有机化学基础·五·「烃(Shirley Amika)」

脂肪烃

1. 脂肪烃的分类

- 1. 按碳原子组成的 分子骨架 的不同,含苯环的烃称为 芳香烃 ,不含苯环的烃称为 脂肪烃
- 2. 根据 **结构中是否含有不饱和键** ,可以将脂肪烃分为 **饱和烃** 和 **不饱和烃** ,烷烃为饱和烃,炔烃和烯烃为不 饱和烃

2. 脂肪烃的物理性质

烷烃、烯烃、炔烃的物理性质类似,性质的变化规律也类似,都随分子中碳原子数的增加而呈周期性变化

物理性质	相似性	递变性
熔沸点	一般较低	逐渐升高
密度	均小于水	逐渐增大
溶解性	难溶于水,易溶于有机溶剂	在水中的溶解度逐渐降低

相对分子质量增大, 范德华力增大, 沸点升高

一般情况下,同种烷烃的不同同分异构体中,支链越多,分子间作用力越小,沸点越低

状态: 常温下由气态逐渐过渡到液态、固态

如沸点:正戊烷 > 异戊烷 > 新戊烷

烷烃 (C_nH_{2n+2})

1. 烷烃的存在形式

烷烃是一类最基础的有机化合物,广泛存在于自然界中。生活中的一些常见物质,如天然气、液化石油气、汽油、柴油、凡士林、石蜡等,主要成分都是烷烃

2. 烷烃的结构

烷烃分子中的碳原子都采取 sp^3 杂化,形成四面体结构;碳原子以 σ 键与其他碳原子或氢原子结合;每个碳原子形成 4 个共价单键;除甲烷外,烷烃分子中既有极性键,又有非极性键

3. 烷烃的化学性质

烷烃的化学性质一般比较稳定,在通常状况下,烷烃不与强酸、强碱和强氧化剂(如溴水、 $KMnO_4$ 溶液)反应,也难与其他物质化合,但在特定的条件下烷烃能发生下列反应

1. 氧化反应

$$C_nH_{2n+2}+rac{3n+1}{2}O_2\stackrel{\mathcal{H}}{\longrightarrow} nCO_2+(n+1)H_2O$$

2. 卤代反应

卤代反应: 在光照条件下, 烷烃都能与卤素单质发生取代反应

$$CH_4 + Cl_2 \stackrel{\mathcal{H}}{\longrightarrow} CH_3Cl + HCl$$

和卤素的反应中,一般不直接用 F_2 和 I_2

3. 高温分解

烷烃在一定条件(加热、加压,使用催化剂)下发生分解反应,可生成碳原子数较少的烷烃和烯烃,高温下还可能生成碳单质和氢气。

$$C_{16}H_{34} \xrightarrow{\text{ 催化剂}} C_8H_{18} + C_8H_{16} \qquad CH_4 \xrightarrow{\text{ 高温}} C + 2H_2$$

烯烃 (单烯烃 C_nH_{2n})

1. 烯烃的结构

烯烃的官能团是碳碳双键。分子中含有一个碳碳双键的烯烃称为单烯烃。

烯烃分子中的碳碳双键上的碳原子均采取 sp^2 杂化,碳原子与氢原子间均形成**单键**(σ 键),碳原子与碳原子间以**双键**相连($1 \cap \sigma$ 键),键角约为 120° ,分子中**所有原子都处于同一平面内**

2. 烯烃的化学性质

- 1. **加成反应**: 烯烃能与 $H_2 \setminus X_2$ (卤素单质) $\setminus HX \setminus H_2O$ 等发生加成反应
 - 1. 溴水

$$R-CH=CH_2+Br_2\longrightarrow R-CHBr-CH_2Br$$
 (工业上制备二氯代烃)

 $2 H_2$

$$R-CH=CH_2+H_2 frac{$$
催化剂 $}{\Delta} R-CH_2-CH_3$

- 3. 乙烯制氯乙烷:
- 4. 丙烯转化为丙烷:

特征反应: 加成反应 加聚反应 氧化反应

乙烯的作用: 化工原料, 植物生长调节剂, 可用于催熟果实。

特殊的加成反应:

(1) 共轭二烯烃: 1, 2-加成与1, 4-加成反应的应用。

二烯烃

二烯烃是分子中含有2个碳碳双键的烯烃,如1,3-丁二烯。1,3-丁二烯与氯气发生加成反应时,有以下两种方式:

(1)1,2-加成

$$CH_2$$
= CH - CH = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2 - CH - CH = CH_2
 $\begin{vmatrix} & & & \\$

(2)1.4-加成

$$CH_2$$
= CH - CH = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2 - CH = CH - CH_2

1,3-丁二烯的1,2-加成和1,4-加成是竞争反应,到底哪一种加成产物占优势取决于反应条件。

事实上,低温条件下主要进行1,2-加成,80°C条件下主要进行1,4-加成。如果将低温转变为高温,1,2-加成的产物也会向1,4-加成的方向转变。

(2) 马氏加成与反马氏加成 (后续会讲解)

(3) Diels-Alder [4+2]环加成反应(后续会讲解)

炔烃 (单炔烃 C_nH_{2n-2})

官能团:碳碳三键

特征反应: 加成反应 氧化反应 加聚反应

单炔烃 (例如乙炔) 中存在两个π键, 是加掉一个π键还是两个π键取决于反应条件。

事实上, Lindlar催化剂 (Pd-CaCO3-PbO/PbAc2) 可以将加成程度控制在烯烃的程度。

CH≡CH + H₂O
$$\xrightarrow{\text{催化剂}}$$
 CH₃—CHO^①

①: 反应生成的乙烯醇不稳定,很快转化为乙醛(构象)。

过去很长一段时间内人们没有制得乙炔的聚合物,后 来化学家找到了合适的催化剂和反应条件,终于合成了聚 乙炔。聚乙炔可用于制备导电高分子材料。

乙炔的加聚反应

此外,

氧-炔焰的温度可达3000摄氏度以上,常用其焊接或切割金属。

实验室制备乙炔的实验:



反应方程式: $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + HC \equiv CH \uparrow$

(该反应可以用于类比)

该反应不可使用启普发生器进行,原因是启普发生器要求固液不加热,固体是不易溶于水的块状物。

注意饱和食盐水的作用:减缓与CaC2的反应速率,以获得平稳的乙炔气流。

除去硫化氢: $H_2S + CuSO_4 = CuS \downarrow + H_2SO_4$

该反应是高中阶段学习到的一个"弱酸制强酸"的反应,由于硫化铜的Ksp足够小,因此该反应能够发生。(用化学平衡的知识解释)

该反应不要求掌握,其配平可以使用得失电子守恒加上设未知数的方法配平

(需要知道主要产物)

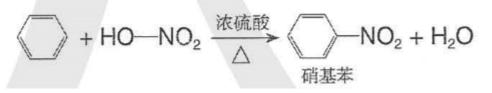
芳香烃

①苯及其同系物

特征反应: 取代反应 加成反应

$$+ Br_2 \xrightarrow{FeBr_3}$$
 \longrightarrow Br + HBr ↑

苯的卤化取代反应,需要三溴化铁催化(也可以在液溴中加入铁粉)。



苯的硝化取代反应,需要浓硫酸催化。



苯的磺化

苯与浓硫酸在70~80℃可以发生磺化反应,生成苯磺酸。

$$\longrightarrow$$
 + HO—SO₃H $\stackrel{\triangle}{\Longleftrightarrow}$ \bigcirc SO₃H + H₂O

苯磺酸易溶于水,是一种强酸,可以看作是硫酸分子里的一个羟基被苯环取代的产物。磺化反应可用于制备合成洗涤剂。

新方案中有关苯的磺化反应,可以用于"占位"。

(2)加成反应

在以Pt、Ni等为催化剂并加热的条件下,苯能与氢气 发生加成反应,生成环己烷。

苯的加成反应(这个反应很浪费,没有太大意义)。

如果苯环上取代了一个甲基,就成为甲苯。

甲基使邻对位**活化**(后续会讲解),使得反应的取代基团进入苯环的邻对位。

2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 是一种淡黄色晶体,不溶于水,是一种烈性炸药。

②稠环芳烃



稠环芳香烃——萘、蒽

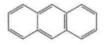
由两个或两个以上的苯环共用相邻的两个碳原子的芳香烃是稠环芳香烃。

萘(分子式为C₁₀H₈)是一种无色片状晶体,有特殊气味,熔点80℃,易升华,不溶于水。曾用于杀菌、防蛀、驱虫,因其有一定毒性,现已不再使用。萘是一种重要的化工原料,可用于生产增塑剂、农药、染料等,

它的结构可表示为:



蔥(分子式为C₁₄H₁₀)是一种无色晶体, 易升华,不溶于水,易溶于苯。蔥是合成染 料的重要原料,它的结构可表示为:



稠环芳烃

事实上,还存在着其他芳香体系(在2020课标1卷可以窥见一斑)。