

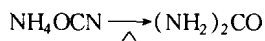
第一章

绪 论

一、有机化合物和有机化学

有机化合物和人们的衣食住行，生老病死都有密切关系。“有机”这个名称是历史上遗留下来的。当时人们根据化合物的来源把它们划分为无机物和有机物两大类：从矿物中得到的化合物为无机物，而从动物、植物有机体中得到的化合物称为有机物。远在几千年前人类就知道利用和制造有机物质，例如酿酒、制醋、造纸、使用中草药医治疾病等。但当时人们还不能从本质上认识有机物，认为有机物来自有生命的动、植物界，它应是“具有生命力的物质”，非借助于动、植物的所谓“生命力作用”不可。于是竟错误地提出了“生命力学说”，认为有机物只能借助“生命力”合成，无论如何不能用人工方法来合成有机物。

由于科学不断发展，1828年德国化学家魏勒（Wöhler F）在实验室偶然地浓缩氰酸铵溶液时，制得有机物尿素。



1845年德国柯尔柏（Kolber H）合成了醋酸，1858年法国柏赛罗（Berthelot M）合成了油脂类物质，事实证明人工合成有机物是完全可能的。从此“生命力学说”被彻底推翻了，这在有机化学发展史上是一个重大突破，消除了无机物与有机物之间的界限，从而开辟了人工合成有机物的时代，1850—1900年成千上万的药品、染料从煤焦油中合成出来。近年来每年出现的新的有机化合物约为10万~15万种。据统计，目前已知的有机物数目已达1100万种以上，而无机化合物大约只有几十万种。

通过大量研究证明，有机物都含有碳元素，多数含有氢，其次是含氧、氮、卤素、硫和磷等。因此有机化合物就是含碳化合物，而研究含碳化合物的化学称为有机化学。由于组成有机物的元素以碳和氢为主，而氢原子又往往被其它原子或基团所取代，所以也常把有机化合物称为碳氢化合物及其衍生物，研究碳氢化合物及其衍生物的化学称为有机化学，后者定义更为确切。但必须指出，一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐以及金属氰化物等含碳的化合物仍属无机物范围。

二、有机化学与医学的关系

有机化学在研究医学方面非常重要。我们知道人体除了水和一些无机盐外，绝大部分是由有机物质组成的，这些物质在人体中起着各种不同的作用，体内的新陈代谢、遗传都涉及有机化合物的转变，都使有机化学与医学发生了直接或间接的联系。生物化学中常利用有机化学原理和方

法来研究和了解在生物体内所进行的一切化学反应，并分离出生物体内存在的物质和代谢产物。药理学关于药物的构效关系的研究、中草药成分提取、揭露生命的本质以及病因的探索等，都是以有机化学的知识为基础。治疗疾病所用的药物绝大部分是有机化合物。

近年来由于生物学的发展，对于复杂的生命现象的研究已进入分子水平，也就是说将生命现象归结为分子的形成、运动及变化过程，这些分子主要是有机分子，例如作为生命活动的主要承担者蛋白质、作为遗传信息传递的控制者核酸，它们都是结构极为复杂的有机高分子化合物。因此，医学上研究有机化学的深远意义之一是研究生物体及其生命现象。可以说生命过程是一个有机化学问题。

三、有机分子结构与共价键

讨论分子结构就是讨论原子如何结合成分子、原子连接顺序、分子大小和立体形状及电子在分子中的分布等问题。首先涉及的就是将原子结合在一起的电子的作用，即化学键。

化学键有两种基本类型，就是离子键与共价键。离子键是由原子间电子的转移形成的，共价键则是原子间共用电子形成的。

有机化合物既然是含碳化合物，首先应了解碳原子或碳化合物有什么特殊性质。碳原子在周期表中是第四主族元素，它最外层有四个电子，既不容易失去电子，也不容易得到电子，生成四价独立正离子或负离子。当碳与碳或碳同其它原子相结合时，通常是以共用电子对的方式形成共价键，这就决定了有机化合物具有某些特殊性。例如有机化合物易燃烧、分解、遇热往往炭化，借此可以简单地鉴别有机化合物与无机化合物，其它如有机化合物的熔点较低，难溶于水，大多易溶于有机溶剂，反应速率慢，反应产物较为复杂等。

1. 共价键

量子力学的价键理论认为，共价键是由成键原子的原子轨道重叠形成的，原子轨道重叠越多，则形成的共价键越稳定。有机物中常见的共价键有 σ 键和 π 键。由两个成键原子轨道沿着两个原子核间的连线（又称键轴）发生最大重叠所形成的共价键叫做 σ 键。 σ 键的特征是原子轨道重叠部分对键轴呈圆柱形对称。不管是由何种原子轨道重叠而成，也不管原子轨道的形状如何，只要重叠部分对键轴具有圆柱形对称的都是 σ 键。有机物中的单键都是 σ 键。由两个互相平行的 p 轨道侧面互相重叠而成的键叫 π 键，与 σ 键不同，其重叠部分不以圆柱形对称分布，而是以一个对称面并通过键轴垂直地分布着。如乙烯分子中的碳碳双键除具有一个 σ 键外，还有一个 π 键；乙炔分子中的碳碳三键除具有一个 σ 键外，还有两个 π 键。 σ 键和 π 键的主要特点见表 1-1。

表 1-1 σ 键和 π 键的主要特点

	σ 键	π 键
存 在	可以单独存在	不能单独存在，只与 σ 键同时存在
生 成	成键轨道沿键轴重叠，重叠程度大	成键 p 轨道平行重叠，重叠程度较小
性 质	1. 键能较大，较稳定 2. 电子云受核约束大，不易极化 3. 成键的两个原子可沿键轴自由旋转	1. 键能小，不稳定 2. 电子云受核约束小，易被极化 3. 成键的两个原子不能沿键轴自由旋转

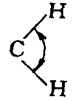
在讨论有机分子中的共价键时，经常涉及到杂化轨道，常见的有 sp^3 、 sp^2 、 sp 等杂化轨道。例如

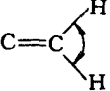

乙烷分子中的碳原子为 sp^3 杂化、乙烯分子中的碳原子为 sp^2 杂化，而乙炔分子中的碳原子为 sp 杂化。关于杂化轨道概念已在医用基础化学中叙述。

2. 共价键的基本性质

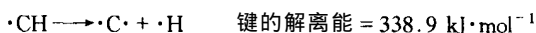
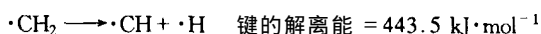
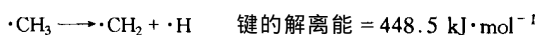
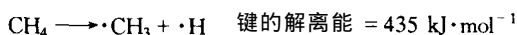
共价键的重要性质表现于键长、键角、键能和键极性等物理参数，通称为键参数。

(1) 键长(bond length) 键长是指成键原子核间的距离。键长单位以 nm 或 pm 表示。例如乙烷中的 C—C 键长为 0.154 nm，乙烯中的 C=C 键长为 0.134 nm，而乙炔中的 C≡C 键长为 0.120 nm。必须指出，同一类的共价键的键长在不同化合物中可能稍有区别，因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的，而是互相影响的。如乙烷中 C—C 键长就不同于丙烯，丙烯中的甲基与双键相连的 C—C 键长为 0.151 nm 而不是 0.154 nm。

(2) 键角(bond angle) 键角是指两个共价键之间的夹角。例如甲烷中  的键角为

109.5°。乙烯分子中  的键角为 118° 而乙炔中  的键角为 180°。一般来讲，已经知道一个分子中的键长和键角的数据，就可知该分子的大概形状了。

(3) 键能(bond energy) 原子结合成分子时要放出能量，相反，将分子拆开成原子，则必须给予能量。当把一摩双原子分子 AB(气态)的共价键断裂成 A、B 两原子(气态)时所需的能量称为 A—B 键的解离能(bond dissociation energy)，也就是它的键能。例如将 1 mol H_2 分解成氢原子需要吸收 436 kJ 的热量，这个数值就是 H—H 键的解离能，通常叫键能。但对于多原子分子来说，键能与键的离解能是不同的。例如将 1 mol CH_4 分解为一个碳原子(气态)和四个氢原子，亦即打开四个 C—H 键，它们所吸收的热量是不同的：

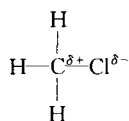


键能的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。打开四个 C—H 键所吸收的总热量约为 $1\ 666 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 打开一个 C—H 键所吸收的热量为 $1\ 666/4 = 416.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这是一个平均值，通常称为 C—H 键的键能。因此，键的解离能的数据系指解离某个特定共价键的键能。多原子分子中的同类型共价键的键能应该是键的平均解离能。

键能是化学键强度的主要标志之一，在一定程度上反映了键的稳定性，相同类型的键中键能越大，键越稳定。

(4) 键的极性和极化 当两个相同原子成键时，其电子云对称地分布于两个原子中间，这种键是无极性的。如乙烷分子中 C—C 键 氢分子中 H—H 键。当两个不同原子成键时，由于两种元素的电负性不同，电子云分布不对称而靠近其中电负性较强的原子，使它带有部分负电荷，用符号

δ^- 表示，另一原子带有部分正电荷，用符号 δ^+ 表示。例如：



键的极性大小用偶极矩 (μ)表示，它的值等于正电荷和负电荷中心的距离 d (单位为 m)与电荷 q (单位为 C)的相乘积 $\mu = q \cdot d$ 。偶极矩 (dipole moment)单位为 $\text{C} \cdot \text{m}^{\text{①}}$ 。偶极矩是一个向量，具有方向性 通常用 $+\rightarrow$ 表示其方向，箭头由正电荷中心指向的是负电荷中心，即由 $\delta^+ \rightarrow \delta^-$ 。偶极矩值越大，键的极性也越强。有机物中一些常见的共价键的偶极矩在 $(1.334 \sim 1.167) \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 之间。对于双原子分子来说，键的偶极矩就是分子的偶极矩。但对多原子分子来说，则分子的偶极矩是各键的偶极矩的向量和，也就是说多原子分子的极性不只决定于键的极性，也决定于各键在空间分布的方向，亦即决定于分子的形状。例如四氯化碳分子中 C—Cl 键是极性键，偶极矩为 $4.868 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ ，但分子呈正四面体型，为对称分子，四个氢原子对称地分布于碳的周围，各键的极性相互抵消，所以四氯化碳分子没有极性 ($\mu = 0$)，而氯甲烷的分子不对称，C—Cl 键的极性没有被抵消，分子的偶极矩为 $6.201 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 为极性分子。

键的极性和键的物理、化学性质密切相关，键的极性能导致分子的极性，因此对熔点、沸点和溶解度有较大影响，键的极性也能决定发生在这个键上的反应类型，甚至还能影响邻近一些键的反应活性。

键的极化 共价键处于外电场中 (试剂、极性溶剂等)时，能受外电场影响，而引起键内电子云密度的重新分布，从而改变了键的极性，这种现象称为键的极化 (polarization)。由于各种键受外电场的影响不同，而导致键的极化程度难易不同，这种键的极化难易程度称为键的极化度 (polarizability)。键的极化度主要决定于相连两原子的价电子活动性的大小。例如 C—X 键的极化顺序是 $\text{C—I} > \text{C—Br} > \text{C—Cl} > \text{C—F}$ 。这是因为氟的原子半径小而电负性大，对价电子约束力也较大，在外电场的影响下，成键电子的转移就比较小。一般来说，在同族元素 (如卤素)中，原子序数愈大，其价电子层的能级就愈高，原子核对这些价电子的吸引力就愈小，它们所形成的键就容易极化。因此 C—X 键极化度按 $\text{C—F} < \text{C—Cl} < \text{C—Br} < \text{C—I}$ 的次序递增。在碳碳共价键中， π 键比 σ 键容易极化。

键的极化是在外电场的影响下产生的，是一种暂时现象，当除去外界电场时，就恢复到原来的状态。

共价键的极性和极化性，是有机化合物具有各种性质的内在因素。有机化学反应的实质，就是在一定条件下，由于共价键电子云的移动而发生的原来键的断裂和新键的形成。

四、有机化学反应类型

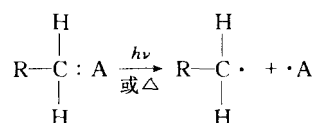
任何一个有机化学反应过程，都包括原有的化学键的断裂和新键的形成，共价键的断裂方式有两种：均裂和异裂。

1. 均裂

共价键断裂后，两个原子共用的一对电子由两个原子各保留一个，这种键的断裂方式叫做均裂

① 偶极矩的单位过去用 D(德拜),SI单位为 $\text{C} \cdot \text{m}$ [库[仑]·米], $1\text{D} = 3.335 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。

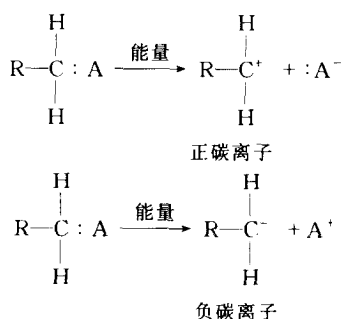
(homolysis)。均裂往往借助于较高的温度或光的照射。



由均裂产生的带有未成对电子的原子或基团称为自由基或游离基 (free radical)。有自由基参与的反应称为自由基反应。自由基反应又可分为自由基取代反应和自由基加成反应。自由基反应是高分子有机化学中的一个重要反应, 它也参与许多生理或病理过程。

2. 异裂

共价键断裂后, 共用电子对只归属于原来生成共价键的两个原子中的一个, 这种键的断裂方式叫异裂 (heterolysis)。它往往被酸、碱或极性试剂所催化, 一般都在极性溶剂中进行。碳与其它原子间的 σ 键异裂时, 可得到正碳离子 (carbocation) 或负碳离子 (carbanion)。



通过共价键的异裂而进行的反应叫做离子型反应, 它有别于无机化合物瞬间完成的离子反应。它通常发生于极性分子之间, 通过共价键的异裂形成一个离子型的中间体来完成。

在论及化学性质时, 对有机物的酸性和碱性的认识是理解有机化学的基础, 尤其多数有机化学反应是在液相中进行的“离子型”反应。

Lewis 定义, 酸是有夺取一对电子以形成共价键的物质, 即酸是电子对的接受体, 常称其为 Lewis 酸; 碱是电子对的给予体, 常称其为 Lewis 碱。Lewis 酸 (如 H^+ 、 Cl^+ 、 Br^+ 、 NO_2^+ 、 BF_3 、 AlCl_3) 都是寻找一对电子的酸性试剂, 称其为亲电试剂 (electrophilic reagent)。由亲电试剂导致的反应, 称为亲电反应 (electrophilic reaction)。根据原料与产物之间的关系亲电反应可能是亲电取代或亲电加成。Lewis 碱 (如 H_2O 、 ROH 、 NH_3 、 RHN_2 、 OH^- 、 CN^- 等) 都是具有进攻碳核倾向的、富有电子的碱性试剂, 称其为亲核试剂 (nucleophilic reagent)。由亲核试剂进攻导致的反应, 称为亲核反应 (nucleophilic reaction)。亲核反应又可分为亲核取代和亲核加成两类。

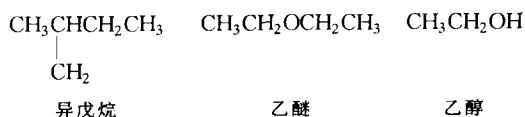
五、有机化合物的分类

有机化合物的分类一般采用以有机物分子的碳架和以官能团为基础的分类方法。

以碳架为基础, 有机化合物可分为三类。

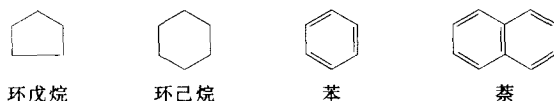
1. 链状化合物

链状化合物 (chain compound) 分子中碳原子间或碳与其它原子间互相结合形成链状结构。链状化合物又称脂肪族化合物 (aliphatic compound)。例如:



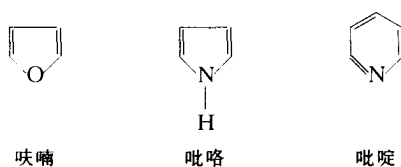
2. 碳环化合物

碳环化合物 (carbocyclic compound) 分子都是由碳原子互相结合而形成的环状化合物，根据碳环化合物的结构和性质又可分为脂环族化合物和芳香族化合物。例如：



3. 杂环化合物

杂环化合物 (heterocyclic compound) 的分子结构中，组成的环不仅有碳原子而且有其它原子（常见的有 O、S、N 等）。例如：



以官能团 (functional group) 为基础的分类方法：将含有相同官能团的化合物归属为一类，例如

含有羟基 ($-\text{OH}$) 官能团的醇和酚；含有羰基 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) 官能团的醛和酮等。主要的官能团及其化合物见表 1-2。

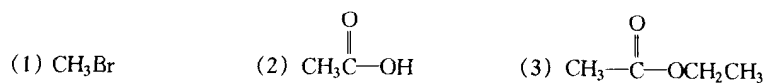
表 1-2 常见的官能团

化合物类型	官能团	名称	代表物
烯烃	$\text{C}=\text{C}$	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	$-\text{X}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	卤基(卤原子)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
醇和酚	$-\text{OH}$	羟基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
醚	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	醚键	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
醛和酮	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	羰基	$\text{CH}_3\text{CHO}, \text{CH}_3\text{COCH}_3$
羧酸	$-\text{COOH}$	羧基	CH_3COOH

化合物类型	官能团	名称	代表物
酯	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---O---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	酯键	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{C---OC}_2\text{H}_5 \end{array}$
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
氨基化合物	$-\text{NH}_2$	氨基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
硫醇	$-\text{SH}$	巯基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺(酸)基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$

习 题

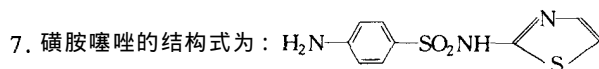
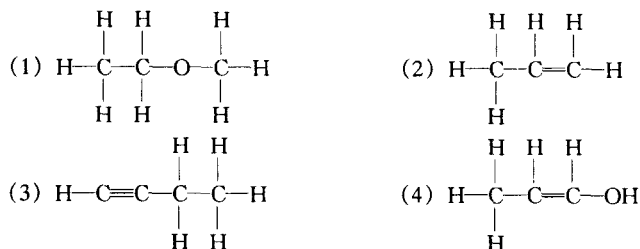
1. 你对有机化学和有机化合物的定义是如何理解的？为什么说“有机”这个词已失去了它固有的涵义？
2. 什么是 σ 键、 π 键？什么是键长、键角、键能及键的解离能？
3. 用“部分电荷”符号表示下列化合物的极性。



4. 用氧原子取代正己烷中一个 CH_2 基团后而得到醚类化合物，试用结构式表示这类化合物。

5. 键的极性和极化性有什么区别？

6. 指出下列分子结构式中每个碳原子的杂化轨道类型。



- (1) 指出结构式中两个环状结构部分在分类上的不同；
- (2) 含有哪种官能团，其名称是什么？

第二章

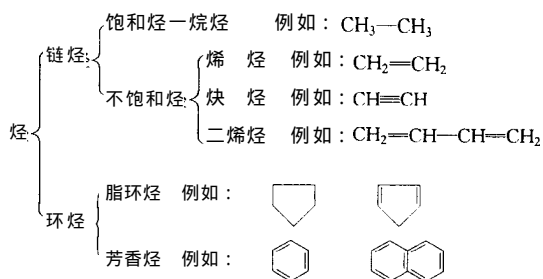
链 烃

分子中只含有碳和氢两种元素的有机化合物称为烃 (hydrocarbon)。烃是有机化合物的母体，其它各类有机化合物可以看作是烃的衍生物 (derivative)。烃的种类很多，根据烃分子中碳原子互相连接的方式不同，可将烃分为两大类：链烃 (chain hydrocarbon) 和环烃 (cyclic hydrocarbon)。

链烃分子中，由于碳原子与碳原子之间化学键的不同，又把它分为饱和烃 (saturated hydrocarbon) 和不饱和烃 (unsaturated hydrocarbon)。饱和烃又称烷烃 (alkane)，不饱和烃包括烯烃 (alkene)、炔烃 (alkyne) 和二烯烃 (diene)。

环烃可分为脂环烃 (alicyclic hydrocarbon) 和芳香烃 (aromatic hydrocarbon)。

表 2-1 烃的分类



第一节 链烃的结构和命名

一、链烃的结构

(一) 烷烃的结构

烷烃的结构特征是分子中碳原子均为 sp^3 杂化，各原子之间都以 σ 键相连。烷烃分子中的键角接近 $109^\circ 28'$ ，C—H 键和 C—C 键的键长分别为 0.109 nm 和 0.154 nm。由于 σ 键电子云沿键轴近似于圆柱形对称分布，两个成键原子可绕键轴“自由”旋转。

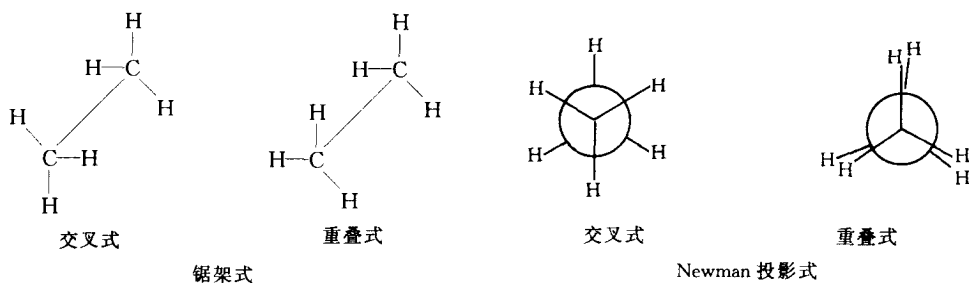
以 σ 键相联结的两个碳原子，通过沿 C—C σ 键的旋转，可使这两个碳原子上的原子或者基团在空间有不同的排布方式。每一种排布方式都是有机物分子在空间的一种构象式。具有一定构型的分子，由于围绕单键旋转，使分子中各原子在空间有不同的排布，称为构象 (conformation)。构象

异构体的分子构造相同，但其空间排布不同，因此，构象异构属于立体异构范畴。

1. 乙烷的构象

乙烷是含有碳碳单键的最简单化合物。当两个碳原子围绕 C—C 键旋转时，两个碳原子上的两组氢原子之间可以相对处于不同的位置，在空间出现无数不同的排布方式，每一种空间排布方式就是一种构象。

乙烷的重叠式^① (eclipsed form) 和交叉式^① (gauche form) 是两种典型的构象，常用两种三维式 (three-dimensional formula) 表示即锯架式 sawhorse formula 和 Newman 投影式。



锯架式是从分子的侧面观察分子，能直接反映碳原子和氢原子在空间的排列情况。Newman 投影式是沿着 C—C 键观察分子。

在乙烷的重叠式构象中，前后两个碳原子中处于重叠位置的氢原子相距最近，碳氢键间电子云的排斥力最大，分子的能量最高，所以是最不稳定的构象。在交叉式构象中，两个碳原子上的氢原子彼此相距最远，碳氢键间电子云的排斥力最小，分子的能量最低。从乙烷分子各种构象的能量曲线图 (图 2-1) 可见交叉式构象的能量比重叠式构象的能量低 $12.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，所以交叉式构象是乙烷的稳定优势构象。由于室温下，分子间的碰撞即可产生 $83.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量，这一能量足以使 C—C 键“自由”旋转，各构象间迅速互变，成为无数个构象异构体的动态平衡混合物，无法分离出其中某一构象异构体，但大多数乙烷分子是以最稳定的交叉式构象存在。

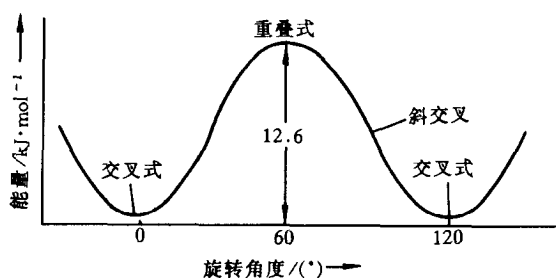


图 2-1 乙烷分子构象的能量曲线

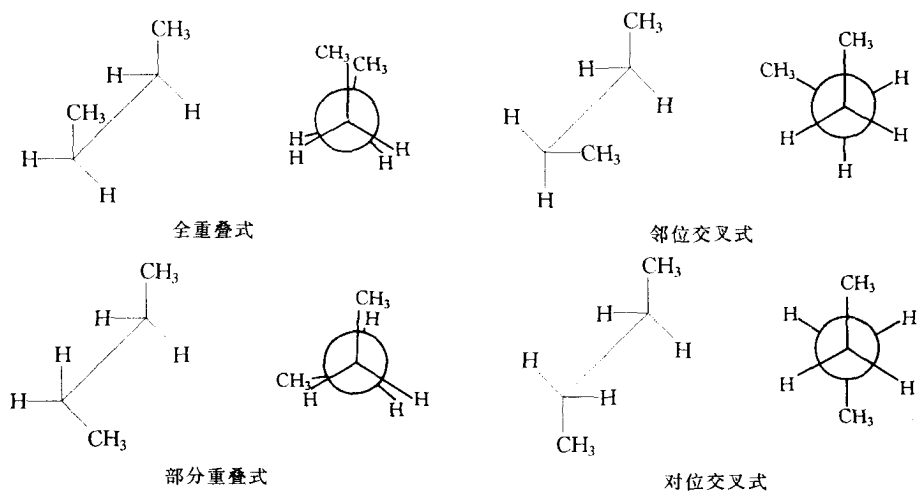
旋转分子中 C—C σ 键所需的能量称为扭转能，乙烷的重叠式构象或任何一个中间的交叉式构象的相对不稳定性，是由扭转张力所引起的。当乙烷分子中的氢原子被其它原子或基团取代时，

按照 1980 年中国化学会公布的《有机化学命名原则》：“重叠式”叫“顺叠式”，交叉式”叫“反叠式”。

可产生影响构象相对稳定性的 van der Waals 力、氢键等其它因素。

2. 正丁烷的构象

正丁烷的构象要比乙烷复杂，当围绕 C_2-C_3 σ 键旋转时，有四种典型的构象异构体，即对位交叉式、邻位交叉式、部分重叠式和全重叠式^①。它们的透视式和 Newman 投影式表示如下：



对位交叉式中，两个体积较大的甲基处于对位，相距最远，分子的能量最低。在正丁烷的各种构象异构体的平衡混合物中，绝大多数正丁烷分子以最稳定的优势构象——对位交叉式存在。邻位交叉式中，两个甲基处于邻位，靠得比对位交叉式近，两个甲基之间的空间斥力使邻位交叉式构象的能量较对位交叉式高，因而较不稳定。全重叠式中的两个甲基相距最近，相互间作用力最大，故分子的能量最高，是最不稳定的构象。四种构象的稳定性次序是：对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。

正丁烷绕 C_2-C_3 键旋转的能量变化曲线图见图 2-2，正丁烷各种构象之间的能量差别不大。在室温下分子碰撞产生的能量足以引起各构象间的迅速转化，因此，正丁烷实际上是构象异构体的混合物，但主要是以对位交叉式（约占 63%）和邻位交叉式（约占 37%）的构象存在。

随着正烷烃碳原子数的增加，它们的构象也随机而复杂，但其优势构象都类似于正丁烷，是能量最低的对位交叉式。因此，直链烷烃的碳链在空间的排列，绝大多数是锯齿形，而不是一条真正的直链，通常只是为了书写方便，才将结构式写成直链的形式。

分子的构象不仅影响化合物的物理和化学性质，而且涉及蛋白质、酶、核酸等生物大分子的结构与功能，以及药物的药效关系。许多药物分子的构象异构与药物生物活性的发挥密切相关。药物受体一般只与药物多种构象中的一种结合，这种构象称为药效构象。不具有药效构象的药物很难与药物的受体结合。例如：抗震颤麻痹药物多巴胺作用于受体的药效构象是对位交叉式。

(二) 烯烃的结构

烯烃为不饱和烃，分子中含有 $C=C$ 双键。在烯烃分子中组成 $C=C$ 双键的两个碳原子为 sp^2

按照 1980 年中国化学会公布的《有机化学命名原则》：“对交叉式”叫“反叠式”；“邻位交叉式”叫“顺错式”；“部分重叠式”叫“反错式”；“全重叠式”叫“顺叠式”。

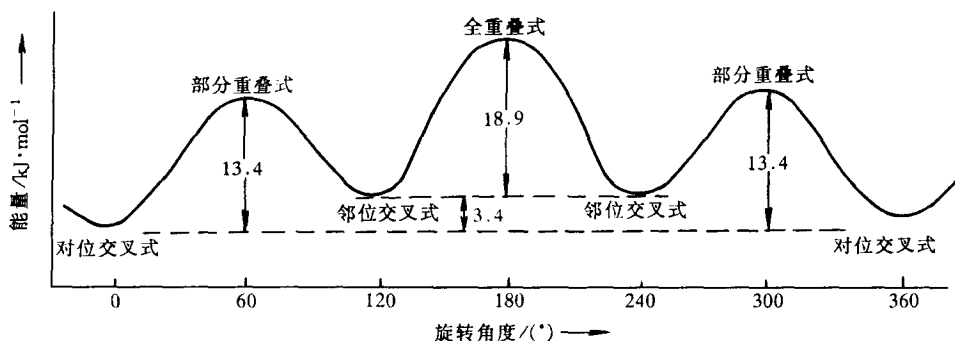
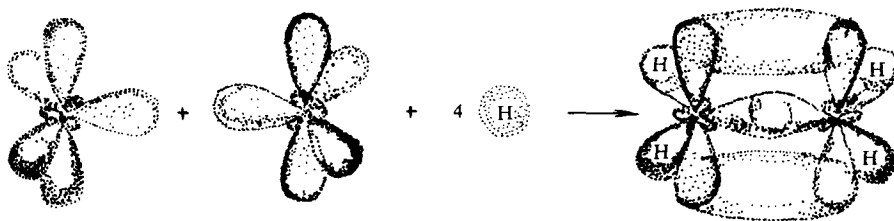


图 2-2 正丁烷 C_2-C_3 旋转时各种构象的能量曲线

杂化, $C=C$ 双键是由一个 σ 键和一个 π 键组合而成的, 例如乙烯的分子。



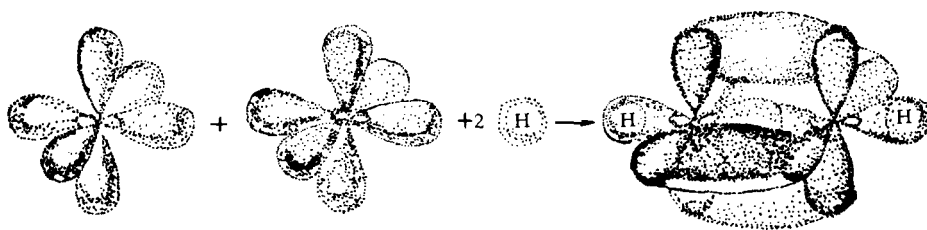
在乙烯分子中, 两个碳原子各以一个 sp^2 杂化轨道沿着键轴方向进行重叠, 形成一个 $C-C \sigma$ 键, 并用其余的 sp^2 杂化轨道分别与四个氢原子的 $1s$ 轨道重叠, 形成四个 $C-H \sigma$ 键。这五个 σ 键在同一个平面上, 即呈平面构型。垂直于该平面的两个碳原子未杂化的 $2p$ 轨道发生平行重叠, 形成 π 键。

$C=C$ 双键的键能为 $610 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比 $C-C$ 单键的键能 $346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 大, 但比它的 2 倍小, 说明 π 键的键能小于 σ 键的键能。这是因为形成 π 键的 p 轨道重叠程度比 σ 键小, π 键不如 σ 键牢固, 比较容易断裂, 所以 π 键活泼; $C=C$ 双键的键长为 0.134 nm , 比 $C-C$ 单键键长短, 这是由于 sp^2 杂化的 $C=C$ 双键连接的碳原子比 sp^3 杂化碳原子的 s 成分多, 而 s 轨道距核近, 两个原子要更加靠近才能有效重叠成键; π 电子云不像 σ 电子云那样对键轴呈圆柱形对称分布, 而是呈块状垂直并对称地分布在分子平面上、下两方, 离成键的原子核较远, π 电子受原子核的束缚力较小, 所以 π 电子有较大的流动性, 容易受外界影响而发生变形, 极化度比 σ 键大, 易发生反应。

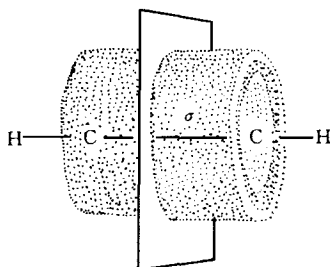
由于 π 键是两个碳原子的 p 轨道从侧面平行重叠而形成的, 所以 $C=C$ 双键相连的两个碳原子不能像单键那样绕 $C-C \sigma$ 键的键轴自由旋转。

(三) 炔烃的结构

炔烃含有 $C\equiv C$ 三键, 组成 $C\equiv C$ 键的两个碳原子为 sp 杂化, 例如, 乙炔分子, 两个碳原子各以一个 sp 杂化轨道沿轴向互相重叠, 形成 $C-C \sigma$ 键, 又各用一个 sp 杂化轨道分别与两个氢原子的 $1s$ 轨道重叠, 形成两个 $C-H \sigma$ 键。未参与杂化的 p 轨道, 两两平行重叠, 形成两个彼此相互垂直的 π 键。



这两个 π 键的电子云呈圆筒形对称地分布在 σ 键的周围。



乙炔分子中的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键是由一个 σ 键和两个 π 键组成，整个分子呈线性结构。 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键的键长为 0.120 nm ，键能为 $835\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，比 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}-\text{C}$ 单键的键能要大，说明 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键的两个碳原子的 p 轨道重叠程度大。同时，由于 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键中的两个碳原子为 sp 杂化，s 成分增加，从而增加了对双方原子核的吸引力，使两个原子更加靠近。

二、链烃的命名

有机化合物常根据其来源、用途或结构特征采用“俗名”，如酒精、柠檬酸、血红素、胆固醇、吗啡等。但有机化合物的结构复杂、数目庞大、种类繁多，为了便于交流，避免误解，准确地反映出化合物的结构和名称的一致性，就必须有完善的命名法（nomenclature）。链烃的命名方法较多，常用的有普通命名法（common nomenclature）和系统命名法（systematic nomenclature）。

（一）烷烃的命名

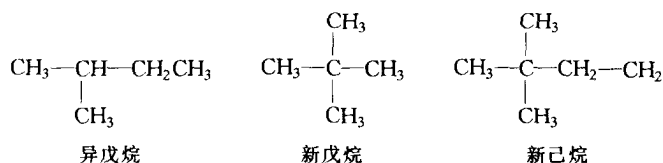
1. 普通命名法

直链烷烃按碳原子数叫“正某烷”。十个以下碳原子的烷烃，其碳原子数用天干（甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸）表示。十个以上碳原子的烷烃用汉语数字命名。烷烃的英文名称，“正”字由英文“n-”表示，烷烃是由表示碳原子数词头加上“-ane”词尾组成，如 methane（甲烷）、ethane（乙烷）、propane（丙烷）、butane（丁烷）等。

若在链的一端含有 $\text{CH}_3-\text{CH}-$ 基团且无其它侧链的烷烃，则按碳原子总数叫做“异”某烷。在



链一段具有 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 且无其它侧链含五或六个碳原子的烷烃，分别命名为新戊烷及新己烷。

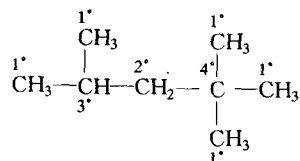


“异”在英文中烷烃名称前加 iso-；“新”在英文中烷烃名称前加 neo”。例如：isopentane(异戊烷)、neopentane(新戊烷)。

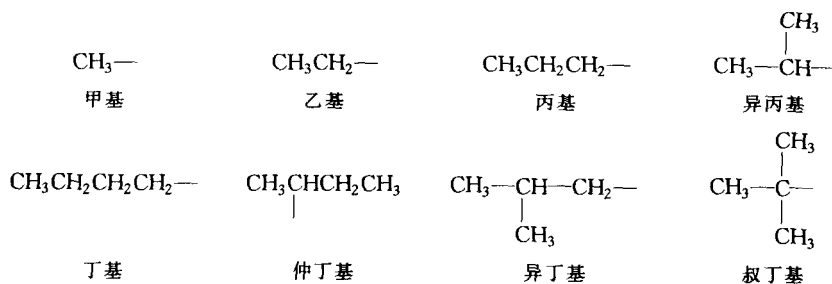
普通命名法只适用于一些含碳原子数较少的烷烃异构体。对于结构比较复杂的烷烃，就必须采用系统命名法。

2. 系统命名法

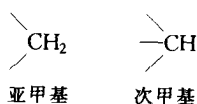
(1) 烷基的命名 烃分子中去掉一个氢原子所剩下的基团叫做烷基。脂肪烃去掉一个氢原子所剩下的基团叫脂肪烷基，一般用“R-”表示。烷基是烷烃分子中去掉一个氢原子所剩下的基团。烷烃中碳原子按与其它碳原子相连数目的不同可分为伯、仲、叔、季碳原子。伯碳原子(primary carbon)是只与一个其它碳原子直接相连的碳原子；仲碳(secondary carbon)原子是与两个其它碳原子相连的碳原子；叔碳(tertiary carbon)原子是与三个其它碳原子相连的碳原子，季碳(quaternary carbon)是与四个其它碳原子相连的碳原子。伯、仲、叔、季碳原子分别用 1°、2°、3°、4° 碳原子来表示。例如：



伯、仲、叔碳原子上的氢分别称为伯(1°)、仲(2°)、叔(3°)氢原子。烷烃中去掉不同类型的氢原子，便生成不同的烷基。命名烷基时常把相应的烷烃中的“烷”字改为“基”字。英文命名时只是将“-ane”改成“-yl”。常见的烷基有：



此外，两价的烷基称为亚基，三价的烷基称为次基。例如：



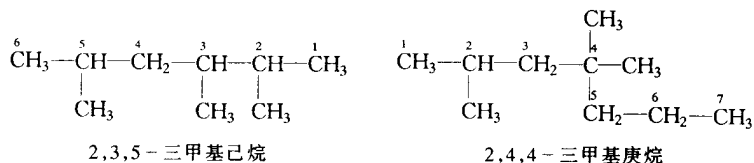
(2) 系统命名法 系统命名法是我国根据 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) 的命名原则并结合汉字的特点而制订出来的。其要点是如何确定主链和取代基的

位置。

选主链：选择含有取代基最多的、连续的最长碳链为主链，以此作为“母体烷烃”。

② 编号：主链上若有取代基，则从靠近取代基的一端开始，给主链上的碳原子依次用 1,2,3,4, ... 标出其位次。如果在主链两端相等位次同时遇到取代基（且多于两个取代基时），则要使第三个取代基的位次最小，依此类推，最后确定主链碳原子的编号顺序。

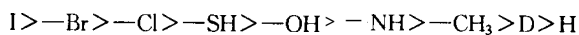
命名：以主链为母体化合物，若连有相同的取代基，则合并取代基，并在取代基名称前用二、三、四……数字表明取代基的个数。各取代基的位次都应标出，表示各位次的数字间用“，”隔开。取代基的位次与名称之间用半字线连接起来，写在母体化合物的名称前面。例如：



主链上若连有不同的取代基，应按“顺序规则”（sequence rule）将取代基列出，其中较优基团后列出。

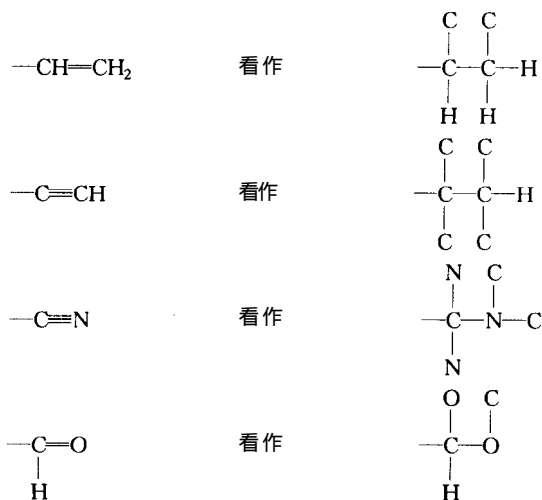
顺序规则最主要的原则是比较原子序数，首先是比较与主链直接相连的原子的原子序数，原子序数大的原子优先于原子序数小的原子。具体比较方法如下：

a. 与主链碳直接相连的原子不同时，原子序数由大到小的排列顺序，即为其先后顺序。对同位素，质量较重的优先于较轻的。例如：



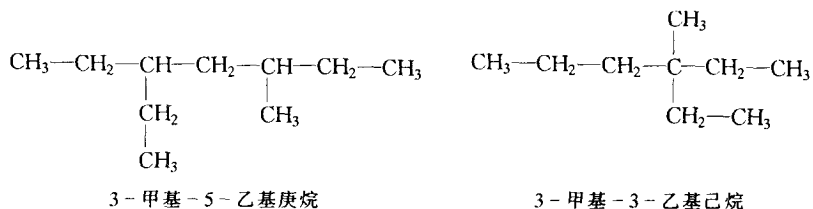
b. 若几个取代基中与主链相连的原子相同时，则须比较与该原子相连的后面的原子，直到比较出大小为止。例如， $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，第一个原子都是碳，须比较后面的原子，在 $-\text{CH}_3$ 中是 C,H,H,H 而 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中是 C,C,H,H 所以 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 优先于 $-\text{CH}_3$ 。

c. 若取代基中第一个原子以双键或三键与其它原子相连时，则把它看作与两个或三个其它原子以单链相连。如：



若遇到苯基，我们规定用 Kekulé 式来进行比较。

根据顺序规则：叔丁基 > 异丙基 > 异丁基 > 丁基 > 丙基 > 乙基 > 甲基。例如：



(二) 烯烃的命名

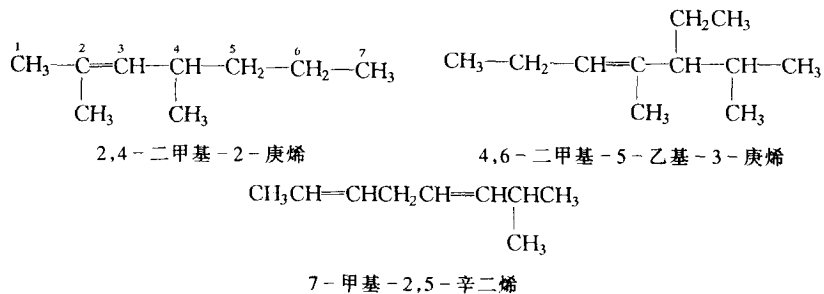
1. 烯烃的系统命名法

烯烃的系统命名法基本上与烷烃相似，英文名称是将相应的烷烃词尾“-ane”改为“-ene”。烯烃命名原则是：

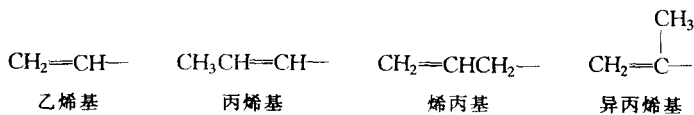
选择含有 C=C 双键的最长碳链为主链，按主链碳原子的数目命名为某烯。如果主链碳原子超过十个碳时，应在烯字前加一个“碳”字。

从靠近 C=C 双键的一端起，依次给主链上的碳原子编号，以 C=C 双键两个碳原子中编号较小的阿拉伯数字表示 C=C 双键的位次，写于烯烃名称的前面，并用半字线隔开。若 C=C 双键正好在主链中央，主链碳原子则应从靠近取代基的一端开始编号。

取代基的命名与烷烃命名相同，将其位次、数目、名称分别写在烯烃名称之前。例如：

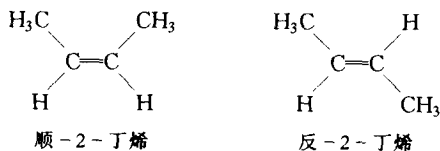


烯烃分子中去掉一个氢原子生成的一价基常见的有



2. 烯烃的顺反异构及其构型标记

烯烃由于 C=C 双键相连的两个碳原子不能绕 σ 键轴自由旋转，致使与 C=C 双键碳原子直接相连的原子或基团在空间有两种固定的排列形式，例如 2-丁烯有两种异构体：

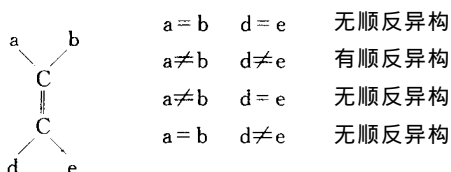


这种异构称为顺反异构，是属于立体异构中的构型异构。

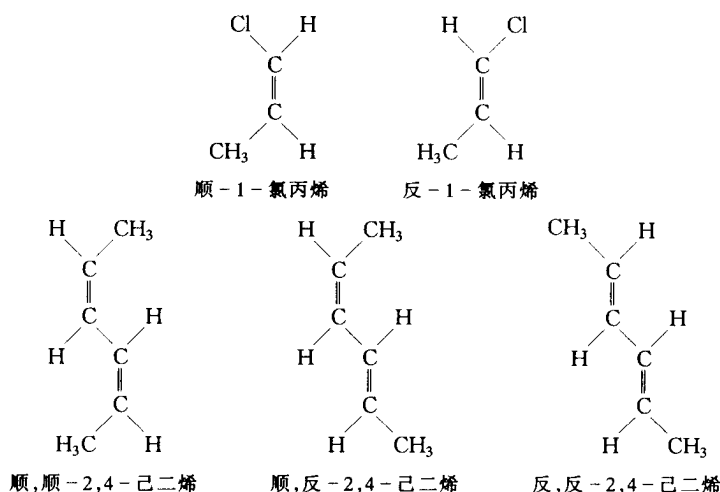
虽然顺反异构现象在烯烃中普遍存在，但并非所有含 $C=C$ 的化合物都具有顺反异构。产生顺反异构需要满足以下条件：

分子中存在着限制原子自由旋转的因素，如双键、脂环等结构。

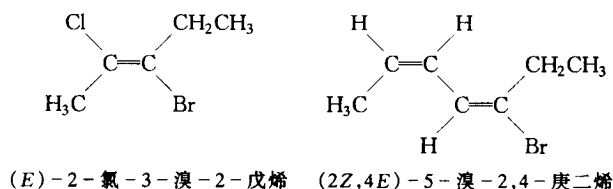
在不能自由旋转的两端原子上必须连接两个不同的原子或基团。



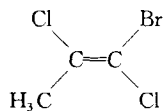
对于顺反异构体的命名，一般是在名称之前标记其构型。目前常采用两种标记方法：一种是顺反标记法，当两个相同的原子或基团处于 π 键平面同侧时，称为顺式，处于 π 键平面异侧时，称为反式。例如：



另一种是 Z, E 标记法。 Z, E 标记法是根据 $C=C$ 双键两个碳原子各自所连的两个不同原子或基团的优先次序 两个“较优”基团处于 π 键平面同侧时，用 Z 德文 Zusammen 是“在一起”的意思 标记其构型 两个“较优”基团处于 π 键平面异侧时，用 E 德文 Entaegen 是“相反”的意思 标记其构型 书写时 将 Z 或 E 写在括号内，放在化合物名称的前面，并用半字线相隔。例如：



Z, E 构型标记法适用于所有顺反异构体，它与顺反构型标记法相比较，更具广泛性。这两种标记法之间没有必然的联系，顺式构型不一定是 Z 构型，反式构型也不一定是 E 构型，例如：

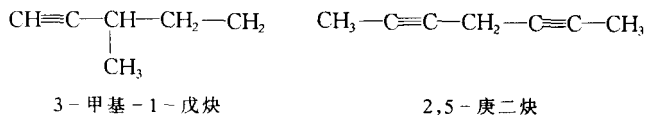


(Z)-1,2-二氯-1-溴丙烯

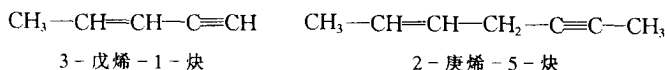
反-1,2-二氯-1-溴丙烯

(三) 炔烃的命名

炔烃的命名法和烯烃相似。选择含有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键的最长碳链为主链，编号应使 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键的位次最小，例如：



若分子中同时含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键时，要选择含有双键和三键的最长碳链为主链作为母体。碳链的编号应从靠近双键或三键的一端开始；当双键与三键处于同等位置需作选择时，要从靠近双键的一端开始。二者都以双键在前、三键在后的原则命名。例如：



第二节 链烃的理化性质

一、链烃的物理性质

化合物的物理性质一般是指物态、沸点、熔点、密度、溶解度、折射率及比旋光度等。烷、烯、炔烃的一些物理常数见表 2-2、表 2-3 及表 2-4。

1. 烷烃的物理性质

在室温和常压下， $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的正烷烃是气体， $\text{C}_5 \sim \text{C}_{16}$ 的正烷烃是液体， C_{18} 以上的正烷烃是固体。

表 2-2 烷烃的一些物理常数

烷 烃	结 构 式	熔点/℃	沸点/℃	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
甲烷	CH_4	-183	-162	
乙烷	CH_3CH_3	-172	-88.5	
丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-187	-42	
丁烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-138	-0.5	
戊烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-130	36	0.626
己烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-95	69	0.659
庚烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-90.5	98	0.684