

Organic
Organic
Chemistry

● 高等学校教材

有机化学

主编 龙 跃 杨贯羽

高等教育出版社

高等学校教材

有机化学

YOUJI HUAXUE

主 编 龙 跃 杨贯羽
编 者 (按姓氏笔画为序)
闫学斌 张金莉 张攀科 杨 帆
郝新奇 赵雪梅 寇 嫻 薛华珍

高等教育出版社·北京

内容提要

本书根据教育部高等学校医药公共基础课程教学指导委员会、自然科学课程教学指导分委员会关于《临床医学五年制有机化学教学基本要求》编写而成,注重体现鲜明的医学类专业特点和有机化学与生命科学、药物化学等学科交叉的融合性。全书共16章,主要包括烃类、烃的衍生物和天然有机化合物等内容。与本书相关的数字课程资源发布在高等教育出版社易课程网站。

本书可供五年制医学类专业用作教材,也可供生物科学类相关专业用作教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 龙跃, 杨贯羽主编. — 北京: 高等教育出版社, 2016.2

ISBN 978-7-04-044610-4

I. ①有… II. ①龙… ②杨… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第005907号

策划编辑 曹 瑛 责任编辑 曹 瑛 封面设计 于文燕 版式设计 马敬茹
插图绘制 杜晓丹 责任校对 刁丽丽 责任印制 耿 轩

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街4号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印 刷	三河市潮河印业有限公司		http://www.hepmall.com
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	22	版 次	2016年2月第1版
字 数	540千字	印 次	2016年2月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	29.90元
咨询电话	400-810-0598		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 44610-00

有机化学是化学学科的重要分支之一,是创造新物质的一个非常重要的学科。它对生命科学、医学科学、生物科学、药学科学、农业科学、环境科学、材料科学等非化学类科学的发展起着非常重要的作用。通过有机化学课程的学习,可使学生掌握必要的有机化学的基本理论、基础知识和基本技能,在分析问题和解决问题的能力上有所提高。因此无论是从后继课程的需要,还是今后从事科研开发、教学、生产等工作都需要建立比较牢固的有机化学基础。其所涉及的基本概念、基本理论和方法也是医学生科学素质培养的重要组成部分。

本书根据教育部高等学校医药公共基础课程教学指导委员会、自然科学课程教学指导分委员会关于《临床医学五年制有机化学教学基本要求》编写而成。由于教学对象不同,各类教材在设计风格、内容处理和资源支持等方面都会体现出自己的特点。对于医学院校的有机化学教材来说,应注意体现医学类专业的特点,力求适应医学发展的新形式,加大与生命学科的渗透力度,在保证本学科科学性的前提下,注重其启发性和先进性。本书的编写宗旨是以教学研究型高等医学院校为编写主体,立足于培养素质过硬、能力过硬,适合基层需要的实用型医学人才,实现“宜教宜学、科学严谨”的特点。在不打破原有的学科体系,课程名称及教学核心内容前提下,对教学内容进行精简和优化,按深而不难、广而不杂、层次分明、各取所需的原则遴选教学内容。

本书注重体现鲜明的医学专业针对性和有机化学与生命科学、药物化学等学科交叉的融合性。全书共16章,主要包括烃类、烃的衍生物和天然有机化合物等内容。教材内容仍然按照有机化学的官能团进行编排,突出强调基础知识和基本原理方面的阐述,各章节保持了基础有机化学内容的系统性。注重知识的循序渐进,将各种典型反应机理和立体异构现象及诱导效应、共轭效应等电子理论分散到有关章节,结合各类反应和有机现象进行讨论,以达到突出重点,分散难点的目的。本着与时俱进的精神,在强化有机化学基础的同时,也引入一些最新知识和成果增强启发性和时代信息。

本书编写中力求做到语言叙述规范、概念准确、条理清楚、重点突出。书中所有重要概念均用中、英文标出。书中各种物理量的符号、单位和书写形式严格贯彻了国际单位和我国的法定计量单位及单位的国家标准的规定。各种化学常数和数据均取自权威化学手册,数据准确可靠。

根据《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010—2020)》中要求“促进教学内容、教学手段和方法的现代化,推进数字化校园建设,以教育信息化推进教育改革”的精神,我们为本书提供了多样化服务,从纸质教材到数字化的电子资源,包括电子教案、教学课件等配套内容。

参加本书编写的人员均是来自郑州大学教学第一线的骨干教师,有丰富的教学经验。如果没有他们的热情参与和辛勤工作,本书是不可能完成的。在此谨致以崇高的敬意和衷心的感谢!

感谢郑州大学教务处和化学与分子工程学院对本书编写所给予的大力支持和帮助。华南理工大学刘晓冬教授认真仔细地审阅了全部书稿,提出了许多宝贵意见,在此表示衷心的感谢。对

高等教育出版社为本书的出版所给予的帮助和指导表示由衷的感谢。

敬请广大师生和读者对本书的谬误和疏漏之处,批评赐教。

· 编者

2015年10月16日

第一章 绪论	1	2.5.1 氧化与燃烧	27
1.1 有机化合物和有机化学	1	2.5.2 卤化反应	27
1.2 有机化合物结构式的表示方法	2	II. 环烷烃	29
1.2.1 路易斯结构式	2	2.6 环烷烃的结构	30
1.2.2 凯库勒结构式	2	2.7 环烷烃的命名	31
1.3 有机化合物中的化学键	3	2.8 环烷烃的构象	32
1.3.1 经典共价键理论	3	2.8.1 环己烷的构象	32
1.3.2 现代共价键理论	4	2.8.2 取代环己烷的构象	33
1.3.3 杂化轨道理论	4	2.9 环烷烃的物理性质	34
1.3.4 分子轨道理论与共振理论	6	2.10 环烷烃的化学性质	35
1.3.5 共价键的性质	8	2.10.1 卤化反应	35
1.4 有机化合物的分类	10	2.10.2 开环反应	35
1.4.1 按骨架分类	10	小结	36
1.4.2 按官能团分类	11	习题	36
1.5 有机化学反应类型	12	第三章 对映异构	39
1.6 酸碱理论	12	3.1 旋光性	39
1.6.1 勃朗斯特-劳尔酸碱理论	13	3.1.1 偏振光	39
1.6.2 路易斯酸碱理论	13	3.1.2 比旋光度	40
1.7 有机化学的重要性	14	3.2 手性和对称因素	41
小结	15	3.2.1 手性	41
习题	15	3.2.2 对称因素	42
第二章 烷烃和环烷烃	18	3.3 对映异构体的构型	42
I. 烷烃	18	3.3.1 对映异构体的表示方法	42
2.1 烷烃的结构	18	3.3.2 对映异构体的标记方法	43
2.2 烷烃分子中的同分异构现象	20	3.4 含一个手性碳原子化合物的对映异构	45
2.2.1 碳链异构	20	3.5 含两个手性碳原子化合物的对映异构	46
2.2.2 构象异构	21	3.5.1 含两个不相同手性碳原子化合物的对映异构	46
2.3 烷烃的命名	23	3.5.2 含两个相同手性碳原子化合物的对映异构	46
2.3.1 普通命名法	23		
2.3.2 系统命名法	24		
2.4 烷烃的物理性质	25		
2.5 烷烃的化学性质	27		

3.6 无手性碳原子化合物的对映异构	47	4.9.1 二烯烃的分类	71
3.6.1 丙二烯型化合物	47	4.9.2 二烯烃的命名	72
3.6.2 联苯型化合物	47	4.10 共轭二烯烃	73
3.7 外消旋体的拆分	48	4.10.1 共轭二烯烃的结构	73
3.7.1 化学拆分法	48	4.10.2 共轭二烯烃的特征	73
3.7.2 诱导结晶法	49	4.10.3 共轭加成	74
3.7.3 生物拆分法	49	4.10.4 狄尔斯-阿尔德反应	75
小结	49	4.10.5 共轭效应	76
习题	49	小结	79
第四章 不饱和烃	51	习题	80
I. 烯烃	51	第五章 芳香烃	82
4.1 烯烃的结构	51	5.1 苯的结构	82
4.2 烯烃的同分异构和命名	52	5.2 苯型芳香烃的分类和命名	85
4.2.1 烯烃的同分异构	52	5.2.1 单环苯型芳香烃	85
4.2.2 烯烃的命名	53	5.2.2 多环苯型芳香烃	86
4.3 烯烃的物理性质	56	5.3 苯及其同系物的物理性质	87
4.4 烯烃的化学性质	56	5.4 苯及其同系物的化学性质	87
4.4.1 亲电加成反应	56	5.4.1 亲电取代反应	88
4.4.2 烯烃的自由基加成反应	61	5.4.2 苯及其同系物的氧化反应	90
4.4.3 硼氢化-氧化反应	61	5.5 苯环上的亲电取代反应定位规律	91
4.4.4 氧化反应	62	5.5.1 定位规律	91
4.4.5 烯烃的催化加氢	64	5.5.2 定位规律的理论解释	92
4.4.6 烯键 α -H的卤化	65	5.5.3 定位规律的应用	94
4.4.7 烯烃的聚合	65	5.6 稠环芳香烃	95
II. 炔烃	66	5.6.1 萘	95
4.5 炔烃的结构	66	5.6.2 蒽和菲	97
4.6 炔烃的同分异构和命名	67	5.6.3 致癌稠环芳香烃	99
4.6.1 炔烃的同分异构	67	5.7 非苯型芳香烃	100
4.6.2 炔烃的命名	67	5.7.1 休克尔规则	100
4.7 炔烃的物理性质	68	5.7.2 芳香离子	100
4.8 炔烃的化学性质	68	小结	101
4.8.1 炔烃的酸性	68	习题	101
4.8.2 炔烃的加成反应	69	第六章 卤代烃	105
4.8.3 炔烃的氧化	70	6.1 卤代烃的分类和命名	105
4.8.4 炔烃的加氢和还原	70	6.2 卤代烃的物理性质	106
III. 二烯烃	71	6.3 卤代烃的化学性质	107
4.9 二烯烃的分类和命名	71	6.3.1 亲核取代反应	107

6.3.2 亲核取代反应机理及其立体化学	109	7.12 硫醇的物理性质	142
6.3.3 影响亲核取代反应的因素	111	7.13 硫醇和硫醚的化学性质	143
6.3.4 消除反应	115	7.13.1 硫醇的弱酸性	143
6.3.5 卤代烃与金属反应	118	7.13.2 硫醇与重金属化合物作用	143
小结	119	7.13.3 硫醇和硫醚的氧化作用	143
习题	120	小结	144
第七章 醇 酚 醚	122	习题	145
I. 醇	122	第八章 醛 酮 醌	147
7.1 醇的结构、分类和命名	122	8.1 醛、酮的结构、分类及命名	147
7.2 醇的物理性质	124	8.1.1 醛、酮的结构	147
7.3 醇的化学性质	125	8.1.2 醛、酮的分类	148
7.3.1 与活泼金属的反应	126	8.1.3 醛、酮的命名	148
7.3.2 与氢卤酸的反应	126	8.2 醛、酮的物理性质	149
7.3.3 脱水反应	127	8.3 醛、酮的化学性质	150
7.3.4 与无机含氧酸的酯化反应	128	8.3.1 亲核加成反应	150
7.3.5 氧化反应	129	8.3.2 α -H 的反应	157
7.3.6 多元醇的特性	131	8.3.3 氧化还原反应	162
II. 酚	131	8.4 醌	165
7.4 酚的结构、分类和命名	131	8.4.1 醌的结构	165
7.5 酚的物理性质	133	8.4.2 醌的性质	166
7.6 酚的化学性质	134	8.4.3 辅酶 Q 和维生素 K	167
7.6.1 酚的弱酸性	134	小结	168
7.6.2 与三氯化铁的显色反应	134	习题	169
7.6.3 芳环上的亲电取代反应	135	第九章 羧酸和取代羧酸	171
7.6.4 氧化反应	136	I. 羧酸	171
III. 醚和环氧化合物	137	9.1 羧酸的结构	171
7.7 醚的结构、分类和命名	137	9.2 羧酸的分类和命名	172
7.8 醚的物理性质	138	9.3 羧酸的物理性质	173
7.9 醚的化学性质	139	9.4 羧酸的化学性质	174
7.9.1 钐盐的生成	139	9.4.1 羧酸的酸性和成盐反应	174
7.9.2 醚键的断裂	139	9.4.2 羧酸衍生物的生成	176
7.9.3 过氧化物的形成	140	9.4.3 羧酸的受热反应	178
7.10 环氧化合物	141	9.4.4 羧酸的还原反应	179
7.10.1 环氧乙烷的反应	141	9.4.5 α -H 的卤化反应	179
7.10.2 环氧乙烷开环反应的取向	141	II. 羟基酸	180
IV. 硫醇和硫醚	142	9.5 羟基酸的分类和命名	180
7.11 硫醇和硫醚的命名	142	9.6 羟基酸的物理性质	180
		9.7 羟基酸的化学性质	181

9.7.1 羟基酸的酸性	181	10.6.4 光气	206
9.7.2 醇酸的脱水反应	181	小结	207
9.7.3 醇酸的氧化反应	182	习题	207
9.7.4 酚酸的脱羧反应	182	第十一章 含氮有机化合物	210
9.8 重要的羟基酸及其在体内的化学 变化	183	I. 胺	210
III. 羧基酸	186	11.1 胺的结构、分类和命名	210
9.9 酮酸的分类和命名	186	11.1.1 胺的结构	210
9.10 酮酸的化学性质	187	11.1.2 胺的分类	211
9.10.1 酮酸的酸性	187	11.1.3 胺的命名	212
9.10.2 酮酸的分解反应	187	11.2 胺的物理性质	213
9.10.3 α -酮酸的氨基化反应和氨基转移 反应	187	11.3 胺的化学性质	214
9.10.4 β -酮酸的分解反应	188	11.3.1 胺的碱性	214
9.11 重要的羧基酸及其在体内的化学 变化	189	11.3.2 酰化反应	216
小结	190	11.3.3 磺酰化反应	217
习题	190	11.3.4 胺与亚硝酸的反应	217
第十章 羧酸衍生物	193	11.3.5 氧化反应	219
10.1 羧酸衍生物的结构和命名	193	11.3.6 芳香胺的亲电取代反应	219
10.1.1 羧酸衍生物的结构	193	11.3.7 季铵碱的霍夫曼消除	221
10.1.2 羧酸衍生物的命名	194	II. 重氮化合物和偶氮化合物	221
10.2 羧酸衍生物的物理性质	196	11.4 重氮化反应	222
10.3 羧酸衍生物的亲核取代反应	197	11.4.1 取代反应(放氮反应)	222
10.3.1 水解	197	11.4.2 偶联反应(留氮反应)	224
10.3.2 醇解	198	11.5 偶氮化合物	224
10.3.3 氨(胺)解	199	小结	225
10.3.4 羧酸衍生物亲核取代反应机理	200	习题	225
10.3.5 酰化反应	200	第十二章 杂环化合物	228
10.4 克莱森酯缩合反应	201	12.1 杂环化合物的分类和命名	228
10.5 酰胺的特性	202	12.1.1 杂环化合物的分类	228
10.5.1 酸碱性	202	12.1.2 杂环化合物的命名	228
10.5.2 霍夫曼降解反应	203	12.2 六元杂环化合物	229
10.5.3 与亚硝酸反应	203	12.2.1 吡啶的结构	230
10.6 碳酸衍生物	203	12.2.2 吡啶的性质	230
10.6.1 尿素	204	12.2.3 吡啶的重要衍生物	232
10.6.2 丙二酰脲	205	12.2.4 噻啶及其衍生物	233
10.6.3 胍	206	12.3 五元杂环化合物	233
		12.3.1 咪唑、吡咯和噻吩的结构	233
		12.3.2 咪唑、吡咯和噻吩的性质	234
		12.3.3 吡咯的重要衍生物	235

12.3.4 咪唑	236	14.6 蛋白质的元素组成及特点	276
12.4 稠杂环	237	14.7 蛋白质的分类	276
12.4.1 吡啶及其衍生物	237	14.8 蛋白质的结构	277
12.4.2 喹啉	238	14.8.1 蛋白质的一级结构	278
12.4.3 嘌呤及其衍生物	238	14.8.2 蛋白质的二级结构	278
12.5 杂环药物	239	14.8.3 蛋白质的三级结构	280
12.5.1 天然杂环药物	239	14.8.4 稳定蛋白质三维构象的化学键	281
12.5.2 合成杂环药物	241	14.8.5 蛋白质的四级结构	282
12.6 生物碱简介	243	14.9 蛋白质的理化性质	283
12.6.1 生物碱的来源与命名	243	14.9.1 蛋白质的两性解离和等电点	283
12.6.2 生物碱的理化性质	243	14.9.2 蛋白质溶液的胶体性质和稳 定性	283
12.6.3 生物碱的分类	244	14.9.3 蛋白质的变性与复性	284
小结	246	14.9.4 蛋白质的沉淀	284
习题	246	14.9.5 蛋白质的显色反应	284
第十三章 糖类	249	14.9.6 蛋白质的水解作用	285
13.1 单糖	249	14.9.7 蛋白质的紫外吸收性质	286
13.1.1 单糖的分类	249	IV. 核酸	286
13.1.2 单糖的结构、构型和构象	251	14.10 核酸的分类和化学组成	286
13.1.3 单糖的物理性质	253	14.10.1 核酸的分类	286
13.1.4 单糖的化学性质	254	14.10.2 核酸的化学组成	286
13.2 双糖和多糖	257	14.10.3 核苷和核苷酸	288
13.2.1 双糖	257	14.10.4 核酸的结构	290
13.2.2 多糖	259	小结	293
小结	263	习题	294
习题	263	第十五章 脂类和甾族化合物	296
第十四章 氨基酸、多肽、蛋白质和 核酸	265	15.1 油脂	296
I. 氨基酸	265	15.1.1 油脂的组成	296
14.1 氨基酸的结构、分类和命名	265	15.1.2 油脂的理化性质	299
14.2 非编码氨基酸(非蛋白氨 基酸)	269	15.2 磷脂	301
14.3 氨基酸的性质	269	15.2.1 甘油磷脂	301
14.3.1 氨基酸的酸碱性与等电点	269	15.2.2 鞘磷脂	302
14.3.2 氨基酸的反应	271	15.2.3 磷脂与细胞膜	303
II. 肽	272	15.3 甾族化合物	305
14.4 肽的结构和命名	272	15.3.1 甾族化合物的结构	305
14.5 生物活性肽	274	15.3.2 甾族化合物的命名	306
III. 蛋白质	275	15.3.3 典型的甾族化合物	307
		小结	311

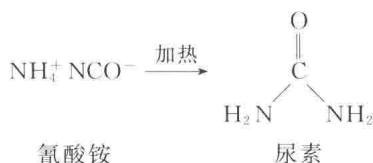
习题	311	16.4.1 基本原理	321
第十六章 有机波谱学	313	16.4.2 化学位移	321
16.1 概论	313	16.4.3 核磁共振谱	323
16.1.1 波谱测定法	313	16.4.4 自旋偶合和自旋裂分	324
16.1.2 波长区域的划分	313	16.4.5 ^1H NMR 谱的解析	325
16.2 紫外光谱	314	16.5 质谱	327
16.2.1 基本原理	315	16.5.1 质谱法原理	327
16.2.2 紫外光谱的表示方法	315	16.5.2 质谱图	327
16.2.3 紫外光谱的应用	316	16.5.3 质谱解析	329
16.3 红外光谱	316	16.5.4 质谱技术进展	329
16.3.1 基本原理	316	小结	330
16.3.2 红外光谱的表示方法	317	习题	330
16.3.3 红外光谱的解析	318	参考书目	332
16.4 核磁共振谱	320	中文索引	333

第一章 绪 论

有机化学是一门历史悠久而又富有活力的学科,它是非常重要的基础科学之一。人类的生活能够不断提高和改善,有机化学在其中起到了重要的作用,它的成就是社会文明的重要标志。有机化学是化学学科的重要分支之一,它不仅是创造新物质的非常重要学科,它对生命科学、生物科学、药学、医学、农学、环境科学和材料科学等学科的发展也起着非常重要的作用,有机化学的基本原理和方法已成为诸多学科的必备基础。

1.1 有机化合物和有机化学

早期化学物质主要来源于两个途径:一是无生命的矿物质,二是有生命的动、植物体。1806年,瑞典化学家柏则里(Berzelius)把从动、植物体中获得的物质称为有机化合物(organic compound),简称有机物;把从矿物、空气和海洋中得到的化合物称为无机化合物,简称无机物。那时人们对生命现象的本质还没有认识,因而赋予有机化合物一种神秘的色彩,认为有机化合物只能在动、植物体内,依靠一种特殊的作用力才能被制造出来,不可能由无机化合物合成,这就是在相当一段时间内阻碍有机化学发展的“生命力论”学说。然而,1828年德国化学家魏勒(Wöhler),在蒸发无机物氰酸铵溶液时,偶然地得到了有机化合物尿素,它是哺乳动物尿中的成分。



这是一个具有划时代意义的发现,此后人们又相继在实验室合成了许多有机化合物。例如,1845年德国化学家柯尔柏(Kolber)合成了醋酸,1854年法国化学家柏赛罗(Berthelot)合成了油脂等。这样“生命力论”学说才被彻底否定,从此进入了有机合成的新时代。

1848年,德国化学家葛梅林(Gmelin)把有机化合物定义为碳的化合物。这一定义至今仍在沿用。尽管现在人们仍在“有机”两字描述有机化合物,但它的含义与早期柏则里定义的“有机”的含义有着本质上的差别。

随着有机化合物的数目日益增多,每年新合成出的有机化合物几乎以几何级数在迅速递增,

据目前统计已达到 8 000 万种以上,而无机化合物却只有几百万。如今,许多生命物质,如蛋白质、核酸和激素等也都被成功地合成了。有机化合物与无机化合物相比,在性质上有明显差异,如对热不稳定,加热易分解,容易燃烧;大多数难溶于水,而易溶于有机溶剂;固体有机化合物的熔点较低,一般在 400 °C 以下;有机化合物的反应较慢,而且副反应多。

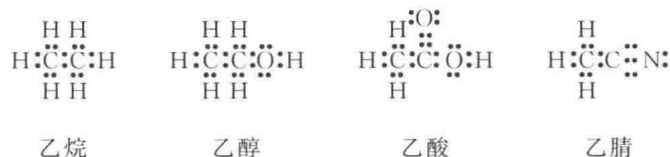
所有的有机化合物都含有碳元素,多数含有氢元素,其次含有氧、氮、卤素、硫和磷等元素。因此,近代有机化学奠基人之一,德国化学家肖莱马(Shorlemmer)把有机化合物定义为碳氢化合物及其衍生物。但 CO、CO₂、碳酸及碳酸盐和金属氰化物等含碳化合物,由于它们的组成和性质与无机化合物相似,故仍属于无机化合物范畴。有机化学(organic chemistry)的现代定义是研究有机化合物的结构、性质、合成方法、应用和功能及有关理论与方法的一门科学。

1.2 有机化合物结构式的表示方法

有机化合物结构式的表示方法通常有两种:路易斯结构式(Lewis structure)和凯库勒结构式(Kekulé structure)。

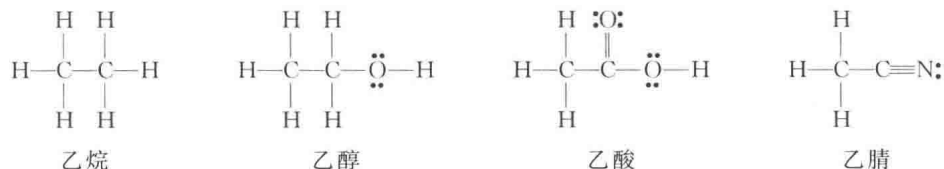
1.2.1 路易斯结构式

路易斯结构式是用圆点“·”表示价电子,并且要把所有的价电子都表示出来,包括杂原子上的电子对。例如:



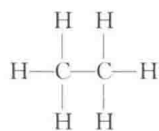
路易斯结构式反映了分子中每个原子的价电子成键情况。例如,乙醇分子中,氧原子具有两对未共用电子对;乙酸分子中,碳氧双键具有两对成键电子对;乙腈分子中,碳氮三键则具有三对成键电子对。所以,这些结构信息对于理解化合物的某些特性起着非常重要的作用。

由于书写路易斯结构式比较烦琐,路易斯结构式可以简化表示,即用圆点“·”表示未成对电子和未共用电子对,用短线“—”表示成键电子对。例如,上述路易斯结构可简化为

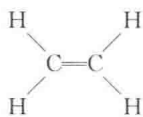


1.2.2 凯库勒结构式

凯库勒结构式是用短线“—”将分子中各原子连接在一起的表示结构的化学式。例如:



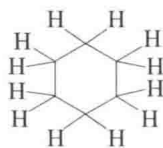
乙烷



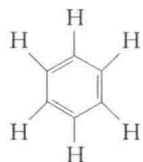
乙烯



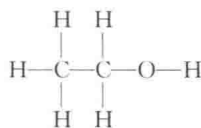
乙炔



环己烷



苯



乙醇

其中,结构式中的短线表示成键电子对。

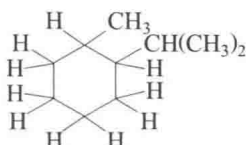
在书写有机化合物的结构式时,一般是用凯库勒结构简式来表示,即略去凯库勒结构式的短线,并用下标表示相同原子的数目。例如,上述乙烷、乙烯、乙炔和乙醇的结构简式为



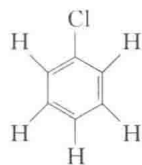
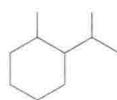
只表示分子骨架的结构式,称为骨架式,也称为键线式。即以短线“—”、“=”和“≡”分别代表单键、双键和三键,只标出其他元素或官能团的符号,不标出碳原子和氢原子的符号。



可简写成



可简写成



可简写成



骨架式是凯库勒结构式中最简便的一种表达方式,常用来表示环状化合物的结构。

1.3 有机化合物中的化学键

1.3.1 经典共价键理论

1916年,美国化学家路易斯(Lewis)提出了经典共价学说,建立了共价键电子对理论:分子中原子间可通过共用一对或几对电子相互结合形成化学键。这种由共用电子对形成的化学键称为共价键(covalent bonds)。形成共价键后,分子中的成键原子一般都达到与惰性气体相同的价电子排布,因而非常稳定。惰性气体除氦(He)仅有两个价电子外,其他的价电子层中均有8个电子,故路易斯共价键理论又称为八隅律(octet rule)。有机化合物都含有碳元素,碳原子的核外

电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$, 当它与其他原子结合时, 既不容易失去也不容易得到 4 个电子达到惰性气体稳定的电子构型。因此有机化合物主要以共价键相结合。

1.3.2 现代共价键理论

路易斯电子配对理论为价键理论的发展奠定了基础, 但它不能说明两个电子配对后, 为什么不相互排斥而非常稳定; 不能解释在有些共价键化合物中, 成键原子的价电子总数超过 8 后, 仍然比较稳定; 也不能解释共价键为什么具有方向性和饱和性等诸多问题。

1927 年, 德国化学家海特勒(Heitler)和伦敦(London)相继把量子力学运用于单分子结构(H_2), 从理论上解释了共价键的本质。1930 年, 美国化学家鲍林(Pauling)等完善和发展了这一理论, 建立了现代价键理论(valence bond theory), 又称价键(VB)法或电子配对法。其基本要点如下:

(1) 当两个原子互相靠近时, 自旋方向相反的单电子可以相互配对, 这时原子轨道发生重叠, 两核间电子密度增大, 两核对电子云密集区域的吸引力增加, 使体系能量降低, 形成稳定的共价键, 原来仅围绕各自原子运动的、自旋相反的两个电子, 这时在原子轨道的重叠区域内为两个原子所共有, 它们围绕成键的两个原子在一定的轨道上运动。这种结合力就是共价键的本质。

(2) 两个自旋方向相反的单电子配对后, 就不能再与其他单电子配对形成共价键, 即每个原子形成共价键的数目等于该原子基态时的未成对电子数, 这就是共价键的饱和性。

(3) 两个原子轨道重叠程度越大, 形成的共价键就越强。因此, 共价键总是尽可能地按一定方向重叠, 以满足两个轨道最大程度的重叠, 称为最大重叠原理, 这就是共价键的方向性。在分子结构中, 共价键的方向性所起的作用非常重要, 它不仅能决定分子的空间构型, 还能影响分子的极性。

1.3.3 杂化轨道理论

价键理论揭示了共价键的形成过程和本质, 但它无法解释有机化合物中碳原子所表现出的等同的四价和甲烷分子(CH_4)呈正四面体结构的事实。1931 年, 鲍林在价键理论的基础上, 提出了杂化轨道理论(hybrid orbital theory), 其基本要点如下:

(1) 同一个原子中能量相近(同一能级组或相近能级组)的原子轨道之间可以通过重新组合, 形成成键能力更强的一组新的原子轨道, 这种重新组合过程称为杂化, 所形成的新的原子轨道称为杂化轨道(hybrid orbitals)。

(2) 原子轨道杂化时, 原已成对的电子可以激发到空轨道中而成单个电子, 其激发所需的能量可以由成键时放出的能量得到补偿。

(3) n 个原子轨道杂化后只能得到 n 个能量相等、空间取向不同的杂化轨道。必须注意, 孤立原子轨道本身不会杂化形成杂化轨道。只有当原子相互结合形成分子需要满足原子轨道的最大重叠时, 才会使原子内原来的轨道发生杂化以获得更强的成键能力。

(4) 杂化轨道在空间构型上都具有一定的对称性, 以减少化学键彼此之间的排斥力。

根据参与杂化的原子轨道的种类和数目的不同, 可将碳原子的杂化轨道分成三种类型: sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化轨道。

(1) sp^3 杂化轨道 在甲烷分子中, 碳原子最外层的电子构型为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$, $2s$ 轨道有两

个电子, $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道各有 1 个电子, $2p_z$ 轨道为空的。按照价键理论, 只有 $2p_x$ 和 $2p_y$ 可以配对形成 2 个共价键, 而实际上, 在甲烷分子中的 C—H 键是 4 个完全等同的共价键。这是由碳原子中的 1 个 $2s$ 电子跃迁到原来空的 $2p_z$ 轨道上, 碳原子的外层电子构型为 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 形成 4 个没有配对的电子。此时, 能量相近的 1 个 s 轨道与 3 个 p 轨道可以杂化, 形成 4 个完全等同的能量相等、方向性更强的杂化轨道, 称为 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道含 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分, 轨道的形状类似葫芦形, 一头大, 一头小, 分别指向正四面体的四个顶点, 各杂化轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$, 分子呈正四面体构型。图 1-1 为 sp^3 杂化轨道示意图。

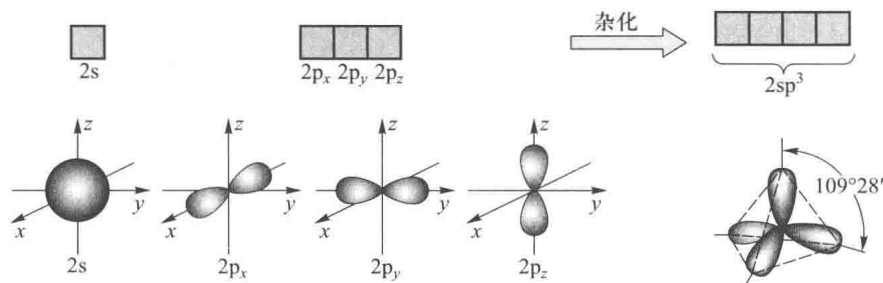


图 1-1 sp^3 杂化轨道

(2) sp^2 杂化轨道 当碳原子的 $2s$ 轨道中的 1 个电子跃迁到空的 $2p_z$ 轨道上, 形成激发态后, 此时, $2s$ 轨道只与 2 个 $2p$ 轨道进行杂化, 形成 3 个等同的 sp^2 杂化轨道, 称为 sp^2 杂化轨道。每个 sp^2 杂化轨道含 $1/3$ 的 s 轨道成分和 $2/3$ 的 p 轨道成分, 轨道的形状也类似葫芦形, 一头大, 一头小, 分别指向平面正三角形的 3 个顶点, 各杂化轨道间的夹角为 120° 。另外, 还剩下 1 个未参与杂化的 p 轨道垂直于 3 个 sp^2 杂化轨道所在的平面。 sp^2 杂化轨道见图 1-2。

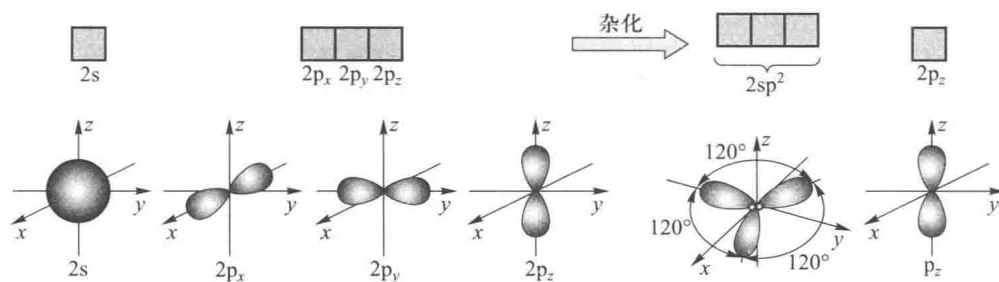
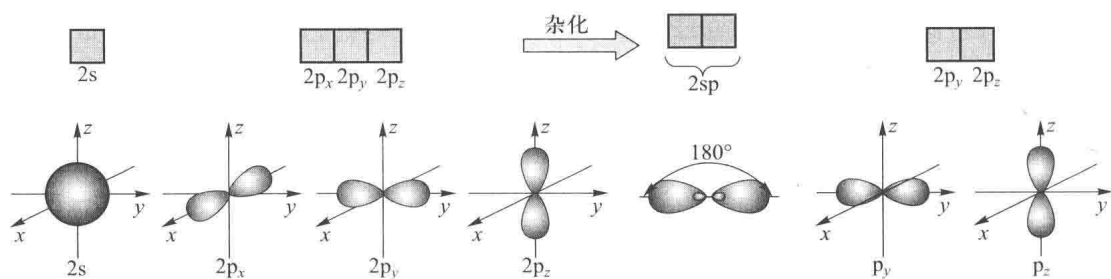


图 1-2 sp^2 杂化轨道

(3) sp 杂化轨道 当碳原子激发态中的 1 个 $2s$ 轨道与 1 个 $2p$ 轨道杂化, 形成 2 个相同的 sp 杂化轨道, 称为 sp 杂化轨道。每个 sp 杂化轨道含 $1/2$ 的 s 轨道成分和 $1/2$ 的 p 轨道成分, 轨道的形状也类似葫芦形, 但比 sp^2 还要短一点。2 个 sp 杂化轨道呈直线形, 夹角为 180° 。剩下 2 个互相垂直的未杂化 p 轨道, 又都垂直于 2 个 sp 杂化轨道的对称轴。图 1-3 为 sp 杂化轨道示意图。

以上讨论的三种杂化方式中, 参与杂化的均是含有未成对电子的原子轨道, 称为等性杂化轨道。但若中心原子有不参与成键的未共用电子占有的原子轨道参与了杂化, 便可形成能量不等、

图 1-3 sp 杂化轨道

成分不完全相同的新的杂化轨道,这类杂化轨道称为不等性杂化轨道。 RNH_2 、 ROR 分子中氮、氧原子的杂化就属于这一类。

1.3.4 分子轨道理论与共振理论

1. 分子轨道理论

在介绍分子轨道理论的基本要点之前,首先了解一下分子轨道的概念。通俗地讲,分子轨道是指在多原子分子中,组成分子的每个电子并不属于某个特定的原子,而是在整个分子的范围内运动。分子中的电子处于所有原子核和其他电子的作用之下,分子中电子的空间运动状态也可以用波函数来描述,这些波函数称为分子轨道,即分子中电子的空间运动状态叫分子轨道(molecular orbit),简称 MO。正如原子中存在对应能量的若干原子轨道一样,在分子中也存在对应一定能量的若干分子轨道。像原子结构那样遵循“能量最低原理”,将分子中所有电子依次填入各分子轨道中,则可得到分子的电子构型,并由此说明分子的性质,这就是分子轨道理论的基本思路。其要点如下:

(1) 分子轨道是由原子轨道线性组合而成(linear combination of atomic orbital,简称 LCAO), n 个原子轨道组合成 n 个分子轨道。在组合形成的分子轨道中,比组合前原子轨道能量低的称为成键轨道,用 σ 或 π 表示;能量高于组合前原子轨道的称为反键轨道,用 σ^* 或 π^* 表示。例如,氢分子是由两个氢原子的 $1s$ 原子轨道组合成 1 个成键轨道(σ_{1s})和 1 个反键轨道(σ_{1s}^*)。图 1-4 为氢分子的分子轨道及基态时电子排布示意图。

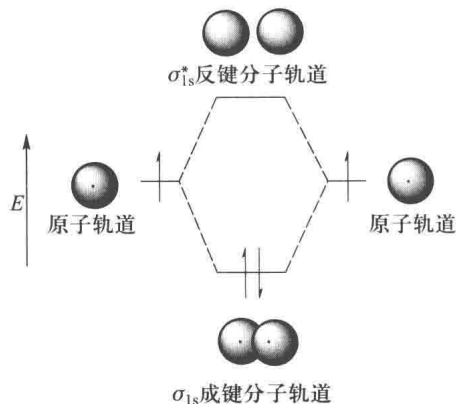


图 1-4 氢分子的分子轨道及基态时电子排布示意图

(2) 原子轨道组合成分子轨道时,必须遵循对称性原则、能量近似原则和最大重叠原则。

① 对称性原则(对称性匹配)。原子轨道均具有一定的对称性,如 s 轨道是球形对称的, p 轨道对中心是反对称的(即一半是正,一半是负), d 轨道有中心对称和对坐标轴或某个平面对称。为了有效组合成分子轨道,必须要求参加组合的原子轨道对称性相同(匹配),对称性不相同的原子轨道不