

高等学校教学用书

有机化学

总结、复习与提高

重点·难点·习题精解 (第二版)

张 昭 张 鑫 赵 昀 © 等编著



化学工业出版社

高等学校教学用书

有机化学

总结、复习与提高

重点·难点·习题精解（第二版）

张昭 张鑫 赵 昀 © 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

有机化学所包含的知识面广, 知识点多, 学生学习相对困难。为此本书作者根据多年的教学经验, 把有机化学教学中的重点、难点及学生容易出现问题的知识点进行了归纳、总结和梳理。全书分别从结构与性质、反应机理、制备反应、化学合成、波谱解析五个专题, 对有机化学的基本理论、重点、难点进行了分析和总结, 并对某些知识点有所拓宽和加深; 同时针对这些知识点编写了相应的习题, 并给出详细的解答, 可以起到复习、巩固、提高以及备考的作用。

本书作为硕士研究生考研辅导用书, 也可作为理、工、医、农、师范类专业学生学习有机化学的复习资料和从事有机化学教学的教师参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学总结、复习与提高: 重点·难点·习题精解/
张昭, 张鑫, 赵昀等编著. —2 版 —北京: 化学工业出版社, 2013.11
ISBN 978-7-122-18521-1

I. ①有… II. ①张… ②张… ③赵… III. 有机化学-高等学校-教学参考资料-教研辅导 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 227955 号

责任编辑: 李晓红
责任校对: 边 涛

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 362 千字 2014 年 1 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.80 元

版权所有 违者必究

前言

有机化学是高等学校化学、生物、医学、石油、冶金、环境、农学等学科及相关专业必修的基础课之一，也是上述学科的一些专业硕士研究生入学必考的一门专业基础课。因此，对于在校的本科生及准备报考有关专业研究生的人员，如何能够扎实地、高效率地学好有机化学是一个非常值得关注的问题。本书就是针对这个问题，力图能够对学生平时有机化学的学习以及准备报考相关专业研究生的复习起到一个很好的总结、指导和提高的作用，能在较短时间内取得较好的效果。同时本书对有机化学任课教师的教学也具有一定的参考价值。

根据学生学习的情况，并结合有机化学的特点，全书共分为五章：第1章有机化合物的结构与性质的关系，重点总结和讨论了化合物结构的变化所导致其性质变化的规律性；第2章有机化学反应机理，对典型反应机理的特点、影响因素以及立体化学等方面的问题进行了总结和分析；第3章常见官能团的制备反应，将不同性质的化学反应与化合物的制备关联起来，有利于系统地掌握化学反应在合成中的应用；第4章有机化合物的合成，重点讨论了有机化合物的设计及合成方法；第5章波谱技术在有机化合物结构鉴定中的应用，对不同类型的波谱技术在有机化合物结构鉴定中所给出信息与化合物结构的关系进行了总结和讨论。各章对其相应的基本理论、重点、难点进行了分析和总结，也对某些知识点有所拓宽和加深；针对相应内容的知识点编写了代表性的习题练习，并给出解题分析和答案。其中，刘涛和张伟参与了第1章、第3章、第5章的编写。

本书第二版在第一版的基础上对内容做了必要的增补与修改。首先，为了使读者能够更加全面、熟练、准确地掌握有机化学的基本知识和理论，作者对第一版内容的缺漏增选了一定的内容；其次，为起到巩固基础知识及运用的作用，分别在第1章增加了30道习题，第2章增加了40道习题，第5章增加了15道习题；然后，为了引导读者打开解题思路，对部分习题增加一定的解题“提示”；最后，对第一版出现的重复内容、印刷以及文字错误等，作者竭尽所能，力图改正。作者会一如既往地期望读者对本书的疏漏及不妥之处批评指正。

编者

2013年8月

于山西大学渊智园

目 录

第1章 有机化合物的结构与性质的关系

1.1 杂化轨道理论	1
1.2 诱导效应、共轭效应、场效应	1
1.2.1 诱导效应	1
1.2.2 共轭效应	2
1.2.3 场效应	3
1.2.4 酸碱性	4
1.2.5 反应活性中间体的稳定性	8
1.3 沸点、熔点、溶解度	10
1.3.1 沸点与分子结构的关系	10
1.3.2 熔点与分子结构的关系	11
1.3.3 溶解度与分子结构的关系	12
1.4 共振论	12
1.4.1 共振论的基本概念	12
1.4.2 共振结构式书写规则	13
1.4.3 极限结构的相对不稳定性	14
1.4.4 极限结构对杂化体贡献的比较	14
1.4.5 共振论的应用	14
1.4.6 共振论的局限性	15
1.5 芳香性与休克尔规则	15
1.5.1 芳香性	15
1.5.2 休克尔规则	16
1.5.3 芳香性的判别	16
1.6 立体异构	17
1.6.1 构造异构	17
1.6.2 立体异构	17
1.6.3 旋光性与分子结构的关系	18
1.6.4 含不对称碳原子化合物的构型	20

1.6.5 对映体的命名	20
1.6.6 外消旋体和内消旋体	20
1.6.7 动态立体化学	21
习题	21
习题解答	31

第 2 章 有机化学反应机理

2.1 离子型反应	33
2.1.1 亲核取代反应	33
2.1.2 亲核加成反应	36
2.1.3 消除反应	42
2.1.4 亲电取代反应	44
2.1.5 烯烃的亲电加成反应	46
2.2 自由基反应	47
2.2.1 自由基取代反应	47
2.2.2 自由基加成反应	48
2.2.3 常见的自由基反应	48
2.3 协同反应	48
2.3.1 电环化反应	49
2.3.2 环加成反应	49
2.3.3 σ 迁移反应	50
习题	51
习题解答	56

第 3 章 常见官能团的制备反应

3.1 烷烃的制备	73
3.1.1 卤代烃的还原	73
3.1.2 卤代烃与有机金属试剂反应	73
3.1.3 烯烃的催化加氢	73
3.1.4 烯烃的硼氢化反应	74
3.1.5 醛酮的还原	74
3.1.6 Friedel-Crafts 烷基化反应	74
3.2 烯烃的制备	74

3.2.1	卤代烷脱卤化氢	74
3.2.2	醇的分子内脱水	75
3.2.3	邻二卤代烷脱卤素	75
3.2.4	炔烃的加氢	75
3.2.5	Wittig 反应	75
3.2.6	热消除反应	75
3.2.7	Diels-Alder 反应	76
3.3	炔烃的制备	76
3.3.1	邻二卤代烷脱卤化氢	76
3.3.2	金属炔化物的炔化	76
3.3.3	碳化钙的水解	77
3.4	卤代烃的制备	77
3.4.1	烃的卤代	77
3.4.2	不饱和烃与卤化氢的加成	77
3.4.3	卤素与烯、炔烃的加成	78
3.4.4	氢卤酸与环氧化合物的加成	78
3.4.5	醇的卤代	78
3.4.6	其它方法	79
3.5	醇、酚的制备	79
3.5.1	醇的制备	79
3.5.2	酚的制备	81
3.6	醚的制备	82
3.6.1	醇的分子间脱水	82
3.6.2	仲卤代烷与氧化银的反应	82
3.6.3	Williamson 合成法	82
3.6.4	醇与重氮甲烷的反应	82
3.6.5	烷氧汞化-脱汞反应	82
3.7	醛、酮的制备	83
3.7.1	醇的氧化	83
3.7.2	酰氯还原	83
3.7.3	炔烃的水合和硼氢化-氧化	83
3.7.4	芳环上的酰基化反应	83
3.7.5	羟醛缩合	84
3.7.6	频哪醇重排	84
3.7.7	安息香缩合	84
3.7.8	有机金属化合物参与的反应	84

3.7.9 β 酮酸酯的合成法	85
3.8 羧酸及其衍生物的制备	85
3.8.1 由氧化反应制备羧酸	85
3.8.2 由水解反应制备羧酸	86
3.8.3 由缩合反应制备羧酸	86
3.8.4 格氏试剂与二氧化碳反应	87
3.8.5 乙酰乙酸乙酯合成法	87
3.8.6 丙二酸二乙酯合成法	87
3.8.7 二芳基邻二酮的重排	87
3.8.8 羧酸衍生物的制备	88
3.9 胺的制备	88
3.9.1 氨或胺的烃基化	88
3.9.2 硝基及其它含氮化合物的还原	88
3.9.3 醛、酮的还原胺化	89
3.9.4 Gabriel 合成法	89
3.9.5 Hofmann 降解法	90
3.10 腈的制备	90
3.10.1 卤代烃与氰化钠的反应	90
3.10.2 氢氰酸与醛酮、烯烃或炔烃的加成反应	90
3.10.3 酰胺、腈的脱水反应	90
3.11 杂环化合物的制备	91
3.11.1 五元杂环化合物的制备	91
3.11.2 六元杂环化合物的制备	92
习题	92
习题解答	104

第4章 有机化合物的合成

4.1 逆合成分析法与分子的切断	112
4.1.1 逆合成分析法	112
4.1.2 逆合成分析法中的分子切断方法	112
4.2 有机合成中常用的官能团保护法	116
4.2.1 羟基的保护	116
4.2.2 氨基的保护	117
4.2.3 羰基的保护	117

4.2.4 羧基的保护	119
4.2.5 活泼氢的保护	119
4.3 有机合成路线的设计与优化	121
习题	122
习题解答	129

第 5 章 波谱技术在有机化合物结构鉴定中的应用

5.1 紫外吸收光谱法	180
5.2 红外吸收光谱法	181
5.2.1 红外吸收光谱产生的条件	182
5.2.2 有机化合物基团的特征吸收	182
5.2.3 红外吸收光谱法的应用	183
5.3 核磁共振波谱法	183
5.3.1 化学位移	184
5.3.2 偶合和分裂	184
5.3.3 积分曲线	184
5.3.4 核磁共振波谱法的应用	185
5.4 质谱法	185
5.5 综合图谱解析	186
习题	188
习题解答	191
硕士研究生入学考试有机化学模拟试题（一）	198
硕士研究生入学考试有机化学模拟试题（一）参考答案	201
硕士研究生入学考试有机化学模拟试题（二）	205
硕士研究生入学考试有机化学模拟试题（二）参考答案	208

第 1 章 有机化合物的结构与性质的关系

有机化合物的结构影响着其本身的物理及化学性质，本章的主要内容是对有机化学中的杂化轨道、诱导效应、共轭效应、场效应等基本理论对取代基效应、酸碱性、反应活性中间体的稳定性、芳香性以及立体异构等的影响进行分析讨论。

1.1 杂化轨道理论

所谓杂化是指在形成分子时，由于原子的相互影响，若干不同类型能量相近的原子轨道混合起来，重新组合成一组新轨道。这种轨道重新组合的过程叫做杂化，所形成的新轨道称为杂化轨道。杂化轨道类型、空间构型以及成键能力见表 1-1。

表 1-1 杂化轨道类型、空间构型以及成键能力之间的关系

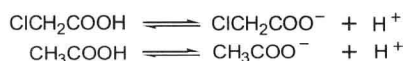
杂化类型	sp	sp ²	sp ³
用于杂化的原子轨道数	2	3	4
杂化轨道的数目	2	3	4
杂化轨道间的夹角	180°	120°	109.5°
空间构型	直线	平面三角形	四面体
杂化原子的电负性	—————→ 依次减弱 —————→		
实例	HC≡CH	H ₂ C=CH ₂	H ₃ C—CH ₃

1.2 诱导效应、共轭效应、场效应

1.2.1 诱导效应

在分子中引入一个原子或者原子团后，可使分子中电子云密度分布发生变化，这种变化不仅发生在直接相连部分，而且沿着分子链将影响整个分子的电子云密度分布。这种因某一原子或者原子团的电负性，而引起分子中 σ 键电子云分布发生变化，进而引起分子性质发生变化的效应叫做诱导效应 (inductive effect)，吸电子诱导效应用 $-I$ 表示，给电子诱导效应用 $+I$ 表示。

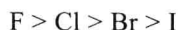
【例 1】



电负性：Cl > H；稳定性：ClCH₂COO⁻ > CH₃COO⁻；酸性：ClCH₂COOH (pK_a=2.85) > CH₃COOH (pK_a=4.74)。

由于氯原子的电负性 (3.0) 比氢原子的电负性 (2.1) 大，吸电子能力比氢原子强，所以在氯乙酸分子中，Cl-C 键上 σ 电子向 Cl 原子方向“偏移”，结果在氯乙酸分子中 O-H 键的 σ 电子“偏向”O 原子，从而有利于氢原子的电离，酸性增强。显然，氯原子的诱导效应是吸电子

的(-I 效应)。对于卤族元素而言,吸电子诱导效应的顺序是:



【例 2】甲酸(HCOOH)的酸性($pK_a=3.77$)比乙酸(CH_3COOH)的酸性($pK_a=4.74$)强,说明甲基的诱导效应与氯原子相反,是给电子的(+I 效应)。对于烷基,给电子诱导效应的顺序是:



除卤素外,其它常见的具有吸电子效应(-I)的基团有: $-NO_2$, $-SO_2R$, $-CN$, $-COOH$, $-OAr$, $-CO_2R$, $-COR$, $-OH$, $-C\equiv CR$, $-CH=CR_2$ 等。

除烷基外,其它常见的给电子基团(+I 效应)有 $-O^-$, $-CO_2^-$ 等。

诱导效应是以静电诱导方式沿着分子链由近而远地传递下去,在分子链上不会出现正、负电荷交替现象,而且随着距离增加,诱导效应明显减弱。

1.2.2 共轭效应

两个 C-C 双键($C=C$)之间有一个 C-C 单键相间的多烯叫做共轭烯烃。具有单双键相间的体系叫做共轭体系。在共轭体系中,多个 p 轨道相互平行,重叠组成包括多个原子的大 π 键, π 键上的 π 电子不是局限于两个碳原子上,而是在整个共轭体系中离域:



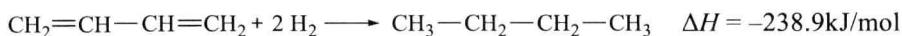
由于形成共轭 π 键而引起的分子性质的改变叫做共轭效应(conjugative effect)。共轭效应主要表现在以下方面。

① 共轭能 形成共轭 π 键的结果是使体系的能量降低,分子趋向稳定。例如共轭分子 $CH_2=CH-CH=CH_2$, 由于 π 键与 π 键的相互作用,分子的总能量降低,即 $CH_2=CH-CH=CH_2$ 分子的能量比两个不共轭的 $CH_2=CH_2$ 分子的能量总和要低,所降低的数值叫共轭能。共轭分子的共轭 π 键常叫离域键,所以共轭分子的共轭能又叫离域能。

共轭能是由有机化合物催化加氢所放出的能量即氢化热计算得到的,例如: $CH_2=CH_2$ 分子中无共轭 π 键,共轭能定为零。实验测得 $CH_2=CH_2$ 的氢化热为 137.2kJ/mol,即:



$CH_2=CH-CH=CH_2$ 的氢化热为 238.9kJ/mol。即:

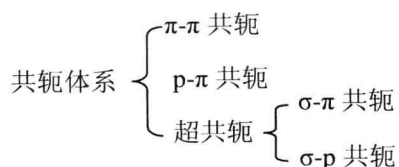


则 $2 \times 137.2\text{kJ/mol} - 238.9\text{kJ/mol} = 35.5 \text{ kJ/mol}$ 就是 $CH_2=CH-CH=CH_2$ 分子的共轭能。

② 键长 1,3-丁二烯分子中的四个 π 电子两个占据 ψ_1 , 两个占据 ψ_2 , 这两个成键的分子轨道叠加,总的结果是电子云的分布趋向均匀化。例如,实验测得在 $CH_2=CH-CH=CH_2$ 分子中, C_2-C_3 单键的键长为 0.148nm, 比典型的 C-C 单键键长(0.154nm)短,比典型的 C-C 双键($C=C$)键长(0.134nm)长。

③ 常见的共轭类型 形成共轭体系的条件: 由 σ 键连接起来的三个或三个以上的原子在同一平面上,而且都有相互平行的 p 轨道。

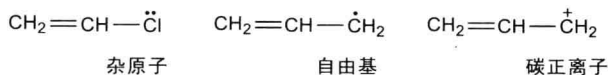
常见的共轭体系存在的形式主要有:



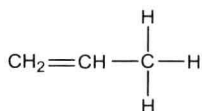
π - π 共轭: 具有单双键间隔排列的体系, 由两个或多个 π 键上相互平行的 p 轨道从侧面互相重叠而形成共轭。



p- π 共轭: 杂原子 (X、O、N)、自由基或碳正离子等 (均为 sp^2 杂化) 与双键直接相连, 它们的 p 轨道与构成 π 键的 p 轨道相互平行, 从侧面互相重叠而形成共轭。

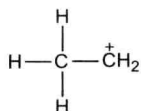


σ - π 共轭: α -碳氢 σ 键与构成 π 键的 p 轨道虽然不平行, 但在电子的运动过程中仍有部分电子云重叠形成共轭, 这种共轭称为超共轭。



α -碳氢键越多, 超共轭作用越强, 共轭体系越稳定。

σ -p 共轭: 碳正离子或自由基等缺电子碳 (sp^2 杂化) 上的 p 轨道也可部分地重叠形成超共轭。



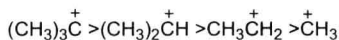
共轭作用的强度顺序: π - π 共轭 > p- π 共轭 > 超共轭。

④ 共轭体系中电子流动的方向 参与共轭的给电子基团称 +C 基团, 反之称为 -C 基团。如在 $\text{R}_2\text{C} = \text{CR} - \text{Y}$ 共轭体系中, 如果 Y 是给电子基团, 电子流动的方向是由 Y 向 $\text{C} = \text{C}$ 流动, Y 为 +C 基团; 如果 Y 是吸电子基团, 电子流动的方向是由 $\text{C} = \text{C}$ 向 Y 流动, Y 为 -C 基团。下面是常见的 +C 和 -C 基团。

+C 基团: $-\text{O}^-$, $-\text{S}^-$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{SR}$, $-\text{SH}$ 。

-C 基团: $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}$, $-\text{CONR}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{SO}_3\text{R}$, $-\text{NO}$, $-\text{Ar}$ 。

⑤ 应用示例 在碳正离子稳定性的判断中, 由于带正电的碳原子上空的 p 轨道与甲基上 C-H 键的电子云部分重叠形成超共轭, 使部分正电荷向甲基分散, 碳正离子的稳定性也相应地提高。连有给电子基团的数目越多, 电荷越分散, 碳正离子也越稳定。因此, 烷基碳正离子的稳定性次序为:



同理, 自由基的稳定性次序为:



烯烃分子中双键碳原子上甲基或烷基的数目增加, 由于超共轭作用使稳定性相应地增加, 因此, 烯烃的稳定性次序为:

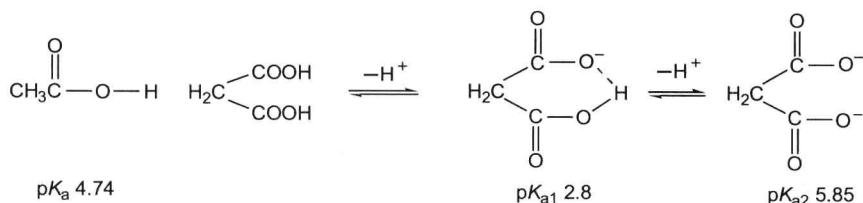


1.2.3 场效应

场效应 (空间效应) 分子中基团通过空间电场的相互影响, 对分子的稳定性或反应性发生变化的现象, 称为场效应 (field effect, 简称 F 效应)。有时当场效应方向与诱导效应一致时,

两者的作用很难区分。

例：丙二酸的 pK_{a1} 值小于 CH_3COOH 的 pK_a 值，即酸性大于乙酸，这是由于丙二酸中一个羧基的 $-I$ 效应的结果；而 pK_{a2} 值明显大于乙酸的 pK_a 值，是由于诱导效应和场效应综合影响的结果。即离解一个质子后的羧基负离子对羧羟基氢产生了 $+I$ 效应和 F 效应，加上丙二酸发生第一电离后生成的负离子与另一个羧基上的氢可以形成分子内的氢键，整体趋向稳定，因此它的 pK_{a1} 值较乙酸的 pK_a 值小；而第二电离生成两个羧基负离子，导致二者相互排斥 (F 效应)，与前体比较取向不稳定，即第二个氢不易电离，因此它的 pK_{a2} 值较乙酸的 pK_a 值大，酸性较小。

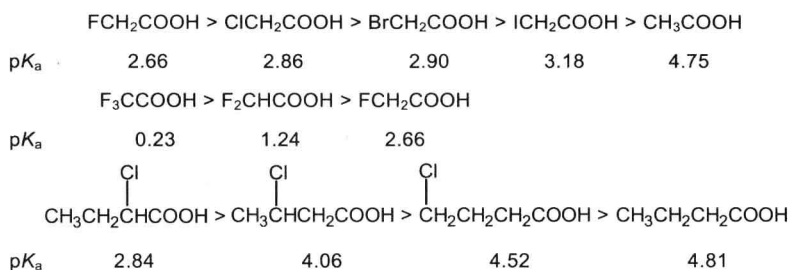


1.2.4 酸碱性

根据布朗斯台德理论，凡是能给出质子的分子或离子都是酸，凡是能与质子结合的分子或离子都是碱。当酸失去质子后就变成其共轭碱，当碱接受质子后就变成其共轭酸。酸的强度可定义为给出质子的倾向，而碱的强度是接受质子的倾向。化合物的酸性越强，则其共轭碱的碱性越弱，化合物的碱性越强，则其共轭酸的酸性越弱。物质酸碱性的强弱主要受其结构的电子效应、杂化、氢键、空间效应和溶剂等多方面的影响。

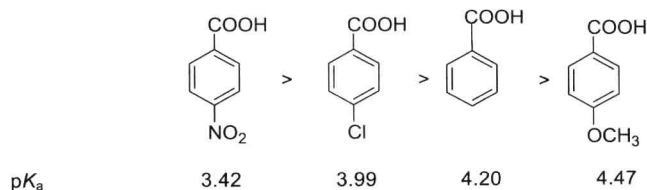
1.2.4.1 羧酸的酸性

羧酸分子中与羰基相连的原子或基团的电子效应对其酸性影响很大，具有 $-I$ 效应的原子或基团使其酸性增强，且具有 $-I$ 效应的原子或基团吸电子能力越大、数量越多、距离羧基越近，则其酸性增加越显著，反之亦然。例如：

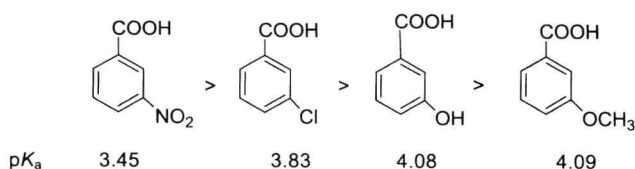


芳环上的取代基对芳香酸的影响要复杂得多，一般来说，引入吸电子基团，酸性增强，反之亦然，而且还与基团所连接的位置有关。

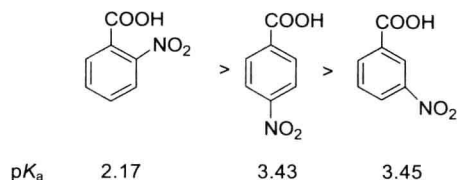
(1) 对位取代芳香酸的酸性同时受到诱导效应和共轭效应的影响。例如：



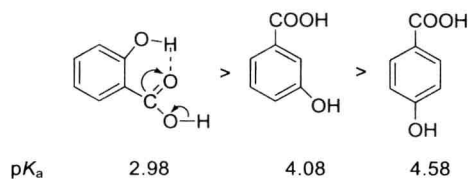
(2) 间位取代芳香酸，其共轭效应受阻，主要受诱导效应影响。例如：



(3) 一般连有吸电子基的邻位取代苯甲酸的酸性较间位、对位取代苯甲酸的酸性大。

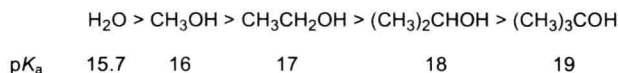


有些邻位取代基能与羧基形成氢键，使其羧基的氢更容易解离，因此会表现出更高的酸性。例如：

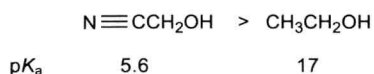


1.2.4.2 醇的酸性

醇在水溶液中的酸性顺序为：

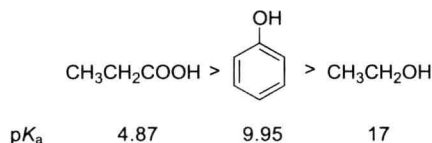


如果在醇分子中，靠近羟基有强吸电子的原子或基团存在时，则醇的酸性显著增大，例如：

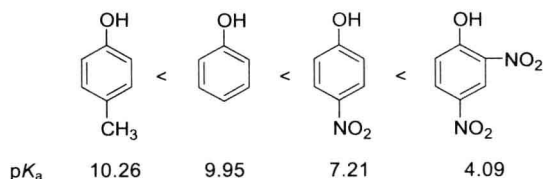


1.2.4.3 酚的酸性

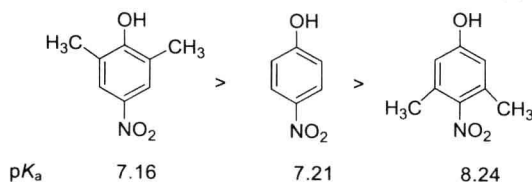
酚的酸性比醇强，但比羧酸弱，例如：



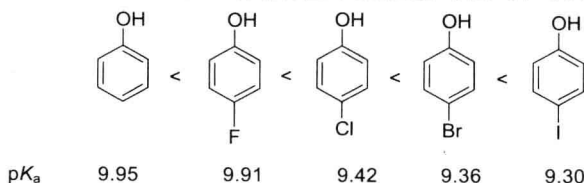
酚类有取代基时，其酸性取决于取代基的性质和取代基在苯环上的位置。吸电子的原子或者基团使酚类的酸性增强，给电子的原子或者基团使酚类的酸性减弱。例如：



另外，取代酚的酸性不仅受取代基的电子效应影响，还受空间效应的影响，例如：



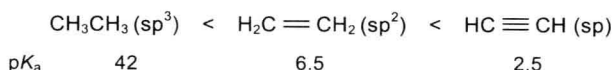
卤代酚的酸性都比酚的酸性强。当卤素位于酚羟基对位时，其酸性排列顺序反常，例如：



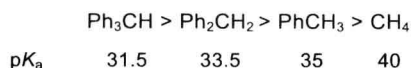
这是由于卤素的未共用电子对和苯环发生共轭效应 (+C) 的原因。

1.2.4.4 烃类的酸性

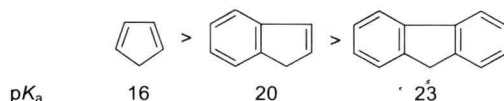
在烃类分子中，由于杂化状态不同碳的电负性不同，因此碳原子的杂化状态对其酸性有较大的影响，杂化轨道中 s 成分占的比例越大，其电负性越大，例如：



烷基苯的酸性比饱和烃的酸性强。例如：



环戊二烯具有较强的酸性主要是因为其失去一个质子后，形成的环戊二烯负离子成为含有六个电子的五元环 π 体系，符合休克尔规则，具有芳香性。其它的环状烯烃，若失去一个质子后可以形成具有稳定结构的芳香性化合物，则其酸性也较大，例如：



1.2.4.5 胺的碱性

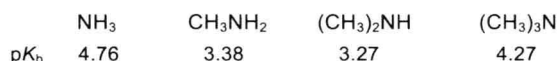
化合物的碱性强弱可以从两方面考虑，即给出电子对的倾向和其共轭酸的稳定性。越容易给出电子对，碱性越强；其共轭酸越稳定，碱性越强。

(1) 脂肪胺的碱性

脂肪胺的碱性一般比氨强。根据烷基的给电子作用，下列化合物的碱性大小顺序为：



如果在不能生成氢键的溶剂中或者在气相中测定，它们的碱性强弱顺序确实如此。但是在水中 25°C 时测得的 pK_b 值并非如此，例如：



从以上 pK_b 数据可以看出，上述化合物在水中碱性强弱顺序为 $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_3\text{N} > \text{NH}_3$ 。这主要是因为它们的共轭酸与水溶剂化作用的影响。在这些共轭酸的铵正离子中，氮上连接的氢原子越多，则因形成氢键而产生的溶剂化作用越强，共轭酸越稳定，碱性应

越强。

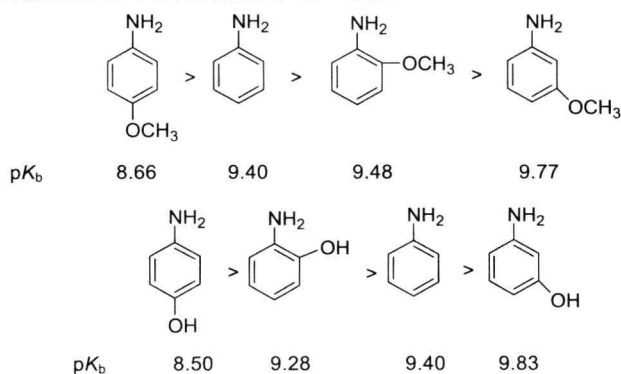
如果胺分子中连有吸电子基团，如 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等，则使碱性显著降低。

(2) 芳香胺的碱性

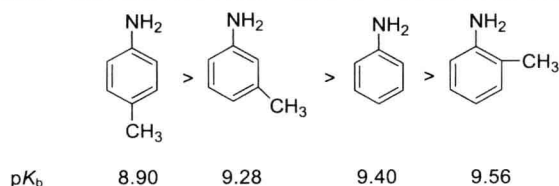
芳香胺在水溶液中碱性比氨弱，而且随着氮原子上连有的芳基数目的增加其碱性会减弱，例如： $\text{PhNH}_2 > \text{Ph}_2\text{NH} > \text{Ph}_3\text{N}$ 。

这是由于芳胺的 $p-\pi$ 共轭，造成氮上的孤对电子分散在芳环上的结果。

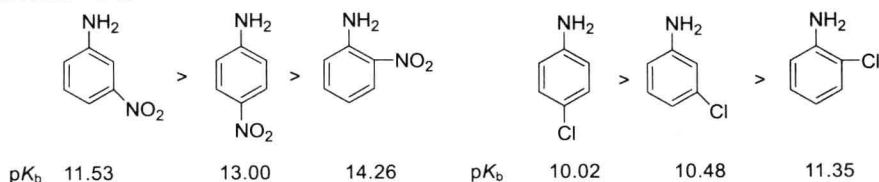
取代芳胺的碱性强弱与取代基的性质和在苯环上的位置有关。若苯环上有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NHCOR}$ 等基团时，这些基团有吸电子诱导效应，也有给电子共轭效应，一般情况下，给电子共轭效应大于吸电子诱导效应，总的结果是给电子作用使处于氨基邻、对位上的基团电子云密度增加，碱性增强。但在邻位，如果取代基能与氨基二者之间产生空间位阻或形成氢键，对碱性也会有不同程度的影响。例如：



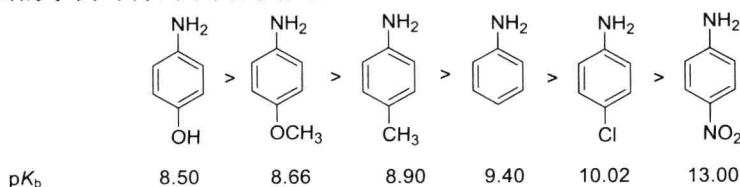
烷基有给电子诱导效应和超共轭效应，但这两种效应对碱性的影响不是很大。例如：间甲苯胺和对甲苯胺的碱性，比苯胺略有增加，而邻甲苯胺由于空间位阻，碱性略有减小。



若苯环上有硝基、卤素等基团，这些基团不但有吸电子诱导效应，而且有吸电子共轭效应，使得碱性明显减小。一般情况下，邻位因距离氨基近，存在空间位阻及形成氢键等因素，碱性降低更加明显。例如：

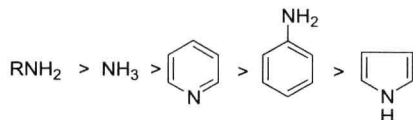


由上面的示例可得出下面的结论：



1.2.4.6 含氮杂环化合物的碱性

饱和杂环化合物具有正常脂肪胺的碱性,如四氢吡咯($pK_b=2.73$)、六氢吡啶($pK_b=3.36$),而在吡啶中,氮原子上的一对未共用电子对在 sp^2 轨道上,没有参与大 π 键共轭体系,容易接受质子,因而显碱性。吡啶的碱性比脂肪胺的碱性要弱,这是因为吡啶氮的杂化状态是 sp^2 ,而脂肪胺的杂化状态是不等性的 sp^3 杂化,两种不同的杂化状态使氮的未共用电子对受核的束缚不同, sp^3 杂化对电子的束缚小于 sp^2 杂化,故脂肪胺碱性大于吡啶。所以下列含氮化合物的碱性强弱顺序为:



1.2.5 反应活性中间体的稳定性

常见的有机反应活性中间体有碳正离子、碳负离子和碳自由基,其稳定性主要受取代基电子效应和空间效应的影响。

取代基的电子效应包括诱导效应和共轭效应。对碳正离子、碳负离子和碳自由基中间体稳定性的衡量是基于与其直接相连的取代基的给电子(斥电子)或吸电子所引起的电荷集中或者分散。按照静电学的定律,带电体系的稳定性随着电荷的分散而增大,即电荷越分散越稳定。所以,一切使中间体的电荷分散的电子效应有利于中间体的稳定性增加,而一切使中间体电荷集中的电子效应可使中间体稳定性减弱。

1.2.5.1 碳正离子

碳正离子是指碳原子带有正电荷的三价化合物,对碳正离子的研究是最早且最深入的,被称为物理有机化学的基础,许多有机反应历程的研究概念和方法都起始于碳正离子的研究工作。因为碳正离子是具有六个价电子的缺电子物种,它的成键形式可以采取下面两种情况:①碳原子

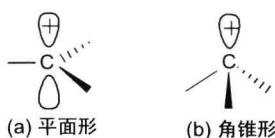
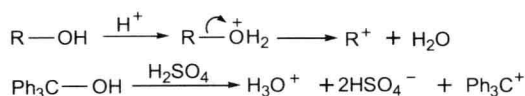


图 1-1 碳正离子的两种常见结构形式

以 sp^2 杂化轨道和三个原子(团)成键,呈平面型结构,有一个空的 p 轨道垂直于该平面[图 1-1(a)];②碳原子以 sp^3 杂化轨道和三个原子(团)成键,呈角锥型结构,空着一个未占的 sp^3 杂化轨道[图 1-1(b)]。

比较这两种可能的结构形式,图 1-1(a)中与碳正离子相连的三个原子(团)空间相隔较远,且成键轨道是 sp^2 杂化,其 s 成分比图 1-1(b)中的 sp^3 杂化轨道多,在溶液中,图 1-1(a)中的空 p 轨道两侧受溶剂化影响而趋向稳定,显然图 1-1(a)的结构式要比图 1-1(b)的结构式稳定,因此绝大多数碳正离子的结构是以图 1-1(a)的形式,即平面型结构存在的。

离解是形成碳正离子的一个主要方法,离解时,与碳正离子相连的基团带着一对电子离去,例如:



由于共轭效应和诱导效应等因素的影响,连接在碳正离子上的原子或原子团使碳正离子稳定性能力增加的次序为:

