

第一章 烷烃

内容提要

❑ 基本介绍

❑ 命名法

❑ 环己烷结构

❑ 绘图

本章主要介绍烷烃，关键在于命名法，一定要掌握

1.1 基本介绍

1.1.1 烷烃介绍

烷：碳碳间只有碳碳单键；烃：只由碳元素和氢元素组成（Tan+qING=TING）

定义：饱和烃：碳碳间只有碳碳单键定义：脂肪烃：没有芳香环（比如苯环）

烷烃既是饱和烃，也是脂肪烃

常见的烷：甲烷-Methane 乙烷-Ethane

烷主要来自天然气，石油和煤的反应

1.1.2 物理性质

熔沸点通常很低，前四个烷常温下是气体

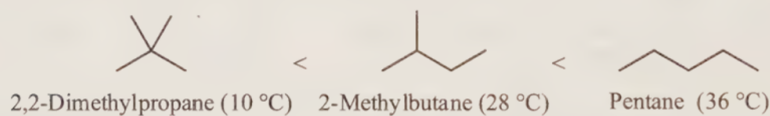
判断熔沸点的方法为

- 随着主碳链增长，熔沸点升高（这一点最主要，能比这一个就不用看下一个）
- 主碳链一样，往往分子量大的熔沸点高，支链连在一个碳上的比分开连的熔沸点高

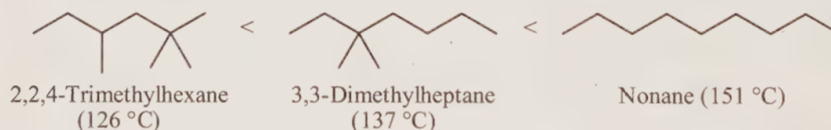
下面是一个比较熔沸点的练习

Arrange the alkanes in each set in order of increasing boiling point:
(a) 2-Methylbutane, 2,2-dimethylpropane, and pentane (b) 3,3-Dimethylheptane, 2,2,4-trimethylhexane, and nonane

(a) 2-Methylbutane, 2,2-dimethylpropane, and pentane

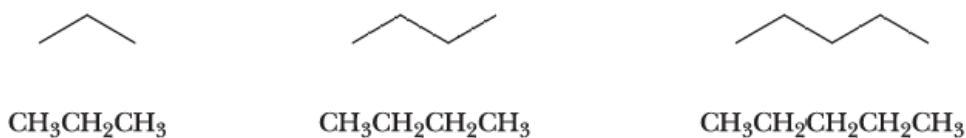


(b) 3,3-Dimethylheptane, 2,2,4-trimethylhexane, and nonane



1.1.3 键线式

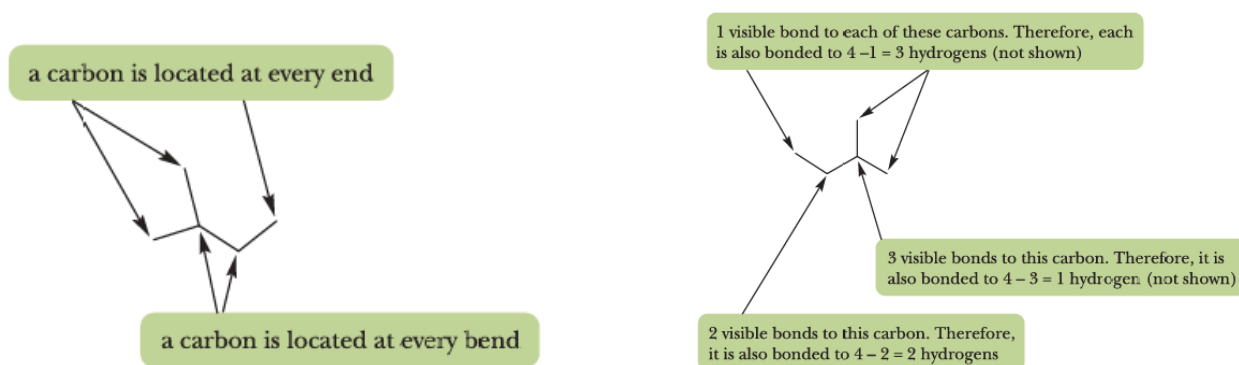
像这样的就是键线式



每个折线的尖角处就是一个碳原子

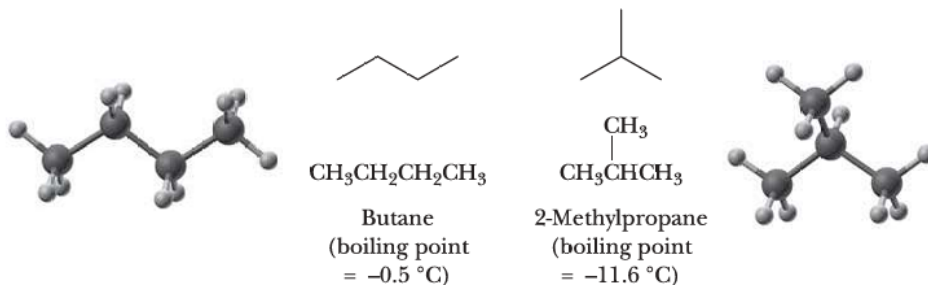
不是尖角的，若没有连其他基团（也就是：若什么都没写），也是一个碳原子；若连了（写东西了），此处不是碳原子而是连的基团

每个碳的氢省略了，可以自行脑补

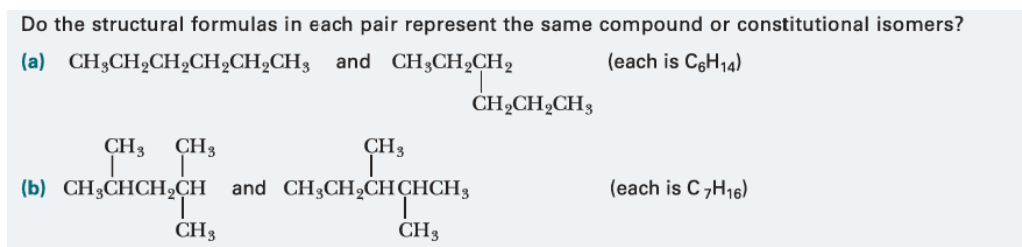


1.1.4 同分异构体 (Constitutional Isomer)

定义：化学式相同（比如都是 C_4H_{10} ），但结构不同，就互相是同分异构体



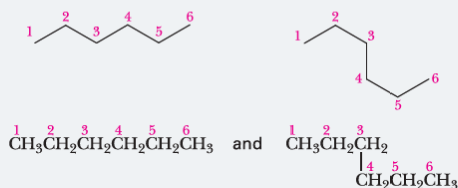
下面是一个练习，可以尝试画一下键线式，然后判断是不是同分异构体



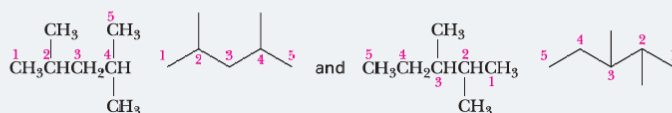
第一个虽然看起来有区别，但只是扭了一下碳链，就像旋转一个圆，实际上是一样的；第二个支链相距 1 个和 2 个碳，明显不同

SOLUTION

(a) Each structural formula has an unbranched chain of six carbons. The two structures are identical and represent the same compound:



(b) Each structural formula has a chain of five carbons with two CH_3 branches. Although the branches are identical, they are at different locations on the chains. Therefore, these structural formulas represent constitutional isomers:



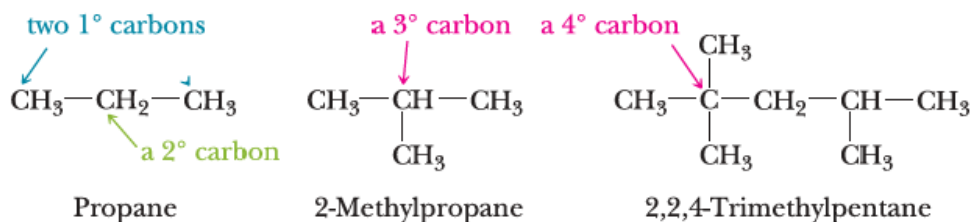
小结论：对于烷烃 C_nH_{2n+2} (这也是烷烃通式), $n = 1, 2, 3, 4, 5$ 时, 同分异构体数目为 1, 1, 2, 4, 8, 挺好记的, 可以记住

1.1.5 什么是伯, 仲, 叔, 季碳

伯, primary, 也就是 1; 仲, secondary, 就是 2; 叔, tertiary 就是 3; 季, quaternary, 是 4

X 碳, 就是碳上 X 个氢被取代了

比如 2° Carbon, 即仲碳, 就是这个碳上有 2 个氢被取代成别的了



这里放一道题, 可以自行检验一下:

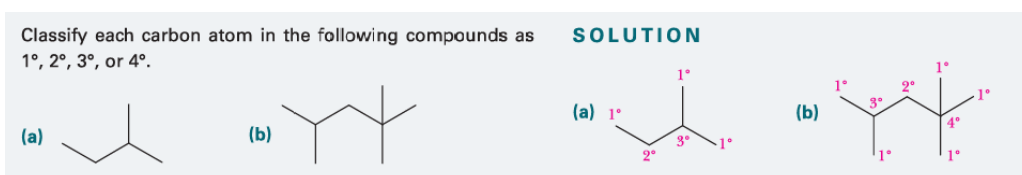


图 1.1: 伯仲叔季练习题

1.1.6 侧视图

Newman Projection, 也就是分子的侧视图

两边错开的叫 staggered conformation; 两边对齐的叫 eclipsed conformation

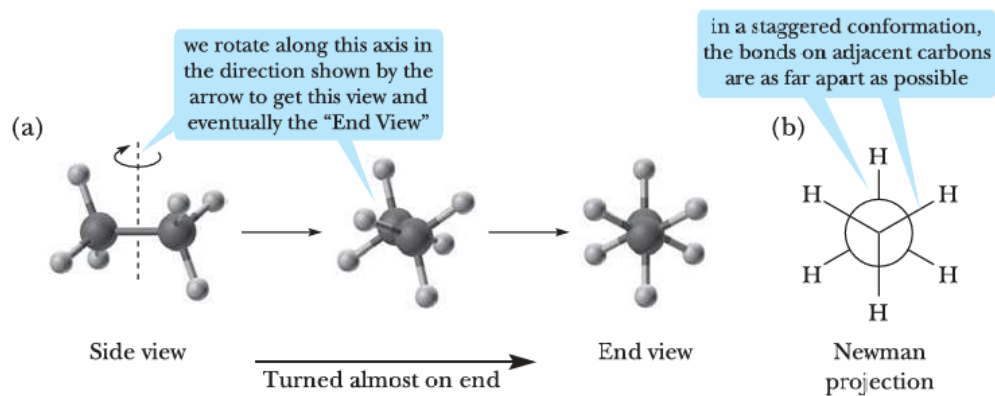


图 1.2: staggered conformation

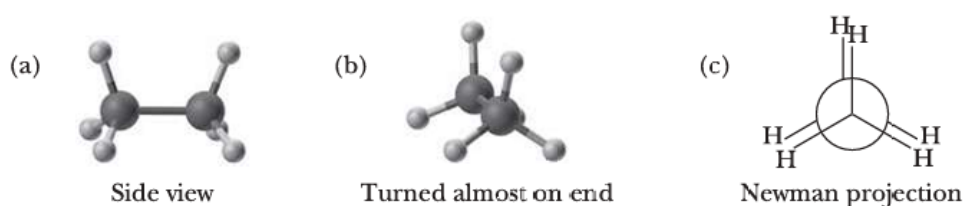


图 1.3: eclipsed conformation

画图主要靠空间想象，没有太多技巧，可以多练习练习，这里是一个习题

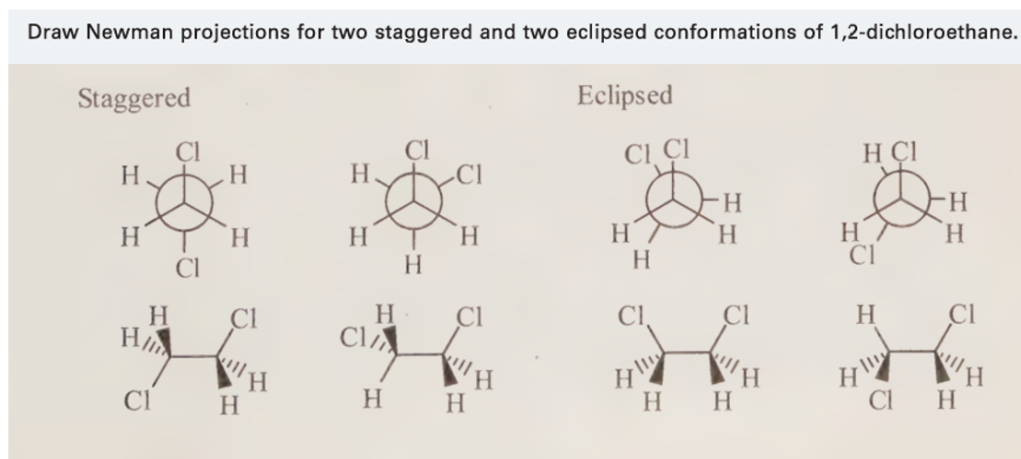
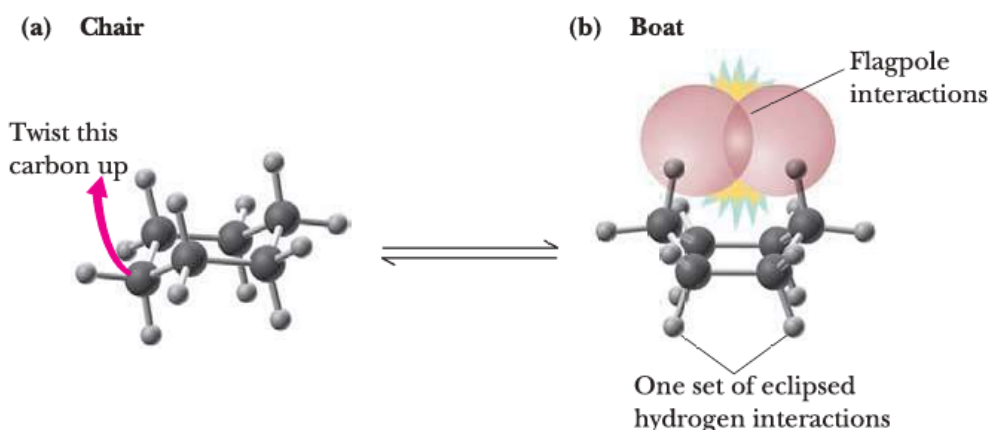


图 1.4: eclipsed conformation

1.1.7 环己烷结构

就像主碳链键线式那样呈折线，环己烷（苯环全单键）也会折来折去，呈两种结构：船式（两头同侧翘起来）和椅式（两头异侧翘起来）

碳碳之间会有斥力（都是正电，就像两个磁铁 N 级靠一起），所以椅式更稳定（排斥到最远，也就各自一边）



至于怎么画键线式，如果靠想象有点难的话，可以参考下面的步骤：

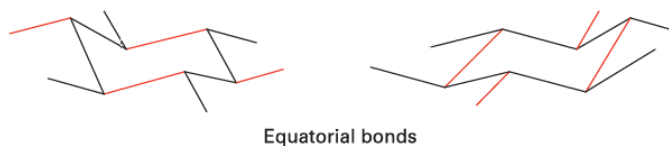
STEP 1: Draw two sets of parallel lines, one line in each set offset from the other in the set as shown.



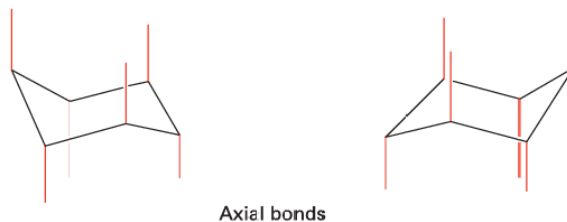
STEP 2: Complete the chair by drawing the head and foot pieces, one up and the other down.



STEP 3: Draw the equatorial bonds using ring bonds as a guide. Remember that each equatorial bond is parallel to two ring bonds, and that equatorial bonds on opposite carbons of the ring are parallel to one another. Sets of parallel equatorial and ring bonds are shown here in color.



STEP 4: Draw the six axial bonds, as vertical lines. Remember that all axial bonds are parallel to each other. Sets of parallel axial bonds are shown in color.



1.2 命名法

这是本章最为重要的部分，从这里开始，命名法是几乎每章都要学习的内容。打好本章基础，对后面很有帮助

命名法，就是要区别不同的化合物，本章我们关注烷烃的命名法。命名，分为 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 名称和俗名两种

由于俗名没有较为系统的规律（考试也极大概率不会考，尽管不能保证），这里不讲，可以多读一下课本来一个个积累

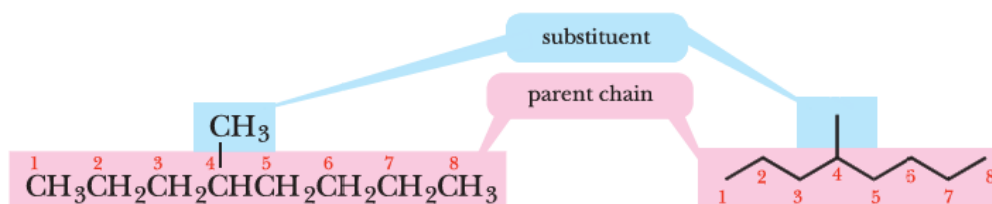
关键点来了，IUPAC 名称由三部分组成：前缀（标记支链）+ 主体（主碳链长度）+ 后缀（有机物种类）

1.2.1 第一步：主碳链长度

我们看一棵树是什么树，总是（至少第一眼）关注它的树干。烷烃也一样

首先，命名的第一步就是，找到最长的碳链（有其他官能团，可能有限制，后续章节会涉及），其他的即为支链（树枝）

图中红色区域即为最长的碳链，也就是主碳链；那么蓝色的就是支链



如何描述主碳链有多长呢？用主碳链有多少个碳

Prefix	Number of Carbon Atoms	Prefix	Number of Carbon Atoms
meth-	1	undec-	11
eth-	2	dodec-	12
prop-	3	tridec-	13
but-	4	tetradec-	14
pent-	5	pentadec-	15
hex-	6	hexadec-	16
hept-	7	heptadec-	17
oct-	8	octadec-	18
non-	9	nonadec-	19
dec-	10	eicos-	20

例如，有 4 个碳，就是 but-

其余部分我们接下来慢慢添加

1.2.2 第二步：支链是什么

对于直直的支链，直接在碳个数对应的名称后面加“-yl”

例如支链是 C-C-C-C-, 名称就是“but- + -yl =butyl”

若支链也有形状，可以添加修饰词，如图

Name	Condensed Structural Formula	Name	Condensed Structural Formula
methyl	—CH_3	isobutyl	$\text{—CH}_2\text{CHCH}_3$ CH_3
ethyl	$\text{—CH}_2\text{CH}_3$	<i>sec</i> -butyl	$\text{—CHCH}_2\text{CH}_3$ CH_3
propyl	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>tert</i> -butyl	CH_3 —CCH_3 CH_3
isopropyl	—CHCH_3 CH_3		
butyl	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		

注意，后面会涉及大写，“iso”可以大写，“tert”不能大写，顺移到下一个词；以及首字母排序，“sec”和“di”不算首字母

1.2.3 第三步：支链在哪里

主碳链从两端开始编号，支链连在第几个碳上，就在基的名字前加“num-”，比如“4-methyl”

- 编号要使得所有编号和最小（如下图）。其他的编号规则会在有取代基时介绍
- 存在两个或多个分支时，它们的名称按字母顺序出现（如 ethyl 在 methyl 前）
- 还记得吗，只有“iso”算首字母

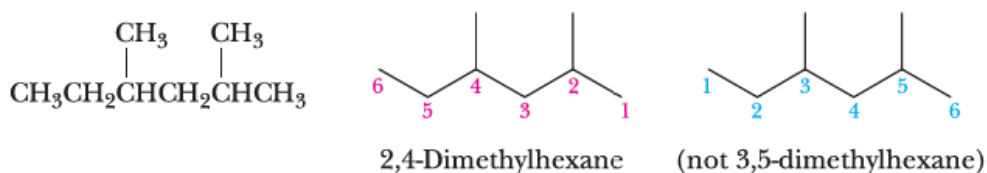


图 1.5: 所有编号和最小

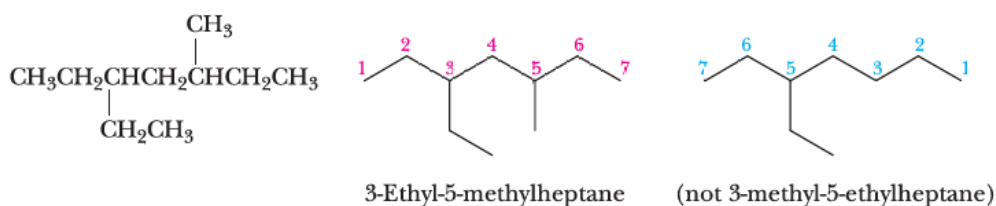


图 1.6: 名称按字母顺序出现

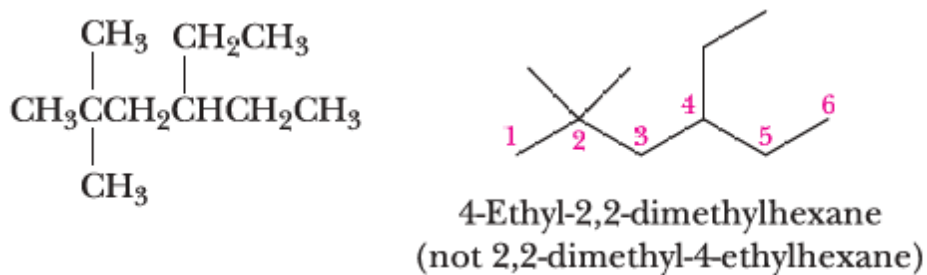
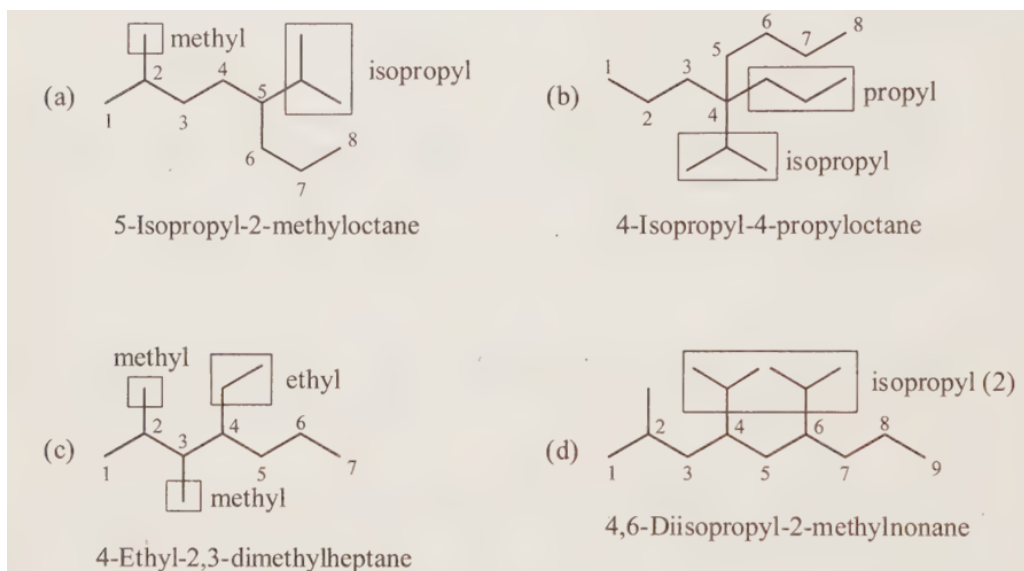
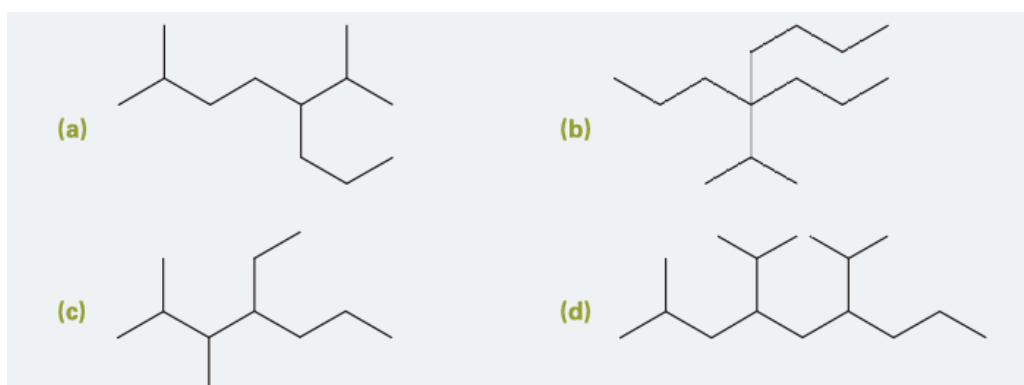


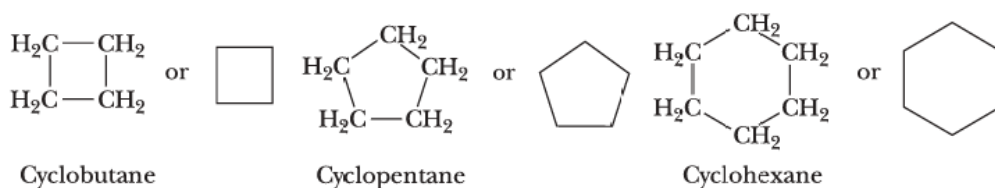
图 1.7: 只有“iso”算首字母

到这里，最基础的烷烃（也是后面命名的基础）命名方法已经结束了，下面来一个简单的练习（其他方法后面会提及）



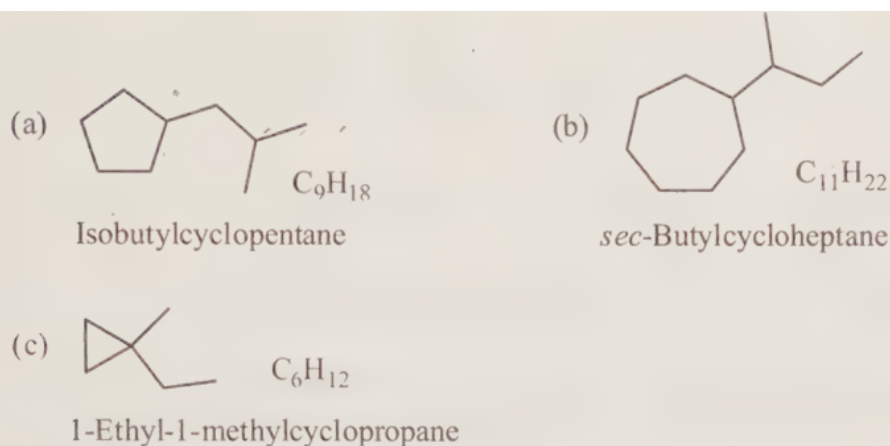
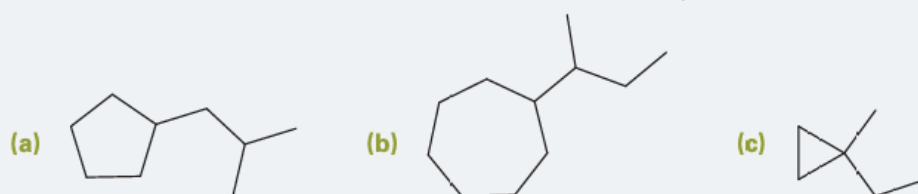
1.2.4 有环怎么办

把环当主碳链，名字前加上“cyclo”即可（cyclone，旋风，像环一样）



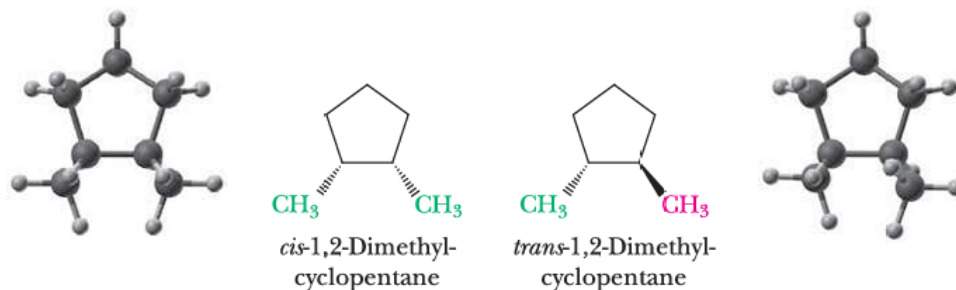
需要注意的是，只有一个取代基时，“1”可以省略，因为旋转之后哪里都一样
 若不是烷烃，环还有别的规则，那时会再讲
 下面是一个练习，可以试着命名

Write the molecular formula and IUPAC name for each cycloalkane:



1.2.5 cis-trans

对于环的两个取代基不在同一侧的命名，利用 *cis-trans* 来区分（多个的，后面章节介绍 *R-S* 方法）
 定义：*trans* 指异侧（可以从这一词根直观理解）；*cis* 指的是同侧
 键线式中，实心黑三角表示朝纸面外；虚线黑三角表示朝纸面里
 命名是 *cis/trans* 写在最前面，（用斜体，不用太注意），不作为大写（这个记一下）

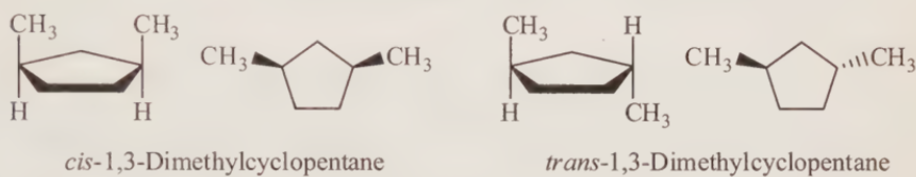


下面是一个练习

Which cycloalkanes show *cis-trans* isomerism? For each that does, draw both isomers.

(a) 1,3-Dimethylcyclopentane (b) Ethylcyclopentane (c) 1-Ethyl-2-methylcyclobutane

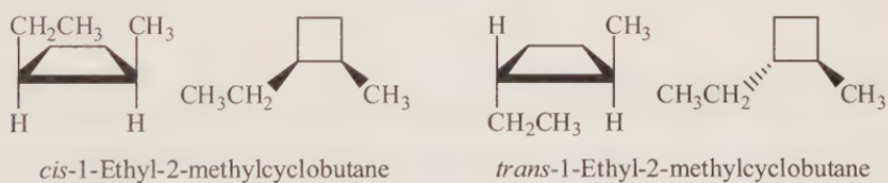
(a) 1,3-Dimethylcyclopentane



(b) Ethylcyclopentane

Because there is only one substituent, *cis-trans* isomerism is not possible.

(c) 1-Ethyl-2-methylcyclobutane



1.3 反应

烷烃的反应比较简单，本章主要考虑氧化反应，也就是燃烧生成二氧化碳和水
因为关于反应机理的讨论还没开始，这里暂不详细展开（也确实没什么）

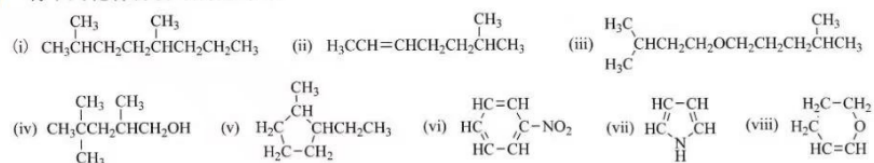
第??章 练习

书上的所有习题，能做都做了；PPT 上的，能看都看了

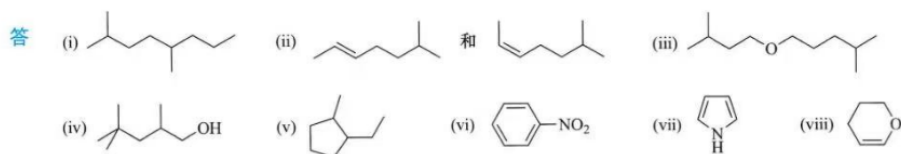
下面是一些补充习题 (命名英文就可以)

题目

习题 2-2 将下列化合物改写成键线式。



答案



题目

习题 2-4 写出分子式为 $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ 的所有的构造异构体。

答案

答 共有 4 个构造异构体。其结构简式如下：

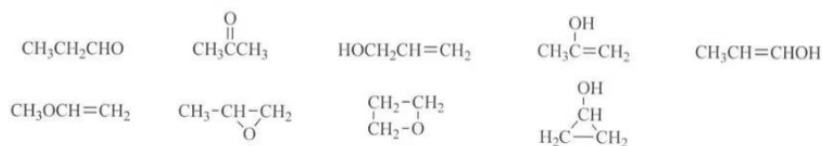


题目

习题 2-3 写出分子式为 C_3H_6O 的所有的构造异构体。

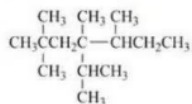
答案

答 共有 9 个构造异构体。其结构简式如下：



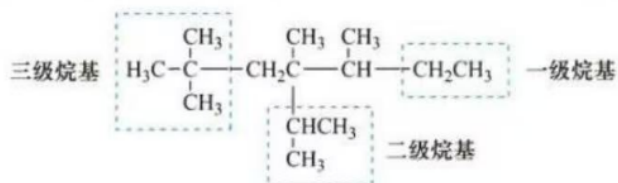
题目

习题 2-5 在下列构造式中,指出有几个一级碳原子、二级碳原子、三级碳原子和四级碳原子,并用虚线圈出一级烷基、二级烷基和三级烷基各一个。



答案

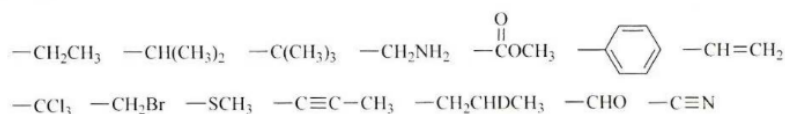
答 共有 8 个一级碳原子,2 个二级碳原子,2 个三级碳原子,2 个四级碳原子。



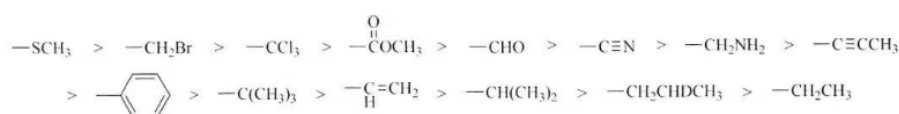
注：也可圈出别的烷基,只要符合定义,均算对。

题目

将下列基团按顺序规则由大到小排列：

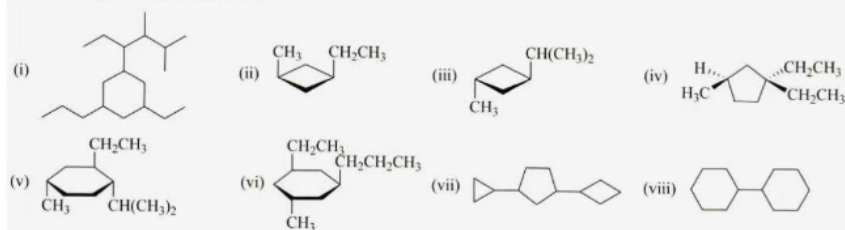


答案



题目

写出下列化合物的中英文名称。



答案

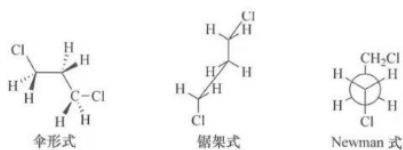
- (i) 1-乙基-3-丙基-5-(2,3-二甲基-1-乙基)丁基环己烷 1-ethyl-5-(1-ethyl-2,3-dimethyl)butyl-3-propylcyclohexane
(ii) 顺-1-甲基-3-乙基环丁烷 *cis*-3-ethyl-1-methylcyclobutane
(iii) 反-1-甲基-3-异丙基环丁烷 *trans*-3-isopropyl-1-methylcyclobutane
(iv) (*R*)-3-甲基-1,1-二乙基环戊烷 (*R*)-1,1-diethyl-3-methylcyclopentane
(v) (1*S*,2*R*,4*S*)-4-甲基-2-乙基-1-异丙基环己烷 (1*S*,2*R*,4*S*)-2-ethyl-1-isopropyl-4-methylcyclohexane
(vi) (1*R*,3*R*,5*S*)-1-甲基-3-乙基-5-丙基环己烷 (1*R*,3*R*,5*S*)-1-ethyl-3-methyl-5-propylcyclohexane
(vii) 1-环丙基-3-环丁基环戊烷 1-cyclobutyl-3-cyclopropylcyclopentane
(viii) 环己基环己烷 cyclohexylcyclohexane

题目

习题 3-2 请用伞形式、锯架式和 Newman 式画出 1,3-二氯丙烷的优势构象。

答案

答



题目

习题 4-1 解释下列化合物的熔点或沸点顺序。

(i)	戊烷	异戊烷	新戊烷		
沸点/°C	36.1	28	9		
(ii)	己烷	2-甲基戊烷	3-甲基戊烷	2,3-二甲基丁烷	2,2-二甲基丁烷
沸点/°C	68.7	60.3	63.3	58.0	49.7
(iii)	异丁烷	异戊烷	2-甲基戊烷	2,2-二甲基丁烷	
熔点/°C	-145.0	-159.9	-153.6	-100.0	

答案

答 (i) (ii) 沸点随分子间作用力增大而增高。在烷烃的同分异构体中,有叉链的烷烃,由于叉链的位阻作用,分子间不易接近,分子间作用力减少。叉链越多,作用力减少越厉害。所以直链烷烃沸点比碳原子数相同的有叉链的烷烃高,随着叉链增多,沸点逐渐降低。

(iii) 熔点高低取决于两个因素: ① 分子间作用力越大,熔点越高; ② 晶体排列越紧密,熔点越高。分子间作用力随相对分子质量增高而增大,所以六碳烷烃的熔点 > 五碳烷烃的熔点 > 四碳烷烃的熔点。同样是六碳烷烃,分子对称性好,排列紧密,熔点相对较高。