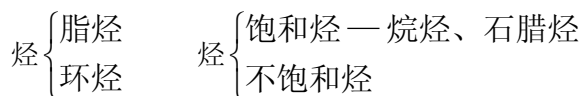
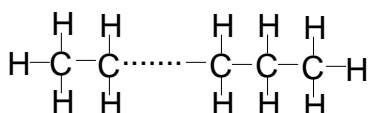


第二章 烷烃

烃：有机物中已含有碳和氢两种元素的化合物。



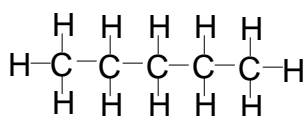
一. 通式和同分异构



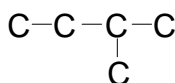
C 原子数为 n , H 为 $2n+2$ 。

1. 通式： C_nH_{2n+2}
2. 同系列：具有同一通式，组成上相差 CH_2 及其整数倍的一系列化合物。
同系物：同系列中的各个化合物互称为同系物。
系差： CH_2
同系物的特点：化学性质相似，有特例。
3. 同分异构：
构造式：能反映出化合物成键顺序的表示式
同分异构体：分子式相同，但构造不同的化合物。

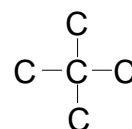
例：



正戊烷 bp: -0.5°C



异丁烷 bp: -11.7°C



新戊烷

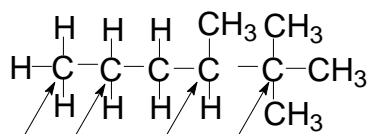
碳原子数与异构体的数目的关系：（见 P₂₇，表 2-1）

构造异构： $\left\{ \begin{array}{l} \text{碳骨架引起} \\ \text{官能团异构—CH=CH-OH 与 -CH}_2\text{CHO} \\ \text{官能团位置异构} \end{array} \right.$

简式：省略化学键 $CH_3(CH_2)_3CH_3$, $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_4$.

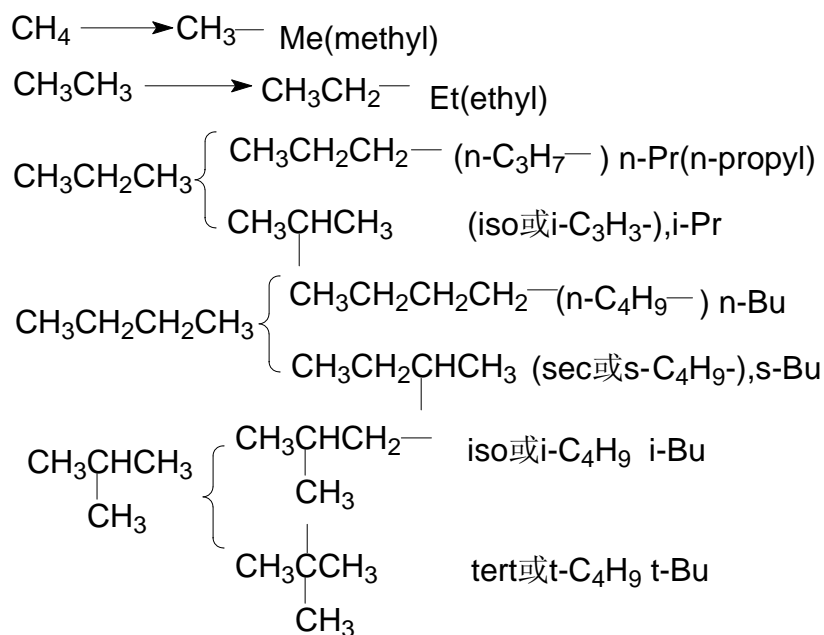
二. 烷烃的命名

1. 烷基的概念



伯 1° 仲 2° 叔 3° 季 4°

烷基：从烷烃中去掉一个氢原子后余下的原子团。



通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ ，或 $\text{R}-$ 。

2. 命名法

(1) 习惯命名法：甲，乙，丙，丁...十一，十二...，正，异，新等

正——直链烷烃

异—— $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ，从端位数第二个 C 原子上连有两个甲基的烷烃

新—— $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ ，第二个 C 原子上连有三个甲基的烷烃

此方法仅适用于结构较简单的烷烃。

(2) 衍生物命名法：以甲烷为母体

选择连接烷基最多的碳原子作为母体甲烷，烷基按小→大的顺序排列。

例如：



二甲基乙基甲烷(异戊烷)



二甲基乙基异丙基甲烷

此方法也仅适用于结构较简单的烷烃。

(3) 系统命名法

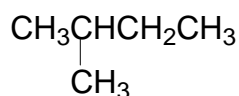
系采用国际通用的 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)命名原则。

(a). C 原子数最多的链为主链，根据主链所含碳原子数叫“某”烷

(b). 从靠近支链的一端开始编号。

(c). 取代基写在烷烃的前面

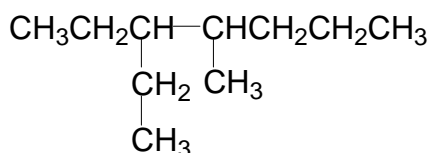
例如：



2-甲基-丁烷

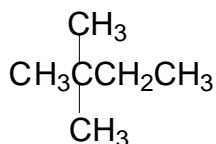
(d). 使小的取代基在前面较大的基写在后面

例如：

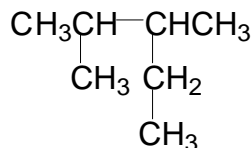


4-甲基-3-乙基庚烷

(e). 含有几个相同的取代基



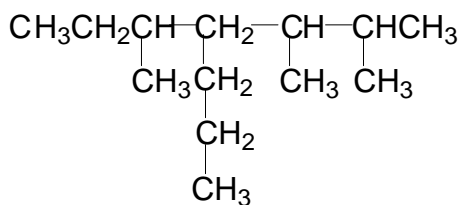
2,2-二甲基丁烷



2,3-二甲基戊烷

(f). 有两个同场的碳链，选择支链多的为主链

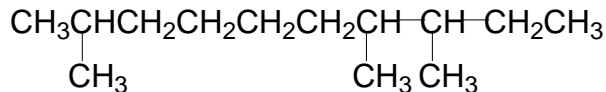
例如：



2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷

(g). 最低系列原则，最先遇到的位次最小者定位最低系列

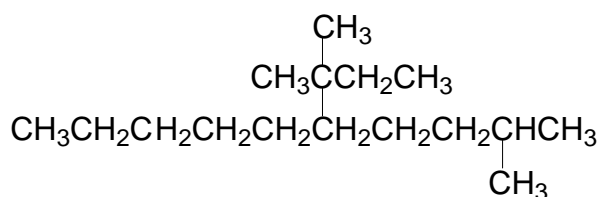
例如：



2,7,8-三甲基癸烷

(h) 复杂

例如：

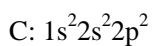


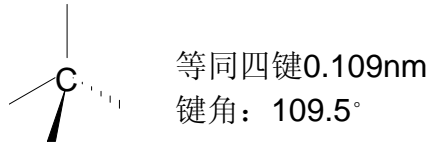
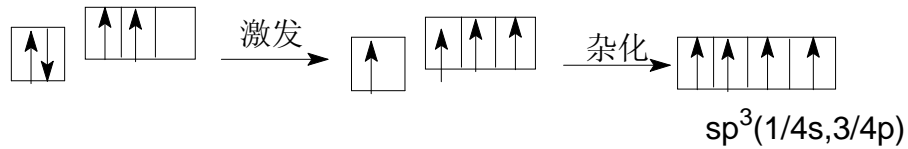
2-甲基-5-1',1'-二甲基-丙基癸烷或 2-甲基-5-(1,1-二甲基丙基)癸烷

三. 烷烃的结构(constitution)

1. 碳原子的 sp^3 杂化

(P₃₂, 图 2-3,2-4)





2. σ 键的形成与烷烃的构型 (configuration)

甲烷——正四面体构型 (具有一定构造的分子中原子在空间的排列状况)

σ 键: 以键轴为对称轴交盖而成, 电子云交盖程度大形成的键比较牢固。形成 σ 键的两个原子而绕键轴自由旋转。

C—H sp^3 -s 例如: CH_4

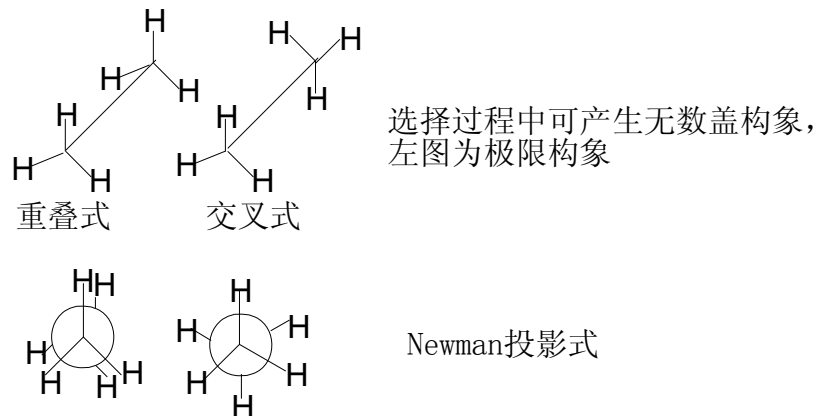
C—C sp^3 - sp^3 例如: CH_3CH_3 , $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

表示化合物立体形象的模型主要有 Kekule 模型 (球棍), stuart 模型 (比例)

3. 烷烃的构象: (conformation)

构象: 由于围绕 σ 键旋转而产生的分子中原子或起在空间的不同排列方式。

例如: 乙烷



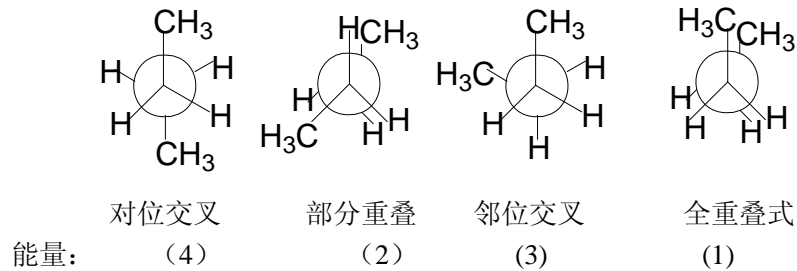
在 C—C 键现对旋转时, 可以产生无数个构象

P₃₄, 图 2-8

$\Delta E = E_{\text{重叠}} - E_{\text{交叉}} = 12.6 \text{ kJ/mol}$ (rt 即可克服)

所以在 rt, 不能分离, 仅在极低温度下, 可得到单一交叉式。

例如: 丁烷:



主要以最稳定的构象存在 (P₃₅, 图 2-10)

作业 P46, 习题 2-5

四. 烷烃的物理性质

物性：状态，r，mp，bp，np，溶解度以及波谱性质等

1. 沸点：随分子量增加而升高

因为分子间作用力随分子量增加而增大

一般 C_4 以下为气体， $C_5 \sim C_{17}$ 为液体， $>C_{17}$ 为固体。P37 表 2-2，P38 图 2-11.

支链 bp < 直链 bp (支链增加，空间阻碍增大，分子间作用力减小)

2. 熔点 (mp, melting point)

随分子量增大而增大，偶 > 奇 (偶数碳链具有较高的对称性) P38 图 2-11

3. 相对密度：随分子量增加而逐渐增大，分子间作用力增大

4. 溶解度：相似相溶

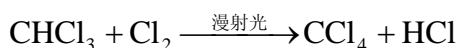
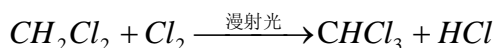
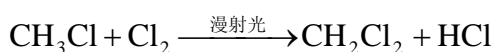
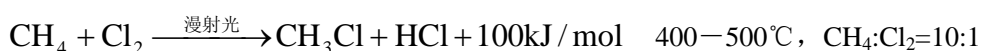
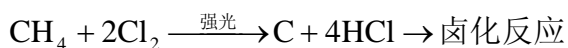
5. 折光率： n_D^{20}

五. 烷烃的化学性质

较稳定，常用作溶剂

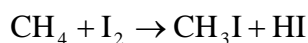
1. 取代反应：

(1) 卤化反应：

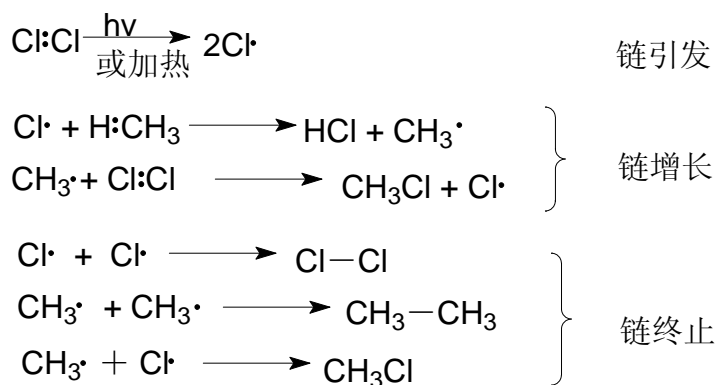


反应活性：F > Cl > Br > I P41 (热效应)

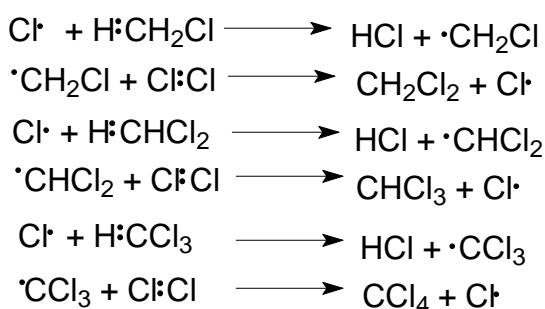
直接氟化反应过于激烈，难以控制，直接碘化由于反应吸热，较难进行。需要反应顺利须加入氧化剂，破坏反应中生成的 HI



2. 反应机理：(reaction mechanism)



此外

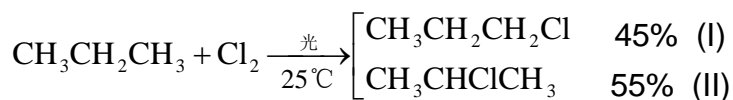


自由基反应一般在气相或非极性溶剂中进行，应排除氧气的存在。

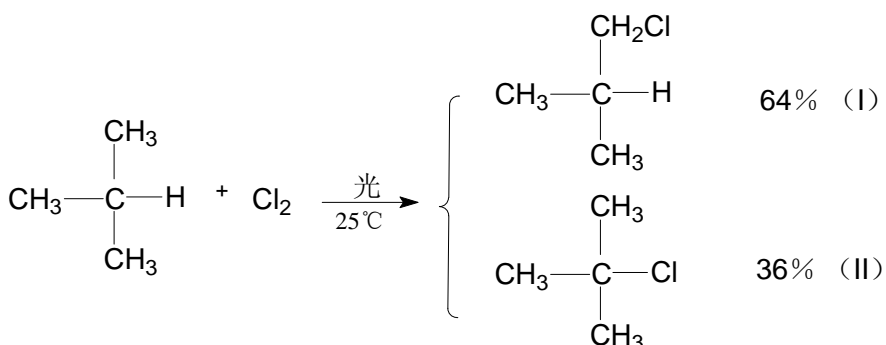
(P₄₁ 甲烷一氯化反应的能线图)。

3. 取代位置的选择及自由基的稳定性

例如比较伯仲叔氢的选择性：



$$\frac{\text{仲氢活性}}{\text{伯氢活性}} = \frac{55/2}{45/6} = \frac{27.5}{7.5} = \frac{4}{1}$$



$$\frac{\text{叔氢}}{\text{伯氢}} = \frac{36/1}{64/9} = \frac{36}{7.1} \approx \frac{5}{1}$$

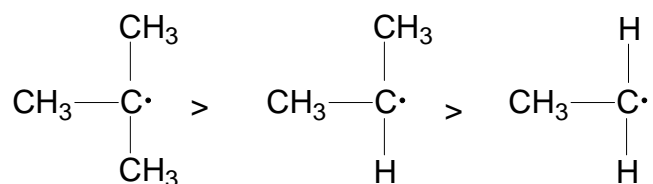
叔氢：仲氢：伯氢 = 5：4：1

叔氢>仲氢>伯氢

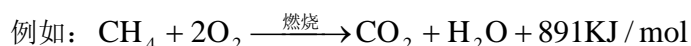
活化能：叔氢<仲氢<伯氢

离解能：叔氢<仲氢<伯氢

自由基稳定性：



4. 氧化反应：引入氧或出去氢为氧化，引入氢或去掉氧为还原。



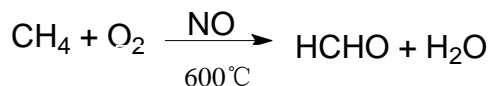
一般，产物复杂，难于得到纯净的产物，实验室制法意义不大，但工业上可控制条件，得到一系列产物。

例如

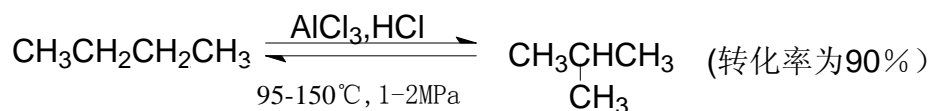


C₁₂~C₁₈可以替代动物油脂，作肥皂，称为皂用酸。

例如：

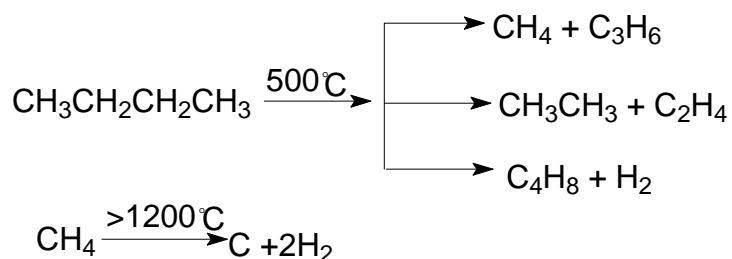


5. 异构化反应：



应用于石油工业，提高汽油的产量（异辛烷）。

6. 裂化反应

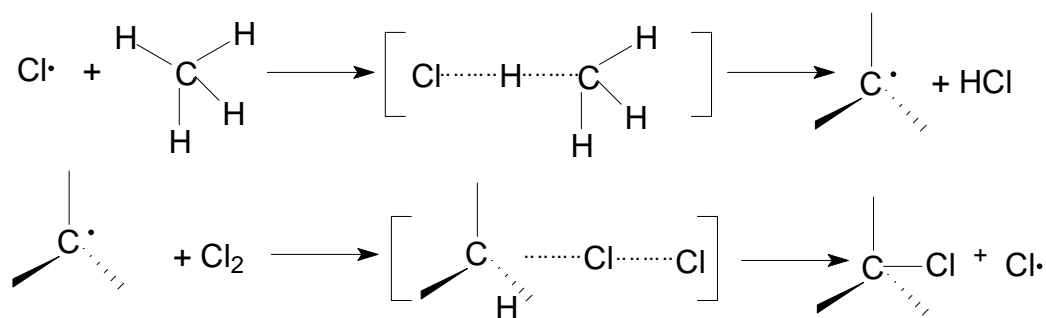


裂化 $\left\{ \begin{array}{l} \text{热裂化 (500-700}^\circ\text{C)} \\ \text{催化裂化 (450-500}^\circ\text{C) 催化剂: 硅酸铝} \\ \text{裂解 (>700}^\circ\text{C) 低级烯烃等} \end{array} \right.$

7. 烷烃卤化反应中的能量变化:

(1) 热效应: P_{41} , 照书讲 (略, 放在前面)

(2) 能线图:



六 烷烃的来源和制法

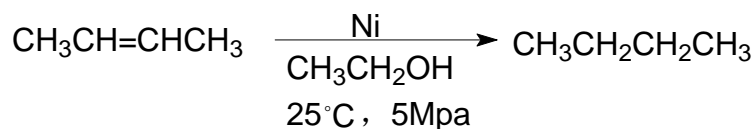
天然来源于石油和天然气。

石油的馏分: 汽油: C_4-C_8 , bp: $40-200^\circ\text{C}$

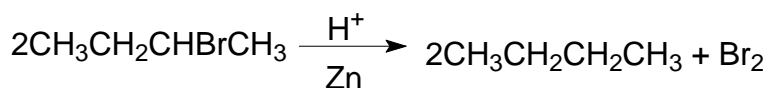
天然气: 75% CH_4 , 15% 乙烷, 5% 丙烷

实验室制备: (纯)

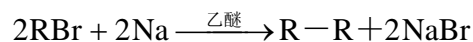
1. 烯烃加氢:



2. 卤代烷反应

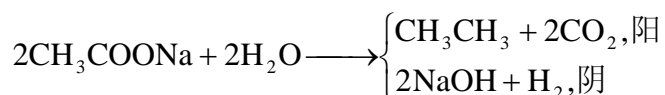


3. Wurtz 合成法



一般伯卤代烷产率较高

4. Kolbe 合成法



反应历程:

