

大学有机化学知识点总结

有机化学复总结

一. 有机化合物的命名

1.能够用系统命名法命名各种类型化合物，包括烷烃、烯烃、炔烃、烯炔、脂环烃、芳烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸、羧酸衍生物、多官能团化合物，并能够判断 **Z/E** 构型和 **R/S** 构型。

2.根据化合物的系统命名，写出相应的结构式或立体结构式，包括伞形式、锯架式、菲舍尔投影式、纽曼投影式。立体结构的表示方法包括 **Z/E** 标记法、顺/反标记法和 **R/S** 标记法。

立体结构的标记方法

1.**Z/E** 标记法：在表示烯烃的构型时，如果在次序规则中两个优先的基团在同一侧，为 **Z** 构型，在相反侧，为 **E** 构型。

2.顺/反标记法：在标记烯烃和脂环烃的构型时，如果两个相同的基团在同一侧，则为顺式；在相反侧，则为反式。

3.R/S 标记法：在标记手性分子时，先把与手性碳相连的四个基团按次序规则排序。然后将最不优先的基团放在远离观察者，再依次观察其它三个基团，如果优先顺序是顺时针，则为 R 构型，如果是逆时针，则为 S 构型。

有机化学反应及其特点

有机化学反应可以分为不同的类型，包括自由基取代、自由基加成、亲电加成、亲电取代、亲核取代、离子型反应、亲核加成、消除反应、协同反应、还原反应和氧化反应。每种类型的反应都有其特点和规律。

马氏规律是亲电加成反应的规律，即亲电试剂总是加到连氢较多的双键碳上。过氧化效应是自由基加成反应的规律，即卤素加到连氢较多的双键碳上。空间效应是体积较大的基团总是取代到空间位阻较小的位置。定位规律是芳烃亲电取代反应的规律，包括邻、对位定位基和间位定位基。查依切夫规律是卤代烃和醇消除反应的规律，主要产物是双键碳上取代基较多

的烯烃。休克尔规则是判断芳香性的规则，存在一个环状的大 π 键，成环原子必须共平面或接近共平面， π 电子数符合 $4n+2$ 规则。霍夫曼规则是季铵盐消除反应的规律，只有烃基时，主要产物是双键碳上取代基较少的烯烃（动力学控制产物）。当 β -碳上连有吸电子基或不饱和键时，则消除的是酸性较强的氢，生成较稳定的产物（热力学控制产物）。基团的“顺序规则”也是有机化学反应中的一个重要规律。

在有机化学反应中，立体化学也是非常重要的。烷烃的自由基取代会导致外消旋化。烯烃的亲电加成中，溴、氯、 HOBr (HOCl) 和羟汞化-脱汞还原反应会发生反式加成，而其它亲电试剂则会发生顺式+反式加成。烯烃的环氧化和与单线态卡宾的反应会保持构型。烯烃的冷稀 $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 氧化会产生顺式邻二醇。烯烃的硼氢化-氧化和加氢会发生顺式加成。环己烯的加成会发生在 1-取代、3-取代和 4-取代位置。炔烃的选择性加氢会受到 Lindlar 催化剂和 Na/NH_3 (L) 的影响。亲核取代中， $\text{S}_\text{N}1$ 会导致外消旋化的同时构型翻转。为了判断有机化学反应中的立体化学，可以使用伞状透视式和菲舍尔投影式。

2: 构型翻转 (Walden 翻转)

在化学反应中，构型翻转是一种常见的现象。其中，**Walden** 翻转是指在某些化学反应中，原本在反应物中处于反式共平面的官能团在反应后发生翻转，变成顺式共平面的现象。这种翻转现象可以通过消除反应来实现，比如在环氧乙烷的开环反应中，反式产物可以通过 **E2** 和 **E1cb** 反应来消除。

四. 概念、物理性质、结构稳定性、反应活性

一). 概念

1. 同分异构体

同分异构体是指分子式相同但结构不同的化合物，可以包括构型异构、位置异构、官能团异构、互变异构等。

2. 试剂

试剂可以根据其对电子的亲合力分为亲电试剂和亲核试剂。亲电试剂一般带正电荷或具有空的 **p** 轨道或 **d** 轨道，能够接受

电子对的中性分子，如 H、Cl、Br、RCH₂、CH₃CO⁺⁺、NO₂、SO₃H、SO₃、BF₃、AlCl₃ 等。亲核试剂一般带负电荷或是带有未共用电子对的中性分子，如 OH、HS、CN、NH₂、RCH₂、RO、RS、PhO、RCOO、-X、H₂O、ROH、ROR、NH₃、RNH₂ 等。

自由基试剂常见的有 Cl₂、Br₂ 等自由基引发剂，也可以使用过氧化氢、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁氰、过硫酸铵等自由基引发剂。少量的自由基引发剂就可以引发反应，使反应进行下去。

3. 酸碱的概念

酸碱可以根据质子的给体和受体来分为 Brønsted 酸碱和根据电子的给与体和接受体来分为 Lewis 酸碱。

4. 共价键的属性

共价键的属性包括键长、键角、键能、键矩和偶极矩等。

5. 杂化轨道理论

杂化轨道理论是描述分子中电子排布的一种理论。常见的杂化轨道包括 sp 、 sp^2 、 sp^3 等。

6. 旋光性

旋光性是指物质对偏振光旋转的能力。手性是指分子具有非对称性，而手性碳则是指分子中的碳原子与四个不同的官能团相连。旋光性物质可以分为左旋体和右旋体，而内消旋体和外消旋体则是指旋光性相反的两种物质。对映异构体的产生需要特定的条件，而非对映异构体则是指分子结构不对称但没有手性的化合物。**XXX** 和赤式是指环状化合物中的两种不同构象，而差向异构体则是指分子中的两个官能团相对位置不同。**Walden** 翻转则是一种常见的构型翻转现象。

7. 电子效应

电子效应包括诱导效应、共轭效应和空间效应等，其中共轭效应又可分为 π - π 共轭、 p - π 共轭和 σ - p 超共轭等。

4.空间阻碍：已有基团会对新引入基团的空间造成阻碍。

光照或高温下， Cl_2 会均裂成 $2\text{Cl}\cdot$ ， CHOCHO 和 HOH 反应会产生 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot$ 。这是 $\text{X}\cdot\text{X}\cdot$ 反应，顺式反应则会产生 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{OHCH}_2\cdot$ 。

立体效应范德华张力是两个原子或原子团距离太近，小于它们的 $\text{X}\cdot\text{X}\cdot$ 半径之和而产生的张力。例如， $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 和 CH_3COOH 都是内型化合物，而 COCH_3H 是外型化合物。

物理性质方面，不同类型化合物之间沸点的比较和同种类型化合物之间沸点的比较都可以用来判断沸点高低。熔点和溶解度的大小也可以通过比较来判断。形成有效氢键和分子内氢键的条件也需要考虑。

稳定性判断方面，烯烃的稳定性顺序为 $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ 、 $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$ 、 $\text{RCH}=\text{CHR}$ （E-构型）、 $\text{RCH}=\text{CHR}$ （Z-构型）、 $\text{RHC}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。环烷烃和开链烃的构象稳定性也需要考虑。反应中间体的稳定性大小判断包括碳正离子、碳负离子和自由基的稳定性顺序。

共振极限结构式的稳定性判断需要考虑在共振杂化体中贡献程度。酸碱性的判断需要考虑不同类型化合物的碱性。

1.液相中醇的酸性大小

醇的酸性大小可以通过其共轭碱的稳定性来衡量。一般来说，醇的酸性随着其分子量的增加而增加。在同一分子量下，酚比醇更加酸性。

2.酸性大小的影响因素（吸电子基与推电子基对酸性的影响）：

酸性大小受到分子中吸电子基和推电子基的影响。吸电子基会使分子中的电子密度增加，从而提高分子的酸性。相反，推电子基会使分子中的电子密度降低，从而降低分子的酸性。

五) 反应活性大小判断

1.烷烃的自由基取代反应

烷烃的自由基取代反应的活性顺序为： $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$. 选择性顺序为： $F_2 < Cl_2 < Br_2 < I_2$.

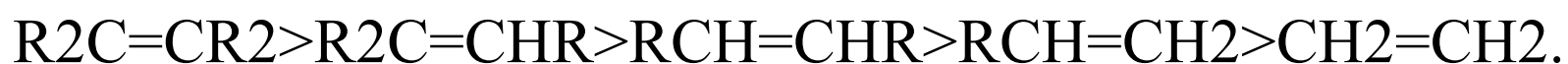
2.烯烃的亲电加成反应活性

烯烃的亲电加成反应活性顺序为：

$R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > RCH=CHR > RCH=CH_2 > CH_2=CH_2 > CH_2=CHX$.

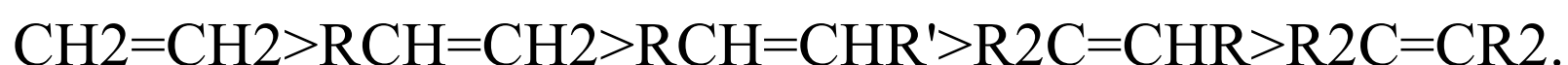
3. 烯烃环氧化反应活性

烯烃环氧化反应活性顺序为：



4. 烯烃的催化加氢反应活性：

烯烃的催化加氢反应活性顺序为：



5. Diels-Alder 反应

双烯体上连有 **XXX** 的反应活性更强，亲双烯体上连有吸电子基团的反应更有利于进行。例如，下列化合物

$OCH_3 > A > B > C > D$ 与异戊二烯进行 Diels-Alder 反应的活性强弱顺序为： $A > B > C > D$ 。

6. 卤代烃的亲核取代反应

在 S_N1 反应中，



$Br >$ 形成碳正离子。在 S_N2 反应中，

$CH_3CNCHClCH_3X > 1oRX > 2oRX > 3oRX$ 。成环的 S_N2 反应速率顺序为：五元环 > 六元环 > 中环、大环 > 三元环 > 四元环。

7. 消除反应

卤代烃在碱性条件下的消除反应是 $E2$ 消除。消除反应的活性顺序为：

反应主要是 E1 反应。

芳香族化合物的亲电取代反应中，邻、对位定位基对反应活性有促进作用，而间位定位基或吸电子基则会降低反应活性。例如，萘环的 1 位和苯环相比，反应活性更高。在芳烃的亲电取代反应中，活化苯环的邻对位定位基的反应活性顺序为 $-\text{O} > -\text{N}(\text{CH}_3)_2 > -\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{OCH}_3 > -\text{NHCOCH}_3 > -\text{R} > -\text{OCOCH}_3 > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$ ，而间位定位基的反应活性顺序为 $-\text{NH}_3 > -\text{NO}_2 > -\text{CN} > -\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{CHO} > -\text{COCH}_3 > -\text{COOCH}_3 > -\text{CONH}_2$ 。最容易与浓硫酸发生磺化反应的是 CH_3Cl 。在活性中间体与反应类型、反应机理方面，自由基取代反应机理的反应类型包括烷烃的卤代、烯烃和芳烃的 $\alpha\text{-H}$ 卤代；自由基加成反应机理的反应类型包括烯烃和炔烃的过氧化效应；亲电加成反应机理的反应类型包括烯烃与溴、氯、次卤酸的加成、烯烃的其它亲电加成、炔烃的亲电加成、小环烷烃的开环加成和共轭二烯烃的亲电加成；亲电取代反应机理的反应类型包括芳烃亲电取代反应，如卤代、硝化、磺化、烷基化、酰基化和氯甲基化；亲核加成反应机理的反应类型包括炔烃的亲核加成；亲核取代反应机理的反应类型包括 S

1

反应类型：卤代烃和醇发生亲核取代反应，主要针对 3° 分子。同时，也可以发生醚键断裂反应，生成 3° 羟基的醚。

S_N2 反应则针对 1° 分子，也可以发生分子内亲核取代、醚键断裂反应，生成 1° 羟基的醚或酚醚。此外，还有环氧乙烷的开环反应。

$E1$ 机理中，醇会发生脱水反应， $3^\circ RX$ 则在无碱性试剂条件下在污水乙醇中发生消除反应。此时，中间体为碳正离子，容易发生重排。

$E2$ 机理中， RX 则会发生消除反应，无中间体生成，直接经过过渡态生成烯烃。

$E1cb$ 机理中，邻二卤代烷则会发生脱卤素反应，中间体为碳负离子。

重排反应机理中，不稳定的活性中间体会发生重排，生成较稳定的中间体。碳正离子重排则包括负氢、烷基、苯基迁移等，而变环重排和烯丙位重排则是其它重排方式。

在频哪醇重排中，基团迁移的优先顺序为 $Ar > R > H$ 。

最后，质子 $1,3$ -迁移则是一种互变异构现象。

六、鉴别与分离方法

烃可以通过氧化反应进行鉴别。邻二醇可以通过高碘酸氧化进行鉴别。

在红外光谱中， $3650\sim 2500\text{cm}^{-1}$ O—H 和 N—H 的伸缩振动可以用来鉴别。 $3300\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 的伸缩振动可以用来鉴别 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (3300)， $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (3100)， $\text{Ar}-\text{H}$ (3030)。 $3000\sim 2700\text{cm}^{-1}$ 的伸缩振动可以用来鉴别 $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2$ ，次甲基， $-\text{CHO}$ (2720 ， 2820)。 $1870\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 的伸缩振动可以用来鉴别酸、醛、酮、酰胺、酯、酸酐中的 $\text{C}=\text{O}$ 。 $1690\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 的伸缩振动可以用来鉴别苯环骨架中的 $\text{C}=\text{C}$ 。 $1475\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 的面内弯曲振动可以用来鉴别 $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2$ ，次甲基。 $1000\sim 670\text{cm}^{-1}$ 的面外弯曲振动可以用来鉴别 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ， $\text{Ar}-\text{H}$ ， $-\text{CH}_2$ 。

核磁共振谱可以用来鉴别酰卤、酸酐、酯、酰胺、羧酸、醛、酮、 NH_2 、 $\text{C}-\text{N}$ 。各种化学键和官能团的伸缩值也可以用来鉴别，如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{R}-\text{CHO}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 OH 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 NH_2 、 $\text{C}-\text{N}$ 等。

七、推导结构

一组化学等价的质子有 n 个相邻的全同氢核存在时，其共振吸收峰将被裂分为 $n+1$ 个，这就是 $n+1$ 规律。按照 $n+1$ 规

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/275133023132011301>