

附件 4 有机化学知识点



名词解释

名词	解释	举例
共轭效应	π 电子离域，电子通过共轭体系传递的现象称为共轭效应。	
π - π 共轭	在 π - π 共轭体系中由 π 电子的离域所产生的共轭效应。	1,3-丁二烯
p- π 共轭	π 键与相邻原子的 p 轨道相互重叠而产生的电子离域作用。	氯乙烯
σ - π 共轭	涉及到 σ 轨道与 π 轨道参与的电子离域作用。	碳正离子
诱导效应	由于成键原子电负性不同所引起的电子云沿键链按一定方向移动的效应。	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ $\text{H}_2\text{-Cl}$
有机化合物	有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物。	CH_4
卤代烃	烃分子中氢原子被卤原子取代的化合物。	CH_3Cl
同系物	同系列中的各个化合物互为同系物。	CH_4 、 CH_3CH_3 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
同分异构体	分子式相同，结构是不同的化合物。	正丁烷、异丁烷
亲电加成反应	由亲电试剂进攻，而引起的加成反应。	乙烯和溴加成
亲核加成反应	由负离子（或带有未共用电子对的中性分子）进攻而进行的加成反应。	乙炔和甲醇
亲电取代反应	由亲电试剂进攻，而进行的取代反应。	苯和硝酸
亲核取代反应	由亲核试剂进攻而发生的取代反应。	卤代烃的水解

物质性质

(一) 直链烷烃

1、乙烷的构象：

重叠式		排斥力最大，能量高，不稳定
交叉式		排斥力最小，能量低，稳定

2、沸点：随着烷烃相对分子量的增加，分子间的作用力也增加，其沸点也相应增高。

同数碳原子的构造异构体中，分子的支链越多，则沸点越低。

3、熔点：直链烷烃的熔点随分子质量的增加而增加。



一般含偶数碳原子烷烃的熔点通常比含奇数碳原子烷烃的熔点升高较多。

4、烷基自由基稳定性次序： $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot > (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot > \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot > \text{CH}_3\cdot$

(二) 环烷烃

1、环的稳定性：环的稳定性与环的大小有关，三元环最不稳定，四元环比三元环稍稳定，五元环较稳定，六元环及以上的碳环都较稳定。

2、环己烷极限构象：

船型构象		船型构象不稳定，存在扭转张力和非键张力
椅型构象		椅型构象稳定，C-H 键均处于交叉式构象

(三) 烯烃

1、烯烃稳定性：双键碳原子连接烷基数目越多，烯烃越稳定。

顺式比反式异构体的稳定性低。

2、顺-2-丁烯和反-2-丁烯差异：

(1) 顺式异构体具有弱极性，分子间偶极-偶极相互作用力增加，故沸点略高。

(2) 反式异构体因分子的对称性好，在晶格中的排列比顺式异构体较紧密，故熔点较高。

3、共轭效应与诱导效应的区别

(1) 共轭效应只存在于共轭体系内。

(2) 共轭效应在共轭链上产生电荷正负交替现象。

(3) 共轭效应的传递不因共轭链的增长而明显减弱。

(四) 芳香烃

1、官能团的优先级： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}=\text{CR}$ 、 $-\text{C}=\text{CHR}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{R}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{NO}_2$

2、熔点：在二取代苯之中，对位异构体对称性高、结晶能最大，因而熔点比其他两个异构体高；可以利用结晶方法从邻间位异构体中分离对位异构体。

(五) 卤代烃亲核取代机理

1、 $\text{S}_\text{N}2$ 反应活性： $\text{CH}_3\text{X} > \text{伯卤代烷} > \text{仲卤代烷} > \text{叔卤代烷}$

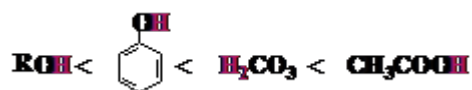
这是由于烷基的空间效应影响的结果。

2、 $\text{S}_\text{N}1$ 反应活性： $\text{叔卤代烷} > \text{仲卤代烷} > \text{伯卤代烷} > \text{CH}_3\text{X}$

这是由于正碳离子的稳定性： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$

(六) 醇、酚

- 1、醇的沸点：由于分子间氢键的存在，低级醇的沸点比相对分子质量相近的烷烃高得多。
- 2、醇的溶解度：低级醇分子能与水分子形成分子间氢键，故与水无限互溶。
随醇分子中烃基的增大，形成氢键的能力减小，溶解度降低。
- 3、醇的酸性： α -C 上烃基越多，氧原子上电子云密度越大，对 RO—H 解离越不利。
- 4、多元醇的沸点与溶解度：沸点和在水中的溶解度比相对分子质量相近的一元醇高。
- 5、酚的熔沸点：由于可形成分子间氢键，有较高的沸点和熔点。
- 6、溶解度：一元酚微溶于水，多元酚随羟基的增多而加大。
- 7、酚的酸性：醇羟基 < 水 < 酚羟基 < 碳酸 < 羧基



吸电基使取代酚的酸性进一步增强。



(七) 醛、酮

- 1、熔沸点：介于烃、醚与醇、酚之间。
- 2、水溶性：低级的醛、酮易溶于水（与水形成分子间氢键）。
- 3、羰基化合物活性次序：



一般情况下：脂肪醛 > 芳香醛；脂肪酮 > 芳香酮；芳环上连有吸电子基，有利

原因：空间效应；电子效应

(八) 羧酸

- 1、水溶性：由于羧酸能与水形成氢键，甲酸至丁酸与水互溶。
- 2、沸点：比相对分子质量相同的醇的沸点高，因为羧酸分子之间形成两个氢键，缔合成稳定的二聚体。
- 3、酸性：羧酸的酸性与羧基所连的官能团有关：如果连有供电子基，则产生供电诱导效应，使羧酸根的负电荷更集中，负离子越不稳定，酸性减弱；如果连有吸电子基，则产生吸电诱导效应，分散了羧酸根负离子的负电荷，使其稳定，酸性增强。