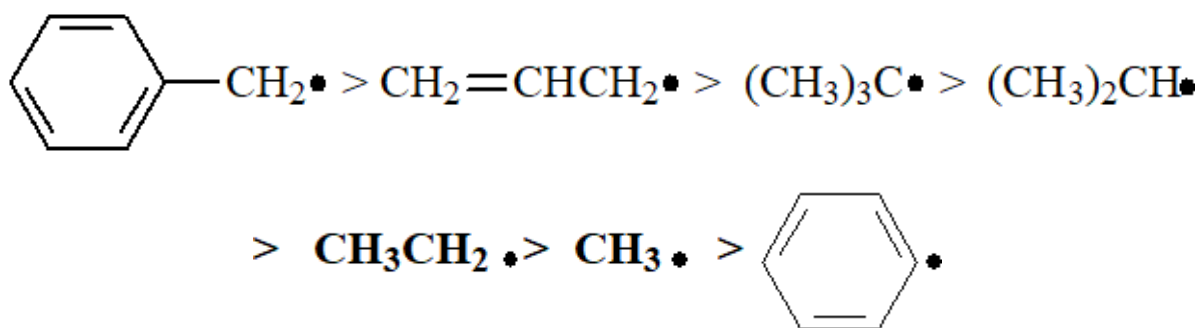
自由基的产生常规途径

- 热均裂产生
- 辐射均裂产生
- 单电子转移的氧化还原反应

自由基的稳定性:

共价键的强度的定量参数之一为**解离能**, 解离能越小, 自由基越稳定

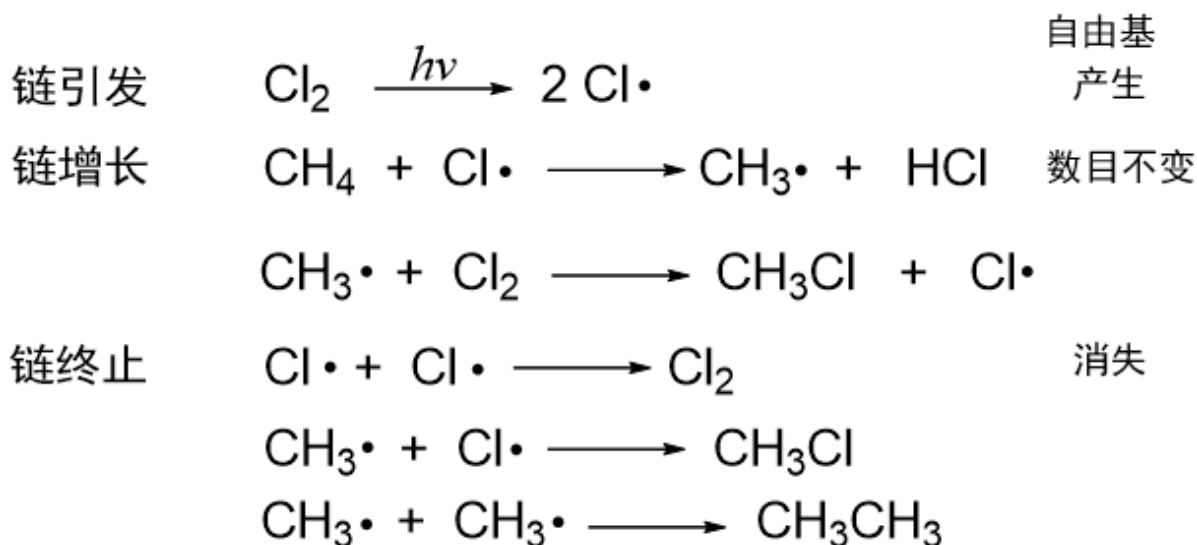
常见自由基稳定性比较



3. 自由基反应的共性

1. 反应机理包括: 链引发、链增长、链终止三个阶段
2. 反应必须在光、热或自由基引发剂的作用下发生
3. 溶剂的极性、酸、或碱催化剂对反应无显著影响
4. 氧气是自由基反应的抑制剂

4. 烷烃的卤化

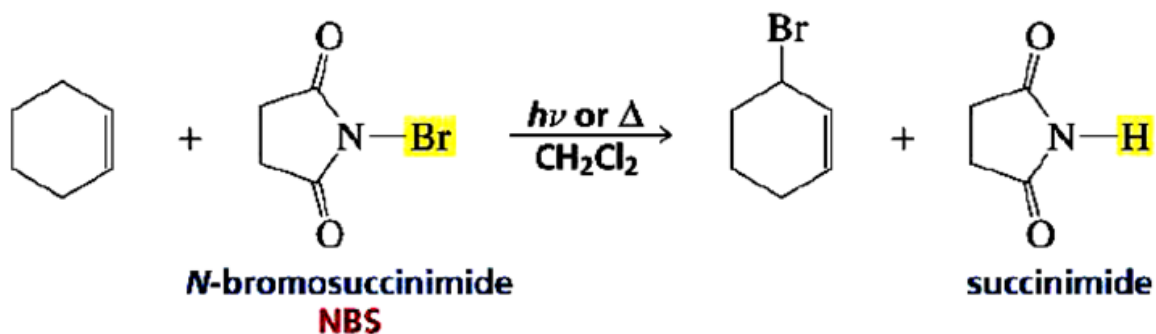
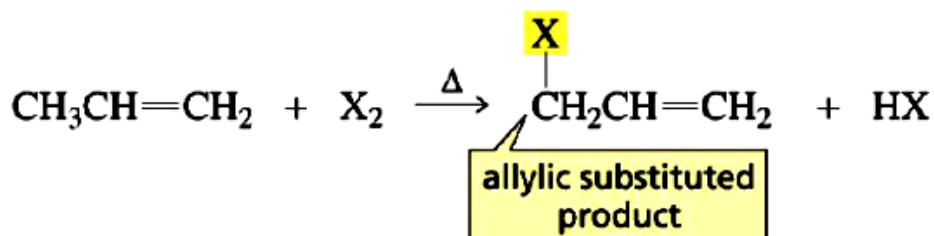
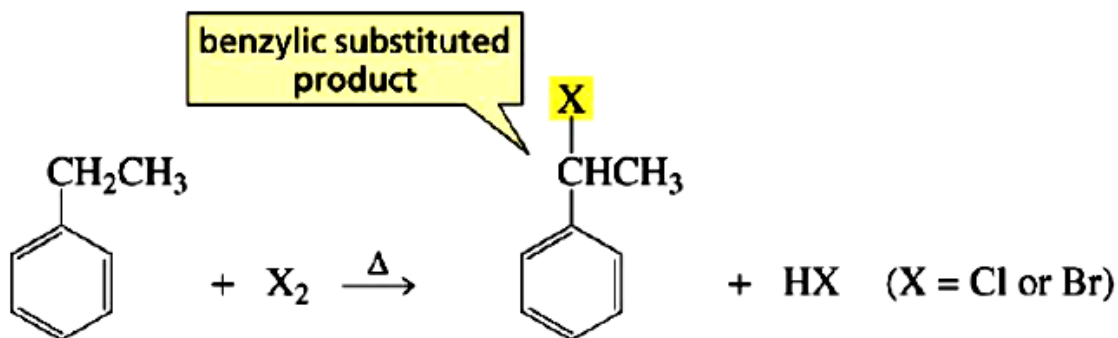


1. 氟化反应难以控制
2. 碘化反应一般不用, 碘自由基是不活泼的自由基。
3. 氯化 and 溴化反应常用, 氯化比溴化反应快5万倍

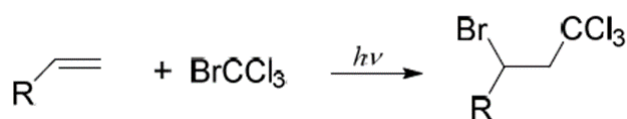
溴化反应比卤代反应选择性高得多

大致可以解释为: 溴代反应速度慢, 有更多时间调整为相对更加稳定的产物

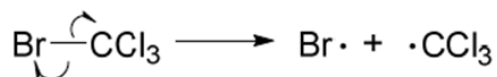
4.1 不饱和烃的 α -H卤代



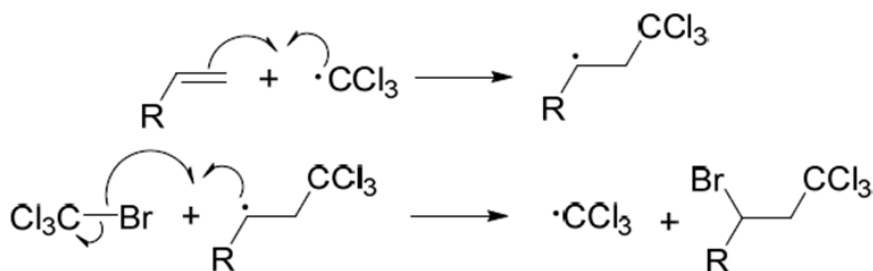
4.2 烯烃与卤代烷的自由基加成



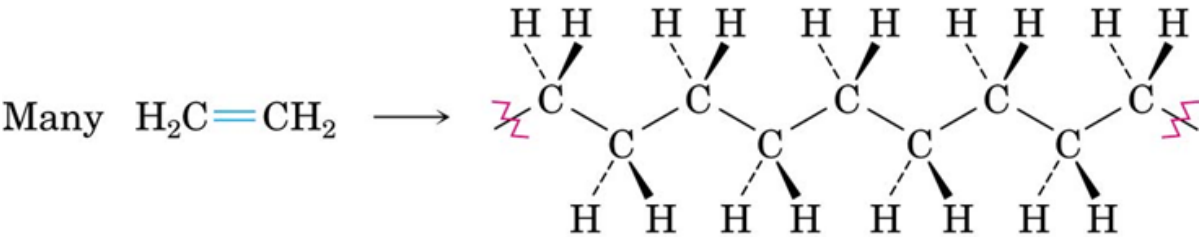
链引发:



链增长:



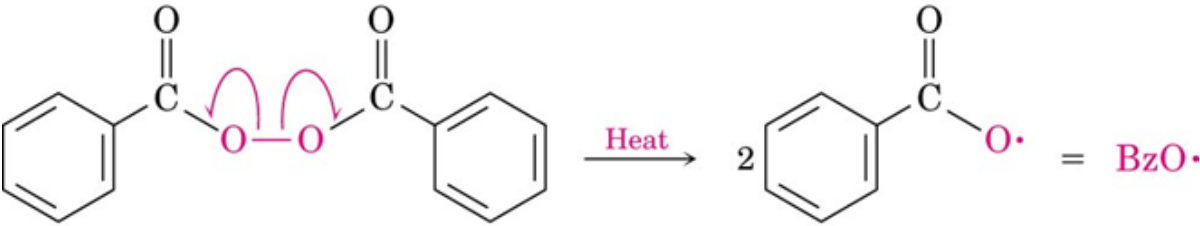
5. 烯烃聚合反应 (Polymerization)



Ethylene

© Thomson - Brooks Cole

A section of polyethylene



Benzoyl peroxide

Benzoyloxy radical

Free radical source

