

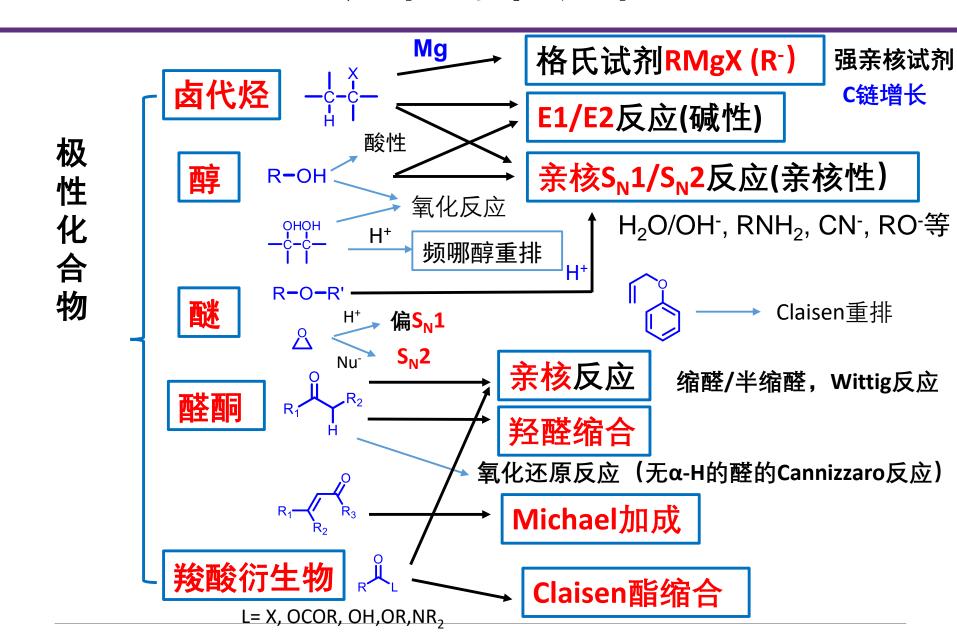
有机化学B

第四次习题课

(卤代烃、醇酚醚、醛酮、羧酸衍生物)

杨彪 2019/12/28

反应性与稳定性



基本概念

> 碱性&亲核性

碱性:和质子反应的平衡常数有关,热力学概念。电子效应很重要。

$$B^{-} + H^{+} \rightleftharpoons HB \quad K_{b} = \frac{[HB]}{[H^{+}][B^{-}]}$$

亲核性:对C核的反应速率有关,动力学概念。除了电子效应,位阻也很重要。

$$Nu^- + C^{\delta +} \rightarrow Nu - C \quad v = k[Nu^-][C^{\delta +}]$$

^tBu-O⁻ 强碱性(三甲基给电子) 几乎无亲核性(三甲基超大位阻) I⁻ 无碱性(HI是强酸) 强亲核性(孤对电子负电荷,可极化性高)

基本概念

> 共振&互变异构

共振: 描述一个分子性质的理论,保持分子结构不变,仅仅改变电子位置得到一系列<mark>假想存在</mark>的结构,这些结构都对分子的性质有部分贡献。共振不是过程,不是运动,只是假想的用来描述分子性质的方法。通常我们用其中一个共振式来代表这个分子的结构式。

互变异构: 确实发生的一个化学反应,实际上就是两个分子,但是因为存在平衡可以互相转化,发生化学反应时,这个平衡比较快的移动的。譬如葡萄糖的链式和缩醛式,一些化合物的水合物。

1. 比较下列分子的H的酸性

B> C> A, A与C对比, 酯中多出的氧有共轭给电子能力, 会降低电离质子后得到的碳负离子的稳定性, 因此酸性A<C。B中氧起到弱的诱导吸电子效应, 增加了 α -H的酸性, 因此酸性C<B。

2.

$$H_3C$$
 $CHOH \longrightarrow CHCH_2CH_2OH$
 H_3C
 H_3C

碳链增长2,还带-OH

3.

Ph
Br
HBr

$$Ph'''$$
 C_2H_5Br, Mg
 H_3O^+
 Ph'''
 Me
 H
 Et

4.

- 多步亲核反应一定要分清楚每一步谁是亲核试剂,谁是亲核底物。
- > 不要写出带一大堆负电荷的东西出来。