

INTRODUCTION

第一章 绪论

学习要求：

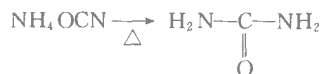
1. 了解有机化合物的涵义，掌握有机化合物的特性；
2. 掌握有机化合物共价键理论的基本内容；
3. 了解有机化合物的分类原则，能够识别常见的官能团。

第一节 有机化合物与有机化学

有机化学是化学的一个重要分支，是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、合成、应用及相关理论的一门科学。

一百多年前，当化学作为一门学科刚刚问世的时候，人们把矿石、金属、食盐和水等物质称为无机物。而把来源于动植物有机体的物质，如酒精、醋、蔗糖、油脂、尿素、柠檬酸、吗啡等称之为有机物。有机（organic）一词来源于有机体（organism），即“有生机的物质”，以区别于矿物质等无机物。这是由于当时人们缺乏认识而赋予有机化合物的神秘色彩，认为有机物不能通过人工方法合成，而只能从有“生命力”的动植物有机体中得到。

1828年，德国化学家乌勒（F. Wöhler）在蒸馏由无机物氰酸和氨水制成的氰酸铵水溶液时，得到了当时被公认为是有机物的尿素：



这一发现，说明了以无机物为原料可人工合成有机物。之后更多的有机化合物，如醋酸、油脂等相继以无机物为原料合成出来，从此不再以来源而划分。但历史上遗留下来的“有机化学”和“有机物”这些名词仍沿用下来，不过它的涵义已经发生了变化。

什么是有机化合物呢？

有机化合物都含有碳，绝大多数有机物还含有氢，有时还含有氧、氮、硫及卤素等元素。因此把“碳氢化合物”定义为有机化合物，而把含碳氢以外的其他元素的化合物定义为“碳氢化合物的衍生物”。也可以把有机化合物定义为“含碳化合物”，而有机化学是研究含碳化合物的化学。

有些简单的含碳化合物，如二氧化碳、碳酸、碳酸盐等，由于它们的结构和性质与一般无机物相似，习惯上将它们放在无机化合物中。

第二节 有机化合物的特点

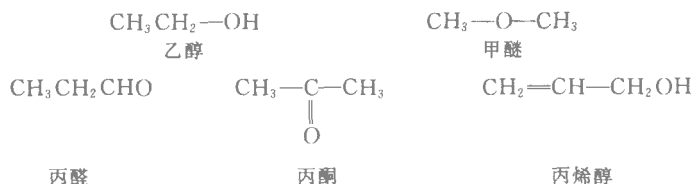
一、结构上的特点——结构复杂，种类繁多

有机化合物除少量存在于自然界外，绝大多数是人工合成的。据统计，目前已确定结构的有机化合物已超过 1000 万种，而且仍以每年几万到几十万种的速度递增。

何以由少数几种元素就组成了如此众多的有机化合物呢？这和它们的特点有密切的关系。

有机化合物是以碳原子为骨架的化合物。碳原子位于元素周期表的第二周期第四主族，

碳原子的最外层有 4 个电子，正好处于金属元素和非金属元素之间。碳在元素周期表中的特殊位置，决定了它既不易得到也不易失去电子，而是通过共用电子对形成共价键化合物。碳原子之间结合力很强，而碳原子间的连接方式又是多种多样的。它们之间既可以连接成链状（包括支链），又可以连接成环状。两个碳原子间既可形成一个共价键，也可形成两个或三个共价键。而当分子中含有除碳、氢以外的其他原子时，情况就更复杂了。即使同样连接成链状，各原子间的连接次序也可能不一样。例如，分子式同为 C_2H_6O ，就可以是乙醇和甲醚两种结构不同，因而性质也不同的化合物。分子式同为 C_3H_6O ，就可以是丙醛、丙酮和丙烯醇 3 种结构不同，因而性质也不同的化合物。



这种分子式相同而结构不同的现象，称为同分异构现象，这些化合物互称为同分异构体。有机化合物含有的碳原子数和原子种类越多，它的同分异构体也越多。例如，分子式为 C_9H_{20} 的同分异构体可达 35 个，而分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的同分异构体可达 75 个。正因为同分异构现象的存在，使有机化合物的数量大增，而这在无机化合物中是不多见的。

二、性质上的特点

与无机化合物比较起来，有机化合物一般有以下特点。

1. 有机化合物大多数都容易燃烧

因为有机化合物是碳氢化合物及其衍生物，所以大多数有机化合物都容易燃烧。燃烧后生成二氧化碳和水，若含有其他元素，则生成这些元素的氧化物。而无机化合物一般都不易燃烧。

2. 有机化合物大多数熔点、沸点较低

无机物分子间的排列靠的是强极性的静电引力，而有机物分子的聚集状态，主要取决于分子间力，它比无机物离子间或原子间的作用力要弱得多，这就使固态有机物熔化或液态有机物气化所需要的能量较低，所以熔点、沸点较低。

3. 有机化合物一般难溶于水而易溶于有机溶剂

化合物的溶解性通常遵循“相似者相溶”的规律，水是极性分子，对于强极性的无机物，水是很好的溶剂。而有机物多是弱极性或非极性分子，不溶或难溶于水，而易溶于有机溶剂。当然，极性较大的有机物，如乙醇、乙酸等则易溶于水，甚至可以任何比例与水互溶。

4. 有机化合物反应速率慢且副反应多

由于有机化合物中的共价键，在反应时不像无机物分子中的离子键那样容易离解，因此反应速率比较慢。为了加速反应，需要加热或使用催化剂。发生反应时，同一有机化合物的不同部位均会受到影响，从而导致产物的多样化，副反应多，产率较低。

第三节 有机化合物的共价键

一、共价键的属性

(一) 键长

形成共价键的两原子核之间的距离称为键长（键距）。不同的共价键有不同的键长，即使是同一类型的共价键，在不同化合物分子中受其他部分的影响键长也是不同的。常见共价

键的平均键长见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的平均键长

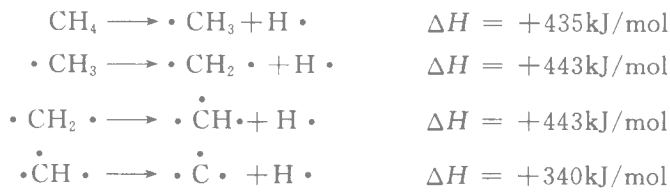
键 型	键长/nm	键 型	键长/nm
C—C	0.154	C—F	0.142
C—H	0.110	C—Cl	0.178
C—N	0.147	C—Br	0.191
C—O	0.143	C—I	0.213
N—H	0.103	O—H	0.097

(二) 键角

共价键有方向性，任何一个两价以上的原子，在与其他原子所形成的两个共价键之间都有一个夹角，这个夹角称为键角。例如，甲烷分子中的 H—C—H 键间的夹角都是 109.5°。

(三) 键能

原子结合为分子时，键的形成伴有能量放出。反之，键断裂时必须吸收能量。双原子分子共价键的形成所放出的能量或共价键的断裂所吸收的能量均称为键的离解能，又称键能。但应注意，对于多原子分子来说，分子内包含多个共价键，每个共价键断裂所需的能量是不同的，因而键能不等于键的离解能。键的离解能是指断裂分子中某一个键所需的能量，而键能是指多原子分子中几个同类型键的离解能的平均值。如甲烷分子中有 4 个 C—H 键，离解能分别为：



所以，甲烷分子中的 C—H 的键能为：

$$\frac{435+443+443+340}{4} = 415 \text{ kJ/mol}$$

常见的共价键的键能列在表 1-2 中。

表 1-2 常见的共价键的键能/(kJ/mol)

键	键 能	键	键 能	键	键 能
C—C	347	C—N	305	O—H	464
C=C	611	C—F	485	N—H	389
C≡C	837	C—Cl	339	H—H	435
C—H	415	C—Br	285	S—H	377
C—O	360	C—I	218	C—S	272

(四) 键的极性

两个相同原子形成的共价键，成键电子云对称地分布于两个原子核周围，这样的共价键没有极性。两个不同的原子形成的共价键，由于两个原子的电负性不同，成键电子云不是对称地分布于两个原子核周围，而是电子云偏向电负性较大的一方，这种共价键称为极性共价键。可以用箭头来表示这种极性键，也可以用 $\delta+$ 或 $\delta-$ 来表示构成极性共价键的原子的带电情况。 $\delta+$ 表示带有部分正电荷， $\delta-$ 表示带有部分负电荷。例如：



元素吸引电子的能力，叫做元素的电负性。电负性值大的原子其吸引电子的能力强，电负性值相差越大，共价键的极性也越大。表 1-3 列出了有机化合物中常见元素的电负性。

表 1-3 有机化合物常见元素的电负性

H	C	N	O	S	F	Cl	Br	I
2.2	2.5	3.0	3.5	2.5	4.0	3.0	2.9	2.6

二、共价键的断裂和有机反应的类型

化学反应是旧键的断裂和新键的形成过程，有机化合物多为共价键化合物，其反应不同于无机物的离子反应。共价键的断裂有两种形式。

1. 均裂

一个共价键断裂时，组成该键的两个原子各保留一个电子。



按这种方式断裂产生的带单电子的原子（原子团）叫做自由基，这种反应为自由基反应。

2. 异裂

一个共价键断裂时，组成该键的一对电子完全转移到一个原子上。



异裂产生的是离子，这种反应为离子型反应。它不同于无机化合物的离子反应，这种反应是通过共价键的异裂形成一个离子型的中间体来完成的。

第四节 有机化合物的分类

由于有机化合物数目庞大，为了研究和学习的方便，把有机化合物按照结构分成若干类。一般的分类方法有两种。

一、按碳骨架分类

1. 开链化合物

碳原子相互连接成链状骨架的化合物，它们最早是从脂肪中发现的，故又称为脂肪族化合物。例如：



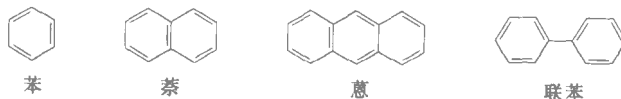
2. 脂环族化合物

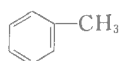
碳原子与碳原子之间形成环，也可以看做是开链化合物关环而形成的环状化合物。例如：



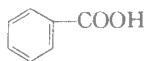
3. 芳香族化合物

一般指分子中含有一个或多个苯环的化合物。例如：

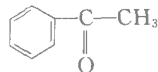




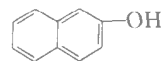
甲苯



苯甲酸



苯乙酮



2-萘酚

4. 杂环化合物

碳原子与 O、N 或 S 等杂原子形成的环状化合物。例如：



呋喃



吡咯



噻吩



吡啶

二、按官能团分类

分子中比较活泼，容易发生化学反应的原子或原子团，叫做官能团。官能团对该类有机化合物的性质起着重要的作用。表 1-4 列出一些常见的、重要的官能团。

表 1-4 一些常见的、重要的官能团

类别	通式或表达式	官能团	名称	化合物举例
烷 烃	C_nH_{2n+2}	无		乙烷
烯 烃	C_nH_{2n}		双键	乙烯
炔 烃	C_nH_{2n-2}		三键	乙炔
卤代烃	R—X	—X	卤原子	氯乙烷
醇	R—OH	—OH	(醇)羟基	乙醇
酚	Ar—OH	—OH	(酚)羟基	苯酚
醚	R—O—R	—O—	醚键	乙醚
醛	RCHO	—CHO	醛基	乙醛
酮	RCOR		羰基	丙酮
羧 酸	RCOOH	—COOH	羧基	乙酸
胺	RNH ₂	—NH ₂	氨基	乙胺
腈	RCN	—CN	氰基	乙腈
磺 酸	Ar—SO ₃ H	—SO ₃ H	磺(酸)基	苯磺酸

一般常把这两种分类方法结合起来使用。

第五节 有机化学在国民经济中的地位与作用

有机化学是科学技术现代化的基础之一。有机化合物与化工、纺织、食品、医药、农药、材料、机械、建筑及现代高新技术等各行业都有着密切的关系。人们的衣、食、住、行和工业建设、国防建设都离不开有机化合物。有机化学和有机化学工业在国民经济和现代科学技术发展过程中具有极为重要的地位，已经为造福人类发挥了重要的作用。如果没有现代有机化学工业，人们的生活将倒退几百年。随着科学技术的高速发展，一些边缘学科相继出现，如环境工程、纳米材料、生物制药，克隆技术以及蛋白质、核酸等天然有机化合物的合成，这些学科都需要有机化学知识。这不仅促进了有机化学这门学科的发展，同时对于人们认识复杂的生命现象，控制遗传、征服顽症，从而进一步造福人类都将起着非常重要的作用。

第六节 学习有机化学的方法

1. 在理解的基础上进行记忆

由于有机化合物数量庞大，种类繁多，结构复杂，反应也很多，在开始学习有机化学的

时候,要像学习外文单词那样反复强化记忆,多看多写多练习,给自己多问几个为什么,以此培养自己的科学思维能力。随着有机化学课程内容的延续,脑海中知识的积累,在掌握了有机化合物结构与性质之间的辩证关系后,就会由机械记忆上升为理解记忆。如不饱和烃的亲电加成反应,反应很多,记忆起来比较困难,但掌握了马尔科夫尼科夫加成规则,在理解的基础上进行记忆就容易多了。记忆和理解是相辅相成的,记忆的内容越多越帮助理解,而理解了的知识会使记忆更为牢固。尤其是对开始几章的内容掌握(不是死记硬背,而是理解)之后,以后一些相关的内容就容易掌握了。

2. 在做好预习的基础上去听课

我们发现同学们在听课时,常常把教师讲课的内容一字不落的记下来而忽略教师的讲解,或者是走向另一个极端,这样会大大降低听课效果。而提前预习,带着问题有针对性的去听课,会起到事半功倍的效果。

3. 认真作好练习题,疑难问题及时解决

认真作好练习题是学好有机化学的重要环节,对理解和巩固所学知识是非常重要的。要在系统复习的基础上进行,切不可下课后匆匆忙忙为完成任务而作习题,这有百害而无一利。有机化学的系统性很强,前后内容是一个整体,遇到疑难问题要及时解决,切忌“夹生饭”,不求甚解。问题积累多了得不到解决,会对有机化学产生畏难情绪和厌烦心理,不再愿意学习有机化学。

4. 善于归纳总结,培养自学能力

归纳和总结也是学好有机化学的重要环节。众多的有机化合物的命名、反应与合成是有一定规律的。要学会揭示各类化合物之间的内在联系,找出它们的共性和不同官能团化合物的个性之间的关系,从而举一反三。有机化合物的合成是有机化学的重点,也是学生学习的难点。只有勤于思考,善于归纳总结,培养自学能力,不断提高分析问题和解决问题的能力,熟练掌握化合物的性质和相互转化规律,一切问题都会迎刃而解。

有机化学的学习方法因人而异,但共同点是理解、记忆、应用,三者缺一不可。要开动脑筋,努力学习,最大限度地调动人的主观能动性,只有这样才能将知识学到手。



21 世纪的有机化学

从 1828 年德国化学家乌勒首次发现尿素以来,迄今有机化学从实验方法到基础理论都有了巨大的进展。大量的有机化合物因其所具有的特殊功能而用于材料、能源、医药、农业、石油化工、环境科学、生命科学、国防等与人类生活密切相关的各行各业中。有机化学的迅速发展产生了不少分支学科,如有机合成、元素有机、天然有机、物理有机、生物有机、有机分析、有机催化、有机立体化学等。展望 21 世纪,人们面对有机物对生态、环境和人体的影响,将不断改进有机化学反应的方法和手段。

有机合成化学是有机化学最重要的基础学科之一,是创造新有机化合物的主要手段。它关注的是:化学区域选择性、立体选择性、对映选择性等有机合成的高选择性;选择反应速率快、反应时间短、产率高、工艺简便的合成路线,减少合成步骤、使用物美价廉的原料、平和的反应条件,从而提高生产效率;减少对环境的影响。对于复杂天然有机化合物的合成、不对称合成也将备受关注。

天然有机化学是研究来自动植物体内有机化合物的化学。发掘自然界的这一丰富资源,是人类生存和发展的需要,是有机化学的主要研究任务之一。在 21 世纪天然有机化学将是一项会得到国家大力资助和投入的研究领域。它关注的是:天然产物的快速分离和结构鉴定;传统中草药的药效、药理及有效成分与药效、药理的关系;天然产物及衍生物的药物合成;基因工程、细胞工程、酶工程等生物技术的利用。

生物有机化学的主要研究对象是核酸、蛋白质和多糖三种主要生物大分子及参与生命过程的其他大分

子。近期的发展动向是：生物大分子的序列分析方法的研究；多种构象分析方法，如 NMR 多维谱、激光拉曼光谱的研究；生物大分子的合成及应用；生物膜化学和生物催化体系；光合作用中的化学问题。

有机催化是有机化学研究中永久的课题。通过物理和化学的方法，如加热、加催化剂、光照等，促进有机反应，提高反应速率。近年来对电催化、光催化、酶催化和模拟酶催化也有了深入的研究。

习 题

1. 你认为可以用哪种最简便的方法鉴别无机物和有机物？

2. 下列化合物中哪些是无机物，哪些是有机物？

- (1) C_2H_5OH (2) $NaCN$ (3) CH_3COOH (4) Na_2CO_3
 (5) CO_2 (6) KCN (7) H_2NCONH_2 (8) $CHCl_3$

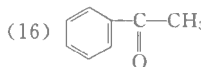
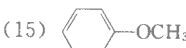
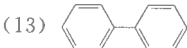
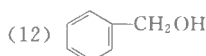
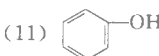
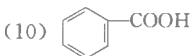
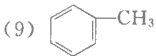
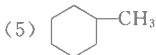
3. 将 C—H、C—O、O—H、N—H、F—H、C—N、C—Br 等共价键，按极性由大到小的顺序进行排列。

4. 下列化合物中哪个是极性分子？哪个是非极性分子？

- (1) CH_3Cl (2) CCl_4 (3) CH_4 (4) HBr
 (5) CH_2Br_2 (6) CH_3CH_2OH (7) CH_3OCH_3 (8) H_2O

5. 将下列化合物按照碳骨架和官能团两种分类方法进行分类。

- (1) $CH_2=CH-CH=CH_2$ (2) $CH_3CH_2C\equiv CH$ (3) $CH_3CH_2CH_3$ (4) CH_3CH_2I



6. 指出下列化合物的官能团。

- (1) CH_3CHO (2) CH_3CH_2Br (3) $CH_3CH_2NH_2$ (4) CH_3COOH
 (5) $CH_2=CHCN$ (6) $CH_2=CHCOOH$ (7) $CH_3CH_2CH_2OH$
 (8) $CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3$ (9) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ (10) $CH_3CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{CH}COOH$

ALKANES

第二章 烷 烃

学习要求：

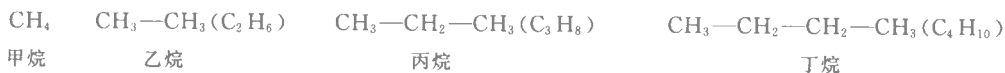
1. 掌握烷烃的系统命名法；
2. 了解烷烃的构造异构，正确书写烷烃的构造式
3. 理解碳原子的 sp^3 杂化和 σ 键的特点；
4. 掌握烷烃的取代、氧化和裂化反应。

分子内只含有碳氢两种元素的有机化合物，称为碳氢化合物，简称烃。成链状结构的烃，简称链烃，又称为脂肪烃。脂肪烃又分为烷烃、烯烃、二烯烃和炔烃。其中烷烃是饱和烃，烯烃、二烯烃和炔烃是不饱和烃。成环状结构的烃，称为环烃。环烃又分为脂环烃和芳香烃。烃分子中的氢换成不同的官能团，就构成了烃的各种衍生物。

第一节 烷烃的通式、同系列和构造异构

一、烷烃的通式和同系列

由碳氢两种元素组成，完全以单键相连的烃，称为烷烃，也称饱和烃。如天然气的主要成分：



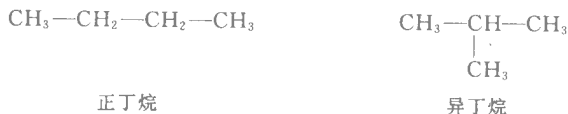
从以上烷烃的分子式就可以看出，每增加一个碳原子，必然增加两个氢原子，因此可将烷烃的通式总结为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。相邻的两个烷烃在组成上都相差一个 CH_2 ， CH_2 称为系差。在组成上相差一个或几个系差的化合物称为同系列。同系列中的各个化合物称为同系物。

由于同系列中的各个化合物结构上的相似性，就使得它们具有相似的化学性质和物理性质。

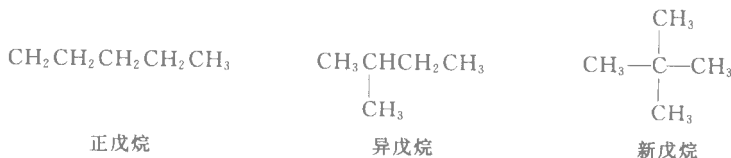
二、烷烃的构造异构

在甲烷、乙烷和丙烷分子中，碳原子只有一种连接方式，因此没有构造异构体。从丁烷开始，碳原子之间不止一种连接方式，出现了构造异构体，这种由于碳原子间的连接方式不同而形成的构造异构，称为碳链异构。

如丁烷有两种构造异构体：



而戊烷有 3 种构造异构体：



随着分子中碳原子数目的增多，构造异构体的数目将迅速增多。表 2-1 列出了部分烷烃构造异构体的数目。

表 2-1 烷烃构造异构体的数目

碳原子数	异构体数	碳原子数	异构体数	碳原子数	异构体数
1~3	1	7	9	11	159
4	2	8	18	12	355
5	3	9	35	15	4374
6	5	10	75	20	366319

练习 2-1 写出己烷的构造异构体。

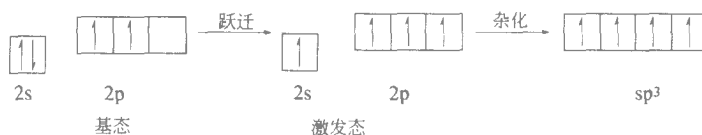
第二节 烷烃的结构

一、碳原子的 sp^3 杂化

从无机化学已了解到，碳原子基态时的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，最外层电子为 $2p^2$ ，按照电子配对法，化合价应为二价，但实际上碳原子主要表现为四价。

为了解决这一矛盾，提出了杂化轨道理论：碳原子在成键时，能量相同或相近的原子轨道，可以重新组合成新的轨道。新轨道同时具有混合前的各轨道成分，但它又和原来的各轨道不同，因此叫做“杂化轨道”。

烷烃中的碳原子在成键时，能量相近的 $2s$ 轨道上的一个电子跃迁到空的 $2p$ 轨道上，一个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道进行杂化，形成 4 个能量相等、形状相同的新的原子轨道，每一个杂化轨道含有 $1/4s$ 轨道成分和 $3/4p$ 轨道成分，称为 sp^3 杂化轨道（碳原子除进行 sp^3 杂化外，还可以进行其他方式的杂化，将分别在第三章和第四章介绍）。



sp^3 杂化轨道的形状（如图 2-1 所示）偏向一方，这就增强了它与其他原子轨道发生交盖（重叠）的程度。根据轨道交盖原理，交盖越大形成的键越牢固。在烷烃分子中，碳氢键就是由氢原子的 s 轨道和 C 原子的一条 sp^3 杂化轨道正面交盖所形成的（如图 2-2 所示）。



图 2-1 sp^3 杂化轨道的形状 图 2-2 碳氢键的形成

4 个 sp^3 杂化轨道在空间的排布，是以碳原子为中心，4 个轨道轴的空间取向相当于正四面体中心到 4 个顶点的连线方向，使 sp^3 杂化轨道具有方向性。为了使成键电子之间达到最大的距离，从而使排斥力最小，体系最稳定，碳原子的 4 条 sp^3 杂化轨道对称地分布在碳原子核的四周，每两个轨道对称轴之间的夹角（键角）均为 109.5° 。

以甲烷为例。甲烷是由一个碳原子和 4 个氢原子结合而成。在甲烷分子中，碳原子的 4

条 sp^3 杂化轨道与 4 个氢原子的 s 轨道，相互沿轨道对称轴正面交盖，形成 4 条完全相等的 C—H 键。

甲烷分子的结构为正四面体结构（如图 2-3 所示），碳原子位于正四面体的中心，4 个氢位于正四面体的 4 个顶点，任意两个 C—H 键夹角都是 109.5° ，四个夹角完全相等。这一解释与甲烷分子的实测结果是相符的。为了更形象地表明分子的立体结构，常采用立体模型。常用的模型有两种：球棒模型（Kekulé 模型）和比例模型（Stuart 模型）如图 2-4 所示。

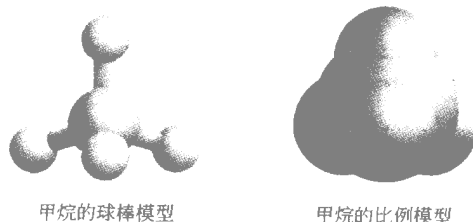
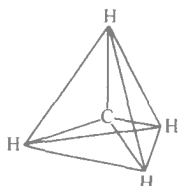


图 2-3 甲烷的正四面体结构 图 2-4 甲烷的立体模型

二、 σ 键的形成及其特性

在甲烷分子中，由氢原子的 s 轨道和 C 原子的一条 sp^3 杂化轨道正面交盖所形成的键，称为碳氢 σ 键。从乙烷开始，分子中至少有两个碳原子，这些碳原子也是 sp^3 杂化。因此，烷烃分子中除 C—H σ 键外，还有由两个碳原子的两条 sp^3 杂化轨道沿轨道对称轴正面交盖形成的 C—C σ 键（如图 2-5 所示）。例如在乙烷分子中，有一条 C—C σ 键和六条 C—H σ 键，其键角都是 109.5° 。

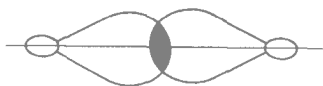


图 2-5 C—C σ 键

σ 键的最大特点是成键的电子云沿键轴的方向呈圆柱形的分布，沿键轴旋转任何角度，电子云的交盖不会发生任何变化，因此 σ 键可以自由旋转，而键不会破裂。

随着碳原子数的增加，碳链不是一条直线而是呈锯齿形的。

乙烷、丙烷的球棒模型见图 2-6 和图 2-7。

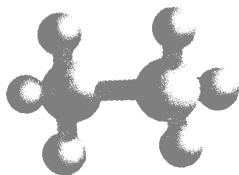


图 2-6 乙烷的球棒模型

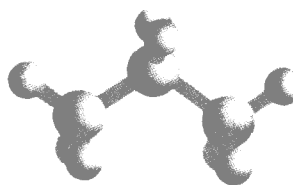


图 2-7 丙烷的球棒模型

第三节 烷烃的命名

一、伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子

按照碳原子在分子中所处位置的不同而分为 4 类：

与 1 个碳原子相连的碳原子称为伯碳原子或一级碳原子，常以 1° 表示；

与 2 个碳原子相连的碳原子称为仲碳原子或二级碳原子，常以 2° 表示；

与 3 个碳原子相连的碳原子称为叔碳原子或三级碳原子，常以 3° 表示；

与 4 个碳原子相连的碳原子称为季碳原子或四级碳原子，常以 4° 表示。

(二) 衍生物命名法

衍生物命名法是以甲烷为母体，把其他烷烃都看成是甲烷的衍生物。命名时选择分子中连接烷基最多的碳原子作为母体来命名。不同烷基的排列顺序，按照“次序规则”（见烯烃）所规定的“较优”基团后列出。如 $(\text{CH}_3)_3\text{C}- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2- > \text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3-$ (“>”表示“优先于”)。例如：

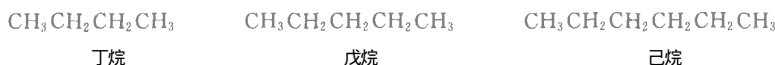


衍生物命名法也只适用于简单的烷烃，目前已使用的较少。

(三) 系统命名法

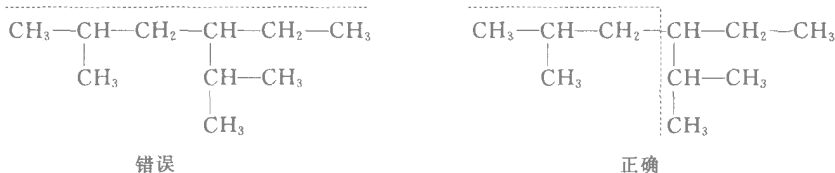
系统命名法是普遍适用的命名法。它是采用 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 国际纯粹与应用化学联合会) 命名原则，结合中国文字特点而制定的。由中国化学会 1980 年最后一次修订通过的。

根据系统命名法，直链烷烃的命名与普通命名法一致，只是不加“正”字。例如：

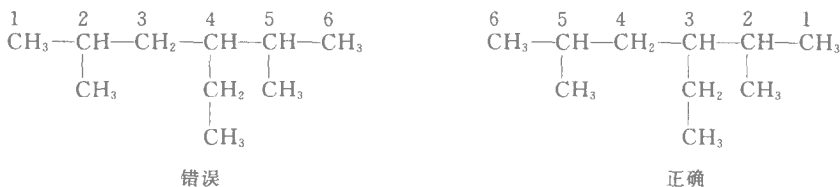


支链烷烃的命名原则如下。

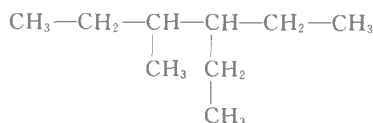
(1) 选择最长的碳链作为主链，按主链碳原子数命名为“某”烷。如果有数条等长的碳链则选取含支链最多的那条碳链作为主链。例如下列化合物的主链有两种选择：



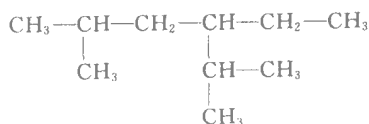
(2) 从距离支链最近的一端开始，对主链进行编号，标以 1, 2, 3, …。若有两种以上的编号方法，则以取代基位次和最小为原则。例如：



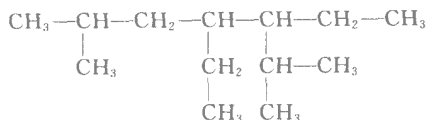
(3) 把每个取代基的位次和名称写在主链名称之前，位次号之间用逗号“，”隔开，数字和名称之间用短线“-”隔开。当含有几个不同的取代基时，取代基的排列顺序与衍生物命名一样，按照“次序规则”所规定的“较优”基团后列出。当含有几个相同的取代基时，相同基团合并，在名称前面标以数字“二、三、四……”，以表示它们的数目。例如：



3-甲基-4-乙基己烷 (不能称为：4-甲基-3-乙基己烷)

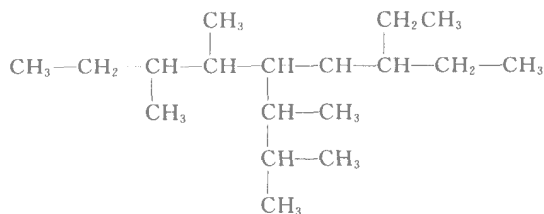


2,5-二甲基-3-乙基己烷(不能称为:2-甲基-4-异丙基己烷)



2,6-二甲基-3,4-二乙基庚烷(不能称为:2-甲基-4-乙基-5-异丙基庚烷)

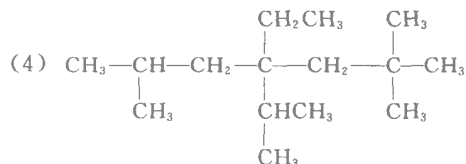
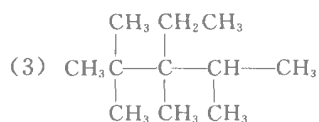
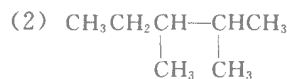
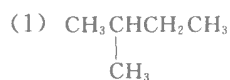
如果支链上还连有取代基时,则从与主链相连的碳原子开始,给支链上的每个碳原子编号。可将此支链的全名放在括号内,或者用带撇的数字表示。例如:



3,4-二甲基-7-乙基-5-(1,2-二甲基丙基)壬烷

或 3,4-二甲基-7-乙基-5-1',2'-二甲基丙基壬烷

练习 2-2 用系统命名法命名下列化合物。



练习 2-3 写出下列化合物的结构式。

(1) 三甲基乙基甲烷

(2) 乙基异丙基甲烷

(3) 异丙基仲丁基叔丁基甲烷

(4) 正丙基异丁基叔戊基甲烷

(5) 2,4-二甲基-3-乙基戊烷

(6) 2,5,6-三甲基-4-乙基-5-丙基辛烷

第四节 烷烃的物理性质

有机化合物的物理性质一般指化合物的物态、沸点、熔点、密度和溶解度等。纯物质的物理性质在一定的条件下都有固定的数值,常把这些物理数值称为物理常数。从表 2-2 列出的直链烷烃的物理常数中,可以看出,同系列化合物的物理性质是随着相对分子质量的增加而呈现一定的变化规律。

一、物态

在常温和常压下,直链烷烃 C_4 以下是气体, $\text{C}_5 \sim \text{C}_{17}$ 是液体, C_{18} 以上是固体。高级烷烃即使在较高的温度,只要在熔点以下,仍是固体。所以含石蜡(高级烷烃)较多的原油从

表 2-2 直链烷烃的物理性质

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度	物 态
甲烷	-182.5	-161.5	0.424	气态
乙烷	-183.3	-88.6	0.546	
丙烷	-187.7	-42.1	0.501	
丁烷	-138.3	-0.5	0.579	
戊烷	-129.8	36.1	0.626	液态
己烷	-94.0	68.7	0.659	
庚烷	-90.6	98.4	0.684	
辛烷	-56.8	125.7	0.703	
壬烷	-53.5	150.8	0.718	
癸烷	-29.7	174.0	0.730	
十一烷	-25.6	195.8	0.740	
十二烷	-9.6	216.3	0.749	
十三烷	-6.0	235.4	0.756	
十四烷	5.5	253.7	0.763	
十五烷	10.0	270.6	0.769	
十六烷	18.2	287.0	0.773	
十七烷	22.0	301.8	0.778	
十八烷	28.2	316.1	0.777	固态
十九烷	32.1	329.0	0.776	
二十烷	36.8	343.0	0.786	

油井喷出时，往往由于温度降低，石蜡从原油中析出，而造成油井堵塞。

二、熔点

直链烷烃的熔点随着相对分子质量的增加而有规律的升高，但是含偶数碳原子的直链烷烃比含奇数碳原子的直链烷烃的熔点升高较多。这是因为晶体分子间的作用力，不仅取决于分子的大小，也取决于晶格的排列情况。由于偶数碳原子的烷烃具有较好的对称性，分子晶格排列更紧密些，所以熔点高。

三、沸点

沸点就是化合物的蒸气压与外界压力达到平衡时的温度。化合物的蒸气压与分子间引力的大小有关。烷烃属于非极性分子，分子间的作用力主要产生于色散力，而色散力的大小又与分子中的共价键数目成正比，所以直链烷烃的沸点也是随着相对分子质量的增加而有规律的升高。

含有支链的烷烃，由于支链的阻碍，分子间的靠近程度不如直链烷烃，分子间的作用力也就减弱，所以沸点低于直链烷烃。

四、相对密度

烷烃的相对密度都小于 1，比水轻。烷烃的相对密度也是随着相对分子质量的增加而逐渐增大。相对密度的增大是由于分子间力随着相对分子质量的增加而增大，因而分子间的距离相对减小。

五、溶解度

烷烃几乎不溶于水，而易溶于有机溶剂，如四氯化碳、苯、乙醚等。这是由于结构相似的化合物，它们分子间的作用力也相似，所以彼此互溶。“相似者相溶”这是较普遍的规律。

第五节 烷烃的化学性质

烷烃分子由 C—C σ 键和 C—H σ 键组成的，这两种键的极性都很小，所以烷烃的化学性质稳定，尤其是直链烷烃更稳定。在常温下与强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂及活泼金属都不反应。所以，烷烃的应用很广。如机械零件常用相对分子质量较大的烷烃——凡士林加以保护，以防生锈。活泼的金属钾、钠常浸泡在煤油中，以防与氧气和水蒸气反应。石油醚常用作有机溶剂，石蜡用作药物基质。作为燃料，供内燃机用的汽油、供柴油机用的柴油及喷气飞机用的航空煤油等，都是不同烷烃的混合物。

但烷烃的稳定性是相对的，在一定条件下 σ 键也能发生断裂。如在高温、光照、过氧化物及催化剂的影响下，烷烃也可以发生一些化学反应。

一、取代反应

烷烃中的氢原子被其他原子或原子团取代的反应称为取代反应。烷烃中的氢原子被氯原子取代的反应称为氯化反应，也称为氯代反应。

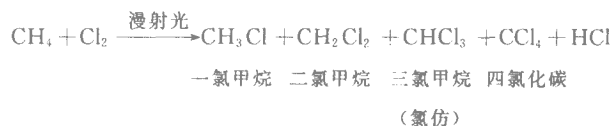
(一) 氯化反应

烷烃和氯气在室温和黑暗中不起反应。在强光照射下或加热，则起剧烈的反应，生成氯化氢和碳黑。但这个方法不能用来制造炭黑，工业上是利用天然气和其他烃类经过高温裂化而成。



这个反应放出大量的热，属于爆炸性的反应，实用价值不大。

如将甲烷与氯气混合，在漫射光或适当加热的条件下，甲烷分子中的氢原子能逐步被氯原子所取代，得到多种氯甲烷和氯化氢的混合物。



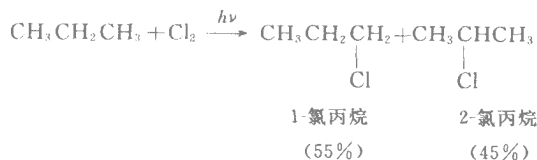
反应很难停留在一个氢原子被取代的阶段，通常是四种氯代烷的混合物。但控制反应物中原料的配比或反应时间，可控制产物中的主要成分。甲烷过量很大时，产物主要是一氯甲烷。反应时间短，有利于得到一氯甲烷。

工业上常利用烷烃的氯化反应来制备氯代烷，作为溶剂使用。另外，氯代烷也是洗涤剂、增塑剂、农药等的原料。例如，沸点范围在 240~360℃ 的液体石蜡，氯化后得到的氯化石蜡，可用作聚氯乙烯、橡胶的助增塑剂以及塑料、合成纤维的阻燃剂。

不同的卤素与烷烃的反应活性为： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

烷烃和氟反应过于剧烈，难以控制。烷烃和碘反应难以进行，因为反应产生的碘化氢为强还原剂，可把生成的碘代烷再还原成烷烃。一般常用氯或溴。

其他烷烃与氯在一定条件下，也能发生取代反应，但反应产物更复杂。例如，丙烷的一氯代产物有两种。



大量的实验证明，烷烃不同位置的氢原子被取代的难易程度是不同的。氢原子的反应活性顺序： $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$

这是由于自由基的稳定性不同，烷基自由基的稳定性顺序为：



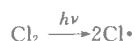
(二) 氯化反应的机理——自由基反应

反应机理是指化学反应所经过的途径或过程，也称为反应历程。反应机理是根据大量的实验事实作出的理论假设。

实验证明，甲烷的氯化反应是典型的自由基反应，反应经过以下 3 步。

1. 链的引发

在光照或高温下，氯分子吸收能量而发生共价键的均裂，产生两个氯自由基而引发反应。

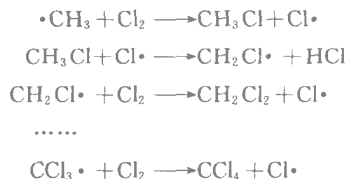


2. 链的增长

氯自由基很活泼，可以夺取甲烷分子中的一个氢原子而生成氯化氢和一个新的自由基——甲基自由基。

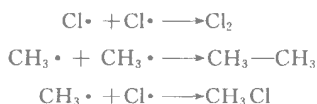


甲基自由基再与氯分子作用，生成一氯甲烷和氯的自由基。反应一步步传递下去，逐步生成二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。



3. 链的终止

自由基之间相互结合，从而失去活性，反应逐渐终止。



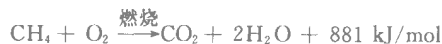
由于整个反应是由自由基引发的，故称为自由基取代反应机理。

二、氧化反应

在有机化学中，把有机化合物分子中引入氧或脱去氢的反应，都称为氧化反应。把失去氧或引入氢的反应，称为还原反应。

(一) 燃烧

在高温下和足够的空气中，烷烃能够燃烧，并放出大量的热。当空气充足时，烷烃全部氧化成二氧化碳和水。一摩尔的烷烃完全燃烧所放出的热量，称为该烷烃的燃烧热。烷烃的燃烧热随着相对分子质量的增加而有规律的增加。



汽油、煤油、柴油作为燃料，正是利用烷烃燃烧放出的热量使气体膨胀，从而推动活塞使内燃机运转。从理论上讲，燃烧产物只有二氧化碳和水，实际上燃烧废气总含有少量的一氧化碳、炭黑和其他有机物，造成对空气的严重污染。据统计，现在工业、交通排入大气一

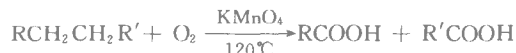
氧化碳的 70%、烃污染物的 55% 以上是内燃机排放的。

汽油在燃烧时，往往有爆震现象，这不仅浪费能量，也有损气缸。实践证明，支链多的烷烃比直链烷烃在气缸中的燃烧性能要好，即爆震程度小。经过比较，2,2,4-三甲基戊烷（俗称异辛烷）的燃烧效果较好，人为地将它的抗震性定为 100，即辛烷值为 100。另外，把燃烧效果最差的正庚烷的辛烷值定为 0。在比较各种汽油的燃烧效果时，如果一种汽油的燃烧效果相当于异辛烷时，其辛烷值是 100；如果相当于正庚烷，其辛烷值为 0；如果介于两者之间，相当于异辛烷和正庚烷的某一百分比，这种汽油的辛烷值也可表示出来。越高级的汽油其辛烷值就越高。

为减小汽油的爆震现象，以前是在低辛烷值的汽油中添加防爆剂——四乙基铅。只要在每升汽油中加入 0.2~0.6mL 的四乙基铅，就会大幅度提高汽油的辛烷值。但汽车尾气中的铅化物能造成严重的大气污染，我国已有部分大城市禁止使用添加四乙基铅的汽油，全部改用催化异构化汽油，以降低对城市大气的污染。

(二) 氧化

烷烃燃烧后的产物含有氧，因此烷烃的燃烧也是氧化反应。不过这种氧化属于深度氧化。如果在燃点以下氧化，会使碳链断裂，生成比原来烷烃碳原子数少的醇、醛、酮、酸等含氧化合物的混合物。但控制一定的条件，可得到较为单一的产物。例如，工业上在 120℃，以高锰酸钾、二氧化锰等锰盐为催化剂，使高级烷烃氧化成高级脂肪酸。



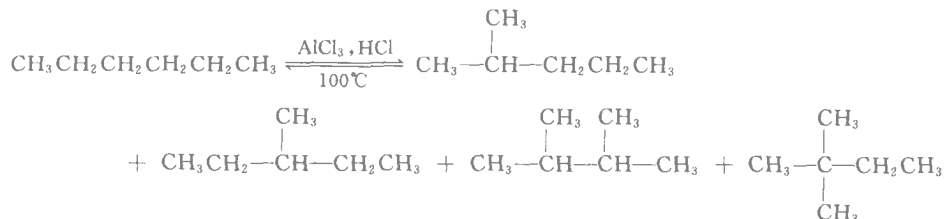
其中 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 的脂肪酸可直接与氢氧化钠反应，制成高级脂肪酸的钠盐——肥皂。

三、异构化反应

为了提高汽油的辛烷值，必须对汽油馏分进行加工，使直链烷烃变成支链较多的烷烃，这一过程称为异构化。异构化反应是在催化剂作用下，使烷烃碳骨架重新排列的一种化学反应。在石油化学工业中占有重要的位置。例如，工业上用氯化铝和氯化氢作催化剂，可使正丁烷转化为异丁烷。



碳原子数较多的直链烷烃，异构化的产物是许多异构体的混合物。例如：



反应条件不同时，异构体的比例也不相同。

四、裂化反应

烷烃在高温和无氧条件下，分子中的碳碳键或碳氢键发生断裂，生成较小的分子，这种反应称为裂化反应。例如：

