

第一节 有机化合物和有机化学

自然界的化合物一般可分为两类：无机化合物 (inorganic compound) 和有机化合物 (organic compound)。早期人们从无生命的矿物中得到的化合物称为无机化合物，简称无机物；从动、植物有机体中得到的化合物称为有机化合物，简称有机物。

一、有机化合物和有机化学

远古时期，人们就能对自然界物质进行利用，如酿酒、制醋、造纸、使用中草药等，但都是粗品。18 世纪末，人们才从动、植物中取得一系列较纯的有机物质，如从哺乳动物的尿中取得尿素，从葡萄汁中取得酒石酸，从酸牛奶中取得乳酸，从鸦片中取得吗啡等等。

人们对有机物的认识也是逐步形成的，其中对有机化学发展有重大影响的有：一是法国的化学家拉瓦锡 (Lavoisier A L) 用燃烧分析法证明了有机化合物的基本组成是碳和氢；二是维勒 (Wöhler F) 首次用无机物直接制备尿素：



从而动摇了一直认为有机物只能在生物体中受“生命力”的影响才能制造的思想。至此有机化学进入了一个新的发展时期，成千上万的有机物开始被合成，如染料、药品等有机产品。现在，绝大多数有机化合物都不是从天然有机体获得，“有机”已失去了原来的含义，仅仅由于历史和习惯，才沿用至今。

现代的观点认为，有机化合物是碳的化合物，有机化学是研究碳化合物的化学。但是一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等含碳的化合物仍属于无机化合物。有机化合物除了含碳以外还含有氢元素，因而有机化合物也可以说是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化学。

二、有机化合物的特性

与无机化合物相比，有机化合物一般具有以下特性：

1. 易燃烧 有机化合物含有碳、氢等可燃元素，故大多数有机化合物都可以燃烧，例如酒

精、汽油、甲烷等很容易燃烧。

2. 熔点低 许多有机化合物常温下是气体或液体。常温下为固体的有机化合物其熔点较低 很少超过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而无机化合物的熔点一般很高，如氯化钠的熔点为 $801\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是因为有机化合物分子间引力较弱。

3. 难溶于水 有机化合物的极性很小，甚至没有极性，水是极性较强的液体，因此大多数有机化合物难溶于或不溶于水。有机化合物往往可溶于某些有机溶剂，如苯、乙醚、乙醇、氯仿等。

4. 反应速率慢 有机化合物的化学反应是经过分子中共价键的断裂和形成的过程。除个别反应外，大多数有机化学反应要在长时间内才能完成，往往通过加热、加压或使用催化剂等方法来加快反应。

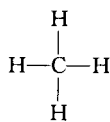
5. 有机化学反应的副产物多 有机化学的反应复杂，在一个反应体系中可能有多个不同的反应途径，得到多种产物。通过选择特定的反应条件，控制反应方向。

上述的有机化合物的特性是相对的，而不是绝对的。例如，四氯化碳不但不易燃烧，而且还用作灭火剂；酒精和葡萄糖易溶于水；有的有机反应速率极快，甚至以爆炸方式进行，瞬间完成。

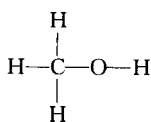
三、有机化合物结构特征

有机化合物的结构决定了有机化合物的性质，性质则反映了结构，结构与性质的关系是有机化学的精髓。有机化合物的结构是指分子的组成、分子中各原子的连接方式和顺序以及原子在空间的伸展方向，而构成一定的分子结构。有机化合物分子结构的基本特征如下：

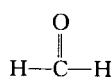
1. 碳原子是四价 在有机化合物分子中，碳原子的化合价保持四价，氧为二价，氢、卤素是一价。



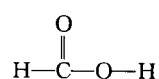
甲烷



甲醇

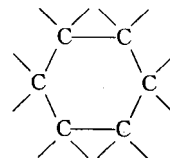
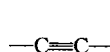
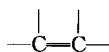
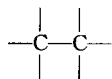


甲醛

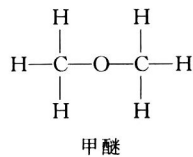
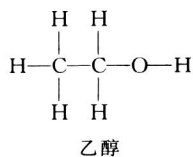


甲酸

2. 碳原子可以通过单键、双键、三键互相连接成链状和环状。



3. 同分异构现象 同分异构体 (isomers) 是指分子式相同而构造与性质不同的化合物。例如乙醇和甲醚，它们具有相同的分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，但它们是理化性质完全不同的两类化合物，乙醇是液体，甲醚是气体，则称乙醇和甲醚互为同分异构体。这种现象叫做同分异构现象。同分异构现象是导致有机化合物数目众多的原因之一。



4. 四面体结构 范德霍夫 (van't Hoff) 提出了碳原子的四面体结构 (图 1-1) 在甲烷分子中, 四个氢原子并不在同一平面中, 而是在空间排布成四面体, 碳原子位于四面体的中心, 四个相等的价键伸向四面体的四个顶点, 各个键之间的夹角为 109.5° 。

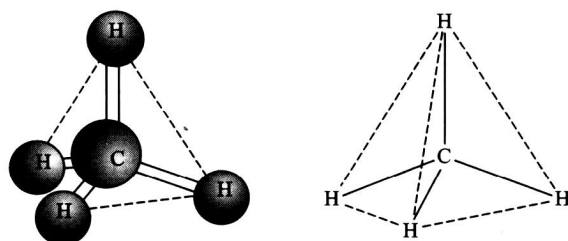


图 1-1 甲烷分子四面体结构



四、有机化合物构造式表示法

分子式无法表达出有机化合物的结构, 必须通过化学结构式的方式来反映分子中原子间相互连接的顺序。化学构造式的常见写法有价线式、简化式、缩简式 (如表 1-1 所示)。

表 1-1 构造式的各种表示方法

化合物	价线式	简化式	缩简式
丁烷	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
2-溴丁烷	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{Br} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$
2-甲基丙醇	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$

续表

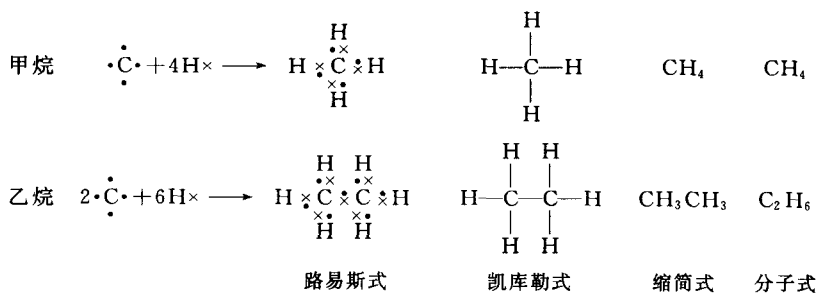
化合物	价线式	简化式	缩简式
环丁烷	<pre> H H H-C---C-H H-C---C-H H H </pre>	<pre> CH₂—CH₂ CH₂—CH₂ </pre>	
1-丁烯	<pre> H H H H H-C=C---C---C-H H H </pre>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
苯	<pre> H H-C=C-C-H H-C=C-C-H H H H </pre>	<pre> H HC=C-CH HC=C-CH H H </pre>	

第二节 共价键简介

化学键主要分为离子键、金属键和共价键三种类型，有机化合物分子中原子主要是靠共价键相结合的，所以下面只讨论与共价键有关的内容。

一、共价键的形成

有机化合物的基本元素是碳，其最外层有 4 个电子，要完全失去或得到 4 个电子都是很困难的，所以，在有机化合物分子中，碳原子采用共用电子的方式成键，这种通过共用电子对形成的化学键称为共价键 (covalent bond)。例如：



现代共价键理论认为，当两个原子相互接近到一定距离时，自旋方向相反的未成对电子相互配对，形成原子轨道相互重叠，使得核间产生电子云密度较大的区域，吸引着两个原子核 (图 1-2)；

原子轨道重叠程度愈大，形成的化学键愈稳定，这就是最大重叠原则（图 1-3）每个原子所形成共价键数目取决于该原子的未成对电子数，这就是共价键具有饱和性；在共价键形成时，为了使原子轨道重叠程度最大，轨道必须沿着对称轴方向进行重叠，这就是共价键具有方向性；在共价键形成的过程中，同一原子中参与成键的几个能量相近的原子轨道可以重新组合，形成能量相等的、成键能力更强的杂化轨道。

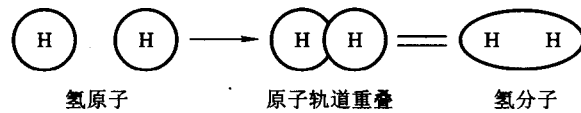


图 1-2 氢分子的形成

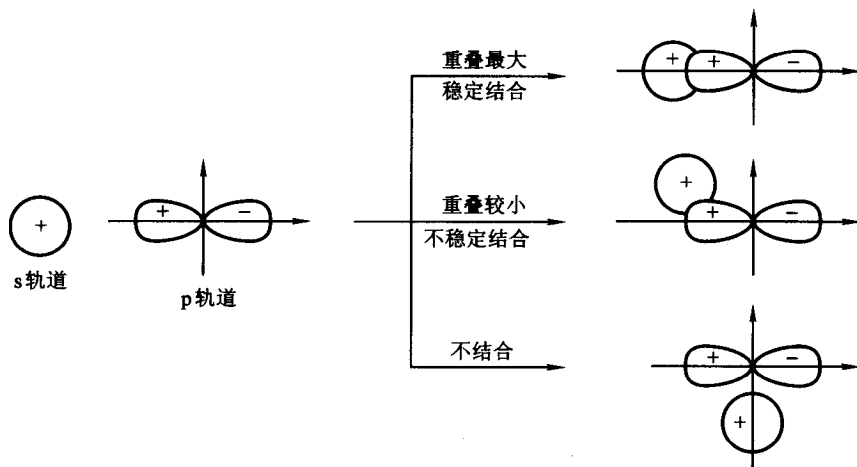


图 1-3 s 轨道和 p 轨道的重叠

二、共价键的性质

1. 键长 分子中，两个成键原子核间距离称为键长 (bond length)。一般来说，键长越短，表示键越强、越牢固。一些常见的共价键键长见表 1-2。

2. 键能 对于双原子分子，破坏其共价键时所需要的能量，称为共价键的解离能，也称为共价键的键能。例如，将 1 mol 氢气分子分解成氢原子，需 435 kJ 的能量，即两个氢原子所形成的共价键的键能为 435 kJ/mol，双原子分子的解离能就是它的键能。但多原子分子键能和解离能就不相同了。例如，甲烷分子中四个 C—H 键的解离能各不相同，在这种情况下，甲烷分子中 C—H 键的键能只表示 4 个 C—H 键解离能的平均值，即多原子分子中共价键的键能是指同一类共价键的平均解离能。常见的共价键的键能见表 1-2。

键能表示共价键牢固的程度。一般来说，键能越大，表示该共价键越牢固，越难断裂，该共价键也就越稳定。

表 1-2 一些常见的共价键键长和平均键能

共价键	键长/pm	键能/(kJ·mol ⁻¹)	共价键	键长/pm	键能/(kJ·mol ⁻¹)
C—H	109	412.1	C—O	143	355.6
C—Cl	177	334.7	C=O	121	736.4
C—Br	191	284.5	C—N	147	284.5
C—I	212	217.6	C=N	127	606.7
C—C	154	361.0	C≡N	115	891.2
C=C	133	612.5	N—H	101	390.8
C≡C	121	833.9	O—H	96	462.3

3. 键角 共价键之间的夹角称为键角 (bond angle)。键角是决定有机化合物分子的立体形状和某些性质的重要因素。当中心原子连接的基团不同时, 键角将有不同程度的改变。在甲烷分子中碳原子的键角为 109.5° 在丙烷中 C—CH₂—C 的键角为 112°。图 1-4 列举了一些共价键的夹角。

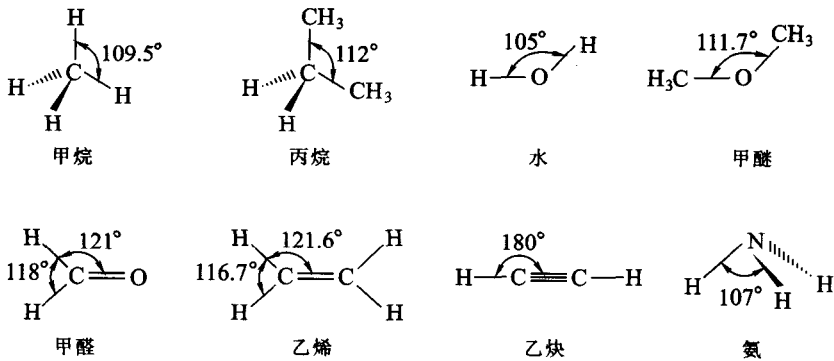


图 1-4 几个共价化合物分子中的键角

4. 键的极性 相同原子形成共价键时, 电子云在两个原子核之间对称分布, 这样的共价键称为非极性共价键 (nonpolar covalent bond) 简称非极性键。如 H—H、Cl—Cl 等。当两个不同原子形成共价键时, 由于原子的电负性不同, 电子云在两个原子核之间产生偏移, 使得电负性较大的原子带上部分负电荷, 一般用“ δ^- ”表示, 另一原子带上部分正电荷, 用“ δ^+ ”表示。这样的共价键称为极性共价键 (polar covalent bond), 简称极性键。例如:



元素吸引电子的能力称为元素的电负性。电负性大的原子具有较强的吸引电子的能力, 共价键极性的大小, 由构成共价键的两个原子电负性之差来决定。电负性差值越大, 键的极性也越大。部分元素的电负性数值见表 1-3。

表 1-3 一些常用元素的电负性数值

H(2.1)						
Li (1.0)	Be (1.5)	B (2.0)	C (2.55)	N (3.0)	O (3.5)	F (4.0)
Na (0.9)	Mg (1.2)	Al (1.5)	Si (1.8)	P (2.1)	S (2.5)	Cl (3.0)
K (0.8)	Ca (1.0)					Br (2.8)
						I (2.5)

共价键的极性具有方向性，常用“ \rightarrow ”符号表示，箭头指向表示由带正电荷一端指向带负电荷一端。对于多原子分子来说，整个分子的极性是分子中各个共价键极性的向量和。几个常见化合物分子的极性见图 1-5。

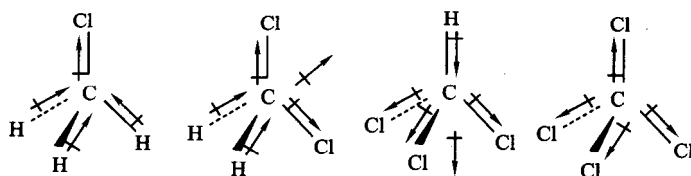


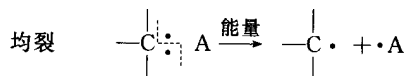
图 1-5 一氯甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳的极性

共价键的极性是共价键固有的内在性质。在外界电场的作用下，共价键的电子云会发生重新分布，即分子的极性发生变化。当外界电场消失后，分子的极性又恢复原有状况。这种在外界电场的作用下，共价键的极性发生的变化称为共价键的极化，共价键的极化能力用极化度来表示。极化度越大受外界电场的影响也越大。

三、共价键的断裂和有机化学反应类型

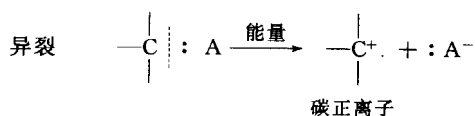
有机化合物分子中原子间的化学键几乎都是共价键，有机化学反应必然包含着化学键的断裂和新键的形成。共价键的断裂方式有两种：均裂 (homolysis) 和异裂 (heterolysis)。

共价键的均裂 成键的一对电子均分给键合的两原子或基团，形成带单电子的、能量较高的、活性大的原子或基团，称为自由基或游离基 (radical) 例如：

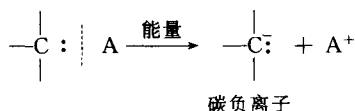


按均裂进行的反应叫做游离基反应

共价键的异裂 成键的一对电子为键合的两原子或基团中的一个所占有，产生一个负离子和一个正离子。例如：



或



按异裂方式进行的反应叫做离子反应。

游离基、碳正离子和碳负离子都是在反应过程中产生的，只是瞬间存在的高活性粒子，称为活性中间体，与无机化合物的电离不同。

此外，有些反应不生成任何活性中间体，旧键的断裂和新键的生成是同时进行的，且经过过渡态，反应是一步完成的，这样的反应叫做协同反应。

有机化学反应也可根据反应物和生成物的组成和结构的变化进行分类：

取代反应 有机化合物分子中的原子或基团被其他的原子或基团所取代的反应，称为取代反应。例如，烷烃分子中的氢原子被卤素原子取代生成卤代烃的反应，属于取代反应。

加成反应 不饱和烃中 π 键断裂，2 个一价的原子或基团分别加到不饱和键的两端形成 2 个新的 σ 键的反应，称为加成反应。加成反应是不饱和化合物的特性反应。例如，乙烯与氯化氢作用生成一氯乙烷的反应，属于加成反应。

聚合反应 由低分子结合成高分子（或较大分子）的反应，称为聚合反应。聚合反应又分加聚反应和缩聚反应。例如，乙烯在一定条件下聚合成聚乙烯的反应，属于加聚反应；由苯酚和甲醛在一定条件下得到酚醛树脂和水分子的反应，属于缩聚反应。

消除反应 从一个有机化合物分子中消去一个简单分子（如 H_2O 、 HX 等）而生成不饱和化合物的反应，称为消除反应。例如从卤代烃分子中脱去 HX 而生成烯烃的反应，属于消除反应。

重排反应 有机化合物在试剂、加热或其他因素影响下，分子中某基团发生转移或分子中碳原子骨架发生改变的反应，称为重排反应。

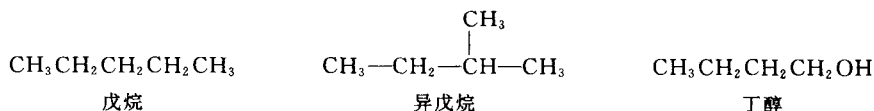
第三节 有机化合物的分类

有机化合物数目庞大，为了便于学习和研究，有必要对有机化合物科学地分类。通常的分类方法有两种，一是按分子的碳架分类；二是按官能团分类。

一、根据碳的骨架分类

有机化合物中，碳原子之间的相互连接构成分子的骨架。这种骨架即所谓碳架。按照碳架可以将有机化合物分为以下三类。

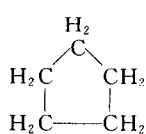
1. 链状化合物 分子中的碳原子相互连接成链状。例如：



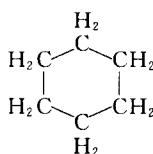
由于链状化合物最初是在油脂中发现的，因此这一类化合物也称为脂肪族化合物（aliphatic compound）。

2. 环状化合物 分子中的碳原子连成环状结构。根据碳环的结构和性质不同，又可分成两类。

(1) 脂环族化合物。它们的性质与脂肪族化合物相似，因此，叫脂环族化合物。例如：

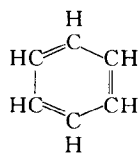


环戊烷

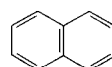
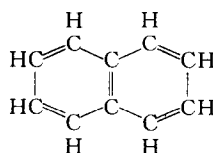


环己烷

(2) 芳香族化合物。这类化合物大多含有苯环或具有与苯相似的性质，在性质上与脂肪族化合物有较大的区别。例如：

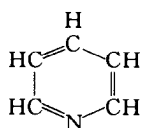


苯

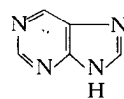
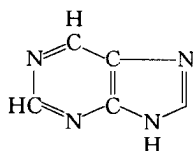


萘

3. 杂环化合物 分子中含有由碳原子和其他原子（如 O、S、N 等，称为杂原子）所组成的环状化合物。例如：



吡啶



咪唑

二、按官能团不同分类

有机化合物分子中能体现一类化合物性质的原子或基团称为官能团 (functional group)。一般来说含有相同官能团的化合物具有相似的性质。因此将它们归为一类，便于学习和研究。一些常见的有机化合物官能团见表 1-4。

表 1-4 常见有机化合物官能团

化合物类型	官能团结构	官能团名称	实例
烯烃		双键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	三键	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
卤代烃	$-\text{X}$	卤原子	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
醇	$-\text{OH}$	羟基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
酮		酮基	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$

续表

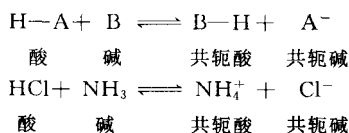
化合物类型	官能团结构	官能团名称	实例
羧酸	—COOH	羧基	CH ₃ COOH
胺	—NH ₂	氨基	CH ₃ CH ₂ NH ₂
硝基化合物	—NO ₂	硝基	C ₆ H ₅ CH ₂ NO ₂
酐	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$	酐键	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$

第四节 有机化学中的酸碱概念

酸碱概念是化学变化中应用最为广泛的概念之一，自酸碱电离理论以后，又有两个关于酸碱的理论被广泛应用，即酸碱质子理论和酸碱电子理论。

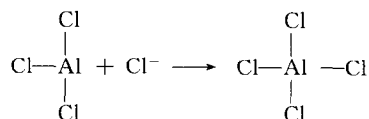
一、酸碱质子理论

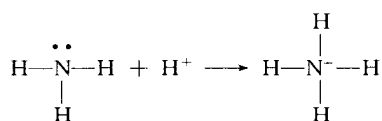
勃朗斯德 (Brönsted) 和洛里 (Lowry) 提出，凡在一定条件下能给出质子 (H⁺) 的物质为酸，凡在一定条件下能接受质子 (H⁺) 的物质为碱。按酸碱质子理论，酸和碱是成对出现的，酸给出质子后即形成该酸的共轭碱，碱接受质子后即形成该碱的共轭酸。例如，HCl、H₂SO₄、CH₃COOH、H₂O 等是酸，OH⁻、NH₃、H₂O、Cl⁻ 是碱。所谓酸碱反应，是酸与碱相互作用，分别转化为对应的共轭碱、共轭酸的反应。例如：



二、酸碱电子理论

几乎在酸碱质子理论提出的同时，路易斯 (Lewis G N) 从价键理论出发提出了以电子对亲和的酸碱理论。在反应过程中，凡是能接受电子对的物质，称为酸；凡是能给出电子对的物质，称为碱。因此，酸是电子对的接受体，而碱是电子对的给予体。例如，H⁺ 和 AlCl₃ 是酸，因为它们外层有空轨道，可以接受一对电子填充。而 OH⁻ 和 NH₃ 是碱，它们含有可以共享的电子对。





NH_3 分子中的氮原子上有孤对电子对与 H^+ 结合形成 NH_4^+ ; AlCl_3 分子中的铝原子上有空轨道, 能接受孤对电子对与 Cl^- 结合形成 AlCl_4^- 。因此 NH_3 是路易斯碱, AlCl_3 是路易斯酸。

常见的路易斯酸有 H^+ 、 Ag^+ 、 R^+ 、 NO_2^+ 、 AlCl_3 、 FeCl_3 等。

路易斯碱通常是一些具有孤对电子对、负离子、 π 电子对的化合物, 如 X^- 、 OH^- 、 NH_3 、 RNH_2 (胺)、 $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ (醚)、 ROH (醇)、 RO^- 等。

习 题

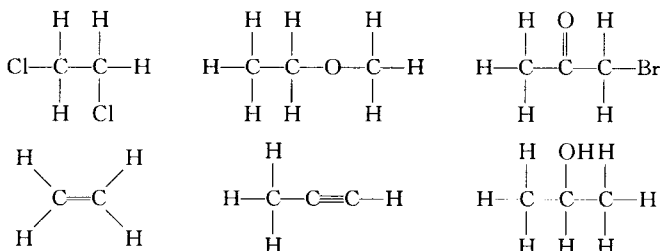
1. 解释下列名词。

(1) 有机化合物 (2) 有机化学 (3) 同分异构体 (4) 电负性 (5) 官能团

2. 根据电负性指出下列共价键的极性方向。

(1) $\text{C}-\text{O}$ (2) $\text{C}-\text{S}$ (3) $\text{C}-\text{B}$ (4) $\text{N}-\text{O}$ (5) $\text{C}-\text{Br}$ (6) $\text{C}-\text{N}$

3. 写出下列化合物的结构简式和分子式。



4. 下列构造式对否? 如果有错请更正。

(1) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$

(4) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$

(5) CH_3CHCH_3

(6) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$

(7) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3$

(8) $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

5. 下列化合物哪些互为同分异构体?

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$

(2) CH_3COCH_3

(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

(6) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$

(7) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

(8) 

6. 判断下列化合物的极性。

(1) H_2O

(2) NH_3

(3) CHCl_3

(4) CBr_4

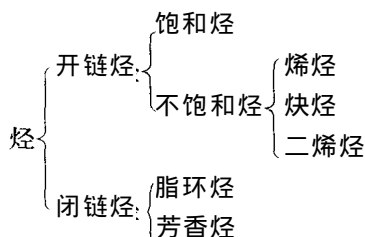
(5) CH_3OH

(6) CO_2

(盐城卫生职业技术学院 王宁)

只含有碳氢两种元素的化合物称为碳氢化合物，简称烃 (hydrocarbon)。烃分子中的氢原子被其他原子或基团取代后，得到烃的衍生物。因此，烃是各类有机化合物的母体。

根据烃的结构和性质的不同，烃可分为开链烃 (脂肪烃) 和闭链烃 (环烃) 两大类。在开链烃分子中碳原子与碳原子之间连接成开放的链状。开链烃又可根据其分子中所含碳和氢的比例不同分为饱和烃 (烷烃) 和不饱和烃。不饱和烃还可以根据双键和三键的不同再分为烯烃、炔烃和二烯烃。而在闭链烃分子中碳原子之间则是连接成闭合的碳环。闭链烃又可分为脂环烃和芳香烃两类。



第一节 烷烃

烷烃 (alkane) 的主要结构特征是分子中碳和碳都以单键相连，其余价键都被氢原子饱和。因此烷烃亦称为饱和烃 (saturated hydrocarbon)。

一、烷烃的通式与同分异构现象

最简单的烷烃是甲烷，分子式 CH_4 ，其他的烷烃每增加一个碳原子，分子中就相应增加两个氢原子，几个简单的烷烃分子式和结构简式见表 2-1。因此，可用 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 的式子来表示烷烃的组成，这个式子称为烷烃的通式，式中 n 代表碳原子数，氢原子数为 $2n+2$ 个。像这种结构相似，在组成上相差一个或几个 CH_2 的一系列化合物，称为同系列 (homologous series)。同系列中的各个化合物之间互称同系物 (homolog)。

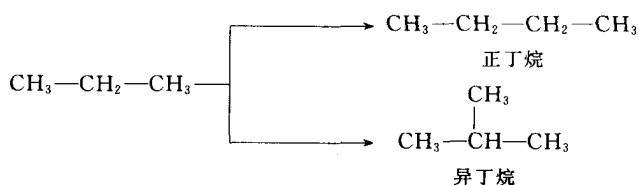
在同系列中，各同系物结构相似，化学性质也相似，物理性质也是有规律地变化。因此，一般研究一些典型的或有代表性的化合物，就可推断出同系列中其他化合物的基本性质。

在烷烃系列中，甲烷 (CH_4) 中的 4 个氢原子是等同的，用 1 个甲基 ($-\text{CH}_3$) 取代任一个氢原

表 2-1 几种烷烃的分子式和结构简式

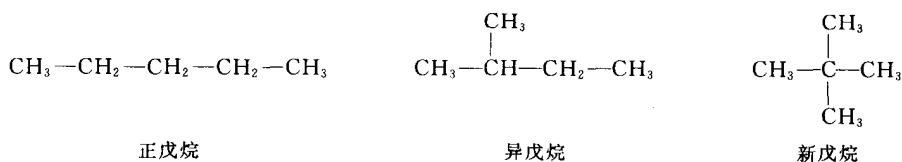
碳原子数	名称	结构简式	分子式
1	甲烷	CH ₄	CH ₄
2	乙烷	CH ₃ CH ₃	C ₂ H ₆
3	丙烷	CH ₃ CH ₂ CH ₃	C ₃ H ₈
4	丁烷	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	C ₄ H ₁₀
5	戊烷	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	C ₅ H ₁₂
		

子, 都得到唯一的产物乙烷; 乙烷中的任 1 个氢原子被甲基取代, 也得到唯一的产物丙烷; 当丙烷端位碳上的氢被甲基取代后得到 4 个碳排成一条直链的化合物正丁烷, 若丙烷的中间碳上的氢被甲基取代后得到 3 个碳排成一条直链, 带有一个支链的化合物叫异丁烷。正丁烷和异丁烷是两种不同的化合物。



分子中原子的排列方式或顺序称为构造 (constitution)。将分子式相同构造不同的同分异构称为构造异构 (constitution isomerism), 分子式相同而构造不同的现象称为同分异构现象, 其化合物互称为同分异构体。

在烷烃中, 甲烷、乙烷、丙烷没有同分异构体, 从丁烷开始产生同分异构现象, 随着烷烃碳原子数增加, 同分异构体的数目也迅速增加。例如, C₄H₁₀ 有 2 种同分异构体, C₅H₁₂ 有 3 种同分异构体, C₆H₁₄ 有 5 种同分异构体, C₇H₁₆ 有 9 种同分异构体, C₁₀H₂₂ 有 75 种同分异构体。



在烷烃分子中, 碳氢原子在分子中所处的位置不完全相同, 有的处在端处, 有的处在中间。根据碳原子在碳链中所处的位置不同将其分为四类: 只与 1 个碳原子相连的碳原子称为伯碳原子或称一级碳原子, 用 1° 来表示; 与 2 个碳原子相连的碳原子称为仲碳原子或称二级碳原子, 用 2° 来表示; 与 3 个碳原子相连的碳原子称为叔碳原子或称三级碳原子, 用 3° 来表示; 与 4 个碳原子相连的碳原子称为季碳原子或称四级碳原子, 用 4° 来表示。例如:



与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子分别称为伯(1°)、仲(2°)、叔(3°)氢原子。四种碳原子和三种氢原子所处的环境不同，反应性能也有差别。

二、烷烃的结构

(一) 碳原子的 sp^3 杂化

甲烷分子是一个正四面体结构，如图 2-1 所示，碳原子位于正四面体的中心，它的 4 个价键从中心指向正四面体的 4 个顶点，并和氢原子连接 4 个 C—H 键的键长都是 0.109 nm，键角都是 109.5° 。键能是 413 kJ/mol。可见甲烷中的 4 个 C—H 是等同的。

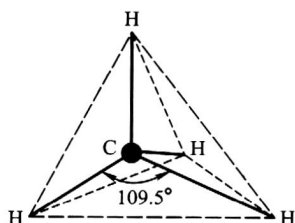
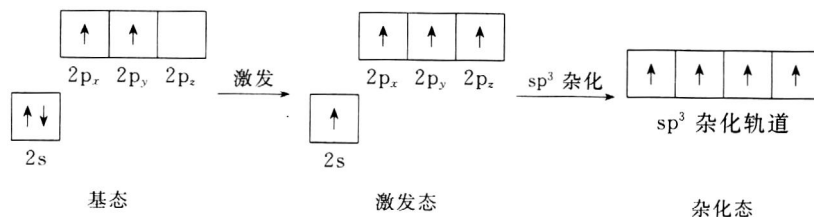


图 2-1 甲烷分子的正四面体结构

甲烷的正四面体结构可用原子轨道杂化理论解释。碳原子在基态时核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ ，碳原子价电子层上有 2 个未成对电子。按照价键理论，碳原子只能形成 2 个共价键，即碳是二价的。然而，甲烷等有机化合物分子中的碳原子都是四价。

原子轨道杂化理论认为，杂化是成键原子中的几种能量相近的原子轨道进行重新组合形成新的原子轨道。新轨道称为杂化轨道。杂化前后其轨道数目不变。

碳原子在成键时，1 个 $2s$ 电子接受能量跃迁到 $2p$ 轨道上，碳原子形成激发态。1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道分别有一个未成对电子。激发态能量高，不稳定，它一经形成，4 个原子轨道立即进行重新组合，形成与原来不同的，但能量相等的 4 个全新的杂化轨道。由于这种杂化是用 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道进行的杂化，所以称为 sp^3 杂化形成的 4 个新的原子轨道称为 sp^3 杂化轨道。



sp^3 杂化轨道的形状是一端大一端小，这样有利于轨道间的最大重叠，易形成稳定的化学键，见图 2-2。4 个 sp^3 杂化轨道在碳原子周围是对称分布的，轨道对称轴互成 109.5° 相当于正四面体的中心伸向四个顶点。只有这样轨道才能在空间相距最大，体系才能最稳定，见图 2-3。



图 2-2 sp^3 杂化轨道

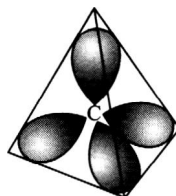


图 2-3 碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道

(二) σ 键形成与特性

甲烷是由碳原子的 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道进行重叠, 形成 4 个相等的 C—H 键而构成的, 碳在四面体中央, 4 个氢在 4 个顶角上。图 2-4(a), (b) 分别为甲烷和乙烷分子中原子轨道重叠示意图。

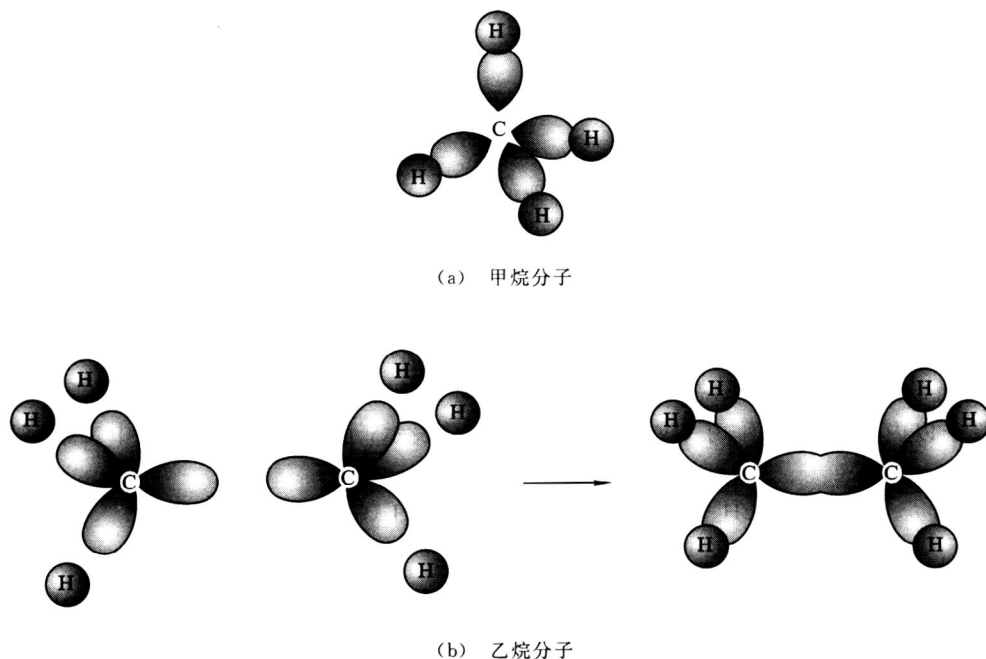


图 2-4 原子轨道重叠示意图

在教学和科研中, 常利用模型来表示分子的立体形象。常用的分子模型有比例模型 (stuard model) 和球棒模型 (Kekulé model)。比例模型是按实际的原子半径和键长的比例做成, 能较真实地反映分子中原子的相互关系的分子立体形象。球棒模型是用各种不同颜色的球代表不同种类的原子, 用短棒表示原子间化学键, 这种模型能示意性地表示分子中各原子间的相互关系。见图 2-5 所示。

碳原子的 sp^3 杂化轨道和氢原子的 $1s$ 轨道沿着键轴方向形成 C—H 键, 2 个碳原子的 sp^3 杂化轨道也可相互重叠形成 C—C 键, 见图 2-6。

这种沿着键轴方向形成的键, 轨道重叠程度大, 键比较牢固, 称为 σ 键 (sigma bond), 又称为“头碰头”重叠。由于 σ 键的电子云沿着键轴呈对称分布, 故 σ 键可以绕键轴自由旋转而不影响电子

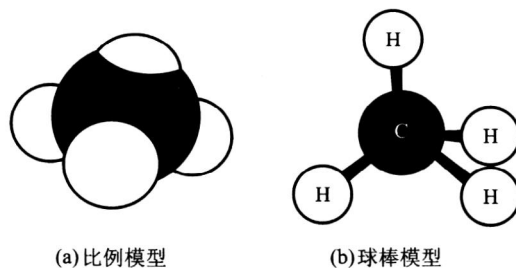


图 2-5 甲烷分子的模型

云的重叠程度。因此， σ 键的特点：一是比较牢固，二是可以绕键轴自由旋转。

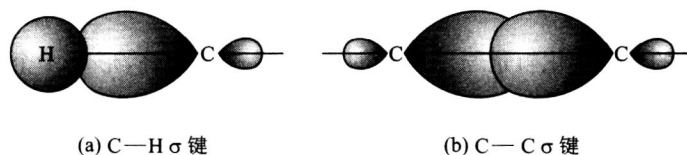


图 2-6 σ 键的形成

三、烷烃的命名

烷烃的命名常用的有普通命名法和系统命名法。

(一) 普通命名法

普通命名法又称习惯命名法，其基本原则如下。

1. 直链的烷烃称为“正某烷”“正”表示无任何支链存在；“某”是指烷烃中碳原子的数目。十个碳原子以内用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示，十个碳原子以上用中文数字直接表示。例如：

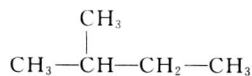


正丙烷

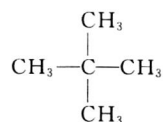


正十一烷

2. 支链烷烃常用“异”、“新”等字来区别“异”通常是指碳链的一端具有 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 结构的烷烃；“新”一般是指碳链的一端具有 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 结构的烷烃。例如：



异戊烷



新戊烷

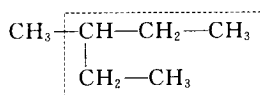
普通命名法仅适用于含碳原子数较少、结构简单的烷烃，结构复杂的只能用系统命名法。

(二) 系统命名法

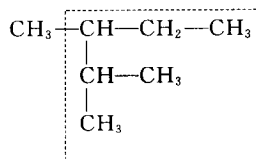
系统命名法 (systemic nomenclature) 是我国根据国际上通用的 IUPAC (international union of pure and applied chemistry, 国际纯粹与应用化学联合会) 命名原则，结合我国文字特点而制定的。

烷烃的系统命名法的基本原则如下。

1. 选主链 选择最长碳链为主链。根据主链所含碳原子数，称某烷（主链碳原子数目的表示法与普通命名法相同）。若主链等长时，应选择支链较多的最长链作为主链。例如：

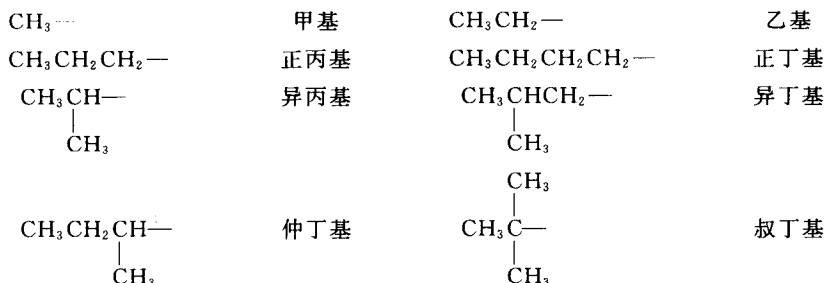


主链戊烷

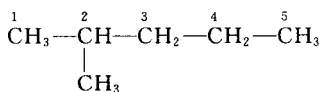


主链戊烷

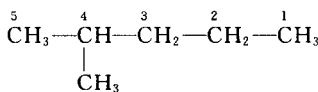
2. 将主链以外的支链当作取代基 取代基是指烃分子中去掉一个或几个氢原子后剩下的基团，常用 R—表示。例如：



3. 主链碳原子编号 从靠近支链的一端开始，用阿拉伯数字 1、2、3、... 对主链碳原子进行编号，从而确定取代基的位置。例如：



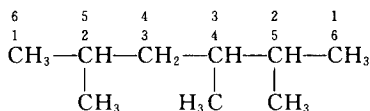
正确编号



错误编号

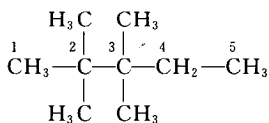
2-甲基戊烷(不能称 4-甲基戊烷)

当主链碳原子编号有几种可能时，应选择使取代基具有“最低系列”的那种编号。“最低系列”是指碳链以不同方向编号，得到两种或两种以上的不同编号系列，则顺次逐项比较各系列的不同位次，最先遇到的位次最小者定为最低系列。例如：

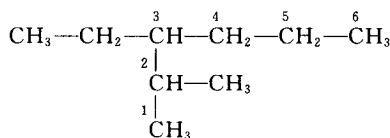


2,3,5-三甲基己烷(不能称 2,4,5-三甲基己烷)

4. 写出取代基的名称及位次 所有的取代基写在母体之前；取代基与取代基之间用“—”隔开，不同的取代基按由小到大的顺序排列，相同的取代基合并起来，在取代基的名称之前用中文数字二、三、.....表示相同取代基的数目；位次与取代基之间用“—”隔开；位次与位次之间用“，”隔开。例如：



2,2,3,3-四甲基戊烷



2-甲基-3-乙基己烷(不能称 3-异丙基己烷)