



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

有机化学

袁履冰 主编

高占先 陈宏博 袁履冰 姜文凤 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是根据教育部组织实施“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的要求并在教学实践的基础上编写的。

全书分为五篇十七章。第一篇有机化学概论共四章,集中介绍命名、同分异构和结构表征等基础性内容;第二、三、四篇包括烃及卤代烃、含氧化合物、含氮化合物及杂环化合物共九章,采用脂肪族及芳香族化合物混合编排方式,强化官能团构效规律,重点阐明重要反应的基本原理,突出有机化学的实际应用;第五篇天然有机化合物共四章,适当介绍学科前沿和学科交叉的知识。每章均附习题,书末附录有部分习题参考答案及索引等。

本书另有多媒体 CAI 教学光盘配套出版。

本书除适用于化工工艺、生物化工、化学制药和应用化学各专业用作教材外,也可作为其它专业的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/袁履冰主编;高占先等编. —北京:高等教育出版社,2000 (2001 重印)

ISBN 7-04-006966-0

I. 有… II. ①袁… ②高… III. 有机化学-概论
IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 02817 号

有机化学

袁履冰 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

★ 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 国防工业出版社印刷厂

开 本 787×960 1/16

版 次 1999 年 6 月第 1 版

印 张 32

印 次 2001 年 5 月第 3 次印刷

字 数 580 000

定 价 26.70 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

21 世纪,将是世界科技更加迅猛发展和激烈竞争的时代。在科学高速发展和新技术革命中,有机化学仍是一门十分重要的学科,因为它将越来越渗入生物、材料、环保、卫生、农业、交通等领域,孕育着新的生机。

邓小平同志关于“教育要三个面向”的指示是我们进行教育改革的重要方针。根据教育部组织实施“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的要求以及在我校建立“国家级工科化学教学基地”的任务,我们深入研究了国内外近年来的有机化学教材并在教学实践的基础上,编写了这本适用于化工工艺、生物化工、化学制药和应用化学等专业的有机化学新教材。

编写新教材的指导思想,总的说来,与过去教材相比,篇幅要减少,内容则应有所革新,以 20 世纪 90 年代初的国际优秀教材为起点,能适应当代科技发展的需要,适应培养跨世纪优秀创新人才的需要。具体说来,应体现以下四点。(1) 起点提高,注重基础。如在第一篇有机化学概论中,集中介绍命名、同分异构和结构表征等基础性内容,以便在后续各章中反复应用,提高各章的深度和广度。如在烃类的几章中,就用反应能量曲线、过渡态理论、动力学方法来分析重要的反应,为阐述有关的反应机理奠定基础。(2) 强化官能团构效规律。为了贯彻“少而精、博而通”的教学原则,教材内容纲目以官能团为纲,采用脂肪族、芳香族化合物混合编排方式。重点内容以重要反应为干线,阐明各类官能团的结构与性能的辩证关系,着重分析各类反应的规律及其实际应用。关于各类化合物的制法,除个别类化合物外,大多数内容在有关的化学性质的反应中都已涉及,不必重复。(3) 突出工科教材的应用性与实践性。教材内容的整体布局考虑从基础原料到基本原料及精细化学品,最后介绍天然有机化合物。重点联系在国民经济各领域的重要应用及工业生产实际。(4) 适当介绍学科前沿。教材中尽可能反映某些有机化学的新进展(如新材料、生物大分子等),增加某些学科交叉的知识。书中安排的小号字部分主要是某些较深的理论、较新的知识及叙述性内容,可以由学生自学或充实多学时专业的教学需要。

为便于教学,教材各章均附习题,书末附录有部分习题参考答案及索引等。本教材另有多媒体 CAI 教学光盘配套出版。

整个教材内容分为五篇十七章,第一篇有机化学概论四章及第二篇烃类三章由高占先编写;第二篇卤代烃一章、第三篇有机含氧化合物三章及第五篇的糖

类化合物及类脂二章由陈宏博编写;第四篇有机含氮化合物及杂环化合物二章及第五篇的氨基酸、蛋白质及生物碱等二章由袁履冰编写;各章习题及附录由姜文凤执笔。全书由袁履冰统稿。大连理工大学曹忠民教授、姚蒙正教授及蒋景阳博士对本书初稿提出了宝贵的意见;由工科化学教学指导委员会副主任天津大学高鸿宾教授审稿,谨致衷心的感谢。

尽管我们力图贯彻上述得到国内有关专家教授及同行们共识的编写指导思想,但是由于我们水平所限,在编写过程中深感力不从心。希望在初版问世后,能得到来自各方面的批评指正,我们将在今后的教学实践中不断修改,争取形成一套能反映当代国内外科学技术先进水平、具有中国特色的高质量工科有机化学教材。

编者于大连理工大学化工学院

1999年12月

目 录

第一篇 有机化学概论	
第一章 绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学	1
一、有机化合物	1
二、有机化学	1
第二节 有机化合物的结构特征	3
一、有机化合物构造式表示法	3
二、共价键的形成	5
三、共价键的基本属性	7
四、键的极性在链上的传递——诱导效应	12
第三节 有机反应类型和试剂的分类	13
一、有机反应中共价键的断裂方式与反应类型	13
二、有机反应中间体的概念	14
三、试剂的分类	15
第四节 溶剂的分类及溶剂化作用	16
一、溶剂的分类	16
二、溶剂化作用	17
习题	17
第二章 有机化合物的分类及命名	19
第一节 分类方法	19
第二节 命名方法	21
一、化学介词、基和表示链异构的形容词	21
二、命名法概述	24
第三节 系统命名法	25
一、基本方法	25
二、烃的命名	27
三、烃类衍生物的命名	31
习题	34
第三章 有机化合物的同分异构现象	39
第一节 构造异构现象	39
一、碳链(碳架)异构	39
二、官能团位置异构	41
三、官能团异构	41
四、互变异构	42
第二节 顺反异构现象	42
一、含有双键化合物的顺反异构	42
二、含有碳环化合物的顺反异构	44
第三节 光学异构现象	45
一、旋光性和比旋光度	45
二、手性和对称性	47
三、手性碳的构型表示式与标记	49
四、费歇尔投影式与分子构型	52
五、含有多个手性碳原子的光学异构现象	53
*六、含手性轴及手性面的化合物的对映异构	55
七、碳环化合物的对映异构	56
*八、非碳原子为手性中心的光学活性化合物	57
九、外消旋体的拆分	57
*十、不对称合成概念	58
习题	59
第四章 有机化合物的结构表征	63

第一节 概述	63	第一节 烯烃的物理性质	116
第二节 红外光谱	65	第二节 烯烃的加成反应	117
第三节 核磁共振谱	70	一、加成反应的类型	117
*第四节 紫外光谱	82	二、亲电加成反应机理	119
*第五节 质谱	85	三、硼氢化反应	122
习题	87	四、过氧化物效应	124
		*五、羰基化反应	124
第二篇 烃及卤代烃		第三节 烯烃的聚合与共聚合	
第五章 饱和烃	91	反应	125
I 链烷烃	91	一、聚合反应	126
第一节 链烷烃的构象	91	二、共聚合反应	127
一、乙烷的构象	92	第四节 烯烃的氧化反应	127
二、丁烷的构象	93	一、氧化剂氧化	127
第二节 链烷烃的物理性质	95	二、催化氧化	128
一、沸点	95	三、臭氧氧化	129
二、熔点	96	第五节 α -氢的反应	129
三、相对密度	97	一、卤代反应	129
四、溶解度	97	二、氧化反应	130
五、折射率	97	II 炔烃	130
六、光波谱性质	97	第六节 炔烃的化学性质	130
第三节 烷烃的化学性质	98	一、亲电加成反应	131
一、卤代反应	98	二、亲核加成反应	131
二、其它取代反应	102	三、其它加成反应	132
三、氧化反应	103	四、催化加氢和还原反应	133
四、裂解及异构反应	104	五、聚合反应	134
II 环烷烃	104	六、氧化反应	135
第四节 环烷烃的结构	105	七、炔氢的反应	135
一、小环烷烃的结构及		III 二烯烃	136
不稳定性	105	第七节 二烯烃的分类及结构	136
二、环己烷的构象	106	一、二烯烃的分类	136
第五节 环烷烃的化学性质	109	二、共轭二烯烃的结构	136
一、小环烷烃的加成反应	109	第八节 共轭体系及共轭效应	138
二、自由基取代反应	110	一、共轭体系	138
三、氧化反应	110	二、吸电子共轭效应和给电子	
四、稠环烷烃	111	共轭效应	141
习题	112	三、共振论简介	142
第六章 不饱和烃	116	第九节 共轭二烯烃的化学	
I 烯烃	116	性质	144

一、1,2-加成和1,4-加成 反应	144	三、光波谱性质	189
二、聚合及共聚合反应	146	第三节 卤代烷的亲核取代 反应	189
三、周环反应	148	一、亲核取代反应类型	190
习题	152	二、亲核取代反应的机理及影 响因素	192
第七章 芳香烃	156	第四节 卤代烷的消除反应	201
第一节 苯的结构	156	一、反应的机理	202
一、价键理论对苯结构的 处理	156	二、反应的取向和立体化学 ..	203
二、分子轨道理论对苯结构 的处理	157	三、取代和消除反应的竞争 ..	205
第二节 芳香烃的物理性质	158	第五节 不饱和卤代烃的化学 反应	207
第三节 苯环上的亲电取代 反应	159	一、卤代烯烃	207
一、反应类型及反应机理	159	二、卤苯	208
二、定位规律	164	第六节 多卤代烃	212
第四节 单环芳烃的加成及 氧化反应	171	一、多卤代烷烃	212
一、加成反应	171	二、多卤代烯烃及多卤代 芳烃	214
二、氧化反应	172	第七节 卤代烃与金属的反应	215
第五节 芳烃侧链上的反应	172	一、有机镁化合物	216
一、 α -氢的反应	172	二、有机锂化合物	218
二、共轭双键上的反应	174	三、有机铝化合物	220
第六节 多环芳烃	175	习题	220
一、多苯代脂烃	175	第三篇 有机含氧化合物	
二、联苯和联多苯	176	第九章 醇、酚、醚	225
三、稠环芳烃	177	I 醇	225
四、富勒烯	182	第一节 醇的结构	225
第七节 非苯芳烃及芳香性 判据	182	第二节 醇的物理性质	226
习题	184	一、沸点	226
第八章 卤代烃	187	二、溶解度	227
第一节 卤代烃的分类和结构	187	三、相对密度	228
一、分类	187	四、光波谱性质	228
二、结构	187	第三节 醇的化学性质	228
第二节 卤代烃的物理性质	188	一、酸性和碱性	228
一、沸点和熔点	188	二、羟基的取代反应	230
二、相对密度	189	三、与无机含氧酸的反应	232
		四、脱水反应	234

五、氧化和脱氢反应	236	七、与维蒂希试剂的反应	275
II 酚	239	第三节 α -氢的反应	276
第四节 酚的结构与物理性质	239	一、酸性及互变异构	276
一、结构	239	二、卤代反应	277
二、物理性质	240	三、缩合反应	278
第五节 酚的化学性质	241	第四节 醛和酮的氧化和还原	282
一、羟基上的反应	241	一、醛和酮的氧化	282
二、环上的亲电取代反应	244	二、坎尼扎罗反应	283
三、氧化和还原反应	250	三、醛和酮的还原	284
III 醚	251	第五节 α, β -不饱和醛、酮	288
第六节 醚的结构与物理性质	251	一、亲电加成	288
一、结构	251	二、亲核加成	289
二、物理性质	251	三、缩合反应	290
第七节 醚的化学性质	252	四、乙烯酮	291
一、碱性	252	第六节 二羰基化合物	292
二、醚键断裂反应	252	一、乙二醛	292
三、氧化反应	254	二、 α -二酮	292
四、芳醚的反应	254	三、 β -二酮	294
五、环氧乙烷的反应	255	第七节 醌类化合物	296
六、冠醚	257	一、苯醌的化学性质	296
第八节 硫醇及硫醚	258	二、蒽醌的化学性质	298
一、硫醇的特性	258	习题	300
二、硫醚的特性	259	第十一章 羧酸及其衍生物	305
习题	261	第一节 羧酸及其衍生物的结构	
第十章 醛、酮、醌	266	与物理性质	305
第一节 醛和酮的结构与物理		一、羧酸的结构	305
性质	266	二、羧酸及其衍生物的物理	
一、结构	266	性质	305
二、物理性质	267	第二节 羧酸的化学性质	307
第二节 醛和酮的亲核加成		一、酸性	307
反应	268	二、羧酸衍生物的生成	309
一、与醇的加成	269	三、还原反应	313
二、与亚硫酸氢钠的加成	270	四、脱羧反应	313
三、与氢氰酸的加成	271	五、 α -H 的卤代反应	314
四、与格利雅试剂的加成	272	第三节 羧酸衍生物的化学	
五、与炔烃的加成	272	性质	315
六、与氨及其衍生物的加		一、酰氯的化学反应	315
成-消除反应	273	二、酸酐的化学反应	316

三、酯的化学反应	318	三、氮上的酰基化反应	352
四、酰胺的化学反应	320	四、与亚硝酸的反应	353
五、羧酸衍生物的还原	322	五、芳环上的取代反应	354
六、羧酸衍生物与格利雅试剂 的反应	324	六、氧化反应	355
第四节 羧酸和羰基酸	324	七、季铵盐及季铵碱	356
一、羧酸	325	III 腈、异氰和异氰酸酯	357
二、羰基酸	328	第七节 腈类	357
习题	334	一、腈类的物理性质	358
第四篇 有机含氮化合物及 杂环化合物		二、腈类的化学性质	358
第十二章 有机含氮化合物	339	第八节 异氰及异氰酸酯	360
I 硝基化合物	339	一、异氰	360
第一节 硝基化合物的结构与 物理性质	339	二、异氰酸酯	360
一、结构	339	IV 重氮及偶氮化合物	362
二、物理性质	340	第九节 重氮盐的制备及其 结构	362
第二节 硝基化合物的化学 性质	341	第十节 重氮盐的化学性质及其 应用	363
一、 α -氢的活泼性	341	一、放氮反应	363
二、还原反应	341	二、留氮反应	366
三、硝基对苯环的影响	343	习题	367
II 胺类	344	第十三章 杂环化合物	374
第三节 胺类的结构	344	第一节 杂环化合物的分类 与命名	374
第四节 胺类的物理性质	345	一、分类	374
一、一般物理性质	345	二、命名	374
二、光谱性质	346	第二节 杂环化合物的结构与 芳香性	376
第五节 胺类的制法	347	一、五元单杂环	376
一、硝基化合物还原	347	二、六元单杂环	378
二、卤代烃或醇的氨解	347	第三节 重要的五元杂环化 合物	378
三、醛或酮的氨化还原	348	一、咪唑	378
四、含 C—N 键化合物的还原	348	二、 α -咪唑甲醛(糠醛)	379
五、由羧酸衍生物制备	349	三、噻吩	380
六、盖布瑞尔合成法	349	四、吡咯	382
第六节 胺类的化学性质	350	第四节 重要的六元杂环化 合物	383
一、碱性	350	一、吡啶及甲基吡啶	383
二、氮上的烃基化反应	351		

二、噻啉及异噻啉	386	四、斯特雷克合成法	425
习题	389	第三节 氨基酸的性质	426
第五篇 天然有机化合物		一、两性 and 等电点	427
第十四章 糖类化合物	393	二、受热后的消除反应	428
第一节 单糖的结构	394	三、与水合茚三酮的显色反应	429
一、单糖的开链结构和构型	394	四、与亚硝酸的反应	429
二、单糖的环式结构和构象	395	II 肽	430
第二节 单糖的化学性质	398	第四节 肽、肽键与命名	430
一、还原反应	398	第五节 多肽	431
二、氧化反应	398	一、多肽结构的测定	431
三、脲的生成	401	二、多肽的合成	433
四、差向异构化	402	III 蛋白质	434
五、苷的生成	402	第六节 蛋白质的分类、组成和性质	435
第三节 重要的单糖	404	一、蛋白质的分类	435
一、葡萄糖	404	二、蛋白质的组成	435
二、果糖	406	三、蛋白质的性质	435
三、核糖	407	第七节 蛋白质的结构	437
第四节 低聚糖	408	一、一级结构	437
一、蔗糖	408	二、二级结构	437
二、麦芽糖	409	三、三级结构	438
三、乳糖	410	四、四级结构	438
四、纤维二糖和棉子糖	410	* 第八节 蛋白质的新来源和应用前景	439
第五节 多糖	412	IV 核酸	439
一、多糖的结构	412	第九节 核酸的组成	440
二、纯多糖和杂多糖	413	一、核糖及脱氧核糖	440
三、常见的重要多糖	416	二、碱基	441
习题	420	三、核苷	442
第十五章 氨基酸、蛋白质及核酸	422	四、核苷酸	442
I 氨基酸	422	第十节 核糖核酸和脱氧核糖核酸	443
第一节 氨基酸概述	422	一、RNA 和 DNA 的一级结构	444
一、分类	422	二、DNA 的二级结构	444
二、构型	424	* 三、核酸的功能	445
第二节 氨基酸的来源及制法	425	习题	446
一、蛋白质水解	425		
二、 α -卤代酸氨解	425		
三、盖布瑞尔合成法	425		

第十六章 类脂	449	三、单环单萜	470
第一节 油脂及蜡	449	四、双环单萜	470
一、油脂的组成及脂肪酸	449	五、维生素 A 及胡萝卜素色素	471
二、油脂的化学性质	452	第三节 甾族化合物	473
三、蜡及高碳脂肪醇	455	一、甾族化合物概论	473
第二节 磷脂	455	二、甾醇	474
一、磷脂类物质	456	三、胆汁酸	475
* 二、磷脂的性质	458	四、甾族激素	475
习题	462	习题	477
第十七章 生物碱、萜类及甾族化合物	464	附录	479
第一节 生物碱	464	一、常用符号及缩写	479
一、生物碱的涵义、存在及制取	464	二、主要基团的红外光谱特征吸收峰	480
二、生物碱的通性	464	三、核磁共振谱的质子化学位移	480
三、重要的生物碱	464	四、某些重要化合物的酸度	481
第二节 萜类化合物	468	五、部分习题参考答案	482
一、萜类化合物的分类	469	六、物名索引	488
二、开链萜类	469	七、人名索引	495

含 * 的内容为小号字排版。

第一篇 有机化学概论

—— 第一章 绪 论 ——

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化合物

有机化合物(organic compound)是含碳的化合物,绝大多数有机化合物都含有氢。有机化合物中除碳和氢以外,有的还含氧、氮、卤素、硫或磷等常见元素。碳本身和简单的碳化合物,如 CO , CO_2 , CS_2 , HOCN , HCN , HSCN 等看做无机化合物。把含碳和氢的化合物(简称碳氢化合物)看做有机化合物的母体,把碳氢化合物中的氢原子被其它原子或基团替代后的化合物称为碳氢化合物的衍生物。由此,有机化合物可定义为碳氢化合物及其衍生物。有机化合物有上千万种,性质千差万别各不相同。但粗略地说,大多数有机化合物有下列特点:液体有机化合物挥发性大;固体有机化合物的熔点较低,很少超过 400°C ;通常不溶于水;容易燃烧;转化速率较慢,常伴有副反应,反应物的转化率和产物的选择性很少能达到 100%;有机化合物分子中原子之间一般以共价键相连。

二、有机化学

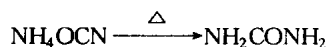
有机化学(organic chemistry)是研究有机化合物的化学,是一门研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

(一) 有机化学的发生和发展

有机化学作为一门科学是在 19 世纪中叶形成的。但是,有机化合物在生活和生产中的应用由来已久。最初从植物中提取染料、药物和香料,据我国《周礼》记载,当时已设专官管理染色、制酒和制糖工艺。随着从加工天然产物得到有机物的生产活动的发展,分离提纯有机化合物的技术也逐渐发展起来。到 18 世纪末,瑞典化学家舍勒(Scheele C W, 1742—1786)得到一系列纯的化合物,如草酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸、五倍子酸、尿酸和乳酸等。从动植物体内得到的这些化合物有许多共同的性质,明显地不同于当时从矿物来源的无机化合物。法

国化学家拉瓦锡(Lavoisier A L, 1743—1794)首先将从动植物体内来源的化合物定义为“有机化合物”。1806年瑞典化学大师贝采利乌斯(Berzelius J J, 1779—1848)把有机化合物和有机化学定义为“从有生命的动植物体内得到的化合物为有机化合物,研究这些化合物的化学称做有机化学”,并认为“在动植物体内的生命力影响下才能形成有机化合物,在实验室内是无法合成有机化合物的。”

1828年德国28岁青年化学家维勒(Wöhler F, 1800—1882)加热无机化合物氰酸铵水溶液得到了有机化合物尿素:



接着,在1840年德国有机化学家柯尔柏(Kolber A W H, 1818—1884)合成了醋酸;1850年法国化学家贝特洛(Berthelot M, 1827—1907)合成了油脂类物质。这些都证明了可以在实验室里制备有机化合物,有机化合物与无机化合物间无截然的界限。从而动摇了“生命力”合成有机化合物的观点,开创了有机化合物合成的新时代。随后,成千上万种有机化合物陆续被合成出来。

18世纪末到19世纪初,拉瓦锡及李比希(Liebig J von, 1803—1873,德国化学家)和法拉第(Faraday M, 1791—1867,英国物理学家和化学家)发展了定量测定有机化合物组成的方法,发现其中都含有碳,大多数还含有氢,随后又将实验式与分子式区分开来。至19世纪中期,开始把有机化合物看成是碳的化合物,把有机化学看成是碳化合物的化学。显然,尽管“有机化学”的名称仍在沿用,但其含义已经变化了。

1865年德国化学家凯库勒(Kekulé F A, 1829—1896)指出,大多数有机化合物中碳为四价。在此基础上,凯库勒及库珀(Couper A S, 1831—1892,英国化学家)、布特列洛夫(Butlerov A M, 1828—1886,俄国化学家)分别提出了有机化合物的结构学说,对有机化学的发展起了很大的推动作用。

1874年荷兰化学家范托夫(van't Hoff J H, 1852—1911)和法国化学工艺师勒贝尔(Le Bel J A, 1847—1930)几乎同时分别独立提出饱和碳原子为四价的四面体学说,从而开创了有机化合物的立体化学研究。1917年英国化学家路易斯(Lewis G N, 1875—1946)用电子对的方法说明化学键的生成;1932年德国物理化学家休克尔(Hückel E, 1896—)用量子化学方法研究了不饱和化合物和芳香化合物的结构;1933年英国化学家英戈尔德(Ingold C K, 1893—1970)用化学动力学方法研究了饱和碳原子上的取代反应机理,这些工作对有机化学的发展都起了重要作用。

随着近代科学技术的发展,波谱技术,如红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)、紫外光谱(UV)、质谱(MS)等应用到测定有机化合物分子的精细结构,

促进了有机化合物的研究。一些新的实验技术,如光化学技术、催化化学技术、微波技术和超声波技术等应用到有机化学反应中,大幅度地提高了有机化合物的转化速率和产物的选择性。

(二) 有机化学展望

至今,有机化学已由实验性学科发展成实验、理论并重的学科,已发展成有机天然物化学、物理有机化学、量子有机化学和有机合成化学等成熟的分支学科。同时有机化学与数学、物理学和生物学等相互渗透和交叉,孕育并形成着新的学科,如金属有机化学、有机催化化学、生物有机化学和计算化学等。以有机化学为基础的石油化工、医药、农药、涂料、合成材料等工业部门已成为国民经济的支柱产业,生物化工、功能材料将是 21 世纪发展的重点工业部门。有机化学与生物学、物理学等密切配合将促进生命科学的发展。有机化学在解决人类可持续发展中所遇到的重大问题,如能源问题、环境问题等将发挥越来越重要的作用。新学科的发展、新支柱产业的建立又促进了有机化学的发展。

第二节 有机化合物的结构特征

一、有机化合物构造式表示法

有机化合物是以碳为骨架的化合物,碳是元素周期表中第Ⅳ主族元素,它与本身或其它元素(氢、氧、氮、磷、硫、卤素等)以共价键相连接。例如,它能互相连接成碳链或碳环,也可以与其它元素的原子连接成杂链或杂环。碳原子可以单键、双键或三键互相连接或与其它原子连接,用分子式不能表示惟一的有机化合物,须用构造式表示有机化合物的结构。

分子中原子间相互连接的顺序叫做分子的构造。表示分子构造的化学式叫做构造式。构造式有各种表示方法。现举例说明如下:

化合物	路易斯构造式	短线构造式	缩简构造式	键线构造式
丁烷	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} - \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{或 } \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \end{array} $	
2-溴丁烷	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{Br} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} - \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{Br} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array} $	

续表

化合物	路易斯构造式	短线构造式	缩简构造式	键线构造式
2-甲基丙醇	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \ddot{\text{O}} : \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{或 } (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH} \end{array} $	
环丁烷	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $	
1-丁烯	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	
2-丁炔	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	
苯	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} $	
吡啶	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} : \text{C} : \text{N} : \text{C} : \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} $	

路易斯构造式(也称电子构造式)可以清楚地表示各原子间键合关系及非键价电子数,但书写麻烦;短线构造式用一短线表示形成化学键的一对电子,书写也较烦;常用的是缩简构造式,省去了表示化学键的短线,将互相键合的原子写在

一起;键线构造式只表示出碳链或碳环(统称碳架或骨架)和除碳、氢以外的原子或基团与碳原子连接的关系,书写方便,表示清楚。

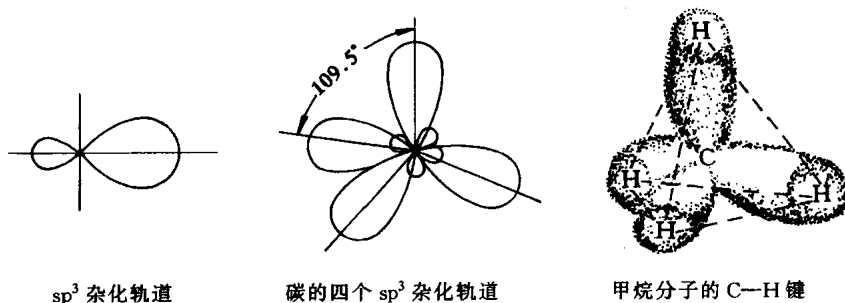
二、共价键的形成

处理共价键问题常用的是两种理论:一种是价键理论,一种是分子轨道理论。价键理论是从“形成共价键的电子只处于形成共价键两原子之间”的定域观点出发。分子轨道理论是以“形成共价键的电子是分布在整个分子之中”的离域观点为基础的。前者形象直观易理解,在处理有机化合物分子结构时用得较多。后者对电子离域描述更为确切,多用于处理具有明显离域现象的有机分子结构。把两者结合起来可以较好地说明有机分子的结构。

(一) 价键法

碳原子的电子构型为: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$,在形成化学键时,2s 轨道中的一个电子激发到 $2p_z$ 轨道中,然后这四个价电子以不同的方式进行杂化,形成新的轨道,与其它原子形成化学键。

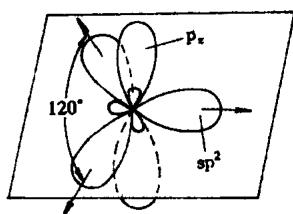
(1) sp^3 杂化 如果 2s 轨道与三个 2p 轨道杂化,则形成四个相同的 sp^3 杂化轨道,它们互成 109.5° 的角,每个 sp^3 轨道中有一个电子。四个氢原子分别沿着 sp^3 杂化轨道的对称轴方向接近碳原子,氢原子的 1s 轨道可与 sp^3 轨道最大限度地重叠,生成四个稳定的、彼此间夹角为 109.5° 的、等同的 C—H σ 键,即形成甲烷分子。甲烷中的氢原子处于四面体的四个顶角上,碳原子位于四面体的中心。如果一个碳原子的 sp^3 杂化轨道与另一个碳原子的 sp^3 杂化轨道沿着各自的对称轴互相重叠,则形成 C—C σ 键,这是碳原子形成碳链或碳环化学键的基础。 sp^3 杂化轨道也可以与卤原子,如 Cl 原子的含单电子的 p_x 轨道沿着各自的对称轴重叠,形成 C—Cl σ 键。因此,氯甲烷分子的构造应与甲烷相似。 σ 键是以成键的两个原子间连线(称键轴)轴对称,两原子可绕键轴旋转。



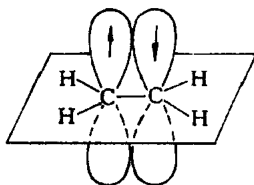
(2) sp^2 杂化 如果碳原子的 2s 轨道与两个 2p 轨道(如 p_x, p_y)杂化,则形成三个相同的 sp^2 杂化轨道,三个 sp^2 杂化轨道的对称轴都在同一平面内,互成

120°角。 sp^2 杂化轨道与 sp^3 杂化轨道形状相似, 每个 sp^2 杂化轨道中有一个电子。未参与杂化的 p_z 轨道中也有一个电子, 它与三个 sp^2 杂化轨道所在平面垂直。如果一个碳原子的 sp^2 杂化轨道与另一个碳原子的 sp^2 杂化轨道沿各自的对称轴方向重叠, 则形成 C—C σ 键, 与此同时互相平行的两个 p_z 轨道互相靠近, 从侧面互相重叠, 形成 C—C π 键。四个氢原子的 s 轨道沿着两个碳原子剩下的四个 sp^2 杂化轨道对称轴方向与之重叠, 形成四个 C—H σ 键, 即构成乙烯分子

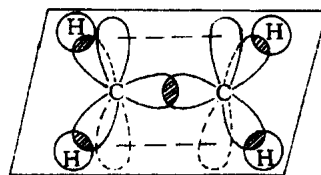
分子 $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ 。显然, C—C π 键是以垂直于四个 C—H 键和一个 C—C 键所在平面、通过两个碳原子核间连线的平面为对称面, 两个 p_z 轨道重叠较差, 键不牢, π 键的两个电子易流动, 如果两个碳原子绕 C—C σ 键轴转动, C—C π 键将破裂。



碳的 sp^2 杂化轨道和 p_z 轨道

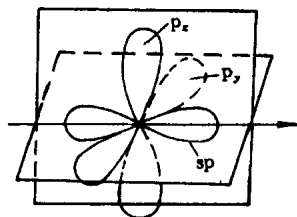


两个 p_z 轨道形成 π 键



乙烯分子结构

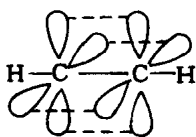
(3) sp 杂化 如果碳原子的 2s 轨道与一个 2p 轨道(如 p_x)杂化, 则形成两个相同的 sp 杂化轨道, 其对称轴间互相成 180° 角, 每个 sp 杂化轨道中有一个电子。两个 sp 杂化轨道都垂直于 p_y 和 p_z 轨道所在的平面, p_y 与 p_z 轨道仍保持互相垂直。两个碳原子的 sp 杂化轨道沿着各自的对称轴互相重叠, 形成 C—C σ 键, 与此同时, 两个 p_y 轨道和两个 p_z 轨道也分别从侧面重叠, 形成两个互相垂直的 C—C π 键。剩下的两个 sp 杂化轨道分别与两个氢原子的 s 轨道形成两个 C—H σ 键, 即构成乙炔分子。在乙炔分子中, 两个互相垂直的 π 键中四个电子云的分布形成绕 C—C σ 键轴的筒状分布。



碳的 sp , p_y 和 p_z 轨道



乙炔的 σ 键



乙炔的 π 键



乙炔的 π 电子云