

## 第二章 (链)烷烃和环烷烃 (1)

### 主要内容

烷烃的同系列和同分异构

烷烃的命名 (普通命名法, IUPAC命名法)

烷烃的结构和构象异构

烷烃的物理性质和化学性质

烷  $\Rightarrow$  完全  $\Rightarrow$  饱和

烃  $\Rightarrow$  碳氢化合物 (hydrocarbons)

烃类 (烷烃、烯烃、炔烃、芳烃)

分子中碳原子间都是以单键相连的烃，又称为饱和烃

- 烷烃的通式:  $C_nH_{2n+2}$   
(例:  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ , .....)

同系列  
(同系物, Homologs)

同系列: 有相同通式、结构上相差一定的“原子团”的一系列化合物。

同系物: 同系列中的化合物为同系物。

## 一. 烷 烃 (*Alkanes*) 的同分异构

分子结构  
(structure)

构造(constitution)  
构型(configuration)  
构象(conformation)

同分异构  
(isomerism)

构造异构: 分子式相同, 分子中原子相互连接顺序和方式不同.  
(分子式相同, 构造式不同)

立体异构: 构造式相同, 原子或基团在空间的相对位置不同.  
(构造式相同, 空间位置不同)

构造异构

碳链(架)异构  
官能团位置异构  
官能团异构  
互变异构

立体异构

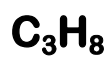
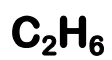
构型异构

顺反异构(几何异构)  
光学异构(旋光异构,  
对映异构)

构象异构

## 碳架异构-----烷烃

➤ C1~C3烷烃无异构现象

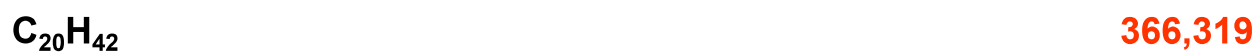
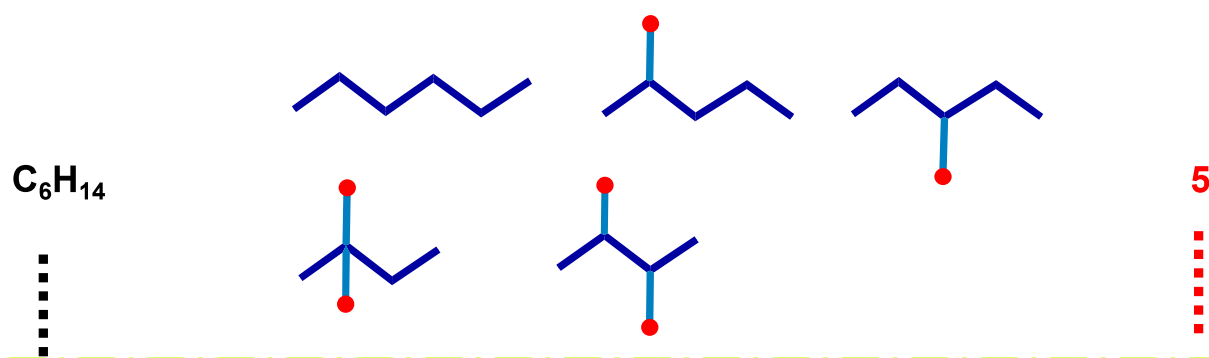
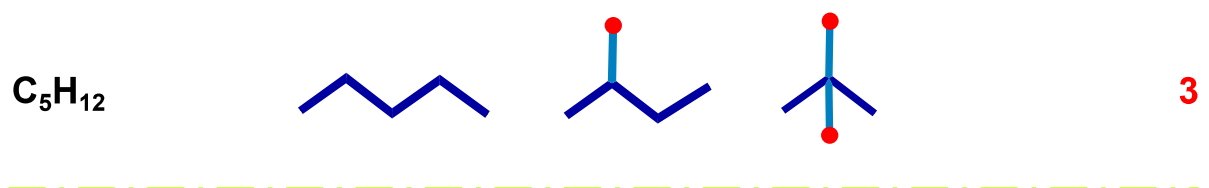
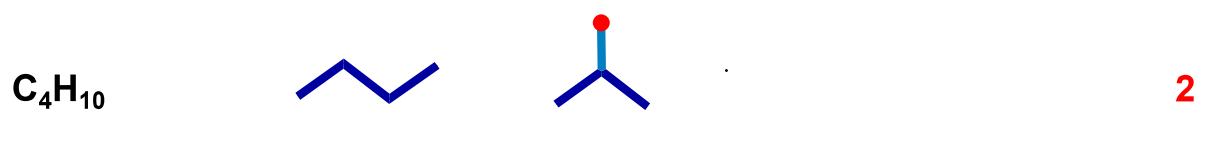


无异构体



➤ C4 以上烷烃出现同分异构现象

同分异构体数



## 二. 烷烃的命名

- 普通命名法

用于简单化合物的命名

- IUPAC命名法（系统命名法）

(IUPAC: 国际纯粹与应用化学联合会,

International Union of Pure and Applied Chemistry)

## 1. 普通命名法

		中文名	英文名
C1	CH <sub>4</sub>	甲烷	methane
C2	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	乙烷	ethane
C3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	丙烷	propane

➤ 碳原子数目 + 烷

➤ 英文命名用词尾-  
ane表示烷烃

➤ 碳原子数为1~10用天干  
(甲、乙、丙、.....壬、  
癸) 表示



		中文名	英文名
C4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	正丁烷	n-butane
	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3\text{CHCH}_3  \end{array}  $	异丁烷	isobutane
C5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	正戊烷	n-pentane
	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3  \end{array}  $	异戊烷	isopentane
	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	新戊烷	neopentane

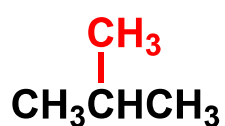
- 异构词头用词头“正”、“异”和“新”等区分
- 相应的英文词头为 n- (normal)、iso和neo (注意不加“-”)

	中文名	英文名
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	正己烷	n-hexane
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3  \end{array}  $	异己烷	isohexane
<b>C6</b> $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3  \end{array}  $	如何命名？	
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	新己烷	neohexane
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	如何命名？	

		中文名	英文名
<b>C7</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	正庚烷	n-hept <b>ane</b>
<b>C8</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	正辛烷	n-oct <b>ane</b>
<b>C9</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	正壬烷	n-non <b>ane</b>
<b>C10</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	正癸烷	n-dec <b>ane</b>
<b>C11</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	正十一烷	n-undec <b>ane</b>
<b>C12</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	正十二烷	n-dodec <b>ane</b>
<b>C13</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	正十三烷	n-tridec <b>ane</b>
<b>C20</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	正二十烷	n-eicos <b>ane</b>

碳原子数为10以上时用**大写数字**表示

## 2. IUPAC命名法（系统命名法）

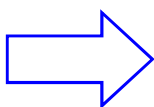


普通命名法：异丁烷

IUPAC命名法：2-甲基丙烷

取代基（烷基）：烷烃去掉一个氢原子后留下的原子团

烷烃



烷基

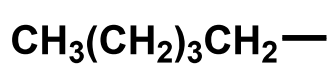


● 一些常见的烷基

R— (烷基)	中文名	英文名	缩写
CH <sub>3</sub> —	甲基	methy <b>l</b>	Me
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —	乙基	eth <b>yl</b>	Et
-----			
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	(正) 丙基	n-prop <b>yl</b>	n-Pr
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}— \end{array}$	异丙基	isoprop <b>yl</b>	i-Pr
-----			

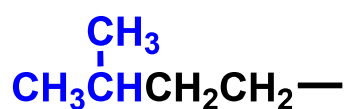
R— (烷基)	中文名	英文名	缩写
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	(正) 丁基	n-butyl	n-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH—} \end{array}$	仲丁基	sec-butyl (secodary)	s-Bu
<hr/>			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{—} \end{array}$	异丁基	isobutyl	i-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔丁基	tert-butyl (tertiary)	t-Bu
<hr/>			

R— (烷基)	中文名	英文名	缩写
---------	-----	-----	----



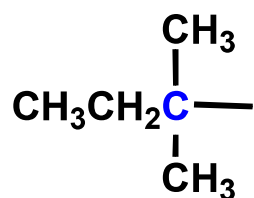
(正) 戊基

n-pentyl  
n-amyl



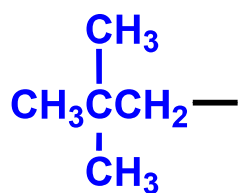
异戊基

isopentyl



叔戊基

tert-pentyl



新戊基

neopentyl

-----

## 系统命名法的基本步骤

### 命名步骤

1. 选择烷烃分子中的最长碳链为主链，  
按其碳原子数称为“某烷”。

**注意：当分子中有两条等长碳链，则选择取代基多者为主链。**

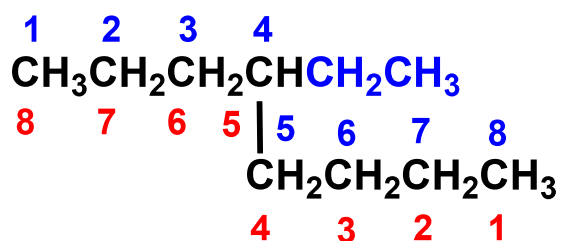
2. 编号：从靠近取代基一端开始用“1, 2....”等编号，  
使取代基编号的位次最小。遵循“最低系列原则”

3. 书写名称：将相同取代基合并，数目用汉字表示；  
不同取代基时，名称按“次序规则”，  
优先者置后。

若主链上编号不止一个可能的方向和系列时，则采取“最低系列原则”，顺次逐项比较各系列的不同位次，**最先**遇到的位次最小者定为“最低系列”。



## ● 主链的选择和取代基位置编号



4-乙基辛烷

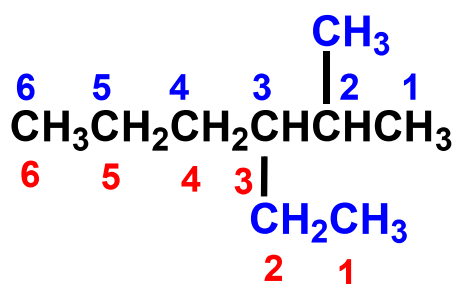
4-ethyl octane

➤ 最长链为主链

➤ 取代基编号数最小

4-乙基-辛烷

不正确命名



2-甲基-3-乙基己烷

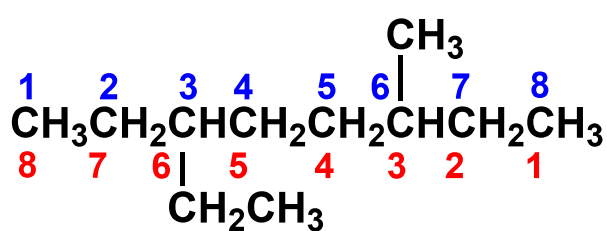
3-ethyl-2-methyl hexane

➤ 取代基最多的链为主链

➤ 小基团排在前面（英文以字母顺序排列）

3-异丙基己烷

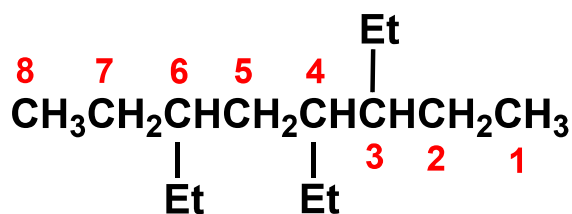
不正确命名



3-甲基-6-乙基辛烷

6-ethyl-3-methyloctane

➤ 不同基团编号相同时，使小取代基编号最小



3, 4, 6-三乙基辛烷

3, 4, 6-triethyloctane

相同取代基合并用大写数字表示（英文表示基团数目用词头 di, tri, tetra, penta, hexa 表示）

用 “,” 隔开

## 次序规则——“较优基团”后列出(p40-41)

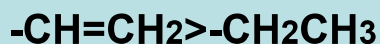
1. 各种取代基或官能团按其第一个原子的原子序数大小排列, 原子序数大者为“较优基团”.



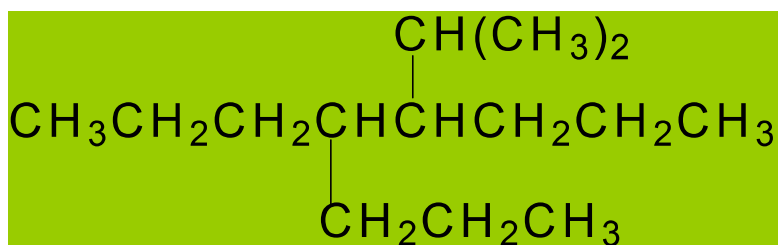
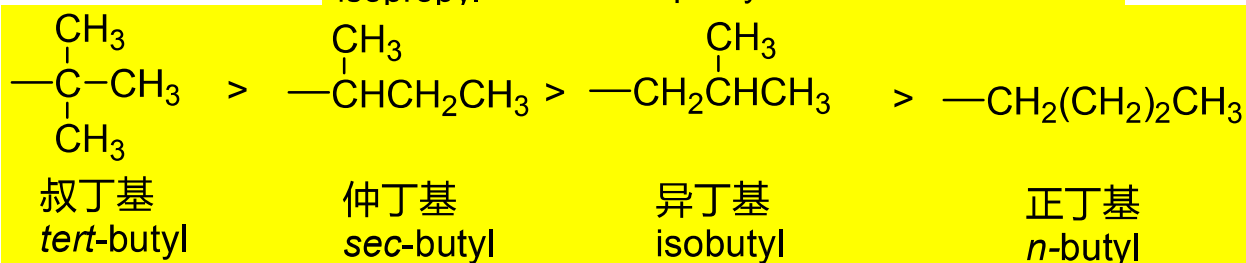
2. 如果两个基团的第一个原子相同, 则比较与之相连的第二个原子, 以此类推.



3. 含有双键或三键基团, 可以分解为连有两个或者三个相同原子.

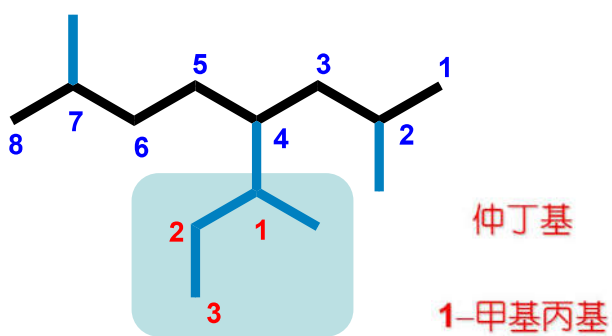


常见烷  
基顺序:



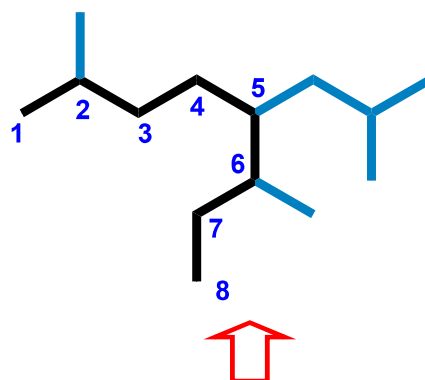
4-丙基-5-异丙基辛烷

● 含支链的取代基的命名



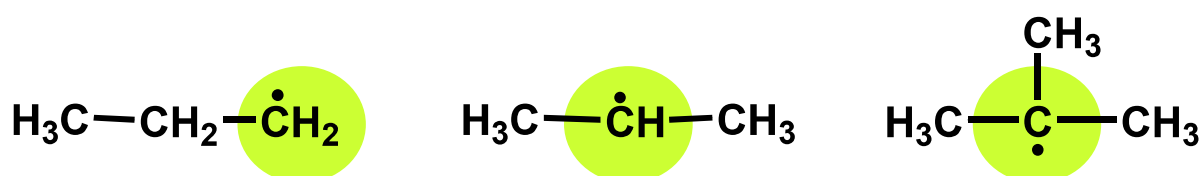
2, 7-二甲基-4-仲丁基辛烷

2, 7-二甲基-4-(1-甲基丙基)辛烷



这样选取主链及编号是否合适？

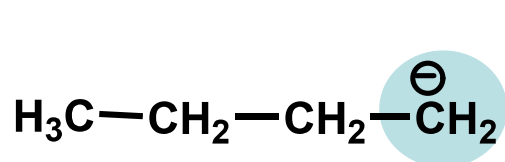
➤ 碳原子种类的扩展



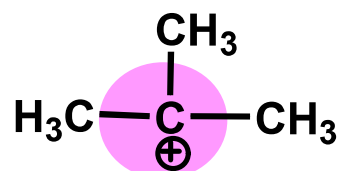
1°自由基  
(伯自由基)

2°自由基  
(仲自由基)

3°自由基  
(叔自由基)

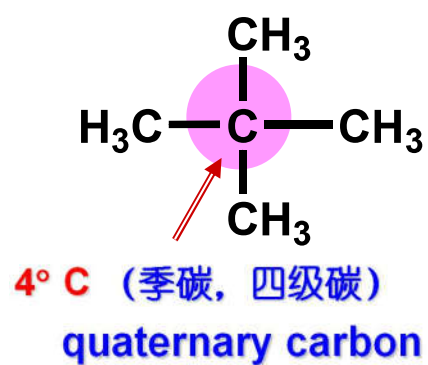
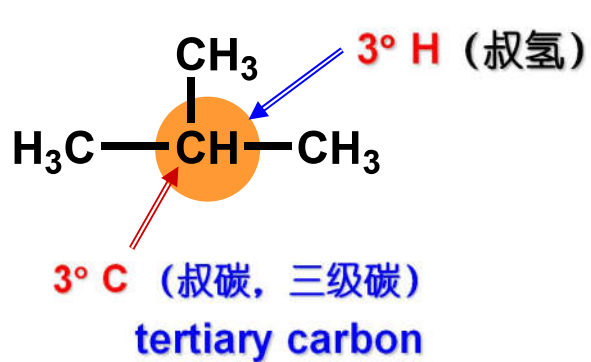
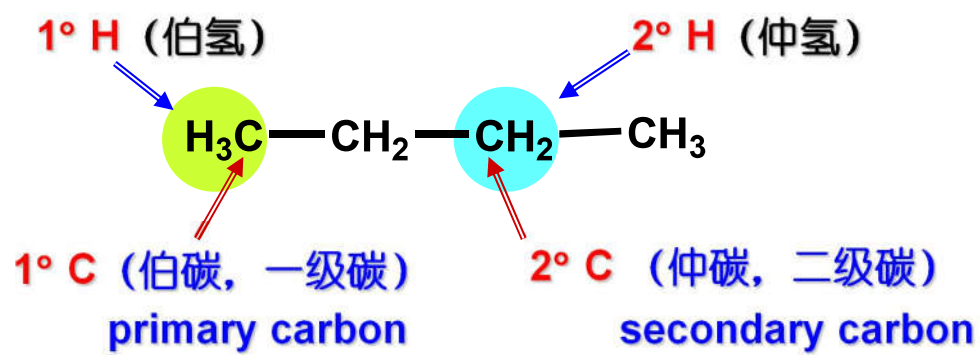


1°碳负离子  
(伯碳负离子)

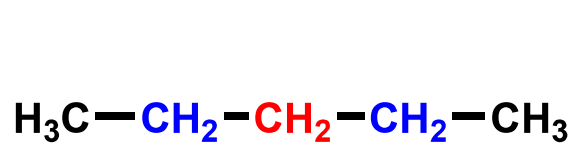


3°碳正离子  
(叔碳正离子)

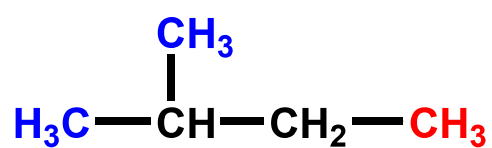
- 碳原子的四种类型



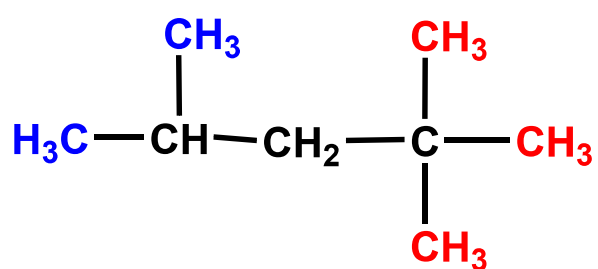
➤ 分析下列化合物所含碳原子种类



二种类型 2° C



二种类型 1° C



二种类型 1° C

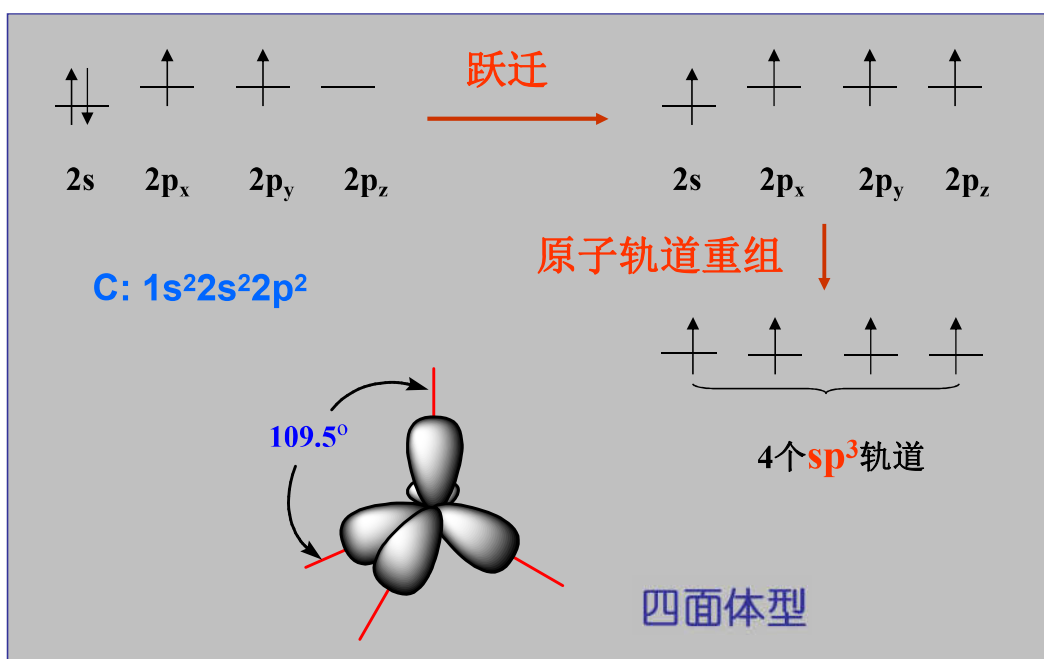


### 三. 烷烃的结构和构象异构

#### (一). 烷烃的结构

构成烷烃的碳原子以 $sp^3$ 杂化轨道成键，为 $\sigma$ 键。

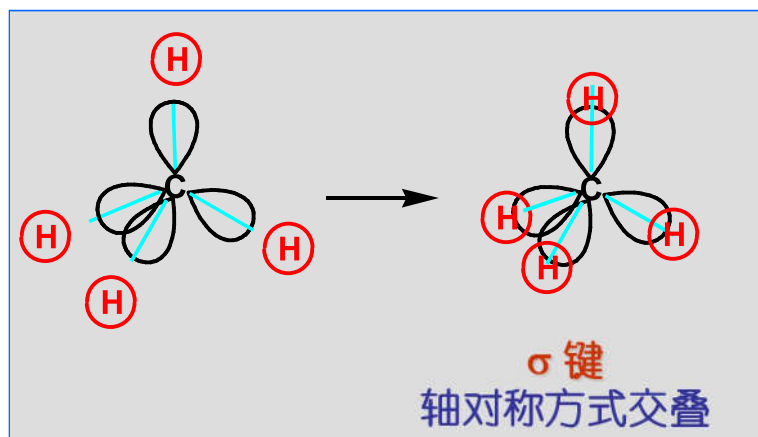
$sp^3$ 杂化



### SP<sup>3</sup>杂化轨道特点：

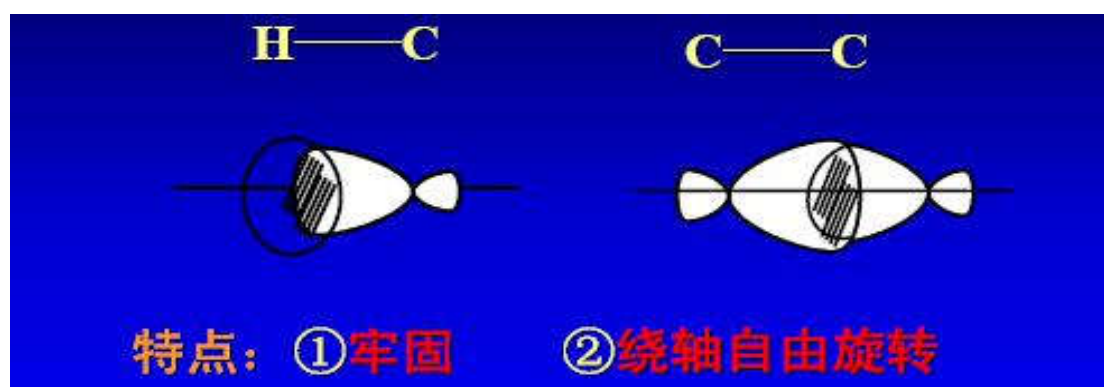
- (1) 形状：一头大，一头小
- (2) 成分：每一个轨道含1/4S，3/4P成分。
- (3) 易于成键：成键时，轨道重叠程度大于单纯S或P轨道。
- (4) 键角：等性杂化，各轨道间夹角均为 $109^{\circ} 28'$ 。

#### ● 甲烷(CH<sub>4</sub>)的 成键示意

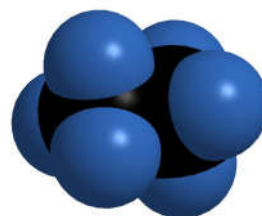
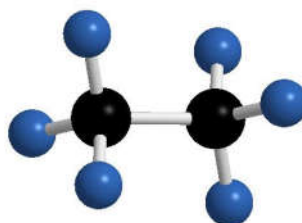
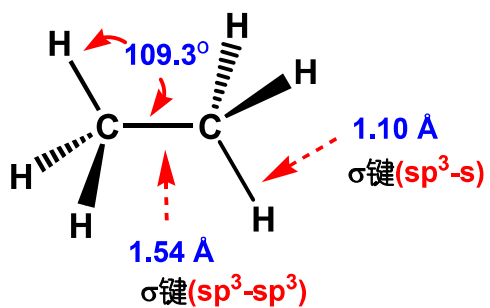
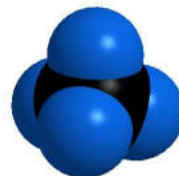
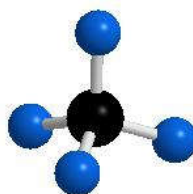
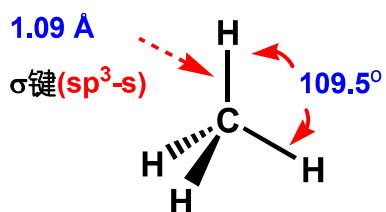


$\sigma$  键**定义**：两个轨道沿着轨道的对称轴方向互相重叠。

**特点**：成键电子云围绕两核间连线呈圆柱体的轴对称分布，绕键轴自由旋转不改变电子云形状和重叠程度。



## 甲烷和乙烷的结构



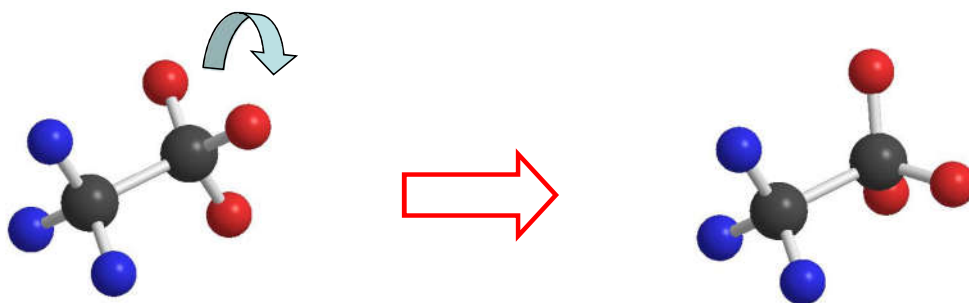
C:  $sp^3$  杂化, 成  $\sigma$  键

Ball and Stick  
Model

Space Filling  
Model

## (二). 构象 (conformation) 和构象异构体

- C—C单键是可以旋转的
- 单键的旋转使分子中的原子或基团在空间产生不同的排列 (构象)
- 不同的构象之间为构象异构关系 (属于立体异构现象)



乙烷的两种构象

## 立体异构体的书写形式

透视式

伞形式

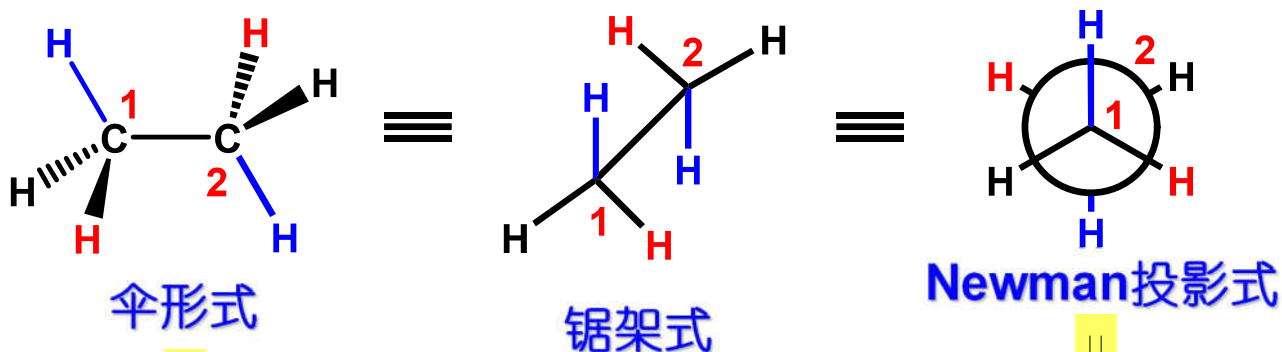
锯架式

投影式

费歇尔投影式(Fischer)

纽曼投影式(Newman)

## 描述乙烷立体结构的几种方式



把碳原子置于纸面，  
楔形实线表示是伸出纸前，  
虚线表示伸向纸后，  
实线表示处于纸面之上。

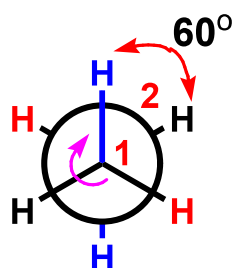
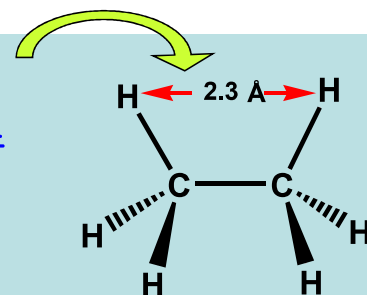
沿C-C键的延长线进行观察，  
前后两个原子重叠。

1的位置表示距离观察点较近的  
碳原子上的三个  $\sigma$  键，

2的位置表示距离观察点较远的  
碳原子上的三个  $\sigma$  键。

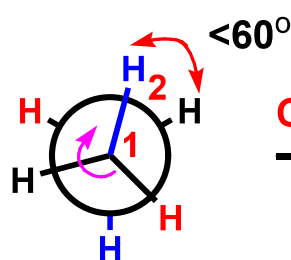
## 1. 乙烷的构象

小于两个H的  
von der waals 半  
径 (1.2Å) 之和,  
有排斥力



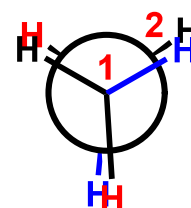
交叉式构象  
staggered  
conformer

原子间距离最远  
内能较低  
(最稳定)



扭曲式构象  
skewed  
conformer

(有无数个)

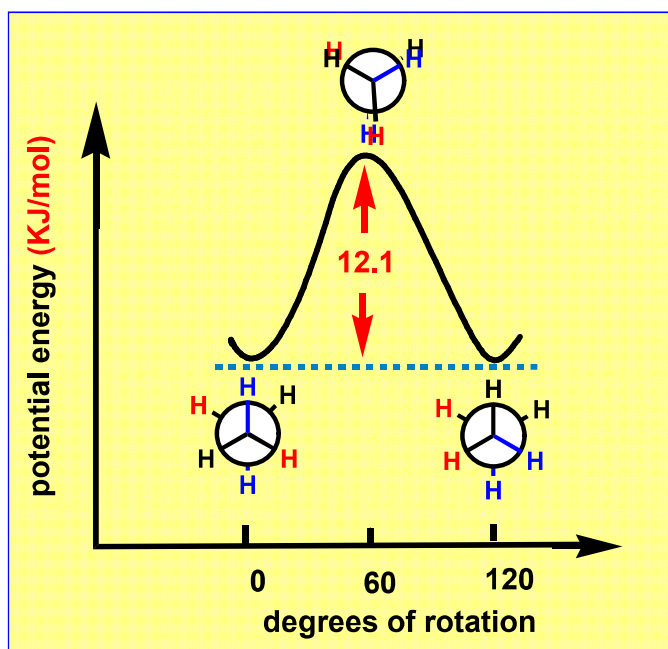
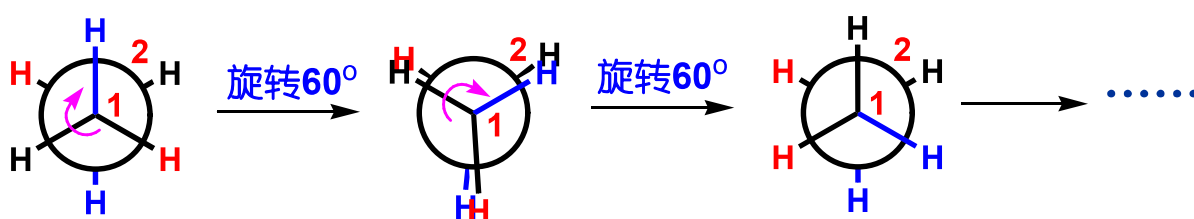


重叠式构象  
eclipsed  
conformer

成键电子云排斥, von  
der waals排斥力, 内能  
较高 (最不稳定)



## ● 乙烷构象转换与势能关系图



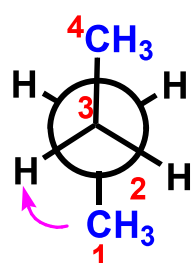
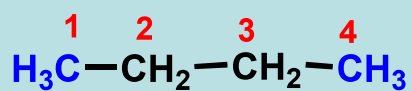
旋转中须克服能垒——**扭转张力**

- 电子云排斥
- 相邻两H间的von der waals排斥力

一般情况下:

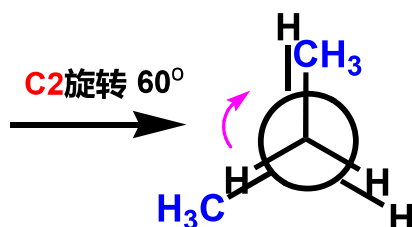
- 单个乙烷分子: 绝大部分时间在稳定构象式上。
- 一群乙烷分子: 某一时刻, 绝大多数分子在稳定的构象式上。

## 2. 丁烷的构象



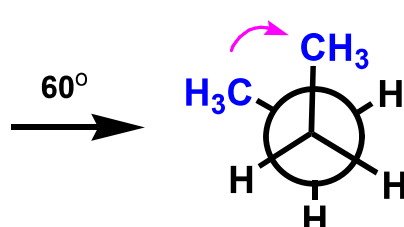
交叉式 (anti)  
(反交叉式)

甲基间距离  
最远(最稳定)



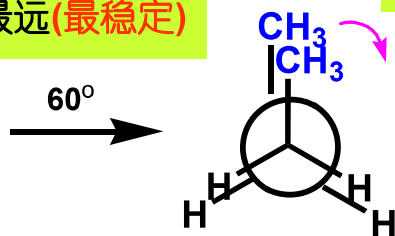
部分重叠式

较不稳定



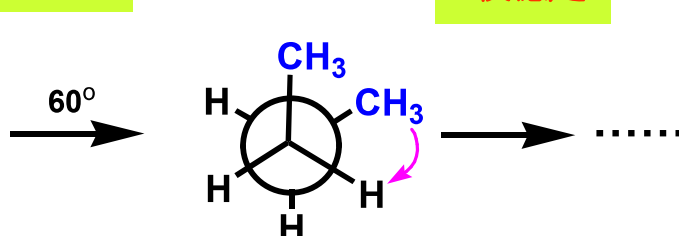
邻位交叉式  
(gauche)

较稳定



全重叠式

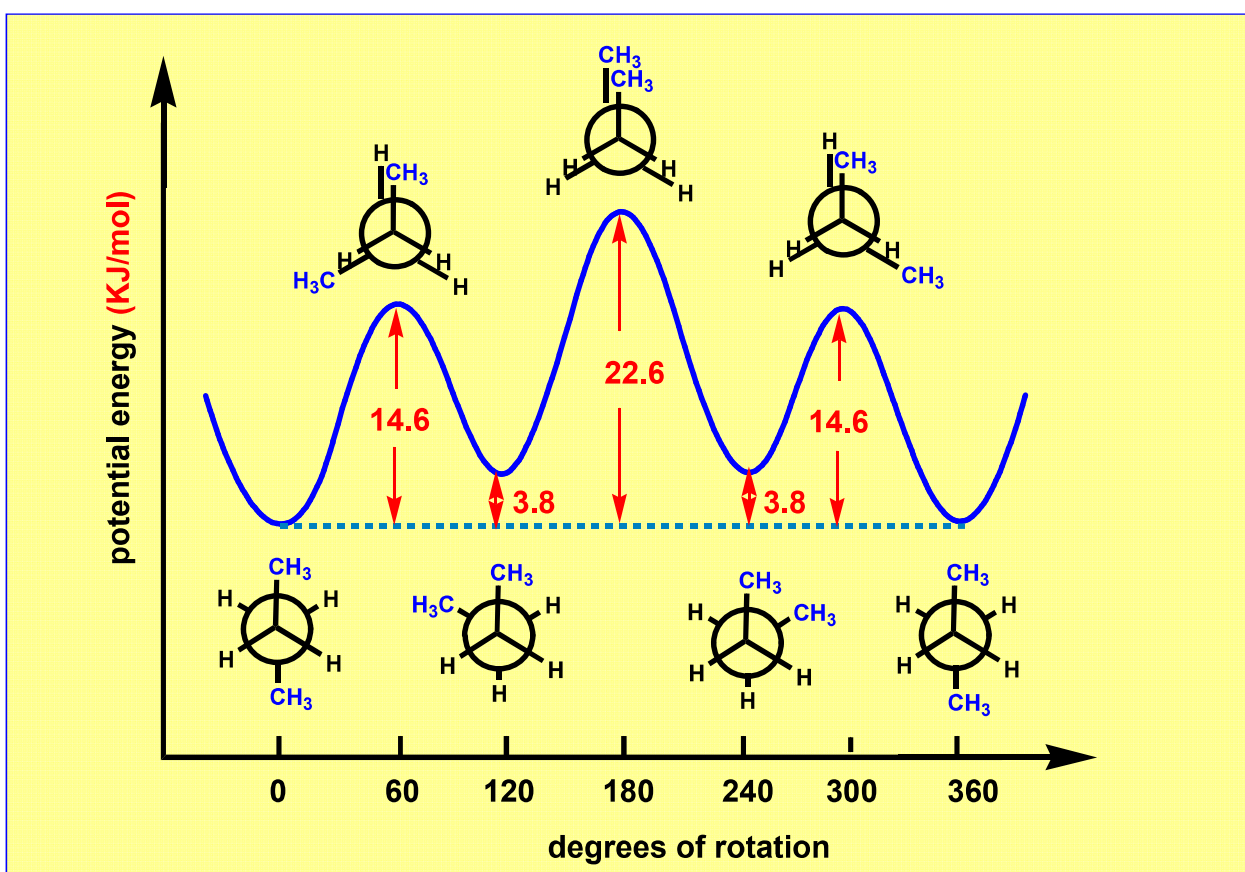
甲基间距离最近  
(最不稳定)



邻位交叉式  
(gauche)

.....

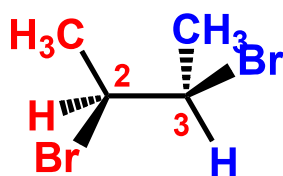
# ● 丁烷构象转换与势能关系图



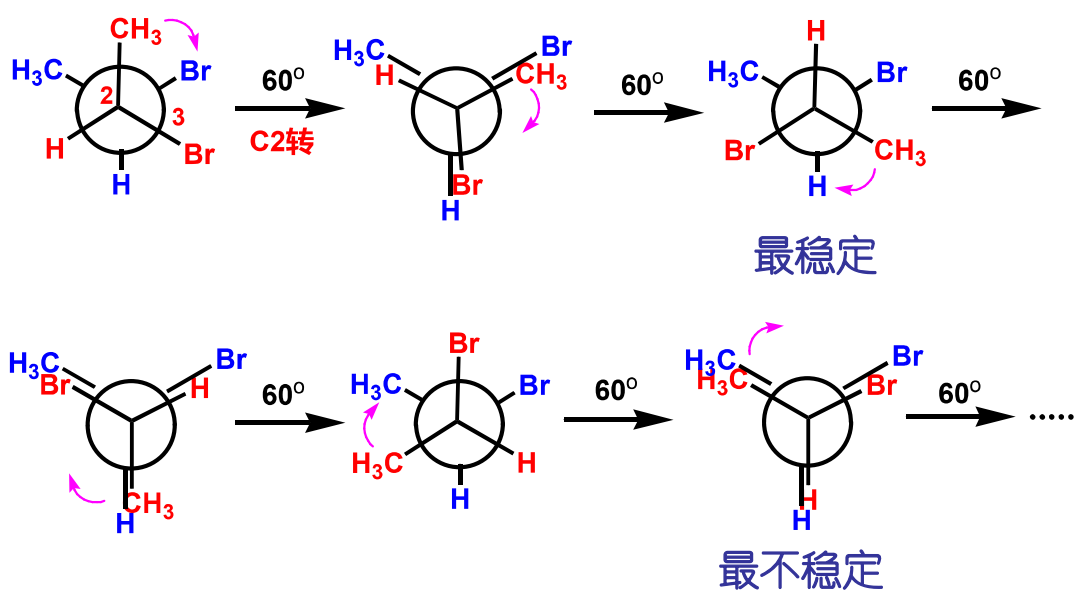
### 3. 其它烷烃的构象

规律: 大基团总是占据反式对位交叉位置

例：画出化合物



的所有交叉式和重叠式构象



## 四. 烷烃的物理性质和化学性质

- 化合物性质的两个方面

**物理性质**  物态：气体？液体？固体？

沸点 (b.p.)

熔点 (m.p.)

密度 (比重)

溶解度：水中溶解度？有机溶剂中？

折光率

**化学性质：**有机化学反应（本课程的重点）

## (一). 烷烃的物理性质

### (1) 沸点

沸点——化合物的蒸汽压等于外压(0.1Mpa)时的温度。

烷烃的b. p. 随分子量的增加而有规律地上升.

分子间力越大, 沸点越高

#### ① 同系列中, C原子数越多, b. p. 越高

烷烃为非极性分子, C原子数越多,  $M_r$  越大, 分子间作用力(色散力)越大, b.p. 越高。

#### ② 同分异构体中:



b.p. 36.1°C

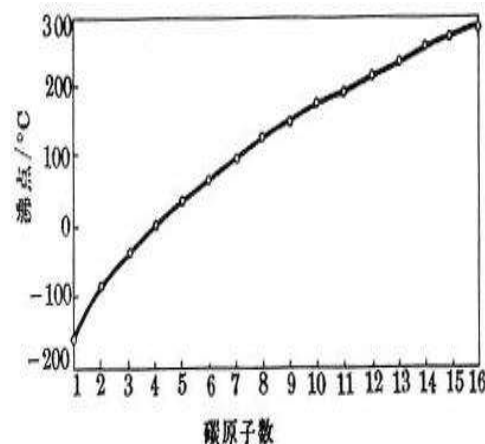


28°C



9.5°C

沸点: 直链 > 支链, 支链越多, b.p. 越低。

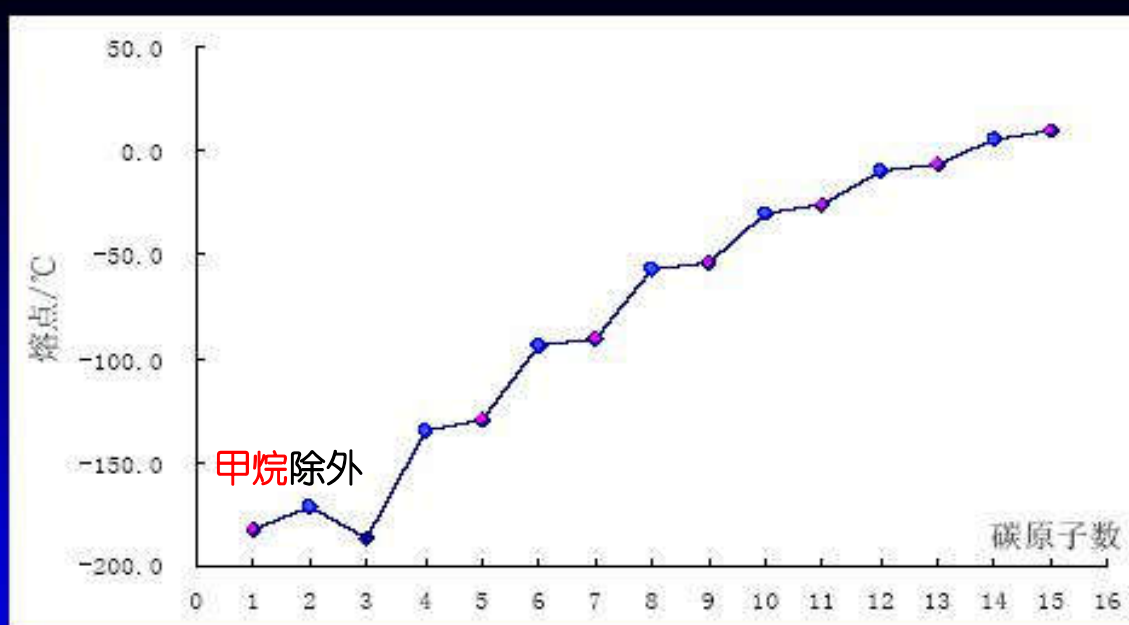


直链烷烃的沸点与分子中所含  
碳原子数的关系图



## (2) 熔点:

固体受热使分子内能增加到能克服分子间范德华力, 晶体开始熔化变为液体时的温度称之为熔点。



由此可见: 含偶数C, m.p ↑ 的多; 含奇数C, m.p ↑ 的少。从而形成了“偶上奇下”两条曲线。

(与分子间作用力和分子结构对称性有关)

①同系列中:

$C_{\text{奇}} \rightarrow C_{\text{偶}}, m.p. \text{ 升高}$   
(对称性越大)  
 $C_{\text{偶}} \rightarrow C_{\text{奇}}, m.p. \text{ 降低}$

} 锯齿状

总趋势是C原子数增加, m.p.升高

② 同分异构体中:

分子对称性高的 m.p. > 分子对称性低的 m.p.



对称性 中

m.p.  $-129.7^{\circ}\text{C}$



低

$-159.6^{\circ}\text{C}$



高

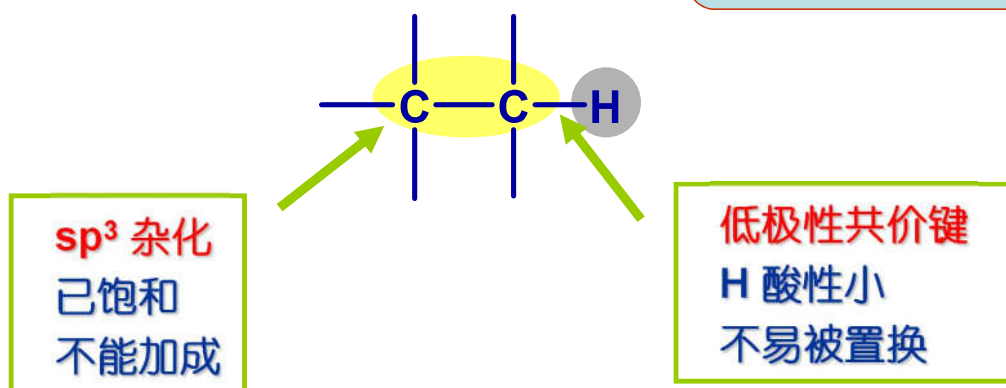
$-16.6^{\circ}\text{C}$



## (二). 烷烃的化学性质

- 烷烃的结构

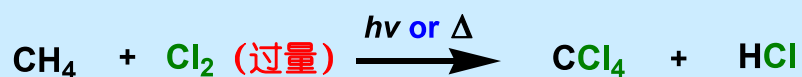
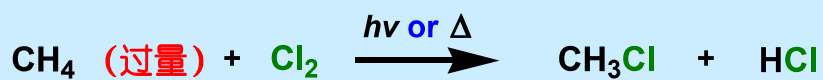
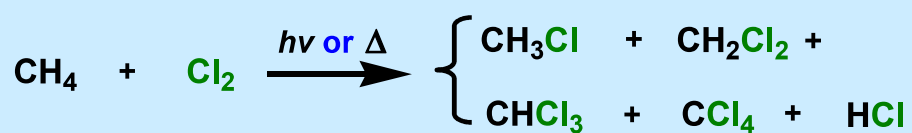
	C	H
电负性	2.5	2.2



- 一般情况下烷烃化学性质不活泼、耐酸碱（常用作低极性溶剂，如正己烷、正戊烷、石油醚等）
- 烷烃可与卤素发生自由基取代反应（烷烃的重要反应）

## 1. 甲烷的卤代反应（氯代和溴代反应）

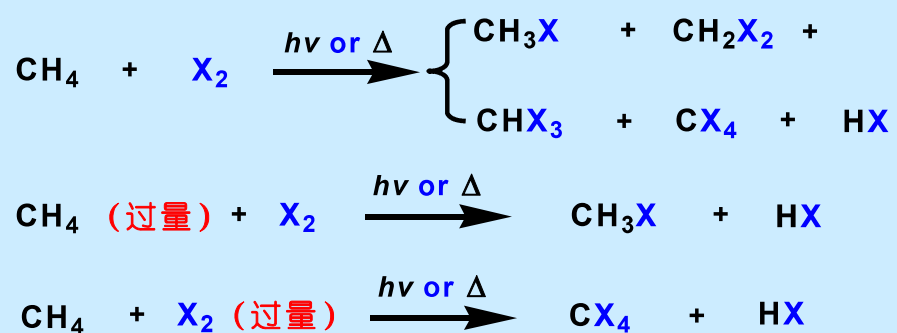
### ● 甲烷的氯代反应



反应特点：

- (1) 反应需光照或加热。
- (2) 反应有引发过程。

● 甲烷与其它卤素的反应



反应速率:  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$  (不反应)

$\text{F}_2$  : 反应过分剧烈、较难控制

$\text{Cl}_2$  : 正常 (常温下可发生反应)

$\text{Br}_2$  : 稍慢 (加热下可发生反应)

$\text{I}_2$  : 不反应。即使反应, 其逆反应易进行

} 主要讨论的内容



## 2. 甲烷的卤代反应机理（反应机制，反应历程） (Reaction Mechanism)

### 什么是反应机理：

反应机理是对反应过程的详细描述，应解释以下问题：

- 反应是如何开始的？
- 反应条件起什么作用？
- 产物生成的合理途径？
- 决速步骤是哪一步？
- 经过了什么中间体？
- 副产物是如何生成的？

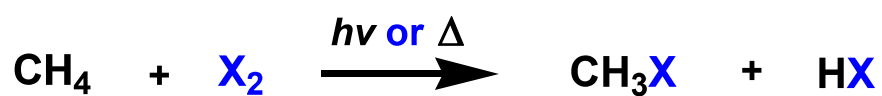
### 研究反应机理的意义：

- 了解影响反应的各种因素，最大限度地提高反应的产率。
- 发现反应的一些规律，指导研究的深入。

## ■ 甲烷的卤代机理 —— 自由基取代机理

机理需要解释的几个主要问题：

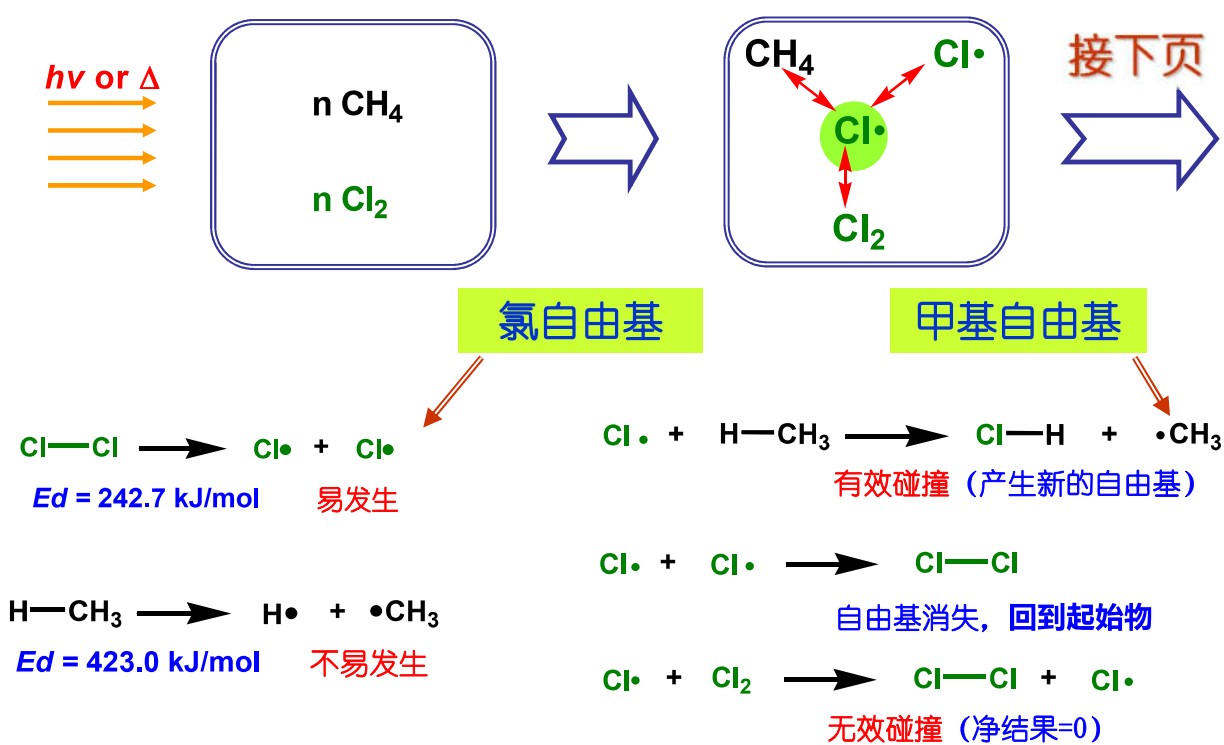
➤ 产物 $\text{CH}_3\text{X}$ 和 $\text{HX}$ 生成的合理途径



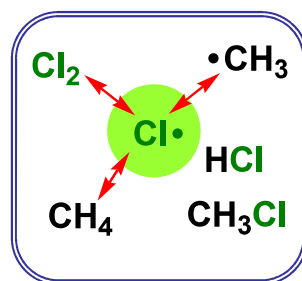
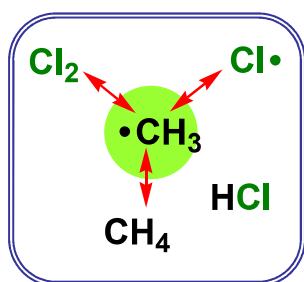
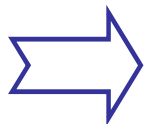
➤ 光或加热的作用

➤ 反应的链现象

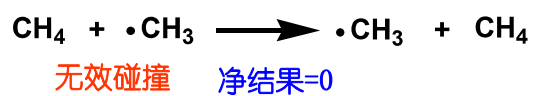
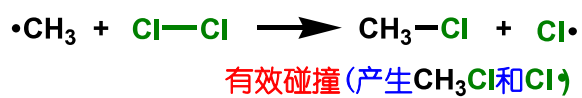
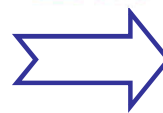
## ● 甲烷的氯代反应过程分析



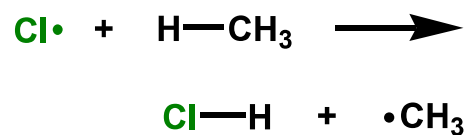
接上页



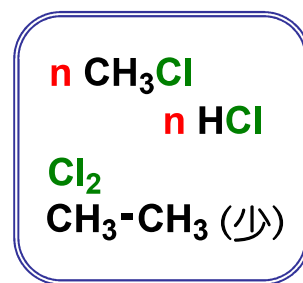
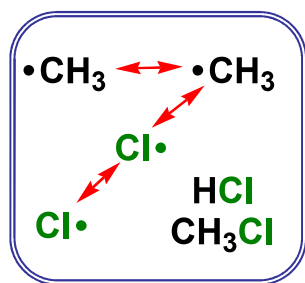
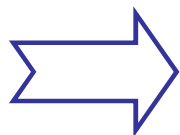
重复



重复前面反应



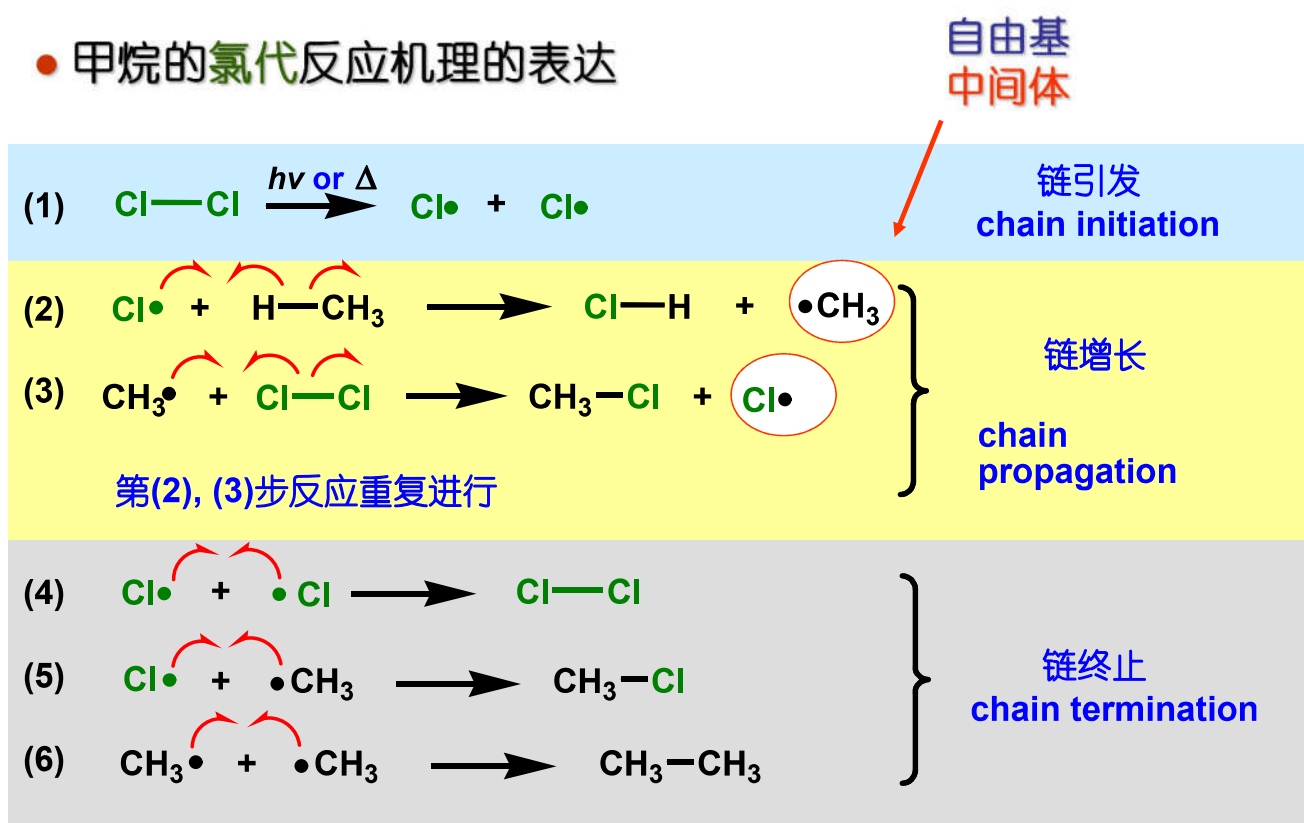
接上页



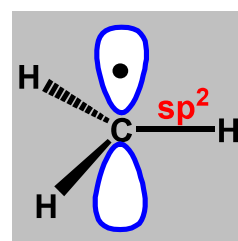
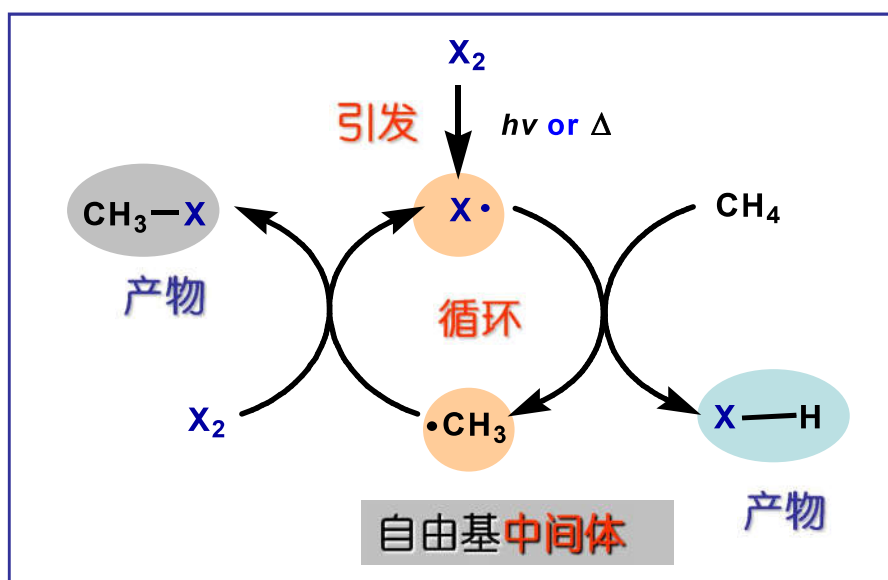
自由基完全消失，  
反应终止



● 甲烷的氯代反应机理的表达



● 甲烷卤代机理的循环表达式

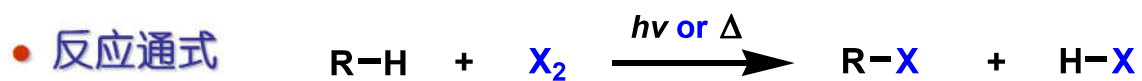


甲基自由基的结构

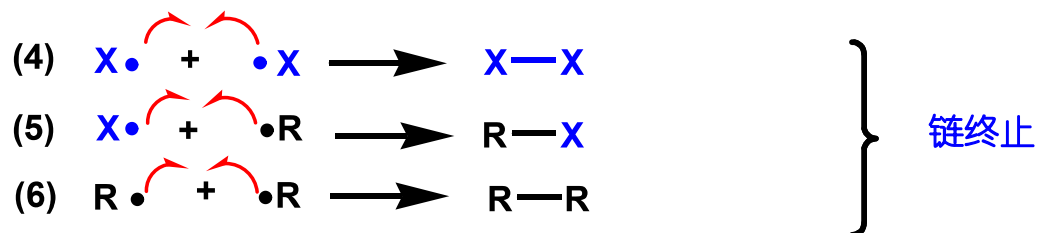
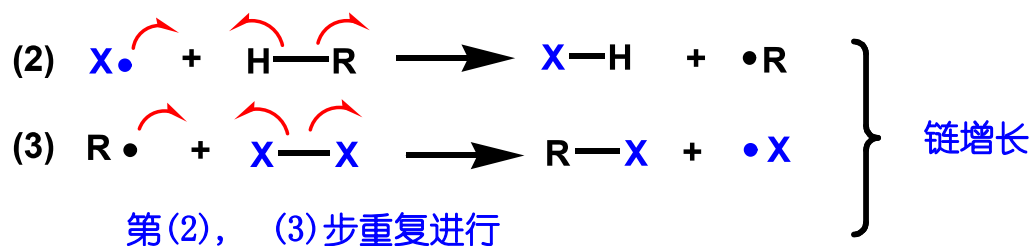
机理解释  
的实验现象

- ✓ 产物的生成
- ✓ 光或加热的作用
- ✓ 链现象

### 3. 其它烷烃的卤代反应（一卤代）

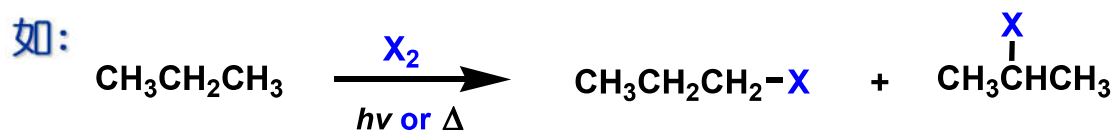


• 机理通式



## ■ 烷烃卤代反应的选择性问题

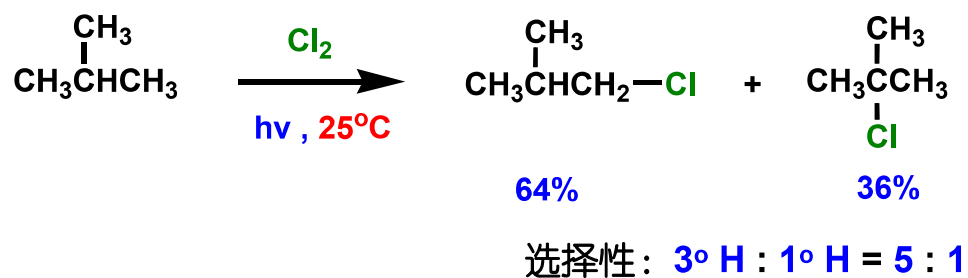
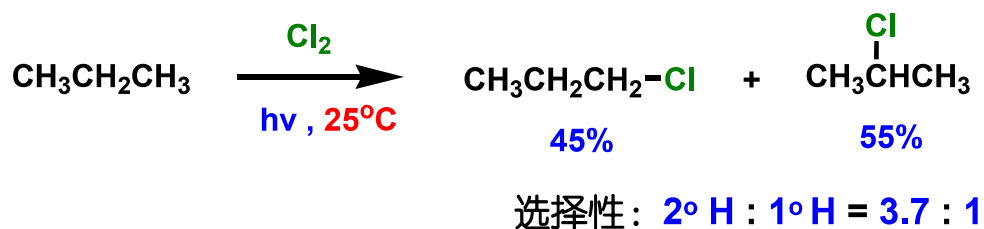
- 反应对不同类型氢的**反应选择性**如何？（不同类型氢的**相对反应活性**如何？）
- 不同卤素的**反应选择性**有何差异？（不同卤素的**相对反应活性**如何？）



**3° H, 2° H, 1° H:** 哪种氢易被取代？

**Cl 和 Br:** 哪个卤素的选择性好？

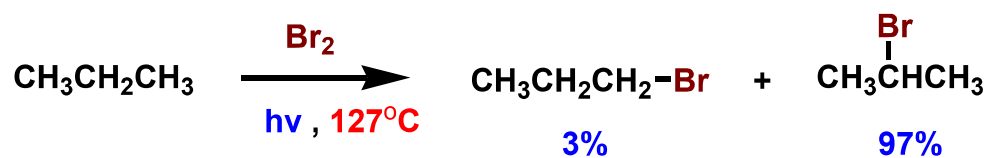
● 氯代反应的选择性



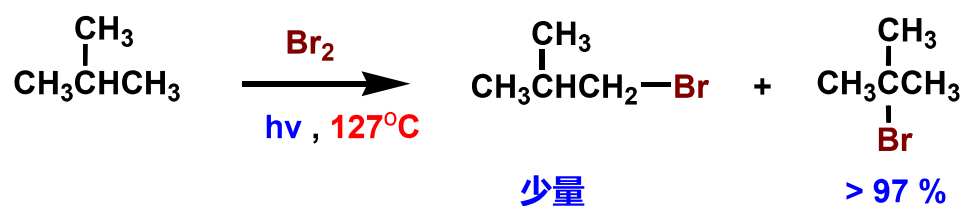
氯代选择性 ( $25^\circ\text{C}$ ) :  
 $3^\circ \text{H} : 2^\circ \text{H} : 1^\circ \text{H} = 5.0 : 3.7 : 1$

只考虑氢原子的类型,  
忽略烷烃结构的影响

### ● 溴代反应的选择性



选择性:  $2^\circ \text{H} : 1^\circ \text{H} = 82 : 1$



选择性:  $3^\circ \text{H} : 1^\circ \text{H} = 1600 : 1$

溴代选择性 (127°C) :

$$3^\circ \text{H} : 2^\circ \text{H} : 1^\circ \text{H} = 1600 : 82 : 1$$

- 总结：烷烃卤代反应的选择性

- a) 卤代反应中不同类型氢的反应活性

$3^\circ \text{H} > 2^\circ \text{H} > 1^\circ \text{H} > \text{CH}_4$  (温度升高, 选择性变差)

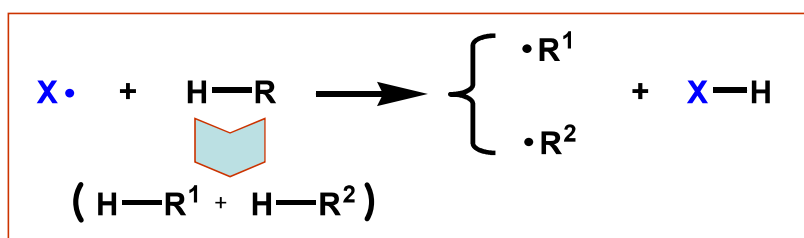
- b) 不同卤素的反应选择性: 溴代 > 氯代

- c) 合成上的应用价值: 溴代 > 氯代 (反应的选择性好, 可得到较高纯度的产物)

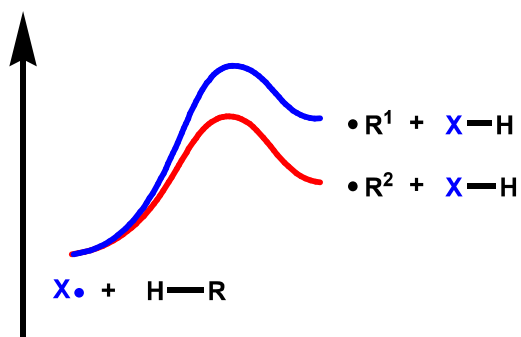
问题：如何解释上述反应的选择性？

## ■ 自由基的稳定性与不同类型H的反应活性

### ➤ 考虑反应的决速步骤



自由基生成的  
相对速度决定  
反应的选择性



R-H的键离解能 ( $E_d$ )



自由基稳定性:  $\cdot\text{R}^2 > \cdot\text{R}^1$

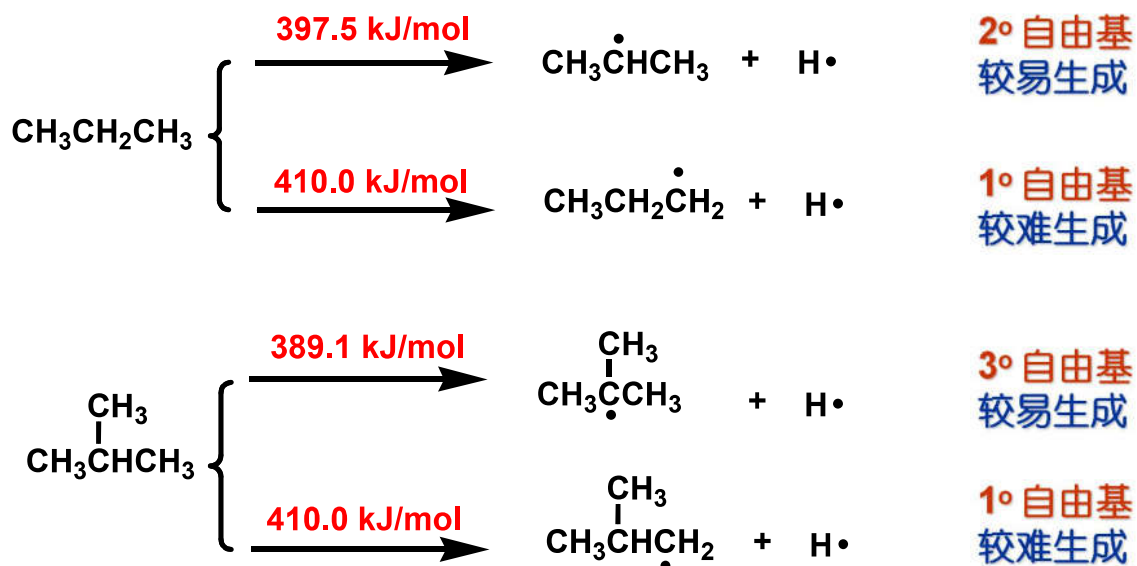


自由基的相对稳定性  
决定反应的选择性



➤ 不同类型自由基的相对稳定性

键离解能 ( $E_d$ )



自由基的相对稳定性:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

## 学习要求

- 了解并掌握烷烃的结构、同分异构现象等知识。
- 掌握烷烃的两种基本命名方法，能用**IUPAC**命名法命名结构较为复杂的烷烃分子。
- 了解并掌握化合物构象的概念，熟练掌握开链烷烃构象式的基本表达方法。
- 掌握烷烃的卤代（氯代和溴代）反应。
- 了解烷烃的卤代机理——自由基取代机理的各个步骤及表示方法。
- 不同类型H的反应选择性或不同类型H的反应活性，自由基的稳定性
- 烷烃的氯代和溴代在选择性上的差别