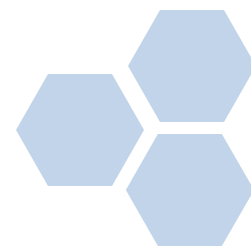




有机化学

健康管理学院 邓华明





第二章 烷

学习目标

1. 掌握烷烃的通式、同系列、构造异构和命名法；
2. 理解 σ 键的特点及特性；
3. 理解烷烃的物理性质和变化规律；
4. 掌握烷烃的化学性质。





第一节 烷烃的同系列、同分异构现象

一、烷烃的同系列

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)

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

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。

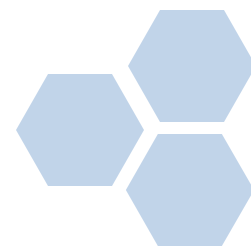
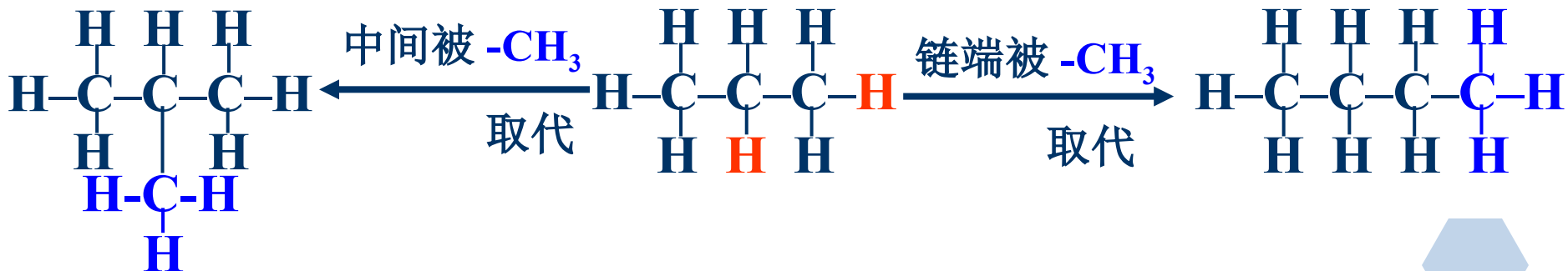
同系物: 同系列中的化合物为同系物。



二、同分异构现象

化学式相同的不同化合物叫做同分异构体（简称异构体）。这种现象叫做同分异构现象。

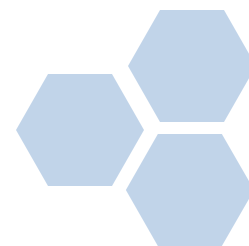
从丁烷开始出现同分异构体





同分异构现象是有机化合物中存在的普遍现象。随着化合物分子中所含碳原子数目的增加，同分异构体的数目也越多。

体数目			异构
如：	戊烷	C_5H_{12}	3
	己烷	C_6H_{14}	5
	壬烷	C_9H_{20}	35





➤ C4 以上烷烃出现同分异构现象

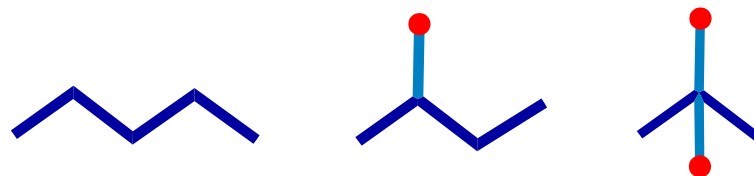
同分异构体数

C_4H_{10}



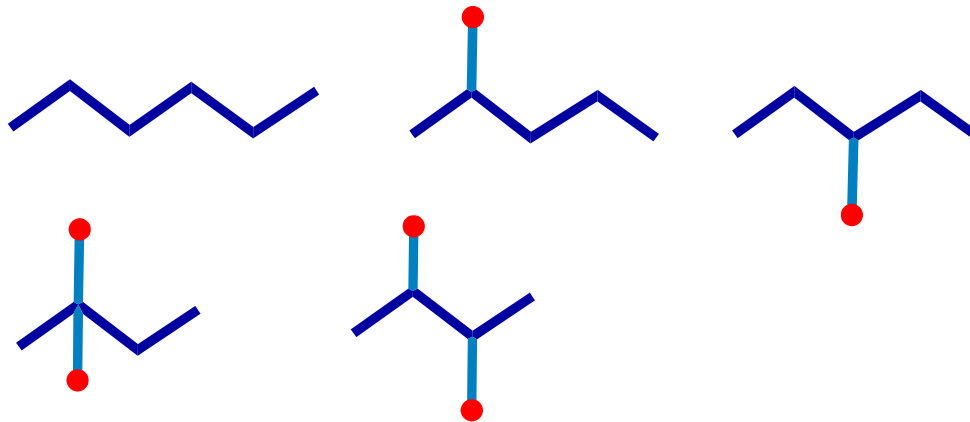
2

C_5H_{12}



3

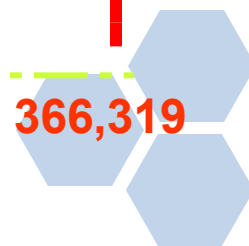
C_6H_{14}



5

$C_{20}H_{42}$

366,319





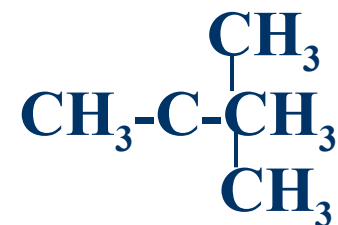
正戊烷

沸点: 36°C



9.5°C

新戊烷



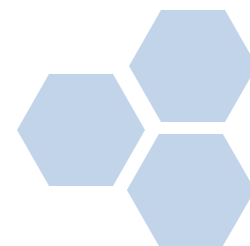
异戊烷

28°C

一个已知分子式的烷烃究竟有多少个异构体?

利用逐步缩短碳链的方法, 推导出异构体的数目及其构造式。

基本步骤: (以己烷 C_6H_{14} 为例)

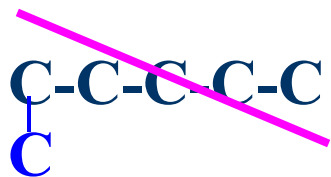




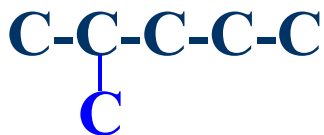
1. 写出己烷的最长直链式:



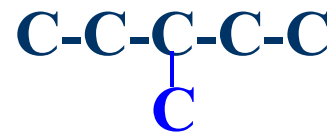
2. 写出比 ① 式少一个碳原子的直链式:



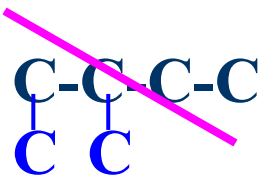
②



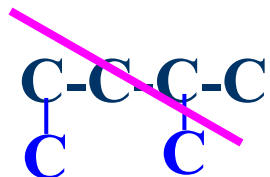
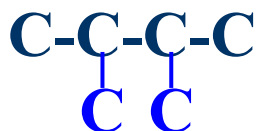
③



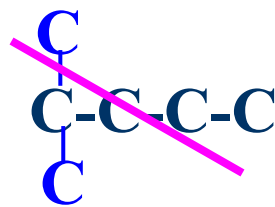
3. 再写出比 ① 式少两个碳原子的直链式:



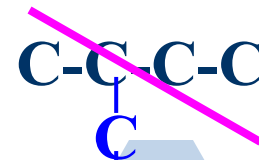
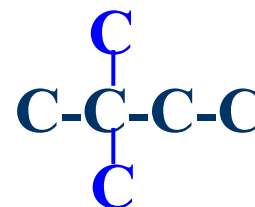
⑤



⑥



⑦



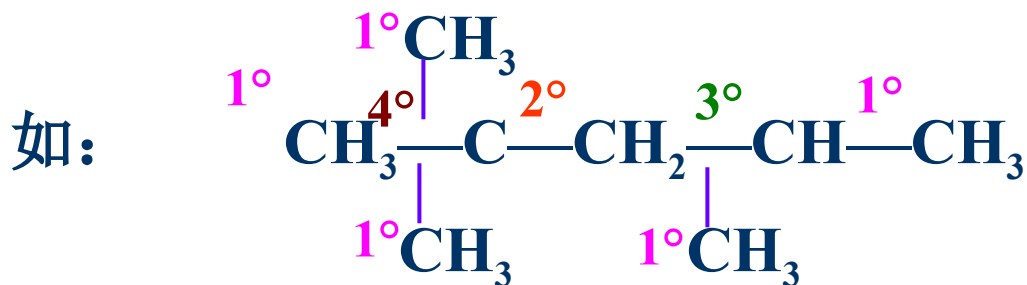
⑧





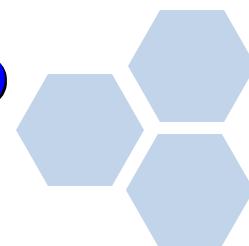
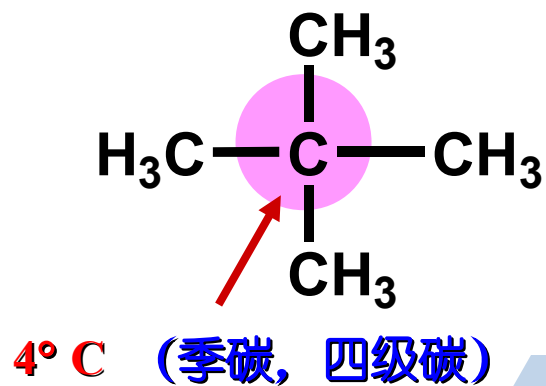
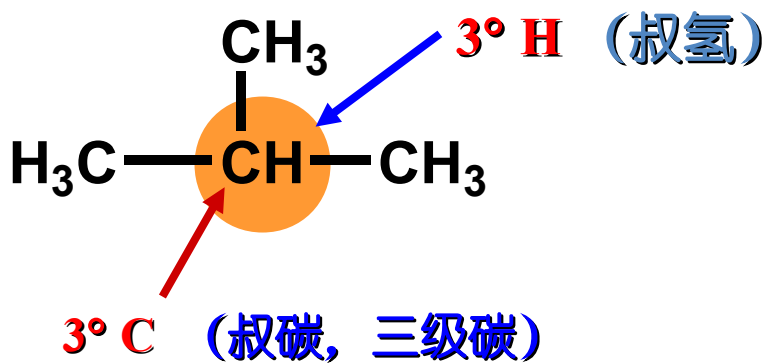
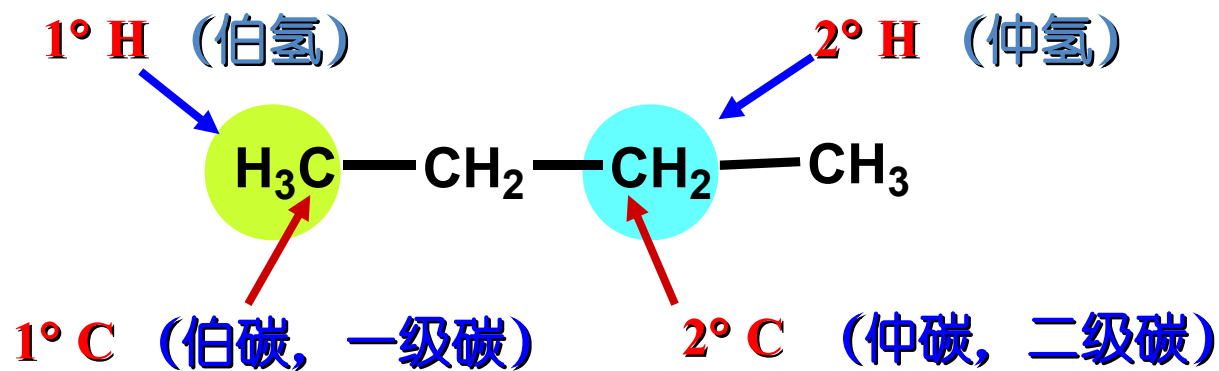
三、碳原子的类型

伯、仲、叔和季碳原子



与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子分别称为伯、仲、叔氢原子。不同类型的氢原子在同一反应中的反应性能是有一定差别。



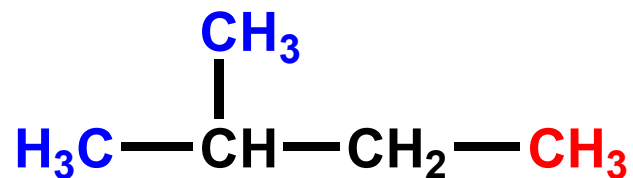




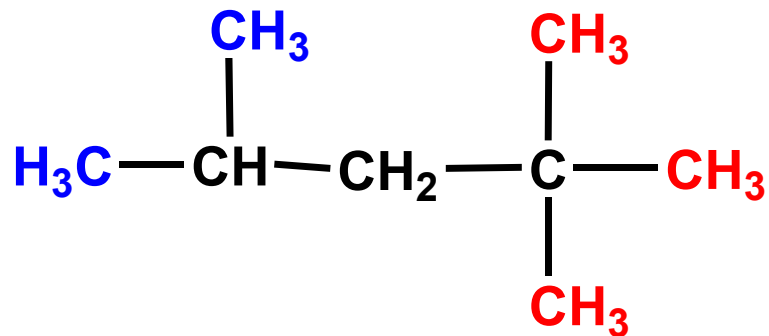
➤ 分析下列化合物所含碳原子种类



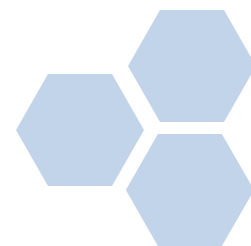
二种类型 2° C



二种类型 1° C



二种类型 1° C





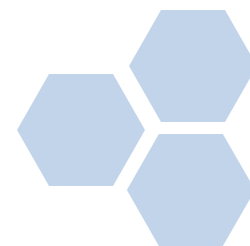
第二节 烷烃的命名

1、普通命名法

一般按烷烃所含**碳原子数目**来命名，碳原子在**十以内**用“天干”表示，称“某烷”。

“天干”——甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸。

十一碳以上用汉字数字表示：





如: C_6H_{14}

己烷

C_8H_{18}

辛烷

$C_{12}H_{26}$

十二烷

区别异构体用“正”、“异”、“新”。

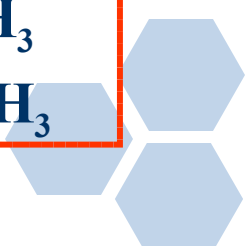
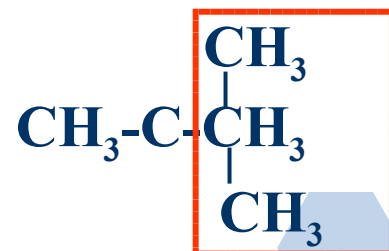
将直链烷烃——叫“正”

具有 $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-$

结构，即端位第二个碳原子有 2 个 CH_3 ——叫“

具有 $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-$
叫“新”
如:

结构，即端位第二个碳原子有 3 个 CH_3 ——



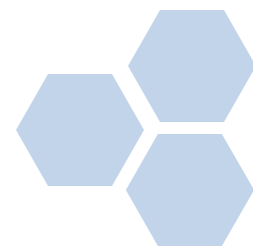


2、烷基的命名

烷烃分子中去掉一个氢原子后，剩下的原子团叫**烷基**。

烷基是一价基，通式为 C_nH_{2n+1} ，常用 **R-** 代表烷基。

烷基的名称由相应的烷烃而得。





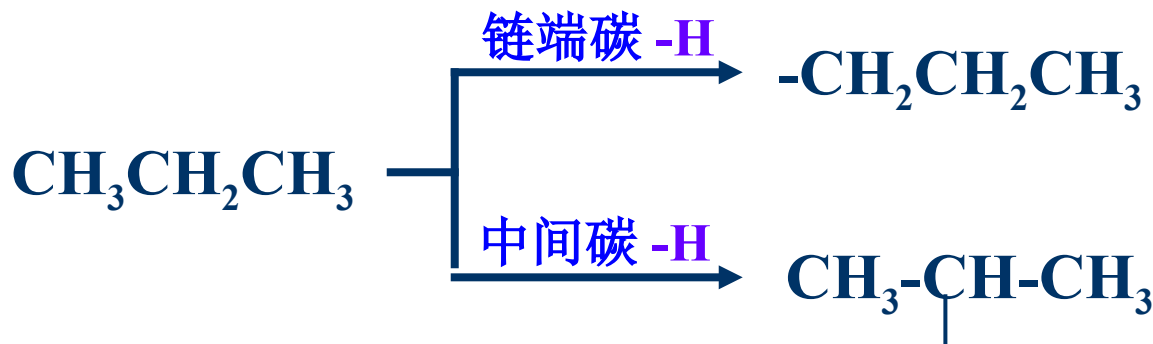
例如：



甲基

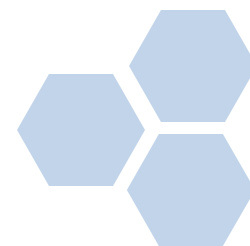


乙基



丙基

异丙基





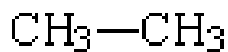
常见的烷基名称

构造式	名称	缩写符号	构造式	名称	缩写符号
$-\text{CH}_3$	甲基	Me	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔丁基	t-Bu
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	乙基	Et	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_3$	异戊基	i-Pent
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	正丙基	n-Pr	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	新戊基	neo-Pent
$\text{CH}_3-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_3$	异丙基	i-Pr	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔戊基	t-Pent
$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	正丁基	n-Bu			
$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	异丁基	i-Bu			
$-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	仲丁基	s-Bu			

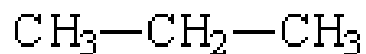


3、衍生物命名法

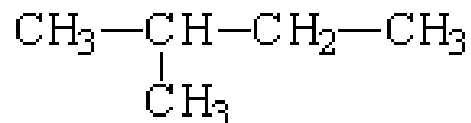
衍生物命名法是以甲烷作为母体，把其它烷烃看作是甲烷的烷基衍生物，即甲烷分子中的氢原子被烷基取代所得到的衍生物。命名时，一般是把连接烷基最多的碳原子作为母体碳原子。衍生物命名法只能适用于简单的有机化合物的命名。如：



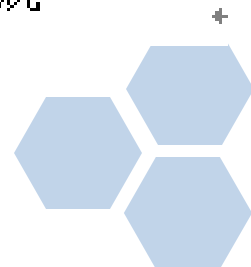
甲基甲烷



二甲基甲烷



二甲基乙基甲烷





4、系统命名法

系统命名法是采用国际纯化学与应用化学联合会（简称 **IUPAC**）的命名原则，结合我国文字的特点，制定了中文系统命名法（1960年）。

与普通命名法基本相同，但不用“正”字。具有1~10个碳原子数的烷烃采用我国古代记数的“天干”。10个碳以上的烷烃则用汉字数字表明。



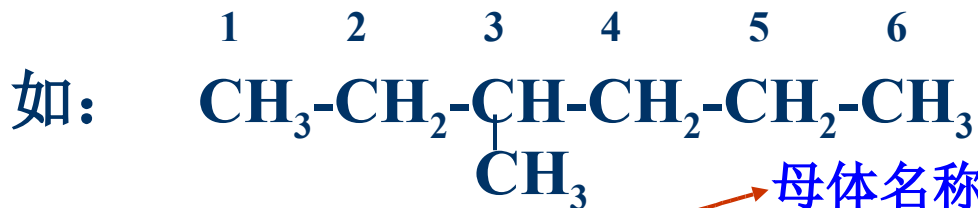


正戊烷（普通命名法）

戊 烷（系统命名法）

支链烷烃的命名：命名的原则：长、多、近、小、简

把它看作是直链烷烃取代衍生物



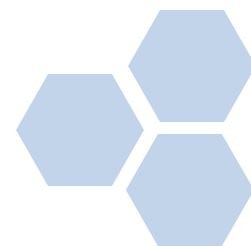
母体名称

3- 甲基己烷（看作是己烷的衍生物）

取代基位置

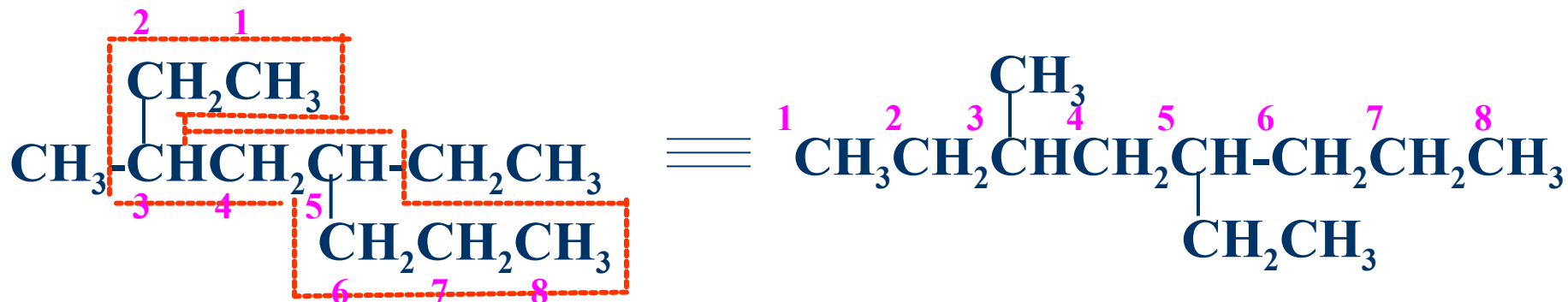
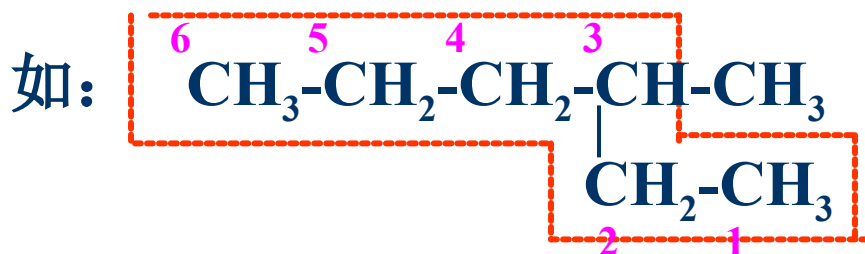
取代基名称

位置与名称用短线连接





① 主链选取——选择最长的碳链为主链。支链当作取代基。



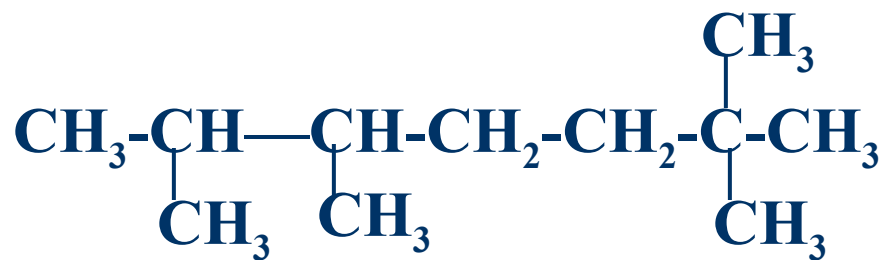
② 主链 编号——从靠近支链的一端开始，编号时应尽可能使取代基具有最低编号。

(如上例)





当几种可能的编号方向时，应当选定使取代基具有“**最低系列**”的那种编号（即顺次逐项比较各系列的不同位次，最先遇到位次最小者定为**最低系列**）。

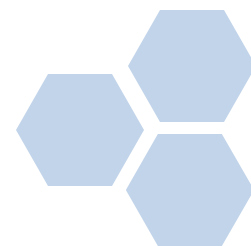


7	6	5	4	3	2	1
1	2	3	4	5	6	7

从右到左：2，2，5，6 ✓

从左到右：

2，3，6，6





1 2 3 4 5 6 7 8 9 10



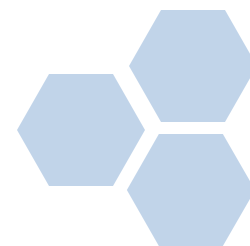
2, 7, 8- 三甲基癸烷（不叫 3, 4, 9- 三甲基癸烷）

两端一样长时，从小取代基一端开始编号。

1 2 3 4 5 6 7



3- 甲基 -5- 乙基庚烷





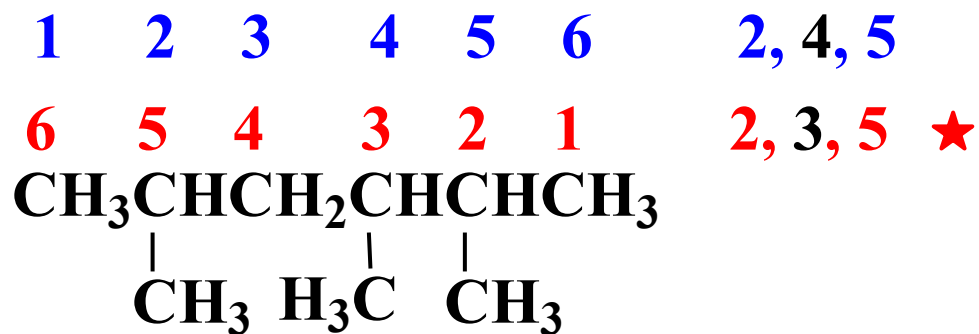
③ “先小后大，同基合并”

——有不同取代基时，把小取代基名称写在前面，大取代基写在后面。相同取代基合并起来，取代基数目用二、三、……等表示。

烃基大小的次序（按“对映异构中的次序规则”决定）：

甲基 < 乙基 < 丙基 < 丁基 < 戊基 < 己基 < 异戊基 < 异丁基 < 异丙基





1 确定主链：最长链为主链。

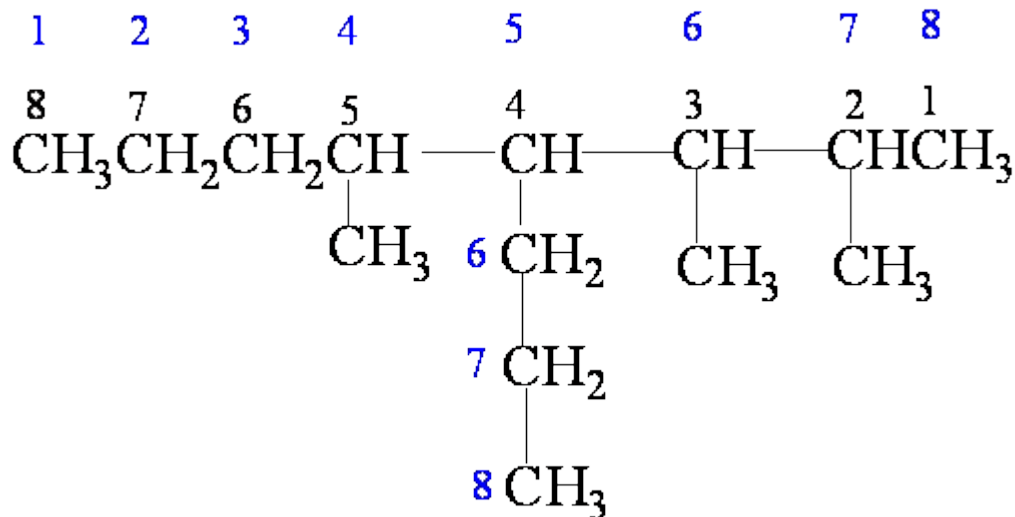
2 编号：第一行 取代基编号为 2, 4, 5;

第二行 取代基编号为 2, 3, 5;

根据最低系列原则，用第二行编号

3. 命名：中文名称：2,3,5-三甲基己烷





1 确定主链： 有两个等长的最长链。比侧链数：一长链有四个

侧链，另一长链有二个侧链，多的优先。

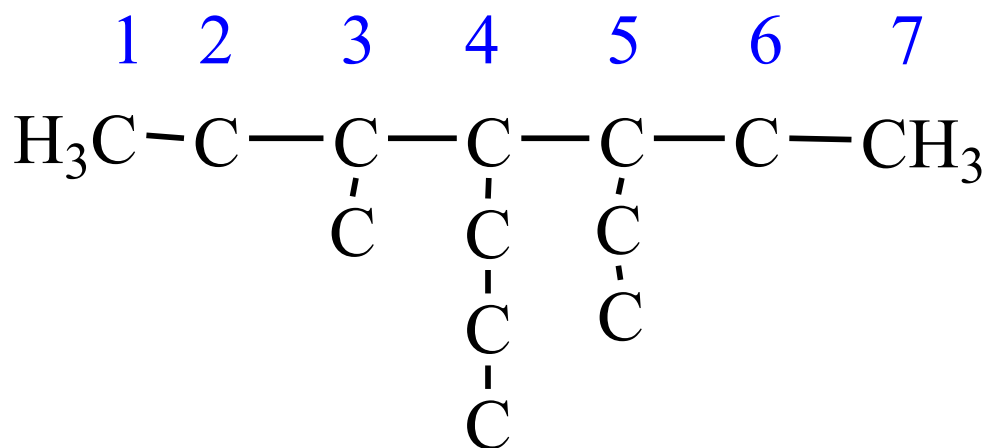
2 编号： 第二行取代基编号 2,3,4,5；第一行取代基编号 4,5,6,7。根据最低系列原则，选第二行编号

3 命名： 中文名称： 2,3,5- 三甲基 -4- 丙基辛烷

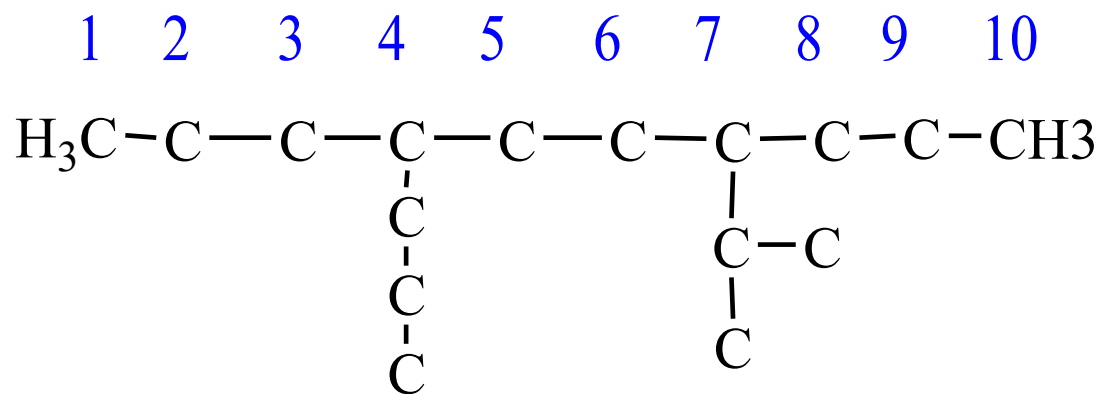




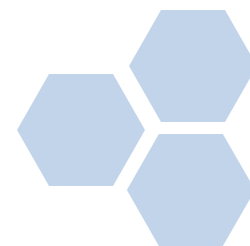
练习：



3- 甲基 -5- 乙基 -4- 丙基庚烷



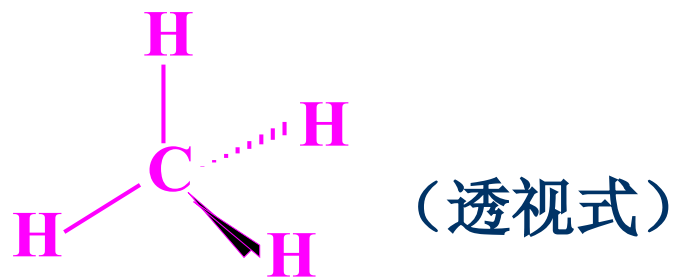
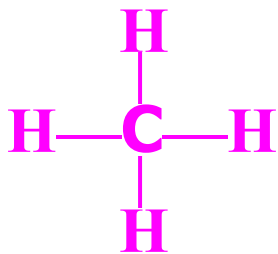
4- 丙基 -7- 异丙基癸烷





第三节 烷烃的结构

一、甲烷的结构



甲烷的立体构造式

虚线——表示伸向纸平面后方

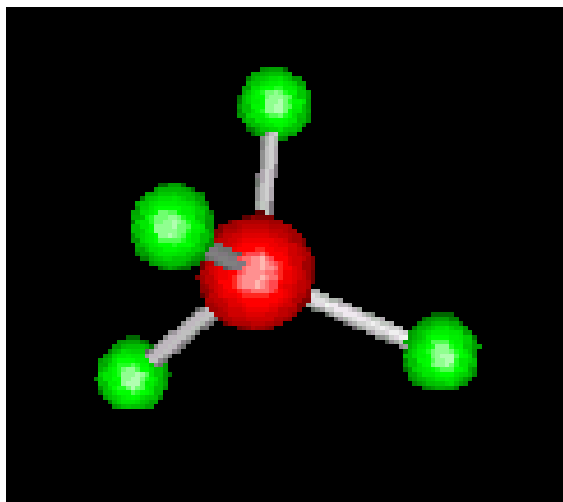
实线——表示在纸平面上

楔线——表示伸向纸平面前方

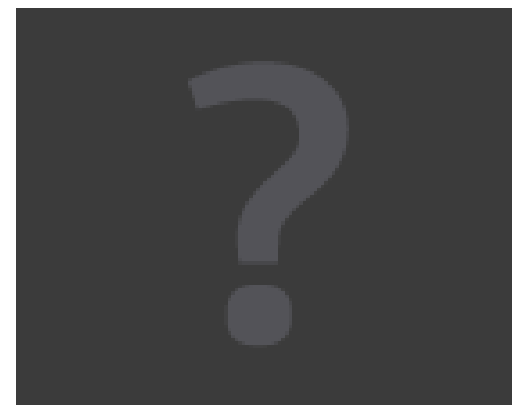




甲烷的正四面体构型

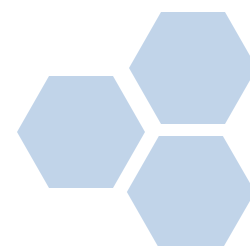


甲烷凯库勒模型



甲烷斯陶特模型

甲烷模型 { 凯库勒模型
斯陶特模型

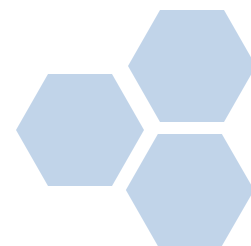
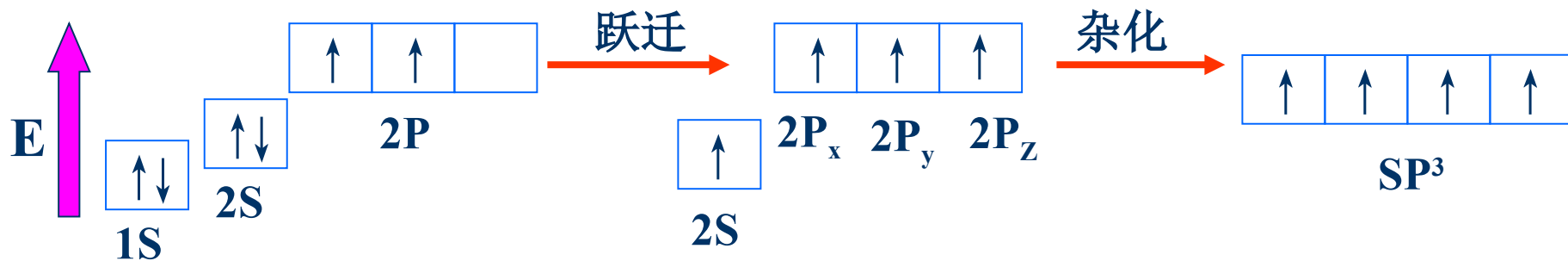




二、碳原子的 SP^3 杂化

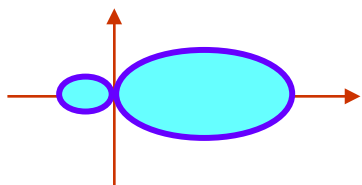
碳原子在基态时电子构型：

$1S^2$ 、 $2S^2$ 、 $2p^2$

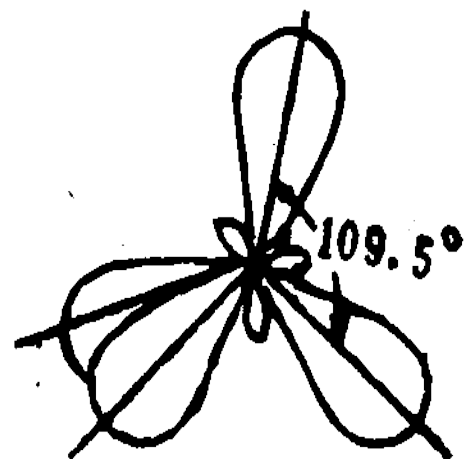




SP^3 杂化轨道含 $\begin{cases} 1/4 \text{ S 轨道} \\ 3/4 \text{ P 轨道} \end{cases}$

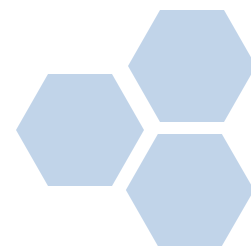


1 个 SP^3 杂化轨道形状



4 个 SP^3 杂化轨道

键长： 0.109nm 键角：
109.5°

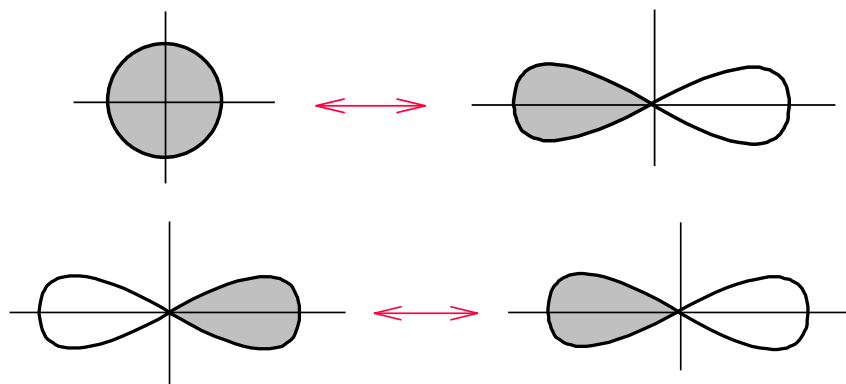




三、烷烃的形成

原子轨道以**头碰头**的方式进行重叠交盖所形成的共价键称为 **σ 键**。

其特点是：在键轴方向上进行最大程度的重叠，形成的价键比较稳定，以 **σ 键**相连的二个原子可以 **σ 键**为轴做**相对旋转**。

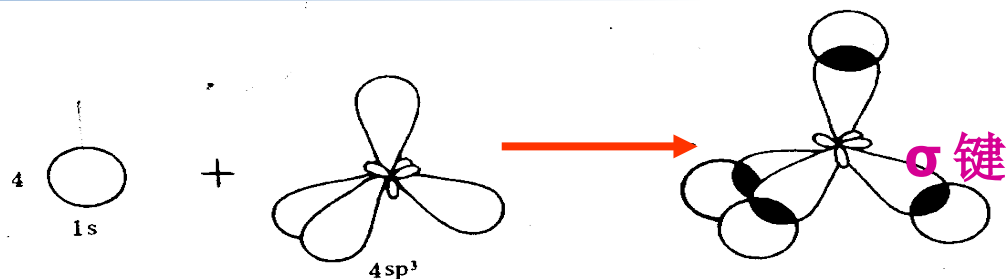


原子轨道以“头碰头”的方式重叠交盖形成 **σ 键**



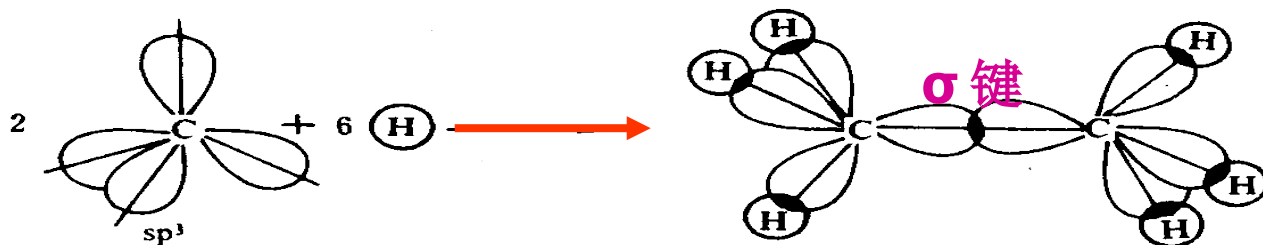


σ 键——以键轴为对称轴的键。
成键时轨道的交盖程度较大。键比较牢固。



甲烷的形成示意图

处于 **σ 键** 的电子叫 **σ 电子**。



乙烷的结构

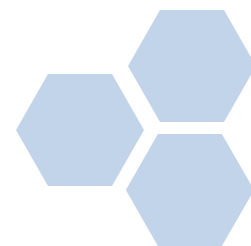
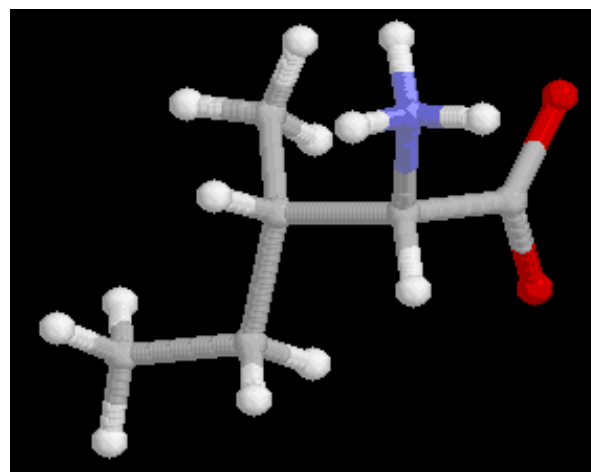
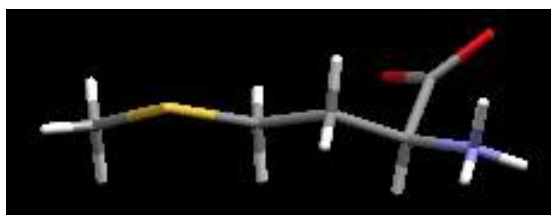
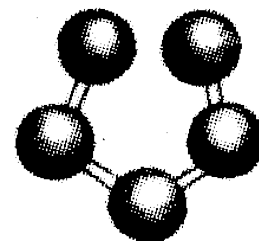
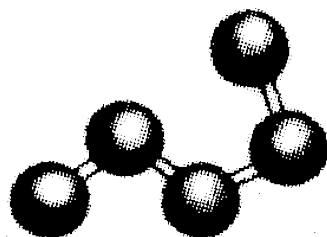
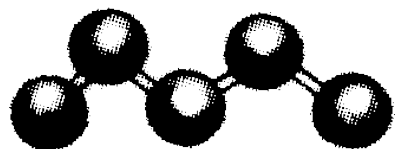
乙烷分子结构虽然是四面体，但不是**正四面体**，键角也不是 **109.5°** 而是**接近 109.5°** 。





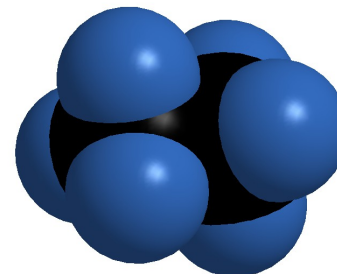
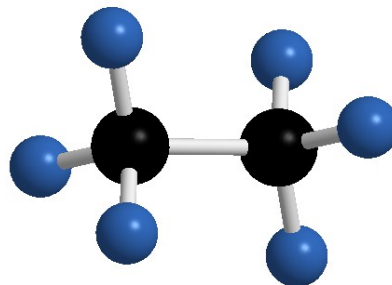
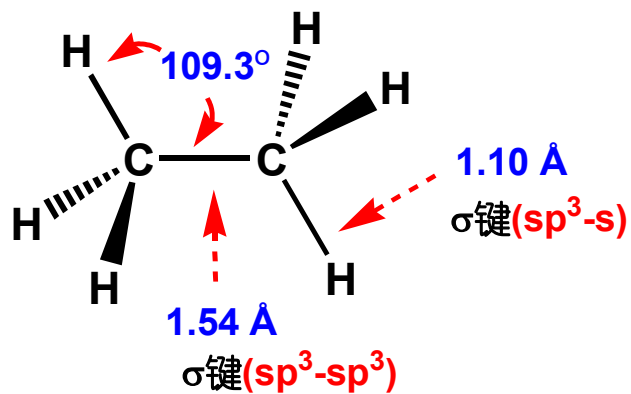
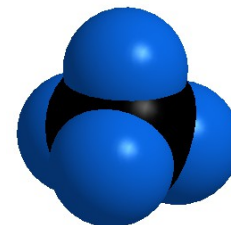
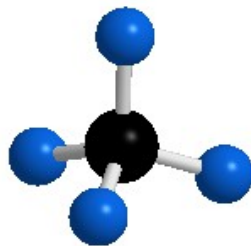
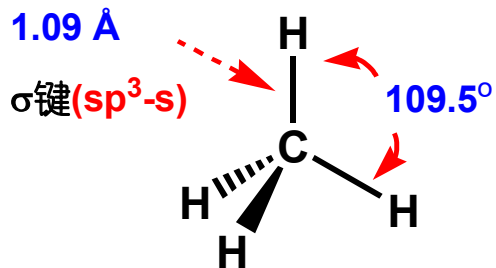
实验证明，气态或液态的含多个碳原子的烷烃，由于 σ 键的自由旋转，能形成多种曲折形式。

如正戊烷的碳链可以有几种代表形式：





• 烷烃的结构



C: sp^3 杂化, 成 σ 键

Ball and Stick
Model

Space Filling
Model





第四节 烷烃的性质

一、物理性质

烷烃是**无色物质**，具有一定的**气味**。直链烷烃的物理性质，例如**熔点**、**沸点**、**相对密度**等，随着分子中**碳原子数**（或**相对分子质量**）的增大，而呈**规律性**的变化。

1. 物理状态

$C_1 \sim C_4$ —— 气态

$C_5 \sim C_{16}$ —— 液态

C_{17} 以上 —— 固态

2. 沸点 (b.P.)

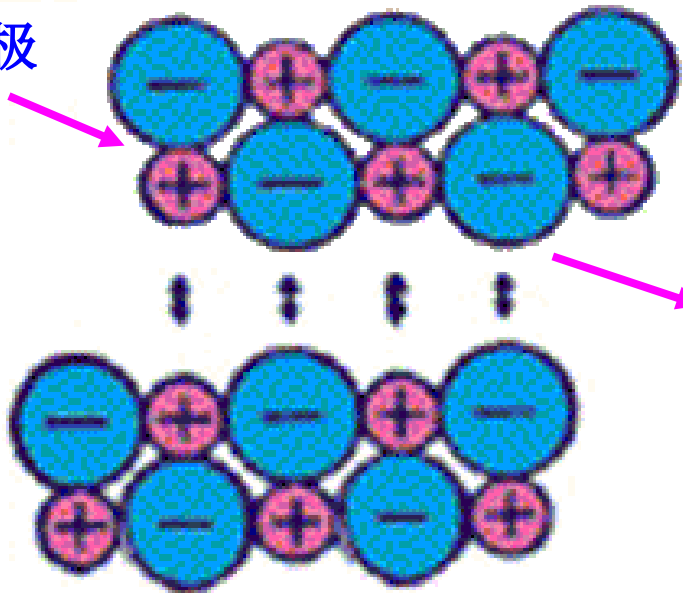
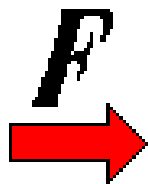
① 直链烷烃，碳数↑ 则沸↑点

② 同数碳烷烃，直链比支链沸点高

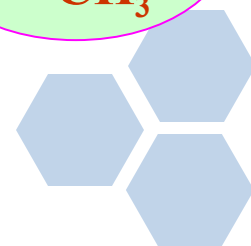
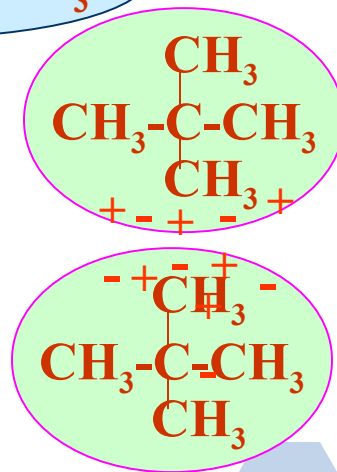
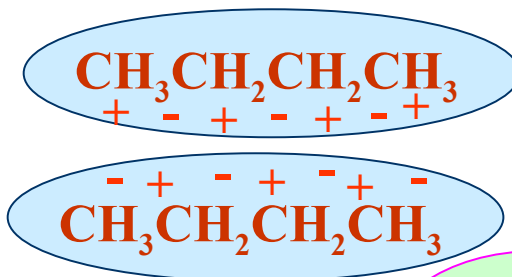




瞬时偶极



表示直链的两分子之间接触面积





3、熔点 (m. P.)

- ① 碳数↑，则熔点↑。
- ② 偶数碳链比奇数碳链稍高。
- ③ 同数碳异构体：新 > 正 > 异。

一般含碳原子数相同的烷烃的熔点是随着分子的对称才增加而升高的，分子越对称，它们在晶格中排列越紧密，分子之间的范德华作用力也越强，故熔点越高。

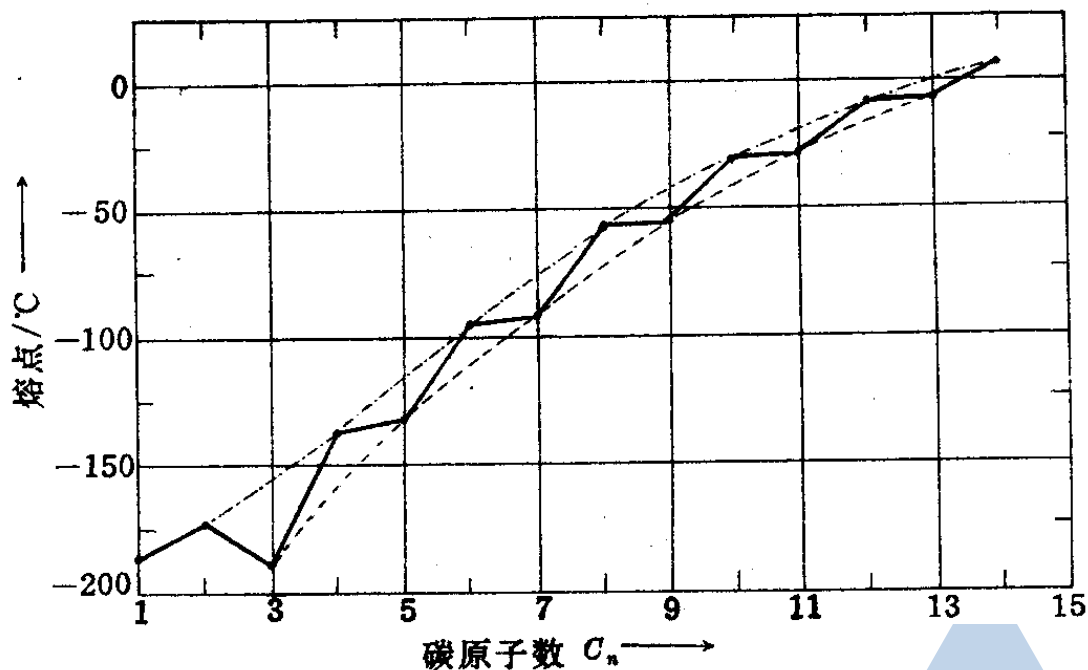
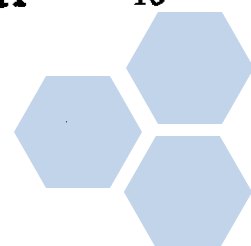
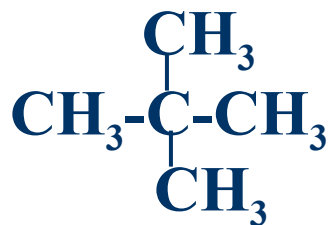


图 2-12 烷烃的熔点曲线





新戊烷

mP : -17°C



异戊烷

-130°C



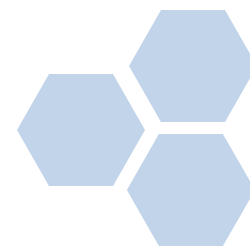
正戊烷

-160°C

对称性逐渐增高



熔点逐渐增大





4. 相对密度 (D)

碳数 \uparrow ， 则相对密度 \uparrow ， 最后近于
0.78

相对密度与分子引力有关，分子间引力增大，分子间的距离相应减少，故相对密度就增大。

5. 溶解性

烷烃几乎不溶于水，但易溶于有机溶剂。

结构相似或极性大小相近的化合物可以彼此互溶，这就是“相似相溶”的经验溶解规律。





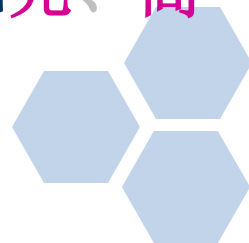
二、化学性质

在常温下烷烃的化学性质**很不活泼**，与**强酸、强碱、强氧化剂和还原剂**等都不起作用。

烷烃化学性质比较稳定的主要原因：

- C-C 及 C-H σ 键较牢固
(C-C 键能为 345.6KJ/mol ; C-H 键能为 415.3KJ/mol)
- 烷烃为**非极性分子**，一般条件下试剂不易进攻。

烷烃的稳定性不是绝对的，在一定条件下（如**光、高温或催化剂**的影响下）也可以发生某些反应。

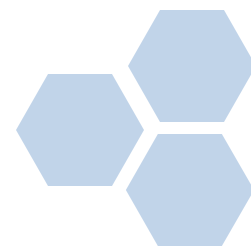




1. 卤代反应

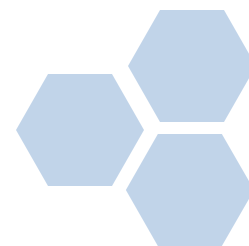
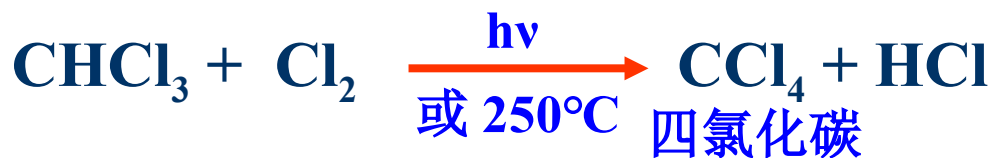
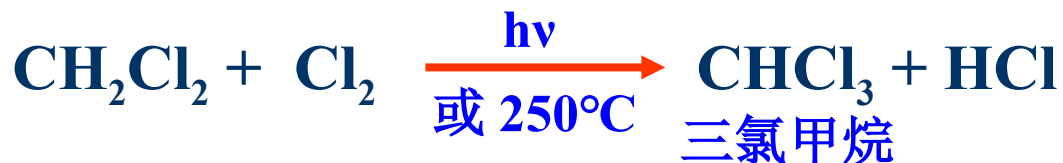
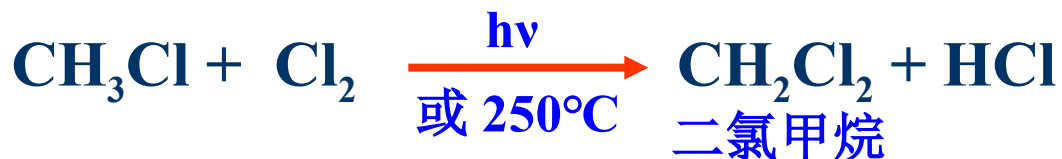
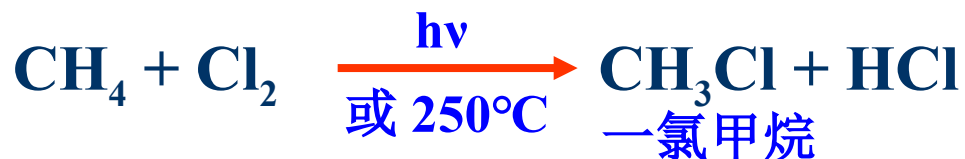
烷烃分子中的氢原子被卤素所取代的反应称为卤代反应。

烷烃与卤素在室温和黑暗中并不发生反应，但在强烈日光照射下，则发生猛烈反应。





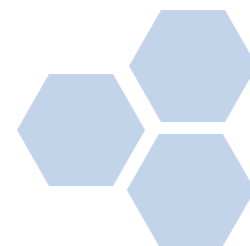
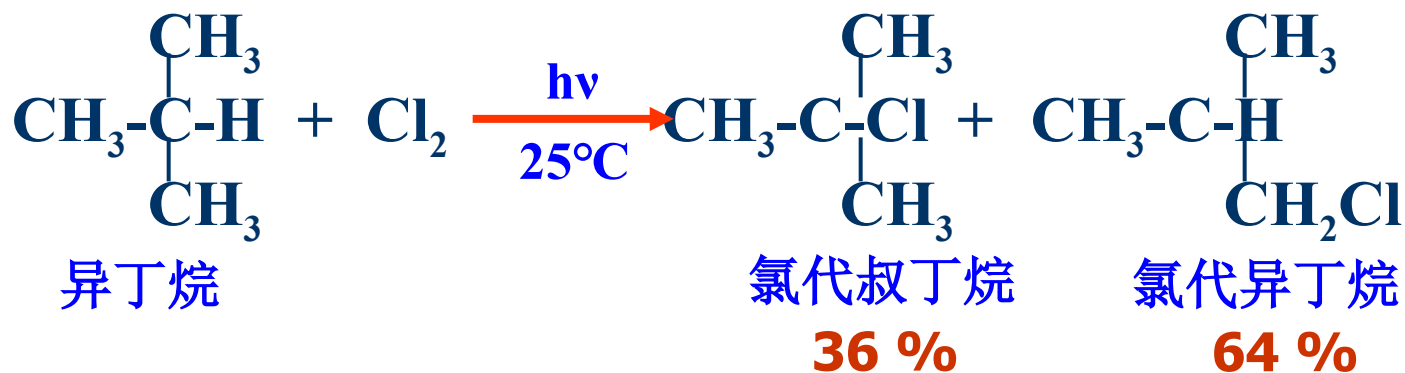
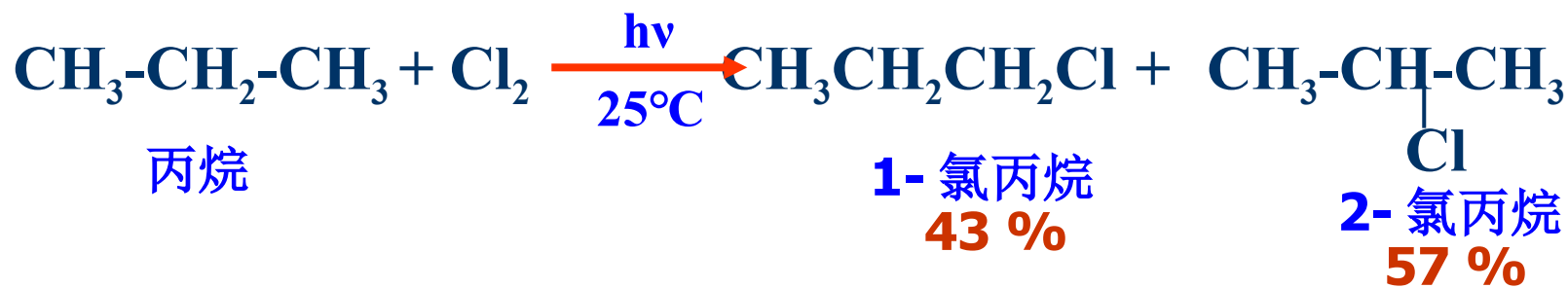
在漫射光、加热或某些催化剂作用下，能够进行可以控制的卤代反应。





其它烷烃的卤代

碳链较长的烷烃进行氯化时，可以取代不同的氢原子得到不同的氯化烃。





$$\frac{\text{仲氢}}{\text{伯氢}} = \frac{57 / 2}{43 / 6} \approx \frac{4}{1}$$

$$\frac{\text{叔氢}}{\text{伯氢}} = \frac{36 / 1}{64 / 9} \approx \frac{5}{1}$$

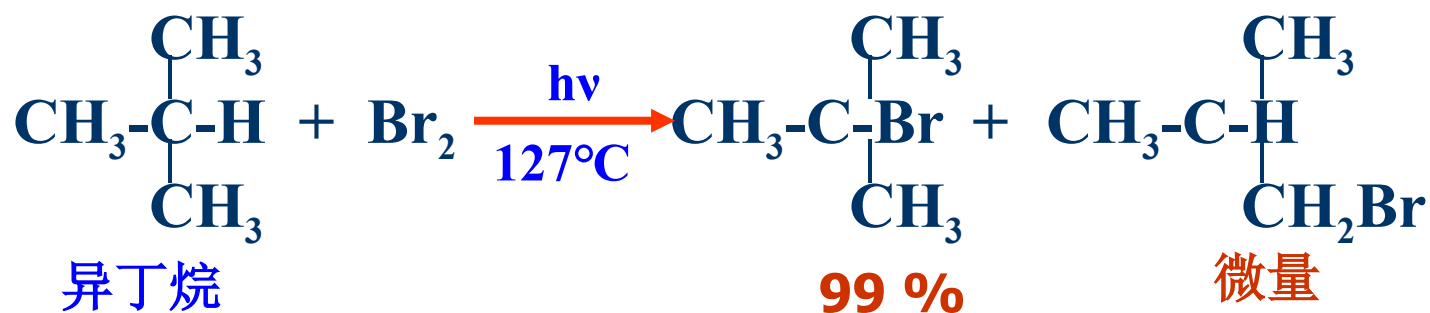
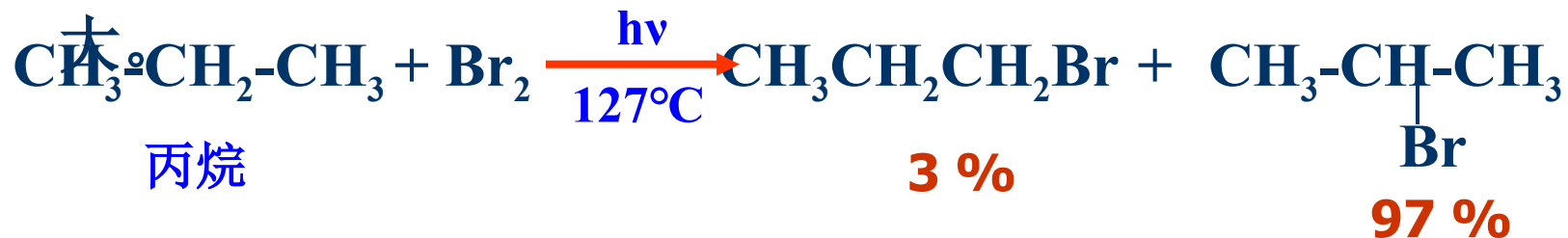
在室温下，叔、仲、伯氢原子被氯原子夺取的相对速率为 5 : 4 : 1。

反应活性：3^oH > 2^oH > 1^oH

卤素对烷烃进行卤代的相对活性：F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂

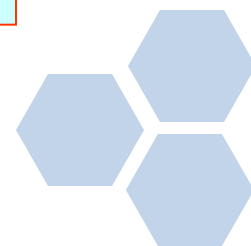


在溴代反应中，烷烃分子中的各种 H 的活性次序也是 $3^\circ \text{H} > 2^\circ \text{H} > 1^\circ \text{H}$ ，但是它们的反应活性相差很



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

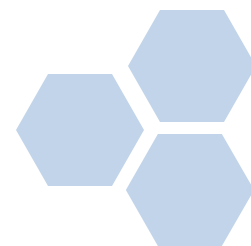
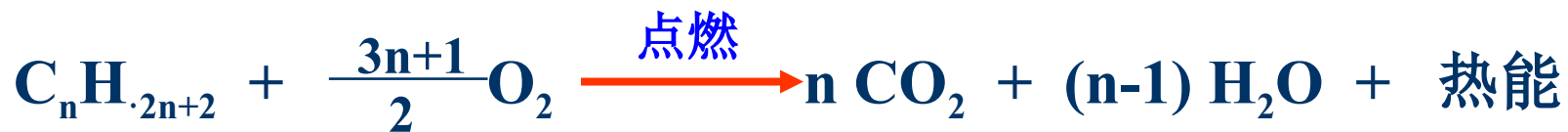
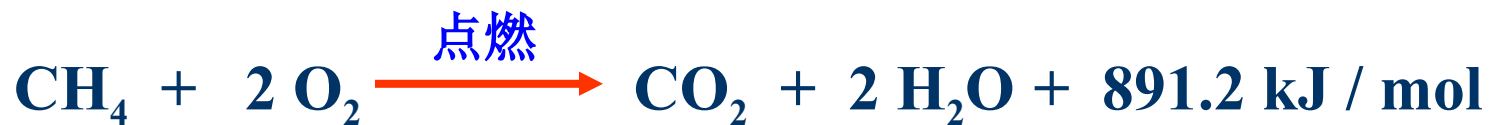
烷烃的溴代反应的选择性比氯代要好。





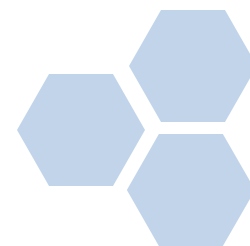
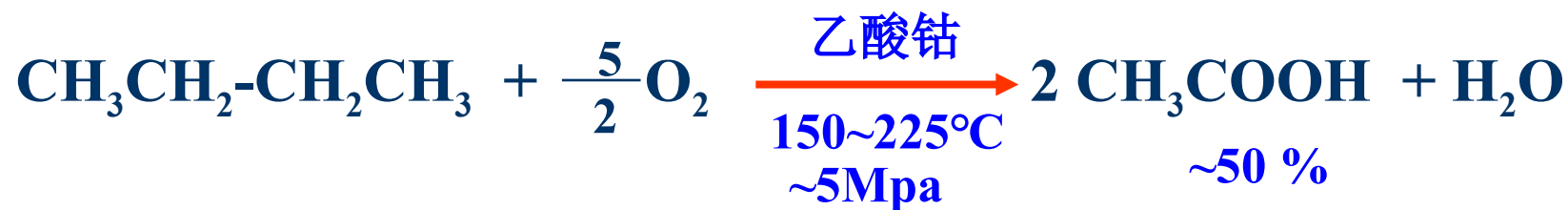
2. 氧化反应

① 燃烧





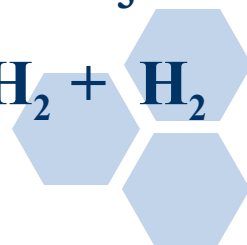
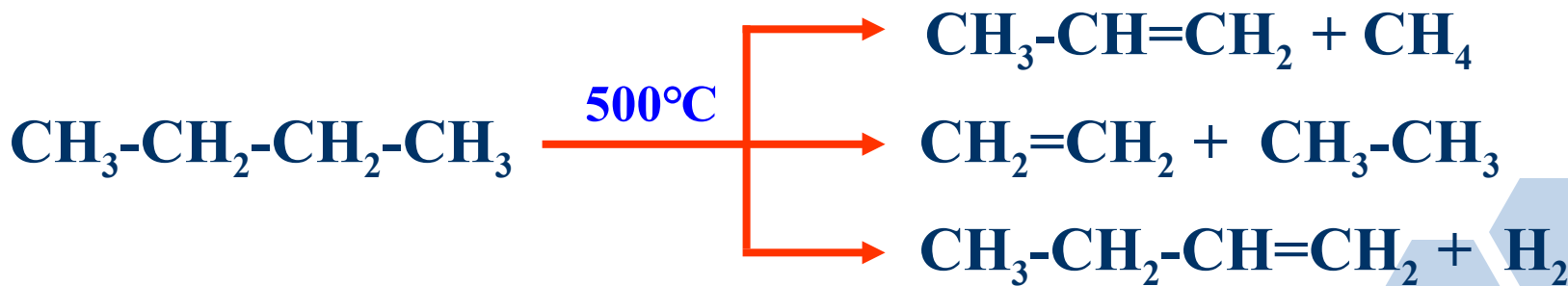
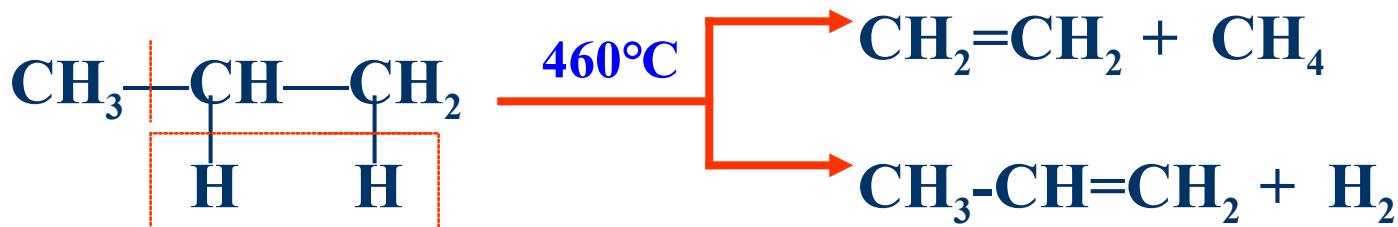
② 部分氧化（选择性氧化）





3. 裂化反应

裂化反应 { **热裂化**——指在 500~700°C 高温、加压下进行
催化裂化——在 400~500 °C 常压催化下进行。





第五节

重要的烷烃

甲烷

甲烷是天然气、油田气、沼气等的重要成分。埋藏在水底或地下的生物尸体，在腐烂和分解时所产生的气体都含有大量的甲烷。

天然气是多种气体的混合物，主要是甲烷，占 80 ~90%。其它的还有少量乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等

甲烷的实验室制法：





Thank you

