

有机化合物的结构和性质 相关规则及其应用

傅建熙 张坐省

(西北农业大学基础课部, 陕西杨凌 712100)

0621-14

摘要 本文介绍了有机化合物的结构和性质相关规则及其应用。这个规则建立起了有机化合物结构和性质相关性的解析程序, 说明了利用物质分子的结构式, 藉助于解析的方法, 可推测出物质的性质, 同时, 利用这个规则, 能将各类有机化合物的反应作较系统的分类, 增强了有机化学的规律性、系统性和条理性。

关键词 有机化合物, 结构理论, 结构式, 结构和性质相关分析, 解析程序
中图分类号 0621.2

相关分析

有机化学这门科学是以分子结构和性质之间的关系为基础的^[1]。研究和强调结构和性质之间的关系几乎是每一本有机化学教科书或专著所提出的中心议题。国内外的化学家在这方面做了大量的工作, 得出了许多有价值的和在实践中有指导作用的规律^[2-9], 为人们认识和掌握有机化合物的性能给予了很大的帮助。但至今, 很少有人对各类有机化合物结构和性质之间的关系做过全面和系统的论述, 更没有建立起各类有机化合物结构和性质之间关系的解析程序。为此, 本文在有机化学结构理论的基础上, 总结归纳出了有机化合物的结构和性质的相关规则, 以求建立起结构和性质相关性的解析程序。

1 有机化合物的结构和性质相关规则

有机化学结构理论是我们研究和认识有机化合物的结构和性质之间关系的指南。在它的指导下, 我们可以用一些符号和模型来粗略地表示出一个物质的化学结构。根据这样的结构就可以预料这个化合物分子的大量情况, 譬如说, 如何制备它? 它有哪些物理性质(包括存在状态、熔点、沸点、比重、溶解情况和颜色等)? 它有哪些化学性质? 能与哪些试剂发生化学反应? 在分子的什么部位发生反应? 将生成什么物质? 反应速率大小等等。那么, 我们怎样开始去做这些预测呢? 换言之, 从分子结构的何处入手和怎样应用有机化学结构理论去做预测呢? 有没有一个程序来指导我们去做这些预测呢? 这就是有机化合物的结构和性质相关规则(以下简称相关规则)要解决的问题。

相关规则的内容有三点:

1) 物质的性质是由其结构决定的, 而物质分子中的官能团又决定着此类物质的主要性质。

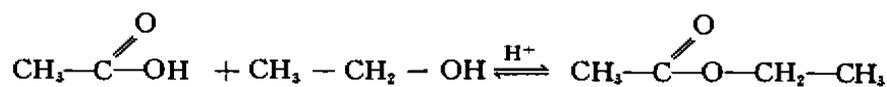
唯物辩证法认为, 外因是变化的条件, 内因是变化的根据, 外因通过内因而起

作用^[10]。我们说某类物质之所以能表现出特定的性质是由其“内因”决定的。这个“内因”就是物质的分子组成和化学结构。在有机化合物分子组成已定的情况下,其化学结构是表现性质的依据,例如,分子组成为 C₂H₆O 的化合物有乙醇(CH₃CH₂OH)和二甲醚(CH₃OCH₃),由于它们的结构不同,所以它们的性质就截然不同,乙醇的沸点为 78.4℃,二甲醚的沸点为-23.7℃。乙醇可与金属钠起反应,二甲醚却不能等等。又如,分子式组成为 C₄H₁₀ 的烷烃有正丁烷和异丁烷。前者的沸点为-0.5℃,后者为-12℃。这些例子都说明了有机化合物的性质是由其分子结构决定的。故此,我们可以根据物质的结构来推测物质的性质。

同类物质分子具有相同的化学结构(含有相同的官能团),必定具有相同的性质,如凡含有一OH 基的化合物都具有醇(或酚)的主要化学性质;凡含有一O—键的化合物都具有醚的主要性质;凡含有一COOH 基的化合物都具有羧酸的主要性质等等。这就是同类物质“运动形式的共同点”。我们就是以此来区分不同类物质的。由此而知,各类物质的主要性质又是由各类物质分子中的官能团来决定的。显然,我们只要研究分子的化学结构特点,主要是官能团的特点,就能推测出它的主要性质。

2) 化学反应的实质就是在反应过程中反应物分子中的某些化学键发生断裂,组成反应物分子的原子或原子团又重新形成另一类化学键的过程。化学键不同,其断裂方式和断裂的难易程度也不同。

化学反应就是在物质发生变化的过程中,它的分子发生分裂,组成其分子的原子重新组成新物质的现象。例如,在硫酸催化下,乙酸和乙醇的反应:



反应中, CH₃- $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -OH 和 CH₃-CH₂-OH 分子的化学键发生了断裂,组成其分子

的原子重新组成了 CH₃- $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -OC₂H₅ 和 H₂O,所以要预测物质的化学性质,必须从化学键入手。

根据价键理论,化学键是构成分子各原子间价电子的相互作用力。因此,键的断裂就是产生这种作用力的电子对的分裂,而键的形成乃是分裂开的电子按新形式的再结合。换言之,化学反应可视为反应物分子中的各原子争夺成键电子的过程。一个化学键能否断裂,新的化学键能否形成,取决于键的稳定性,进攻原子的特性和反应条件等。一般来说,成键电子容易发生变化的化学键容易断裂。在有机化学反应中,不是反应物分子的所有化学键都发生断裂,而仅是分子中最活泼的部位才参与反应。分子中哪些部位最活泼呢?就是成键电子最容易受外来因素(如反应试剂、溶剂和温度等)影响的地方或键能比较小的地方。化学键不同,键能不同,成键电子对外来因素的影响所起的反应必然不同,故其断裂难易程度和方式也不同。

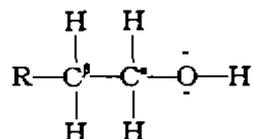
3) 物质的分子是一个有机整体,所以组成分子各部位之间必定相互制约和影响。产生这些制约和影响的微观因素主要是分子内的电效应。其宏观表现主要是分子内的各结构单元可以共同参与反应和同类物质中每个化合物都具有自己的独特性。

按照分子轨道理论,在分子轨道中的电子是围绕整个分子运动的,并将整个分子维系在一起,成为一个整体。所以任何两个原子间的键变化都会波及到整个分子,或者说,任何两个原子间的作用力都要受到分子其他部分的制约和影响。因此,在许多情况里,分子内不同的结构单元可以共同参与反应。当然,这种制约和影响对于分子的各部分并不是均等的。一般地说,直接键合的原子影响大,间接相连的原子影响小,例如,各同系物由于组成原子的数目不同,或空间构型不同,原子轨道线性组合成的分子轨道数目就不同,相互影响和制约的关系及程度也不同。这种量和电子结构上的差异,导致了每个同系物都具有自己的特殊性,例如,甲醇和乙醇都含有羟基,因此,都具有醇的共同性质。但甲醇中和羟基相连的是甲基,而乙醇中和羟基相连的是乙基,由于二者在量和结构上的差异,产生的电效应不一样,致使甲醇和乙醇都有自己的独特性,例如,甲醇的沸点为 65°C ,乙醇为 78.4°C 。甲醇的化学性质要比乙醇活泼。乙醇的羟基和烃基能共同发生消除反应,甲醇则不能等。人们就是根据各个化合物本身所具有的“特殊运动形式”来区分同类物质中不同种化合物的。

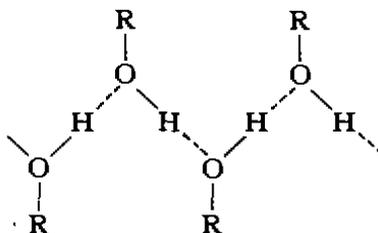
2 相关规则的应用

相关规则是说明有机化合物的分子结构和性质之间相互关系的一个规则。它藉助于一定的程序对有机化合物的分子结构进行解析,从而推测出它们可能具有哪些性质,所以它适用于各类有机化合物。下面以醇为例,说明如何应用相关规则来作结构和性质相关分析。

按照相关规则第一条,醇的性质是由其结构决定的,所以首先写出一元饱和醇的结构通式(甲醇除外):



醇的结构可以看作是由烃基和羟基两部分组成的。羟基是醇的官能团,所以它决定着醇的主要性质。根据相关规则第二条,要知道羟基($-\text{OH}$)能表现出哪些反应性能,就必须研究与羟基有关的每一根化学键。在羟基中,氧原子发生了不等性 sp^3 杂化,其中两个 sp^3 杂化轨道被两个未共用电子对所占据,余下的两个 sp^3 杂化轨道分别与氢原子和碳原子结合形成 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{C}$ 两个 σ 键。由于氧原子上具有未共用电子对,所以按 Lewis 酸碱理论,醇显碱性,能接受酸的质子。在 $\text{O}-\text{H}$ 键和 $\text{O}-\text{C}$ 键的成键原子中,氧原子的电负性比氢原子和碳原子大得多,所以 $\text{O}-\text{H}$ 键和 $\text{O}-\text{C}$ 键都为强极性键,因此,在化学反应中,这两种键断裂的主要方式是异裂,同时,主要发生取代反应,例如,羟基上的氢可以被活泼金属取代,生成醇的金属化物;被酰基取代生成有机酸(或无机酸)酯($\text{H}-\text{O}$ 键断裂)。醇的羟基可以被氢卤酸和三卤化磷中的卤原子取代,生成卤代烃($\text{C}-\text{O}$ 键断裂)等。正是由于 $\text{O}-\text{H}$ 键的强极性,液态醇通过氢键发生分子间的缔合:



氢键对醇的沸点和溶解度都产生很大的影响,例如,醇的沸点一般都比分子量相近的非极性有机化合物和没有缔合作用的有机化合物要高。由于羟基也能和水产生氢键,故低级醇都易溶于水。

根据相关规则第三条,由于烷基 R 的斥电子诱导效应使羟基氧上负电荷增加,同时降低了 O—H 键的极性,因此,醇的羟基上取代烷基愈多,醇形成氢键的能力愈小,这就是为什么在同数碳原子的饱和一元醇中,伯醇沸点最高,叔醇沸点最低的主要原因。

其次,在羟基的吸电子诱导效应的影响下,使得醇的 α -位和 β -位的 C—H 键极性增强,所以在一定条件下, α -位的氢原子容易被氧化或脱氢,生成氧化度更高的产物,如醛(或酸)或酮(C—H 键断裂)。而 β -位的氢原子可以和羟基共同发生脱水反应,生成烯烃(C—H 键和 C—O 键同时断裂)。综上分析,醇的主要反应可归纳如下:

1) 官能团的反应

C—O 键断裂:

a. 与氢卤酸的反应(包括 Lucas 反应); b. 与 PX_3 的反应。

H—O 键断裂:

c. 与活泼金属的反应; d. 酯化反应。

2) 烃基的反应——氧化(或脱氢)反应(C—H 键的断裂)。

3) 官能团和烃基共同参与的反应——脱水反应(C—H 键和 C—O 键同时断裂)。

3 结束语

有机化合物的结构和性质相关规则是在有机化学结构理论的基础上总结归纳出来的。它的意义在于:

1) 把经典的结构理论和现代化学键理论联系起来,并把它们应用于各类有机化合物的结构和性质相关分析中,使“结构决定性质”的规律在每类化合物中都具体化了,有助于进行启发式教学和培养学生分析问题和解决问题的能力。

2) 建立起了有机化合物结构和性质相关性的解析程序:首先根据“结构决定性质”的原则写出一类化合物的结构式,给出这类化合物总的结构概念;其次,把结构决定性质的问题集中到官能团上,分别考察官能团和烃基的结构情况;第三,把官能团或烃基的问题又缩小到分析与官能团或烃基有关的每一根化学键上;第四,分析官能团和烃基产生的相互影响,进而全面考察整体分子的性能。

3) 用相关规则对各类有机化合物进行结构和性质相关分析的结果,把各类有机化合物(除烷烃外)的反应都分为三大类:官能团的反应、烃基的反应、官能团和烃基共同参与的反应。从而增强了有机化学的规律性、系统性和条理性。

4)建立了有机化学新的编排体系。这主要表现在:①各类化合物的性质在编排上都有一定的规律和先后次序,克服了以往教材中编排反应时的任意性。②改变了讲授重点,即把以往主要介绍有机化合物的理化性质转移到由结构分析来推导出它们具有哪些理化性质。

5)完善了阐明有机化合物反应性能的环节。对于有机化合物反应性能的研究主要有四个课题,即它们可能发生哪些反应?每一个反应能不能发生?如果能发生,是怎样发生的?反应速度如何?相关规则以期解决第一个课题。

6)由于采用解析的方法阐明有机化合物可能具有哪些性能,所以只要掌握了相关规则和解析程序,就有助于克服有机化学学习中的最大问题——难学和“死记硬背”。

参 考 文 献

- 1 Morrison R T, Boyd R N 著;复旦大学化学系有机化学教研组译. 有机化学. 北京: 科学出版社, 1980, 94
- 2 Г. В. 贝可夫著;任新民译. 布特列洛夫化学结构学说的基本原理及其发展. 化学通报, 1954, 5, 209~215
- 3 Pauling L 著;卢嘉锡, 黄耀曾, 曹广植译. 化学键的本质. 上海: 上海科学技术出版社, 1966, 6, 175, 256, 554
- 4 Woodward R B, Hoffmann R. Stereochemistry of Electrocyclic Reactions. *J Amer Chem Soc*, 1965, 87(2), 395~397
- 5 Hoffmann R, Woodward R B. Selection rules for concerted cycloaddition reactions. *J Amer Chem Soc*, 1965, 87(9), 2046~2048
- 6 Woodward R B, Hoffmann R. Selection Rules for sigmatropic Reactions. *J Amer Chem Soc*, 1965, 87(11), 2511~2513
- 7 吉林大学化学系量子化学组. 分子轨道的图形理论. 化学通报, 1977(1), 29~38, 17
- 8 吉林大学化学系量子化学组. 分子轨道对称守恒原理的新发展. 化学通报, 1977(4), 40~49
- 9 蒋明谦著. 有机化合物的同系线性规律. 北京: 科学出版社, 1980, 6~11, 557~564
- 10 毛泽东. 毛泽东选集(一卷本). 北京: 人民出版社, 1964, 227

The Interrelation Rules and Applications Among Structures and Properties of Organic Compounds

Fu Jianxi Zhang Zuosheng

(Department of Basic Courses, Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi, China, 712100)

Abstract This paper introduces the rules among structures and properties of organic compounds. The rule set up an analytic procedure of interrelations between structures and properties of organic compounds, and explained how to infer compound properties by means of structural formula and the analytic method. Moreover, using the rule can classify reactions of all organic compounds systematically and heighten regularity, systematicness and orderliness of organic chemistry.

Key words organic compounds, structural theory, structural formula, structure and property, correlation analysis, analytic procedure