

科学版学习指导系列

有机化学考研指导

汪秋安 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书根据现行大学理工科有机化学教学大纲的要求和国内外常见的有机化学教材内容编写,以帮助考生全面地进行有机化学复习。本书打破按照教材章节为主线的编排方式,采取按照有机化学测验及考试经常采用的题型编排,每章在简要介绍有关基本知识和内容后,通过精选各种类型的例题和习题进行讲解、分析和解答,使读者理解解题的思路和方法,加深对有机化学教材相关内容的理解,并能灵活运用有关知识,从而提高解题的能力。本书最后提供了5套有机化学考研模拟试题及参考答案,可供读者综合复习时参考。

本书可供高校理工科化学、应用化学、药学、化工、生物、材料等专业学生备考硕士研究生学习使用,也可作为高校有关专业学生系统复习有机化学的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学考研指导/汪秋安编著. —北京:科学出版社,2005

(科学版学习指导系列)

ISBN 7-03-015145-3

I. 有… II. 汪… III. 有机化学-研究生-入学考试-自学参考资料
IV. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第017498号

责任编辑:王志欣 王日臣 沈晓晶 丁里 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者工作室

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>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年7月第一版 开本:B5(720×1000)

2006年6月第二次印刷 印张:24 1/4

印数:4 001—7 000 字数:481 000

定价:30.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

目 录

第一章 有机化合物的命名、结构与性质	(1)
第一节 有机化合物的命名	(1)
第二节 化学键与分子结构	(13)
第三节 立体化学原理	(24)
第四节 有机化合物的分离提纯与鉴别	(44)
例题	(45)
习题	(58)
第二章 有机化学反应	(64)
第一节 烷烃的制法和反应	(64)
第二节 烯烃的制法和反应	(66)
第三节 炔烃的制法和反应	(72)
第四节 脂环的制法和反应	(75)
第五节 苯及其衍生物的反应	(78)
第六节 卤烃的制法和反应	(81)
第七节 醇的制法和反应	(84)
第八节 醚及环醚的制法和反应	(88)
第九节 酚的制法和反应	(91)
第十节 醛酮的制法和反应	(94)
第十一节 羧酸的制法和反应	(104)
第十二节 胺的制法和反应	(110)
第十三节 杂环化合物的制法和反应	(114)
第十四节 周环反应	(116)
第十五节 碳水化合物的反应	(121)
第十六节 氨基酸、肽和蛋白质的制法与反应	(125)
例题	(127)
习题	(133)
第三章 有机化学反应机理	(146)
第一节 反应机理的类型	(146)
第二节 常见的离子型反应试剂、反应活性中心和中间体	(147)
第三节 建议反应历程应该注意的事项	(148)

第四节	确定有机反应机理的方法	(150)
第五节	邻基参与作用	(153)
第六节	重要有机反应机理	(156)
例题		(196)
习题		(204)
第四章	有机合成	(213)
第一节	有机合成的概念及其意义	(213)
第二节	逆合成分析法	(214)
第三节	多步骤有机合成路线选择策略	(222)
第四节	导向基	(223)
第五节	保护基	(225)
第六节	立体化学的控制	(225)
第七节	合成问题简化	(227)
例题		(229)
习题		(235)
第五章	有机化合物的结构推测	(240)
第一节	推断题类型及思考步骤	(240)
第二节	用波谱分析法确定分子结构的要点	(241)
例题		(249)
习题		(263)
各章习题解答		(272)
有机化学考研模拟试题		(343)
有机化学考研模拟试题参考答案		(365)

第一章 有机化合物的命名、结构与性质

有机化合物是指碳化合物或碳氢化合物及其衍生物。有机化学是研究有机化合物来源、制备、结构、性能、应用及有关理论和方法的科学。有机化合物命名是学习有机化学的基础。有机化合物的结构与性质及它们之间的关系,是有机化学学习的重要内容。

第一节 有机化合物的命名

有机化合物可分为母体化合物及其衍生物。其常用的命名方法有三种,即习惯命名法、衍生物命名法和系统命名法。系统命名法是由国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)制定并多次修订的命名法,其基本原则已普遍为各国采用。它是目前最完善和统一的命名法,即根据一个化合物的系统名称,只能写出一种化合物的结构,反之根据一种化合物的结构也只能有一个化合物的系统名称。因此必须严格遵循所有的命名规则,即使标点符号也不得忽略或变动。

一、系统命名法的基本原则

(一) 母体碳原子数目的表示和烃基的名称

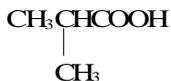
直链化合物的系统命名法与普通命名法相同。有支链的化合物当作直链化合物(母体)的取代物来命名。

烃分子碳原子上去掉一个氢原子生成的基团叫做烃基。在系统命名法中,简单的烃基(支链)作为母体的取代基。常见的烃基沿用普通命名法的相应名称(表 1-1)。

如:



4-异丙基庚烷(支链作为取代基)



普通命名法:异丁酸

系统命名法:2-甲基丙酸(支链作为取代基)

表 1-1 常见烃基的中英文名称

中文名称	化学式	英文	中文名称	化学式	英文
甲基	CH_3-	methyl	戊基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	pentyl
乙基	CH_3CH_2-	ethyl	乙烯基	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	vinyl
丙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	n-propyl	烯丙基	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-$	allyl
异丙基	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	i-propyl	丙烯基	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	propenyl
丁基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	n-butyl	乙炔基	$\text{CH}\equiv\text{C}-$	acetylenyl
异丁基	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	i-butyl	苯基	C_6H_5-	phenyl
叔丁基	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	t-butyl	芳基	$\text{Ar}-$	aryl
仲丁基	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-$	s-butyl	苯甲基(苄基)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	benzyl

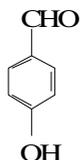
(二) 选择主官能团的原则

命名含有两个以上多官能团化合物时,首先要确定主官能团。将主官能团作为母体,把其他的官能团作为取代基。选择主官能团的优先次序和它们的母体名或取代基名见表 1-2。 $-\text{X}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 只能作取代基而不构成母体。

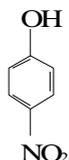
表 1-2 主官能团的优先次序及母体和取代基的名称

优先次序	基团	母体名	取代基名
1	$-\text{NR}_3^+$	铵	叔胺基
2	$-\text{COOH}$	羧酸	羧基
3	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸	磺基
4	$-\text{COOR}$	酯	烃氧羰基
5	$-\text{COX}$	酰卤	卤甲酰基
6	$-\text{CONH}_2$	酰胺	氨基甲酰基
7	$-\text{CN}$	腈	氰基
8	$-\text{CHO}$	醛	甲酰基
9	$-\text{C}=\text{O}$	酮	酮基、氧代
10	$-\text{OH}$	醇、酚	羟基
11	$-\text{NH}_2$	胺	氨基
12	$-\text{OR}$	醚	烃氧基
13	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔	炔基
14	$-\text{CH}=\text{CH}-$	烯	烯基
15	$-\text{R}$		烃基
	$-\text{X}$		卤素
	$-\text{NO}_2$		硝基
	$-\text{NO}$		亚硝基

如：



对羟基苯甲醛
(醛为母体,羟基为取代基)



对硝基苯酚
(酚为母体,硝基为取代基)

又如：

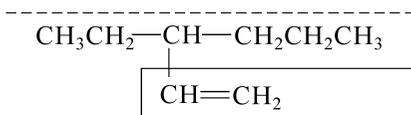


3-磺基丙酸(羧酸为母体,磺基为取代基)

(三) 选择主链的原则

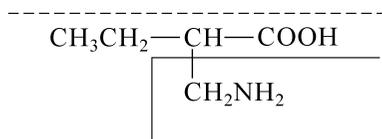
对于脂链化合物,首先选择含主官能团和其他官能团的最长碳链为主链;若有等长的两条碳链,则应选择取代基最多的碳链为主链(标有实线的碳链为主链)。

如：



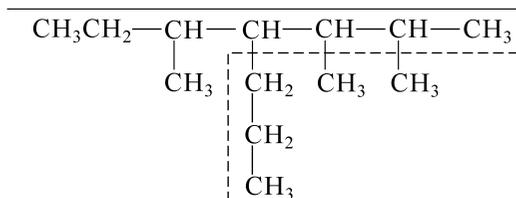
3-乙基-1-己烯

虽然两条碳链有相同数目的碳原子,但虚线标记的碳链不含有官能团,因而它不是主链。



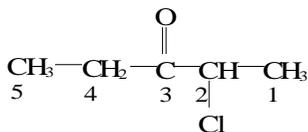
2-乙基-3-氨基丙酸

虚线标记的碳链虽然比实线长,但后者含有两个官能团,因而后者为主链。



2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷

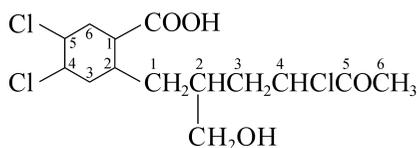
如：



2-氯-3-戊酮(不是4-氯-3-戊酮)

当一个取代基自身又被取代时,按以下规则命名,所有次级取代基要作为前缀命名,带有次级取代基的取代基被看作是“母体基团”。整个取代基的命名服从于化合物命名的程序,但不同之处为:①母体基团不用后缀;②次级基团上的最低定位为与母体基团的结合处,对于一个链来讲必须是1。

如：



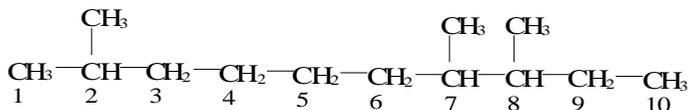
2-[2-羟甲基-5-羧基-4-氯己基]-4,5-二氯-1-环己甲酸

该化合物主官能团为羧基,主链为羧基;环己基为一级取代基,环己基第2个碳上连有一个二级取代基,而二级取代基的第2个碳上又连有一个三级取代基。

3. 最低系列原则

给多官能团及多取代基的碳链编号时,如有几种可能的编号系列,则应顺次逐项比较各系列的不同位次,最先遇到的位次最小编号者为最低系列编号。具有最低系列编号者为正确的编号。

如：

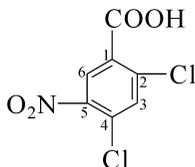


2,7,8-三甲基癸烷(不是3,4,9-三甲基癸烷)

4. 碳环编号原则

命名单碳环化合物时,碳环碳原子的编号原则与脂链化合物类似。

如：



5-硝基-2,4-二氯苯甲酸(不是3-硝基-4,6-二氯苯甲酸)

两个编号系列中三个取代基的编号为 2、4、5 和 3、4、6,因此前者为最低系列,是正确的编号。

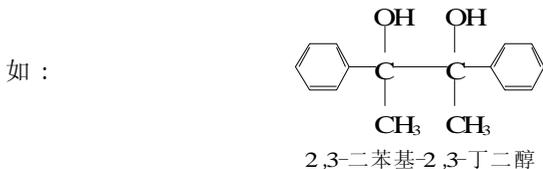


从两个不同方向编号,都使双键的编号最小,但前者的两个甲基的位次为 2、3,后者为 1、6,因此后者为正确编号。该化合物的名称为 1,6-二甲基-1-环己烯,而不是 2,3-二甲基-1-环己烯。

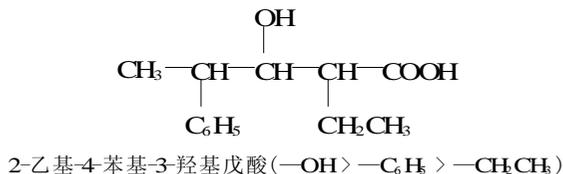
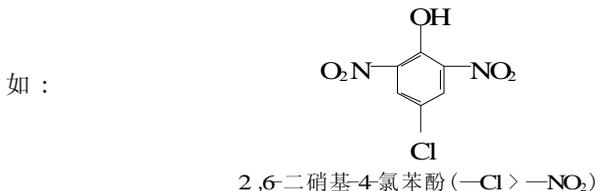
(五) 书写名称的原则

(1) 把取代基的位次和名称写在主官能团的位次和名称之前,阿拉伯数字或希腊字母与汉字之间用半字线隔开,例如 α -羟基丙酸,3-氯-1-丙醇。含碳原子的母体官能团(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 CN 等)的位次编号总是 1,书写系统名称时可以省略。

(2) 如果母体碳架上连有几个相同的官能团或取代基,要合并写出,用中文数字表示其数目,但位次编号不能省略,且要用逗号隔开。



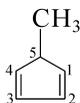
(3) 如果母体碳架上有几个取代基,则应按次序规则列出,较优基团在后(次序规则见本节四)。



二、不饱和烃的命名

在不饱和烃的命名中,要选择含有碳碳不饱和键的最长碳链为主链,编号应从最靠近碳碳不饱和键的一端开始,使不饱和键的位次最小。命名有取代基的不饱和脂环烃时,编号时应特别注意要使碳碳不饱和键的位次最小。

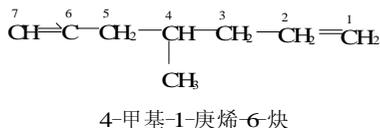
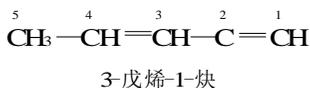
如:



5-甲基-1,3-环戊二烯
(不是3-甲基-1,4-环戊二烯)

同时含有双、三键的不饱和烃要选择含有双键和三键的最长碳链为主链,母体名称应同时包含烯和炔,烯字在前,炔字在后。编号时应使双键或三键的位次最小。当双键和三键处在相同的位次时,则使双键的位次编号最小。

如:



必须注意,命名含双键或叁键的10个碳原子以上的化合物时,在表示碳原子数目的中文数字后应加“碳”字。

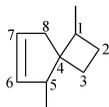
如:



三、螺环和桥环化合物的命名

两个碳环共有一个碳原子的化合物称为螺环化合物。公共的碳原子称为螺原子。螺环化合物的命名是根据螺环上碳原子的总数目叫作螺[]某某,方括号内记录除螺原子外各环的碳原子数,小的数目在前,大的数目在后,数字之间用圆点隔开。螺环的编号从与螺原子相邻的小环碳原子开始,经螺原子到较大的环。若有官能团或取代基时,按照以上规则编号,同时使官能团和取代基位次最小。

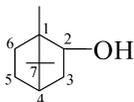
如：



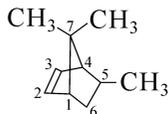
1,5-二甲基螺[3.4]-6-辛烯

两个环共有两个以上碳原子的化合物称为桥环化合物。碳桥交汇处的两个碳原子称桥头碳原子。二环桥环化合物的命名是根据桥环上碳原子的总数目叫做双环[]某某,方括号内记录除桥头碳原子外各桥身的碳原子数,大的数目在前,小的数目在后,数字之间用圆点隔开。桥环的编号总是从桥头碳原子开始,沿最长桥到另一个桥头碳原子,再沿次长桥回到第一个桥头碳原子,最短的桥上的碳原子最后编号。在满足前述规则编号的前提下,若环上有官能团和取代基,应使其位次最小。

如：



1,7,7-三甲基双环[2.2.1]-2-庚醇



5,7,7-三甲基双环[2.2.1]-2-庚烯

四、构型异构体的命名和构型的标记

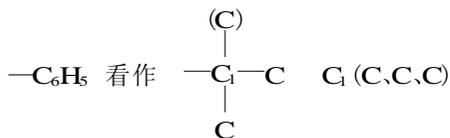
(一) 次序规则

构型异构包括顺、反异构和对映异构。在命名构型异构体时,常要决定有关原子或基团的排列次序,其方法叫做次序规则。次序规则的要点如下：

(1) 将各种取代基的原子按其原子序数大小排列,大者为“较优”基团。若为同位素,则质量高的为“较优”基团,例如 $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{H} > \text{D} > \text{H}$ (“>”表示“优于”)。

(2) 如果两个基团的第一个原子的原子序数相同而无法决定其次序时,应用外推法即顺次比较第二个、第三个……原子的原子序数及同位素的质量,直到能够决定较优基团为止。例如,在烷基 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 CH_3CH_2- 、 CH_3- 中,基团的第一个原子都是碳原子,因而要用外推法即沿着碳链向外进行比较。其方法是将与第一个碳原子相连接的原子放在括号中,并且按原子序数大小,同位素质量高低的次序排列,它们分别为 $\text{C}(\text{C}, \text{C}, \text{C})$ 、 $\text{C}(\text{C}, \text{C}, \text{H})$ 、 $\text{C}(\text{C}, \text{H}, \text{H})$ 、 $\text{C}(\text{H}, \text{H}, \text{H})$ 。先比较括号中第一个原子,若不能决定其次序,然后再比较第二个、第三个原子,直到能比较出差别为止,由此可决定这四个烷基的优先次序是 $(\text{CH}_3)_3\text{C}- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}- > \text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3-$ 。

(3) 确定多键基团的次序时,应把多键的成键原子看作是单键分别和多个



苯环按 **Kekule** 结构式处理,任一苯基碳原子 (C_1) 可看作与 3 个碳原子相连接,因而是最优先基团。乙烯基和异丙基的 C_1 相同,而 C_2 不同, $\text{C}_2 (\text{C}, \text{H}, \text{H}) > \text{C}_2 (\text{H}, \text{H}, \text{H})$, 因而乙烯基为较优基团。因此 4 个烃基的优先次序为



(4) 若原子(除氢原子外)的键不足 4 个,可以补加一个原子序数为零的“假想原子”,“假想原子”的优先次序排在最后。例如, sp^2 杂化氮原子上的未共享电子对可以看作是原子序数为零的“假想原子”,即 **H** 优于未共享电子对。

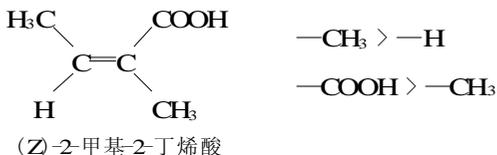
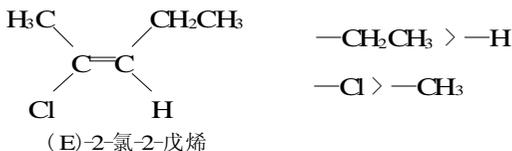
(二) 顺反异构体的命名和构型的 E/Z 标记

顺反异构包括双键和环状化合物的顺、反异构。

1. 含双键的顺反异构体

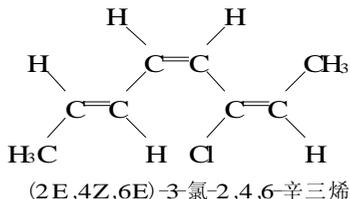
如果构成双键的两个碳原子连接的“较优”原子或基团在双键所在平面的同侧,则其构型用 **Z** 表示;如果在双键所在平面的异侧,则其构型用 **E** 表示。**Z**、**E** 写在括号里放在化合物名称的前面。

如:



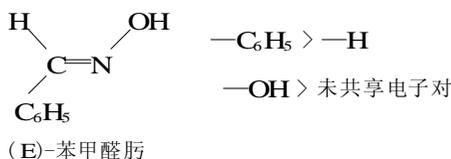
如果化合物中含有一个以上双键,命名时将双键的位次编号和相应的构型符号放在化合物名称最前面的括号内。注意:母体名称前的双键位次编号不可省略。

如:



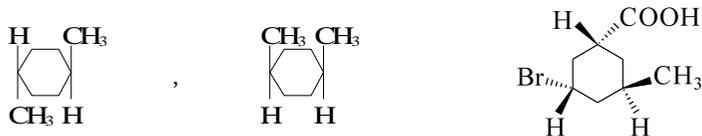
含 $C=N, N=N$ 双键的顺、反异构体的构型的标记原则和 $C=C$ 化合物相同。

如：



2. 环状化合物的顺、反异构

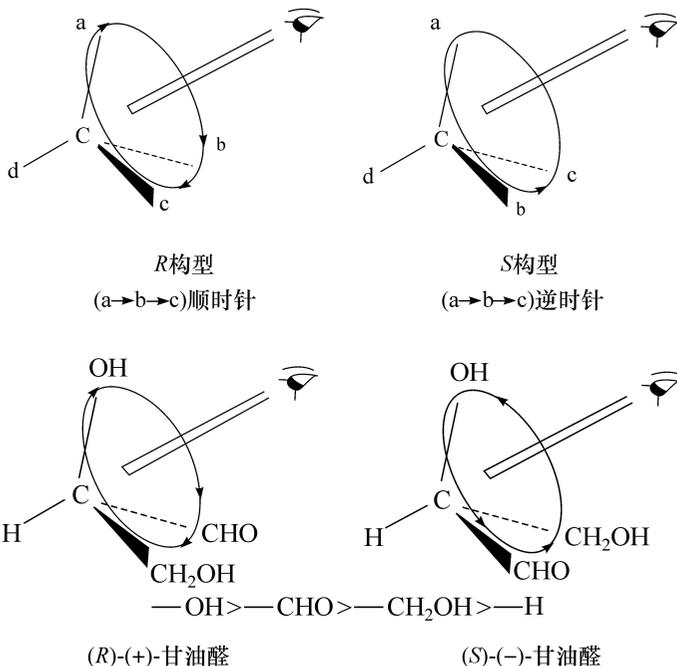
根据取代基在空间相对位置,如两个取代基在环的同侧,记为“顺”,反之记为“反”。当环上有多个取代基时,选择位次最低者为对照基团,其位次前加“r”(reference)表示,其余取代基位次前用“顺”或“反”表示其与对照基团的立体关系。



反-1,4-二甲环己烷 顺-1,4-二甲环己烷 r-1-反-3-甲基-顺-5-溴环己基甲酸

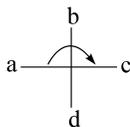
(三) 旋光异构体的命名和构型 R/S 标记

将与手性碳原子相连的原子或原子团按照次序规则排列,较优基团在前,如

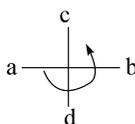


$a > b > c > d$, 观察者从最后基团 d 对面观察。若 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是顺时针方向排列的, 则构型为 R ; 若 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是逆时针方向排列的, 则构型为 S 。

标记 Fischer 投影式的构型时, 若最后基团 d 在竖线上, 同时 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是顺时针方向排列的, 则构型为 R ; 若 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为逆时针方向排列的, 则构型为 S 。

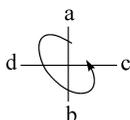


R 构型

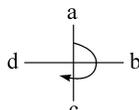


S 构型

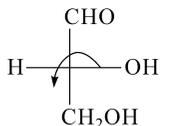
若最后基团 d 在横线上, 同时 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是顺时针方向排列的, 则构型为 S ; 若 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为反时针方向排列的, 则构型为 R 。



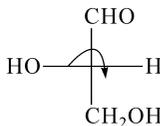
R 构型



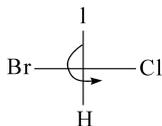
S 构型



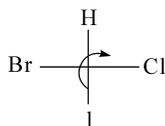
(R) - $(+)$ -甘油醛



(R) - $(-)$ -甘油醛



(S) -氯溴碘甲烷

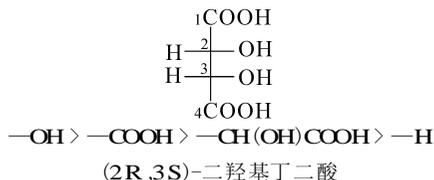


(R) -氯溴碘甲烷

注意： R 、 S 和 D 、 L 一样, 都是构型符号, 它们与旋光方向相互之间没有任何对应关系。

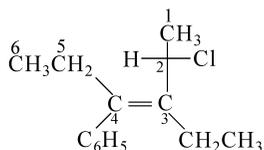
命名含有多个手性碳原子的化合物时, 应将每个手性碳原子的构型依次标出, 并把手性碳原子的编号和构型符号一起放在化合物名称前的括号内。

如：



命名主链上既含有双键又含有手性碳原子的化合物时,将双键和手性碳原子的位次编号和构型符号放在化合物名称最前面的括号内,小的编号数字在前。

如:



(2S,3E)-3-乙基-4-苯基-2-氯-3-己烯

第二节 化学键与分子结构

一、键长、键能、偶极矩

键能:是指在气态下,连接两个原子的共价键断裂成原子时所吸收的能量。

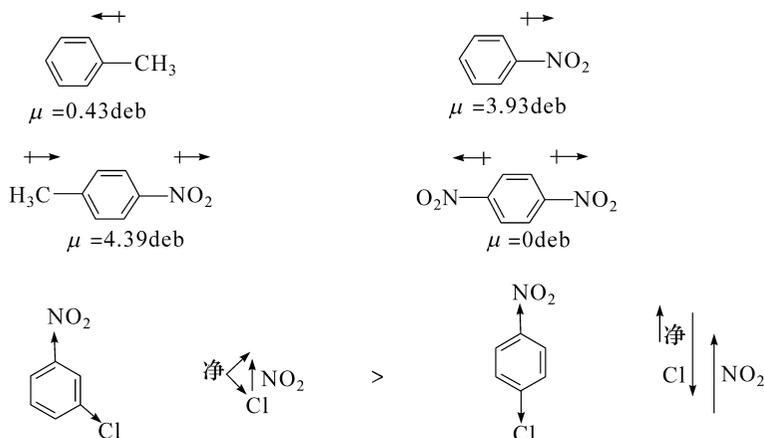


键长:形成共价键的两个原子的原子核之间保持一定的距离,这个距离称为键长。

偶极矩(共价键极性大小): $\mu = e \cdot d$,单位 deb(注:1deb = $3.33564 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)。

偶极矩为电荷 e 与正、负电荷距离的乘积。偶极矩的方向是正电荷指向负电荷,用“ \leftrightarrow ”表示。分子的偶极矩等于它所含键的偶极矩矢量总和。

例如:



二、诱导效应与场效应

在分子中引进一个原子或原子团后,可使分子中电子云密度分布发生变化,这种变化不仅发生在直接相连部分,而且沿着分子链影响整个分子的电子云密度分布。这种因某一原子团的电负性,而引起分子中 σ 键电子云分布发生变化,进而引起分子性质变化的效应叫做诱导效应。例如,氯乙酸 (ClCH_2COOH) 的酸性 ($\text{p}K_{\text{a}} = 2.85$) 比乙酸 (CH_3COOH) 的酸性 ($\text{p}K_{\text{a}} = 4.74$) 强,就是由氯原子的诱导效应引起的。

在讨论原子或基团诱导效应方向时,都以 $\text{H}-\text{Cabc}$ 分子中的 H 原子后,如果 $\text{X}-\text{Cabc}$ 分子的 Cabc 部分带了部分正电荷(常用 δ^+ 表示)或正电荷增大,则 X 的诱导效应就是吸电子的 ($-I$) 效应。相反,一个原子或基团 Y 取代了 $\text{H}-\text{Cabc}$ 分子中的 H 原子后,如果 $\text{Y}-\text{Cabc}$ 分子中的 Cabc 部分带了部分负电荷(常用 δ^- 表示)或负电荷增大,则 Y 的诱导效应就是推电子的 ($+I$) 效应。

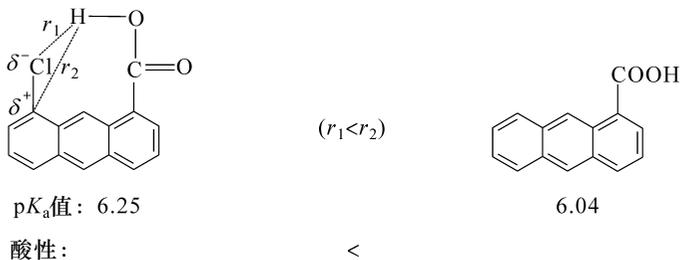


常见的吸电子基团 ($-I$ 效应) 有: $-\text{NR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{X}$ (卤素), $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OAr}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}^+=\text{CR}$, $-\text{Ar}$, $-\text{CH}=\text{CR}_2$ 等。

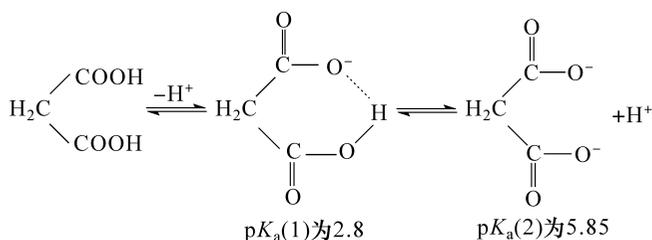
除烷基外,其他常见的推电子基团 ($+I$ 效应) 有 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{CO}_2^-$ 、烃基等。对于烷基,推电子的诱导效应的顺序是: $(\text{CH}_3)_3\text{C}- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}- > \text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3-$ 。

诱导效应是以静电诱导方式沿着分子链由近而远地传递下去,在分子链上不会出现正、负交替现象,而且随着距离增加,诱导效应明显减弱。

分子中极性基团通过空间电场相互影响,使基团的反应性发生变化的现象,称场效应(简称 F 效应)。如 8-氯-1-萘酸的酸性小于萘酸,这与诱导效应相矛盾,但可用场效应来解释,这是由于 8-氯-1-萘酸中的氢原子与氯原子之间还存在空间电场的相互影响。



场效应的强度与两个极性基团的空间位置有关,如 8-氯-1-萘酸分子中氯原子和羧基处于合适的位置, C—Cl 键偶极矩负的一端靠近羧基质子的一端,使质子离解困难。场效应方向与诱导效应一致时,两者的作用很难区分,如丙二酸的 pK_a (1) 值小于 CH_3COOH 的 pK_a 值,即丙二酸的酸性大于乙酸的,这是由于 $-\text{COOH}$ 是吸电子基,而 pK_a (2) 值明显大于乙酸的 pK_a 值(可能是诱导效应和场效应综合影响的结果),即离解一个质子后的羧基负离子对羧基氢有 +I 效应和 F 效应,故离解第二个质子较难,故 pK_a (2) 较大,酸性较小。



三、分子轨道理论

分子轨道理论是描述共价键形成的一种理论。其要点是：

(1) 在分子中任何电子可看成是在所有核和其余电子所构成的势场中运动,描述分子中单个电子运动状态的波函数称为分子轨道。

(2) 分子轨道理论认为,分子轨道是由原子轨道的线性组合而构成的。

$$\Psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + \cdots + C_n \psi_n$$

式中 C_1, C_2, \dots, C_n 为原子轨道系数; $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 为原子轨道; Ψ 为分子轨道。一个分子可以有多个分子轨道,其数目等于原子轨道数,每个分子轨道的能量可由下式计算:

$$E = \int \Psi H \Psi d\tau$$

式中, H 为哈密顿算符。

对于离域 π 键, π 分子轨道是由原子的 p_z 原子轨道线性组合而成,休克尔近似引入以下定义:

- 1) $\alpha = \int \psi_i H \psi_i d\tau$, α 为库仑积分。
- 2) 相邻原子有交换积分 β , 不相邻原子的交换积分为零。
- 3) 不同原子的重叠积分为零 ($S_{ij} = 0$)。

用变分法得到下列行列式:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \cdots 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \cdots 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & 0 \cdots 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \cdots \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

令 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 代入上面的行列式, 得到下列久期行列式:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \cdots 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \cdots 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \cdots 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \cdots 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

分子轨道的系数为

$$C_1 x + C_2 = 0$$

$$C_1 + C_2 x + C_3 = 0$$

$$C_2 + C_3 x + C_4 = 0$$

$$C_{n-1} + C_n x = 0$$

结合归一化条件, 对每个分子轨道:

$$\int \psi^2 d\tau = C_1^2 + C_2^2 + \cdots + C_n^2 = 1$$

这样即可求出各个分子轨道中的原子轨道系数。

原子 γ 的 P_z 原子轨道在第 i 个 π 分子轨道中的系数为

$$C_{\gamma_i} = \left[\frac{2}{n+1} \right]^{1/2} \left[\sin \frac{\gamma_i \pi}{n+1} \right]$$

(3) 对应于每个分子轨道有一相应的能量。分子的总能量等于被电子占据的分子轨道能量的总和。

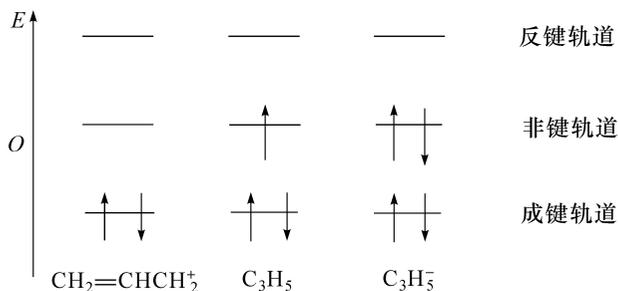
例如: 对于符合 $C_n H_{n+2}$ 通式的线型共轭多烯, 化合物的第 i 个 π 分子轨道能级 E_i 为

$$E_i = \alpha + m_i \beta$$

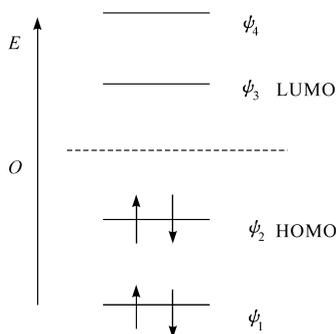
$$m_i = 2 \cos \frac{i\pi}{n+1} \quad (i = 1, 2, \cdots, n)$$

(4) 分子中的电子根据 **Pauli** 原理和 **Hund** 规则填充到分子轨道上。每个分子轨道上至多能容纳两个电子, 这两个电子自旋必须反平行。对于能量相等的分子轨道, 电子将尽可能占据不同的轨道, 且自旋平行。

原子组成分子时,原子轨道线性组合成分子轨道, n 个原子轨道线性组合成 n 个分子轨道,即组合前后轨道数不变。组成的分子轨道的能量若低于原子轨道的能量,则该分子轨道叫做成键轨道;若高于原子轨道的能量叫做反键轨道;若等于原子轨道的能量叫做非键轨道。例如,烯丙基正离子、自由基和负离子,其成键轨道、反键轨道和非键轨道可表示如下:



原子轨道线性组合成分子轨道。分子轨道可分为成键轨道、反键轨道和非键轨道。每一个分子轨道都与一个确定的能值相对应,有能量高的分子轨道,也有能量低的分子轨道。分子中的电子根据 Pauli 原理和 Hund 规则填入到分子轨道中,每个分子轨道最多只能容纳两个自旋反平行的电子。那么,在电子占有的分子轨道中,能量最高的分子轨道叫做最高占有分子轨道(HOMO)。在电子未占有的分子轨道中,能量最低的分子轨道叫做最低未占有分子轨道(LUMO)。例如,1,3-丁二烯分子中的四个 p 轨道线性组合成四个分子轨道,其能级分布和电子填充如下图所示:



ψ_2 为最高占有分子轨道,即 HOMO。 ψ_3 为最低未占有分子轨道,即 LUMO。

分子轨道中,最高占有分子轨道和最低未占有分子轨道统称为前线轨道。处在前线轨道中的电子就像原子轨道中的价电子一样是化学反应中最活泼的电子,也是有机化学反应的核心。

四、共轭效应

两个 $C=C$ 双键之间,有一个 $C-C$ 单键相间,这样的烯烃叫共轭二烯烃。具有单双键相间的体系叫共轭体系。共轭体系中,多个 p 轨道相互平行,重叠组成包括多个原子的大 π 键, π 键上的 π 电子不是局限于两个碳原子上,而是在整个共轭体系中离域。

由于形成共轭 π 键而引起的分子性质的改变叫做共轭效应。共轭效应主要表现在两个方面:

(1) 共轭能:形成共轭 π 键的结果使体系的能量降低,分子稳定。例如 $CH_2=CH-CH=CH_2$ 共轭分子,由于 π 键与 π 键的相互作用,使分子的总能量降低。也就是说 $CH_2=CH-CH=CH_2$ 分子的能量比两个不共轭的 $CH_2=CH_2$ 分子的能量总和要低。所低的数值叫共轭能。

有机化合物催化加氢所放出的能量叫氢化热。测定有机化合物的氢化热,可以从实验上得到共轭分子的共轭能。

$CH_2=CH_2$ 分子中无共轭 π 键,共轭能定为零。实验测得 $CH_2=CH_2$ 的氢化热为 $137.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



$$\Delta H = -137.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$CH_2=CH-CH=CH_2$ 的氢化热为 $238.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



$$\Delta H = -238.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

则 $2 \times 137.2 - 238.9 = 35.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 就是 $CH_2=CH-CH=CH_2$ 分子的共轭能。

共轭分子的共轭 π 键常叫离域键,所以共轭分子的共轭能又叫离域能。

(2) 键长:共轭体系中的电子云的分布趋向均匀化,所以键长也趋向平均化。

共轭体系分为 $\pi-\pi$ 共轭体系, $p-\pi$ 共轭体系。此外,当 $C-H$ 键与相邻的 π 键处于能重叠位置时, $C-H$ 键的 σ 轨道与 π 轨道也有一定程度的重叠,发生电子的离域现象,此时 $C-H$ 键的 σ 键向 π 键提供电子,使体系稳定性提高,这种 σ 电子与 p 轨道或 π 键之间共轭,叫超共轭效应。 $\sigma-p$ 和 $\sigma-\pi$ 超共轭效应比共轭效应小得多。

根据共轭体系中电子流动的方向,给出电子的基团称 $+C$ 基团,反之称为 $-C$ 基团。如 $\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C-C=O \\ \diagup \quad | \end{array}$ 中,电子是由 $C=C$ 向 $C=O$ 移动,所以 $-C=O$ 对 $C=C$ 来说是 $-C$ 基团。 $-C$ 基团的结构特点是:与 $C=C$ 直接相连的原子具重键,并带部分正电荷。

$\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C-Y \\ \diagup \end{array}$ 体系中,电子流动的方向是 Y 向 $\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array}$ 流动,所以 Y 为 $+C$

基团。

五、芳香性和休克尔规则

“芳香性”是与 π 分子轨道的特殊稳定性这一概念联系在一起的。换句话说,分子轨道假设 C—C 和 C—H 之间有 σ 键之外,还有一种更稳定的大 π 键,它不能用经典的单键和双键来表明。这种键的存在可以通过键能和休克尔分子轨道计算成键能量大小来说明,也可以从其他测试结果找到芳香性的特征。

(一) 分子是否具有芳香性可由 NMR 确定

核磁共振谱可以揭示离域 π 体系中电子在磁场中的反应。这里芳香体系呈现反磁环流。一个离域 π 体系中的电子,在强大的磁场中,由于磁场的诱导作用,在环平面形成屏蔽区域,这样产生的电子环流,存在着方向与环平面垂直的感应磁场。处在屏蔽区里的核由于受到感应磁场(其方向与外加磁场相反)影响,发出共振信号移向高磁场区;处在环平面中(去屏蔽区里)的核则在低磁场发出共振信号(见图 1-1)。从而可以看出苯系芳环上的氢核周围磁场的方向与外加磁场相同,因此这些氢原子比一般双键上的氢原子的化学位移明显地移向低磁场。如大环轮烯,由于分子不可能以全顺式的平面结构存在,因而有环外氢,也有环内氢。一般环内氢移向高磁场(见图 1-2)。可见在外加磁场作用下 π 电子的环流效应可作为有无芳香性的判据。

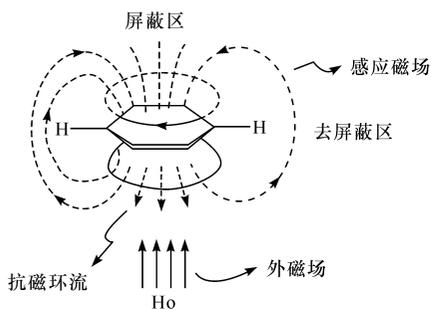


图 1-1 NMR 环流

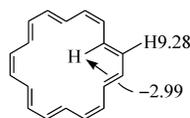


图 1-2 [18]轮烯氢的化学位移(δ)

(二) 休克尔(Hückel)规则

Hückel对芳香化合物的特征用简单分子轨道理论作了满意的解释,提出以 sp^2 杂化的原子形成的含有 $(4n+2)$ 个 π 电子的单环平面体系,具有相应的电子稳定性[$(4n+2)$ 规则]。

为了求得一个具有 k 个原子的单环体系的分子轨道能级,Frost 和 Musulin 作

图表示 Hückel 方程 :在一个半径为 2β 的圆圈里,画一个具有 k 个顶角的正多角形,使一个顶角位于圆圈的最低点,则以水平中线至每一个顶角的距离代表一个以 β 为单位的能级。例如, $k=5,6$ 和 7 时,可表示如图 1-3 所示。

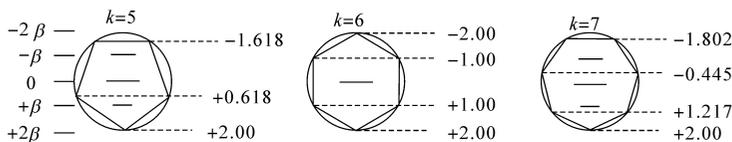


图 1-3 某些单环体系的 HMO 能级图示

这里,每一组能级可以考虑为一个“能级层”,在水平中线下边位置最低的分子轨道总是单一的,可以容纳两个电子。其他在水平中线以下的分子轨道都是成对的,其中每一个分子轨道都能容纳两个电子,因此这些能级层需要 4 个电子来填满。显然, $4n+2$ 个电子形成填满了的能级层结构。

单环平面 π 体系的分子轨道能级图的特征是有一个能级最低的成键轨道,另外就是能级比较高的成组的简并对,直至能级最高的轨道。如果体系中参加 π 体系的 p 轨道是偶数,则有单一的最高能级轨道;如果体系中参加 π 体系的 p 轨道是奇数,则有一对简并的最高能级轨道。图 1-3 中,在中线之下者为成键轨道,在中线之上者为反键轨道,在水平中线的为非键轨道。以 α 为水平中线代表的原子轨道能级,则水平中线以下的为 $\alpha + x\beta$,水平中线以上的为 $\alpha - x\beta$ 。由于 β 为负值,因而轨道能量为 $\alpha + x\beta$ 者,比原子轨道能量低(即成键轨道),轨道能量为 $\alpha - x\beta$ 者,比原子轨道能量高(即反键轨道)。图 1-4 中列举几种不同电子体系环状烃 C_nH_n 的分子能级。

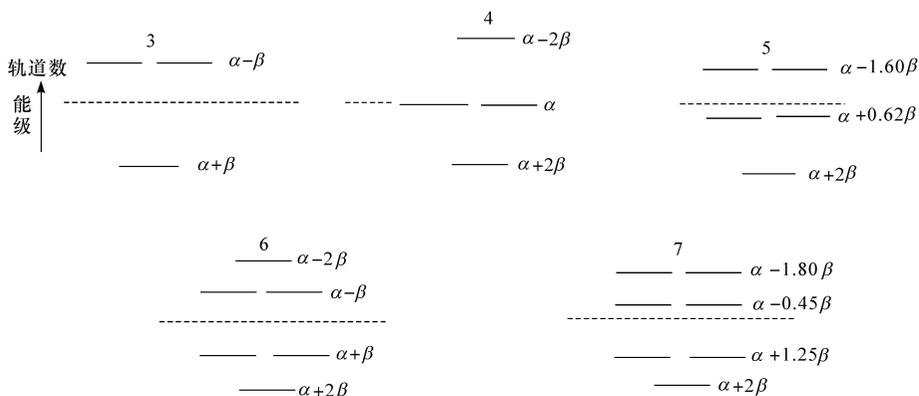


图 1-4 几种不同电子体系环状烃 C_nH_n 的分子能级图

在基态,电子优先填入能量比较低的轨道。但若有两个能量相同的轨道(简并轨道),电子趋向于占有尽量多的轨道——洪特规则。例如,环丁二烯有4个 π 电子和4个分子轨道,其 π 电子填入3个轨道。苯有6个 π 电子和6个分子轨道,其 π 电子填入3个轨道(见图1-5)。

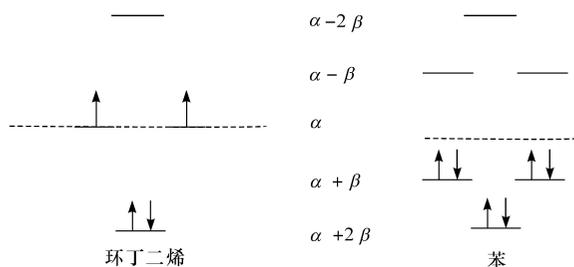


图1-5 环丁二烯及苯能级图

由于在环体系中只有一个能量最低的轨道,但是能量比较高的轨道是成对的,显然,在 π 体系中有2,6,10,14...电子时,才能成为填充满了的体系。因此,呈现芳香性的分子, π 体系中的电子必须的数目是 $4n+2$,其中 n 是0,1,2,3...

(三) 非苯芳烃结构

1. 小环芳烃结构

三元环 π 体系的分子轨道能量图有一个能量最低的成键轨道和一对简并的反键轨道。按Hückel规则,如果这个体系有两个 π 电子,则应是芳香性的。这种情况相当于环丙烯正离子(见图1-6)。

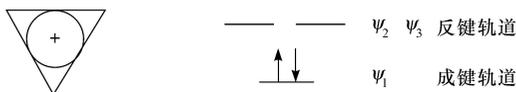


图1-6 环丙烯正离子

事实上,环丙烯正离子已经合成,而且确已证明有一定的芳香性。

环丙烯正离子的盐是通过3-氯代环丙烯与Lewis酸如 SbF_5 、 AlCl_3 或 AgBF_4 作用制备的:



四元环 π 体系有 4 个分子轨道,如果有 2 个 π 电子,则应呈芳香性,如环丁烯双正离子(见图 1-7)。

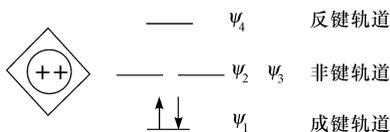
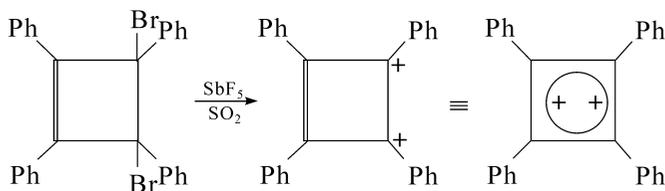


图 1-7 环丁烯双正离子

这个类型的双正离子也曾经得到过。如 3,4-二溴-1,2,3,4-四苯基环丁烯与 $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ 作用,在溶液中形成四苯基环丁烯双正离子,NMR 谱确证了它的结构,其正电荷分散在苯环上。



四苯基环丁烯双正离子

五元环 π 体系,如果有 6 个电子,预计应有芳香性,如环戊二烯负离子具备这种条件(见图 1-8)。

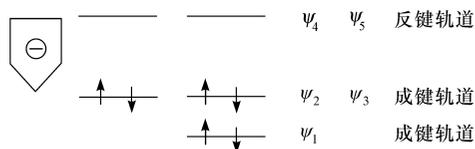
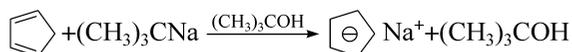


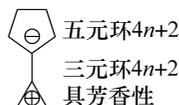
图 1-8 环戊二烯负离子

比较稳定的环戊二烯负离子可由环戊二烯与强碱作用得到。



NMR 谱表明环戊二烯负离子中的 5 个氢原子是等同的,因此负电荷分散在 5 个碳原子上。

杯烯以偶极形式存在,分子中的五元环 π 体系和三元环 π 体系都符合 $4n+2$ 规则,体系是具有芳香性的。



2. 中环芳烃结构

环庚三烯正离子是一个具有 6 个电子的七元环 π 体系,具芳香性(见图 1-9)。

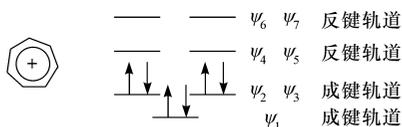
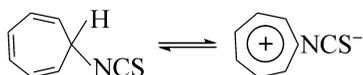
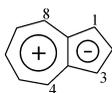


图 1-9 环庚三烯正离子

环庚三烯异硫脲酯能离解形成环庚三烯正离子。



蓝烃是一个天蓝色、稳定的化合物。它是一个非苯芳香烃的典型例子。蓝烃的结构可以看作是偶极型的,它的偶极矩约为 1.0deb,五元环是负的一端,七元环是正的一端。这里,环庚三烯正离子和环戊二烯负离子耦合在一起形成了一个桥(10)轮烯结构。



环辛四烯没有芳香性,8 个碳原子不在同一平面上,键长有交替现象。但是环辛四烯双负离子是芳香性的。它是一个含有 10 个电子的八元环 π 体系(见图 1-10)。

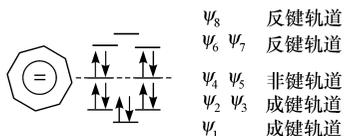


图 1-10 环辛四烯负离子

环辛四烯与金属钠作用可形成环辛四烯双负离子：



1962年,Rosenberg等人将环辛四烯溶于浓硫酸等强酸,生成一个正离子(见图1-11)。这个正离子的核磁共振数据为 $\delta = 8.5(\text{H-}2,3,4,5,6)$, $6.4(\text{H-}1,7)$, $5.1(\text{Hb})$, $-0.3(\text{Ha})$ 。这个正离子虽然不是闭合的共轭体系,但其质子的核磁共振化学位移值,特别是Ha和Hb的化学位移值明确显示出这个正离子也存在抗磁环流。为了与一般芳香性有所区别,称这种芳香性为同芳香性。上面这个正离子称为同芳禰禰离子以区别于禰禰离子或环庚三烯正离子。

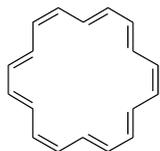


图1-11 同芳禰禰离子

所谓同芳香性是指某些共轭双键的环被一个或两个亚甲基所隔开,这个亚甲基在环平面之外,使环上的 π 电子构成芳香体系。

含有多个共轭双键的单环烃统称为单环共轭烯或轮烯。许多 $(4n+2)$ 轮烯和去氢轮烯已经合成出来。这些化合物符合Hückel规则:共平面的 $(4n+2)$ 轮烯具有抗磁环流,称为芳香化合物。但是如果环体系不在一平面里,则环流降低甚至消失。在这种情况下, π 轨道重叠必然减小,从而 π 电子离域程度也必然降低,结果形成单键、双键交替。环大到一定程度的轮烯(如20元环,24元环)将出现单双键交替现象。

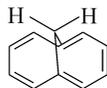
例如,(18)轮烯(I)是平面结构,当 $n=4$ 时, $4n+2=18$,具有芳香性。Sondheimer于1962年首次合成了这类化合物,一般 n 不大于7,现在已合成的最大轮烯是(30)轮烯。(10)轮烯(II)虽然 $n=2$,但由于环内的两个氢原子的立体效应所产生的van der Waals斥力,使整个分子不处于平面结构,因而没有芳香性。如果用亚甲基取代这两个氢原子(III),则消除了这种斥力,而具有芳香性。



(I)



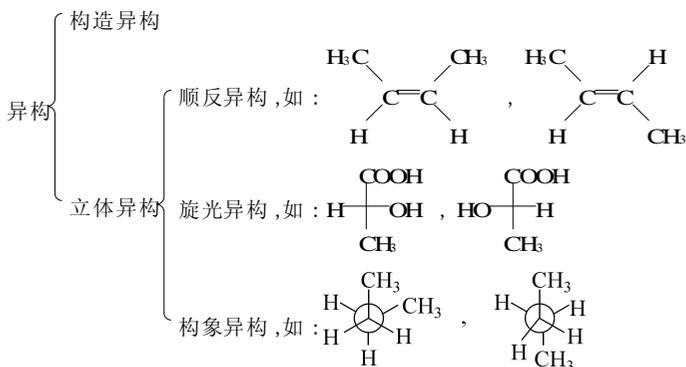
(II)



(III)

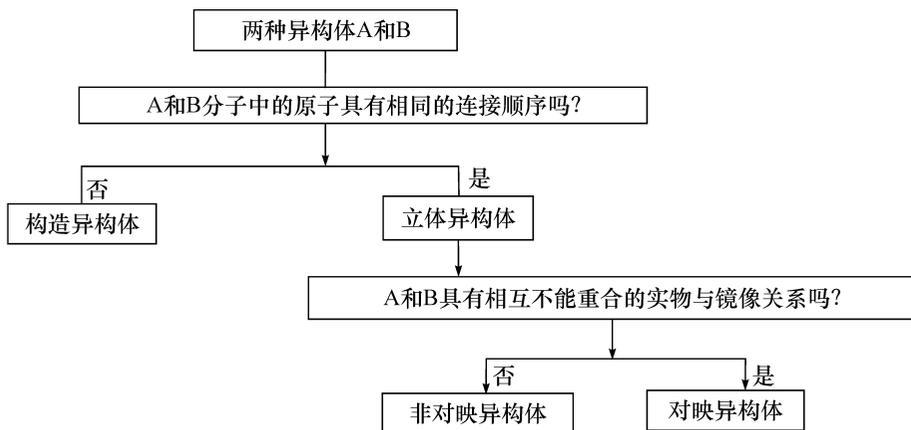
第三节 立体化学原理

有机化合物分子中,由于原子或原子团在空间位置排布不同而出现的顺反异构、旋光异构及构象异构,统称为立体异构。



构型: 分子内原子与原子团在空间“固定”的排列关系, 如旋光异构, 顺反异构。
 构象: 具有一定构型的分子由于单键的旋转或扭曲使分子内原子与原子团在空间产生不同的排列现象。

如何判断两种异构体的关系?



一、对称性与分子结构

化合物的对称性可以用对称元素加以确定, 而对称元素又可以用一定的对称操作加以描述。对称元素可以分为对称轴、对称面、对称中心和更迭对称轴(或旋转反射对称轴), 它们相应的对称操作如下所述。

对称轴(以 C_n 表示)——绕该轴转 $\frac{360}{n}$, $n=2, 3, 4, \dots$, 重复出现原化合物, 则相应地称之为 n 重对称轴。例如, 反-2-丁烯就有一个二重对称轴 C_2 (垂直于碳碳双键中心)。

