

[文章编号]1000-2782(2000)03-0032-04

有机化合物构性相关分析的解析程序

傅建熙, 马养民

0621.2

(西北农林科技大学 基础科学系, 陕西 杨陵 712100)

[摘要] 根据有机化合物的构性相关规则, 用演绎推理的方法建立了有机化合物构性相关分析的解析程序。这一解析程序把有机化合物的构性相关分析归纳成5个步骤, 即写出靶结构式, 找出官能团, 分析官能团和烃基中所含的每1根化学键, 考察分子中各结构单元之间产生的相互影响, 最后分类总结出有机化合物的全部性能。

[关键词] 有机化合物; 靶结构式; 官能团; 构性相关分析

[中图分类号] O621.2 **[文献标识码]** A

有机化合物的构性相关规则从理论上阐明了各类有机化合物结构和性质之间的因果关系规律。运用这些规律, 可以由任何有机化合物的结构式推测出它可能具有的性能。因此, 这一规则的建立不但增强了有机化学的规律性和科学性, 便于人们研究和认识有机分子的内部规律, 而且有助于学生克服学习有机化学时的死记硬背现象, 能十分有效地提高学生分析问题和解决问题的能力。为了便于用有机化合物的构性相关规则(简称构性相关规则)对各类有机化合物进行构性相关分析, 笔者根据构性相关规则建立了一套有机化合物构性相关分析的解析程序(简称解析程序)。

1 有机化合物构性相关分析的解析程序

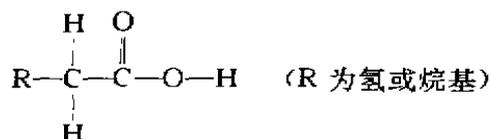
根据构性相关规则, 有机化合物构性相关分析的解析程序分为5个操作步骤。

1.1 写出靶结构式

构性相关规则的第1条指出:“物质的性质是由其结构决定的”^[1]。所以要知道某种化合物具有哪些性质, 就必须对它进行结构分析。要想对某一类化合物进行结构分析, 就必须写出这类化合物的一般结构通式。结构式能够清晰地表明物质分子中各原子之间化学键的结合方式^[2]。写出结构式就给出了整个分子中各种原子结合的状态, 而写出某类化合物的一般结构通式就能给出这类化合物分子中各种原子结合的状态。所以解析程序的第1步是为进一步解析做“靶结构式”准备。所谓“靶结构式”就是进行结构解析的目标结构式。靶结构式可以是一个具体化合物的结构式, 也可以是某一类化合物的一般结构通式。因此, 解析程序的第1步“把结构决定性质”这个抽象的概念具体化为写出靶结构式。例如, 要对饱和一元脂肪酸做构性相关分析, 首先写出它的靶结构式(甲酸除外):

[收稿日期] 2000-01-12

[作者简介] 傅建熙(1938—), 男, 教授, 国家级有突出贡献专家, 博士生导师。



1.2 找出靶结构式中的官能团,分别考察官能团和烃基的结构状况

构性相关规则的第 1 条还指出,“物质分子中的官能团又决定着此类物质的主要性质”^[1]。由于“官能团”是决定一类化合物主要化学特性的特殊原子团^[2],所以任何一类化合物的主要性能都是由官能团反映出来的。因此,构性相关分析解析程序的第 2 步,把结构决定性质的问题集中到官能团上,找出靶结构式中的官能团。这一步操作的结果实际上是将靶结构式分成了两部分:官能团和烃基。这里必须指出的是官能团决定物质的主要性质,但不是决定物质的全部性质。所以在划分出官能团之后,必须同时考察官能团和烃基两部分的状况,应当考察和研究两部分中各种原子间化学键结合的方式。由于饱和一

元脂肪酸的官能团是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$ 。因此,把上面的靶结构式分为羧基和烷基两部分。在羧基中,碳原子是经 SP^2 杂化成键的,所以羧基含有 4 种化学键,即 $\text{H}-\text{O}$ 键、 $\text{O}-\text{C}$ 键、 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键。在烷基中,碳原子都是经过 SP^3 杂化成键的,只含有 2 种化学键,即 $\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}-\text{C}$ 键。

1.3 分析官能团和烃基中各键的属性和可能发生的断裂

构性相关规则第 2 条指出,“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”^[1]。因此,要想知道一种物质能发生哪些化学反应,就必须逐步地研究此物质分子中每一根化学键的属性^[2,3]和可能的断裂情况。因此,构性相关分析解析程序的第 3 步,把构性相关分析从官能团和烃基进一步缩小到去分析官能团和烃基所包含的每一根化学键。构性相关规则的第 2 条又指出,“化学键不同,其断裂的方式和断裂的难易程度也不同”^[1]。这说明,不同的化学键具有不同的属性,因此,在解析不同的化学键时应充分考察它们的不同属性,从而确定它们在断裂方式和断裂难易程度上的差别。这样解析的结果就可以推测出每一根化学键所特有的反应性能。

同时,这一步还提示人们,在解析化学键时应考虑 3 个问题。第一,解析化学键的顺序是由简单到复杂,即先官能团后烃基,先单键后重键。第二,解析化学键的工具是化学键理论,即应用价键理论、分子轨道理论、杂化理论和电负性理论等^[2,3],仔细地研究每一根化学键的本质。第三,解析化学键的目的是了解每一根化学键的属性和在化学反应中可能发生的断裂,如它是属于离子键、极性键、非极性键、单键还是双键,各具有哪些特性?以及它在化学反应中是发生均裂还是异裂等。例如,对上面饱和一元羧酸中各类化学键的解析,首先应解析官能团羧基,其次是烃基。对官能团羧基的解析顺序为 $\text{H}-\text{O}$ 键、 $\text{C}-\text{O}$ 键、 $\text{C}=\text{O}$ 双键、 $\text{C}-\text{C}$ 键,对烃基的解析顺序为 $\text{C}-\text{H}$ 键、 $\text{C}-\text{C}$ 键。接着进一步解析每根化学键,例如, $\text{H}-\text{O}$ 键是氢原子的 S 轨道同氧原子的 1 个 SP^2 杂化轨道交盖而形成的,由于氧原子的电负性比氢原子大 1.4 eV。所以 $\text{H}-\text{O}$ 键的成键电子云强烈偏向氧原子一方,其偶极矩大于 1.5 D,即 $\text{H}-\text{O}$ 键是 1 个强极性共价单键,在化学反应中主要是发生

异裂,由于它是单键,只能发生取代反应。又如 C=O 双键是由 σ 键和 π 键构成的。由于碳原子和氧原子电负性的差异,故在 C=O 双键中,氧原子带部分负电荷,碳原子带部分正电荷,因此, C=O 键是 1 个极性共价双键,它在化学反应中主要发生亲核加成反应等。总之,在对每根化学键做解析时应着重研究它的本质、基本属性以及反应性能。

1.4 分析官能团和烃基的相互影响,全面考察整体分子的性能

构性相关规则第 3 条指出,“物质的分子是一个有机整体,所以组成分子的各部分之间必定相互制约和影响”^[1]。因此,不同种类的化学键或者同一种化学键在不同的分子中由于受到不同化学环境的影响,它们存在的状态是不同的,因而具有不同的反应性能。那么,用什么方法来分析分子中化学环境对一个原子或原子团的影响呢?解析程序第 4 步指出,要利用电效应进行分析,即利用诱导效应、共轭效应和立体电效应等来分析官能团和烃基相互产生的影响。例如,在羧基中,羟基氧原子上 P 轨道的未共用电子对与 C=O 双键中的 π 键交盖形成了 P- π 共轭体系。其共轭效应使羟基氧原子上的电子云向羰基方向转移,导致羧基上的电子云趋于平均化。结果增加了 H—O 键的极性,使氢原子具有强烈地电离成质子的趋势。与此同时,增大了 O—C 单键和羧基碳原子上的电子云密度,从而加大了 O—C 单键的强度和羧基碳的负电性,使 O—C 单键不易发生亲核取代反应, C=O 双键不易发生亲核加成反应等。从哪些方面来考察相互影响的结果呢?构性相关规则指出,“主要从分子内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”^[1]两个方面来考察。例如,在羧酸分子中,由于羧基吸电子效应的影响,使 α 位氢原子变得较活泼,能够被卤素原子取代;由于烷基斥电子效应的影响,增加了羧基上的电子云密度,从而降低了羧酸的酸性和羧基碳原子的亲电性,使羧酸更难于发生亲核取代反应和亲核加成反应等。由于羧基和烷基相互影响的结果,在某些情况下羧酸还可以发生脱羧反应等。因此,解析程序的第 4 步既给了分析官能团和烃基相互产生影响所用的手段,又要求全面考察整体分子的性能。只有这样,在利用构性相关规则做有机化合物构性相关分析的时候,才能“疏而不漏”,其分析结果才可能全面地反映出被分析物质所具有的性能。

1.5 分类总结出有机化合物的全部性能

构性相关规则不但给出了对有机化合物进行构性相关分析的一般原则,而且把有机化合物的反应性能归纳成了 3 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。例如饱和一元脂肪酸的主要反应可以归纳如下:

(1) 官能团的反应

- ①酸性和成盐反应(H—O 键断裂)
- ②生成羧酸衍生物的反应(C—O 单键断裂)
- ③还原反应(C=O 双键中 π 键断裂)

(2) 烃基的反应—— α -卤代反应(C—H 键断裂)

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

2 结 论

1) 本文根据有机化合物的构性相关规则,首次建立了有机化合物构性相关分析的解

析程序。这个程序的建立为进行有机化合物的构性相关分析提供了一套实际可行的操作步骤,有助于人们掌握和应用构性相关理论。

2)应用解析程序可以逐步地对任何一类有机化合物进行构性相关分析,从它们的结构式推知它们可能具有哪些理化性质。因此,此程序不但提高了人们认识和研究有机化合物的能力,而且也增强了有机化学的规律性和科学性。

3)解析程序实际上给人们归纳总结出了学习和研究有机化合物性能的一个简单公式:写出靶结构式—找出官能团—分析化学键—考察分子中各结构单元之间的相互影响—归纳出分析结论。

[参考文献]

- [1] 傅建熙,张坐春. 有机化合物的结构和性质相关规则及其应用[J]. 西北农业大学学报,1993,21(4):81-85.
- [2] 傅建熙. 有机化学(第2版)[M]. 西安:世界图书出版公司,1997. 10,13,15.
- [3] Pauling L. 化学键的本质[M]. 卢嘉锡、黄耀曾、管广植译. 上海:上海科学技术出版社,1966. 175-256.

An analytic procedure of the interrelation analysis between structure and property of organic compounds

FU Jian-xi, MA Yang-min

(Department of Basic Science, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and
Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: An analytic procedure of the interrelation analysis between structure and property of organic compounds was set up with the deductive method in accordance to the interrelation rule between structure and property of organic compounds. The analytic procedure divided the interrelation analysis between structure property of organic compounds into 5 steps; to write target structure formula, to look for functional group, to analyze every chemical bond of functional group and hydrocarbon radical, to study the influence of each structure on one another and lastly, to classify and sum up all the properties of organic compound.

Key words: organic compound; target structure formula; functional group; interrelation analysis between structure and property