

第二章

烷 炔

(Alkane)

本章的主要内容

- 一. 烷烃的同系列和异构
- 二. 烷烃的命名
- 三. 烷烃的构型和构象
- 四. 烷烃的物理性质
- 五. 烷烃的化学性质
- 六. 烷烃的制备

概述：

烃是指只含有碳和氢两种元素的化合物。

烷烃指具有通式为 C_nH_{2n+2} 的碳氢化合物。

烷烃是一类饱和烃，分子中除碳碳键外，其它键被氢饱和。即碳原子结合氢原子的数目已达到饱和程度。

主要来源：天然气和石油。

用途：可作为燃料，也是现代化学工业的原料。

分类： $\left\{ \begin{array}{l} \text{链状烃} \\ \text{环状烃} \end{array} \right.$

一. 烷烃的同系列和异构

1. 同系列

	C_nH_{2n+2}	n为碳原子个数	
n	分子式	构造式	命名
1	CH ₄	CH ₄	甲烷
2	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	乙烷
3	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	丙烷
4	C ₄ H ₁₀	2	正丁烷、异丁烷
5	C ₅ H ₁₂	3	正戊烷、异戊烷、新戊烷
6		5	
9		35	
10		75	
15		4347	
20		366319	

系差： CH_2

同系列： 凡具有一个通式，结构相似，化学性质相似，物理性质随着碳原子数增加而有规律性的变化的化合物系列。

同系物： 同系列中的各个化合物彼此互称同系物。

构造： 指分子中原子互相连接的方式和次序。

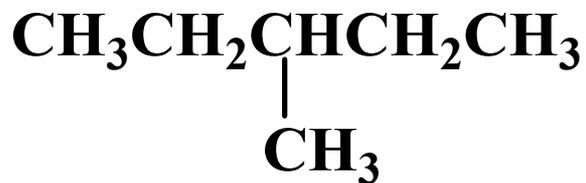
构造异构体： 分子式相同，分子中原子互相连接的方式和次序不同的异构体。

(碳架) 异构的正确书写方法：以C₆H₁₄为例：

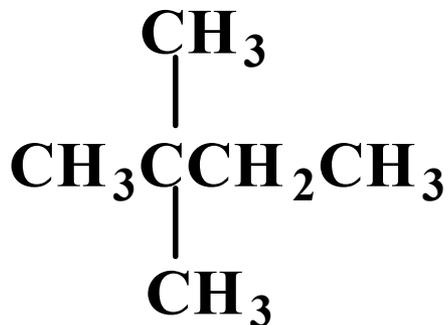
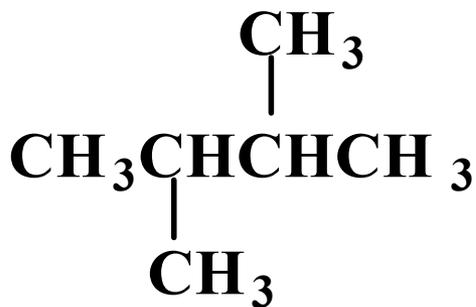
1. 首先写出最长的直链



2. 其次写出减小一个碳原子的最长碳链：



3. 再其次写出减少两个碳原子的最长碳链：



2. 碳原子和氢原子的类型

伯碳 (1°)：与三个氢原子相连的碳。

仲碳 (2°)：与两个氢原子相连的碳。

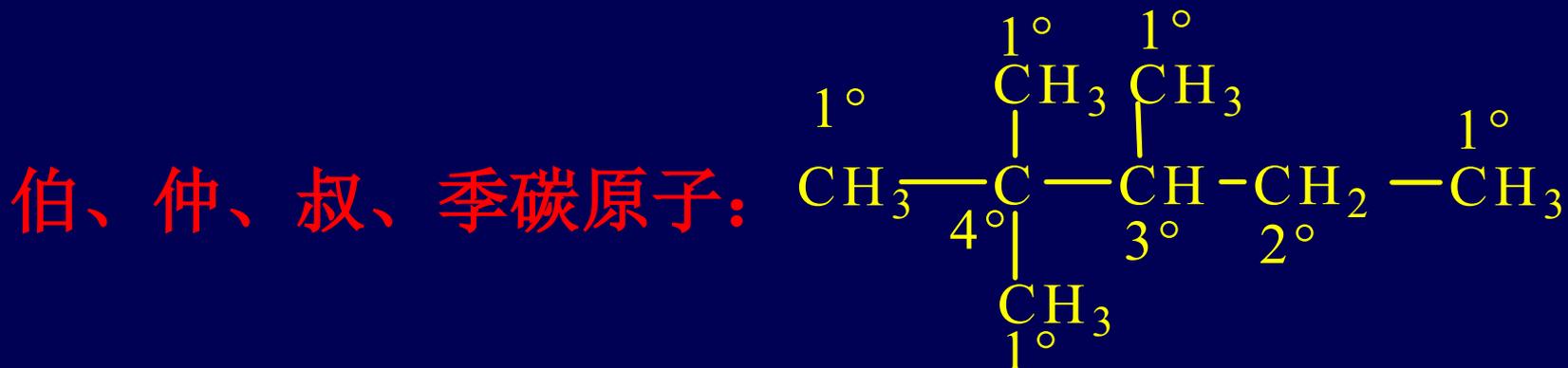
叔碳 (3°)：与一个氢原子相连的碳。

季碳：与四个碳原子相连的碳。

叔氢：与叔碳相连的氢原子。

仲氢：与仲碳相连的氢原子。

伯氢：与伯碳相连的氢原子。



二. 烷烃的命名

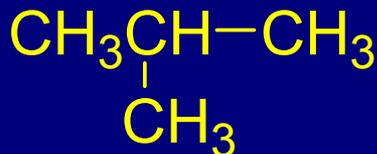
1. 普通命名（习惯命名法）

以烷作为母体，十个碳原子以下用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示，十个碳原子以上用数字表示。

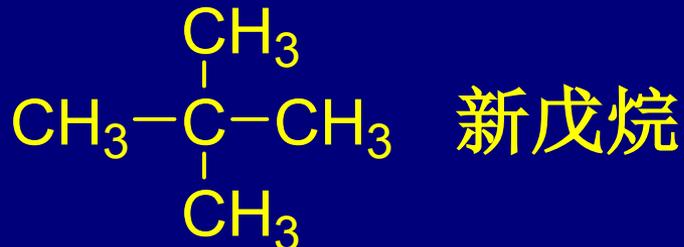
正表示直链



异表示有支链结构：

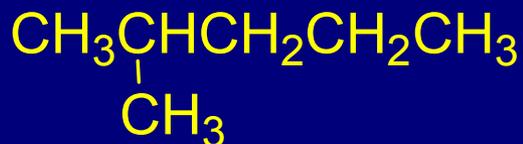


新表示分子中有季碳原子：

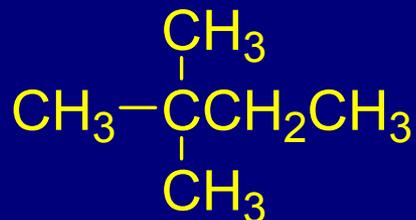


例： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

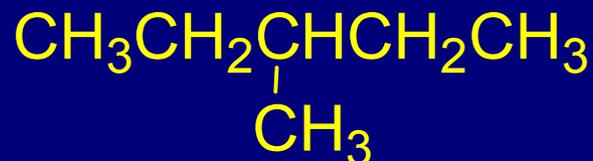
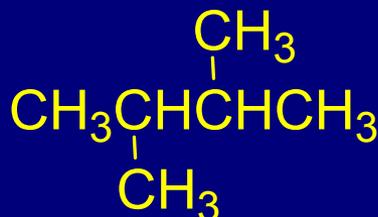
正己烷



异己烷



新己烷



2. 系统命名法 (IUPAC)

IUPAC: International union of pure and applied chemistry

CCS: Chinese chemical society

1). 直链烷烃

以烷作为母体，十个碳原子以下用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示，十个碳原子以上用数字表示。



2). 支链烷烃

①. 烷基的命名

烷基：烷烃分子中取掉一个氢剩下的部分。



甲基

Me (Methyl)



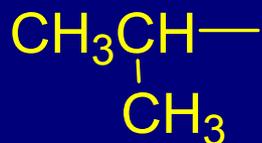
乙基

Et (Ethyl)



正丙基

n-Pr (Propyl)



异丙基

i-Pr (isopropyl)



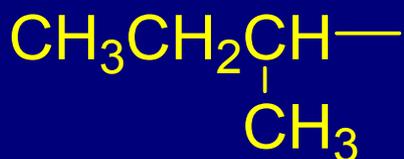
正丁基

n-Bu (Butyl)



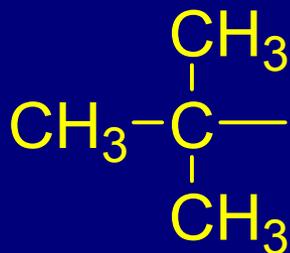
异丁基

i-Bu (isobutyl)



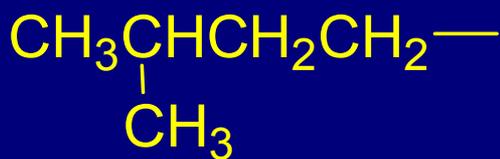
仲丁基

s-Bu (sec-butyl)



叔丁基

t-Bu (tert-butyl)



异戊基

(isopentyl)

次序规则:

在立体化学中，为了确定原子或基团在空间排列的次序而制定的规则。内容如下：

(1) 单原子取代基按原子序数大小排列，原子序数大（次序大）的基团为较优基团，原子序数小（次序小）的基团为较小基团，同位素中质量高的为较优基团。例如：



(2) 若取代基为多原子基团，则比较与碳原子相连的原子的次序大小，

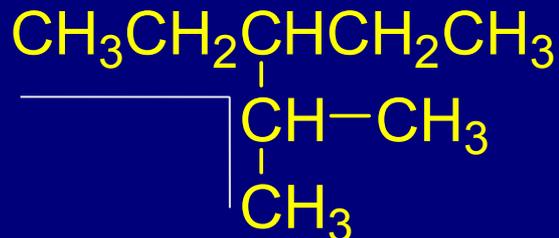
若取代基为多原子基团，且与碳直接相连的原子B均相同时，则比较与B相连的原子的次序大小，比较时，按原子序数排列，先比较原子序数大的，若相同，再向下依次比较

(3) 含双键、三键的基团，可认为与两个或三个相同的原子相连：

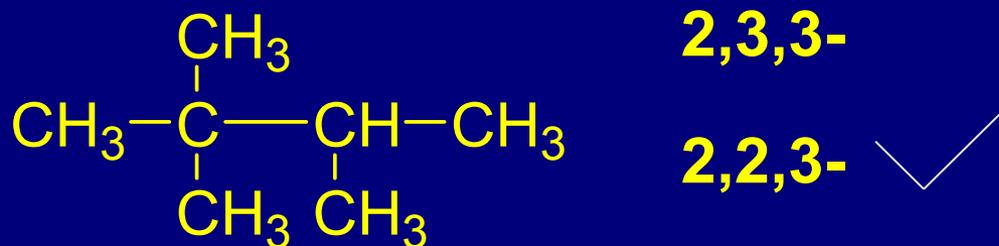


支链烷烃的命名

规则：**a. 选主链**：选最长的、取代基最多的碳链作主链。



b. 编号：从离取代基最近的一端编号，并满足最低系列原则。



c. 若主链上有几种取代基时，应按“次序规则”，较大(优)基团后列出。

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

列在后面的是较大(优)基团

d. 写法:

位次
取代基位置

用阿拉伯数字，
数字间用逗号隔开

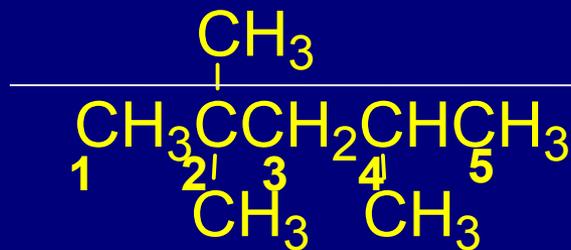
(半横线)

取代基名称

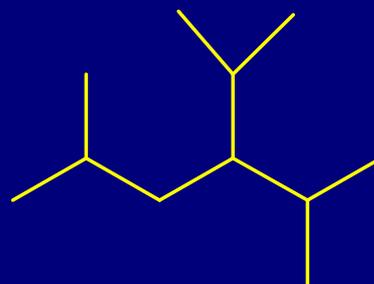
相同的取代基合并起来，用二、三表示

母体

例:



2,2,4 - 三甲基戊烷



2,5-二甲基-4-异丙基庚烷

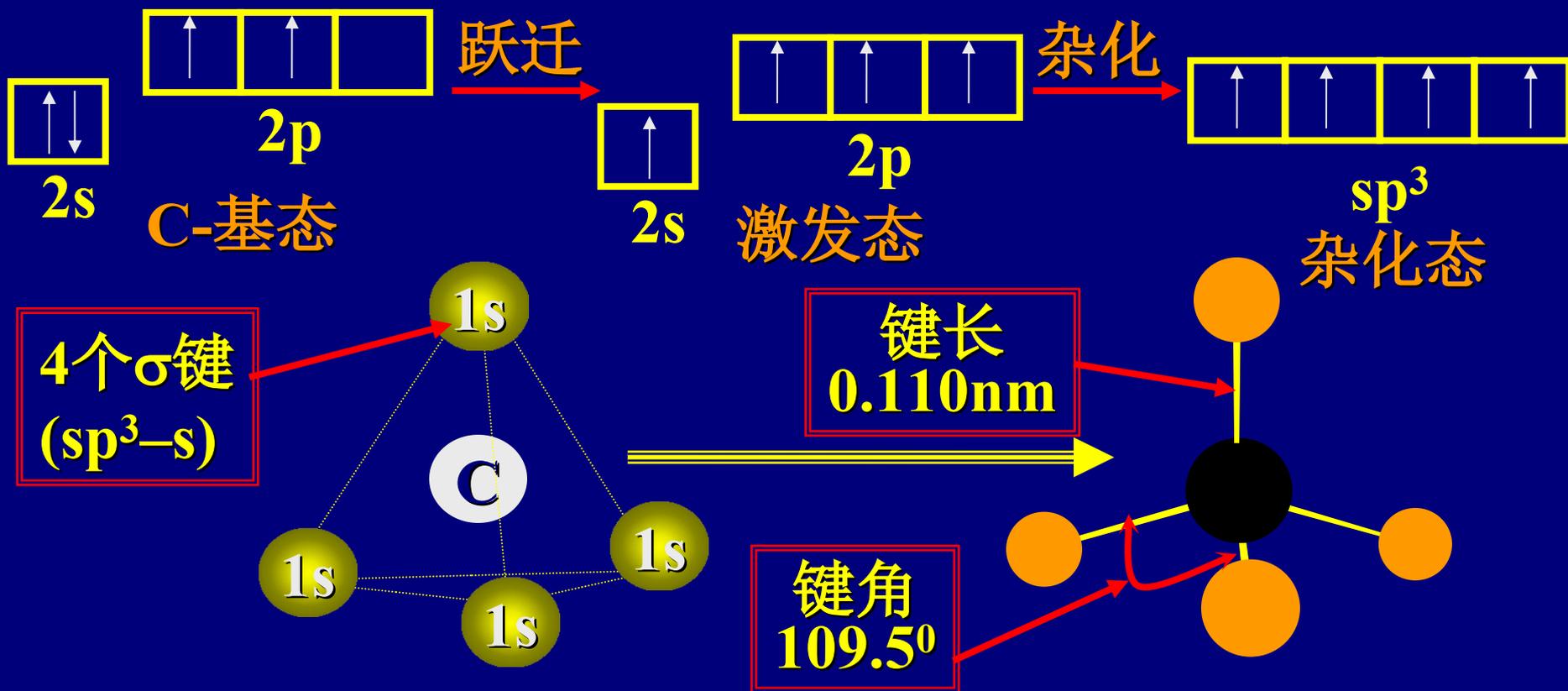
三. 烷烃的构型和构象

烷烃的构型

以甲烷的结构为例

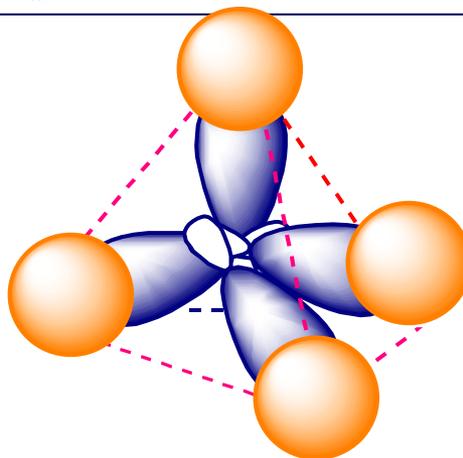
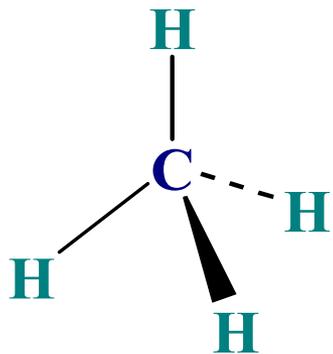
实验测定：①空间构型是正四面体，H-C-H键角都是 109.5° ；
② C-H键长都是 0.110nm ；4个H的位置完全相同。

杂化轨道理论认为：

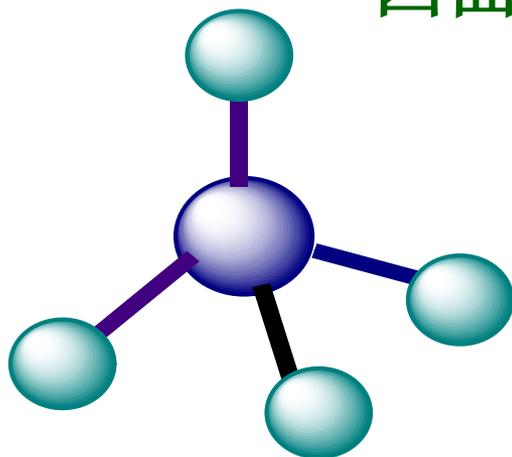


甲烷的空间结构---- 构型

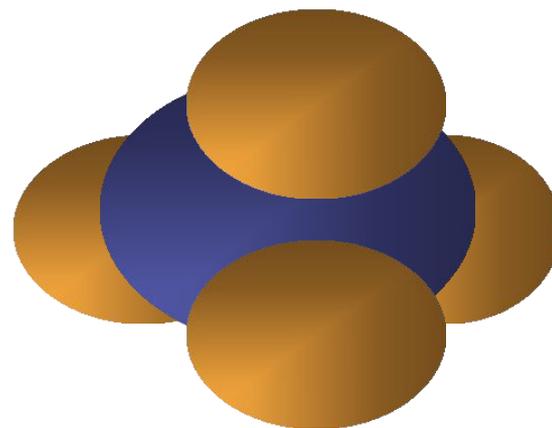
凯库勒模型（球棍）和斯陶特模型（比例）



四面体

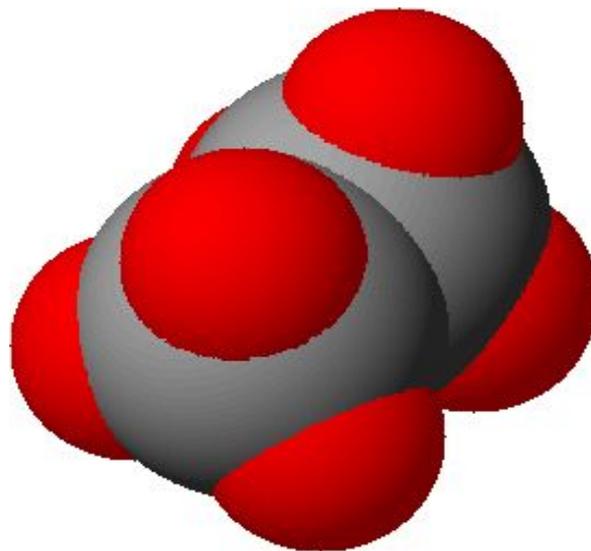
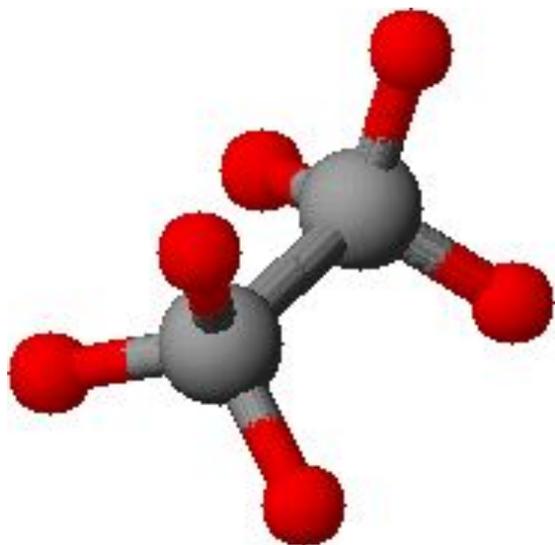


球棍模型



比例模型（Stuart Model）

乙烷的空间结构



烷烃的构象

构造：分子中原子互相连接的方式和次序。

构型：具有一定构造的分子中原子在空间的排列状况。

构象

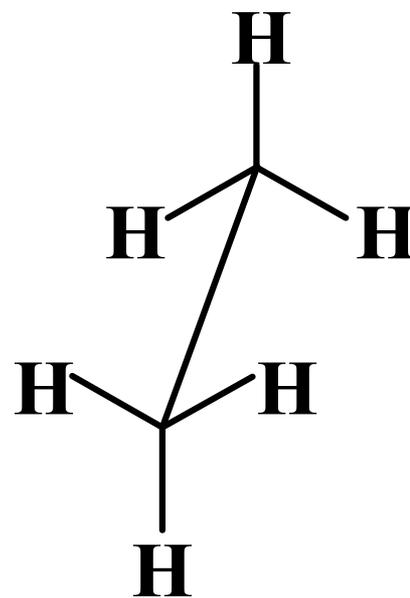
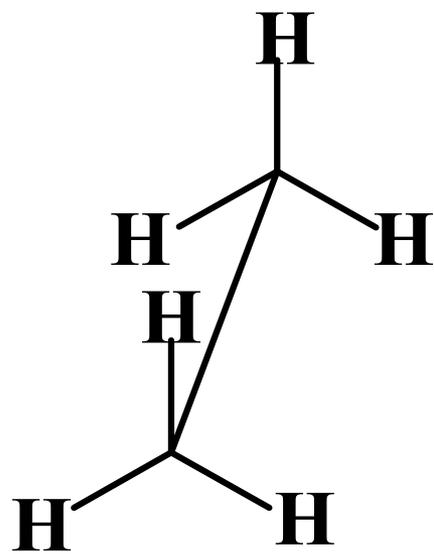
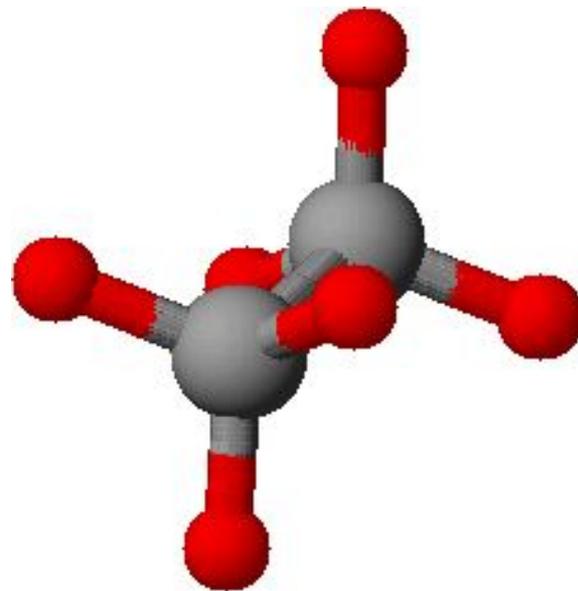
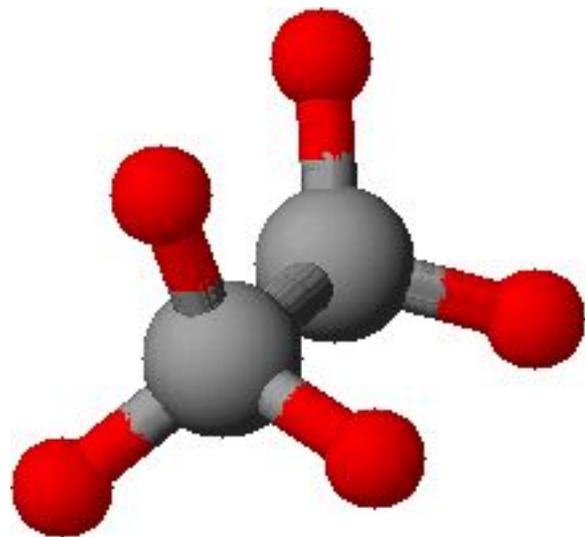
具有一定构型的分子，由于围绕单键的旋转而产生的分子中原子在空间的不同排列。

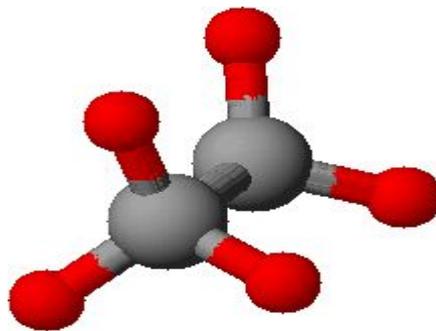
构象异构体

分子组成相同，构造式相同，因构象不同而产生的异构体。

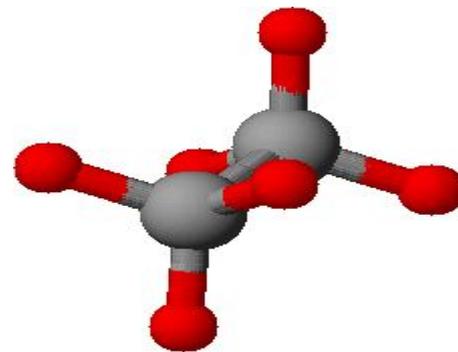
构型和构象异构体表示方法

透视式（伞形式），锯架式，纽曼投影式



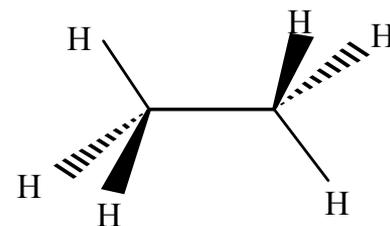
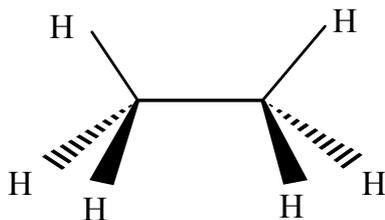


重叠式构象

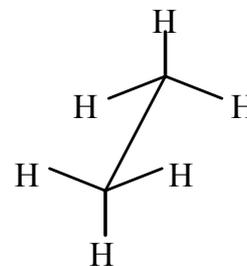
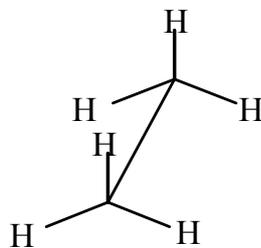


交叉式构象

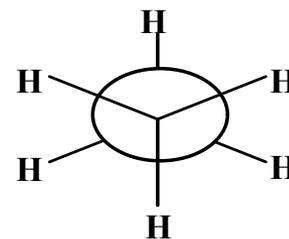
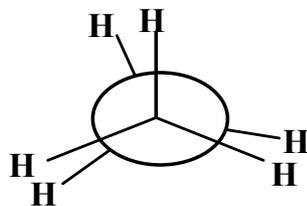
透视式

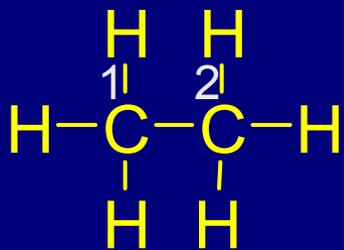


锯架式结构

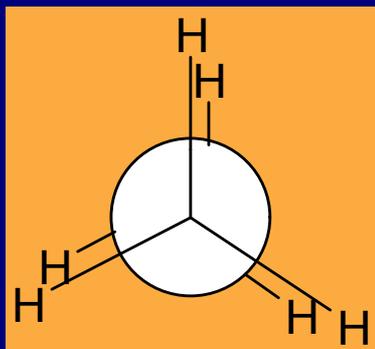


纽曼 (Newman) 投影式

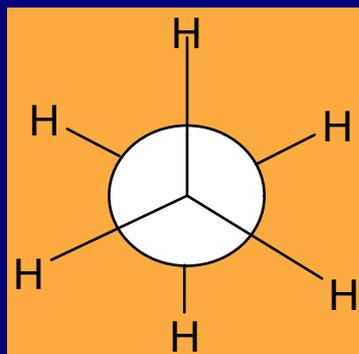




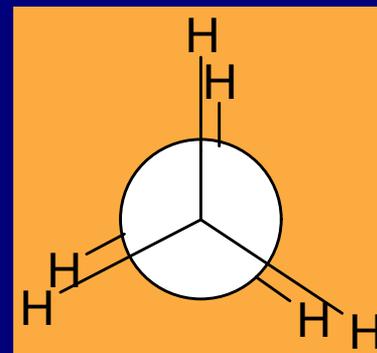
纽曼投影式表示方法



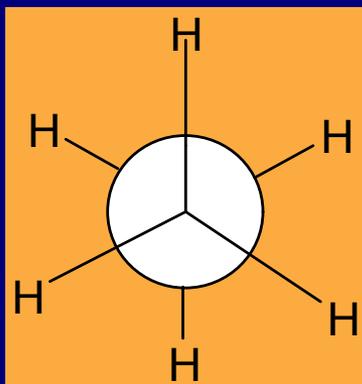
①. $\phi = 0^\circ$



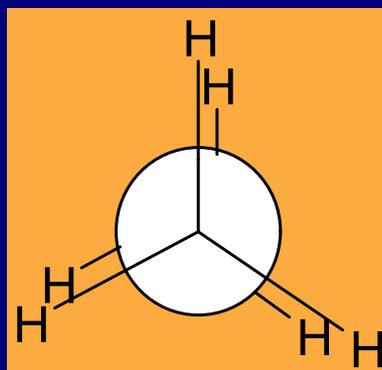
②. $\phi = 60^\circ$



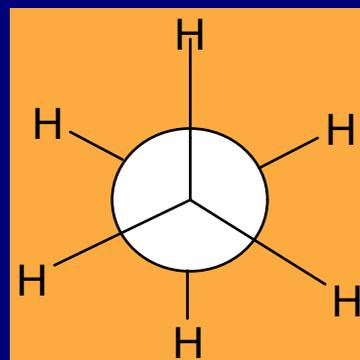
③. $\phi = 120^\circ$



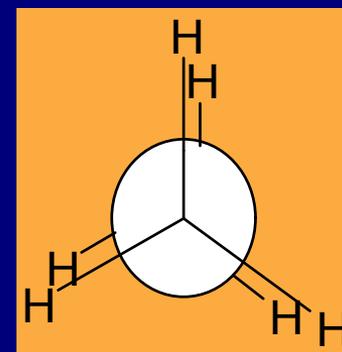
④. $\phi = 180^\circ$



⑤. $\phi = 240^\circ$



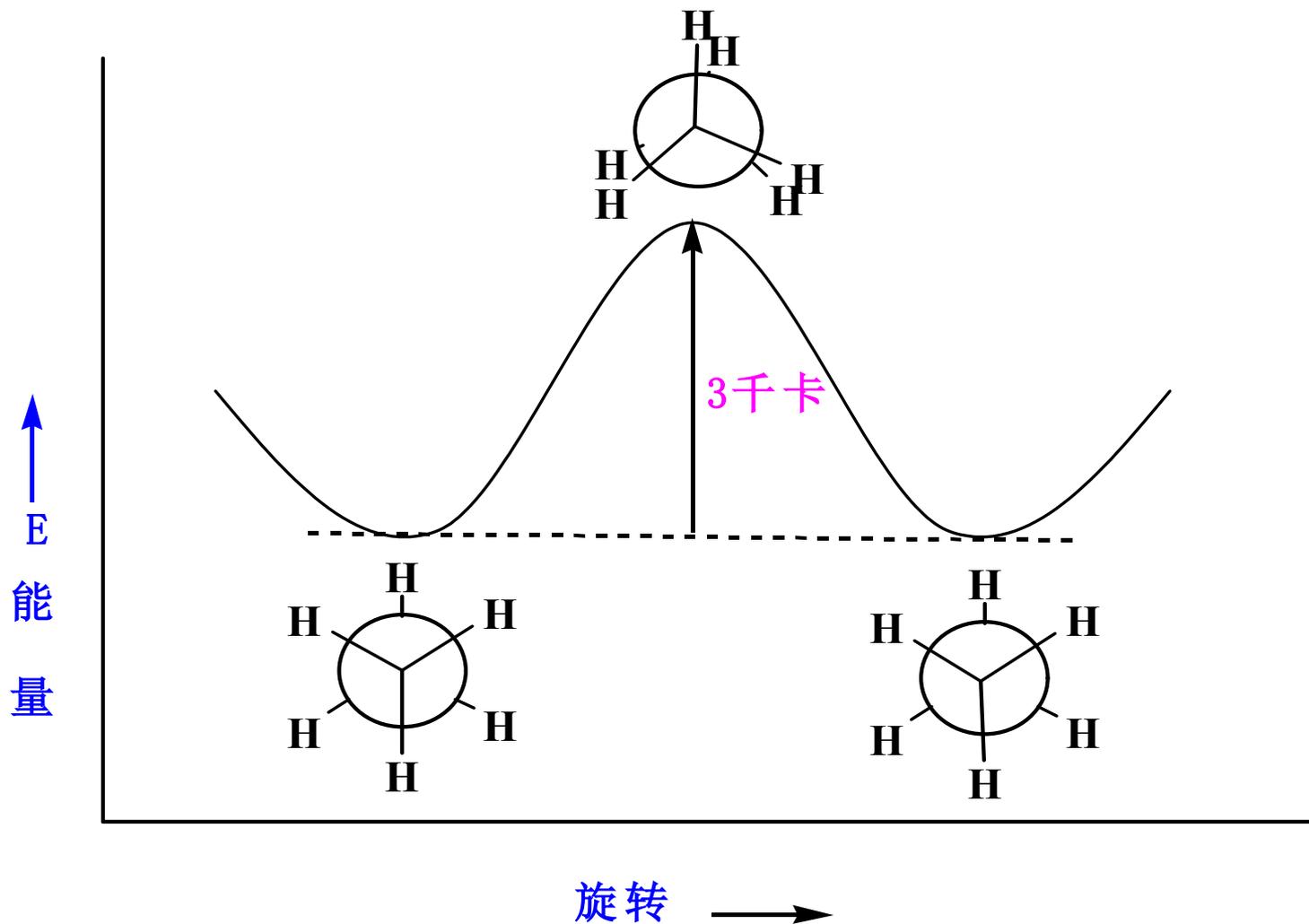
⑥. $\phi = 300^\circ$



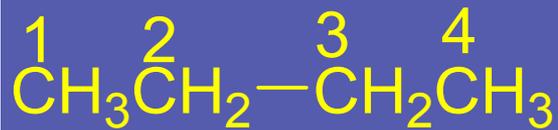
⑦. $\phi = 360^\circ$

扭转能： 构象之间转化所需的能量。当分子运动能量大于扭转能时，则构象相互转化。

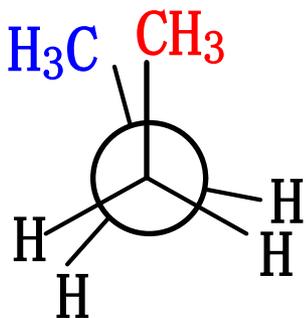
乙烷分子不同构象的能量曲线如下图所示：



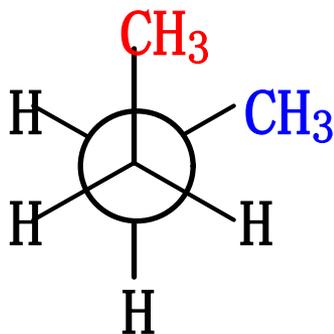
2. 丁烷构象



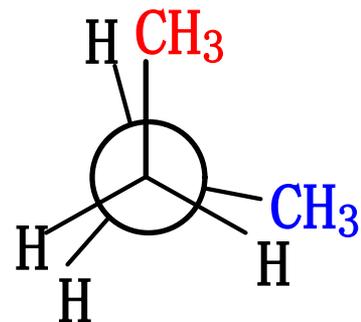
丁烷绕 C2—C3 σ 键 旋转的典型构象有



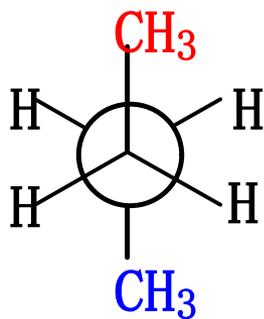
全重叠式
(顺叠式)



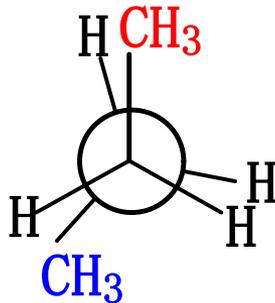
邻位交叉式
(顺错式)



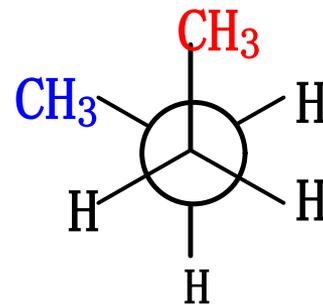
部分重叠式
(反错式)



对位交叉式
(反叠式)

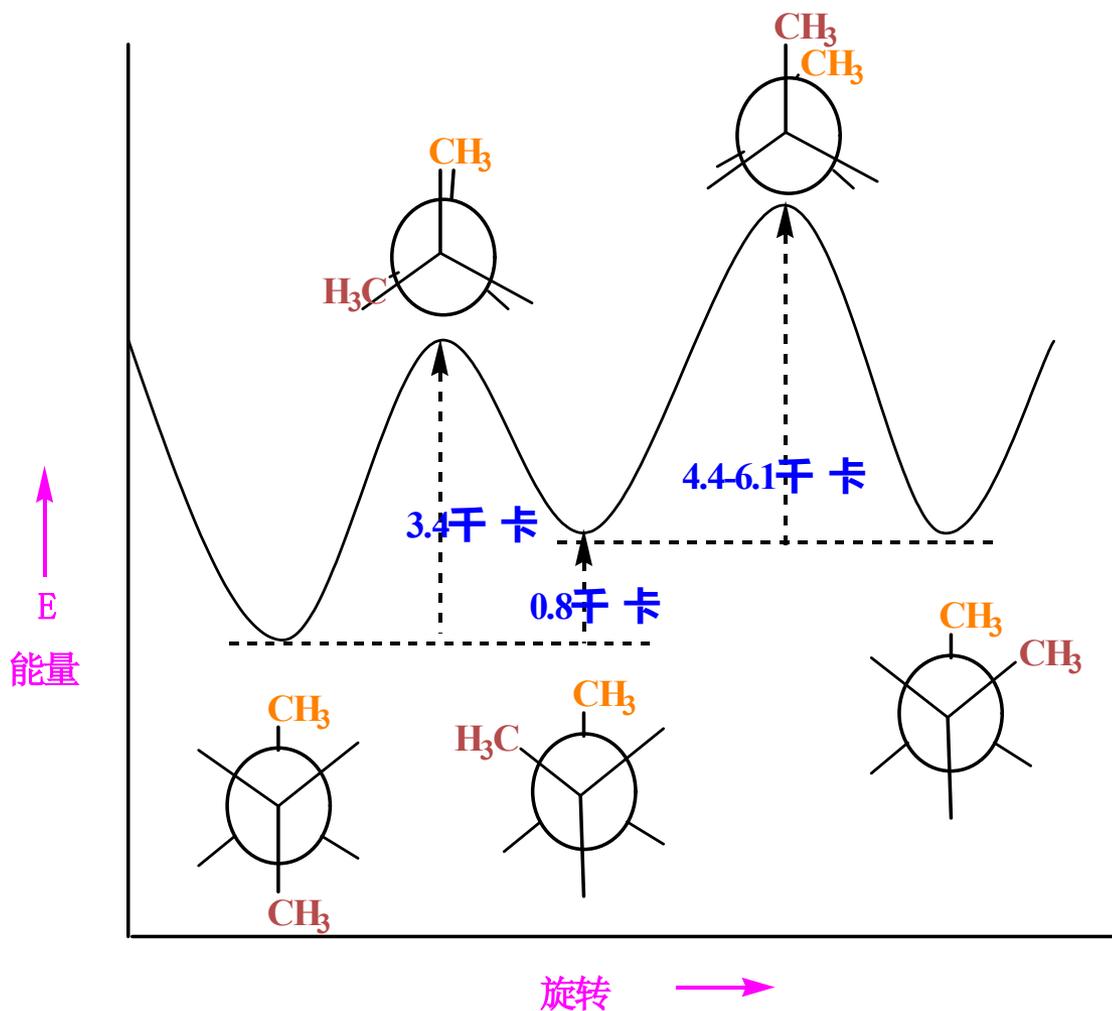


部分重叠式
(反错式)



邻位交叉式
(顺错式)

丁烷分子不同构象的能量曲线如下图所示：



由此可见：丁烷四种典型构象能量的高低顺序是：

全重叠式 >

部分重叠式 >

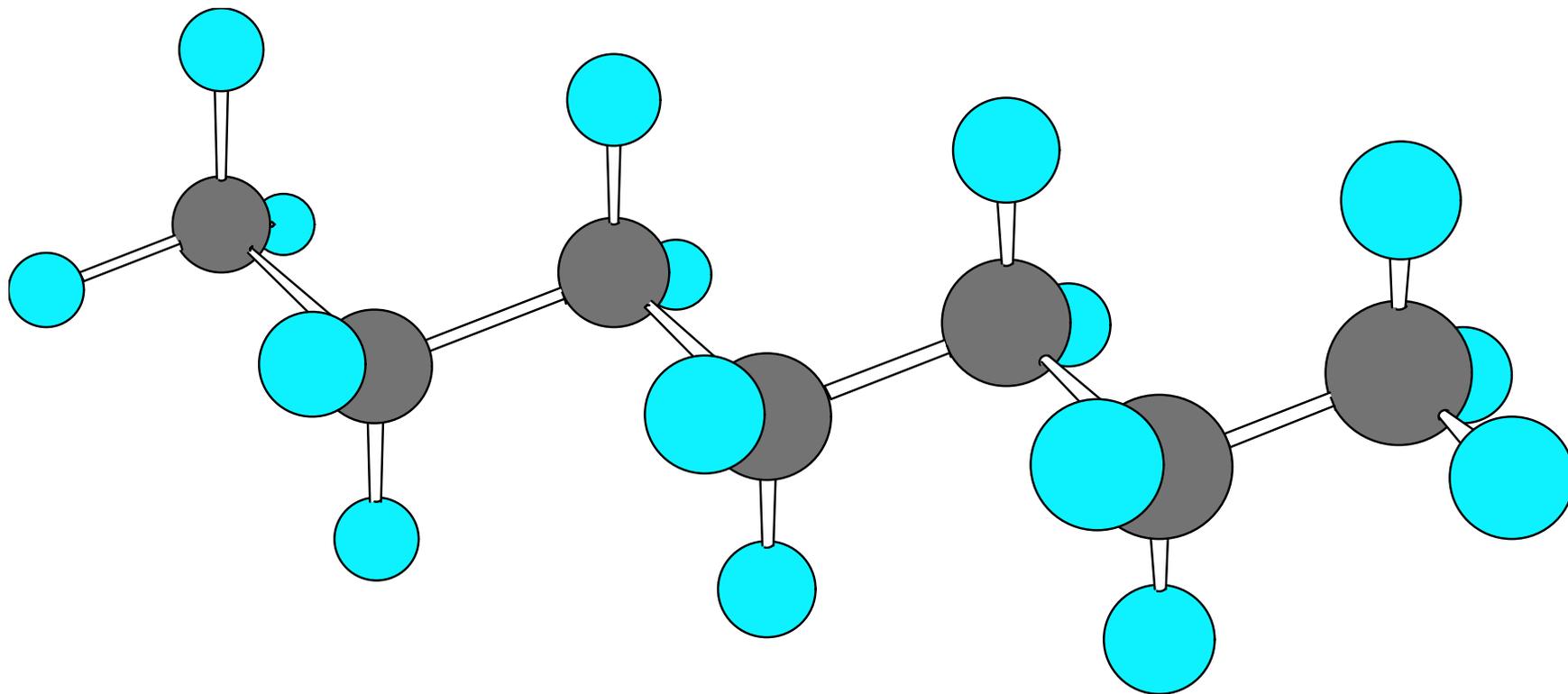
邻位交叉式 >

反交叉式

结论：反交叉式是丁烷的优势构象（又称：最稳定构象）。

高级烷烃的构象

其他直链烷烃，其优势构象为锯齿状的全交叉构象。



四. 烷烃的物理性质

1 状态

常温、常压

$C_1 \sim C_4$: 气态
 $C_5 \sim C_{16}$: 液态
 $> C_{17}$: 固态

直链烷烃

2 沸点(b.p)

1 直链烷烃

(1) $M \uparrow$, $b.p \uparrow$;

解释:

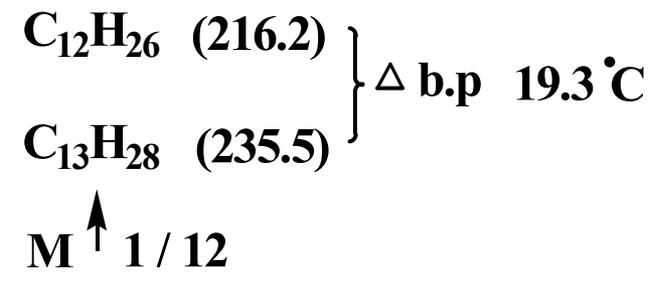
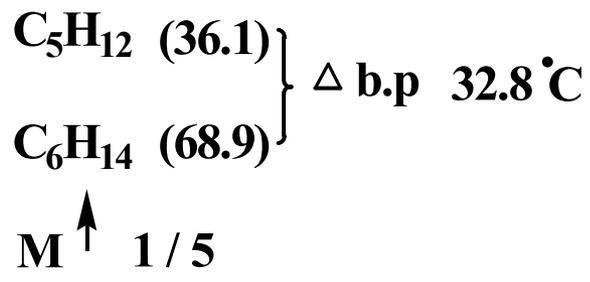
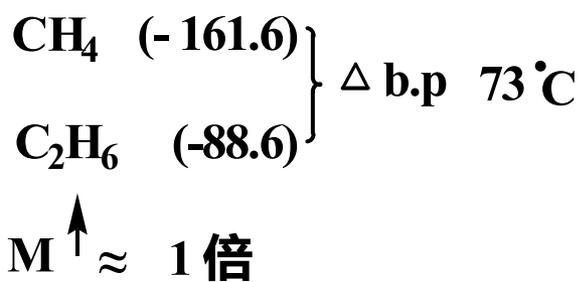
分子间力(Van der Waals):

而: 色散力 \propto 共价键数目(即C—C、C—H)

(2) 相邻同系物的沸点差($\Delta b.p$), 随 $M \uparrow$, $\Delta b.p \downarrow$ 。

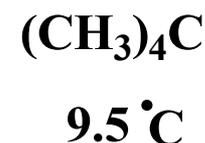
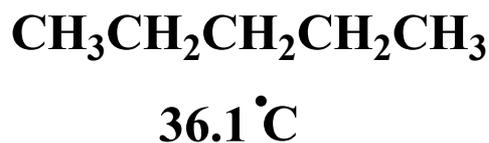
解释:

{ 静电引力
诱导力
色散力(烷烃 $\mu=0$)



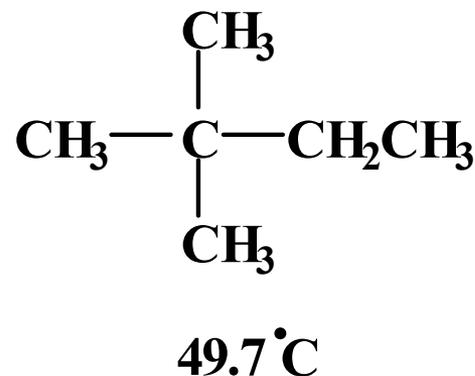
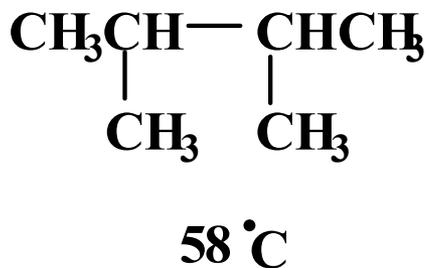
2 支链烷烃(同分异构体)

(1) 支链 \uparrow , b.p \downarrow 。



解释: 色散力是近距离。

(2) 支链数相同: 对称性 \uparrow , b.p \uparrow ;



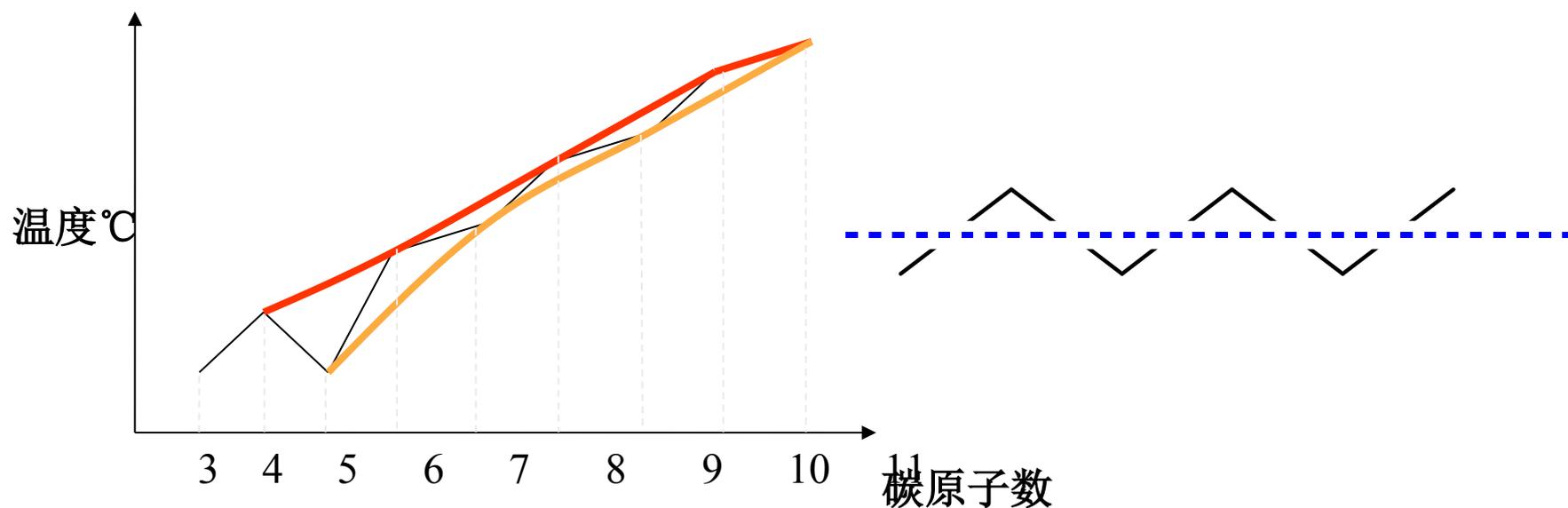
3 熔点(m.p)

1 直链烷烃

$M \uparrow, m.p \uparrow$ (C3以后)

在晶体中，分子间作用力不仅取决于分子的大小，还于晶体中晶格排列的对称性有关。

含偶数碳原子的碳链具有较好的对称性，晶格排列紧密。



五、烷烃的化学性质

烷烃具有极大的化学稳定性，与强酸、强碱及常用的氧化剂、还原剂均不发生反应。在光照或高温条件下进行，发生自由基型的反应。

1. 烷烃的燃烧（特殊氧化反应）



标准状态（298K，0.1MPa）时，1mol纯烷烃完全燃烧成二氧化碳和水，放出的热称为燃烧热。用 ΔH_c 表示。

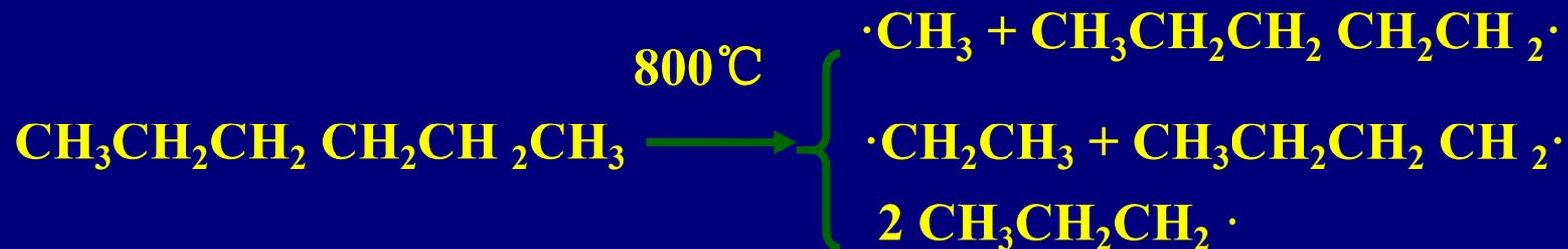
每增加一个 CH_2 平均增加燃烧热约-658.6 kJ/mol。在同分异构体中，支链烷烃的燃烧热低，因此，支链烷烃的能量低，较稳定；支链越多，结构越稳定。

燃烧越热高，说明体系能量越高，越不稳定。

2. 烷烃的热裂反应

烷烃在高温（~800℃）无氧的条件下，碳碳键、碳氢键可以发生断裂，大分子烷烃变为烷、烯的小分子化合物——热裂反应。

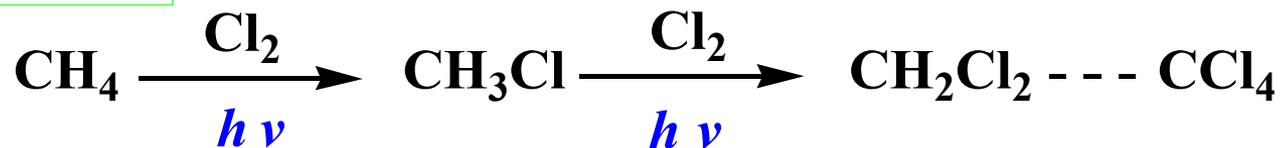
其反应机制是自由基反应。如：



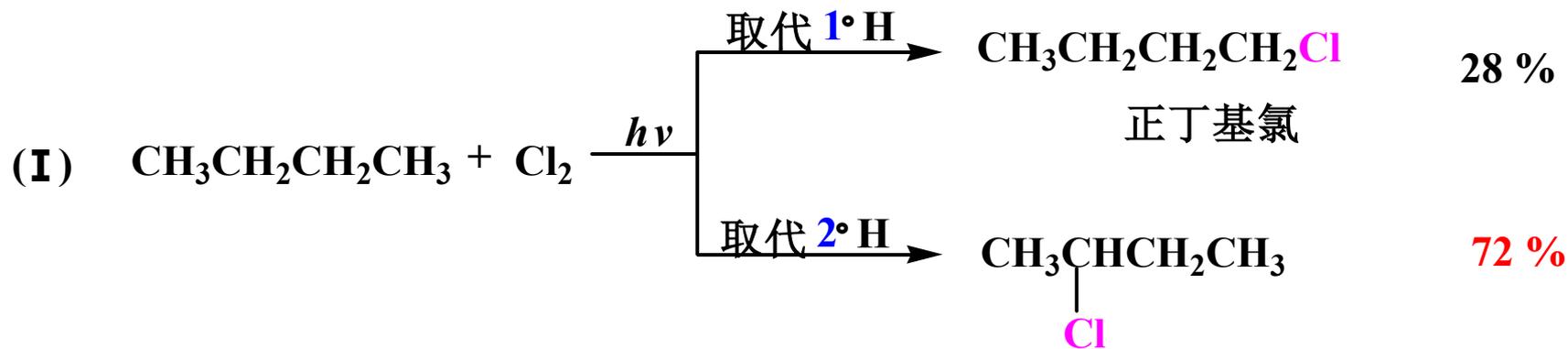
裂解后产生的自由基可以互相结合，也可发生C—H键的断裂，生成烯烃。



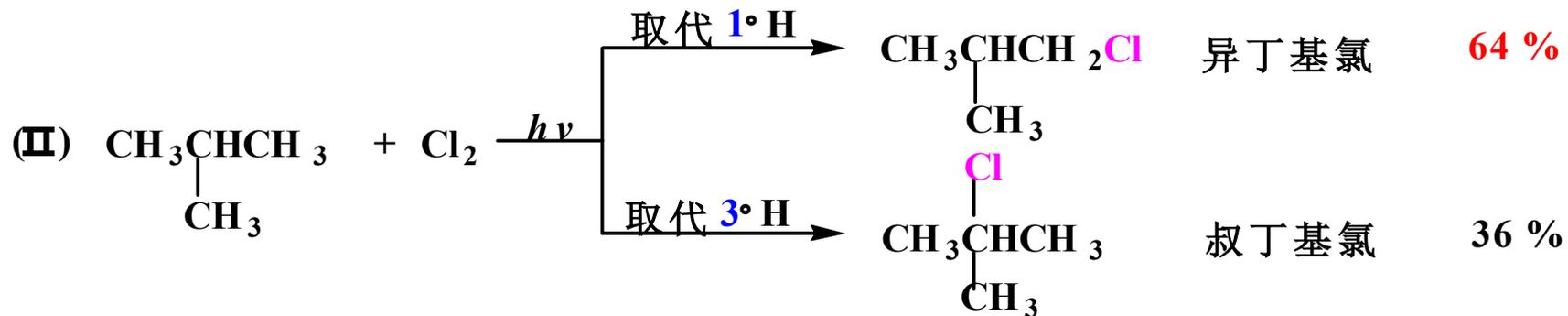
3. 烷烃的卤化



该反应难以停留在某一阶段，只能得到以某种产物为主的混合物

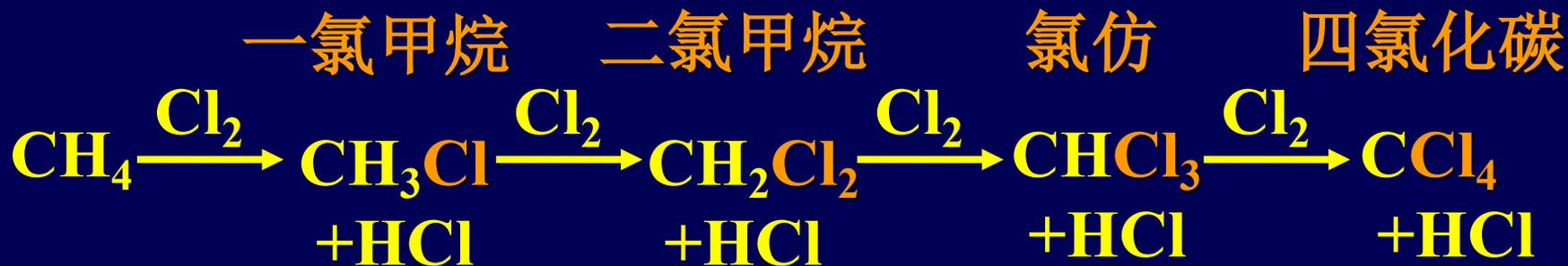


正丁基氯
仲丁基氯



六、烷烃的卤代反应历程

1、甲烷的氯代反应



反应条件：漫射光或加热400-500℃

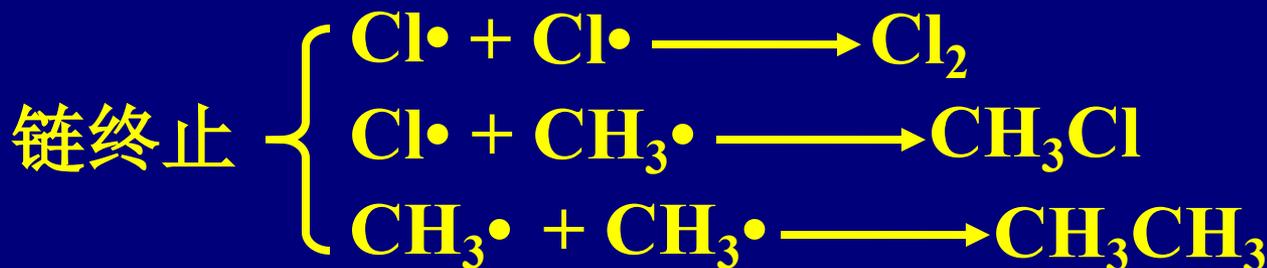
几点反应事实：

- ①光照Cl₂气和CH₄气混合物，反应可以进行；
- ②光照Cl₂气后，迅速和CH₄气混合，反应可以进行；
- ③光照CH₄气后，迅速和Cl₂气混合，反应不能进行；
- ④光照Cl₂气，延时再和CH₄气混合，反应不能进行。

2、甲烷的氯代反应历程 —— 自由基取代反应



自由基之间相互碰撞



3、甲烷氯代反应的能量变化

①能量变化是反应的基本动力

②断裂价键——需要能量
生成价键——放出能量

③需要的能量越少，放出的能量越多，反应越容易进行。

离解能(kJ·mol ⁻¹)	
CH ₃ —H	435
Cl—Cl	243
CH ₃ —Cl	349
H—Cl	431

? 链引发，为什么不是 $\text{CH}_3 : \text{H} \xrightarrow{\text{光或热}} \text{CH}_3 \cdot + \text{H} \cdot$

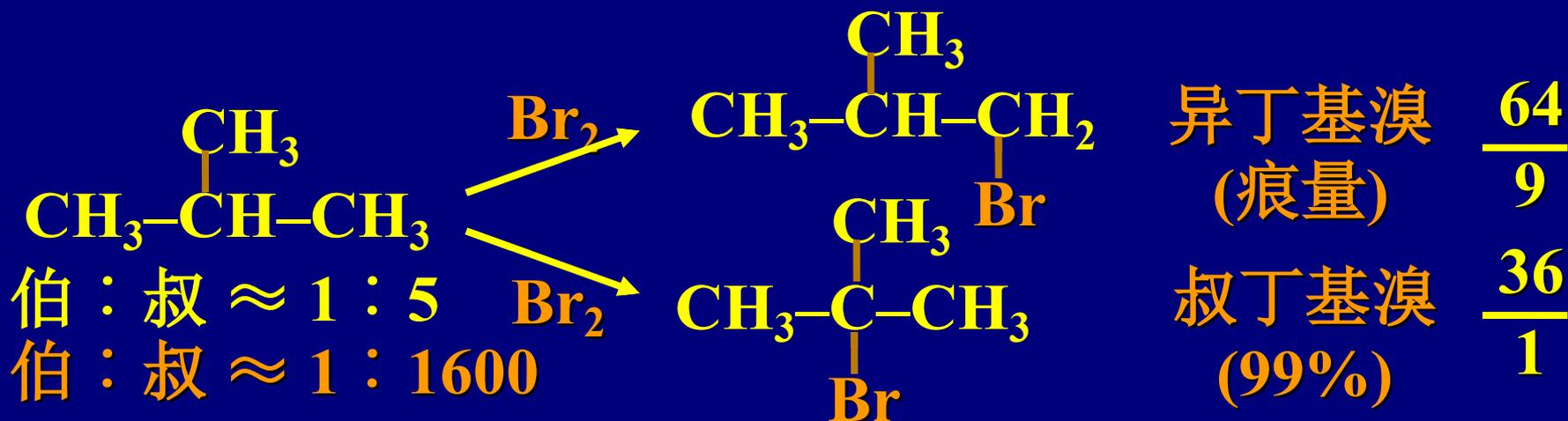
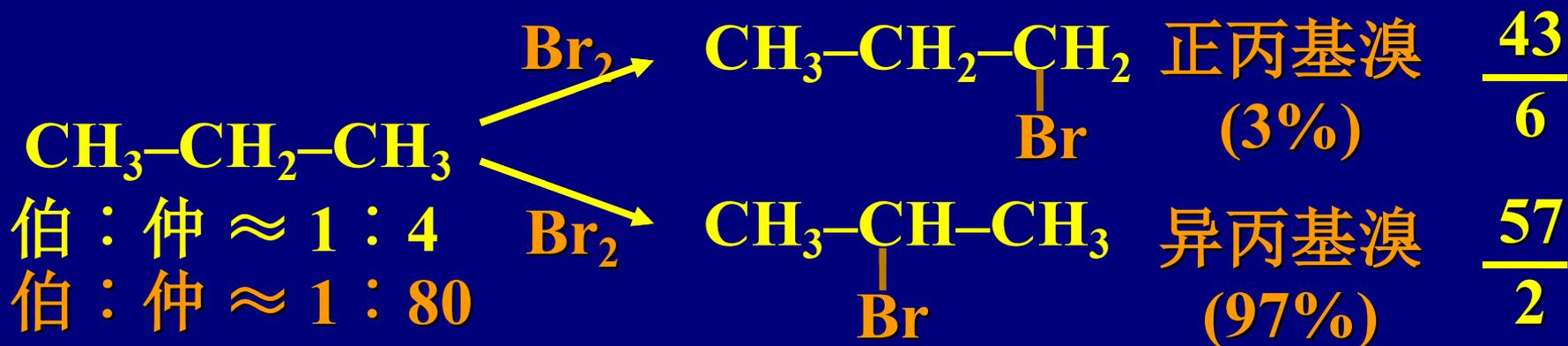


? 链增长，为什么不是 $\text{Cl} \cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} \cdot$



4、其他烷烃的卤代反应

——不同H的反应活泼性和不同X的反应选择性



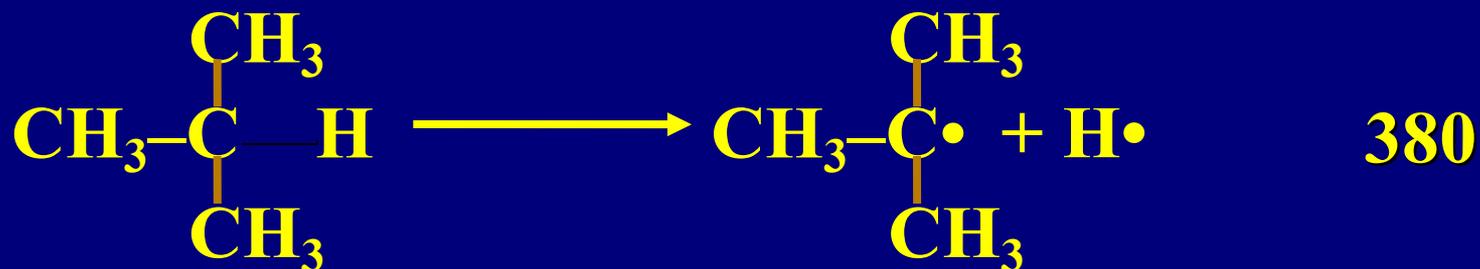
Cl——伯：仲：叔 $\approx 1:4:5$

Br——伯：仲：叔 $\approx 1:80:1600$

(1) 不同H的反应活性 $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_3\text{-H}$

用离解能解释

离解能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)



需要的能量越少，生成的自由基越稳定，反应越容易进行。

生成自由基，所需能量越低，即自由基所含能量越低，故越稳定。

(2) 不同X的反应活泼性 $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

不同X反应的选择性—— $F_2 < Cl_2 < Br_2 < I_2$



反应物键能—产物键能= ΔH (反应热)

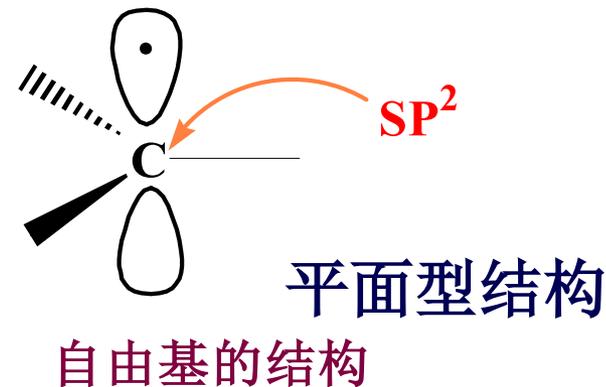
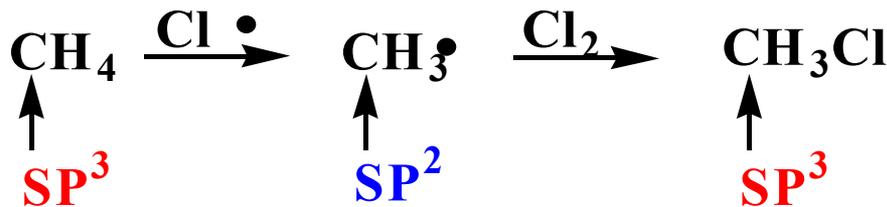
(-)—放热反应; (+)—吸热反应

需要的能量越少, 放出的能量越多,
反应越容易进行。

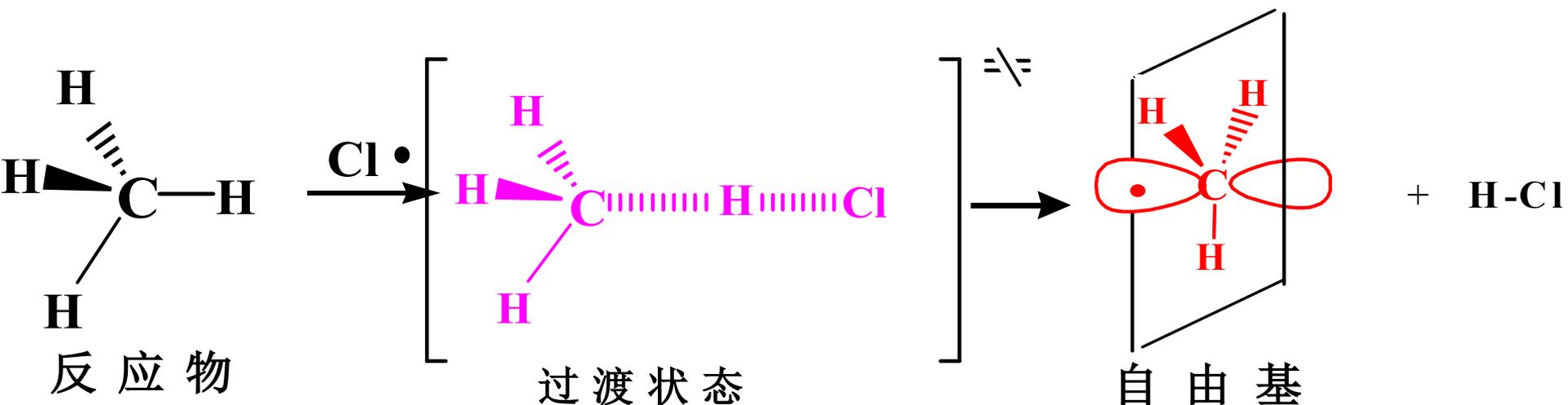
离解能(kJ·mol ⁻¹)	
CH ₃ —H	435
H—F	568
H—Cl	431
H—Br	366
H—I	297

七、过渡态理论

1. 自由基的结构与能量变化



波谱研究表明：**烷基自由基的中心碳原子为 SP^2 杂化**



SP^3

介于 SP^3 — SP^2 之间

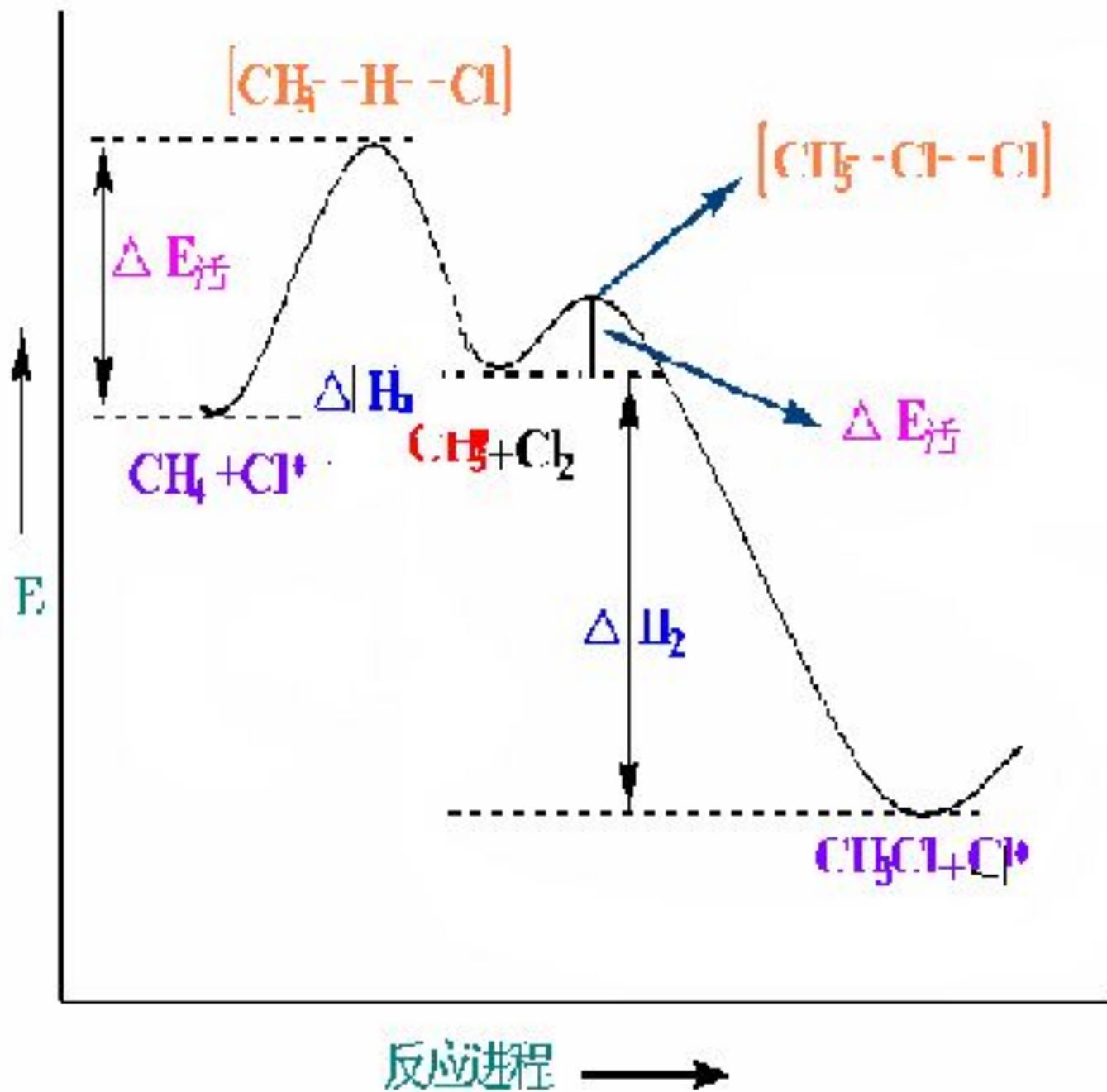
SP^2

109.5°

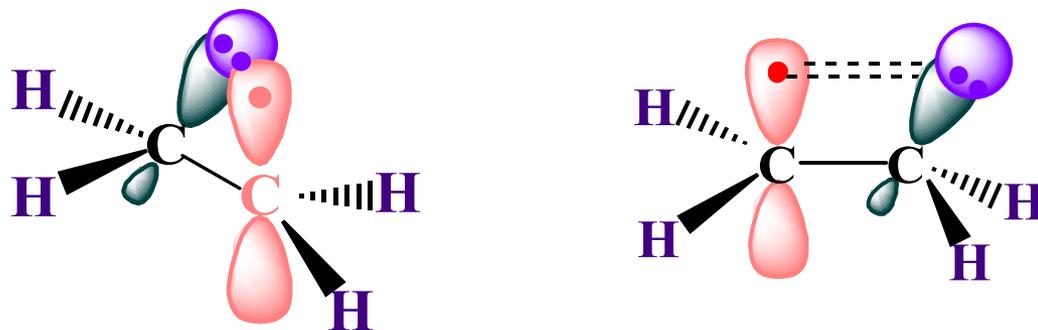
$109.5^\circ < \text{键角} < 120^\circ$

120°

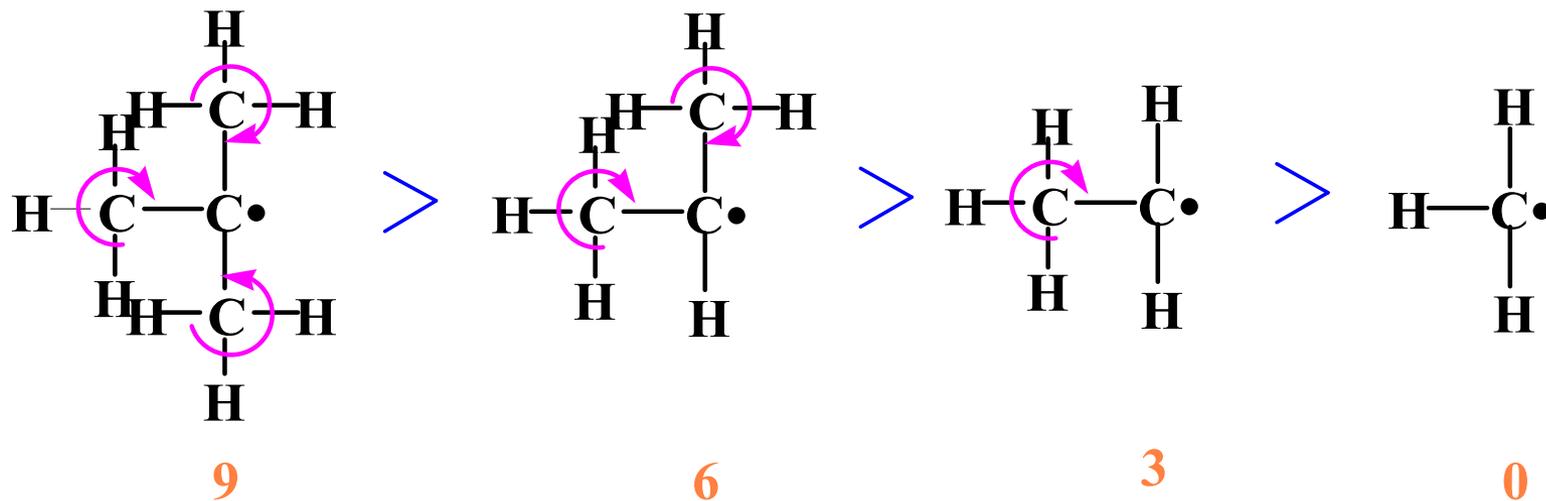
能量变化



(2) 自由基稳定性的理论解释 —— σ , p-超共轭效应



σ , p-超共轭效应的大小与参与共轭的C—H键数目有关。



八. 烷烃的制备

1. 武慈(Wurtz)合成(偶联反应):

用卤代烷（伯溴代或碘代烷）的乙醚溶液与金属钠作用的偶联反应。



缺点：(1) R不同，得到三种混合物，无适用意义。
(2) 由于Na有还原性，产率较低。

仅限于合成对称的烷烃R-R

2. 柯尔贝 Kolbe法：（电解）

在中性或弱酸性溶液中，以铂为电极，在较高分解电压和较低温度下，电解高浓度的羧酸钠盐得到结构对称的烷烃。



6个碳以上的脂肪酸产率较高。

作业

P₄₃. 1. (1)、(2)、(3)