

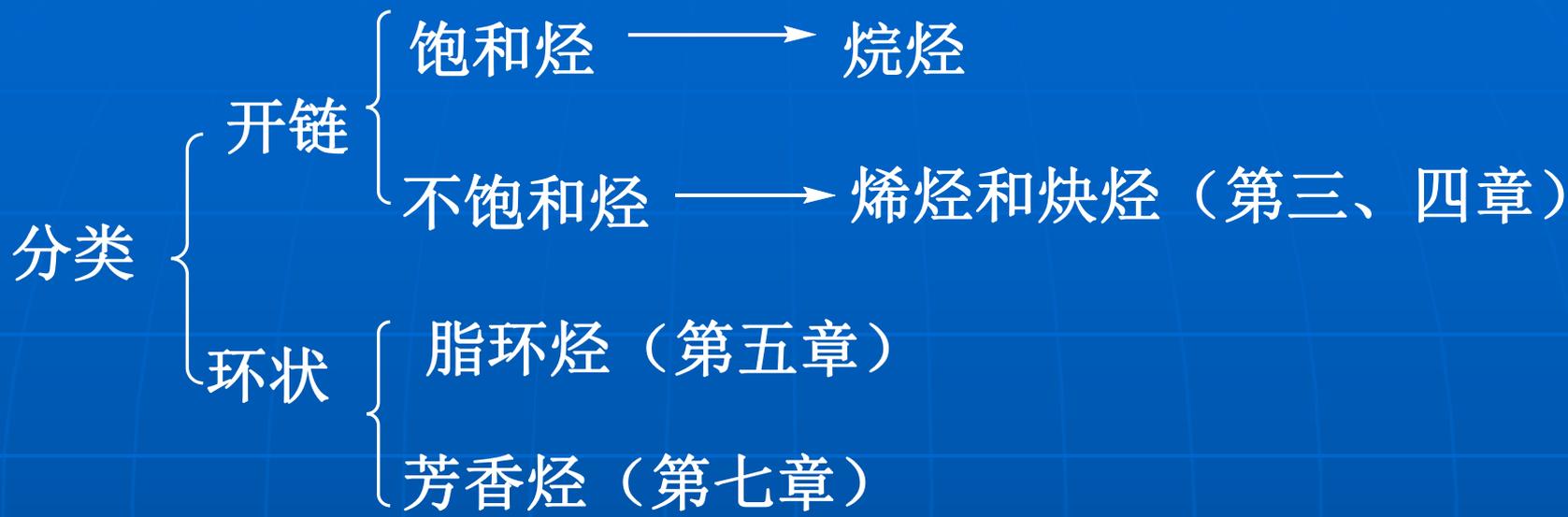
第二章 烷烃

内容提要

- 1、烷烃的同系列和同分异构现象；
- 2、烷烃的命名；
- 3、烷烃的结构；
- 4、烷烃的物理性质；
- 5、烷烃的化学性质

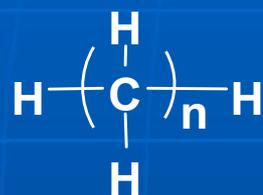
概述： 只由C和 H 组成的有机物---碳氢化合物

tan qing = ting (烃)



§ 1、烷烃的同系列及同分异构现象

一、烷烃的同系列：



通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 甲烷

乙烷

丙烷

相邻两个化合物的组成之差 CH_2 -----系差

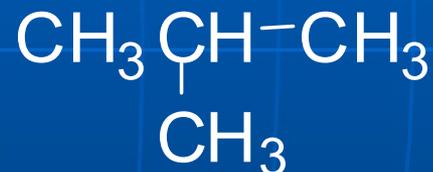
同系列是有机化合物的普遍现象

研究个别化合物 \longrightarrow 可了解其他同系物的共性

二、烷烃的异构现象：

甲、乙、丙烷：C原子只有一种连接方式
——无异构体

丁烷：C原子有二种连接方式：



正丁烷(b.p -0.5°C)
碳络成直链

异丁烷(b.p -10.2°C)
碳络有支链

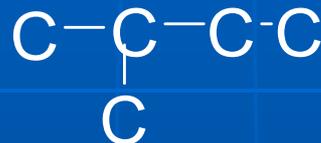
分子式相同，构造不同---构造异构体（这里是碳干异构体）

戊烷有3种异构体：



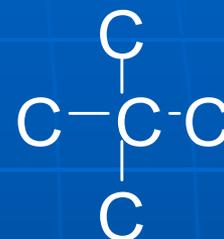
正戊烷

b.p.36.1°C



异戊烷

b.p.28°C



新戊烷

b.p.9.5°C

可由数学方法推算出：

C=10 75 种异构体

C=20 366319 种异构体

.....

简单烷烃异构体的推导方法：

- 写出该烷烃的最长直链；
- 写出少一个碳原子的直链，把这个碳原子作为取代基，取代不同碳原子上的氢；
- 写出少2个C原子的直链，（1）把少下来的2个C原子作为2个甲基取代基，依次取代同一C原子上的氢或不同C原子上的氢；（2）作为一个乙基取代基

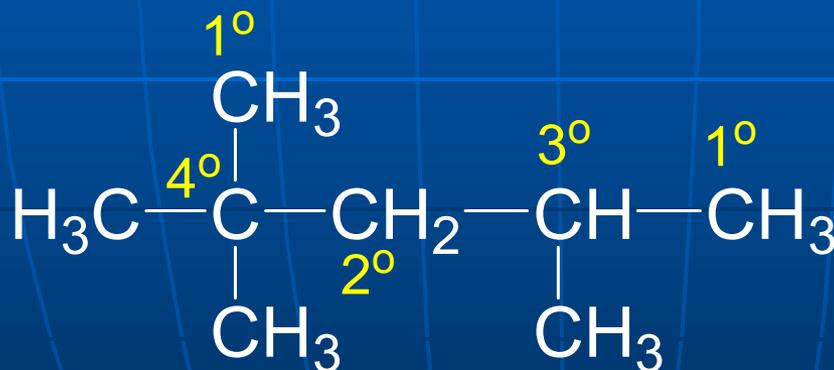
注意扣去重复的结构式---剩下的即为所有同分异构体,以己烷为例

三、碳原子和氢原子的类型

根据碳原子在分子中的连接情况不同分为：

只与一个碳相连	一级碳	1°	伯碳
与二个碳相连	二级碳	2°	仲碳
与三个碳相连	三级碳	3°	叔碳
与四个碳相连	四级碳	4°	季碳

例



H的分类：与一级碳相连的 一级氢 1° 伯氢
余类推（但无4°H）

烷烃分子去掉一个氢原子剩下的一价基 \implies 烷基(用R-表示)

表1、常见的烷基及其表示法

烷基	中文名	英文名	缩写
$-\text{CH}_3$	甲基	methyl	Me
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	乙基	ethyl	Et
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	正丙基	n-propyl	n-Pr
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	异丙基	i-propyl	i-Pr
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	正丁基	n-buthyl	n-Bu
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丁基	i-buthyl	i-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	仲丁基	s-buthyl	s-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔丁基	t-buthyl	t-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	新戊基	neopentyl	

§ 2、烷烃的命名

有机物数目多、结构复杂，命名重要；烷烃命名是基础。

要求：见到名称能写出其结构式，反之亦然。

一、普通命名法：

直链烷烃----正“n”烷（n = C原子数）

n = 1—10：用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示

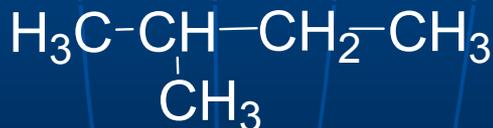
n ≥ 11：用中文数字表示

例如 C₁₁H₂₄ 十一烷

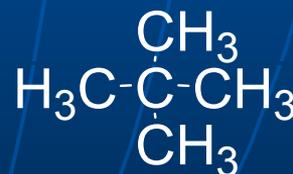
用正、异、新区别同分异构体，如：



戊烷



正

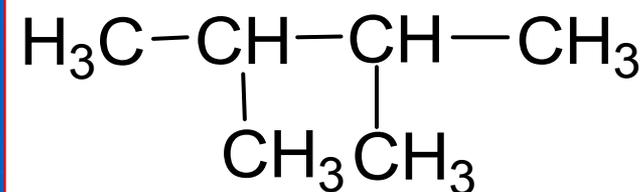


异

新

只适用于简单化合物，右边化合物叫？

必须用系统命名法：



二、系统命名法

发展历史：

IUPAC

1892日内瓦国际会议首次拟定

1957修订

1979 最后修订

我国

1960修订

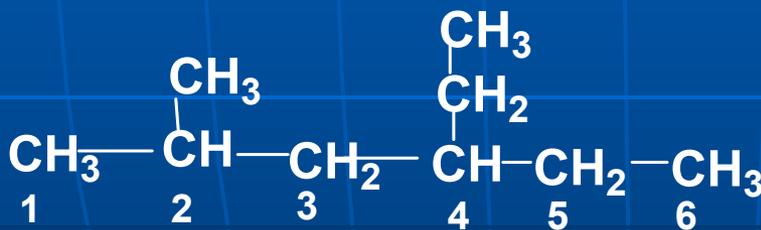
1980补充增订

3、取代基的列出次序：

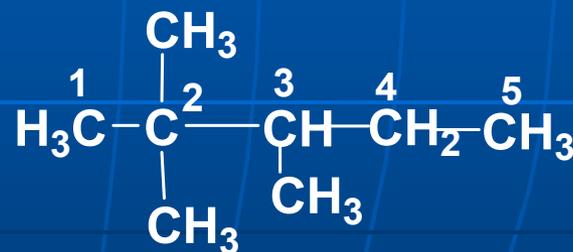
含有几个不同取代基时，按顺序规则由小到大依次列出；
(原子优先顺序： $I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > D > H$)

含有几个相同取代基时，合并列出，取代基数目用二、三、四……等中文数字表示，写在取代基名称前面，其位次用阿拉伯数字逐个表明，位次之间用“，”隔开；

例



2-甲基-4-乙基己烷



2, 2, 3 -三甲基戊烷

注意！

1969年 IUPAC 放弃了取代基按顺序由小到大列出的规定，改为按英文名称第一个字母的次序列出取代基（mono, di, tri, tetra, penta, hexa, 及 n, sec, t 等词头不参加排序；但 iso, neo 参加排序）
中英文命名比较：



中文名： 3-甲基-4-乙基-5-丙基壬烷

英文名： 4-ethyl-3-methyl-5-propylnonane

§ 3、烷烃的构型

一、碳原子的正四面体构型：

实验事实：



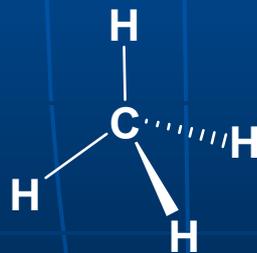
只有一种产物 \implies CH_4 中的四个C-H键是等同的



也只得到一种产物 \implies CH_4 中的四个C-H键不在同一平面



1874 Vant Hoff (范霍夫) 和Lebal (勒贝尔) 提出碳原子四个价键的四面体结构。



碳原子在正四面体的中心
四个价键分别指向
正四面体的顶点

二、碳原子的 SP^3 杂化：

碳原子的外层电子结构： $2S^2 2P^2$ ，

只有2个未成对的P电子，但碳原子倾向于生成四价化合物



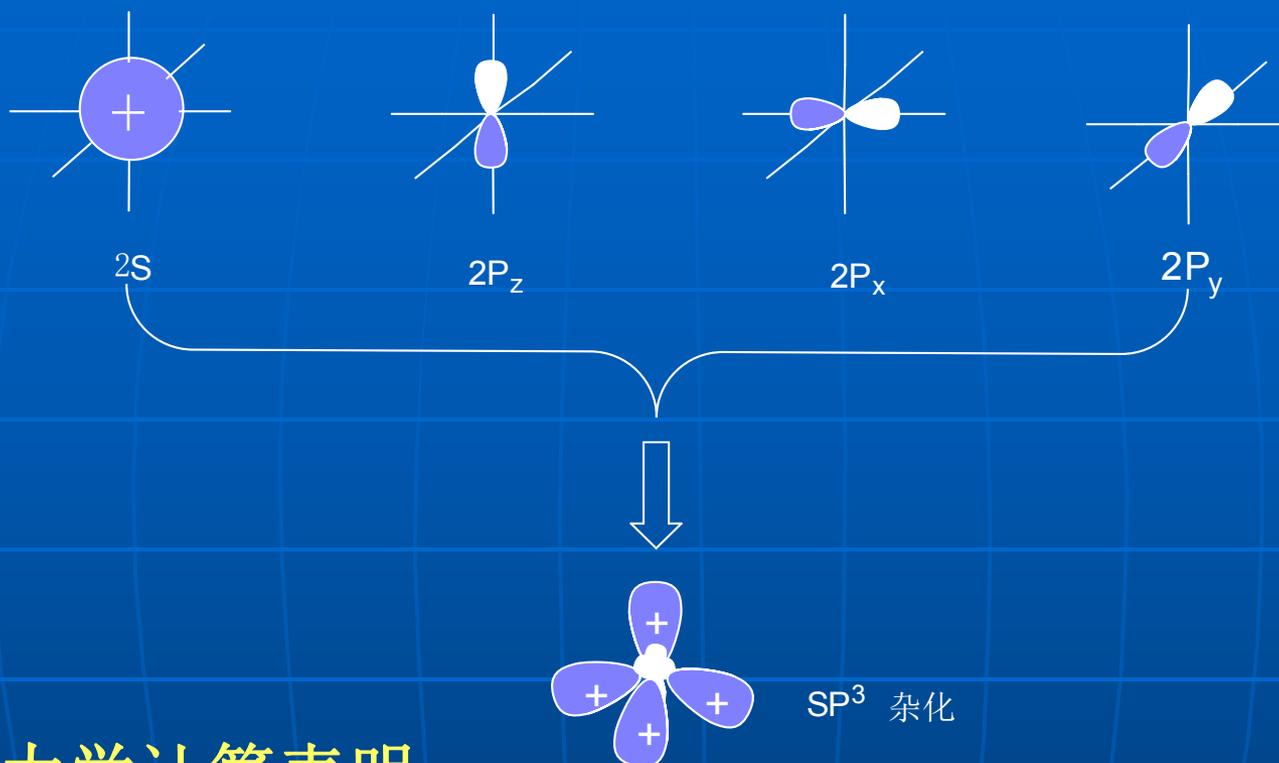
激发后，四个未成对电子都能成键：



多生成2个C-H键	-830kJ/mol
富余	-429 kJ/mol

但S轨道与P轨道不等价，如何解释四个C-H完全等价的事实？

1931年Pauling 提出 SP^3 杂化：



量子力学计算表明：

SP^3 杂化轨道比单纯的S或P轨道的成键能力都明显增强

轨道： S P SP SP² SP³

成键能力 1 1.732 1.933 1.991 2

§ 4、烷烃的构象

SP等性杂化轨道之间夹角的量子力学计算公式：

$$\cos\theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (\alpha \text{ 代表轨道中的S成分})$$

$$\text{对于SP}^3 \quad \cos\theta = -\frac{\frac{1}{4}}{1-\frac{1}{4}} = -\frac{1}{3} \quad \theta = 109^\circ 28'$$

烷烃中碳原子都成 SP^3 杂化，键角 $109^\circ 28'$ ，故烷烃中碳链实际上不是直链，而是呈锯齿状：

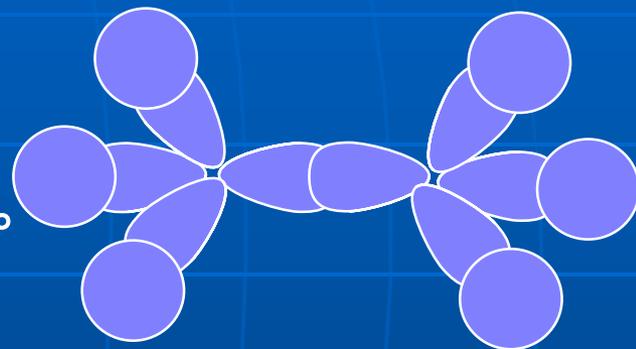


一、乙烷的构象

乙烷中的C-C键，电子云沿键轴方向交叠，这样形成的化学键称为 σ 键。

σ 键具有如下特点：

1. 电子云沿键轴成圆柱形对称。
2. 成键原子可沿对称轴“自由”旋转。
3. 电子云集中于两核之间（键稳定）
4. 电子云可极化性小。



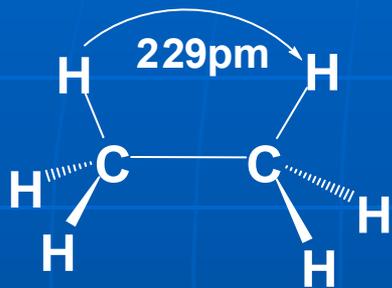
乙烷

乙烷两个碳原子可以绕他们之间的 σ 键自由旋转，两个碳原子上各连接的三个氢原子的相对位置不断变化，由此产生的不同空间形象，称为构象。

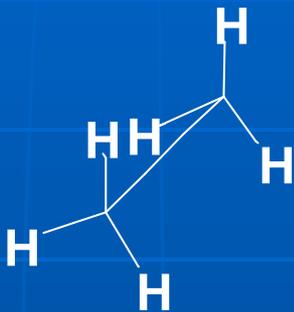
乙烷的两种代表性构象：

(1). 重叠式 (eclipsed)

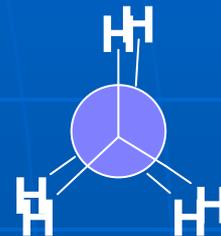
H的范德华半径为120pm
两个H原子间存在斥力



伞形式

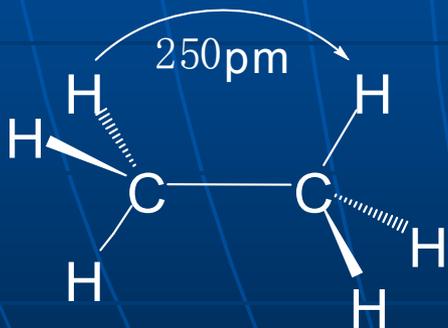


锯架式

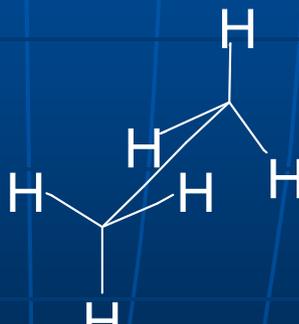


纽曼式

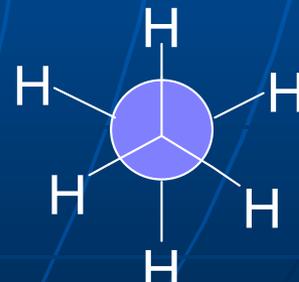
(2). 交叉式 (staggered)



伞形式



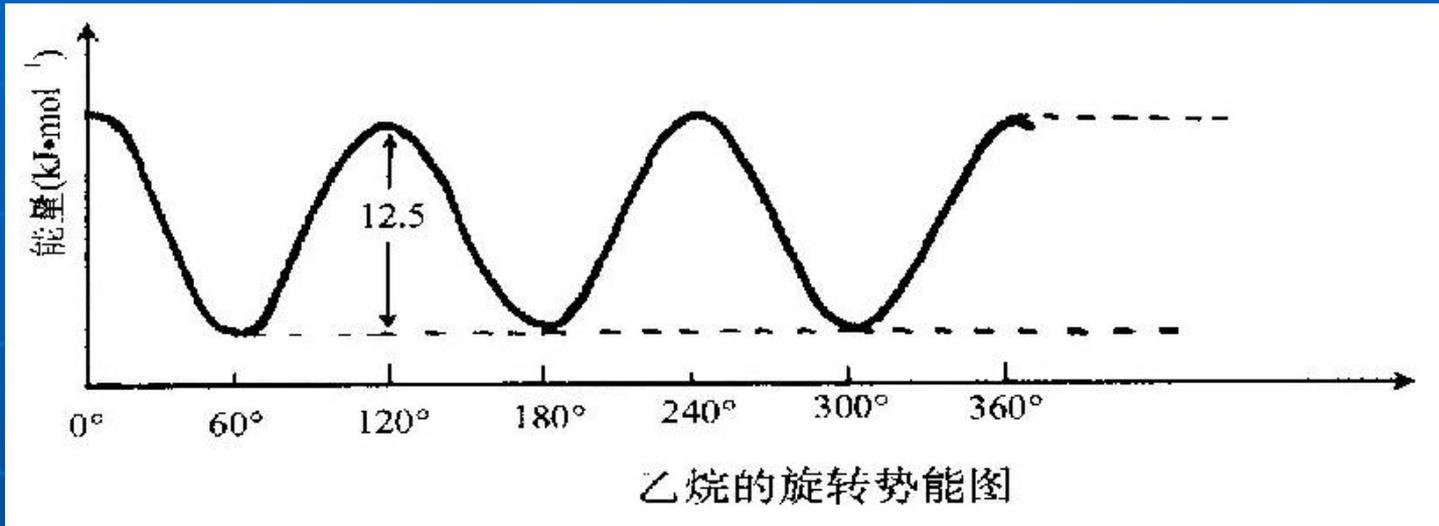
锯架式



纽曼式

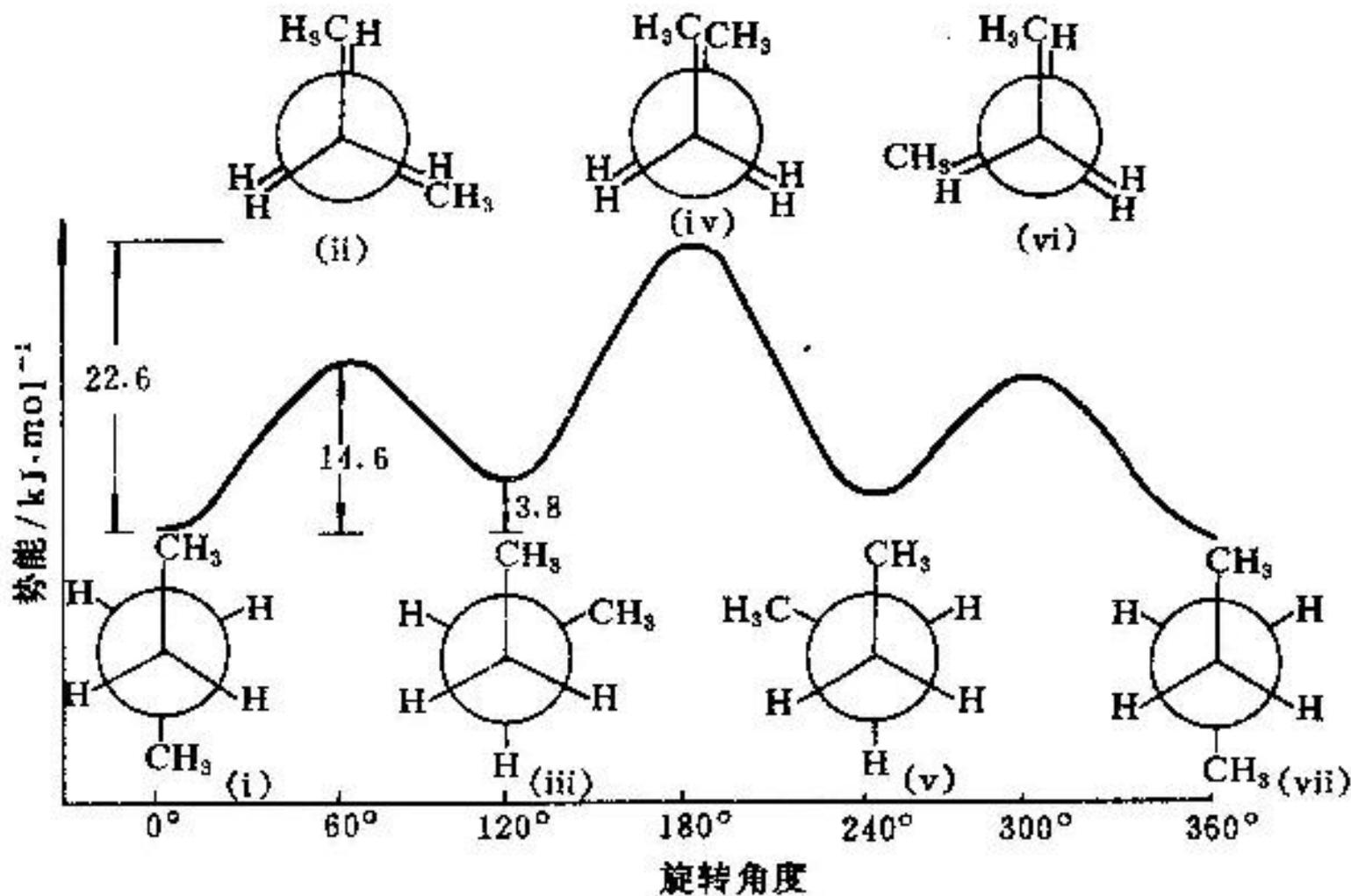
重叠式和交叉式是乙烷分子构象中的两种极端，还有无数中间状态。

两个C原子沿C-C键旋转360°全过程的能量变化曲线：



- a. “自由”旋转有 12.1kJ/mol 能垒，分子常温热运动的动能 $\geq 83.6\text{kJ/mol}$
- b. 产生能垒的原因：范德华斥力产生的扭转张力
- c. 不是人为想象，而是实际存在，低温NMR，X-衍射都已证实构象异构体的存在。
- d. 交叉式远比重叠式稳定（ 25°C 下， $160 : 1$ ）

二、丁烷的构象：



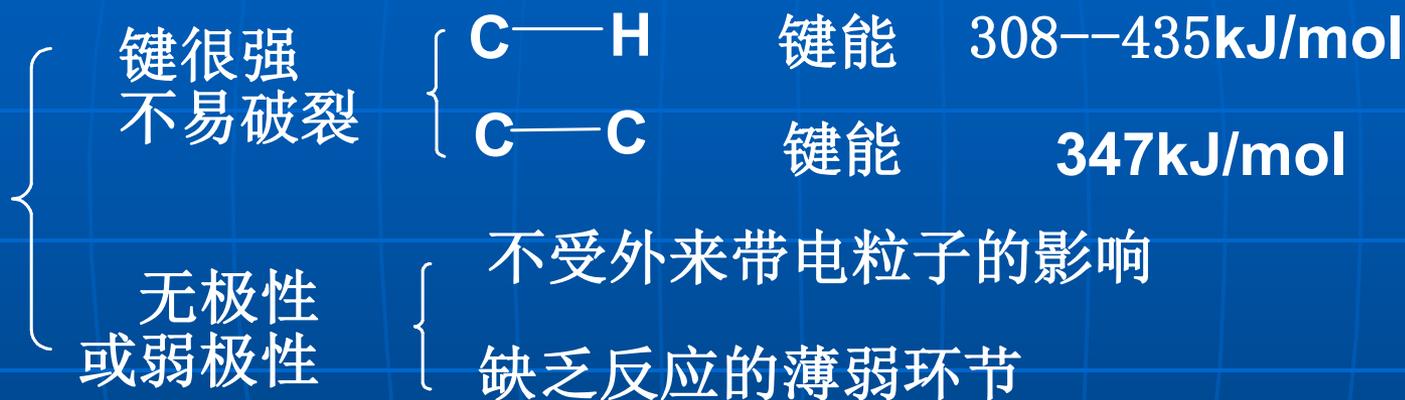
丁烷各种构象的热能关系图

§ 5、烷烃的物理性质（略）

§ 6、烷烃的化学性质

一、结构特点与反应性：

只含C、H



有很强的化学稳定性，不与强酸、强碱、常用的氧化剂、还原剂作用，当有足够的能量 \longrightarrow 均裂成自由基

(光、热)

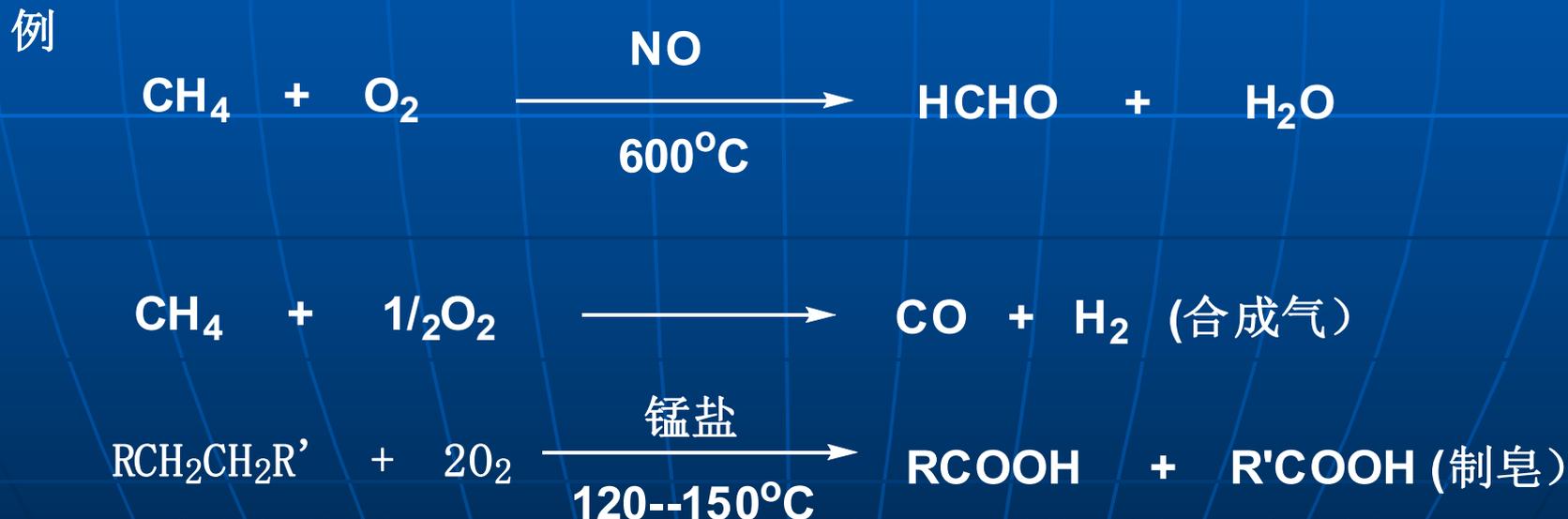
二、烷烃的主要化学反应

1、氧化：

(1)、完全燃烧：



(2)、控制条件，部分氧化，制备有用化工原料：



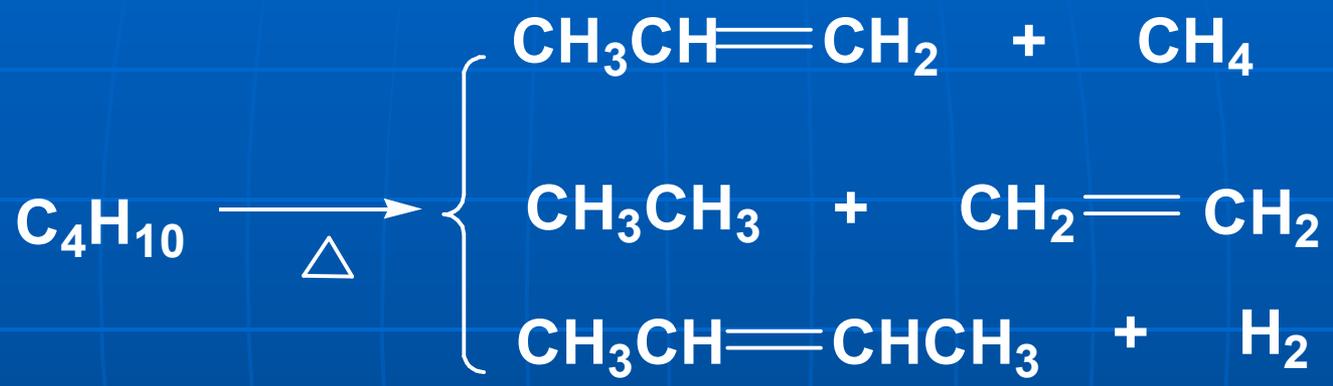
2.热裂：



煤油

汽油

重油深加工
提高汽油产率



重要化工原料

例如：



10 : 1

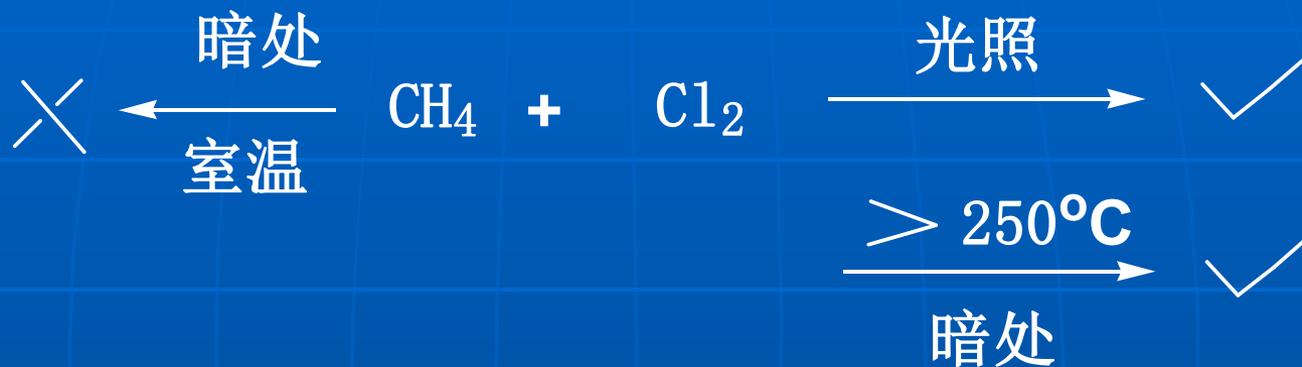


0.263 : 1

三、甲烷氯代反应的历程

1. 实验事实：

(1)、反应被光、热促进：

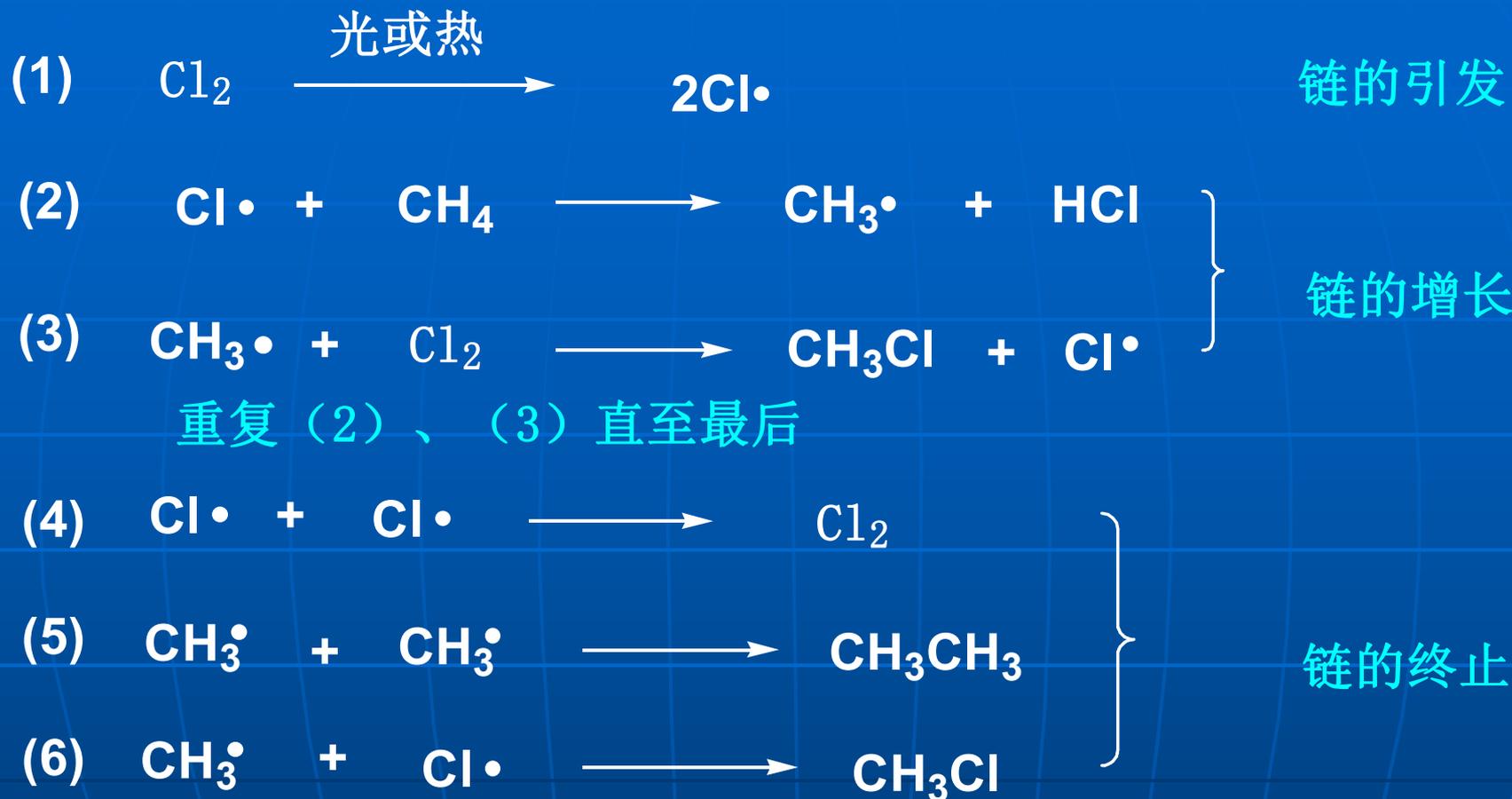


游离基反应历程

(2)、反应一旦开始，就以很快速度进行

(3)、氧气对此反应有抑制作用

二、反应步骤：



四、卤代反应的相对活性：

活性顺序： $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

各步反应的键能和反应热(kj/mol)：

	X =	F	Cl	Br	I
(1) $X_2 \longrightarrow 2X \cdot$	$\Delta H =$	+155	+232	+188	+150
(2) $X \cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3\cdot + HX$		-129	+4	+67	+138
(3) $CH_3\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X \cdot$		-293	-109	-105	-84

✓ 代表速度决定步骤



X =	F	Cl	Br	I
$\Delta H =$	-129	+4	+67	+138
$E_A =$	< 4	+17	+67	> +138
有效碰撞		1/40	1/10 ⁷	1/10 ¹²

F代过于激烈，I代难于进行，因此卤代主要是氯代或溴代

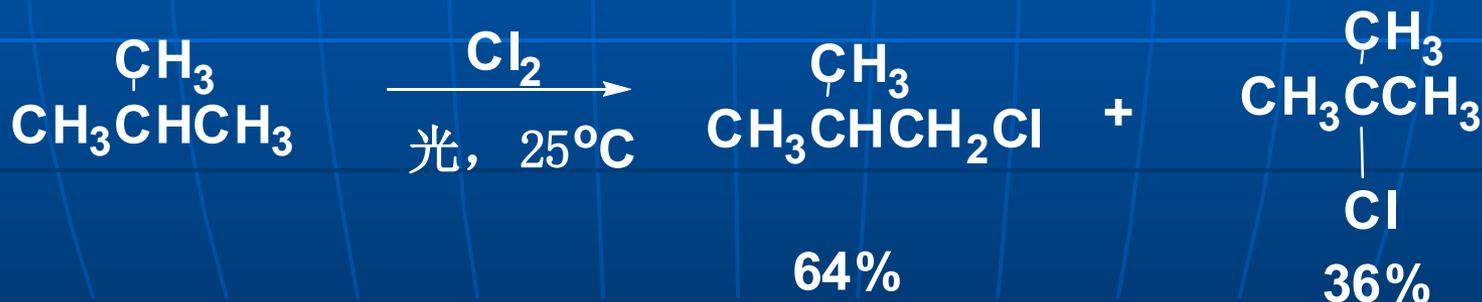
四、卤代反应的取向

1. 实验事实：

氯代：



$$\frac{2^\circ\text{H 活性}}{1^\circ\text{H 活性}} = \frac{55\%}{45\% / 3} = 3.8$$



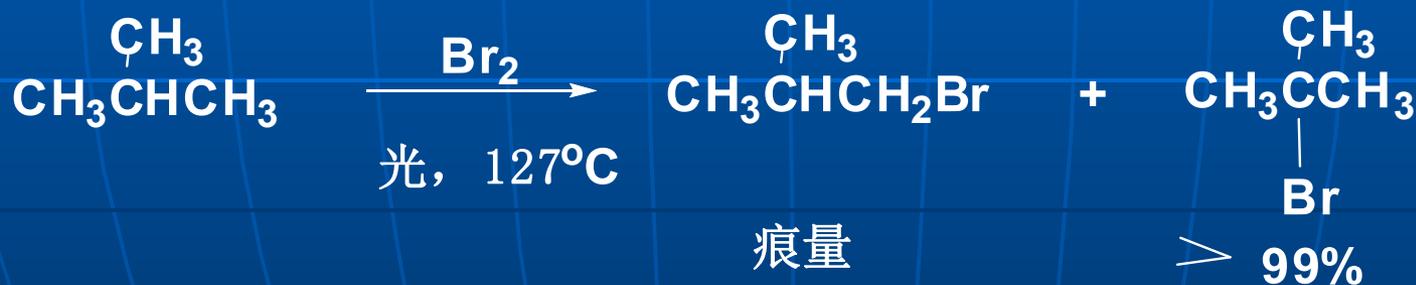
$$\frac{3^\circ\text{H 活性}}{1^\circ\text{H 活性}} = \frac{36\%}{64\% / 9} = 5$$



氯代反应活性次序（扣除几率因子的差别）为：

$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_4$ ($3^\circ : 2^\circ : 1^\circ = 5 : 3.8 : 1$)

溴代：



溴代反应活性次序：

$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ ($3^\circ : 2^\circ : 1^\circ = 1600 : 82 : 1$)

反应活性高，选择性较差，例如，溴代的选择性大于氯代。

2. 游离基的稳定性对取向的影响：



相对于产生它的母体烃，游离基的稳定性次序是：



P2-13下图

游离基比较稳定的，生成该游离基的过渡态也较稳定（因为它具有部分该游离基的特征），位能低，EA小，反应速率较高，对取向有利。

The End

Thanks for Your Attentions