

第 2 章 脂肪烃

同系列和同分异构 (isomerism)

饱和烃 (saturated hydrocarbons) 烷烃通式: C_nH_{2n+2}

不饱和烃 (unsaturated hydrocarbons) 烯炔烃关注不饱和度

异构体 (Isomers): 分子式相同而结构不同的化合物

构造异构 (Constitutional isomerism)

—— 由于分子中各原子的连接方式和顺序不同产生的同分异构现象

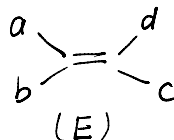
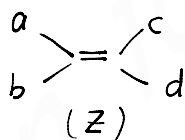
官能团异构 (functional group isomerism)

{ 官能团位置异构
顺反异构 →

(1) 顺/反标记法 (cis/trans 标记法)

(2) Z/E 标记法

次序规则: $a > b$ and $c > d$



次数规则 (Sequence Rule)

- ① 原子序数大的优先于小的
- ② 原子质数高的优先于小的
- ③ cis 优先于 trans, (Z) 优先于 (E)

"复制原子"和"假想原子"策略:

- ▷ "复制原子"上连有"假想原子", 其原子序数为0
- ▷ 孤对电子可看作"假想原子".

环状化合物的顺反异构

超共轭效应 (hyperconjugation effect)

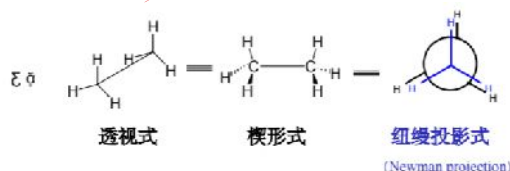
- (1) 体系稳定性增大
- (2) 甲基 C-H 键弱化
- (3) 双键电子云密度增大
- (4) HOMO 能级升高

{ 反式: 无位阻, 较稳定
顺式: 位阻大, 不稳定

构象 (Conformation)

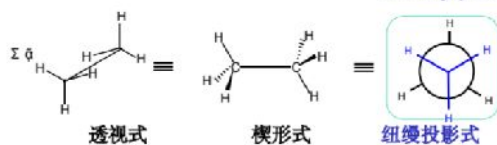
重叠式

(贡献小, 势能大)



交叉式

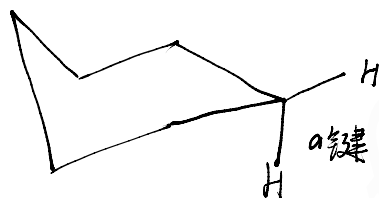
(贡献大, 势能小)



Take 环己烷 for example

椅式构象: 最稳定结构

船式构象: 比椅式构象能量高 30 kJ/mol

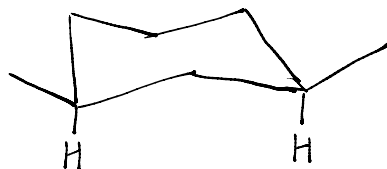


直立键 / a键 (axial)

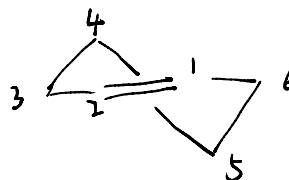
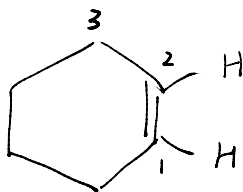
平伏键 / e键 (equatorial)

a键与e键如何区分

① 顺-1,3-二甲基环己烷



② 环己烯



酸性和碱性

Bronsted - Lowry 酸碱理论

→ 共轭酸的 pK_a 值越小/大, 碱的碱性越弱/强

→ 两个互为共轭酸碱的物质的强度成反比