

第 1 章 绪 论

1.1 有机化学的发展和有机化合物

有机化学与人类生活有着极为密切的关系，它是研究有机化合物结构组成和性质的一门学科。有机化合物是碳氢化合物，它遍布于人类赖以生存的物质世界。人类生活的衣食住行离不开有机物质。

人类在 20 世纪初，就以煤焦油为原料，主要合成了“三药一料”——农药、医药、炸药和染料。进入 20 世纪 40 年代，以石油为原料合成了“三大合成材料”——合成纤维、合成橡胶及合成树脂。可以这样说，有机化合物是组成行星上一切物质的重要材料：从简单无生命的沼气到生物体内各种巨大而极其复杂的生命物质。它不仅仅是现代有机化学工业发展的基础，同时也是生物化学、生命科学、药物化学、食品化学、材料化学（特别是高分子材料）等赖以发展的基础。

有机化合物的重要性是不言而喻的，而作为一门学科——有机化学，它的发展却经历了一个相当漫长的过程。

早在 18 世纪，一些科学家从生物体（动物和植物）内分离出了尿素、酒石酸、乳酸、柠檬酸等，19 世纪，又从植物体内提取出了吗啡、叶绿素、胡萝卜素。科学家为了区别从矿物中得到无生命的无机化合物，将这种从有生命的生物体内获得的物质叫有机物。

由于宗教思想的束缚和科学水平的限制，当时从事化学工作的一些权威人士给有机化合物赋予各种神秘色彩，并且提出了所谓“生命力学说”，其中心思想是人工不能合成有机物，它只能从生物的细胞中受一种特殊的力量作用才能得到。其代表人物就是当时享有盛名的瑞典化学大师柏则里（J. Berzelius），他首先将研究有机物的化学叫有机化学，并且“有机化学”一词一直沿用至今，这是他对有机化学发展的贡献。但事物总是一分为二的，其“生命力学说”一度牢固地统治着有机化学界，使人们几乎放弃了人工合成有机化合物的想法。

1828 年，德国 Hinsberg 大学医学院的学生韦勒（wohler）完成了一个具有划时代意义的实验。他从无机物氰酸铵加热分解得到了一种新的化合物，经确认为尿素。尿素是人或其他高级动物排泄的有机物。然而，这一重要发现并未得到同仁的承认，甚至连 wohler 本人也认为这不是一个有机化合物的全合成，因为当时用以合成氰酸铵的氰酸和氨都不能从无机物得到。直到 1845 年，柏赛罗（M. Berthelot）合成出油脂以及一些其他有机物相继被人工合成出来后，才彻底推翻了“生命力学说”的怪诞理论。从此，有机化学进入了合成时代，人们深信，人类不仅可以合成出自然界已存在的有机物，而且自然界不存在的物质也能被人工合成出来。

随着有机化学的发展，人类合成的有机化合物也愈来愈多，在积累了大量实验材料的基础上，科学家们发现，有机物和无机物在组成、结构和性质上存在很大差异。例如，无机物大多为离子键而有机物则多为共价键。无机物由 100 多种元素组成，而组成有机物的元素不是很多，其中都含有碳，多数含氢，其次是氧、氮、卤素、硫、磷等。因此，1848 年葛美林（L. Gmelin）将有机化学定为研究碳的化学。后来，人们对有机化学的定义稍作改动，

称其为研究碳氢化合物及其衍生物的科学。

1.2 有机分子结构理论简介

19世纪中叶，人们已经分离和制备了很多种有机化合物，并对它们进行了某些研究，但在结构方面的知识仍然匮乏。直到1852年，英国化学家富兰克林（E. Frankland）才首先提出了“价”的概念，他认为金属与其他元素结合时，有一种特殊的力，称之为化合价。1856年，德国化学家凯库勒（F. A. Kekule）发表了著名的关于碳化学键的论文，首先提出碳是四价，碳碳成键等概念。同年，英国有机化学家库帕（A. S. Couper）也提出了碳为四价和碳碳成键学说，且提出了使用价键表示分子结构的方法。几年之后，凯库勒又提出了苯的结构，这不仅为有机化学的理论发展作出了杰出贡献，而且为20世纪初的煤焦油工业和染料工业的发展奠定了基础。

1874年，荷兰化学家范霍夫（J. H. Van't Hoff）和法国化学家勒贝尔（J. A. LeBel）分别提出了碳原子正四面体学说，使有机分子的结构更加形象化，从此揭开了立体化学研究的序幕。由于Van't Hoff在立体化学方面的贡献使他获得了1901年的Nobel奖。1885年，德国化学家拜尔（A. Von Baeyer）提出了环的张力学说，解释了三元环、四元环的不稳定性和五元环、六元环的稳定性。以上这些是经典的有机结构理论，为近代结构理论的发展起到了十分重要的作用。

继1897年汤姆逊发现电子之后，1913年波尔（Bohr）提出了原子结构的波尔理论。1917年美国化学家路易斯（G. N. Lewis）提出了共价键的电子理论并用电子对说明化学键的形成，它解释了共价键的饱和性，却说明不了共价键的方向性。随后，美国化学家鲍林（L. Pauling）提出了杂化轨道和共振论的概念，进一步丰富和发展了价键理论。于是他获得了1954年的Nobel化学奖。

量子化学的诞生使有机化学（包括结构理论）发生了质的变化。由于量子化学的发展，产生了分子轨道理论和价键理论，用分子轨道能量和电子运动形式来解释化学键形成、断裂以及键的性质，使人们对共价键的本质有了更深层次的了解。用量子化学的理论对反应机理的广泛深入的研究，也使有机化学进入了一个新的发展阶段。

值得一提的是，著名有机合成大师伍德瓦德（R. B. Woodward）和他的学生霍夫曼（R. H. Hoffmann）在1965年提出了“化学反应轨道对称性守恒原理（The Conservation of Orbital Symmetry）”，解释了化学反应过程中的立体化学问题。这一原理是当代理论有机化学和量子化学的重要成就之一，代表了化学理论的巨大进展。因为在有机化学中，理论往往落后于实践，而该原理使理论真正起到了指导实践的作用。

从20世纪50年代开始，现代物理方法介入到有机化学，使有机化学的发展驶入了“快车道”。时至今日，有机化学已深入到人类生活中的每个角落，并不断地显示出其强大的作用。

1.3 有机化合物的一般特性

（1）数量庞大，结构复杂

由于碳原子之间可以成键，碳原子以链状形式结合不受限制，异构现象普遍，所以有机物的数量相当庞大，数以百万计，并且每年以30~40万种新合成的有机物数目递增。而无机化合物在数量上却无法与之比拟。

碳原子不仅可以自行成键，而且具有四面体结构特征。因此，有机物的结构较为复杂，如维生素 B₁₂ 是迄今人工合成非高分子物质中结构最复杂的一种有机物，它的合成技术可以用来衡量有机化合物合成难易的尺度。维生素 B₁₂ 是人类和其他单胃动物维持生长和生血作用最重要的维生素。在其全合成的过程中，其关键中间体钴胺酸有 9 个不对称碳原子，全合成需 95 步，如按理论推算，应有 512 种异构体，给合成带来极大困难。参加维生素 B₁₂ 合成工作的化学家超过百人，来自 19 个国家，历时 11 年，终于在 1973 年获得成功。这是人类合成历史上的里程碑。

(2) 容易燃烧

由于有机物的主要组成是碳氢元素，所以有机物容易燃烧，生成二氧化碳和水，利用这一性质可以定性区别有机物和无机物。

(3) 熔、沸点较低

有机化合物一般以共价键结合，分子间以范氏力相吸引，故熔、沸点较低。

(4) 难溶于水，易溶于有机溶剂

很多有机物是非极性或弱极性的，而水是极性很强介电常数大的液体。根据“相似相溶”原理，多数有机物不溶或难溶于水，而易溶于极性弱的有机溶剂。当然，也有少部分有机物如乙醇、乙酸等易溶于水，甚至可以与水以任意比例互溶。

(5) 反应速率慢，副反应较多

有机反应一般需要几小时甚至几天才能完成，这和无机反应瞬间完成有很大区别。主要原因是前者属于分子反应，后者属于离子反应。另外，有机物一般有多个活性中心，副反应较多。

1.4 共价键参数

有机化合物中的化学键基本上是共价键，在学习和使用过程中经常要用到共价键的参数——键长、键能和键的极性。为了在后续学习过程中使用方便，现将常用共价键的键长、键能及键的极性分别介绍如下。

(1) 键长 键长是指成键原子核之间的平均距离。一些常见的共价键键长见表 1-1。

表 1-1 常用共价键的键长

共价键类型	键长/nm	共价键类型	键长/nm	共价键类型	键长/nm
C—C	0.154	C—F	0.141	C—I	0.212
C—H	0.109	C≡N	0.115	C—C	0.134
C—N	0.147	C—Cl	0.177	C≡C	0.120
C—O	0.143	C—Br	0.191	C=O	0.120

由于共价键受诸多因素影响，因此相同的共价键的键长在不同的化合物分子中也稍有差别。同类键的键长长则不稳定，易断裂；同类键的键长短则稳定，不易断裂。

(2) 键能 共价键断裂（均裂）过程中所吸收的能量。一些常见的共价键键能见表 1-2。

表 1-2 常用共价键的平均键能值/(kJ·mol⁻¹)

元素	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
H	434.7	413.8	388.7	463.9	564.3	430.5	363.7	296.8
C		346.9 ^①	305.1 ^②	359.5 ^③	484.9 ^④	338.6	284.2	217.4
N			163.0	221.5 ^⑤	271.7	192.3		

续表

元素	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
O				196.5	188.1	217.4	200.6	234.1
F					154.7			
Cl						242.4		
Br							192.3	
I								150.5

- ① $C=C$ $610.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C\equiv C$ $836.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
 ② $C=N$ $614.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C\equiv N$ $890.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
 ③ $C=O$ $735.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (醛), $748.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (酮)。
 ④ CF_4 数据
 硝酸和亚硝酸根中数据。

在不同化合物中, 相同键的键能不同, 难以确定键的离解能, 所以键能指的是同类键能的平均值。键能大, 说明键牢固不易断裂。键能小, 说明键不牢固易断裂。

(3) 键的极性 由两个相同原子形成的共价键, 如 $C-C$ 键和 $H-H$ 键, 电子云在两个原子之间对称分布, 正电荷中心和负电荷中心重叠在一起, 这种共价键没有极性, 称为非极性共价键。当两个电负性不同的原子形成的共价键, 如 $C-F$ 键和 $C-N$ 键, 电子云在两个原子之间分布不对称, 正电荷中心和负电荷中心不相重叠, 这种共价键有极性, 称为极性共价键。

有机化合物中的化学键极性大小取决于成键两原子的电负性差值大小。成键两原子间电负性差值大, 则键的极性大; 反之, 差值小键的极性小。常用元素的电负性值列于表 1-3。

表 1-3 常用元素的电负性值 (无量纲)

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca					Br
0.6	1.0					2.8
						I
						2.5

一般来讲, 成键原子的电负性差值在 1.7 个单位以上, 形成的是离子键; 差值在 0~0.6 个单位之间, 形成的是共价键; 介于这二者之间, 即差值在 0.6~1.7 个单位, 被认为是极性共价键。在此需要指出, 由共价键到离子键中间是一个过渡, 二者之间没有严格的界限。

1.5 学习有机化学的重要性

有机化学作为一门基础科学, 不仅是有机化学工业的基础, 而且也与其他学科, 如生物化学、仿生化学、医药化学、农药化学、食品化学、染料化学和高分子化学的发展奠定了理论基础。有机化合物在石油工业、煤炭、塑料、合成橡胶、合成树脂、合成纤维、农药、医药、炸药、燃料、涂料、染料、表面活性剂、粘合剂、助剂、食品、化妆品等行业起着极其重要的作用。随着有机化学工业的迅猛发展, 新技术不断涌现, 新材料、新能源不断开发,

无数性能优异、品质优良的人工合成有机产品正日新月异、源源不断地满足人类对物质生活和精神生活的需求。

习 题

1. 有机化合物一般具有哪些特点？
2. 如何利用简单方法区别无机物和有机物？
3. 衣服上的油渍用何种溶剂清洗？其原理是什么？
4. 组成有机物的元素数量很少，但有机物的数量很庞大，其原因何在？
5. 根据键能数据，乙烷分子（ $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ ）在受热裂解时，哪种键先断裂？为什么？
6. 根据电负性差值，判断 C—MgX 和 C—Li 中的金属碳键极性大小。

第 2 章 烷烃和环烷烃

只有碳氢两种元素组成的有机化合物称之为烃 (hydrocarbons)，烃分子中所有化学键均为单键的烃称为烷烃 (也叫饱和烃 saturated hydrocarbons)。烷烃分为两大类——链烷烃 (简称为链烃) 和环烷烃 (alkanes and cycloalkanes)。

烷 烃

2.1 烷烃的结构及表示方法

2.1.1 结构 (structure)

烷烃分子中最简单的化合物是仅含一个碳原子的甲烷。实验结果表明，甲烷分子由一个碳原子和四个氢原子组成。四个氢原子在甲烷分子中完全等同。每一个 C—H 键的键长均为 0.11nm，每两个 C—H 键间的夹角为 109.5° ，其结构见图 2-1 (a)。

在甲烷分子中，任意三个氢原子可组成一个平面，甲烷分子中四个氢原子共组合成互有一定夹角的四个面，面面交合形成四面体，碳原子处于四面体中心，四个氢原子处于四面体的四个顶角位置，见图 2-1 (b)。

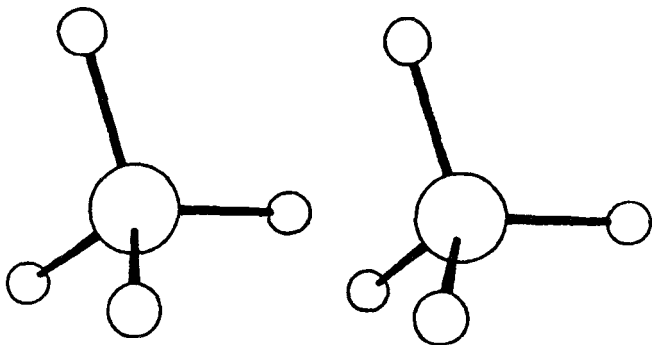


图 2-1 (a) 甲烷分子的立体图

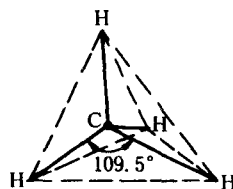


图 2-1 (b) 甲烷分子四面体结构

甲烷分子中四个氢原子完全等同地与碳原子结合，这就要求碳原子必须含有四个等同的单电子轨道和氢原子结合。而碳原子最外层价电子为 $2s^2 2p^2$ ，只有两个单电子，不可能用简单的电子配对法解释甲烷分子结构。现代杂化轨道理论认为，碳原子和氢原子结合之前，碳原子的最外层电子所占有的轨道先进行“混合”——杂化，即一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化成为 sp^3 杂化轨道体。这个 sp^3 杂化轨道体进一步裂分成四个 sp^3 杂化轨道。为了使杂化轨道之间排斥力最小，四个 sp^3 杂化轨道彼此应相距最远。这样四个 sp^3 杂化轨道以立体等同的形式分布在碳原子周围，任意两个 sp^3 杂化轨道之间夹角为 109.5° ，呈正四面体结构，其中每个 sp^3 杂化轨道中拥有一个单电子。见图 2-2。

甲烷分子中的四个 C—H 键是碳原子四个 sp^3 杂化轨道分别和四个氢原子的 s 轨道头-头交盖重叠形成的 σ 键。甲烷分子形成的过程可表示为图 2-3。

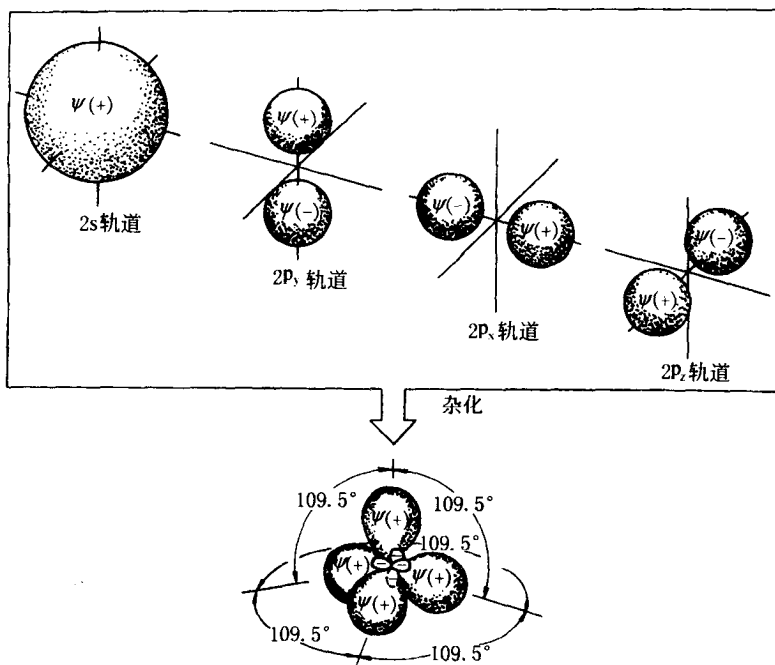


图 2-2 (a) 碳原子 sp^3 杂化

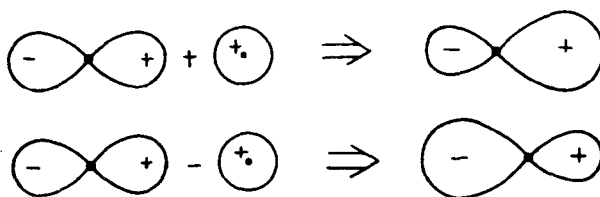


图 2-2 (b) s 轨道和 p 轨道杂化的几何图形

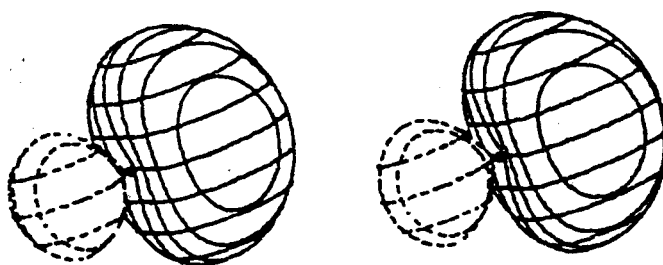


图 2-2 (c) sp^3 杂化轨道的三维立体图

甲烷分子是立体四面体结构，碳原子和氢原子是以 σ 单键形式结合。 σ 单键的特征是电子云沿着键轴对称分布，成键原子以键轴为中心旋转时，不影响 σ 键电子云的交盖程度，也就是说， σ 键两端的成键原子可以绕 σ 键轴自由旋转。

在烷烃分子结构中，碳原子都是 sp^3 杂化。在多碳烷烃分子中，除碳原子和氢原子以 sp^3 和 s 轨道形成 C—H 键外，碳碳也分别以 sp^3 杂化轨道头-头交盖构成 σ 键。由于 sp^3 杂化轨道的夹角要求保持 109.5° ，因此在烷烃分子中的键角也必须保持接近 109.5° 。所以，烷

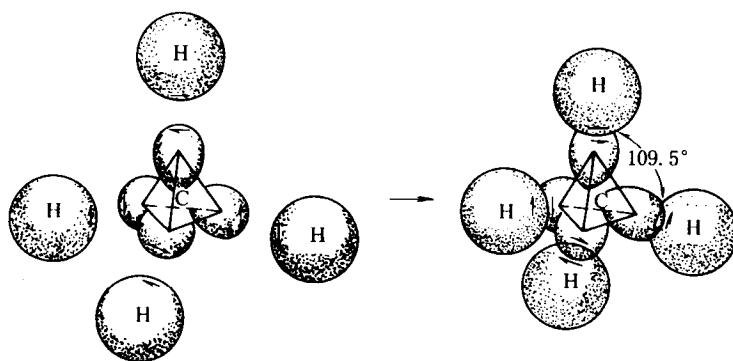


图 2-3 sp^3 杂化的碳原子和氢原子形成甲烷分子

烃分子中碳链是立体曲折的而不是平面直线。如图 2-4 戊烷分子结构式。

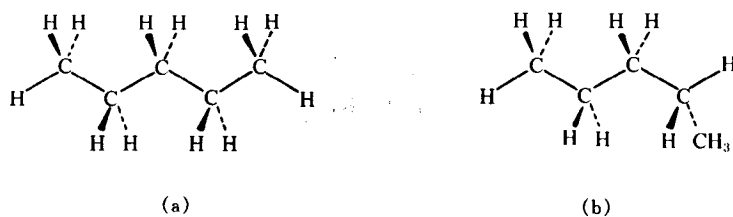


图 2-4 (a) 戊烷分子结构式

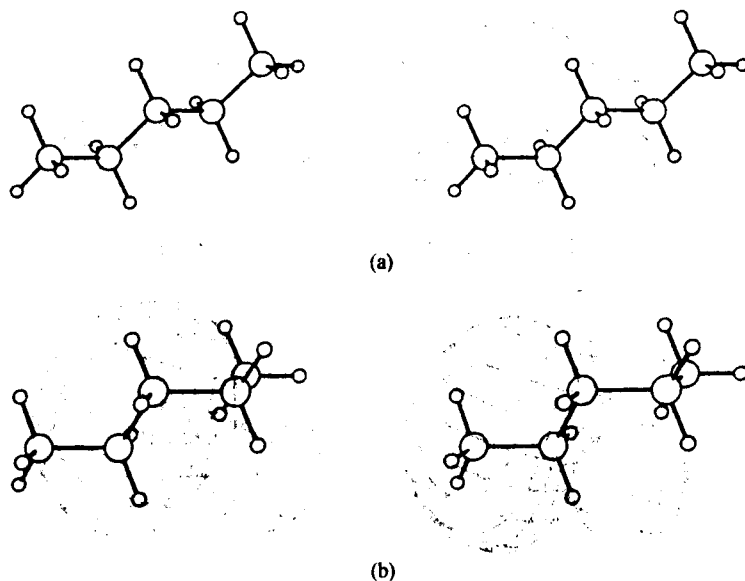


图 2-4 (b) 戊烷分子三维立体结构式

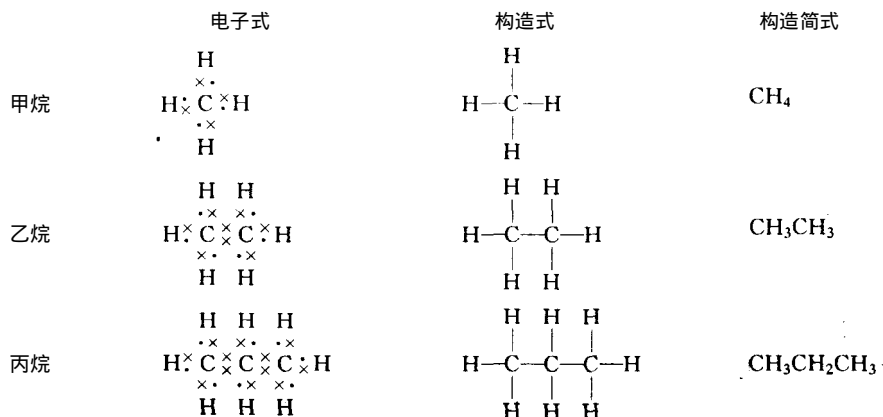
研究表明，烷烃分子中键与键之间夹角为 109.5° 。C—H 键长为 0.11nm ，C—C 键长为 0.154nm 。在不同结构的烷烃中，键长、键角会有微小差别，但这些键长和键角的参数可视为烷烃的特征常数。

2.1.2 结构式 (structural formula)

由于烷烃分子是立体四面体结构，在书写烷烃结构式时，要写出立体结构式很不方便，

另外也没有这个必要，因为立体四面体结构是烷烃分子的固有特征结构，所以只要写出烷烃分子中原子所连接的次序特征就可以了。这就像介绍某人一样，只讲某人的特有特征，不必要说出某人有一只鼻子、两只眼、两只手等，因为这些共性的东西（两只眼、两只手）是每个人都具有的固有特征。

一般在平面上表示结构式的形式有电子式、平面投影式（构造式），绝大多数情况下都写成构造简式。例如：

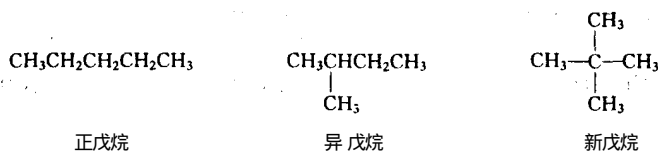


在此需要搞清构造式和结构式的区别。构造式是结构式的平面投影式，它只表示分子中原子连接的次序和连接方式（以单键还是双键连接），不能反映原子在分子结构中的空间相对位置。结构式不仅表示分子中原子连接的次序、方式，还表示原子在分子中的空间相对位置。对于烷烃这种固有的四面体结构特征，在书写时可以不写，一般都用构造简式替代其结构式。

2.2 烷烃的通式和同分异构体

(1) 烷烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ， $n \geq 1$ 的正整数。

(2) 同分异构体。由于碳碳可以自由成键，所以具有相同的分子组成式，可有不同的结构式，这种现象称为同分异构现象（isomerism）。这种组成式相同 结构式不同的化合物彼此称为同分异构体（isomer）。如戊烷分子有三种异构体。



仅由分子中原子连接次序和方式不同引起的异构，称为构造异构（constitutional isomerism）。如戊烷的异构体是碳原子连接次序不同而引起的构造异构，而 1-丁烯和 2-丁烯是由于碳原子连接方式不同引起的构造异构。



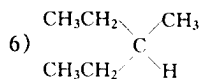
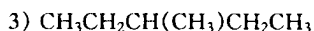
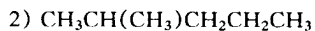
可以预料，烷烃分子中异构体数目将随碳原子数增加而增加。表 2-1 列出了一些不同碳原子数目的烷烃构造异构体数目。

表 2-1 烷烃构造异构体的数目

碳原子数	6	7	8	9	10	15	20
异构体数目	5	9	18	35	75	4347	366319

问题 2.1 写出开链己烷所有异构体。

问题 2.2 下列异构体中哪些为同一化合物。



2.3 烷烃的命名 (nomenclature)

由于有机分子同分异构体现象普遍，化合物的数目庞大，因此必须有一套完整的命名规则以区别每个化合物。烷烃的命名规则是有机化合物命名法的基础，需特别重视。学习有机化合物的命名规则的基本要求是：给出一个名称能写出它的结构；相反，给出一个结构式能写出它的名称。

2.3.1 普通命名法

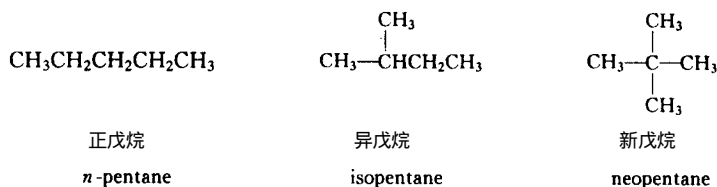
碳原子数目在十以内用天干字，即：甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示碳原子数目。对于超过十个碳原子数目的烷烃用数字表示。表 2-2 是直链烷烃的中英文名称。

表 2-2 直链烷烃的中英文名称

分子式	中文名称	英文名称	分子式	中文名称	英文名称
CH_4	甲烷	methane	C_6H_{14}	己烷	hexane
C_2H_6	乙烷	ethane	C_7H_{16}	庚烷	heptane
C_3H_8	丙烷	propane	C_8H_{18}	辛烷	octane
C_4H_{10}	丁烷	butane	C_9H_{20}	壬烷	nonane
C_5H_{12}	戊烷	pentane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	癸烷	decane

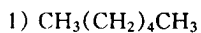
“-ane”是烷烃名称的英文词根。前十个英文词头很重要，是表示碳原子数目的词根，适应于整个有机化合物体系。请务必记住前十个烷烃词头的英文名称。

由于存在大量同分异构体，经常用一些词区别同分异构体，如“正”表示直链烷烃；“异”表示末端具有 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ —结构的异构体；“新”表示末端具有 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ —结构的异构体。



在英文名称中，“正”用“*n*-” (normal 的第一个字母，*n*-后有一短横线) 表示，“异”用“iso”表示，“新”用“neo”表示。其中“iso”和“neo”是命名中的一部分，后面不需短横线连接。

问题 2.3 用普通命名法命名下列化合物 (中、英文两种)。



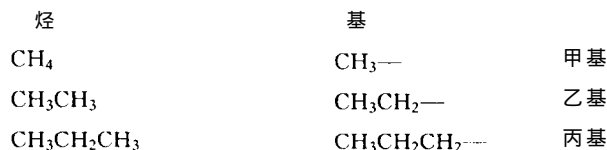
对于含有支链的复杂烷烃命名，普通命名法就不适用了，需要采用系统命名法。

2.3.2 系统命名法（也称 IUPAC 命名法）

系统命名法是一种通用命名法。它是国际纯粹化学和应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry，简称 IUPAC）的命名原则。在介绍 IUPAC 命名法前先介绍两个基本概念。

（1）烷基（alkyl group）

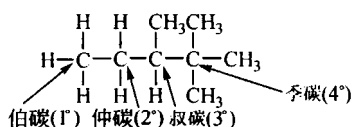
烷基是烷烃分子中去掉一个氢原子后剩余的部分。如：



（2）碳、氢原子种类

在较复杂的烷烃结构中，氢原子不是完全等同的，这与相连接的碳原子种类有关。与其他一个碳原子相连的碳原子称为伯碳（primary），又称为一级碳原子（以 1° 表示）；与其他两个碳原子相连的碳原子称为仲碳（secondary），也称为二级碳原子（以 2° 表示）；与其他三个碳原子相连接的碳称为叔碳（tertiary），也称为三级碳原子（以 3° 表示）；与其他四个碳原子相连的碳原子称为季碳（quaternary），也称为四级碳原子（以 4° 表示）。

例如：



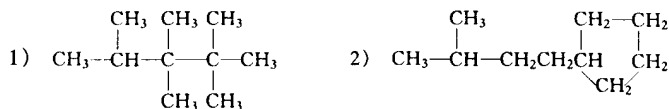
和伯（ 1° ）、仲（ 2° ）、叔（ 3° ）碳相连接的氢分别被称为伯氢（ 1° ）、仲氢（ 2° ）、叔氢（ 3° ）。

烷基的相应英文名称是把词根“-ane”改为“-yl”即可。一些常用的烷基英文名称列于表 2-3。

表 2-3 常见部分烷基中、英文名称

烷基结构	中文名称	英文名称	缩写
CH_3-	甲基	methyl	Me-
CH_3CH_2-	乙基	ethyl	Et-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	正丙基	<i>n</i> -propyl	<i>n</i> -Pr-
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	异丙基	<i>i</i> -propyl	<i>i</i> -Pr-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	正丁基	<i>n</i> -butyl	<i>n</i> -Bu-
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	异丁基	<i>i</i> -butyl	<i>i</i> -Bu-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	仲丁基	<i>s</i> -butyl	<i>s</i> -Bu-
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	叔丁基	<i>t</i> -butyl	<i>t</i> -Bu-

问题 2.4 标出下列化合物中碳原子的种类。

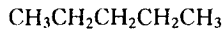


（3）系统命名法命名原则

选择最长的碳链为主链，根据主链所含的碳原子数目称为某烷（若是直链烷烃，命

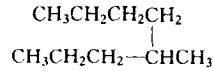
名时不需要加正字)。

例如：



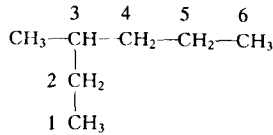
戊烷

pentane



母体为辛烷, octane

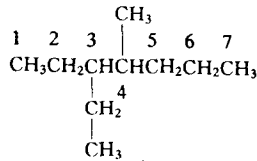
从距支链最近的一端进行编号, 依次用阿拉伯数字标出。



把支链的位置和名称写在该母体烷烃的前面。即 中的构造式名称为：

3-甲基己烷 3-methylhexane

如果分子中含有几个不同的取代基, 中文书写时简单的取代基放在前面, 复杂的取代基放在后面。而英文书写则按基团字母先后顺序书写 (*iso* 和 *neo* 参加排序, 而 *n-*, *sec-*, *tert-* 不参加排序)。



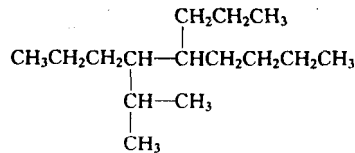
4-甲基-3-乙基庚烷

3-ethyl-4-methylheptane

如不能确定取代基列出顺序时, 则按立体化学中次序规则 (第 3 章相应内容), 将“较优”的基团后列出。

例如：

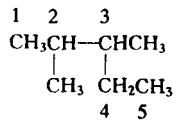
异丙基较丙基优先



5-丙基-4-异丙基壬烷

4-isopropyl-5-propylnonane

若含有多个相同的取代基时, 则在取代基前用二、三、四、五等中文数字表示相同的取代基数目。英文则用“di”、“tri”、“tetra”、“penta”等表示相应数目。

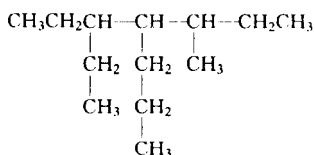


2,3-二甲基戊烷

2,3-dimethylpentane

书写时, 阿拉伯数字之间用逗号隔开, 数字和名称之间用短横线“-”连接, 最后一个基团名和母体名称直接相连。

⑥ 含有两个以上等长的碳链时, 选择含有取代基数目最多的碳链为主链。

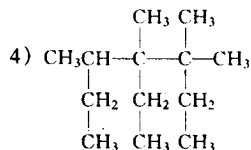
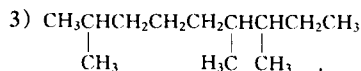
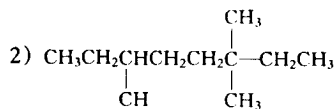


3-甲基-5-乙基-4-丙基庚烷

3-ethyl-5-methyl-4-propylheptane

(中文与英文排序不同)

问题 2.5 用 IUPAC 命名下列化合物 (中英文)。



问题 2.6 写出下列化合物的构造式。

1) 2,4-二甲基-3,3-二异丙基戊烷

2) isohexane

3) tetramethylbutane

4) 3-乙基-5-叔丁基壬烷

2.4 构象分析 (analytical conformation)

2.4.1 乙烷的构象

图 2-5 (a)、图 2-5 (b) 分别为乙烷分子的两种三维立体结构形式的棍球模型。从模型的前方 (从左向右) 沿着 C—C 键方向看, 在图 2-5 (a) 中, 后面碳原子上的氢原子正好和前面碳原子上的氢重叠; 而在图 2-5 (b) 中, 两个碳原子上的氢原子正好交叉开。乙烷分子的这两种三维立体结构形式产生的根源是 C—C 键可以“自由”旋转的结果。

C—C 键每旋转一个角度, 乙烷分子结构就有一种相对应的形式。这种由 C—C 单键旋转使分子中的原子在空间产生不同的排列 (相对位置), 这种特定的排列形式称为构象 (conformation)。每一种排列形式称为一种构象式, 不同的排列形式互称为构象异构。图 2-5 (a)、图 2-5 (b) 称为乙烷的构象异构体。它们是乙烷分子的无数个构象中的两个代表构

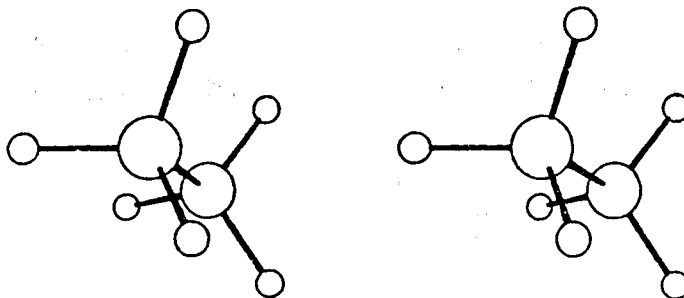


图 2-5 (a) 乙烷分子重叠构象立体模型图

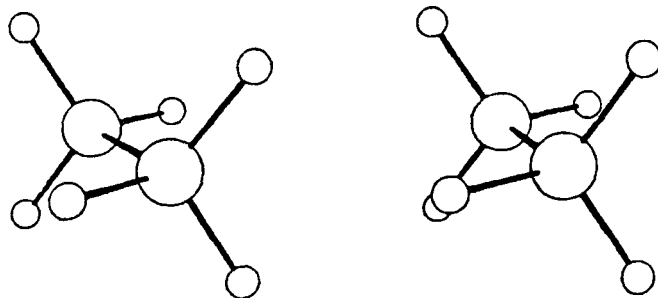
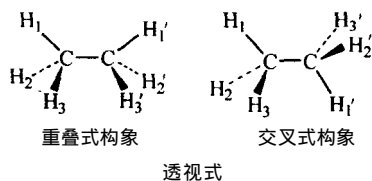


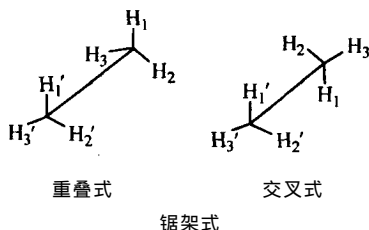
图 2-5 (b) 乙烷分子交叉构象立体模型图



象。图 2-5 (a) 为乙烷的重叠式 (eclipsed) 构象 (也称顺叠), 能量最高; 图 2-5 (b) 为乙烷的交叉式 (staggered) 构象 (也称反叠), 能量最低。这两种构象还可用透视法表示, 取 $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ 为平面投影, 眼睛垂直于 $\text{C}-\text{C}$ 键轴方向看。

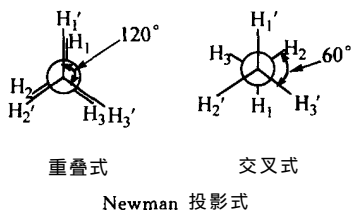
例如:



用透视法表示三维构象式一定要建立空间概念和特定的书写形式, 用实线相连的原子处于纸平面上, 用虚线连接的原子在纸平面的后方, 用楔形线相连的原子在纸平面的前方。这也可以总结成一句话: 楔前虚后实平面。同时还要明白楔线和虚线交叉于碳原子上, 楔线和虚线处在同一平面上。这样空间立体概念就容易建立。透视法还可以用另一种形式——锯架式表示 [从图 2-5 (a)、图 2-5 (b) 前一个碳朝后一个碳原子方向看, 或沿 $\text{C}-\text{C}$ 键轴 45° 方向看]。



在学习和使用过程中, 还有一种纽曼 (Newman) 投影式表示法, 纽曼投影式是沿 $\text{C}-\text{C}$ 键轴方向看, 以 “” 表示前面碳原子和它的三个键, 而以 “” 表示后面碳原子和它的三个键, 同一碳原子上的三个键, 在投影图中的夹角为 120° , 而重叠式和交叉式转换时, 是以 $\text{C}-\text{C}$ 键为轴相对旋转 60° 。重叠式和交叉式两种构象分别用 Newman 投影式表示如下:



透视式、锯架式和 Newman 投影式的重叠式中， $H_1-H'_1$ 、 $H_2-H'_2$ 、 $H_3-H'_3$ 是重叠位置；在交叉式中， $H_1-H'_1$ 、 $H_2-H'_2$ 、 $H_3-H'_3$ 是反式共平面位置。

上述三种构象表示方法要熟练掌握，要能熟练地从一种表示方法转换为另一种表示方法。同时也需要熟练掌握重叠式和交叉式构象之间的相互转换。见图 2-6。

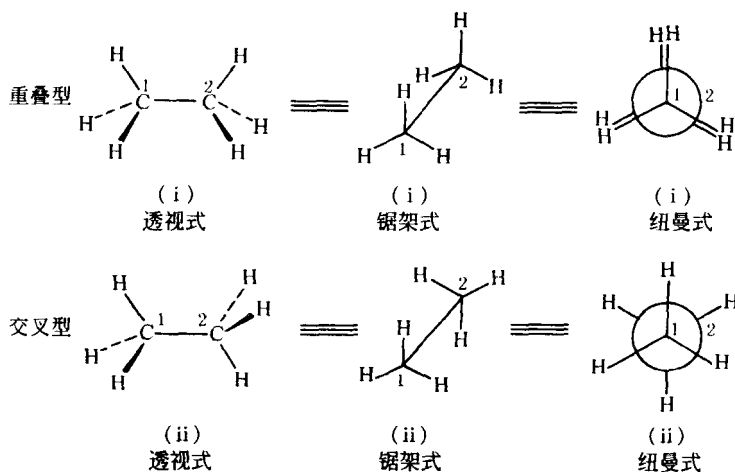


图 2-6 几种构象式相互转换形式

乙烷分子中，重叠式构象能量比交叉式构象能量高 $12.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这是因为在重叠式构象中，两个碳原子上的氢原子对应重叠，相距最近，氢原子之间有排斥力（也称为非键连的相互作用），因而能量最高，是最不稳定构象。在交叉式构象中，两个碳原子上氢相距最远，相互间的排斥力最小，因而能量最低，是最稳定的构象。重叠式和交叉式构象是乙烷分子的两个极限构象式。这两种构象能量相差很小，在常温下可以转换。因为室温下分子热运动本身具有 $63\sim 84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量足以克服 $12.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的转动能量。实际上，乙烷分子 C—C 键每旋转一个角度，就会有一种相对应的构象形式。一般用 C—C 键旋转和分子能量关系反映相应的构象形式。见图 2-7。

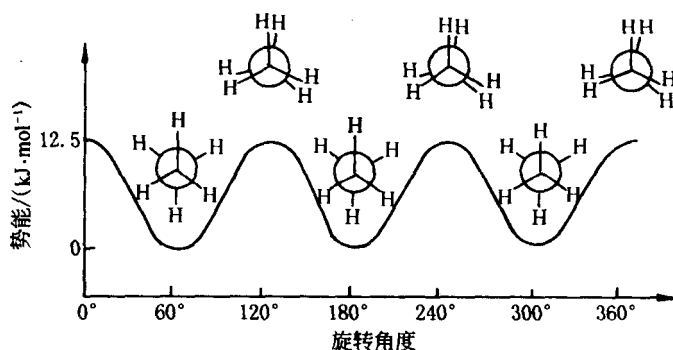
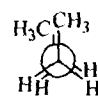
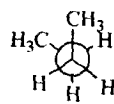
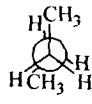
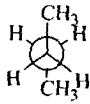


图 2-7 乙烷各种构象的能量关系图

2.4.2 丁烷的构象

丁烷的构象较乙烷复杂，我们以 C_2-C_3 键为旋转轴进行旋转有四种典型构象。它们的 Newman 构象式分别为 P、Q、W、X，见图 2-8。



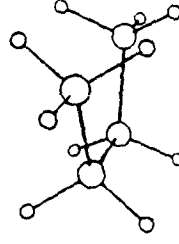
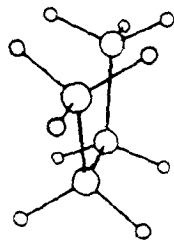
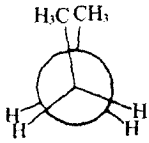
P 反叠 (全交叉)

Q 反错 (部分重叠)

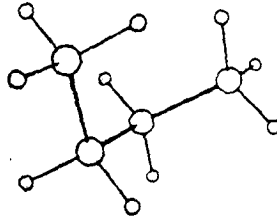
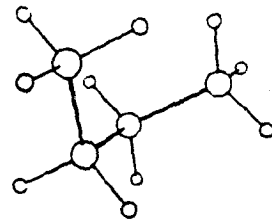
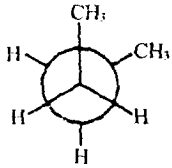
W 顺错 (部分交叉)

X 顺叠 (全重叠)

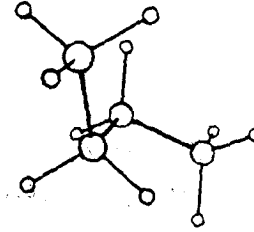
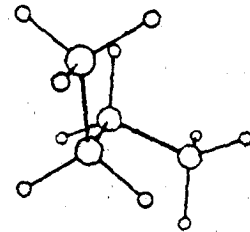
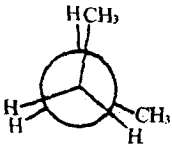
X 顺叠 (全重叠)



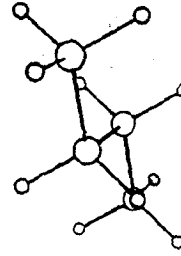
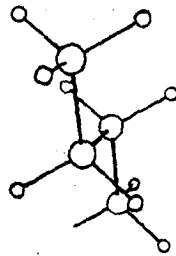
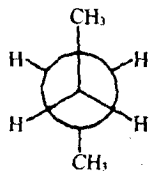
W 顺错 (部分交叉)



Q 反错 (部分重叠)



P 反叠 (全交叉)



W 顺错 (部分交叉)

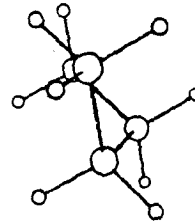
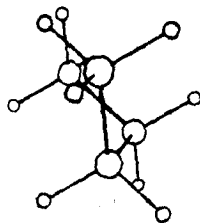
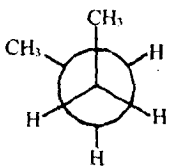


图 2-8 丁烷构象立体图

从图 2-8 中可知，在 P 结构中，两个体积大的甲基相距最远，能量最低；在 W 结构中，两个甲基挤在一起，它们之间的距离超过范德华半径之和，因此有范德华排斥力（扭转张

力);在 Q 结构中,一对氢原子重叠和两对“甲基和氢重叠”,使分子产生扭转张力,能量升高;在 X 结构中,两个大基团甲基重叠,扭转张力增大,同时两对氢原子重叠也增加了扭转张力,能量最高,最不稳定。所以它们的能量高低次序为: $X > Q > W > P$ 。这四种典型构象式之间的能量差也不是很大,在室温下可以通过 σ 键的旋转相互转化,大多数是以对位交叉构象(P 结构)形式存在,见图 2-9。

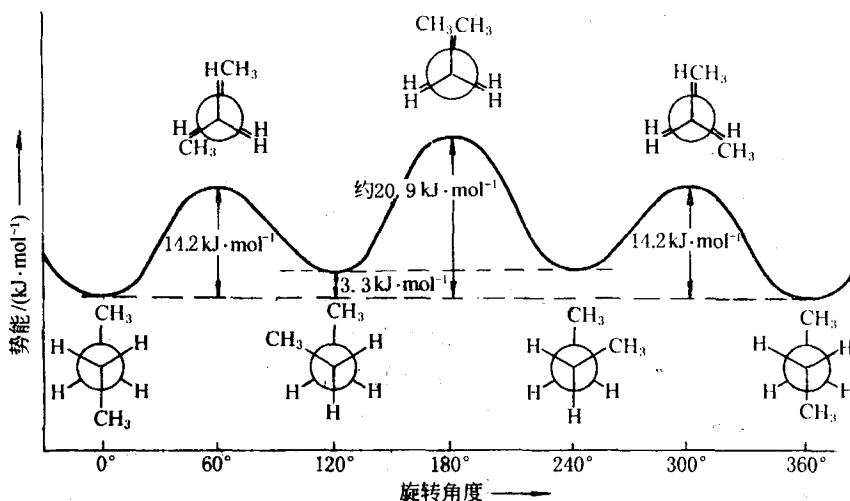
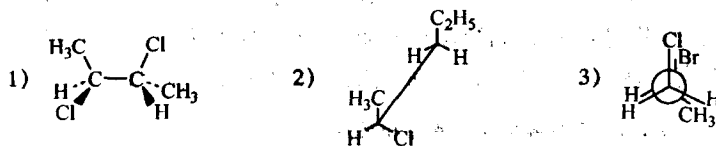
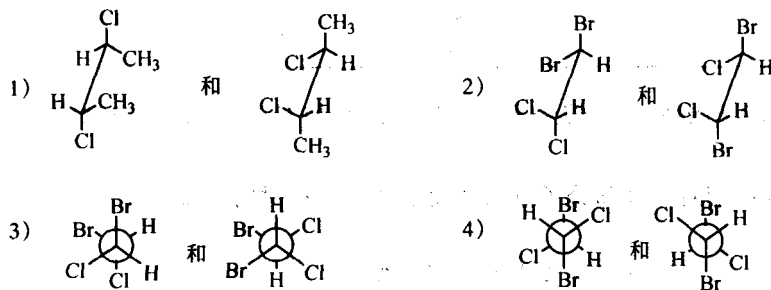


图 2-9 正丁烷构象的能量图

问题 2.7 写出下列各化合物的最稳定构象式,分别用透视式、锯架式、纽曼式表示(体积大小 $R > X > H$)。



问题 2.8 判断下列各化合物是构造异构、构象异构、还是相同的化合物。



2.5 烷烃的物理性质

化合物的物理性质常指它们固有的特定常数,如相对密度、沸点、熔点、折射率、溶解度和一些波谱性质等。这些特有的常数和性质一般称为物理常数。通过鉴定物理常数可以确