

全国高等医药院校试用教材

有机化学

(中药专业用)

上海中医学院主编

上海科学技术出版社

全国高等医药院校试用教材

有机化学

(中药专业用)

主 编

上海中医学院

编写单位

湖北中医学院 江西中医学院

南京中医学院 成都中医学院

上海中医学院

上海科学技术出版社

全国高等医药院校试用教材

有机化学

(中药专业用)

上海中医学院 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 19.25 字数 461,000

1979年2月第1版 1979年2月第1次印刷

印数 1—50,000

书号: 13119·758 定价: 1.60 元

编写说明

本书是由卫生部组织有关医药院校编写的教材,供全国高等医药院校中药专业试用。全书共分十六章,为了加强有机化学的系统性及各类化合物之间的联系,在内容编排上采用以功能基为主的分类方法,并将链状化合物和碳环化合物合并一起介绍。

本教材主要介绍有机化学中最基本的内容,如命名、结构、理化性质、反应机制、用途等,举例尽可能地联系中草药中所含的化学成分。对于基本有机合成及合成药物、维生素和激素等,则根据本专业需要仅作一般介绍。为了加强理论,充实了“立体化学基础”和“杂环化合物”两章的内容,以适应学习中草药成分化学的需要,但各院校使用时可根据教学的具体情况灵活掌握。

本书系试用教材,一定存在不少缺点和错误,希望各院校在使用过程中不断总结经验,收集反映,提出宝贵意见,以便进一步修订提高。

一九七八年四月

目 录

第一章 绪论	1
一、有机化学的研究对象	1
二、有机化合物的特点	1
三、有机化合物的结构	2
四、共价键的特性	4
五、有机化合物的研究方法	6
六、有机化学和药学的关系	6
七、有机化合物的分类	6
第二章 饱和烃	9
一、烷烃(开链的饱和烃)	9
二、环烷烃	19
第三章 不饱和烃	26
一、烯烃和环烯烃	26
二、多烯烃及环多烯烃	37
三、炔烃	39
第四章 芳香烃	44
一、苯和苯的同系物	44
二、多环芳香烃	57
三、芳香烃的来源	61
第五章 卤烃	63
一、卤烃的命名和异构	63
二、卤烃的物理性质	64
三、卤烃的化学性质	65
四、卤烃的制备	74
五、个别卤烃	75
第六章 醇、酚和醚	79
一、醇	79
二、酚	88
三、醚	96
四、硫醇和硫醚	100
第七章 醛、酮和醌	103
一、醛和酮	103
二、醌	115
第八章 羧酸	120
一、羧酸的异构和命名	120
二、羧酸的物理性质	121
三、羧酸的化学性质	122

四、羧酸的制备	126
五、个别化合物	127
第九章 羧酸的衍生物	131
一、酰卤和酸酐	131
二、酯	133
三、油脂和蜡	136
第十章 具有复合功能基的羧酸	141
一、卤代酸	141
二、羟基酸	145
三、巯基酸	153
第十一章 立体化学基础	157
一、同分异构现象	157
二、顺反异构	158
三、旋光异构	163
四、构象和构象分析	178
第十二章 碳水化合物	188
一、碳水化合物的定义和分类	188
二、单糖	189
三、低聚糖	202
四、多糖	205
第十三章 胺和酰胺	210
一、胺	210
二、偶氮化合物	217
三、酰胺	218
第十四章 杂环化合物	225
一、杂环化合物的分类和命名	225
二、五元杂环化合物	230
三、六元杂环化合物	239
四、苯稠杂环化合物	250
五、稠杂环化合物	257
六、生物碱	259
第十五章 氨基酸和蛋白质	264
一、氨基酸	264
二、蛋白质	271
第十六章 萜类和甾族化合物	275
一、萜类化合物	275
二、甾族化合物	283
附 录	291
一、重要有机反应总结	291
二、常用英汉有机化学名词对照表	295
索 引	299

绪 论

一、有机化学的研究对象

有机化学是研究有机化合物(简称有机物)的化学。由于有机化合物的组成中都含有碳元素,所以有机化学也就是研究含碳化合物的化学。含碳的化合物数目很多,目前已经知道的有几百万种。不含碳而由其他元素组成的化合物,数目只有几十万种。但是这样大量的含碳化合物中所具有的元素种类并不多,它们除含碳外,绝大多数含有氢,有些还含有氧、氮、卤素、硫或磷等,这几种为数不多的元素,以不同的原子数目和排列方式组成不同的有机物分子,成为有机化学的研究对象。至于某些简单的含碳化合物,如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等,因具有无机化合物的典型性质,通常看作无机化合物,而不在有机化学中讨论。通过以后的学习,我们将进一步看到,所谓有机化合物实际上指的是碳氢化合物及其衍生物。

远在几千年前,劳动人民就在生产斗争中,逐渐积累了大量利用自然界存在的有机物的实践知识。我国早在夏、商时代(公元前 2205~1766 年)就知道酿酒、制醋,并使用中草药医治各种疾病。随着人类的生产劳动和科学实验的发展,人们对有机物的认识也逐渐加深和提高。十八世纪以来,先后从动植物中提得了甘油、草酸、吗啡、尿素等。但是当时人们还不能从本质上认识有机物。他们用一种“自然界绝对不变”的形而上学观点看待有机物,认为有机物只能从生物体中在“生命力”的影响下产生,人只能从动植物体中提得它们,而不能用人工的方法从无机物合成。这种唯心的“生命力论”,使有机物和无机物之间形成一条不可逾越的鸿沟,严重地阻碍了有机化学的发展。但是,实践是检验真理的唯一标准,通过生产实践和科学实验,人们终于用人工方法从无机物合成了一些有机物。例如:1828 年合成尿素,1845 年合成醋酸,1860 年合成脂肪等。实践证明,有机物完全可以用人工方法合成,无机物和有机物之间并没有不可逾越的鸿沟。唯心的“生命力论”终于在客观事实面前被彻底推翻了。

从十九世纪初到现在,一百多年来,科学有了很大的发展,有机化学采取分析和综合的科学方法,确定了不少有机物的组成和性质,合成了许多自然界已经存在和原来不存在的有机物。在现在已知的有机物中,人工合成的比从自然界得到的要多得多。但是,在有机化学领域内,唯物论和唯心论的斗争仍然存在。因此,我们必须认真读马列著作和毛主席著作,用辩证唯物主义观点为指导,研究有机物的结构和性质的关系,有机物之间的变化规律,为今后学习制剂学、中草药化学等课程打下一定的有机化学知识基础。

二、有机化合物的特点

有机化合物可以用无机物为原料合成,这说明两者之间没有绝对的界限,也就是没有本

质上的区别。但是有机物和无机物在许多方面仍然存在着很大的差别，因此必须把有机化学作为一门独立的科学来研究。有机化合物大致有下面几个特点：

(1) 可燃性：绝大多数有机物都能燃烧。如汽油、酒精等都很容易燃烧，燃烧时放出大量的热，最后生成二氧化碳和水。而大多数无机物，如氯化钠、硫酸钙等则不能燃烧。

(2) 熔点低：有机物在室温下，通常以气体、液体或固体状态存在。固体有机物的熔点都较低，一般在 $40\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间，很少有超过 400°C 的。无机物的熔点都比较高，如氯化钠的熔点为 800°C ，氧化铝的熔点高达 2050°C 。

(3) 不导电：有机物一般都不能导电，如蔗糖和各种油脂都不导电。而大多数无机物在熔融或溶液状态下具有导电性。

(4) 难溶于水：大多数有机物难溶或不溶于水，而易溶于酒精、乙醚、丙酮等有机溶剂中。无机物则较易溶于水。因此，有机物反应时，常在有机溶剂中进行。

(5) 反应速度慢：无机物间起反应很快，往往是瞬时完成。而有机物间的反应则比较慢，需要较长的时间，如几十分钟、几小时或更多的时间才能完成。因此，通常需要用加热加压、或加催化剂的方法来加快反应速度。

(6) 反应产物复杂：有机物与其他化合物起作用时，除主要反应外，还有副反应。因此，有机反应产物常为一比较复杂的混合物，需要经过分离、提纯的手续，而主要生成物的产量很少能达到 100% 。这在无机反应中是不常见的。

(7) 普遍存在异构现象：有机化合物中普遍存在着多种异构现象，如结构异构、顺反异构、旋光异构等。这是有机化合物的一个重要特点，也是造成有机物数目极多的主要原因。无机化合物很少有这种现象。

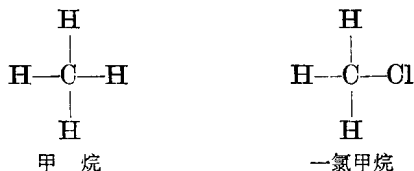
有机化合物的这些特点都是相对的。例如，大多数有机物都能燃烧，但也有一些不能燃烧的，如四氯化碳；多数有机物不能导电，但也有一些能导电的，如有机酸；尽管这些特点都是相对的，但它们合在一起，就能在一定程度上反映出大多数有机物的特点。

造成有机物这些特点的原因，必须追溯到碳原子的结构，以及有机物中把碳原子和其他原子连接起来的化学键的本质。

三、有机化合物的结构

所谓结构，是指分子中各个原子间的结合方式和排列顺序。

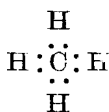
碳在有机物分子中都是四价的，例如它可以与四个氢原子结合成甲烷，也能与三个氢及一个氯原子结合成一氯甲烷：



上面这种表示分子中原子的种类、数目和连接顺序的式子叫做(平面)结构式，式中的短线代表价键。

价键主要是一种电子现象。组成有机物的原子，大多是以共价键也就是原子间共用电

子相结合的。结构式中的两点,代表一对电子。下面的式子是甲烷的电子(结构)式:



碳与其他四个原子结合时,分子中的原子,并不是象结构式表示的那样,完全分布在一个平面上,而是呈(正)四面体形。例如甲烷,它的碳原子是在一个正四面体的中心,四个氢原子位于正四面体的四个顶点,如图 1-1 所示。

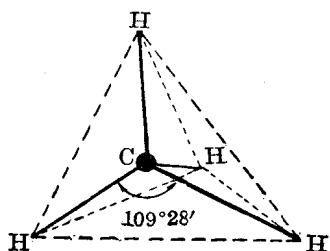


图 1-1 甲烷的正四面体模型

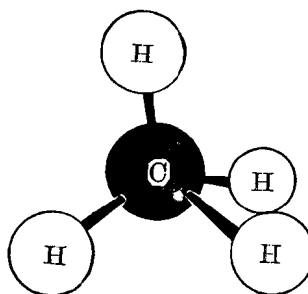


图 1-2 甲烷的球棒模型

用 X 射线的测定也证实了碳原子是正四面体结构。图 1-1 中的四条实线代表碳原子的四个价键,它们对称地分布在碳原子的周围,而从正四面体的中心伸向四个顶点。每两个价键在空间所夹的角度叫作键角,用近代物理方法测得甲烷分子中碳原子的键角是 $109^{\circ}28'$ 。

如果用各种颜色的圆球代表不同的原子,用木棍代表原子间的键,甲烷的立体形象就可以用图 1-2 表示。这种用圆球和木棍做成的模型叫作球棒模型,又称开库勒模型(Kekule model)。

由此可见,写在平面上的结构式,只是表示分子结构的一种方法,它并不能全面地反映分子的真实结构。但是为了方便起见,一般表示有机物的结构时,还是采用(平面)结构式。

根据近代物理学的研究,甲烷分子中原子间的距离,并不是象球棒模型所表示的那样远,而是原子互相部分重叠的,价键也不是一根棍。图 1-3 就是根据实际测得的原子大小和原子核间的距离,按比例制成的甲烷分子模型,它能更精确地表示分子中各原子间的相互空间关系。这种模型叫做比例模型,又称斯陶特模型(Stuart model)。

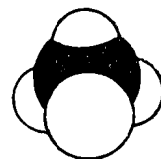
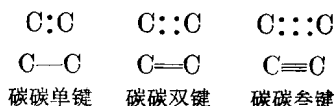


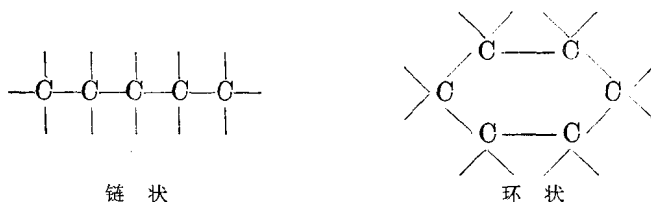
图 1-3 甲烷的比例模型

由于形成共价键的电子对为两个原子所共有,相结合的原子都没有失去或得到电子,所以有机化合物分子不易解离。这是有机物在性质上不同于无机物的原因之一。

在有机物分子中,碳原子不仅能与其他元素的原子结合,碳与碳之间也能结合。碳碳间可以用一对、两对或三对电子相结合,这样就分别形成碳碳单键、双键或叁键:



碳原子可以互相结合成链状,也可以结合成环状,这就构成了有机化合物的基本骨架:



碳原子之间的结合,可以从最少的两个原子到几个、几十、几百甚至更多的碳原子相结合,而形成稳定的化合物。

四、共价键的特性

有机化合物的化学键绝大多数是共价键,因此我们对以下共价键的特性应有所了解:

(一) 键长、键角和键能

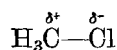
(1) 键长: 在有机化合物的分子中,各原子是以一定的顺序在空间排列着的。当两个原子以共价键相结合时,原子核对共用电子的吸引力把它们拉在一起,接近到一定距离时,又发生核间的排斥,而使两个原子保持一定的距离,这个核间距离就叫作键长。成键原子的半径不同,键长也就不一样。例如: C—H 键长为 1.09 Å, C—C 键长为 1.54 Å, C—Cl 键长为 1.77 Å, C=C 键长为 1.34 Å (Å 音埃, 1Å=10⁻⁸ cm)。

(2) 键角: 键角就是一个原子和它所连接的两个原子之间的夹角。如甲烷分子中碳的键角为 109°28', 水分子中氧的键角为 104°40'。

(3) 键能: 两个原子结合成键时所放出的平均能量叫作键能,它也等于破坏键时所需要的能量。例如: C—H 键能为 98.7 千卡/克分子, C—C 键能为 82.6 千卡/克分子, C—Cl 键能为 81 千卡/克分子。

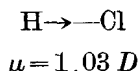
一般说来,有机物分子的键能愈小,这种键就活泼而容易断裂。反之,键能愈大,键就比较稳定。

(二) 键的极性和极化性 共价键中共用电子对在两原子之间的位置或电子云在两原子之间的分布,一般有两种情况。当两个相同原子结合而形成共价键时,共用的电子对(或电子云)均匀地分布在两原子之间,正负电荷重心相重叠,这种共价键没有极性,叫做非极性共价键。这种分子称为非极性分子。例如 H₂, Cl₂ 等单质: H:H, Cl:Cl。但两个不同原子以共价键结合时,由于不同原子对电子的吸引力(电负性)不同,因而共用的电子对,就要或多或少地接近吸引电子能力较强的原子,而使键的两端成为正负两极(偶极)。这样形成的共价键是有极性的,叫作极性共价键。这种分子称为极性分子。例如,氯甲烷(CH₃Cl)分子中,由于氯原子的电负性比碳强,所以 C—Cl 间的电子对偏向于氯,而使氯带有部分负电荷,用“δ⁻”表示,碳带有部分正电荷,用“δ⁺”表示(δ 表示所带的电荷不足一个单位,而是单位电荷的若干分之一):



因此,共价键虽不能解离,但常带有一定的极性。象这种由于两个原子电负性不同所引起的极性,是键的内在性质,这种极性是永久性的。

共价键的极性常用偶极矩(μ)来表示。偶极矩是有方向的,一般用符号 \rightarrow 来表示,箭头指向带负电荷的原子一方,例如:



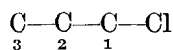
多原子分子的偶极矩是各个键的偶极矩的向量和。但是,对称的分子如 CCl_4 ,就每一个 C—Cl 键来说成键电子对偏向于氯,因而具有极性。但就整个分子来说,四个 C—Cl 键的极性互相抵消,所以偶极矩为零,也就没有极性。

共价键(不论是极性的或非极性的)处于外界电场中(如溶剂、试剂、极性容器等)时,能受外界电场的影响,而引起键内电子云密度的重新分布,从而改变了键的极性,这种现象叫作键的极化性。共价键的极化性依赖于键内电子云的流动性,电子云的流动性愈大,则键的极化性也愈大。

键的极化性是在外界电场的影响下产生的,是一种暂时的现象,当除去外界电场时,就恢复到原来的状态。

键长、键角、键能、键的极性和极化性都是共价键的特性。后两者在决定分子的反应性能方面,起着重要的作用。

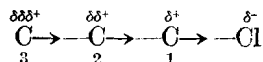
(三)诱导效应 如一个碳链和一个氯原子相连:



因为氯原子吸引电子的能力比碳原子强, C-1和氯原子之间的成键电子云就偏向于氯原子,而使氯原子带部分负电荷, C-1则带部分正电荷。由于静电引力的作用,带部分正电荷的 C-1必然要吸引 C-1和 C-2间的成键电子云,而使 C-2也带部分正电荷,当然 C-2上的部分正电荷要比 C-1上的要小一些(可用 $\delta\delta^+$ 表示),这是因为氯原子的影响是通过 C-1再达到 C-2的。

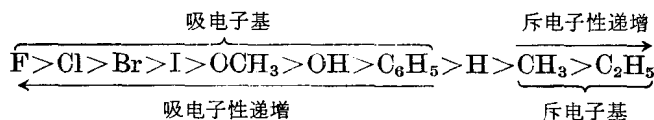
同理, C-2又使 C-3带部分正电荷, C-3的部分正电荷又比 C-2要小一些(可用 $\delta\delta\delta^+$ 表示),这就是说氯原子的影响可以通过静电诱导作用传到分子中与它不直接相连的碳原子(C-2和 C-3)上去。由于这种电子的移动方式是通过诱导作用而进行的,所以叫做诱导效应。

诱导效应可以用符号 \rightarrow 表示, \rightarrow 所指的方向就是电子移动的方向:



诱导效应沿着碳链移动时减弱得很快,一般经三个碳原子后就可以忽略不计了。

在比较各种原子(或原子团)的诱导效应时,常以氢原子作为标准,一个原子(或原子团)吸引电子的能力比氢强就表现为吸电子性;若吸引电子的能力不及氢就表现为斥电子性。下面是一些原子和原子团诱导效应的大小次序:



诱导效应的概念是从有机化学中大量实验事实归纳总结出来的,它可用来定性地说明分子中原子(或原子团)之间的相互影响。

五、有机化合物的研究方法

自然界存在的, 或通过化学反应形成的有机物, 一般常含有杂质。在研究有机化合物时, 首先必须经过分离和提纯的手续。分离和提纯的方法很多, 主要是利用混合物中各成分性质的不同, 例如根据溶解度和沸点的不同, 可以分别用结晶法及蒸馏法加以分离。另外, 根据物质吸附性能的不同, 利用层析法也可以达到分离、提纯的目的。

经过精制的有机物还需要进一步检定它的纯度(通常是测定沸点或熔点)。然后就可以进行元素定性分析, 即测定组成化合物分子的元素; 再经过元素定量分析, 测定元素的重量百分比。这样就可以确定分子的组成, 而得到它的实验式。再通过分子量的测定, 就得到化合物的分子式。但是在有机化合物中普遍存在着同分异构现象, 分子式相同的有机化合物并不止一个。因此还需要根据某些化学性质来确定化合物的结构式。近二、三十年来, 许多物理方法或物理化学方法, 如 X-射线、紫外吸收光谱(UV)、红外吸收光谱(IR)、核磁共振谱(NMR)和质谱(MS)等已广泛用来测定有机化合物的化学结构。

以上讲的是研究未知化合物的一般过程, 对于检定已知化合物就不必这样做了。通常是在提纯后测定它的物理常数, 把测得的数据和文献上记载的已知数据相对照, 就可知道它是不是该化合物。

六、有机化学和药学的关系

有机化学和药学的关系很为密切。因为现在所用的各种药物, 绝大部分是有机物质。中草药主要来自植物, 抗菌素来自微生物, 某些药物来自动物内脏器官, 它们一般都要用化学方法加工或提纯, 才能符合药用的要求。合成药物则完全是用有机化学的合成方法制得的。

中草药的成分比较复杂, 但发挥治疗作用的往往是其中的一种或几种含量很少的化学物质。例如: 黄连可以治疗痢疾, 它的治痢有效成分是小蘗碱(黄连素); 麻黄具有止咳、平喘作用, 平喘的有效成分是麻黄碱; 现在常用的抗菌消炎药一见喜, 有效成分是一见喜内酯等。这些中草药的有效成分都是有机化合物。

另外, 为了提取、分离中草药的有效成分, 以制备体积小、作用快、疗效高的药物制剂, 也需要一定的有机化学知识。因此, 我们必须掌握一定的有机化学知识, 才能更好地学习制剂学、中草药成分化学等, 并能在今后的实际工作中, 为改变我国农村缺医少药的面貌和建立我国统一的新医学、新药学作出应有的贡献。

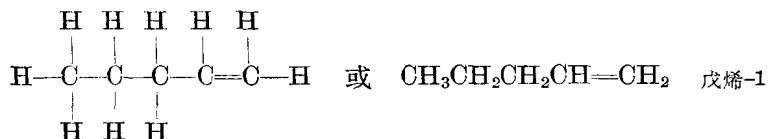
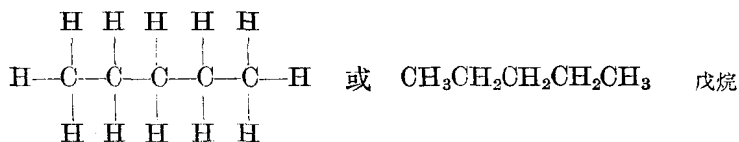
七、有机化合物的分类

有机化合物的数目有几百万种以上, 每年还不断地有新的有机物合成或从自然界分离出来。对这么多的有机化合物, 必须进行系统的分类才能便于学习和研究。

现在一般的分类方法有以下两种: 根据分子中碳原子的连接方式(碳的骨架)或按照决定分子化学性质的特殊原子或基团(功能基或官能团)来分类。

根据碳的骨架可以把有机物分成以下三类:

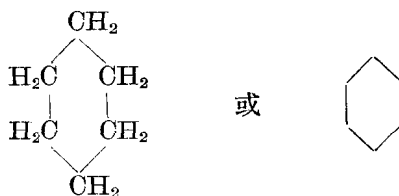
(一)开链化合物 这类化合物中的碳架是一个或长或短的张开的链子。例如:



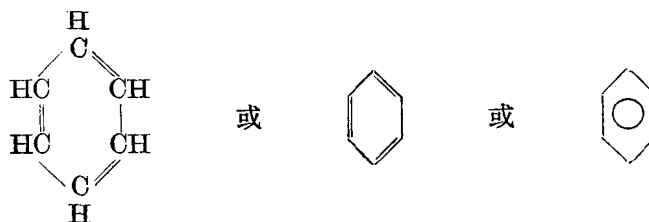
由于长链状化合物最初是在油脂中发现的,所以开链化合物也叫脂肪族化合物。这类化合物的主要来源是石油和自然界中的动植物。

(二)碳环化合物 这类化合物分子中的环完全由碳原子所组成。它们又可分为以下两类:

(1)脂环化合物:这类化合物可看作是由开链化合物关环而成的,主要存在于石油和煤焦油中,性质和脂肪族化合物相近。例如,环己烷:

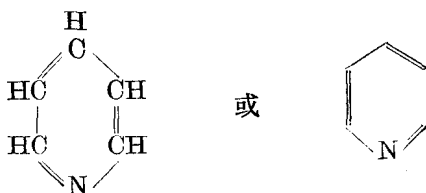


(2)芳香族化合物:这类化合物都含有由六个碳原子和六个氢原子所形成的苯环,或由苯环稠合而成的体系。例如,苯:



这类化合物大量存在于煤焦油中。石油中也含有少量的芳香族化合物。

(三)杂环化合物 这类化合物分子中的环不是完全由碳原子组成的,而是由碳和其他原子组成的,所以叫做杂环化合物。例如,吡啶:



杂环化合物主要存在于煤焦油中。很多中草药和野生植物中也都含有这类化合物。

按照功能基分类的方法是把含有相同功能基的化合物归为一类,因为一般说来,含有相同功能基的化合物,在化学性质上是基本相同的。表 1-1 中列出的是几类比较重要的化合物和它们所含的功能基。

表 1-1 重要功能基的名称和式子

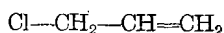
化合物的类别	功 能 基		化合物的类别	功 能 基	
	名 称	式 子		名 称	式 子
烯 烃	双 键	>C=C<	醚	醚 键	C-O-C
炔 烃	叁 键	$\text{-C}\equiv\text{C-}$	醛 和 酮	羰 基	>C=O
卤 烃	卤 素	X (Cl, Br, I)	羧 酸	羧 基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-OH} \end{array}$
醇 和 酚	羟 基	-OH	胺	氨 基	-NH_2

本教材采用的是混合分类法,就是把开链化合物和碳环化合物并在一起,然后再按功能基分类,但杂环化合物仍另列一章。

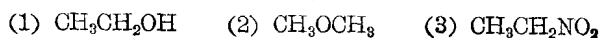
(湖北中医学院 张执侯)

习 题

1. 什么是有机化合物? 它有哪些特点?
2. 什么是结构式? 它和分子式有什么区别?
3. 什么是功能基? 有哪些比较重要的功能基?
4. 什么是键长、键角和键能?
5. 键的极性和极化性有什么区别?
6. 有机化合物一般是怎样分类的?
7. 下面化合物的分子有无偶极, 试写出此化合物分子中的功能基和各种键的键长:



8. 试写出下列各化合物的电子结构式:

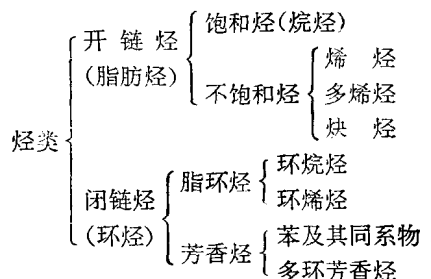


饱和 和 烃

烃是一类非常重要的有机物质,由碳和氢两种元素所组成,所以又称为碳氢化合物。它们大量存在于石油中,和我们生活有很大关系。由烃可衍生出其他的有机化合物,因此烃是有机化合物的母体,而有机化合物也就可看作是烃和烃的衍生物。

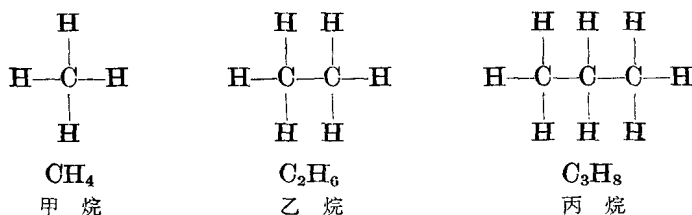
烃的种类很多,根据烃分子中碳原子间相互连接的方式,可以将烃分为开链烃和闭链烃两种。开链烃又叫做脂肪烃,简称链烃。闭链烃又称为环烃。在开链烃和闭链烃中又都有饱和烃和不饱和烃之分。凡分子中与碳结合的氢原子数已达饱和程度的烃叫做饱和烃。开链的饱和烃也称为烷烃,而闭链的饱和烃则称为环烷烃。

烃的分类可概括如下:



一、烷烃(开链的饱和烃)

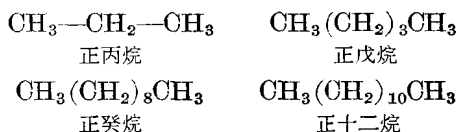
(一)烷烃的通式和同系列 烷烃的通式(共同的分子式)是 C_nH_{2n+2} (n 为碳原子数),在分子中碳原子的四个价键,除以单键互相连接外,其余的价键都与氢原子连接。例如:



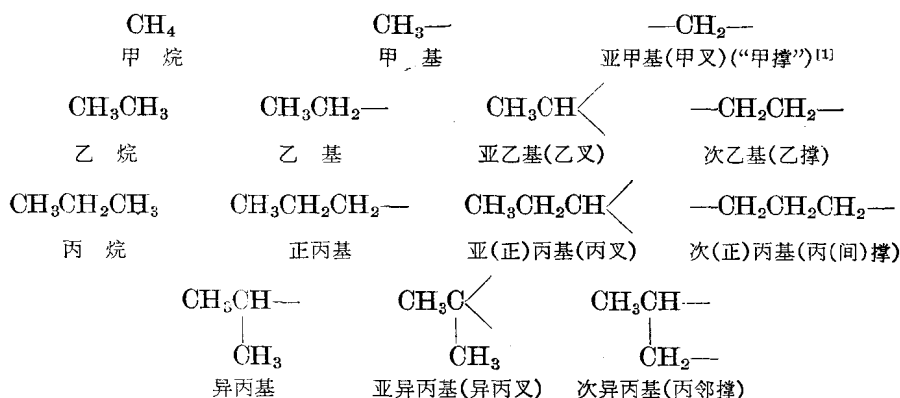
烷烃中最简单的是甲烷,随着碳原子的增加,可发现任何两个相邻的化合物的分子式都相差 CH_2 ,这样的一系列化合物叫做同系列,同系列中的任何一个化合物叫同系物。同系列的概念在有机化学的发展上极为重要,因为同系列不仅限于烷烃,凡具有相似结构的化合物,如按碳原子数目的增加排列时,任何两个相邻的化合物之间如都相差一定的原子种类和数目时,则都能排成同系列。一般地讲,各系列中的同系物,尤其是高级同系物,它们的性质彼此很相似,因此在每一个系列里,只要研究几个化合物,就可以推论其他同系物的性质,为

我们研究有机化合物提供很多方便。但低级同系物尤其是每个同系列的第一个同系物,其性质常和高级同系物有较大的差异。

(二) 烷烃的命名 根据系统命名法,直链烷烃叫做正烷烃,按所含碳原子的数目命名,在十以内的用天干名称(甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸)写在“烷”字前面,十个碳原子以上的,则用汉字小写数字表示。例如:

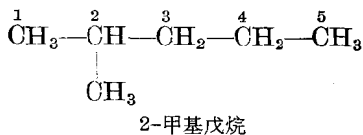


烃分子中减去一个氢原子后剩下的原子团叫做烃基。烷烃的烃基又叫做烷基,通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$,常用 R 代表。由烃的同一碳原子上减去两个氢原子而成的基,称为亚烃基(又称叉)。由不同的两个碳原子上各减去一个氢原子而成的基,称为次烃基(又叫做撑)。例如

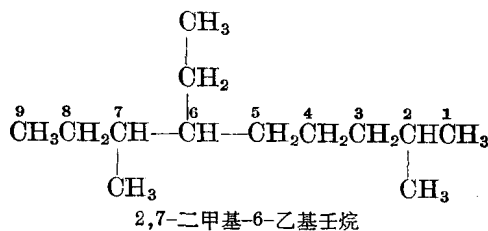


具有侧链的烷烃的命名原则如下:

- (1) 选择最长的碳链作为主链,然后根据主链中所含的碳原子数而称“某烷”。
- (2) 将主链中碳原子的位次,由最靠近侧链的一端开始,用阿拉伯数字 1、2、3、... 等编号。将侧链作为取代基,基名写在烷名的前面,并在基名前用阿拉伯数字注明取代基的位次,阿拉伯数字和基名之间要加短横线。例如:

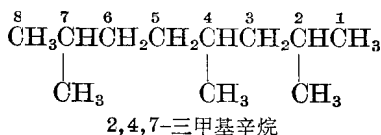


主链连有多个取代基时,也按上述同样原则标示位次。简单的基在前,复杂的基在后,相同的基合并,同时标写位次和个数。例如

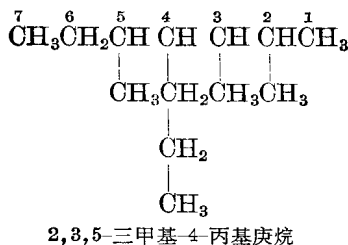


[1] $-\text{CH}_2-$ 按定义应称亚甲基或甲叉。但习惯上也有称甲撑的,这与定义不符。

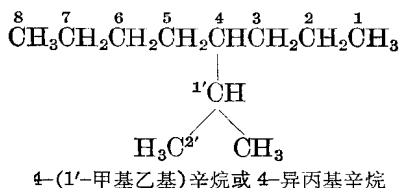
(3) 如两个取代基分别与顶端碳原子等距离,则沿碳链标记第三个取代基,应标取最小的位次。例如



(4) 如在选择最长碳链作主链时,有两个或两个以上可能时,则应选择带侧链最多的一个作为主链。例如:



(5) 取代基的系统命名是与主链直接连接的碳原子为取代基的第一号碳原子,顺次标示位次。例如:



(三) 烷烃的结构

1. 甲烷 甲烷是烷烃中最简单的一个,分子式为 CH_4 ,它是由一个 sp^3 杂化碳原子和四个氢原子所组成,无机化学中已介绍烷烃的碳原子具有正四面体结构,所以甲烷分子的五个原子并不在一个平面上,事实上是碳原子以四个 sp^3 杂化电子云分别与四个氢原子的 $1s$ 电子云重叠,形成四个C—H键:

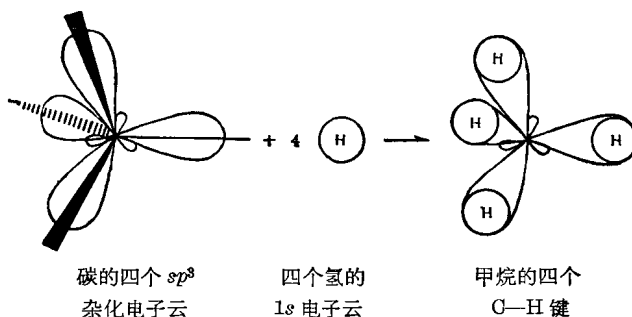


图 2-1 甲烷的电子云结构

这四个C—H键的电子云,由于互相排斥,当键的夹角都相等时为最稳定,其夹角为 $109^\circ 28'$,因此它的空间结构是正四面体。象甲烷分子中的C—H键,键的电子云是围绕着连接两原子核的轴(即对称轴)而对称分布的,这种键叫做 σ 键。组成 σ 键的电子就叫做 σ 电