

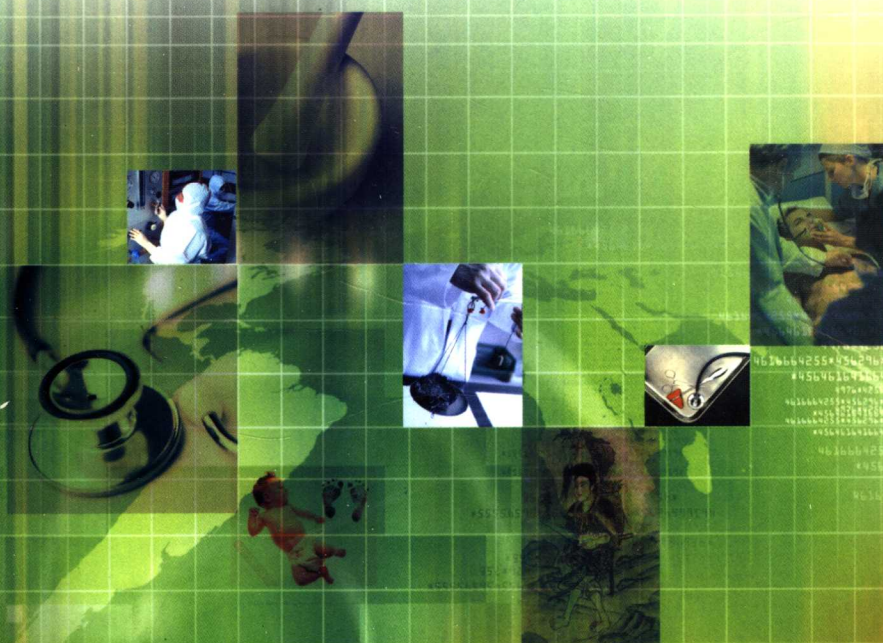


21世纪高职高专教材

供中药学和药学类专业用

有机化学

吉卯祉 彭松 张惠珍 主编



科学出版社
www.sciencep.com

21世纪高职高专教材

供中药学和药学类专业用

有机化学

吉卯社 彭 松 张惠珍 主编

内 容 简 介

本书是 21 世纪高职高专教材(供中药学和药学类专业用)之一,系统介绍了有机化学各类化合物的命名、结构和化学性质。本书的编写突出高等职业技术教育的特点,坚持体现“三基”(基本理论、基本知识、基本技能)教学,注重教学内容的科学性和实用性。

本书可供中医药院校高等职业技术教育中药学和药学类专业学生作用,也可作为成人教育中药学和药学类专业学生、自学考试人员使用,也可作为广大中医药专业工作者以及中医药爱好者的学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 吉卯祉等主编. —北京:科学出版社,2005.2

21 世纪高职高专教材·供中药学和药学类专业用

ISBN 7-03-014896-7

I. 有… II. 吉… III. 有机化学-高等学校:技术学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 004182 号

责任编辑:曹丽英 / 责任校对:张 琪

责任印制:刘士平 / 封面设计:卢秋红

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 2 月 第 一 版 开本:850×1168 1/16

2005 年 2 月第一次印刷 印张:28

印数:1—4 000 字数:679 000

定价:34.80 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

《有机化学》编委会名单

主 编 吉卯社 彭 松 张惠珍

副主编 张国升 葛正华 吴玉兰

秦美洁 李惠莲 袁 珂

梁久来 杨武德 陈海宏

赵 骏 苏 进 彭晓霞

邹海舰 康 威

主 审 江佩芬

编 委 (按姓氏笔画排序)

冯雪梅	辽宁中医学院	哈 森	内蒙古民族大学
吉卯社	北京中医药大学	贺锋嘎	内蒙古民族大学
苏 进	北京中医药大学	秦美洁	辽宁中医学院
杨武德	贵阳中医学院	袁 珂	河南中医学院
杨剑芳	首都医科大学中医药学院	贾玉良	黑龙江中医药大学
李惠莲	首都医科大学中医药学院	郭晏华	辽宁中医学院
吴玉兰	南京中医药大学	郭锡勇	贵阳中医学院
何维翔	辽宁中医学院	陶学勤	南京中医药大学
余宇燕	福建中医学院	黄家卫	浙江中医学院
邹海舰	云南中医学院	康 威	北京中医药大学
沙 玫	福建中医学院	梁久来	长春中医学院
张小华	北京中医药大学	彭小冰	贵阳中医学院
张国升	安徽中医学院	彭 松	湖北中医学院
张晓薇	山西中医学院	彭晓霞	甘肃中医学院
张高文	湖北中医学院	葛正华	黑龙江中医药大学
张惠珍	山东中医药大学	裴培田	甘肃中医学院
陈胡兰	成都中医药大学	薛慧清	江西中医学院
陈海宏	成都中医药大学	薛德钧	江西中医学院
赵 骏	天津中医学院		

编写说明

近年来高职高专教育蓬勃发展,需要一些与之相适应的教材和教学参考书,作为高等学校医药类专业课的有机化学也不例外。受科学出版社之约,由北京中医药大学、山东中医药大学、南京中医药大学、成都中医药大学、黑龙江中医药大学、湖北中医学院、安徽中医学院等全国约 20 所高等中医药院校的有机化学专家、教授联合编写了这本《有机化学》,供药学、中药学等各专业使用。

编写本教材的指导思想是遵循教材的“三基”、“五性”和“三贴近”,即基本理论、基础知识、基本技能;思想性、科学性、先进性、启发性和适用性;贴近学生、贴近社会、贴近岗位。

在本书的编写过程中,从培养高职高专技术人才为目的出发,力求先进性与实用性相结合,加强理论联系实际;在确保基本概念、基本知识和基本理论的前提下,力求少而精;在内容安排上,力求难点分散、循序渐进、符合教学规律;注意教学的启发性和思维能力的培养;为了帮助同学通过解答习题更好地掌握各部分内容,在书后附有各章目标检测参考答案;考虑到学科特点以及便于同学自学自测,每章前设学习目标,每章后有小结。

本教材共 16 章,按照官能基体系分类,教材中所用名词和术语主要依据科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》再版本和中国化学会有机化学名词小组修订的《有机化学命名原则》(1980),并参考了 IUPAC 命名规则。计量单位则采用中华人民共和国法定的计量单位。

由于编者水平有限,编写时间较短,本教材中不妥和错误之处,敬请广大师生给予批评指正。

编 者

2004.8

目 录

第 1 章 绪论	(1)
第 1 节 有机化学的研究对象	(1)
第 2 节 碳原子的特性及有机化合物的特点	(2)
第 3 节 有机化合物的研究方法	(4)
第 4 节 有机化合物的结构	(6)
第 5 节 有机化合物的分类和官能团	(10)
第 6 节 有机化合物的命名	(13)
第 7 节 有机化学与药学及生命科学的关系	(14)
第 2 章 烷烃	(17)
第 1 节 烷烃的结构	(17)
第 2 节 同分异构现象	(19)
第 3 节 烷烃的命名	(20)
第 4 节 烷烃的物理性质	(23)
第 5 节 烷烃的化学性质	(25)
第 6 节 常用烷烃	(28)
第 3 章 烯烃	(30)
第 1 节 烯烃的结构与异构	(30)
第 2 节 烯烃的命名	(32)
第 3 节 烯烃的物理性质	(33)
第 4 节 烯烃的化学性质	(34)
第 4 章 炔烃和二烯烃	(45)
第 1 节 炔烃	(45)
第 2 节 二烯烃	(54)
第 5 章 脂环烃	(60)
第 1 节 脂环烃的分类和命名	(60)
第 2 节 环烷烃的性质	(64)
第 3 节 个别化合物	(66)
第 6 章 立体化学	(69)
第 1 节 同分异构现象分类	(69)
第 2 节 分子模型的平面表示方法	(70)
第 3 节 立体化学中的顺序规则	(73)
第 4 节 顺反异构	(74)

第5节 对映异构	(80)
第6节 构象异构	(91)
第7章 芳烃	(98)
第1节 苯的结构和同系物	(99)
第2节 芳香烃的性质	(103)
第3节 苯环的亲电取代定位规则	(109)
第4节 多环芳香烃	(116)
第8章 卤烃	(127)
第1节 卤烃的结构、分类和命名	(127)
第2节 卤烃的理化性质	(129)
第3节 卤烃的制备	(137)
第4节 个别化合物	(141)
第9章 醇、酚、醚	(143)
第1节 醇	(143)
第2节 酚	(153)
第3节 醚	(160)
第10章 醛、酮、醌	(168)
第1节 醛和酮	(168)
第2节 醌	(194)
第11章 羧酸及其衍生物	(203)
第1节 羧酸	(203)
第2节 羧酸衍生物	(225)
第12章 取代羧酸	(248)
第1节 取代羧酸的结构、分类和命名	(248)
第2节 卤代酸	(250)
第3节 羟基酸	(253)
第4节 羧基酸	(263)
第5节 氨基酸	(270)
第13章 糖类	(283)
第1节 糖类的定义及分类	(283)
第2节 单糖	(284)
第3节 低聚糖	(306)
第4节 多糖	(309)
第14章 含氮有机化合物	(319)
第1节 硝基化合物	(319)
第2节 胺	(325)
第3节 芳香重氮盐	(340)
第4节 偶氮化合物	(345)
第15章 杂环化合物	(350)
第1节 杂环化合物的分类	(351)

第 2 节 杂环化合物的命名	(352)
第 3 节 五元杂环化合物	(357)
第 4 节 六元杂环化合物	(366)
第 5 节 稠杂环化合物	(373)
第 6 节 生物碱	(382)
第 16 章 萜类和甾体化合物	(387)
第 1 节 萜类	(387)
第 2 节 甾体化合物	(397)
目标检测参考答案	(406)
有机化学(3 年制)教学基本要求	(432)

第 1 章

绪 论



学 习 目 标

1. 掌握有机化学、有机化合物的概念
2. 熟悉有机化合物的特点
3. 了解有机化合物的分类和官能团、有机化学与药学和生命科学的关系

第 1 节 有机化学的研究对象

有机化学是研究有机化合物的化学。有机化合物简称有机物,主要含碳和氢两种元素,有的还含有氧、氮、卤素、硫、磷等元素,因此有机化合物可以定义为“碳氢化合物及其衍生物”。所谓衍生物是指碳氢化合物中的一个或几个氢原子被其他原子或原子团取代而得的化合物。因此有机化学的完整定义应该是:研究碳氢化合物及其衍生物的化学。它主要是研究有机化合物的结构、命名、理化性质、合成方法、应用,以及有机化合物之间相互转化所遵循的理论和规律的一门科学。由于含碳化合物数目很多,据 1985 年资料报道,已知的有机化合物已有 800 万种左右,并且这个数目还在不断地迅速增长中,所以把有机化学作为一门独立的学科来研究是很必要的。实际上,在有机化合物和无机化合物之间并没有一个绝对的界线,它们遵循着共同的变化规律,只是在组成和性质上有所不同。至于某些简单的含碳化合物,如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等,因其有无机化合物的典型性质,通常看做无机化合物而不在有机化学中讨论。

回顾有机化学的发展史,劳动人民早已在生产劳动中逐渐积累了大量利用自然界存在的有机物的实践知识。我国在夏、商时代就知道酿酒和制醋,汉朝时发明了造纸,我国古代医药学家对动植物进行了治疗疾病的调查研究。《西汉淮南子·修务训》记有“神农尝百草之滋味,水泉之甘苦,令民知所避就,当此时,一日而遇七十毒”。这里所指的“毒”,就是包括药物毒物和食物的品种,“七十”则是泛指许多品种。说明我国祖先长期调查和实践,利用各种动植物治

疗疾病,是我国医药学的特色。后来总结为《神农本草》,收集有 365 种重要的药物,在公元 200 年出版,可说是世界上最早的一部药典。明朝伟大的药学大师李时珍发表了举世闻名的巨著《本草纲目》,成为世界上第一部药物大全书。在制药工业方面,我国很早就掌握了药物浸制、调剂等技术,并将天然药物制成丸、散、膏、丹等中药剂型,所以我国创造的中药学对世界也是一个重大的贡献。

随着人类生产劳动和科学实践的发展,人们对有机物的认识也逐渐加深和提高。18 世纪以来,先后从动植物中分离出一系列较纯的有机化合物,如甘油、草酸、酒石酸、枸橼酸、乳酸、吗啡、尿素等。但由于当时这些有机物的来源只限于动、植物有机体,对有机物到底如何形成的问题尚不能得到解释。当时有些学者,提出了“生命力”学说,认为有机物只能在生物体中,在神秘的“生命力”的影响下产生,人只能从动植物体中得到它们,而不能用人工的方法以无机物制取。这种看法,使有机物和无机物之间形成了一条不可逾越的鸿沟,严重阻碍了有机化学的发展。

诺贝尔

(Alfred Bernhard Nobel, 1833~1896 年)

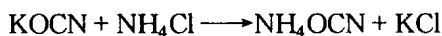
瑞典化学家诺贝尔出生在瑞典首都斯德哥尔摩,他父亲是一个机械师兼建筑师。童年时诺贝尔随全家迁居芬兰,后来又又到俄国圣彼得堡,1859 年又迁回瑞典。

诺贝尔八岁读书,他精通英文、法文、俄文和德文。1850 年曾去美国学习机械两年。1859 年回国后,因研究成功气量计而获得一项专利,后来又专心研究炸药。

诺贝尔把他的一生献给了科学事业,他终生未娶,一生发明很多,获专利 255 种,他的炸药厂和炸药公司获利最多,累积达 30 亿瑞典币,但是诺贝尔并未以此去享乐,他说:“金钱这东西,只能够解决本人的生活就行了,若是多了它会成为遏制人才能的祸害。”“有儿女的人,父母只要留给他的教育费就行了,如果给予多余的财产,那是鼓励懒惰,就会使下一代人不能发展个人独立生活的能力和聪明才干。”

链接

1828 年,德国化学家武勒(F. Wöhler)以已知的无机物氰酸铵(NH_4OCN)合成了尿素。这一发现,说明在实验室中用无机物为原料,可以合成出有机物而不必依赖神秘的“生命力”,这一事实无疑给“生命力”学说一个有力的冲击。因为尿素是哺乳动物尿中的一种有机物。武勒的最初目的是想把氰酸钾和氯化铵两种无机物共热制备氰酸铵,而实际上得到了尿素,其反应式如下

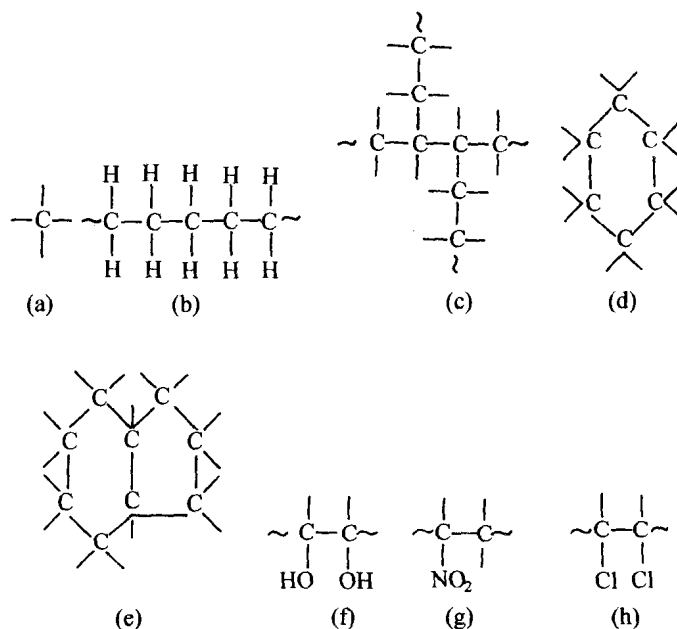


1845 年柯尔贝(H. Kolbe)合成了乙酸,1854 年贝特罗(H. Berthelot)合成了脂肪等有机化合物,这些事实彻底推翻了“生命力”学说。化学结构理论的研究也取得了很大的进展,确立了化学结构学说,推动了有机化学的发展。

第 2 节 碳原子的特性及有机化合物的特点

为什么碳元素能形成如此众多的化合物呢?这与碳原子的结构有关。碳元素在元素周期表中位于第二周期 IVA 族,为四价原子。为了满足电子的八隅体,碳必须与碳或其他元素形成

四个价键,同时 C—C 键特别强(键能约为 $350\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),这意味着碳原子能无限多地相连成直链、支链或闭环,例如:



(a) 四价碳原子的表示法;(b) 很多碳原子在一直链排布中的结合;(c) 碳在支链中的结合;
(d~e) 碳在不规则形状、大小环中的结合;(f~h) 除氢外碳和其他元素的结合

由上可知,碳原子可以有不同的连接方式,可以连成带有各种支链的链状分子,也可以首尾相连而形成环状分子,由此组成种种复杂的有机物的骨架,这种性质称为“链接”(catenation),许多塑料、天然或合成橡胶的分子,就是由几个乃至数万、数十万个碳原子彼此以共价键相连而成的长链所形成的。

由于有机化合物分子中都存在着碳元素,所以决定了有机物具有与无机物很不相同的特性。一般地讲,有机化合物具有下列一些特点:

(1) 易于燃烧。绝大多数有机物都能燃烧,如汽油、酒精等,燃烧时放出大量的热,最后产物是二氧化碳和水。若含有其他元素,则还有这些元素的氧化物。大多数无机化合物则不易燃烧,也不能燃尽。我们常利用这个性质来区别有机化合物和无机化合物。例如,把样品放在一小块白瓷片上,在火焰上慢慢加热,假若是有机物,立刻着火或炭化变黑,最终完全烧掉,白瓷片上不遗留残余物。大多数无机物,如氯化钠、硫酸钙等则不能燃烧,也不能燃尽。当然这一性质的区别不是绝对的,有的有机物不易燃烧,甚至可以作灭火剂,例如灭火剂 CF_2ClBr 、 CF_3Br 等。

(2) 熔、沸点较低。有机物在常温下常为气体、液体或低熔点的固体,其熔点多在 400°C 以下,而无机物很多是固体,其熔点高得多,例如氯化钠的熔点为 808°C 。这是由于无机物多属于离子晶格或原子晶格,而有机物属于分子晶格。分子晶格只靠微弱的范德瓦尔斯(van der Waals)引力相吸引,它比离子间和原子间的引力要弱得多,只需较低能量就可被破坏,所以熔点较低。同样,液体有机化合物的沸点也比较低。由于有机物的熔点、沸点都较低而又比较容易测定,常用来鉴定有机化合物。

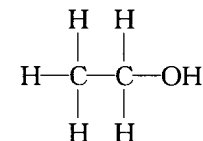
(3) 难溶于水。有机化合物分子中的化学键多为共价键,极性小或没有极性,因此一般难溶

于极性强的水中,而易溶于苯、乙醚等极性很弱的有机溶剂中,这就是所谓的“相似相溶”经验规则。当然,极性较大的有机化合物,如乙醇、乙酸等则易溶于水,甚至可以与水以任何比例互溶。

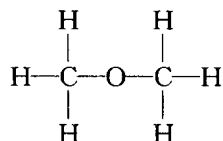
(4) 反应速度比较慢。无机物之间起反应很快,往往瞬时完成。而有机物间的反应则比较慢,需要较长时间,如几十分钟、几小时或更多的时间才能完成。这是由于无机反应为离子反应,反应速度快,而有机化合物的反应一般为分子之间的反应,反应速度决定于分子之间有效的碰撞,所以比较慢。为了加速有机反应,往往需要采取加热、加压、振摇或搅拌,以及使用催化剂等方法来加快反应速度。

(5) 反应产物复杂。有机化合物的分子是由较多的原子结合而成的一个复杂分子,当它和某一试剂发生反应时,分子的各部分可能都受影响,也就是说,在反应时,并不限于分子某一特定部位发生反应。因此,反应结果比较复杂,在主要反应的同时,还常伴随着副反应。一个有机反应,若能达到 60%~70% 的理论产量,就算是比较满意的,这在无机反应中是不常见的。

(6) 普遍存在同分异构现象。有机化合物中普遍存在着多种同分异构现象(isomerism)。具有同一分子式,而化学结构不同的化合物称为同分异构体,这种现象就称为同分异构现象,例如分子式为 C_2H_6O 的物质就有乙醇和甲醚两个性质不同的化合物:



乙醇(沸点 78.3℃)



甲醚(沸点 -23.6℃)

它们互为同分异构体或简称异构体。

同分异构现象可分为结构异构、顺反异构、对映异构(又称旋光异构)等,这是有机化合物的重要特点,也是造成有机化合物数目众多的主要原因之一。无机化合物很少有这种现象。

以上特点都是相对的。例如有的有机化合物并不燃烧,也有的极易溶于水,或反应速度极快。然而尽管这些特点都是相对的,但它们合在一起,就能在一定程度上反映出大多数有机化合物的特点。

第 3 节 有机化合物的研究方法

研究天然存在的有机化合物或人工合成的有机化合物,一般要通过下列步骤。

一、分离提纯

在研究一个有机化合物之前,必须保证它是纯净的物质。但由于从自然界或人工方法合成得到的有机化合物总含有一些杂质,因此必须经过分离和提纯,加以除去。

分离和提纯有机化合物的方法很多。根据不同的需要,可以选择重结晶、蒸馏、分馏、升华、减压蒸馏或色层分析等方法。例如,根据溶解度和沸点的不同,可以分别用结晶法和分馏法加以分离。根据物质被吸附剂吸附的性能不同,可以利用色层分析法达到分离、提纯的目的。

二、纯度的检验

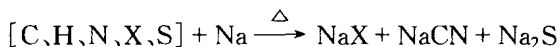
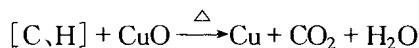
经过精制提纯后的有机化合物,还需要进一步鉴定它的纯度。因为每一个纯的有机化合

物都有固定的熔点、沸点、折射率和比重等重要物理常数,所以测定这些物理常数,是检验有机化合物纯度的有效方法。此外,近年来光谱等物理技术的应用,为检验纯度提供了更为方便的方法。

三、实验式和分子式的确定

提纯后的有机化合物,就需要知道它是由哪些元素组成的,各自占多少比例,以求出该化合物的“实验式”,再测定其分子量后,就可确定“分子式”。

确定有机物元素组成的方法,就是有机元素定性分析。其方法是把组成有机化合物的各种元素转变成无机化合物,再用鉴定无机化合物的方法去鉴定,其变化过程如下:



然后进行有机元素定量分析,测定出各种元素的百分含量,就能确定它的实验式。

实验式仅说明该分子中各元素原子数目的比例,不能确定各种原子的具体数目。因此,必须先测定其分子量,才能确定分子式。分子量的测定方法很多,如蒸气密度法、凝固点下降法等,现在采用质谱仪来测定,更为准确、迅速。

【例】有 3.26g 纯有机物,经燃烧后得到 4.74g CO_2 、1.92g H_2O ,没有得到其他燃烧产物,已知该有机物的分子量为 60,求它的分子式。

解

$$\text{含碳量} = \text{生成二氧化碳量} \times \frac{\text{碳原子量}}{\text{二氧化碳分子量}}$$

$$\text{此样品中含碳量} = 4.74 \times \frac{12}{44} = 1.29\text{g}$$

$$\text{样品中碳占的百分比} = \frac{1.29}{3.26} \times 100\% = 39.6\%$$

$$\text{含氢量} = \text{水重量} \times \frac{\text{氢原子量} \times 2}{\text{水分子量}}$$

$$\text{此样品中含氢量} = 1.92 \times \frac{2}{18} = 0.213\text{g}$$

$$\text{样品中氢占的百分比} = \frac{0.213}{3.26} \times 100\% = 6.53\%$$

因不含其他元素,其余为氧,所以

$$\text{样品中氧占的百分比} = 100 - (39.6 + 6.53) = 53.87\%$$

根据百分含量,再确定它的实验式:

$$\text{C} = 39.6/12 = 3.30$$

$$3.30/3.30 = 1$$

$$\text{H} = 6.53/1 = 6.53$$

$$6.53/3.30 = 1.98$$

$$\text{O} = 53.87/16 = 3.36$$

$$3.36/3.30 = 1.02$$

$$\therefore \text{C}:\text{H}:\text{O} = 1:2:1$$

实验式应为 CH_2O 。

已知该分子的分子量为 60, 它应该是实验式量的整数倍, 实验式量为

$$12 + 1 \times 2 + 16 = 30$$

所以

$$60/30 = 2$$

故分子式为 $(\text{CH}_2\text{O})_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

四、结构式的确定

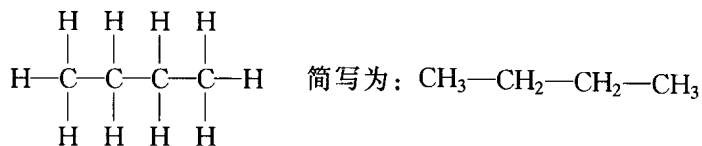
因为在有机化合物中普遍存在着同分异构现象, 分子式相同的有机化合物, 往往并不止一个, 因此还需要利用化学方法和物理方法来确定其“结构式”, 这是相当繁琐的工作。近年来, 由于将近代物理方法应用于化学分析, 给有机物结构的测定带来了比较简便而准确的方法。例如, 利用红外光谱分析, 可以确定分子中某些基团的存在; 通过紫外光谱可以确定化合物中是否有共轭体系; 核磁共振谱可以提供分子中氢原子的结合方式; 质谱分析可以推断化合物的分子量和结构等。关于这方面的内容, 在分析化学课程中还要作较详细的讲解。

以上是研究未知化合物的一般过程, 对于鉴定一个已知化合物, 通常是在提纯后测定其物理常数和光谱数据, 再与文献上记载的已知数据相对照, 即可知道它是不是该化合物。

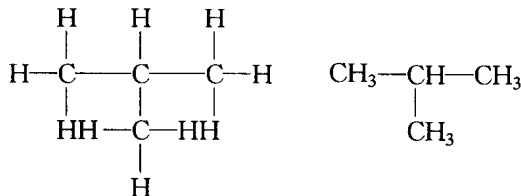
第 4 节 有机化合物的结构

一、有机化合物的结构

前面讲过有机物中普遍存在同分异构现象, 因此对于一个有机分子, 只知道它的分子式是不够的, 因为往往可能有好几个有机化合物都具有相同的分子式, 而它们的理化性质却很不相同。例如, 分子式为 C_4H_{10} 的化合物, 可以是下面两个不同的化合物:



正丁烷(沸点 -0.5°C)



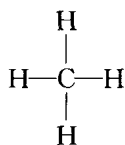
异丁烷(沸点 -11.7°C)

由于正丁烷和异丁烷分子中各原子间的连接方式和次序不同, 性质也不同。因此, 了解有机物分子中原子连接的方式、次序和探讨原子结构理论问题是很重要的。19 世纪开库勒(A. Kekulé)、古柏尔(A. Couper), 及布特列洛夫(Бутлеров)等先后提出有关有机化合物的经典结构理论, 其要点可归纳如下:

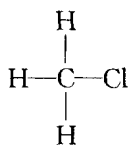
(1) 在分子中组成化合物的若干原子,是按一定的次序和方式连接的,这种连接次序和方式称为“化学结构”或简称“结构”(construction),现在按 IUPAC 的建议应改称“构造”(constitution)。有机化合物的结构决定着性质,反之,也可以根据化合物的性质,推断它的化学结构。

(2) 在有机化合物中,碳原子是四价的,而且四个价键相等,它可以用四个相等的价键与其他原子相连接,每一个价键可用一条短线代表,所以把每一条短线叫做键(bond)。

其他元素也都有各自的化合价,例如氢为一价,氯为一价,氧为二价,氮为三价等。这样,我们可以用短线表示化合物的结构图式,即“结构式”,如:

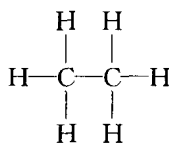


甲烷

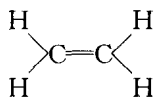


一氯甲烷

(3) 碳原子还可以用二价、三价相连接,这样就分别形成碳碳单键、双键或叁键。



单键



双键

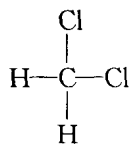


叁键

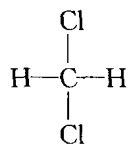
根据以上理论,正丁烷和异丁烷两个化合物的结构不同,因而性质不同也是十分自然的。因此,它们是同分异构体,也是一种同分异构现象。

二、有机分子的立体结构

经典的结构理论,开始只提出分子中各原子的原子价、数目和彼此间的相互关系,还没有涉及到分子的立体结构问题,如果将分子都想像成平面结构是很难理解的。例如,二氯甲烷(CH_2Cl_2)分子就应当有两个不同的平面结构式(异构体):



(I)



(II)

二氯甲烷

在上面的两个平面结构中,两个氯和两个氢排列的关系不同,似乎是两个不同的化合物。但实践证明二氯甲烷只有一个,并无异构体。此外,当时还有为数不多的个别有机分子,它们的化学结构完全相同,但它们的确是几个不同的化合物,这是什么原因呢?为了解释这个问题,1874年范托夫(J. H. Van't Hoff)和勒贝尔(J. A. Le Bel)总结了前人研究所得一些事实,分别提出碳原子的正四面体结构学说,这样就把结构理论引申到三维空间的立体结构中来。根据这个学说,碳原子的四价是完全相等的,它们分别处在正四面体的四个顶角的方向上,各价键间的夹角为 109.5° ,如图1-1。如果用各种颜色的小圆球代表不同的原子,用短木棒代表原子间的键,甲烷的立体形象就可以用图1-2表示。这种用圆球和木棒做成的模型称为球棒模型,又称开库勒模型。这种立体模型常用“透视式”表示,例如甲烷的透视式如图:

透视式中的实线表示键在纸平面上,虚线表示键在纸平面后方,楔形线表示键在纸平面的前方。

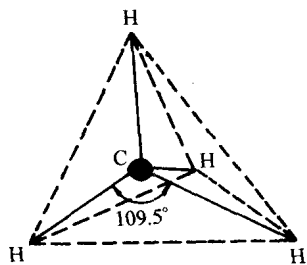


图 1-1 甲烷的正四面体模型

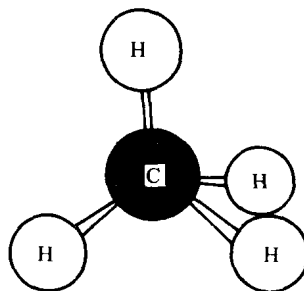
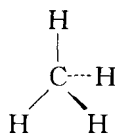
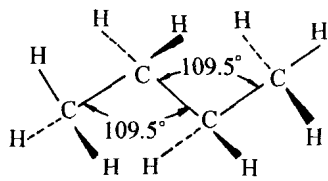


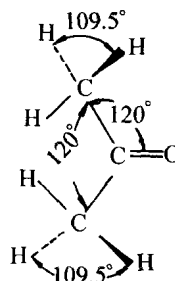
图 1-2 甲烷的球棒模型



由此可见,写在平面上的结构式,只是表示分子结构的一种方法,它并不能全面地反映分子的真实结构。按照碳原子的立体结构,正丁烷和丙酮分别表示如下:

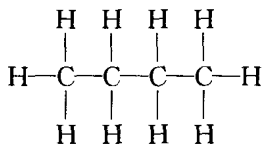


正丁烷

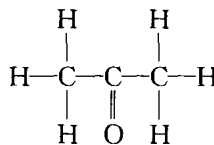


丙酮

但是为了方便起见,一般表示有机物的结构时,还可采用平面结构式。

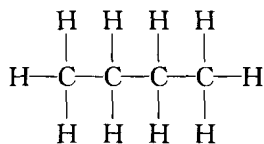


正丁烷

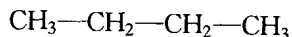


丙酮

书写平面结构式时仍不方便,例如正丁烷,如果把它的每一条键线都画出来,就要画 13 条短线,见式 (I),一般可简写成 (II) 或 (III) 式,叫结构简式或示性式。



(I)

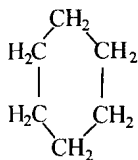


(II)



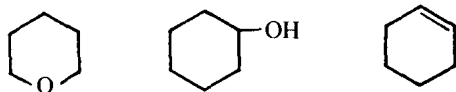
(III)

但分子稍大一点时,按示性式的写法,也还是不太方便,如环己烷按式 (II) 的写法应为:

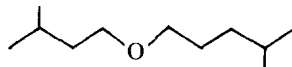
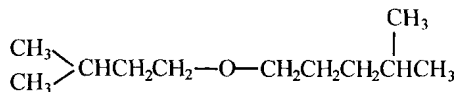
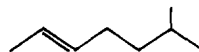
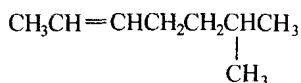
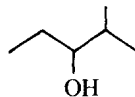
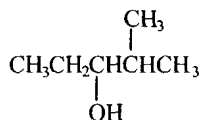
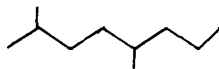
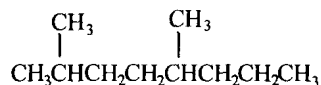


现在一般都采用一种“键线”的写法,所得式子称为“键线式”。这种写法是把碳、氢的元素符号都不写出,为了区别一个碳键和下一个碳键,把两条线画成一个角度,每个角度顶处代表一个碳原子。一条线上若不标明其他元素,就认为它是被氢原子所饱和。假若碳与其他原子或基团相连接,就把那个原子或基团写出来。例如上面的环己烷,就可写成:

,如其中一个碳被一个氧原子取代,或一个氢被羟基取代,或者双键存在,就分别写成:



任何一个链状化合物都可以根据上面的规则改写成键线式:



根据近代物理学的研究,甲烷分子中原子间的距离,并不像球棒模型所表示的那样远,而是原子间互相部分重叠的,价键也不是一根棒。因此后来有人根据实际测得的原子大小和原子核间的距离,按比例制成甲烷分子的模型,见图 1-3,它能更精确地表示原子间的相互空间关系。这种模型称为比例模型,又称斯陶特模型(Stuart model)。

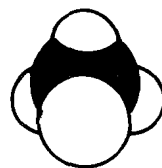


图 1-3 甲烷的比例模型

从以上讨论不难看出,二氯甲烷只能有一种空间排列方式,只要把式(Ⅱ)转一转,就变成与式(Ⅰ)完全相同的模型。

碳原子的正四面体模型,成功地解释了许多以前不能理解的现象。在这种模型提出多年以后,由于 X 射线衍射法的应用,准确地测定了碳原子的立体结构,完全证实了这个模型的正确性。

有机分子几何形象的提出,是有机化合物结构理论的重要发展和补充。这就充分说明认识是不断发展和深入的,认识是没有止境的,每一次认识的提高,更能动地指导再实践。