

文章编号:1007-6492(2002)01-0074-04

论有机化学中的相似性与类比法原理及应用

章亚东, 高晓蕾, 王自健, 蒋登高, 周彩荣

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 有机物的性质与结构相关, 结构决定性质, 各类具有相似结构的有机物在物理性质、化学性质、反应活性等方面具有共性或称之为相似性. 通过同系列物或结构相似的一些物质的物理、化学性质及反应活性的对比研究, 得出相似类比法在有机化学领域具有较普遍的规律性, 它对于学习和研究有机物基础性质和预测其反应性等具有重要指导意义.

关键词: 有机化学; 相似类比法; 应用

中图分类号: O 621 **文献标识码:** A

有机化学作为化学的分支科学, 200年来已经发展成为一门具有完整科学体系的学科. 虽然有机物家族繁多, 体系庞大, 但相互之间都存在着普遍的内在联系, 各类有机物质之间都具有一定的相似和差别, 相似性体现了有机物之间的相互联系, 而差别得以区分有机物家族. 有机化学中的相似性是有机化合物联系性与规律性的体现, 并在有机化学中普遍存在, 为有机化学的学习和研究提供了重要理论基础和方法.

1 有机物之间的相似性

1.1 官能团相同的化合物之间的相似性

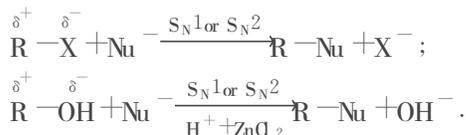
有机化学反应主要发生在官能团上, 因此官能团的性质决定着化合物的性质, 具有相同的官能团的化合物也就具有非常相似的化学性质. 有机物性质上的这种相似性, 在同系列中表现得最为突出. 如: $R-X$ 常可以发生 β -消除反应、亲核取代反应(S_N1 或 S_N2) 等^[1]; 再如, $CH_3CH_2NH_2$ 和 - NH_2 , 前者是脂肪胺, 后者是芳胺, 但均具有官能团 $-NH_2$, 所以都有碱性, 都能发生 N -烷基化反应、 N -酰化反应等, 反应结果亦非常相似.

1.2 官能团不同的化合物之间的相似性

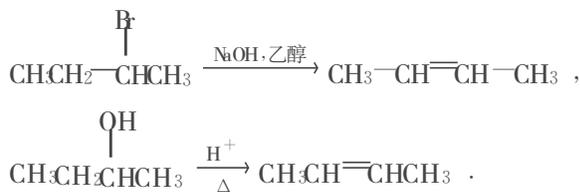
对于一些具有不同官能团的化合物, 因它们在结构和原子组成上的相似, 也会使得它们具有相似的化学性质. 如: 烯烃和炔烃, 虽说官能团不相同, 但都含有碳-碳 π 键, 所以它们在化学性质上也表现出相似性, 都能与 X_2 , HX 等发生亲电加

成反应, 与氧化剂($KMnO_4$) 发生氧化反应等.

$R-X$ 和 $R-OH$, 由于 X, O 原子电负性较大, $C-X, C-O$ 键都有极性, 极性方向指向 X, O 原子, 因此 $\alpha-C$ 都带有部分正电荷, 都发生亲核取代反应, 事实上二者发生反应时的历程也很相似.



当卤代烃 $R-X$ 或醇 $R-OH$ 分子中含有 $\beta-H$ 时, 它们都可以发生 β -消除反应成烯烃, 而且反应的取向都遵守 Saytzeff 规则^[2].



羧酸衍生物(酰氯、羧酸酐、羧酸、酯等) 结构相似, 与酰基相连的都是电负性较大的原子(如 O, N 原子), 因而能与 H_2O, ROH, NH_3 等亲核试剂发生反应.

1.3 反应活性的相似性

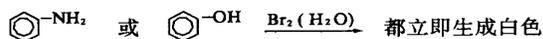
$R-X$ 和 $R-OH$ 化学性质的相似性的另一表现是具有相似的反应活性, $R-X$ 能与 $AgNO_3$ 的乙醇溶液反应生成 $AgX \downarrow$, $R-OH$ 能与 Lucas 试剂反应出现混浊, 它们的反应活性均是 $3^\circ R$ 一室温立即反应; $2^\circ R$ 一室温片刻后反应; $1^\circ R$ 一室温不反应, 加热反应. 缩醛、缩酮和醚类结构相似, 它们

收稿日期: 2001-09-11; 修订日期: 2001-12-12

作者简介: 章亚东(1965-), 男, 河南省正阳县人, 郑州大学副教授, 博士研究生, 主要从事精细化工领域理论和工程技术研究.

对氧化剂、还原剂和碱都稳定,但在酸中都分解,缩醛、缩酮比醚易分解;但芳基醚、烯基醚比烷基醚难以分解。

苯胺与苯酚的结构相似, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ 对苯环的作用也相似, 化学反应活性:



2 有机物之间的区别

2.1 同分异构体之间的区别

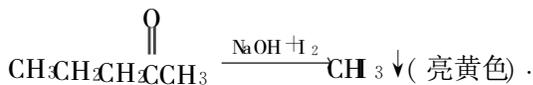
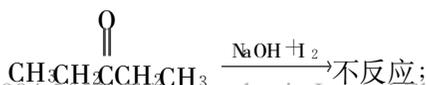
同分异构体的类型有碳链异构、官能团异构、位置异构、顺反异构、对映异构等。

碳链异构是有机化学中最常见最普通的异构现象, 其对有机物的物理、化学性质影响甚大。如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 属碳链异构, 它们分子中没有官能团, 由于两个分子的碳链不同, 使得分子的形状不同, 分子间作用力(色散力)的大小也不同, 前者分子间力大于后者, 因而沸点亦是前者高于后者。再如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (正丁醇)、 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ (仲丁醇)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (叔丁醇), 由于三者烷基的结构不同, 其 $-\text{H}$ 效应大小不同, 使得醇分子中 $\alpha\text{-C}$ 和氧原子周围的电子云密度不同, 与 Lucas 试剂反应均按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程进行, 依据反应生成的活性中间体碳正离子的稳定性不同, 反应的活性顺序为: $3^\circ\text{ROH} > 2^\circ\text{ROH} > 1^\circ\text{ROH}$ 。

官能团异构是异构体中性质差别最大的一种异构现象, 往往导致化合物的性质发生质变。如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3 为官能团异构, 但 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 分子间因存在氢键, 其沸点为 78.3°C , 而 CH_3OCH_3 分子间不能形成氢键, 其沸点仅为 -24.5°C 。它们在化学性质上的差别更大, 如: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 能与 Na 反应, 能与 Lucas 试剂反应, 能被 KMnO_4 氧化, 能分子间或分子内脱水等³, 但 CH_3OCH_3 却不能。

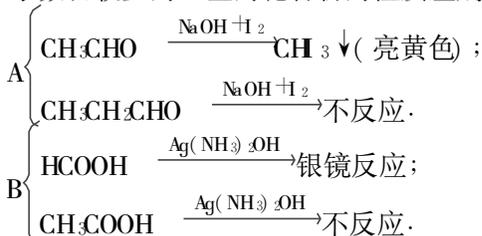
顺反异构体之间, 在物理、化学性质上也有明显差别。对映异构体之间的差别最小, 它们的熔点、沸点、溶解度等物理、化学性质完全相同, 仅对于平面偏振光的作用方向不同。而非对映异构体之间的物理性质不同, 据此通过将一对对映异构体转换为非对映异构体可对对映异构体进行化学拆分。

由官能团的位置不同所引起的位置异构, 其物理性质差别较小, 一般用化学反应及活性的不同或产物的差别进行区分。如:



2.2 同系列中各化合物的性质差异

同系列中化合物的化学性质非常相似, 故对其中的一个化合物性质掌握之后, 对其他同系列物也就有了一定的认识。同系列中各同系物的烃基大小不同, 它们的性质又有差别, 尤其是含碳原子数目较少的一些的化合物的性质差别更大。如:



3 相似类比法

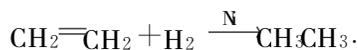
3.1 相似类比法及其意义

相似类比法是在掌握简单化合物的结构与性质的基础上, 通过分析较复杂的化合物的结构, 找出它与已知化合物结构的相似性, 从而推测其性质和反应取向的一种方法。相似类比法具两方面含义: 其一是相似的结构具有相似的性质; 其二是相似并不相同。因此可以通过分析有机物结构上的相似及不同之处, 找出它们性质上的相似和差异之处, 从而为学习和研究有机物性质和反应找到一种有效方法。

3.2 相似类比法的应用

3.2.1 应用相似类比法研究有机物化学性质

有机物不同的官能团具有不同的性质, 但一些官能团在结构上又往往具有相似之处, 因此它们在化学性质上也会表现出相似性。如:



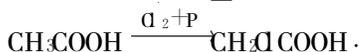
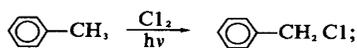
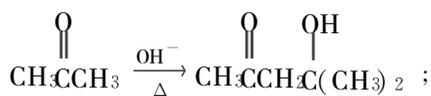
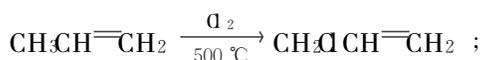
乙烯发生该反应的内在因素是官能团 $\text{C}=\text{C}$ 中 π 键易于断裂, 据此, 就很容易理解各种含有 $\text{C}=\text{C}$ 易于催化加氢的原因, 又 π 键并不仅仅存在于 $\text{C}=\text{C}$ 中, 其它含有 π 键的化合物如: $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CHO}$ 等应当亦能发生催化加氢反应, 事实确实如此。但这些官能团毕竟不同于 $\text{C}=\text{C}$, 因此, 它们还各自具有自己的特征反应, 如生成 $\text{RC}\equiv\text{CAg} \downarrow$, 银镜反应等, 而烯烃便无这些性质。

卤代烃 $\text{R}-\text{X}$ 的水解反应, 反应发生的内因是与卤素相连的碳原子带有部分正电荷, 外因是亲核试剂 Nu^- 的进攻:



其中, $\text{Nu}^{\ominus}=\text{OH}^{\ominus}, \text{RO}^{\ominus}, \text{CN}^{\ominus}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ 等因 $\text{R}-\text{OH}$ 的结构与 $\text{R}-\text{X}$ 相似, 又与水 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}$ 相似, 因此醇的性质既似卤代烃, 又似水, 醇可以发生类似于卤代烃的亲核取代反应、消除反应, 又可以发生类似于水的活泼氢反应. 但醇既不是卤代烃, 也不是水, 因而醇还能发生自己特有的氧化反应.

有些有机物, 除官能团的性质相似外, 与官能团邻近的部位也能表现出相似的性质, 如烯烃、芳烃、醛酮、羧酸、酯等类化合物, 受 π 键的影响, α -H 均表现出一定的活性.

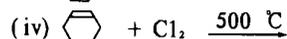
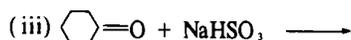
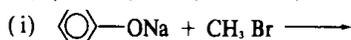


羰基的结构与 $\text{C}=\text{C}$ 的结构相似, 都由一个 σ 键和 π 键构成, 因而醛、酮能像烯烃一样发生加成反应, α -H 的反应. 但 $\text{C}=\text{O}$ 是极性双键, $\text{C}=\text{C}$ 是非极性双键, 因此, $\text{C}=\text{O}$ 上的加成是亲核加成, $\text{C}=\text{C}$ 上的加成是亲核加成或自由基加成. 此外, 醛酮的结构上也有差别, 醛因为与官能团 $\text{C}=\text{O}$ 相连的还有一个氢原子, 因而能发生氧化反应, 而酮没有该反应.

自由基与碳正离子的结构相似, 都是平面型, 中心碳原子都是 sp^2 杂化, 且缺少电子, 因此它们的稳定性相似, 影响稳定性的因素相似, 由它们所决定的反应活性和取向也相似, 但自由基导致自由基反应发生, 碳正离子导致离子型反应发生.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ 与 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl}$ 的结构相似, Cl 原子都是与碳碳不饱和键相连, 分子中都存在 $\text{p}-\pi$ 共轭效应, 使碳氯键具有部分双键性质, 键长缩短, 键能增大, 氯原子的活性降低, 因而它们都不能与 AgNO_3 的乙醇溶液反应生成沉淀. 但二者的结构毕竟不同, 表现在性质上也有差别, 在高温和 Cu 催化下可以 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl}$ 发生水解反应, 而 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ 不能.

3.2.2 预测有机化合物的物理性质



[例1] 根据结构特点, 分析正戊烷、异戊烷、新戊烷并排列它们的熔点和沸点的高低.

解: 上述三种戊烷互为同分异构体, 均为非极性分子, 其分子间作用力为色散力, 该力与分子间距离的六次方成反比^[4]. 因此分子形状对色散力的大小影响很大, 正戊烷为链状锯齿形结构, 异戊烷由于支键存在, 整个分子像一个不规则的葫芦, 而新戊烷形状为球形, 所以这些化合物分子间的距离正戊烷最小, 新戊烷最大, 即分子间的力大小顺序为: 正戊烷 > 异戊烷 > 新戊烷, 因此沸点的高低顺序为: 正戊烷 > 异戊烷 > 新戊烷.

同分异构体的熔点取决于分子的对称性, 分子的对称性愈高, 就愈容易进入晶格整齐排列, 其晶格能就愈大, 破坏晶格就需要较高的能量, 其熔点就愈高. 新戊烷为正四面体结构, 对称性最高, 异戊烷最低, 所以熔点的高低顺序为: 新戊烷 > 正戊烷 > 异戊烷.

[例2] 排列正丁醇、仲丁醇、叔丁醇的水溶性大小.

解: 三个化合物互为同分异构体, 分子中都有官能团 $-\text{OH}$, 能与 H_2O 形成氢键. 但由于分子内羟基结构不同, 与 H_2O 形成氢键的能力也不同, 水溶性亦存在差别. 三个化合物中, 正丁醇的分子长度最大, 羟基对 $-\text{OH}$ 的屏蔽效应也最强, 因此, 正丁醇与 H_2O 形成氢键的能力最弱, 其在水中的溶解度最小; 叔丁醇的分子长度最小, 羟基对 $-\text{OH}$ 的屏蔽效应最弱, 同时叔丁基的供电子能力最强, 使 $-\text{OH}$ 的氧原子上电子密度升高最多, 因此, 叔丁醇与 H_2O 形成氢键的能力最强, 其在水中的溶解度也最大, 由以上分析知, 它们的水溶性大小排序如下: 叔丁醇 > 仲丁醇 > 正丁醇.

3.2.3 预测有机物的化学反应

应用相似类比法不仅可以预测化合物的物理性质, 而且还可以预测有机物的化学性质、反应取向、活性等, 例如:

[例3] 写出下列反应的主产物, 指出反应类型或反应方式, 并说明理由.

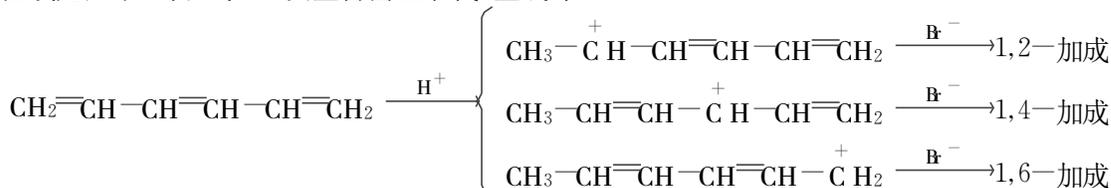
解: (i) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3, \text{S}_\text{N}2$ 反应, 因为 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{ONa}$ 和醇钠 $\text{R}'\text{ONa}$ 结构相似, 氧原子上都带负电荷, 为亲核试剂, 所以可以像 RONa 和 $\text{R}-\text{X}$ 一样可以发生亲核取代反应.

(ii) $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CHBr}$, 离子型亲电加成反应. $\text{C}=\text{C}$ 与 $\text{C}\equiv\text{C}$ 结构相似, 都由 σ 键和 π 键组成, 且都是非极性 π 键, 因此裸露的 π 电子云可以接受亲电试剂的进攻, 使 π 键异裂形成碳正离子中

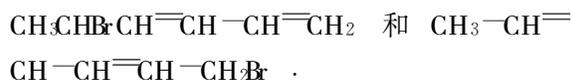
间体.

(iii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$, 亲核加成反应. 因醛和甲基酮可以与 NaHSO_3 发生加成反应, 但 RCOR' 不能与 NaHSO_3 反应, 这是因为亲核试剂 NaHSO_3 的体积很大, 与底物分子中 $\text{C}=\text{O}$ 相连的大烃基的空间斥力很大, 使 NaHSO_3 不能接近底物. 在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$ 分子中, 由于碳链成环, 其运动受阻, 对 NaHSO_3 的空间斥力作用减小, 故反应可发生.

(iv) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 自由基取代. 环己烯的结构与开链烯类似, 受 $\text{C}=\text{C}$ 的影响, $\alpha\text{-H}$ 活性较高, 在高温或光照下, 可以与 Cl_2 发生自由基取代, 生成烯



在可能生成的三种产物中, 1,4-加成产物为隔离二烯烃, 能量很高, 不易生成, 因而产物很少, 主产物应为 1,2-和 1,6-加成产物, 即:



4 结论

结构决定性质. 有机物的性质与结构密切相关, 相似结构的物质其性质亦相似. 相似类比法不仅是学习有机化学的一种重要方法, 也是研究有机物性质和反应的重要工具, 在有机化学的研究和发展中起重要作用. 在运用相似类比法比较或预测有机物物理性质、化学性质、反应取向和活性时, 必须熟悉和掌握已被实践证实了的有机化学

丙位卤代物.

[例4] 运用相似类比法, 预测下列反应结果.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr}$ (等摩尔) \longrightarrow

解: 1,3,5-己三烯与 1,3-丁二烯的结构相似, 因此它们的性质也应相似. 1,3,5-己三烯与 HBr 的反应像 1,3-丁二烯与 HBr 的反应一样, 属于离子型亲电加成反应. 反应第一步生成的碳正离子存在 $\text{P}-\pi$ 共轭效应, 使正电荷分散到其它碳原子上, 因而得到多种加成产物:

关于物质结构和性质的基本知识, 熟练掌握反应历程. 尤其是只有对有机物的结构进行正确的分析, 应用相似类比法才能得到正确结果. 否则, 就失去了类比的基础和源泉, 就会得出主观或臆造的错误结论.

参考文献:

- [1] 蒋登高, 章亚东, 周彩荣. 精细有机合成反应及工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政编. 基础有机化学(上, 下) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1983.
- [3] 徐寿昌编. 有机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [4] 王积涛编. 高等有机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1980.

Study on the Similar and Analogy Regulation of Organic Compounds and Its Applications

ZHANG Ya-dong, GAO Xiao-lei, WANG Zi-jian, JIANG Deng-gao, ZHOU Cai-rong

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The structure determines its property, reaction activity and regioselective and so on. Relationships between structures and characters of many organic compounds on organic chemistry have investigated. This paper thinks that the similar structure substances have the similar characters in the physical, chemical properties and reaction activities and so on. The so-called 'the similar and analogy regulation' is an experience method, but it is the general rule in organic chemistry and the regulation is very significant for learning and studying basic characters of organic compounds and judging reaction direction and so on.

Key words: organic chemistry; the similar and analogy regulation; application