

必修二有机知识整理

Lucas 2011

2024 年 10 月 13 日

预备知识

0.1 有机物的习惯命名

- 1) 碳原子数不多于 10 时，以“甲乙丙丁戊己庚辛壬癸”代表碳原子数量
- 2) 同分异构体不多于三个时，以“正异新”加以区分
- 3) 只有 C、H 的称为烃，只有 $\begin{array}{c} | \\ -C-C- \\ | \end{array}$ 的称为烷，有 $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$ 的称为烯，有 $-C\equiv C-$ 的称为炔
- 4) 各种基团： $-CH_3$ 称为甲基、 $-CH_2-$ 称为亚甲基、 $-\overset{|}{CH}-$ 称为次甲基；同理， $-C_2H_5$ 或 $-CH_2CH_3$ 为乙基

0.2 有机物的表示

分子式：同类元素合并在一起写，如： C_2H_6

最简式：把分子式化为最简整数比，如： CH_3

结构式：“亮剑”，将每个键标出来，如下左一（ CH_4 ）：

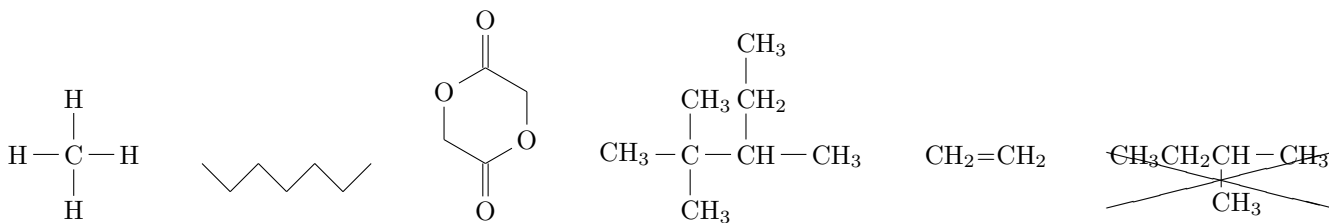
键线式：在起点、拐点、交点、终点都有一个 C，剩余 H 自己补充，如下左二（ C_7H_{16} ）、左三：

结构简式：省略到任意一步即可，但在同一个式子中省略程度要统一，如下左六就是一个典型的错误例子：

Step 1（推荐只省略到这一步）省略 C-H 键，注意支链只能连在 C 上，不能有连到 H 上的趋势。如下左四、左五：

Step 2 省略 C-C 键，用“()”表示支链，如： $CH_3CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$

Step 3 将相同基团合并写，如 $C(CH_3)_3CH(C_2H_5)CH_3$ ：（与下左四是同一分子）



0.3 官能团、同系物

官能团：决定有机化合物特性的原子或原子团叫做官能团。例如羟基是醇类物质的官能团，碳碳双键和碳碳三键分别是烯烃和炔烃的官能团。


同系物：结构相似，官能团的种类与数目相同（可用不饱和度判断）

e.g. 苯的同系物：苯环数量为一旦支链为烷基的是苯的同系物

0.4 不饱和度

定义：相比于 C_nH_{2n+2} ，每少两个 H，称为一个不饱和度 (Ω)

e.g.

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 、环烷	一个不饱和度
$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $2\times$ 一个不饱和度	两个不饱和度
	四个不饱和度

0.5 同分异构体

具有相同分子式但具有不同结构的物质的互称，如正丁烷和异丁烷互为同分异构体

0.5.1 碳链异构

即由碳骨架不同而导致的异构现象，可以按以下步骤枚举出其所有同分异构体：

Step 1 主链由长到短（主链长度 \geq 支链长度） Step 2 支链由整到散 Step 3 位置由轴到边不到端

比如， C_6H_{14} 有 5 种碳链异构体， C_7H_{16} 有 9 种碳链异构体， C_8H_{18} 有 18 种碳链异构体

0.5.2 位置异构

即由官能团位置不同而导致的异构现象，对于具体情况有具体方法：

1) 醚键：串氧法 \Rightarrow 先枚举碳骨架异构情况，再在两个碳原子中串氧原子

2) 碳碳双键、碳碳三键：类似串氧法，但要注意“碳四价”原则，若某一碳原子已经饱和（连接了四个基团），其附近就不可能再有双键

3) 单取代基：烃基 + 官能团 \Rightarrow 将官能团固定，同分异构体数为烃基异构数

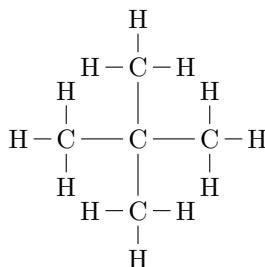
其中烃基的异构数分别为：（推荐记忆以加速解题）

甲基	乙基	丙基	丁基	戊基
1	1	2	4	8

等效氢法 \Rightarrow 数等效氢种数，同分异构体数为等效氢种数

等效氢，即相同化学环境的氢原子，如以下位置上的氢：

i. 同碳氢 ii. 对称位置上的氢 iii. 同碳甲基氢，如下图中所有氢原子都是等效氢



4) 二取代基：定一移二 \Rightarrow 先固定一个取代基的位置，再移动第二个，依次枚举

5) 多取代基：互补法 \Rightarrow e.g. C_2H_6 的二取代数 = C_2H_6 的四取代数

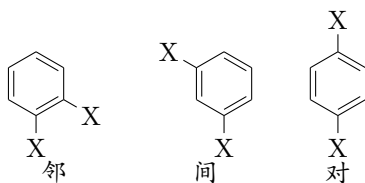
6) 脂环化合物：环上碳原子由多到少依次枚举

e.g. C_5H_{10} 的为脂环化合物的同分异构体由以下 5 种：

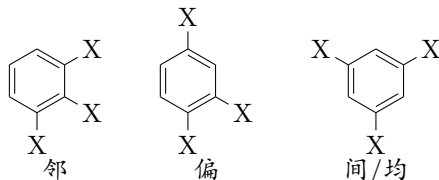


7) 苯环:

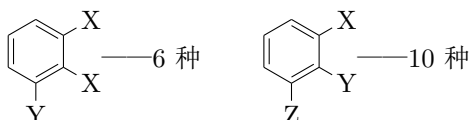
i. 两个取代基



ii. 三个相同取代基



iii. 三个不同取代基



0.5.3 官能团异构

即由官能团不同而导致的异构现象，以下是可能发生官能团异构的组合：

- 1) 烯烃 \Leftrightarrow 环烷烃 ($\Omega = 1$)
- 2) 炔烃 \Leftrightarrow 二烯烃 \Leftrightarrow 环烯烃 ($\Omega = 2$)
- 3) 醇 \Leftrightarrow 醚 ($\Omega = 0$)
- 4) 醛 \Leftrightarrow 酮 ($\Omega = 1$)
- 5) 酸 \Leftrightarrow 酯 ($\Omega = 1$): 分碳法 \Rightarrow 分别找到产生目标酯的酸和醇所含碳原子数

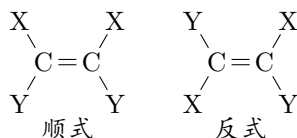
e.g. $C_5H_{10}O_2$

酸	1	2	3	4
酸种数	1种	1种	1种	2种
	4种	+ 2种	+ 1种	+ 2种 = 9种
醇种数	4种	2种	1种	1种
醇	4	3	2	1

注：只含一个碳的羧酸是甲酸，结构式为 $H-\overset{O}{\parallel}C-O-H$ ，含有羧基和醛基的性质，但习惯上只说其含有羧基

0.5.4 顺反异构

因为有 $\begin{matrix} \diagdown & & / \\ & C=C & \\ / & & \diagdown \end{matrix}$ ，且在其所连接的基团中，至少有两个基团与众不同。请看下面的例子：

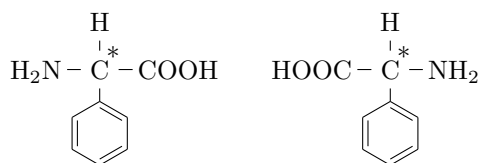


0.5.5 对映异构

即手性分子，中学阶段对其判断不做要求，只要求掌握手性碳原子的判断（一般用“*”标识）：

- 1) 为 sp^3 杂化
- 2) 所连接的四个基团不同

e.g.



0.6 有机反应方程式

- 1) 有机反应复杂且常伴有副反应发生，故使用“ \longrightarrow ”而非“ \equiv ”
- 2) 有机物常有很多同分异构体，故除了燃烧反应使用分子式，其他一律使用**结构简式**

1 甲烷

1.1 烷烃

只含有 C 和 H 两种元素，分子中的碳原子都以单键结合，碳原子的剩余价键均与 H 结合，使 C 的化合价都达到“饱和”。这样的一类有机化合物称为**饱和烃或烷烃**，分子式为 C_nH_{2n+2} 。

1.2 甲烷的结构

正四面体

如何证明甲烷的结构为正四面体？

- 1) 晶体的 X 射线衍射测得键长相同，键角为 $109^\circ 28'$
- 2) 只有一种二氯甲烷

1.3 烷烃的物理性质

烷烃为无色无味的难溶于水的物质，其密度均小于水。

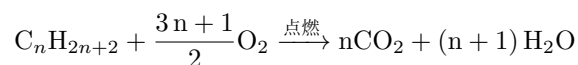
对于直链而言，常温下物质状态满足下表：

$C_1 \sim C_4$ + 新戊烷	气态
$C_5 \sim C_{17}$	液态
$C_{18} \sim C_\infty$	固态

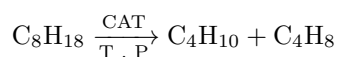
同碳数的同分异构体中，支链越多，熔沸点越低。

1.4 烷烃的化学性质

- 1) 烷烃比较稳定，常温下一般不与强酸、强碱或强氧化剂（酸性高锰酸钾）反应
- 2) 烷烃可以在空气中完全燃烧，放出大量的热，**没有黑烟**



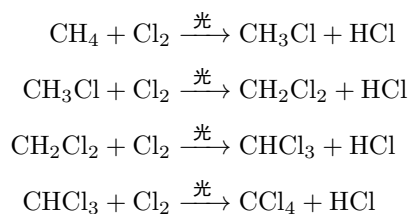
- 3) 烷烃在较高的温度下会发生裂解，生成烷和烯，反应条件通常是**催化剂、加热、加压**



- 4) 取代反应。在光照条件下，烷烃会和卤素发生取代反应，具体见下面的实验部分：

1.5 实验：甲烷与氯气的取代反应

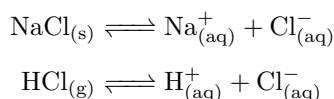
方程式：



注：这四个反应将会同时进行，无法控制其先只反应到第一步，故一般工业合成不采用取代反应，分离成本较大。

实验现象：

- 1) 液面上升 \Leftarrow 试管中气体被消耗
- 2) 黄绿色逐渐变浅 \Leftarrow 氯气被消耗
- 3) 试管壁出现油滴 \Leftarrow $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3, \text{CCl}_4$
- 4) 试管内有白雾 \Leftarrow HCl
- 5) 水槽中析出白色晶体 \Leftarrow 水槽中有如下平衡：

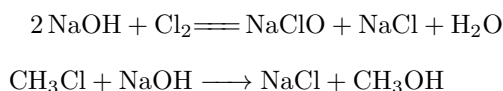


为什么要用漫射光？

- 1) 暗处不反应
- 2) 强光会爆炸

尾气处理：

使用 NaOH 溶液：



2 乙烯

分子式为 C_2H_4 ，结构式为 $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ ，结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。另外，丙烯结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ，官能团是碳碳双键。

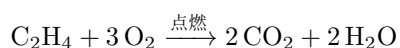
乙烯可以用来催熟水果，热知识：你吃的香蕉都是在未成熟时摘下来并用乙烯催熟的。

2.1 乙烯的物理性质

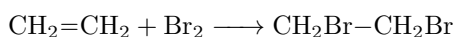
乙烯是一种无色、稍有气味的气体，密度比空气的略小，难溶于水。

2.2 乙烯的化学性质

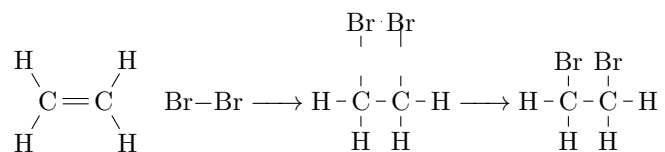
- 1) 乙烯具有还原性，可使酸性高锰酸钾溶液褪色，被氧化成 $\text{CO}_2 \Rightarrow$ 有“ $\text{C}=\text{C}$ ”的都可与强氧化剂反应
附：氧化/还原反应的判断： 氧化反应：加 O 去 H 还原反应：加 H 去 O
- 2) 乙烯能在空气中燃烧，火焰明亮且伴有黑烟（含碳量高不易完全燃烧）



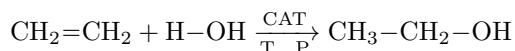
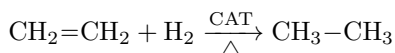
3) 加成反应。乙烯能使溴的四氯化碳溶液褪色 \Rightarrow 有 “ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ ” 的都可发生加成反应



反应历程:



还可以在特定条件下与氯气、氢气、氯化氢发生加成反应:

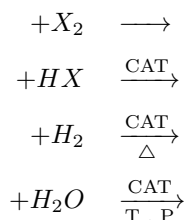


在水、卤化氢与烯烃的加成反应中, 主要产物的 H 总是加在连氢最多的碳原子上。(氢上加氢)

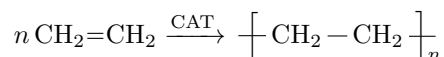
如:



附: $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 加成反应的条件:

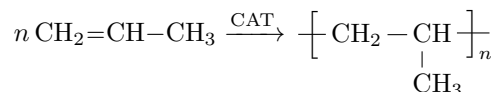


4) 加成聚合反应, 即加聚反应。乙烯与自己发生加成反应, 连成很长很长的一条链:



其中 “ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ” 称为链节, n 称为聚合度, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 称为单体。

同理, 丙烯也能发生类似的反应:



3 乙醇

分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 结构式为 $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$, 结构简式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。是烃的衍生物, 官能团为羟基。用于生产医

药、香料、化妆品、涂料等, 常用 75% 的酒精消毒。

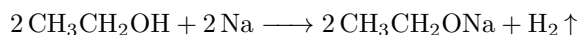
3.1 乙醇的物理性质

乙醇无色、有特殊香味; 密度比水小, 易挥发; 是一种重要的有机溶剂, 能够溶解多种有机物和无机物, 并能与水以任意比例互溶。

在使用蒸馏分离水和乙醇时, 由于沸点接近, 需在混合物中加入 CaO 吸水, 把问题转化为将乙醇和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分离, 后者是离子化合物, 沸点较高, 分离效果较好。

3.2 乙醇的化学性质

1) 置换反应。与 Na 反应，生成离子化合物乙醇钠 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$



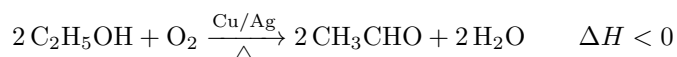
现象：比水与钠的反应温和的多，并且由于 $\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} < \rho_{\text{Na}} < \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ，所以 Na 不会浮在液面上。

2) 乙醇能在空气中燃烧，放出大量的热。【酒精灯】



3) 催化氧化。乙醇在有催化剂的条件下，可以被氧气氧化为乙醛，再进一步被氧化成乙酸：

⇒ 不是所有醇都能发生催化氧化，只有同一个碳上同时连 $-\text{OH}$ 和 $-\text{H}$ 时才能发生催化氧化。



反应机理：



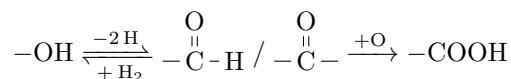
4) 乙醇具有还原性，可使酸性高锰酸钾溶液褪色，直接被氧化成乙酸。

⇒ 不是所有醇都能被氧化：

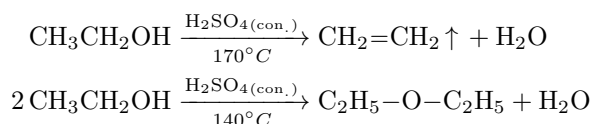
要氧化成醛，同一个碳上必须同时连 $-\text{OH}$ 和 $-\text{H}$ 。

要氧化成酸，同一个碳上必须同时连 $-\text{OH}$ 和 $2 \times -\text{H}$ 。

⇒ 醇的氧化遵循：



5) 消去反应。通常与反应温度有关：



4 乙酸

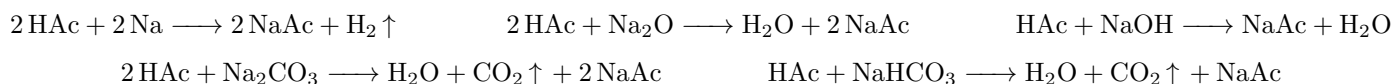
分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ，结构简式为 CH_3COOH ，可以简写为 HAc ，官能团是羧基。食醋中含有 3% ~ 5% 的乙酸，所以乙酸又被称为醋酸。

4.1 乙酸的物理性质

乙酸标况下呈固态，所以纯净的乙酸又叫冰醋酸。乙酸易溶于水和乙醇，比乙醇更容易挥发。

4.2 乙酸的化学性质

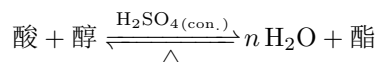
1) 乙酸有酸性，具有酸的通性：



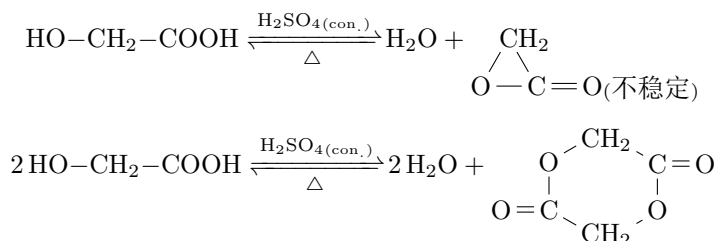
辨析: $-\text{COOH}$ 、 H_2O 、 $-\text{OH}$ 与 Na 反应

$-\text{COOH}$ 是羧酸的官能团, 可以自发的在其水溶液中电离出 H^+ , 所以反应最剧烈; H_2O 极性较大, 故反应的剧烈程度其次; 而大多数官能团为 $-\text{OH}$ 的有机物旁边所接的基团都是推电子基团, 降低了 $\text{O}-\text{H}$ 的极性, H 活性较低, 反应较平缓。

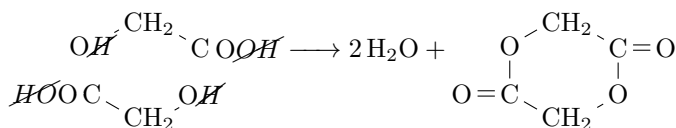
2) 酯化反应 (取代反应)。酸与醇反应, 断键遵守“酸去羟基醇去氢”, 生成酯和水, 通常需要 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{con.})$ 作为催化剂, 并且无法完全反应:



分子中同时含 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 可以自我酯化成环, 如 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 可以发生如下反应:



反应历程:

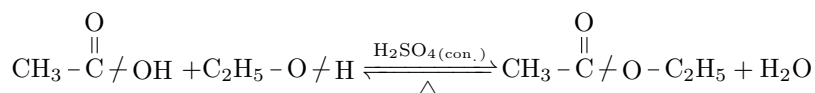


4.3 实验: 乙酸乙酯的制备

过程:

在一支试管中先后加入适量乙醇、浓硫酸、乙酸, 加入几片碎瓷片, 用酒精灯加热将产生的蒸汽通在饱和 Na_2CO_3 溶液的液面上。

方程式:



为什么加入乙醇、浓硫酸、乙酸有先后顺序?

- 乙酸: 相较乙醇更容易挥发、更贵
- 浓硫酸: “酸入水”

加入碎瓷片的目的? 防止液体暴沸

导管的作用?

- 1) 导气
- 2) 冷凝

为什么不将导管伸到液面以下? 防止倒吸

用小火均匀加热? 减少反应物挥发, 增大产率

为什么要使用 Na_2CO_3 溶液?

- 1) 中和乙酸
- 2) 溶解乙醇
- 3) 减小乙酸乙酯的溶解度便于溶液分层

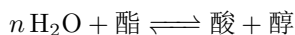
浓硫酸的作用?

- 1) 作催化剂
- 2) 吸水, 使平衡正向移动

乙酸乙酯的分离? 分液

若在乙酸乙酯中加碱? 发生酯的水解, 即酯化反应的平衡逆向移动 (乙酸被消耗)

酯的水解:

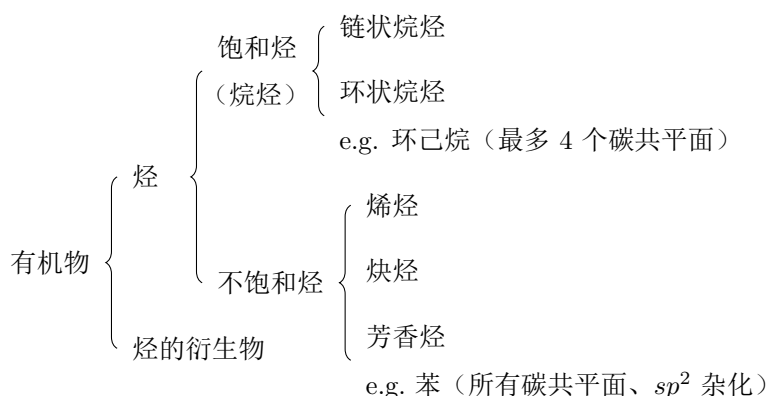


在这个过程中, 通常涉及到“分碳”, 即水解产物酸和醇的含碳个数不确定, 从而需要讨论多种情况。

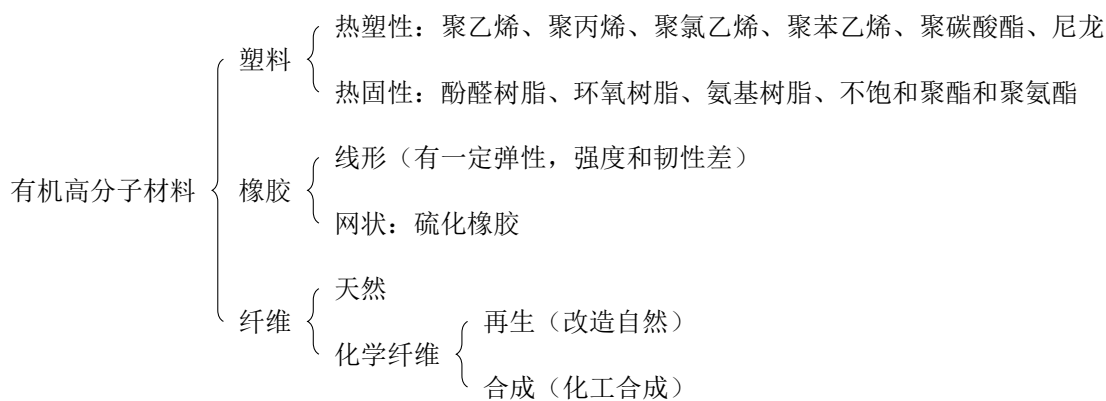
加碱可以消耗水解产物 (酸), 从而促进酯的水解。

5 附录

5.1 有机物的分类



5.2 有机高分子材料的分类




注:

热塑性塑料是在加热时变软, 冷却时硬化的塑料。通常为线形结构。

热固性塑料在第一次加热和成型时会变软, 但一旦冷却并固化, 它们就会变得坚硬且不可再塑。通常为网状结构。

5.3 表格: 结构 (官能团) \Leftrightarrow 性质

结构	名称	性质
C-H	碳氢键	取代反应 (卤素)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	碳碳双键	1) 还原性 2) 加成反应
-OH	羟基	1) 置换反应 (Na) 2) 还原性 3) 消去反应 4) 酯化反应 (取代反应)
-CHO	醛基	还原性
-COOH	羧基	1) 酸性 2) 酯化反应 (取代反应)
-COOR	酯基	水解反应 (取代反应)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2 \end{array}$	羰基	(-)
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	醚键	水解反应 (取代反应)
	苯环	(-)