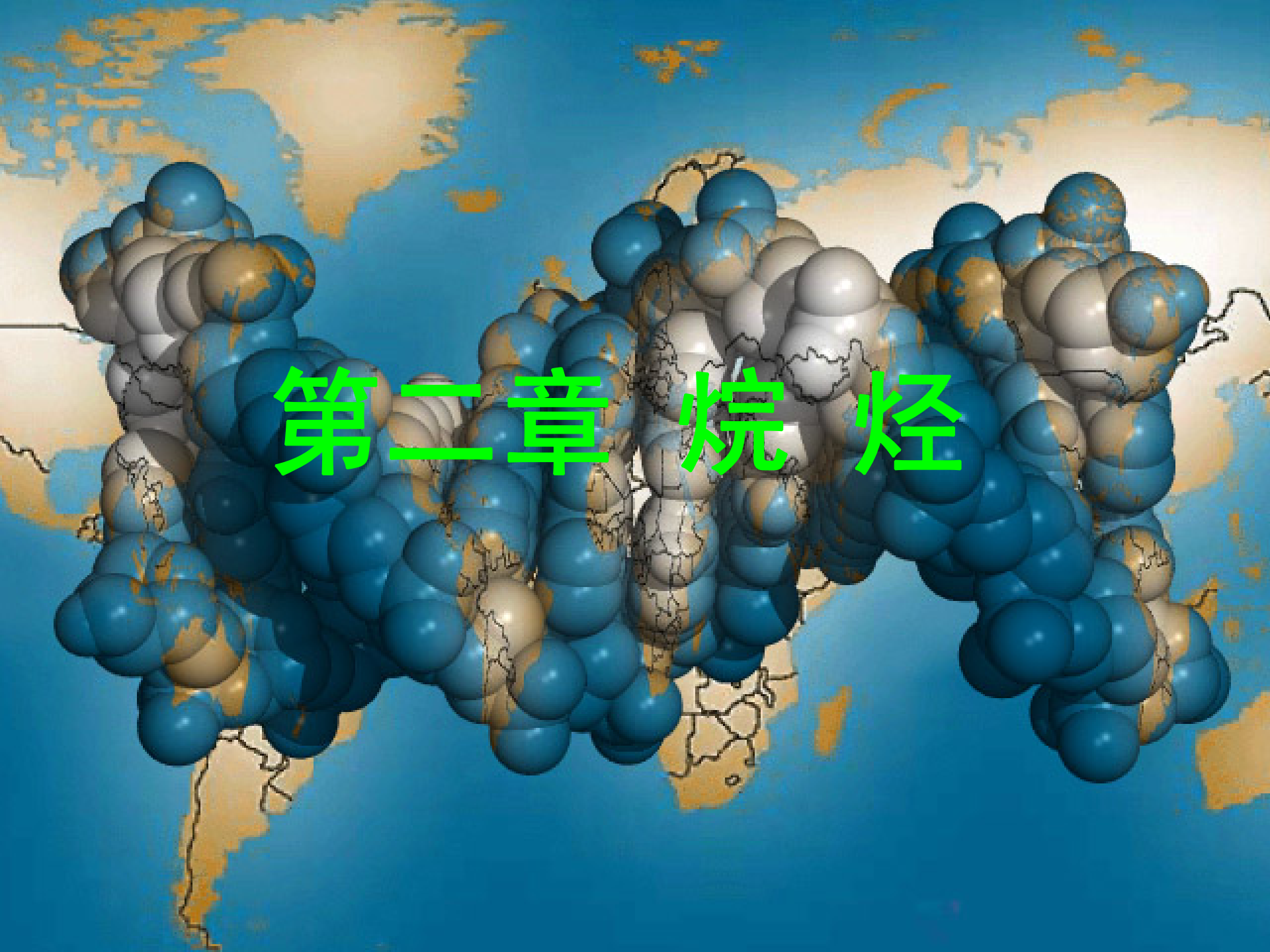


第二章 烷 烃





2.1 烷烃、环烷烃的 分类及结构特征





2.2 烷烃的同分异构





几个基本概念

- 烃
- 脂肪烃
- 饱和烃（烷烃）
- 直链烷烃
- 支链烷烃
- 链烷烃的通式 C_nH_{2n+2}
- 同系列：相差 CH_2 或 CH_2 的整数倍
- 同系物

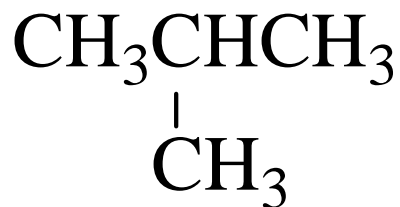




构造异构体：分子中原子相互连接的次序和方式不同所形成的异构体



正丁烷



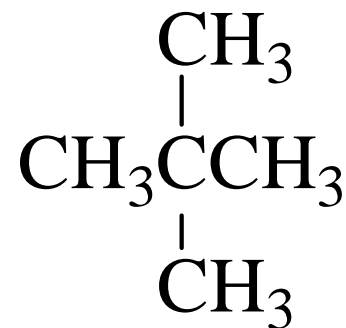
异丁烷



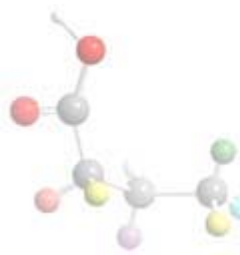
正戊烷



异戊烷



新戊烷



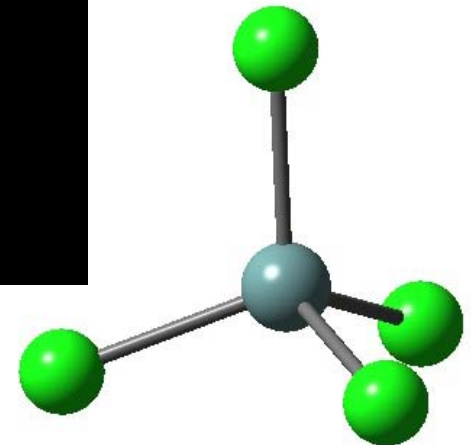
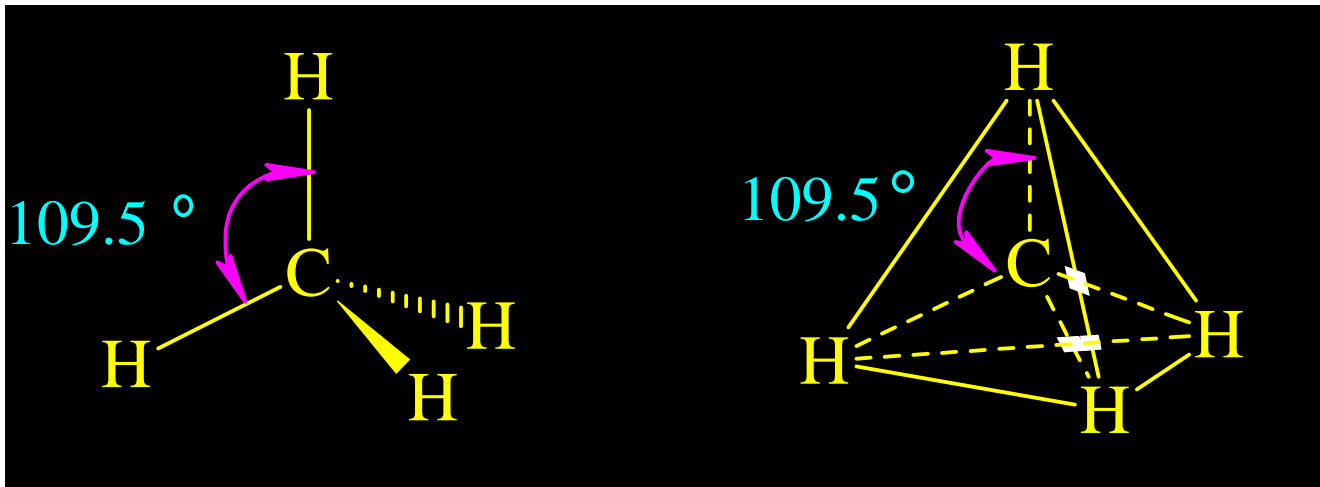


2.3 烷烃的结构



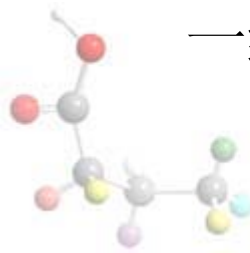
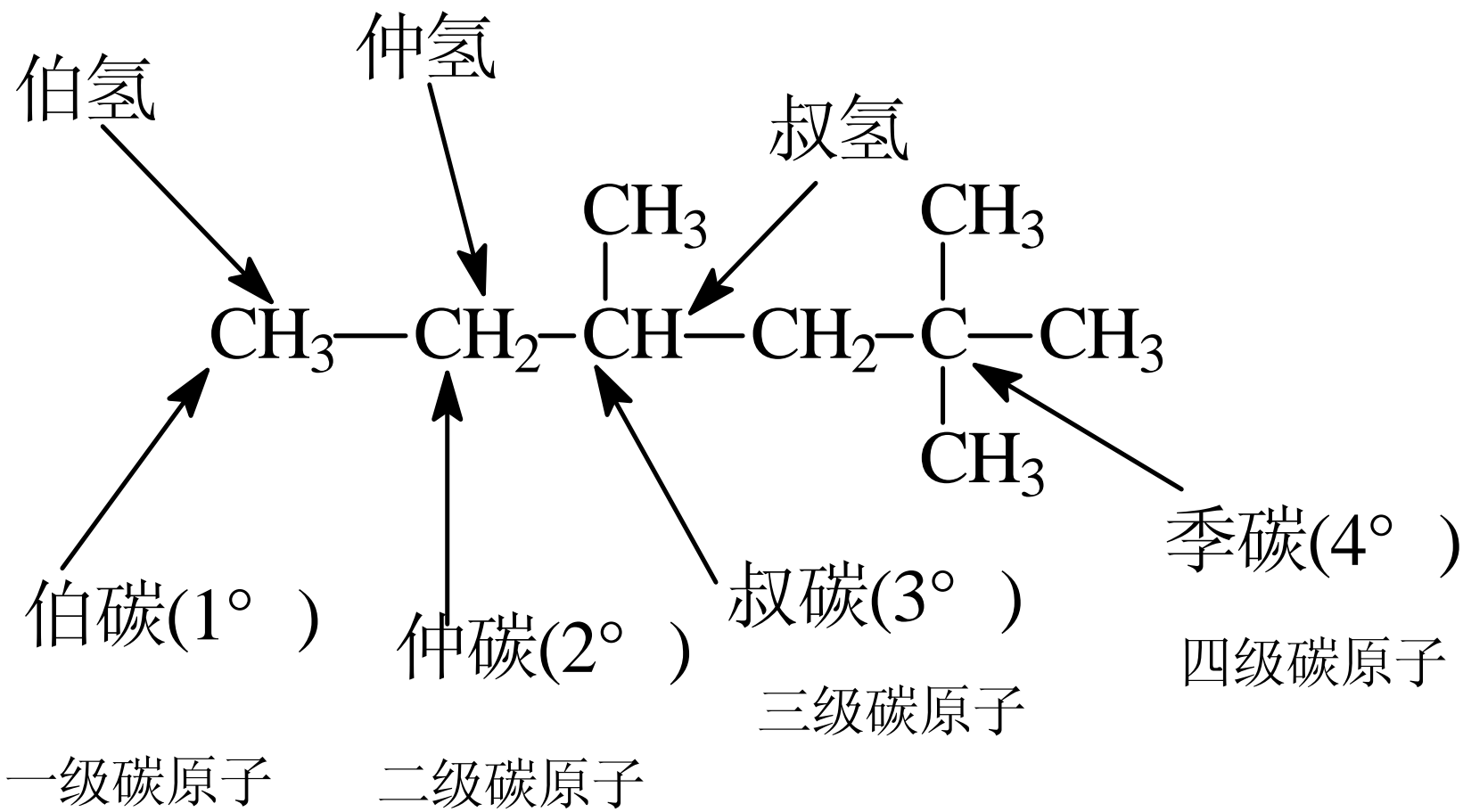


- 碳原子都是 sp^3 杂化，呈四面体结构
- 键角约为 109.5°
- C—C 键的平均键长为 154pm ，C—H 键的平均键长为 110pm





碳原子的级





2.4 烷烃的命名





烷烃的命名

- 1. 系统命名法
- 2. 习惯命名法（普通命名法）
- 3. 衍生物命名法
- 4. 俗名





1. 系统命名法

- **IUPAC命名法**
- **中文系统命名法(CCS):** 由中国化学会根据**IUPAC命名法**的原则, 结合中文特点而制定的





直链烷烃的命名

- 按照分子中所含的碳原子数而称为“某烷”
- 碳原子数在十个以下的，用天干（甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸）来表示
- 碳原子数在十个以上的，用中文数字十一、十二、十三……来表示





支链烷烃的命名

- ▶ 选主链—母体
- ▶ 编号
- ▶ 取代基的编号、合并、列出次序
- ▶ * 取代基的列出次序在中英文命名中所依据的原则不同，英文按取代基字母顺序，中文按“次序规则”





次序规则

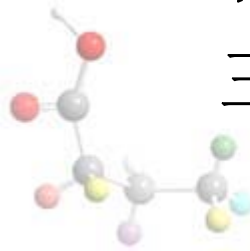
- 次序规则是为了表达某些化合物的立体化学关系而制定的判别原子或基团排列顺序的方法
- 中文系统命名法借用次序规则来规定取代基在命名中的列出顺序





次序规则的主要内容

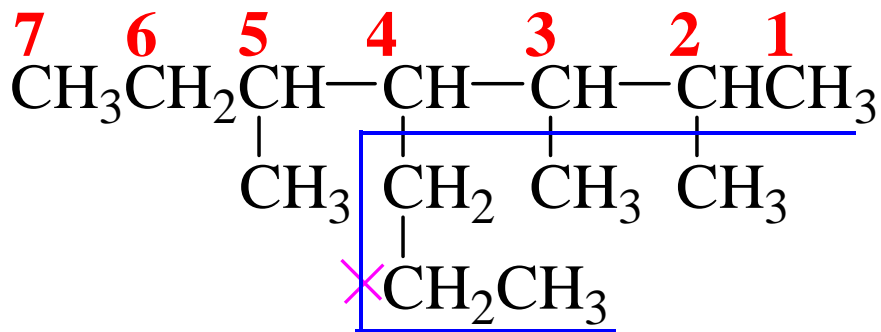
- ▶ 原子序数大的次序大，原子序数小的次序小，同位素中质量高的次序大。
- ▶ **I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > D > H**
- ▶ 如果原子团的第一个原子相同，则比较与它相连的其它原子（第二个原子）的原子序数大小，其它依次类推。
- ▶ 含有双键或叁键的原子团，可以认为连有二个或三个相同的原子。





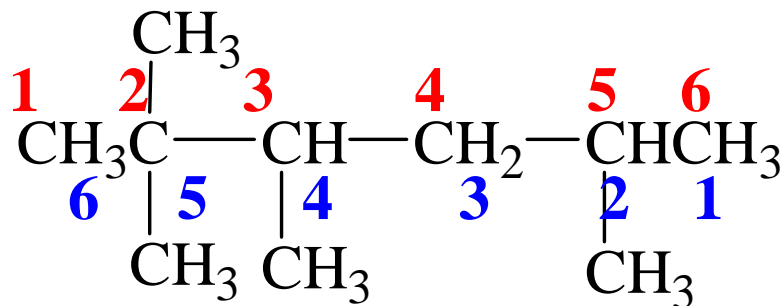
主链及编号

➤ 选择含取代基最多的最长碳链



2, 3, 5-三甲基-4-丙基庚烷

➤ 最低系列原则



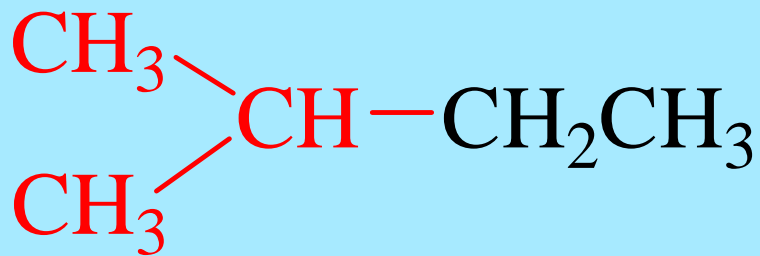
2, 2, 3, 5-四甲基己烷



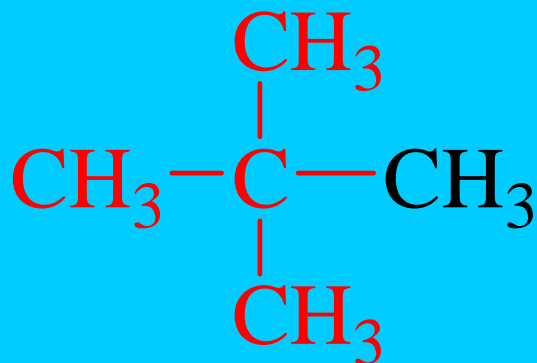


2. 习惯命名法（普通命名法）

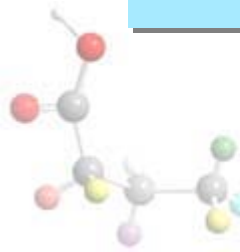
- 直链烷烃命名为正某烷
- 带支链的烷烃用“异”，“新”等区别



异戊烷



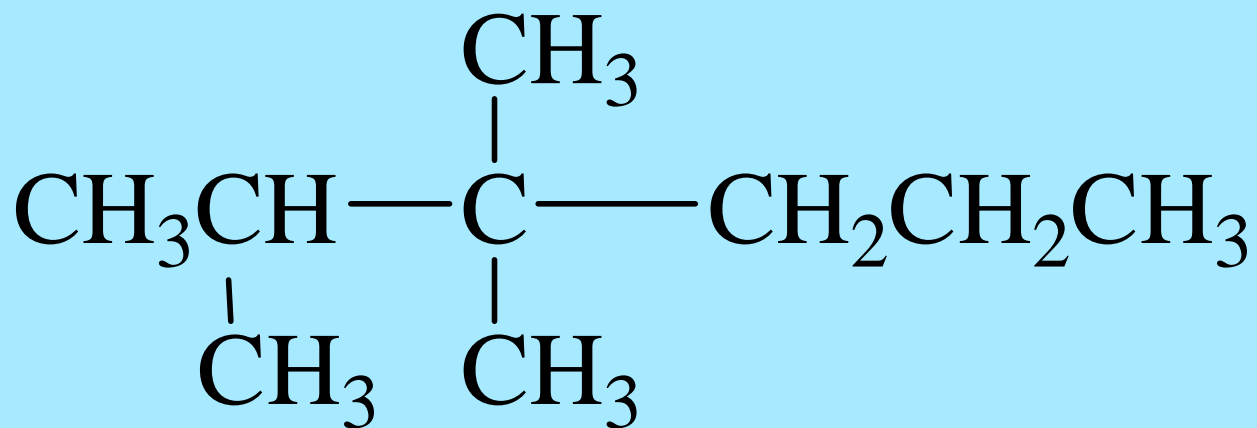
新戊烷





3. 衍生物命名法

- 以甲烷为母体，其它为取代基命名



二甲基正丙基异丙基烷





4. 俗 名

➤ 根据其来源而命名，如甲烷又称沼气





2.4 烷烃的构象





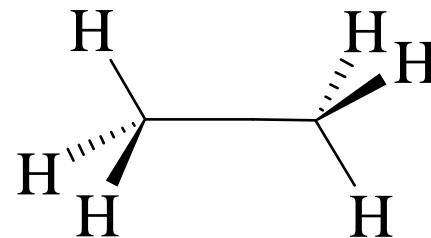
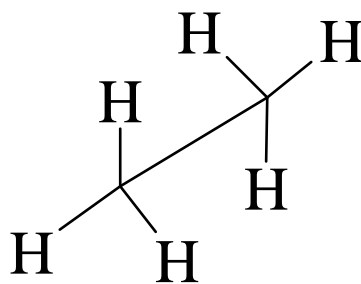
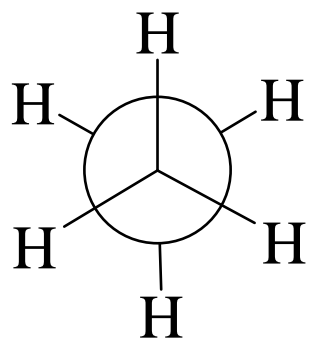
- **构象：** 由单键旋转所产生的分子中原子或基团在空间的特定排列形式。
- **构象异构体：** 由单键旋转而产生的异构体。
- 单键旋转会产生无数个构象，它们互为构象异构体。





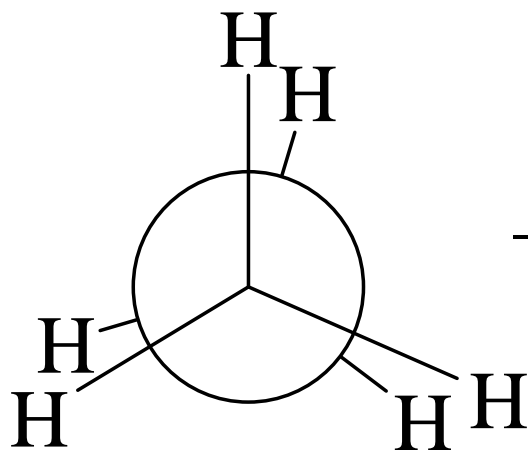
乙烷的构象

- ▶ 构象式的表达方式：
 - ▶ Newman (纽曼) 投影式
 - ▶ 锯架式
 - ▶ 伞式

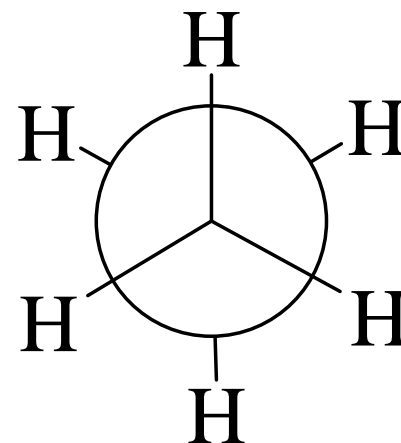
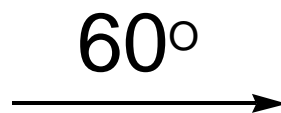




重叠式构象与交叉式构象



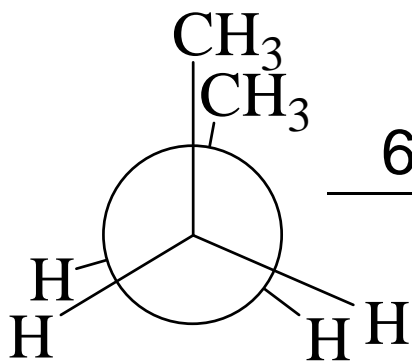
重叠式构象



交叉式构象



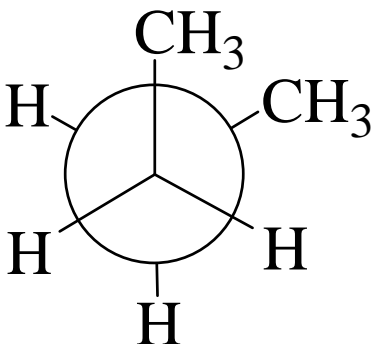
丁烷的构象



1

全重叠式

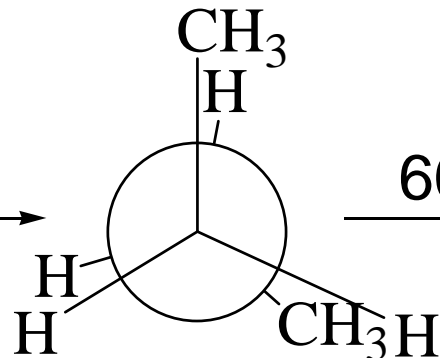
60°



2

邻位交叉式

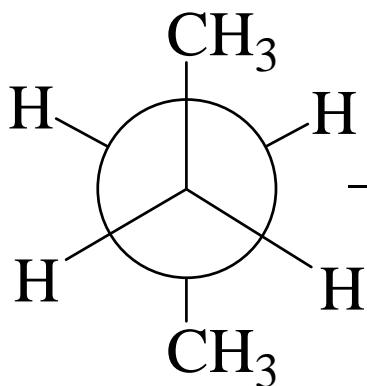
60°



3

部分重叠式

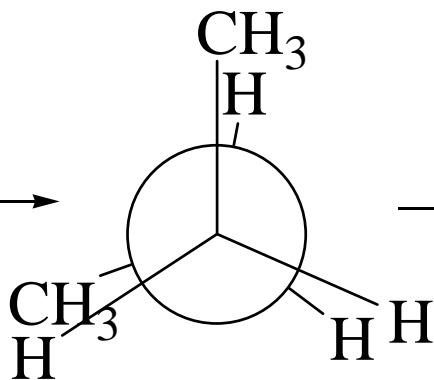
60°



4

对位交叉式

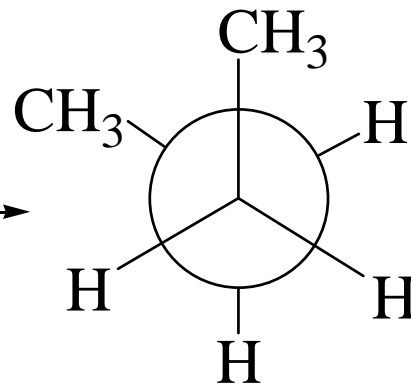
60°



5

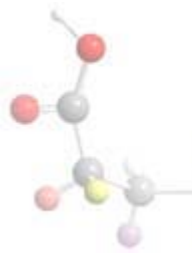
部分重叠式

60°



6

邻位交叉式





2.5 烷烃的物理性质





物理性质

- 物理性质—不需要发生化学变化就表现出来的性质
- 外观：状态、颜色、气味
- 物理常数： mp , bp , n_D , $[\alpha]_D$, d_4 , 溶解度





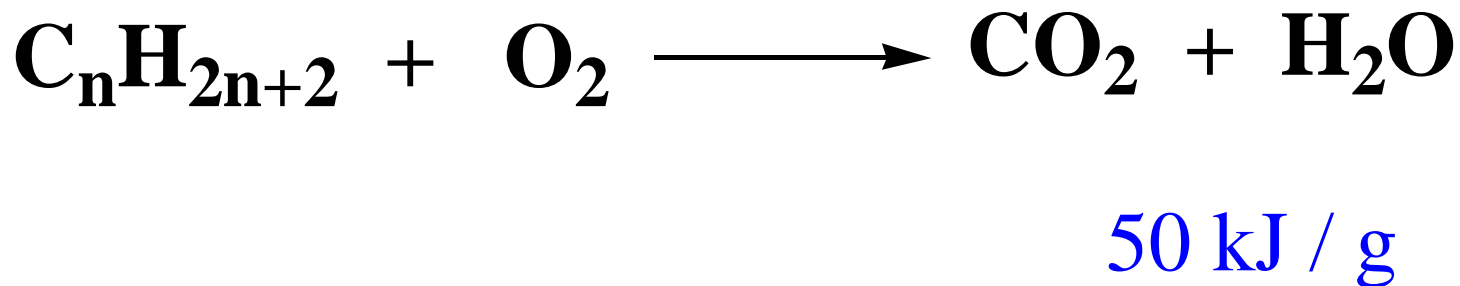
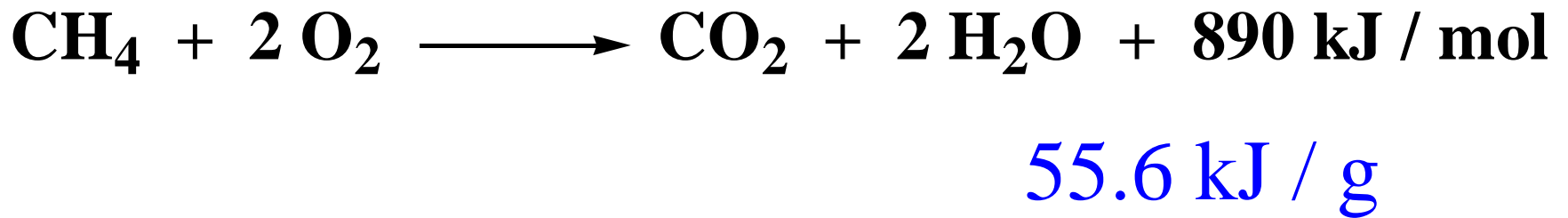
2.6 烷烃的化学性质





1. 氧化反应

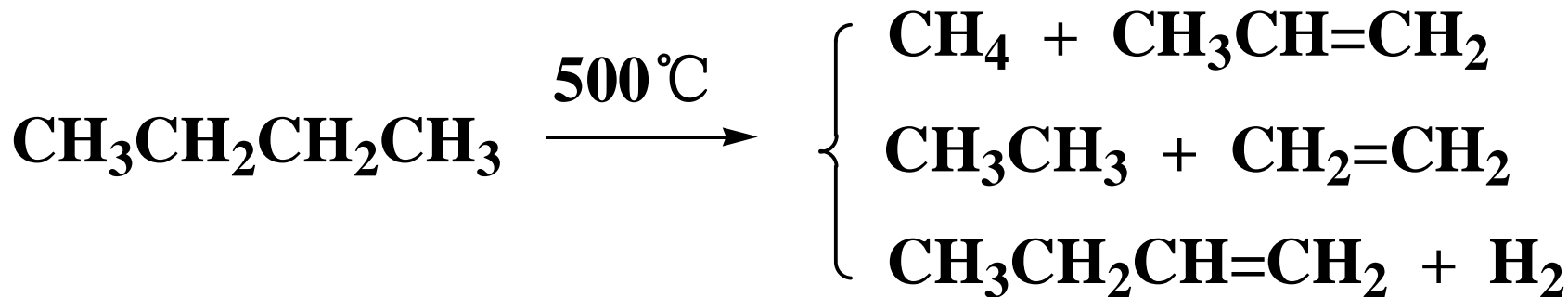
氧化反应：分子中氧原子增多或氢原子减少的反应。





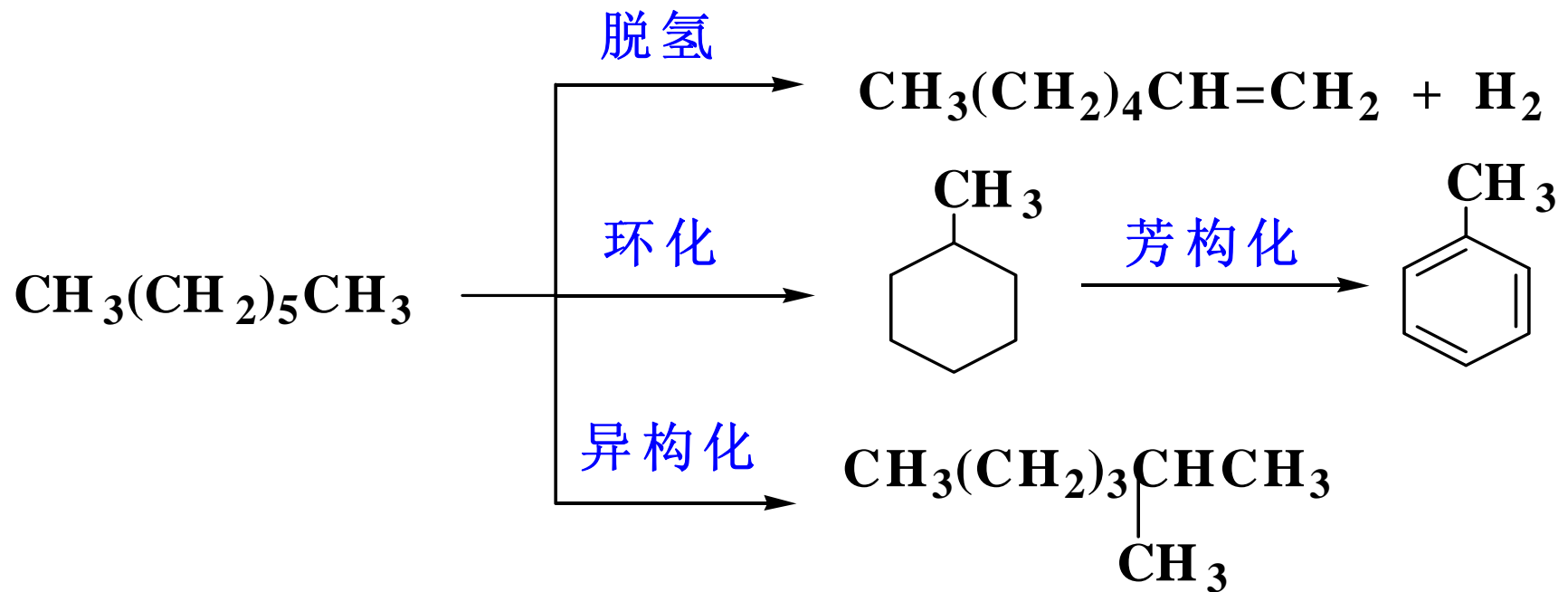
2. 裂化和裂解

- 裂化—隔绝空气加压加热(500~700°C), 断裂成小分子
- 催化裂化—在催化剂存在下的裂化, 温度较低(400~500°C)



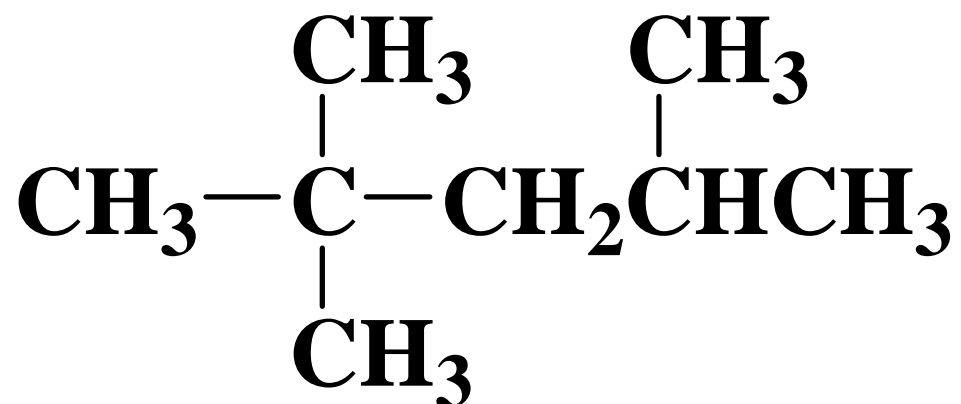


裂化伴随脱氢、环化和异构化：





异辛烷



辛烷值 = 100





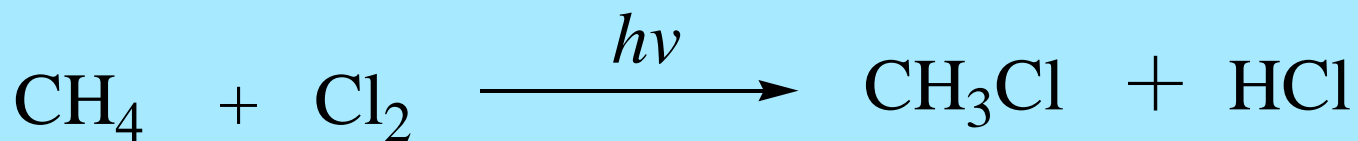
裂解——深度裂化 (>700°C)

- 裂解的目的不是提高汽油的产量和质量，而是为了获得更多的三烯、三苯、乙炔和萘这8种基本有机化工原料。
- 三烯：乙烯、丙烯、丁二烯
- 三苯：苯、甲苯、二甲苯

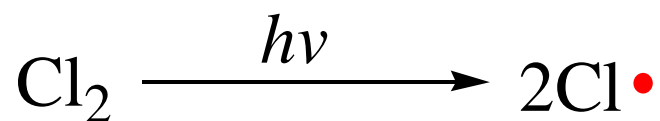




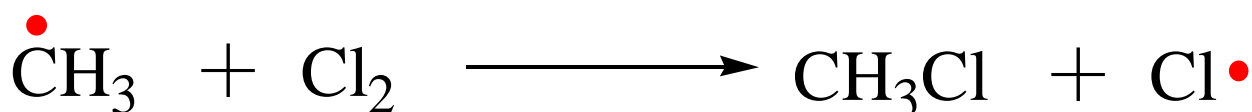
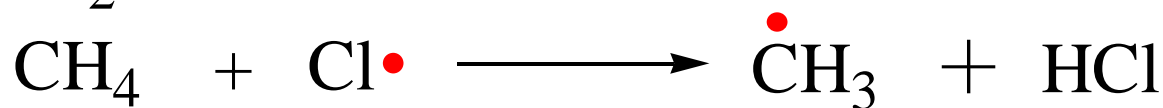
3. 烷烃的卤化



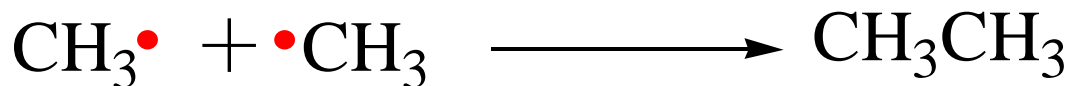
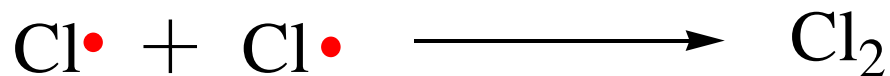
反应机理



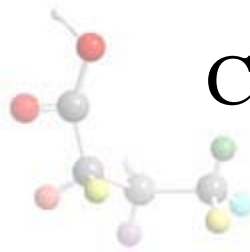
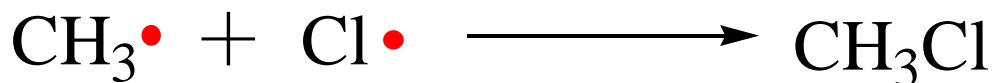
链引发



链增长

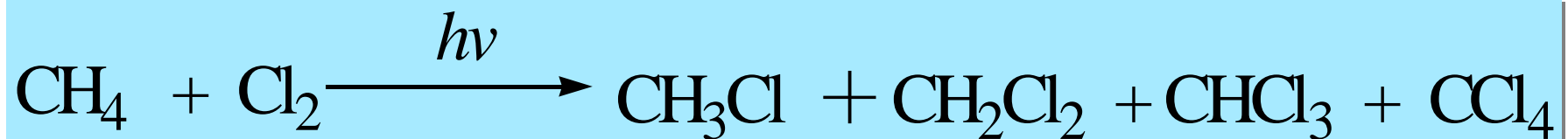


链终止





甲烷氯化反应的产物





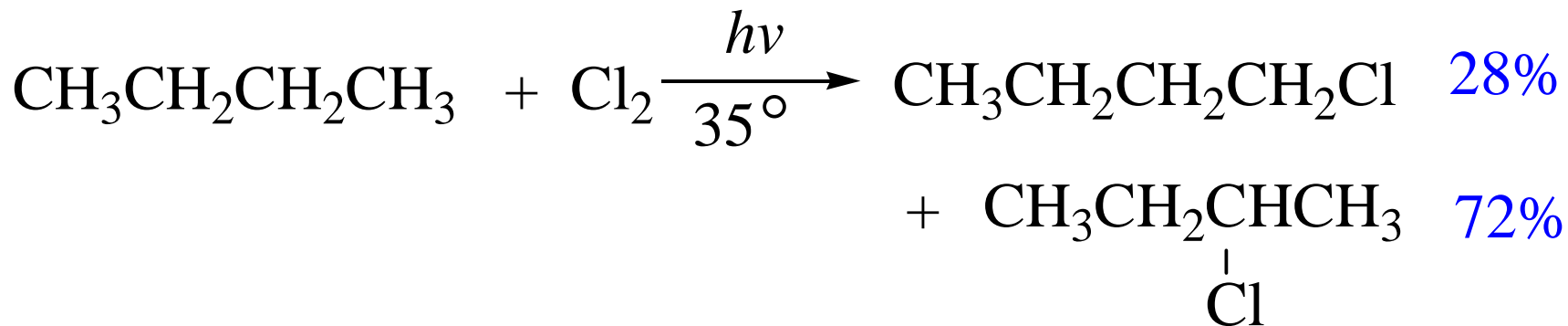
反应活性

- 氯化和溴化是常用反应
- 氟化反应大量放热，难以控制
- 碘化反应吸热，反应很慢
- $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

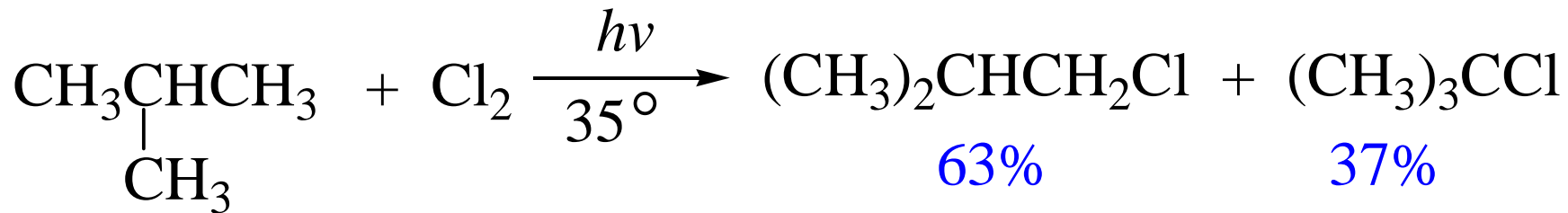




反应的选择性



$$V(1^\circ\text{H}) : V(2^\circ\text{H}) = 28 / 6 : 72 / 4 = 1 : 4$$

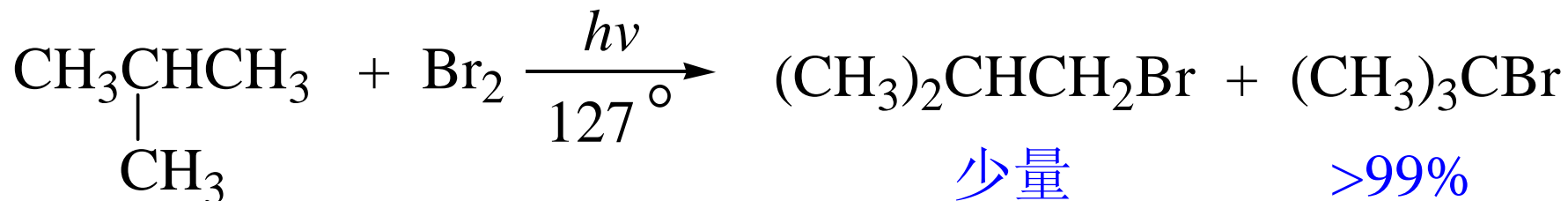
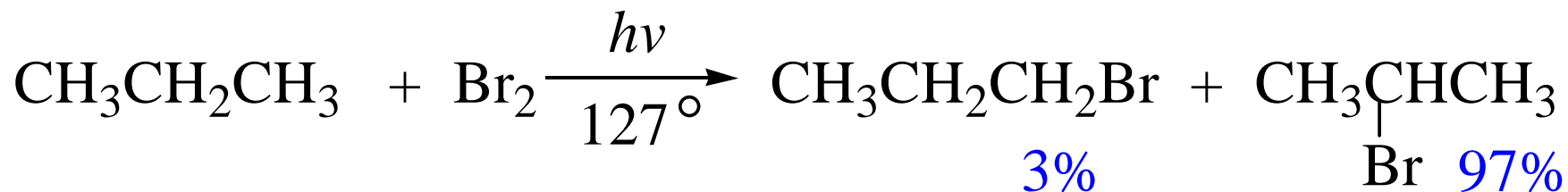


$$V(1^\circ\text{H}) : V(3^\circ\text{H}) = 63 / 9 : 37 / 1 = 1 : 5.3$$

$$V(1^\circ\text{H}) : V(2^\circ\text{H}) : V(3^\circ\text{H}) = 1 : 4 : 5.3$$



溴化反应的选择性



V(1°H) : V(2°H) : V(3°H) = 1 : 82 : 1600

溴化反应的选择性更好

