



西安交通大学化学学院
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY SCHOOL OF CHEMISTRY

有机化学

Organic

Chemistry



第二章 烷 烴



第二章 烷 炔

一. 烷炔的同系列和同分异构

二. 烷炔的命名

三. 烷炔的结构和构象

四. 烷炔的物理性质

五. 烷炔的化学性质



概述： 烃是指只含有**碳**和**氢**两种元素的化合物。

烷烃指具有通式为 **C_nH_{2n+2}** 的碳氢化合物。

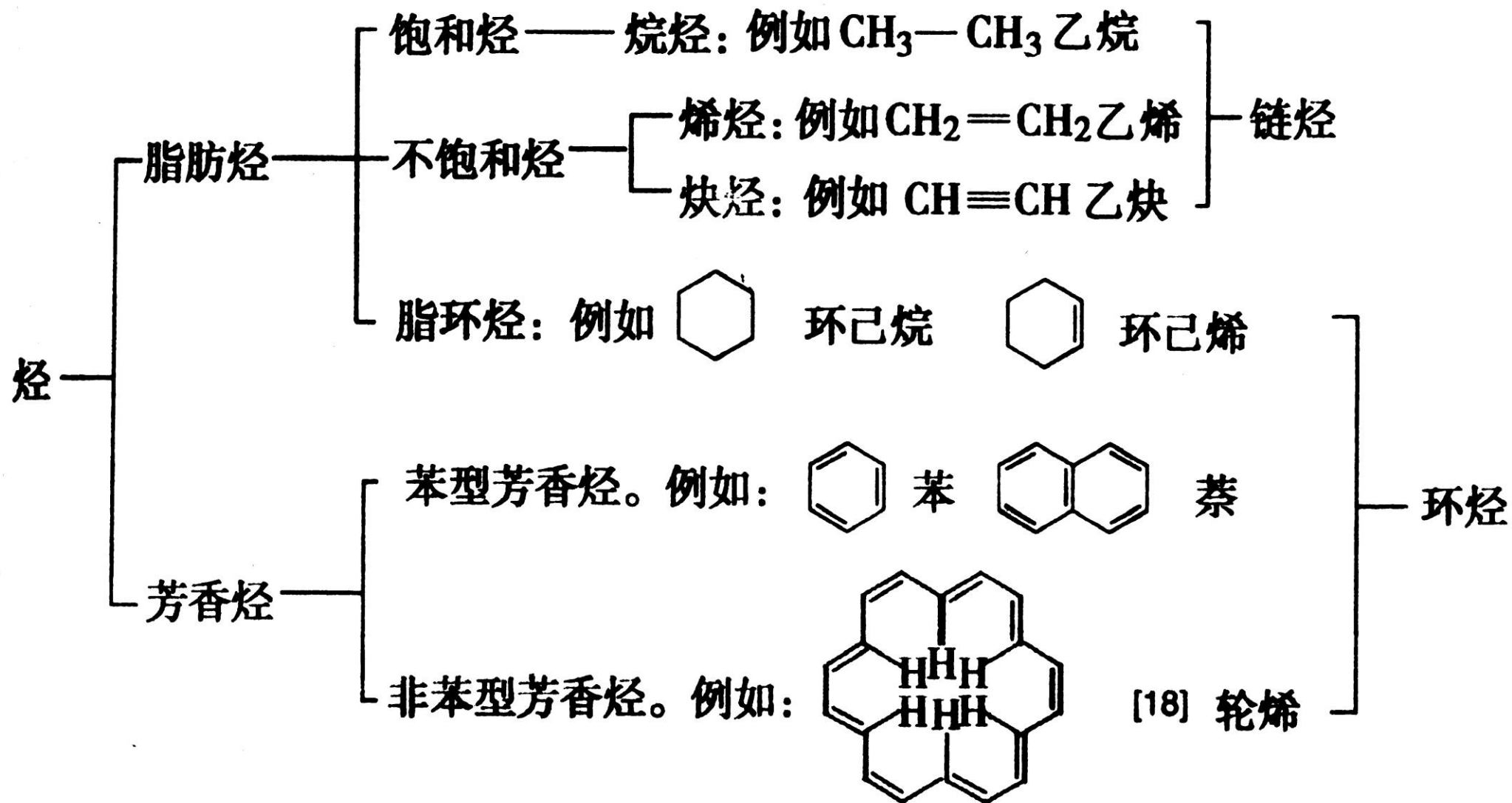
烷烃是一类饱和烃，分子中除碳碳键外，其他键被氢饱和。即碳原子结合氢原子的数目已达到饱和程度。

主要来源：天然气和石油。

用途：可作为燃料，也是现代化学工业的原料。

分类： $\left\{ \begin{array}{l} \text{链状烃} \\ \text{环状烃} \end{array} \right.$

分类



一. 烷烃的同系列和同分异构

1. 同系列

同系列：凡具有一个通式，结构相似，化学性质相似，物理性质随着碳原子数增加而有规律性的变化的化合物系列。

系差：
 CH_2

	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	n为碳原子个数	
n	分子式	构造式	命名
1	CH_4	CH_4	甲烷
2	C_2H_6	CH_3CH_3	乙烷
3	C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	丙烷
4	C_4H_{10}	2	正丁烷、异丁烷
5	C_5H_{12}	3	正戊烷、异戊烷、新戊烷
10		75	
20		366319	

2. 碳原子和氢原子的类型

伯碳 (1°) : 与一个碳原子相连。

仲碳 (2°) : 与两个碳原子相连。

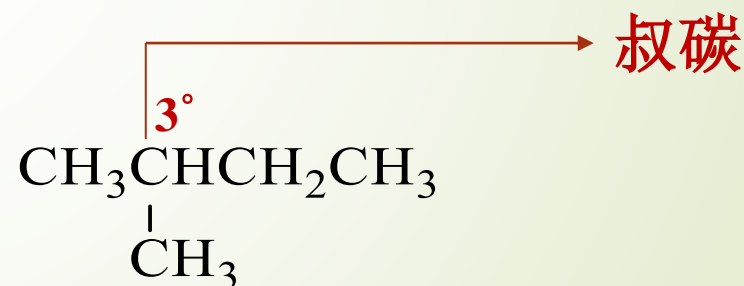
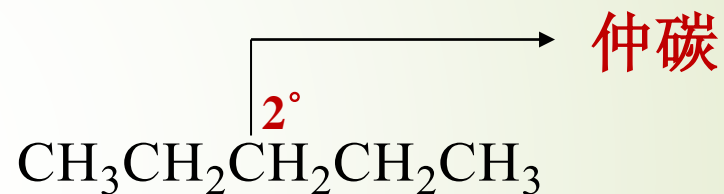
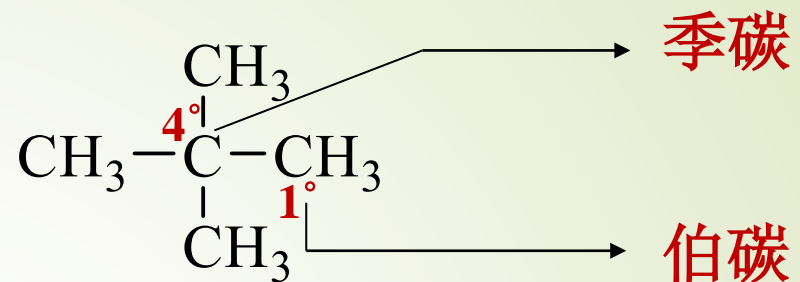
叔碳 (3°) : 与三个碳原子相连。

季碳 (4°) : 与四个碳原子相连。

叔氢: 与叔碳相连的氢原子。

仲氢: 与仲碳相连的氢原子。

伯氢: 与伯碳相连的氢原子。



二. 烷烃的命名

1. 衍生物命名法

2. 普通命名 (习惯命名法)

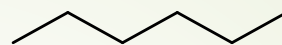
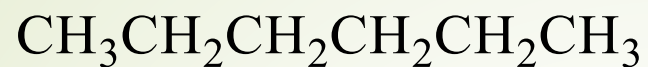
以**烷**作为母体，十个碳原子以下用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示，十个碳原子以上用数字表示。

正表示直链： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$

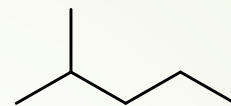
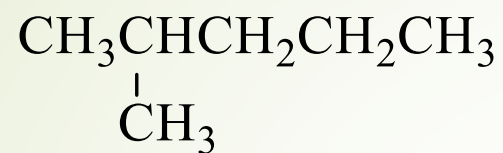
异表示有下列结构的支链： $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{—} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

新表示分子中有季碳原子： $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

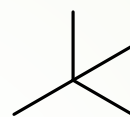
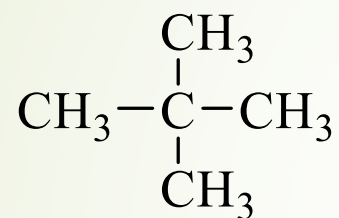
例:



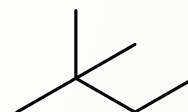
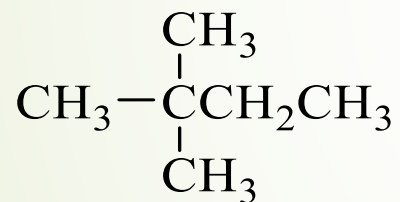
正己烷



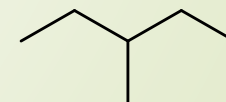
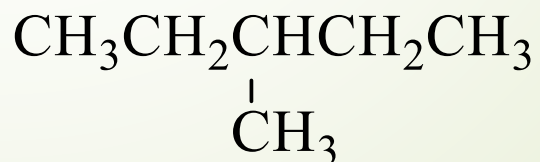
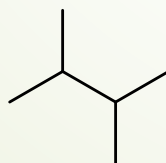
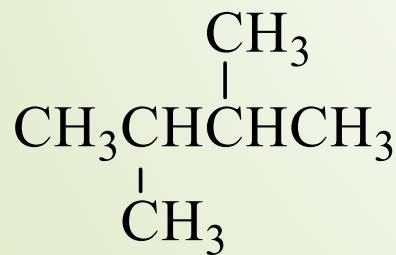
异己烷



新戊烷



新己烷



上述结构无法用普通命名（习惯命名法）命名

3. 系统命名法 (IUPAC2017)

IUPAC: International union of pure and applied chemistry

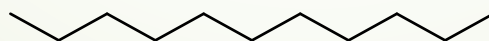
CCS: Chinese chemical society

1). 直链烷烃

以**烷**作为母体，十个碳原子以下用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示，十个碳原子以上用数字表示。



辛烷



十一烷

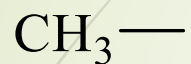
简单烷烃的中英文名称

结构	中文名称	英文名称
CH_4	甲烷	Meth ane
CH_3CH_3	乙烷	Eth ane
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	丙烷	Prop ane
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	丁烷	But ane
$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	2-甲基丙烷	2-Methyl prop ane
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	戊烷	Pent ane
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2-甲基丁烷	2-Methyl but ane
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	2, 2-二甲基丙烷	2,2-Dimethyl prop ane
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	己烷	Hex ane
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	庚烷	Hept ane
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	辛烷	Oct ane
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	壬烷	Nnon ane
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	癸烷	Dec ane

2). 支链烷烃

①. 烷基的命名

烷基：烷烃分子中去掉一个氢剩下的部分。



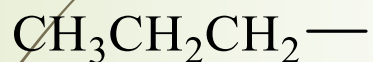
甲基

Me (Methyl)



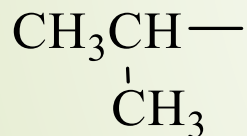
乙基

Et (Ethyl)



丙基

n-Pr (Propyl)



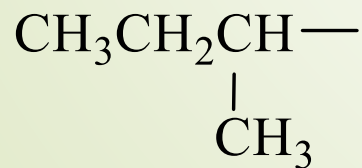
异丙基

i-Pr (iso-propyl)



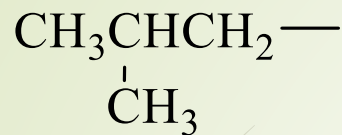
正丁基

n-Bu (Butyl)



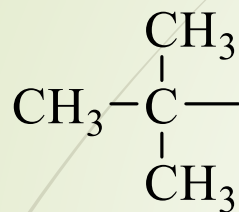
仲丁基

s-Bu (sec-butyl, 1-methylpropyl)



异丁基

i-Bu (iso-butyl, 2-methylpropyl)

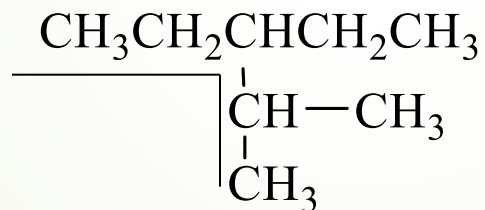


叔丁基

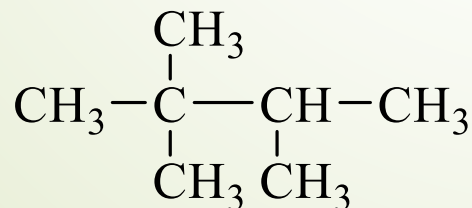
t-Bu (tert-butyl, 1,1-dimethylethyl)

②. 带支链烷烃的命名

规则：a. 选主链：选最长的、取代基最多的碳链作主链。



b. 编号：从离取代基最近的一端编号，并满足最低位次组原则(注)。

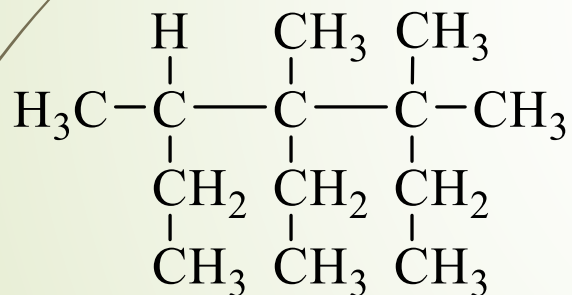


2,3,3-

2,2,3-



注：母体编号时，考虑使其有尽量小的位次，当有几种编号可能时，将表示位次的数字组，数字组按数字由小及大进行排列，不同组相比较时，由首个位次开始，依次比较至分出大小，最先遇到位次较小者位次组即为“最低(小)位次组”，命名时优先选择此编号顺序



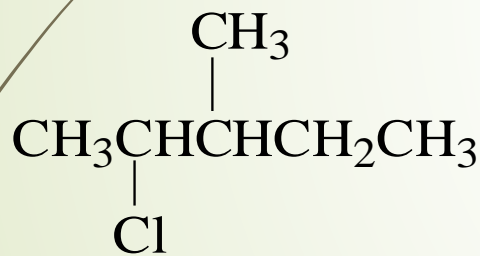
4-乙基-3,3,4,5-四甲基庚烷



4-乙基-3,4,5,5-四甲基庚烷

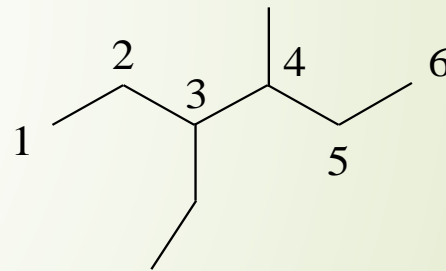


c. 若主链上有几种取代基时，应按“**基团英文名称的字母顺序依次书写**”。相同的取代基合并书写，并在取代基前逐一写明位次及取代基数目。取代基数目用汉字书写。例如，**乙基 (ethyl)** 优于 **甲基 (methyl)**，**异丙基 (isopropyl)** 优于 **丙基 (propyl)**。



2-氯-3-甲基戊烷

2-chloro-3-methylpentane



3-乙基-4-甲基己烷

3-ethyl-4-methylhexane

结构式	CSC 2017中文名	中文俗称	IUPAC2013英文名	英文俗称
—CH_3	甲基	甲基	methyl	methyl (Me)
$\text{—CH}_2\text{CH}_3$	乙基	乙基	ethyl	ethyl (Et)
$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	丙基	正丙基	propyl	n-propyl (n-Pr)
$\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$	丙-2-基 (1-甲基乙基)	异丙基	propan-2-yl	isopropyl (i-Pr)
$\text{—CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	丁基	正丁基	butyl	n-butyl (n-Bu)
$\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	1-甲基丙基, 丁-2-基	仲丁基	1-methylpropyl	sec-butyl (s-Bu)
$\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2-甲基丙基	异丁基	2-methylpropyl	isobutyl (i-Bu)
$\text{—C}(\text{CH}_3)_3$	1,1-二甲基乙基	叔丁基	1,1-dimethylethyl	tert-butyl (t-Bu)
$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	戊基	正戊基	pentyl	n-pentyl
$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3-甲基丁基	异戊基	3-methylbutyl	isopentyl
$\text{—CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2,2-二甲基丙基	新戊基	2,2-dimethylpropyl	neopentyl
$\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,1-二甲基丙基	叔戊基	1,1-dimethylpropyl	tertpentyl

d. 写法

位次
取代基位置

用阿拉伯数字，
数字间用逗号隔开

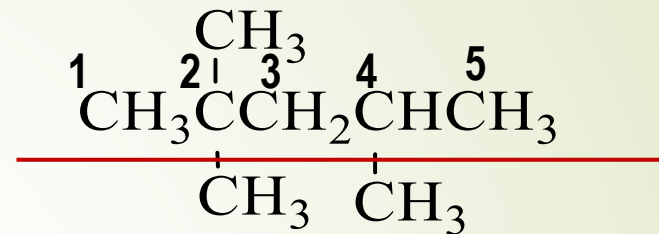
(半字线)

取代基名称

相同的取代基合并起来，
用一、二、三表示

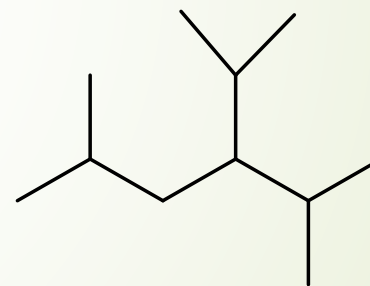
母体

例：



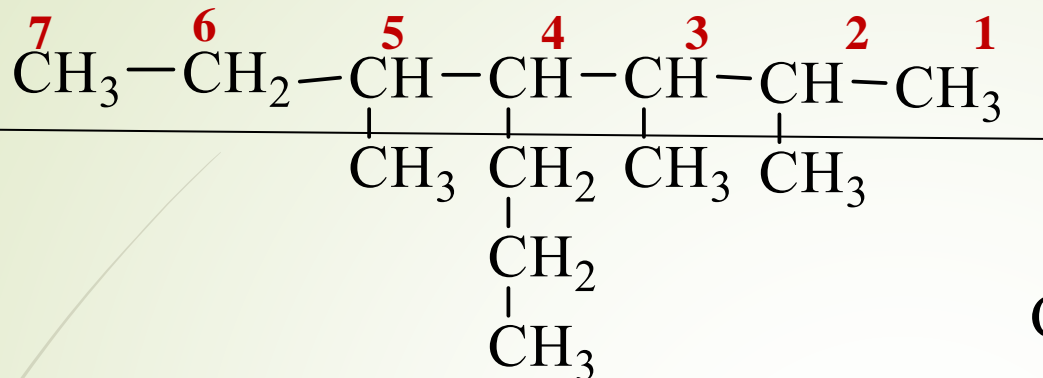
2,2,4-三甲基戊烷

2,2,4-trimethylpentane



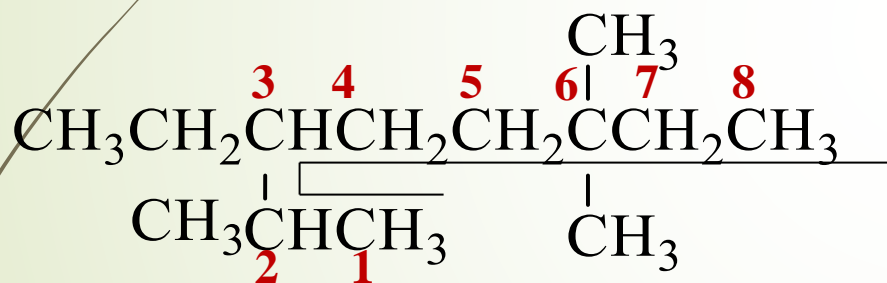
4-异丙基-2,5-二甲基庚烷

4-isopropyl-2,5-dimethylheptane



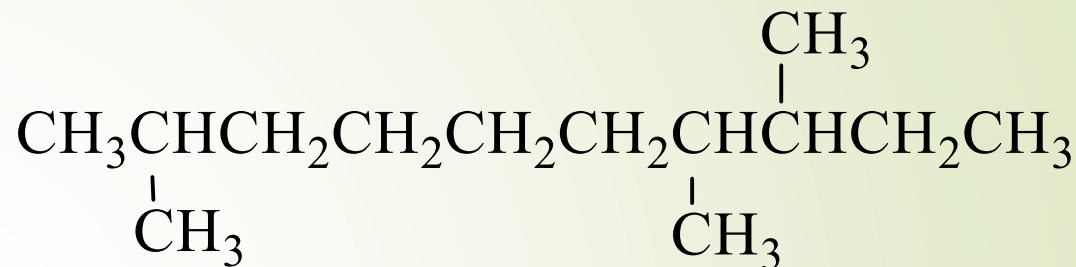
2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷

2,3,5-trimethyl-4-propylheptane



3-乙基-2,6,6-三甲基辛烷

3-ethyl-2,6,6-trimethyloctane



2,7,8-三甲基癸烷

2,7,8-trimethyldecane

(前缀di-、tri-、tetra-等不包括在字母排序中。连字符前缀sec-和tert-也不是。
"Iso"，如“异丙基”，**包括**在字母排序。

命名小结：

最长碳链，最小定位，同基合并，英文顺序。

三. 烷烃的结构和构象 (Conformation of Alkanes)

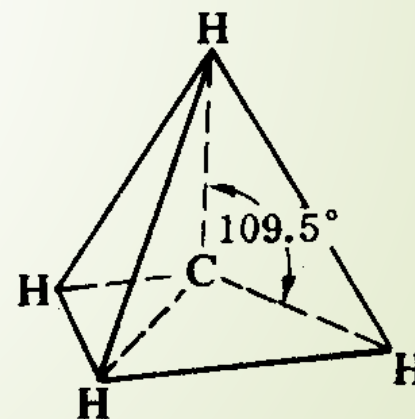
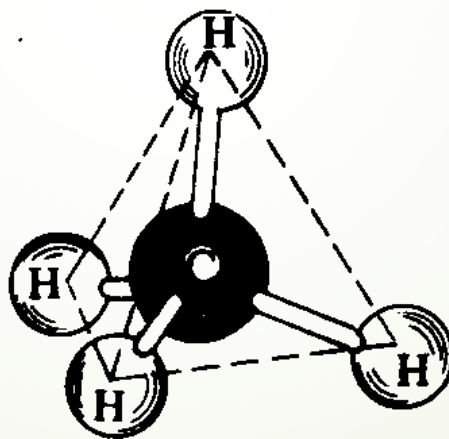
烷烃的结构特点:

C: sp^3 杂化, C—C, C—H 键均为 σ 键, 键角接近 $109^\circ 28'$;

σ 键: 以头碰头形式成键, 电子云围绕原子核连线 均匀分布。

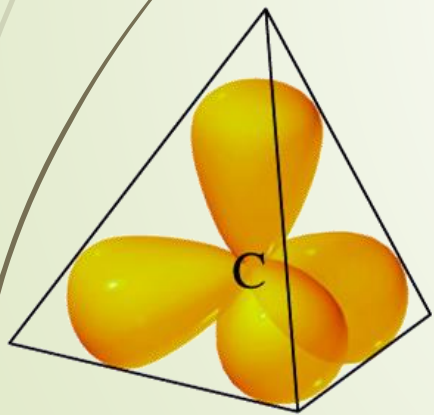
构象和构象异构

甲烷的结构和 sp^3 杂化轨道

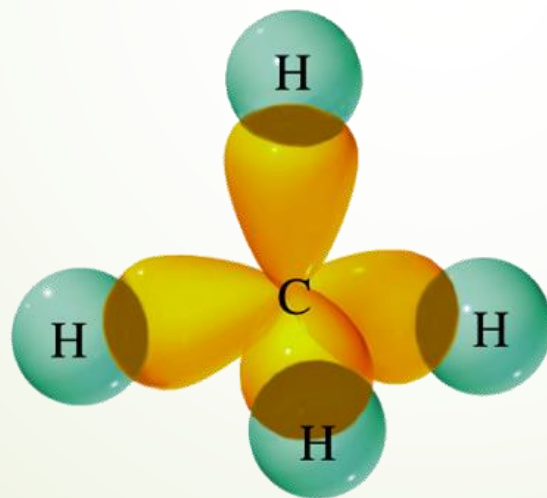


sp^3 杂化轨道

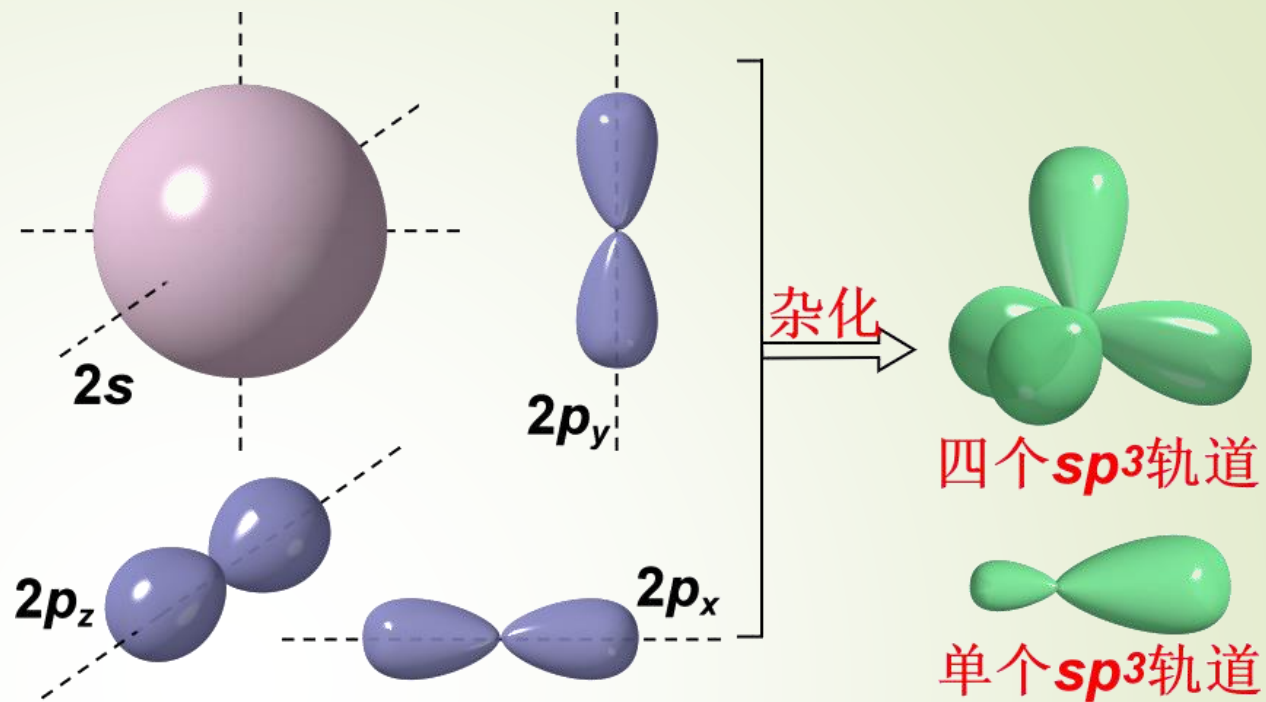
甲烷的四个C-H σ 键



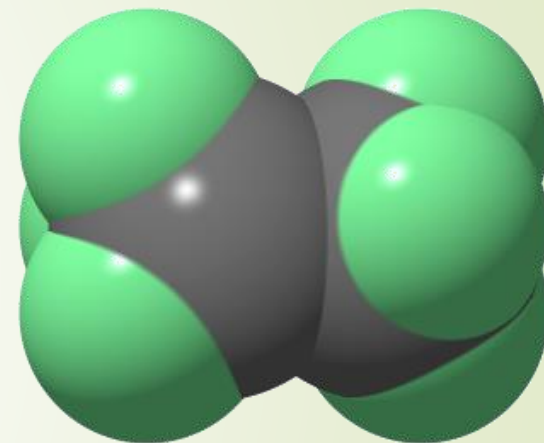
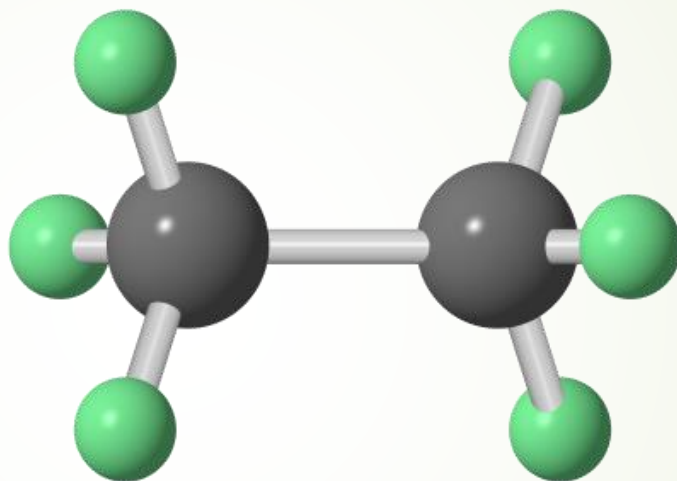
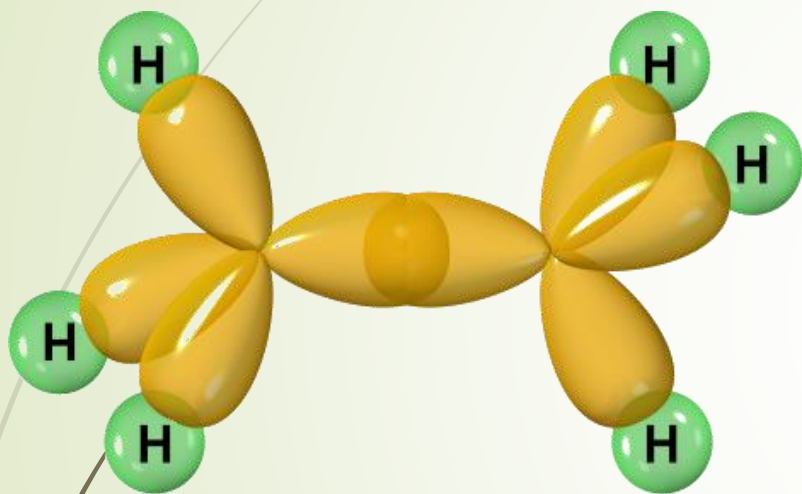
(a)



(b)



乙烷的C-C σ 键



乙烷分子中C-C σ 键 (C-H σ 键用直线表示)

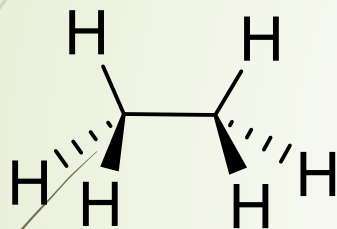
烷烃的构象：

对构象的深入研究，有利于促进人们对许多复杂分子的物理、化学行为的理解。

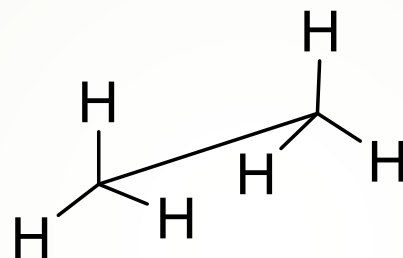
- a. 构象：指分子中原子或原子团由于围绕单键的旋转而产生的分子中原子在空间的不同排列。
- b. 构象异构体：分子组成相同，构造式相同，因构象不同而产生的异构体。
- c. 构象异构体表示方法：透视式（伞形式，锯架式），
纽曼投影式

以乙烷的重叠式构象说明：

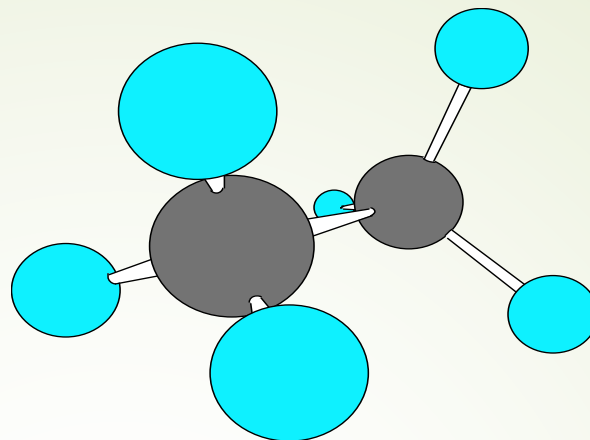
透视式：



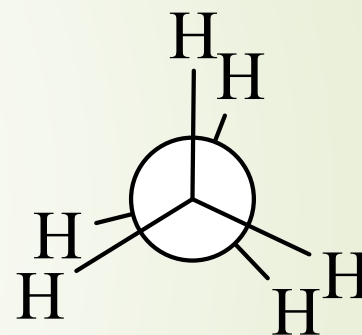
伞形式



锯架式



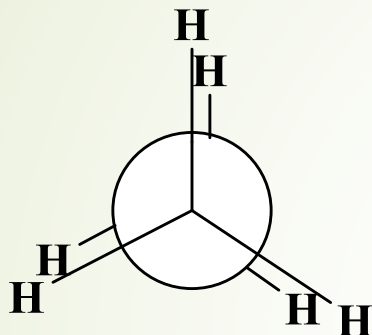
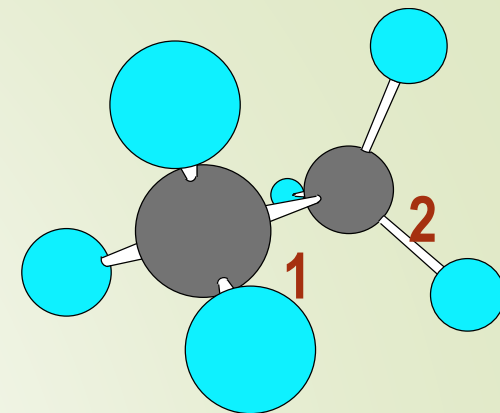
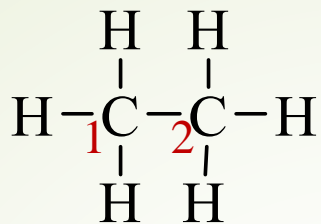
纽曼投影式：



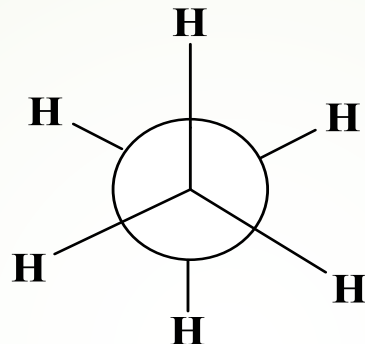
d. 注意： 构象异构体的互相转换不需发生共价键的断裂。

分子的构象异构体有无数个，无法画出，采用抓两头，选中间（选内能最高及最低构象），选取几个典型构象以说明。

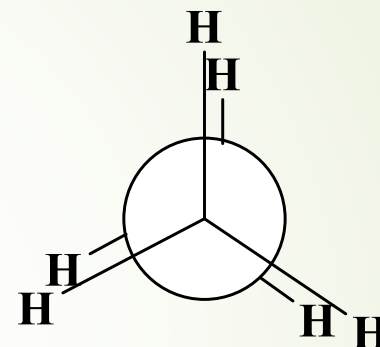
1. 乙烷构象



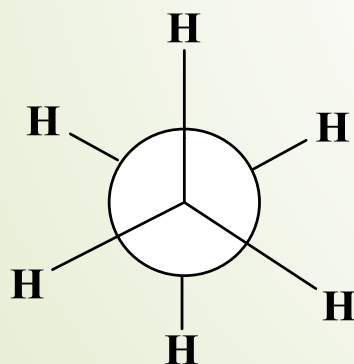
①. $\varphi=0^\circ$



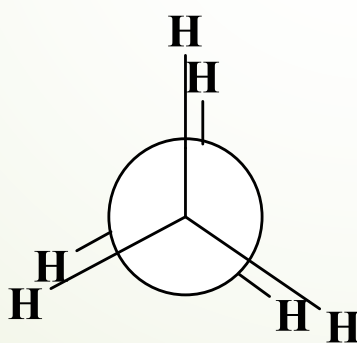
②. $\varphi=60^\circ$



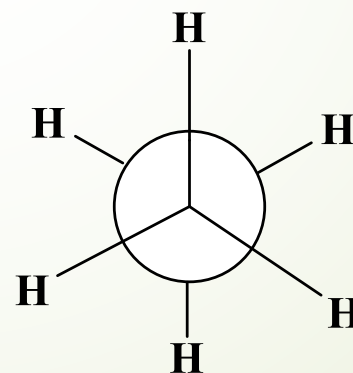
③. $\varphi=120^\circ$



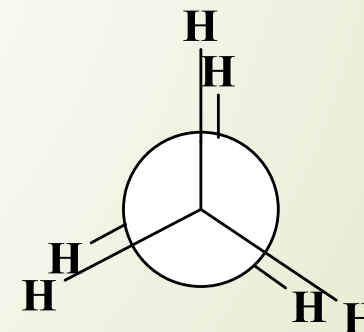
④. $\varphi=180^\circ$



⑤. $\varphi=240^\circ$



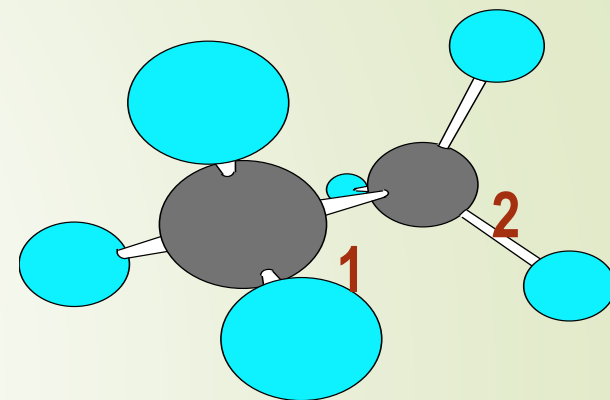
⑥. $\varphi=300^\circ$



⑦. $\varphi=360^\circ$

从乙烷构象可看出：

- ①. 扭转角 φ 由 0° 逐渐变到 360° 可得到无数个构象，它们之间差别在于原子在空间的排列不同。
- ②. 扭转角 $\varphi = 0^\circ \quad 120^\circ \quad 240^\circ \quad 360^\circ$ 为**重叠式**
 $\varphi = 60^\circ \quad 180^\circ \quad 300^\circ$ 为**交叉式**

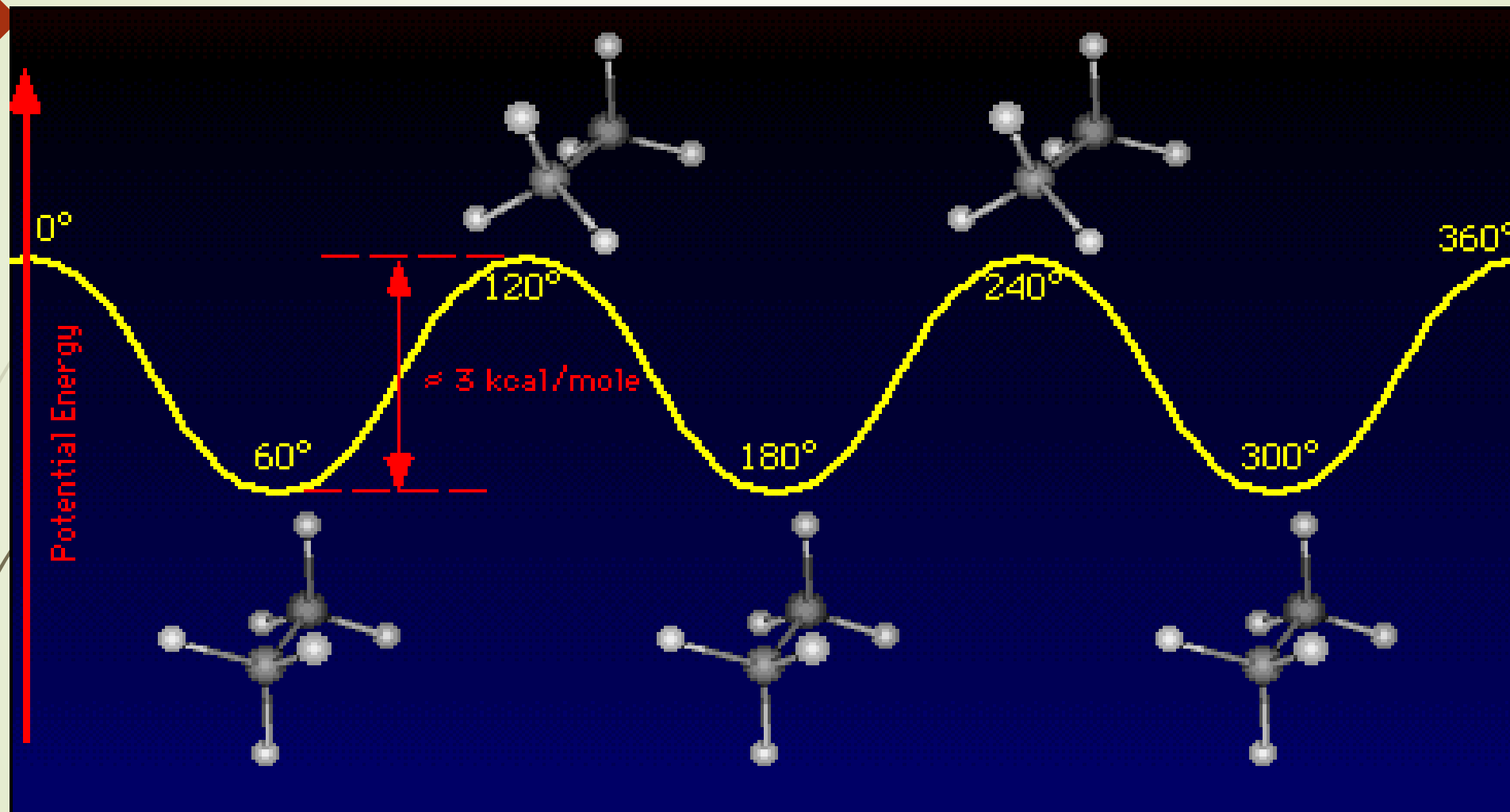


重叠式、交叉式构象为乙烷的两个典型构象，其它构象处于这两个构象之间。

- ③. 重叠式中两个碳原子上的C—H键相距最近，能量较高，不稳定。
交叉式中两个碳原子上的C—H键相距最远，能量较低，稳定。

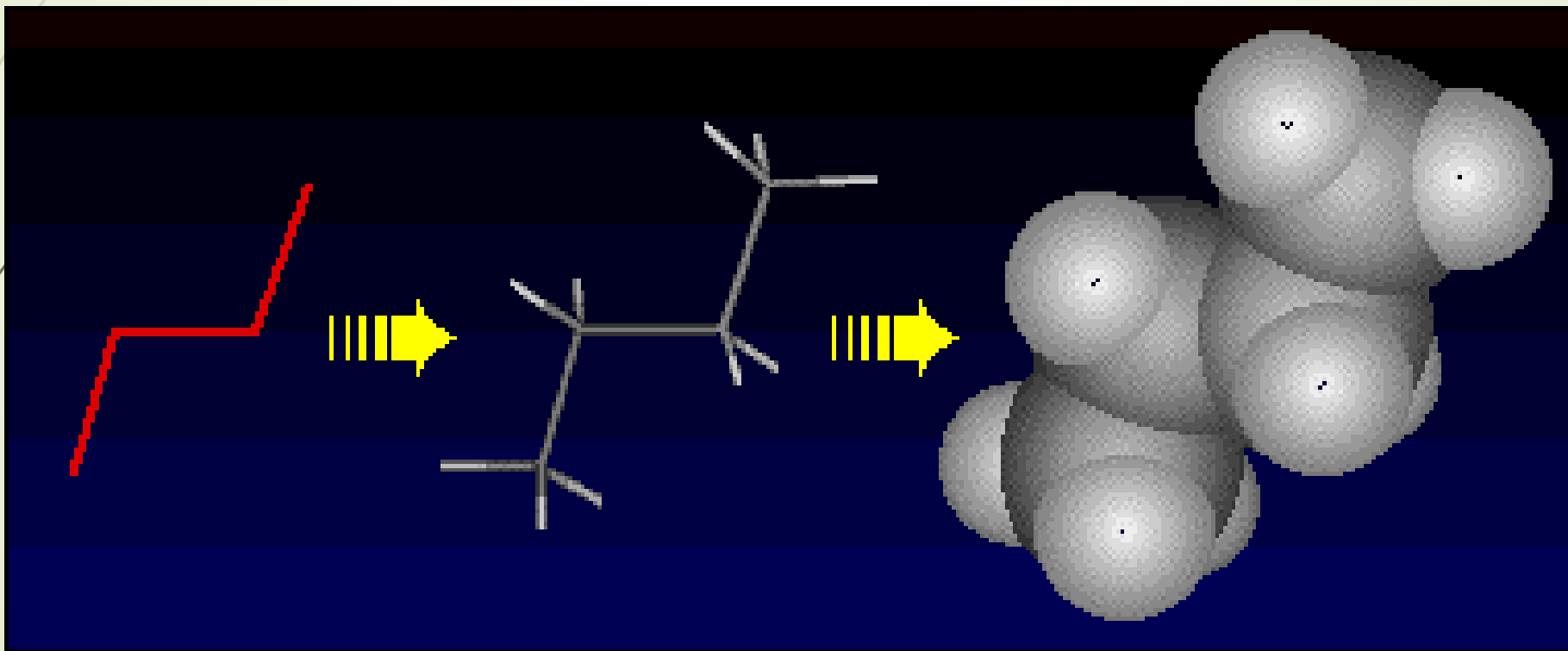
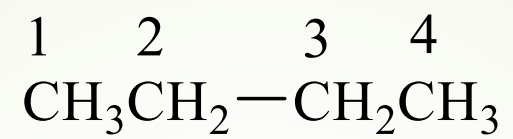
④. 能量曲线图

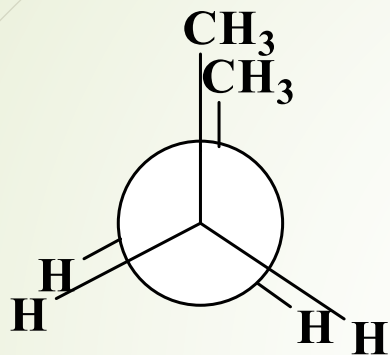
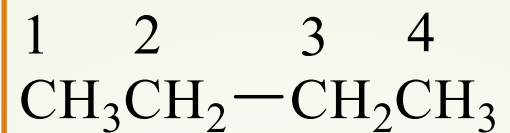
26



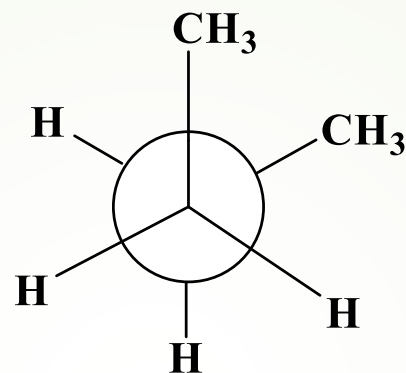
⑤. 乙烷有无数个构象，乙烷最稳定的构象是交叉式。

2. 丁烷构象

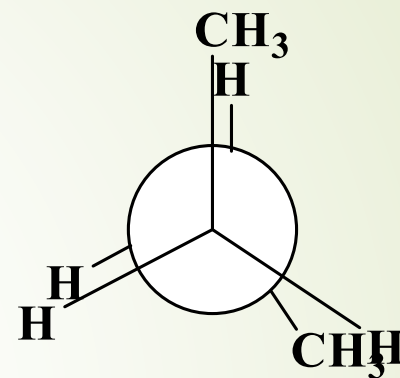




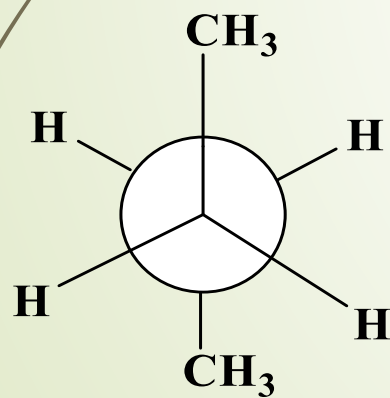
①. $\varphi=0^\circ$



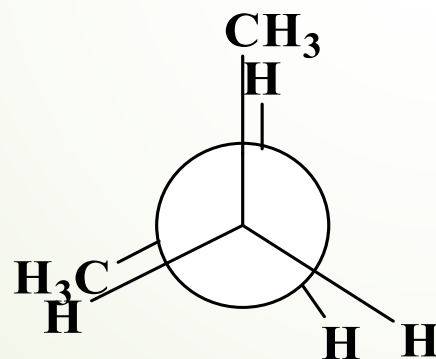
②. $\varphi=60^\circ$



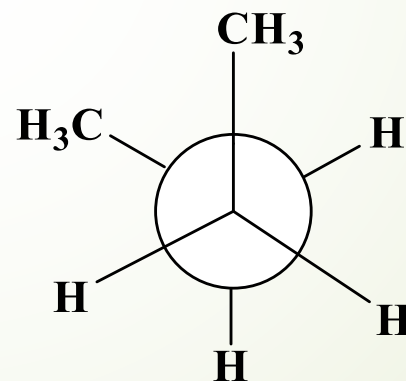
③. $\varphi=120^\circ$



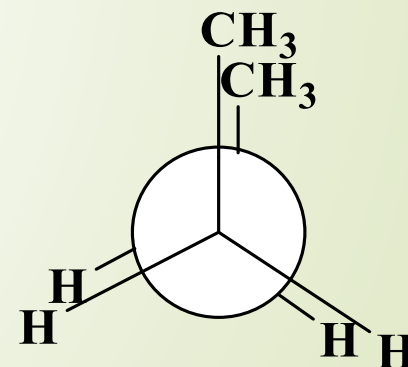
④. $\varphi=180^\circ$



⑤. $\varphi=240^\circ$



⑥. $\varphi=300^\circ$



⑦. $\varphi=360^\circ$

从丁烷构象可看出：

①. 扭转角 φ 由 0° 逐渐变到 360° 可得到无数个构象，其中有四 种典型构象。

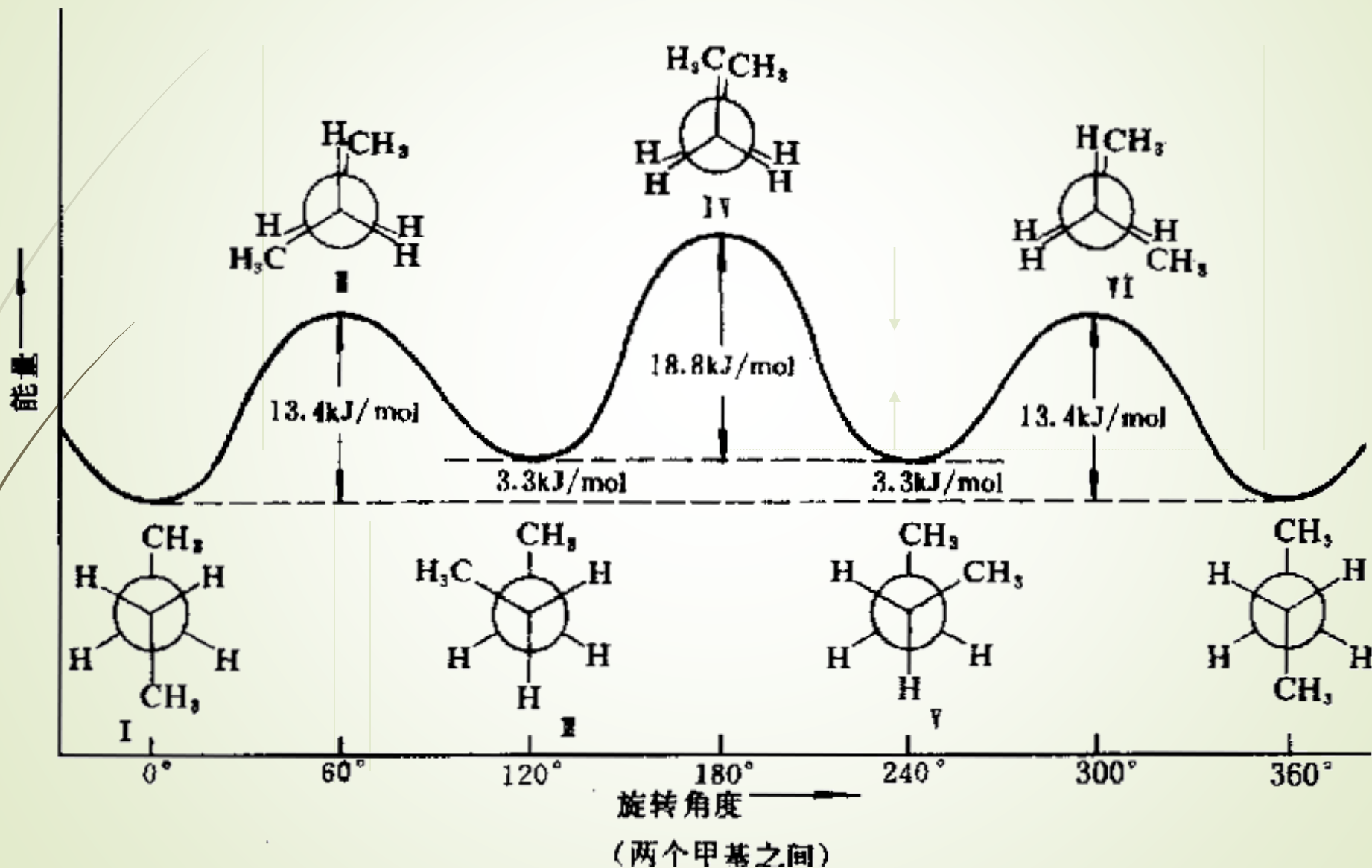
②. 扭转角 $\varphi=180^\circ$ 为反交叉式。原子间斥力最小，能量最低，最稳定。

$\varphi=60^\circ$ 300° 为顺交叉式。

$\varphi=0^\circ$ 为全重叠式。原子间斥力最大，能量最高，最不稳定。

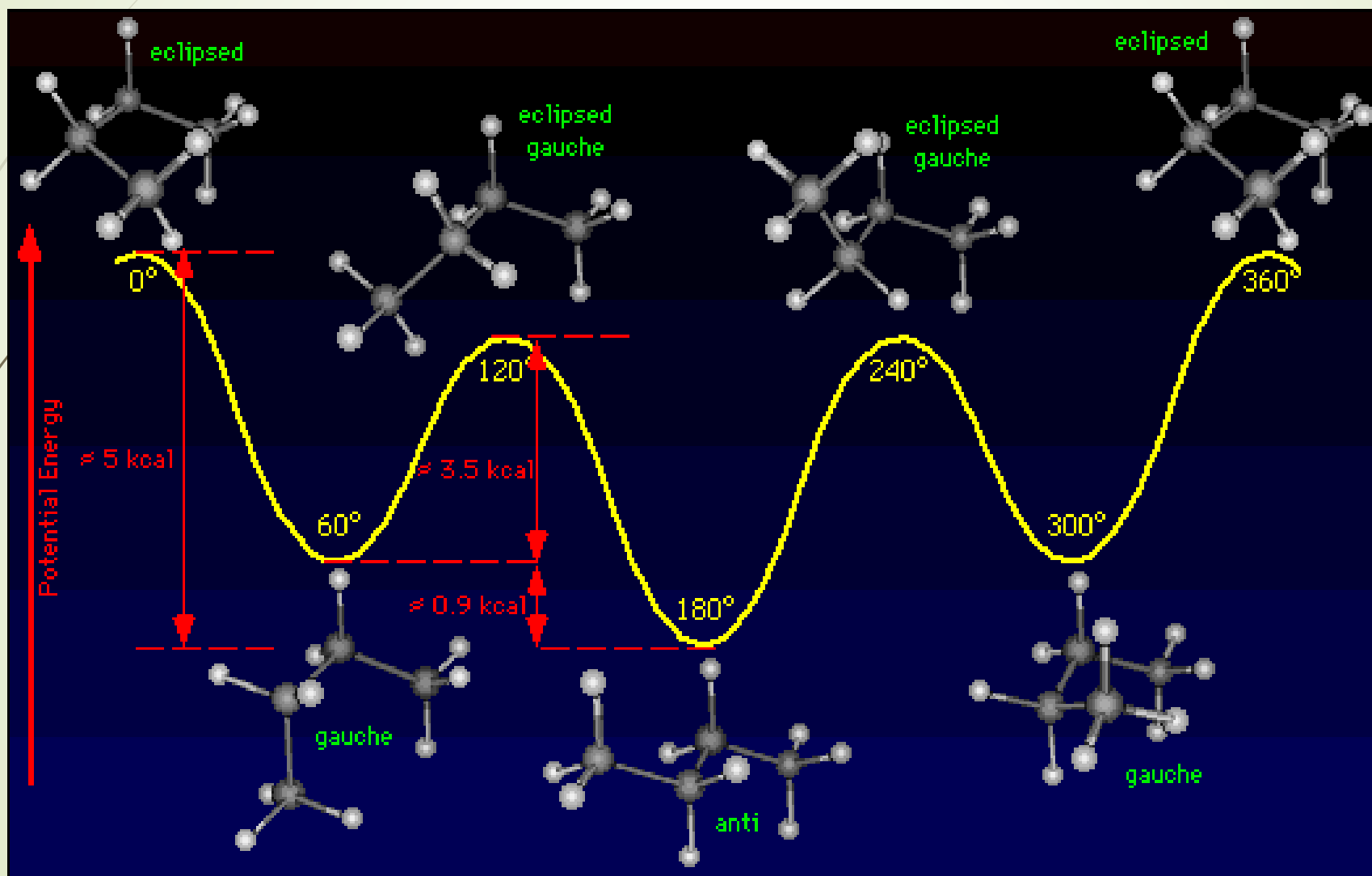
$\varphi=120^\circ$ 240° 为部分重叠式。

③. 能量曲线图



④. 丁烷有无数个构象，最稳定的构象是反交叉式。

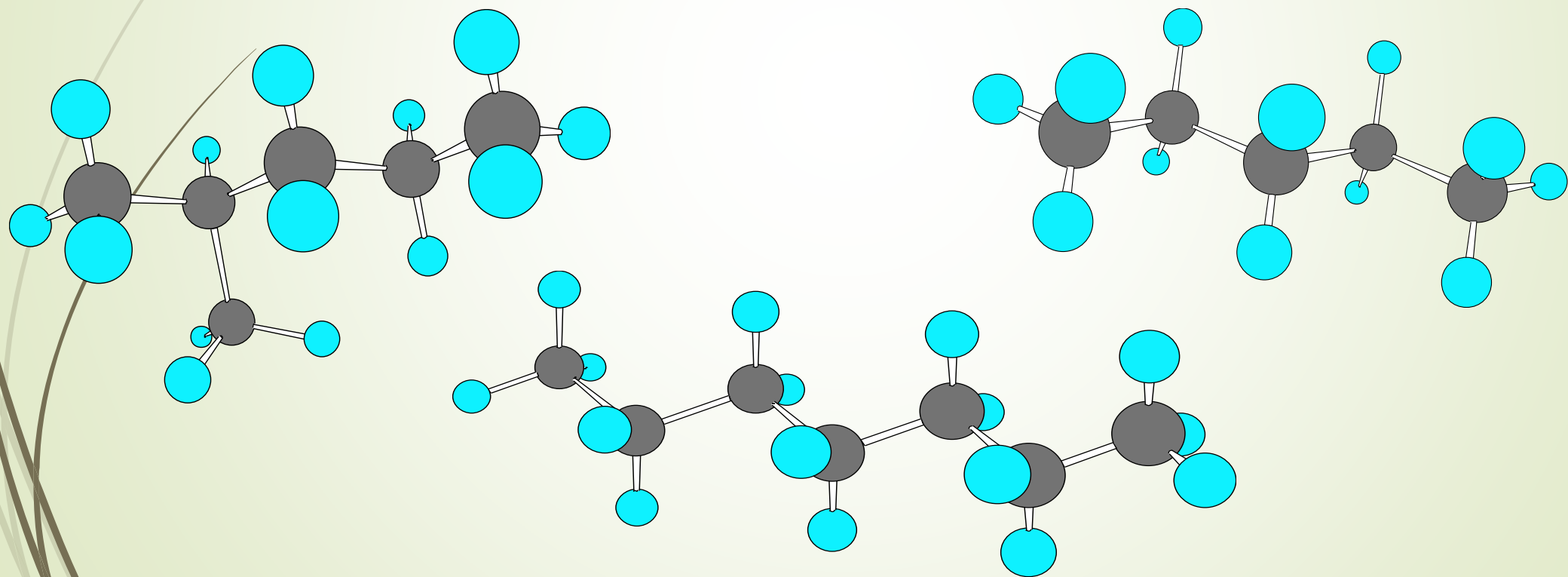
反交叉式 > 顺交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式



3. 高级烷烃的构象

锯齿状排列，其中C-H都处于交叉式，碳链看起来象锯齿。

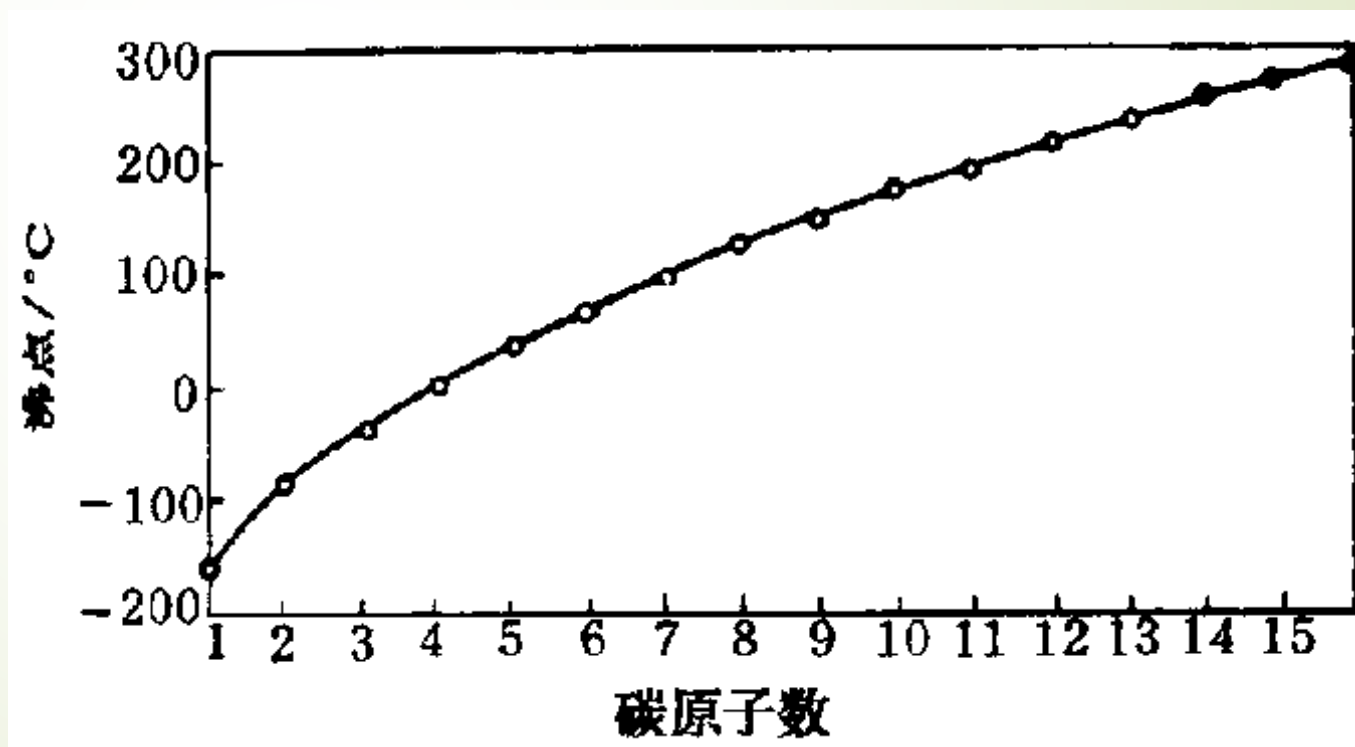
最稳定的构象是：整个碳链是锯齿状的。



四. 烷烃的物理性质 (Physical Properties of Alkanes)

- ➡ 状态： $C_1 \sim C_4$ 的烷烃为气态， $C_5 \sim C_{16}$ 的烷烃为液态， C_{17} 以上的烷烃为固态。

(1) 沸点 (直链烷烃)



直链烷烃

随着烷烃相对分子量的增加，分子间的作用力也增加，其沸点也相应增高。

带支链的烷烃

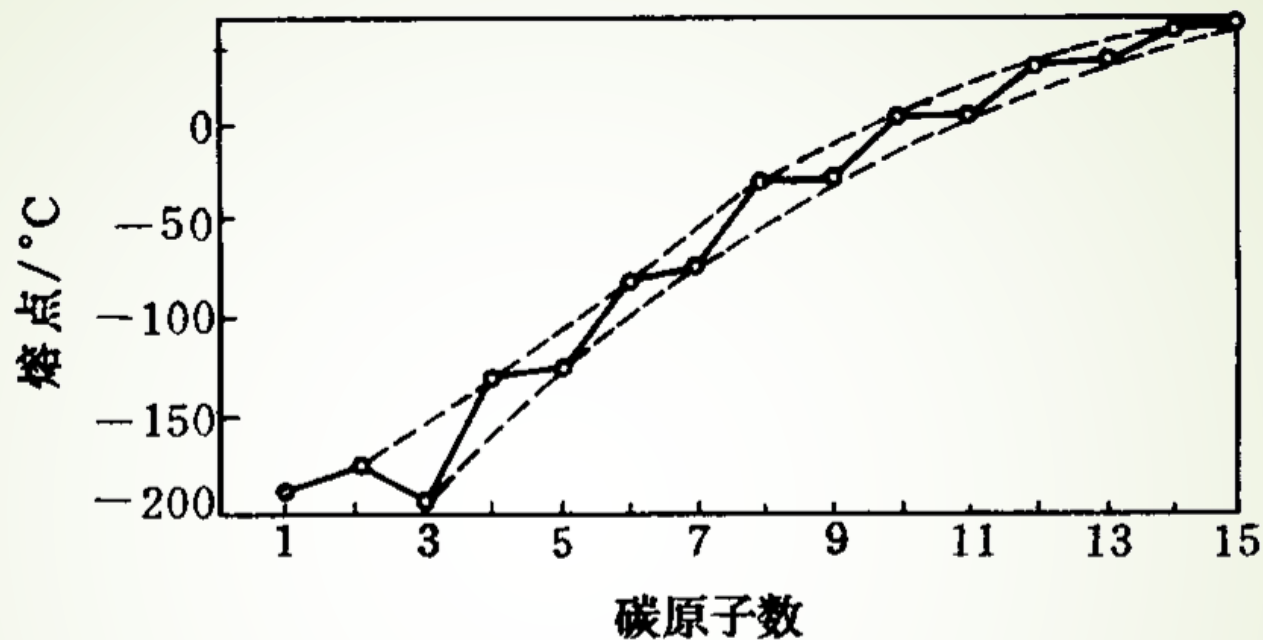
同数碳原子的构造异构体中——支链增多，则分子趋向球形，使分子不能像正烷烃那样接近，分子间作用力也就减弱，所以在较低的温度下，就可以克服分子间引力而沸腾。

同数碳原子的构造异构体中，分子的支链越多，则沸点越低。

例如：正丁烷的沸点：- 0.5°C

异丁烷的沸点：- 11.7°C

(2) 熔点



- 随分子量的增加而增加（奇数和偶数碳）。
- 烷烃的熔点变化：是因为晶体分子间的作用力不仅取决于分子的大小，也取决于他们在晶格中的排列。

例：(正戊烷-129.8 °C，异戊烷-159.9 °C，新戊烷-16.8 °C)

(3)相对密度:

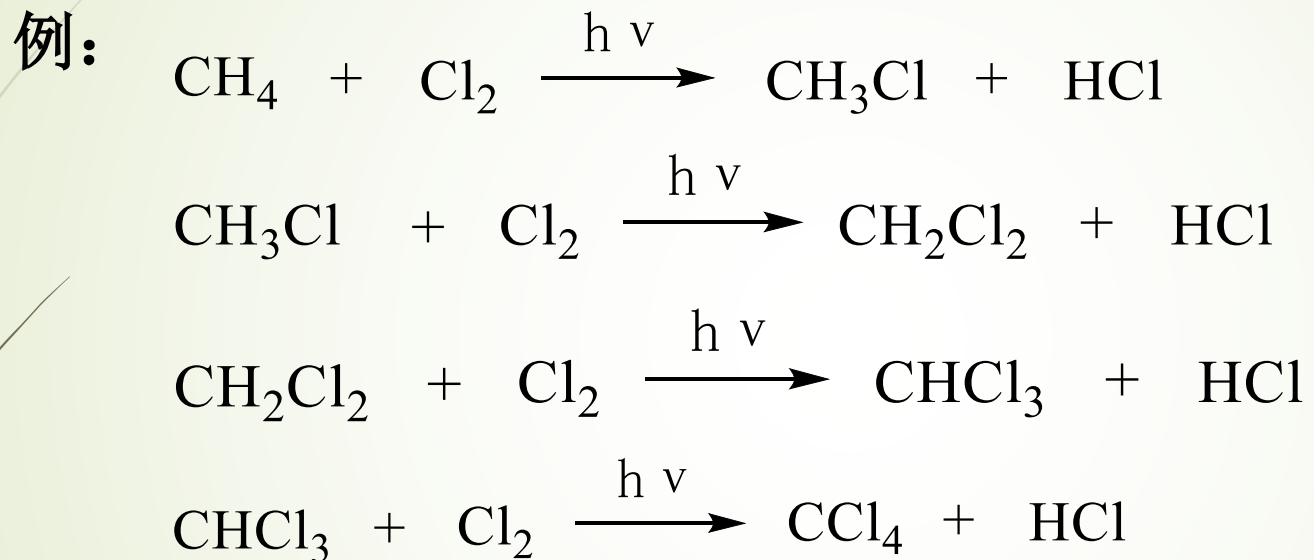
- 随着相对分子量的增加而有所增加,最后接近0.8左右,
- 作用力随着分子质量的增加而增加,使分子间的距离相对地减少的缘故。

(4)溶解度

- 当溶剂分子之间的吸引力和溶质分子之间,以及溶剂分子与溶质分子之间的相互吸引力相近时,溶解容易进行。

• 烷烃不溶于水,而易溶于四氯化碳——“结构相似者相溶”

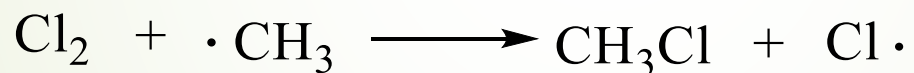
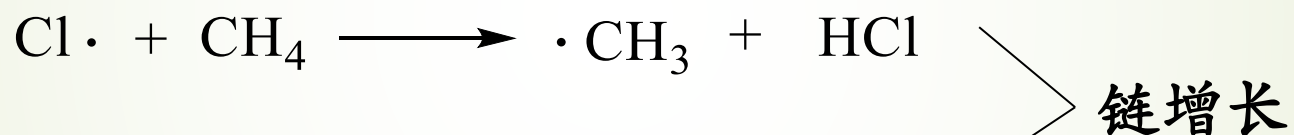
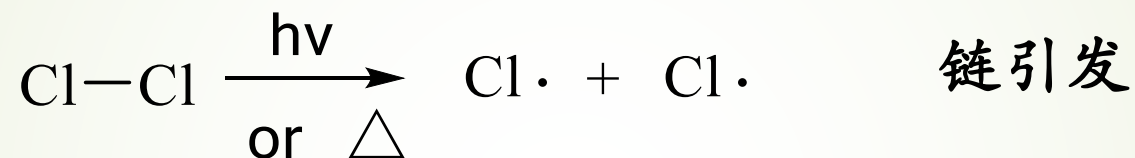
五. 烷烃的取代反应



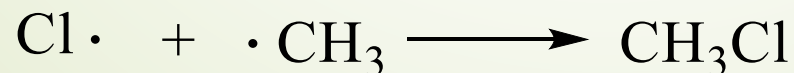
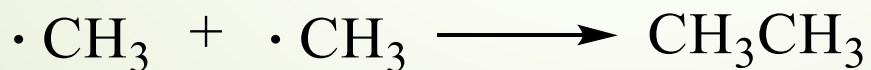
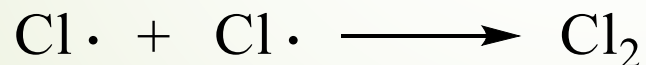
1). 氯化反应的机理

反应机理：反应经历的过程。是综合实验事实作出的理论假设。

公认的机理，能够解释实验事实。



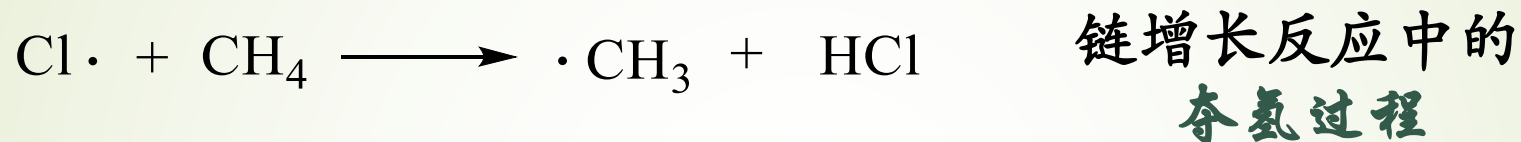
链增长



链终止

①. 具有链引发、链增长、链终止的反应在化学上叫自由基反应（自由基链反应，连锁反应）。

②. 决定反应速度的步骤是



③. 不同卤素的反应活性

氟 > 氯 > 溴 > 碘

④. 各种氢的相对反应活性 ？

三种氢的键裂解能为：

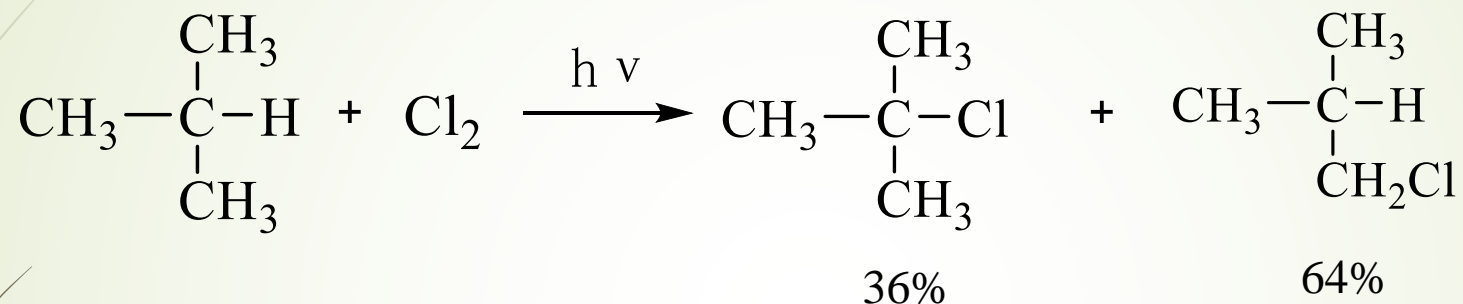
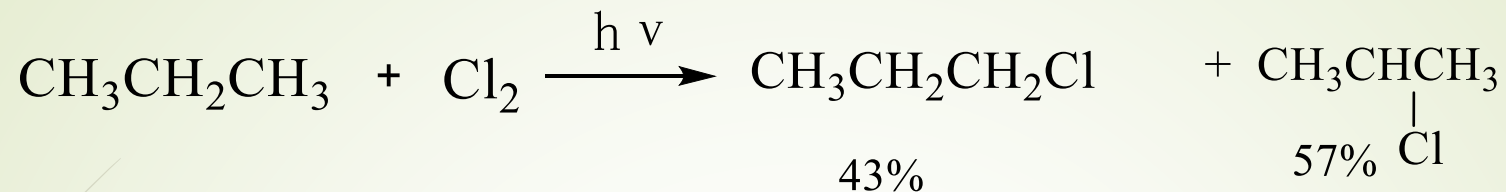
1° C-H 410.3kJ / mol

2° C-H 397.7kJ / mol

3° C-H 389.4kJ / mol

键裂解能越小，键越弱，越易均裂。

结论：叔氢 > 仲氢 > 伯氢



2). 烷基自由基的稳定性

在自由基链反应中，决定速度步骤中的中间体是烷基自由基，自由基越稳定，反应越易进行。

结论： $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot > (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot > \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot > \text{CH}_3\cdot$

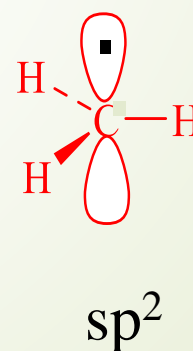
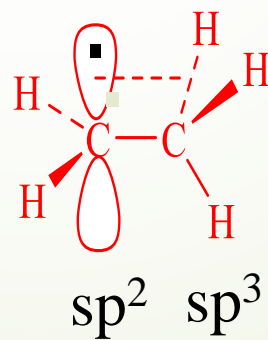
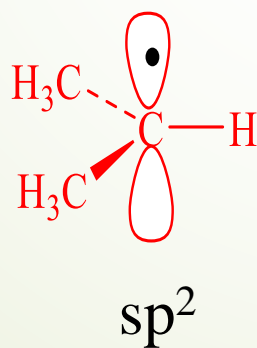
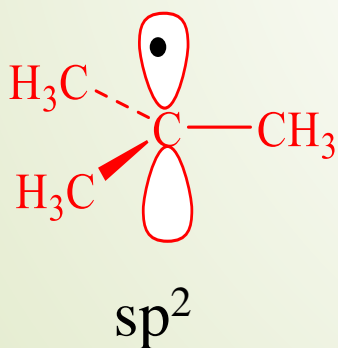
键裂解能越小，键越弱，越易均裂，自由基越易形成，即自由基稳定。

➡ 自由基的结构:

碳原子为 sp^2 杂化, 未参与杂化的p轨道有一个单电子。属于缺电子体系, 不稳定, 反应活性高。

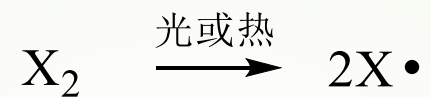
➡ 自由基的稳定性:

叔自由基 > 仲自由基 > 伯自由基

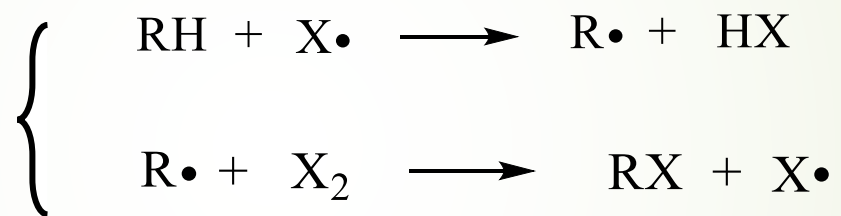


烷烃的卤代反应历程-自由基取代

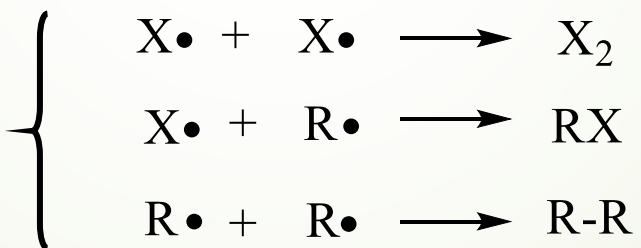
链引发



链增长



链终止





作业



1. (2, 4, 6, 8)

4. (2, 4, 6)

5. 8. 14.