

2011 四川大学考研化学工程学院 890 有机化学复习指引 (3)

本文将对主要讲三章的内容：

第一章 有机化合物的结构与性质；

第二章 烷 烃；

第三章 烯 烃

(红线标出的是在川大考研试题中的易考章节，后面标出易考题型)

第一章

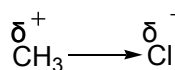
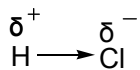
有机化合物的结构与性质

1.1 共价键的键参数

键长 键角 键能

键矩——键的极性 (可能选择)

当两个不同原子结合成共价键时，由于两原子的电负性不同而使得形成的共价键的一端带电荷多些，而另一端带电荷少些，这种由于电子云不完全对称而呈极性的共价键叫做极性共价键，可用箭头表示这种极性键，也可以用 δ^+ 、 δ^- 标出极性共价键的带电情况。例如：

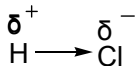


一个共价键或分子的极性的大小用键矩 (偶极矩) μ 表示， μ 的单位用 D (德拜 Debye) 表示

$$\mu = q \times d \quad \begin{array}{l} q \text{ 正电中心或负电中心的电荷} \\ d \text{ 两个电荷中心之间的距离} \end{array}$$

键矩有方向性，通常规定其方向由正到负，用箭头 \rightarrow 表示

例如：



$$\mu = 1.03\text{D}$$

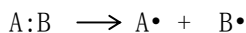
$$\mu = 1.94\text{D}$$

双原子分子中键的极性就是分子的极性，键矩就是分子的偶极矩。

对多原子分子来说，分子的偶极矩是各键键矩的向量和 (与键的极性和分子的对称性有关)。

1.2 共价键的断裂

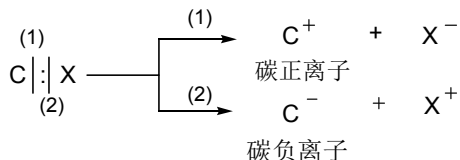
1. 均裂——成键的一对电子平均分给两个原子或原子团，生成两个自由基。



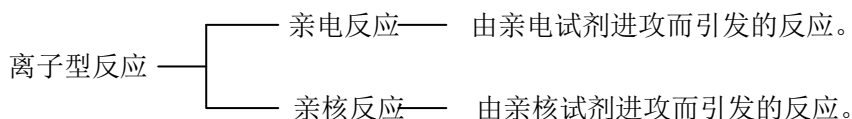
自由基

在有机反应中，按均裂进行的反应叫做自由基反应。

2. 异裂——成键的一对电子在断裂时分给某一原子和原子团，生成正负离子。



在有机反应中，按异裂进行的反应叫做离子型反应。



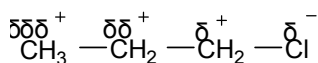
亲电试剂——在反应过程中接受电子的试剂称为亲电试剂。

亲核试剂——在反应过程中能提供电子而进攻反应物中带部分正电荷的碳原子的试剂

1.3 诱导效应----选择题（实例分析）----下面的电子效应，每年都考，重中之重

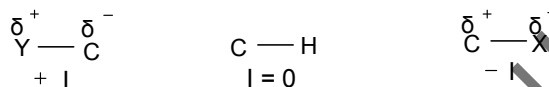
诱导效应 —— 由于成键原子或基团的电负性的不同而使成键电子云向电负性较大的原子团方向偏移的效应。

1. 诱导效应产生的原因 —— 成键原子的电负性不同。
2. 诱导效应的传递 —— 逐渐减弱，传递不超过五个原子，

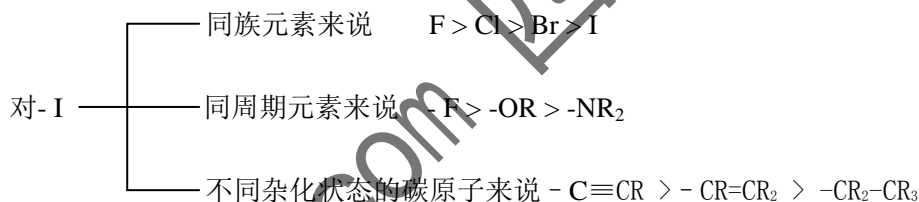


3. 诱导效应的表示方法：

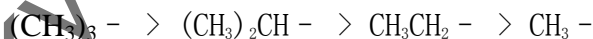
以 I 表示诱导效应，以 C—H 键作为比较标准：



4. 诱导效应的相对强度：一般以电负性的大小作比较



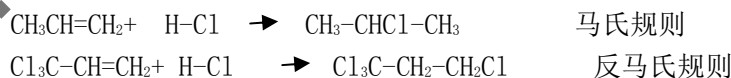
对 +I: 具有 +I 效应的原子团主要是烷基，其相对强度如下：



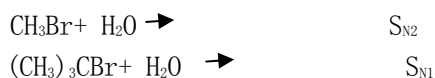
上述所说为静态诱导效应，有机反应中还有动态诱导效应的作用

诱导效应对反应活性的影响：

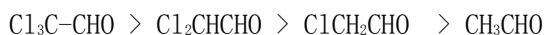
(1) 对反应方向的影响



(2) 对反应机理的影响



(3) 对反应速率的影响



1.4 共轭效应 (同上)

共轭效应——指两个以上双键(或三键)以单键相联结时所发生的电子的离域效应

1. 共轭效应产生的原因——电子离域
2. 共轭效应的传递——沿共轭 π 键传递, 不受距离的限制
3. 共轭效应的表示方法 $+C -C$

共轭体系的类型:

$\pi - \pi$ 共轭: $CH_2=CH-CH=CH_2$

$p - \pi$ 共轭: $CH_2=CH-\ddot{Cl}$, $CH_2=CH-\overset{+}{CH}_2$, $CH_2=CH-\overset{+}{CH}_2$, $CH=CH-\dot{C}H_2$

1. $p - \pi$ 共轭



杂原子与C=C相连

p 电子朝着双键方向转移, 呈供电子效应 (+C)。

- ①对同族元素来说, p 电子轨道与碳原子 p 轨道体积越接近, 重叠得越好, 共轭能力越强, \ddot{X} 的 p 电子轨道体积越大, 与碳的 p 电子轨道重叠的越少, 共轭能力越弱。

\ddot{X} : +C顺序为: $-\ddot{F} > -\ddot{Cl} > -\ddot{Br} > -\ddot{I}$

- ②对同周期的元素来说, p 轨道的大小相接近, 元素的电负性越强, 越不易给出电子, $p - \pi$ 共轭就越弱。

+C: $-\ddot{NR}_2 > -\ddot{OR} > -\ddot{F}$

2. $\pi - \pi$ 共轭:



=O与双键相连



=O与双键相连

电子云转移的方向与 $p-\pi$ 共轭情况不同，电负性强的元素吸引 π 电子，使共轭体系的电子云向该元素偏离，呈现出吸电子共轭效应（-C）

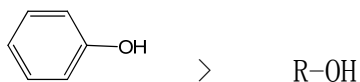
“-C” 的强度：

同周期的元素，电负性愈强，-C 效应愈大 $=O > =NR > =CR_2$

同族元素来说，随着原子序数的增加， π 键叠合程度变小，-C 效应变小 $=O > =S$

共轭效应与反应性：

(1) 对化合物酸性的影响：



(2) 对反应速度的影响；例如，苯环上的亲核取代

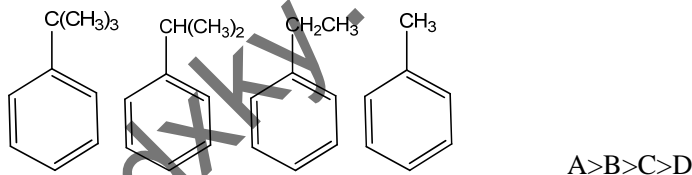
1.5 超共轭效应(同上)

因 $\sigma-\pi$ ， $\sigma-P$ 共轭效应比 $\pi-\pi$ 共轭效应和 $p-\pi$ 共轭效应要弱得多，所以将其称为超共轭效应。

超共轭效应一般是给出电子的其次序如下：

$-CH_3 > CH_2R > -CHR_2 > -CR_3$ 烷基上 C-H 键愈多，超共轭效应愈大。

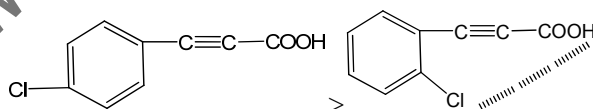
超共轭效应与稳定性：



1.6 场效应(同上)

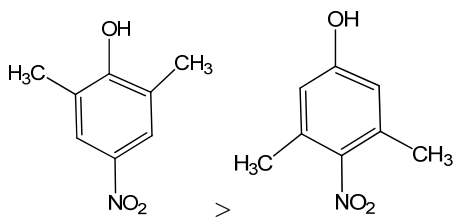
对酸性的影响：

例如：



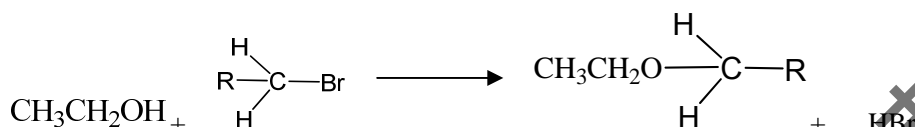
1.7 空间效应(同上)

酸性的影响：



反应的影响:

例如:



RCH₂Br 乙醇解的反应相对速率:

R-	H-	CH ₃ -	CH ₃ CH ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-
	17.6	1	0.28	0.030

第二章 烷 烃 (Alkanes)

2.1 烷烃的同系列及同分异构现象

分子式相同而构造式不同的化合物称为同分异构体, 这种现象称为构造异构现象。又称为碳链异构。

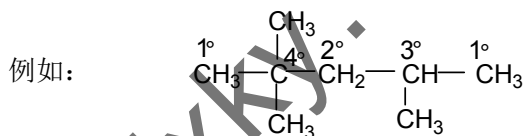
伯、仲、叔、季碳原子

在烃分之中仅与一个碳相连的碳原子叫做伯碳原子(或一级碳原子, 用 1° 表示)

与两个碳相连的碳原子叫做仲碳原子(或二级碳原子, 用 2° 表示)

与三个碳相连的碳原子叫做叔碳原子(或三级碳原子, 用 3° 表示)

与四个碳相连的碳原子叫做季碳原子(或四级碳原子, 用 4° 表示)



与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子, 分别称为伯、仲、叔氢原子。

2.2 烷烃的命名

2.2.1 普通命名法(略)

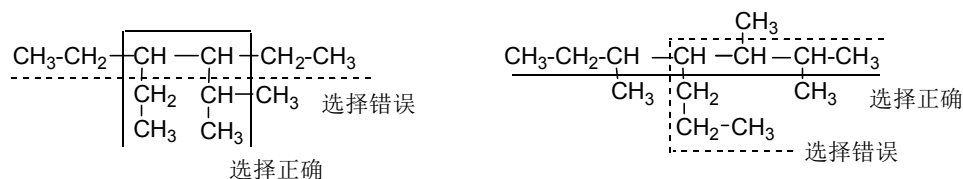
2.2.2 系统命名法(IUPAC 命名法)

1. 选择主链(母体)

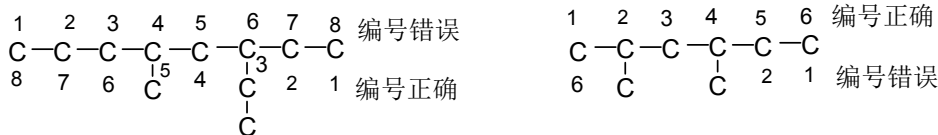
(1) 选择含碳原子数目最多的碳链作为主链, 支链作为取代基。

(2) 分之中有两条以上等长碳链时, 则选择支链多的一条为主链。

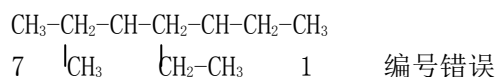
例如:



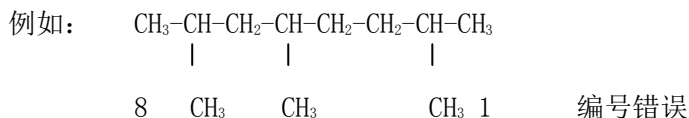
(1) 从最接近取代基的一端开始，将主链碳原子用 1、2、3……编号



例如: 1 2 3 4 5 6 7 编号正确



1 2 3 4 5 6 7 8 编号正确



A 将支链（取代基）写在主链名称的前面

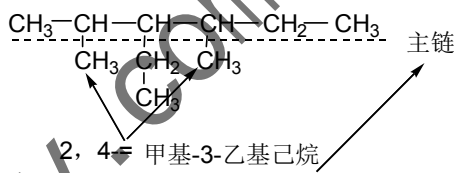
B 取代基按“次序规则”小的基团优先列出

烷基的大小次序：甲基<乙基<丙基<丁基<戊基<己基<异戊基<异丁基<异丙基。

C 相同基团合并写出，位置用 2, 3……标出，取代基数目用二, 三……标出。

D 表示位置的数字间要用逗号隔开, 位次和取代基名称之间要用“半字线”隔开。

例如:



可将烷烃的命名归纳为十六个字：最长碳链，最小定位，同基合并，由简到繁。

2.3 烷烃的结构——略

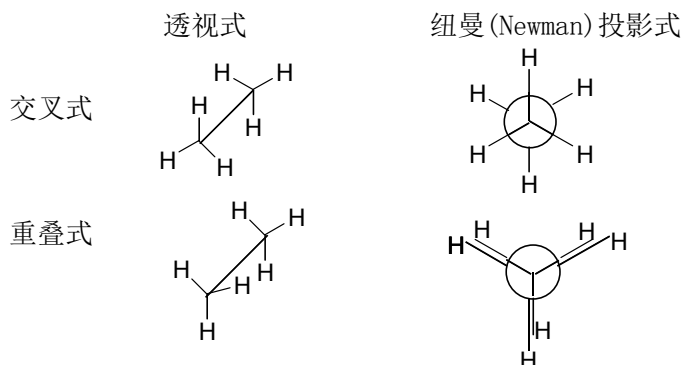
2.4 烷烃的构象 (Conformation)

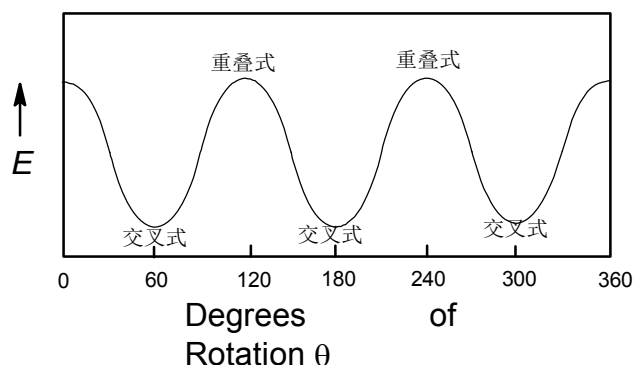
构象——构造一定的分子,通过单键的旋转而引起的分子中各原子在空间的不同排布称为构象。

2.4.1 乙烷的构象

理论上讲,乙烷分之中碳碳单键的自由旋转可以产生无数种构象(用模型操作示意),但极限构象只有两种,即交叉式和重叠式。

构象通常用透视式或纽曼(Newman)投影式表示





交叉式构象为乙烷的优势构象 原因：原子间的斥力小，能量最低。

2.4.2 正丁烷的构象——同上

2.5 烷烃的物理性质

2.5.1 沸点

1. 随着碳原子数的递增，沸点依次升高。
2. 原子数相同时，支链越多，沸点越低。

原因：沸点的高低与分子间引力——范德华引力（包括静电引力、诱导力和色散力）有关。

烃的碳原子数目越多，分子间的力就越大。支链增多时，使分子间的距离增大，分子间的力减弱，因而沸点降低。

2.5.2 熔点

1. 碳原子数目增加，熔点升高。
2. 分子的对称性越大，熔点越高。

2.6 烷烃的化学性质

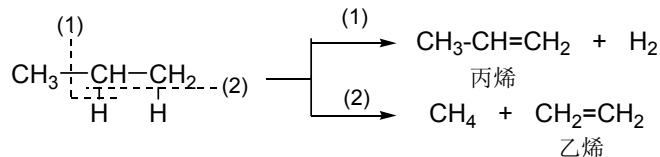
烷烃的化学性质稳定（特别是正烷烃）。在一般条件下（常温、常压），与大多数试剂如强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂及金属钠等都不起反应，或反应速度极慢。但稳定性是相对的、有条件的，在一定条件下（如高温、高压、光照、催化剂），烷烃也能起一些化学反应。

2.6.1 氧化

1. 燃烧

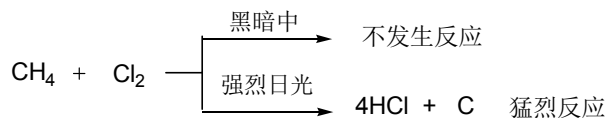
2.6.2 异构化反应

2.6.3 热裂反应

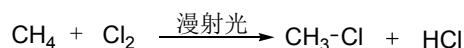


2.6.4 卤代反应

1. 甲烷的氯代反应



在紫外光漫射或高温下，甲烷易与氯、溴发生反应。



甲烷的卤代反应较难停留在一元阶段，氯甲烷还会继续发生氯化反应，生成二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。

2. 其他烷烃的氯代反应

1) 反应条件与甲烷的氯代相同（光照），但产物更为复杂，因氯可取代不同碳原子上的氢，得到各种一氯代或多氯代产物

2) 伯、仲、叔氢的相对反应活性

三种氢的相对活性为： $3^\circ \text{H} > 2^\circ \text{H} > 1^\circ \text{H}$

2.7 烷烃的卤代反应历程

2.7.1 甲烷的氯代历程——自由基历程

2.7.2 烷烃卤代反应的相对活性与烷基自由基的稳定性

1. 卤素对甲烷的相对反应活性

反应活性：氟 > 氯 > 溴 > 碘

2. 烷烃对卤代反应的相对活性与烷基自由基的稳定性。

活性次序：叔氢 > 仲氢 > 伯氢

自由基稳定次序为： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^\bullet$ ，自由基愈容易产生就越稳定

2.8 过渡态理论（略）

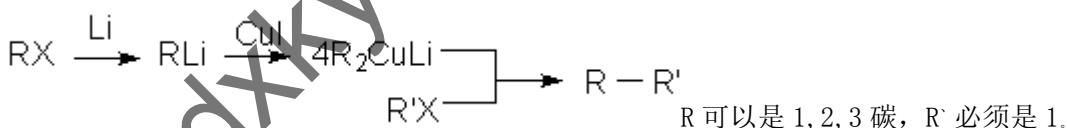
2.9 烷烃的制备——合成题（填空和最后的大题）

2.9.1 偶联反应

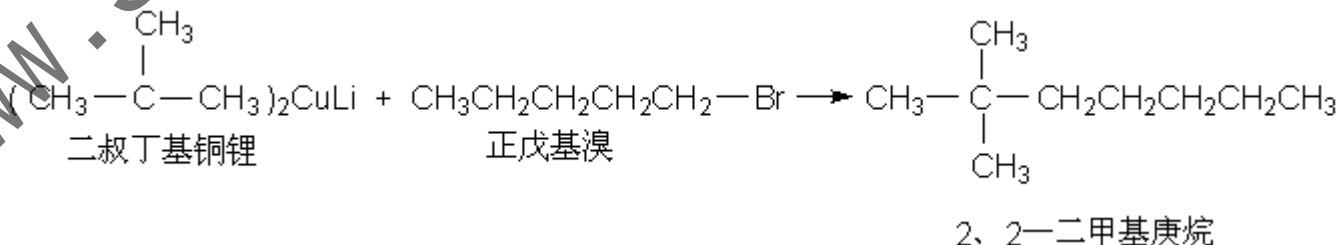
Wurtz（武慈）合成法：



2.9.2 卤代烷与二烷基铜锂的偶联



如：



2.9.3 格式（V. Grignard）试剂法



$\text{R}'\text{X}$: 为饱和卤代烃时, 产率不太高; 为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ 时产率较高。

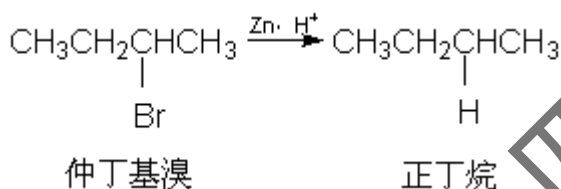
2.9.4 还原反应

1. 烯烃的氢化

2. 卤代烷的还原 (合成题)



(2) 用金属和酸还原



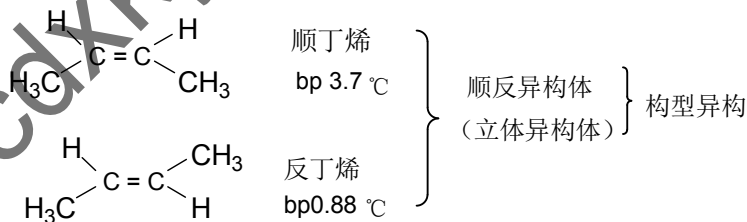
第三章 烯 烃

3.1 烯烃的异构和命名

3.1.1 构造异构 —— 顺反异构 (命名题和选择题)

由于双键不能自由旋转, 而双键碳上所连接的四个原子或原子团是处在同一平面的, 当双键的两个碳原子各连接两个不同的原子或原子团时, 就能产生顺反异构体。

例如:



这种由于组成双键的两个碳原子上连接的基团在空间的位置不同而形成的构型不同的现象称为顺反异构现象。

产生顺反异构体的必要条件: 构成双键的任何一个碳原子上所连的两个基团要不同。



顺反异构体的物理性质不同, 因而分离它们并不很难。

有顺反异构的类型

无顺反异构的类型

3.1.2 烯烃的命名

1. 烯烃系统命名法

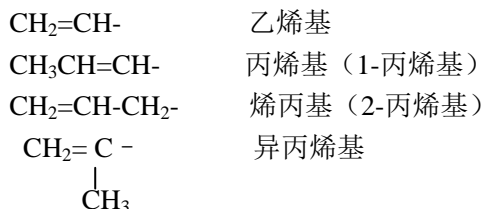
要点是：1) 选择含碳碳双键的最长碳链为主链，称为某烯。

2) 从最靠近双键的一端开始，将主链碳原子依次编号。

3) 将双键的位置标明在烯烃名称的前面（只写出双键碳原子中位次较小的一个）。

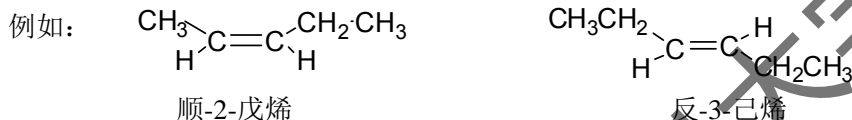
4) 其它同烷烃的命名。

注：几个重要的烯基：



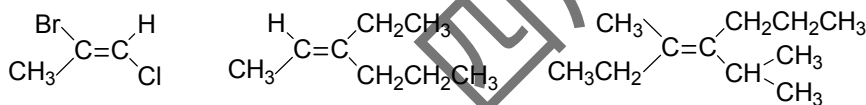
2 顺反异构体的命名（一定会考到）

1) 顺反命名法：在系统名称前加一“顺”或“反”字。



顺反命名法有局限性----两个双键碳上所连接的两个基团彼此应有一个是相同的，彼此无相同基团时，则无法命名其顺反。

例如：



为解决上述构型难以用顺反将其命名的难题，IUPAC 规定，用 Z、E 命名法来标记顺反异构体的构型。

2) Z、E 命名法（顺序规则法）

具体内容是：

分别比较两个双键碳原子上的取代基团按“顺序规则”排出的先后顺序，如果两个双键碳上排列顺序在前的基团位于双键的同侧，则为 Z 构型，反之为 E 构型。

顺序规则的要点：

① 比较与双键碳原子直接连接的原子的原子序数，按大的在前、小的在后排。

例如： $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{S} > \text{P} > \text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{D} > \text{H}$

$-\text{Br} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{CH}_3 > \text{H}$

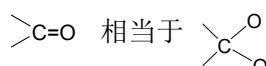
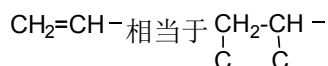
② 如果与双键碳原子直接连接的基团的第一个原子相同时，则要依次比较第二、第三顺序原子的原子序数，来决定基团的大小顺序。

例如： $\text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3-$

$(\text{CH}_3)_3\text{C}- > \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)- > (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

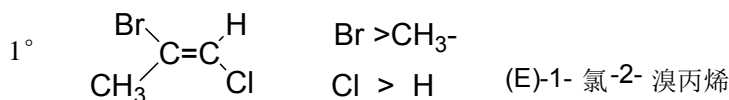
③ 当取代基为不饱和基团时，则把双键、三键原子看成是它与多个某原子相连。

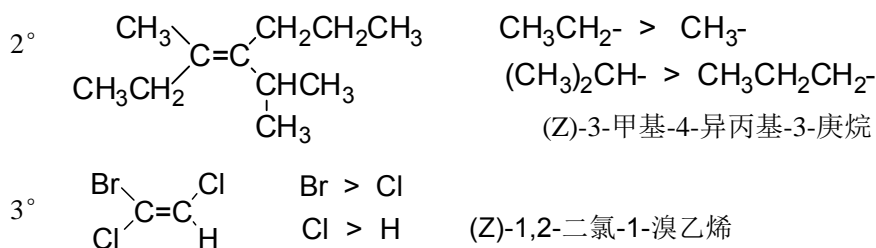
例如：



常见基团的顺序排列？

Z、E 命名法举例如下：

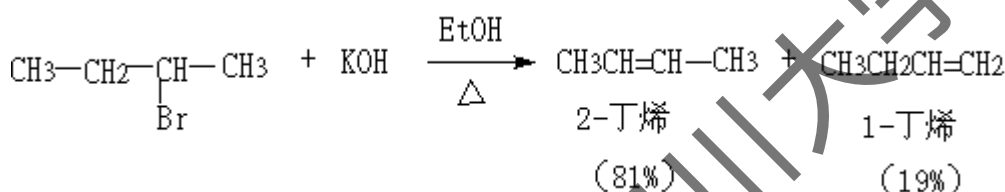




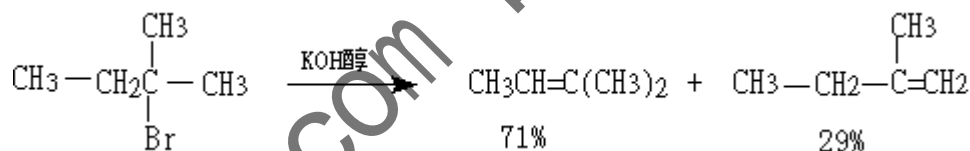
从例 3° 可以说明，顺反命名和命名 Z、E 是不能一一对应的。应引起注意。

3.2 烯烃的制备

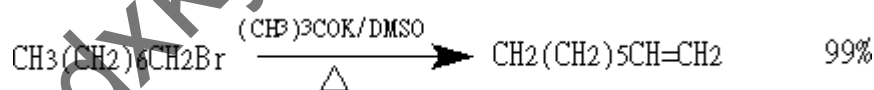
1. 卤代烷脱卤化氢——（填空题，填反应产物）



仲、叔卤代烷形成烯烃时，其双键位置主要趋向于在含氢较少的相邻碳原子上。

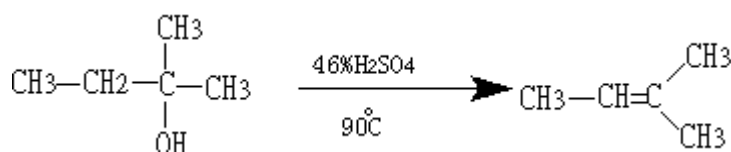


伯卤代烷用叔丁醇钾在 DMSO（二甲亚砜）液中才能得较好的结果：



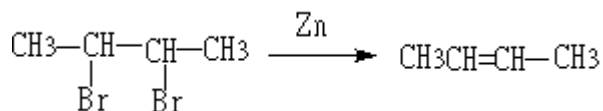
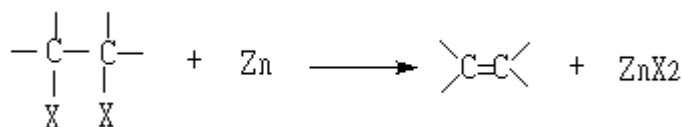
2. 醇脱水

醇在无机酸催化剂存在下加热时，失去一分子水而得到相应的烯烃。常用的酸是硫酸和磷酸。



以取代较多的烯烃为主要产物，这就是札依切夫（Saytzeff）规律。

3. 脱卤素



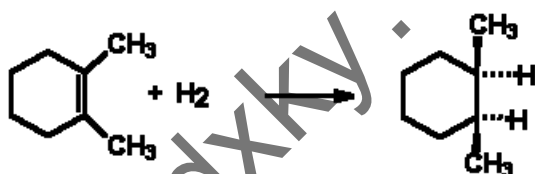
这个反应可用来保护双键。当要使烯烃的某一部位发生反应时，可先将双键加卤素，随后用锌处理使双键再生。

3.3 烯烃的物理性质 (略)

3.4 烯烃的化学性质

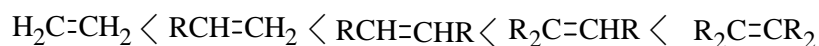
烯烃的化学性质很活泼，可以和很多试剂作用，主要发生在碳碳双键上，能起加成、氧化聚合等反应。此外，由于双键的影响，与双键直接相连的碳原子（α-碳原子）上的氢（α-H）也可发生一些反应。

3.4.1 催化氢化----双键的同侧 (注意)



催化剂：PtO₂, Pd/C, Pd/BaSO₄, R-Ni, Pt 黑等。

连接在双键碳原子上的烷基数目越多的烯烃越稳定。

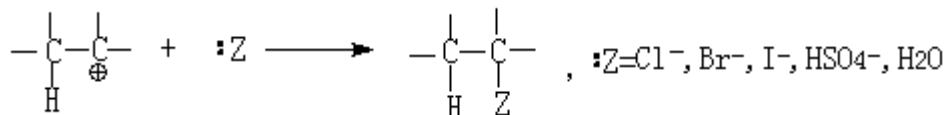
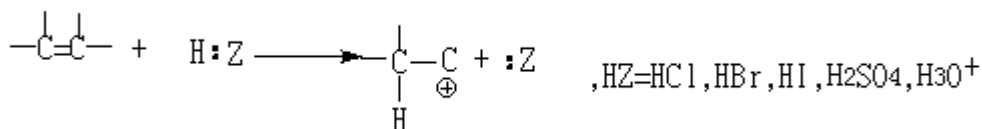


3.4.2 亲电加成

在烯烃分子中，由于π电子具流动性，易被极化，因而烯烃具有供电子性能，易受到缺电子试剂（亲电试剂）的进攻而发生反应，这种由亲电试剂的作用而引起的加成反应称为亲电加成反应。

1.) 与卤化氢的加成

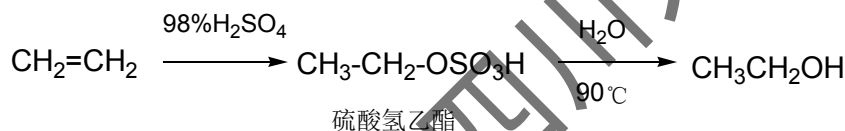
机理：



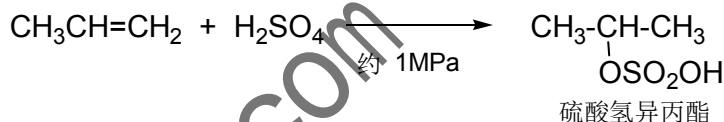
在第(1)步中氢离子从:Z 转移到烯烃形成正碳离子; 在第(2)步中正碳离子与碱:Z 结合。这个反应称为亲电加成反应。亲电试剂可以是质子 H⁺也可以是其它缺电子的分子(Lewis 酸)

加成时, 以氢原子加到含氢较多的双键碳原子上, 而卤原子加载含氢较少或不含氢的双键碳原子上的那种产物为主-----马氏规则(碳正离子的结构和稳定性)

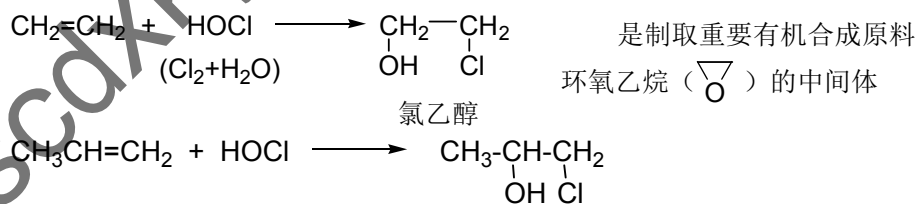
2) 与 H₂SO₄ 的加成



不对称烯烃与硫酸(H₂SO₄)加成的反应取向符合马氏规则。例如:

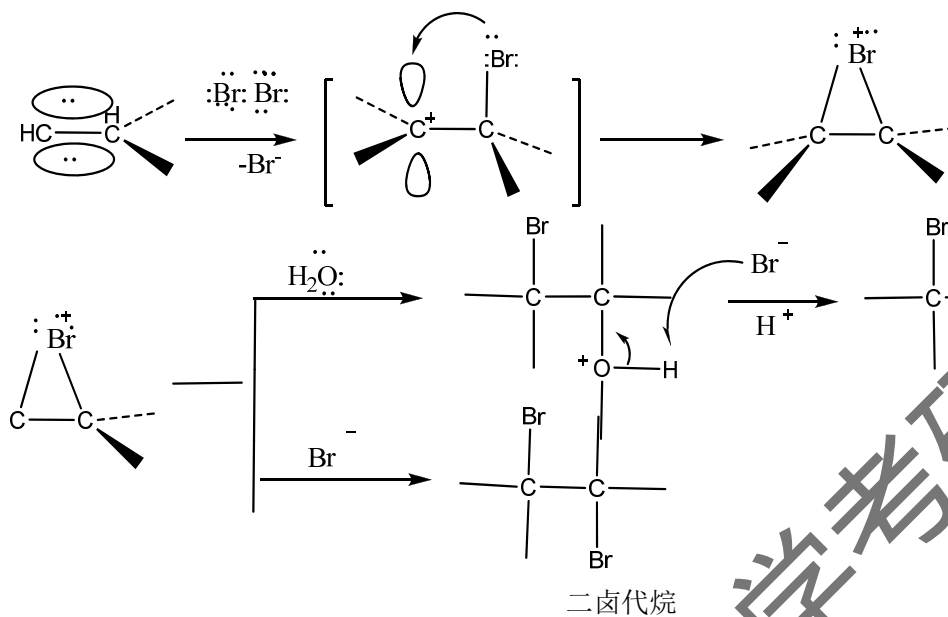


3) 与 HO-Br 和 HO-Cl 加成 ——亲电加成反应(考反应历程)



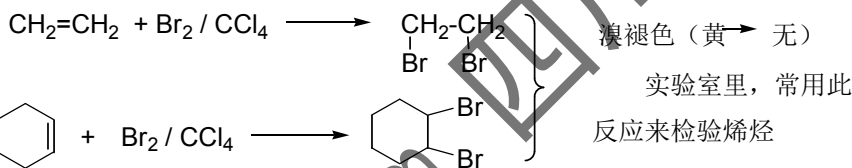
反应遵守马氏规则, 因卤素与水作用成次卤酸(H-O-Cl), 在次卤酸分子中氧原子的电负性较强, 使之极化成⁺_{HO-Cl}, 氯成为了带正电荷的试剂

反应历程:



4) 与卤素的加成 (鉴别题)

烯烃能与卤素起加成反应，生成邻二卤代物。



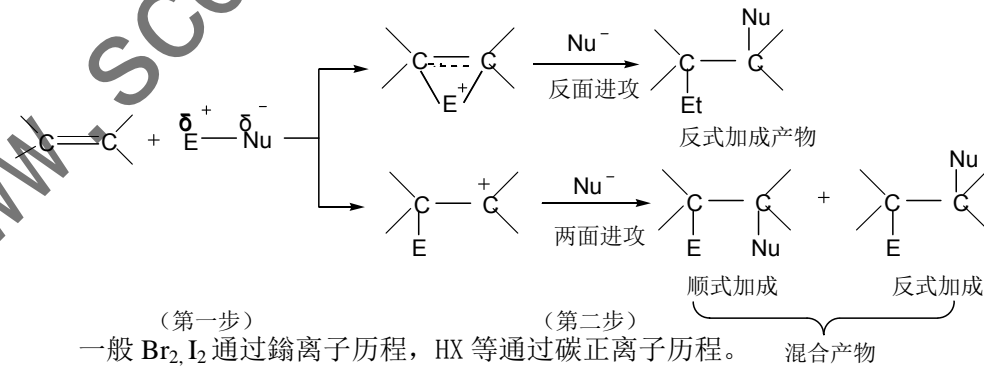
卤素的反应活性次序： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。

氟与烯烃的反应太剧烈，往往使碳键断裂；碘与烯烃难于起反应。故烯烃的加卤素实际上是指加氯或加溴。

注：要明确两点：（考历程）

- 1) 亲电加成反应历程有两种，都是分两步进行的，作为第一步都是形成带正电的中间体（一种是碳正离子，另一种是鎓离子）。

- 2) 由于形成的中间体的结构不同, 第二步加负性基团时, 进攻的方向不一样, 中间体为鎓离子时, 负性基团只能从反面进攻, 中间体为碳正离子时, 正反两面都可以。



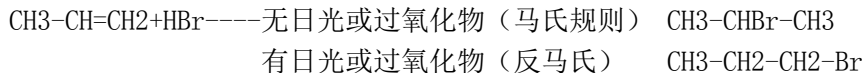
从上述机理看:

- ① C=C 连有 $-\text{CH}_3$ 越多, π 电子越容易极化, 有利于亲电试剂进攻, 反应速度快。

② 溴翁离子所连基团,使溴翁离子正电性愈分散,越稳定,越易形成,反应速度愈快。

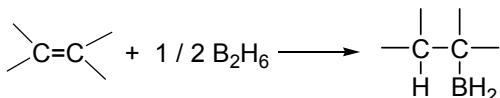
3.4.3 自由基加成—过氧化物效应（填空题，填产物）

在日光或过氧化物存在下，烯烃与 HBr 的加成取向是反马氏规则。



机理：自由基型的加成反应（见书 56）

3.4.4 与乙硼烷的加成（硼氢化反应）（填空题，填产物）

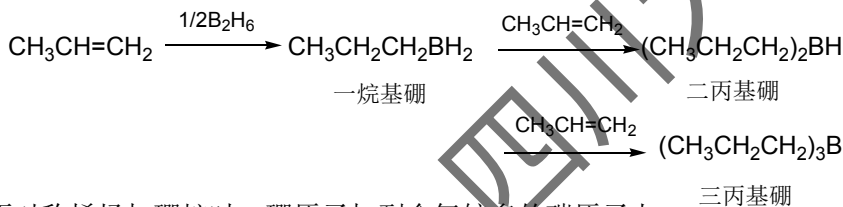


乙硼烷是甲硼烷的二聚体，反应时乙硼烷离解成甲硼烷，

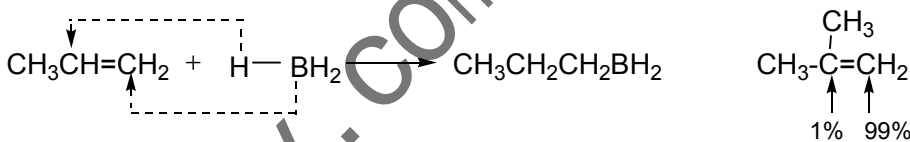


说明几点:

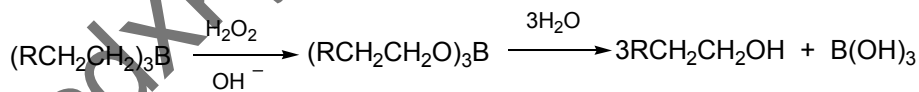
1) 产物为三烷基硼，是分步进行加成而得到的。



2) 不对称烯烃加硼烷时, 硼原子加到含氢较多的碳原子上。



3) 烷基硼与过氧化氢(H_2O_2)的氢氧化钠(NaOH)溶液作用, 立即被氧化, 同时水解为醇。

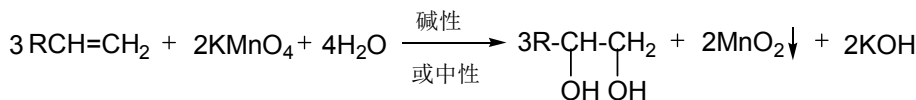


此反应是用末端烯烃来制取伯醇的好方法，其操作简单，副反应少，产率高。在有机合成上具有重要的应用价值。

3.4.5 氧化反应

1. 用 KMnO_4 或 OsO_4 氧化

1) 用稀的碱性 KMnO_4 氧化, 可将烯烃氧化成邻二醇。



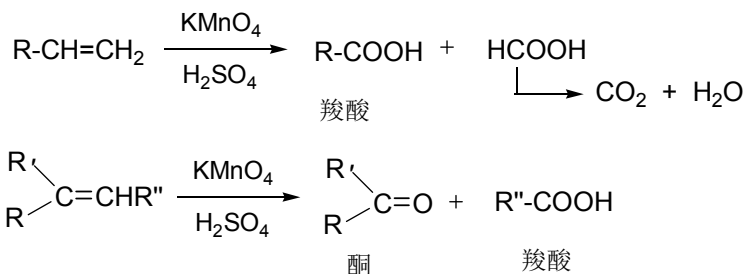
反应中 KMnO_4 褪色，且有 MnO_2 沉淀生成。故此反应可用来鉴定不饱和烃

此反应生成的产物为顺式-1, 2-二醇, 可看成是特殊的顺式加成反应。

也可以用 OsO_4 代替 KMnO_4 进行反应。

2) 用酸性 KMnO_4 氧化

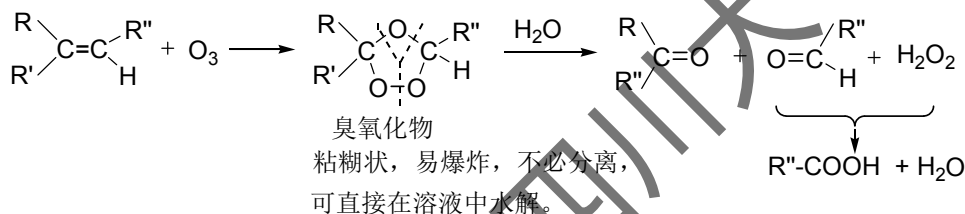
在酸性条件下氧化，反应进行得更快，得到碳链断裂的氧化产物（低级酮或羧酸）。



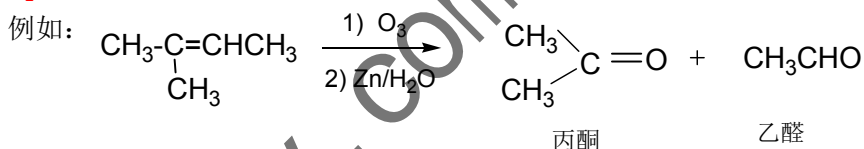
反应的用途: 1° 鉴别烯烃,
2° 制备一定结构的有机酸和酮,
3° 推测原烯烃的结构。

2 臭氧化反应 (用含有臭氧 6~8% 的氧气作氧化剂)

将含有臭氧(6~8%)的氧气通入液态烯烃或烯烃的四氯化碳溶液,臭氧迅速而定量地与烯烃作用,生成臭氧化物的反应,称为臭氧化反应,生成醛或者酮。



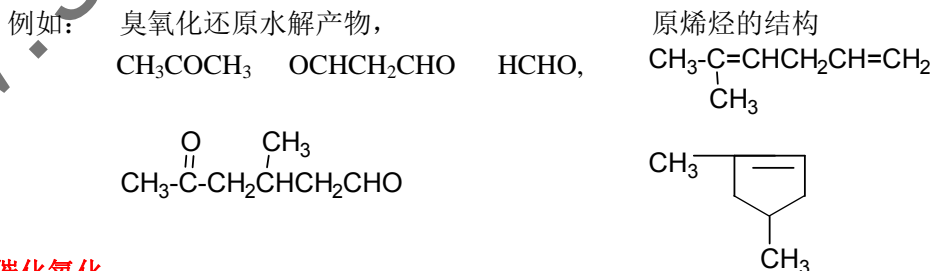
为了防止生成的过氧化物继续氧化醛、酮，通常臭氧化物的水解是在加入还原剂（如 $\text{Zn} / \text{H}_2\text{O}$ ）或催化氢化下进行。



烯烃臭氧化物的还原水解产物与烯烃结构的关系为:

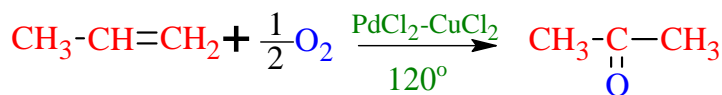
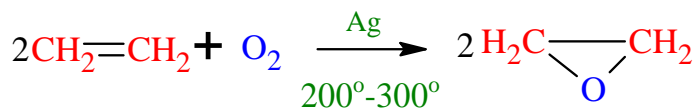
烯烃结构	臭氧化还原水解产物
$\text{CH}_2=$	HCHO (甲醛)
$\text{RCH}=$	RCHO (醛)
$\text{R}_2\text{C}=$	$\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ (酮)

故可通过臭氧化物还原水解的产物来推测原烯烃的结构。



3. 催化氧化

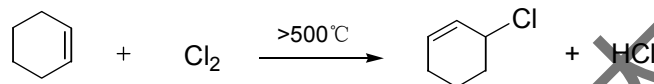
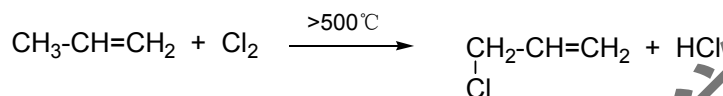
用过氧酸来氧化烯烃氧化成环氧烷烃。



3.4.6 α-H (烯丙氢) 的反应---- (填反应产物)

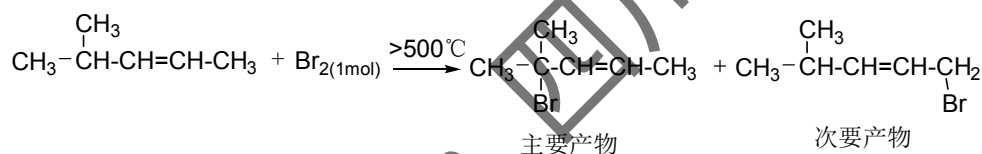
1. 卤代反应

有 α-H 的烯烃与氯或溴在高温下 (500~600℃), 发生 α-H 原子被卤原子取代的反应而不是加成反应。



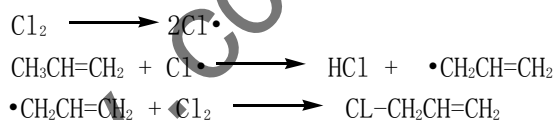
卤代反应中 α-H 的反应活性为: 3° α-H > 2° α-H > 1° α-H

例如:

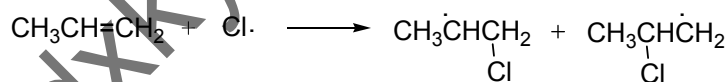


高温下发生取代而不是加成的原因:

高温时反应为自由基取代历程



若进行的是自由基加成则:



而 (1) $\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}_3\text{CH}}}\text{CH}_2$ 或 $\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}_3\text{CH}}}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 没有 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 稳定

(2) 高温下 $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{-Cl}$ 易逆转重新生成 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

当烯烃在温度低于 250℃ 时与氯反应, 则主要是进行加成反应。

2. 氧化 (填反应的催化剂)

α-H 易被氧化, 可以在一定条件下被空气催化氧化为丙烯醛, 但在不同条件下, 丙烯可被氧化为丙烯酸

