

第 1 章

绪 论

第 1 节 有机化学的涵义

有机化学 (organic chemistry) 是研究碳氢化合物及其衍生物的一个科学领域, 其原意, 是指研究由动物和植物中所得到的物质, 即存在于生物界的有机化合物 (organic compounds 简称有机物)。这类物质 (有生机之物) 与生命机能紧密相关。后来, 应用分析方法研究有机化合物时, 发现有机化合物除都含有碳元素外, 还含有氢、氧、氮元素, 有些还含有硫、磷、卤素或金属元素等。有机化合物广泛存在于自然界。

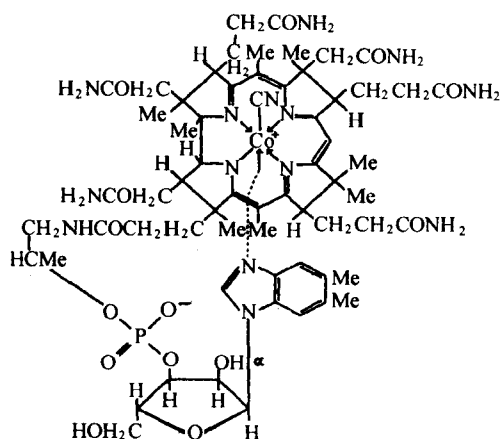
第 2 节 有机化学的形成

学习有机化学, 有必要了解有机化合物的一些特性 (characteristics)。

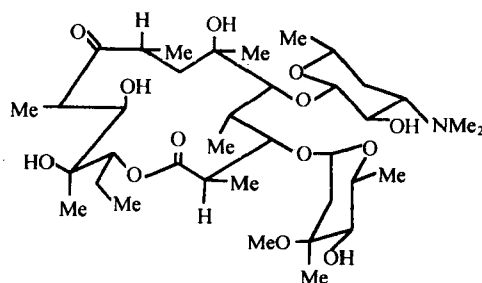
(1) 有机化合物数量巨大、结构复杂、种类繁多。有机化合物的数量远远超过所有已知的无机化合物, 并且很多有机化合物在结构上要比无机化合物复杂得多。例如: 自然界分离出来的维生素 B₁₂ (vitamin B₁₂) 它的组成是 C₆₃H₉₀N₁₄O₁₄PCo。具有抗菌作用的红霉素 (erythromycin) 它的组成是 C₃₇H₆₈NO₁₂。

有机化合物的数量巨大、结构复杂, 主要是由于碳原子相互结合的能力特别强。一个分子中的碳原子数目, 几乎没有限制, 例如: 在聚乙烯 (polyethylene) 分子中可以含有几十万个碳原子。同时, 碳与碳的结合能形成开链状或环状, 碳与碳之间的化学键可以是单键也可以是双键或三键。在这些化合物中碳原子又能与金属或非金属元素的原子相互结合而形成不同类型的化合物。这些不同类型的有机化合物, 因其结构不同, 均具有一定的化学性质和物理性质。而在同一类型的化合物中又因取代基团的性质及数量不同, 每个化合物又呈现出各自的特性。

(2) 有机化合物在常温、常压下, 呈气态、液态或固态。固体有机化合物的



维生素 B₁₂



红霉素

熔点 (melting point) 较低, 一般在 400 °C 以下, 例如无水葡萄糖熔点为 146.5 °C。而无机化合物晶体 (如无机盐类) 的熔点则较高, 例如氯化钠的熔点为 800 °C, 氧化镁的熔点则高达 2642 °C。

(3) 有机化合物多难溶于水, 但易溶于有机溶剂。因为水是一种极性甚强的溶剂, 所以它对分子极性强的物质或离子化合物易于溶解。因此, 无机物多易溶于水。而有机化合物分子的极性一般较弱或无极性, 因此有机物多不溶于水或难溶于水, 但易溶于有机溶剂。也有例外的情况, 例如一些极性较强的有机物, 如乙醇、葡萄糖等易溶于水。

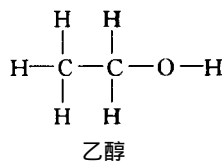
(4) 有机化合物对热不稳定, 往往因受热而分解。大多数有机物易于燃烧, 燃烧时, 若分子中仅含有碳、氢两种元素, 最终产物生成二氧化碳和水。

有机物遇热不仅分解, 往往变黑, 这种现象一般称为炭化 (carbonization)。在炭化时, 如果分子中不含金属元素, 继续加热燃烧, 有机物就会完全被烧尽。因此, 在实验室里常常利用有机物的这种特点, 来鉴别有机物。

(5) 有机化合物有异构现象 (isomerism)。所谓异构现象指分子的组成相同 即分子式相同 但分子中原子的排列次序或空间位置不同而产生一些不同化合物的现象。

同无机化合物相比, 有机化合物普遍存在异构现象。异构现象包括结构异构、几何异构和旋光异构等等, 它是有机化合物的一个重要特点, 也是有机化合物数目繁多的主要原因之一。

例如: 乙醇和二甲醚都具有 C₂H₆O 的分子式, 但其结构式和性质都不相同。前者在常温下为液体 (沸点 78.5 °C) 后者在常温下则为气体 (沸点为 -23.6 °C) 二者互为同分异构体。其结构式表示如下:



又如 仅由碳、氢两种元素组成的烷烃 随着分子中碳原子数的增多 异构体的数目迅速增加。

| 碳原子数 | 异构体数 | 碳原子数 | 异构体数 |
|------|------|------|---------------|
| 1 | 1 | 10 | 75 |
| 2 | 1 | 11 | 159 |
| 3 | 1 | 12 | 355 |
| 4 | 2 | 13 | 802 |
| 5 | 5 | 14 | 1858 |
| 6 | 5 | 15 | 4347 |
| 7 | 9 | 20 | 366 319 |
| 8 | 18 | 30 | 4 111 646 753 |
| 9 | 35 | | |

连同官能团 (functional group) 位置异构现象以及由于人工化学合成所产生的新化合物 有机化合物的数量 与日俱增。

(6) 有机化合物的数目如此庞大, 为了便于研究, 需要有一个系统的分类方法。严密的科学分类, 有助于实验事实的归纳和整理, 找出各类化合物之间的内在联系, 认识有机化合物的共性。

有机化合物的分类 (classification of organic compounds) 习惯上采用按碳链骨架和按官能团 功能基 分类两种分类方法。

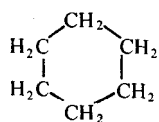
按碳的骨架, 可以把有机化合物分成开链化合物、碳环化合物和杂环化合物三类:

开链化合物又称脂肪族化合物, 因为油脂含有这种开链结构。这类化合物分子中, 碳原子相连成链状。开链化合物除具有正链的以外, 还有含支链的, 例如:

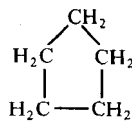


碳环化合物含有由碳原子组成的环状骨架, 又可分为脂环族化合物和芳香族化合物:

不含苯环的碳环化合物都属于脂环族化合物。它们的性质与脂肪族化合物相似 例如:



环己烷

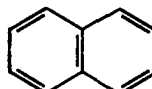


环戊烷

芳香族化合物中大多含有由 6 个碳原子构成的苯环。这类化合物最初发现于具有芳香气味的有机物质中，故称芳香族化合物，如：



苯

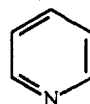


萘

杂环化合物也具有环状结构，但是环上的原子不完全是碳原子，还有其他元素的原子，如氧、硫、氮等，故称杂环，例如：



呋喃



吡啶

在有机化合物分子中，主要发生化学反应的原子或原子团称为官能团，例如：氯乙烷中的氯原子，乙醇中的羟基等。此外，还有羰基 ($\text{C}=\text{O}$)、羧基 ($-\text{COOH}$)、氨基 ($-\text{NH}_2$) 和磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 等。按化合物所连的官能团，可将化合物分为醛类、酮类、羧酸类、胺类、磺酸类等。

(7) 由于有机化合物的反应主要是在分子间进行的，所以一般反应速度较慢。当进行有机反应时，一般需要数小时或数天，甚至更长的时间才能完成，因此往往借助光线、催化剂或加热等方法来加速反应的完成。例如：乙酸与乙醇在常温下需 16 年才能完成反应，而加催化剂时，则较短时间即可完成。

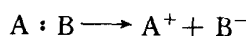
当有机化合物进行反应时，除发生主要反应外，常常伴随着副反应的发生。这是因为有机化合物的分子是由多个原子组成的复杂分子，所以当它和其他试剂发生反应时，由于反应机理或称反应历程的多样化，致使反应不限于分子中某个原子或原子团上，分子中各个部分都受到影响而发生反应。因此，有机反应的产物常常是混合物，这就需要将产物进行分离和提纯。所以，分离和提纯是研究有机化合物一个不可缺少的重要手段。此外，有机反应产物的产率也往往受反应条件，如温度、溶剂和催化剂等的影响。

由于有机反应产物的复杂性，所以书写反应式时，经常只表示反应中的主要产物。

有机反应按照共价键断裂的方式，主要分为离子型反应和自由基反应两大类。

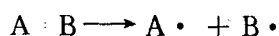
离子型反应 (ionic reaction)：化学键断裂时，共用电子对完全转移，形成正、负

离子 称为键的异裂(heterolytic cleavage)。



这种以离子型方式进行的有机化学反应称为离子型反应。

自由基反应 (free radical reaction) : 化学键断裂时, 共用电子对均等地分配到两个成键的原子上, 形成具有未共用电子的原子或原子团, 即自由基, 称为键的均裂(homolytic cleavage)。



这种以自由基方式进行的有机化学反应称为自由基反应。

人体在代谢过程中不断产生自由基, 它们与许多生命现象关系密切, 如疾病和衰老等。

(8) 有生命的有机体, 除了水以外, 主要是由有机化合物组成。人体本身的变化是一连串非常复杂、彼此制约、彼此协调的有机化学反应过程。所有生命过程都是通过化合物分子之间的相互作用而调节的, 生物的生命循环的各个方面, 诸如生育、成长、繁衍、老化、突变和死亡等 均与人体中有机化合物的化学变化紧密相联。

人类在生产实践和大量科学实验的基础上, 通过对自然界中各种物质和现象逐步深入的认识, 并经科学的思维, 总结出科学的概念和较系统的理论体系。反过来 人类又应用所提出的理论进一步指导实践 如此往复 不断前进、完善、进步和提高。作为自然科学 (natural science) 中一员的有机化学也是如此形成并不断发展的。

近年来, 有机化学的内容、范围和基础理论都有重大的发展, 其研究方法、仪器和工具等也发生了巨大的变化, 值得关注。

第 3 节 有机化学的基础理论

有机化学的基础理论主要包括: 有机化学结构理论 (structural theory of organic chemistry) 和有机化学反应机理 (reaction mechanism of organic chemistry, 或称有机化学反应历程)。

1. 有机化学结构理论

研究有机化合物的结构, 是指研究形成有机化合物分子的原子在分子中的相互结合、相互影响以及与该化合物性质之间的相互关系, 是有机化学研究的重要内容之一。

(1) 结构理论的研究对象是有机化合物的分子结构。有机化合物分子中的原子按原子价, 以一定的顺序, 通过化学键结合。其结构与这些原子所形成的分子形状、大小以及原子的外层电子在分子中分布的方式有关。

有机化合物中碳原子是 4 价 其他原子也都有一定的化合价 例如 氢是 1 价,

氧是 2 价等。在简单或复杂的有机化合物中，碳原子和其他原子数目之比保持一定。

(2) 碳原子之间可以自相结合成键，乙烷中的两个碳原子以 1 价相互结合 碳原子余下的价键分别与 6 个氢原子结合。乙烯中的两个碳原子以 2 价相互结合 碳原子余下的价键分别与 4 个氢原子结合。

(3) 分子结构是化合物性质的内在决定因素，而性质是分子结构的外在反映，因此化合物的结构与性质之间存在着密切关系。一个化合物的性质，决定于整个分子中原子的种类、数目，以及它们之间连接的方式和次序，也就是决定于整个分子的化学结构。而要确定一个化合物的化学结构，可以依靠其化学性质，即该化合物所能进行的化学反应。如果知道了一个化合物的化学结构，即可推断它的化学性质。

(4) 分子中各原子之间和原子团之间是相互影响的。在化合物分子中，原子之间的相互影响不仅存在于直接连接的原子之间，也存在于不直接连接的原子之间。例如：乙酸 $\text{CH}_3\text{—COOH}$ 与氯乙酸 $\text{Cl—CH}_2\text{—COOH}$ 相比较 氯乙酸的电离度比乙酸大，显然是受氯原子的影响。

(5) 分子处于一定的运动平衡状态中。分子是一个在不断运动和相互作用着的体系，即使分子中最小的微粒也在不停地运动着。

(6) 有机化合物分子中的碳原子具有正四面体结构，碳原子处于正四面体的中心位置，它的 4 个价键指向四面体的四个顶角，如图 1-1。

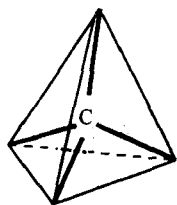


图 1-1 碳原子价键正四面体结构

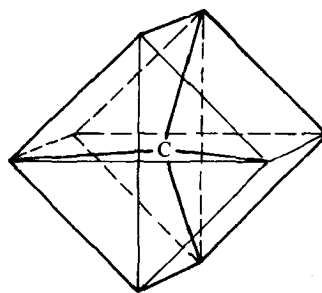


图 1-2 碳原子在正立方体中

同时应注意，碳价键的立体结构特征是一对价键构成的平面与另一对价键构成的平面相互垂直。当碳原子位于一个正立方体的中心时，价键的空间关系，如图 1-2 所示。

(7) 化学键的电子理论阐明了化学键的微观本质，从而出现了诱导效应、空间效应、共轭效应和超共轭效应等理论。

有机化学结构理论是有机化学的指导性理论。结构理论的确立，不仅使有机化学中已知的一些事实（例如同分异构现象）能够得到解释，并且也能够预见新的有机化合物。

2. 有机化学反应机理

在有机化学中，一般反应式只列出了有机反应的反应物、主要产物和反应条件。实际上，有机反应大多数比较复杂，从反应物到最终产物往往不是简单的一步反应。对有机反应变化过程的描述，如每步反应中价键的断裂、价键的形成、反应条件的作用等等，称为反应机理或反应历程。了解某一反应的机理，即可更加清楚地了解反应本质，深入掌握反应规律，进而可以控制和利用反应。反应机理同样是根据实验事实提出的理论或假设，有些已被证实，有些尚待进一步积累实验数据后得出结论。

至此，有机化学可概括为，研究有机化合物的化学组成、结构、性质、提取、分离、纯化、合成以及它们之间的相互关系和化学变化规律，仍然是处于发展中的一门科学，是自然科学的基本学科之一。

第 4 节 有机化学的主要内容

近代有机化学发展到当前阶段，主要内容包括：

(1) 运用现代有机化学理论、方法和技术研究自然界物质的化学成分。主要研究自然界物质的提取、分离、鉴定、结构测定以及化学结构的修饰。许多天然产品都是这样得到的。人们所发现的一些具有特殊药效的有效成分，多是从植物中提取出来的。一些常用药物如麻黄碱(平喘)、阿托品(解痉、解磷中毒)、奎宁(抗疟)、土的宁(兴奋中枢)、洋地黄毒苷(强心)、可待因(镇咳)、吗啡(镇痛)等等都是从某些植物中经过提取、分离等方法而得到的。在发现如长春碱、美登碱这些极其微量而有效的植物成分以后，除了对植物中含量较高的主要成分进行研究外，对那些微量成分的研究，成为目前和今后研究植物中有效成分不可忽视的重要领域。

(2) 近代发展的各种精密的分离方法(包括仪器)渐趋于快速微量，包括各种层析法、电泳法等，可以从很少的样品中，在较短的时间内，分析出多种微量组分。如氨基酸分析仪，样品重量可降低到以毫克计，测定出的氨基酸可达到微量水平，且一次分析只需较短时间即可完成多种氨基酸的定量测定。几种光谱分析方法的应用，使以往常常由于有效成分获量太少而无法进行结构测定的困难，得到很大程度的解决。特别是气相色谱与质谱法联合应用，把分离、纯化和鉴定几个步骤连在一起，大大地提高了结构测定的速度和准确性。再结合化学降解等一些经典的分析方法，可以在较短时间内完成对有机化合物未知结构的解析。

磁共振(NMR)法、质谱、X射线结晶分析法，均可显示有机化合物的组成，以及分子中的原子间距、键能、键角等整体结构及其三维立体结构，为确定有机化合物的准确化学结构，以及修饰原来结构获得新的化学物质提供信息。

(3) 化学合成(organic synthesis)是推动有机化学高速发展的主要动力。在化学合成中特别引人注意的是催化作用(catalysis)和催化剂(catalyst)。同样的反应

物选用不同的催化剂，则可能进行不同的反应，如以乙醇为原材料，采用 Al_2O_3 (350~360 C) 做催化剂时 得到 乙烯和水；采用 $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ (400~450 C) 做催化剂时，得到丁二烯 采用 Cu (200~250 C) 做催化剂时 得到乙醛和氢。

自然界中的酶是一种生物催化剂，它能在生物体所能耐受的条件下，加速许多化学反应。酶是强有力的特异性催化剂，能促进大多数生命过程中的化学转化过程，另一方面，我们可以应用不同的药物促成某些类型的生物化学反应以治疗疾病。

另外，简单的有机化学反应，在常温时进行很慢，提高温度可以加快反应速度，但也会增加一些不需要的副反应，产生一些副产物，同时还可能破坏一些不耐热的产品。

(4) 前已述及，有机化学反应机理是有机化学基础理论之一，也是有机化学的重要内容。有机化学反应机理阐明的是反应物通过化学反应生成反应产物所经历的全过程。从理论上讲，反应机理应当描述反应物中所有原子在化学结构中的位置和相互间的关系，它们是如何逐步变化（包括化学键的断裂和新化学键的形成），最后形成反应产物。实际上，大多数有机化学反应机理是根据反应进行中可观察到的现象，推测反应可能经历的过程，亦即根据现有实验事实所作出的合理的理论推测。建立的反应机理应能说明现有的实验事实，否则应加以修改。

有机化学反应机理的阐明，将有助于更深入了解、控制和调节生物过程，同时也有助于认识药物疗效与作用机制之间的关系。

讨论至此，我们对有机化学的主要内容有了一个概括的了解，这些内容也就是学习有机化学的主要任务。

有机化学作为一门学科，特别是作为一门课程，多年来已经形成了严谨、系统、由简到繁、循序渐进、理论与实践相结合的体系。重点在于有机化合物的化学结构与反应性能、各类有机化合物的内在联系等。

第 5 节 有机化学的研究趋向

近年来，科学的发展异常迅速，有机化学的内容和范围以及它与相邻学科间的关系都发生了根本性的变化。

在生命科学方面，物理学全面地提供了强有力的、精确的分析仪器，使得有机化学的实验领域大为扩展，能够去探索至今还未了解其功能和机制的生理系统。当前的分离手段，能够从极复杂的混合物中分离出微量的、具有足够纯度的生物活性化合物，并用先进的波谱技术解析其结构。

有机反应是生理作用的雏形，生物活动是各种有机反应复合的高级表现。上述技术与有机化合物的物理性能、化学性能相结合，与分子结构的变化相联系，就有可能了解自反应物到生成物之间反应变化的详细途径，有助于阐明生物体内有机反应的机理，进一步应用化学合成方法去制备具有生命活性的物质，研究其结构与性能的关系。

人们向合成具有生命活性的有机物质不断努力，至今对生命起源的探索仍是一重大研究课题。

在环境保护方面，当代人们关心的一件大事是在全球人口激增，人口日益密集，能源的人均消费量和用量不断增大，生活质量不断提高的情况下，如何控制环境污染，保护环境。有机化学家在环境保护领域发挥着重要的作用。

有机化学与临床医学和预防医学都有着极其密切的关系。培养一批既能胜任化学方面，又能胜任生物科学方面工作的科学家，对于应用和发展有机化学技术去解决属于分子水平的生命过程中的问题有着重要的意义。

在药学方面，近年来，新药开发中最显著的变化趋势之一，是采用以反应机理为基础的方法，进行药物筛选，了解药物如何控制和调节生物化学过程，探讨药物疗效与作用机理之间的关系，研究它们的结构特点，揭示它们的性能（化学的、物理的和生理的），以便于寻找具有特殊生理活性的药物。

有机化学、生物学、生物化学等学科的发展以及由它们相互渗透而产生的分子生物学，使人们的认识扩大到分子水平。

我们控制复杂的生物化学过程的能力，取决于在分子水平上对生物化学过程的了解程度，因此有机化学对生理学、医学必将作出重要贡献。

有机化学的研究趋向，其中之一是向生命科学 (life science) 进行更广泛、更深入的研究。随着有机化学的发展，有机化学、生物化学和医学的界限将会日趋“融合”，同时将会出现一些交叉学科。分子生物学、生物有机化学、生物无机化学以及一些边缘学科、前沿科学，必将更加生机勃勃。

有机化学对于人类的生活质量和经济实力的增强起着极其重要的作用。

有机化学将与它邻近的各个学科通力合作，并将起到中心作用。

有机化学的发展，必将推动有关学科的前进和创新，为人类作出更大贡献。

习 题

1. 何谓有机化学？
2. 试述有机化学结构理论的要点、。
3. 有机化合物如何分类？
4. 简述有机化学的发展趋向。

(王慧才)

第 2 章

开 链 烃

仅由碳和氢两种元素组成的化合物称为碳氢化合物，简称为烃 (hydrocarbon)。烃是一类非常重要的有机化合物，广泛存在自然界中，如石油和煤中就存有大量的烃类物质。其他各类有机化合物可视为烃的衍生物 (derivative)，如乙酸 CH_3COOH) 可视为甲烷 CH_4) 分子中一个氢原子被羧基 ($-\text{COOH}$) 取代的产物。

烃的种类很多，根据烃分子中碳原子间连接的方式，可将烃分为两大类：开链烃 (chain hydrocarbon) 和闭链烃 (closed chain hydrocarbon)。开链烃又可根据分子中碳原子与碳原子之间化学键的不同，分为饱和烃和不饱和烃。饱和烃又称为烷烃，不饱和烃包括烯烃和炔烃。闭链烃分子中的碳原子连成闭合的碳环，故称为环烃。环烃又分为脂环烃和芳香烃。

第 1 节 烷 烃

烷烃 (alkane) 分子结构的基本特征是在这类化合物分子中，碳原子彼此以单键相连 因此 又称为饱和烃 (saturated hydrocarbon)。

一、 烷 烃 的 结 构

烷烃类化合物分子中碳原子均为 sp^3 杂化。甲烷是烷烃中最简单的分子，它的每一个 C—H 键都是由碳原子的一个 sp^3 杂化轨道和一个氢原子的 $1s$ 轨道沿着键轴方向相互重叠而成的 σ 键。甲烷分子的四个 C—H 键的键轴在空间互成 $109^\circ 28'$ 的排列，使电子之间的相互排斥力最小，能量最低，体系最稳定。甲烷分子的形成如图 2-1 所示，乙烷分子的形成如图 2-2 所示。

烷烃分子中，除甲烷外，其他烷烃分子中的各个碳原子上所连的四个原子和原

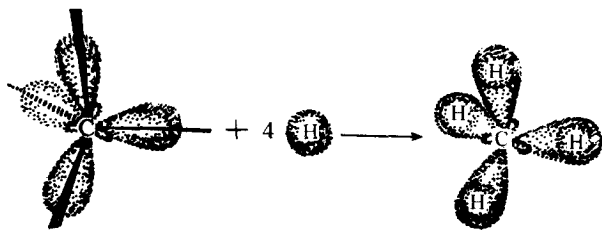


图 2-1 甲烷分子的形成

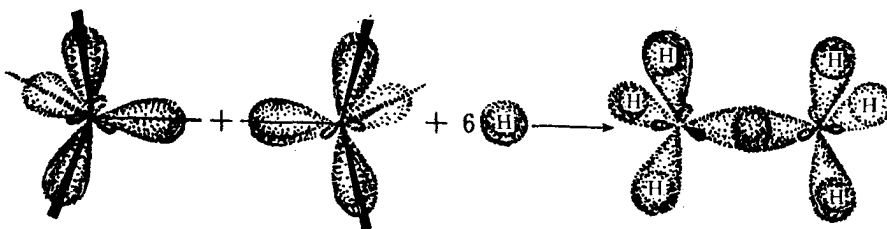


图 2-2 乙烷分子的形成

子团并不一定完全相同，因此，每个碳原子上的键角不再是完全相等的，但大多数都接近于 $109^{\circ}28'$ 。由于烷烃分子中，C—C 键和 C—H 键都是 σ 键，电子云对于键轴近似于圆柱形对称分布，所以两个原子可以绕键轴“自由”旋转。

二、烷烃的通式和同系列

烷烃中最简单的分子是甲烷，其次是乙烷、丙烷、丁烷和戊烷等。烷烃分子中碳原子和氢原子的数目之间有着一定的关系。即当碳原子的数目为 n 时，氢原子的数目则为 $2n+2$ ，故烷烃分子的通式为 C_nH_{2n+2} 。

具有相同分子通式和结构特征的一系列化合物为同系列 (homologous series) 化合物。同系列中的化合物互称为同系物 (homolog)。任何相邻的两个烷烃分子在组成上都有一个不变的差数 CH_2 ，称为同系列差。同系列是有机化学中普遍存在的现象，同系物的化学性质一般来说是相似的，但高级同系物和低级同系物的反应速率往往有较大的差异。同系物的物理性质则随着碳原子数的增加而呈现规律性的变化，一般同系列中的第一个化合物常具有一些特殊的性质。因此，我们既要认识同系物的共性，又要了解它们的个性。

三、烷烃的命名法

有机化合物结构复杂、数目庞大、种类繁多，因此，要求名称能准确而简便地反映出化合物的组成和结构（包括构型及构象），才不致造成混乱，所以必须有完备

的命名法 nomenclature)。

1. 普通命名法

直链烷烃的命名,对含有 1~10个碳原子的烷烃,采用天干(甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸)命名,如: C_4H_{10} (丁烷), C_6H_{14} (己烷)对含有 10 个碳原子以上的烷烃用数字命名,如: $C_{12}H_{26}$ (十二烷)等。命名直链烷烃时,在名称前加一个“正”字,或用英文 *n*-表示,如: $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 的名称是正丁烷或 *n*-丁烷,但“正”字通常省略,简称为丁烷。

对于在链的一端第二个碳原子上连有 1 个甲基,此外别无侧链的烷烃,则在总数碳原子前加一个“异”字或用 *iso*-表示,如: $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$ 的名称是异戊烷或 *iso*-戊烷。

对于在链的一端第二个碳原子上连有 2 个甲基,此外别无侧链的烷烃,则在总数碳原子前加一个“新”字或用 *neo*-表示,如: $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$ 的名称是新己烷或 *neo*-己烷。

普通命名法(common nomenclature)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

1892年,日内瓦国际化学会议首次拟定了一种系统的有机化合物命名法,称为日内瓦命名法。此后该法经国际纯粹和应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry 简称 IUPAC)多次修订所以也称为 IUPAC 命名法。根据此命名法的原则,结合我国文字特点,由中国化学会讨论拟定了我国的有机化合物系统命名法(systematic nomenclature)即《有机化学命名原则》。

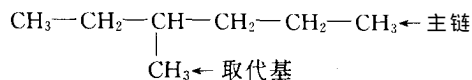
烷烃的系统命名法主要是确定主链并处理取代基的位置。取代基(支链或侧链)在此即指各种烷基。

烃分子中去掉一个氢原子后,所剩下的基团称为烃基。脂肪烃去掉一个氢原子后所剩下的基团,称为脂肪烃基,用 *R*-表示。烷烃分子去掉一个氢原子后所剩下的基团称为烷基,通式为 C_nH_{2n+1} —,烷基的命名常根据相应的烷烃命名。如:

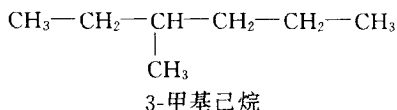
| | | | |
|------------------------|-------|----------------------|-------|
| CH_3 — | 甲基 | CH_3CH_2 — | 乙基 |
| $(CH_3)_2CH$ — | 异丙基 | $CH_3CH_2CH_2CH_2$ — | (正)丁基 |
| $(CH_3)_2CHCH_2$ — | 异丁基 | $(CH_3)_3C$ — | 叔丁基 |
| $CH_3CH_2CH_2$ — | (正)丙基 | | |
| $CH_3CHCH_2CH_3$ | 仲丁基 | | |
| $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$ — | 异戊基 | | |

烷烃系统命名法的主要原则如下:

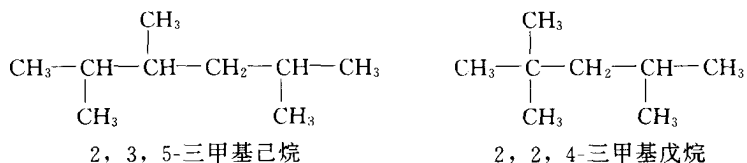
(1) 选主链:选择连续不断的最长碳链为主链,以此作为“母体烷烃”。例如,下面化合物主链应选含 6 个碳原子的碳链,称为己烷。



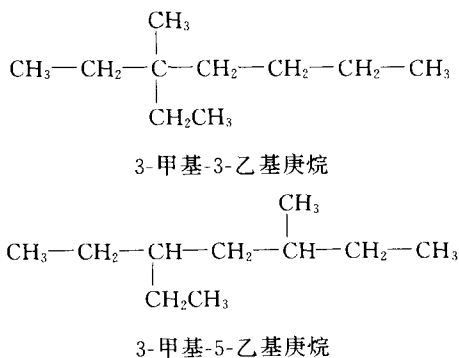
(2) 编号：主链上若有取代基，则从靠近取代基的一端开始，用 1, 2, 3, 4……给主链上的碳原子依次标出其位次。位次号码与取代基名称之间用半字符连接起来，写在母体化合物名称的前面。例如：



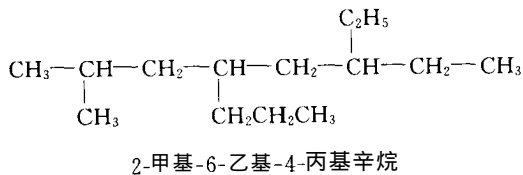
(3) 同取代基合并：主链上若连有相同取代基时，则合并取代基，并在取代基名称前，用二、三……数字表明取代基的个数。各取代基的位次都应标出，表示各位次的数字间用逗号隔开。取代基的位次与名称之间用半字符连接起来，写在母体化合物名称的前面。例如：



(4) 优先基团在后：主链上若连有不同的取代基，应按“顺序规则 (sequence rule)” (见 2.2) 将取代基先后列出，优先基团应列在后面。主要烷基的优先次序是：叔丁基 > 异丙基 > 异丁基 > 丁基 > 丙基 > 乙基 > 甲基。例如：



(5) 选含取代基多的等长碳连为主链：若同时可能有几个等长的碳链时，要选择含取代基最多的碳链为主链。例如：

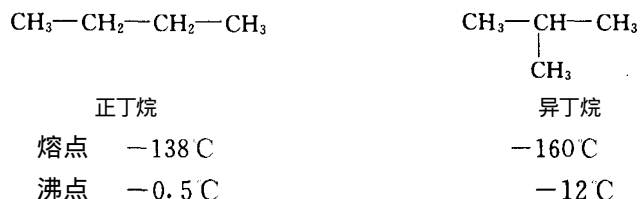


四、烷烃的同分异构现象

在有机化合物中，分子组成相同而分子结构不同的现象成为同分异构现象，简称异构现象 (isomerism)。

1. 碳链异构

由于碳链结构不同而产生的异构现象称为碳链异构现象，简称碳链异构 (carbon-chain isomerism)，其异构体称碳链异构体 (carbon-chain isomer)。在烷烃中甲烷、乙烷和丙烷无碳链异构，分子组成为 C_4H_{10} 的烷烃有两种碳链异构体，其结构式分别为：



随着烷烃分子中碳原子数目的增多，异构体的数目迅速增多，用数学方法可推算出烷烃可能的异构体数目 (表 2-1)。

表 2-1 烷烃同分异构体的数目

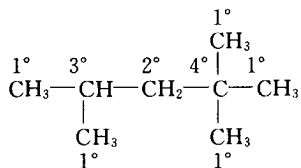
| 碳原子数 | 分子式 | 异构体数目 | 碳原子数 | 分子式 | 异构体数目 |
|------|-------------|-------|------|----------------|---------|
| 1 | CH_4 | | 7 | C_7H_{16} | 9 |
| 2 | C_2H_6 | | 8 | C_8H_{18} | 18 |
| 3 | C_3H_8 | | 9 | C_9H_{20} | 35 |
| 4 | C_4H_{10} | 2 | 10 | $C_{10}H_{22}$ | 75 |
| 5 | C_5H_{12} | 3 | 15 | $C_{15}H_{32}$ | 4347 |
| 6 | C_6H_{14} | 5 | 20 | $C_{20}H_{42}$ | 366 319 |

碳链异构现象的产生完全是由于组成分子的原子或原子团的连接次序或方式不同引起的，所以属于构造异构 (constitutional isomer)。

烷烃中碳链结构的不同主要是由碳原子之间结合方式的不同而引起的。烷烃分子中碳原子与碳原子之间的结合方式有四种，从而把碳原子区分为伯、仲、叔、季碳原子。

伯碳原子 (一级碳原子, primary carbon atom) 以 1° 表示，指只与另外一个碳原子直接相连的碳原子。仲碳原子 (二级碳原子, secondary carbon atom) 以 2° 表示，指只与另外两个碳原子直接相连的碳原子。叔碳原子 (三级碳原子, tertiary carbon atom) 以 3° 表示，指只与另外三个碳原子直接相连的碳原子。季碳原子 (四

级碳原子, quaternary carbon atom), 以 4。表示, 指只与另外四个碳原子直接相连的碳原子。例如:



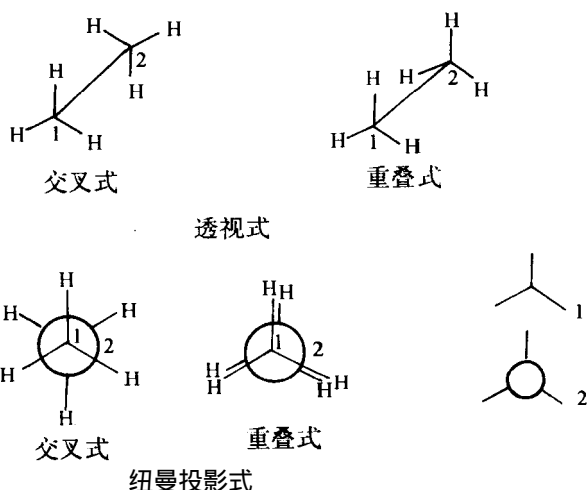
伯碳原子上的氢原子, 称为一级氢原子, 以 1°H 表示; 仲碳原子上的氢原子, 称为二级氢原子, 以 2°H 表示; 叔碳原子上的氢原子, 称为三级氢原子, 以 3°H 表示。不同类型氢原子的相对反应活性不同, 其反应活性次序为 $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$ 。

2. 构象异构

由于围绕单键旋转而使分子中的原子或原子团在空间产生不同排列方式的现象称为构象异构 (conformation isomerism), 其异构体称为构象异构体 (conformation isomer)。构象异构体是指组成分子的原子或原子团相互连接顺序相同, 但其空间排列不同, 因此, 构象异构属于立体异构 (stereo isomer) 范畴。

(1) 乙烷的构象: 当乙烷分子中的两个碳原子围绕着 C—C 键作相对旋转时, 随着旋转角度的不同, 可产生无数个构象异构体, 但较为典型的构象式是乙烷的两种极端的交叉式构象和重叠式构象。

常用来表达构象的书写方式有两种: 透视式 (perspective formula) 和纽曼投影式 (Newman projection formula)。



透视式是从侧面观察的, 能直接反映出碳、氢原子和它们的空间排列。纽曼投影式则是沿着碳碳键观察得出的。在纽曼投影式中, 前后两个碳原子是重叠着的, 以 1 表示离观察点较近的碳原子, 以 2 表示后面的碳原子, 每个碳原子的三个 C—H 键呈 120° 角。如沿 C—C 键轴旋转 60° 角, 就会由重叠式转变为交叉式, 或由后者转变为前者。

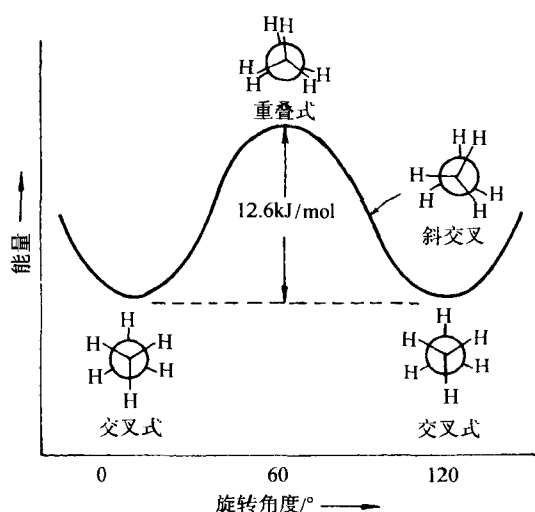


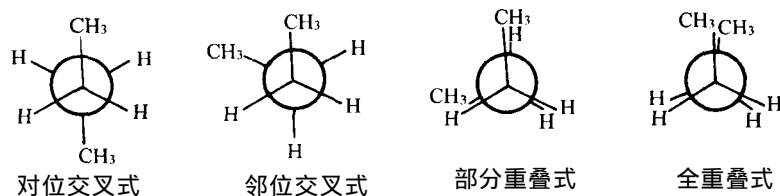
图 2-3 乙烷分子构象的能量曲线

在乙烷的重叠式构象中，前后两个碳原子上的氢原子相距最近，相互间的排斥力最大，分子的能量最高，所以是不稳定的构象。在交叉式构象中，碳原子上的氢原子相距最远，相互间斥力最小，分子的能量最低，所以是稳定的构象。从乙烷分子各种构象的能量曲线图(图 2-3)可见交叉式构象的能量比重叠式构象低 12.6kJ/mol，所以交叉式是乙烷的稳定构象，也叫做优势构象。室温下，由于分子间的碰撞即可产生 83.8kJ/mol 的能量，足以使 C—C 键“自由”旋

转，所以各构象之间迅速互变，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状态存在。

(2) 正丁烷的构象：正丁烷分子在围绕 C₂—C₃ 单键旋转时，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。

对位交叉式中，两个体积较大的甲基处于对位，相距最远，相互间作用力最小，分子的能量最低，所以在动态平衡混合物中，大多数正丁烷分子以最稳定的优势构象——对位交叉式存在。邻位交叉式中的两个甲基处于邻位，靠得比对位交叉式近，相互间作用力较对位交叉式大，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。



从正丁烷 C₂—C₃ 键旋转时的能量曲线图(图 2-4)可见，正丁烷各种构象之间的能量差别不太大。在室温下碰撞的能量足可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和邻位交叉式的构象存在，前者约占 63%，后者约占 37%，其他两种构象所占的比例很小。

随着正烷烃碳原子数目的增加，它们的构象也随之更复杂，但仍主要以对位交叉式构象状态存在，所以直链烷烃绝大多数是锯齿形(图 2-5)而不是一条直链。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

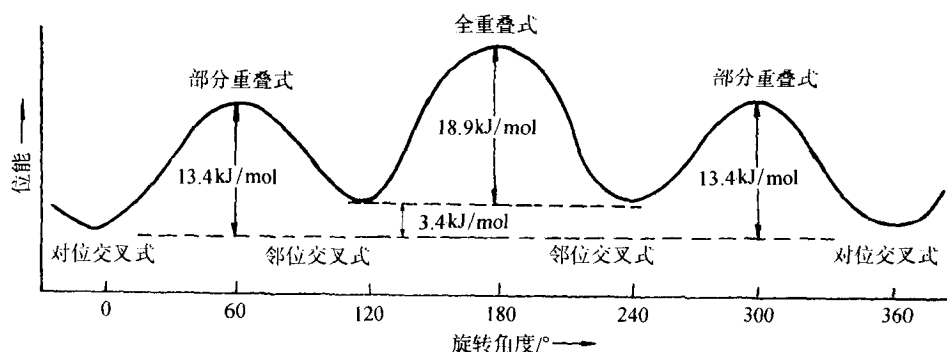


图 2-4 正丁烷 C_2-C_3 键旋转时各种构象的能量曲线

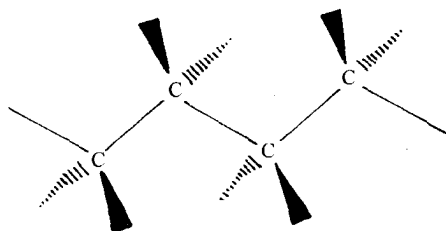


图 2-5 烷烃碳链的锯齿形排列

等生物大分子的结构与功能，以及药物的构效关系。许多药物分子的构象异构与药物生物活性具有密切关系。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。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。不具有药效构象的药物很难与药物受体结合，其药效很低或无效。

五、烷烃的物理性质

在室温和常压下， $C_1 \sim C_4$ 的正烷烃是气体， $C_5 \sim C_{16}$ 的正烷烃是液体， C_{17} 以上的正烷烃是固体。不仅物态随着烷烃同系物分子量的增加而明显地改变，其他物理性质如熔点、沸点和密度等也呈规律性变化(表 2-2)。正烷烃的沸点随着分子量的增加而规律性地升高(图 2-6)。沸点高低取决于分子间作用力的大小，分子间的引力主要是色散力，色散力是短距离的力，因此，烷烃分子异构体中支链的存在会影响分子间的相互靠近，减弱色散力，沸点也随之降低。

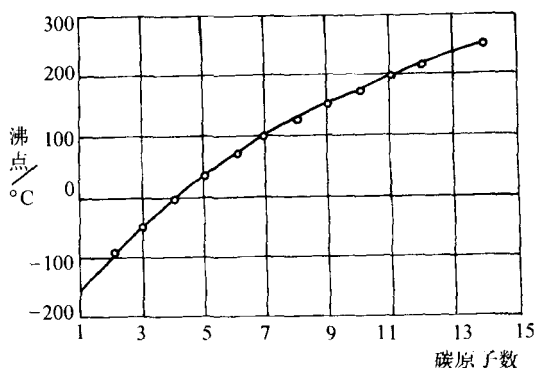


图 2-6 正烷烃的沸点曲线