

654

有机化学

(林业、森保、水保各专业适用)

北京林学院

化学教研組有机化学課程組編

1965.8.

有机化学

(林业、森保、水保各专业用)

編 北京林学院化学教研組
有机化学課程組
印 北京林学院講义室
校 楊涵貞
號 65·461

开本 787×1092毫米 1/16
字数 242,000

目 录

第一章 绪论

一、有机化学研究的对象	1
二、有机化合物的特性	2
三、碳原子的结构	3
四、有机化合物的分类	5
五、有机化学在国民经济中的重要性	6

第二章 脂肪烃

一、烃的定义及分类	8
二、脂肪烃的命名、通式及同系列	8
三、脂肪烃的同分异构现象	10
四、烷烃的存在及性质	11
五、不饱和烃的性质	13
六、脂肪烃的结构与化学性质的关系	18

第三章 芳香烃

一、芳香烃的涵义及主要来源	23
二、苯的结构	24
三、单环芳香烃（苯及其同系物）	25
四、多环芳香烃	34

第四章 卤代烃

一、卤代烃的分类、命名及同分异构	38
二、卤代烃的性质	39
三、不饱和卤代烃及芳香卤代烃的特性	41
四、个别化合物	42

第五章 醇、酚、醚

一、醇	45
二、酚	50
三、醚	53

第六章

一、醛、酮的定义、分类及命名	55
二、醛、酮的性质	56
三、个别化合物	61

第七章 羧酸及其衍生物

一、羧酸	64
羧酸的定义、分类及命名	64

(一) 一元羧酸	64
(二) 二元羧酸	68
二、羧酸衍生物	73
(一) 酰氯、酰胺、酯和酸酐的性質	73
(二) 碳酰胺(尿素)	75

第八章 胺

一、胺的定义、分类和命名	78
二、胺的制备	78
三、胺的性質	79
四、重氮盐及偶氮化合物	84

第九章 羟酸、酮酸

一、取代酸的定义、分类和命名	88
二、羟酸	89
三、酮酸	96

第十章 杂环化合物及生物碱

一、杂环化合物的定义	99
二、杂环化合物的分类及命名	99
三、杂环化合物的结构与性質	101
四、生物碱	108

第十一章 脂类

一、油脂	111
二、磷脂	114
三、蜡	115
四、甾醇(固醇)	116

第十二章 碳水化合物

一、碳水化合物的涵义和分类	118
二、单糖	118
I、单糖的结构及立体异构	118
II、单糖的性質	121
III、单糖的环型结构	124
三、二糖	128
四、多糖	130
I、淀粉	130
II、纖維素	131
III、甲壳素	133
IV、果胶物質	133
V、半纖維素	134
VI、木素	134

第十三章 氨基酸及蛋白质

一、氨基酸	135
-------	-----

I、氨基酸的分类和命名.....	135
II、氨基酸的性质.....	136
二、蛋白質.....	139
I、蛋色質的組成及分类.....	139
II、蛋白質的結構.....	139
III蛋白質的性质.....	140
第十四章 萜类化合物	
一、萜类化合物的一般概念.....	143
二、开鏈萜.....	143
三、单环萜.....	144
四、双环萜.....	145

刘廷兰 於北林 65.8.

第一章 緒 論

一、有机化学研究的对象

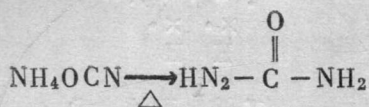
我們知道化学是研究物質及其变化的科学。而有机化学則是研究有机物質及其变化的科学。那么，什么是有机物質呢？对于这个概念，按我們近代的看法——有机物質就是碳氢化合物及其衍生物。因此，有机化学研究的对象是碳氢化合物及其衍生物。換句話說，有机化学是碳氢化合物及其衍生物的化学。

有机化学的这样一个定义，是随着社会生产力的发展和人类对物質世界認識的增长而逐步确定的，是通过唯物和唯心思想的斗争而明确涵义的。

远在史前人类就从大自然攫取了各种物質，以供生活及生产的需要；同时在实践中逐渐地发现了一些物質的变化，形成化学知識。人們为了便于深入地認識物質，长期来进行物質分类的尝试；直到十七世紀中叶化学家才把自然界中所有物質按来源分为三类：矿物物質、植物物質、动物物質。但在以后的研究中发现有些物質在植物和动物中都能存在，于是植物物質和动物物質之間的界限逐渐消除，开始把来自生物界的物質統称为有机物質，来自非生物界的物質則称为无机物質。

显然，“有机”这个术语当初是与生物联系了起来。同时当时所有的有机物質都来自生物界，从未有人在实验室内合成。因而当时著名的瑞典化学家貝蔡留斯（Berzelius）認為：有机物質不能在普通的物理及化学力量的影响下制成，而需要特殊的“生命力”；生物具有“生命力”，故只有生物才能进行那些在实验室中所不能进行的化学反应。他定义有机化学是“动植物物質或在生命力影响下生成物質的化学”。从而就以神秘的生命力学說割断了有机物質和无机物質之間的联系，使之二者对立。这种不可思議的唯心观点，否認了人工合成有机物質的可能性，大大阻碍了有机合成方面的研究，影响了有机化学的发展。

可是，在有机化学的进一步发展中，一系列重要的有机物质被人工合成，如1828年浮勒（Wöhler）从无机物氰酸铵加热得到尿素。



尿素之合成，动摇了“生命力”学說，启发了化学家合成有机物的可能性。随之醋酸、脂肪、糖等有机物被人工合成，在实验事实的面前唯心的“生命力”学說终于遭到破产。人們开始明白，无机物和有机物之間并没有不可逾越的鴻溝，在实验室中用人工的方法可以象合成无机物一样的来合成有机物，問題在于如何創造能够使有机合成实现的条件而已。

然而，化学家們在分析有机物質的研究工作中，发现所有的有机物質都含有碳及氢元素，根据这种不同于无机物的事实，从十九世紀中叶开始把有机化学視為“含碳化合物的化学”。但这并未确切地反映出有机化学的特点，如把 CO_2 、 CaCO_3 等放在有机化学中討論，显然是不适当的。目前对有机化学更确切地看法是“碳氢化合物及其衍生物的化学。”

“有机化学”这个术语，虽作为历史产物沿用下来，可是它的涵义已发生了根本的变化。

二、有机化合物的特性

有机化合物与无机化合物之間虽然没有什么不可逾越的界限，但有机化合物究竟具有一些不同于无机化合物的特性。例如：

I. 有机化合物数目繁多。现在已知的有机物在一百万种以上，而无机化合物仅五万种左右。

II. 大多数有机化合物易燃烧，易受热分解；固体有机化合物的熔点，一般不超过400°。而无机化合物通常不易燃烧，无机盐往往难于熔化。

III. 有机化合物大多数难溶于水，易溶于有机溶剂。而无机化合物则易溶于水，难溶于有机溶剂。

IV. 有机化合物间的反应速率缓慢，且常有副反应发生。而无机化合物的离子反应，常在瞬间完成。

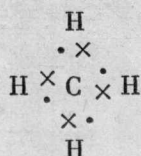
但应该注意到这些特性的相对性，如四氯化碳是不易燃的有机化合物，低级的醇、酸等有机化合物又能溶于水。

这些特性及反应性能与无机化合物有显明的区别，因此在研究有机化合物中发展了独特的方法，这就必然使有机化学形成一门独立的学科。

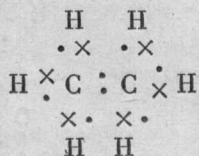
三、碳原子的结构

有机化合物为什么具有不同于无机化合物的特性呢？根据布特列洛夫（А.М.Бутлеров）结构理论的观点，是由有机化合物的分子结构所决定；首先与组成有机化合物的主要元素——碳原子的结构特性密切相关。

碳元素处在门捷列夫（Д.И.Менделеев）周期表中的中间位置——第四族，它含有四个价电子，所以对电子的授受能力很弱，很难通过获得电子或失去电子的方式来形成离子化合物；它却通过共享电子对的方式与其他元素结合，形成共价化合物，在碳与碳之间也可通过共享电子对的方式彼此结合起来，如甲烷、乙烷分子的电子结构式所表示：



甲烷电子结构式

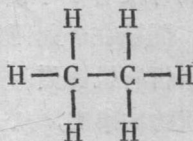
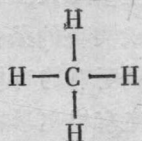


乙烷电子结构式

·表示C原子供出的电子

×表示H原子供出的电子

在分子结构式里，每一对共享电子常用短线来表示，这样甲烷和乙烷的分子就有如下的普通结构式：



由原子间共享电子对而形成的化学键叫共价键，有机化合物分子中原子与原子间多半通过共价键相结合。所以大部分有机化合物不发生电离作用，它们的反应通常是由分子间经过

多次的相互碰撞所引起，而不是离子間的反应，因而反应速率緩慢。有机化合物的非离子性，也是引起它难溶于水的原因。有机化合物間的引力是范德华尔引力，要比无机离子間的靜电引力小得多，所以有机化合物的熔点比无机盐类低。

I. 碳原子结构的正四面体学說

布特列洛夫在結構理論中还預言了化合物分子中的原子并非平面而具有空間排列的立体特征。果然，在1874年范霍夫 (J.H. Vant Hoff) 和列貝尔 (J.A. LeBel) 提出了碳原子的正四面体学說，它正确的反映了分子中碳原子的立体結構情况，解釋了許多过去所不能理解的实验事实（旋光异构），而且成为立体化学发展的基础。根据学說，碳原子位于正四面体的中心，而碳原子的四个价键从正四面体的中心指向四个頂角。从几何学的計算，四个价键彼此間的夹角是 $109^{\circ}28'$ ，同时四个价键是相等的。下面是甲烷分子中碳原子的正四面体模型图：

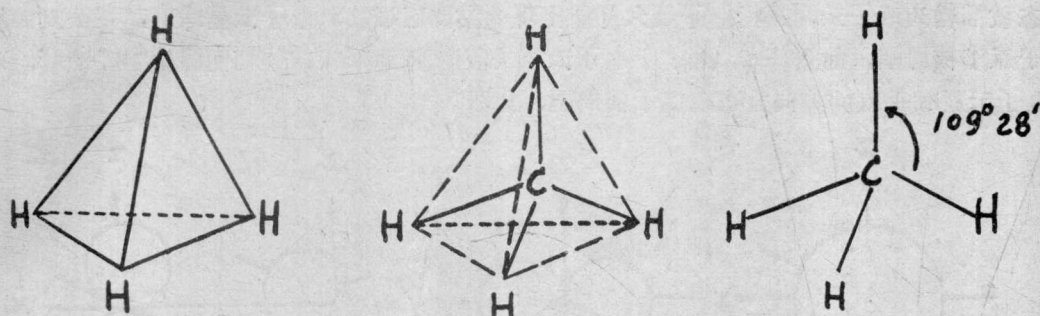


图1—1 甲烷分子中碳原子的正四面体模型

I. 碳原子结构的量子力学概念

根据量子力学概念，原子核外的电子是由内向外，即距核由近到远的分层排着，这种电子层依次用符号K, L, M...表示，相应于1, 2, 3...层，这个数字称为主量子数。每层中所容纳的最多电子数分别为2, 8, 18...；即主量子数为1的K层中只能容纳2个电子，主量子数为2的L层中至多容纳8个电子。

量子力学規則指出，同一电子层的各个电子所处的能级还多少有些不同，因此把每一电子层还可划分为一个或一个以上的电子亚层，它反映着同一电子层中的各个电子在能级上的差别；这些亚层依次用符号s, p, d...表示。每一电子层中所能包含的亚层数与该电子层的主量子数相等，例如K层的主量子数为1，所以只有一个S亚层；L层的主量子数为2，就有s和P两个亚层。为了区别不同电子层的亚层起见，常把所属电子层的主量子数标在亚层符号前面，例如1S表示第一层的S亚层，2P表示第二层的P亚层。

根据量子力学規則的計算，每种亚层中容纳的电子数各不相同，S亚层中最多能容纳两个电子，P亚层中最多能容纳6个电子。亚层中的电子数常写在亚层符号的右上角，例如 $1S^2$ 表示第一层的S亚层中有两个电子； $2P^3$ 表示第二层的P亚层中有三个电子。

根据鲍利 (Pauli) 不相容原理，同一个电子轨道里不能有两个（自旋方向相反）以上的电子。因此6个P电子又分别位于三个不同的P轨道，即 P_x^2 , P_y^2 , P_z^2 三个轨道。当亚层中的电子数未达到最大容量数目时，电子要尽量单独的分占多个轨道。

现按量子力学概念，将有机化学中最常见元素—H, C, N, O的电子分布情况，列于下表：

表 1—1

氫.碳.氮.氧的电子分布表

元 素	原 子 序	电 子 层		
		K 层 (主量子数 = 1)	L 层 (主量子数 = 2)	
			S 亚层	P 亚层
H	1	$1S^1$		
C	6	$1S^2$	$2S^2$	$2P_x^1 2P_y^1$
N	7	$1S^2$	$2S^2$	$2P_x^1 2P_y^1 2P_z^1$
O	8	$1S^2$	$2S^2$	$2P_x^2 2P_y^1 2P_z^1$

量子力学認為繞原子核高速运动着的电子象云雾一样籠罩着原子核的四周, 将这种运动状态被描繪为电子云, 是指电子最大可能出現的空間区域。S 电子云呈球形, 完全对称地分布于原子核周圍, 如图1—2 (a); P 电子云象去柄的 哑鈴形状, 其切面图呈“8”字形, 三个 P 电子云互成垂直的方向分布在原子核周圍, 如图1—2(b)。

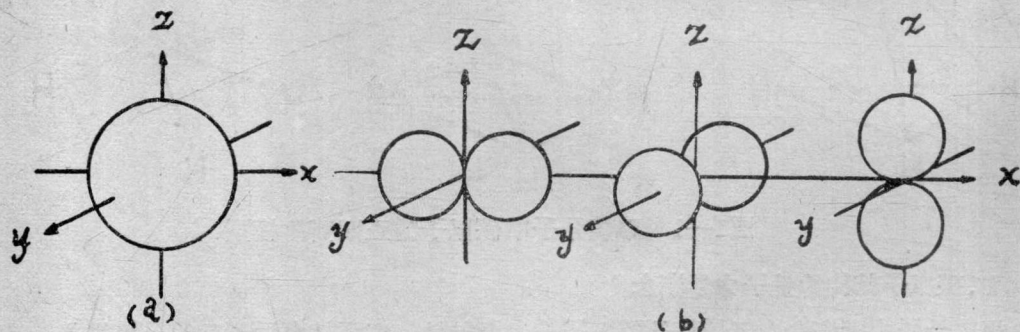
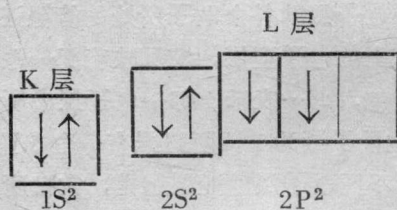
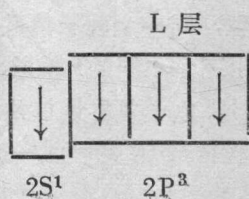


图1—2 S(a)和P(b)电子云

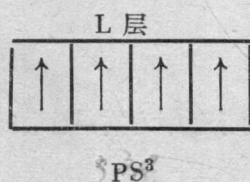
碳元素的原子序数为 6, 即核外电子有六个。根据量子力学的概念, 在稳定状态时, 碳原子的六个电子的排布为: $1S^2 2S^2 2P^2$, 如



从中看出, 在四个价电子中只有两个 P 电子是未成对的, 則应形成两价碳的化合物。但在大多数場合下碳原子是四价而不是两价。事实上与 2P 处于同一能級的 2S 电子可經過激化过程, 其中一个 2S 电子跳至 2P 的空軌道里, 得到四个未成对的价电子, 而形成四价化合物。



在这四个价电子中,有一个S电子,三个P电子,而S电子云形状与P电子云形状不同,能级也有所差别;因此当形成四价碳的化合物后,其中一个键(S电子)与其余三个键(P电子)有所差别。但实际上碳原子的四个价键是完全相等的。1931年鲍林(Pauling)提出了电子云的杂化概念。根据这个概念,碳原子的四个价电子在成键前,由于原子间的相互影响而电子云进行重新分配,这个过程称为杂化。当碳原子的一个S电子和三个P电子进行杂化后,形成四个新的电子云状态,称 SP^3 杂化态(或 SP^3 杂化轨道)。



四个 SP^3 杂化电子的能量相等(其中包括1/4的S成份,3/4的P成份)。 SP^3 杂化电子云形状已经不再是单纯的S电子云(球形)和P电子云(“8”字形)的形状,而是电子云集中于对称轴的一个方向的 Sp^3 杂化轨道:

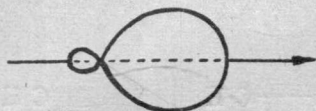


图1—3 SP^3 杂化轨道

四个形状相同的 SP^3 杂化轨道对称地分布在碳原子的周围,四个对称轴间成 $109^\circ28'$,形成正四面体。这与四面体学说是相符合的。

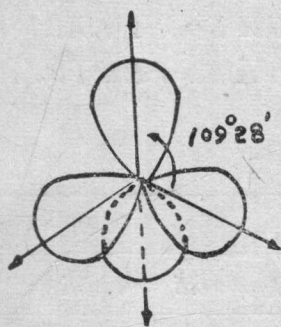
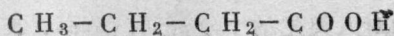
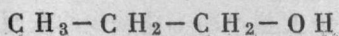
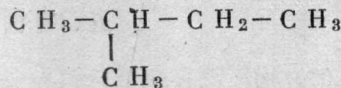
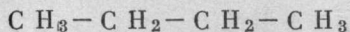


图1—4 碳原子的四个 SP^3 杂化轨道分布

四、有机化合物的分类

有机化合物数目繁多,为了研究方便起见,将它们进行系统的分类是很必要的。碳原子构成了有机化合物的骨架,所以根据分子结构中碳键的结合形式不同可进行分类:

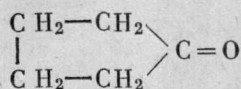
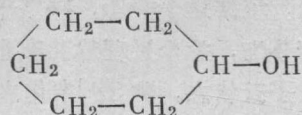
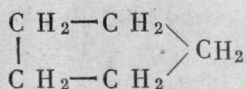
I. 链状化合物(或脂肪族化合物): 分子中的碳原子结合成或长或短的链子。如



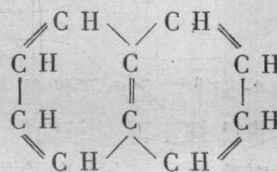
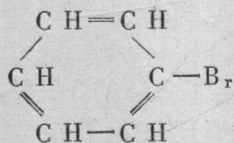
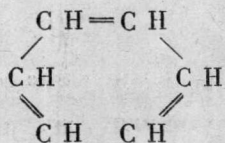
I 环状化合物 分子鏈閉合成环的化合物。

1、脂环化合物 分子的碳鏈閉合成环，性質和脂肪族化合物相似，故称脂环化合物。

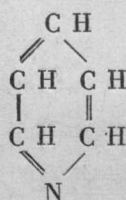
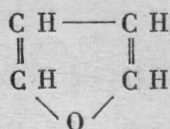
如



2. 芳香族化合物 这类化合物分子中均有一种特殊结构的六碳环——苯的成份。如



3. 杂环族化合物 这类化合物具有环状结构，但在环中除碳原子外，还有其它杂原子，如 O, S, N 等，故称杂环。如



除上述的分类方法以外，还可根据有机分子中所含的功能团不同进行分类。所谓功能团就是有机化合物中决定化合物典型性质的原子或原子团。将含相同功能团的化合物可归为一类来讨论。如表1—2中的举例：

表 1—2

化 合 物 分 类	功 能 团	
	结 构 式	名 称
卤 代 烃	$-\text{X}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	卤 素 基
醇 和 酚	$-\text{OH}$	羟 基
醛 和 酮	$\text{>C} = \text{O}$	羰 基
羧 酸	$-\text{COOH}$	羧 基
胺	$-\text{NH}_2$	氨 基

五、有机化学在国民经济中的重要性

有机化合物广泛存在于自然界中，动植物、煤、石油和木材等都是它的主要来源。而有机化合物对人类生活十分密切，是衣、食、住、行及工农业生产所不能缺少的东西。因而研

究有机化合物的有机化学是随着工农业生产的发展而发展起来的。

有机化学工业是一个多行业，多品种的工业部门，包括石油、染料、塑料、橡胶、纖維、油漆、藥物、炸藥及造紙、制革、油脂、酿酒、制糖等工业。所以有机化学工业为国民經济各个部門服务，它以上万种的化工原料和制成品，供应重工业、輕工业、农业、交通运输业和国防工业作为原料和材料；或者直接供給人民生活的需要。例如汽車制造、飞机制造、造船和电机等制造业，需要大量的塑料、合成纖維、油漆和橡胶等高分子制品。在农业及林业上，有机工业提供了各种各样的杀虫剂，除莠剂，肥料及生长刺激剂等，保证了农业增产及林木的培育。交通运输业中需要大量的各种石油产品。国防业和开矿业需大量的炸藥，人民生活同有机化学工业有着更加广泛和密切的联系；我們只要到百貨公司看一下，就可以发现，絕大多数的物品与有机化学工业有关。但有机化学工业的发展都依赖于有机化学的成就。

有机化学与林业的关系也十分密切。就林业、园艺、水保、森保等专业的学生来講，学习有机化学这门基础課的目的在于系統地掌握有机化学基本原理，認識有机化合物的基本性質及其变化規律，为进一步了解同林业有关的各种生理、生化过程創造必要的条件，亦为学习植物生理学、植物化学保护学、土壤学、微生物学等課程，奠定必要的基础知識。

有机化学在森林綜合利用方面，也显示了不可估量的作用。大家知道，木材是国民經济各部門不可缺少的宝貴原料。近代木材緊張是世界上所有工业发达国家的一个共同問題。而解决木材問題的基本途徑：除植树造林、扩大森林資源外；还有通过木材綜合利用，使同数量的木材生产更多的产品。当前，木材綜合利用中，进行胶合板、纖維板、刨花板、木絲板及細工木板等生产，不仅合理进行了木材加工，而且充分利用了枝桠、梢头木、边材、碎材、刨花等廢材，大大提高了木材利用率。但应该注意，这些产品的生产，是离不开胶合剂的，掌握胶合剂技术是有賴于有机化学知識的。

树木的枝、叶、根、皮及截头、碎料、鋸屑等廢料，也可通过不同的化学过程，提煉出許多重要的化工原料，如醋酸、甲醇、丙酮、酒精、糠醛、单宁等。木材也是造紙、人造絲的原料。这种木材的化学利用，当然离不开有机化学知識。

因此，学习有机化学，不仅能扩大知識領域和深化对物質世界的認識，更重要的，有机化学知識有助于对林木生长发育規律的認識和掌握，进而为林业生产实践服务。

第二章 脂肪烃

一、烃的定义及分类

含碳和氢两种元素的有机化合物称为烃。烃分子中的氢原子被其他功能团取代后，形成烃的多种衍生物，所以烃可视为一切有机化合物的母体。

按烃分子中碳原子连接方式的不同，可把烃进行如下分类：

I 链状烃（脂肪烃） 分子中的碳原子连接成链。但根据分子中碳氢的比例又可分为两类：

1. 饱和烃（烷烃） 分子中碳原子之间均以单键相连，与碳结合的氢原子数目达到最高程度，故称饱和烃。

2. 不饱和烃 分子中的碳原子之间，除由单键相连外，尚有不饱和键存在，因而与碳结合的氢原子数目相应减少，故称不饱和烃。由于不饱和键的种类不同，不饱和烃又可分为烯烃、炔烃、二烯烃。

II 环状烃 分子中的碳键闭合成环。根据它们不同的特性，又可分为：

1. 脂环烃 其性质与脂肪烃相似，所例外的是三个、四个碳原子的环很不稳定，容易发生环的破裂。根据环中碳原子间结合方式的不同，脂环烃又可分为环烷烃，环烯烃等。

2. 芳香烃 分子中含有苯的结构单位，由于苯环的存在，引起了不同于脂肪烃的特性。根据分子中所含苯环的数目不同，又可分为单环芳香烃，多环芳香烃。

脂肪烃及脂环烃均可用一类通式 RH 来表示。芳香烃可用 ArH 通式来表示。当烃分子中减去一个氢原子之后，剩余部分称为烃基。如：

$R-$ 脂肪烃基	CH_3- 甲基
$Ar-$ 芳香烃基	C_6H_5- 苯基

二、脂肪烃的命名、通式及同系列

有机化合物结构复杂，数目繁多，曾由于没有统一的命名原则，一个化合物往往有几个名字。为了求得统一，国际化学界于 1892 年在日内瓦集会，拟定了统一的命名原则，称为日内瓦命名法。我国也根据此原则制定了系统命名法。

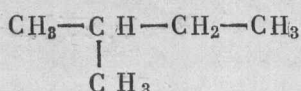
I 饱和烃（烷烃）的命名，同系列及通式

烷烃的命名原则：

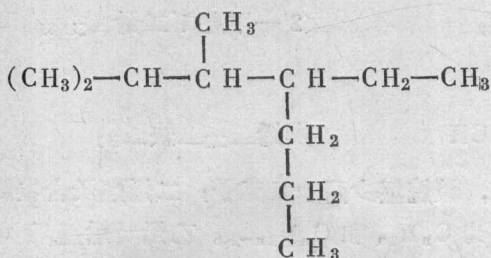
1. 选择一个最长的连续碳链作主链，主链的碳原子数目在十个以内，以天干（甲、乙、丙…）命名称；若碳原子数目在十个以上就以中国数字（十一，十二，十三…）命名称，并把它作为母体，称“某”烷。

2. 选择离支链最近的一端开始，将主链依次编号（1，2，3，4…）。

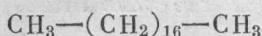
3. 将支链视为母体（主链）的取代基，把它的位置、数目和名称写在母体名称之前。其取代基的位置用 1，2，3…等阿拉伯字表示之，取代基数目用一，二，三…等数字表示之。简单的取代基写在前面复杂的写在后面。例如



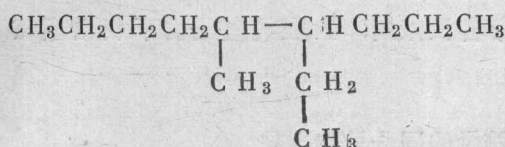
2-甲基丁烷



2,3-二甲基-4-乙基庚烷

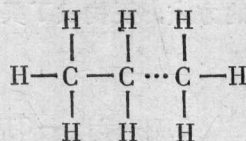
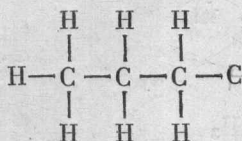
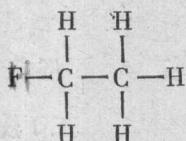


十八烷



5-甲基-4-乙基壬烷

甲烷 (CH_4) 是烷烃中最简单的一个化合物, 随着碳链的增长, 氢原子相应增加, 但增加是有一定比例的, 每增加一个C原子, 相应增加两个氢原子, 如:



若C原子数目为n时, 则H原子数目即为 $2n+2$, 因此可写出一个共同的式子 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 来表示出烷烃的组份, 这个共同式子称为烷烃的通式。符合这个通式的一系列化合物称为同系列。在同系列中的化合物互称同系物。由于这一系列中最简单的同系物为甲烷, 因此亦可称为甲烷系列。

I 不饱和烃的命名, 通式及同系列

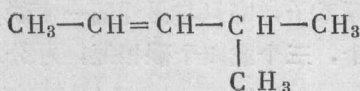
在不饱和烃的分子中碳-碳之间具有不饱和键(双键、叁键)的特征, 因此在命名中要首先考虑到不饱和键的存在。

命名原则:

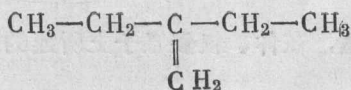
1. 选择一个包含不饱和键的最长连续碳链为主链。母体名称的确定类似于烷烃, 只是把“烷”字改为“烯, 炔或二烯”而已。

2. 以不饱和键最近的一端开始给主链碳原子依次编号。当双键和叁键同时存在于一个分子链中时, 应以距离双键近的一端开始编号。

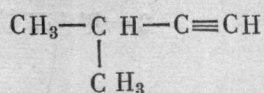
3. 支链视为主链的取代基, 将它的位置、数目和名称写在母体名称之前。在母体名称之后注明不饱和键的位置。例如:



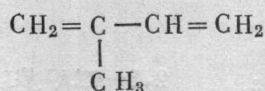
4-甲基戊烯-[2]



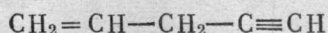
2-乙基丁烯-[1]



3-甲基丁炔—[1]



2-甲基丁二烯—[1, 3]



戊烯—[1]—炔—[4]

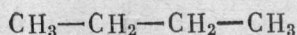
很显然，烯烃分子中由于双键的存在，较烷烃少两个H原子；二烯烃及含叁键的炔烃分子中少四个H原子；因而它们的通式分别为 C_nH_{2n} 和 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 。乙烯是烯烃系列中最简单的化合物，故将分子组成符合于通式 C_nH_{2n} 的开链化合物叫乙烯系列。同理，分子组成符合于通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 的含叁键的化合物叫做乙炔系列。

脂肪烃化合物尽管已制订出系统命名法原则，但在某些场合下仍沿着俗名或衍生物命名。

三、脂肪烃的同分异构现象

I 烷烃的同分异构现象

分子式相同，而结构式不同的现象称为同分异构现象。在烷烃中，从丁烷开始碳骨架的排列就有不同的方式，便构成了异构体，如：

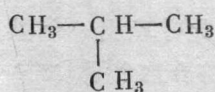


系统命名

俗名

丁烷

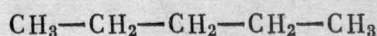
正丁烷



2-甲基丙烷

异丁烷

碳原子数目增多，异构体数目随之增加，如五个碳原子的烷烃有三种同分异构体。六个碳原子的烷烃就有五种同分异构体。例如：

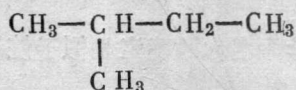


系统命名

俗名

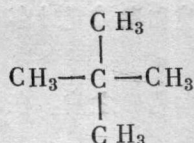
戊烷

正戊烷



2-甲基丁烷

异戊烷



2,2-二甲基丙烷

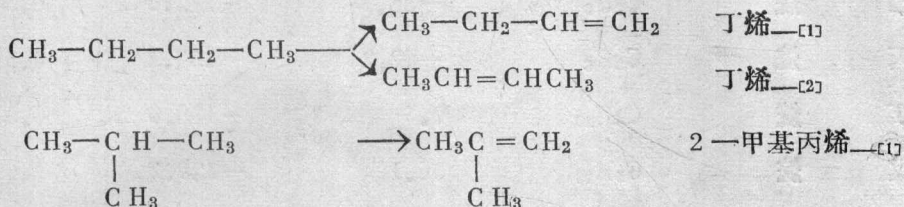
新戊烷

从上例中可看出，烷烃分子中碳链末端的碳原子，它只与另外的一个碳相连，称它为伯碳原子。在碳链中间的碳原子，能与另外的两个，三个或四个碳相连，可分别称为仲，叔，季碳原子。

在伯碳原子上所连的三个氢原子称为伯氢，在仲、叔碳原子上所连的氢原子，分别称为仲氢和叔氢。

I 不饱和烃的同分异构现象

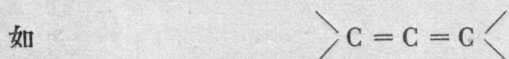
与烷烃相同，烯烃和炔烃，从含有四个C原子的化合物开始，由于碳骨架的排列方式不同，而出现同分异构体。但和烷烃不同，由于它们的不饱和键在分子碳链中所处的位置不同，也会引起同分异构现象。因此，不饱和烃的同分异构体数目要比烷烃多。如含有四个碳原子的烷烃只有两种同分异构体，而相应碳原子数的烯烃就有三种同分异构体。如：



四个碳原子的炔烃与烯烃有相似的情况。

二烯烃分子中有两个双键存在，根据两个双键在碳链中的相对位置不同，异构体的数目更多，总的可分为三类：

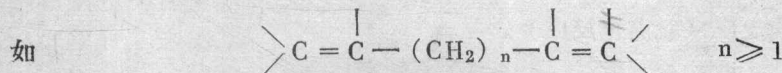
1. 累积二烯 两个双键连在同一个碳上。



2. 共轭二烯 两个双键被一个单键隔开。



3. 隔离二烯 两个双键被两个以上的单键隔离。



在三类二烯烃中，共轭二烯不论在实践上或理论上均很重要，是将来讨论的重点之一。

四、烷烃的存在及性质

I 烷烃的存在

烷烃广泛存在于自然界中。天然气及石油是烷烃的主要来源。天然气的重要成份是甲烷；我国四川是世界著名的天然气产地之一。天然气除作为气体燃料来使用外，近代已用来合成碳黑，乙炔，甲醛等重要化工原料，成为基本有机合成的基础之一。石油的成份较复杂，主要组成为烃类混合物，有烷烃，烯烃，环烷烃，芳香烃；多以烷烃为主。但随石油产区不同其组成成份往往不同。某些植物的叶子及果皮上的蜡层，含有高级烷烃，例如，白菜叶子上的蜡层中含有二十九烷，苹果皮上的蜡层中含有二十七烷及二十九烷。曾发现菲律宾植物海桐花树果实的精油中含有庚烷。

II 烷烃的性质

在常温下 C_1-C_4 的烷烃是无色气体， C_5-C_{16} 是无色液体， C_{17} 以上为无色固体。烷烃比水轻，不溶于水，易溶于乙醚，丙酮，酒精等有机溶剂中。烷烃的沸点，熔点，比重等物理常数均随着分子量的增加而升高。

表2—1

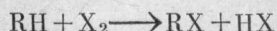
几种直链烷烃的物理常数

名 称	分 子 式	沸 点 C°	熔 点 C°	比 重 d_4^{20}
甲 烷	CH ₄	-161.5	-184	0.4240*
乙 烷	C ₂ H ₆	-88.3	-172.0	0.5462*
丙 烷	C ₃ H ₈	-42.2	-187.1	0.5842*
丁 烷	C ₄ H ₁₀	0.5	-138.0	0.5788*
戊 烷	C ₅ H ₁₂	36.1	-129.7	0.6263
己 烷	C ₆ H ₁₄	68.8	-95.3	0.6594
庚 烷	C ₇ H ₁₆	98.4	-90.5	0.6837
辛 烷	C ₈ H ₁₈	125.6	-56.8	0.7028
壬 烷	C ₉ H ₂₀	150.7	-58.7	0.7199
癸 烷	C ₁₀ H ₂₂	174.0	-29.7	0.7298

*在沸点时

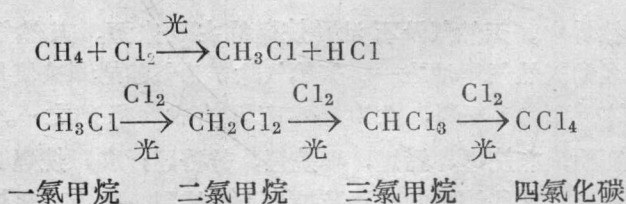
在一般条件下烷烃的化学性质很稳定，不与强酸，强碱，强氧化剂反应。但在某些条件下能发生一些反应，尤其随着近代催化剂和高压技术的发展，发现了一系列在工业上有价值的重要反应，如热裂，氧化等。

1. 卤代反应 烷烃和卤素（一般 Cl、Br、I）在日光或高温下作用，烷烃中的氢原子可被卤素取代，故称卤代反应（或卤化反应）。



卤代反应的难易随卤素种类不同而有差别，其中氯最容易，碘最难。烷烃分子中的氢原子以叔氢最易被卤代，仲氢次之，伯氢最难。

当甲烷和氯在光照射下作用时，能得到一系列甲烷的氯代产物。



若甲烷和氯在黑暗的容器中，则不发生反应。显然，光在反应中起了催化作用，故称为光催化卤化反应，或简称光化卤化。

从以上反应可看出，烷烃卤化反应的产物往往是难分离的复杂混合物。长链烷烃高度氯化时，还会引起碳链的断裂，更加深了产物的复杂化。因此，烷烃的直接卤化不适用于实验室中制备个别卤代烃。

2. 氧化 烷烃在高温下可被空气中的氧氧化为二氧化碳和水蒸汽。