

YOUJI HUAXUE

有机化学

(第二版)

张付利 主编



河南大学出版社
HENAN UNIVERSITY PRESS

有机化学

(第二版)

主 编 张付利

副主编 黄永伟 汤 昆 张 磊
邱 娜 王 群 孙伟力
付丽娜

河南大学出版社

· 郑州 ·

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/张付利主编. —2 版. —郑州:河南大学出版社,2017.12

ISBN 978-7-5649-3172-8

I. 有… II. ①张… III. 有机化学—医学院校—教材 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 324137 号

责任编辑 郑 鑫 李亚涛

责任校对 张雪彩

封面设计 陈盛杰

出 版 河南大学出版社

地址:河南省开封市明伦街 85 号

邮编:475001

电话:0378-2825001(营销部)

网址:www.hupress.com

排 版 郑州市今日文教印制有限公司

印 刷 辉县市文教印务有限公司

版 次 2018 年 2 月第 1 版

印 次 2018 年 2 月第 1 次印刷

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 19

字 数 474 千字

定 价 47.50 元

(本书如有印装质量问题,请与河南大学出版社营销部联系调换)

前 言

有机化学是医学类各专业的重要基础课。为了提高教学质量,培养高素质的医学类人才和加强 21 世纪教材建设,根据河南大学校级规划教材和有机化学教学大纲的要求,融合我们多年医学、药学等专业的教学实践,编写了这套教材,供临床、基础、预防、护理、口腔、药学等专业使用。

21 世纪是生命科学主导的世纪,各学科间的界限越来越模糊。面向时代要求,本书在编写时,坚持“三基”(基本理论、基本知识、基本技能)、“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性、适应性)的原则,突出了基础理论的教学,特别是结构和性质之间关系的教学,力求让学生在全面掌握有机化学知识的基础上,增强自学能力,以适应跨学科专业研究的需要;同时注重与医学类各专业后续课程的联系和渗透,具有鲜明的专业针对性和知识内容的可读性。

本教材在编写时注意突出如下几点:(1) 以官能团为主线编排各章,依据短学时教学精选教材内容,同时适当提高起点,拓宽知识面,注重联系生命科学中的化学问题。(2) 对所列各章,力求突出其在书中特有地位的鲜明性,以及它们在总体框架的构筑上或整个知识链中所负使命的不可替代性;舍弃与医药无关的有机化学部分内容,以及部分在中学及《基础化学》中已经学习过的内容。(3) 加大生物大分子的知识分量,注重介绍一些生命过程中有机化学问题的前瞻和热点。(4) 加强对有机化学反应机理、立体化学、电子效应和有机波谱等理论知识的阐述,扩大有机理论的应用领域。

参加本书编写工作的有河南大学张付利(第 1,17 章),黄永伟(第 9,10 章),汤昆(第 5,6 章),张磊(第 2,3,4 章),邱娜(第 11,12,13 章),王群(第 14,15 章),孙伟力(第 16 章),黄河科技学院付丽娜(第 7,8 章)。

尽管本书出版前做了大量的工作,但由于编者水平有限,疏漏和错误在所难免,不妥之处,恳请批评指正。

编者

2017 年 9 月

目 录

第一章 绪 论	(1)	(三) 实验式和分子式的确定	(17)
一、有机化合物与有机化学	(1)	(四) 结构式的测定	(17)
二、有机化学与生命科学的关系	(1)	习题	(17)
三、有机化合物的一般特性	(2)	第二章 烷 烃	(19)
四、结构概念和结构理论	(2)	一、烷烃的同系列和构造异构	(19)
(一) 烷烃分子中碳原子的四面体结构学说 ..	(3)	二、烷烃的结构和构象异构	(20)
(二) 共价键	(3)	(一) 烷烃的结构	(20)
(三) 原子轨道和电子云	(4)	(二) 烷烃的构象异构	(21)
(四) 价键理论	(5)	三、烷烃的命名	(23)
(五) 杂化轨道理论	(5)	四、烷烃的物理性质	(25)
(六) 分子轨道理论	(7)	五、烷烃的化学性质	(26)
(七) 共价键的类型	(8)	(一) 氧化与燃烧	(27)
五、共价键的属性	(9)	(二) 卤代反应	(27)
(一) 键长	(9)	习题	(29)
(二) 键角	(9)	第三章 烯 烃	(31)
(三) 键能	(10)	一、烯烃的结构和命名	(31)
(四) 共价键的极性和极化性	(11)	(一) 烯烃的结构	(31)
六、诱导效应	(11)	(二) 烯烃的顺反异构	(32)
七、有机化合物的分类及构造式表示法	(12)	(三) 烯烃的命名	(33)
(一) 按官能团分类	(12)	二、烯烃的物理性质	(35)
(二) 按骨架分类	(13)	三、烯烃的化学性质	(35)
(三) 有机化合物构造式的表示方法	(14)	(一) 加成反应	(35)
八、有机反应类型	(14)	(二) 氧化反应	(40)
(一) 共价键的断裂方式	(14)	(三) 烯烃 α -氢的卤代反应	(41)
(二) 键的断裂方式与反应类型	(15)	(四) 聚合反应	(41)
九、有机化学中的酸碱概念	(15)	四、重要的烯烃	(42)
(一) 阿仑尼乌斯酸碱理论(酸碱电离理论) ..	(15)	(一) 乙烯	(42)
(二) 勃朗斯特酸碱理论(酸碱质子理论)	(16)	(二) 异戊二烯	(42)
(三) 路易斯酸碱理论(酸碱电子理论)	(16)	习题	(42)
十、研究有机化合物的一般方法	(17)	第四章 炔烃和二烯烃	(44)
(一) 分离提纯	(17)	第一节 炔 烃	(44)
(二) 元素分析	(17)	一、炔烃的结构和命名	(44)
		二、炔烃的物理性质	(45)

三、炔烃的化学性质	(46)	三、单环芳烃的物理性质	(69)
(一) 加成反应	(46)	四、单环芳烃的化学性质	(69)
(二) 氧化反应	(47)	(一) 亲电取代反应	(70)
(三) 炔氢的反应	(47)	(二) 加成反应	(74)
(四) 乙炔的聚合	(48)	(三) 氧化反应	(74)
第二节 二烯烃	(48)	(四) 芳环侧链的反应	(74)
一、二烯烃的结构和命名	(48)	五、芳环上亲电取代反应的定位规律	(75)
二、二烯烃的物理性质	(51)	(一) 定位规律	(75)
三、共轭二烯烃的化学性质	(51)	(二) 定位规律的理论解释	(76)
(一) 1,2-加成反应和 1,4-加成反应	(51)	(三) 二元取代苯环的定位规律	(78)
(二) Diels-Alder(狄尔斯-阿尔德)反应	(53)	(四) 定位规律的应用	(78)
三、重要的共轭二烯烃	(53)	六、稠环芳烃	(79)
(一) 1,3-丁二烯	(53)	(一) 萘	(79)
(二) 环戊二烯	(54)	(二) 蒽、菲及其他稠环芳烃	(80)
(三) 共轭亚油酸	(54)	(三) 致癌稠环芳烃	(81)
(四) β -胡萝卜素	(54)	七、非苯芳烃	(81)
(五) 维生素 A	(54)	习题	(82)
习题	(54)	第六章 对映异构	(85)
第五章 环 烃	(56)	一、物质的旋光性	(85)
第一节 脂环烃	(56)	(一) 平面偏振光和旋光性	(85)
一、脂环烃的分类和命名	(56)	(二) 比旋光度	(86)
(一) 脂环烃的分类	(56)	二、对映异构体和手性分子	(87)
(二) 脂环烃的命名	(56)	(一) 手性分子和对映异构体	(87)
二、脂环烃的物理性质	(58)	(二) 手性和物质结构的关系	(88)
三、脂环烃的化学性质	(58)	三、对映异构体的表示法及构型标记	(89)
(一) 卤代反应	(58)	(一) 费歇尔投影式	(89)
(二) 加成反应	(59)	(二) 对映异构体的构型标记	(89)
四、环烷烃的构象	(59)	四、含一个手性碳原子的化合物	(91)
(一) 环烷烃的结构与稳定性	(59)	五、含两个手性碳原子的化合物	(92)
(二) 环己烷的构象	(61)	(一) 含两个不相同手性碳原子的化合物	(92)
(三) 十氢化萘的构象	(63)	(二) 含两个相同手性碳原子的化合物	(92)
第二节 芳香烃	(64)	六、无手性碳原子的对映异构体	(93)
一、苯的结构	(64)	(一) 联苯型化合物	(93)
(一) 苯的凯库勒(Kekulé)结构	(64)	(二) 丙二烯型化合物	(93)
(二) 苯分子结构的现代观点	(65)	七、外消旋体的拆分	(94)
二、芳烃的分类、同分异构和命名	(67)	(一) 化学拆分法	(94)
(一) 单环芳烃	(67)	(二) 其他拆分法	(94)
(二) 多环芳烃	(68)	八、手性分子的生物作用	(95)

习题	(96)	二、酚的物理性质	(124)
第七章 卤代烃	(98)	三、酚的化学性质	(125)
一、卤代烃的分类和命名	(98)	(一) 酚羟基的性质	(125)
二、卤代烃的物理性质	(99)	(二) 芳环上的亲电取代反应	(126)
三、卤代烃的化学性质	(100)	(三) 氧化反应	(127)
(一) 卤代烃的亲核取代反应	(100)	第三节 醚和环氧化合物	(128)
(二) 消除反应	(101)	一、醚的结构、分类和命名	(128)
(三) 有机金属化合物的生成	(101)	二、醚的物理性质	(129)
四、亲核取代反应机理及影响因素	(102)	三、醚的化学性质	(129)
(一) S_N1 反应机理	(102)	(一) 钅盐的生成	(130)
(二) S_N2 反应机理	(103)	(二) 醚键的断裂	(130)
(三) 影响因素	(104)	(三) 过氧化物的生成	(131)
五、消除反应的反应机理及影响因素	(106)	四、环氧化合物和冠醚	(131)
(一) $E1$ 反应机理	(106)	(一) 环氧化合物的结构和命名	(131)
(二) $E2$ 反应机理	(106)	(二) 环氧化合物的开环反应	(132)
(三) 消除反应的取向	(107)	(三) 冠醚	(133)
(四) 消除反应中卤代烃的活性	(107)	五、硫醚	(134)
(五) 消除反应与亲核取代反应的竞争	(108)	(一) 硫醚的结构、分类和命名	(134)
六、卤代烯烃和卤代芳烃	(109)	(二) 硫醚的性质	(134)
(一) 乙炔型卤代烃和卤苯型卤代烃	(109)	习题	(135)
(二) 烯丙型卤代烃和苄基型卤代烃	(109)	第九章 醛、酮、醌	(138)
习题	(110)	第一节 醛和酮	(138)
第八章 醇、酚和醚	(112)	一、醛、酮的结构、分类和命名	(138)
第一节 醇	(112)	(一) 醛、酮的结构、分类	(138)
一、醇的结构、分类和命名	(112)	(二) 醛、酮的命名	(139)
(一) 结构	(112)	二、醛、酮的物理性质	(141)
(二) 分类	(112)	三、醛、酮的化学性质	(141)
(三) 命名	(113)	(一) 亲核加成反应	(141)
二、醇的物理性质	(114)	(二) α -氢的反应	(146)
三、醇的化学性质	(116)	(三) 羰基的还原反应	(149)
(一) 一元醇的化学性质	(116)	(四) 醛的特殊反应	(149)
(二) 二元醇的特性反应	(121)	第二节 醌	(150)
四、硫醇	(122)	一、分类和命名	(150)
(一) 硫醇的结构和命名	(122)	二、化学性质	(151)
(二) 硫醇的物理性质	(122)	习题	(152)
(三) 硫醇的化学性质	(122)	第十章 羧酸和取代羧酸	(155)
第二节 酚	(124)	第一节 羧酸	(155)
一、酚的结构、分类和命名	(124)	一、羧酸的分类和命名	(155)

二、羧基的结构	(156)	二、羧酸衍生物的物理性质	(173)
三、羧酸的物理性质	(156)	三、羧酸衍生物的化学性质	(173)
四、羧酸的化学性质	(157)	(一) 水解反应	(174)
(一) 酸性和成盐反应	(157)	(二) 醇解反应	(174)
(二) 羧基中羟基被取代的反应	(158)	(三) 氨解反应	(175)
(三) 羧酸的还原反应	(160)	(四) 与金属有机化合物的反应	(177)
(四) 脂肪酸 α -H 的卤代反应	(160)	(五) 还原反应	(178)
(五) 脱羧反应和二元酸的受热反应	(161)	(六) 酯缩合反应	(179)
第二节 羟基酸	(162)	(七) 酰胺的特性	(179)
一、羟基酸的分类、结构和命名	(162)	四、碳酸衍生物	(180)
二、羟基酸的物理性质	(162)	(一) 脲	(180)
三、羟基酸的化学性质	(163)	(二) 胍	(181)
(一) 酸性	(163)	(三) 丙二酰脲	(182)
(二) 醇酸的氧化反应	(163)	习题	(182)
(三) 醇酸的分解反应	(164)	第十二章 胺	(185)
(四) 醇酸的受热反应	(164)	一、胺的分类和命名	(185)
(五) 酚酸的脱羧反应	(165)	(一) 胺的分类	(185)
四、重要的羟基酸	(165)	(二) 胺的命名	(186)
(一) 乳酸	(165)	二、胺的结构	(186)
(二) 苹果酸	(165)	三、胺的物理性质	(188)
(三) 酒石酸	(165)	四、胺的化学性质	(188)
(四) 柠檬酸	(166)	(一) 碱性和成盐	(189)
(五) 水杨酸	(166)	(二) 酰化反应	(190)
第三节 羧基酸	(167)	(三) 与亚硝酸反应	(190)
一、羧基酸的分类和命名	(167)	(四) 芳胺的特殊反应	(192)
二、羧基酸的化学性质	(167)	(五) 重氮盐的反应	(192)
(一) 酸性	(167)	五、苯丙胺类化合物	(193)
(二) α 酮酸的氧化反应	(167)	六、生源胺的概念	(194)
(三) β 酮酸的分解反应	(168)	习题	(195)
三、重要的羧基酸	(168)	第十三章 杂环化合物和生物碱	(197)
(一) 丙酮酸	(168)	第一节 杂环化合物	(197)
(二) β -丁酮酸	(168)	一、杂环化合物的分类和命名	(197)
(三) α -丁酮二酸	(169)	二、六元杂环化合物	(200)
习题	(169)	(一) 吡啶的结构和物理性质	(200)
第十一章 羧酸衍生物	(171)	(二) 吡啶的化学性质	(201)
一、羧酸衍生物的结构、分类和命名	(171)	(三) 吡啶的重要衍生物	(202)
(一) 羧酸衍生物的结构和分类	(171)	(四) 嘧啶及其衍生物	(202)
(二) 羧酸衍生物的命名	(171)	三、五元杂环化合物	(203)

(一) 吡咯、呋喃和噻吩的结构	(203)	(一) 淀粉	(226)
(二) 吡咯、呋喃和噻吩的性质	(204)	(二) 糖原	(227)
(三) 五元杂环的衍生物	(205)	(三) 纤维素	(228)
四、稠杂环化合物	(207)	(四) 粘多糖	(228)
(一) 嘌呤及其衍生物	(207)	习题	(230)
(二) 嘧啶及其衍生物	(208)	第十五章 氨基酸、蛋白质和核酸	(231)
(三) 喹啉及其衍生物	(208)	第一节 氨基酸	(231)
第二节 生物碱	(208)	一、氨基酸的结构、分类和命名	(231)
一、生物碱的分类与命名	(209)	二、物理性质	(234)
二、生物碱的一般性质	(209)	三、化学性质	(235)
(一) 一般性状	(209)	(一) 氨基酸的两性电离和等电点	(235)
(二) 碱性	(209)	(二) 氨基酸与亚硝酸反应	(235)
(三) 溶解性	(209)	(三) α -氨基酸的脱水反应	(236)
(四) 沉淀反应和显色反应	(211)	(四) 氨基酸的氧化脱氨基反应	(236)
三、几种常见的生物碱	(211)	(五) 氨基酸与茚三酮反应	(237)
习题	(212)	第二节 多肽和蛋白质	(237)
第十四章 糖类	(214)	一、多肽的结构和命名	(237)
第一节 单糖	(214)	二、肽键平面	(238)
一、单糖的结构	(214)	三、蛋白质的分子结构	(239)
(一) 单糖的构型和开链结构	(214)	(一) 蛋白质的一级结构	(239)
(二) 单糖的变旋光现象和环状结构	(216)	(二) 蛋白质的二级结构	(240)
二、单糖的物理性质	(218)	(三) 蛋白质的三级结构	(241)
三、单糖的化学性质	(218)	(四) 蛋白质的四级结构	(242)
(一) 成苷反应	(218)	四、蛋白质的性质	(243)
(二) 差向异构化	(219)	(一) 两性电离和等电点	(243)
(三) 氧化反应	(220)	(二) 蛋白质的胶体性质	(244)
(四) 磷酸酯的形成	(221)	(三) 蛋白质的沉淀和变性	(244)
(五) 成脎反应	(221)	第三节 核酸	(245)
四、重要的单糖及其衍生物	(222)	一、核酸的分类	(245)
(一) D-葡萄糖	(222)	二、核酸的基本物质组成	(245)
(二) D-果糖	(222)	三、核酸的结构	(246)
(三) 核糖与 2-脱氧核糖	(223)	(一) 核苷的结构	(246)
(四) 氨基糖	(223)	(二) 单核苷酸的结构	(248)
第二节 二糖和多糖	(224)	(三) 核苷酸的连接方式	(249)
一、二糖	(224)	(四) DNA 的双螺旋结构	(250)
(一) 还原性二糖	(224)	四、基因与遗传密码	(252)
(二) 非还原性二糖	(225)	习题	(254)
二、多糖	(226)	第十六章 脂类	(256)

第一节 油脂	(256)	三、振动自由度和红外吸收峰	(276)
一、油脂的组成、结构和命名	(256)	四、红外光谱图	(276)
二、油脂的物理性质	(258)	五、化学键的特征吸收频率	(277)
三、油脂的化学性质	(259)	六、IR 图谱的应用简介	(278)
(一) 油脂的皂化	(259)	第二节 核磁共振谱	(279)
(二) 油脂的加成	(259)	一、基本原理	(279)
(三) 油脂的酸败	(260)	二、化学位移	(280)
(四) 多不饱和脂肪酸的生物活性	(260)	(一) 化学位移	(280)
第二节 类脂	(261)	(二) 影响化学位移的因素	(281)
一、磷脂	(261)	三、自旋耦合和自旋裂分	(283)
(一) 卵磷脂	(262)	四、峰面积	(284)
(二) 脑磷脂	(263)	五、 ^1H NMR 在有机化学中的应用	(284)
(三) 鞘磷脂	(263)	第三节 质谱	(285)
二、糖脂	(265)	一、基本原理	(285)
三、甾族化合物	(265)	二、质谱图	(286)
(一) 甾族化合物的基本结构	(265)	(一) 质谱图的表示	(286)
(二) 重要的甾族化合物	(267)	(二) 分子离子峰	(287)
习题	(272)	(三) 同位素离子峰	(287)
第十七章 有机波谱学简介	(274)	(四) 碎片离子峰	(288)
第一节 红外光谱	(274)	三、MS 图谱解析	(288)
一、基本原理	(274)	习题	(290)
二、分子的振动和红外吸收频率	(275)	参考文献	(291)

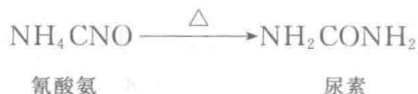
第一章 绪 论

一、有机化合物与有机化学

有机化学的研究对象是有机化合物。

人类对有机化合物(Organic compounds)的认识,最初主要基于实用的目的。例如,用谷物酿酒和醋;从植物中提取染料、香料和药物等。到十八世纪末,已经得到了一系列纯粹的化合物,例如酒石酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸等。这些从动植物体得到的化合物具有许多共同的性质,但与当时从矿物中得到的化合物有明显区别。由于受到生产力水平的限制,在十八世纪末到十九世纪初,曾认为这些来源于动植物的化合物是由动植物有机体内的“生命力”影响而形成(即“生命力”学说),故有别于从没有生命的矿物中得到的化合物。前者称有机化合物,后者称无机化合物。“生命力”学说曾一度阻碍了有机化学的发展,尤其是减缓了有机合成的前进步伐。

1828年,德国化学家乌勒(Wöhler F, 1800~1882)首先加热无机物氰酸氨合成了有机物尿素



尿素的人工合成,突破了有机化合物和无机化合物之间的绝对界限,不仅动摇了“生命力”学说的基础,开创了有机合成的道路,而且启迪了人们的哲学思想,有助于生命科学的发展。

1870年,德国化学家拜尔(Beyer A, 1835~1917)与他人合作,首次合成了靛蓝。由于他对靛蓝及其衍生物的深入研究而荣获1905年的诺贝尔化学奖。与此同时,人们又合成了大量的有机化合物。至此,“生命力”学说被彻底打破。

在十九世纪初期,由于测定物质组成方法的建立和发展,在测定许多有机化合物的组成时发现,它们都含有碳,绝大多数还含有氢,有的还含有氧、氮、硫和卤素等,这样就把有机化合物定义为碳氢化合物及其衍生物。有机化学(Organic Chemistry)则是研究有机化合物的来源、结构、性质、合成、分离纯化、反应机理以及化合物之间相互转变规律等的一门学科。

二、有机化学与生命科学的关系

近代有机化学发展的一个重要趋势是与生命科学的结合。随着生命科学的进展,近年来,复杂生命现象的研究已进入分子水平。从DNA的双螺旋结构到人类基因组计划,有机化学的理论和方法在生命科学的发展中起了重要作用。美国著名生物化学家、诺贝尔生理学 and 医学奖获得者阿瑟·科恩伯格(Arthur Kornberg)指出:“现今分子生物学的成就其实属于化学”,“生命实际上是一个化学过程”,“人类的形态和行为就如同它的起源,它与环境的相互作用和它的命运一样,都是由一系列各负其责的化学反应来决定的”,“生命的许多方面都可用化

学语言来表达,这是一个真正的世界语”。尤其在人类基因组工作框架图的组装完成后,人们的注意力开始转向后基因组计划,从序列基因(Sequence Genomics)转移到结构基因(Structural Genomics)和功能基因(Functional Genomics),进而影响到化学学科,给化学家提出众多的问题和挑战,同时也给有机化学的进一步发展提供了新的契机。

目前,与化学有关的生命科学方面的研究较多地集中在如下几个方面:(1) 研究信息分子和受体识别的机制;(2) 发现自然界中分子进化和生物合成的基本规律;(3) 作用于新的生物靶点的新一代治疗药物的前期基础研究;(4) 发展提供结构多样性分子的组合化学;(5) 对于复杂生物体系进行静态和动态分析的新技术等等。

生命科学中的化学问题已成为当今有机化学研究中的重大前沿课题之一。

三、有机化合物的一般特性

虽然有机化合物的数目、种类繁多,性质各异,但大多数有机化合物具有共同的特性。有机化合物分子中的化学键是共价键,有机化合物分子之间的相互作用力是较弱的分子间作用力。因此,有机化合物在性质上与离子型化合物有较大的区别。有机化合物的一般特性如下。

1. 元素组成简单,分子种类繁多

绝大多数有机化合物的元素组成较简单,而有机化合物的数量却非常庞大,已知的有机化合物已超过 2000 万种,并且以每年数十万种的速度递增。

普遍存在于有机物中的同分异构现象,是有机化合物数目繁多的重要原因之一。

2. 热稳定性差,容易燃烧

有机化合物的热稳定性较差,受热容易分解。绝大多数有机化合物都容易燃烧,燃烧后分子中的碳氢元素最终生成二氧化碳和水。但也有例外,比如四氯化碳,不仅不能燃烧,而且还可以灭火。

3. 难溶于水,易溶于有机溶剂

大多数有机化合物极性较弱,不溶或难溶于水。但少数极性较强的有机物也能溶于水,个别的还可以与水混溶,像甲酸、乙酸、甲醇、乙醇、葡萄糖、果糖等。

根据“相似相溶”的原则,极性较弱的有机化合物一般较易溶于极性相对较小的有机溶剂。

4. 熔点和沸点较低

有机化合物在固态时为分子晶体,因此它们的熔点和沸点较低,一般不超过 400 °C。

5. 化学反应速度慢,产物复杂

大多数有机化学反应速度慢、时间长,一般需要加热或使用催化剂来加速反应。有机化合物的分子结构复杂,分子中活性中心相对较多,反应很难局限在某一特定部位,这使反应结果相对复杂,多数伴有副反应发生,主产物收率一般较低。

由于产物复杂,正常情况下,书写有机反应方程式时不要求配平,仅要求写出主要产物。

四、结构概念和结构理论

十九世纪中叶,俄国化学家布特列洛夫(Butlerov A, 1828~1886)、德国化学家凯库勒(Kekulé A, 1829~1896)等先后将“化学结构”的概念引用到有机化学中,认为有机化合物的化学性质与其化学结构之间存在着一定的依赖关系,通过化学性质的研究,可以推测物质的化

学结构;同时,根据化学结构又可预见物质的化学性质。凯库勒并与 1858 年指出,有机化合物中,碳的化合价为四价,奠定了有机化合物结构理论的基石。

近代观点认为:有机物分子结构的基本含义包括分子的构造(constitution)、分子的构型(configuration)和分子的构象(conformation)。按照国际纯粹和应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)建议:所谓构造是指组成分子的原子或基团的相互连接次序和方式;所谓构型和构象则都是指在分子构造相同时,组成分子的原子或基团的空间排列状态,二者是讨论有机分子的立体化学(stereochemistry)问题。

(一) 烷烃分子中碳原子的四面体结构学说

19 世纪末,20 世纪初,电子的发现、原子结构的揭示使物质结构理论有了极大的发展。荷兰化学家范荷夫(Van't Hoff J H, 1852~1911)和法国化学家勒贝尔(Le Bel J A, 1847~1930)分别独立提出了碳原子的立体概念,认为碳原子具有四面体结构。碳原子位于四面体中心,四个相等的价键伸向四面体的四个顶点,各键之间的夹角为 $109^{\circ}28'$ (见图 1-1)。例如,当碳原子与四个氢原子结合成甲烷时,碳原子位于四面体中心,四个氢原子在四面体的四个顶点上(见图 1-2)。

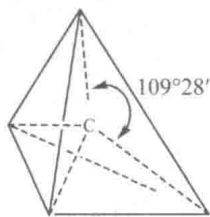
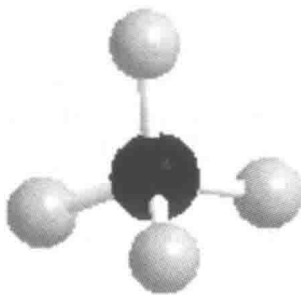
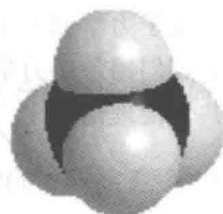


图 1-1 碳原子的四面体结构



(1)球棒模型



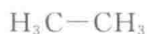
(2)斯陶特模型

图 1-2 甲烷的四面体结构

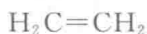
用 X 射线衍射法测定了甲烷的立体结构,证实了这种模型的正确。碳原子的四面体结构学说,为研究有机分子的立体形象奠定了基础。

(二) 共价键

凯库勒在碳的四价学说的基础上,确定了苯分子的环状结构。人们已认识到,碳原子可以相互连接成碳链或碳环,也可以与其他元素的原子连接成杂环;碳原子可以单键、双键或叁键相互连接或与其他元素的原子相互连接。例如:



乙烷



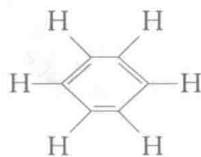
乙烯



乙炔



甲醇

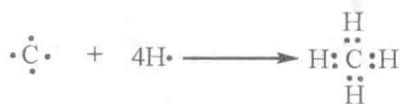


苯

碳原子的四面体学说是在有机化学实践的基础上提出的,它能够解释一些以往人们不能

理解的现象。

此后,美国物理化学家路易斯(Lewis G N, 1875~1946)等,在原子结构学说的基础上提出了著名的“八隅学说”。认为通常化学键的生成只与成键原子的最外层价电子有关。惰性元素原子中,电子的构型是最稳定的。其他元素的原子,都有达到这种稳定构型的倾向。因此,一般情况下,原子相互结合生成化学键时,其外层电子为了达到这种稳定的电子层结构,它们采取失去、获得或共用电子的方式成键。例如,甲烷的分子中,碳原子和氢原子最外层分别达到 8 个和 2 个电子,都达到了最稳定的构型。



甲烷

原子之间通过共用一对电子而形成的化学键称共价键(Covalent bond)。有机化合物中绝大多数化学键是共价键。

路易斯价键理论虽然有助于对有机化合物的结构与性质的关系的理解,但是仍为一种静态的理论,并未能说明化学键的本质,即未能从电子的运动来阐明问题。而量子力学则较好地解决了化学键形成本质的问题。

量子力学创始于 20 世纪 20 年代,是现今用来描述电子或其他微观粒子运动的基本理论。化学家们用量子力学的观点来描述核外电子在空间的运动状态和处理化学键问题,建立了现代共价键理论。

(三) 原子轨道和电子云

原子核外电子的运动服从微观运动规律,具有波粒二象性。核外电子的运动状态可用波函数 ψ 来描述,波函数 ψ 称为原子轨道(Atomic orbitals, 简称 AO)。不同能量的电子分占不同类型的原子轨道,不同原子轨道有不同的形状、不同的空间伸展方向等。

由于电子围绕原子核作高速运动,无法在确定时间内找出电子的准确位置,但是却可以知道电子在某一时间某一空间范围内出现的几率。如果将电子出现的几率看作带负电荷的云,波函数的平方(ψ^2)则代表原子核周围小区域内电子云出现的几率, ψ^2 与几率密度成正比。电子出现的几率越大,则“云层”越厚;电子出现的几率越小,则“云层”越薄。

轨道的形状和“云”的形状大致相似。 s 轨道为球形,没有方向性; p 轨道为哑铃形,以通过原子核的直线为轴对称分布。 p 轨道在空间有三个不同的伸展方向,为三个能量等同的 p 轨道,分别为, p_x , p_y , p_z 。图 1-3 给出了 s 轨道和 p 轨道的空间分布。

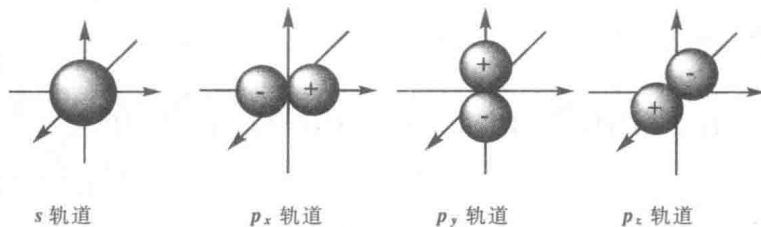


图 1-3 s 轨道和 p 轨道的空间分布

轨道图中的“+”和“-”表示波位相。

分布形状相同的轨道,层数越高轨道能越高。例如: $E_{2s} > E_{1s}$;同一层内, p 轨道的轨道能大于 s 轨道。例如: $E_{2p} > E_{2s}$ 。

核外电子按保里(Pauli W)不相容原理、能量最低原理和洪特(Hund F)规则分占不同的原子轨道。

(四) 价键理论

价键理论(Valence Bond Theory)是处理共价键问题的重要理论之一,简称价键(VB)法或电子配对法。

价键理论认为,共价键的形成是电子配对(原子轨道重叠)的结果(见图 1-4)。配对电子首先要满足下列两个基本条件:

- (1) 成键两电子必须各自未成对且自旋方向相反。
- (2) 成键时原子轨道应该能达到最大程度的重叠。



图 1-4 氢分子的形成

价键理论的三大特点是:

- (1) 定域性:自旋相反的两个电子属于成键两原子共同所有(共享),电子对在两核之间出现的几率最大。
- (2) 饱和性:原子间的未成对电子只能两两配对,所以元素原子的共价数等于该原子的未成对电子数。
- (3) 方向性:原子轨道具有方向性(s 、 p 等),所以成键时原子轨道在一定方向上重叠,才能满足最大重叠的要求,由此导致了共价键具有方向性(见图 1-5)。

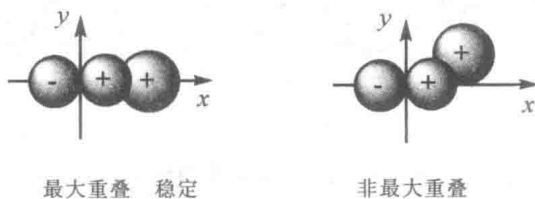


图 1-5 s 轨道和 p 轨道的重叠

价键理论形象直观,简单易用,但是它把成键电子定域在成键原子之间,仅从生成化学键的局部考虑化学键的形成,忽视了局部成键对整个分子体系的影响,因而具有一定的局限性。

(五) 杂化轨道理论

为了合理解释碳原子呈四价的原因,鲍林(Pauling)提出了杂化轨道理论(hybrid orbital Theory)。

杂化轨道理论认为:原子在形成分子时,能级相近的(价电子)原子轨道可以重新组合起来,形成新的轨道,这种新的原子轨道称为杂化轨道。

原子轨道的杂化是为了满足化学键生成的需要,杂化前后原子轨道的数目不变(轨道数守恒),但杂化后新轨道的伸展方向、形状和能态发生了变化,变化后更有利于共价键的生成。

碳原子价电子轨道的杂化形式包括: sp^3 、 sp^2 、 sp 三种。

1. 碳原子的 sp^3 杂化

碳原子的价电子层填有 4 个电子: $2s^2 2p^2$,原子轨道在杂化时首先要激发(见图 1-6),激发过程中 2S 轨道的一个电子跃迁到能量较高的空的 2P 轨道,然后一个 2s 轨道和三个 2p 轨道进行杂化,得到四个能量等同的 sp^3 杂化轨道(见图 1-7)。可以看出,杂化前后轨道数不变(守恒),轨道间夹角为 $109^\circ 28'$ 。

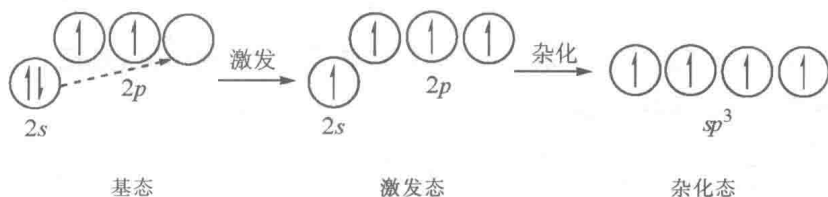


图 1-6 sp^3 杂化轨道的形成

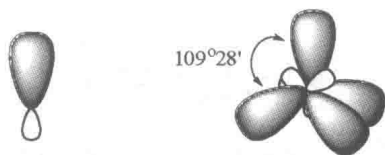


图 1-7 sp^3 杂化轨道的形状及空间排布

2. 碳原子的 sp^2 杂化

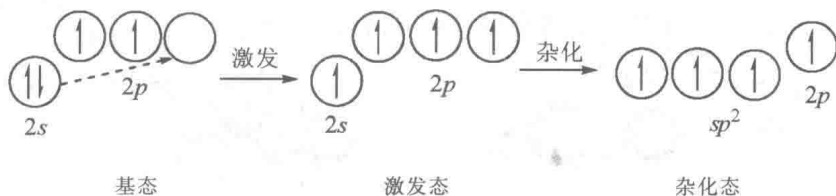


图 1-8 sp^2 杂化轨道的形成

sp^2 杂化是由一个 2s 轨道和两个 2p 轨道之间的杂化,杂化后形成三个 sp^2 杂化轨道。杂化过程同样经历了一个激发态(图 1-8)。与 sp^3 相比, sp^2 杂化时只有两个 p 轨道参与,杂化后原子中还保留了一个未参与杂化的 p 轨道,三个 sp^2 杂化轨道呈平面三角形分布,轨道夹角为 120° ,P 轨道垂直于三个杂化轨道所在的平面(图 1-9)。

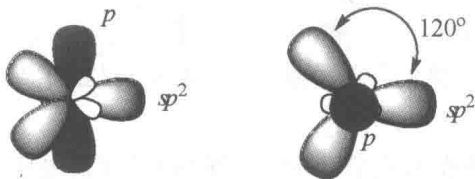


图 1-9 sp^2 杂化轨道的形状及空间排布

3. 碳原子的 sp 杂化

sp 杂化是由激发态的一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道参与的杂化, 杂化后得到两个 sp 杂化轨道(图 1-10)。

与 sp^3 杂化和 sp^2 杂化相比, sp 杂化只有一个 P 轨道参与了杂化, 保留了两个未参与杂化的 p 轨道。两个杂化轨道间夹角 180° , 呈直线型。两个未参与杂化的 p 轨道相互垂直, 且分别垂直于两个杂化轨道的轴线(图 1-11)。

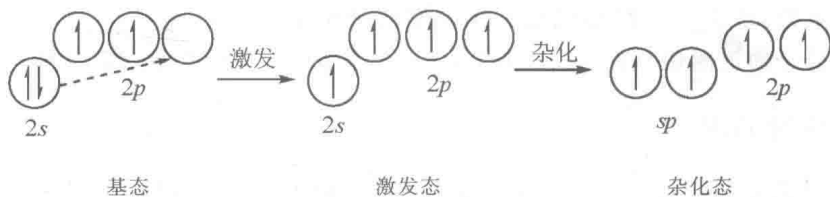


图 1-10 sp 杂化轨道的形成

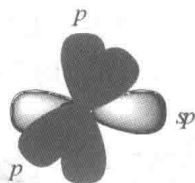


图 1-11 sp 杂化轨道的空间排布

(六) 分子轨道理论

分子轨道法中目前最广泛应用的是原子轨道线性组合法 (Linear Combination of Atomic Orbitals), 简称 LCAO 法。认为共价键的形成是成键原子的原子轨道相互接近相互作用而重新组合成整体的分子轨道的结果。分子轨道是电子在整个分子中运动的状态波函数, 形成共价键的电子分布在整体分子之中, 这是一种“离域”(delocation) 的观点。

分子轨道由原子轨道线性组合而成, n 个原子轨道线性组合成 n 个分子轨道。

例如, A 和 B 两个原子, 原子轨道分别为 Φ_a 和 Φ_b , 成键时, 二者线性组合成两个分子轨道 Ψ_1 和 Ψ_2 。

$$\Phi_a + \Phi_b = \Psi_1$$

$$\Phi_a - \Phi_b = \Psi_2$$

原子轨道组合成分子轨道时, 虽然轨道数不变, 但必然伴随着轨道能量的变化。能量低于原子轨道的分子轨道称成键轨道 (bonding molecular orbital) (Ψ_1); 能量高于原子轨道的分子轨道称反键轨道 (antibonding molecular orbital) (Ψ_2)。图 1-12 是氢分子的分子轨道示意图。

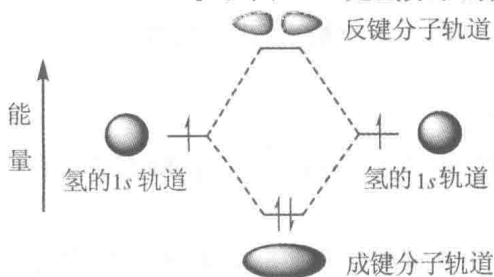


图 1-12 氢分子轨道的形成