

中学化学反应 基本规律和方程式

(有机化学部分)

《中学化学反应基本规律和方程式》编写组

河北教育出版社

中学化学反应基本规律和方程式

(有机化学部分)

《中学化学反应基本规律和方程式》编写组

河北教育出版社出版 (石家庄市北马路45号)

河北新华印刷一厂印刷 河北省新华书店发行

787×1092毫米 1/32 4.5 印张 54,000 字 1989年2月第1版
1989年2月第1次印刷 印数: 003091—2,450 定价: 1.35 元

ISBN7-5434-0267-X/G·7

说 明

继《中学化学反应基本规律和方程式》(无机化学部分)的面世,现在该书有机化学部分又与读者见面了,它仍将忠实地服务于中学生和学习化学课程的中专、中技学生,供自学或复习有关有机化学反应的基础知识和查阅常见有机化学反应方程式之用。本书在理论知识部分重点介绍了有机化学反应的一般规律并进行初步探讨。化学方程式部分则由重要有机化学反应方程式以及配合目前中学化学教学而编制的带有方程序号的有机化合物相互转化关系图和以人名定名的有机化学中重要人名反应(以人名首字笔划为序编排)三部分组成。

为了便于查阅,有机化学反应方程式按中学化学有机部分各类物质顺序编排,每一部分先列出得到该类物质可能途径的化学方程式,然后介绍表示该类物质化学性质的化学方程式。

本书由黄慎言、尹会元、刘漠琬、陈志忠、张世林、周辛刚、徐祖迁等同志执笔编写,由于水平所限,不足及欠妥之处欢迎读者批评指正。

编 者

1987年5月

目 录

理 论 部 分

- 一、有机物及其变化的简介……………(1)
- 二、有机物的分子结构……………(5)
- 三、有机反应的分类……………(18)
- 四、有机化学反应的一般规律……………(24)

方 程 式 部 分

- 一、有机化合物相互转化关系图……………(67)
- 二、重要的有机化学反应方程式……………(67)
- 三、有机化学反应中以人名定名的反应……………(120)

理论部分

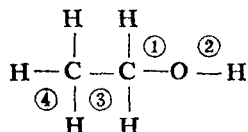
一、有机物及其变化的简介

现在我们所指的有机化合物（简称有机物）是含碳元素的化合物。它是一大类结构复杂的化合物。除含碳元素外，通常还有氢、氧、氮、硫、卤素、磷以及一些金属元素。分子中的化学键除主要的碳、碳（ $C-C$ ）单键外，还有碳、碳（ $C=C$ ）双键，碳、碳（ $C\equiv C$ ）叁键，以及碳、氧单键（ $C-O$ ），碳、氧双键（ $C=O$ ）和碳与其它元素的化学键。由于有机物分子中元素的种类不同，同种元素的原子数目不同，和化学键的不同，使有机物发生化学反应时就比较复杂。和无机反应相比，有机反应的速度一般比较慢、副反应多。

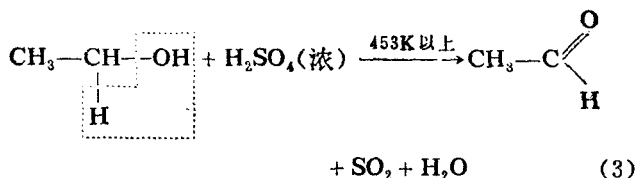
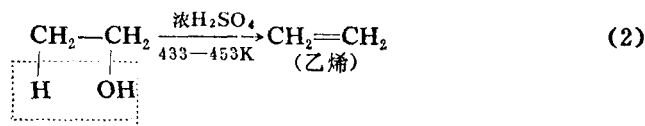
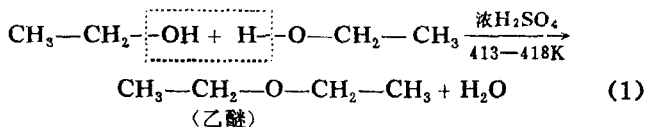
有机分子中原子间主要以共价键结合，这些共价键多数是键能比较大的杂化键。在化学反应中要使这些共价键破裂，形成新的共价键，就比较难，也比较慢。例如，乙酸与乙醇的酯化反应是通过分子间的碰撞来完成的。在碰撞时发生能量传递，分子在获得足够能量后才能使共价键断裂，开始反应。在常温下，等摩尔的乙酸和乙醇混合，反应达到平衡需16年。若把反应温度提升到383K，也需要9~10天。当加入浓硫酸时，反应速度急剧加快，但完成反应仍需几个小时，与氢氧化钠和盐酸之间能在瞬间完成的离子反应相比，

要慢许许多多。

有机物的结构比较复杂，分子中往往有多个反应中心，因此反应是多向的。例如，乙醇分子



就有4个反应中心： $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}_\alpha-\text{H}$ 、 $\text{C}_\beta-\text{H}$ 。当加热乙醇与浓硫酸的混合物时，有可能发生如下反应：

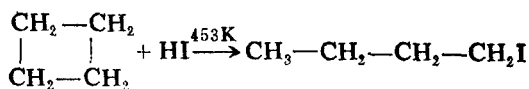
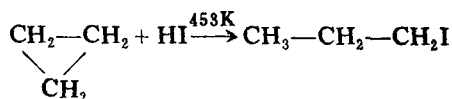


生成乙醚、乙烯、乙醛（再氧化得乙酸）。第(1)反应的反应中心，是 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ ；第(2)反应的反应中心，是 $\text{C}_\beta-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ ；第(3)反应的反应中心，是 $\text{C}_\alpha-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 。总的来说这三个反应同时发生，但温度不同时各反应的速度不同。在413—418K第(1)反应最快，主要产物是乙醚。在

433—453K 第(2)反应最快, 主要产物是乙烯。在 453K 以上第(3)反应最快, 主要产物是乙醛 (和乙酸)。然而, 无论在上述哪一个温度条件下, 都不能获得单一的产物。所以说有机反应发生时常伴有副反应发生, 这是它的又一特点。

有机物发生化学反应时还和分子中的化学键种类有关。如果分子中碳、碳间或碳与其它原子间存在不饱和键 (包括双键、叁键、苯环中的大 π 键), 就可以发生加成反应。一般情况下, 碳、碳双键最易发生加成反应。其次是碳、碳叁键。苯环中的大 π 键作为整体较难发生加成反应。

有机物分子中碳链的形状与长短也影响着反应的进行。组成相同的烃 (C_nH_{2n}) 以环状形式存在时易发生取代反应, 以链状形式存在时则易发生加成反应。环状的碳、氢化合物, 以五碳环、六碳环较稳定。三碳环、四碳环则易与卤化氢等反应

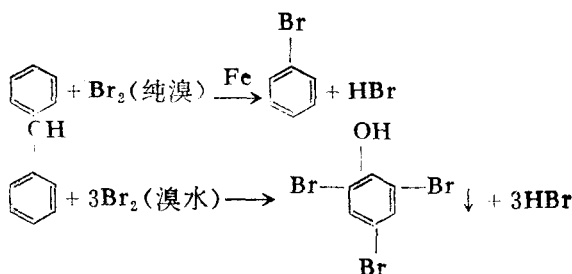


环己烷在573K 也不与卤化氢、卤素、氢气发生环加成。

在链状化合物中, 随着碳链的增长其熔点、沸点也升高。短链烃常温、常压为气态, 中链 (一般有 5—10 个碳) 为液态, 长链为固态。热裂化温度与分子量有关, 分子量愈大, 加热时愈容易发生裂化反应。但高度对称的分子, 如新戊烷, 比含长链的异构体难裂化。

分子中取代基的种类, 数目和位置的不同对反应的影响

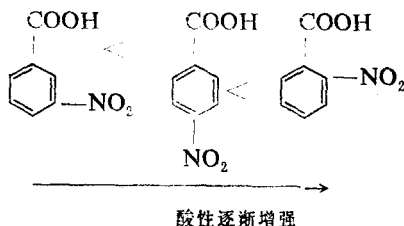
是研究得比较多的。在苯分子中氢被羟基取代后，化学活泼性增强。苯分子中氢被硝基取代后，化学活泼性降低。在标准状况下，苯与溴的取代反应必须是纯溴和铁催化下才发生。而苯酚则与溴水直接作用，并三个氢同时被取代。



硝基苯在常温下较稳定，不易进一步发生取代反应。取代基的数目也影响物质的性质。例如，乙酸中甲基上的氢被氯原子取代愈多，酸性就愈强。



取代基的种类、数目都相同，而在分子中的位置不同时，也影响有机物的性质。如苯甲酸的苯环上一个氢被硝基取代，其位置不同酸性就不同。邻硝基苯甲酸的酸性最强。



因此，在学习有机反应时，除了要掌握有机物的组成外，还必须掌握有机物分子的结构，即分子中化学键的种类、数

目和位置，取代基的种类、数目和位置。有机物分子的结构式能基本反映以上特点，所以在学习有机反应规律之前，必须准确掌握分子的结构和书写方式。

有机反应实验所用的仪器、药品和操作方法和无机反应不同。认识和掌握有机实验中所用的仪器、药品和操作方法，则能深刻地了解有机反应规律的本质。有机物一般沸点低，反应速度慢，因此在实验时常用浴热、搅拌、回流装置。有机反应常常多个反应同时发生，从众多生成物中提纯其某一产物的方法，除过滤、蒸发、结晶等方法外，还常用分馏、萃取等方法。不少有机物易燃、易炭化，故加热时常用间接方法或减压加热或红外线加热。许多反应在不同实验条件下，常会发生完全不同的反应，所以有机反应的条件必须符合实验要求，它和反应物、生成物一样不能忽略。因此，在记忆有机反应规律时，不可忘记它的反应条件。

二、有机物的分子结构

有机反应决定于有机物分子的结构。任何有机物分子都含有碳原子，通常还有氢、氧原子等。这些原子是怎样构成分子的呢？

我们知道，化学反应是原子外层电子运动状态发生改变的结果，外层电子是怎样运动和改变运动状态的呢？这就要学习如下内容。

1. 原子轨道

任何原子都是由原子核与核外电子构成。核外电子以每秒 10^8 厘米的速度绕核旋转，电子运动速度如此之快就好象在带正电的原子核外围绕着带负电的云雾一样，这就是电子

云。核外电子具有的能量不同，离核远近不同，运动的轨迹也不同。原子核外电子运动状态称为原子轨道。原子轨道有

s 轨道、 p 轨道、 d 轨道和 f 轨道等。

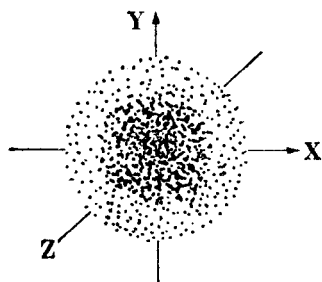


图 1

s 原子轨道 s 轨道是以原子核为中心的球面，没有方向性，能量最低。处于第一电子层的 s 轨道称为 $1s$ 轨道。处于高层次的分别称为 $2s$ 、 $3s$ 等原子轨道。 s 轨道最多只能容纳 2 个电子。

p 原子轨道 p 轨道沿着 x 、 y 、 z 三个方向伸展，分别称为 p_x 、 p_y 、 p_z 轨道。三个对称轴是相互垂直的，每个 p 轨道都很象一个阿拉伯数字的 8 或形容成纺锤形。 $2p$ 轨道最多可容纳 6 个电子。

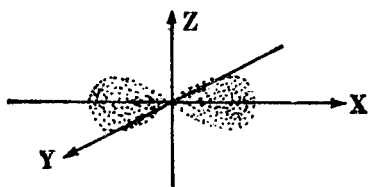
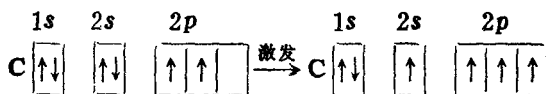


图 2

比较 s 轨道与 p 轨道有两个重要不同点：一是能量不同，二是 s 轨道没有方向性， p 轨道有方向性。

杂化原子轨道 原子轨道在参与成键过程中不是一成不变的。碳原子的核外电子排布可表示为： $1s^2 2s^2 2p^2$ 。在 $2s$ 中

的 2 个电子自旋方向相反是成对的。如果成对电子不参加成键的话,碳应该是二价元素。事实上碳的主要价态是 4 价。这是因为在成键时 1 个 $2s$ 电子吸收能量被激发到 1 个 $2p$ 的空轨道上去了。



而这能量可由成键时释放的能量补偿。现在认为,这 4 个不成对的电子是相互混杂后才成键的,因此称为杂化轨道。杂化有三种形式: 1 个 s 轨道与 3 个 p 轨道杂化叫做 sp^3 杂化, 1 个 s 轨道与 2 个 p 轨道杂化叫做 sp^2 杂化, 1 个 s 轨道与 1 个 p 轨道杂化叫做 sp 杂化。杂化后轨道具有 s 、 p 轨道的某些品质,既有方向性并且在某一方向上电子云密度较大。这样杂化后的 $s-p$ 轨道更容易成键。习惯上把杂化后的 $s-p$ 轨道描写成一个葫芦的样子。

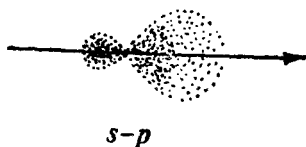


图 3

2. 化学键

有机化合物中常见的化学键有三种: 离子键、共价键和配价键。这里只介绍共价键的形成。

共价键的形成可以看成是原子轨道的重叠或电子配对的结果。两个原子如果都有未成对的电子,并且自旋方向相反,就能配对,即原子轨道可以重叠形成共价键。两个原子轨道沿键轴方向重叠所形成的一种以两个原子核之间的直线为对称轴的共价键叫 σ 键。两个原子轨道重叠时,重叠程度愈

大，形成的共价键愈稳定。 σ 键是原子轨道沿轴向重叠的，具有较大的重叠程度（相对于 π 键而言），因此比较稳定。不同原子轨道的相对重叠能力不同。如果以 s 轨道的重叠能力定为1.00，则 p 轨道是1.72， sp^1 轨道是1.93， sp^2 轨道是1.99， sp^3 轨道是2.00。这说明杂化轨道具有较大的重叠能力。所以，1个碳原子跟其它原子（或另1个碳原子）形成 σ 键时，几乎总是利用杂化轨道。例如 CH_4 中 $\text{C}-\text{H}$ 间的共

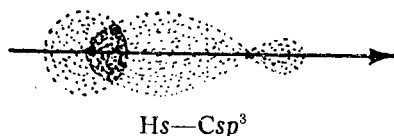


图 4

价键，就是 H 的 s 轨道与 C 的1个 sp^3 轨道形成 σ 键。

π 键 成键原子的未杂化 p 轨道，通过平行、侧向重叠所形成的共价键叫 π 键。在键轴上有一个电子出现的几率等于零的区域——节面。例如：乙烯分子中碳、碳间的 π 键，就是由没有杂化的 p 轨道重叠而形成的（如图5）。

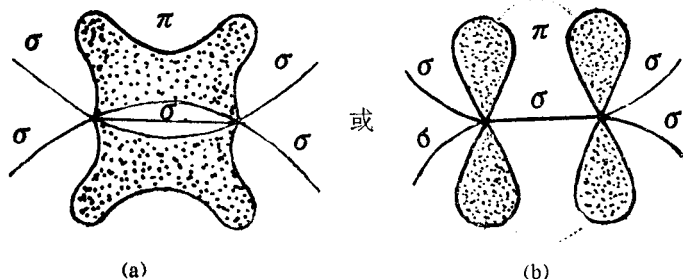


图 5

在有机化合物分子中，碳原子间不能独立形成 π 键，只有在 sp^2 、 sp 杂化轨道形成 σ 键以后，剩余的 p 轨道才能形成 π 键。为了比较完整地了解 σ 键和 π 键的关系与区别，现列表比较如下：

σ 键	π 键
(1) 可以单独存在。 (2) 存在于任何共价键中。 (3) 键能较大。 (4) 键可沿键轴自由旋转。 (5) 键的极化度较小，在电场中产生诱导偶极矩较小。 (6) 成键电子轨道在一条直线上。 (7) 成键电子云重叠程度较大，分布呈圆柱形。 (8) 有对称轴，呈圆柱形对称。 (9) 电子云密集于两原子核之间。 (10) 对称轴上电子云密度最大。	(1) 不能单独存在，必须与σ键共存。 (2) 仅存在于双键和叁键中。 (3) 键能较小。 (4) 键旋转困难。 (5) 键的极化度较大，在电场中产生诱导偶极矩较大。 (6) 成键电子轨道平行。 (7) 成键电子云重叠程度较小，分布成块状（节面上下各一块）。 (8) 通过键轴有一对称面。 (9) 电子云较扩散。 (10) 对称面——节面上电子云密度最小，几乎等于零。

双键中的 π 键与叁键中的 π 键虽然同属 π 键，在品质上不完全相同。叁键中的两个 π 键，由于相互作用，使成键的 p 轨道重叠程度较大，性质比双键中的一个 π 键稳定。这种认识与实验现象一致。当乙烯通入酸性高锰酸钾溶液或溴水时，

比乙炔褪色快。

3. 共价键的物理属性

碳与其它原子连接一般以共价键结合。共价键的物理属性有偶极矩、等张比容、键长、键角、键能等。中学化学用到的主要是键长、键角和键能。

键长 键长就是指成键的两个原子核之间的平均距离。在不同的化合物中，指定的两个原子以同一类型键结合时，它的键长是相同的或很接近。环境的改变对键长的影响一般很小。

几种原子形成共价键时的键长

键	化合物	键长 (10^{-10} 厘米)	键	化合物	键长 (10^{-10} 厘米)
C—H	烷 烃	1.09	C—N	H ₃ C—NO ₂	1.40
	苯	1.14		H ₂ N—C—NH ₂	1.37
C=C	烯 烃	1.34		O	
	氯乙烯	1.38	C—O	醚	1.44
C=O	甲 醛	1.21	C—F	CHF ₃	1.34
	甲 酸	1.29	C—Cl	CHCl ₃	1.77
C≡C	炔 烃	1.20	C—Br	CHBr ₃	1.91
C与C	苯	1.40	C—I	Cl ₄	2.12
C—C	烷 烃	1.54			
	金刚石	1.542			

键长特性

(1) 键长首先决定于成键的两个原子的特性和成键方式。

(2) 两个指定原子形成的单键最长，双键次之，叁键最

短。

(3) 碳与其它同族原子成键时，键的长度随原子序数的增大而增长。

(4) 新的原子或原子团引入化合物后，对与之相联的键长有一定影响，但对其余原子的键长影响不大。

(5) 键长有可加性， $A-B$ 键长 $= \frac{1}{2} (A-A \text{ 键长}) + \frac{1}{2} (B-B \text{ 键长})$ 。因此可以用原子的共价半径来确定键长。这样计算的键长与实验测得的键长相当一致。

键角 一个原子与另外两个原子（或原子团）形成的共价键在空间所夹的角度叫键角。键角与中心原子成键时所用的原子轨道的伸展方向有关。如甲烷中的 $H-C-H$ ，环己烷中的 $C-C-C$ ，四氯化碳中的 $Cl-C-Cl$ 都是 $109^{\circ}28'$ 。因它们中的碳原子都以 sp^3 杂化轨道与其它原子成键，处于正四面体构型中心。如果成键的中心原子不同，则键角不同。如水中的 $H-O-H$ 与硫化氢中的 $H-S-H$ 的键角分别是 $104^{\circ}45'$ 和 92° 。

根据量子力学的推导，杂化轨道的夹角可用公式：

$\cos \theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha}$ 求得。在 s 与 p 这样简单的杂化轨道中， α 代表 s 轨道在杂化轨道中所占的成分。 $1-\alpha$ 代表 p 轨道在杂化轨道中所占的成分。

sp 杂化轨道的夹角 s 与 p 各占 50%，则 $\cos \theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha} = -\frac{0.5}{0.5} = -1$ ， $\theta = 180^{\circ}$ ，即在两个 sp 杂化轨道所形成的共价键的键角为 180° ，两个键长成一条直线。

sp^2 杂化轨道的夹角 s 占 $1/3$, p 占 $2/3$, 则 $\cos \theta = -\frac{a}{1-a} = -\frac{1/3}{2/3} = -\frac{1}{2}$, $\theta = 120^\circ$ 或 240° , 即在三个 sp^2 杂化轨道所形成的共价键中, 它们的键角都是 120° 。也就是三个键在同一平面内并互相对称。

sp^3 杂化轨道的夹角: s 占 $1/4$, p 占 $3/4$, 则 $\cos \theta = -\frac{a}{1-a} = -\frac{1/4}{3/4} = -\frac{1}{3}$, $\theta = 109^\circ 28'$, 即在四个 sp^3 杂化轨道所形成的共价键中, 它们的键角都是 $109^\circ 28'$ 。这四个键分别指向正四面体的四个顶点, 在空间互相对称。

键能 在使 1mol 的双原子分子 (气态) 破裂, 形成中性原子 (气态) 时所吸收的能量叫键能。键破裂时所吸收的能量愈大, 表示分子中该键愈牢固。因为是双原子分子, 所以该值愈大, 则表示该分子愈稳定, 即该分子的内能愈低。键能的数据一般从测定其离解能求得。键的离解能是指拆开分子 (双原子分子或多原子分子) 某个化学键所需要的能量。对双原子分子来说, 键能和离解能在数值上是相同的。对多原子分子来说, 键能与离解能是不同的。多原子分子中共价键键能一般是指同一类的共价键的平均离解能。以 NH_3 为例:

第一步离解能: $\text{NH}_3(\text{气}) = \text{NH}_2(\text{气}) + \text{H}(\text{气}) - 436 \text{ 千焦}$

第二步离解能: $\text{NH}_2(\text{气}) = \text{NH}(\text{气}) + \text{H}(\text{气}) - 397 \text{ 千焦}$

第三步离解能: $\text{NH}(\text{气}) = \text{N}(\text{气}) + \text{H}(\text{气}) - 339 \text{ 千焦}$

故 NH_3 中 $\text{N}-\text{H}$ 键的键能是

$$\frac{436 + 397 + 339}{3} = 391 \text{ 千焦/摩尔}$$

键能的大小，主要决定于成键的原子之间电子云重叠的程度。重叠愈多，键能愈大。在多原子分子中，各化学键不是孤立的。所以当甲烷中的一个氢被氯取代后形成的一氯甲烷，其中 C—H 键的键能和甲烷中 C—H 键的键能就不同。另外，通过比较同分异构体的生成热发现：支链烷烃的生成热比正烷烃要小。这说明分子中原子的结合顺序对键能也产生影响。

有机物中常见共价键的键能

键	键能(千焦/摩尔)	键	键能(千焦/摩尔)
C—H	410	C—C	347
C—O	364(醇)	C=C	607
	347(醚)	C≡C	778
O—H	460	C=O	732
O—O	276		

一般说，分子中同类化学键的键能愈大，键长愈短，分子愈稳定，发生化学反应愈困难。键能愈小，键长愈长，分子稳定性愈小，愈容易发生化学反应。键角影响着分子的空间排布，其空间形状对分子间的碰撞有重要的影响。所以上述共价键的各个物理属性常常直接决定化学反应能否发生及其难易程度。但是化学反应的发生是多种因素影响的最终结果，键长、键角、键能只是其中的一些因素。所以某一反应能否发生还要看其它条件。

4. 诱导作用和共轭作用

物质的性质不仅由组成分子的原子和原子之间的化学键