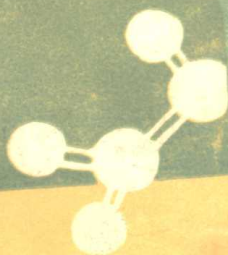
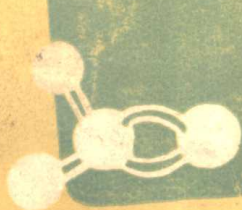


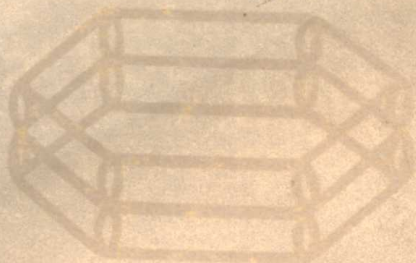
有机化合物的 命名和反应

黄炳荣 楼书聪



22

浙江人民出版社



有机化合物的命名和反应

黄炳荣 楼书聪

浙江人民出版社

学习有机化学，我们常常会碰到有机化合物的命名和反应这些最基本的内容，需要去努力熟悉它，掌握它。本书采用新的命名原则，向你系统地介绍有机化合物的结构和命名，分类型介绍一些重要的有机反应，以及立体化学的基础知识。无论你从事中学化学教学，或在大学师范院校学习，或进行自学，都有参考价值。

有机化合物的命名和反应 黄炳荣 楼书聪

浙江人民出版社出版 浙江萧山印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本787×1092 1/32 印张4.125 字数85,000

1983年11月第1版 1983年11月第1次印刷 印数1--5,300

统一书号：7103·1269 定 价： 0.31 元

84.90

—目 录—

第一章 有机物质的分子结构和命名	1
一、有机化合物和它的化学式	1
二、官能团和碳络	6
三、仅含碳原子的官能团	10
四、有机化合物的命名	12
五、手性碳原子绝对构型的命名	45
习题一	46
第二章 有机反应与分子结构的关系	50
一、烯烃、炔烃的反应——加成反应	50
二、烯烃和炔烃的制备——消去反应	58
三、芳香烃取代反应	61
四、脂肪烃取代反应	65
五、脂肪族不饱和碳原子上的取代反应	68
六、醛、酮的加成反应	74
七、酸碱反应	77
八、氧化还原反应	84
习题二	89
第三章 有机反应的空间条件	94
一、分子的对称性	94
二、构型与构象	99
三、构象与反应性	104
四、空间阻碍	113
习题三	117
答 案	119

第一章 有机物质的分子结构和命名

一、有机化合物和它的化学式

十九世纪以前,有机化合物(有机物质)是指构成一切动植物(有机体)的组织成分(如蛋白质、淀粉和油脂等)以及这些动植物新陈代谢所产生或排泄的物质(如尿素等)。后来,发现一切有机化合物都含有碳元素,明确了在有机物质和无机物质之间并没有严格的界限。一直被认为只属于有机体中所特有的物质,现在已逐渐可由无机物质来合成了。

按照现代概念,有机化合物是指除了碳的氧化物、碳酸及其盐、金属碳化物以外的一切含碳化合物。有机化合物具有明显的特性:大多数有机化合物容易燃烧和炭化、熔点和沸点低、硬度低、难溶于水、反应速度慢,常伴有副反应。而且,在自然界中有机化合物数目众多。

常见的表示有机化合物组成的化学式有如下几种:

1. 实验式 用元素符号表示化合物一个分子中所含各种元素的原子数之比的式子。纯粹的有机化合物经过元素的定性和定量分析后,即可按照实验数据,写出它的实验式。现举例如下:

例 某有机化合物，经定性和定量分析后，其结果为：

C: 52.2% H: 13% O: 35%

求该化合物的实验式。

解 100克这种有机化合物中有：

C: 52.2克 H: 13克 O: 35克

所以在这化合物中，各元素的摩尔数之比为：

$$\text{C:H:O} = \frac{52.2}{12} : \frac{13}{1} : \frac{35}{16} \approx 4.35:13:2.2$$

即各元素原子数之比（化为整数）为：

$$\text{C:H:O} = \frac{4.35}{2.2} : \frac{13}{2.2} : \frac{2.2}{2.2} \approx 2:6:1$$

∴这种化合物的实验式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。

2. 分子式 用元素符号表示化合物一个分子中各种原子的真实数目的式子。上节中测定的实验式只能表示 C、H、O 各原子数间的比例，而含这些原子数比例的分子式可能是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，也可能是 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2$ 或 $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n$ ，这里 $n=1, 2, 3\cdots$ 。如欲确定它的分子式，就必须测定它的分子量，也就是要决定上式中 n 的数值，然后才能决定它的分子式。若测定的分子量为 46，则

$$(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n = 46$$

$$n = \frac{46}{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = \frac{46}{46} = 1$$

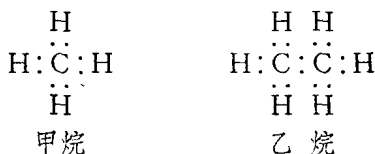
所以该物质的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。

3. 构造式 有机化合物中均含有碳，碳原子的最外层有着四个电子。对碳原子来说，若要失去四个电子，或得到四个电子形成惰性原子的电子构型是不容易的。因此，碳

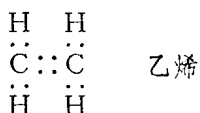
原子一般是以共价键和其他元素的原子相结合的。共价键是有机化合物分子中的基本键型。

当两个原子在形成共价键时是各出一个、二个或三个电子，形成一对、二对或三对共用电子对。这些共用电子对既不属于甲原子，也不属于乙原子，而是甲乙两原子所共有。

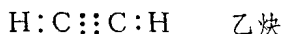
在甲烷或乙烷分子中的碳-氢键，以及在乙烷中的碳-碳键等都是由两个电子所形成的共价键，称为单键。如：



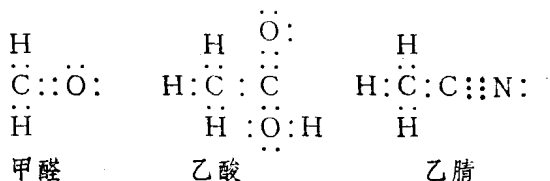
在乙烯分子中二个碳原子可以各出二个电子形成二对电子的共价键，称为双键。如：



同样，在乙炔分子中二个碳原子可以各出三个电子形成三对电子的共价键。称为叁键。如：

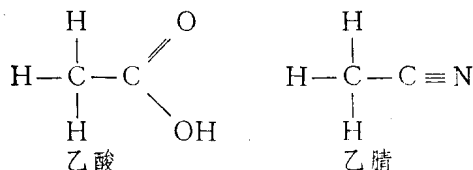
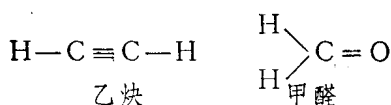
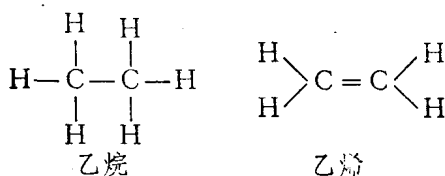


当然，在有机分子中碳原子也可与其他元素的原子形成双键（如碳-氧双键）及叁键（如碳-氮叁键）。如：



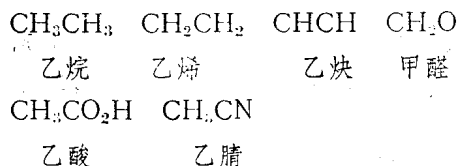
但是，习惯上由一对电子形成的单键常用一条短直线

“—”表示，二对电子所形成的双键则以二条短直线表示，三对电子所形成的叁键用三条短直线表示。用上述这些符号来表示有机分子中各原子间电子相互结合的化学式称为构造式：



有一点应注意的，在构造式中一般不将非键电子对表示出来。

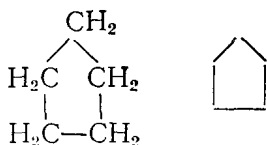
通常书写时为了节省空间与时间可将构造式简写如下：



上述简写的式子称为简式，在简式中表示共价键的短划不再写出来了。

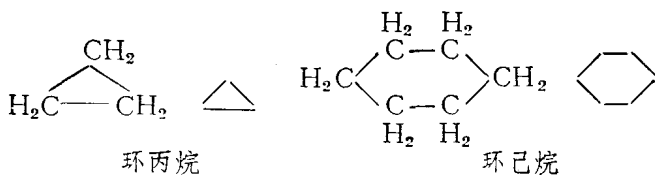
另一种表示简式的方法，特别对环状化合物是经常采用的，是将碳和氢原子的元素符号省去，仅用短划来表示。

如：



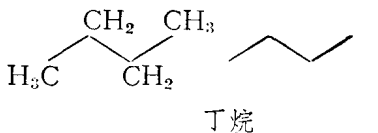
环戊烷

上式中五角形的五个角顶表示碳原子的所在，氢原子的数目则需要满足碳原子的四价。这样，可用下列各简式分别表示它们原来的构造式(开链化合物也同样可用这种简式表示)。

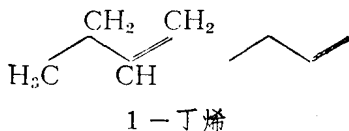


环丙烷

环己烷



丁烷

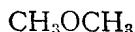


1-丁烯

此外，在有机化合物中常常出现两种或两种以上不同的化合物(它们却具有相同的分子式)，这种现象称为构造异构现象。构造异构现象在无机化合物中虽然也有存在，但不及有机化合物中普遍。例如乙醇和二甲醚两者为构造异构体，它们的分子式相同，都是 C_2H_6O ，但它们的分子构造完全不同。可用下面构造式表示：



乙醇



二甲醚

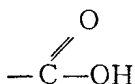
所以，在有机化学中分子式常常不能用来表示某一种有机化合物。

二、官能团和碳链

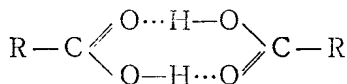
有机物质有两个重要的构造特征：骨架和官能团。通常骨架由碳原子组成，亦称碳链。官能团则常常由碳原子以

及其他原子所组成。例如：羟基—OH、醚键— $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ | \end{array}$ —O— $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ | \end{array}$ —、

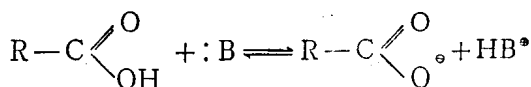
羧基—COOH、氨基—NH₂、硝基—NO₂、氰基—CN、磺酸基—SO₃H、卤素—X 等等。碳链的反应活性一般比官能团的反应活性小，即整个分子的物理性质和化学性质主要受分子中所具有的官能团的影响。例如上述羧基官能团具有如下的构造：



羧基对化合物的物理性质的影响，可以从它们倾向于靠氢键形成环状的两聚物这个事实看出。因此，具有羧基的有机物一般熔点和沸点较高。



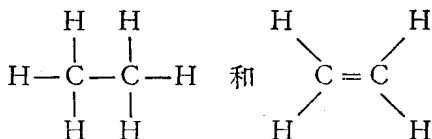
具有羧基的各种有机物的通性是酸性，这是因为羧基易于放出一个质子的缘故：



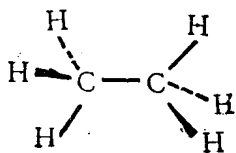
有机化学中，具有羧基的物质叫做羧酸。羧酸的许多物理性质和化学性质可以由羧基的存在而得到理论上的解释。

羧基是一种典型的官能团，从它的一些物理性质和化学性质的讨论中，可以清楚地看出，由于官能团概念的应用，使有机化学的研究得到简化。事实上，对有机化合物的研究主要是研究化合物中官能团的性质。当然，与官能团相连接的原子团或基团的构造，也会或多或少地影响官能团。尤其是这种基团含有其他的官能团，则影响可能会是非常大的。

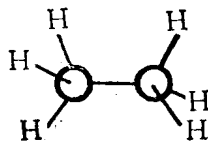
在讨论有机分子时，人们最关心的是分子中原子间相互连接的顺序。乙烷 C_2H_6 和乙烯 C_2H_4 可以用如下的构造式表示：



另一方面，人们常常希望得到有机分子的立体结构。由于含有碳碳双键的这种化合物是平面的，上述乙烯构造式可认为是一种理想的立体表示法；相反，含有一个碳碳单键的化合物则必须另想办法。例如用楔线和虚线，或用代表碳的圆球把分子结构的立体面貌表示出来：

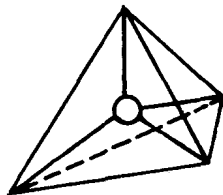
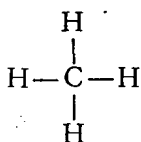


乙烷



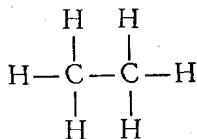
但是，为了方便，大多数官能团仍用构造式来表示。

人类认识的有机化合物目前已超过500万种。有机化合物如此众多，这有两个根本的原因：(1) 碳原子跟碳原子之间能形成结合力很强的共价键；(2) 碳原子跟碳原子之间不仅能生成单键，并能生成双键、叁键。认识了这两点，我们还能写出各种碳氢化合物的构造式。最简单的碳氢化合物是



这就是大家都知道的甲烷，又名沼气。甲烷分子中碳原子中的四个价键是向正四面体的四个顶角方向分布的，价键跟价键的夹角都是 $109^{\circ}28'$ 。

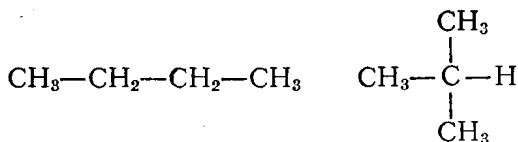
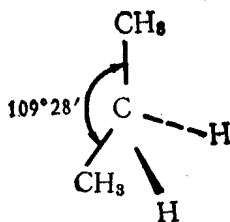
其次，含有两个碳原子的碳氢化合物是这样的化合物：两个碳原子以单键互相连接，而每一个碳原子再连接着三个氢原子以使它成为4价：



这种化合物叫做乙烷，它也属于烷烃。烷烃是一种只含有碳碳单键的碳氢化合物。含有三个碳原子的烷烃是丙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，由实验知道，甲烷和乙烷的碳链是线状的。由于碳原子的四个价键是向正四面体的四个顶角方向分布的，以致三个碳原子所组成的碳链并非直线，而是一条折

线：

含有四个碳原子的烷烃，可以有两种碳链：一种有支链，另一种没有支链。其中，没有支链的叫做正丁烷，有支链的叫做异丁烷。前已述及，分子式相同而构造式不同的化合物叫做构造异构体。正丁烷和异丁烷是构造异构体：

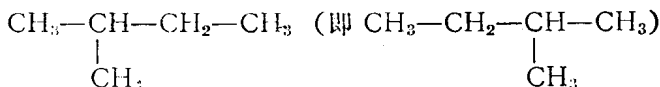


那么，含有五个碳原子的碳氢化合物（即戊烷）有几种构造异构体呢？

我们可以先写出最长碳链的异构体。

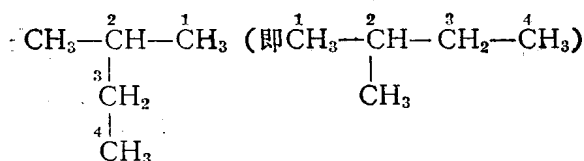


其次，主链少写一个碳原子，把剩下一个碳原子作为支链，加到主链上，并依次变动支链的位置：



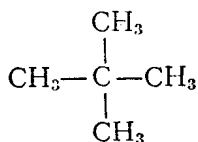
这两个碳链都是由四个碳原子的主链和一个碳原子的支链所组成。并且支链都在从链端数起第二个碳原子上。因此，它们表示同一种碳链的异构体。

然后，再写出少两个碳原子的直链，把剩下的两个碳原子，当作一个支链加在主链上：



构造式只表示分子中原子互相连接的方式和次序，在这两个以及前面两个碳链中，原子互相连接的方式和次序都是一样的。因此，它们表示同一种碳链。

最后，把两个碳原子分成两个支链加在主链上：



因此，就可知道戊烷共有三种构造异构体。

如果，我们这样继续排下去，链状烷烃（又叫饱和链烃）六个碳原子有五种异构体，七个碳原子有九种异构体，含碳原子越多异构体也越多。它们的命名规则将在第四节中讨论。

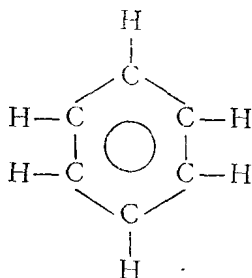
三、仅含碳原子的官能团

碳原子之间除了形成碳碳单键以外，还能形成双键和三键。含有碳碳双键的碳氢化合物叫做烯烃，含有碳碳三键的叫做炔烃。最简单的烯烃是乙烯 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ，最简单的炔烃是乙炔 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ （俗名电石气）。碳碳双键和三键是由碳原子和碳原子所组成的官能团，且它们在分子的骨架内。作为官能团，它们具有一些独特的物理性质和化学性质。也

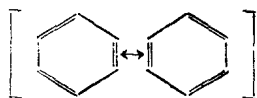
就是说：几乎所有的烯烃都具有烯烃的物理化学通性；几乎所有的炔烃都具有炔烃的物理化学通性。

习惯上，将具有重键（即双键或叁键）的碳氢化合物说成对于氢是不饱和的。因此，不饱和脂肪烃是指含有碳碳双键或叁键的脂肪烃，而饱和脂肪烃则并不含有碳碳重键。

另一类非常重要的不饱和碳氢化合物称为芳香族化合物。芳香族化合物是指含母体苯环的化合物。苯 C_6H_6 是一种具有特殊构造的化合物，它的六个碳原子排列成对称的六节环，每一个碳原子上都有一个氢原子：



I



克库勒共振结构

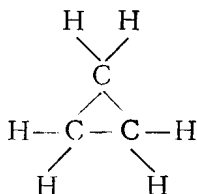
II

由于苯环是一个稳定而不易分解的整体，因而，常被称为芳香核。虽然尚其他的芳香核，但苯环却是其中最重要的一个。因此，在考虑有机化合物的结构时，苯环可看作为简单的结构单元。

即使现代科学已证实：全部六个碳原子和六个碳碳键是完全等同的。但现今苯环一般仍用描绘着三个碳碳双键和三个碳碳单键的克库勒(Kekulé)式来表示。使用克库勒式能清楚地显示出：比由六个碳碳单键组成的碳环要多6个电子。这是I式的对称符号所不能表达的。但用克库勒式表达时，也

有缺点，人们常常误解为两个或两个共振形式中的一个，而没能体会到苯环中六个碳碳键的完全等同性。

象烯烃和炔烃一样，芳香族化合物具有独特的物理性质和化学性质。此外，环丙烷



由于小环的张力，它的化学性质比饱和的正烷烃活泼，并还显示出某些物理特性。可是芳香核和环丙烷的环通常并不作为官能团来考虑。

总之，碳碳双键和碳碳叁键是作为官能团来考虑的；而苯环和三碳环则不作为官能团来看待。

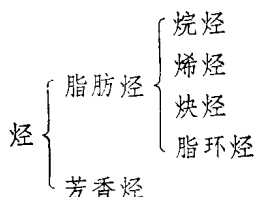
用来表示某一系列有机化合物的化学式称为通式。如 C_nH_{2n+2} 及 C_nH_{2n} 分别为烷烃及烯烃的通式。又如 ROH 及 $RCOOH$ 分别为醇及羧酸的通式，在烃基 (R) 上连有羟基 (OH) 的化合物都属于醇，连有羧基 (COOH) 的化合物都属于羧酸。上述羟基及羧基能分别显示醇及羧酸的化学和物理特性。所以，羟基和羧基分别称为醇类和羧酸类的官能团。

四、有机化合物的命名

1. 烃类的命名

仅由碳、氢两种元素组成的有机化合物称为碳氢化合物，简称烃。

烃类化合物，根据它们组成中碳与氢的比例、相互结合方式的不同可分为两大类：脂肪族烃和芳香族烃。脂肪族烃类化合物又可进一步分为：烷烃、烯烃、炔烃以及它们的环状物（脂环烃）。下面将按此顺序命名。



A. 烷烃 (通式为 C_nH_{2n+2})

(1) 普通命名法：甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸十个字是我国常用来代表顺序的代号，古代称为“天干”。含有第一、第二、第三、第四、……的意思。在化学命名法中将含一个碳原子的烷烃称为甲烷，含二个碳原子的烷烃称为乙烷，……含十个碳原子的烷烃称为癸烷。从含十一个碳原子的烷烃开始，分别称它们为十一烷、十二烷、十三烷……等等。上述这些烷烃都是指直链烷烃（即烷烃中的碳链无支链的）。

其次，将那些比相应的烷烃分子少一个氢原子的原子团称它们为基。如下所示：

烷 烃 (C_nH_{2n+2})	烷 基 (C_nH_{2n+1})
甲 烷 CH_4	甲 基 CH_3-
乙 烷 C_2H_6	乙 基 C_2H_5-
丙 烷 C_3H_8	丙 基 C_3H_7-
十一烷 $C_{11}H_{24}$	十一基 $C_{11}H_{23}-$
十二烷 $C_{12}H_{26}$	十二基 $C_{12}H_{25}-$