

如何学习有机化学

主编 陈宏博

编写 任友达 于丽颖
吴春 李颖
陈宏博

主审 刘宗明

大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

如何学习有机化学 / 陈宏博主编. —大连: 大连理工大学出版社, 2006. 10

ISBN 7-5611-3254-9

I. 如… II. 陈… III. 有机化学—高等学校—教学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 114837 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84703636 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 140mm×203mm 印张: 13.25 字数: 428 千字
2006 年 10 月第 1 版 2006 年 10 月第 1 次印刷

责任编辑: 刘新彦 于建辉 责任校对: 胡照琴
封面设计: 宋 蕾

定 价: 19.80 元

前 言

有机化学是一门与众多学科和人们日常生活密切相关的学科,有机化合物数目庞大,种类众多,反应复杂,经常给人理论体系不明晰的感觉,让很多初学者望而却步。学习有机化学时,若没有掌握正确的学习方法,只是死记硬背,生搬硬套,其结果往往是不得要领,事倍功半,很难谈得上灵活应用。

有机化学是一门在理论指导下的实验学科,虽然目前尚有很多理论上解释不清的现象,但基本上已经形成了完整的基础理论体系,而且有其特有的很耐人寻味的规律性。

为了帮助大家在学习有机化学时能够在短时间内步入该学科的殿堂,领略其中奥妙,以致帮助大家在今后的学习、工作中取得更大的成绩和进步,我们特编写此书。

本书的主体是“学习指导”,在主体部分之前,我们特设“如何学习有机化学”和“有机化合物的结构、性质及命名”两部分。

“如何学习有机化学”部分在本书主编的讲稿的基础上改编而成,是整个课程的一个“导学”,建议大家在学习本课程初期就认真阅读,大家可由此掌握一个良好的学习方法。

“有机化合物的结构、性质和命名”部分总结了有机化合物的结构、性质及规律,这是任友达教授数十年教学经验的总结,并经本书主编补充修订。本部分从分子中原子间的相互影响、酸碱理论在有机化学中的应用方面阐述了有机化合物的结构与性质的对应关系,从“系统命名法”、“官能团优先次序”及“次序规则的主要内容”等方面列举了有机化合物的命名方法。建议大家在学习过程中随时参考,特别是在课程阶段复习时参照更好。

全书主体部分分为 15 章,每章结构如下:

内容概要 从结构与性质的关系角度总结了各章基本内容,

对基本化学性质进行归纳总结,帮助读者将各章内容条分缕析,复习时做到有的放矢。

例题解析 提供了一定数量的典型例题。通过这些例题及其解析,可进一步理解并掌握各章的基本内容。

习题全解 给出了《有机化学》(陈宏博主编,大连理工大学出版社出版)各章所附的全部习题及解答。(使用其他版本教材的读者,也可将此部分作为例题或练习题。)

同步练习 精选部分有代表性的试题,供读者自我检查。

同步练习参考答案 学习任何一门课程,只有及时做练习题,才能巩固和检查所学知识,对于庞杂的有机化学内容更是如此。有些习题看起来容易,但未必能正确解答。读者一定要独立思考,亲自动笔做一定量的习题。因此,本参考答案大多是给出思路及简单答案,仅供读者对照、参考。

本书可与国家精品课程教材《有机化学》(陈宏博主编,大连理工大学出版社出版)配套使用,也可作为其他版本《有机化学》教材的学习参考用书。

本书“如何学习有机化学”部分由陈宏博完成,“有机化合物的结构、性质及命名”部分由任友达和陈宏博完成,其他内容由于丽颖、吴春、李颖、陈宏博完成。研究生曹放做了大量具体细致的资料整理及校对工作,在此表示感谢。全书由陈宏博统稿并最终定稿。刘宗明教授审阅了本书初稿,并提出了宝贵意见。

读者有任何建议或意见,请直接与我们联系,联系方式:

电 话 0411-84707962

E-mail jcf@dutp.cn

编 者
2006年10月

目 录

如何学习有机化学 / 1		
有机化合物的结构、性质及命名 / 9		
有机化合物的结构与性质 / 9		
有机化合物的命名 / 35		
第 1 章 绪 论 / 41		
内容概要 / 41	例题解析 / 46	习题全解 / 50
同步练习 / 53	同步练习参考答案 / 54	
第 2 章 饱和烃 / 56		
内容概要 / 56	例题解析 / 59	习题全解 / 62
同步练习 / 67	同步练习参考答案 / 68	
第 3 章 对映异构 / 70		
内容概要 / 70	例题解析 / 73	习题全解 / 78
同步练习 / 83	同步练习参考答案 / 84	
第 4 章 不饱和烃 / 86		
内容概要 / 86	例题解析 / 97	习题全解 / 108
同步练习 / 119	同步练习参考答案 / 121	
第 5 章 芳 烃 / 124		
内容概要 / 124	例题解析 / 129	习题全解 / 138
同步练习 / 146	同步练习参考答案 / 147	
第 6 章 有机化合物的波谱分析 / 149		
内容概要 / 149	例题解析 / 153	习题全解 / 156
同步练习 / 163	同步练习参考答案 / 163	
第 7 章 卤代烃 / 164		
内容概要 / 164	例题解析 / 174	习题全解 / 191
同步练习 / 200	同步练习参考答案 / 201	
第 8 章 醇、酚、醚 / 202		
醇 / 202	内容概要 / 202	例题解析 / 204
酚 / 213	内容概要 / 213	例题解析 / 215

● 如何学习有机化学

醚 / 220	内容概要 / 220	例题解析 / 223
习题全解 / 229	同步练习 / 239	同步练习参考答案 / 240
第 9 章 醛和酮 / 243		
内容概要 / 243	例题解析 / 249	习题全解 / 261
同步练习 / 272	同步练习参考答案 / 274	
第 10 章 羧酸和取代羧酸 / 276		
内容概要 / 276	例题解析 / 279	习题全解 / 287
同步练习 / 295	同步练习参考答案 / 296	
第 11 章 羧酸衍生物 / 298		
内容概要 / 298	例题解析 / 305	习题全解 / 321
同步练习 / 331	同步练习参考答案 / 333	
第 12 章 有机含氮化合物 / 336		
内容概要 / 336	例题解析 / 345	习题全解 / 353
同步练习 / 364	同步练习参考答案 / 365	
第 13 章 杂环化合物 / 368		
内容概要 / 368	例题解析 / 374	习题全解 / 380
同步练习 / 389	同步练习参考答案 / 390	
第 14 章 碳水化合物 / 392		
内容概要 / 392	例题解析 / 397	习题全解 / 401
同步练习 / 405	同步练习参考答案 / 406	
第 15 章 蛋白质及核酸 / 407		
内容概要 / 407	例题解析 / 412	习题全解 / 413
同步练习 / 416	同步练习参考答案 / 418	

如何学习有机化学

对于具有一定化学基础但还没有系统地学习过有机化学的大部分大学生来说,对有机化学的学习普遍有一种畏难情绪,这主要是由以下两个方面的原因造成的。

首先,这是由有机化学课程自身的特点所导致的。从课程的完整性来看,有机化学不像数学那样有很强的规律性,也不像物理那样有完整的系统性。一个有机化合物在不同的条件下可以发生不同的变化,即使在同一条件下也会有不同的变化同时发生,不同类型的有机化合物在一定的条件下又可以发生同类的化学变化。这使有机化学的主要内容——化学反应显得错综复杂,难于“理清”,不易“学透”,常常是在解答有机化学题目时顾此失彼,不知所措。甚至有时把题目做对了,却不知其然;而把题目做错了,又不知其所以然。从研究对象来看,有机化学所涉及的有机化合物种类繁多,数量庞大,性能千差万别。有机化学发展到目前,仍然是一门以实验为主,理论与实验相结合的学科,对各类有机化合物的研究并不像经典力学那样尽善尽美,时常给学习者造成“繁杂”、“模糊”的感觉。

其次,学生对有机化学的学习还没有真正掌握其要领。一方面是学生在学习各类有机化合物的性质时,对其典型化合物的结构与性质的对应关系没有掌握好;另一方面是学生没有建立起适应有机化学课程特点的学习方法。在四年制普通高等学校里,有机化学是大学二年级相关专业的课程,对于学习有机化学的初学者来说,能够顺利地入门,尽快地适应有机化学课程的特点是非常重要的。一般情况下,若想在较短的时间内(比如经过 60~70 学时的课堂教学)掌握好有机化学这门课程的主要内容,是要下一番功夫的。有机化学课程内容繁杂,学习有机化学不但要记忆很多的知识点(比如:定义、概念、原理、规则、规律、结构特征、基本性质、分析鉴别方法、制备方法、重要的反应条件等),还需要学习者具有较好的形象思维能力和较强的逻辑推理能力。当然具备一定学前基础是不可缺少的。例如,在基础化学(或普通化学)和无机化学中学过的:价键理论、共价键的形成、共价键的属性、碳原子的价电子轨道杂化、电负性的概念、酸碱理论、化学反应的活化能、过渡态、基元反应、反应速率、化学平衡等等。

同学们要学好有机化学,首先必须要掌握好基本概念和原理,记住定义和

规则,其次要抓住结构与性质的对应关系,这是学好有机化学的基础和先决条件。而建立一个好的学习方法,是学好有机化学的前提和保障。按有机化学的特点和课程教学过程以及该过程中各环节之间的相互关系和作用,我们提出以下两点供同学们参考。

1. 遵循传统的学习规律,做好预习、听课、复习、答疑各个基本环节的学习
学习无任何捷径可走,只有认真遵循学习规律的同时,加上自己的勤奋和努力,才有可能切实掌握书本上的知识,并将其转变为自己的智慧。那种完全抛弃中学基本的学习方法和规律,“急功近利”的想法是不足取的。因此,以下再简要阐述一下基本的学习方法和学习规律。

(1) 做好课前预习

预习有两层含义:一是把将要在课堂上学习的内容(按教师给出的教学进度)提前浏览一下,了解本次课堂教师要讲述的有关内容,做到心中有数。二是对相关内容提前自学一下,对基本内容、重点、难点等(按教师给出的教学大纲和基本要求)有所了解,以便在课堂上有针对性地听课,提高听课效果。但是现在大学生的学习任务很重,没有过多的时间用于自学,况且要学的课程也很多,即便如此,仅仅是在上课前5分钟翻阅一下教材,看个大概,也是有益的。

(2) 认真听课,做好笔记

认真听课是重要的学习环节,在课堂上不但要注意力集中,积极思考,还应主动配合教师,形成互动式教与学,对教师讲述的重点内容以及在听课中产生的问题做提纲式记录是十分必要的,这有助于在听课过程中逐步地形成知识主线,要点明确,重点突出,有利于课后复习。

(3) 课后及时复习、独立完成作业

课后复习最好是在上课当天,以课上所做的笔记为主导,适时地对教材的相关内容认真阅读,并将书中给出的定义、概念、规则、结论等结合自己的心得记录下来,补充到笔记中去。这样做,不但可以对所学的内容加深理解,强化记忆,还有助于日后的复习、总结。作业完成的质量是对课上所学的内容和课后复习的内容的掌握程度的客观检验与评价。作业完成的量不应过少,否则起不到自检、巩固、熟练、提高的作用。独立完成作业指的是不应该在遇到不会做的题目时,直接把学习指导书中的答案抄写上,应该带着问题重新学习教材中的相关内容,也可以与同学进行讨论,还可以看看学习指导书或其他教科书对这个问题是怎样讲述的,问题搞懂了,弄清楚了给出的答案的道理,再来完成这个题目,收获会更大、印象会更深刻。这也是再学习、不断提高的过程,也有助于培养良好的学习作风和钻研精神。

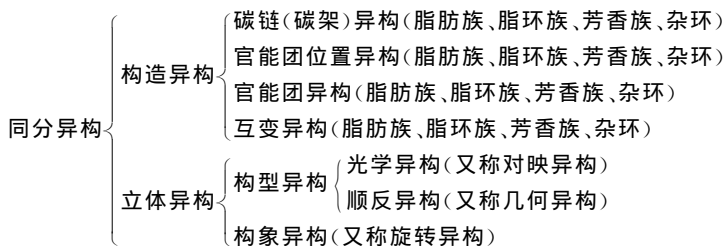
(4) 重视辅导课, 主动答疑

当有机化学课程学到一定阶段时, 教师会安排相应的辅导课程, 在辅导课程中, 通过讲解习题、问题讨论, 把教学基本要求、重点和难点体现其中, 并进行针对性训练, 这是保证教学质量的重要辅助教学环节。对学生来说, 通过上辅导课, 在教师的引导下, 通过典型例题解决学习中存在的问题, 提纲携领, 查漏补缺, 对学习有机化学有事半功倍的效果。在上课时或辅导课上, 以及在自习、完成作业、看书中, 总会有一些问题, 自己不能完全解决或搞不懂, 这就要及时地主动找老师答疑。答疑可在规定时间进行, 也可以在上课前、下课后或课间休息时间向老师请教, 及时解决问题。不留尾巴, 不欠账, 对后续有机化学的学习是非常重要的, 这点几乎是所有学过有机化学的学生的同感。

2. 自觉地做好阶段性归纳总结

自觉地做好阶段性归纳总结, 是大学学习与中学学习最主要的区别。中学学习, 大部分是在老师的指导下, 完成阶段性的复习和总结, 而大学学习, 学生必须自觉地完成这项任务。

学习有机化学是一个逐渐积累的过程, 适时地对所学的内容进行阶段性总结, 把众多的知识点分类归纳, 以点(知识点)划线(结构与性质主线), 由线总结到方面(某类化合物的基本性质), 如此不但可以对所学内容能够从整体上统览, 又可以取其精华, 把书由厚变薄, 既有利于相对完整、系统地学习、复习所学的内容, 又有利于抓住重点, 掌握基本内容, 为后续内容的学习打好基础。特别是到了期末, 做好归纳总结, 对复习好有机化学, 取得好成绩至关重要。归纳总结有纲领式、目录式和图表式。例如: 有机化合物中的同分异构现象很普遍, 其主要知识点分布在各章节的范围也比较宽, 可纲领式地归纳总结如下:

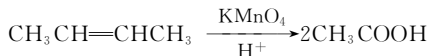
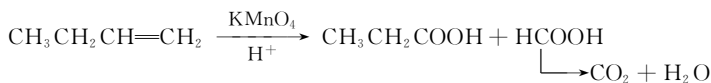
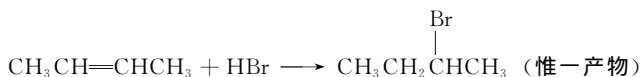
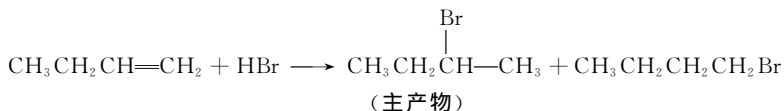


对于各类有机化合物的命名, 就可以按目录式来归纳总结。在这里把这个题目作为学习任务, 希望同学们在日后的学习中完成。

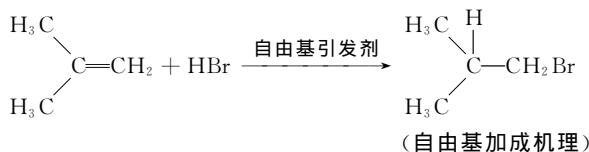
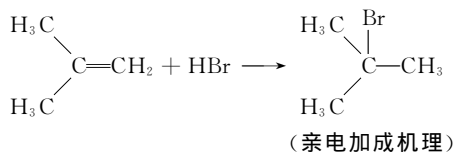
在学习有机化学的过程中, 最关键的环节是掌握各类有机化合物的结构, 抓住结构与性质相对应这条主线。有机化合物的结构是决定化合物的性质的

● 如何学习有机化学

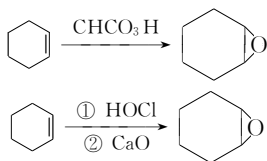
内在因素,不同类型的化合物,结构特征不同,表现出的性质(化学性质、物理性质)就不同。这一点同学们在中学时期通过对有机化合物的学习就已经认识到了。同类化合物(如同分异构体)在相同的外界条件下发生同类型的反应,由于反应物的构造或结构不同,反应的结果就不同。例如:



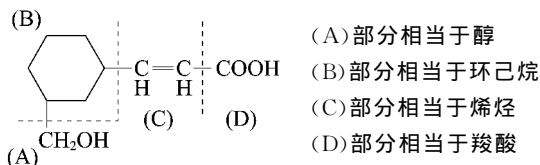
在这里还需特别指出的是,以前在学习无机化学时,对于一个化学反应的发生,我们只注重反应物与试剂在一定的条件下作用,得到产物。在有机化学的学习中,我们还要知道一个化学反应的发生是沿着什么途径,怎样进行的,这就是反应机理。同一化合物与同一个试剂反应,因为条件不同,反应的主产物不同,是因为反应发生的方式和进行的途径不同,即反应机理不同,例如:



一个化合物与不同的试剂反应,也可以得到相同的产物,这也是反应机理不同导致的。例如:



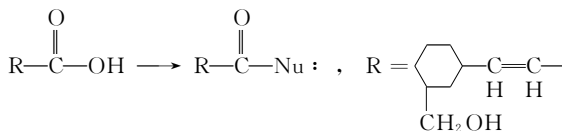
对于简单的各类有机化合物,其结构特征和基本化学性质比较容易掌握。例如:在中学有机化学学习中就知道烯烃可以发生加成反应,容易被氧化,原因是烯烃分子中存在 $C=C$ 官能团;伯醇可以被氧化生成醛或酸,醇中的羟基可以被卤原子取代生成卤代烷,醇还可以在酸催化下发生分子间脱水生成醚,又能发生分子内脱水生成烯烃;苯可以发生硝化反应、磺化反应,分别生成硝基苯和苯磺酸,苯还可以催化加氢生成环己烷等等。这些基本性质在大学有机化学的学习中,仍然是很重要的,只有掌握好各类有机化合物的基本性质和结构特征,才能对较为复杂的有机化合物从结构特征到分子内各官能团之间的相互影响及其产生的结果或特性,有一个较完整的认识。下面给出的化合物其名称是 3-(3-羟甲基环己基)丙烯酸,它可以看成是由(A)、(B)、(C)、(D)四部分组成的。



这个化合物比较复杂,但我们可以根据这 4 个组成部分的结构和性质来预测这个化合物应当具有的一些化学性质,由这 4 个部分之间的相互关系可以推测它还应具有什么样的性质。

该化合物(含 $-OH$ 、 $C=C$ 、 $-COOH$ 及六元环)属于不饱和羟基酸,母体是羧酸。其结构特征与化学性质的对应关系是:

(1) $-COOH$ 使化合物有酸性。由羧酸可以通过化学反应得到羧酸的衍生物。



如果 $Nu=OC_2H_5$, 则构成羧酸乙酯。

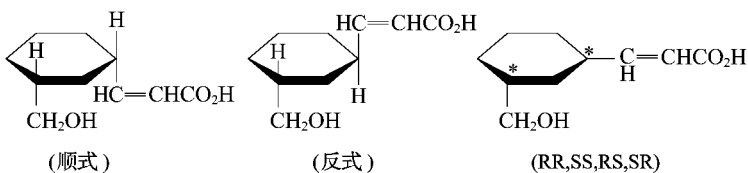
(2) 分子中的 $C=C$ 使化合物具有烯烃的性质,碳碳双键可以发生加成反应、氧化反应等。

(3) 分子中含有 $-CH_2OH$, 则化合物具有醇的性质,可以发生伯醇的氧化、醇羟基被卤原子取代、醇脱水、醇被酯化等反应。

以上是由分子中各官能团的结构和性质的对应关系得到的。如果从分子结构的构型和构象方面分析,还可以得到如下立体化学结论:

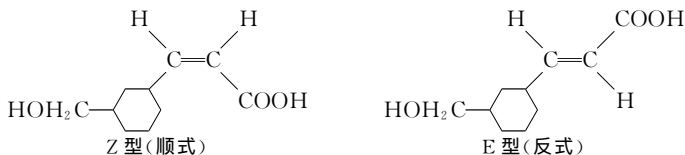
(1) 分子中(B)部分是 1,3-二取代的环己烷,两个取代基在环己烷的同侧

和反侧则构成顺反异构体：



标注“*”的两个碳原子是手性碳原子。这两个手性碳原子构造不同,可形成四个光学异构体,其中有两对对映异构体,而且这四个光学异构体包含了二取代环己烷的顺反异构体。

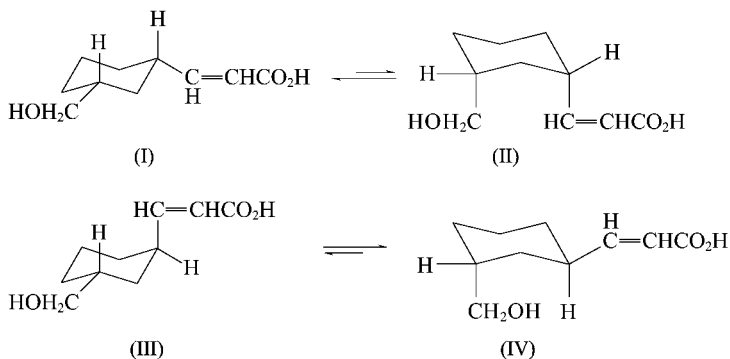
(2)分子中的(C)部分是碳碳双键,两个不饱和碳原子上连接的氢原子,处于双键的同侧或异侧时,构成了双键的顺反异构,或者按双键碳原子连接优先基团的方向、顺序不同,可形成烯烃的 Z/E 构型异构:



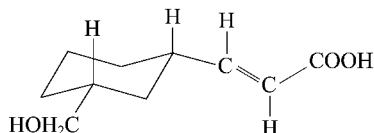
这两个异构体以反式(E型)有较好的热力学稳定性。Z/E构型的出现导致了整个分子的立体异构体总数为8个,即:



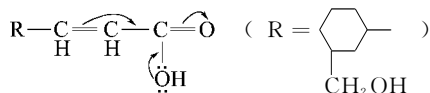
(3)从1,3-二取代环己烷的构象分析还可以得出:顺式构型的异构体以构象(I)为优势构象,反式构型的异构体以构象(IV)为优势构象,4个构象的稳定性顺序为:(I)>(IV)>(III)>(II)



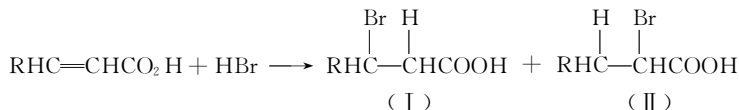
下面我们再来看一下这个分子中各官能团之间有何相互影响以及性质有何变化和异同。分子中—COOH 和—CH₂OH 两部分相距较远，相互间的影响可能很小，但—COOH 和—CH₂OH 都可在分子间形成氢键，以—COOH 形成分子间氢键的能力较强；—CH₂OH 和—COOH 虽然都可以电离出氢离子，但—COOH 的酸性很强，—CH₂OH 的酸性却非常弱。虽然分子中(B)和(C)两部分的不饱和度都是 1，但(B)为饱和脂环，(C)为烯烃；从环己烷的构象和烯烃的构型两方面考虑，这个化合物应以下面的结构(构型与构象)为热力学稳定性最好。



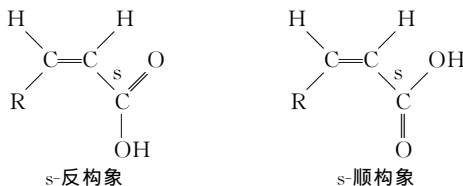
分子中(C)和(D)两部分相连，构成了丙烯酸的骨架，其中 C=C 与羧基中的 C=O 之间存在着 π - π 共轭体系，而且羧基中氧原子上的孤对电子与这个 π - π 共轭体系又存在 p- π 共轭效应。



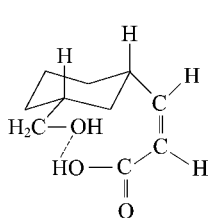
由于 sp^2 杂化的氧原子电负性很大，所以，在共轭体系中 C=C 的 π 电子或—OH 中的 p 电子向 C=O 离域，结果导致 C=C 的 π 电子云密度下降，C=O 的 π 电子云密度增加，表现在化学性质上，羧基中的 C=O 与亲核试剂的加成反应活性下降，C=C 发生亲电加成的反应活性比普通的烯烃要小，如果使用 HBr 与 C=C 发生加成反应，主产物是(I)而不是(II)。



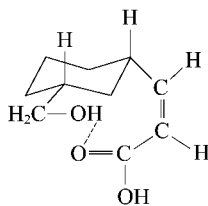
由于形成双键的碳原子是 sp^2 杂化，所以(C)和(D)两部分，即丙烯酸的骨架碳原子应当是共平面的，C=C 和 C=O 对连接两者的单键而言，还存在着 s-顺和 s-反两种构象：



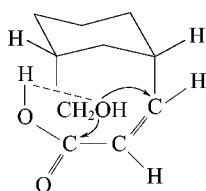
如果把分子中丙烯酸部分的 *s*-顺和 *s*-反两种构象与环己烷的构象综合起来考虑,当 1,3-二取代环己烷是以顺式构型的不同构象状态存在时(aa, ee), 就可以出现分子内—CH₂OH 与—COOH 两者之间的相互作用。例如:形成分子内氢键,在一定条件下发生分子内 C=C 与—OH 加成反应和醇与酸生成酯的反应。



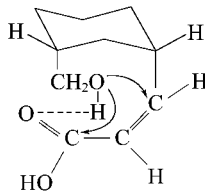
(Z)e,e,s-反



(Z)e,e,s-顺



(Z)a,a,s-反



(Z)a,a,s-顺

像这种比较复杂的构象分析内容,在基础有机化学的教学中不做要求,若是能考虑到这种程度,能分析到这种结构与性能之间的关系,说明对有机化学这门课程学得的确很好了。

在教科书中,或是教师在讲课中,都会提到“结构决定性质”。有机化合物的结构就是指分子中成键原子的连接顺序、成键方式、原子或基团的空间关系。分子中直接成键的原子之间、非直接成键的原子之间、成键电子以及未成键电子之间的相互作用和影响决定了化合物应具有的化学性质。这些作用和影响既有一定的内在规律,但在不同的外界条件下也是多变的,因而表现在化合物的性质方面则是多种多样的。有的是已经认识的、清楚的、可以预料的;有的现在还没有认识清楚,甚至不能预料。这正是有机化学的诱人之处,它吸引着有机化学工作者在由化合物的结构认识化合物的性质方面不断地探索、研究、实践。

有机化合物的结构、性质及命名

● 有机化合物的结构与性质 ●

化合物的结构表达了化合物的分子由哪些原子和什么样的键组成,以及这些原子和键在空间的分布。它是由大量化学反应事实及物理性质测定推导而来,反过来,又表征了化合物的一系列化学性质及物理性质。学习化学必须掌握化合物的结构和性质的关系,在学习有机化学时掌握这种关系更加重要,否则就很难理解有机化合物的多种多样的化学变化和一定的物理性质及其变化规律。

化学反应式是表示化合物和试剂在一定条件下发生的化学变化。要了解化学反应式的内涵,不仅要了解反应物的结构和性质,而且要了解试剂的结构和性质。其实,试剂也是化合物,只不过在反应中的作用或地位不同而已。其次,试剂既可以是有机化合物,也可以是无机化合物,而且在通常情况下,大多数试剂属于无机化合物。如果在学习无机化学时,没有注意分析化合物的结构和性质的关系,在学习有机化学时要补上这一课。把反应物和试剂两者的结构和性质结合起来进行分析,便容易理解两者之间发生化学反应的关系。

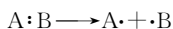
一、分子中原子间的相互影响

分子好比一部完整的机器,由若干零件组成。组成分子的零件是原子和化学键。但组成分子的原子和化学键与组成机器的零件不同。组成机器的零件是固定的或静止的,而组成分子的原子和化学键却处在不断运动中,它们之间的影响也比较复杂。远在 19 世纪中期布特列洛夫等人就认识到原子在分子中的相互影响,并把这种影响分为直接和间接两种。不过,当时对这些影响的认识只是一种理论概念,需要通过化学反应来证明这些影响的存在,对其本质尚缺乏认识。现在我们不仅对这些影响的本质有所认识,而且更加深化和具体。为了便于了解化合物的结构和性质的关系,仍然可以把原子在分子中的相互影响概括为直接影响和间接影响两种。

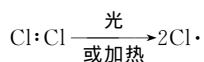
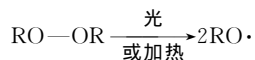
1. 分子中原子间的直接影响

(1) 共价键的断裂方式

共价键有两种断裂方式,一种是成键的一对电子平均分给两个原子或原子团:



这种断裂方式称为均裂。均裂生成的带有单电子的原子或原子团称为自由基(又称游离基)。自由基很活泼,一般只存在于反应过程中。由自由基引起的反应称为自由基反应。同种原子间的单键如 O—O、Cl—Cl、C—C 键等及电负性相近的两个原子间的单键如 C—H 键在非极性环境中光照或加热容易生成自由基。例如:



在自由基引发下,也可以使某些极性键生成自由基。例如:



另一种方式是成键的一对电子为电负性较强的一个原子或原子团所占有,带有负电荷,另一个原子或原子团则带有正电荷:



这种断裂方式称为异裂。异裂反应通常是在酸、碱存在下或在极性溶剂中进行。这种经过异裂生成离子的反应称为离子型反应。异裂反应根据反应试剂的类型不同,又分为亲电反应和亲核反应两类。大部分有机化学反应属于离子型反应,是我们学习的主要内容。

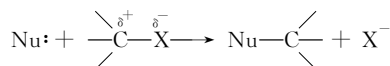
(2) 键的极性

不同原子连接成的键,电子云偏向电负性较大的原子方面,另一个原子的电子云密度相对降低,在这两个成键的原子上分别带有部分负电荷和部分正电荷。例如:

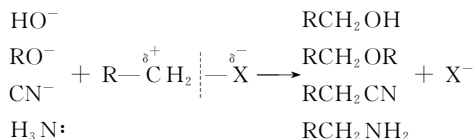


带有部分正电荷的原子容易受到供电试剂(又称亲核试剂)的进攻;带有部分负电荷的原子容易受到亲电试剂(接受电子的试剂)的进攻。

绝大部分共价键很难或很少直接生成离子,但是带有部分正电荷或负电荷的共价键分子,由于受到相应试剂的进攻而发生反应。其结果,使两个成键原子间原来共有的一对电子为电负性较强的原子所带走,而电负性较小的原子上以正离子或相当于正离子的关系发生反应。



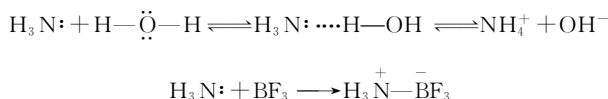
离子型反应涉及到反应物和试剂(有时候是溶剂)两方面。只有这两种物质相互配合的时候,即一方容易接受电子对,另一方具有供给电子对的情况下,反应才容易发生。例如,卤代烷在亲核试剂作用下,容易发生取代反应。



由于亲核试剂进攻而发生的取代反应称为亲核取代反应。

(3) 未共用电子对

在上述卤代烷的亲核取代反应中,负离子具有供电性质是很易理解的。值得注意的是氨分子中氮原子上的未共用电子对的供电性。未共用电子对为一个原子所独有,只受到这个原子核的吸引,一般来说,它比单键的成键电子对(它受两个成键原子核的吸引)的供电性强。由于它的供电性,所以具有未共用电子对原子的分子属于路易斯碱。例如,氨的碱性以及氨和 BF_3 形成配合物都是由于氮原子上的未共用电子对所引起。



未共用电子对随所在原子不同,显示出不同的供电性。原子的电负性愈弱,供电性愈强;原子的体积愈大,供电性相对增大。例如:氨的碱性大于水,更大于 HF ; H_2S 的供电性大于 H_2O 。

(4) 键的极化度

在外电场影响下,成键电子和未成键电子的电子云变化的程度,称为键或原子的极化度。原子的体积愈大,电负性愈弱,它形成的键的极化度愈大。键的极化度和键的极性不同。键的极性是由于两个成键原子的电负性不同所引起的,也就是它们固有的,不受外界的影响。而键或原子的极化度(由分子的极化度计算而来)受外界的影响。在化学反应中,键的极化度具有重要意义。例如卤代烷的亲核取代反应的活泼顺序为: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$, 这从键的极性的角度来看是不能理解的,但从键的极化度来看,便迎刃而解。氟、氯、溴、