

精编有机化学教程

郝爱友 孙昌俊 主编



山东大学出版社
Shandong University Press

图书在版编目(CIP)数据

精编有机化学教程/郝爱友,孙昌俊主编. — 济南:山东大学出版社,2003.6
ISBN 7-5607-2449-3

I. 精... II. ①郝...②孙... III. 有机化学—高等学校—教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 045708 号

山东大学出版社出版发行

(山东省济南市山大南路 27 号 邮政编码:250100)

山东省新华书店经销

莱芜市圣龙印务书刊有限责任公司印刷

787×1092 毫米 1/16 36.5 印张 840 千字

2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月第 1 次印刷

印数:1—1000 册

定价:47.00 元

版权所有,盗印必究

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部负责调换

前 言

“万物皆动,动之以理”,有机化学也是有规律的,即:有机化合物的性质是由其内在结构决定的。有机化合物的结构可分为两层涵义:空间结构和电性结构,因此,有机反应可理解为是受空间结构影响的一种电性组合。该教程将注重从理论、规律性方面讲述有机化学,并特别利用一章的篇幅对有机化学的规律作了浅析。在国内相关教材中,该章节的内容为首次涉及。

本教程在内容编排上采用了“结构、命名——性质——制备及重要化合物介绍”的模式。从内容上,教程采用脂肪族与芳香族混合编排,根据有机化合物结构决定性质的规律,从结构和化学反应的角度,按官能团分类讲解有机化学的基本知识。本教程中对有机反应理论、波谱分析原理等内容作了适当加强,使之更体现近代有机化学的内容特征。

本教程内容可划分成三部分。第一部分主要包括共价键的性质,各类有机化合物的结构、物理性质、制备、反应和用途,立体化学及测定结构的物理方法;第二部分为有机反应的历程;第三部分为天然化合物。此外,各章节还收录了大量的典型习题,并给出了相应的答案。考虑到教学上的连续性,本教程重点参阅了原孙昌俊、李致冉等老师编写的《有机化学》,在此深表感谢。

本教程可供化学、化工、环境、生物、微生物、医学等相关专业的学生及进修人员的学习之用,也可供相关专业人员考研复习之用。

致谢:此书获得了“山东大学出版社基金委员会”的资助。

由于作者水平所限,书中不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者
2003年5月

目 录

第一章 有机化学及有机化合物的结构特征	(1)
§ 1.1 有机化学的发展及有机化合物的特点	(1)
§ 1.2 有机化合物的结构	(2)
1.2.1 有机化合物的结构及表示方法	(2)
1.2.2 有机化合物的结构和化学键	(3)
1.2.3 有机物的结构与其理化性质的关系	(10)
§ 1.3 有机化合物的分类	(10)
1.3.1 按碳架分类	(11)
1.3.2 按官能团分类	(11)
§ 1.4 有机化学反应机理	(12)
1.4.1 共价键断裂的方式	(12)
1.4.2 有机化学反应机理的三种类型	(12)
§ 1.5 有机化学的学习目的与要求	(14)
习 题	(15)
第二章 烷烃和环烷烃	(16)
§ 2.1 结构和命名	(16)
2.1.1 烷烃的结构和命名	(16)
2.1.2 环烷烃的结构和命名	(20)
§ 2.2 烷烃及环烷烃的构象	(22)
2.2.1 烷烃的构象和命名	(22)
2.2.2 环烷烃的构象和命名	(25)
§ 2.3 烷烃及环烷烃的性质	(29)
2.3.1 物理性质	(29)
2.3.2 烷烃的化学性质	(31)
2.3.3 环烷烃的化学性质	(34)
§ 2.4 烷烃及环烷烃的来源和制备	(35)
2.4.1 存在及来源	(35)
2.4.2 制备方法	(36)
习 题	(37)
第三章 对映异构	(39)
§ 3.1 立体化学与立体异构现象	(39)

§ 3.2 光学异构体的检测及判断方法	(40)
3.2.1 偏振光 (Polarized Light)、旋光仪、旋光度及比旋光度	(40)
3.2.2 分子的旋光性和结构的关系	(41)
§ 3.3 常见的含碳手性化合物及命名方法	(45)
3.3.1 含一个手性碳的化合物及手性分子的 Fischer 投影式	(45)
3.3.2 手性分子的命名	(47)
3.3.3 含两个手性碳的化合物	(49)
3.3.4 含多个手性碳的化合物	(50)
3.3.5 含手性碳的环状化合物	(51)
3.3.6 不含手性碳的化合物	(51)
习 题	(52)
第四章 烯 烃	(54)
§ 4.1 烯烃的结构、异构和命名	(54)
4.1.1 烯烃的结构	(54)
4.1.2 烯烃的同分异构	(54)
4.1.3 烯烃的命名	(55)
§ 4.2 烯烃的性质	(56)
4.2.1 烯烃的物理性质	(56)
4.2.2 烯烃的化学性质	(57)
§ 4.3 烯烃的制备及重要的烯烃	(72)
4.3.1 烯烃的制备	(72)
4.3.2 重要的烯烃化合物	(73)
习 题	(74)
第五章 炔 烃	(77)
§ 5.1 炔烃的结构、异构和命名	(77)
5.1.1 炔烃的结构	(77)
5.1.2 炔烃的异构和命名	(77)
§ 5.2 炔烃的性质	(78)
5.2.1 物理性质	(78)
5.2.2 化学性质	(78)
§ 5.3 炔烃的制备及重要的炔烃	(85)
5.3.1 制备	(85)
5.3.2 重要的炔烃——乙炔 (Acetylene)	(85)
习 题	(86)
第六章 二烯烃、共轭体系和共轭效应	(89)
§ 6.1 二烯烃的分类和命名	(89)
6.1.1 二烯烃的分类	(89)
6.1.2 二烯烃的命名	(89)

§ 6.2 共轭二烯烃的结构特征和共轭体系	(90)
6.2.1 1,3-丁二烯的键长平均化	(90)
6.2.2 1,3-丁二烯的 π 分子轨道	(91)
6.2.3 共振论(Resonance Theory)简介	(92)
6.2.4 共轭体系	(94)
§ 6.3 共轭二烯烃的化学反应	(97)
6.3.1 共轭加成	(97)
6.3.2 Diels-Alder 反应(双烯合成反应)	(99)
6.3.3 聚合反应和合成橡胶	(100)
§ 6.4 共轭二烯烃的制备	(100)
6.4.1 烷烃、烯烃脱氢	(101)
6.4.2 乙炔法	(101)
6.4.3 卤代烃脱卤化氢	(101)
习 题	(101)
第七章 芳 烃	(104)
§ 7.1 单环芳烃的结构和命名	(104)
7.1.1 苯的结构	(104)
7.1.2 苯衍生物的异构和命名	(105)
§ 7.2 单环芳烃的性质	(107)
7.2.1 单环芳烃的物理性质	(107)
7.2.2 单环芳烃的化学性质	(108)
§ 7.3 苯环上亲电取代反应的定位规律	(115)
7.3.1 取代基的定位效应	(115)
7.3.2 定位效应的理论解释	(116)
7.3.3 二取代苯的定位效应	(118)
7.3.4 影响定位效应的其他因素	(119)
§ 7.4 单环芳烃的制备及重要的单环芳烃	(120)
7.4.1 单环芳烃的制备	(120)
7.4.2 重要的单环芳烃	(120)
§ 7.5 多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons)	(121)
7.5.1 稠环芳烃	(121)
7.5.2 联苯芳烃——联苯(Biphenyl)	(128)
7.5.3 多苯代脂烃	(130)
习 题	(132)
第八章 卤代烃	(138)
§ 8.1 卤代烃的结构、分类和命名	(138)
8.1.1 结构、分类	(138)
8.1.2 命名	(139)

§ 8.2 卤代烃的性质	(140)
8.2.1 物理性质	(140)
8.2.2 卤代烃的化学性质	(141)
§ 8.3 饱和碳原子上的亲核取代反应机理	(153)
8.3.1 S _N 2 反应机理	(153)
8.3.2 S _N 1 反应机理	(154)
8.3.3 影响亲核取代反应的因素	(156)
8.3.4 离子对机理	(160)
§ 8.4 饱和碳原子上的消除反应机理	(161)
8.4.1 单分子消除机理 (E1)	(161)
8.4.2 双分子消除机理 (E2)	(161)
8.4.3 E1c _b 机理	(162)
8.4.4 影响消除反应机理及活性的因素	(162)
8.4.5 消除反应的立体化学	(162)
8.4.6 消除反应的取向	(164)
8.4.7 消除反应与取代反应的竞争	(166)
§ 8.5 卤代烃的制备及重要的卤代烃	(168)
8.5.1 卤代烃的制备	(168)
8.5.2 重要的卤代烷	(169)
习 题	(171)
第九章 光谱知识	(176)
§ 9.1 紫外光谱 (Ultraviolet Spectrum, UV)	(176)
9.1.1 紫外光谱的产生原理	(176)
9.1.2 紫外光谱图	(178)
9.1.3 紫外光谱的应用	(178)
§ 9.2 红外光谱 (Infrared Spectra, IR)	(179)
9.2.1 基本原理	(179)
9.2.2 基团振动频率	(180)
§ 9.3 核磁共振谱 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)	(184)
9.3.1 基本原理	(184)
9.3.2 图谱解析	(185)
§ 9.4 核磁共振碳谱 ¹³ CNMR 简介	(191)
§ 9.5 质谱 (Mass Spectrum, MS)	(192)
9.5.1 基本原理	(192)
9.5.2 离子类型及其形成	(193)
9.5.3 重要化合物的裂解	(194)
9.5.4 谱图解析举例	(198)
习 题	(199)

第十章 醇、酚、醚	(201)
§ 10.1 醇、酚、醚的结构、分类和命名	(201)
10.1.1 醇、酚、醚的结构、分类.....	(201)
10.1.2 命名	(203)
§ 10.2 醇、酚、醚的性质.....	(205)
10.2.1 醇、酚、醚的物理性质	(205)
10.2.2 化学性质	(209)
§ 10.3 醇、酚、醚的制备及重要的化合物.....	(235)
10.3.1 醇、酚、醚的制备	(235)
10.3.2 重要的化合物	(241)
习 题.....	(245)
第十一章 醛和酮	(249)
§ 11.1 醛酮的结构、分类和命名	(249)
11.1.1 醛、酮的结构、分类	(249)
11.1.2 醛、酮的命名.....	(249)
§ 11.2 醛、酮的性质	(250)
11.2.1 物理性质	(250)
11.2.2 化学性质	(251)
§ 11.3 醛、酮的制备及重要的化合物	(266)
11.3.1 醛、酮的制备.....	(266)
11.3.2 重要的醛、酮化合物.....	(269)
习 题.....	(270)
第十二章 羧 酸	(274)
§ 12.1 一元羧酸的结构和命名.....	(274)
12.1.1 一元羧酸的结构	(274)
12.1.2 一元羧酸的命名	(274)
§ 12.2 一元羧酸的性质.....	(275)
12.2.1 物理性质	(275)
12.2.2 化学性质	(276)
§ 12.3 一元羧酸的制备及重要的化合物.....	(281)
12.3.1 制备方法	(281)
12.3.2 重要的羧酸化合物	(282)
习 题.....	(285)
第十三章 羧酸衍生物	(288)
§ 13.1 羧酸衍生物的结构和命名.....	(288)
13.1.1 结构	(288)
13.1.2 命名	(289)
§ 13.2 羧酸衍生物的性质.....	(289)

13.2.1 物理性质	(289)
13.2.2 化学性质	(291)
§ 13.3 羧酸衍生物的制备及重要的化合物	(302)
13.3.1 羧酸衍生物的制备	(302)
13.3.2 重要的羧酸衍生物	(303)
习 题	(307)
第十四章 双官能团化合物	(309)
§ 14.1 多官能团化合物的命名	(309)
§ 14.2 羟基醛和羟基酮	(310)
14.2.1 化学性质	(310)
14.2.2 制备方法	(311)
§ 14.3 α, β -不饱和醛、酮	(313)
14.3.1 化学性质	(313)
14.3.2 制备方法	(317)
§ 14.4 醌	(317)
14.4.1 醌的结构和命名	(317)
14.4.2 醌的化学反应	(318)
14.4.3 醌的来源和制备	(319)
§ 14.5 卤代酸及其酯	(320)
14.5.1 化学性质	(320)
14.5.2 制备方法	(322)
§ 14.6 醇酸和酚酸	(322)
14.6.1 醇酸和酚酸的性质	(323)
14.6.2 制备方法	(324)
§ 14.7 羧基酸及 β -二羧基化合物	(325)
14.7.1 化学性质	(325)
14.7.2 乙酰乙酸乙酯及丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	(327)
14.7.3 制备方法	(330)
习 题	(330)
第十五章 有机含氮化合物	(334)
§ 15.1 胺 (Amines)	(334)
15.1.1 胺的结构、分类和命名	(334)
15.1.2 胺的性质	(335)
15.1.3 季铵盐和季铵碱	(343)
15.1.4 胺的制法	(345)
15.1.5 个别化合物	(348)
§ 15.2 硝基化合物 (Nitro compounds)	(350)
15.2.1 结构和命名	(350)

15.2.2 硝基化合物的性质	(350)
15.2.3 硝基化合物的制备方法	(355)
15.2.4 重要的硝基化合物	(356)
§ 15.3 腈和异腈 (Nitriles and Isonitriles)	(357)
15.3.1 结构和命名	(357)
15.3.2 腈和异腈的性质	(357)
15.3.3 制备方法	(359)
15.3.4 重要的腈、异腈化合物	(360)
§ 15.4 重氮和偶氮化合物 (Diazo and Azo Compounds)	(360)
15.4.1 重氮甲烷 (Diazomethane)	(360)
15.4.2 芳香族重氮盐	(365)
15.4.3 偶氮化合物	(370)
习 题	(371)
第十六章 含硫、磷、硅的有机化合物	(374)
§ 16.1 含硫化合物	(374)
16.1.1 硫醇、硫酚、硫醚	(374)
16.1.2 磺酸及其衍生物	(376)
16.1.3 亚砷	(377)
§ 16.2 含磷化合物	(378)
16.2.1 化学性质	(379)
16.2.2 制备方法	(380)
§ 16.3 含硅化合物	(381)
16.3.1 化学性质	(381)
16.3.2 制备方法	(382)
习 题	(383)
第十七章 非苯芳香族化合物	(385)
§ 17.1 芳香性的 Hückel 规则	(385)
17.1.1 Hückel 规则	(385)
17.1.2 芳香性的特征	(387)
§ 17.2 非苯碳环芳香化合物	(387)
17.2.1 环丙烯基正离子	(387)
17.2.2 环戊二烯基负离子	(387)
17.2.3 环庚三烯基正离子	(388)
17.2.4 环庚三烯酚酮	(389)
17.2.5 萘	(389)
17.2.6 环辛四烯双负离子	(390)
17.2.7 轮烯	(390)
§ 17.3 芳香杂环化合物	(391)

17.3.1 芳香杂环化合物的分类和命名	(391)
17.3.2 呋喃、噻吩、吡咯	(393)
17.3.3 唑	(400)
17.3.4 吡啶	(405)
17.3.5 咪唑	(413)
17.3.6 噻啉和异噻啉	(415)
17.3.7 嘧啶和嘌呤	(421)
习 题	(422)
第十八章 周环反应	(425)
§ 18.1 分子轨道对称性守恒原理和前线轨道理论	(425)
18.1.1 分子轨道对称性守恒原理	(425)
18.1.2 前线轨道理论	(426)
§ 18.2 电环化反应	(426)
18.2.1 电环化反应及其特点	(426)
18.2.2 含 $4n$ 个 π 电子的体系	(427)
18.2.3 含 $4n+2$ 个 π 电子的体系	(429)
18.2.4 电环化反应选择规则——Woodward-Hoffmann 规则	(430)
§ 18.3 环加成反应	(430)
18.3.1 $[4+2]$ 环加成	(431)
18.3.2 $[2+2]$ 环加成	(432)
§ 18.4 σ 迁移反应	(433)
18.4.1 氢的 $[1,j]$ 迁移和反应	(433)
18.4.2 碳的 $[1,j]$ 迁移	(434)
18.4.3 $[3,3]\sigma$ 迁移	(435)
习 题	(436)
第十九章 碳水化合物	(439)
§ 19.1 碳水化合物的分类及单糖的结构和命名	(439)
19.1.1 碳水化合物的分类	(439)
19.1.2 单糖的结构	(440)
19.1.3 单糖及其衍生物的命名	(443)
§ 19.2 单糖的化学性质	(445)
19.2.1 互变异构现象	(445)
19.2.2 氧化反应	(445)
19.2.3 还原反应	(447)
19.2.4 成脎反应	(447)
19.2.5 醛糖的递升和递降	(448)
19.2.6 颜色反应	(449)
§ 19.3 重要的单糖、低聚糖及多糖简介	(450)

19.3.1 核糖 (Ribose)	(450)
19.3.2 葡萄糖 (Glucose)	(450)
19.3.3 果糖 (Fructose)	(450)
19.3.4 低聚糖	(450)
19.3.5 多糖	(452)
习 题	(454)
第二十章 有机规律浅析	(455)
§ 20.1 有机分子结构简介	(455)
20.1.1 有机分子结构分类	(455)
20.1.2 有机分子的构筑基础——分子轨道——原子轨道的线形组合	(455)
20.1.3 影响分子结构的主要因素——稳定性是最终要求	(462)
20.1.4 分子的电性结构特征	(465)
§ 20.2 有机反应规律浅析	(470)
20.2.1 有机反应分类	(470)
20.2.2 有机反应——“基于立体特征的分子轨道的线性组合”	(473)
§ 20.3 有机合成的基本方法	(479)
20.3.1 有机合成路线选择的基本原则	(479)
20.3.2 有机合成的基本方法	(479)
20.3.3 有机合成设计 (The Design of Organic Synthesis)	(485)
习 题	(489)
第二十一章 氨基酸、蛋白质和核酸	(491)
§ 21.1 氨基酸	(491)
21.1.1 氨基酸的结构、分类和命名	(491)
21.1.2 氨基酸的物理性质	(491)
21.1.3 氨基酸的化学性质	(492)
21.1.4 氨基酸的来源与制法	(494)
§ 21.2 多肽和蛋白质	(496)
21.2.1 多肽及其命名	(496)
21.2.2 氨基酸顺序的测定	(497)
21.2.3 多肽的合成	(498)
§ 21.3 蛋白质简介	(500)
21.3.1 化学组成与分类	(500)
21.3.2 蛋白质的结构	(501)
21.3.3 蛋白质的性质	(502)
§ 21.4 核 酸	(503)
21.4.1 核酸的组成	(503)
21.4.2 核酸的结构	(504)
21.4.3 核酸的生物学功能	(505)

习 题	(506)
第二十二章 油脂、蜡、萜类、甾族化合物和生物碱	(507)
§ 22.1 油脂和蜡	(507)
22.1.1 油脂	(507)
22.1.2 蜡	(508)
§ 22.2 萜 类	(508)
§ 22.3 甾族化合物 (Steroids)	(509)
§ 22.4 生 物 碱	(512)
22.4.1 喹啉和异喹啉类生物碱	(513)
22.4.2 吡咯烷类生物碱	(514)
22.4.3 喹啉和吲哚类生物碱	(514)
习 题	(514)
习题参考答案	(516)

第一章 有机化学及有机化合物的结构特征

§ 1.1 有机化学的发展及有机化合物的特点

有机化学的研究对象是有机化合物。人们吃的、穿的、用的等等,大多是有机化合物。随着社会的发展,有机化学几乎已渗透到了人类生活的各个领域。

早在 18 世纪初期,科学家已能从生物体中分离提取酒石酸、甘油等。由于这类化合物与从矿物中提取的食盐等在水溶性、燃烧性等方面具有明显的差异,加之宗教思想的影响,以为这些化合物是基于“生命力”作用下生成的,并将其称为有机化合物。到 1828 年,韦勒(Wöhler)在实验室里加热无机物氰酸铵得到有机物尿素,才开始动摇“生命力”学说。

有机化学发展到今天,证实了有机化合物与无机化合物之间并没有绝对的界限,可以由无机化合物合成有机化合物,也可以由有机化合物分解成为无机化合物,二者是互相变化、互相联系的。基于研究上的连续性,有机化合物、有机化学以及碳化合物化学、碳氢化合物化学等概念仍旧保留、延续下来。

研究证明,组成有机化合物的元素并不多,主要含有碳元素,其中绝大多数还含氢元素,有些还含有氧、氮、卤素、硫及磷等元素。由于有机化合物中的主要元素碳在元素周期表中第二周期第四主族,恰在电负性极强的卤素和电负性极弱的碱金属之间,这个特殊位置决定了有机化合物的某些特性:

(1) 有机化合物种类多

这首先在于构成有机化合物的主体碳原子相互结合的能力很强,结合的方式很多,碳原子可以以共价键相互连接成链状,也可以连接成环状,还可以用一对、二对或三对电子相结合,分别形成碳碳单键($C-C$)、碳碳双键($C=C$)、碳碳叁键($C\equiv C$)。

其次是同分异构现象非常普遍,往往同一个分子式可以代表许多性质完全不同的化合物,例如,众所周知的 C_2H_6O 就代表了乙醇和甲醚这两种不同的化合物,它们具有相同的分子式,而结构和性质明显不同。

凡是分子式相同、只是分子中各种原子的排列次序不同的化合物称为同分异构体。

(2) 大多数有机化合物易于燃烧

煤和各种石油加工产品都是有机化合物,燃烧后产生二氧化碳和水,同时放出热量;与此相反,大多数无机化合物却不易燃烧。当然,不能将这一特征绝对化,如四氯化碳是有机物,却不易燃烧,而能作灭火剂;白磷是无机物,它在空气中却能自燃。

(3) 大多数有机化合物的熔点较低

一般有机物的熔点在 $40^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间, 很少超过 400°C 。而无机物却高得多, 像氯化钠这种常见的无机物, 熔点高达 808°C 。这是由于有机物属于分子晶体。

(4) 一般有机化合物难溶于水, 易溶于有机溶剂

不过, 极性较大的有机物如乙醇、乙酸等易溶于水, 甚至可以任意比例与水互溶。

(5) 反应速度慢且副反应多

无机反应多为离子反应, 瞬间即可完成, 且产物较简单。而有机反应一般为分子反应, 而且只有那些具有一定能量的分子才能发生反应, 反应速度较慢。而且, 有机物分子发生反应时, 往往有几个反应部位, 伴有若干副反应, 产物比较复杂, 造成主要产物的产率降低, 很少能达到百分之百。

§ 1.2 有机化合物的结构

1.2.1 有机化合物的结构及表示方法

有机物的化学结构有三层含义: 构造 (constitution)、构型 (configuration) 和构象 (conformation)。构造是指分子中原子间相互连结的次序和方式, 亦即分子中何种原子与何种原子直接相连, 以及以何种方式键合 (单键、双键和叁键) 在一起; 构型是指分子中原子在空间的连接方式, 而构象则是一种特殊的、或者说是一种不能固定形状的构型。

表示有机化合物构造的化学式叫做构造式。最常用的是 Kekulé 式、键线式和 Lewis 式, 如表 1-1 所示:

表 1-1 几种有机化合物的构造式

构造式 化合物	Kekulé 式		键线式	Lewis 式
	展开式	缩写式		
丙烷	$ \begin{array}{ccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$		$ \begin{array}{ccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & : & : & : & \\ \text{H} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{H} \\ & : & : & : & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array} $
丙烯	$ \begin{array}{ccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & = \text{C} & - \text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$		$ \begin{array}{ccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & : & : & : & \\ \text{H} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{C} & : \text{H} \\ & : & : & : & \\ & \text{H} & & & \end{array} $

构造式 化合物	Kekulé 式		键线式	Lewis 式
	展开式	缩写式		
丙炔	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}::\text{C}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$
乙醇	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$		$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

Kekulé 式的写法最为常见,不再累叙。键线式的含义是:拐角处表示有一个碳原子(写出杂原子者除外),线端也表示有一个碳原子(写出杂原子者除外),除键线表示的化合价以外,碳原子均被认为连接氢原子以实现碳的四价。

Lewis 式又称电子式,将某一化合物的 Kekulé 式中的短线改写成共用电子对,再标出有的原子(如 N, O, S, X 等)的未共用电子对,即得 Lewis 式。

1.2.2 有机化合物的结构和化学键

化学键是指分子中直接相连的原子之间的作用力。有机物分子中常见的化学键有共价键、配价键和离子键。

共价键是指分子中直接相连的原子之间通过共用电子对而形成的化学键。例如甲烷(CH_4)、乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)和乙炔($\text{HC}\equiv\text{CH}$)分子中的键都是共价键。共价键是有机物分子的主要成键类型。

配价键是一种特殊的共价键,是指共用电子对来自一个成键原子的共价键。例如四甲基铵正离子($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$)中,四个碳氮键中有一个是配价键,其共用电子对出自氮原子。

离子键是指最外层电子数达到稳定电子层结构的两个正负离子相互作用而成的化学键。例如乙酸钠($\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$)分子中乙酸根与钠之间的化学键就是离子键。

共价键是有机化合物分子中最普遍的一种典型键,在有机化学中要着重加以研究。

1.2.2.1 原子及原子轨道

原子是构造分子的基础单位。化学反应是原子外层电子运动状态发生改变的结果。核外电子,作为微观世界的一个基本粒子,有自己特殊的运动规律。它和光子一样,也具有粒子性和波动性,1925 年薛定谔用波动方程描述了电子的运动行为。通过对薛定谔波动方程求解,可以得到一个包含三维空间坐标 x, y, z 的函数解 ψ , ψ 称为波函数,是描述核外电子运动的状态函数,因此,也叫做原子轨道。

波函数 ψ 既然是空间坐标 x, y, z 的函数式,那么在给定条件下就可画出一定三维空间的图形。这样,给一组参数(量子数)求解波函数,就可以得到一个合理解,而且形象化为一定的图形。如:

当 $n=1, l=0, m=0$ 时得到的是球状的、圆心对称的图形, 称 $1s$ 轨道。

当 $n=2, l=0, m=0$ 时, 也是圆心对称的球状图形, 称 $2s$ 轨道, 形状与 $1s$ 轨道相似。

当 $n=2, l=1, m=\pm 1, 0$ 时, 这样得到三个哑铃形状的图形, 称为 $2p$ 轨道(图 1-1)。

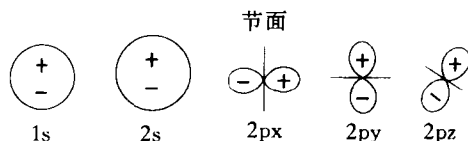
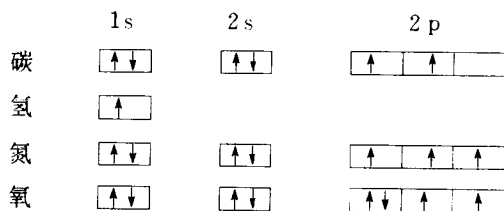


图 1-1 s 轨道及 p 轨道

在有机化学中常见的是 s 轨道和 p 轨道。图中的正、负号是解波函数的结果, 是代数符号, 表示函数在不同位相, 不代表电荷。原子轨道的正、负符号在决定两个原子轨道之间是成键还是反键时起着关键的作用。大家知道 s 是球形, p 轨道是哑铃形(或称双球形)。哑铃形两球中间有一个平面表示节面, 在节面上 $\psi=0$ 。节面上电子云密度也等于零。

波函数 ψ 和原子轨道是同一个概念, 也有人称 ψ 为轨道函数。原子轨道也可以用电子的几率密度 ψ^2 , 即电子云的概念来说明。电子围绕原子核高速运动, 就像围绕在核外的带负电的云, 称为电子云。电子云体现了电子在核外某处出现的几率的大小, 电子出现几率大的地方电子云密度也大。用 ψ^2 作出的图形和用 ψ 作出的图形是相近的, 所不同是单位体积内电子出现的几率 ψ^2 是正值, 作出的图形, ψ^2 的形状比 ψ 的形状要“瘦”一些。

一个原子的核外电子在各个轨道中的排布即为该原子的电子构型。电子排布遵守“三原理”——鲍里不相容原理、能量最低原理、洪特规则。有机化合物中最重要的四种元素碳、氢、氮、氧的电子构型(基态)如下:



1.2.2.2 共价键理论

根据成键原子间共用电子对的数目, 共价键有单键、双键和叁键之分, 如乙烷(CH_3CH_3)分子中的六个 C-H 键和一个碳碳单键, 乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)分子中含有四个 C-H 单键和一个碳碳双键, 乙炔($\text{HC}\equiv\text{CH}$)分子中含有两个 C-H 单键和一个碳碳叁键。

按照共用电子对成键方式的不同, 共价键还可分为 σ 键和 π 键。共价单键就是 σ 键, 共价双键含一个 σ 键和一个 π 键, 共价叁键则由一个 σ 键和两个 π 键所组成。以上问题可用量子化学处理化学键的两种近似方法——价键法和分子轨道法来解释。

I 价键理论对共价键形成的阐明

价键理论认为共价键的形成是原子轨道重叠, 或者说电子云交盖的结果, 也就是两个自旋相反的单电子配对成键, 在两个原子核间电子云密度较大, 降低了两个核之间的正电