

第四章

含杂原子官能团化合物

Compounds Containing Heteroatoms
Functional Group

第四章重点讲授内容

- 4.1 命名
- 4.2 结构特征和物理性质
- 4.3 有机化合物中的电子效应
- 4.4 有机化合物的酸碱问题
- 4.5 含硫、含磷化合物简介
- 4.6 含氧、含氮杂环化合物简介
- 4.7 金属有机化合物简介

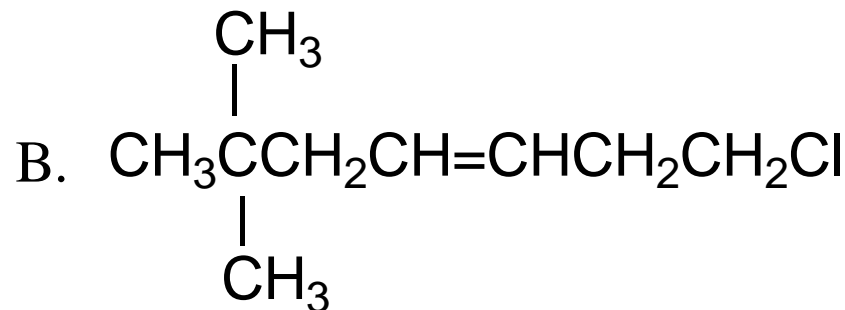
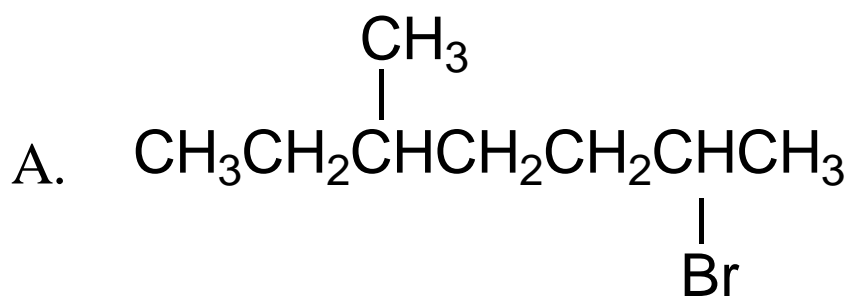
含杂原子化合物的包括:

- 含卤素化合物: 卤代烃, 酰卤
- 含氧化合物: 醇、酚、醚、醛、酮、醌、羧酸及羧酸衍生物
- 含氮化合物: 胺、硝基化合物

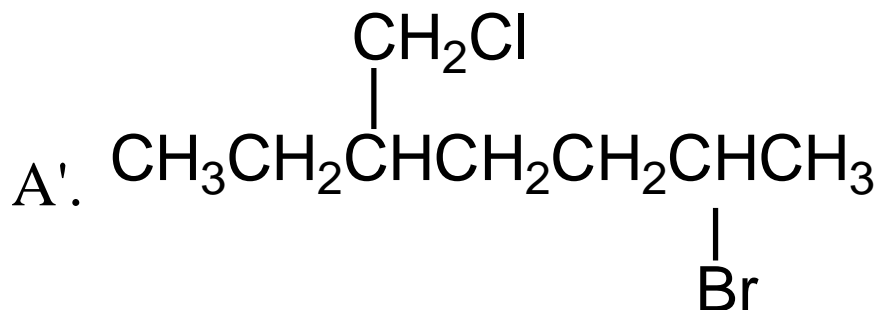
4.1 含杂原子官能团化合物的命名

- 4.1.1. 卤代烃
- 按照烃命名法, 卤代烃看成是卤素取代的烷烃, 烯烃和炔烃, 卤素作为取代基。
- 卤素取代基英文名称, 把卤素的 “ine”改成“o”, fluorine, chlorine, bromine, iodine——fluoro, chloro, bromo, iodo

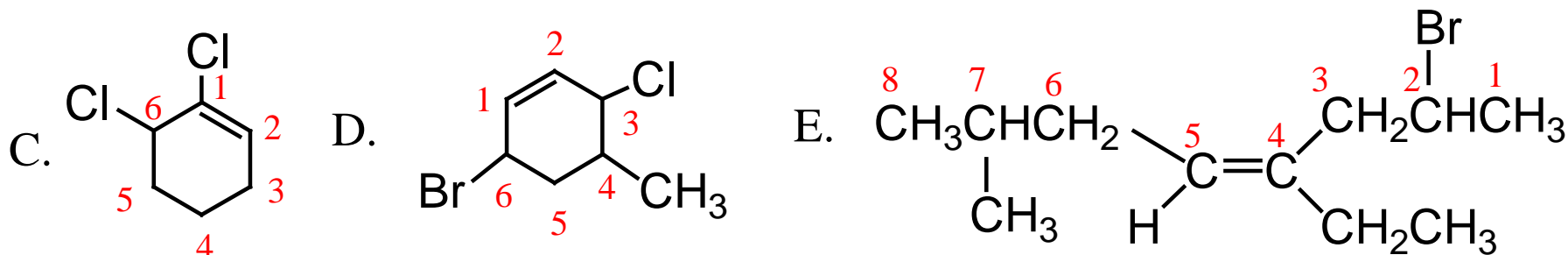
卤代烃(Alkyl Halides): 卤素和硝基和烷氧基总是作为取代基:



- A. 2-bromo-5-methylheptane
- B. 1-chloro-6,6-dimethyl-3-heptene

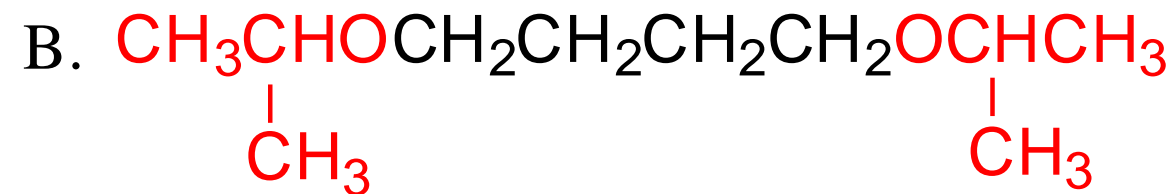
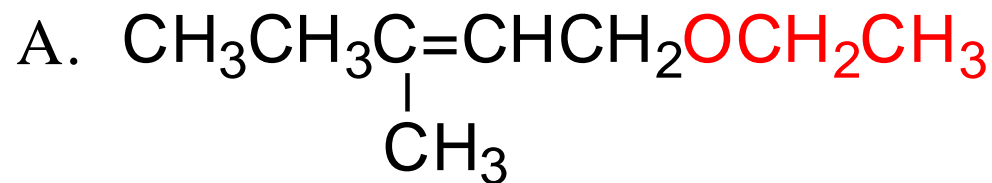


■ A': 2-bromo-5-chloromethylheptane



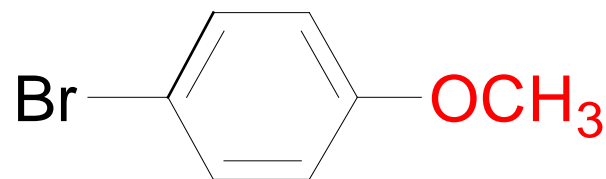
- C. 1,6-dichloro(-1-)cyclohexene
- D. 6-bromo-3-chloro-4-methyl (-1-) cyclohexene
- E. (Z)-2-bromo-4-ethyl-7-methyl-4-octene

4.1.2. 醚(Ethers): ROR', 烷氧基RO, 用 “oxy” 代替烷基的后缀 “yl”



A. 1-ethoxy-3-methyl-2-pentene

B. 1,4-diisopropoxybutane

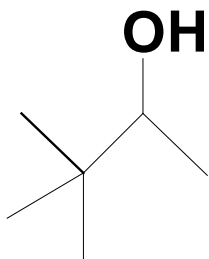


C

C. 4-溴苯甲醚

4.1.3. 醇: ROH; 羟基, “hydroxy”; 母体, “ol”

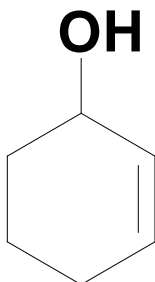
A.



3,3-二甲基-2-丁醇

3,3-dimethyl-2-butanol

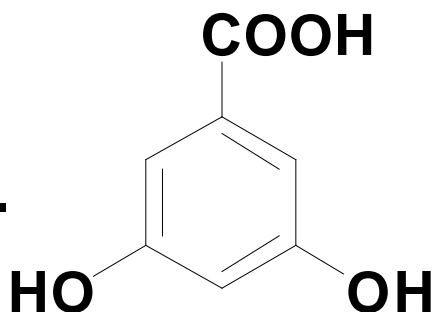
B.



2-环己烯-1-醇

2-cyclohexen-1-ol

C.



3,5-二羟基苯甲酸

3,5-dihydroxybenzoic acid

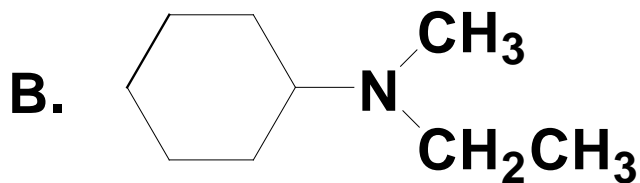
3,5-dihydroxyphenyl
carboxylic acid

4.1.4. 胺: RNH_2 ; 氨基, “**amino**”; 母体, “**amine**”



A. 3-氨基(-1-)丙醇

3-amino(-1-)propanol

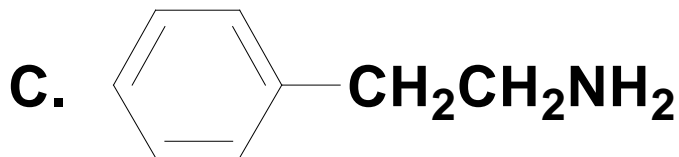


B. *N*-甲基-*N*-乙基环己胺

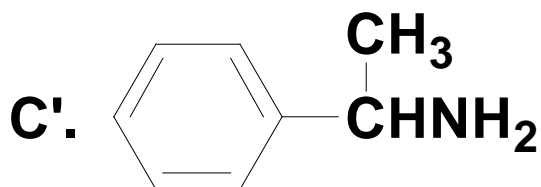
N-ethyl-*N*-methylcyclohexanamine

甲(基)乙(基)环己胺

cyclohexylethylmethylaniline



C. β -苯基乙胺



D. α -苯基乙胺

4.1.5. 其他化合物的命名（详见下表）

- 不同官能团的优先顺序:

**-COOH（羧基） > -SO₃H（磺酸基） > -COOR（酯基）
> -COX（卤基甲酰基） > -CONH₂（氨基甲酰基） > -
CN（氰基） > -CHO（醛基） > -CO-（羰基） > -
OH（醇羟基） > -OH（酚羟基） > -SH（巯基） > -NH₂
（氨基） > -O-（醚基） > 双键 > 叁键 > 烷烃**

表4-1 含N、O、X官能团的词头词尾中英文名称

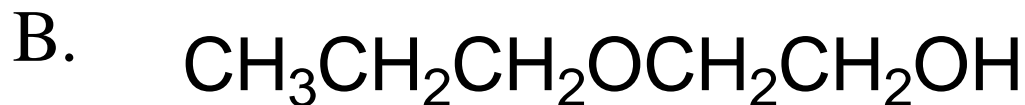
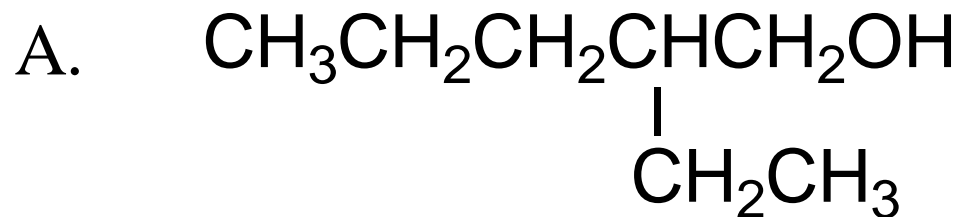
官能团	做取代基名称		做母体时词尾名称	
	中文	英文	中文	英文
-COOH	羧基	carboxy	酸	-carboxylic acid(含碳) -oic acid(不含碳)
-COOR	烃氧甲酰基	R-oxycarbonyl	酯	-carbonylate -oate
-COX	卤甲酰基	halocarbonyl	酰卤	-carboxylhalide -oylhalide
-CONH ₂	氨基甲酰基	carbamoyl	酰胺	-carboxamide -amide
-CN	氰基	cyano	腈	-carbonitrile -nitrile
-CHO	甲酰基或氧代	formyl oxo	醛	-carbaldehyde -al
	氧代	oxo	酮	-one

表4-1 含N、O、X官能团的词头词尾中英文名称(续)

官能团	做取代基名称		做母体时词尾名称	
	中文	英文	中文	英文
-OH	羟基	hydroxy	醇（酚）	-ol
-NH ₂	氨基	amino	胺	-amine
-OR	烃氧基	R-oxy	醚	-ether
-R	烷基	alkyl	---	---
-X(-F,-Cl, -Br,-I)	卤代	Halo (fluoro, chloro, bromo, iodo)	---	---
-NO ₂	硝基	nitro	---	---
-NO	亚硝基	nitroso	---	---

一般性命名步骤

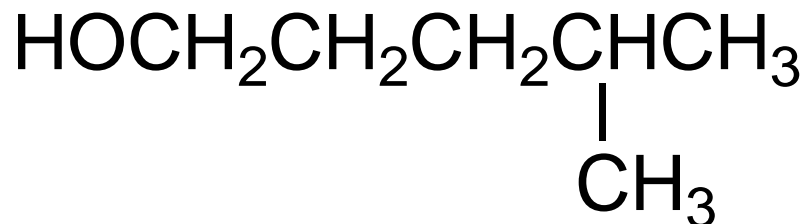
- 1) 选择含杂原子官能团最长的碳链作为母体，尽可能使杂原子官能团的编号最小



A. 2-ethyl-1-pentanol or 2-ethylpentan-1-ol

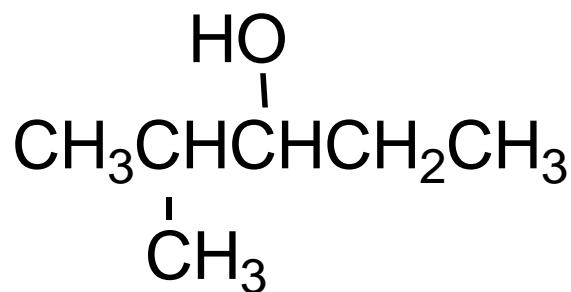
B. 2-propoxy-1-ethanol or 2-propoxyethan-1-ol

- 2) 如果有官能团和取代基，使官能团编号最小.



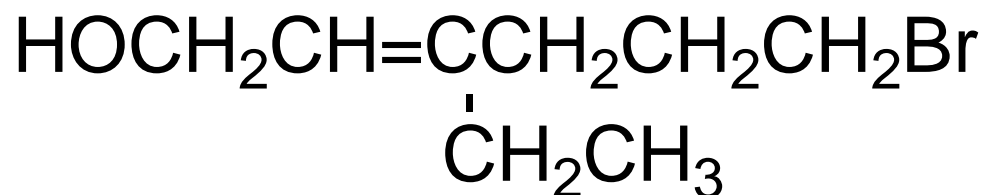
- 4-methyl-1-pentanol

- 3) 如果从两边编号，官能团的编号相等，使取代基的编号最小.



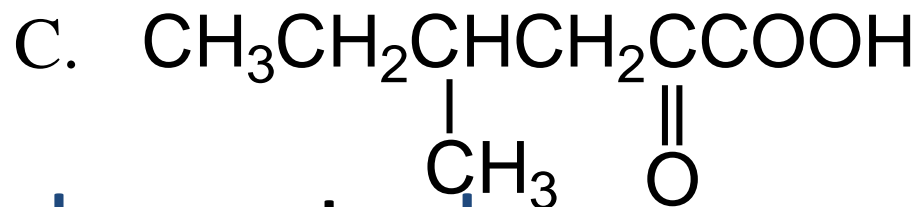
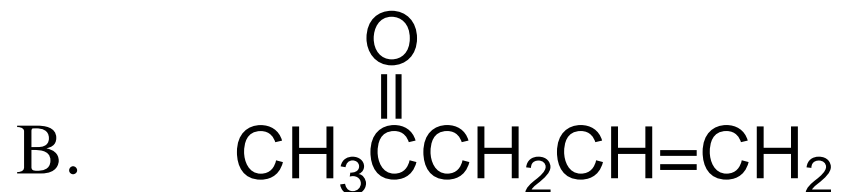
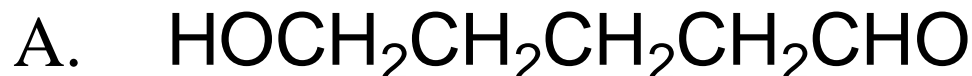
2-methyl-3-pentanol not 4-methyl-3-pentanol

- 4) 如果多个取代基，取代基按照字母顺序引用

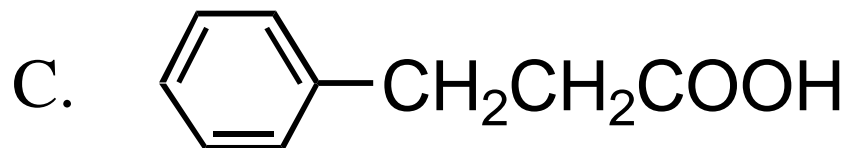
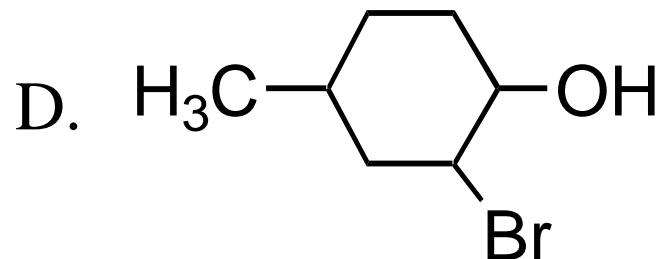
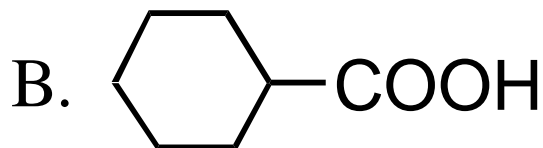
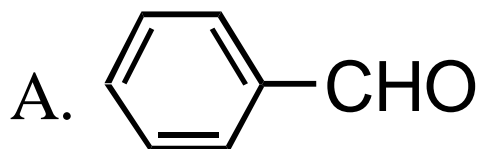


- 6-bromo-3-ethyl-2-hexen-1-ol
- 3-乙基-6-溴-2-己烯-1-醇

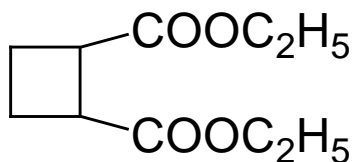
例子



- A. 5-**hydroxypentan**a**l**
- B. 4-penten-2-**one** (**allyl**methyl ketone)
- C. 4-methyl-2-**oxohexan**o**ic acid**

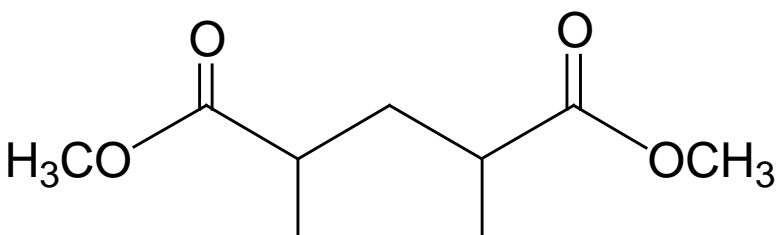


- A. Benzenecarbaldehyde (benzaldehyde)
- B. Cyclohexylcarboxylic acid: 环己基甲酸
- C. 3-phenylpropanoic acid: 3-苯基-丙酸
- D. 2-bromo-4-methylcyclohexanol
4-甲基-2-溴-环己醇



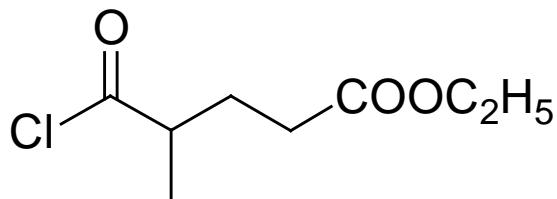
1,2-环丁烷二羧酸二乙酯

Diethyl 1,2-cyclobutane dicarboxylate



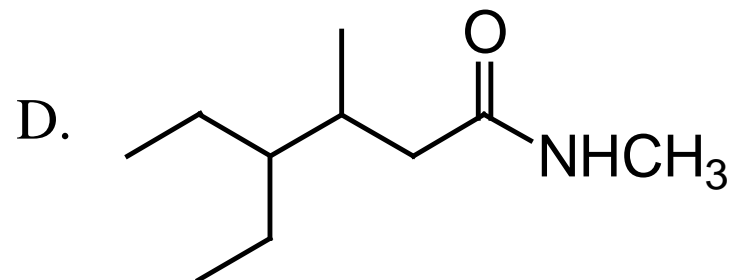
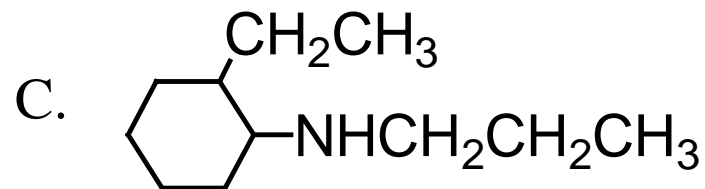
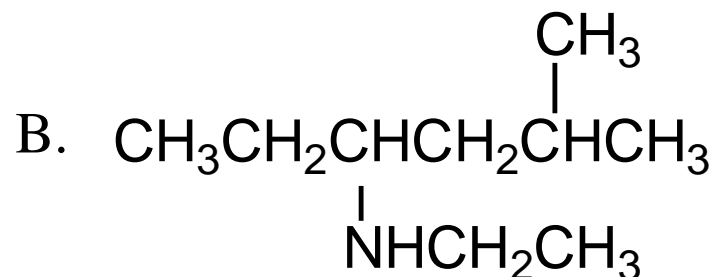
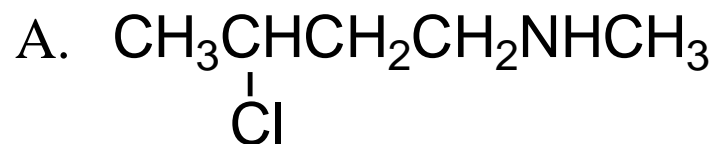
2, 4-二甲基戊二羧酸二甲酯

Dimethyl 2, 4 -dimethylpentanedioate



4-氯甲酰基戊酸乙酯

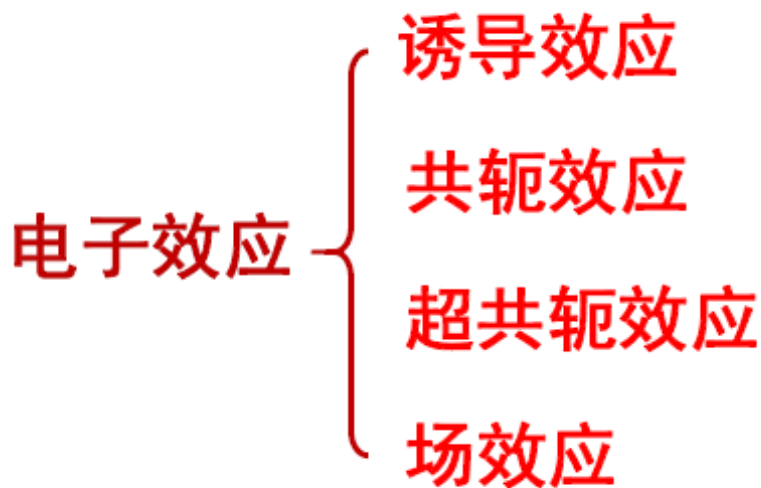
4-Chlorocarbonyl-pentanoic acid ethyl ester



- A. 3-chloro-N-methyl-1-butanamine
- B. N-ethyl-5-methyl-3-hexanamine
- C. 2-ethyl-N-propylcyclohexanamine
- D. 4-ethyl-N,3-dimethylhexanamide

4.2 结构与物理性质（自学）

4.3 有机化学中的电子效应

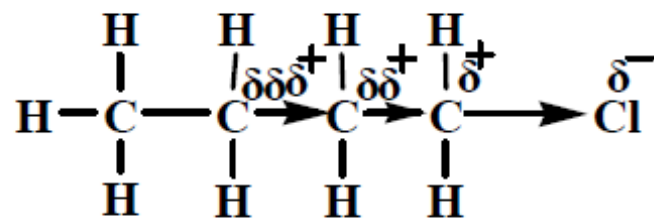


电子效应是分析有机化合物的结构、电子云分布及反应活性中心的重要基础知识。

4.3.1 诱导效应

因分子中原子或基团的电负性（极性）不同而引起成键电子云沿着原子链向某一方向移动的效应称为**诱导效应**（inductive effect），用**I**表示。

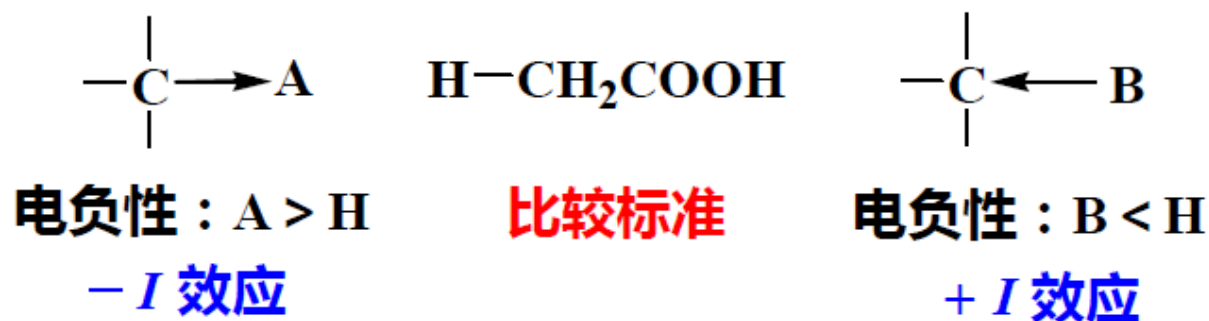
例如，1-氯丁烷中电子云沿着 σ 键向氯原子移动，这是因为氯的电负性比碳强引起的。



4.3.1 诱导效应

诱导效应一般以乙酸的 α 氢为比较标准。

- 若取代基的吸电子能力比 α 氢强，则其具有**吸电子诱导效应**，用**-I**表示。
- 若取代基的给电子能力比 α 氢强，则其具有**给电子诱导效应**，用**+I**表示。



4.3.1 诱导效应

诱导效应的强弱可通过测量偶极矩得知；或通过测量酸或碱的解离常数来估量取代基的诱导效应的大小。**判断取代基的诱导效应大小的一般规律**如下：

(1) 与碳原子直接相连的原子，若为同一族的，随原子序数增加而吸电子诱导效应降低；若为同一周期的，则从左至右吸电子诱导效应增加。

吸电子诱导效应： $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$

$-\text{OR} > -\text{SR}$

$-\text{F} > -\text{OR} > -\text{NR}_2 > -\text{CR}_3$

4.3.1 诱导效应

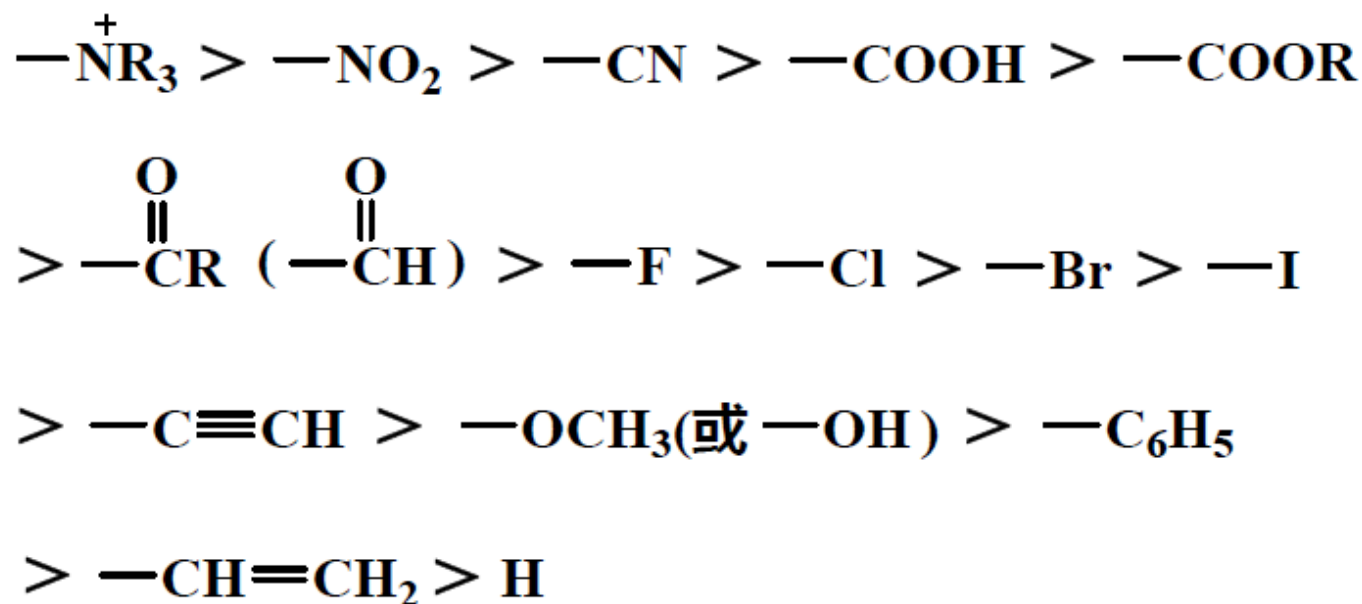
(2) 与碳原子直接相连的基团，不饱和程度越大，吸电子诱导效应越强。

吸电子诱导效应： $-\text{C}\equiv\text{CR} > -\text{CH}=\text{CR}_2 > -\text{CR}_3$

(3) 带正电荷的基团具有吸电子诱导效应，带负电荷的基团具有给电子诱导效应。与碳原子直接相连的原子上若有配位键，则有强的吸电子诱导效应。

4.3.1 诱导效应

一些常见基团的吸电子诱导效应强弱排列如下：



4.3.1 诱导效应

诱导效应的特点：①电子云是沿着原子链传递的；②其作用随着距离的增大迅速下降，一般只考虑三根键的影响。三个原子以后，诱导效应已极微弱，可忽略不计，**其作用是近程的。**

静态诱导效应：由于电负性不同引起的静电诱导是分子固有的，不受外界条件的影响。

动态诱导效应：在外电场作用下，成键电子云的偏移即极化现象。

4.3. 2共轭效应

◆共轭体系(conjugated system)——是指能产生电子离域的体系。

◆在共轭体系中， π 电子（p电子）的运动范围已扩展到整个共轭体系，这种现象叫电子离域。

◆ π 电子的离域会降低体系的能量，降低的能量称为离域能。

◆共轭体系越大，离域能越大。

4.3. 2共轭效应

- 给电子共轭效应——能增高共轭体系的电子密度
同周期随电负性增大而减弱 $-\text{NR}_2 > -\text{OR} > -\text{F}$;
同种元素带负电荷强于中性原子 $-\text{O}^- > \text{OR}$;
同族元素原子随周期数增大而减弱 $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$
- 吸电子共轭效应——能降低共轭体系的电子密度
 $-\text{NO}_2 > -\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CN} > -\text{SO}_2\text{NH}_2$;
 $-\text{CHO} > -\text{COR} > -\text{COOR} > \text{CONR}_2$;
从H到R到RO到R₂N给电子作用增强, 故整个基团的吸电子作用减弱
 $-\text{C}(=\text{O})\text{R} > -\text{C}(=\text{N})\text{R} > -\text{C}(=\text{CR}_2)\text{R}$

4.3. 2共轭效应

共轭体系包括：

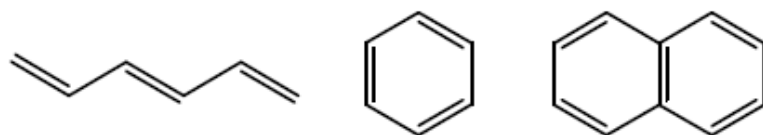
π - π 共轭——单双键交替出现的体系。

p - π 共轭——双键碳的相邻原子上有p轨道的体系。

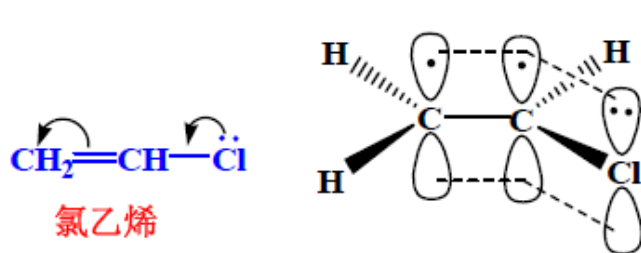
共轭效应（conjugation）：在共轭体系中，由于原子间的相互影响而使体系内的 π 电子（或p电子）的分布发生变化的一种电子效应，用C表示。

4.3. 2共轭效应

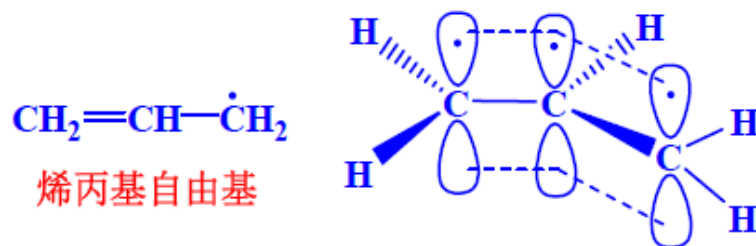
1. π - π 共轭体系



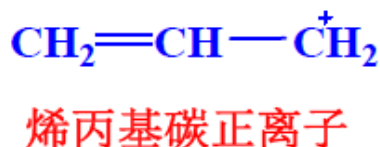
2. p - π 共轭体系



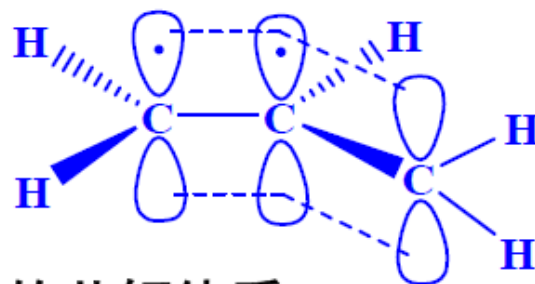
多电子的共轭体系



等电子的共轭体系



烯丙基碳正离子



缺电子的共轭体系

4.3. 2共轭效应

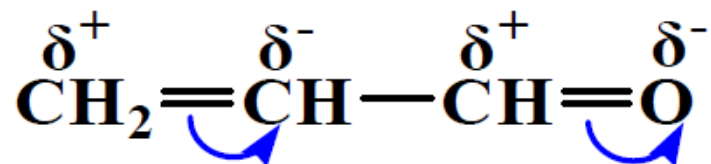
共轭体系中能降低体系 π 电子云密度的基团有**吸电子共轭效应**，用**-C**表示。与C=C相连的基团如：
-NO₂，-C \equiv N，-COOH，-CHO，-COR 等均有吸电子共轭效应。

共轭体系中能增高体系 π 电子云密度的基团有**给电子共轭效应**，用**+C**表示。与C=C相连的基团如：

- $\ddot{\text{N}}\text{H}_2(\text{R})$ ，- $\ddot{\text{N}}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{HCR}$ ，- $\ddot{\text{O}}\text{H}$ ，- $\ddot{\text{O}}\text{R}$ ，- $\ddot{\text{O}}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}$ 等均有给电子共轭效应。

4.3. 2共轭效应

- ◆ 形成共轭体系的原子若电负性不同，则会使 π 电子的分布发生变化，体系中出现正、负电荷交替分布的情况，通常电负性大的原子上电子云密度较高。
- 例如，丙烯醛，由于氧的电负性大有吸电子作用，氧原子上电子云密度较高，体系出现交替极化现象。



4.3. 2共轭效应

- ◆ **共轭效应的特点**：①只能在共轭体系中传递；
②共轭体系有多大，共轭效应的作用范围就有多大。
- ◆ 共轭效应的作用结果是使共轭体系的内能降低，有利于体系的稳定。
- ◆ 基态时共轭体系所固有的共轭效应为**静态共轭效应**。在反应过程中，受外界电场的影响而出现的暂时的共轭效应称为**动态共轭效应**。动态共轭效应总是对反应有利的。

4.3. 2共轭效应

例如：1, 3-丁二烯分子无静态极化，分子无极性。
当受到试剂如 H^+ 作用时，产生交替极化。

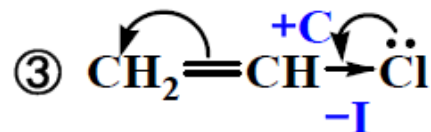
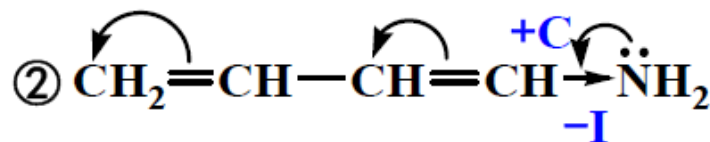
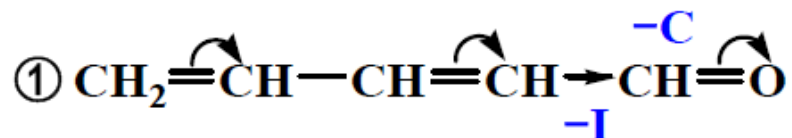


具有静态极化的体系也可发生动态极化，两种极化的方向总是一致的，相互加强。动态极化总是有利于反应的。

◆ 取代基的诱导效应和共轭效应会同时存在于分子中，有时作用方向一致，有时不一致。

例如，在结构①中诱导效应和共轭效应都是吸电子的，方向一致。

在结构②、③中，基团的-I和+C效应不一致。



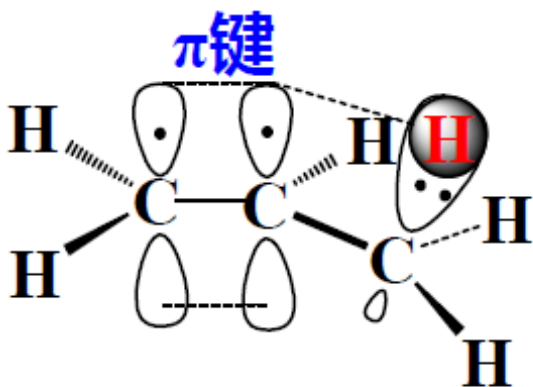
	诱导效应	共轭效应
产生原因	电负性不同	π 电子的离域
传递	单方向极化，短程（随碳链的增长而迅速减弱）	交替极化，远程（其强弱不随距离而变化）
方向	+I, -I	+C, -C
实例	$\begin{array}{c} \quad \delta\delta\delta^+ \quad \delta\delta^+ \quad \delta^+ \\ \text{---C---C---C---} \end{array} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^- \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \rightarrow \text{A}^+$

4.3.3 超共轭效应

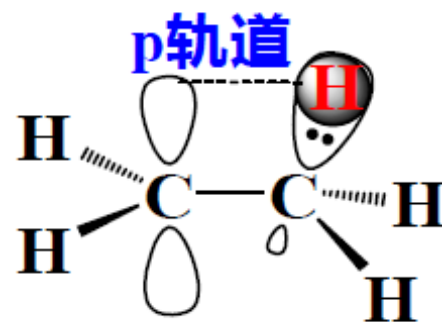
当C—H σ 轨道与相邻碳上 π 轨道或p轨道接近平行时的体系称为超共轭体系。

超共轭体系有两种： σ - π 超共轭和 σ -p超共轭。

例如：



丙烯 (σ - π 超共轭体系)



乙基碳正离子
(σ -p超共轭体系)

4.3.3 超共轭效应

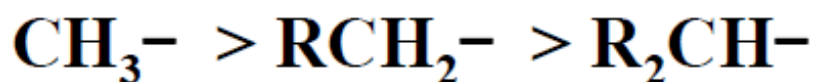
在超共轭体系中C—H σ 键与相邻碳上的 π 键或p轨道所产生的电子离域现象，称为超共轭效应。

超共轭效应产生的原因：由于氢原子半径极小，在烷基中，氢原子几乎镶嵌在碳原子的杂化轨道中，对电子云的屏蔽作用很小，C—H σ 电子受核的吸引到一定距离时会相互排斥，若邻近碳有 π 键或p轨道时， σ 电子就会偏离原来的轨道，而偏向 π 键或p轨道，使得 σ 轨道与 π 轨道或p轨道出现部分重叠，产生电子离域，体系稳定。

超共轭效应的特点：

- ①在超共轭效应中， $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键是给电子的；
- ②超共轭效应比共轭效应小得多。

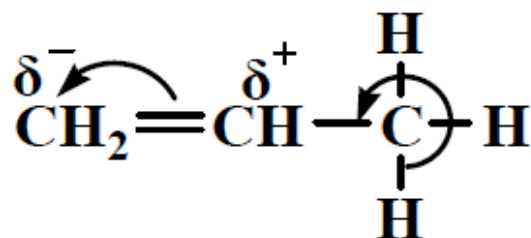
烷基的超共轭效应大小顺序为：



可见烷基的超共轭效应的大小与 p 轨道或 π 轨道相邻的碳原子上的 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键的多少有关， $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键越多，超共轭效应越强。

灵活地应用电子效应，能很好地分析有机物的结构，判断分子中电子云分布的相对高低，确定反应的活性部位、区域选择性及反应的取向。

例如：丙烯分子中，由于甲基与C=C的超共轭效应，双键极化后，1号位碳的电子云密度相对较高，更有利于亲电试剂的进攻。



丙烯

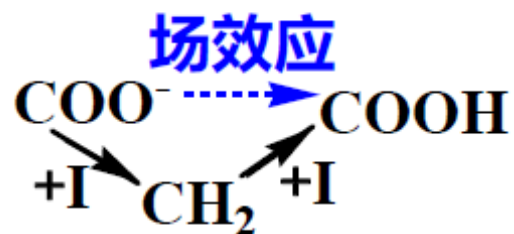
4.3.4 场效应

诱导效应是通过分子中原子链（化学键）的静电作用。诱导效应作用距离短。

场效应（Field effect, 记作**F**）是指通过空间的分子内静电作用，即某取代基在空间产生一个电场，它对分子中另一处的反应中心发生影响。

场效应是一种长距离的极性相互作用，是作用距离超过两个C—C键时的极性效应。

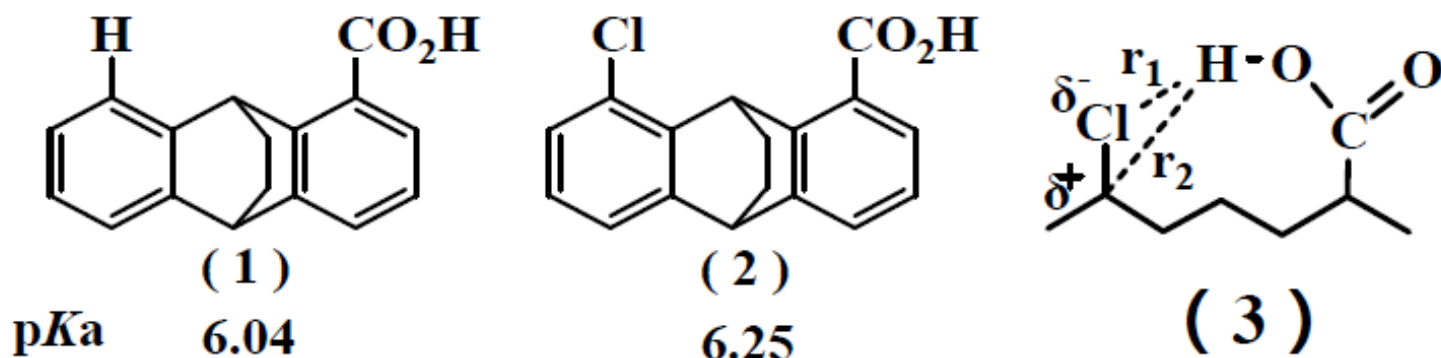
例如，丙二酸的羧基负离子除了对另一端的羧基有诱导效应（+I）外，还有给电子的场效应：



这两种电子效应都使质子不易离去，使酸性减弱。

- 场效应与距离的平方成反比，距离越远，作用越小。场效应和诱导效应往往同时存在，且多数情况下，作用方向一致，但也可能是相反的。

例如：比较下列化合物（1）和（2）酸性，如果只考虑氯原子的诱导效应（-I），则化合物（2）的酸性较强。



从 pK_a 值可知化合物（1）的酸性要强一些。（2）中 $\text{C}-\text{Cl}$ 极性键负极端比正极端离羧基更近，如（3）式所示 $r_1 < r_2$ ，负电性的氯原子通过场效应对氢的静电作用而降低了酸性。化合物（2）中场效应和诱导效应作用方向相反。

4.3.5 取代基的电子效应

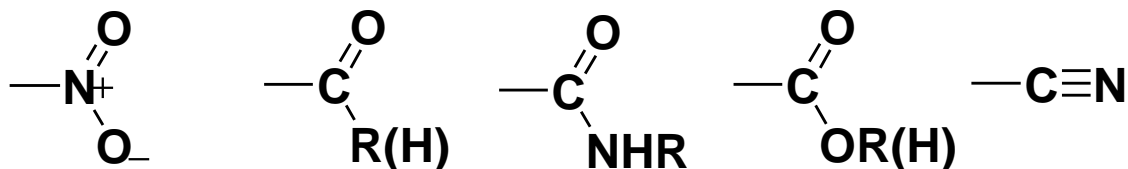
❖ 有机化学中的取代基主要分为以下三类：

1、烷基一般表现为给电子作用；

2、单纯的吸电子基团

(1) 单纯的诱导吸电子作用基团

(2) 同时具有吸电子的诱导和共轭作用基团



4.3.5 取代基的电子效应

3、同时具有吸电子诱导和给电子共轭作用的基团

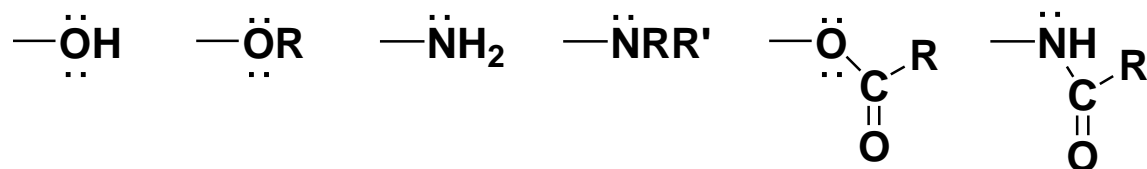
这类基团因为具有孤对电子，当与 π -体系相连时，能同时表现出吸电子诱导作用和给电子共轭作用，整个基团表现出的电子效应是两种效应的总和。

4.3.5 取代基的电子效应

❖ 有机化学中的取代基主要分为以下三类：

❖ 3、同时具有吸电子诱导作用和给电子共轭基团

(1) 具有相对弱的吸电子诱导作用和强的给电子共轭作用基团：



(2) 具有相对强的吸电子诱导作用和弱的给电子共轭作用基团： 卤素原子：-F, Cl, Br, I.

当这类基团与**非** π -体系相连时，只表现出单纯的**诱导吸电子作用**

比较下列酚的酸性（说明原因）：

答案 (2) > (3) > (1)

4.4 有机化合物的酸碱问题

1887年瑞典化学家阿仑尼乌斯(S.A.Arrhenius)的酸碱电离理论；

1905年美国科学家弗兰克林(E.C.Franklin)提出的酸碱溶剂理论；

1923年丹麦化学家布朗斯特(J.N.Brönsted)与英国化学家劳莱(T.M.Lorry)提出的**酸碱质子理论**；

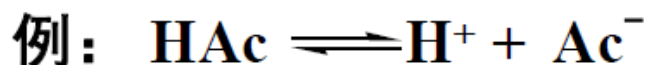
1923年美国化学家路易斯(G.N.Lewis)提出的广义酸碱理论，即**酸碱的电子理论**；

20世纪六十年代美国化学家佩尔松(R.G.Pearson)提出的**软硬酸碱理论**。

4.4.1 酸碱质子理论

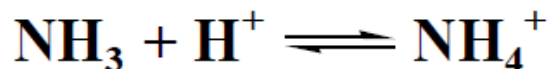
酸碱质子理论是在1923年，分别由丹麦化学家布朗斯特(J.N.Brönsted)与英国化学家劳莱(T.M.Lorry)同时提出的。

该理论的要点是：酸是质子（ H^+ ）的给予体（给体），碱是质子的接受体（受体）。



酸

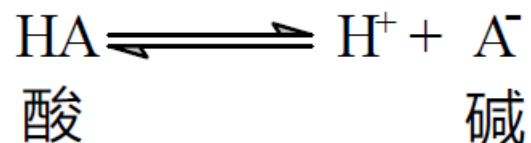
共轭碱



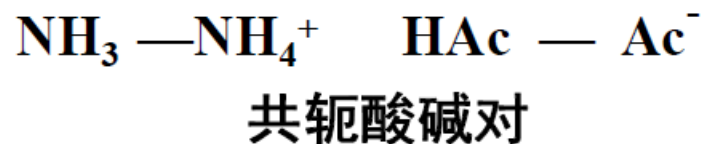
碱

共轭酸

酸碱的共轭性



彼此只差一个质子，而相互转化的一对酸碱称为共轭酸碱对。



酸碱的强度

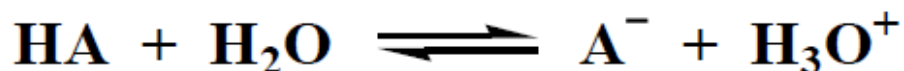
- ◆ 定性：酸碱的强弱取决于物质给出质子或接受质子的能力的强弱。

如果酸越易给出质子，酸性越强，它的共轭碱接受质子的能力越弱，碱性弱。

- ◆ 定量：衡量酸(碱)强弱的尺度——酸(碱)的解离常数

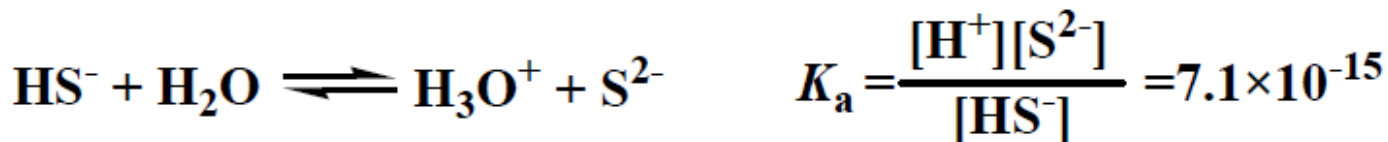
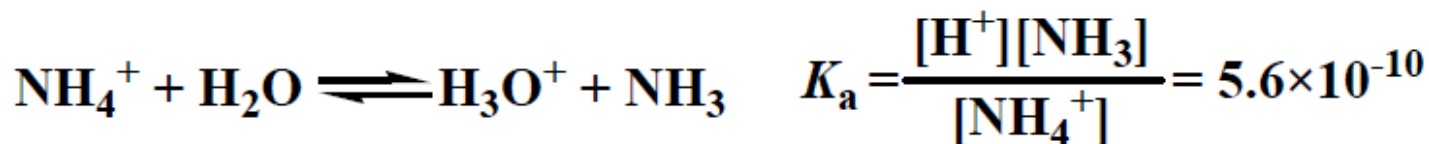
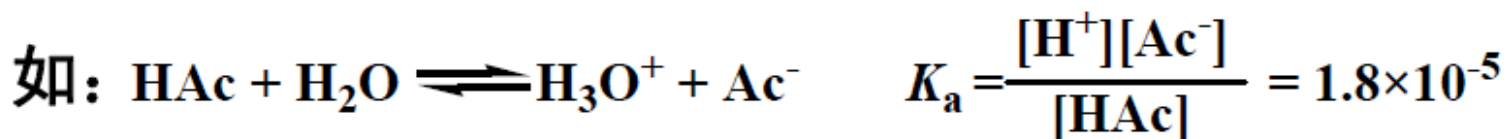
酸的强度，可以在很多溶剂中测定，但通常中在水溶液中，通过酸的解离常数 K_a 来测定。

Ka与Pka



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad K_a \text{越大, 酸越强}$$

酸的强度也可用 $\text{p}K_a$ 表示, $\text{p}K_a = -\lg K_a$ 。

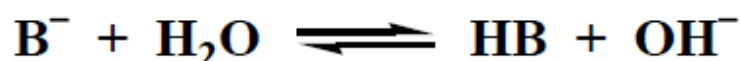


这三种酸的强弱顺序为:



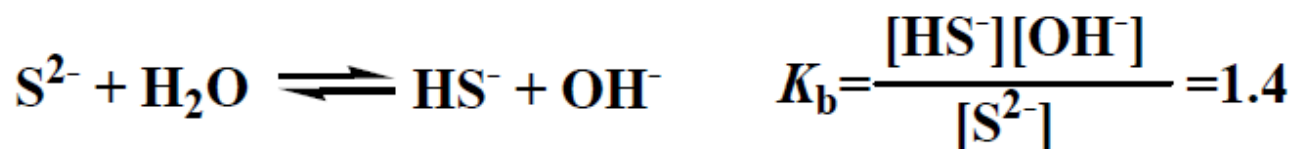
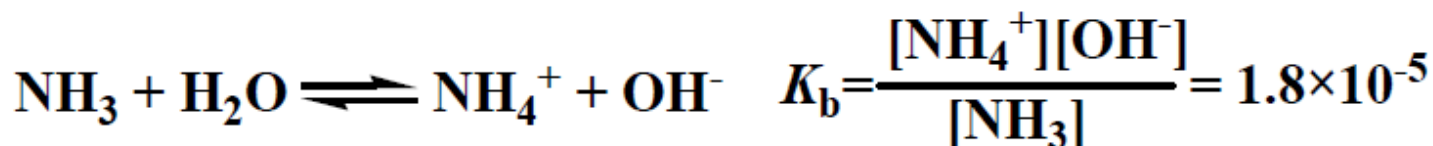
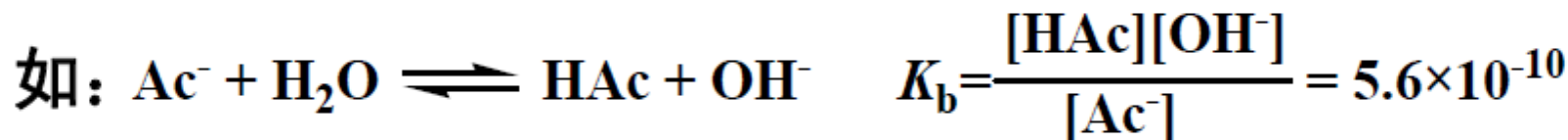
K_b 与 pK_b

碱的强度可以类似地由碱的解离常数 K_b 来测定：



$$K_b = \frac{[BH][OH^-]}{[B^-]} \quad K_b \text{越大，碱越强}$$

碱的强度也可用 pK_b 表示， $pK_b = -\lg K_b$ 。



这三种碱的强弱顺序与其共轭酸的正好相反，其顺序为： $S^{2-} > NH_3 > Ac^-$

K_a与K_b的关系

共轭酸碱对的解离常数之积等于水和离子积。

$$K_a \times K_b = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

也就是说若知道了酸的解离常数，就可以知道其共轭碱的解离常数，反之亦然。

例：已知NH₃的 $K_b=1.8 \times 10^{-5}$ ，计算NH₄⁺的 K_a 。

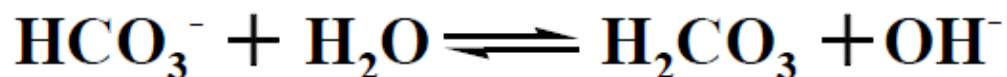
解：NH₄⁺是NH₃的共轭酸，所以

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

例：计算 HCO_3^- 的 K_b 。 ($K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$)

解： HCO_3^- 为两性物质，既可作为酸又可作为碱。

HCO_3^- 作为碱时：



$$K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.2 \times 10^{-7}} = 2.3 \times 10^{-8}$$

结论：酸越强，其相应的共轭碱就越弱

或碱越强，其相应的共轭酸就越弱

酸碱质子理论扩大了酸碱的范围，它把所有显示碱性的物质都包含在内，应用十分方便。不仅把酸碱局限于水溶液或能够发生自身解离的溶剂中，对非水溶液及无溶剂条件下的酸碱反应也能给出很好的解释。

它的局限性是，那些不交换 H^+ 而又具在酸性的物质不包含在内。

4.4.2 酸碱电子理论

一些高价态金属离子的水溶液显示出较强的酸性，如 AlCl_3 、 FeCl_3 和 BCl_3 的水溶液。不能被酸碱质子理论定义为酸。

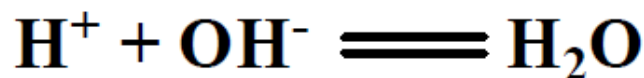
为此，在1923年，美国化学家路易斯(G.N.Lewis)提出了酸碱的电子理论。

要点：

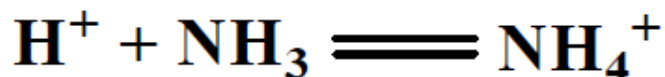
酸是能接受一对电子形成共价键的物质，碱是可以提供一对电子形成共价键的物质。即**酸电子对的接受体，碱是电子对的给予体。**

酸碱反应实际上是形成配位键的过程。或者说**Lewis酸是亲电试剂；Lewis碱是亲核试剂。**

如： H^+ 为酸， OH^- 为碱，是因为：



氨为碱，因为 NH_3 可以提供电子对。



Lewis酸有以下几种类型：

1. 可以接受电子的分子，如 BF_3 、 AlCl_3 、 FeCl_3 等；
2. 金属离子，如 Li^+ 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 等；
3. 正离子，如 H^+ 、 R^+ 、 Cl^+ 、 Br^+ 、 $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$ 等。

结构特点：**Lewis酸**是缺少电子不满足八隅体（氢是二隅体）电子构型的正离子，或者含具有空轨道可接受电子对的原子。

在反应中总是进攻反应中电子云密度较大的部位，所以是一种**亲电试剂**。

Lewis碱有如下几种类型:

1. 有未共用电子对原子的化合物, 如 H_2O 、 NH_3 、 ROH 、 ROR 、 RCHO 、 RSH 等;
2. 负离子, 如 I^- 、 HO^- 、 RO^- 、 HS^- 、 R^- 等;
3. 烯烃和芳香化合物等。

结构特点: **Lewis碱**是负离子, 或者是具有未共用电子对的原子, 或者是富电子的 π 键。

在反应中往往寻求质子或进攻一个带正电的中心, 是亲核试剂。

意义：酸碱的电子理论极大地扩展了酸碱的范围，使酸碱不仅局限于含有质子的物质或离子。

Lewis碱与Brönsted碱没多少区别，但Lewis酸比Brönsted酸范围广泛，并把质子也看作酸。按Brönsted酸碱理论， HCl 、 NH_4^+ 等称为酸，而按Lewis的定义，则把它们视为酸碱加合物。

4.4.3 软硬酸碱理论

软硬酸碱理论是美国化学家佩尔松(R.G.Pearson)于1963年提出的。

硬酸：具有接受电子对能力的原子或原子团半径小，正电荷集中，可极化度低，对外层电子抓得紧，如 H^+ ， Li^+ ， Na^+ ， Al^{3+} ， Fe^{3+} ， BF_3 等。

软酸：原子或原子团半径较大，正电荷数较低或等于零，可极化程度高，对外层电子抓得松，如 Cu^+ ， Ag^+ ， Cd^{2+} ， Br_2 ， Br^+ 等。

交界酸：介于二者之间，如 Fe^{2+} ， Cu^{2+} 等。

4.4.3 软硬酸碱理论

硬碱：具有给电子能力的原子或原子团，可极化度低，电负性强，难以氧化，对外层电子抓得紧、难失去电子，如 NH_3 ， H_2O ， OH^- ， ROH ， F^- ， Cl^- 等。

软碱：具有给电子能力的原子或原子团，可极化度高，电负性低，易被氧化，对外层电子抓得松、易失去给出电子，如 H^- ， R^- ， I^- ， CN^- ， C_6H_6 等。

交界碱：介于二者之间。 Br^- 、 NO_2^- ，苯胺，吡啶等。

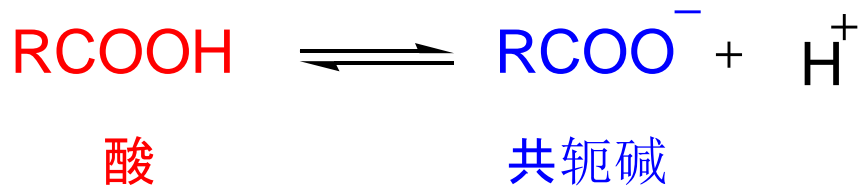
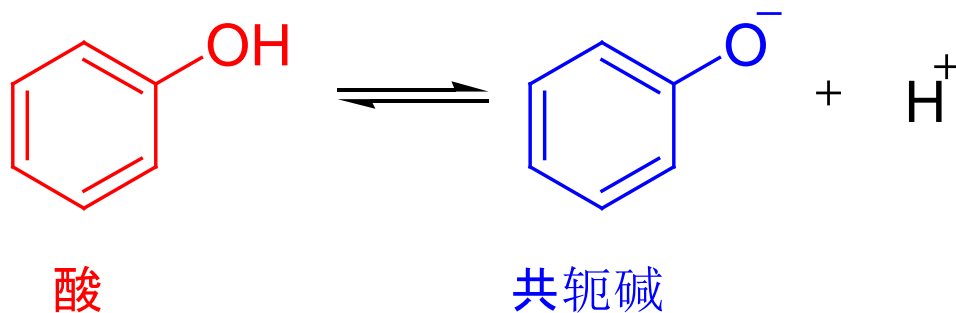
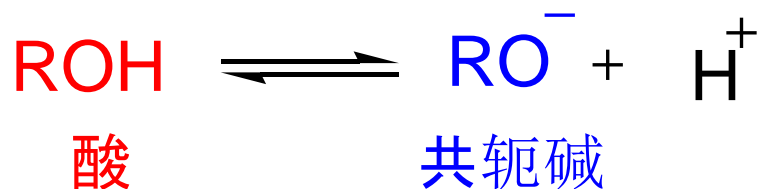
经验规则：硬亲硬，软亲软，软硬交界就不管。

在以上的酸碱理论中，

- **酸碱质子理论**既适用于水溶液也适用与非水溶液；
- **酸碱电子理论**主要应用在配位化学与有机化学中；
- **软硬酸碱理论**主要应用于配位化学中。

4.4.4 有机化合物的酸性

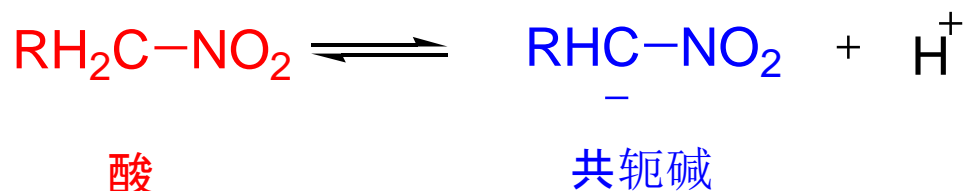
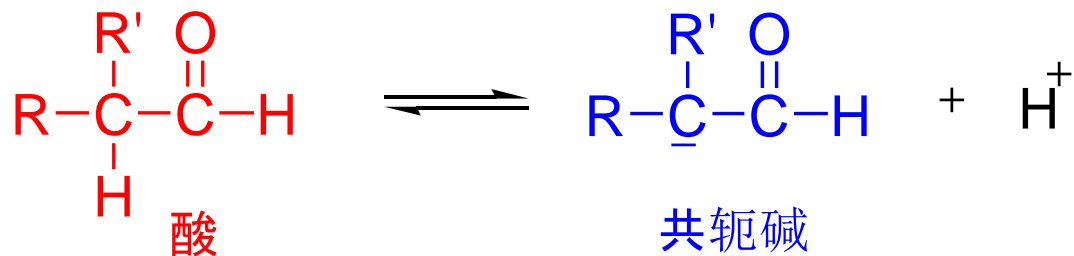
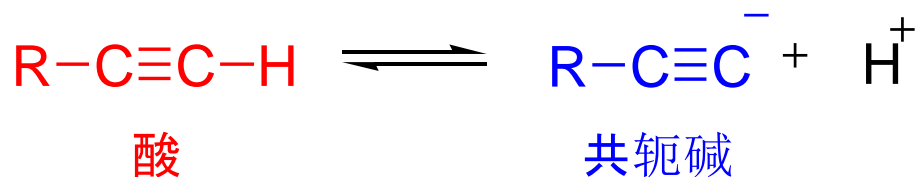
- 醇、酚、羧酸、（磺酸）是典型的有机酸



4.4.4 有机化合物的酸性

- 末端炔、醛酮、腈和硝基化合物也具有酸性

(α -H的活性)

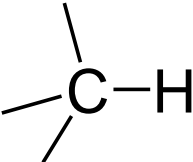
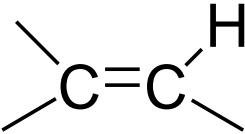


4.4.5 有机化合物酸性的影响因素

- (1) 电负性的影响(同一周期比较)

	烷烃	胺	醇	
	C-H	N-H	O-H	F-H
pK_a	46~50	36~40	15.5~18	3.2

电负性增大，酸性增强

	烷烃	烯烃	炔烃
			$\text{—C}\equiv\text{C—H}$
pK_a	46~50	43~44	~25

4.4.5 有机化合物酸性的影响因素

- (2) 原子半径的影响 (与可极化率相关, 同族比较)

	F—H	Cl—H	Br—H	I—H
pK_a	3.2	-7	-9	-10
原子半径增大, 酸性增强				
	HO—H	HS—H	RO—H	RS—H
pK_a	15.7	8.05	15.5~18	~10
原子半径增大, 酸性增强			原子半径增大, 酸性增强	

随着半径增大, 离子的表面积增大, 单位面积的电荷密度减弱, 即电荷更分散, 因此, 负离子越稳定。负离子越稳定, 则越容易发生质子的离解, 即酸性增强。

4.4.5 有机化合物酸性的影响因素

■ (3) 烷基的电子效应

	乙酸	丙酸	丁酸	异丁酸	新戊酸
	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$
$\text{p}K_{\text{a}}$	4.76	4.88	4.87	4.86	5.05

烷基具有给电子效应

4.4.5 有机化合物酸性的影响因素

■ (4) 诱导效应的影响

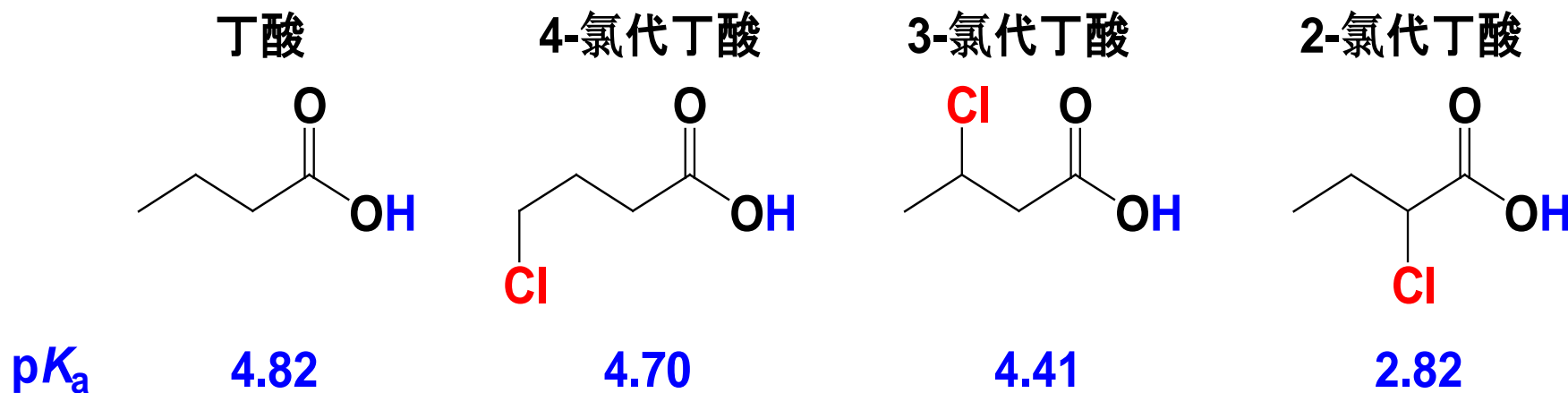
	FCH_2COOH	ClCH_2COOH	BrCH_2COOH	ICH_2COOH	CH_3COOH
$\text{p}K_{\text{a}}$	2.66	2.86	2.90	3.18	4.76

	FCH_2COOH	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	CH_3COOH
$\text{p}K_{\text{a}}$	2.66	3.53	4.76

	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
$\text{p}K_{\text{a}}$	3.32	4.35	4.82

电负性增大，酸性增强

■ (4) 诱导效应的影响



吸电子基团距离羧基越近，酸性越强

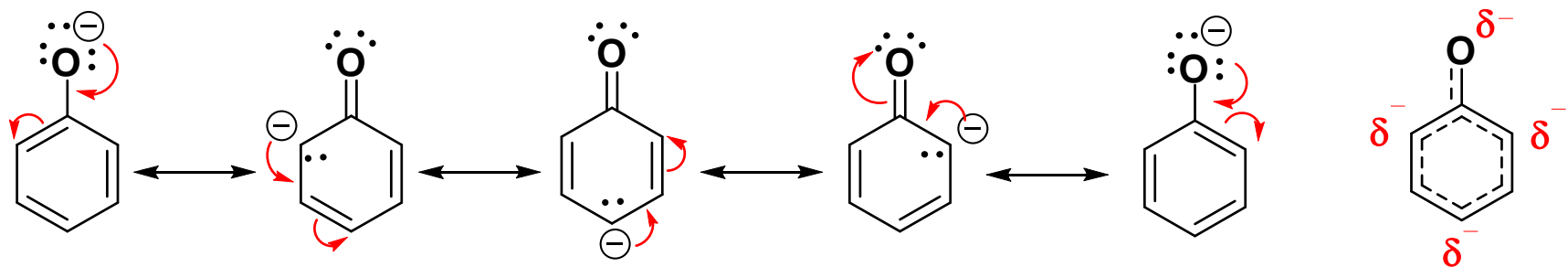
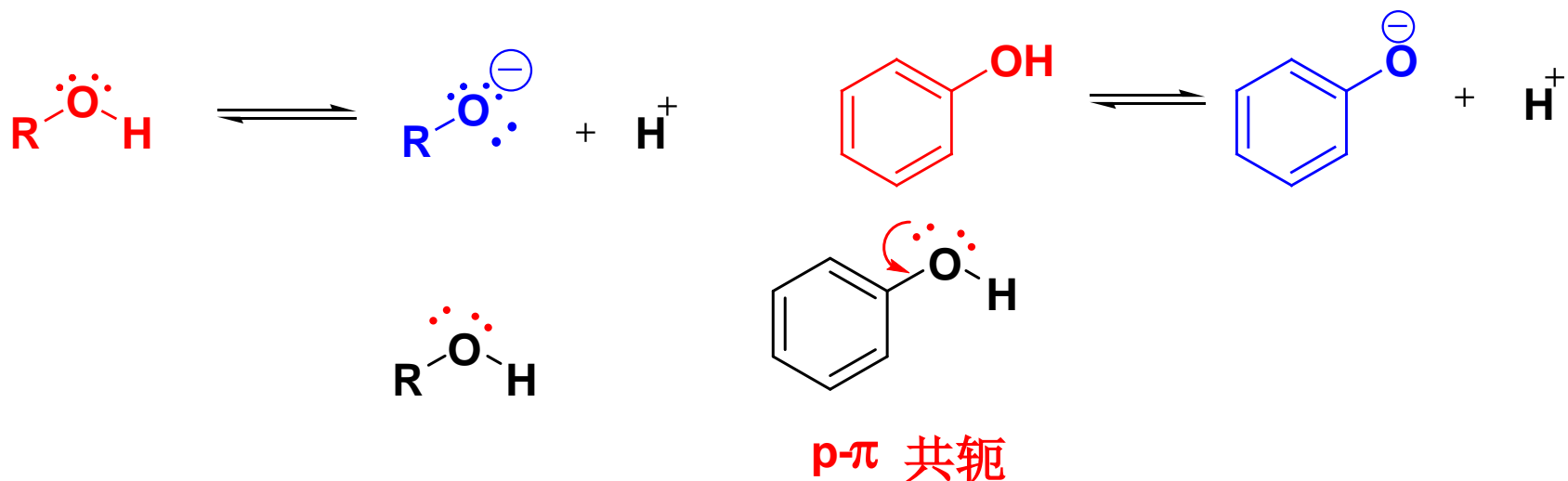
4.4.5 有机化合物酸性的影响因素

- (5) 共轭的影响

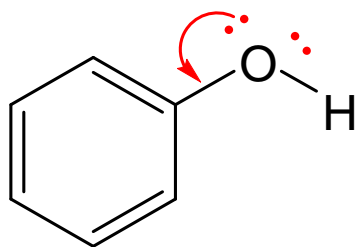
- | | | | | | | |
|--------|-------|------|-----|-------|----|------|
| | 醇 | 水 | 酚 | 碳酸 | 羧酸 | (磺酸) |
| pK_a | 15~18 | 15.7 | ~10 | ~6.35 | ~5 | -1 |

- 问题：为什么酚的酸性比醇强？羧酸的酸性比酚强？

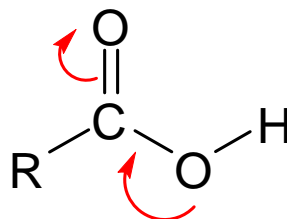
- 酚的酸性比醇强是因为苯基的共轭作用



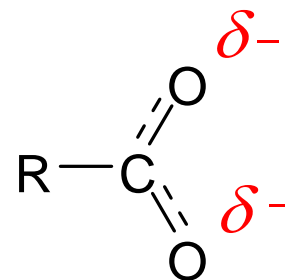
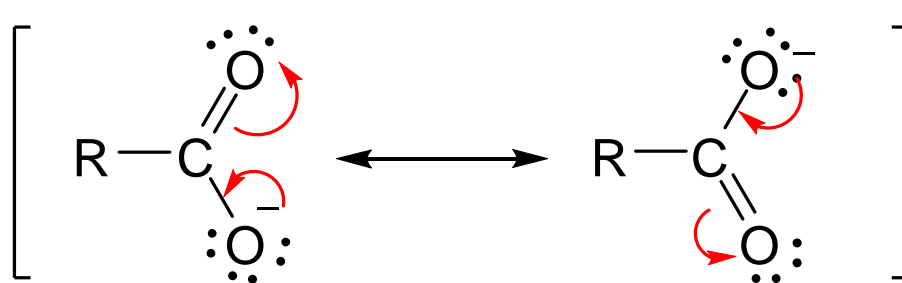
- 羧酸的酸性强于酚则因为羧基中羰基的吸电子作用，削弱了O-H键



p-π 共轭



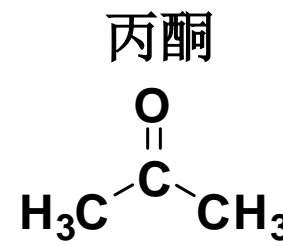
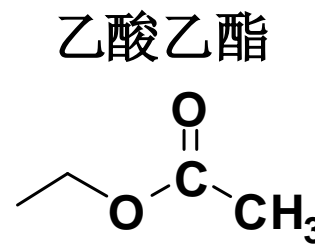
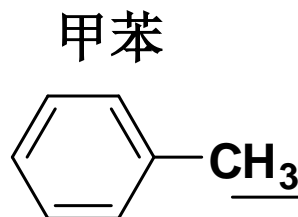
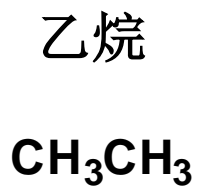
p-π 共轭



也说明羰基的吸电子作用比苯环强

■ (5) 共轭的影响

乙酸乙酯比丙酮酸性弱，说明乙氧基具有比甲基更强的给电子作用。



$\text{p}K_{\text{a}}$

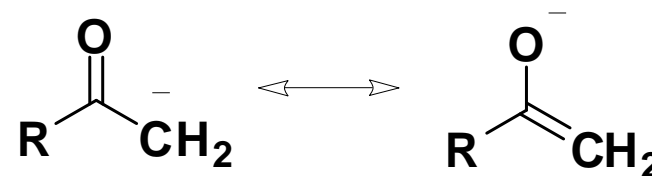
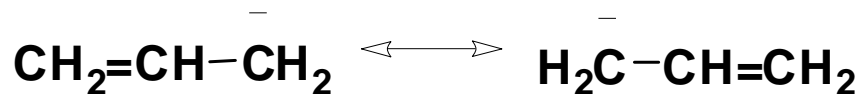
50

43

41

24.5

18

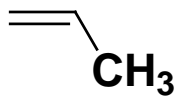


羰基具有比C=C强的吸电子作用

■ (5) 共轭的影响

pKa 醇 15~18 水 15.7

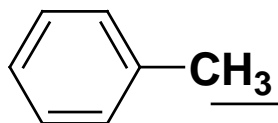
丙烯



pK_a

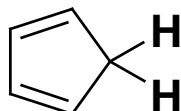
43

甲苯



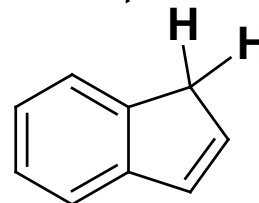
41

环戊二烯



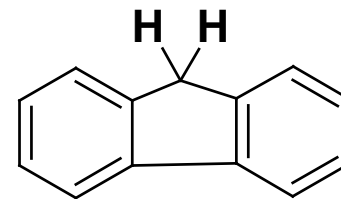
16.0

茚



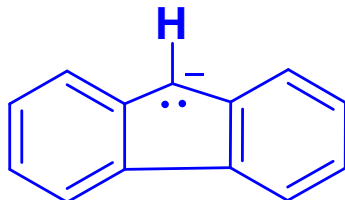
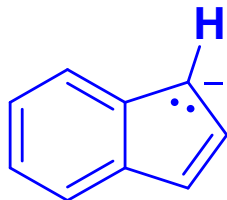
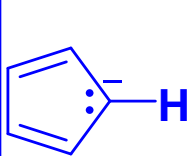
20

芴



23

质子离解后形成稳定的芳香负离子



芳香性佐证

请思考：为何从环戊二烯到茚到芴的酸性越来越弱？

■ (5) 共轭的影响

pKa 醇 15~18 水15.7

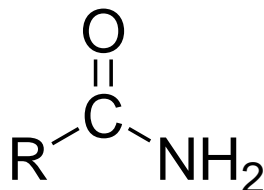
胺



pK_a

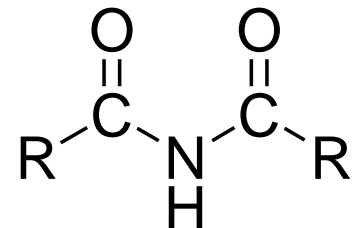
36~40

酰胺

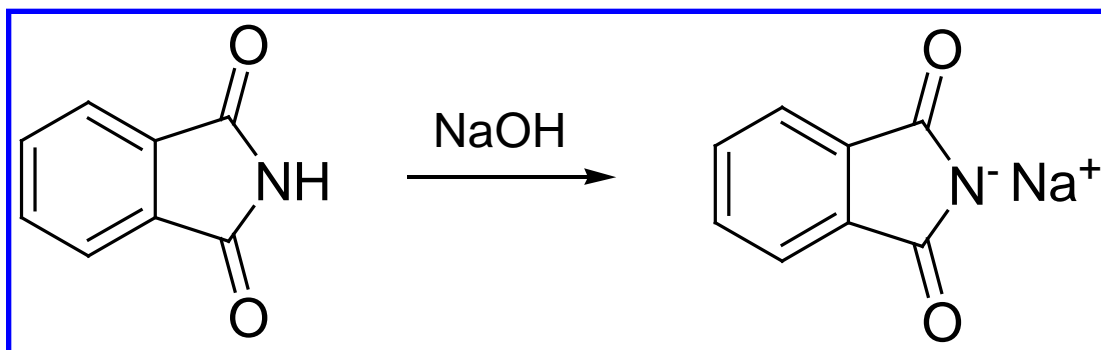


~16

酰亚胺

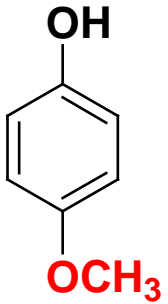
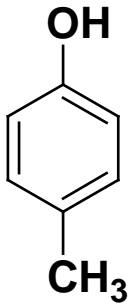
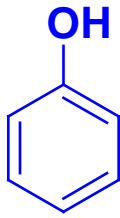
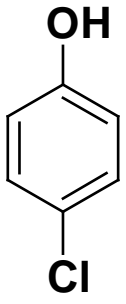
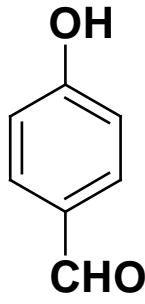
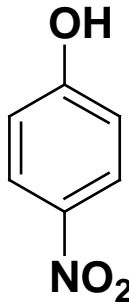
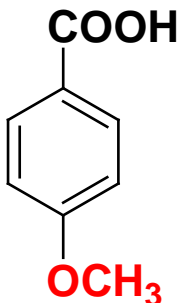
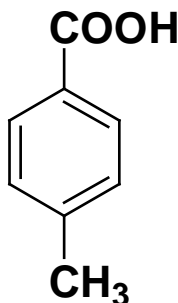
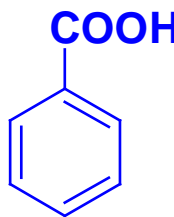
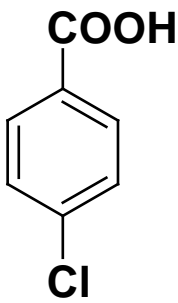
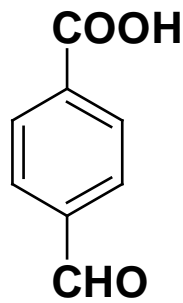
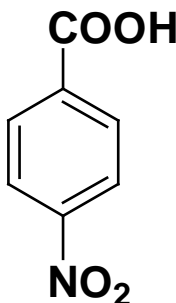


~9



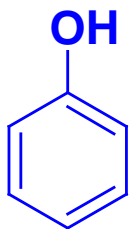
伯胺的合成方法（第八章讨论）

■ (6) *共轭效应与诱导效应的综合影响（提高部分，可以逐步认识，在第十二章的亲电取代反应中可以进一步加强认识）

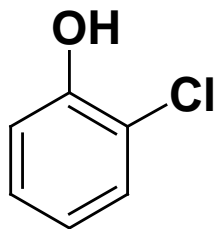
 $\text{p}K_{\text{a}}$ 10.21	 10.19	 9.95	 9.38	 7.66	 7.14
 $\text{p}K_{\text{a}}$ 4.47	 4.34	 4.20	 3.97	 3.70	 3.44

可见：甲氧基具有比甲基更强的给电子作用，因为共轭给电子效应。

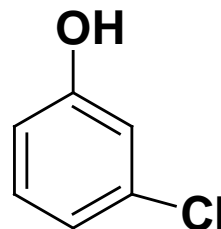
■ (6) ***共轭效应与诱导效应的综合影响



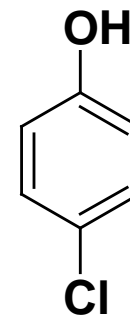
pK_a 10



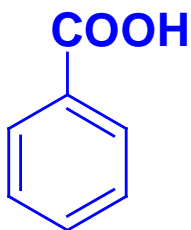
8.48



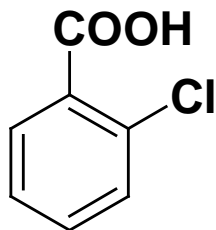
9.02



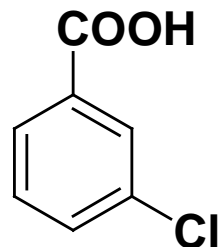
9.38



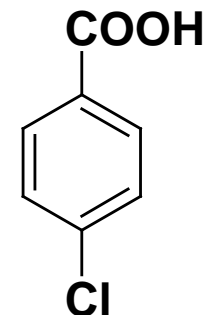
pK_a 4.20



2.92



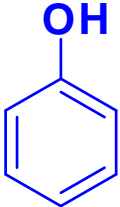
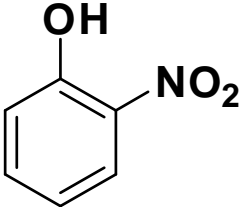
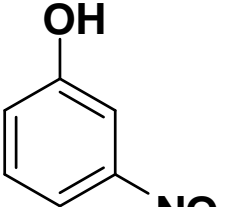
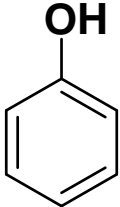
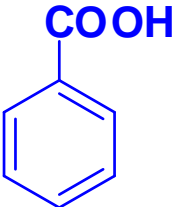
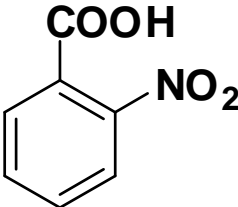
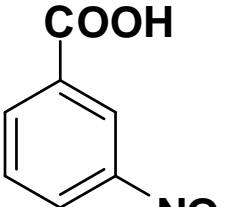
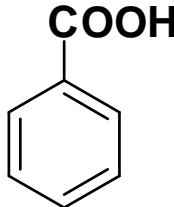
3.83



3.97

可见：氯主要体现出吸电子的诱导效应，随距离增大影响减弱。

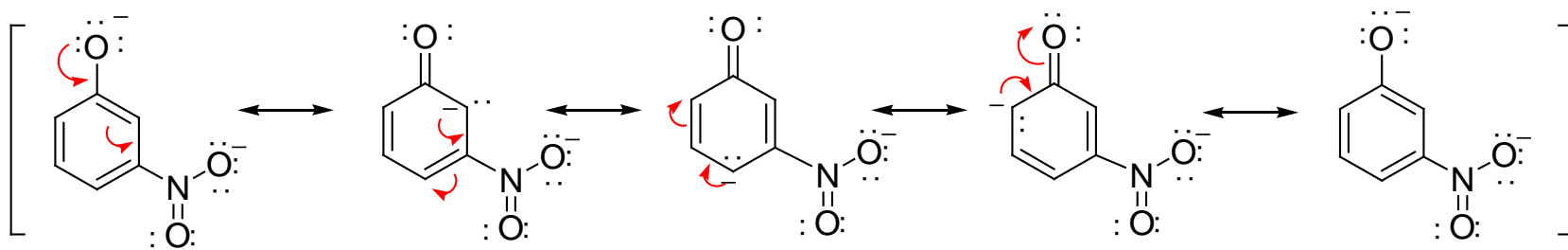
6) ***共轭效应与诱导效应的综合影响

				
pK_a	10	7.22	8.39	7.15
				
pK_a	4.20	2.21	3.49	3.44

间位共轭效应受阻，间位吸电子取代基，酸性减弱，硝基就是如此。间位供电子取代基，酸性增强。

■ (6) ***共轭效应与诱导效应的综合影响

共振结构可以清楚的阐明：硝基在邻、对位时能通过吸电子共轭效应达到分散电荷作用。



结构式	$\approx pK_a$	结构式	$\approx pK_a$
RSO_3H	-1	$\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{R}$	23
RCOOH	5	RCH_2COOR	25
ArSH	7~8		25
ArOH	10	RCH_2CN	25
RCH_2NO_2	10	RNH_2	35
RSH	10	PhCH_2R	41
RN^+H_3	10.5	$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CH}_2\text{R}$	43
ROH	15~18	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	44
RCOCH_2R	16~20	RCH_3	50

(小于0, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 41-45, 50)

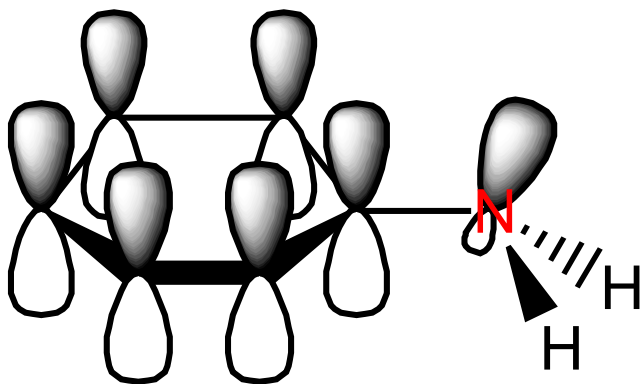
4.4.6 有机化合物的碱性及其影响因素

- 典型的有机碱主要是胺
- ——胺中氮原子的孤对电子可以接受质子
- 其碱性强弱可以用 pK_b 来表示
- —— pK_b 值越高，碱性越弱



4.4.6 有机化合物的碱性及其影响因素

- 苯胺的碱性大大弱于脂肪胺，是因为苯胺中氮原子上孤对电子与苯环的大 π 键有一定的作用



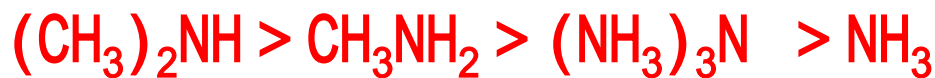
NH_3	4.76
CH_3NH_2	3.38
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	3.36
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	9.40

- 脂肪胺的碱性强于氨，因为烷基的给电子作用

4.4.6 有机化合物的碱性及其影响因素

- 伯胺、仲胺和叔胺中仲胺碱性相对最强

这是因为烷基的给电子作用，使得仲胺碱性大于伯胺，而叔胺虽然多了一个给电子烷基，但因为空间位阻的关系，溶剂化作用减弱，碱性反而减弱。



仲胺 > 伯胺 > 叔胺 > 氨

取代苯胺的碱性变化规律

>

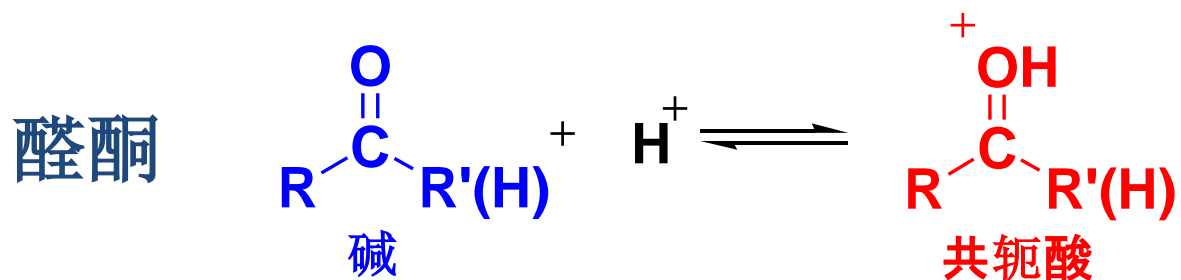
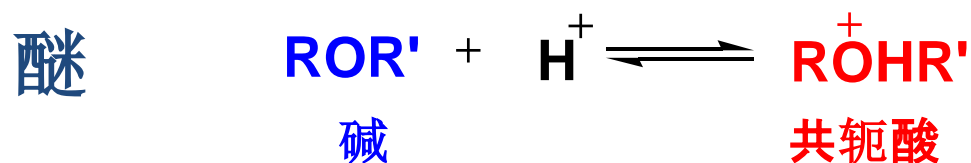
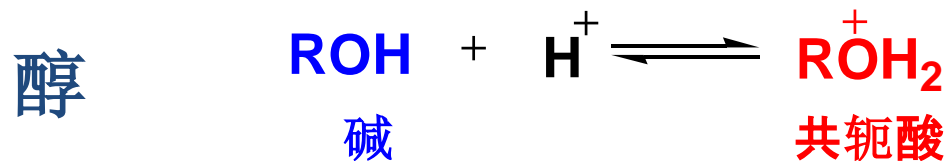
>

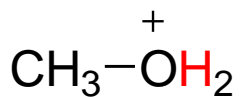
>

>

>

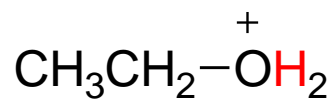
共轭酸的酸性越强，则其相应共轭碱的碱性越弱





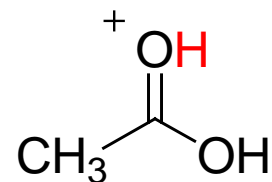
质子化甲醇

pK_a -2.5



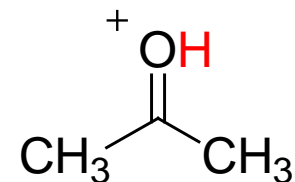
质子化乙醇

-2.4



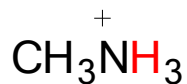
质子化乙酸

-6.1



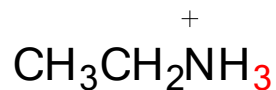
质子化丙酮

-6.5



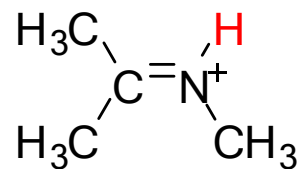
质子化甲胺

pK_a 10.62



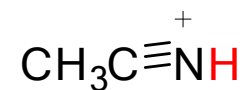
质子化乙胺

10.64



质子化亚胺

5.5

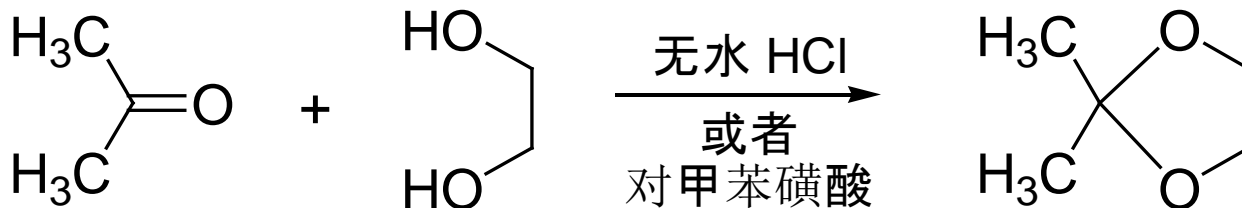
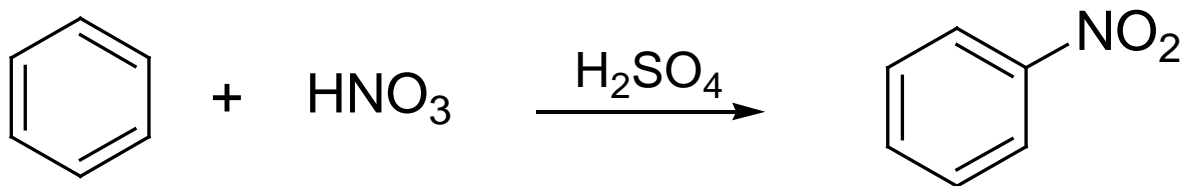
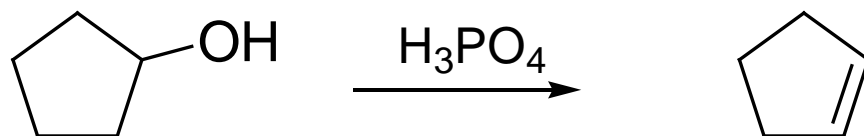
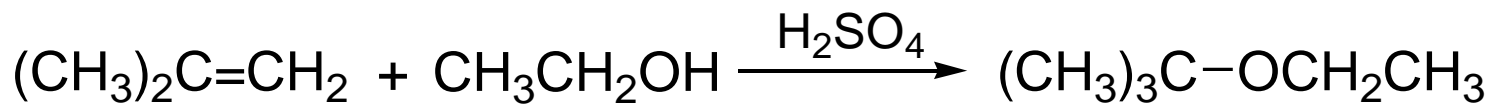


质子化乙腈

-10.1

4.4.7 有机反应中常用的质子酸和质子碱试剂

- 许多有机化学反应都具有质子传递特点
- 常用的质子酸以无机酸为主，也有少量有机酸



4.4.7 有机反应中常用的质子酸和质子碱试剂

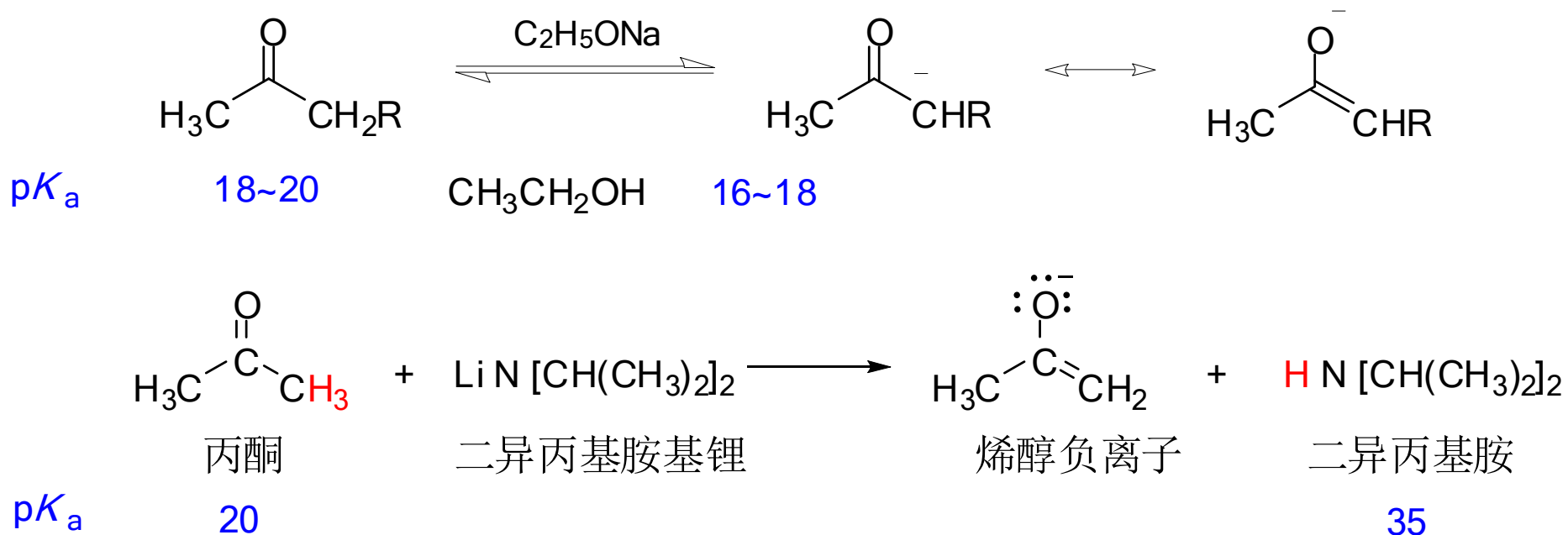
- 常用的质子碱则包括无机碱和有机碱两大类
- 常用的无机碱: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , KOH , NaH , NaNH_2 , KNH_2 。
- 常用的有机碱: 胺类化合物, 醇钠, 醇钾, N-烷基氨基锂 $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)]_2$ (**LDA**), 以及金属锂试剂 **PhLi**.

4.4.7 有机反应中常用的质子酸和质子碱试剂

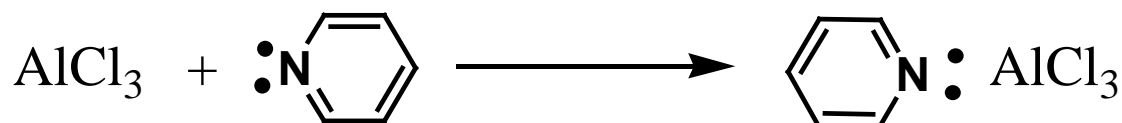
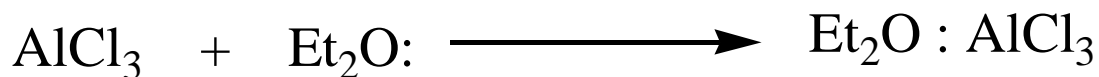
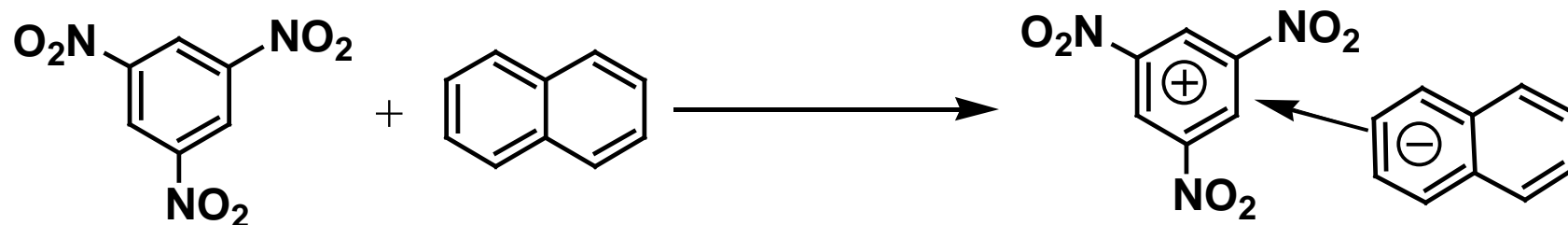
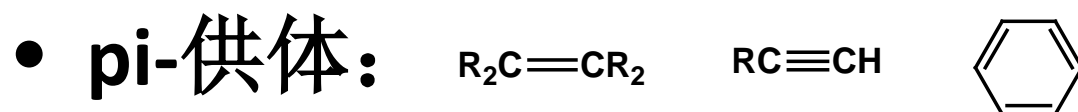
- 常用的无机碱：
 - (1) 弱碱 Na_2CO_3 , K_2CO_3 用于不需要强碱的反应中
 - (2) NaOH , KOH 常用于有机相和水相反应中
 - (3) NaH 的碱性较强, 且反应不可逆, 用于较难进行的反应中, 反应需要在无水条件下进行, 因为 NaH 遇水分解
 - (4) NaNH_2 , KNH_2 是碱性最强的无机碱, 不能用于酸性较强的质子型溶剂中

4.4.7 有机反应中常用的质子酸和质子碱试剂

- 常用的**有机碱**:
- 由于有机化合物酸性**较弱**, 其**共轭碱**碱性**很强**, 这是**有机碱**使用广泛的原因之一, 选用时特别根据需选择合适强弱的有机碱。

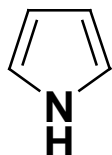


4.4.8 有机化合物中Lewis酸碱相关的问题

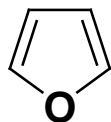


4.5 含氧、含氮杂环简介

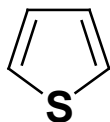
- 参阅教材，**请记住**方框中列出的**单杂原子单杂环母体环**的结构和中英文名称：



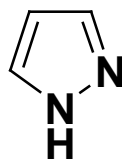
吡咯
Pyrrole



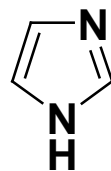
呋喃
Furan



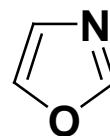
噻吩
Thiophene



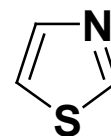
1H-吡唑
1H-Pyrazole



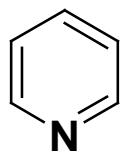
1H-咪唑
1H-Imidazole



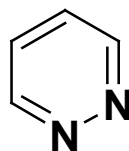
噁唑
Oxazole



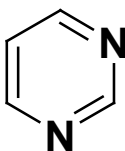
噻唑
Thiazole



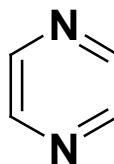
吡啶
Pyridine



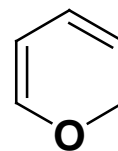
哒嗪
Pyridazine



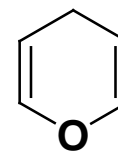
嘧啶
Pyrimidine



吡嗪
Pyrazine

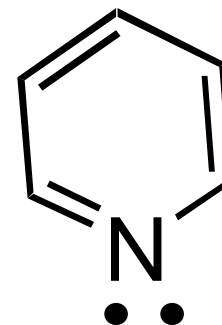
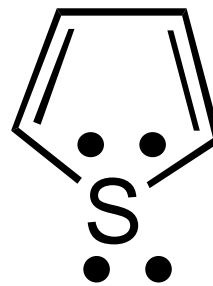
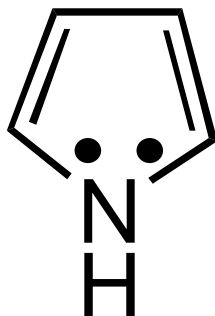
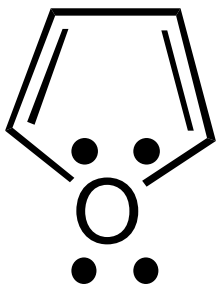


α -吡喃
 α -Pyran



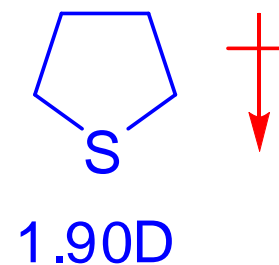
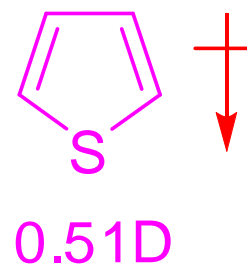
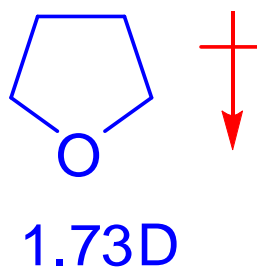
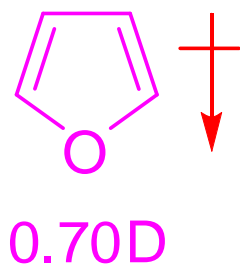
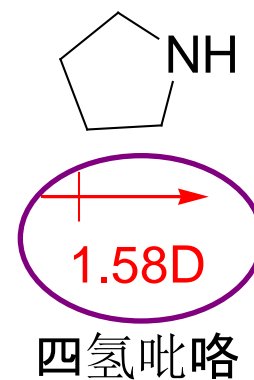
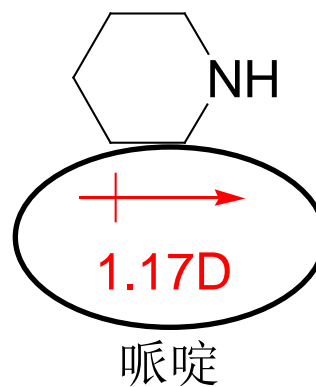
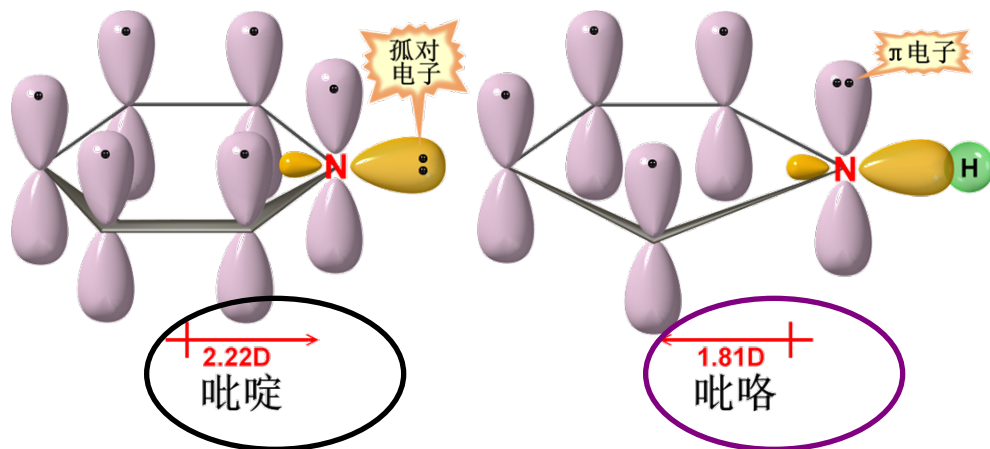
γ -吡喃
 γ -Pyran

- **Aromatic Compounds Containing heteroatoms (O, N, S — sp^2 Hybrid)**

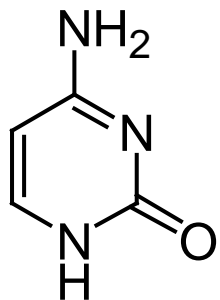


- 以上杂原子均采用 sp^2 杂化，形成芳香杂环

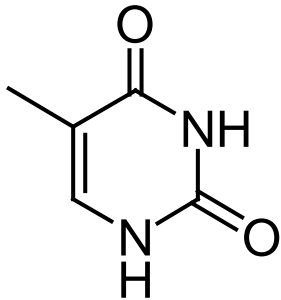
❖ 比较吡啶与吡咯的成键情况：



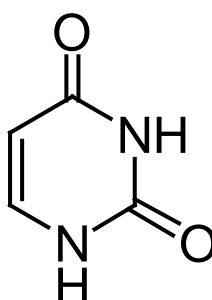
- 含氮杂环化合物的酸碱性



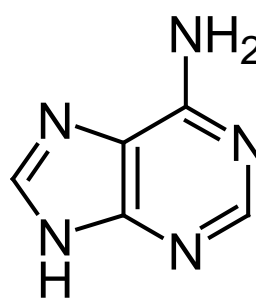
胞嘧啶



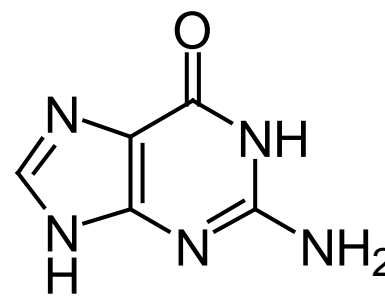
胸腺嘧啶



尿嘧啶



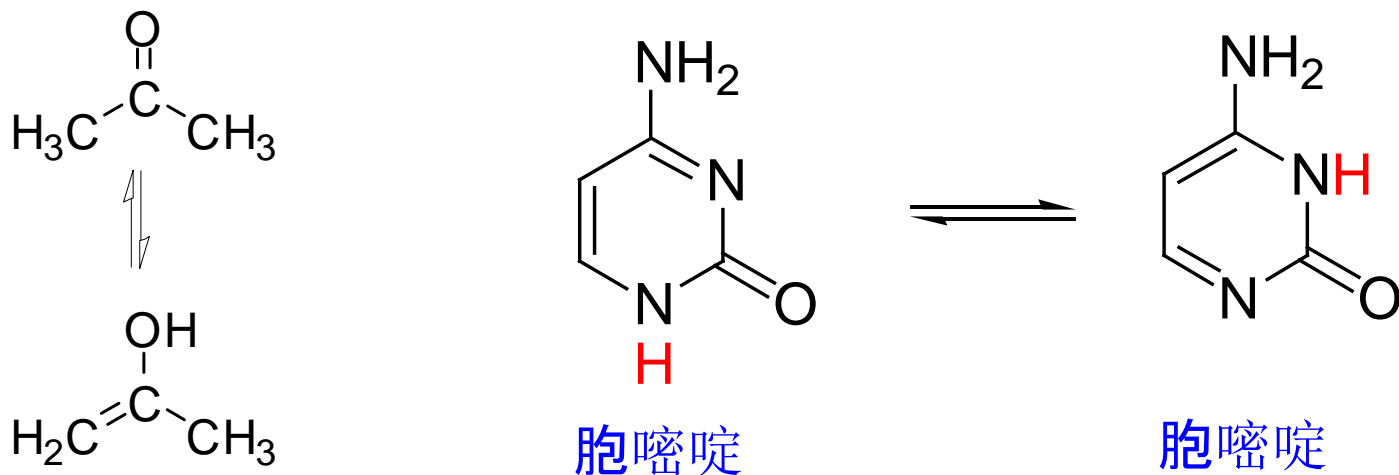
腺嘌呤



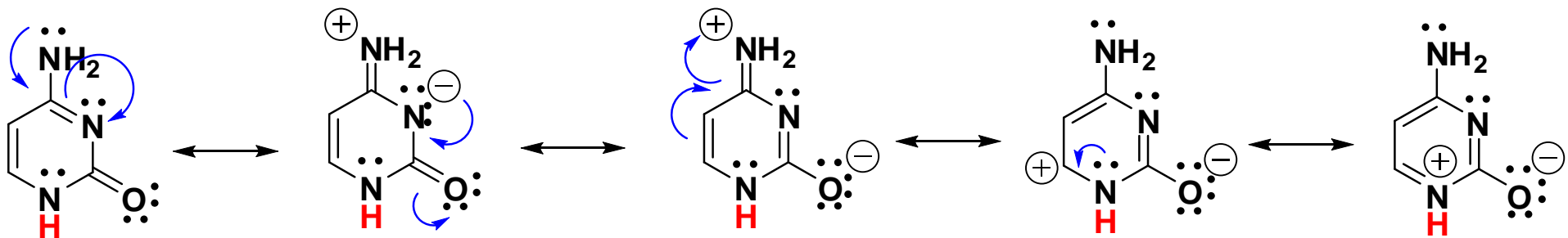
鸟嘌呤

- 试指出哪个氮表现为碱性，哪个N-H键具有明显的酸性。

- 含氮杂环化合物的互变异构

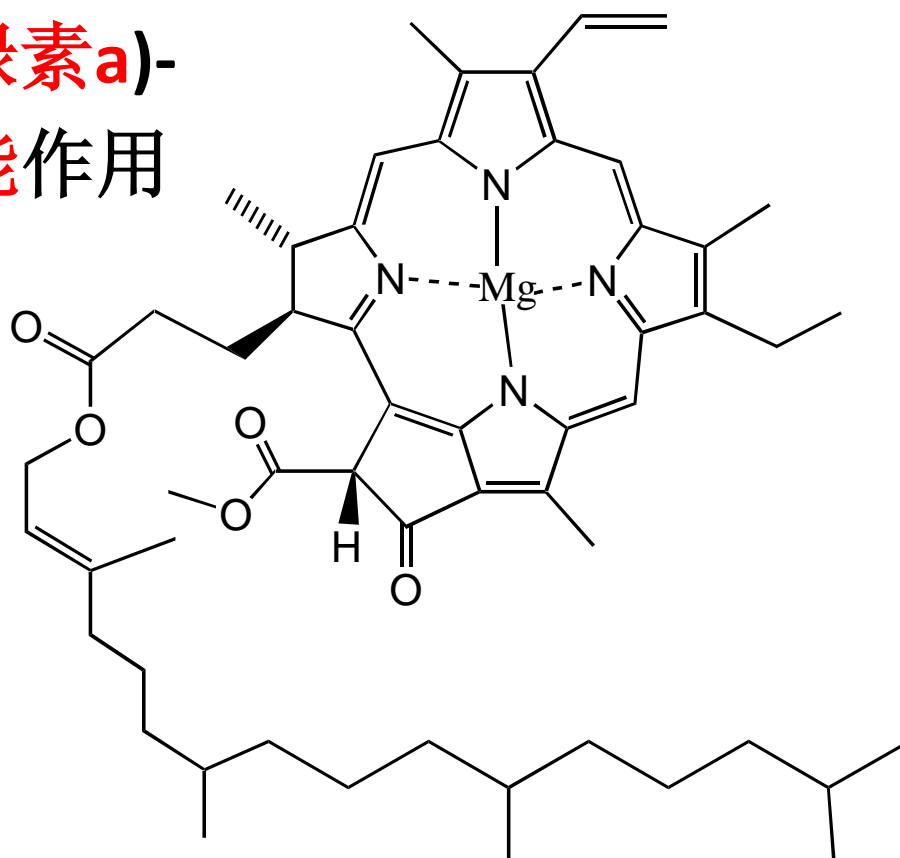


- 含氮杂环化合物的共振结构

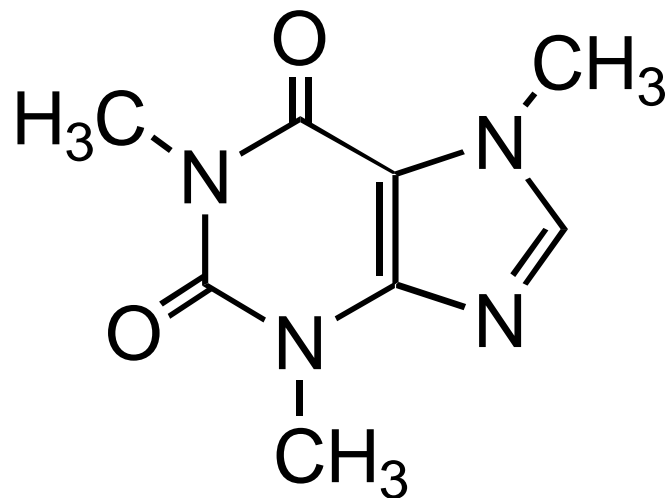
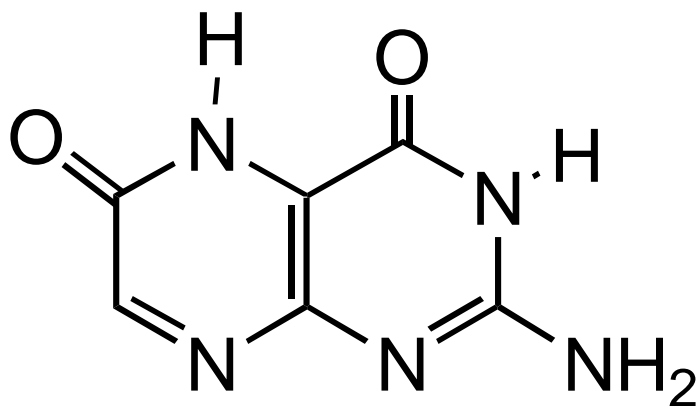


- 请同学们学会分析：
- 杂环化合物的芳香性
- 芳香杂环化合物的共振结构书写
- 含氮杂环化合物的酸碱性
- 含氮杂环化合物的互变异构

- 重要的生物活性杂环化合物
- — Chlorophyll a(叶绿素a)-
- ---把光能转化化学能作用



- 重要的生物活性杂环化合物
- —— Xanthopterin (黄蝶呤) , Caffeine



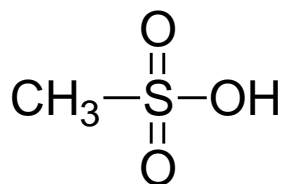
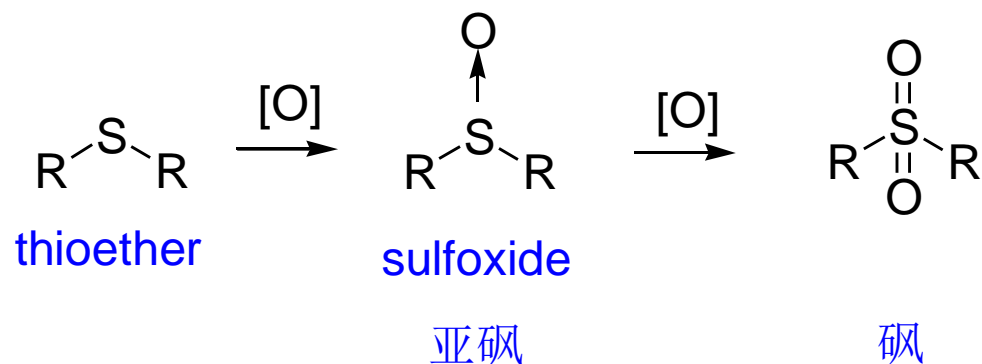
❖ 思考题：请查阅文献了解生物活性杂环化合物的结构、性质和合成。

4.6 含硫、含磷化合物简介

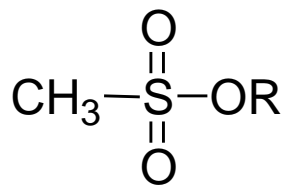
- 含硫化合物与含氧化合物的不同：
- ——最根本的不同在于周期数不同
- ——电负性不同：2.5 和 3.5
- ——成键轨道不同3s, 3p, 3d 与2s, 2p
- C-S、S-H键的强度比C-O、O-H键弱

- 含硫化合物与含氧化合物的不同：
 1. 酸性不同-硫醇，硫酚的 pK_a 分别为10左右和7~8，比相应的醇（ pK_a 15~18）和酚（ pK_a ~10）要小得多，酸性更强。
 2. 物理性质不同：硫醇、硫酚难以形成氢键，分子间的相互作用弱，其沸点都比醇低。在水中溶解度要比相应的醇低得多。
 3. 因为硫的电负性小，外层电子极化，其孤对电子的给电子能力要强得多，因此，硫醇、硫醚容易与一些重金属离子形成配合物。
 4. 硫与氧不同之处还在于它有3d轨道，其外层电子可以超过8个，因此有更高价态形式，如：硫醚可氧化成亚砷和砷，磺酸及其衍生物是含硫化合物的最高氧化态形式。

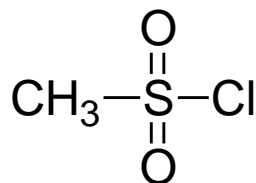
- 含硫化合物的形式:



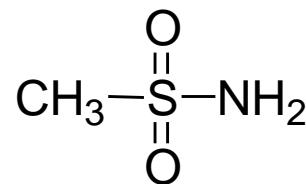
甲磺酸
Methanesulfonic
acid



甲磺酸酯
Methanesulfonic
acid ester



甲磺酰氯
Methanesulfonyl
chloride



甲磺酰胺
Methanesulfonamide

4.6 含硫、含磷化合物简介

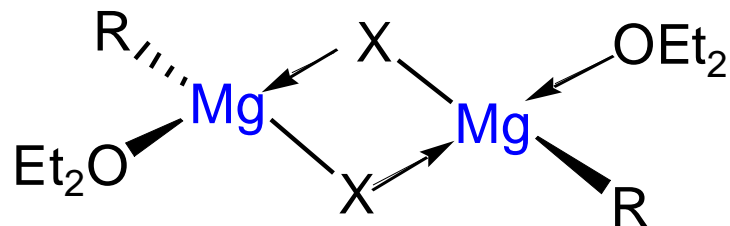
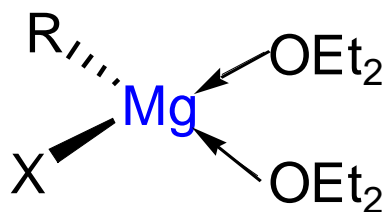
- 含磷化合物与含氮化合物的不同：
- ——最根本的不同在于周期数不同
- ——电负性不同：2.1 和 3.0
- ——成键轨道不同3s, 3p, 3d 与2s, 2p

■ 请思考：

■ ——含磷和含氮化合物性质将有何不同呢？

4.7 金属有机化合物简介

- 1、与碱金属形成具有离子性的键
- —— 反应活性高
- 2、与第II、第III族原子Mg, B, Al等形成特殊的共价键——三中心两电子键
- —— 醚等Lewis碱可与之形成络合物而稳定这一类金属有机化合物



4.7 金属有机化合物简介

- 由于金属元素的电负性较小，碳—金属键中的碳原子成为富电子中心，从而可以作为亲核试剂与有机化合物中许多化合物发生亲核反应。

4.7 金属有机化合物简介

- 命名方法：
- 1、在**金属名称**前加上相应的**有机基团**名称



正丁基锂

butyllithium



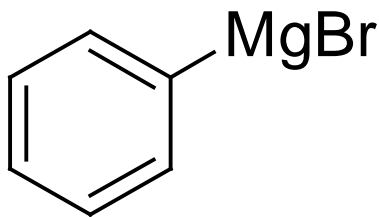
二甲基铜锂

lithium dimethylcopper

- 该方法适用于有机金属试剂中只含有**有机基团**和**金属**的情况

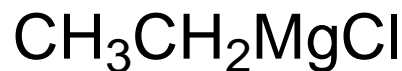
4.7 金属有机化合物简介

- 命名方法:
- 2、以卤化烃基金属盐命名



溴化苯基镁

phenylmagnesium bromide



氯化乙基镁

ethylmagnesium chloride

- 当金属除了与有机基团相连外，还与其它原子（常见为卤素相连）时采用这一方法。

第四章重点讲授内容

- 4.1 命名
- 4.2 结构特征和物理性质
- 4.3 有机化合物中的电子效应
- 4.4 有机化合物的酸碱问题
- 4.5 含硫、含磷化合物简介
- 4.6 含氧、含氮杂环化合物简介
- 4.7 金属有机化合物简介