



福州大学  
FUZHOU UNIVERSITY



# 第二章

## 烷 烃 (Alkanes)

---

有机化学(Organic Chemistry)



# 本章内容

---

- 一、烷烃的通式、同系列和异构
- 二、烷烃的命名\*
- 三、烷烃的结构▲
- 四、烷烃的物理性质
- 五、烷烃的化学性质
- 六、烷烃的来源



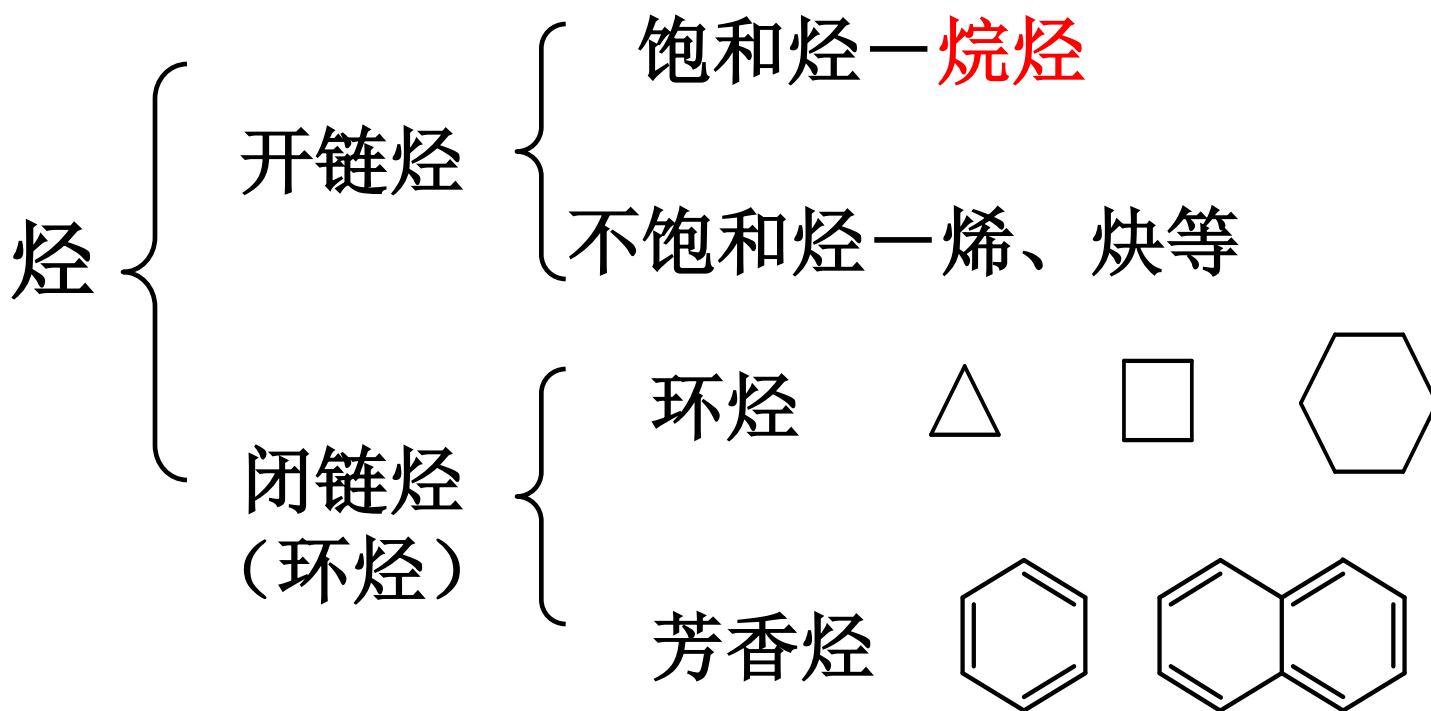
- 成分**C5~C12烷烃**和**环烷烃**类，以及一定量芳香烃
- 汽油的牌号:辛烷值。
- 例如：**92号汽油**指与含**92%**的异辛烷、**8%**的正庚烷抗爆性能相当的汽油燃料。标号越大，抗爆性能越好。
- 高压压缩比车使用高标号的燃油。燃油标号越高，油的燃烧速度就越慢，燃烧爆震就越低，发动机需要较高的压缩比

## 2、烷烃



**烃：** 仅含**C、H**两种元素的有机物。  
(碳氢化合物)

**烷烃：** 碳碳共价键均是**单键**的**链状**烃。





## 2.1 烷烃的通式、同系列和异构

### 2.1.1 通式: $C_nH_{2n+2}$

### 2.1.2 同系列

**同系列:** 组成上相差一个或几个( $CH_2$ ), 结构和性质相似的一系列化合物。

**同系物:** 同系列中各化合物互称同系物。



## 2.1 烷烃的通式、同系列和异构

### 2.1.3 同分异构

定义：分子式相同而结构式(物理、化学性质)不同的化合物。

分类：构造异构：分子中各原子连接顺序不同

如  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  和  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$

立体异构：构造式相同（原子连接顺序相同）

而原子空间立体位置不同

分为：顺反异构和对映异构

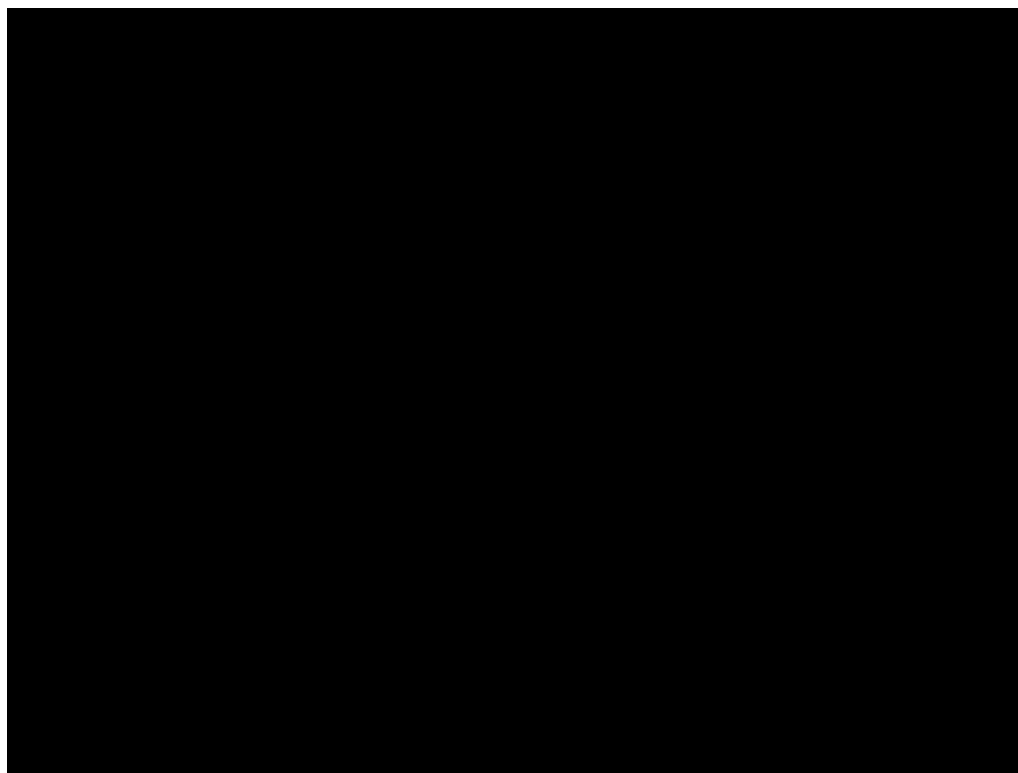


## 2.1 烷烃的通式、同系列和异构

3. 烷烃的同分异构：碳链异构，不存在官能团异构

C数 $\geq 4$ ，才有异构体出现 ( $P_{17}$ )

碳原子数	4	5	6	.....	9	10	.....	30
异构体数	2	3	5		35	75		$\sim 4.1 \times 10^{10}$



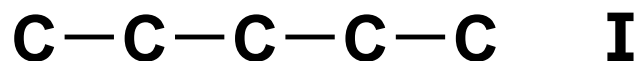


## 4.同分异构体的推导

※ 写异构体，不要多写，不要漏写

以 $\text{C}_5\text{H}_{12}$ 为例，利用逐步缩短碳链的方法，推导出异构体的数目及构造式

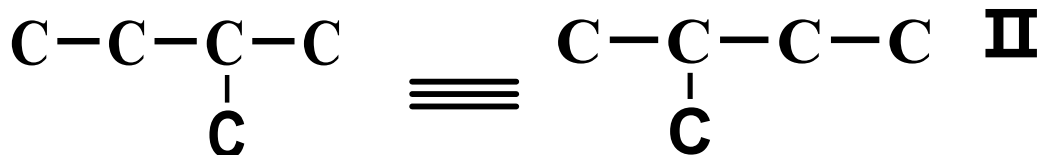
5个C







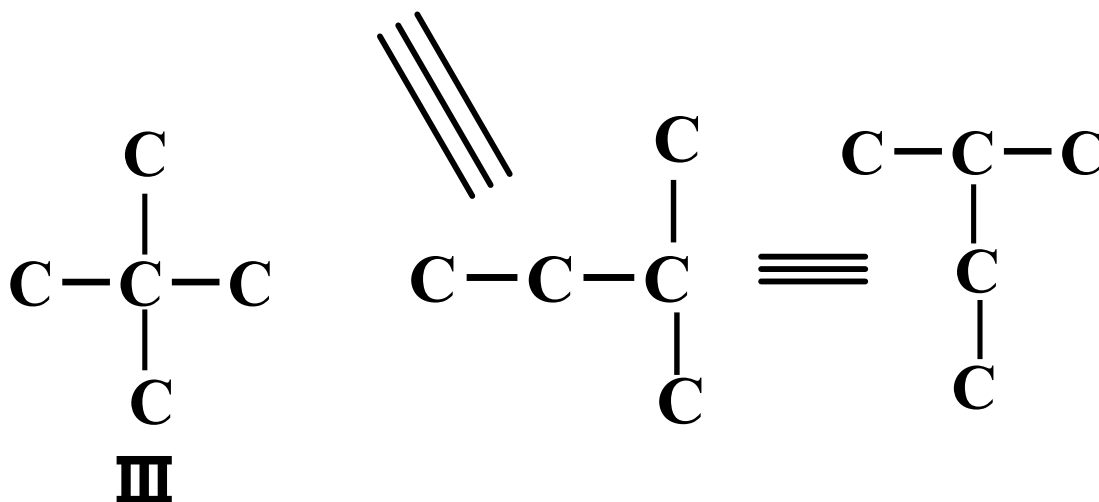
4个C，一个—CH<sub>3</sub>



3个C，

二个—CH<sub>3</sub>

一个—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>



碳骨架确定后，补上氢原子

※ C是四价，H不要多写，也不要少写



## 2.2 烷烃的命名

### (一)、碳原子类型和氢原子类型

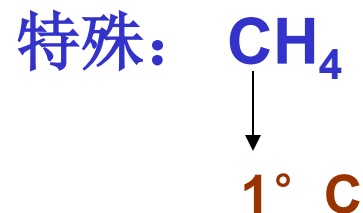
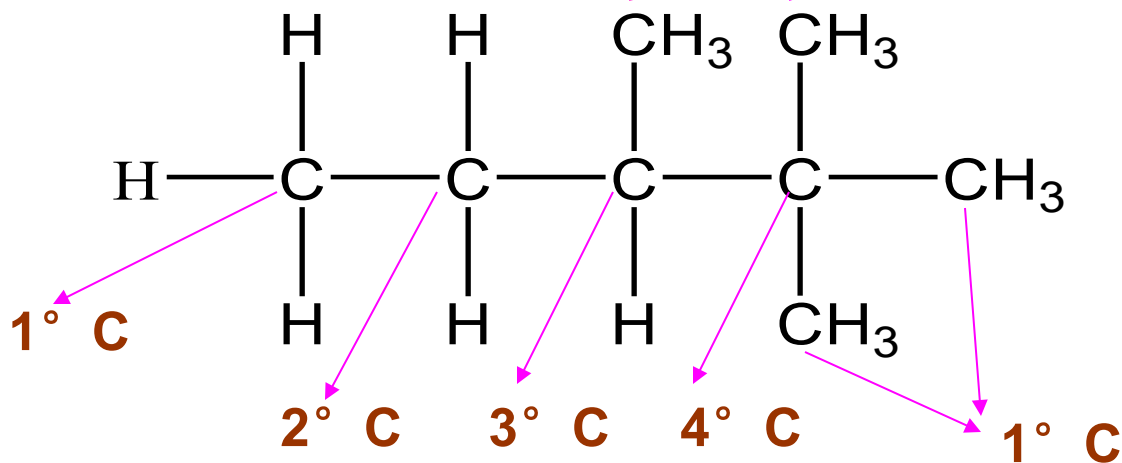
#### 碳原子类型

伯碳原子 ( $1^\circ \text{C}$ ) 只和一个C原子相连

仲碳原子 ( $2^\circ \text{C}$ ) 和二个C原子相连

叔碳原子 ( $3^\circ \text{C}$ ) 和三个C原子相连

季碳原子 ( $4^\circ \text{C}$ ) 和四个C原子相连





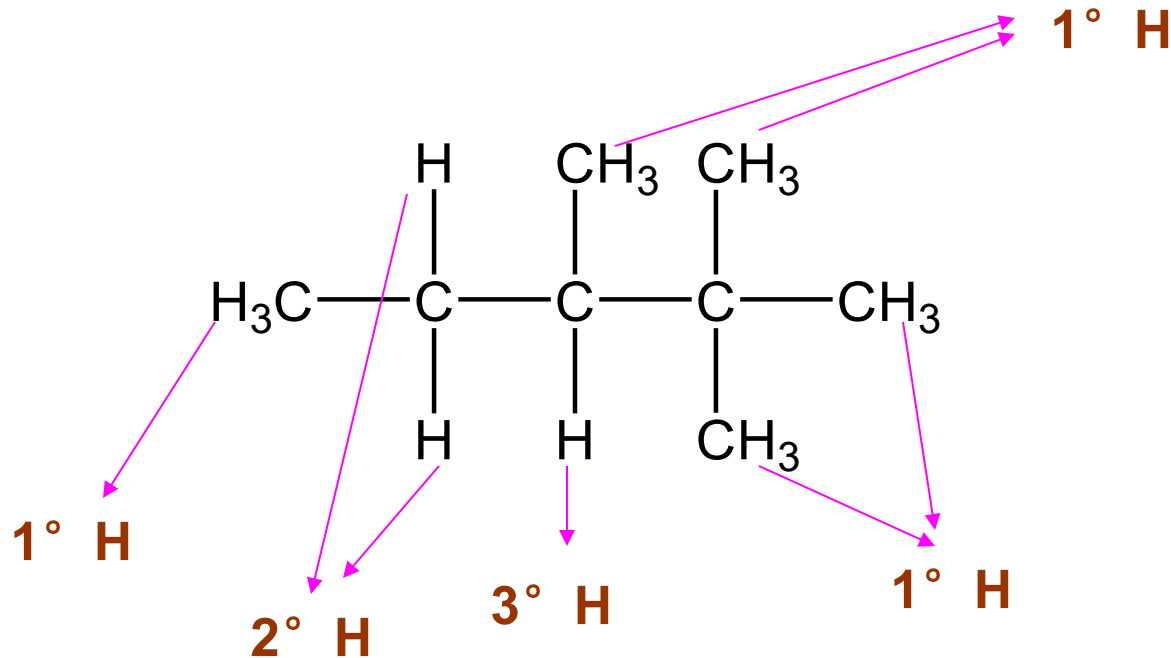
## 2.2 烷烃的命名

### 氢原子类型

伯氢原子 ( $1^\circ \text{H}$ ) 与伯碳原子相连

仲氢原子 ( $2^\circ \text{H}$ ) 与仲碳原子相连

叔氢原子 ( $3^\circ \text{H}$ ) 与叔碳原子相连





## (二)、烷基的命名 (alkyl)※

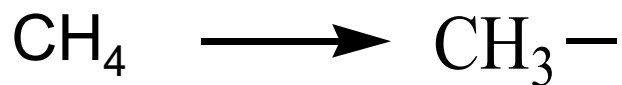
1. 定义：烷烃分子去掉任一个氢原子剩下的基团  $C_nH_{2n+1}-$

烃基：  $R-$  ,  $Ar-$  (芳香基)

### 2. 常见烷基的命名

烷基

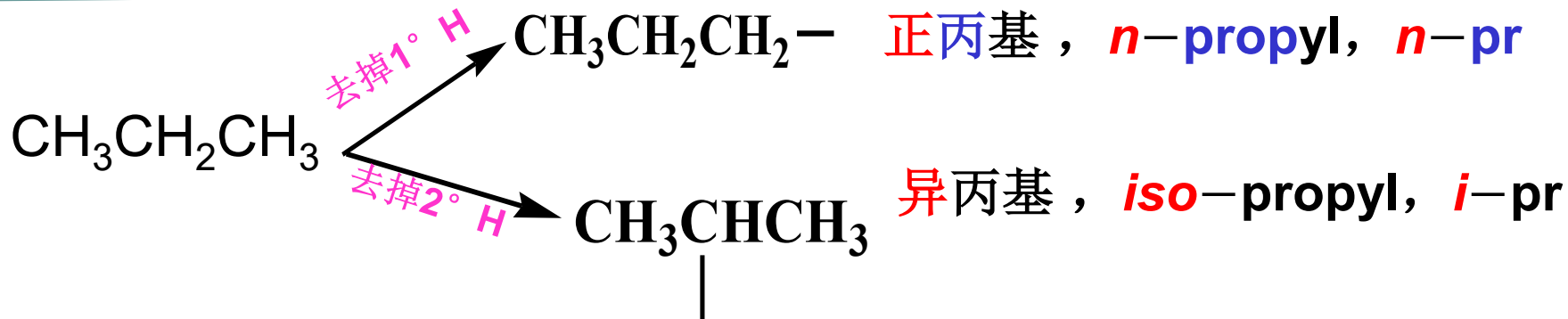
中名, 英名, 缩写



甲基, methyl, Me-

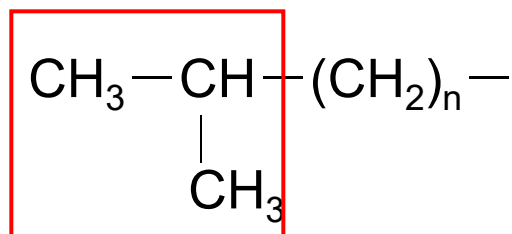
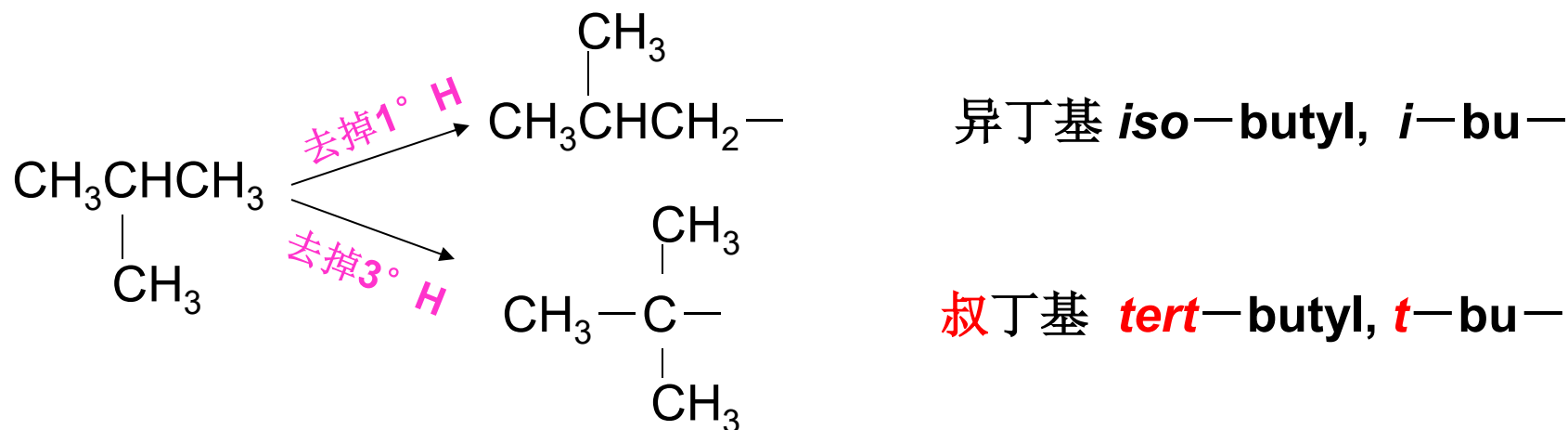
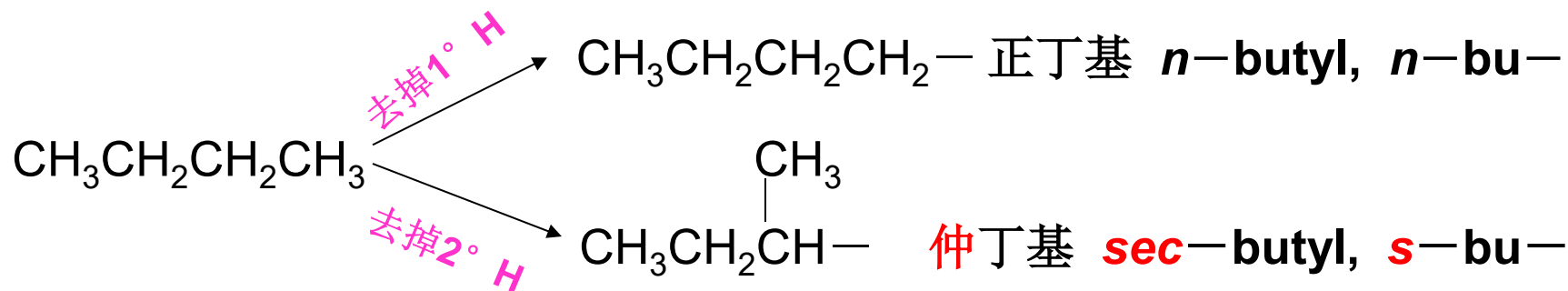


乙基, ethyl, Et-

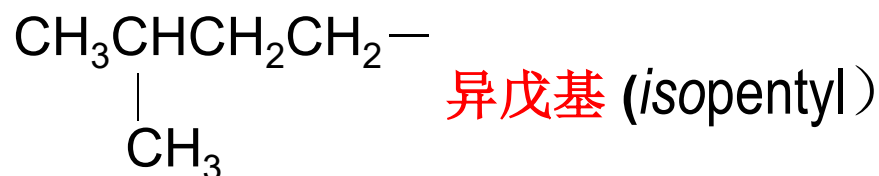




## 2. 常见烷基的命名

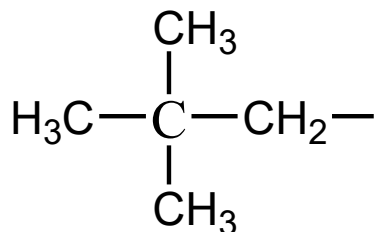


异某基

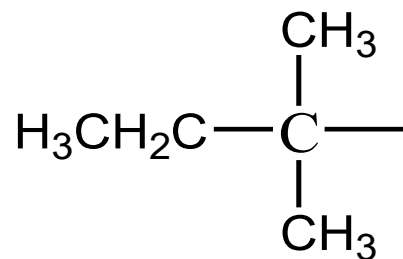




## 2. 常见烷基的命名



新戊基 (Neopentyl)



叔戊基 (tert-pentyl)

### (三)、烷烃的命名※

#### 1. 习惯命名法

1) **C: 1~10** , 用天干数字命名 , 甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸

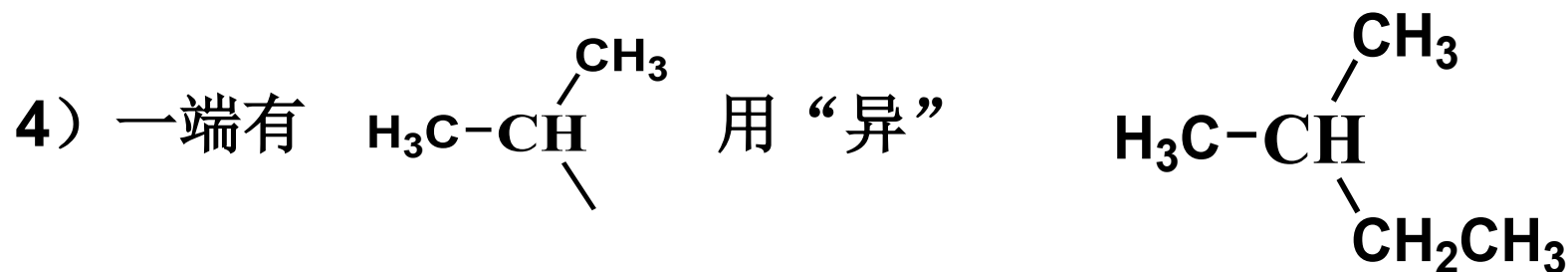
2) **C>10** , 用汉文数字命名 **C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>** 二十烷

3) 直链, 则加“正” **CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>** 正己烷



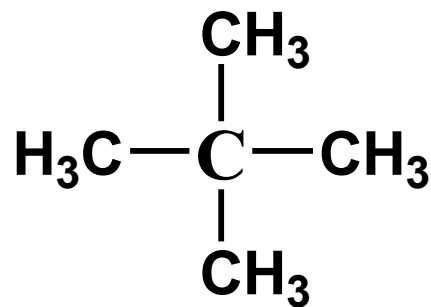
### (三)、烷烃的命名※

#### 1.习惯命名法



异戊烷

5) 有 $4^\circ$  C的用“新”



新戊烷

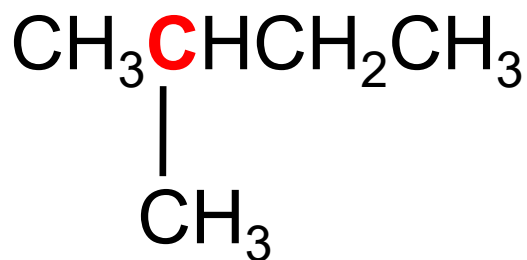
缺点：只能命名简单的烷烃，C数增多，异构体多时不适用



### (三)、烷烃的命名※

#### 2.衍生物命名法

所有烷烃看成甲烷的衍生物，选择连有  
烷基最多的碳原子作为甲烷碳原子进行命名。



二甲基乙基甲烷





## (三)、烷烃的命名※

### 3. 系统命名法\*

#### 1) 命名体系

**IUPAC** (International union of pure and applied chemistry) : 1892年日内瓦, 经多次修订

**CCS** (Chinese chemistry society): 中国化学会根据**IUPAC**命名原则, 结合中国汉字特点, 经多次修订而成的命名体系。

二者区别: **IUPAC** 取代基的顺序按**英文字母先后**顺序排列

**CCS** 取代基的书写顺序按“**次序规则**”排列



## 2) CCS系统命名法※

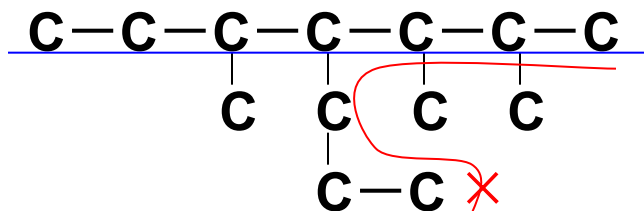
直链烷烃：根据含碳数称某烷，不用“正”

$C > 10$ ，用中文数字表示

支链烷烃：

最长碳链，最低系列，先小后大，相同合并

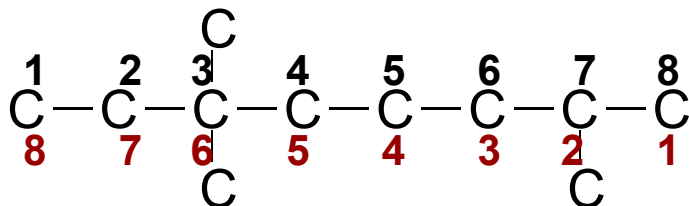
a. 选择主链 选择最长、取代基最多的主链作为母体，命名为某烷



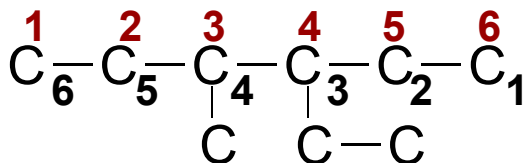
※ 不能把书面上的直链看作主链，只要是连续的碳原子都应包括在一条碳链之内，支链作为取代基(P<sub>19</sub>)



## b. 主链上的碳原子编号 从最接近取代基一端开始



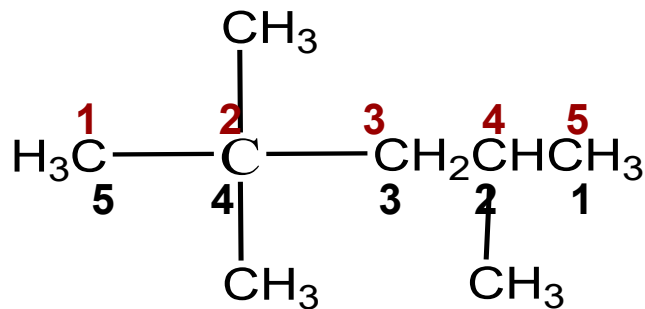
红笔为正确编号



红笔为正确编号

## c. 标出取代基的位置和数目

合并相同的取代基，先小后大把取代基写在母体之前，  
并标出取代基位置（阿拉伯数字）和取代基数目（中文）



2,2,4-三甲基戊烷

✓

2,4,4-三甲基戊烷

✗



最长碳链，最低系列，先小后大，相同合并

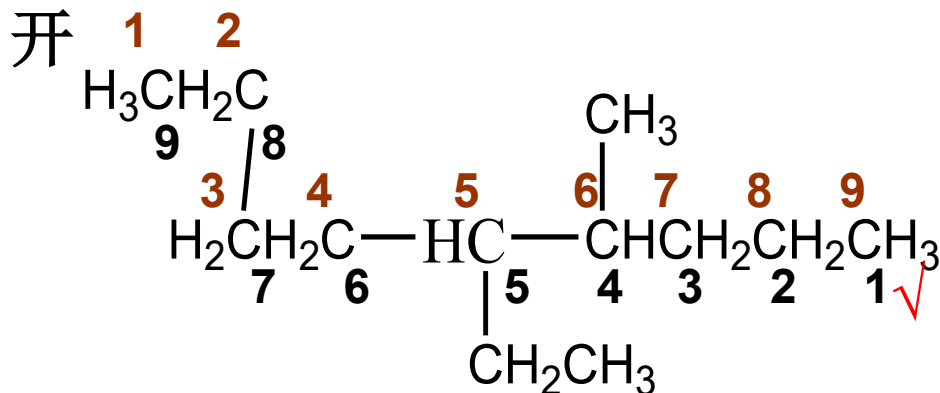
小  $\longrightarrow$  大

次序规则：甲基 < 乙基 < 丙基 < 丁基 < (戊基 < 异戊基) < 异丁基 < 新戊基 < 异丙基 < 仲丁基 < 叔丁基

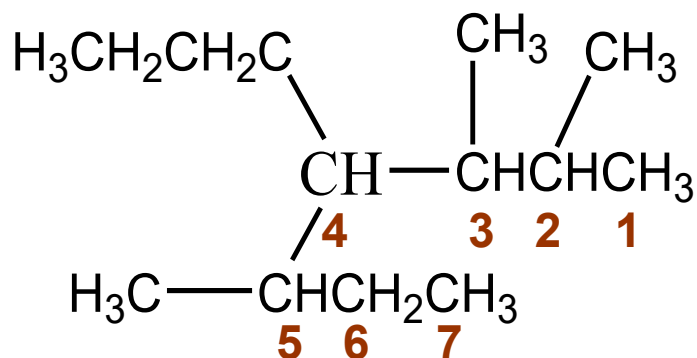
#### d. 几种符号的正确应用

“—” 短划，阿拉伯数字和汉字之间，读作“位”

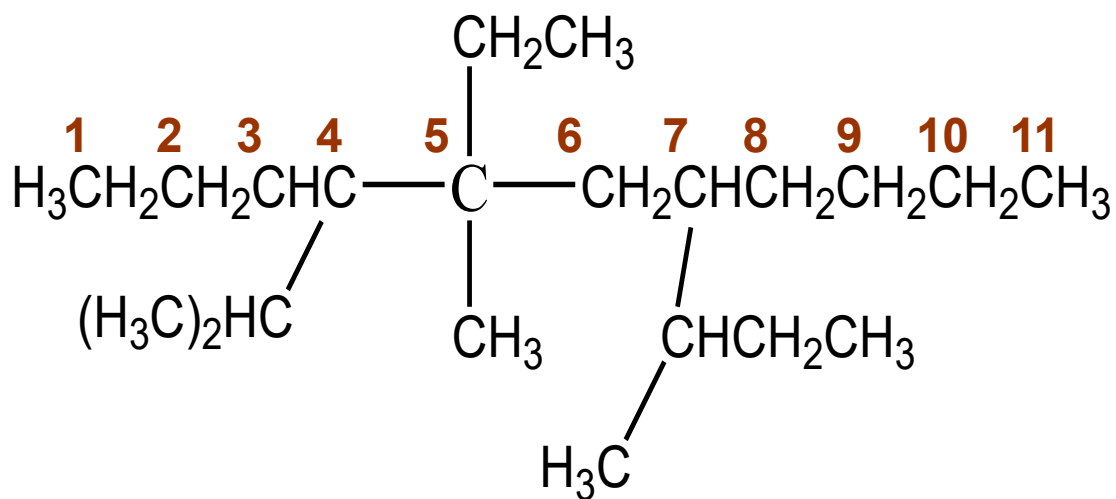
“，” 阿拉伯数字之间用逗号隔开，汉字之间不需要“—” 分开



4—甲基—5—乙基壬烷



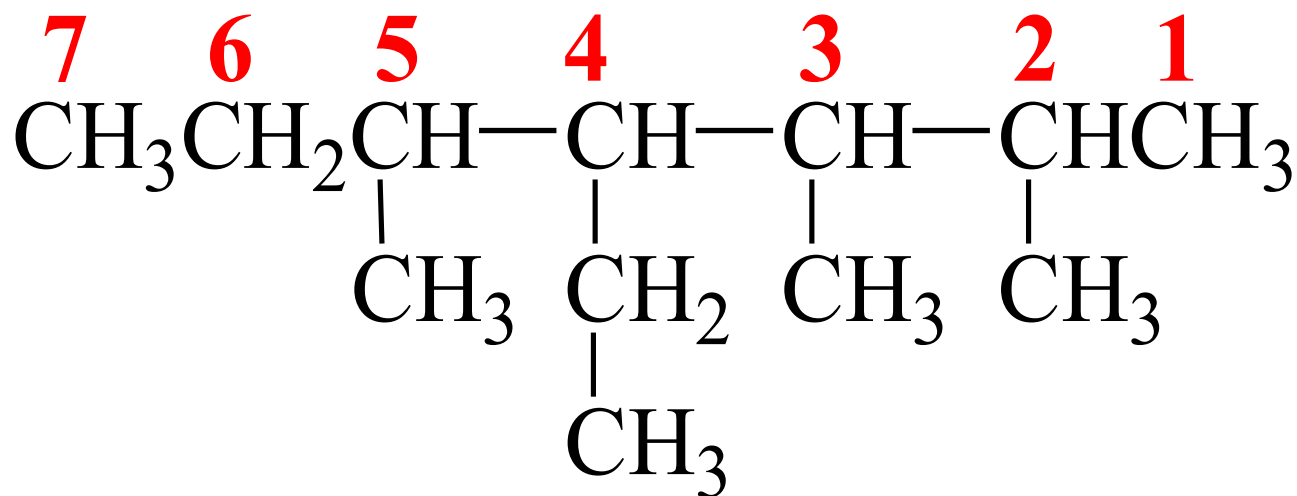
**2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷**



**5-甲基-5-乙基-4-异丙基-7-仲丁基十一烷**



# IUPAC与CCS命名的差别

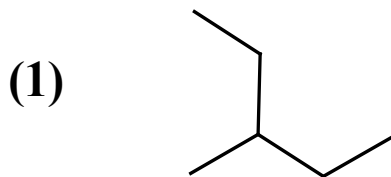


2, 3, 5-三甲基-4-乙基庚烷

4-Ethyl-2,3,5-trimethylheptane

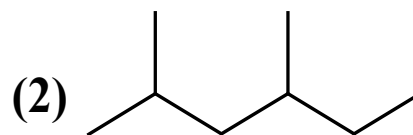


## 下列化合物的系统命名是否正确？



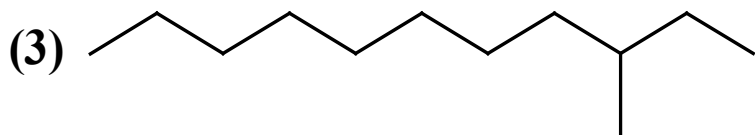
2-乙基丁烷

3-甲基戊烷



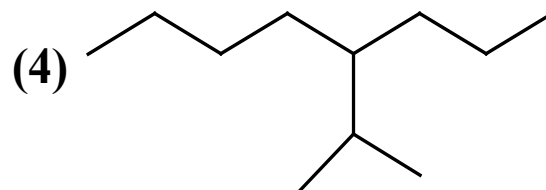
2, 4-2甲基己烷

2, 4-二甲基己烷



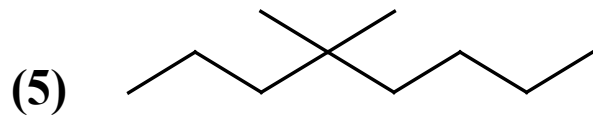
3-甲基十二烷

3-甲基十一烷



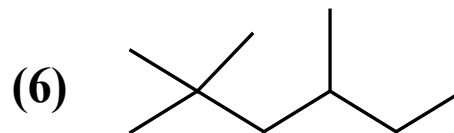
4-丙基庚烷

4-异丙基辛烷



4-二甲基辛烷

4, 4-二甲基辛烷



1,1,1-三甲基-3-甲基戊烷

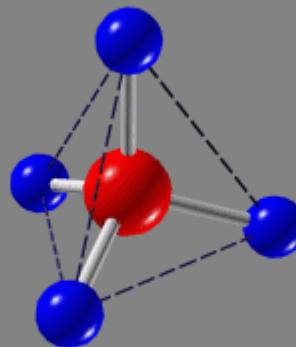
2, 2, 4-三甲基己烷

# 三、烷烃的结构

## (一) 甲烷的结构

### 1.近代物理方法得出的结构数据

- 呈四面体结构
- 键角约为 $109.5^\circ$
- C—H 键 0.110nm

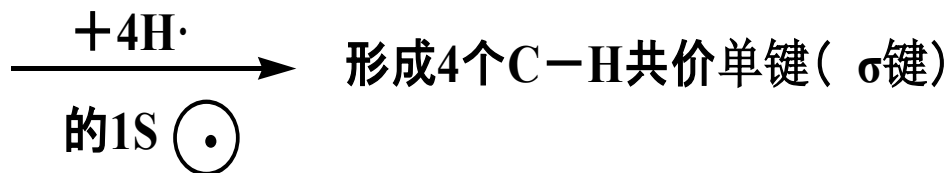
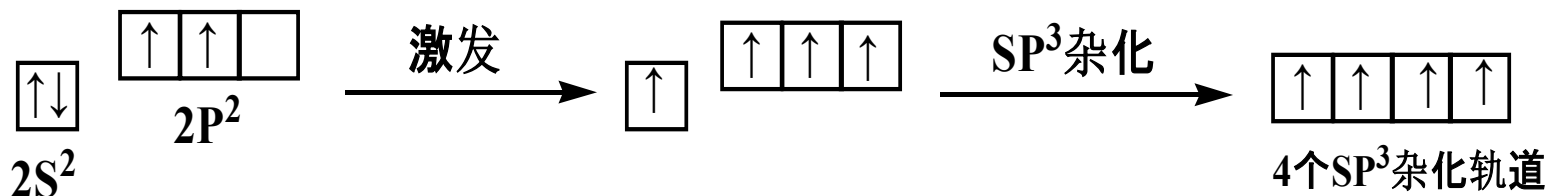


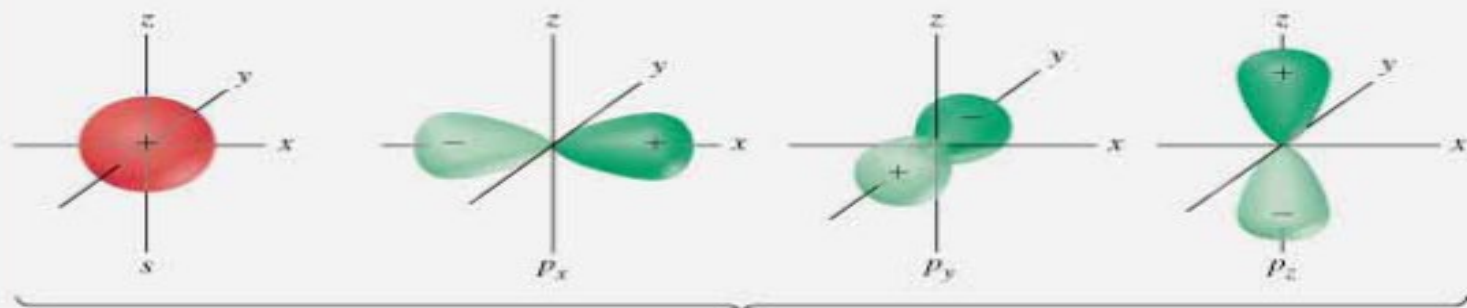




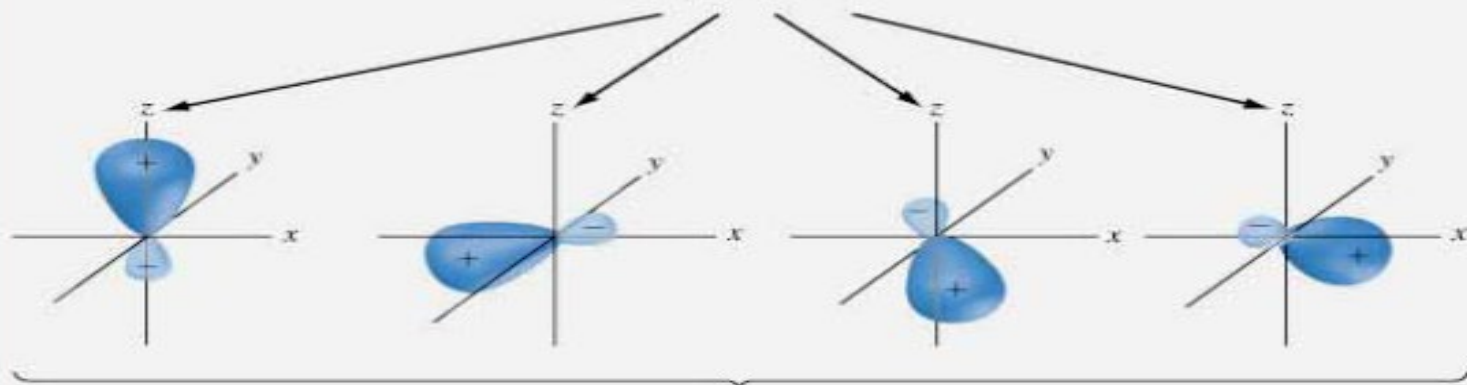
## 2. 解释： 价键理论 C: $1s^2 2s^2 2p^2$

在同一个原子中能量相近的不同类型（s, p, d, ...）的几个原子轨道波函数可以相互叠加而组成同等数目的能量完全相同的**杂化轨道**。





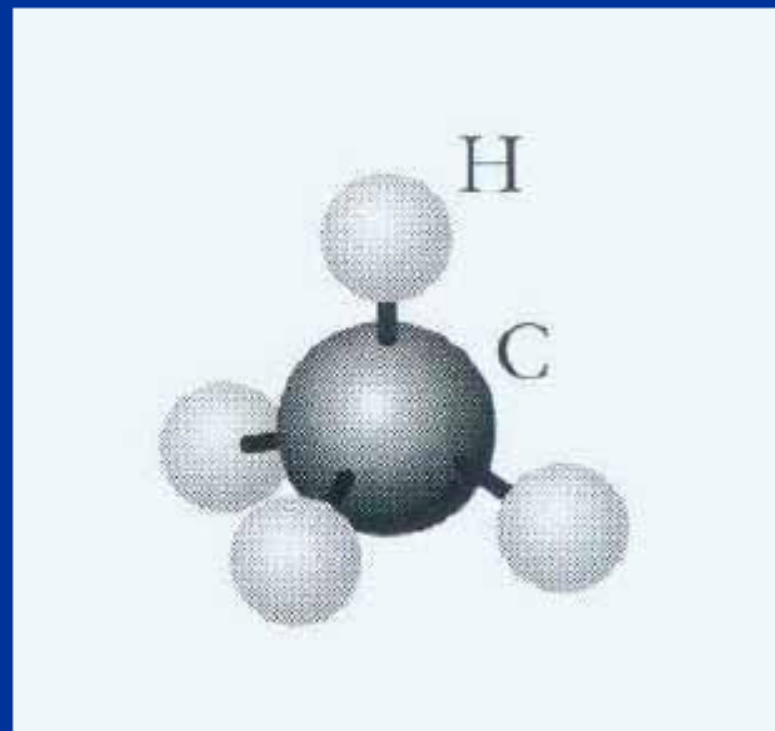
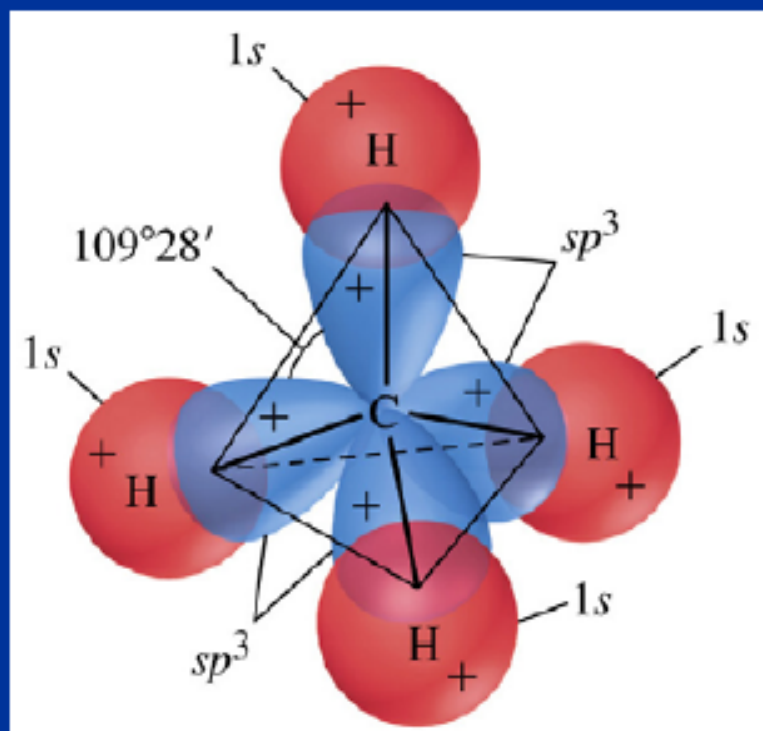
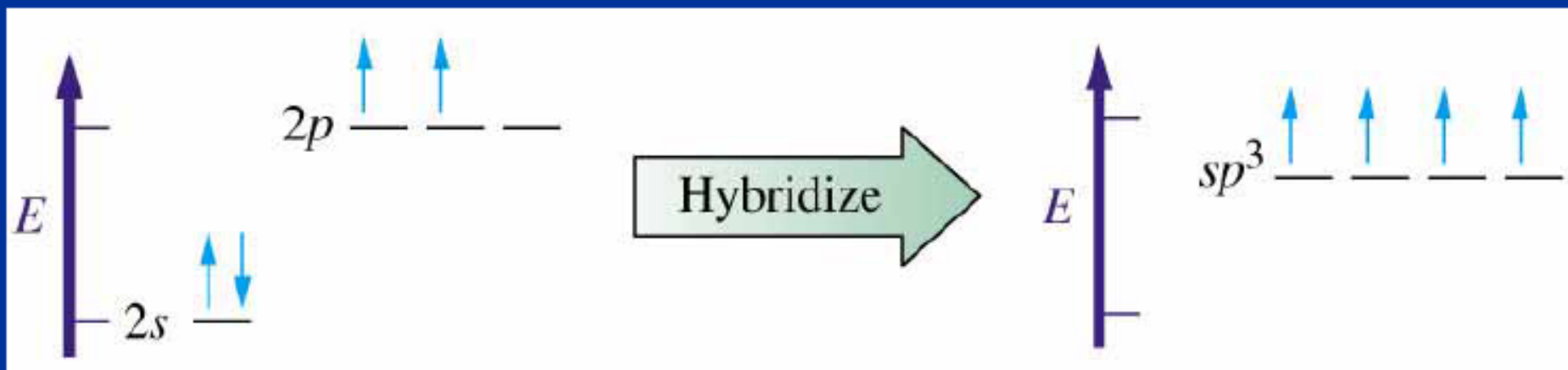
Combine to generate  
four  $sp^3$  orbitals



Which are represented  
as the set



# CH<sub>4</sub>分子中的sp<sup>3</sup> 杂化轨道

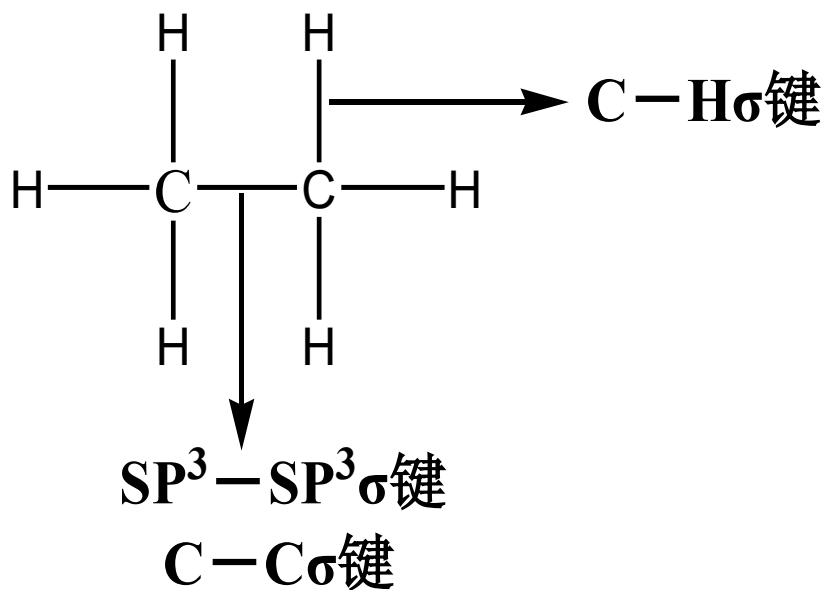




## $\sigma$ 键成键特点:

由**杂化轨道**头对头重叠形成, 呈圆柱形, 稳定, 轴可自由旋转,  $\sigma$ 键连接的两个原子可以相对旋转而不影响电子云分布

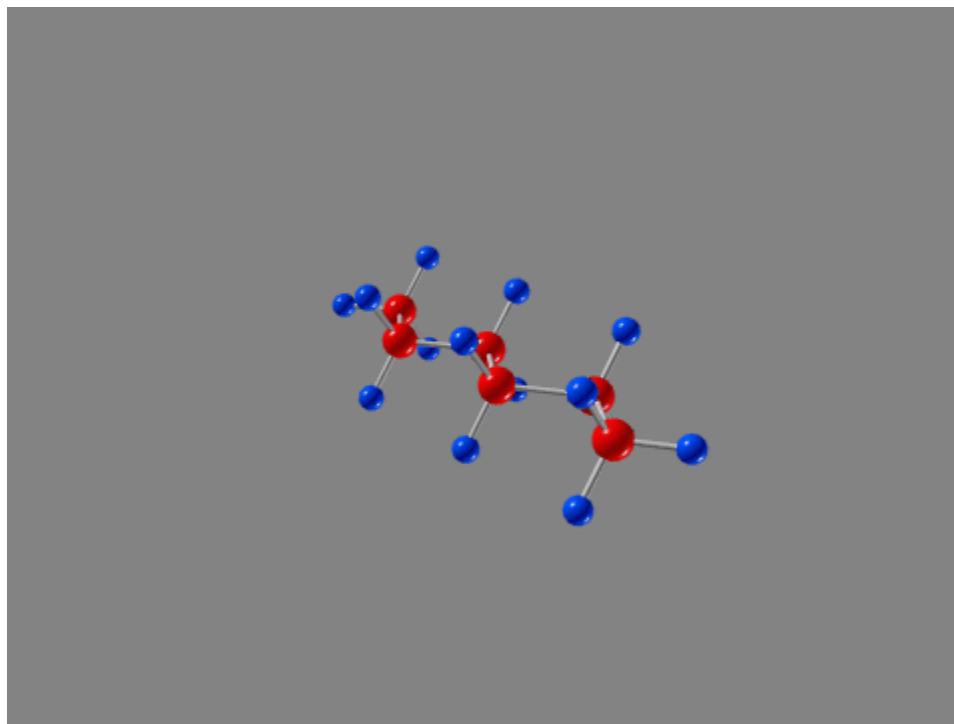
## (二) 其它烷烃的结构



**C—C键长: 0.154nm**

**C—H键长: 0.110nm**

**键角: 109.5°**



所谓直链，是指不分支的碳链。



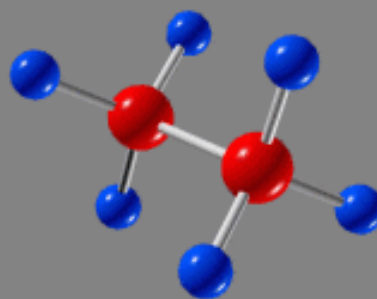
### (三)、 烷烃的构象(Conformation)

---

- **构象**：由单键旋转所产生的分子中原子或基团在空间的特定排列形式。
- **构象异构体(Conformers)**：由单键旋转而产生的异构体。
- 单键旋转会产生无数个构象，它们互为构象异构体。

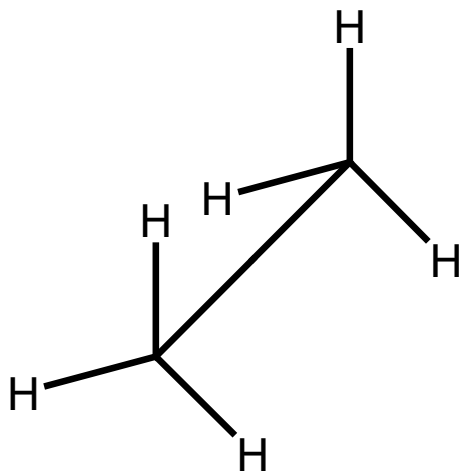
# 1.乙烷的构象:

---

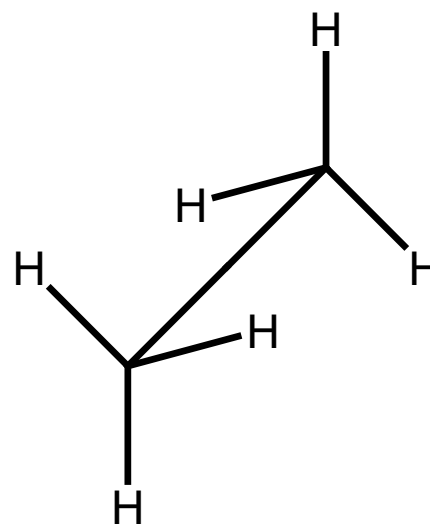


乙烷有无数个构象。最典型有两种，交叉式和重叠式。

### 1) 透视式（锯架式）



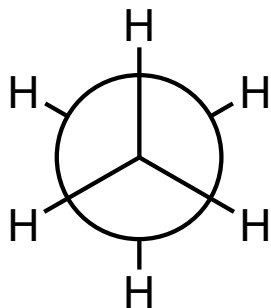
重叠式



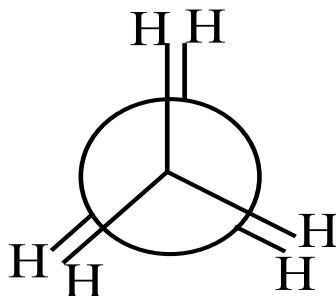
交叉式



## 2) 纽曼投影式 (Newman)



交叉式



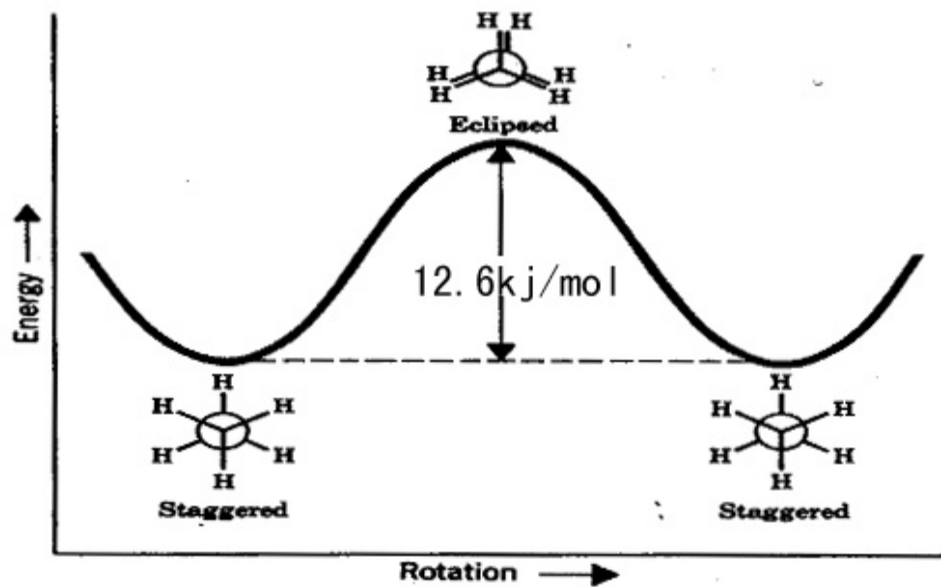
重叠式

圆心：前面碳

圆周：后面碳

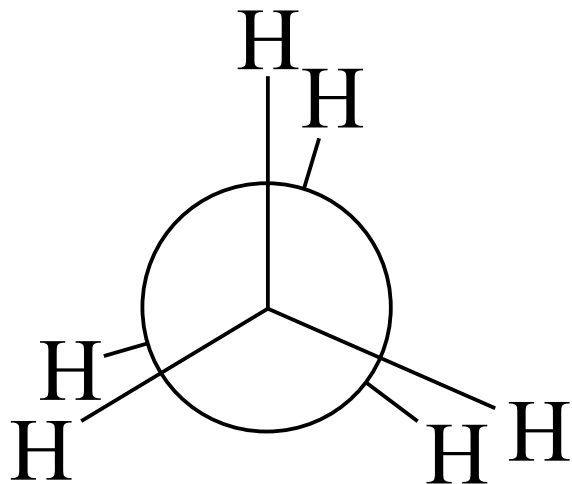
## 3) 构象的稳定性

乙烷的能量--构象关系

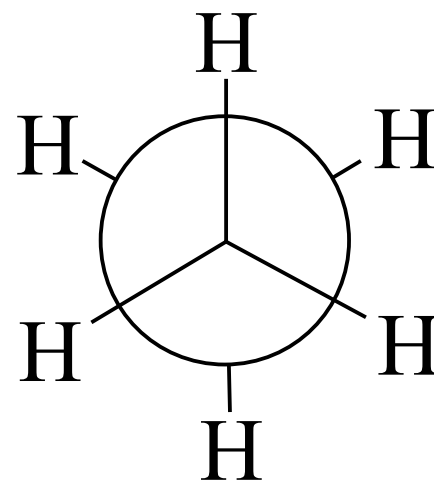
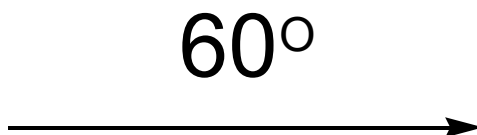




# 重叠式构象与交叉式构象



重叠式构象



交叉式构象

能量差 12.6 KJ·mol<sup>-1</sup>



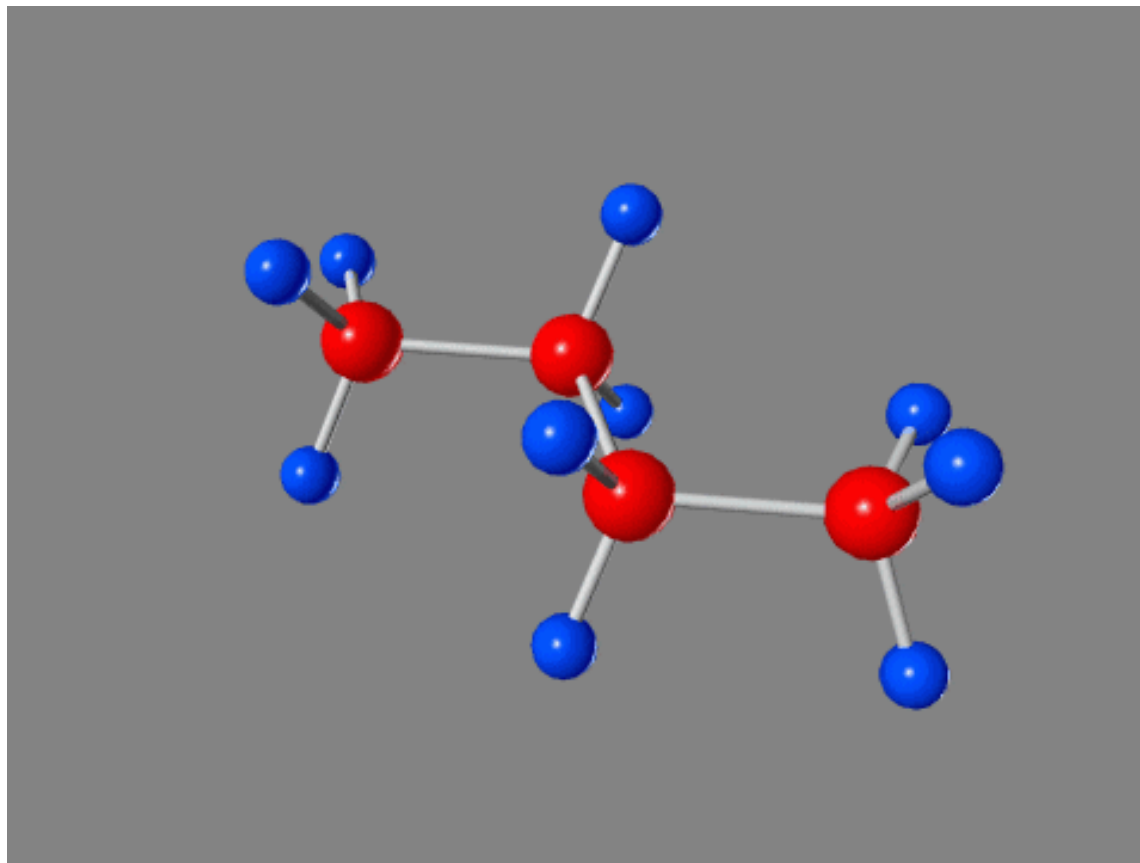
# 回忆内容

---

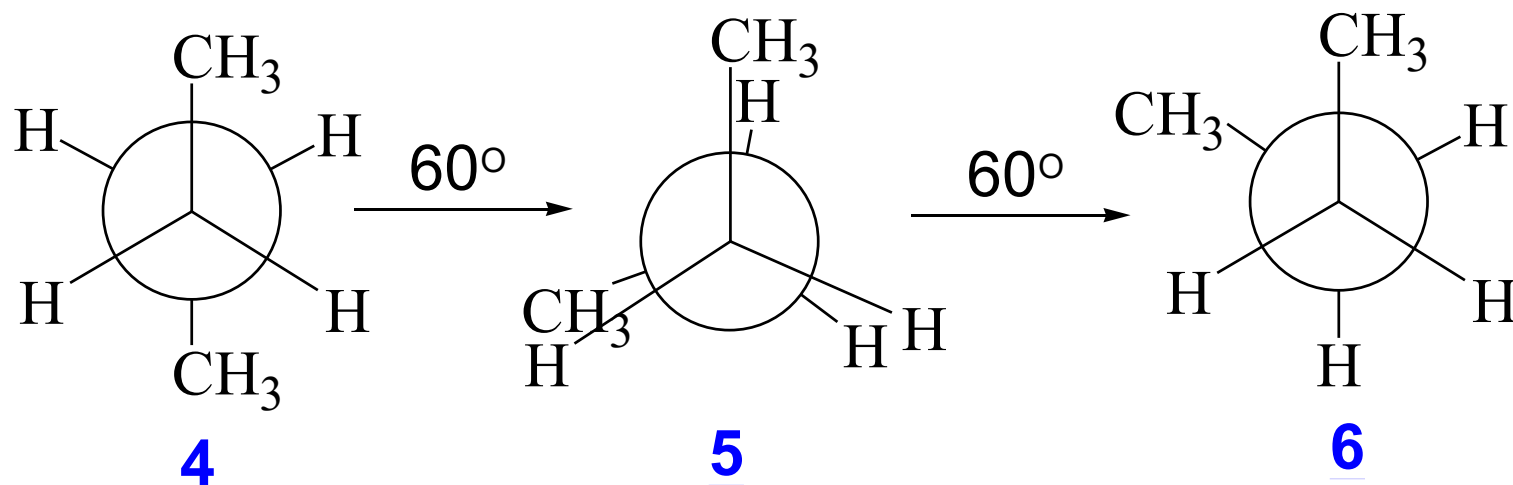
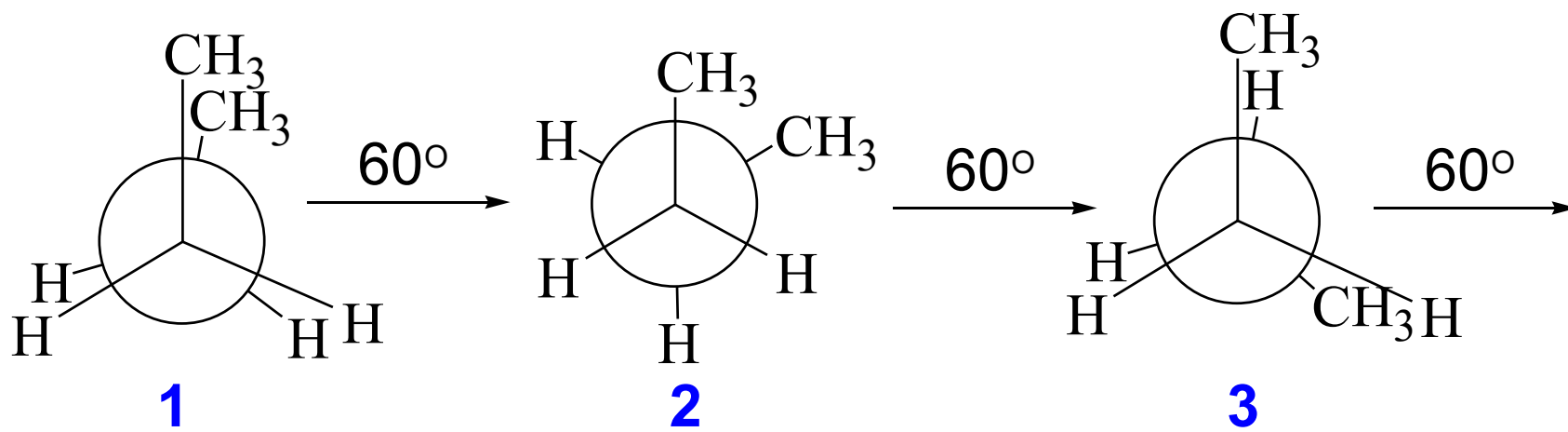
- 烷烃：烃中的碳碳共价键均是单键的链状烃
- 同分异构体：利用逐步缩短碳链的方法，推导出异构体的数目及构造式
- 系统命名法：最长碳链，最低系列，先小后大，相同合并
- 烷烃的结构：价键理论， $sp^3$ 杂化， $\sigma$ 键
- 构象异构体：由单键旋转而产生的异构体。
- 乙烷：交叉式和重叠式。
- 透视式（锯架式）；纽曼投影式（Newman）

## 2. 丁烷的构象

$C_2-C_3$  相对旋转产生的构象



# 丁烷的构象

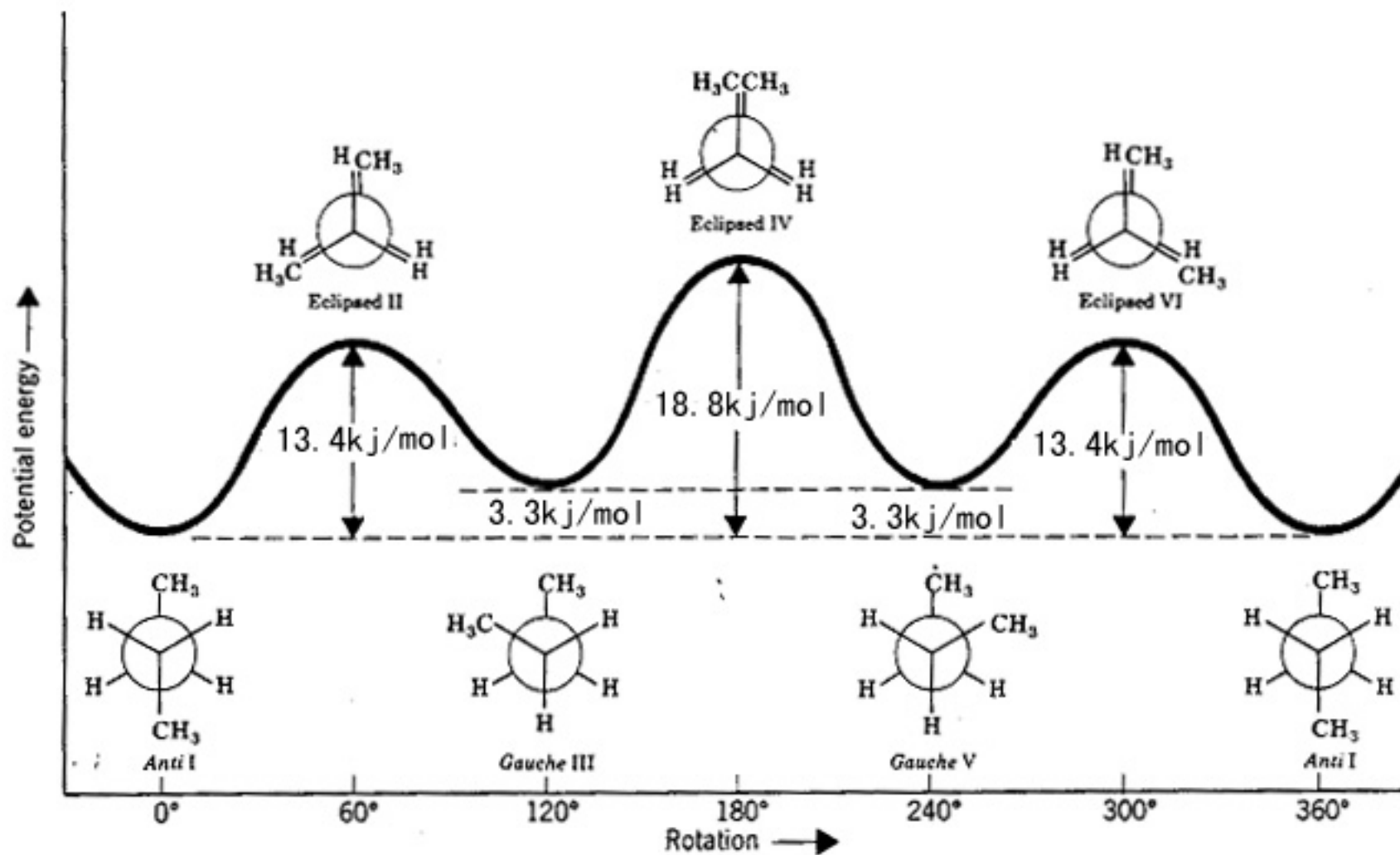


对位交叉式

部分重叠式

邻位交叉式

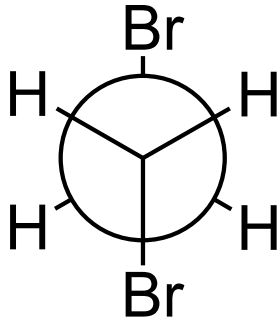
# 丁烷的能量--构象关系



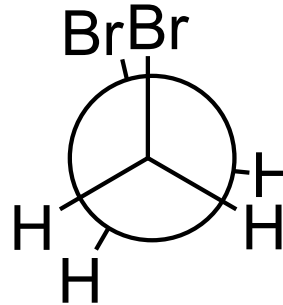


# 练习：

1.用纽曼投影式写出1, 2-二溴乙烷最稳定及最不稳定的构象



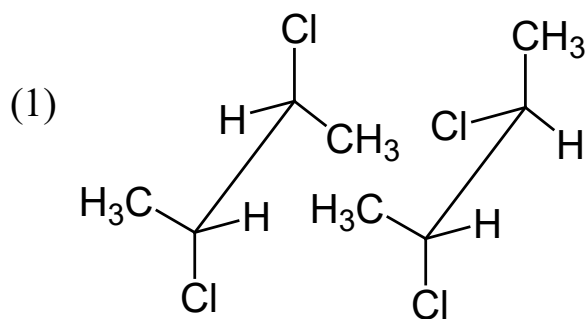
对位交叉（最稳定）



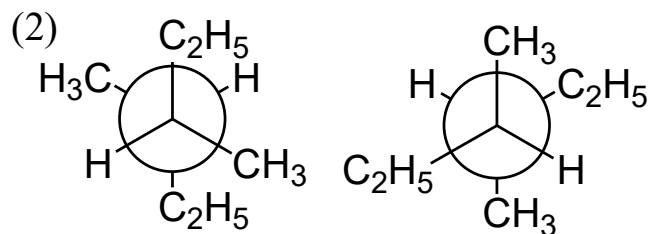
全重叠（最不稳定）



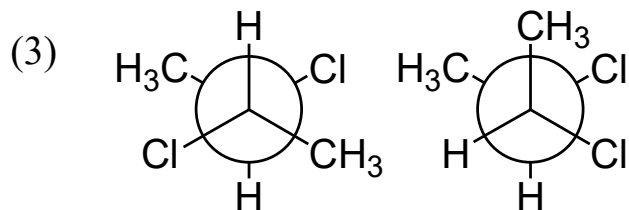
## 2. 下面化合物哪一对是等同的？不等同的异构体属于何种异构体？



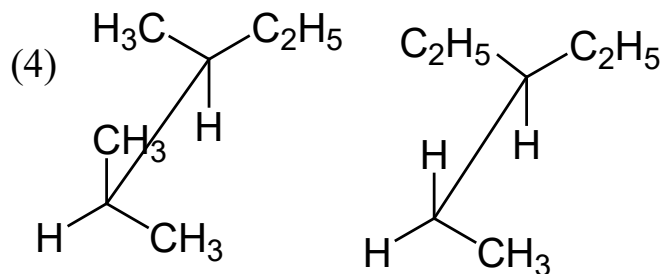
构象异构体



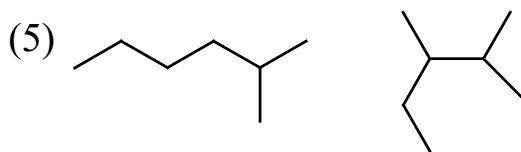
相同化合物



构象异构体



碳链异构体



碳链异构体



相同化合物





## 四、烷烃的物理性质 ( $P_{26-28}$ )

**物理性质:** 物态 (状态, 晶形, 颜色)

沸点 (**B.P.**) boiling point

熔点 (**M.P.**) melting point

密度 (比重)  $d_4^t$

折光率  $n_D$ , 常对液体而言

溶解度  $\left\{ \begin{array}{l} \text{水} \\ \text{有机溶剂: 乙醇, 乙醚, 丙酮, 苯等} \end{array} \right.$   
(g/100mL)

通过手册查阅得到, 对初步了解某物质有一定帮助,  
在实验中经常用到



## 四、烷烃的物理性质 ( $P_{26-28}$ )

### 1. 物态

**C1—C4** 气体    **C5—C16** 液体    **C>17** 固体

### 2. 沸点

**4C** 丁烷    **-0.5°C**

**5C** 戊烷    **36.1 °C**

**6C** 己烷    **68.7 °C**

**2-甲基戊烷**    **60.3 °C**

**2,3-二甲基丁烷**    **58.0 °C**

**M↑ 沸点↑**

**同C数条件下，支链越多，沸点↓**

**练习：沸点由高到低的顺序排列**

庚烷， 2,2,3-三甲基丁烷， 2,3-二甲基戊烷， 2-甲基己烷



## 四、烷烃的物理性质 ( $P_{26-28}$ )

---

### 3.熔点

和分子的对称性有关，一般 $M \uparrow$  熔点 $\uparrow$ ，  
变化不如沸点有规律

### 4.密度

$M \uparrow$ ， $d \uparrow$  0.8左右

### 5.溶解度

不溶于水，易溶于有机溶剂（苯，乙醚，汽油等）



## 五、烷烃的化学性质

烷烃均由极性小的共价单键组成（**C-C 347 kJ/mol**，**C-H 414 kJ/mol**），很稳定，在一般条件下（酸、碱、氧化剂）难于反应

### （一）燃烧



氧化：引入氧或脱氢      还原：失氧或加氢

### （二）异构化反应（**P<sub>28</sub>**）

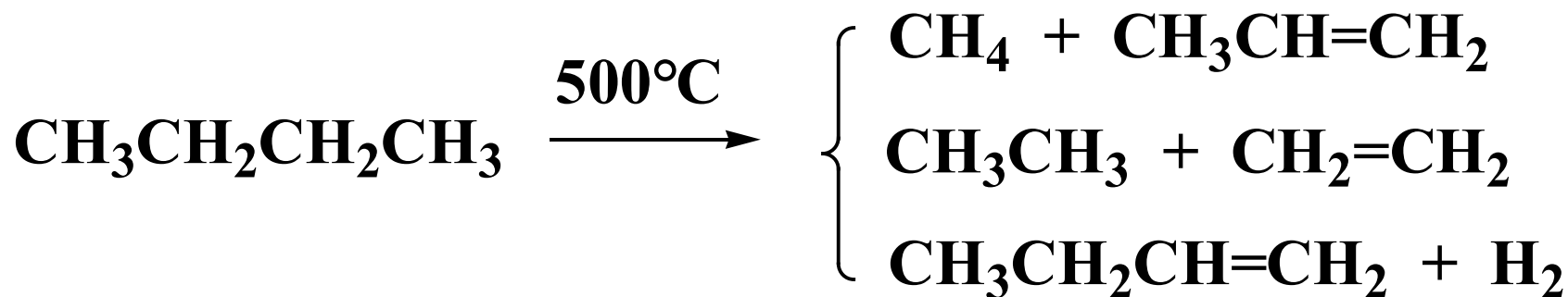
直链烷烃  $\longrightarrow$  支链烷烃，提高汽油的质量



## 五、烷烃的化学性质

### (三)、裂化和裂解

- 裂化—隔绝空气加压加热(**500~700°C**)，断裂成小分子
- 催化裂化—在催化剂存在下的裂化，温度较低(**400~500°C**)





## 五、烷烃的化学性质

---

### 裂解——深度裂化(>700°C)

- 裂解的目的不是提高汽油的产量和质量，而是为了获得更多的三烯、三苯、乙炔和萘这8种基本有机化工原料。
- 三烯：乙烯、丙烯、丁二烯
- 三苯：苯、甲苯、二甲苯



## 五、烷烃的化学性质

### (四) 烷烃的取代反应及反应机理 (reaction mechanism)

#### 1. 有机化学反应机理（反应历程）的有关概念

**定义：** 对化学反应过程进行理论上的解释或推测

理论上： 反应物  $\longrightarrow$  中间体或过渡态  $\longrightarrow$  （一种或几种）产物

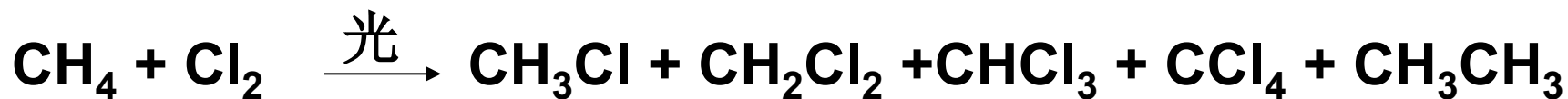
**应用：** 合理改变反应条件，提高产率，了解有机物的结构与反应活性之间的关系



## 2. 烷烃卤化反应机理（自由基链反应机理）

(free radical chain reaction mechanism)

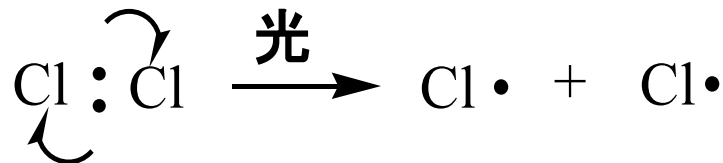
### 1) 甲烷的氯代



#### a. 自由基的产生（链的引发）

Cl—Cl: 213 kJ/mol

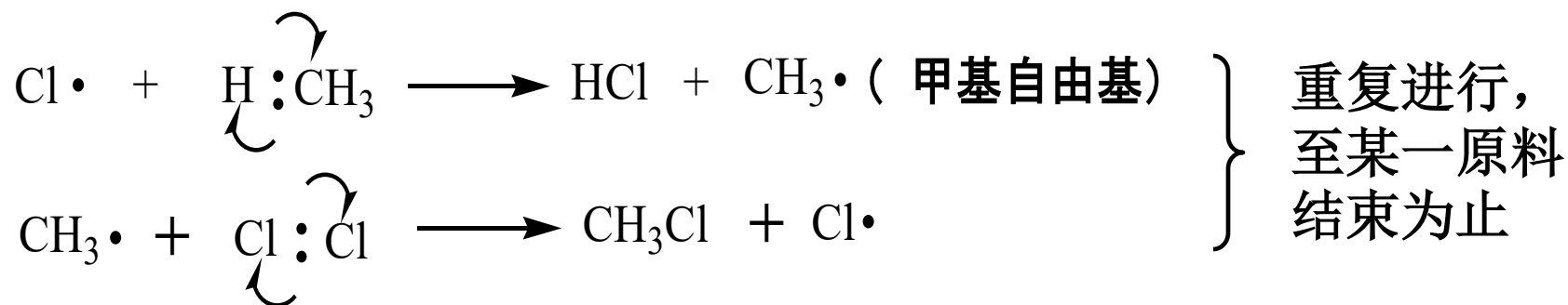
C—H: 414 kJ/mol



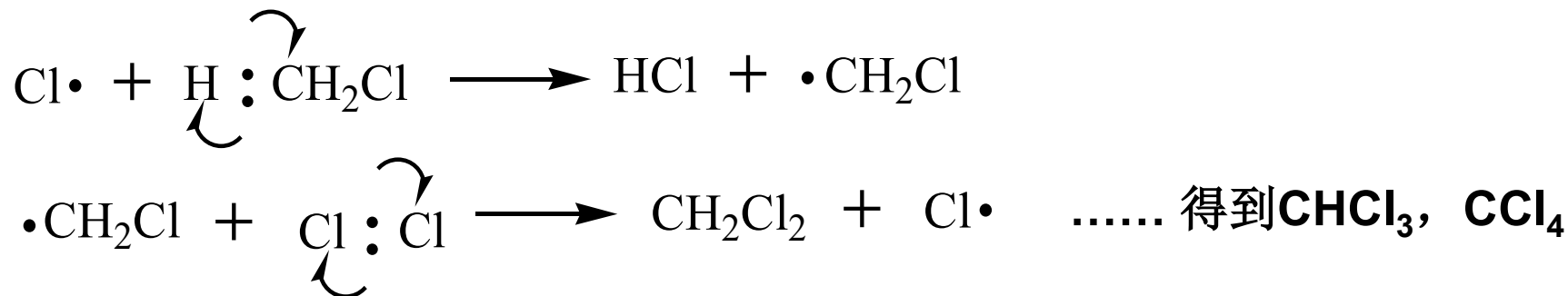




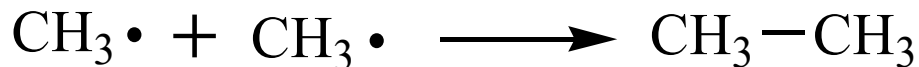
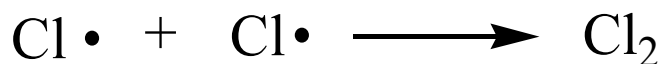
## b. 自由基的转移（链的增长）



继续反应:



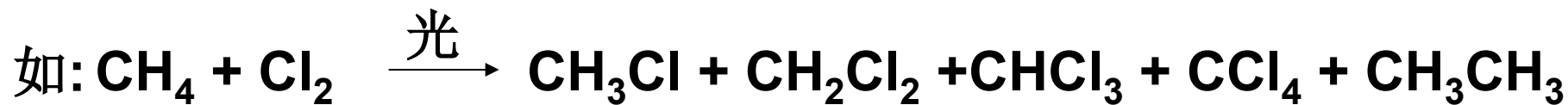
## c. 自由基的消失（链的终止）





## 2. 烷烃卤化反应机理（自由基链反应机理）

2) 理解反应机理，控制反应条件，提高产物得率



①如何得到产率较高的 $\text{CH}_3\text{Cl}$ ? 可以控制加入过量的 $\text{CH}_4$

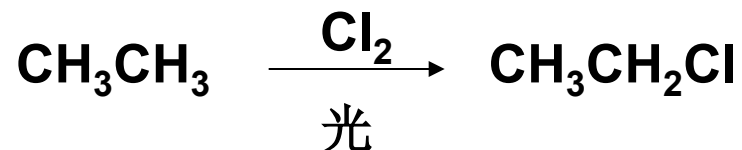
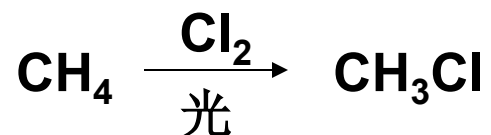
②得到 $\text{CCl}_4$ ? 可以加入过量 $\text{Cl}_2$

3) 其它卤代， 速度 氟代 > 氯代 > 溴代 > 碘代



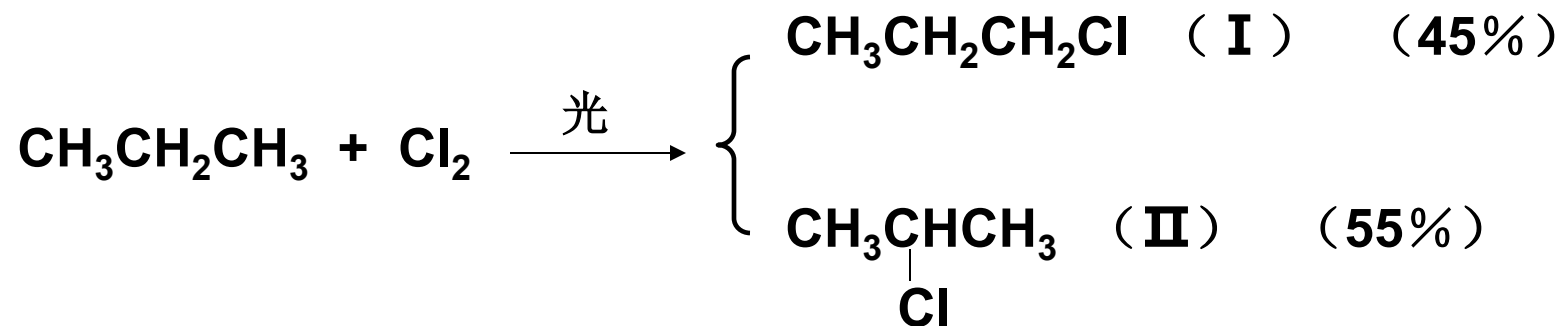
## 2. 烷烃卤化反应机理（自由基链反应机理）

### 4) 卤代反应取代的位置与自由基的稳定性





## 2. 烷烃卤化反应机理（自由基链反应机理）



得率比：  $1^\circ \text{H} : 2^\circ \text{H} = 45 : 55$

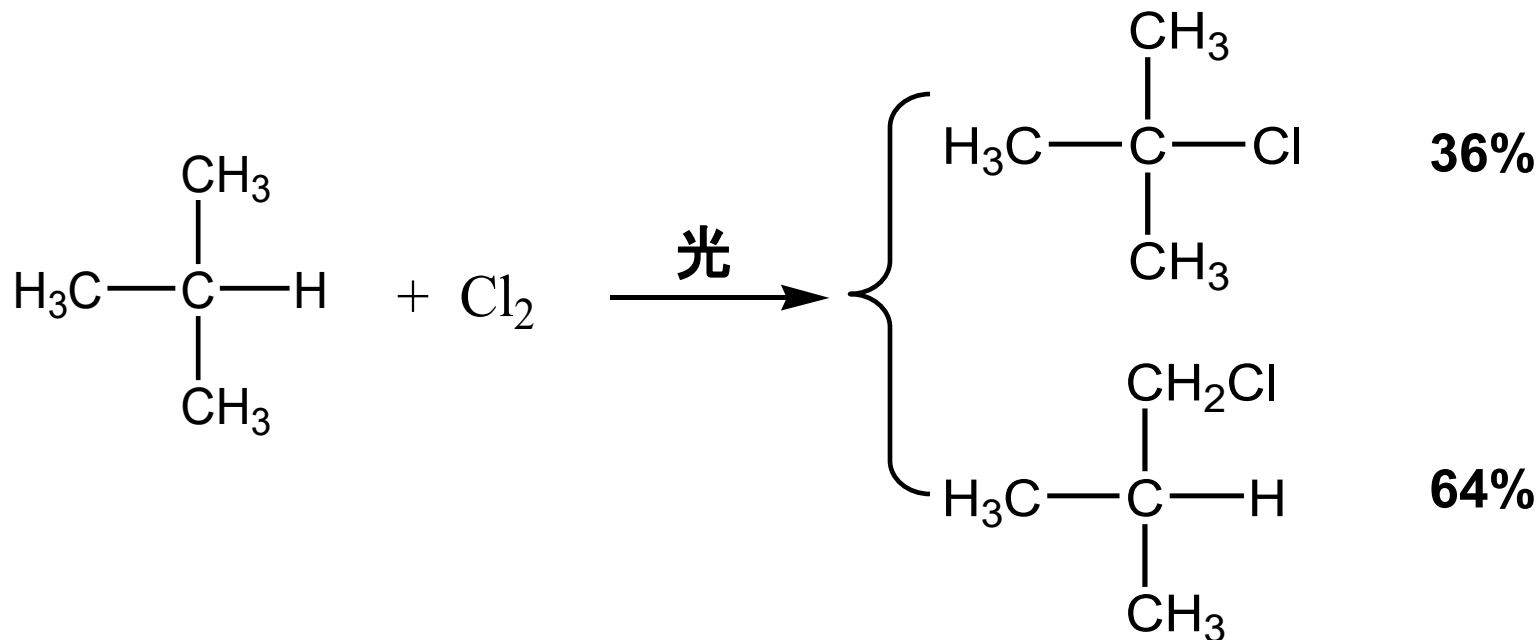
取代几率：  $1^\circ \text{H} : 2^\circ \text{H} = 6 : 2 = 3 : 1$

$$\frac{55/2}{45/6} = \frac{27.5}{7.5} \approx 4:1$$

**$2^\circ \text{H}$  比  $1^\circ \text{H}$  易于取代**



## 2. 烷烃卤化反应机理（自由基链反应机理）



$$3^\circ \text{ H} : 1^\circ \text{ H} = (36/\textcolor{red}{1})/(\textcolor{red}{64}/\textcolor{red}{9}) \approx 5 : 1$$

$$3^\circ \text{ H} : 2^\circ \text{ H} : 1^\circ \text{ H} = 5 : 4 : 1$$

活泼性：  $3^\circ \text{ H} > 2^\circ \text{ H} > 1^\circ \text{ H}$



## 2. 烷烃卤化反应机理（自由基链反应机理）

键离解能  $\text{kJ/mol}$

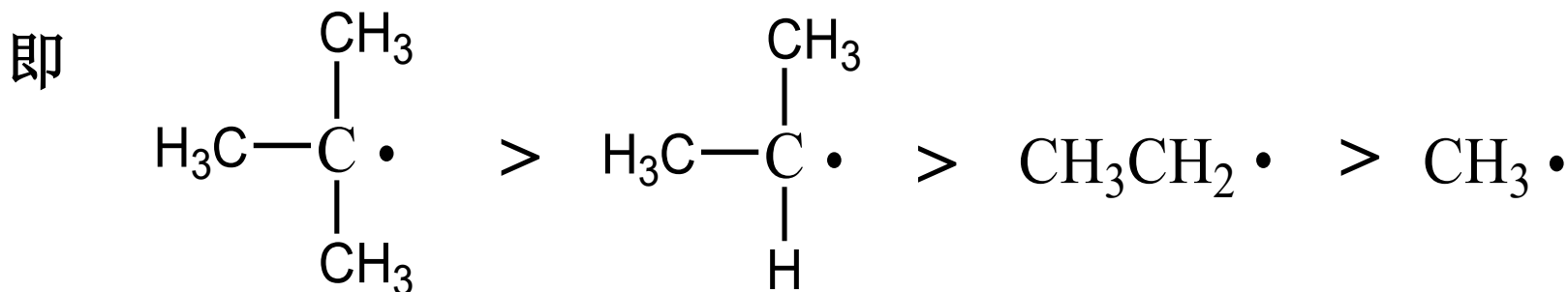
伯氢  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H}$  410

仲氢  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$  395

叔氢  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$  380

烷基自由基的稳定性顺序是：

$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{甲基}$





## 六、烷烃的来源 (P<sub>38</sub>)

石油和天然气

- 掌握：**
1. 烷烃的命名 (**ccs**)
  2. 烷烃的物理性质 (沸点等变化规律)
  3. 烷烃的化学性质 (判断自由基的稳定性)
  4. 烷烃的 $\text{sp}^3$ 杂化形状,  $\sigma$ 键的特点



# 作业

**$P_{39}$  9 , 14**