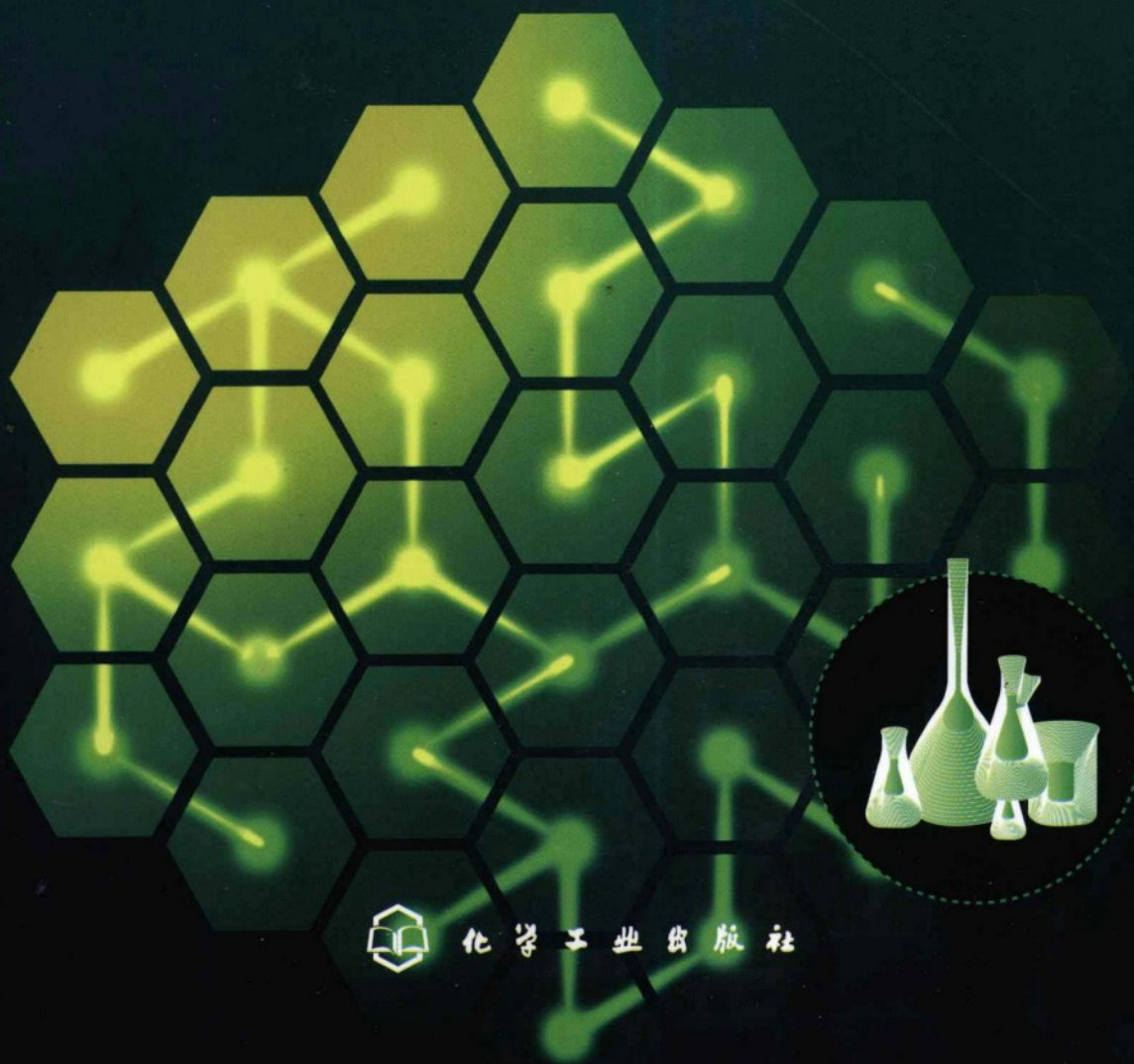


高等学校教材

有机化学及实验

YOUJI HUAXUE JI SHIYAN

》》 李秋荣 肖海燕 陈蓉娜 编 《《



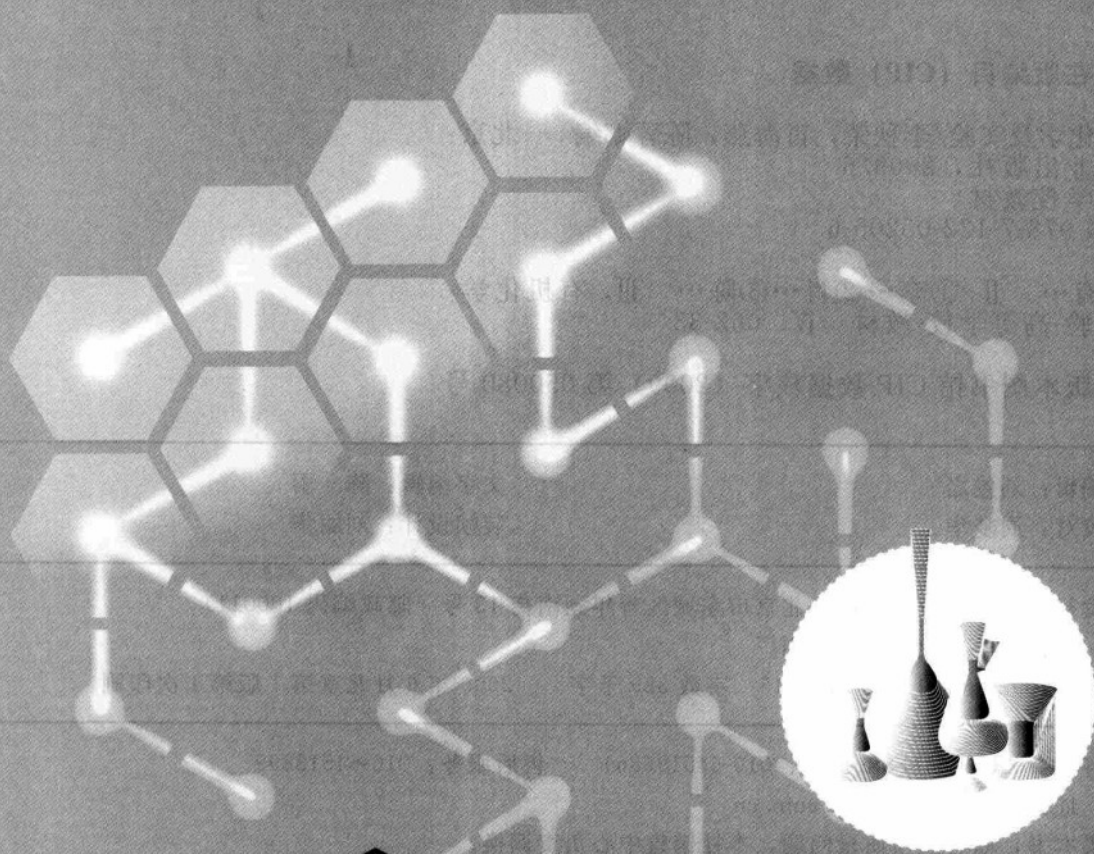
化学工业出版社

高等学校教材

有机化学及实验

YOUJI HUAXUE JI SHIYAN

»» 李秋荣 肖海燕 陈蓉娜 编 ««



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是少学时有机化学课程教材，将理论与实验合编在一起。内容包括有机化合物的结构与性质，含碳氢有机化合物，有机化合物的波谱分析，卤代烃，含氧有机化合物，含氮有机化合物，杂环化合物，天然有机化合物，绿色化学实验 12 个。每章都附有相关的习题。为激发学生的学习兴趣，还附有丰富多彩的自读材料。

本书可作为高等和大专院校环境工程、生物工程、金属材料 and 无机非金属材料等有机化学课程学时较少专业的教材或参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学及实验/李秋荣, 肖海燕, 陈蓉娜编. —北京:
化学工业出版社, 2009.6
高等学校教材
ISBN 978-7-122-05205-6

I. 有… II. ①李…②肖…③陈… III. 有机化学-
化学实验-高等学校-教材 IV. 062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 050080 号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 周梦华

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15 字数 389 千字 2009 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前言

随着 21 世纪科学技术的飞速发展，有机化学已深入到生命、环境和材料等各个领域，在今天的物质生活中，有机化合物无处不在，例如：药、有机肥料、食品、塑料和合成纤维等。有机化学是有机化学工业的理论基础，亦为材料科学、生命科学和环境科学等的发展提供了理论、技术和材料。

有机化学中的很多理论和方法在发展生命科学中起了重要作用。DNA 双螺旋结构模型是生物学上划时代的发现，这一发展基于对 DNA 分子内各种化学键的本质，特别是对氢键的充分了解的结果。

有机化学与环境科学更是密切相关。近百年来有机化学工业制造出多种多样的自然界没有的新物质，但是其中很多是毒性很强的物质，它们可使江河湖海和空气都受到严重的污染。因此能不能把这些有害的分子变成有用的分子？能不能从某些废物中回收有用的原料？能不能从废水中除去消耗水中溶解氧的有机化合物及有毒物质？这些都是有机化学面临的重要课题。

目前全国各高校的课程学时数都在缩减，针对非化学化工专业的有机化学课学时数少的特点，本书将贯彻“少而精”的原则，以有机化学的基本概念、基本理论和基本反应为基础，加强和深化有机化合物的结构与性质的关系。

本书的特点：

1. 教材体系，以官能团为主线，同时考虑分子内原子间的相互影响，这样含碳氢化合物、含氧有机化合物和含氮有机化合物各自成为一章，以便减少书的篇幅。

2. 增加绿色化学实验内容，根据目前现有教材看，把实验内容与理论内容编在一起的有机化学教材甚少。

3. 每章后面都增加自读内容，该内容会激发学生学习有机化学的兴趣。

本书由燕山大学环境与化学工程学院李秋荣、肖海燕、陈蓉娜执笔编写：李秋荣（第 1 章，第 3~4 章，第 8 章），肖海燕（第 2 章，第 7 章，第 9 章），陈蓉娜（第 5~6 章，有机化学综合练习题）。全书由李秋荣负责统稿和定稿。

限于编者的水平，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

编者

2009 年 2 月于燕山大学

目 录

第 1 章 有机化学的结构与性质	1
内容摘要	1
学习要求	1
1.1 同分异构现象	1
1.1.1 构造异构	1
1.1.2 顺反异构现象	2
1.1.3 对映异构现象	3
1.2 有机结构理论	10
1.2.1 价键理论	10
1.2.2 分子轨道理论	12
1.2.3 共振论简介	12
1.3 分子间作用力与物理性质的关系	13
1.3.1 沸点	13
1.3.2 熔点	14
1.3.3 溶解度	14
1.4 反应历程	14
1.4.1 共价键断裂与有机反应类型	14
1.4.2 离子型反应	14
1.4.3 自由基反应	20
1.4.4 协同反应(双烯合成)	21
1.5 电子效应	22
1.5.1 诱导效应	22
1.5.2 共轭与超共轭效应(C)	22
1.6 酸碱理论	24
1.6.1 勃朗斯特酸碱理论	24
1.6.2 路易斯酸碱理论	25
习题	25
自读材料——美国化学家鲍林	26
第 2 章 含碳氢有机化合物	27
内容摘要	27
学习要求	27
2.1 烷烃	27
2.1.1 结构	27
2.1.2 命名	29
2.1.3 物理性质	31
2.1.4 化学性质	32
2.1.5 合成方法	34
自读材料——辛烷值	35
2.2 烯烃	35
2.2.1 结构	35
2.2.2 命名	35
2.2.3 物理性质	36
2.2.4 化学性质	36
2.2.5 合成方法	41
2.2.6 合成举例	42
自读材料——齐格勒	42
2.3 炔烃	43
2.3.1 结构	43
2.3.2 命名	43
2.3.3 物理性质	43
2.3.4 化学性质	43
2.3.5 合成方法	46
自读材料——乙炔与环境	46
2.4 二烯烃	47
2.4.1 命名	47
2.4.2 性质	47
自读材料——天然橡胶	49
2.5 脂环烃	50
2.5.1 命名	50
2.5.2 结构	51
2.5.3 环己烷的构象	51
2.5.4 性质	53
自读材料——立方烷	54
2.6 单环芳烃	54
2.6.1 结构	54
2.6.2 命名	55
2.6.3 物理性质	56
2.6.4 化学性质	56
2.6.5 取代定位规律	59
自读材料——有机结构理论的奠基 人凯库勒	62

2.7 稠环芳烃	65	4.5.1 化学反应活性	98
2.7.1 萘	65	4.5.2 活性差异的原因	99
2.7.2 其他稠环芳烃	66	4.6 卤代烃的合成方法	100
2.7.3 非苯芳烃	67	4.6.1 由烃制备	100
自读材料——多环芳烃	69	4.6.2 由醇制备	101
习题	69	4.6.3 卤代烷的互换	101
		4.6.4 合成实例分析	101
		习题	101
		自读材料——格氏试剂的发明人格利雅	103
第3章 有机化合物的光谱分析	73	第5章 含氧有机化合物	105
内容摘要	73	内容摘要	105
学习要求	73	学习要求	105
3.1 电磁辐射与有机化合物波谱	73	5.1 醇、酚、醚	105
3.2 红外吸收光谱	74	5.1.1 命名	105
3.2.1 分子的振动形式和红外光谱	74	5.1.2 结构	107
3.2.2 有机化合物基团的特征吸收	74	5.1.3 物理性质	107
3.2.3 红外谱图解析	76	5.1.4 化学性质	108
3.3 核磁共振谱	76	5.1.5 制备方法	121
3.3.1 核磁共振基本原理	77	自读材料——冠醚	125
3.3.2 信号的数目(等性与不等性 质子)	77	5.2 醛、酮	126
3.3.3 信号的位置	77	5.2.1 命名	126
3.3.4 信号强度(峰面积)	79	5.2.2 结构	127
3.3.5 自旋裂分与自旋偶合	79	5.2.3 物理性质	128
3.4 紫外光谱	80	5.2.4 化学性质	129
3.4.1 紫外光谱的基本原理	80	5.2.5 合成方法	142
3.4.2 紫外光谱图的表示	82	5.2.6 合成实例	144
3.4.3 各类化合物的电子跃迁	83	自读材料——黄鸣龙	144
3.4.4 影响紫外光谱的因素	84	5.3 羧酸	145
3.5 质谱	85	5.3.1 命名	145
3.5.1 基本原理	85	5.3.2 结构	146
3.5.2 质谱图的表示方法	85	5.3.3 物理性质	148
3.5.3 质谱解析	86	5.3.4 化学性质	150
习题	86	5.3.5 制备方法	161
自读材料——质谱仪的发明者阿斯顿(1922年 诺贝尔化学奖得主)	88	5.3.6 羧基酸	163
		自读材料——聚羧酸(盐)减水剂	165
		习题	165
第4章 卤代烃	91	第6章 含氮有机化合物	170
内容摘要	91	内容摘要	170
学习要求	91	学习要求	170
4.1 卤代烃的分类和结构	91	6.1 硝基化合物	170
4.1.1 分类	91	6.1.1 分类与命名	170
4.1.2 结构	91	6.1.2 结构	170
4.2 卤代烃的命名	92	6.1.3 物理性质	171
4.3 卤代烃的物理性质	92	6.1.4 化学性质	171
4.4 卤代烃的化学性质	93	6.1.5 制备方法	173
4.4.1 卤代烃的亲核取代反应	93	6.2 胺	174
4.4.2 影响亲核取代反应的因素	94	6.2.1 命名	174
4.4.3 卤代烃的消除反应	96		
4.4.4 卤代烃与金属反应	96		
4.5 不饱和卤代烃的化学性质	98		

6.2.2 结构	175	第8章 天然大分子有机化合物	203
6.2.3 物理性质	175	内容摘要	203
6.2.4 化学性质	176	学习要求	203
6.2.5 季铵盐和季铵碱	180	8.1 人体能量的主体——糖类	203
6.2.6 胺的制备方法	182	8.2 生命的表现形式——氨基酸和 蛋白质	205
6.3 重氮及偶氮化合物	185	8.3 天然有机产物的提取分离	207
6.3.1 命名	185	8.3.1 天然有机产物超临界流体萃取 技术	207
6.3.2 结构	186	8.3.2 天然有机产物的现代分离方法	208
6.3.3 重氮盐的化学性质及其应用	186	习题	208
6.3.4 制备	189	自读材料——生物化学家埃米尔· 费歇尔	209
6.4 有机合成路线设计	189	第9章 绿色有机化学实验	213
6.4.1 基本骨架的构成	189	绿色化学十二原则	213
6.4.2 官能团的引入和保护	189	实验一 丙酮与水的分馏	213
6.4.3 立体化学控制	191	实验二 有机电化学合成碘仿	215
6.4.4 合成实例分析	191	实验三 环己烯的制备	216
习题	192	实验四 己二酸的合成	217
自读材料——三聚氰胺	193	实验五 无溶剂法催化氧化制备苯甲酸	218
第7章 杂环化合物	195	实验六 熔点的测定	219
内容摘要	195	实验七 酯的制备	221
学习要求	195	实验八 微波辐射法合成阿司匹林	222
7.1 杂环化合物的分类和命名	195	实验九 超声波辐射合成对硝基苯 甲酸乙酯	223
7.2 杂环化合物的结构	196	实验十 甲基叔丁基醚的制备	224
7.2.1 呋喃、噻吩、吡咯	196	实验十一 微量制备乙酰苯胺	225
7.2.2 吡啶	197	实验十二 设计实验及参考课题	226
7.3 杂环化合物的化学性质	197	有机化学综合练习题	227
7.3.1 亲电取代反应	197	参考文献	232
7.3.2 加成反应	199		
7.3.3 氧化反应	200		
7.3.4 吡咯和吡啶的酸碱性	200		
习题	200		
自读材料——与生物有关的杂环化合物 及其衍生物	201		

第 1 章 有机化学的结构与性质

内容摘要

有机化合物的同分异构现象，有机化合物结构理论、结构与物理和化学性质的关系；主要有机反应的历程，有机分子官能团的相互作用——电子效应。

学习要求

- (1) 了解异构现象的分类；掌握对映异构体的书写及标记方法。
- (2) 熟悉有机化合物的结构理论，了解结构与物理和化学性质的关系。
- (3) 掌握自由基和离子型取代反应的历程；掌握亲电加成反应的历程。
- (4) 了解自由基和亲核加成反应的历程；了解消除反应的历程。

有机化合物分子中的化学键一般是共价键，而无机化合物一般是离子键；有机化合物分子之间是范德华力，无机化合物分子之间是静电引力；有机化合物分子结构复杂，而无机化合物的结构相对简单。

有机化合物在性质上有以下特点：①易燃烧，有利弊；②熔点低，易分解；③弱极性，水难溶；④反应慢，需催化。

1.1 同分异构现象

1.1.1 构造异构

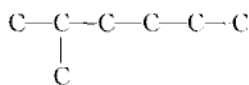
1.1.1.1 碳链异构

分子中碳原子相互连接的顺序和方式不同，构成不同的碳链或碳环，称为碳链异构。碳链异构存在于各类有机化合物中。开链烷烃的构造异构只有碳链异构。

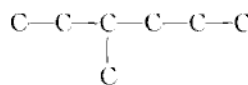
可以用逐步缩短碳链的方法推导出开链烷烃碳链异构体的数目：首先写出该烷烃的最长碳链的直链式；其次，依次写出缩短 1 个、2 个、3 个……碳后的链的直链式，把缩下来的 1 个、2 个（相当于组成 2 个甲基或 1 个乙基）、3 个（相当于组成 3 个甲基，或 1 个甲基、1 个乙基，或 1 个丙基，或 1 个异丙基）……碳的链依次连接到相应缩短后的直链式的不同碳原子上，得到一系列的不同碳链；最后，把得到的一系列碳链中重复的去掉，就得到该烷烃的碳链异构体数目。例如，庚烷碳链异构体数目推导如下：

最长直链式： $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ①

缩短 1 个 C 接到相应缩短的碳链上：

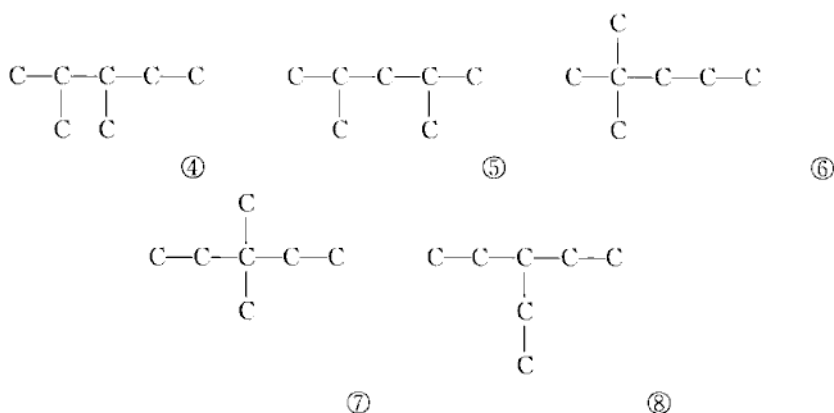


②

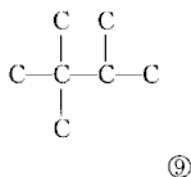


③

缩短 2 个 C 接到相应缩短的碳链上:

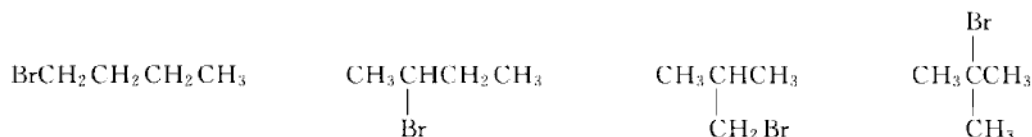


缩短 3 个 C 接到相应缩短的碳链上:

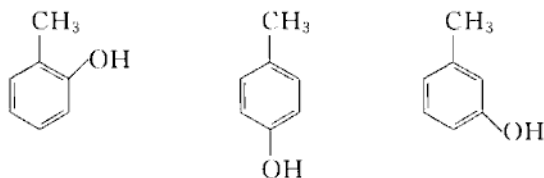


1.1.1.2 官能团位置异构

各类化合物可以看成是官能团取代相应的烃中氢原子的产物。官能团取代碳链异构体中的不同氢原子,形成了官能团位置异构体。如丁烷有两种碳链异构体,可形成四个溴代丁烷异构体:



同样,碳环化合物也有类似的官能团位置异构体,如甲苯酚有三个异构体:

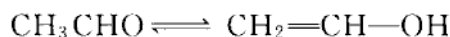


1.1.1.3 官能团异构

分子式相同,构成官能团的原子连接顺序和方式不同,可以形成不同类化合物,构成官能团异构体。如分子式为 C_2H_6O ,化合物可形成二甲醚和乙醇两个化合物。分子式为 C_3H_6 的化合物可以形成丙烯和环丙烷。

1.1.1.4 互变异构

在室温下,不同官能团异构体处于动态平衡之中,能很快地互相转变,是一种特殊的官能团异构。如酮与烯醇:



1.1.2 顺反异构现象

1.1.2.1 烯烃的顺反异构

双键两个碳原子上各连有不同的两个原子或基团时,有两种空间排列方式,形成两种异构体:



当双键两个碳原子上连有四个完全不同的原子或基团时,也存在两种空间排列方式,形成两种异构体:



1.1.2.2 脂环烃的顺反异构

把碳环化合物的环近似地看成一个平面,连在环碳上的取代基有在平面上下之分,就会出现顺反异构现象。单环的两个碳原子上分别连接一个取代基时,其立体关系用顺、反表示,置名称前,其后加半字线“-”。

1.1.3 对映异构现象

另一类有趣的立体异构现象,可以乳酸为例来说明。乳酸可以从酸牛奶中取得。它的分子很简单,与甲烷相仿,即甲烷的三个氢原子被其他三种不同的基团所取代。我们可以得到两种型式的乳酸。虽然两者在很多方面十分类似,但它们之间仍存在着某些重要的差别。就像甲烷分子一样,乳酸分子中围绕着中心碳原子的四个原子或基团,每一个都通过一对共用电子与另一原子连接着,所以是按四面体方式排列的。乳酸的立体结构如图 1-1 所示,这两个模型都是四面体中心的碳原子连着 H、CH₃、OH 和 COOH。那么它们代表的是否是同一化合物呢?仔细观察,就会发现,无论把它们怎样放置,都不能使它们完全叠合。因此它们并不是相同的,这两个模型的关系正像左手和右手的关系一样:它们不能相互重合,但却互为镜像。见图 1-2。

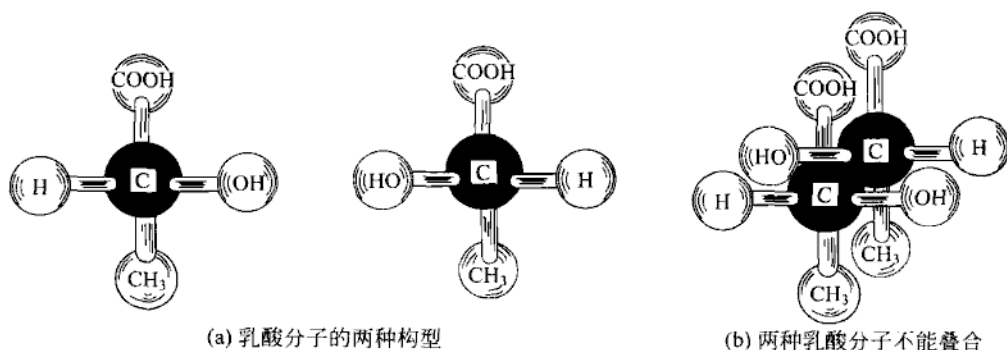


图 1-1 乳酸分子的两种植构型



图 1-2 左右手的关系

1.1.3.1 手性与对称性

一个物体若与自身镜像物体不能重合,就叫做具有手性。上述两个互相不能重合的乳酸分子模型正是互为镜像的,所以代表着两种立体结构不同的分子。在立体化学中,不能与镜像重合的分子叫做手性分子,而能重合的叫做非手性分子。乳酸分子就是手性分子。

要判断一个分子是否具有手性，并非一定要用模型来考察它与镜像能否重合得起来。一个分子是否能与其镜像重合，与分子的对称性有关。只要考察分子的对称性就能判断它是否具有手性。考察分子的对称性，需要考虑的对称因素主要有两种：对称面和对称中心。

(1) 对称面 设想分子中有一平面，它可以把分子分成互为镜像的两部分，这个平面就是对称面。见图 1-3。

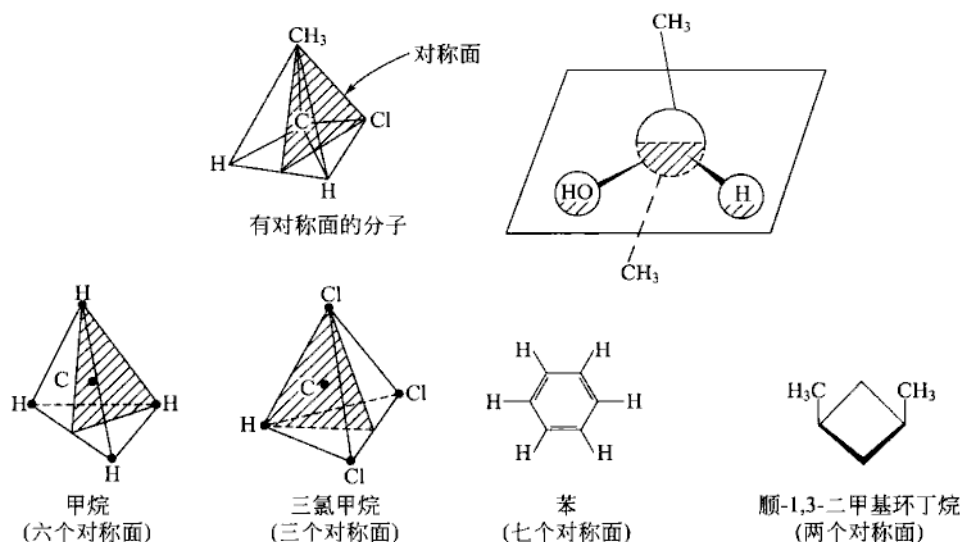


图 1-3 有对称面的分子

(2) 对称中心 设想分子中有一个点 i ，从分子中任何一个原子出发，向这个点作一直线，再从这个点将直线延长出去，则在与该点前一段等距离处，可以遇到一个同样的原子，这个点就是对称中心。

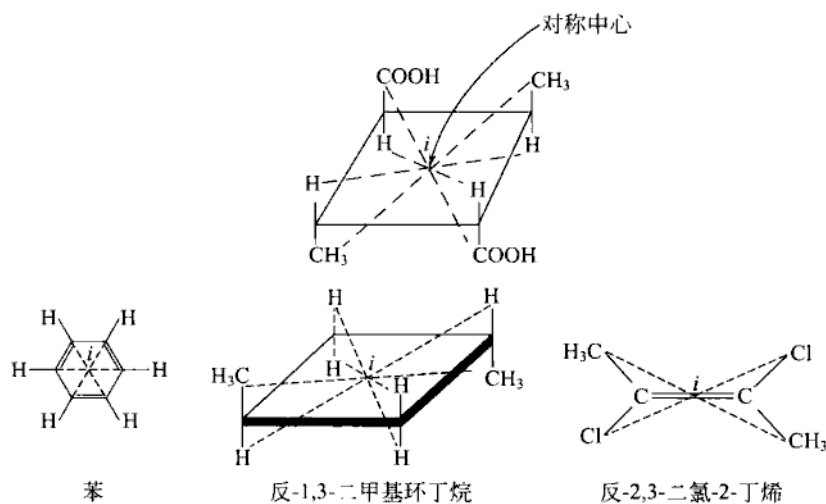
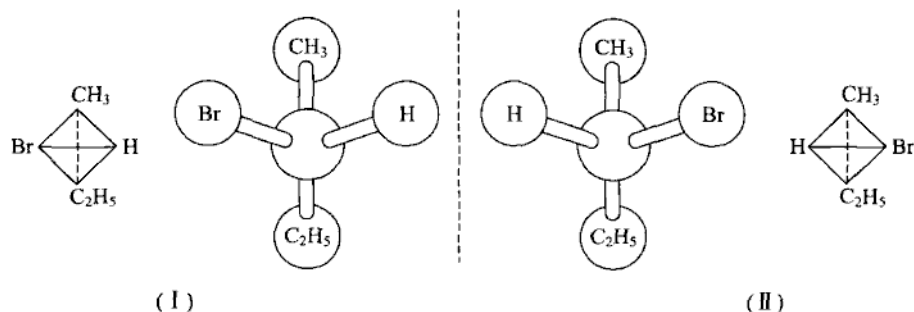


图 1-4 有对称中心的分子

1.1.3.2 手性碳的构型表示与标记

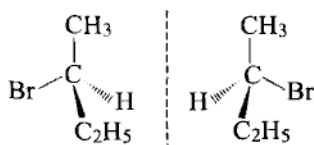
(1) 构型的表示法 表示分子的构型（即分子的立体形象）最常用的方法有模型、透视式和 Fischer 投影式。

① 模型和四面体式 2-溴丁烷有两种构型，它们相应的球棒模型和四面体式可表示如下：



在四面体式中，是把手性碳原子置于纸面，横的实线相连的两个原子或基团则处在纸面的上方，竖的虚线相连的两个原子或基团则处在纸面的下方。

② 透视式 透视式是化合物分子在纸面上的立体表达式。书写时首先要确定观察的方向，然后按分子呈现的形状直接画出。画透视式时，将手性碳原子置于纸面。与手性碳原子相连的四个键，将其中两个处于纸面上，用细实线表示。其余两个，一个伸向纸面前方，用粗实线或楔形实线表示；另一个则伸向纸面后方，用虚线或楔形虚线表示。例如，2-溴丁烷的一对对映体可表示如下：



这种表示方法虽然比较直观，但书写麻烦，一般还是应用投影式较为方便，特别是结构比较复杂的分子。

③ Fischer 投影式 Fischer 投影式是用平面形式来表示具有手性碳原子的分子立体模型的式子。投影的规定是把手性碳原子置于纸面，并以横竖两线的交点代表这个手性碳原子，竖的两个基团在纸面下方，横的两个基团在纸面上方，即“横前竖后”。见图 1-5。

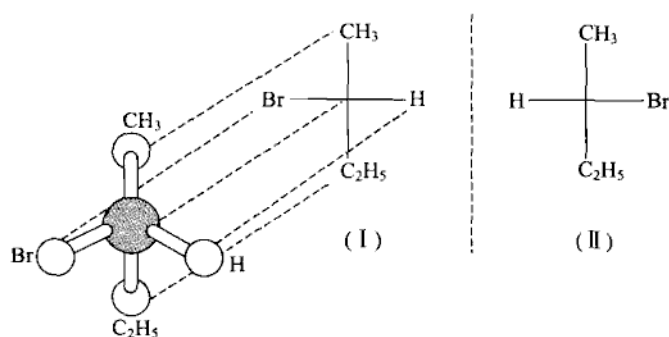
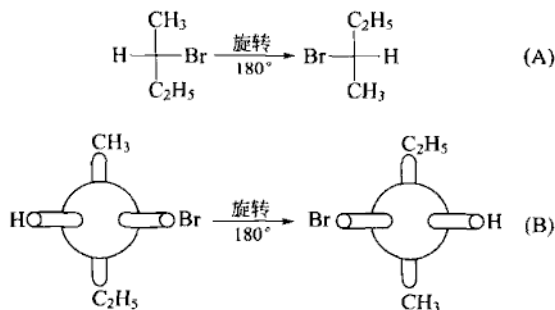
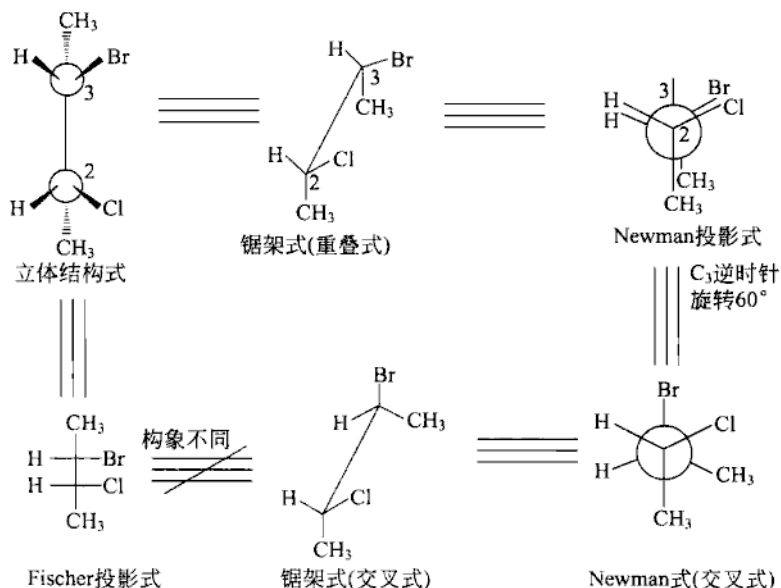


图 1-5 2-溴丁烷对映体的 Fischer 投影式

使用 Fischer 投影式时，要有立体概念。可以把旋光性化合物的投影式在纸面旋转 180° ，旋转后的式子仍旧代表原来化合物的构型，例如：

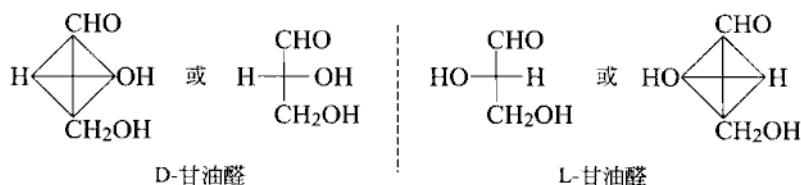


④ 锯架式和 Newman 式 为了研究和学习需要,对含两个或两个以上手性碳原子的分子立体构象式,用锯架式和 Newman 投影式表示更方便。例如:



(2) 构型的标记 构型的标记通常采用两种方法: D, L 标记法和 R, S 标记法。

① D, L 标记法 一对对映体具有不同的构型,通过旋光的测定,可以知道一个是右旋体,一个是左旋体,但究竟哪一个使偏振光左旋,哪一个使偏振光右旋,根据旋光方向难于确定其构型。旋光方向相同的两个手性化合物,其构型未必相同。为了确定分子的构型,最早认为规定以 (+)-甘油醛为标准来确定对映体的相对构型。利用 Fischer 投影式表示 (+)-甘油醛一对对映体的构型时,把含碳原子的基放在竖立的方向,醛基在上边,羟甲基在下边,羟基在手性碳原子的右边,氢原子在左边,这种被定为 D 型,它的对映体则被定为 L 型。



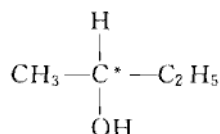
这种采用 D, L 的标记法是人为规定的,并不表示旋光方向。凡可以从 D-甘油醛通过化学反应而得到的化合物,或可以转变成 D-甘油醛的化合物,都具有同 D-甘油醛相同的构型,即 D 型。这里所用的化学反应一般不能涉及手性碳原子,即不会改变其构型的反应。同样,与 L-甘油醛有相同构型的化合物则是 L 型。通过化学反应而推出的构型是以甘油醛为指定的构型标准,因此是相对构型。

旋光活性物质的旋光方向与构型之间没有固定的关系,一个 D 型的化合物,可以是左旋的,也可以是右旋的。

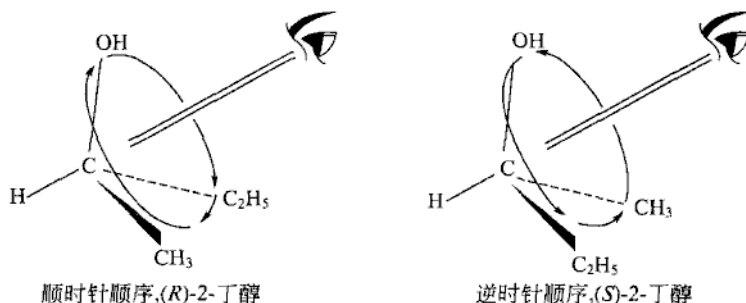
在 1951 年,用 X 射线衍射的方法,直接测定了右旋酒石酸铷钾盐的构型。发现其构型与以甘油醛为标准确定的构型恰好相同。自此,凡是可以通过化学方法与酒石酸相联系的其他旋光化合物便可以确定其绝对构型。但这种旋光化合物之间的相互转化必须不发生与手性碳原子相连的键的断裂。

D, L 标记法有一定的局限性,因为有些化合物不易同甘油醛联系;也因为有时采用不同的转化方法,同一个化合物可以是 D 型,也可以是 L 型。为了克服这个缺点,现通常采用 R, S 标记法来代替 D, L 标记法。但目前在糖、氨基酸和肽类等中仍然采用 D, L 标记法。

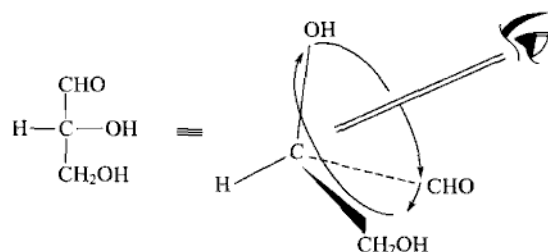
② *R,S* 标记法 *R,S* 标记法与 *Z,E* 标记法有相同之处,也是首先要确定与手性碳原子相连的四个原子或基团优先排列的次序。排列的次序也与 *Z,E* 标记法的规定相同。例如,用 *R,S* 标记法来命名 2-丁醇的对映体:



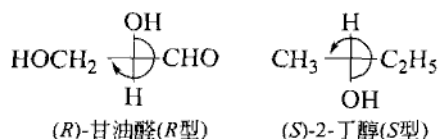
与手性碳原子相连的四个原子或基团的排列次序是 OH, C₂H₅, CH₃, H。然后把排列次序最小的(这里是氢)放在距观察者最远的位置,再看其他三个基团排列的位置,如果由大到小是按顺时针方向,则是 *R* 型,如果是逆时针方向则是 *S* 型。*R* 是拉丁文 *rectus* 的首字母,意为“右”,*S* 是 *sinister* 首字母,意为“左”。



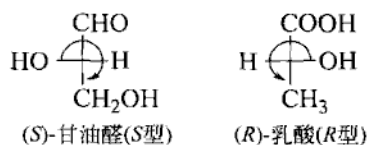
按照这个规则,也可用 *R,S* 标记法来命名 D-甘油醛。在 D-(+)-甘油醛分子中,同手性碳原子相连的四个原子或基团的排列次序是 OH, CHO, CH₂OH, H。这样, D-(+)-甘油醛是 *R* 型。同理, L-(-)-甘油醛是 *S* 型。



如果一个化合物是用投影式表示的,它的构型并不需要改画成模型或透视式才能识别。如果投影式中次序最小的基团在竖线上,而其他三个基团是按顺时针方向由大到小递减的,则为 *R* 型;反之,其他三个基团是按逆时针方向由大到小递减的,则为 *S* 型。



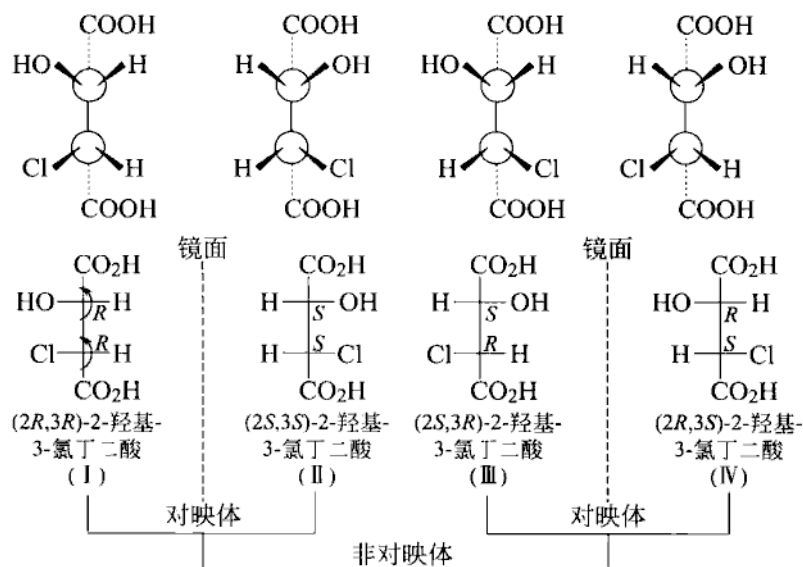
如果投影式中次序最小的基团在横线上,而其他三个基团是按顺时针方向由大到小递减的,则为 *S* 型;反之,其他三个基团是按逆时针方向由大到小递减的,则为 *R* 型。



这里也应指出,旋光体的 *R* 型和 *S* 型同旋光方向之间的联系还无法知道。

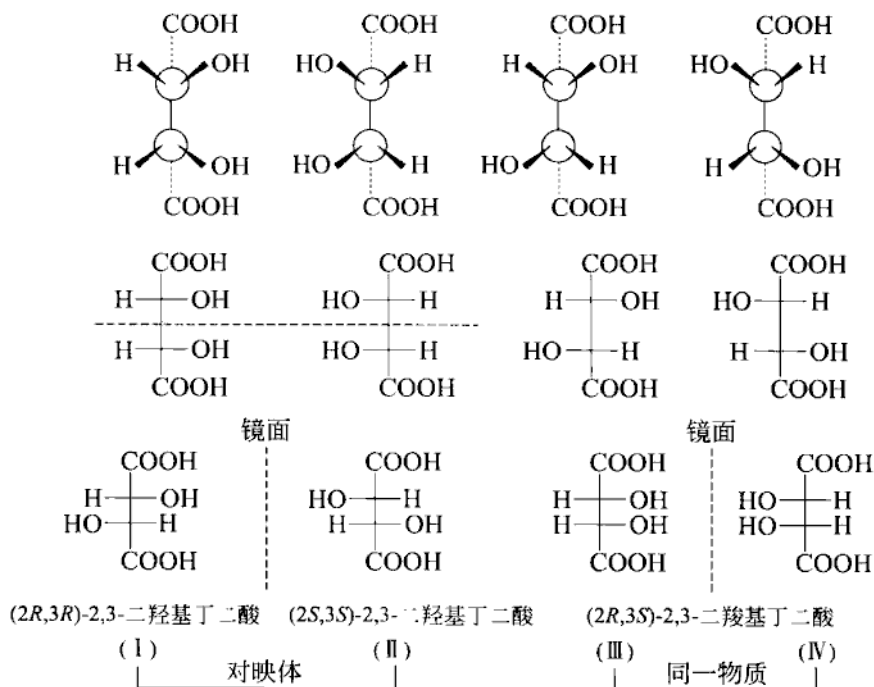
1.1.3.3 含多个手性碳原子的对映异构现象

(1) 含两个不相同手性碳原子的化合物 氯代苹果酸(2-羟基-3-氯丁二酸)含有两个不同的手性碳原子,应有四个立体异构体:



以上四个立体异构体里，(I) 同 (II) 是对映体，(III) 同 (IV) 也是对映体。对映体的等量混合物是外消旋体。但 (I) 同 (III)，(I) 同 (IV)，(II) 同 (III)，(II) 同 (IV) 都不是对映体。这种不互为对映体的立体异构体称为非对映异构体。

(2) 含两个相同手性碳原子的化合物 当两个手性碳原子相同时，情况不尽相同。例如酒石酸 (2,3-二羟基丁二酸) 分子中有两个手性碳原子，这两个碳原子所连接的四个原子或基团都是 OH，COOH，CH(OH)COOH，H。



(I) 同 (II) 是对映体，(III) 同 (IV) 好像也是对映体，实际上 (III) 和 (IV) 是同一种物质。把 (III) 旋转 180° 后变成 (IV)，(III) 和 (IV) 本身就存在一个对称面。因此，(III) 和 (IV) 是同一种物质，没有旋光性。从构型上看，两个相同的手性碳原子，一个是 R 构型，另一个是 S 构型，其构型相反，因而旋光能力和方向相互抵消，整个分子不具有旋光性。这种含有手性碳原子，而分子本身没有旋光性的异构体称为内消旋体，用 *m* (meso) 表示。内消旋体不同于外消旋体，它是纯物质不是混合物。

在判断含多个手性碳原子的化合物是否为手性分子时,最好采用对称因素判断法。分子中没有对称面和对称中心,分子就是手性分子。

1.1.3.4 外消旋体的拆分

由不旋光的化合物合成手性分子时,得到的总是由等量的对映异构体组成的外消旋体。对映异构体除了旋光方向相反以外,其他的物理、化学性质完全相同,因此要将它们拆分成左旋体和右旋体,用一般的物理方法如分馏、重结晶等方法常无法达到目的,必须采用其他的方法,目前用于拆分的主要方法有:

(1) 化学分离法 这种方法应用最广。其原理是将对映体转变成非对映体,然后用一般方法分离。外消旋体与无旋光性的物质作用后,得到的仍是外消旋体。但若使外消旋体与旋光性物质作用,得到的就是非对映体的混合物了。非对映体具有不同的物理性质,可以用一般的分离方法把它们分开。最后再把分离所得的两种衍生物分别变回原来的旋光化合物,即达到了拆分的目的。

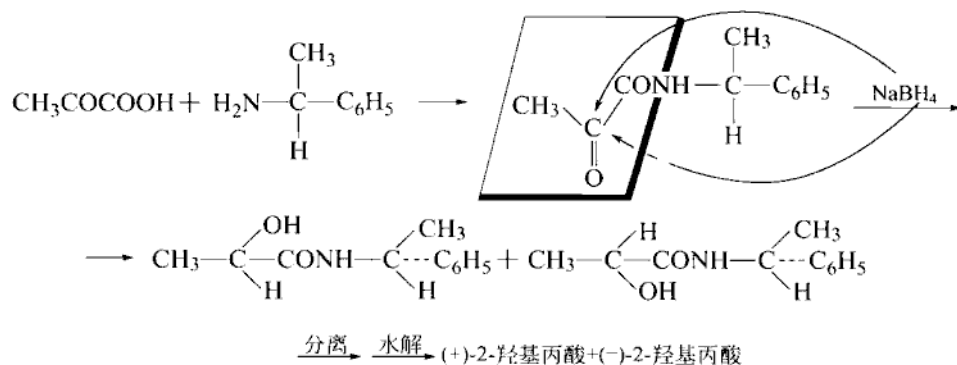
(2) 生物分离法 某些微生物或它们所产生的酶,对于对映体中的一种异构体有选择性的分解作用。利用微生物或酶的这种性质可以从外消旋体中把一种旋光体拆分出来。此方法的缺点是在分离过程中,外消旋体至少有一半被消耗掉了。

(3) 品种结晶法 这种方法是在外消旋体的过饱和溶液中加入一定量的左旋体或右旋体的品种,则与品种相同的异构体便优先析出,例如,向某一外消旋体±A的过饱和溶液中加入+A的品种,则+A优先析出一部分,滤出析出的+A,再向滤液中加入-A品种,又可析出一部分-A结晶,过滤,如此反复处理就可以得到相当数量的左旋体和右旋体。这种方法已用于工业上,例如,在氯霉素的生成中,使用这种品种结晶法拆分其中间体。

1.1.3.5 不对称合成

具有旋光性的混合物不能由没有旋光性的原料在没有旋光性的条件下来制得。凡合成反应的产物具有旋光性,这种合成法称为手性合成,也就是生成的两个对映体或非对映体的量是不相等的。手性合成也称不对称合成。

不对称合成反应常使用纯手性化合物作起始反应物的原料之一;如果起始反应物是非手性的,可在这个反应物分子中引入一个手性中心使之成为手性物进入反应;也可以用手性试剂、手性溶剂、手性催化剂等促进不对称合成。丙酮酸用硼氢化钠还原得到2-羟基丙酸的外消旋体。如果丙酮酸分子中引入一个具有手性的胺,变成有手性的酰胺后,再用硼氢化钠还原,由于羰基已处于手性环境,硼氢化钠从羰基平面的两边进攻羰基的机会不相等,就得到不等量的非对映体混合物,分离后再水解掉引入的手性胺,就能得到一个以需要的对映异构体含量多的产物,反应过程如下式所示。



1.2 有机结构理论

为解释分子的空间构型问题，价键理论又提出了杂化轨道理论。在这里应解释 s-p 杂化的三种类型，结合烷、烯、炔进行讲解。

量子化学在解释共价键的形成过程时，依据对薛定谔方程的不同近似处理而分别形成了两种主要理论，一是价键理论（包括由此延伸出的杂化轨道理论），二是分子轨道理论。

1.2.1 价键理论

价键理论认为，共价键是由两个原子的未成对而又自旋相反的电子偶合配对的结果。即是由成键原子的原子轨道（电子云）相互交盖或重叠的结果。因此，电子云重叠程度越大，则成键两原子间的电子云密度也越大，所形成的共价键亦越牢固。

共价键具有如下两个特点。一是方向性，两原子轨道必须沿某一方向（即原子轨道对称轴的方向）相互重叠时，重叠程度最大，形成的键最牢固。二是饱和性，两个原子的未成对电子自旋反平行配对后，再不能与第三个电子配对。根据价键理论的观点，成键电子只能在原子轨道重叠的区域内运动，是定域的。

价键理论尽管能很好地解释共价键形成的本质，但不能解释空间构型问题，例如，碳的核外有四个电子，电子的填充为： $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，而甲烷分子是四面体构型，乙烯分子是平面构型，乙炔却是直线构型。鲍林等人以价键理论为基础，提出杂化轨道理论。成功地解释了多原子分子的空间构型和价键理论所不能说明的一些共价分子的形成（如 CH_4 等）。这个理论认为，原子成键轨道并不是纯粹的 s，也不是纯粹的 p，而是由它们“混合”起来重新组合成两个能量相等的新轨道，这种在单个原子中由不同类型的、能量相近的轨道“混合”起来重新分配能量，重新组成一组新轨道的过程叫做杂化。

原子轨道为什么要杂化？轨道杂化的实质是波函数 ψ 的叠加。由于 s 轨道的波函数在全部空间是正值，p 轨道的 ψ 则一瓣为正、一瓣为负，二者叠加的结果，使轨道的一瓣变小，另一瓣变大，这就是说，杂化轨道使本来平分在对称轴的两个方向的 p 电子云比较集中在一个方向上，成键时在较大的一头重叠，可以重叠得更多，这样就比原来未杂化的 s 或 p 轨道的成键能力增强了。因此，原子在形成共价键时力图采取杂化轨道成键。

量子力学还证明，能量相近的 n 个原子轨道可以而且只能形成 n 个杂化轨道。在成键过程中，杂化与成键应该认为是同时发生的，或者说，轨道杂化发生在其他原子轨道向杂化轨道靠近之际。下面举例说明 s-p 杂化的各种类型。

(1) sp 杂化 在乙炔分子中，碳的成键轨道是 sp 杂化轨道外，剩下两个 p 轨道形成两

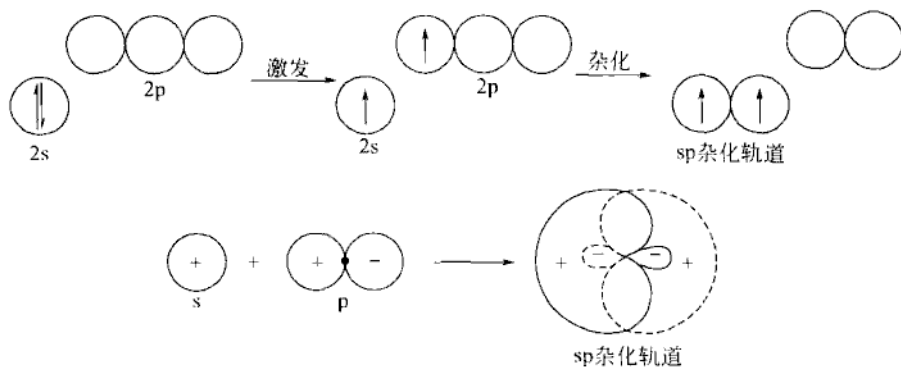


图 1-6 碳原子 sp 杂化示意图