

21世纪高等院校教材

上海市高校本科教育高地建设项目

有机化学 (上册)

ORGANIC
CHEMISTRY

薛思佳 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

上海市高校本科教育高地建设项目

有机化学

(上册)

薛思佳 主编

- 图书在版目(CIP)数据
- 有机化学. 上册 / 薛思佳主编. — 北京: 科学出版社, 2008.12
 ISBN 978-7-03-021042-6
 I. ①有… II. ①薛… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62
 (4) ② (R) ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿

责任编辑: 刘国治、杨晓燕、张 莹、丁 芳、向 群、陈 颖、王 芳
 文字编辑: 王 芳、丁 芳、向 群、陈 颖、王 芳
 封面设计: 王 芳、丁 芳、向 群、陈 颖、王 芳
 11.5 试推断下列反应的机理。



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是“上海市高校本科教育高地建设项目”的研究成果。全书共19章,分上、下两册出版。本书是上册,共11章,主要介绍各类有机化合物的分类、命名、性质、重要反应及其反应机理以及对映异构和有机波谱分析。下册8章,主要论述各类烃的衍生物的分类、命名、性质、重要反应及其反应机理以及天然产物等。每章设置了练习和习题,可使学生深入理解所学内容。

本书同时配套出版有《有机化学学习指导》,与本书配套按章编写了练习和习题的参考答案或提示。

本书可作为高等院校特别是地方高校的化学、应用化学、化工及相关专业的有机化学课程教材,也可供其他院校有关专业师生参考。

主 要 参 考 文 献

图书在版编目(CIP)数据

有机化学. 上册/薛思佳主编. —北京:科学出版社, 2008
21世纪高等院校教材·上海市高校本科教育高地建设项目
ISBN 978-7-03-021045-6

I. 有… II. 薛… III. 有机化学—高等学校—教材 IV. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第015200号

责任编辑:杨向萍 丁里 陈雅娴/责任校对:邹慧卿

责任印制:张克忠/封面设计:耕者设计工作室

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>

张庄印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年2月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年2月第一次印刷 印张:20

印数:1—4 000 字数:375 000

定价:28.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

本书是“上海市高校本科教育高地建设项目”的研究成果。

有机化学是化学、应用化学、化学工程与工艺及相关专业本科生的一门重要的学位课程。为适应当前地方高校本科有机化学教学改革的需要,在“上海市高校本科教育高地建设项目”的资助下,在总结编者几十年有机化学教学经验并结合地方高校本科生实际教学情况的基础上,我们参考了多本国内外名校有机化学教材,完成了《有机化学》(上、下册)的编写。为了有助于有机化学教学,本书配套出版了《有机化学学习指导》一书。

本书较全面地论述了有机化学的核心内容。为使本书具有较好的普适性,在内容编排上以化学、应用化学和化学工程与工艺等多个专业的教学大纲为依据,力求做到概念清楚,叙述精练,表达通顺,条理清晰,由浅入深并理论联系实际,便于教师教学和学生自学。为此,将烷、烯、炔、脂环烃的结构、命名及同分异构合并为一章编写,即第2章。并将有关高分子化学基础、周环反应、元素和有机金属化合物的内容要点分散编入有关章节。

本书在选材上注重新概念、新理论、新思想和新方法的介绍,为扩大视野,在一些章节后,结合该章节的内容,针对性地编有“知识亮点”专栏。另外,本书部分章节的标题附有英文对照。

题解是学好有机化学的重要环节,在各章节介绍基础知识和基本理论后,有针对性地设置了练习。在每章结尾均有习题,题量适中,难易度恰当,注意巩固学生基础知识的掌握。本书练习和习题的参考答案或提示编于《有机化学学习指导》(薛思佳,科学出版社,2008年)书中,可配合本书教学使用。

本书由上海师范大学主持编写,参加编写的院校有徐州师范大学、黄冈师范学院、淮阴师范学院、石家庄学院和台州学院。

本书由薛思佳主编,参加编写的人员有覃章兰、沈宗旋、周建峰、赵胜芳、王香善、朱云云、蒋华江。王庆东参加了本书的编排、绘图等工作。

本书得到了“上海市高校本科教育高地建设项目”的资助,张雅文教授审阅了本书的下册。赛默飞世尔科技(上海)有限公司分子光谱部(原美国热电尼高力仪器公司)为本书提供了部分红外光谱图,在此一并致谢。

限于编者水平,书中错误和不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2007年11月于上海

目 录

前言

第 1 章 绪论(Introduction)	1
1.1 有机化学和有机化合物(Organic Chemistry and Organic Compounds)	1
1.1.1 有机化学和有机化合物的特性	1
1.1.2 有机化合物的结构式	2
1.2 共价键(Covalent Bond)	3
1.2.1 共价键的形成	4
1.2.2 共价键的键参数	6
1.2.3 共价键的断裂和有机反应类型	9
1.3 有机化合物的分类(Classification of Organic Compounds)	10
1.3.1 按碳的骨架分类	10
1.3.2 按官能团分类	11
1.4 研究有机化合物的一般步骤(The Steps for Research of Organic Compounds)	11
1.4.1 分离提纯	12
1.4.2 纯度的检验	12
1.4.3 实验式和分子式的确定	12
1.4.4 结构式的确定	13
1.5 酸碱的概念(Acid and Base)	13
1.5.1 酸碱的电离理论	13
1.5.2 酸碱的溶剂理论	13
1.5.3 酸碱的质子理论	13
1.5.4 酸碱的电子论	15
习题	15
第 2 章 脂肪(环)烃的结构、同分异构和命名(Structure, Isomerism and Nomenclature of Aliphatic and Alicyclic Hydrocarbons)	17
2.1 烃的分类(Classification of Hydrocarbons)	17
2.2 脂肪烃的结构(Structure of Aliphatic Hydrocarbons)	17
2.2.1 碳原子的杂化轨道	17
2.2.2 烷烃、烯烃、炔烃的结构	19

2.2.3 二烯烃的结构	23
2.2.4 烷烃和环烷烃的构象	26
2.3 脂肪烃的同分异构(Isomery of Aliphatic Hydrocarbons)	32
2.3.1 构造异构现象	32
2.3.2 顺反异构现象	34
2.4 脂肪(环)烃的命名(Nomenclature of Aliphatic and Alicyclic Hydrocarbons)	37
2.4.1 烷烃的命名	37
2.4.2 烯烃的命名	42
2.4.3 炔烃的命名	44
2.4.4 脂环烃的分类和命名	45
知识亮点 金刚烷	48
习题	48
第3章 烷烃和环烷烃的性质与制备(Properties and Preparation of Alkanes and Cycloalkanes)	51
3.1 烷烃和环烷烃的物理性质(Physical Properties of Alkanes and Cycloalkanes)	51
3.1.1 烷烃的物理性质	51
3.1.2 环烷烃的物理性质	54
3.2 烷烃的化学性质(Chemical Properties of Alkanes)	55
3.2.1 氧化反应	55
3.2.2 热裂反应	56
3.2.3 卤代反应	56
3.3 烷烃卤代反应的反应机理(Mechanism; Halogenation of Alkanes)	59
3.3.1 甲烷氯代反应的机理	59
3.3.2 活化能和过渡态	60
3.3.3 卤素对甲烷的相对反应活性	61
3.3.4 卤代反应的相对活性与烷基自由基的稳定性	62
3.4 环烷烃的化学性质(Chemical Properties of Cycloalkanes)	64
3.5 烷烃和环烷烃的制备(Preparation of Alkanes and Cycloalkanes)	65
3.5.1 烷烃的制备	65
3.5.2 环烷烃的制备	67
习题	67
第4章 烯烃的性质与制备(Properties and Preparation of Alkenes)	69
4.1 烯烃的物理性质(Physical Properties of Alkenes)	69

4.2 烯烃的化学性质(Chemical Properties of Alkenes)	70
4.2.1 催化氢化	71
4.2.2 亲电加成反应	73
4.2.3 与卡宾加成	79
4.2.4 自由基加成反应	80
4.2.5 烯烃 α -H 的反应	81
4.2.6 氧化反应	82
4.2.7 烯烃的聚合反应	86
4.3 烯烃的亲电加成反应机理 (Mechanism: Electrophilic Addition to Alkenes)	88
4.3.1 与卤素加成反应机理	89
4.3.2 与卤化氢加成反应机理	90
4.4 烯烃的制备(Preparation of Alkenes)	91
4.4.1 卤代烷消除卤化氢	91
4.4.2 邻二卤代烷消除卤素	92
4.4.3 醇消除水	92
4.4.4 炔烃的还原	93
4.4.5 烯烃的工业来源与制备	93
知识亮点 一种性信息素的合成	93
习题	94
第5章 炔烃和二烯烃的性质与制备(Properties and Preparation of Alkynes and Dienes)	97
5.1 炔烃和二烯烃的物理性质(Physical Properties of Alkynes and Dienes)	97
5.2 炔烃的化学性质(Chemical Properties of Alkynes)	98
5.2.1 炔烃的酸性	98
5.2.2 催化氢化	99
5.2.3 亲电加成反应	100
5.2.4 亲核加成反应	102
5.2.5 氧化反应	103
5.2.6 乙炔的聚合	103
5.3 炔烃的制备(Preparation of Alkynes)	104
5.3.1 由二卤代物双脱卤化氢	104
5.3.2 由炔化物离子的烷基化制备	105
5.4 共轭二烯烃的化学性质(Chemical Properties of Conjugated Dienes)	106
5.4.1 1,4-和 1,2-亲电加成反应	106

5.4.2	第尔斯-阿尔德环加成反应	108
5.5	周环反应(I):环加成和电环化反应[Pericyclic Reactions(I): Cycloadditions and Electrocyclic Reactions]	110
5.5.1	电环化反应	110
5.5.2	周环反应的理论	111
	知识亮点 保幼激素的合成	115
	习题	115
第6章	对映异构(Enantiomerism)	118
6.1	立体异构与手性分子(Stereoisomerism and Chiral Molecules)	118
6.1.1	立体异构	118
6.1.2	手性分子	119
6.1.3	手性与对称因素	119
6.2	光学活性(Optical Activity)	121
6.2.1	平面偏振光和旋光仪	121
6.2.2	比旋光度	123
6.2.3	对映体过量和光学纯度	123
6.3	含一个手性碳原子化合物的对映异构(The Enantiomerism with One Chiral Carbon)	124
6.3.1	费歇尔投影式	124
6.3.2	相对构型与绝对构型	125
6.3.3	R、S命名规则	126
6.4	含两个手性碳原子化合物的对映异构(The Enantiomerism with Two Chiral Carbons)	128
6.4.1	含有两个不相同手性碳原子的化合物	128
6.4.2	含有两个相同手性碳原子的化合物	128
6.5	环状化合物的对映异构(The Enantiomerism of Cyclic Compounds)	129
6.5.1	环丙烷衍生物	129
6.5.2	环己烷衍生物	130
6.6	不含手性碳原子化合物的对映异构(The Enantiomerism of Special Chiral Molecules)	130
6.6.1	丙二烯型化合物	131
6.6.2	单键旋转受阻的联苯型化合物	131
6.6.3	其他特殊结构手性化合物	132
6.7	外消旋体的拆分(Resolution)	132
6.8	亲电加成反应中的立体化学(The Stereochemistry of Electrophilic Addition)	134

知识亮点 手性药物	136
习题	136
第 7 章 芳香烃(Aromatic Hydrocanbons)	139
7.1 苯的结构(Structure of Benzene)	139
7.1.1 苯的凯库勒式	140
7.1.2 价键理论	141
7.1.3 苯的分子轨道	141
7.1.4 苯的共振式	142
7.2 单环芳烃的同分异构及命名(Isomers and Nomenclature of Monocyclic Aromatic Hydrocarbons)	143
7.2.1 一取代苯	143
7.2.2 二取代苯	144
7.2.3 三取代和多取代苯	145
7.2.4 芳基	145
7.3 芳烃的物理性质(Physical Properties of Aromatic Hydrocanbons)	146
7.4 单环芳烃的化学性质(Chemical Properties of Monocyclic Aromatic Hydrocanbons)	146
7.4.1 亲电取代反应	147
7.4.2 加成反应	152
7.4.3 氧化反应	152
7.4.4 烷基苯的反应	153
7.5 苯环上亲电取代反应的反应机理(Mechanism; Eletrophilic Aromatic Substitution to Benzene)	154
7.5.1 硝化反应的机理	154
7.5.2 卤代反应的机理	155
7.5.3 磺化反应的机理	155
7.5.4 傅-克烷基化反应机理	155
7.5.5 傅-克酰基化反应机理	156
7.6 苯环上亲电取代反应的定位规律(Directing Rules of Aromatic Electrophilic Substitution)	156
7.6.1 两类定位基	156
7.6.2 定位规律的理论解释	158
7.6.3 二元取代苯的定位规律	159
7.6.4 取代定位规律在有机合成中的应用	161
7.7 多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocanbons)	162
7.7.1 联苯	162

7.7.2 萘	162
7.7.3 蒽和菲	166
7.8 非苯芳烃(Non-Benzenoid Aromatics)	168
7.8.1 休克尔规则	168
7.8.2 非苯芳烃	169
知识亮点 富勒烯	171
习题	172
第8章 有机化合物的波谱分析(Spectroanalysis of Organic Compounds)	177
8.1 红外光谱(Infrared Spectroscopy)	177
8.1.1 红外光和红外光谱	177
8.1.2 分子的振动与红外光谱	178
8.1.3 有机化合物基团的特征频率	179
8.1.4 影响特征频率的因素	181
8.1.5 烃的红外光谱	182
8.1.6 红外光谱图解析	184
8.2 紫外吸收光谱(Ultraviolet Absorption Spectroscopy)	186
8.2.1 紫外光与紫外吸收光谱	186
8.2.2 电子跃迁	186
8.2.3 紫外吸收与分子结构	188
8.2.4 紫外光谱的应用	191
8.3 核磁共振谱(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)	192
8.3.1 核磁共振的基本原理	192
8.3.2 电子核磁屏蔽	193
8.3.3 核磁共振谱仪	194
8.3.4 化学位移	194
8.3.5 信号数量	198
8.3.6 峰面积	199
8.3.7 自旋偶合与自旋裂分	200
8.3.8 氢核磁共振谱图解析及应用	203
8.4 质谱(Mass Spectrometry)	206
8.4.1 质谱简介	206
8.4.2 用质谱确定分子式	206
8.4.3 质谱中的碎裂方式	208
知识亮点 I ^{13}C 核磁共振谱简介	212
知识亮点 II 核磁共振影像	213
习题	213

第 9 章 卤代烃(Halohydrocarbons)	217
9.1 卤代烃的分类和命名(Classification and Nomenclature of Halohydrocarbons)	217
9.1.1 卤代烃的分类	217
9.1.2 卤代烃的命名	217
9.2 卤代烃的物理性质和光谱性质(Physical Properties and Spectroscopy of Halohydrocarbons)	219
9.2.1 卤代烃的物理性质	219
9.2.2 卤代烃的光谱性质	220
9.3 一卤代烷的化学反应(Reactions of Alkyl Halides)	222
9.3.1 亲核取代反应	222
9.3.2 消除反应	224
9.3.3 与金属反应	225
9.3.4 还原反应	227
9.4 亲核取代反应的机理(Mechanism of Nucleophilic Substitution)	227
9.4.1 两种反应机理	228
9.4.2 影响亲核取代反应的因素	230
9.4.3 亲核取代反应的立体化学	235
9.5 消除反应的反应机理(Mechanisms of Elimination)	238
9.5.1 两种反应机理	238
9.5.2 消除反应的取向	239
9.5.3 消除反应的立体化学	241
9.5.4 消除反应与亲核取代反应的竞争	242
9.6 卤代烯烃和卤代芳烃(Alkenyl Halides and Aryl Halides)	244
9.6.1 卤代烯烃	244
9.6.2 卤代芳烃	246
9.7 一卤代烃的制备(Preparation of Halohydrocarbons)	247
9.7.1 由烃制备	247
9.7.2 由醇制备	248
9.7.3 卤代物的互换	249
知识亮点 I 有机氟化合物	249
知识亮点 II 相转移催化	250
习题	251
第 10 章 醇和酚(Alcohols and Phenols)	254
10.1 醇和酚的结构和分类(Structure and Classification of Alcohols and Phenols)	254
10.2 醇和酚的命名(Nomenclature of Alcohols and Phenols)	255

10.3 醇和酚的物理性质与光谱性质(Physical Properties and Spectroscopy of Alcohols and Phenols)	257
10.3.1 醇的物理性质和光谱特性	257
10.3.2 酚的物理性质和光谱性质	258
10.4 醇和酚的酸性(Acidity of Alcohols and Phenols)	260
10.4.1 醇的酸性	260
10.4.2 酚的酸性	261
10.5 醇的反应(Reactions of Alcohols)	262
10.5.1 醇的氧化	262
10.5.2 醇与氢卤酸反应	264
10.5.3 醇与氯化亚砷反应	266
10.5.4 醇与卤化磷的反应	267
10.5.5 醇的脱水反应	267
10.5.6 酸催化醇脱水反应的反应机理	269
10.5.7 醇的酯化反应	271
10.5.8 二醇的特殊反应	272
10.6 醇的制备(Preparation of Alcohols)	274
10.6.1 卤代烃的水解	274
10.6.2 由烯烃制备	274
10.6.3 从格氏试剂制备	275
10.6.4 羰基化合物的还原	276
10.7 硫醇(Thiols)	276
10.7.1 物理性质	277
10.7.2 制备方法	277
10.7.3 化学性质	277
10.8 酚的制备(Preparation of Phenols)	278
10.9 酚的反应(Reactions of Phenols)	279
10.9.1 与三氯化铁的显色反应	280
10.9.2 氧化反应和还原反应	280
10.9.3 芳环上的亲电取代反应	280
10.10 周环反应(Ⅱ): σ -迁移反应[Pericyclic Reaction (Ⅱ): Sigmatropic Reaction]	283
知识亮点 醇的生物氧化	284
习题	285
第11章 醚、环氧化合物、硫醚(Ethers, Epoxides, Sulfides)	288
11.1 醚的结构和命名(Structure and Nomenclature of Ethers)	288
11.1.1 醚的结构与极性	288

11.1.2 醚的命名	289
11.2 醚的物理性质和光谱性质(Physical Properties and Spectroscopy of Ethers)	290
11.2.1 醚的物理性质	290
11.2.2 醚的光谱性质	292
11.3 醚的反应(Reactions of Ethers)	293
11.3.1 醚键的断裂	293
11.3.2 醚的自动氧化	294
11.4 醚的制备(Preparation of Ethers)	294
11.4.1 威廉姆逊合成法	294
11.4.2 烯烃的烷氧汞化-去汞法	295
11.4.3 乙烯基醚的合成	295
11.5 环氧化合物(Epoxides)	296
11.5.1 环氧化合物的制备	296
11.5.2 环氧化物的开环反应	297
11.5.3 环氧化物开环反应的取向	299
11.5.4 环氧化物与格氏试剂和有机锂试剂的反应	300
11.5.5 冠醚络合物	301
11.6 硫醚(Sulfides)	301
11.6.1 硫醚的制备	301
11.6.2 硫醚的性质	302
知识亮点 环氧树脂——现代胶粘剂	303
习题	304

第 1 章 绪 论

(Introduction)

1.1 有机化学和有机化合物

(Organic Chemistry and Organic Compounds)

1.1.1 有机化学和有机化合物的特性

有机化学是一门基础学科，是化学的一个分支，是研究有机化合物的结构、性质及变化规律的科学。

有机化合物在组成上通常含有碳、氢两种元素。从结构上，可以将碳氢化合物看作有机化合物的母体，而将有机化合物中氢原子被其他原子或基团直接或间接取代后生成的化合物，看作是其衍生物，所以有机化合物（简称有机物）可定义为碳氢化合物及其衍生物。有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的学科。

有机化学是一门独立的学科，一方面是因为有机化合物的数目非常庞大，且种类繁多，用途广泛。据统计目前有机化合物有几千万种以上，这个数目还在不断增长，而其他 100 多种元素形成的无机物只有几万种。更主要的原因是有机化合物在结构和性质上，与典型的无机化合物有着明显的差别。

由于组成有机化合物最基本的碳原子的特殊性质，如碳原子是四价的、可自相结合成键以及难以得失电子等，使得碳原子与碳原子之间，碳原子与其他原子之间能够形成稳定的共价键，可以通过单键、双键、叁键连接成链状或环状化合物。共价键是一种刚性键，因此以共价键相连接的原子有一定的次序。组成相同的化合物，由于原子相互连接的次序不同，化合物的性质也不同，这就产生了各种同分异构体。有机化合物的同分异构现象很普遍，造成有机化合物的数目非常庞大。

有机化合物与无机化合物相比，性质上有明显差异：大多数有机化合物可以燃烧；一般有机化合物热稳定性差，易受热分解，许多有机物 200~300℃ 逐渐分解；许多有机物在常温下是气体、液体，固体有机化合物的熔点较低；大多数有机化合物不溶于水，而易溶于非极性或极性小的有机溶剂，如苯、乙醚、丙酮、石油醚等；有机化合物的反应速率一般较小，通常需要加热或加催化剂，而且副反应较多。当然也有例外，如四氯化碳不但不易燃烧，而且可以作灭火剂。糖、乙醇极易溶于水，三硝基甲苯（TNT）的反应以爆炸的方式进行。

有机化合物与人们的生活密切相关,人们的衣、食、住、行都离不开有机化合物。脂肪、蛋白质和碳水化合物是有机化合物,煤、天然气、木材、石油是有机化合物;羊毛、棉花、纤维、塑料、染料、化妆品以及各种药物、添加剂等的主要组分都是有机化合物。

在有机化学基础上发展起来的有机化学工业,在国民经济和现代科学技术发展的过程中占有极为重要的地位。近些年来,有机化学在物理、数学、生物等学科及化学其他分支学科如物理化学和生物化学的配合下,对复杂的有机分子,特别是和生命现象密切相关的蛋白质、核酸等天然有机物的结构、性能和合成方法的认识有了迅速的发展。这不仅使得有机化学本身得到进一步的发展,同时对于人们认识复杂的生命现象、控制遗传、征服顽固病症和造福人类都起着重要的作用。

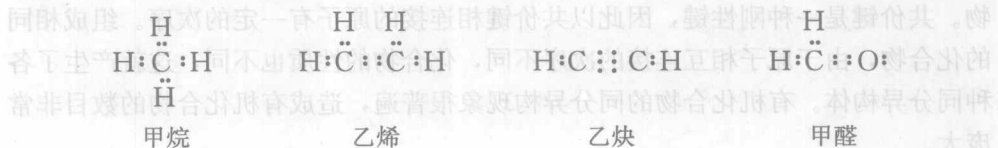
1.1.2 有机化合物的结构式

分子是由组成的原子按一定的排列顺序相互影响、相互作用而结合在一起的一个整体,这种排列顺序和相互关系称为分子结构。分子结构通常包括组成分子的原子相互连接的顺序和方式,以及各原子在空间的相对位置,即分子结构包括分子的构造、构型和构象(将在以后章节中讨论)。

分子结构通常用构造式表示,有机化合物的构造式常用以下几种方法表示:

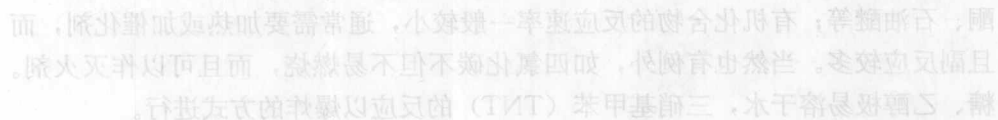
1. 电子式

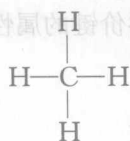
用元素符号和电子符号来表示化合物构造的化学式。书写时,每个原子最外层电子都必须表示出来,单键用一对电子表示,双键用两对电子表示,未成键电子也要表示出来。例如:



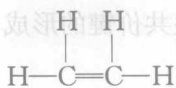
2. 凯库勒式

用元素符号和价键符号表示化合物构造的化学式称凯库勒(Kekule)式。书写时用一条短线来表示一个共价键,如果有孤对电子,仍然用点表示。例如:

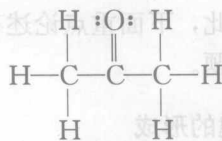




甲烷



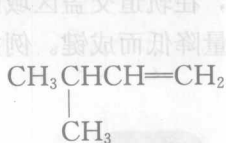
乙烯



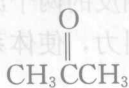
丙酮

3. 构造简式

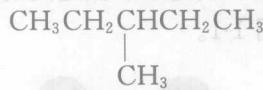
以上两种写法书写起来都不方便。用构造简式表示是把所有单键和孤对电子都省略，主键沿水平线书写，与其相连的氢原子通常写在相应碳原子的右边，同一碳原子上的氢合并，用阿拉伯数字表示氢的数目写在 H 的右下脚。其他取代基（主链上的取代基）用一条短线连接起来。例如：



3-甲基-1-丁烯



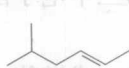
丙酮



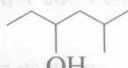
3-甲基戊烷

4. 键线式

键线式是将碳、氢元素符号省略，用线表示键，用两条线的交接处或线的始端和末端表示碳原子，碳、氢以外的元素或基团要写出来。这种表示方法常用来表示环状化合物，有时也表示非环状化合物。例如：



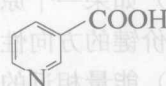
5-甲基-2-己烯



5-甲基-3-己醇

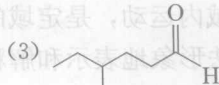
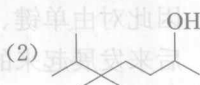
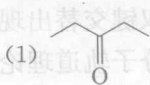


环己酮



3-吡啶甲酸

练习 1.1 写出下列键线式相应的构造简式。



1.2 共 价 键

主键干申权如育中余里键合共丁 (Covalent Bond) 最平 1932 最余里键合干分

共价键的概念是路易斯 (G. N. Lewis, 1875—1946 年) 于 1916 年提出来的，所谓共价键即电子对共用或者称电子配对形成的化学键。有机化合物分子中主要的、典型的化学键是共价键，以共价键结合是有机化合物分子基本和共同的

结构特征。为此,下面重点论述有关共价键的形成、共价键的属性和共价键的断裂等方面的问题。

1.2.1 共价键的形成

对于共价键形成的理论解释,常用的有价键理论和分子轨道理论。

1. 价键理论

价键理论认为原子轨道的重叠或两个原子自旋相反的未成对电子的配对形成共价键。其主要内容如下:

(1) 成键原子的原子轨道(从电子云的概念讲也可以说是电子云)相互交盖形成共价键。两个原子轨道中自旋相反的两个原子,在轨道交盖区域内为两原子共有,增加了成键原子核之间的吸引力,使体系能量降低而成键。例如,氢分子的形成见图 1-1。



图 1-1 两个氢原子的 1s 轨道交盖形成氢分子

(2) 电子云重叠越多,形成的键越强,即共价键的键能与原子轨道的重叠稳定程度成正比。因此,要尽可能在电子云密度最大的地方重叠,这就是共价键的方向性。

(3) 如果一个原子的未配对电子已经配对,就不能再与第三个电子配对,这就是共价键的方向性。

(4) 能量相近的原子轨道可以进行杂化,组成能量相等的、成键能力更强的杂化轨道,如碳原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化轨道(详见 2.2 节)。

根据共价键理论的观点,成键电子处于两原子之间,即分子中的价电子被定域在两原子核区域内运动,是定域的。因此对由单键、双键交替出现的多原子分子形成共价键无法形象地表示和解释。后来发展起来的分子轨道理论,对这些问题有了较满意的解释。

2. 分子轨道理论

分子轨道理论是 1932 年提出来的,它放弃了共价键理论中有成对电子的主张,认为分子中的电子属整个分子所有,从分子的整体出发去研究分子中的电子状态。

分子轨道是电子在整个分子中运动状态的函数,常用 Ψ 表示。分子轨道理论的主要内容如下: