

# 有机化合物的结构

OCT 30



咖啡豆重含有一种重要的生物碱——咖啡因。咖啡因是中枢神经系统的兴奋剂，让人产生警觉、精神高度集中

# 学习内容

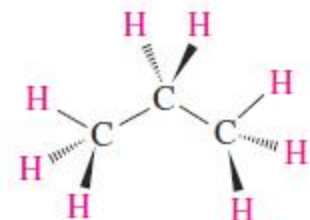
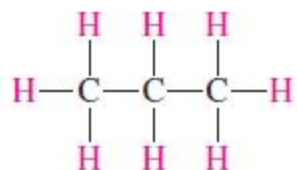
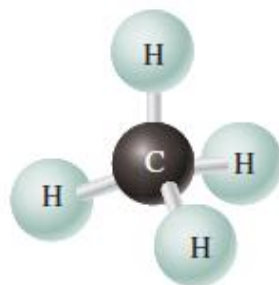
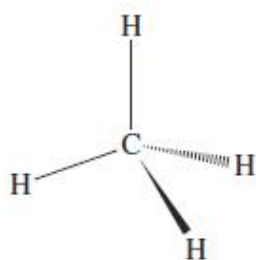
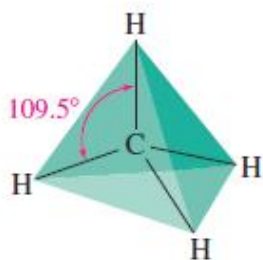
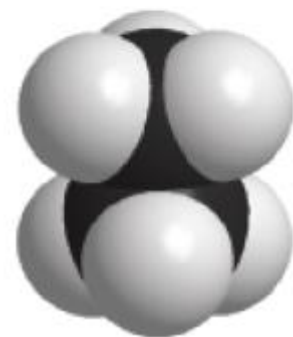
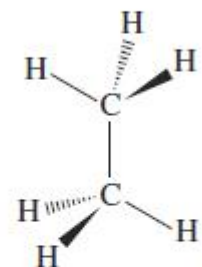
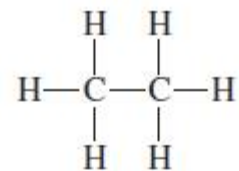
- 26.1 命名含有官能团的有机烃
- 26.2 使用纽曼投影式来表示烷烃的可能构象
- 26.3 描述并画出环己烷的椅式构象，并区别平伏和直立氢
- 26.4 使用 R、S 系统命名手性有机化合物
- 26.5 使用 E、Z 系统命名和识别烯烃的立体异构体
- 26.6 确定芳烃的一些关键特性，并根据 IUPAC 规则命名
- 26.7 讨论含有关键官能团的有机化合物的结构、功能和合成
- 26.8 给定一个分子式，确定不饱和度并提出一个合理的分子结构

## 26-1 有机化合物和结构：概述

- 早期化学家认为有机化学物是只能从生命物质中获得的化合物，有机化合物具有“生命力”
- 1828年，Friedrich Wöhler希望合成氰酸铵： $\text{NH}_4\text{OCN}$   
$$\text{AgOCN} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NH}_4\text{OCN}$$
- 但得到的白色结晶固体是尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ，一种有机化合物；也就是说有机化合物可以在实验室中合成
- 有机化合物含碳原子，绝大多数含有氢原子，并可以含有几种原子（如氧、氮和硫）；碳原子之间形成的共价键较强，因此它们可连接在一起形成直链、支链和环；碳原子的成键排列方式近乎无限多种，有机化合物的数量和种类非常的多
- 最简单的有机化合物是**烃**——碳氢化合物，最简单的烃是甲烷

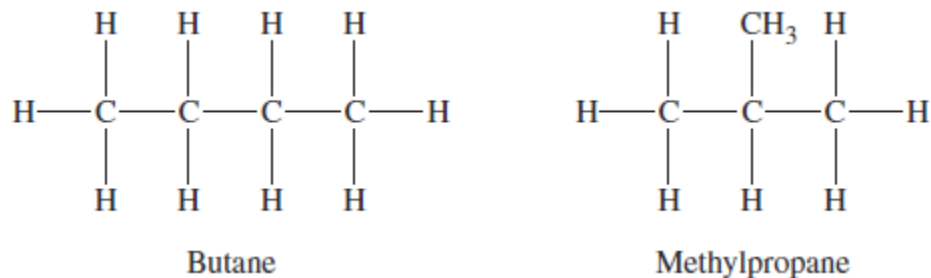
## 26-1 有机化合物和结构：概述

- 根据VSEPR可知 $\text{CH}_4$ 为四面体；四个H原子是相等的，四根C—H键长相等，任意两个C—H键之间的夹角约为 $109.5^\circ$
- $\text{CH}_4$ 中的成键很容易用价键理论描述，每个碳氢键都是由氢上的 $1s$ 轨道与碳上的 $sp^3$ 轨道重叠形成
- $\text{CH}_4$ 去掉一个H原子得到 $\text{CH}_3$ 基团，两个 $\text{CH}_3$ 基团相连得到乙烷；增加链中C原子的数量可获得更多的烃，如丙烷



## 26-1 有机化合物和结构：概述

- 分子式相同但结构式不同的化合物称为异构体，有机化合物有很多种异构形式；本章将学习两种异构体——结构异构体和立体异构体，重点是结构异构体
- 结构异构体**具有不同的成键顺序，因此具有不同的骨架结构；例如  $C_4H_{10}$  有两种结构异构体，如下图：



- 丁烷具有四碳链；甲基丙烷具有三碳链， $-CH_3$ 基团与第二个碳相连；丁烷被称为直链烃（尽管分子不是直线的），而甲基丙烷称为支链烃
- 丁烷和甲基丙烷的结构式不同，它们是不同的化合物，具有不同的物理性质；例如丁烷的沸点为  $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，甲基丙烷的沸点为  $-17.7\text{ }^\circ\text{C}$

## 26-1 有机化合物和结构：概述

- 随着碳原子数的增加，结构异构体的数量迅速增加； $C_5H_{12}$ 只有三个异构体（思考有哪些），而 $C_{10}H_{22}$ 有75个， $C_{20}H_{42}$ 有超过300,000个
- 在第3章我提到有机结构通常通过键线式来表示，在一条线结束或与另一条线相连的地方都表示一个碳原子；此后假设有足够的氢原子与碳原子成键，使得碳原子形成四根化学键
- 碳链中碳原子通常画为锯齿状排列，这与分子的三维结构一致（画出 $C_5H_{12}$ 所有异构体的键线式）
- 早期的有机化学家经常根据新化合物的起源或特性进行命名，一些名称现在仍在普遍使用，例如柠檬酸、尿酸、蚁酸（甲酸）；吗啡名称源于睡眠（古希腊睡眠之神Morpheus）
- 如今每年合成数万个新化合物，IUPAC建议使用系统命名法进行描述



## 26-1 有机化合物和结构：概述

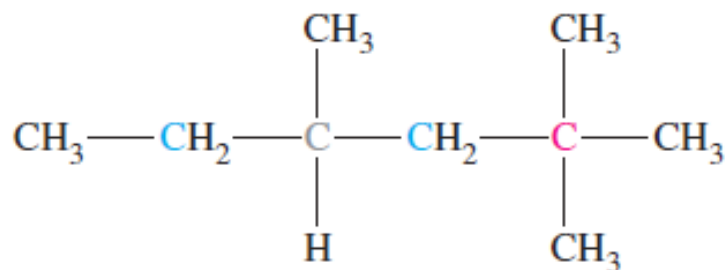
- 首先考虑只含碳碳单键的烃，其被称为饱和烃或烷烃； $\text{CH}_4$ 是甲烷； $\text{C}_2\text{H}_6$ 是乙烷； $\text{C}_3\text{H}_8$ 是丙烷，而丁烷（正丁烷）是直链异构体 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，异丁烷是支链异构体 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- $\text{C}_5\text{H}_{12}$ 的异构体称为正戊烷、异戊烷和新戊烷，但有更多碳原子数的烷烃就很难处理

Common Name	IUPAC Name	Structural Formula
Methyl	Methyl	$-\text{CH}_3$
Ethyl	Ethyl	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$
Propyl <sup>a</sup>	Propyl	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Isopropyl	1-Methylethyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\   \\ \phantom{\text{CH}_3\text{CH}} \end{array}$
Butyl <sup>a</sup>	Butyl	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Isobutyl	2-Methylpropyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$
<i>sec</i> -Butyl <sup>b</sup>	1-Methylpropyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \phantom{\text{CH}_3\text{CH}} \end{array}$
<i>tert</i> -Butyl <sup>c</sup>	1,1-Dimethylethyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\   \\ \phantom{\text{CH}_3\text{C}} \end{array}$

- 可将支链烷烃看成在主链上挂有侧链的烃，侧链是少了H的烷烃，这种原子团称为烷基， $-\text{CH}_3$ 是甲基， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 是丙基
- 烷基侧链也称为取代烷基，因为它取代了主链中的一个氢原子；一些烷基包含前缀，例如异丁基、仲丁基、叔丁基；伯、仲、叔、季表示碳原子的成键状态

## 26-1 有机化合物和结构：概述

- 烷烃链末端的碳原子总是伯碳；与伯碳原子相连的氢原子称为伯氢原子，去掉伯氢原子形成的烷基称为伯烷基
- 仲碳与另外的两个碳原子相连，叔碳与另外三个碳原子相连；去掉仲氢形成仲烷基，去掉叔氢形成叔烷基
- 与四个碳原子相连的碳称为季碳



2,2,4-trimethylhexane

C = primary carbon

C = tertiary carbon

C = secondary carbon

C = quaternary carbon

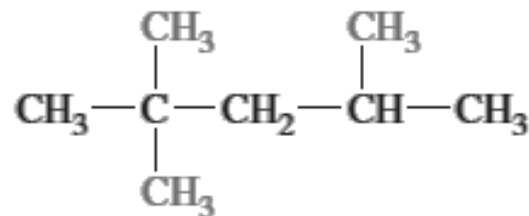


## 26-1 有机化合物和结构：概述

### ■ 烷烃的系统命名法：

1. 选择分子中最长的连续碳链，以该链的烃名称作为主名，10个碳内按天干（甲乙丙丁戊己庚辛壬癸），超过10按数字（十一，十二）
2. 主链的每个支链都是一个取代烷基
3. 对主链的C原子进行编号，使取代基出现在尽可能低的数字上
4. 根据每个取代基的化学特性和它所连接的C原子数命名每个取代基，相同的取代基合并只写一次
5. 数字之间用逗号隔开，不要用空格，数字和字母用连字符隔开
6. 按基团大小顺序列出取代基

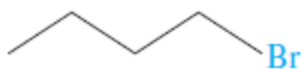
■ 例题：画出2,2-二甲基-4-叔丁基庚烷，命名



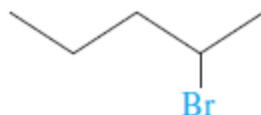
## 26-1 有机化合物和结构：概述

- 有机化合物通常包含除碳和氢之外的元素，这些元素作为一个或几个原子的原子组出现，称为官能团；此前已经学习了醇中的—OH羟基和羧酸中的—COOH羧基
- 官能团表见下页，官能团用红色表示；有机分子的物理和化学性质通常取决于存在的特定官能团；具有相同官能团的化合物通常具有相似的化学性质，因此研究有机化学的一种便捷方法是考虑与特定官能团相关的性质
- 某些情况下官能团只取代了烃中的H原子，例如醇类和卤代烷；命名醇类和卤代烷时，必须确定—OH羟基或卤原子在分子中的位置；戊烷—溴代之后可能得到1-溴戊烷、2-溴戊烷以及3-溴戊烷

1-Bromopentane



2-Bromopentane



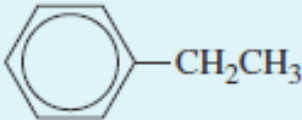
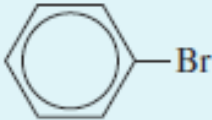
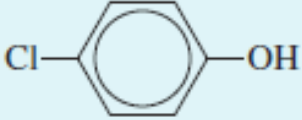
3-Bromopentane



## 26-1 有机化合物和结构：概述

Alkane	$R-H$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexane	—
Alkene	$\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array}$	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_3$	Pent-1-ene	1-Pentene
Alkyne	$-C\equiv C-$	$CH_3C\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Oct-2-yne	2-Octyne
Alcohol	$R-OH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	Butan-1-ol	1-Butanol
Alkyl halide	$R-X^c$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	1-Bromohexane	—
Ether	$R-O-R'$	$CH_3-O-CH_2CH_2CH_3$	1-Methoxypropane	Methyl propyl ether <sup>d</sup>
Amine	$R-NH_2$	$CH_3CH_2CH_2-NH_2$	Propan-1-amine	1-Propanamine, 1-aminopropane, Propylamine <sup>d</sup>
Aldehyde	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ CH_3CH_2CH_2C-H \end{array}$	Butanal	Butyraldehyde <sup>d</sup>
Ketone	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R' \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ CH_3CH_2CCH_2CH_2CH_3 \end{array}$	Hexan-3-one	3-Hexanone, ethyl propyl ketone <sup>d</sup>
Carboxylic acid	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-OH \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ CH_3CH_2CH_2C-OH \end{array}$	Butanoic acid	Butyric acid <sup>d</sup>

## 26-1 有机化合物和结构：概述

Ester	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	Methyl butanoate	Methyl butyrate <sup>d</sup>
Amide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	Butanamide	Butyramide
Arene	$\text{Ar}-\text{H}^e$		Ethylbenzene	—
Aryl halide	$\text{Ar}-\text{X}^c$		Bromobenzene	—
Phenol	$\text{Ar}-\text{OH}$		4-Chlorophenol	<i>p</i> -Chlorophenol

<sup>a</sup>The functional group is shown in red. R and R' represent alkyl groups.

<sup>b</sup>In the preferred IUPAC name, the carbon number is placed immediately before the part of the name to which it relates. For example, it appears before *ene* in the name of an alkene; before *-yne* in an alkyne; before *-ol* in the name of an alcohol; etc.

<sup>c</sup>X stands for a halogen atom: F, Cl, Br, or I.

<sup>d</sup>Common name.

<sup>e</sup>Ar stands for an aromatic (*aryl*) group, such as the benzene ring.

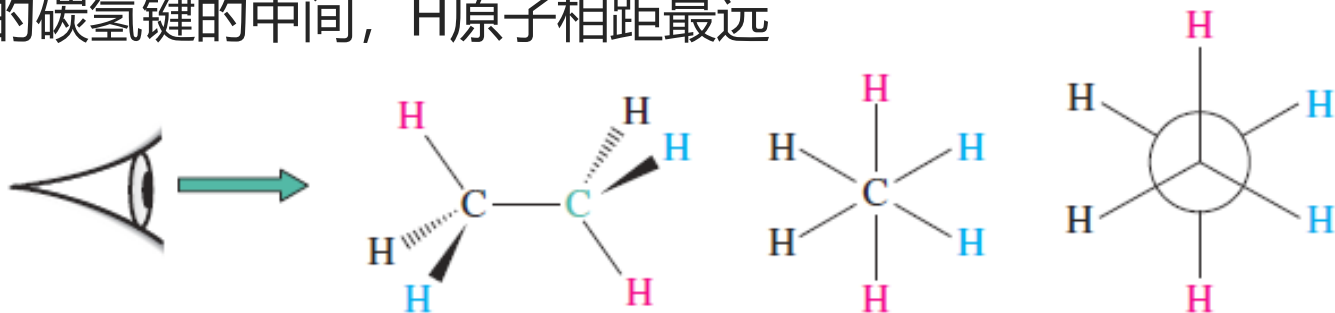
## 26-2 烷烃

- 烷烃分子的基本特征是它们只有一种碳碳键，这种单键被称为饱和的
- 烷烃可以很简单，如甲烷；也可以很复杂；其化学通式为 $C_nH_{2n+2}$ ，每个烷烃与前一个烷烃不同之处在于多了一个 $-CH_2-$ （亚甲基）
- 分子仅相差一个恒定单位的物质，例如 $-CH_2-$ ，被称为同系物，同系物通常有规律的化学和物理特性，例如烷烃的沸点与分子极化率和形状有关：直链分子之间的分子间吸引力最强，沸点最高；具有更紧凑结构的异构体具有更低的沸点

Formula	Isomer	Boiling Point, °C	Formula	Isomer	Boiling Point, °C
$C_4H_{10}$	Butane	-0.5	$C_6H_{14}$	Hexane	68.7
	Methylpropane	-11.7		3-Methylpentane	63.3
$C_5H_{12}$	Pentane	36.1		2-Methylpentane	60.3
	2-Methylbutane	27.9		2,3-Dimethylbutane	58.0
	2,2-Dimethylpropane	9.5		2,2-Dimethylbutane	49.7

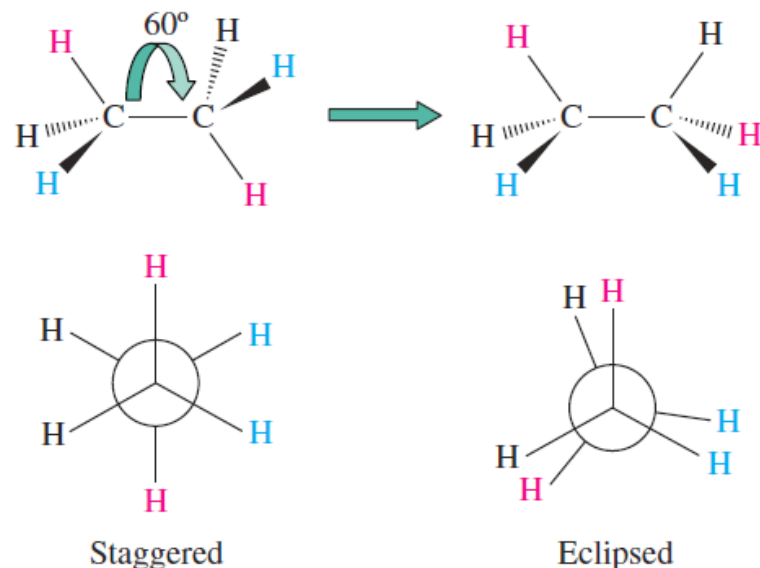
## 26-2 烷烃

- 通过球棒模型可以将烷烃分子相对碳碳 $\sigma$ 键的旋转进行可视化
- **构象**是分子中可能存在的不同空间排列，将 $\sigma$ 键旋转可将一种构象转化为另一种构象； $\text{CH}_3\text{CH}_3$ 分子存在无数种构象，但有两个构象是最为特别的
- 沿着碳碳键观察，我们用纽曼投影表示分子形状：朝向前方的碳原子位于三个碳氢键相交点处，后面的碳原子用圆圈表示；它的键从圆圈的外边缘开始画
- 纽曼投影用于表示由围绕键的旋转产生的原子空间排列，下图中的特殊构象是**交叉构象**：一个 $-\text{CH}_3$ 基团中的碳氢键正好位于另一个 $-\text{CH}_3$ 基团的碳氢键的中间，H原子相距最远



## 26-2 烷烃

- 将交错构象中的一个甲基绕C—C轴旋转60°，就变成了第二种构象；沿C—C轴观察，发现第一个碳原子上的所有氢原子与第二个碳原子上的氢原子重叠，称为**重叠构象**

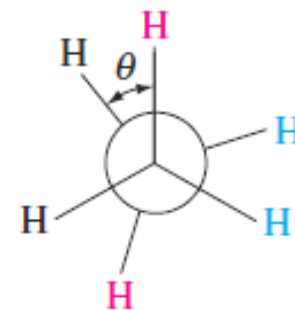
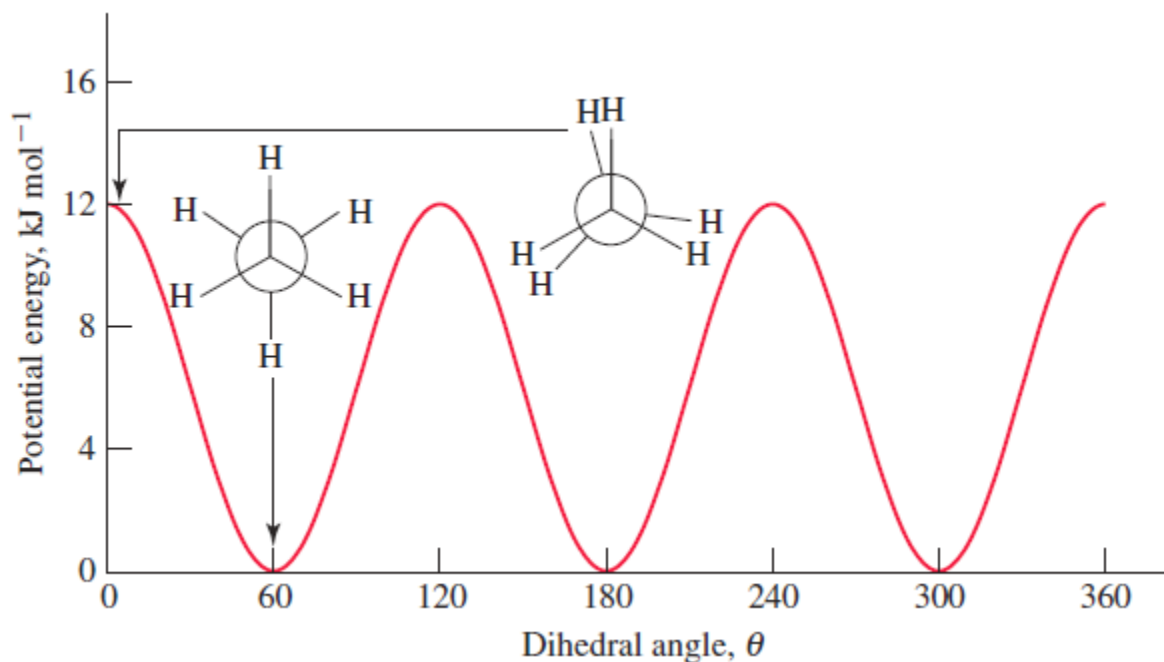


- 为了使纽曼投影式中的三个后方氢原子更清晰可见，绘制时稍微错开了一些；重叠构象合交叉构象之间的构象被称为扭式构象
- 一般来说重叠构象能量更高，乙烷两个构象之间能量差约 $12.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，这一能垒很小，因此室温下分子可迅速从一种构象转化为另一种构象
- 因此我们称为C—C键是可以自由旋转的；重叠构象能量更高，因为H原子与氢原子相互更加接近，电子之间产生排斥



## 26-2 烷烃

- 可用二面角 $\theta$ 的变化来表示构象之间的转换，二面角是H—C—C—H中两个H—C的夹角， $\theta = 0^\circ$ 分子为重叠式， $\theta = 60^\circ$ 时，分子为交叉式
- 乙烷分子构象之间转变的能量变化如图 所示，重叠和交叉构象之间的能量差异称为旋转或扭转能量；重叠构象中有三对C—H键相互排斥，因此每对C—H键的相互作用贡献 $4.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

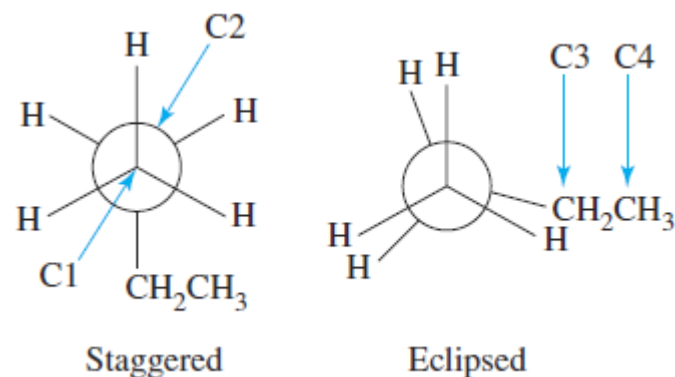


## 26-2 烷烃

- 下一个同系物丙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中C—C键也能旋转，其势能图与乙烷的势能图相似，但构象之间的能量差( $13.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ )比乙烷更大
- 丙烷的纽曼投影式和之前类似，只是其中一个H原子被甲基取代；丙烷的重叠构象中有两对C—H键相互作用以及一个C—H键和C— $\text{CH}_3$ 键的相互作用
- 假设每对C—H键的相互排斥和乙烷相同，那么C—H键和C— $\text{CH}_3$ 之间的排斥贡献为 $5.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；因此，C—H键和C— $\text{CH}_3$ 之间的相互作用比两个C—H键的相互作用更强

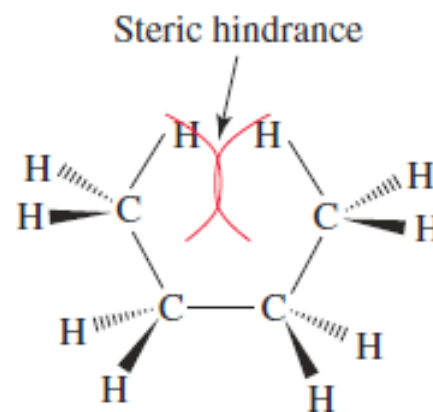
- 再下一个同系物是丁烷，其有三个C—C键，我们将碳原子依次编号为1 2 3 4，那么有两个不同的C—C键：12(34)之间以及23之间

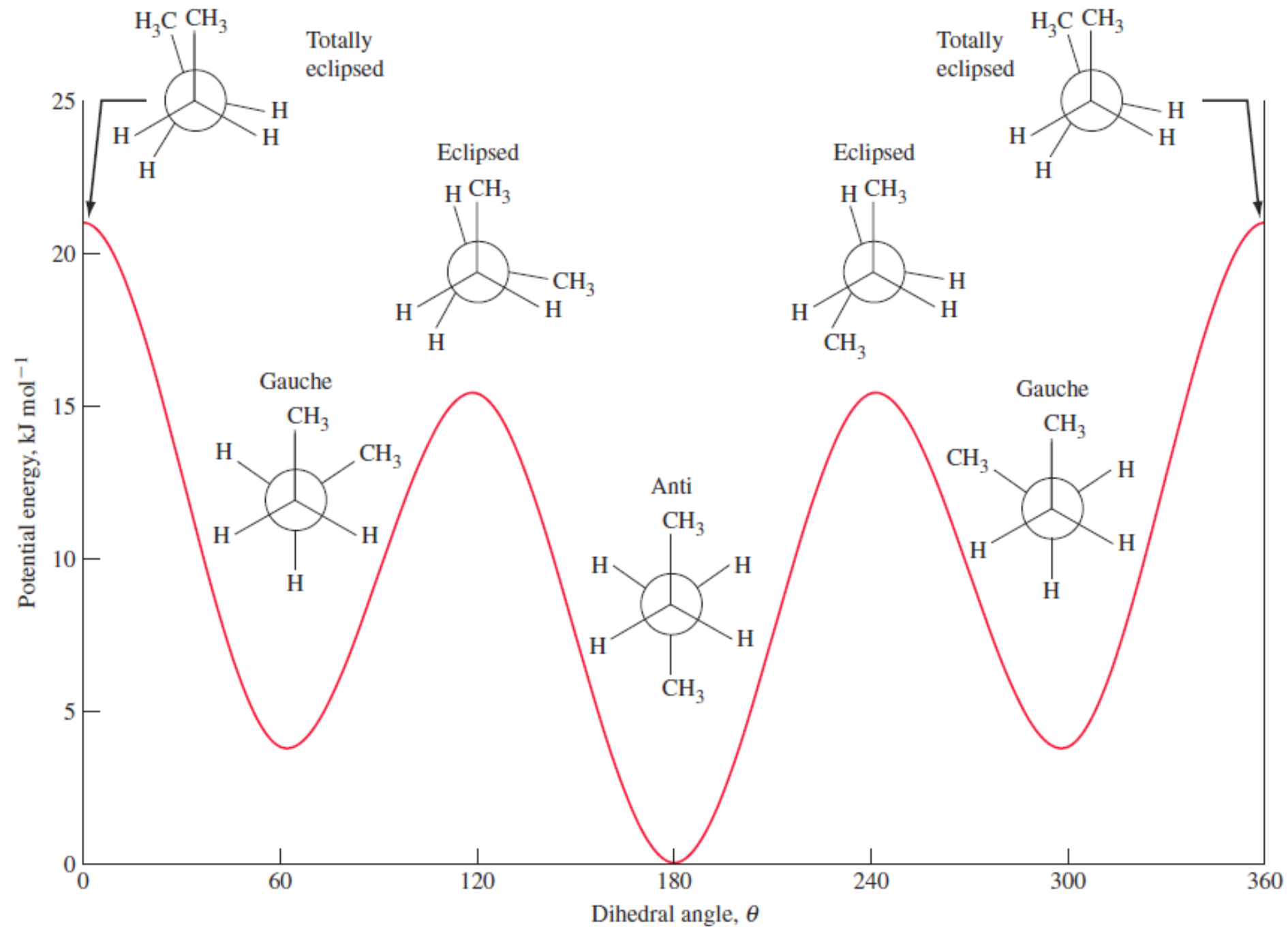
- 沿着 $\text{C}_1$ — $\text{C}_2$ 观察，其表现应当和丙烷类似



## 26-2 烷烃

- 沿着 $C_2—C_3$ 观察丁烷分子，有数个重叠和交叉的构象
- 重叠构象有两种：重叠和完全重叠；交错构象也有两种：反式和邻交叉式
- 完全重叠的能量最高，这种构象中两个最大的甲基距离最近；大取代基的排斥称为空间位阻
- 反式构象的能量最低，因为甲基离得尽可能远
- 另一种交错的构象具有彼此左右的甲基，称为邻交叉构象





## 26-2 烷烃

- 烷烃的主要来源是石油，但也有几种实验室方法可用于制备它们
- 在金属催化剂如Pt、Pd或Ni的存在下，不饱和烃（双键或三键）都可被氢化为烷烃



- 卤代烃与碱金属反应生成碳数翻倍的烷烃



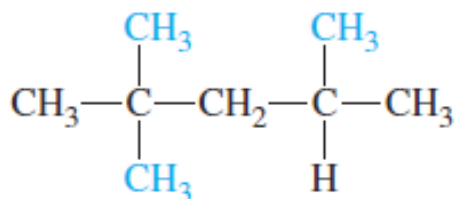
- 羧酸的碱金属盐可以与碱金属氢氧化物熔融得到比金属羧酸盐少一个碳的烷烃



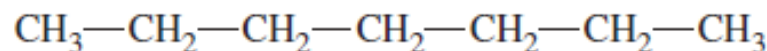
- 较低分子量的烷烃（甲烷和乙烷）主要来源于天然气；丙烷和丁烷溶解在石油中；它们可以作为气体提取并作为液化石油气(LPG)出售；高级烷烃是通过石油的分馏获得的，石油是500多种化合物的复杂混合物

## 26-2 烷烃

- 并非汽油中的所有碳氢化合物都同样受欢迎，因为有些碳氢化合物比其他碳氢化合物燃烧得更平稳
- 2,2,4-三甲基戊烷是辛烷的一种结构异构体，发动机性能优异，其辛烷值规定为100；庚烷发动机性能较差，它的辛烷值定为0
- 这两种碳氢化合物作为汽油评级的参考系统，通过确定与被测汽油的性能特征匹配的正庚烷和2,2,4-三甲基戊烷混合物的成分，确定辛烷值
- 例如具有与92%2,2,4-三甲基戊烷和8%庚烷的混合物相同性能的汽油被定为92号汽油



2,2,4-Trimethylpentane  
Octane rating: 100



*n*-Heptane  
Octane rating: 0

## 26-2 烷烃

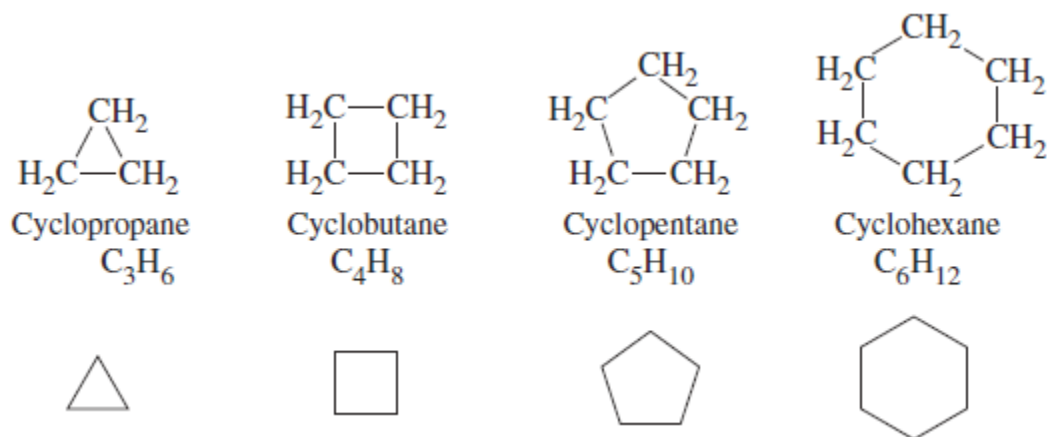
- 通过石油分馏获得的汽油的辛烷值为50-55，不能用于汽车；汽油通过催化热裂（热裂化或催化裂化），大的烃分子被分解成汽油范围内的分子；使用特殊催化剂可促进支链烃的产生
- 例如分子 $C_{15}H_{32}$ 可能会分解为 $C_8H_{18}$ 和 $C_7H_{14}$ ；重整或异构化过程将直链烃转化为支链烃和具有更高辛烷值的其他类型的烃
- 此外在催化热裂中，一些低分子量烃通过称为烷基化的过程重新结合成较高分子量的烃
- 抗爆化合物可进一步提高汽油的辛烷值；曾经四乙基铅 $(C_2H_5)_4Pb$ 被广泛使用，由于铅的毒性，铅添加剂已完全被淘汰；现在使用的添加剂包括甲醇和乙醇





## 26-3 环烷烃

- 链状烷烃分子式为 $C_nH_{n+2}$ ，但烷烃也可以以环状结构存在；这种烷烃称为环烷烃，饱和的环烷烃也叫脂环烃
- 简单的环烷烃可以看成直链烷烃的两端分别消除一个H原子后连接而成的，简单的环烷烃的分子式为 $C_nH_{2n}$ ，例如：

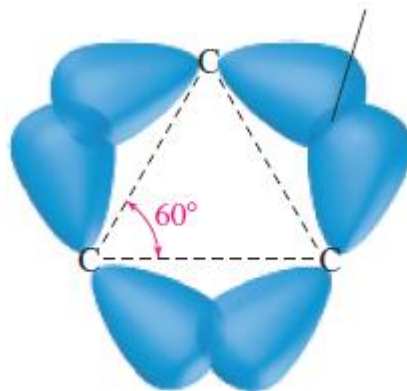


- 上图看起来环烷烃中碳原子都位于同一平面上，然而通常并非如此；环丙烷是唯一的碳原子在同一平面上的环烷烃

## 26-3 环烷烃



- 我们可以使用类似的命名规则来命名具有取代基的环烷烃；例如右边的化合物名称为1,1,3-三甲基环丙烷
- 有必要学习环烷烃中的成键方式，因为这些分子中， $sp^3$ 杂化的碳不一定键角等于 $109.5^\circ$ ；环丙烷中的C—C—C键角仅为 $60^\circ$ ，远小于理想键角，因此环丙烷分子会“受压”
- 环丙烷中碳 $sp^3$ 轨道的重叠较差，使得环丙烷中C—C键明显弱于丙烷和其他直链烷烃，因此环丙烷比直链烷烃更具反应性



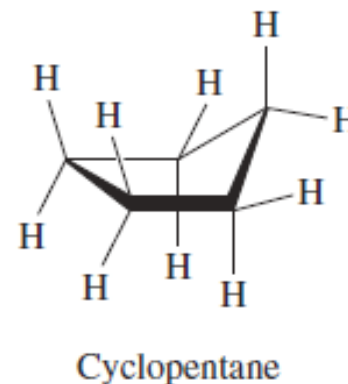
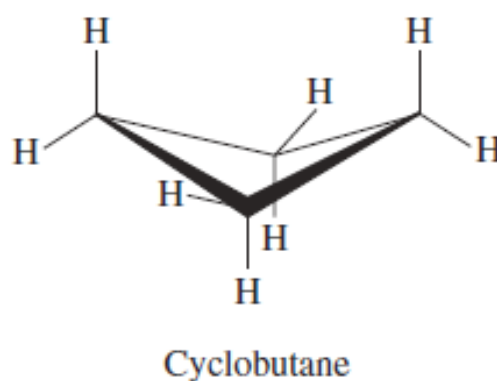
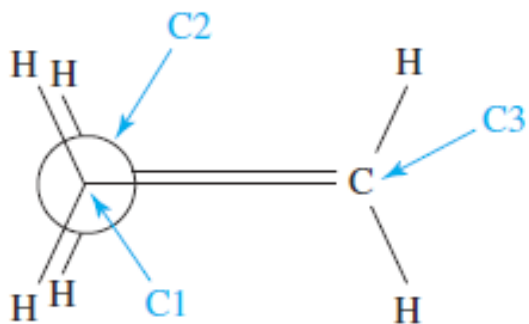
## 26-3 环烷烃

- 可以通过燃烧热估计环烷烃中的环张力；直链烷烃每添加一个CH<sub>2</sub>基团燃烧热增加约658 kJ mol<sup>-1</sup>
- 环烷烃的分子式可写成 (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>，假设环烷烃中连接CH<sub>2</sub>基团的C—C键与直链烷烃相同，那么n元环的环烷烃燃烧热应约为 -n×658 kJ mol<sup>-1</sup>
- 化合物燃烧时，环张力相关的能量以热量的形式释放，因此燃烧热比预期的更负
- 随着环丙烷到环己烷，环张力逐渐减少；环己烷环基本没有环张力

Alkane	Experimental $\Delta_{\text{comb}}H^\circ$	Contribution to $\Delta_{\text{comb}}H^\circ$ from Each Additional CH <sub>2</sub> Group	Cycloalkane	Experimental $\Delta_{\text{comb}}H^\circ$	Estimated $\Delta_{\text{comb}}H^{\circ\text{b}}$	Ring Strain <sup>c</sup>
propane	-2220		cyclopropane	-2092	-1974	118
butane	-2877	-657 <sup>a</sup>	cyclobutane	-2744	-2632	112
pentane	-3536	-659	cyclopentane	-3320	-3290	30
hexane	-4194	-658	cyclohexane	-3948	-3948	0

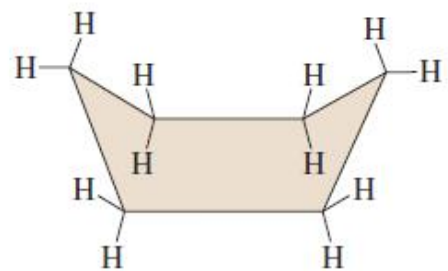
## 26-3 环烷烃

- 环丙烷和环丁烷有大量的环张力，环丙烷( $39 \text{ kJ mol}^{-1}$ )中每个 $\text{CH}_2$ 基团的环张力明显高于环丁烷( $28 \text{ kJ mol}^{-1}$ )
- 环丙烷张力高，不仅因为C—C轨道重叠不良，还因为该分子中的碳氢键之间的排斥；环丙烷的纽曼投影如下图
- 环丙烷中碳原子处于同一平面，但其他环烷烃不在同一平面上：环丁烷和环戊烷分子都会轻微弯曲，形成弯折而不是平面的环
- 这些分子弯折时，部分或全部氢原子离开完全重叠的构象，减轻与碳氢键重叠相关的排斥力，但代价是进一步降低已紧张的C—C—C键角

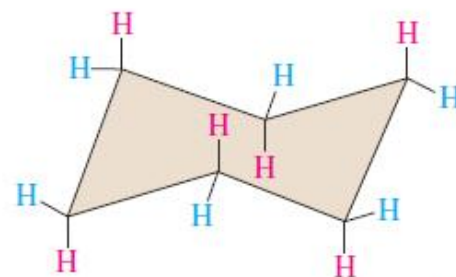
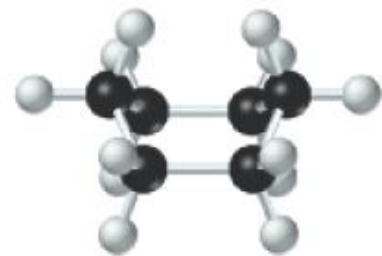


## 26-3 环烷烃

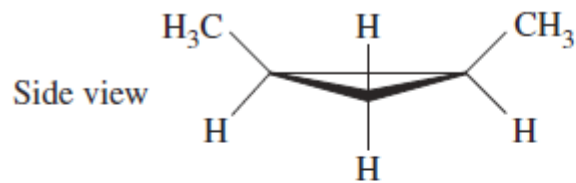
- 环己烷有两个最重要的构象，被称为船式和椅式；船式构象比椅式构象更不稳定（能量高  $29 \text{ kJ mol}^{-1}$ ）；环己烷还有其他构象，但我们现在不会学习
- 环烷烃中的环有两个不同的面，考虑环丙烷的球棒模型，1,2-二甲基环丙烷存在两个异构体，包括顺(cis)-1,2-二甲基环丙烷和反(trans)-1,2-二甲基环丙烷



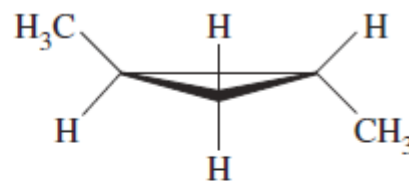
(a)



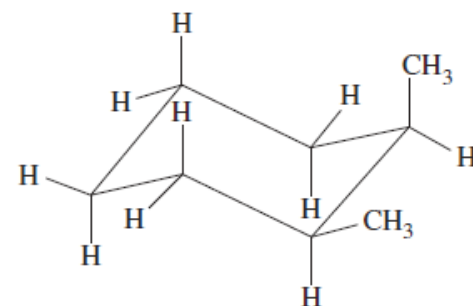
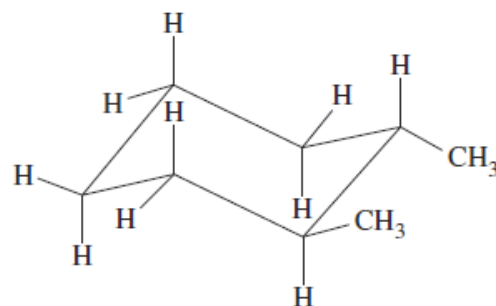
(b)



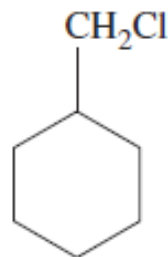
Top view



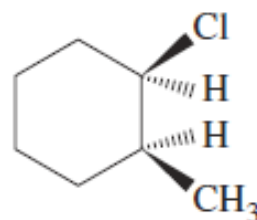
## 26-3 环烷烃



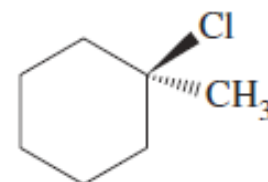
- 1,2-二甲基环己烷也有顺式和反式异构体；顺式异构体中，两个取代基在环的同一面上；反式异构体中，它们在相反的面上
- 要将顺式异构体转化为反式异构体，必须破坏并重新成键；（反之亦然）；顺反异构是一种更普遍的异构现象，称为**立体异构**
- **立体异构体**的原子和键的数量和类型是相同的，但某些原子在空间中的取向不同
- 二取代的环烷烃有许多异构体，例如氯代甲基环己烷有八种异构体，其中三种如下：



Chloromethylcyclohexane



*cis*-1-chloro-2-methylcyclohexane

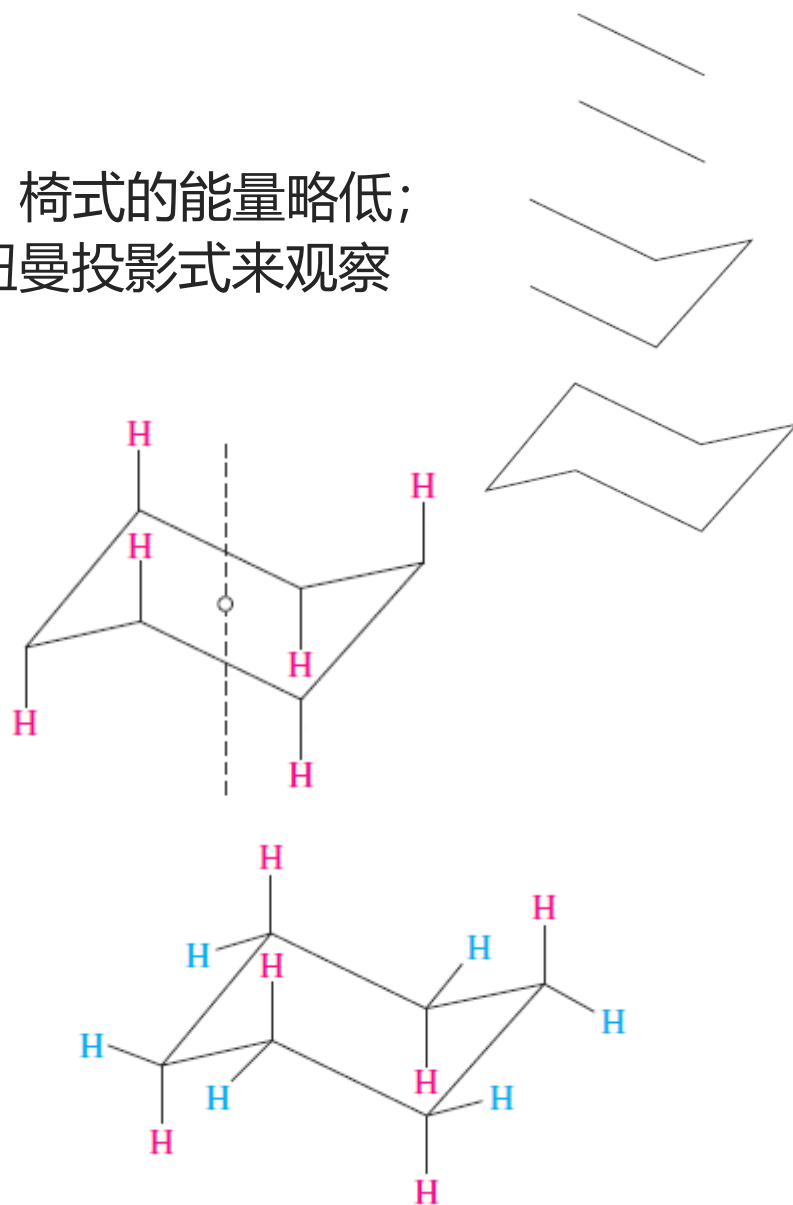


1-chloro-1-methylcyclohexane

## 26-3 环烷烃

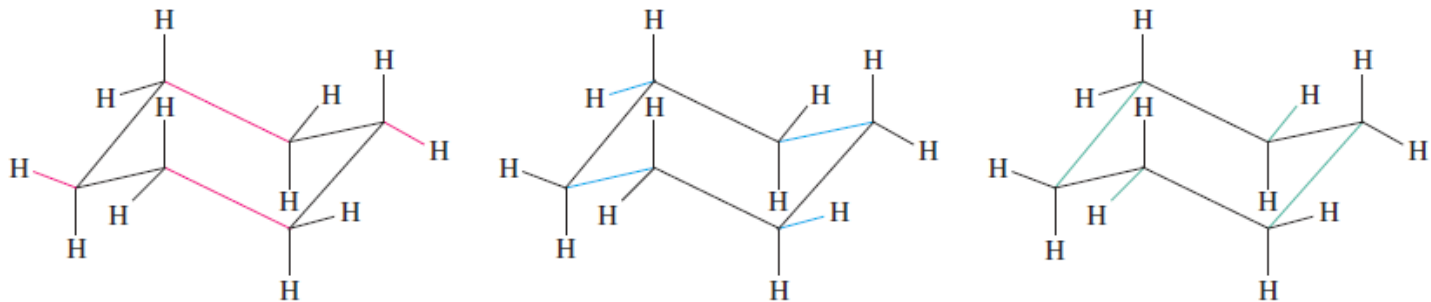
- 环己烷椅式和船式的键角均约为 $109.5^\circ$ ，椅式的能量略低；我们首先来画一下环己烷椅式，然后用纽曼投影式来观察

1. 画两条稍微倾斜的平行线
  2. 用一个朝上的角连接下端
  3. 用一个向下的角连接上端
  4. 为每个碳原子添加一个直立的氢原子：碳原子向上时氢原子向上直立；当碳原子向下时向下；它们平行于穿过环己烷环中心的假想线
  5. 为每个碳原子添加一个平伏氢原子，平伏氢原子的键指向侧面，并使得碳原子获得四面体排列
- 图中直立氢为红色，平伏氢为蓝色

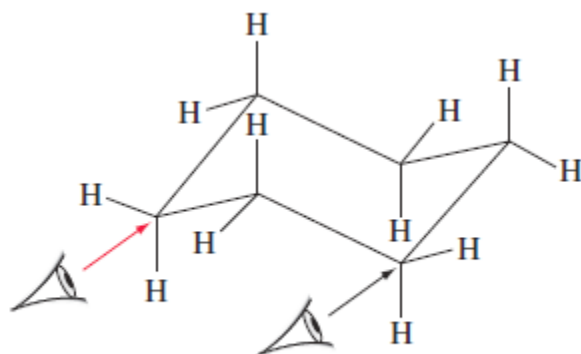




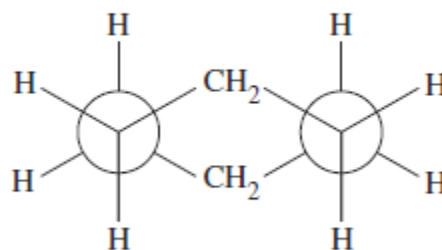
## 26-3 环烷烃



- 有两种类型的氢原子：直立和平伏；绕着环移动时，直立氢原子上下交替出现，；平伏氢原子也有类似的变化
- 如果我们沿着一对彼此平行的C—C键观察分子，则可以构建环己烷椅子形式的纽曼投影，如下所示：
- 椅式构象的纽曼投影表明碳氢键是交错的；但船式构象中的一些碳氢键相互排斥，因此船型的能量高于椅型，稳定性较差

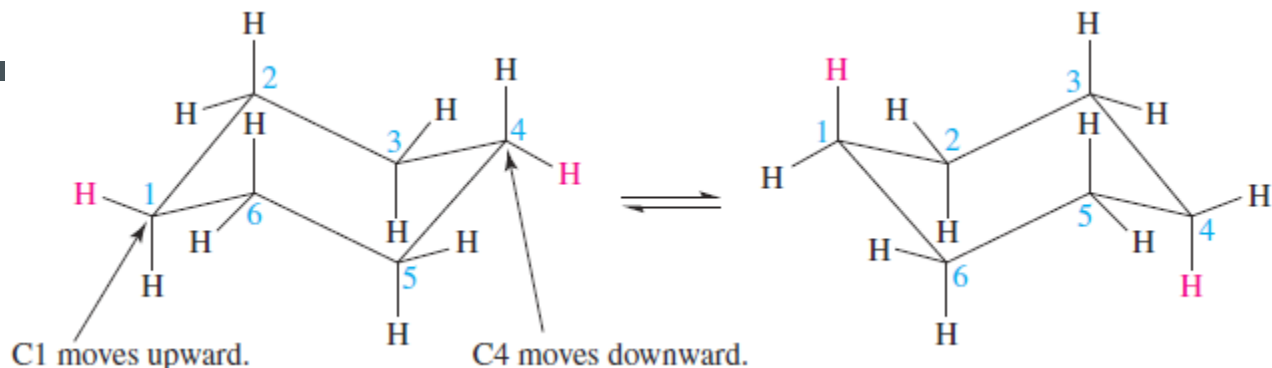


Line structure

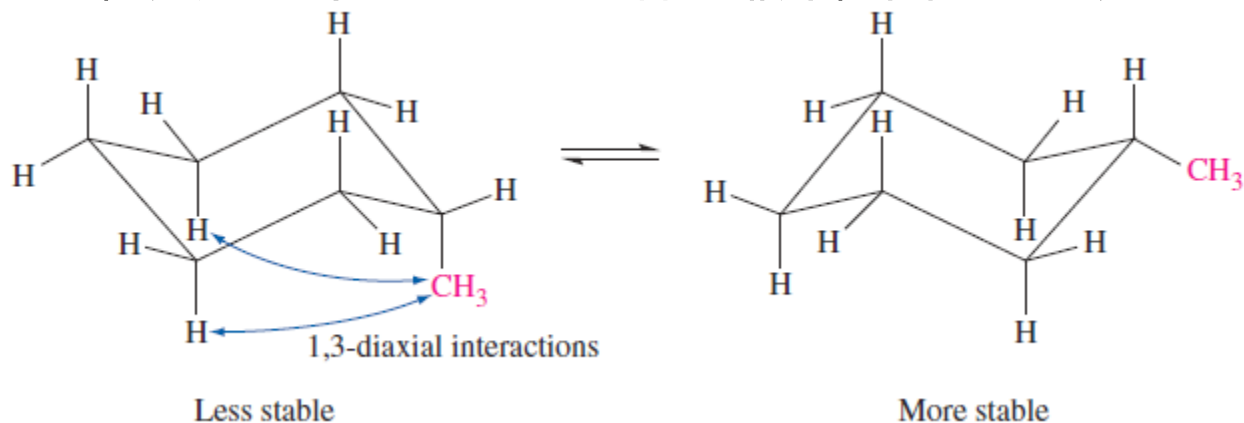


Newman projection

## 26-3 环烷烃

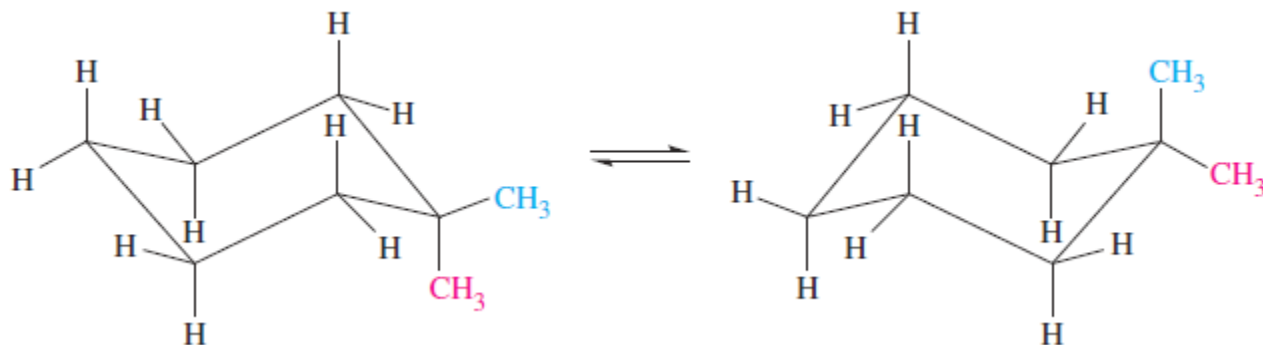


- 环己烷分子在两个稳定的椅式构象之间快速相互转化，称为环翻转；当环从一种椅式构象翻转到另一种椅式构象时，构象中的每个直立氢都变成另一种构象中的平伏氢，反之亦然
- 在室温下，环己烷环每秒进行大约100,000次环翻转
- 环己烷的两种椅式构象是等价的，具有完全相同的能量；但当环己烷中的H原子被取代基取代时，椅式构象能量不再相同，例如甲基环己烷
- 甲基直立时，其余两个直立的H有相互排斥，因此能量更高



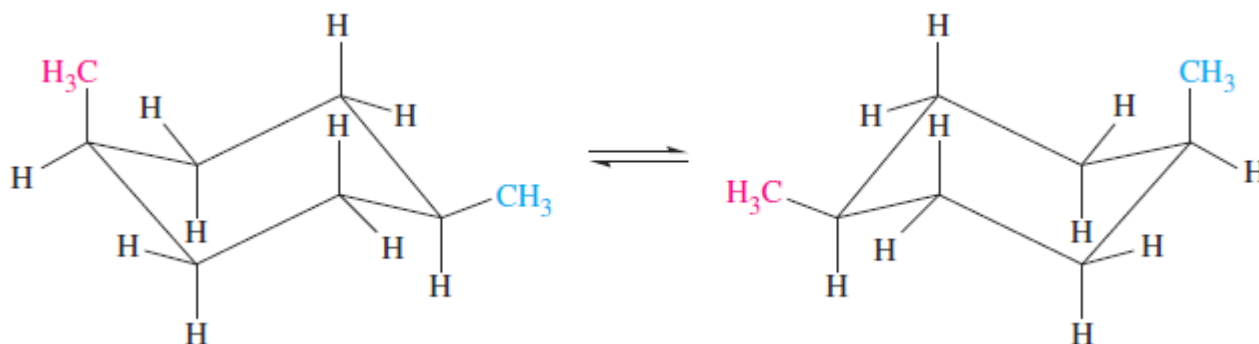
## 26-3 环烷烃

- 可以测量几种单取代环己烷的直立和平伏形式之间的能量差
- 对于烷基，直立和平伏之间的能量差随着基团的大小而增加，表明越大的基团空间位阻越明显，特别是叔丁基环己烷
- 在室温下，叔丁基环己烷只有约0.01%以直立构象异构体存在，叔丁基基本处在平伏位置下
- 如果有两个取代基，它们会竞争平伏位置；一般来说，较大的基团处平伏位上
- 比较二甲基环己烷的一些异构体，1,1-二甲基环己烷翻转前后能量相等

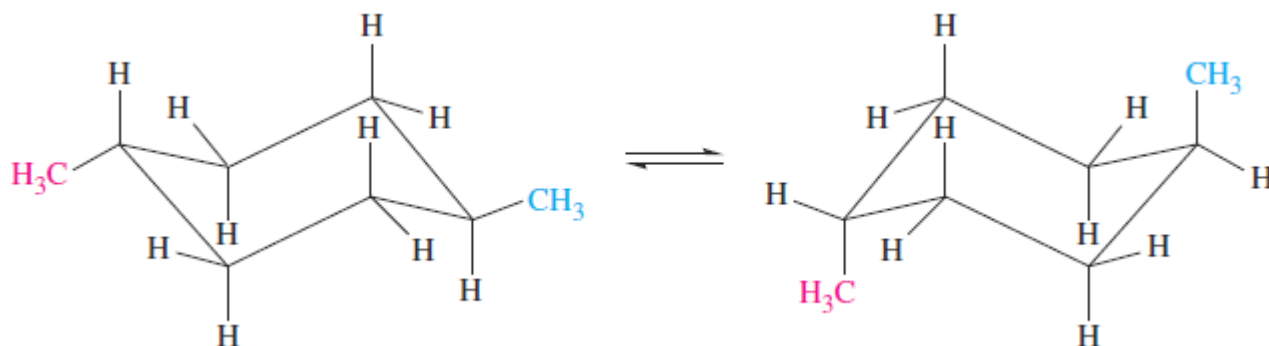


## 26-3 环烷烃

- cis-1,4-二甲基环己烷的椅式构象各有一个直立甲基和一个平伏甲基，能量相同：



- 反式异构体两种椅式构象不同：



Substituent	$\Delta G^\circ$ , $\text{kJ mol}^{-1}$
—H	0
—CH <sub>3</sub>	7.1
—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7.3
—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.2
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	21

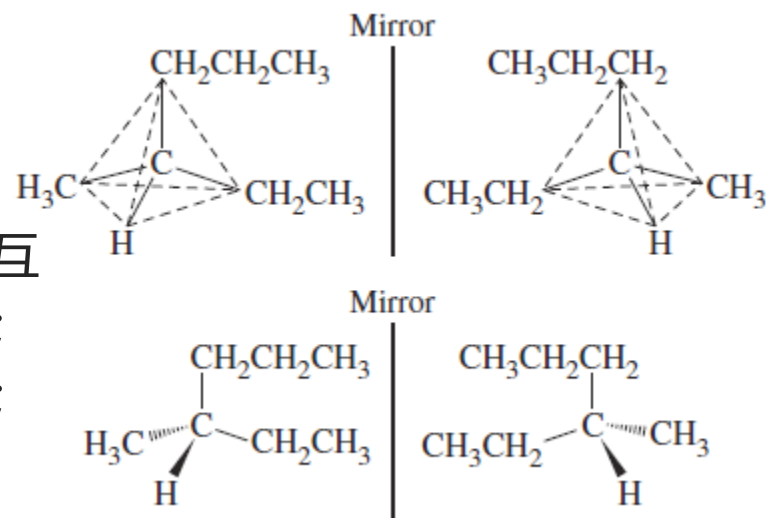
- 两甲基处平伏位能量要低14.2  $\text{kJ mol}^{-2}$ ，是表中的两倍

## 26-4 有机化合物的立体异构

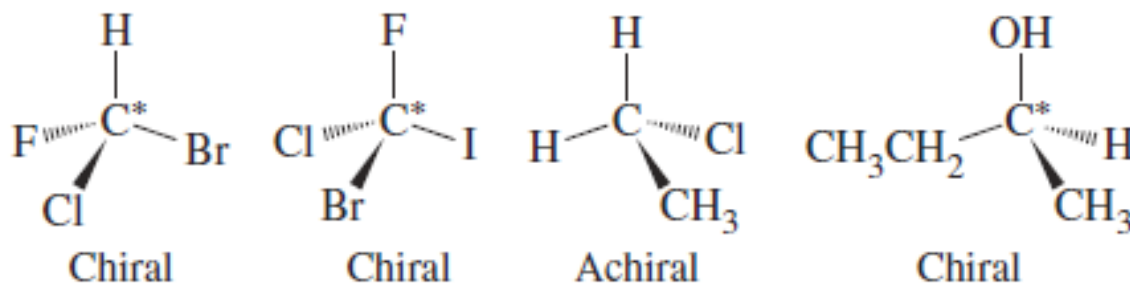
- 异构体包括结构异构体和立体异构体，立体异构体分为对映异构体（例如配合物的旋光性）和非对映异构体（例如trans和cis）
- 在本节中我们将关注另一种形式的立体异构——对映异构；当有机化合物具有不对称碳时通常会出现对映异构
- 不对称碳也称为手性碳，是与四个不同基团结合的碳；具有不对称碳原子的分子以立体异构体的形式存在，如果不破坏和重新形成键就不能相互转化；具有不对称碳原子的分子在生物化学中占有重要地位
- 光学活性化合物的溶液可以旋转偏振光平面，光学活性的要求是分子是不对称的——也就是说，它的镜像不能叠加在原始分子上
- 当连接到C原子的所有四个基团都不同时，则可能出现旋光性

## 26-4 有机化合物的立体异构

- 3-甲基己烷的两个异构体不可重叠，它们互为镜像；这两种异构体被称为对映异构体；不能叠加在其镜像上的分子称为**手性分子**；而可叠加在其镜像上的化合物是非手性的

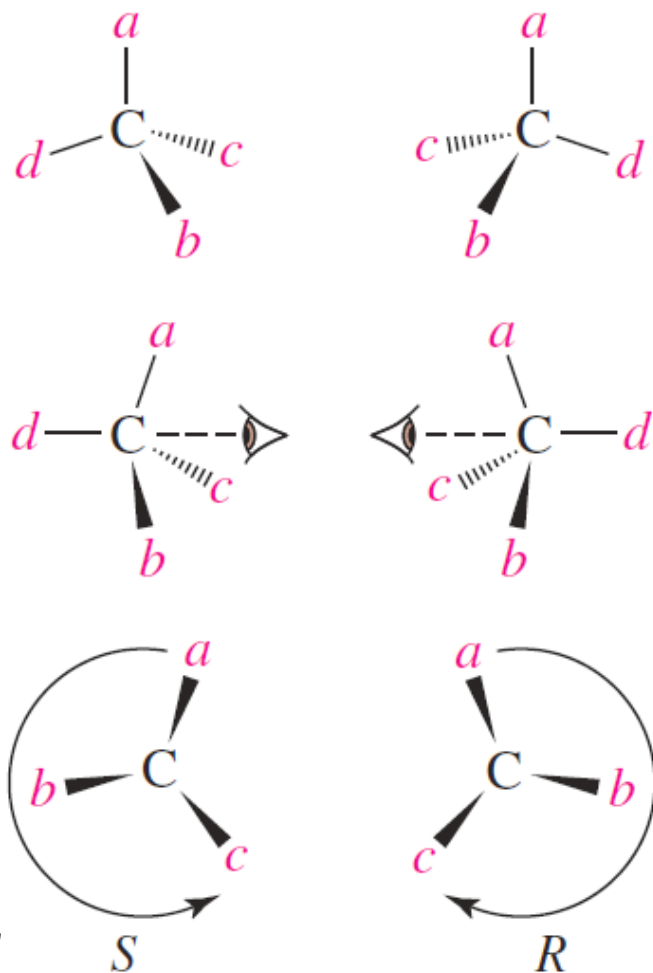


- 为了清晰地表示两种异构体，使用虚和实的楔形线表示，下面给了一些例子；手性分子都包含一个与四个不同取代基相连的原子，该C原子被称为不对称或立体中心，有时用星号表示
- 具有一个立体中心的分子总是手性的，但包含一个以上立体中心的分子不一定是手性的



## 26-4 有机化合物的立体异构

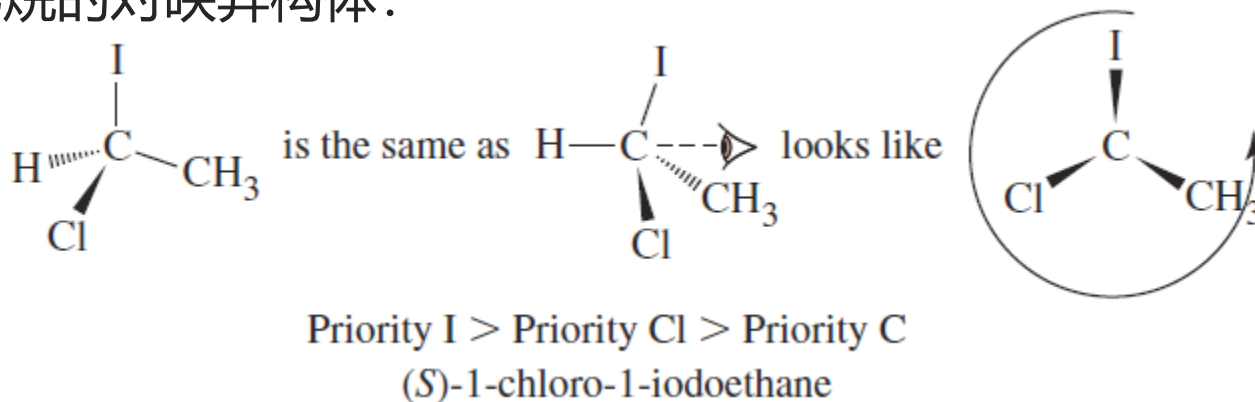
- 为了区分两种对映异构体，通过RS系统来指定
- 首先按优先级递减的顺序排列四个取代基，排列规则之后叙述；假设在假设的化合物Cabcd中，取代基a的优先级最高，其次是b、c和d
- 使最低优先级的取代基——d，尽可能远离观察者；如果从a到b到c是顺时针的，立体中心的构型被命名为R；相反如果序列是逆时针，立体中心被命名为S
- 符号(R)或(S)作为前缀添加到手性化合物的名称中，如(R)-2-氯丁烷和(S)-2-氯丁烷
- 外消旋混合物用(R, S)表示，如(R, S)-2-氯丁烷



## 26-4 有机化合物的立体异构

■ 取代基指定优先级的规则如下：

1. 原子序数较高的取代原子优先于原子序数较低的取代原子，1-氯-1-碘乙烷的对映异构体：



2. 若两个取代基原子优先级相同，则沿两个取代基链前进，直到达到不同的点；此时原子序数较高的原子更加优先。因此乙基优先于甲基，因为乙基（X—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>）的碳上连着1C2H，而甲基（X—CH<sub>3</sub>）是3H

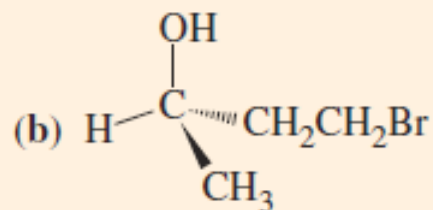
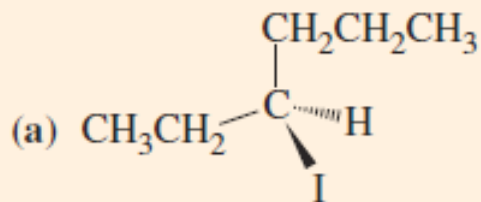
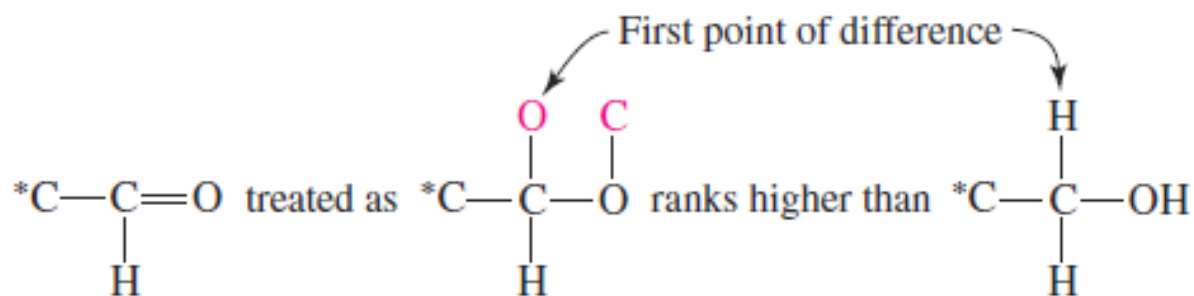
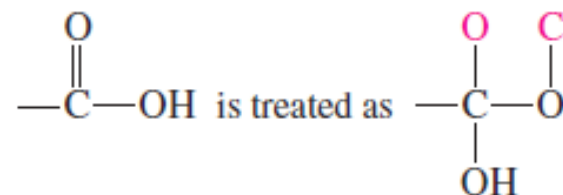
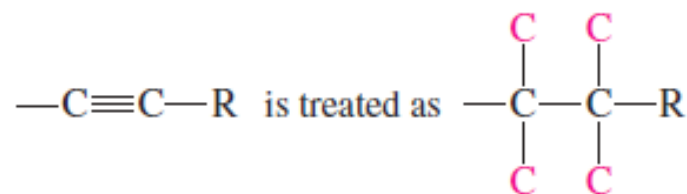
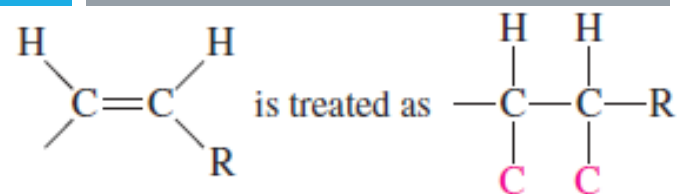


## 26-4 有机化合物的立体异构

- 注意判断优先性是从第一个差异点做出的，例如异丙基 (X—CH(CH<sub>3</sub>)—CH<sub>3</sub>) 比2-氯乙基 (X—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>Cl) 优先

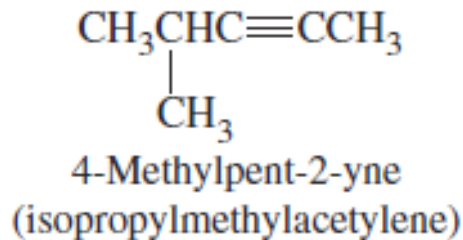
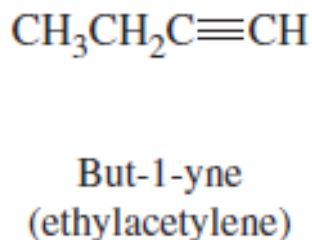
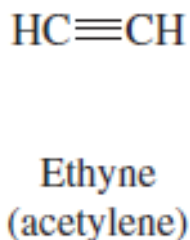
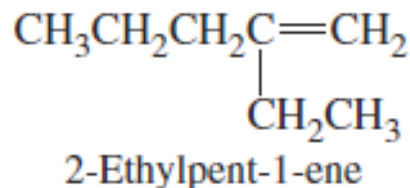
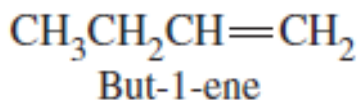
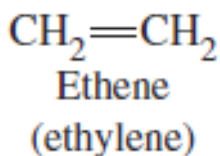
### 3. 双键和三键被视为多次复制后的单键

- 例如—CH<sub>2</sub>OH的优先级低于—CHO
- 例题：命名：



## 26-5 烯烃和炔烃

- 直链或支链烷烃的分子式为 $C_nH_{2n+2}$ ，是含氢量最高的烃；若某烃的氢原子数相比直链烷烃更少，碳原子必须连接成环，或形成碳碳多重键，或两种情况都有，才能保证每个碳都形成4根键
- 在本节中重点介绍包含双键或三键的烃类，这样的分子是不饱和的；如果分子有一个碳碳双键，则碳氢化合物是单烯烃，通式为 $C_nH_{2n}$ ；单炔烃中有一个碳碳三键，通式为 $C_nH_{2n-2}$
- 一些烯烃和炔烃的系统名称如下

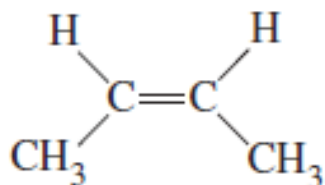


## 26-5 烯烃和炔烃

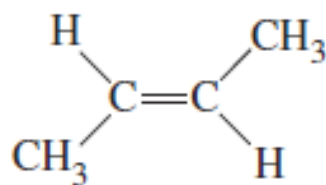
- 命名烯烃和炔烃的规则：
  1. 选择包含多重键的最长链作为主链
  2. 对链的碳原子进行编号，将多重键放在尽可能低的编号中
  3. 烯烃命名为天干+烯，炔烃为天干+炔，天干之前加入n-表示多重键的位置
- 因此2-乙基-1-戊烯中，包含多重键的最长链是五碳链，双键位于第一个和第二个碳之间，乙基连接到第二个碳原子上
- 烯烃在物理性质上与烷烃相似，常温下含有2~4个碳原子的烯烃为气体；5到18的是液体；超过18的是固体
- 通常炔烃的沸点高于其对应的烷烃和烯烃

## 26-5 烯烃和炔烃

- 2-丁烯分子 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 和1-丁烯 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 分子的双键位置不同，是结构异构体；但2-丁烯可能存在另一种异构现象，如下两个结构所示：



(a) *cis*-but-2-ene

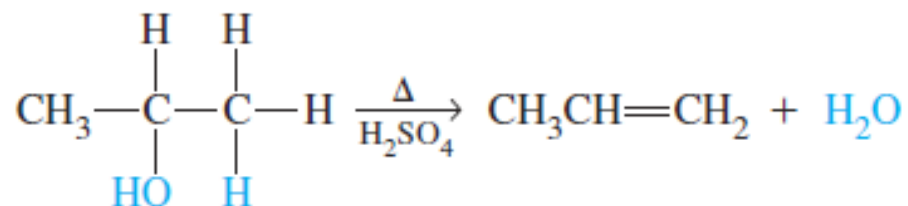


(b) *trans*-but-2-ene

- 2-丁烯的两种异构体是立体异构体，因为它们具有完全相同的结构，但它们的原子在空间中的空间排列不同
- C原子之间的双键由杂化轨道头碰头重叠形成 $\sigma$ 键和p轨道的肩并肩重叠形成 $\pi$ 键组成；由于 $\pi$ 键的存在，双键不能旋转
- 两个分子之间不能简单地通过旋转 $180^\circ$ 来转化；为了区分两分子，左边的为*cis*-2-丁烯，右边的为*trans*-2-丁烯

## 26-5 烯烃和炔烃

- 分子结构不同，物理性质也不同；顺-2-丁烯的熔点为 $-139^{\circ}\text{C}$ ，反-2-丁烯的熔点为 $-106^{\circ}\text{C}$ ；顺-2-丁烯的沸点为 $3.7^{\circ}\text{C}$ ，反-2-丁烯的沸点为 $0.9^{\circ}\text{C}$
- 烯烃实验室制备一般使用**消除反应**，反应中原子从碳链上的相邻位置移除；消除反应会产生小分子，并在碳原子间形成一个额外的键：



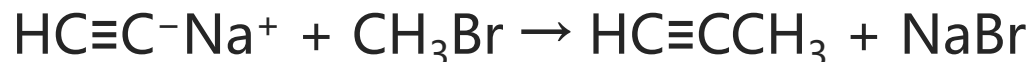
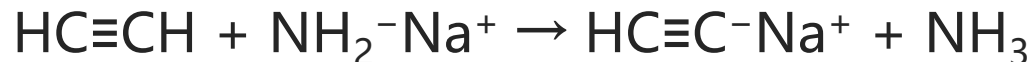
- 化学工业上最重要的烯烃是乙烯，其主要用途是制造聚合物，也用于制造其他有机化学品；上述反应在乙烯的商业生产中相对不重要，乙烯主要通过其他烃的热裂获得

## 26-5 烯烃和炔烃

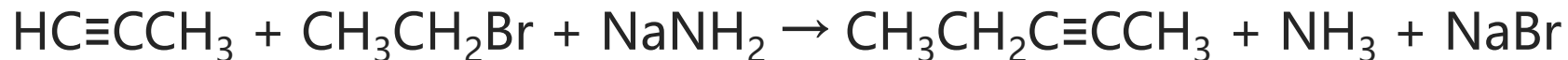
- 最简单的炔烃是乙炔，它可以由煤、水和石灰石通过三步法制备：



- 大多数其他炔烃是通过利用C—H键的酸性，由乙炔制备的；非常强的碱（例如氨基钠）存在下， $\text{NH}_2^-$ 从乙炔中夺取质子形成氨和乙炔钠，乙炔钠可以与烷基卤反应：

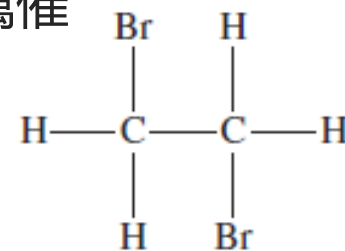
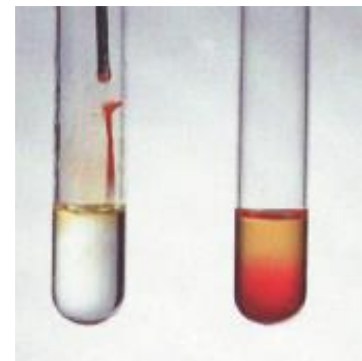
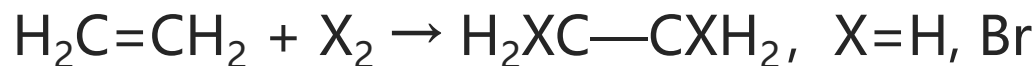


- 反应可继续发生，例如合成2-戊炔：



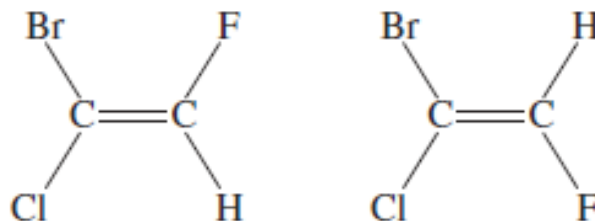
## 26-5 烯烃和炔烃

- 曾经乙炔是化学工业中最重要的有机原料之一，目前乙炔的主要用途是制造用于聚合物生产的其他化学品，如氯乙烯  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ，进而聚合为聚氯乙烯(PVC)
- 乙炔还用于获得用于各种应用的高温火焰，乙炔在过量氧气中的燃烧产生的乙炔焰温度极高，乙炔的燃烧焓( $-1300 \text{ kJ mol}^{-1}$ )非常负，因为乙炔的生成焓非常正( $226.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ )
- 化学家使用烯烃和炔烃来制造其他化合物，很多反应发生在  $\pi$  键上，例如**加成反应**；反应中原子或原子团加成到双键或三键两侧的碳原子上，例如烯烃的氢化
- 某些加成反应可用于简单定性分析，例如  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  在金属催化剂下可吸收  $\text{H}_2$ ，乙烯也可以与溴水  $\text{Br}_2(\text{aq})$  反应：

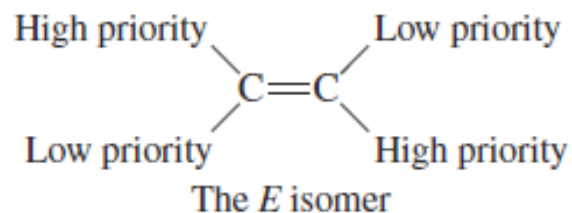
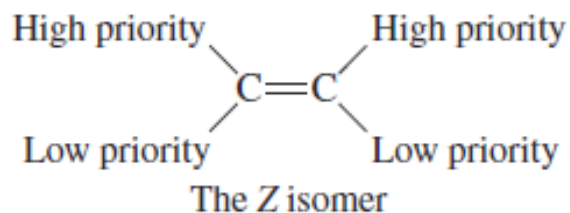


## 26-5 烯烃和炔烃

- 顺反命名法不适用于高度取代的烯烃，例如1-溴-1-氯-2-氟乙烯的立体异构体：



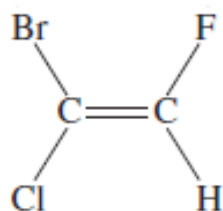
- 左边的结构中，F与Br是顺顺式的，F与Cl是反式的；右边的结构中，F与Cl是顺式的，F与Br是反式的；显然顺反不适合描述高度取代的烯烃
- 我们使用EZ系统进行命名，使用之前学习的RS系统的优先级规则判断烯烃上四个取代基的顺序，如果优先级最高的两个基团位于同侧，则指定为Z；反之用E表示



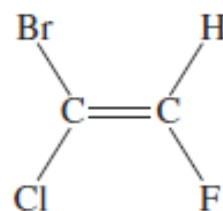


## 26-5 烯烃和炔烃

- 可以使用EZ系统来命名1-溴-1-氯-2-氟乙烯的两种立体异构体

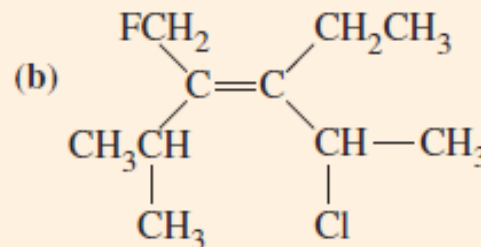
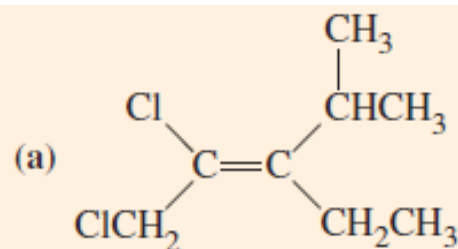


(Z)-1-bromo-1-chloro-2-fluoroethene



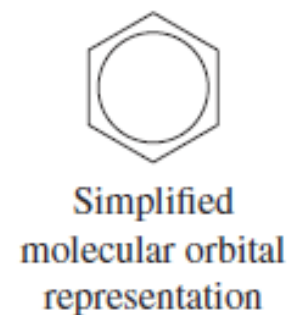
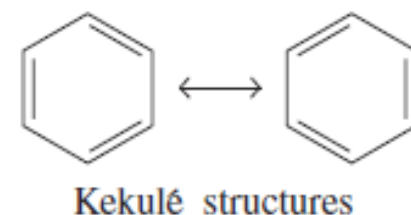
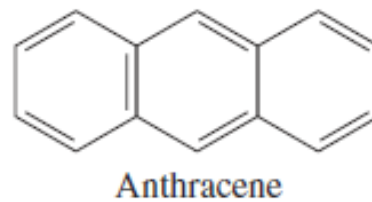
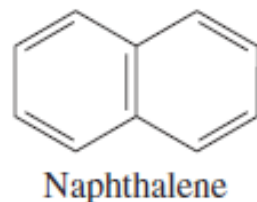
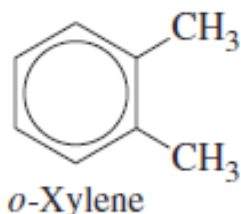
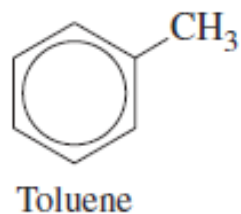
(E)-1-bromo-1-chloro-2-fluoroethene

- 注意，和RS命名法一样，E或Z放在括号中
- EZ命名系统可用于所有烯烃立体异构体；但很多化学家还是用顺式和反式来表示简单的烯烃
- 例题：命名



## 26-6 芳烃

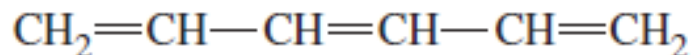
- 芳烃具有芳香环——不饱和的环状结构；大多数芳烃基于苯 $C_6H_6$
- 我们在11章已学过苯分子的成键方式，苯在有机化学中表示方式和芳香烃的例子如下



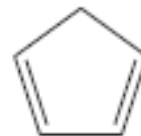
- 甲苯和邻二甲苯是取代苯，萘和蒽具有稠合苯环；环稠合在一起时，所得结构比起始结构少两个C和四个H原子；因此萘的分子式为 $C_{10}H_8$ ；蒽的分子式是 $C_{14}H_{10}$ ；稠环中的单双键排列代表分子可能的共振结构之一

## 26-6 芳烃

- 芳烃高度易燃，应始终小心处理；长时间吸入苯蒸气会导致红细胞和白细胞的生成减少，苯是一种致癌物质。
- 芳香分子结构表明它们有两个共同特征：
- 包含排列在具有共轭系统的平面环中的碳原子，价键理论认为环原子之间的成键方式是交替的单双键，整个环都这样，导致电子能量降低
- 与双键相关的 $\pi$ 电子云必须包含 $(4n+2)$ 个电子，其中 $n=0,1,2$ ：苯分子的 $\pi$ 电子云中有六个电子；萘有10个；蒽有14个
- 1,3,5-己三烯和1,3-环戊二烯都不是芳香性的，1,3,5-己三烯的共轭系统中有六个 $\pi$ 电子，但它不是环状的；1,3-环戊二烯分子是环状的，但其共轭系统不是完全的，且只有四个 $\pi$ 电子



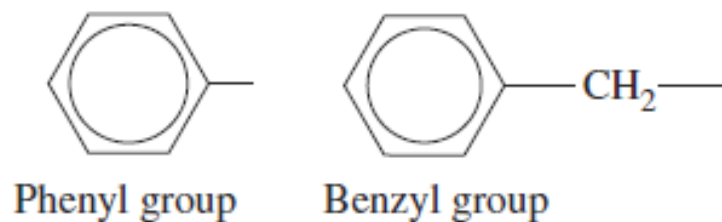
Hexa-1,3,5-triene (preferred)  
or 1,3-5 hexatriene



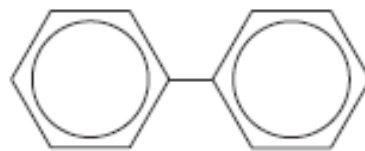
Cyclopenta-1,3-diene (preferred)  
or 1,3-cyclopentadiene

## 26-6 芳烃

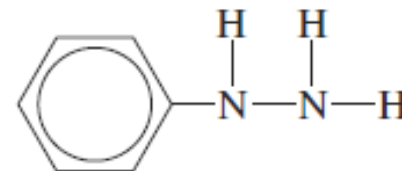
- 苯及其同系物与其他烃类相似，不溶于水，溶于有机溶剂
- 芳烃的沸点略高于质量相似的烷烃，己烷的沸点为69 °C，而苯的沸点为80 °C；苯的平面结构和离域电子可以解释，其增加了分子之间的吸引力
- 苯的对称结构使得晶体中分子加紧密堆积，因此熔点高于己烷：苯在5.5 °C熔化，己烷在-95 °C熔化
- 两个重要的芳族官能团是苯基和苄基，当苯分子中六个等价H原子的某个被去除就得到苯基；苄基是苯基取代甲基中的一个H原子而获得的



## 26-6 芳烃



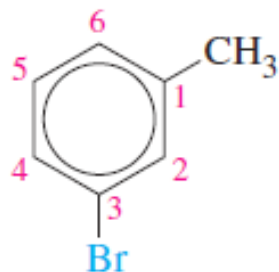
Biphenyl



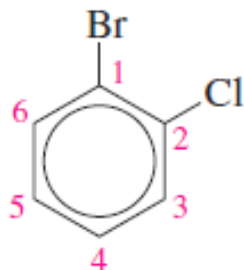
Phenylhydrazine

- 两个苯基可以键合在一起，得到联苯；苯基可以是其他分子中的取代基，如苯肼，其用于检测糖类
- 其他原子或基团可以取代苯分子上的H原子，为了命名这些化合物，我们对环中的C原子编号
- 如果芳香族化合物的名称基于苯以外的名称（例如甲苯），则特征取代基（例如甲苯中的—CH<sub>3</sub>）所在的碳是1号
- 不然则按顺序列出取代基，并对环中的碳进行编号，使取代基以尽可能小的数字出现
- 例如1-溴-2-氯苯，或2-溴氯苯

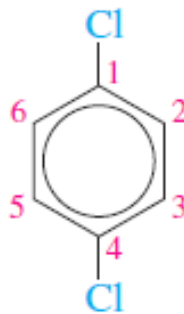
## 26-6 芳烃



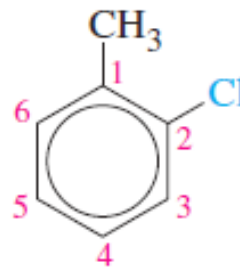
3-Bromotoluene  
(*m*-bromotoluene)



1-Bromo-2-chlorobenzene  
(*o*-bromochlorobenzene)



1,4-Dichlorobenzene  
(*p*-dichlorobenzene)

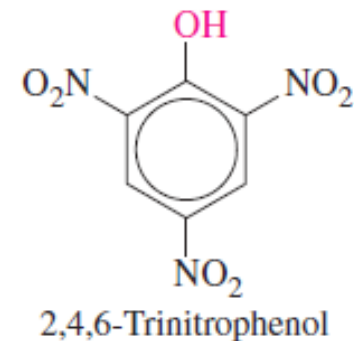
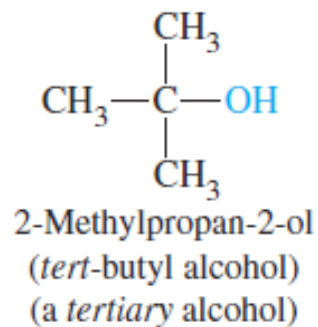
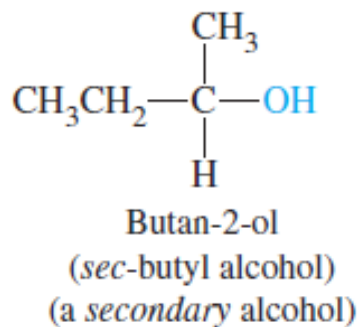
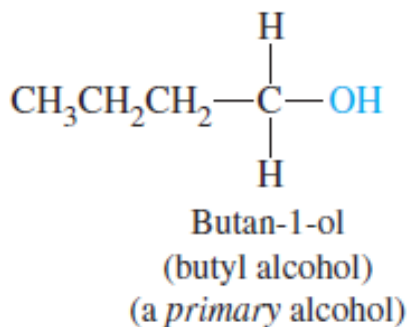


2-Chlorotoluene  
(*o*-chlorotoluene)

- 当苯环上有两个取代基时，可以使用术语邻、间和对；邻是指相邻碳原子上的取代基，间位是指在它们之间有一个碳原子的取代基，而对位是指环上彼此相对的取代基
- 每年全球生产接近百亿公斤的苯，其中绝大多数来自石油，这一过程包括己烷脱氢和环化成芳烃
- 石油生产的苯主要用于制造苯乙烯塑料的原料乙烯基苯；其他应用包括制造苯酚、十二烷基苯（用于清洁剂）以及汽油中添加剂
- 通过烷烃脱氢生产芳香化合物会产生大量氢气，可用于合成氨

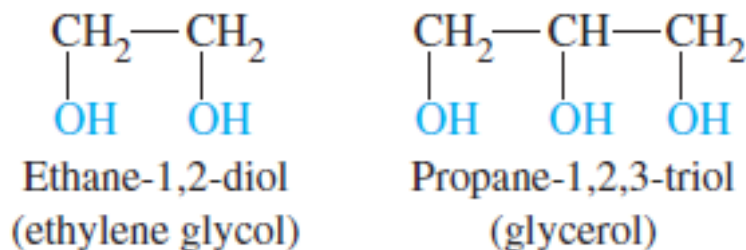
## 26-7 含有官能团的有机化合物

- 本节中我们学习一些官能团的结构和命名，醇和酚的特征在于羟基，—OH
- 醇中羟基与 $sp^3$ 杂化的碳原子结合，如果这个C原子只连有一个其他C原子（和两个H原子），则其为伯醇
- 如果它与其他两个C原子（和一个H原子）相连，则该醇是仲醇；如果它与其他三个C原子成键，其是叔醇
- 醇的名称为天干+醇



## 26-7 含有官能团的有机化合物

- 酚中羟基与苯环相连，酚比醇酸性更强，因为酚形成的阴离子可通过共振而稳定，但醇形成的阴离子不可以
- 一个分子可以含多个—OH基团，有两个—OH基团的称为二醇，具有两个以上—OH基团的称为多元醇
- 乙二醇是一种二醇，用于汽车防冻液；甘油是一种多元醇，是一种重要的生物分子，用作人体脂肪储存机制的一部分
- 脂肪醇的物理性质受氢键的影响很大，但随着链长的增加，羟基对分子性质的影响减弱，分子变得不像水而更像碳氢化合物
- 因此低分子量醇往往是水溶性的，而高分子量醇则不是；酚类的沸点和溶解度变化很大，这取决于苯环上其他取代基的性质





## 26-7 含有官能团的有机化合物

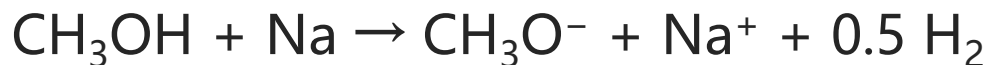
- 合成醇的方法有两种：烯烃的水合和卤代烷的水解



- 第一个反应是加成反应，第二个反应是取代反应；在加成反应中原子或原团加成到一个分子中；取代反应中原子或原子团被另一个原子或一组原子取代
- 甲醇（木醇）是最简单的醇，它有剧毒物质，摄入过多会导致失明或死亡；大多数甲醇是由一氧化碳和氢气制造的
- 甲醇是生产最多的醇，它用于合成其他有机化学品，也可作为溶剂；其最重要的潜在用途是作为发动机燃料

## 26-7 含有官能团的有机化合物

- 乙醇,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 俗称酒精, 它很容易通过甘蔗汁或其他含有天然糖分的材料发酵生产; 工业方法为乙烯在硫酸催化下的水合
- 乙二醇,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 可溶于水, 沸点 ( $197\text{ }^\circ\text{C}$ ) 高于水; 其用于汽车的非挥发性防冻剂、制造溶剂、脱漆剂和增塑剂
- 甘油,  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ , 主要作为肥皂生产的副产品获得, 它是一种甜的糖浆状液体, 可与水以各种比例混溶; 因为它从空气中吸收水分, 甘油可用于保持皮肤湿润和柔软
- 醇的一种有趣且有用的衍生物是醇盐离子 $\text{RO}^-$ , 是醇的去质子化形式; 醇盐由钠或钾金属与醇反应获得, 甲氧负离子 $\text{CH}_3\text{O}^-$ 的产生:



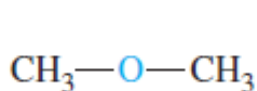
- 这是一个检测醇的方法

## 26-7 含有官能团的有机化合物

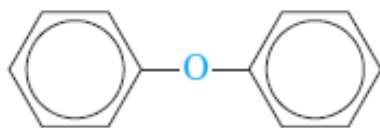
- 醇盐离子可以与卤代烃反应：



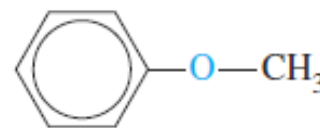
- 这是个取代反应，产物是醚，醚是具有通式R—OR'的化合物；醚的R基团可以是纯脂肪族、纯芳香族或混合的
- 二甲醚与乙醇的分子式相同，但两种物质的物理和化学性质却大不相同，它们性质不同因为官能团不同，二甲醚和乙醇是结构异构体
- 醚可以被视为包含RO—基团的烷烃或芳族化合物，基团为烷氧基；命名醚的方法是将它们视为带有烷氧基取代基的烷烃，即烷氧基烷烃；较小的取代基被认为是烷氧基的一部分，较大的取代基则是主体
- 乙基甲基醚的系统名是甲氧基乙烷，而苯甲醚的系统名是甲氧基苯



Dimethyl ether



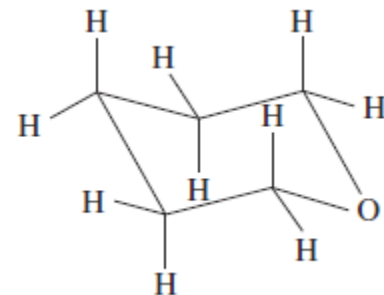
Diphenyl ether



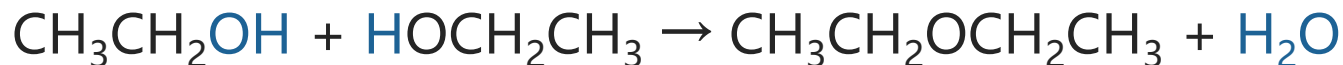
Methyl phenyl ether  
(anisole)

## 26-7 含有官能团的有机化合物

- 醚也可以是环状的，如果一个氧取代了环己烷中的一个碳原子，就得到了环醚；该结构中氧原子称为杂原子（因为它不是碳原子），该化合物称为杂环化合物；命名环醚的最简单方法认为是O取代了环烷烃，用前缀氧杂表示碳原子被氧原子取代，因此上述化合物为氧杂环己烷



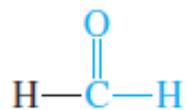
- 对称的醚，如乙醚，可以通过用强脱水剂（如浓硫酸）从两个醇分子之间消除一个水分子来制备：



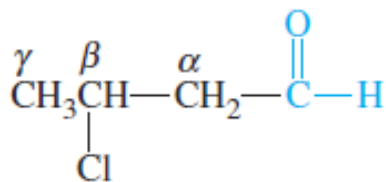
- 醚类相对不活泼，对于大多数氧化剂和还原剂以及稀酸和碱是稳定的；乙醚可被用于麻醉剂；甲基丙基醚也可用作麻醉剂
- 二甲醚是一种室温气体，用作气溶胶喷雾的推进剂；较高分子量的醚用作清漆和漆的溶剂；甲基叔丁基醚是一种不对称醚，用于提高汽油辛烷值

## 26-7 含有官能团的有机化合物

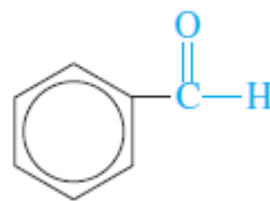
- 醛和酮含有羰基，结构为R—CO—R'，如果R或R'基团中的一个为H原子，则该化合物是醛；如果R和R'基团是烷基或芳基，则该化合物是酮
- 醛和酮通常具有特征性和可识别的气味，2-庚酮具有丁香香气味，香草醛带有香草风味，丁二酮是一种黄色液体，带有类似奶酪的气味
- 系统命名中，最长的含有醛基的链为主链，四碳醛被称为丁醛；链的编号从醛基的碳开始，始终为1；因此3-氯-2-甲基丁醛是：



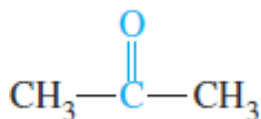
Methanal  
(formaldehyde)



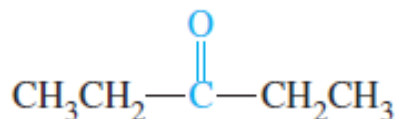
3-Chlorobutanal  
( $\beta$ -chlorobutyraldehyde)



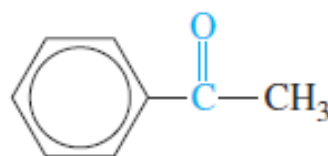
Benzaldehyde



Propanone  
(acetone)



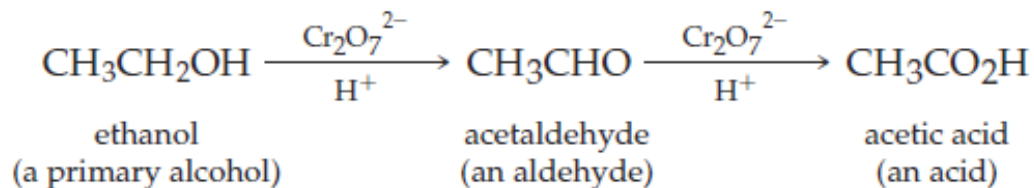
Pentan-3-one  
(diethyl ketone)



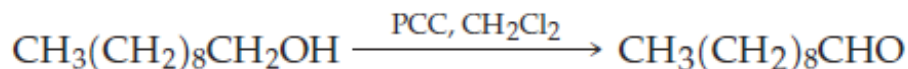
1-Phenylethanone  
(acetophenone)

## 26-7 含有官能团的有机化合物

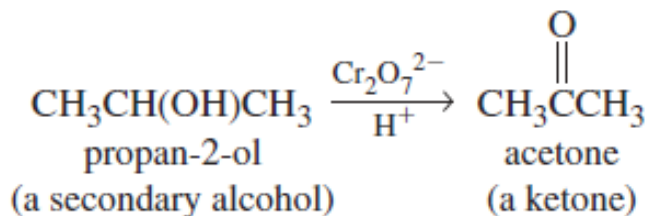
- 酮类的系统命名中，主链必须包含羰基，并从最先到达羰基的链末端开始编号；例如4-氯-3-甲基-2-戊酮：
- 醛可以通过用氧化剂如重铬酸根在酸性溶液中氧化伯醇来制备，但得到的醛很容易进一步氧化成羧酸



- 为了防止过度氧化，需要在非水介质中使用温和的氧化剂进行，例如在二氯甲烷中用氯铬酸吡啶鎓(PCC)进行氧化：

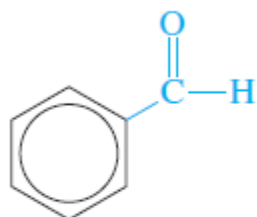


- 仲醇氧化生成酮

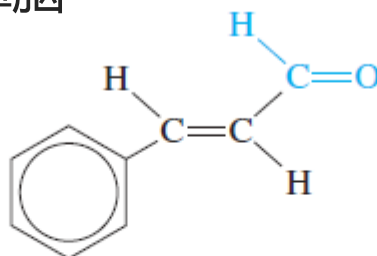


## 26-7 含有官能团的有机化合物

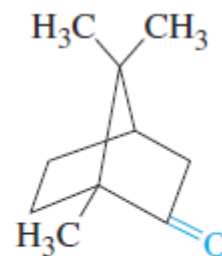
- 酮比醇和醛更耐氧化，醛和酮在自然界中广泛存在；典型的天然醛酮包括苯甲醛、肉桂醛和樟脑



Benzaldehyde  
(almonds)

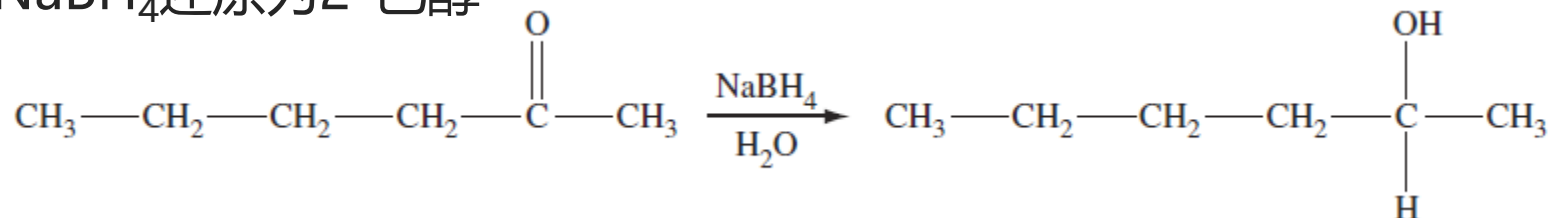


Cinnamaldehyde  
(cinnamon)



Camphor  
(obtained from  
camphor tree)

- 醛和酮可以分别被硼氢化钠 $\text{NaBH}_4$ 还原为伯醇和仲醇，例如2-己酮被 $\text{NaBH}_4$ 还原为2-己醇



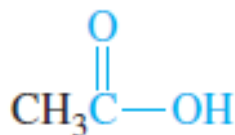
- 该反应有效地在碳氧双键上添加了两个H原子，是加成反应；反应包括两个不同的步骤：氢负离子进攻羰基碳原子；羰基氧原子质子化

## 26-7 含有官能团的有机化合物

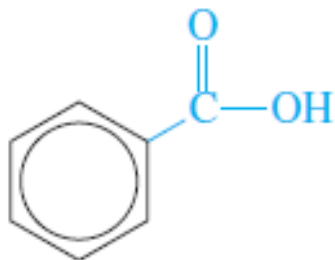
- 醛和酮可用于合成其他有机化合物，一般来说醛比酮更具反应性；羰基中的碳原子略带正电，容易被吸引到正电荷中心的物质进攻
- 最简单的醛是甲醛( $\text{CH}_2=\text{O}$ )，它是一种无色气体，很容易溶于水；每年有数十亿公斤的甲醛用于合成树脂的制造；称为多聚甲醛的甲醛聚合物用作防腐剂和杀虫剂
- 丙酮是最重要的酮类，是一种挥发性液体（沸点 $56\text{ }^\circ\text{C}$ ）并且高度易燃；丙酮是多种有机化合物的良好溶剂，广泛用于清漆、清漆和塑料的溶剂；丙酮可以以任何比例与水混溶
- 羧酸的通式为 $\text{RCOOH}$ ，如果一个分子含两个羧基，则该酸为二酸；在天然存在的脂肪和油中发现的脂肪酸中，R是高分子量烷基；羧基也可以连接到苯环上，例如苯甲酸



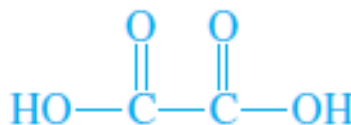
## 26-7 含有官能团的有机化合物



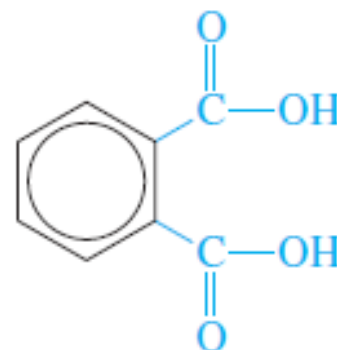
Acetic acid  
(an aliphatic acid)



Benzoic acid  
(an aromatic acid)

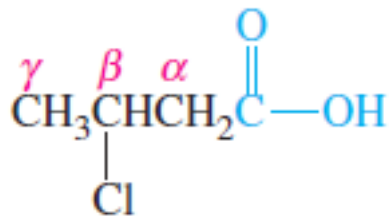


Oxalic acid  
(an aliphatic dicarboxylic acid)

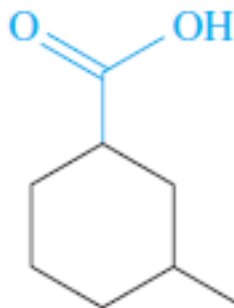


Phthalic acid  
(an aromatic dicarboxylic acid)

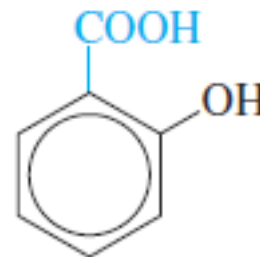
- 在直链或支链羧酸中，—COOH基团中的C编号为1；环烷酸和芳香酸中，与—COOH基团键合的C原子编号为1



3-Chlorobutanoic acid  
 $\beta$ -chlorobutyric acid



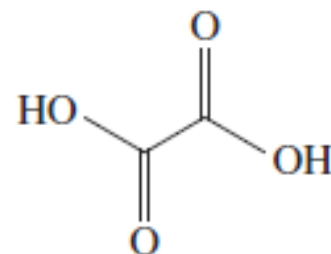
3-methylcyclohexanecarboxylic acid



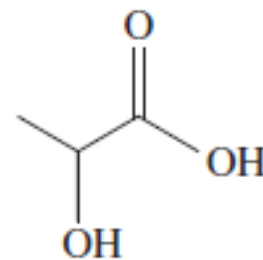
2-Hydroxybenzoic acid  
*o*-hydroxybenzoic acid  
(also salicylic acid)

## 26-7 含有官能团的有机化合物

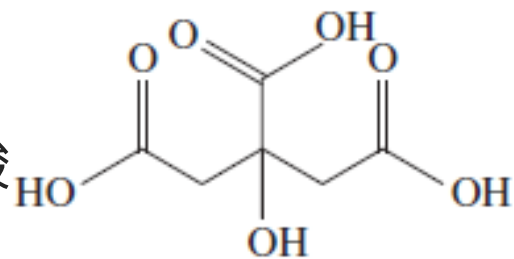
- 羧酸在自然界中广泛存在，菠菜等蔬菜富含草酸；酸奶中含有乳酸；柑橘类水果富含柠檬酸
- 低分子量的羧酸有特有的气味，醋的味道源于乙酸，奶酪的风味与丁酸有关；羧酸的某些性质与能形成氢键有关，例如低分子量羧酸可溶于水，因为其能与水形成氢键；由于氢键，羧酸具有相对较高的熔点和沸点
- 可溶性羧酸水中表现为弱酸，将其添加到碳酸氢钠  $\text{NaHCO}_3$  或碳酸钠  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的溶液中会放出气泡
- 实验室中可以通过伯醇或醛的氧化获得羧酸，氧化剂可以是碱性条件下  $\text{KMnO}_4$ ，产物为羧酸钾盐，重新酸化后产生游离羧酸



Oxalic acid



Lactic acid



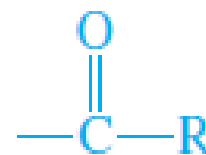
Citric acid

## 26-7 含有官能团的有机化合物

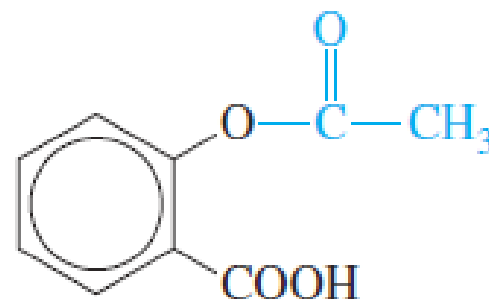
- 伯醇和伯醛可以被氧化成羧酸，羧酸也可以通过腈的水解制备，腈的水解可以在酸性或碱性溶液中进行，如下所示：



- 若反应在碱性溶液中进行，产物是阴离子 $\text{RCOO}^-$ ，酸化后得 $\text{RCOOH}$
- 羧酸在有机化学中被广泛用于制造其他化合物，羧酸的许多衍生物都涉及羟基的简单置换，因此经常遇到以下原子团：

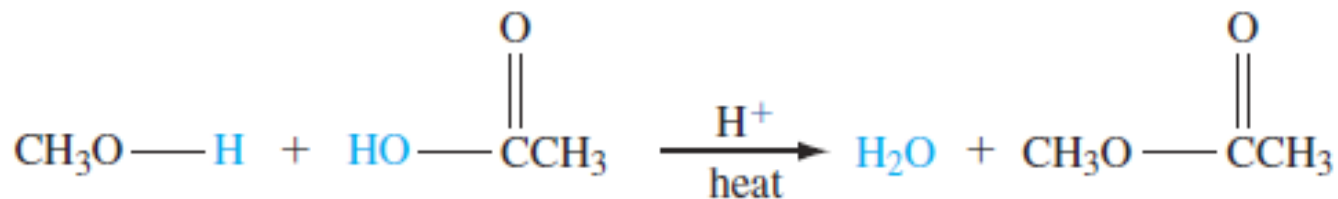


- 上述原子团称为酰基，例如乙酰基；邻羟基苯甲酸（水杨酸）的乙酰基衍生物就是阿司匹林，乙酰水杨酸

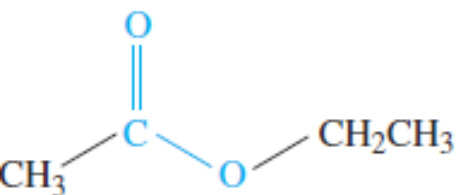


## 26-7 含有官能团的有机化合物

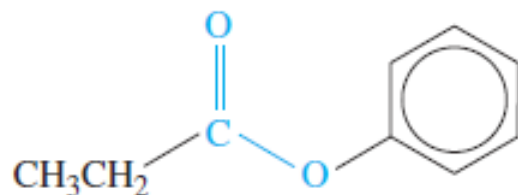
- 酯的通式为  $\text{RCOOR}'$ ，将酯的通式与羧酸的通式比较发现，酯是羧酸中的羟基( $-\text{OH}$ )被烷氧基( $-\text{OR}'$ )取代得到的
- 实验室中可以通过羧酸和醇的反应制备酯，反应产物是酯和水分子；上述反应是可逆的，因此通常使用过量的醇以确保酯的高产率



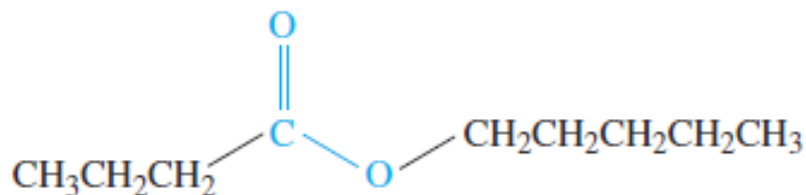
- 酯的名称由两部分组成，第一部分是羧酸名称，第二部分是 $\text{OR}'$ 名称；例如乙酸和甲氧基组合得到乙酸甲酯



Ethyl ethanoate  
(ethyl acetate)



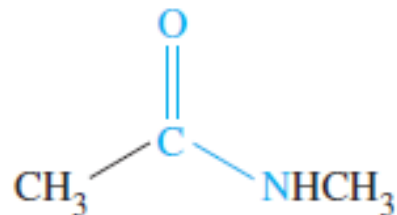
Phenyl propanoate  
(phenyl propionate)



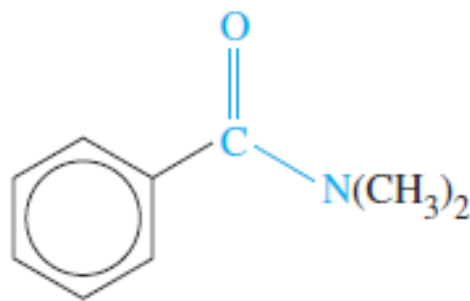
Pentyl butanoate  
(pentyl butyrate)

## 26-7 含有官能团的有机化合物

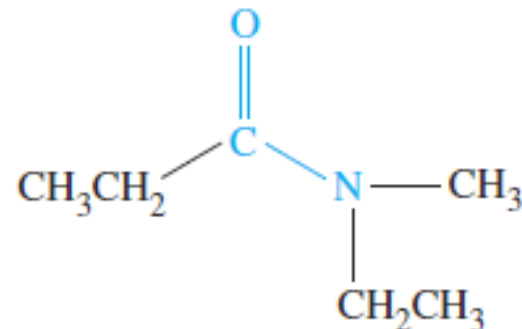
- 与羧酸的刺鼻气味不同，酯具有非常宜人的香气；许多鲜花和水果的特有香味可以追溯到它们所含的酯类
- 酯类用于香水和糖果和软饮料行业的调味剂的制造，大多数酯是不溶于水的无色液体，它们的熔点和沸点通常低于分子量含量相当的醇和酸，因为酯中不存在氢键
- 用—NH<sub>2</sub>基团取代羧酸官能团中的羟基产生酰胺；丁酰胺分子是—NH<sub>2</sub>取代乙酸中的羟基而形成的
- 酰胺的名称将“酸”改成“酰胺”即可，若氮原子上的氢被其他基团取代，则得到取代酰胺



*N*-methylethanamide



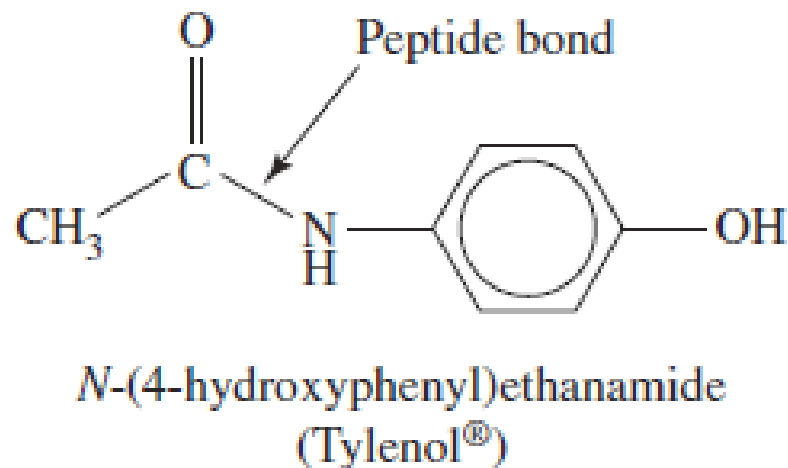
*N,N*-dimethylbenzamide



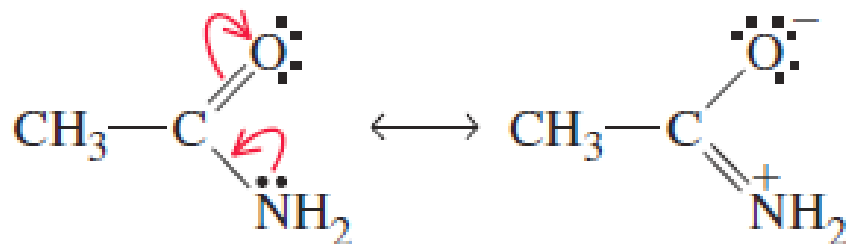
*N*-ethyl-*N*-methylpropanamide

## 26-7 含有官能团的有机化合物

- 在氮取代基前使用前缀N-来命名取代酰胺；对乙酰氨基酚（泰诺®）是4-羟基苯基取代乙酰胺得到的；—CO—NH—称为肽键，它是蛋白质中的关键

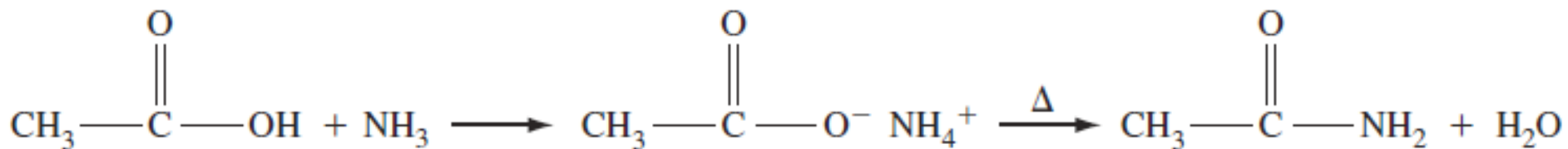


- 在氮取代基前使用前缀N-来命名取代酰胺；对乙酰氨基酚（泰诺®）是4-羟基苯基取代乙酰胺得到的；—CO—NH—称为肽键，它是蛋白质中的关键
- 尽管简单的酰胺中存在—NH<sub>2</sub>基团，但它们不像胺或氨那样是质子碱，因为存在如下的共振结构，



## 26-7 含有官能团的有机化合物

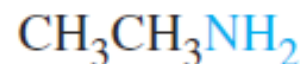
- 氮原子上的孤对电子在羰基上离域，朝向更具电负性的氧原子；从共振结构中可以看出，在酸性条件下最有可能被质子化的是羰基；羰基中氧的质子化通常是酯和酰胺在酸性条件下反应的第一步
- 制备酰胺的一种方法是用氨处理羧酸，形成铵盐，然后加热：



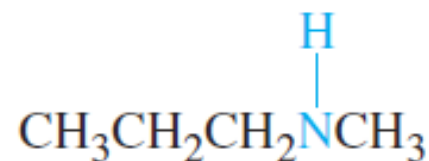
- 然而，很少按上述方法制备酰胺，将 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 转化为 $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ 更有效的方法是先用 $\text{SOCl}_2$ 处理酸，再将酸转化为反应性更强的酰氯 $\text{CH}_3\text{COCl}$ ，然后再用氨处理酰氯
- 酰胺可以转化为其他化合物，相比其他羧酸衍生物酰胺相对不活泼；生物结构的稳定性和聚酰胺（如尼龙）的特性部分与酰胺键有关；使用强脱水剂（如 $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ），酰胺可以转化为腈 $\text{R}-\text{CN}$

## 26-7 含有官能团的有机化合物

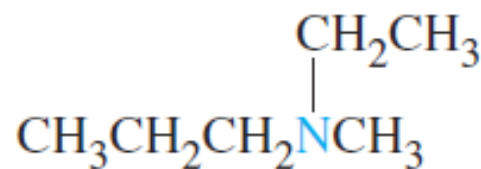
- 胺是氨的有机衍生物，其中一个或多个有机基团(R)取代了H原子；胺的分类基于与氮原子相连的R基团数——1为伯胺，2为仲胺，3为叔胺，4为季铵
- 伯胺通过天干+胺命名，如有需要，用n-表示NH<sub>2</sub>基团的位置；仲胺和叔胺的命名方式类似，符号N-可用于表示氮上的取代基：
- 制备胺的主要方法之一是还原硝基化合物



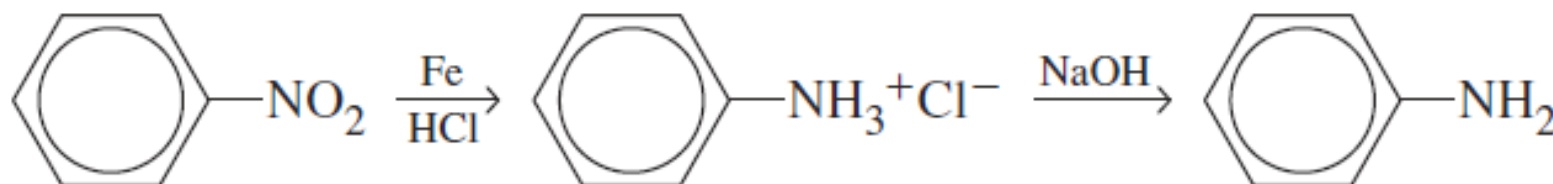
Ethanamine  
(a primary amine)



*N*-methylpropan-1-amine  
(a secondary amine)



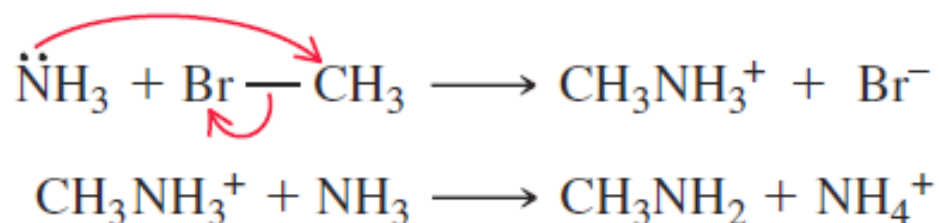
*N*-ethyl-*N*-methylpropan-1-amine  
(a tertiary amine)



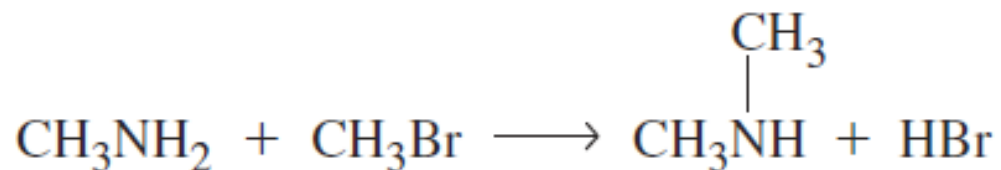


## 26-7 含有官能团的有机化合物

- 另一种制备胺的方法是氨与卤代烃的反应，例如BrCH<sub>3</sub>和NH<sub>3</sub>反应：



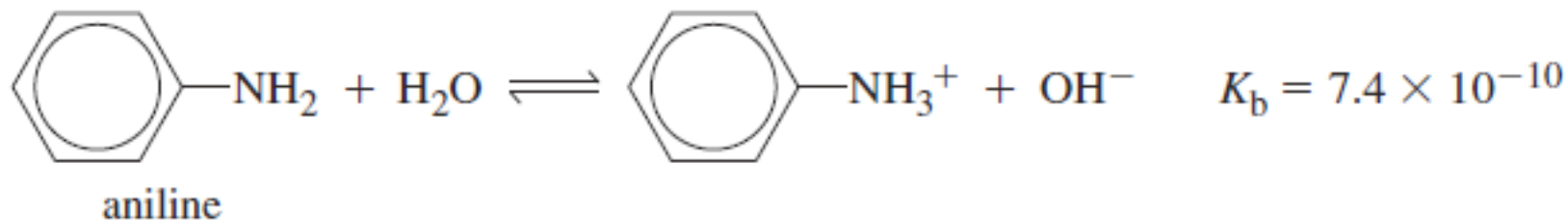
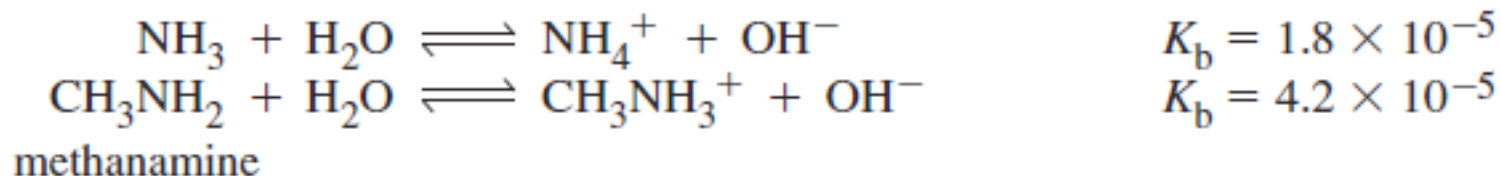
- 这种方法很难得到纯伯胺，因为伯胺可以继续与卤代烃的进一步反应形成仲胺



- 这里的产物是二甲胺，其可继续与溴甲烷反应生成三甲胺

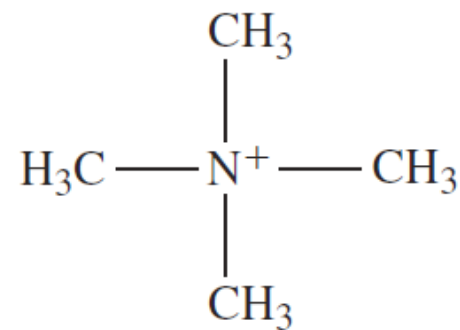
## 26-7 含有官能团的有机化合物

- 低分子量的胺是易溶于水的气体，溶液是碱性的；挥发性胺有类似氨的气味，但更像鱼腥味；伯胺和仲胺可形成氢键，但其比水中的氢键弱，因为氮的电负性低于氧
- 胺具有三角锥结构，N原子上有一对孤对电子；在芳香胺中由于苯环不饱和，电子被拉入环中，降低了氮原子上的电子电荷密度；因此芳香胺是比氨弱的碱，脂肪胺是比氨更强的碱

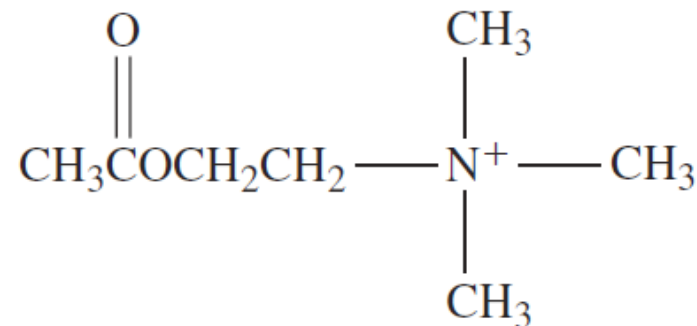


## 26-7 含有官能团的有机化合物

- 丁胺和戊胺用作抗氧化剂；二甲胺和三甲胺用于制造离子交换树脂；许多胺具有生物活性，包括可卡因、尼古丁、吗啡、奎宁和维生素B6
- 氨的重要衍生物是四烷基铵盐，盐中的阳离子是季铵离子；在季铵离子中氮原子的形式电荷为+1
- 乙酰胆碱阳离子类似于四甲基铵阳离子，但其中一个甲基被  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ —基团取代；季铵离子（如乙酰胆碱）参与人体神经冲动的传递系统，许多影响中枢神经系统的毒药都含有季铵官能团



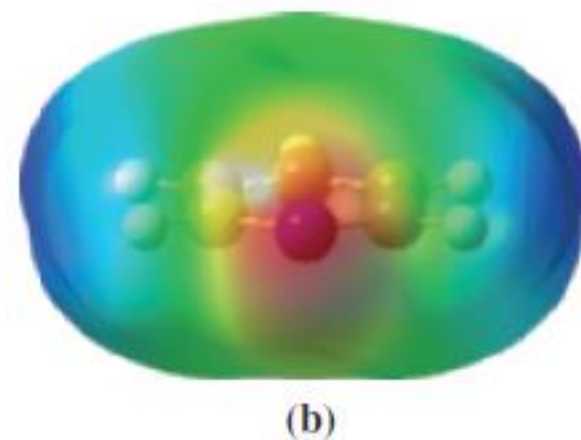
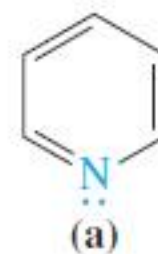
Tetramethylammonium ion



Acetylcholine

## 26-7 含有官能团的有机化合物

- 在目前学习的大多数环状结构中，都是碳组成了环；在许多天然和合成化合物中，环状结构中的一个或多个原子不是碳，这样的结构称为杂环；常见的杂环系统包含N、O和S原子，且环具有各种大小
- 吡啶是含氮的苯类似物，与苯不同，它是水溶性的并且有碱性（N原子上未共享的电子对不是环上 $\pi$ 电子云的一部分）
- 吡啶是难闻的液体，曾经只能从煤焦油中提取，现在有多种方法合成
- 其用于生产磺胺类药物和抗组胺药等药物，用作有机化学品的溶剂



## 26-8 从分子式到分子结构

- 仅知道分子式和可能存在哪些官能团的化学证据，我们如何给出可能的结构？先要确定分子的**不饱和度**
- 不饱和度是一种结构特征，例如碳-碳双键或三键或环状结构会导致分子中的氢原子数少于可能的最大数量；具有n个碳原子的饱和烃有 $2n+2$ 个氢原子，是最大可能数量；简单烯烃或环烷烃的通式为 $C_nH_{2n}$ ，它们的H原子比最大可能数少2
- 因此对于每个碳—碳 $\pi$ 键或环状结构，H原子的数量减少两个；例如 $C_5H_{10}$ 分子氢原子数比可能的最大值少2，它可能是：
- 每一个分子都包含一个不饱和的结构（双键或环），这些结构的不饱和度都等于1；不饱和度等于2时，H原子数将比最大可能的值少4

## 26-8 从分子式到分子结构

- 确定含有O、N或Cl原子的分子的不饱和度需要一些补充，有机化合物中卤素原子（例如氯）通常是末端原子，而不是中心原子，因此卤原子类似于氢原子，确定不饱和度时，卤素原子可视为氢原子
- 例如 $C_5H_9Cl$ 的不饱和度等于 $C_5H_{10}$ ，其值为1； $C_5H_9Cl$ 的可能结构包括：
  
- 碳-氢-氧化合物的不饱和度仅需考虑分子中碳和氢原子的数量来确定；也就是说，我们可以忽略氧原子

## 26-8 从分子式到分子结构

- 对于醇或醚，氧原子插入在C和H或两个C之间；这些连接不会导致氢原子数量的减少，因此不饱和度不变；在羰基化合物中，氧原子取代了两个氢原子，因此羰基算一个不饱和度
- 考虑一个分子式为 $C_3H_6O$ 的分子，其不饱和度为\_\_，结构为：
  
- 现在考虑分子 $C_3H_8O$ ，其不饱和度为0，因此可能结构为：

## 26-8 从分子式到分子结构

- 考虑多个O的分子，例如 $C_3H_6O_2$ ，不饱和度为\_\_，结构为：
- 如果有机物含氮，每出现一个氮原子，将一个氮和一个氢一同减少；因此 $C_3H_9N$ 处理后变为 $C_3H_8$ ，其为饱和的（不饱和度为0）
- 对于化学式为 $C_4H_9N$ 的化合物，不饱和度为\_\_，可能的结构：