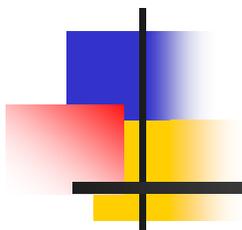


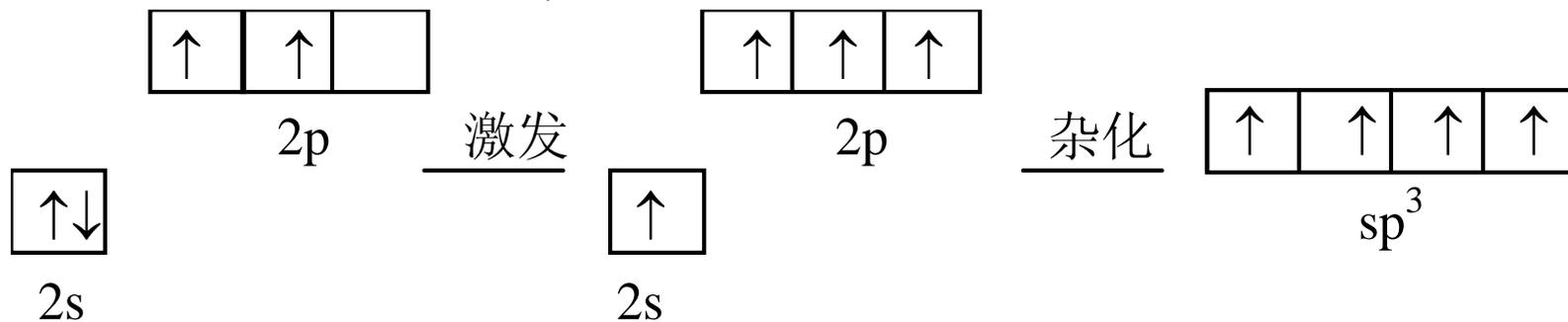
# § 2. 烷 烃



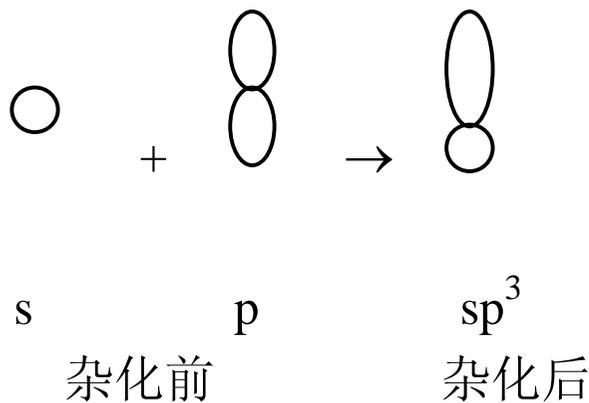
# § 2.1 烷烃的结构及同分异构

## 1. 价键理论及σ键：

### A. σ键的形成

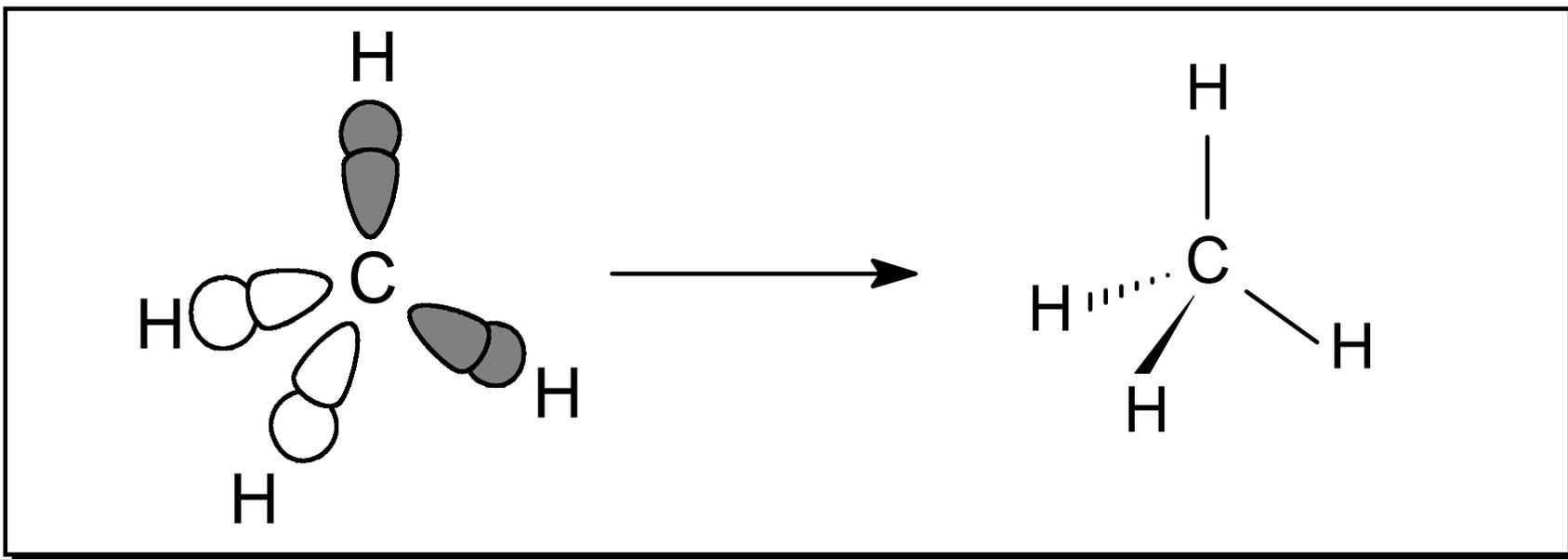


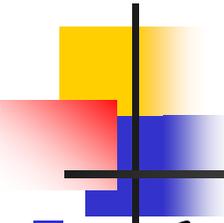
轨道形状



原子形成化学键的原则:

各原子轨道尽可能相隔最远





## 3. $\sigma$ 键的特点

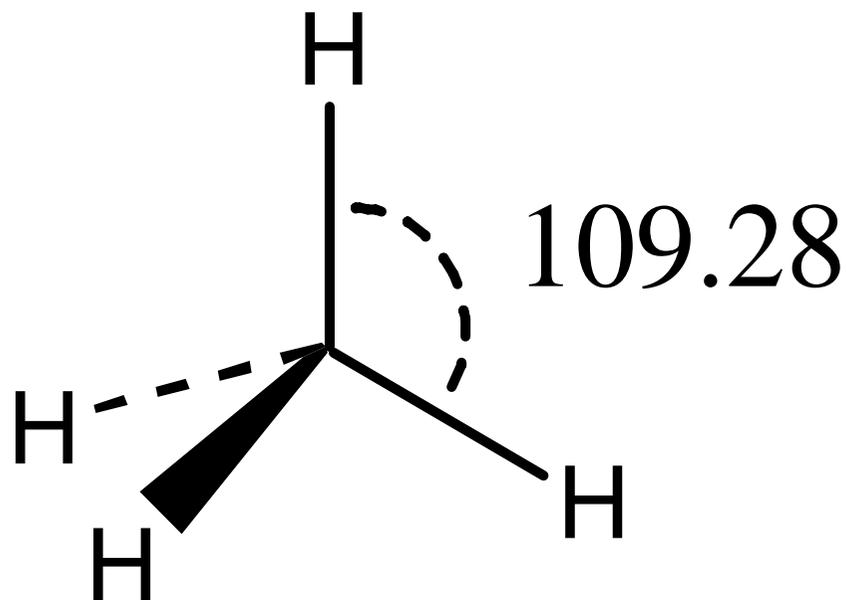
- a. 沿键轴方向重叠
- b. 电子云成筒型分布
- c. 可以任意旋转

## 4. 化学键的有关概念

- a. 键角: 键与键之间的夹角, 甲烷 C-H 键角  $109.5^\circ$
- b. 键长: 成键原子核之间的距离, C-H  $0.11\text{nm}$
- c. 键能: 断裂(形成)一个化学键所需要(放出)的能量, C-H  $439.3\text{ kJ/mol}$

## 2. 烷烃的结构

### A. 甲烷的结构

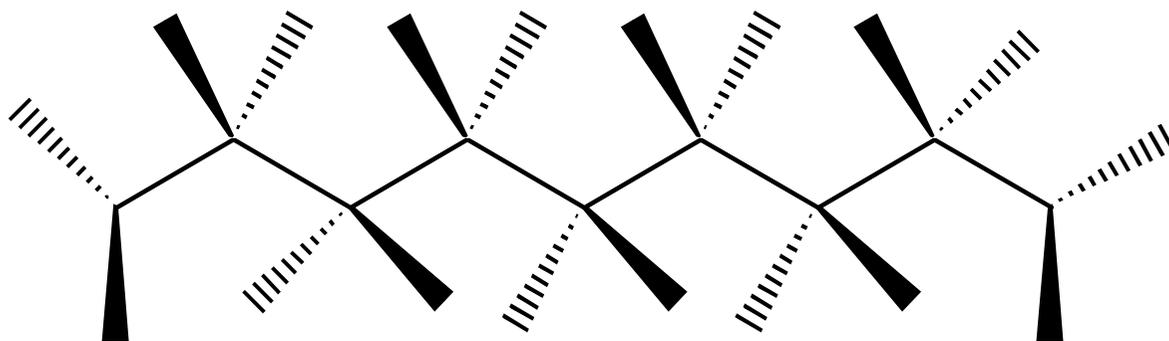


由于烷烃中的碳原子是 $sp^3$ 杂化

## 2. 烷烃的结构

每个碳都以四面体形式存在

如：



## 3. 烷烃的同分异构

A. 同分异构：分子式相同但分子结构不同

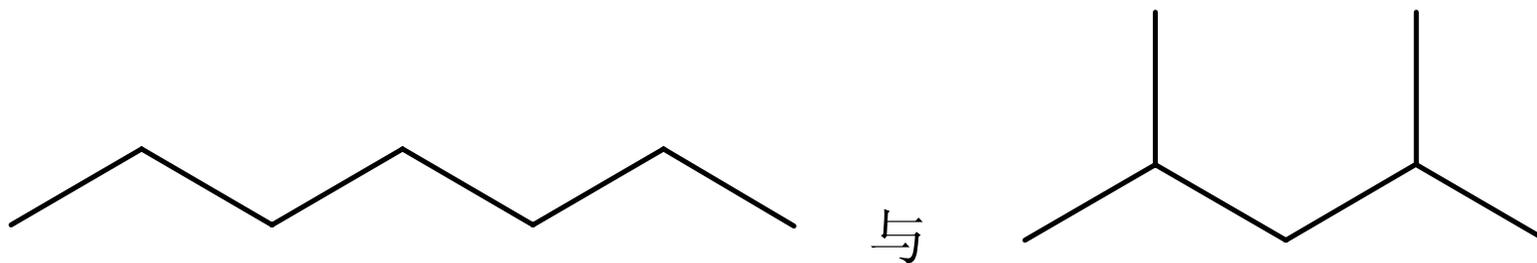
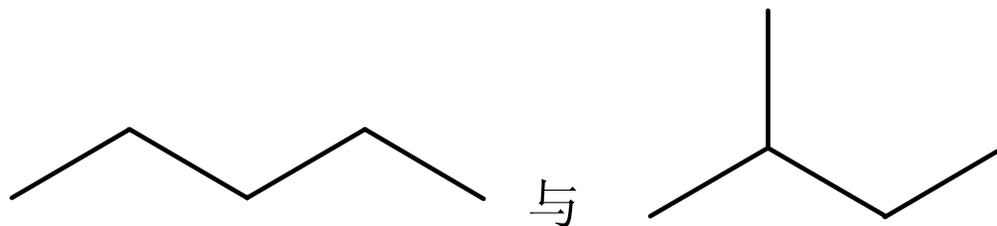
同分异构可大致分为**链异构**（骨架异构）

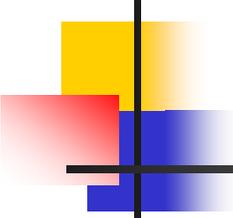
和**官能团异构**

如：官能团异构



骨架异构 (链异构)





## 3. 同系物与同系列

---

CH<sub>4</sub> 中的 H 被 -CH<sub>3</sub> 取代 CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> 中的 H 被 -CH<sub>3</sub> 取代 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

形成一个可以用  $C_nH_{2n+2}$  表示的系列

- 这样一系列的化合物称为同系列。
- 同系列中每个化合物之间互称同系物。

## § 2.2 烷烃的命名

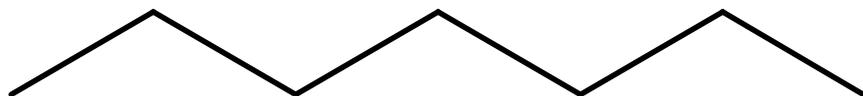
### 1. 普通命名法:

有多少个碳就称其为某烷

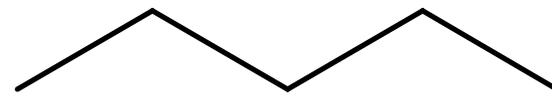
C10以内: 甲乙丙丁戊己庚辛壬癸

C10以上: 十一 十二.....

如:



庚烷



戊烷

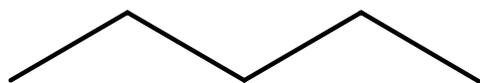
如有支链, 用字头正, 异, 新, 来区分

**正** - 表示无支链，即直链烷烃。

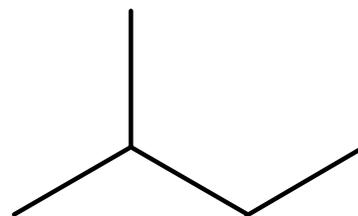
**异** - 表示在第二个碳上有一个甲基支链。

**新** - 表示在第二个碳上有两个甲基支链。

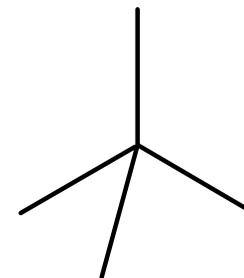
如：



正戊烷

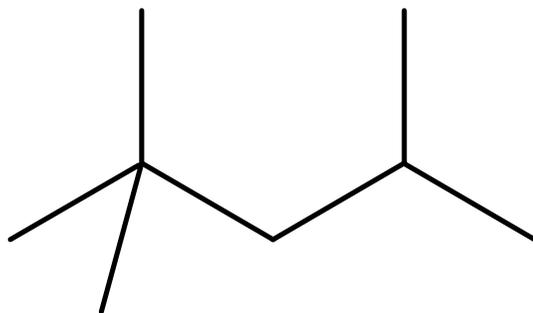


异戊烷



新戊烷

特例：

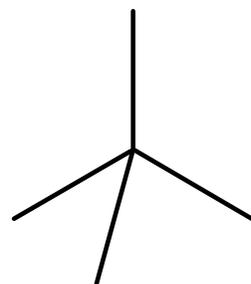
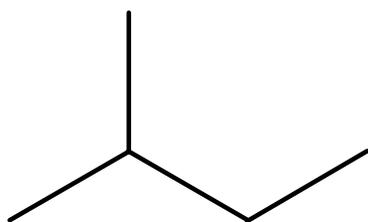


异辛烷

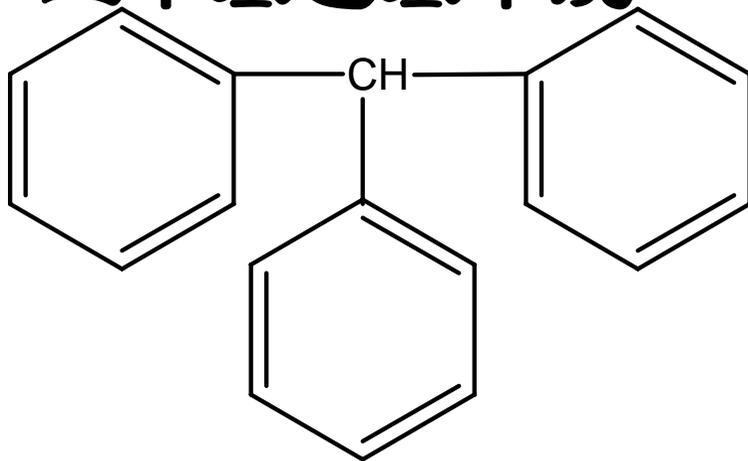
## 2. 合理命名法：

把所有的烷烃都看作是甲烷的衍生物，选级别最高的碳作为甲烷的母碳，称为某某甲烷。

如：

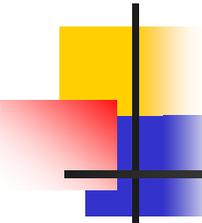


二甲基乙基甲烷



四甲基甲烷

三苯甲烷



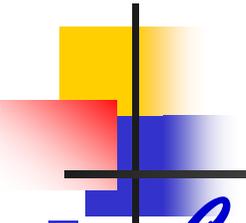
## 碳的分级及烷基的命名

碳的分级：1级碳（伯碳）—与一个碳相连

2级碳（仲碳）—与两个碳相连

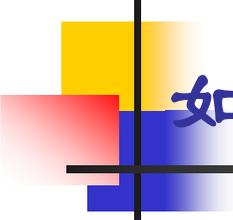
3级碳（叔碳）—与三个碳相连

4级碳（季碳）—与四个碳相连



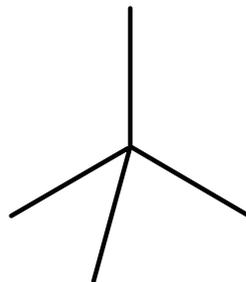
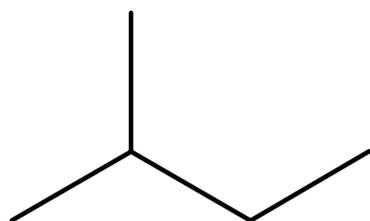
## C. H原子的分类

- 与一个碳相连的碳称为一级碳，伯碳， $1^\circ\text{C}$ ，  
上面的氢为 $1^\circ\text{H}$ ；
- 与两个碳相连的碳称为二级碳，仲碳， $2^\circ\text{C}$ ，  
上面的氢为 $2^\circ\text{H}$ ；
- 与三个碳相连的碳称为三级碳，叔碳， $3^\circ\text{C}$ ，  
上面的氢为 $3^\circ\text{H}$ ；
- 与四个碳相连的碳称为四级碳，季碳， $4^\circ\text{C}$

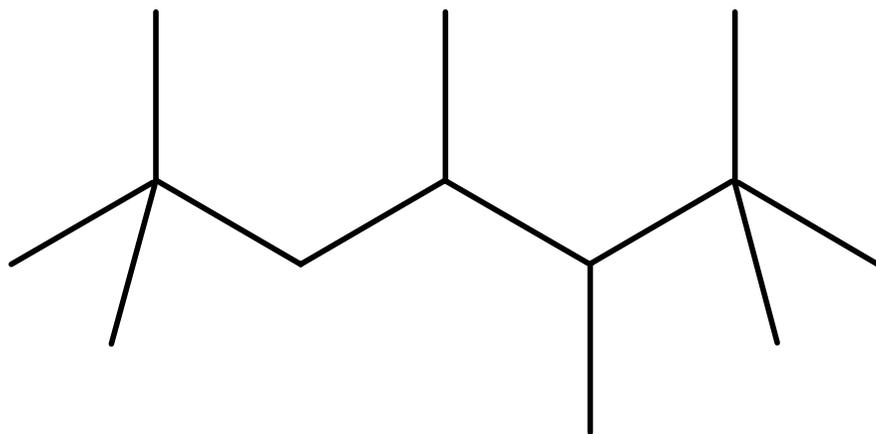


如：

---



三个伯碳，一个仲碳， 四个伯碳， 一个季碳  
一个叔碳



## 烷基的命名

烷基：烷烃去掉一个氢所剩的含一个自由价的部分

命名：将烷字改成基字

如： $\text{CH}_3-$  甲基；  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  乙基



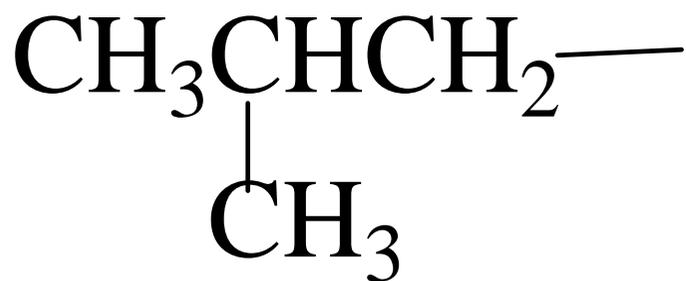
(正) 丙基

异丙基

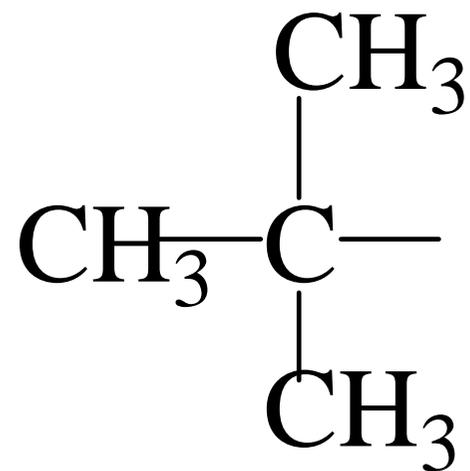


(正) 丁基

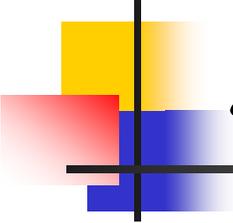
仲丁基



**异丁基**



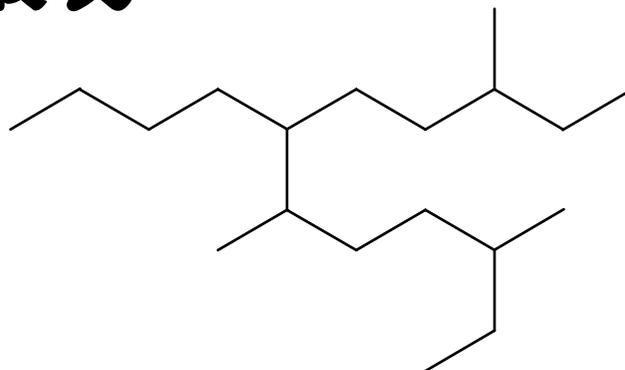
**叔丁基**



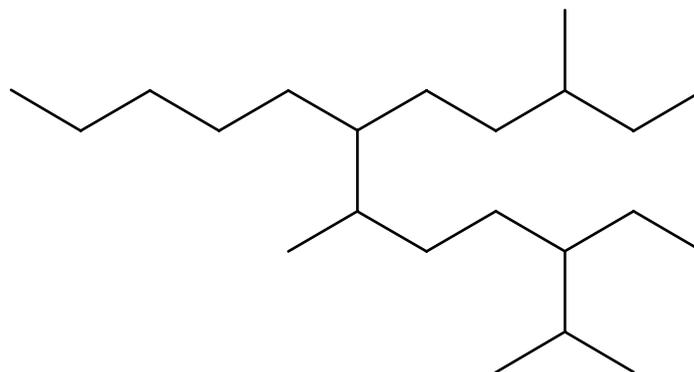
### 3. 系统命名法 (IUPAC) :

---

要点：A. 最长

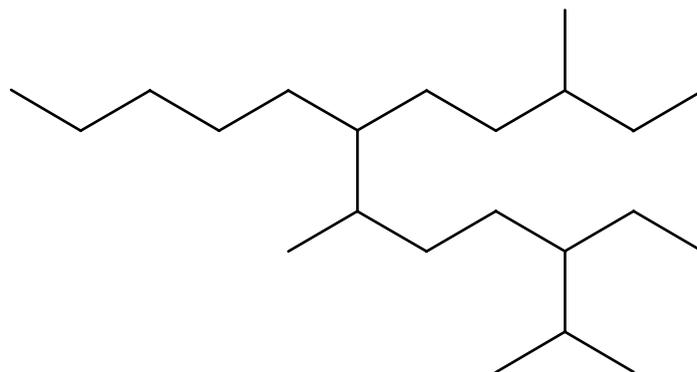


B. 最多



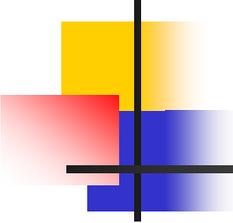
C. 最小

---



D. 最简

2, 6, 10 - 三甲基 - 3 - 乙基 - 7 - 正戊基  
十二烷



## § 2.3 烷烃的异构现象

---

同分异构 {

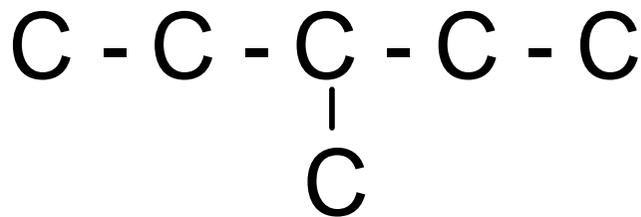
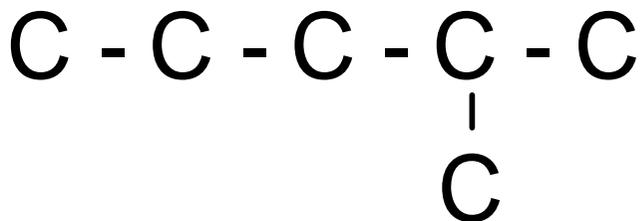
- 构型异构 {
  - 碳链异构, 官能团异构
  - 几何异构 (顺反异构)
  - 旋光异构 (立体异构)
- 构象异构: 由于C-C键的旋转而产生的异构

# 1. 碳链异构

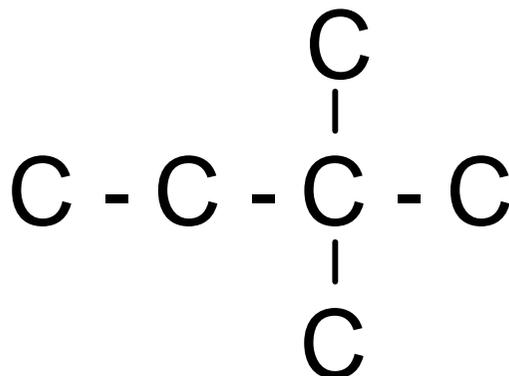
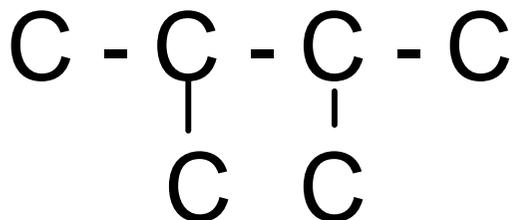


写出最长直链  $C-C-C-C-C-C$

取一个碳作为取代基

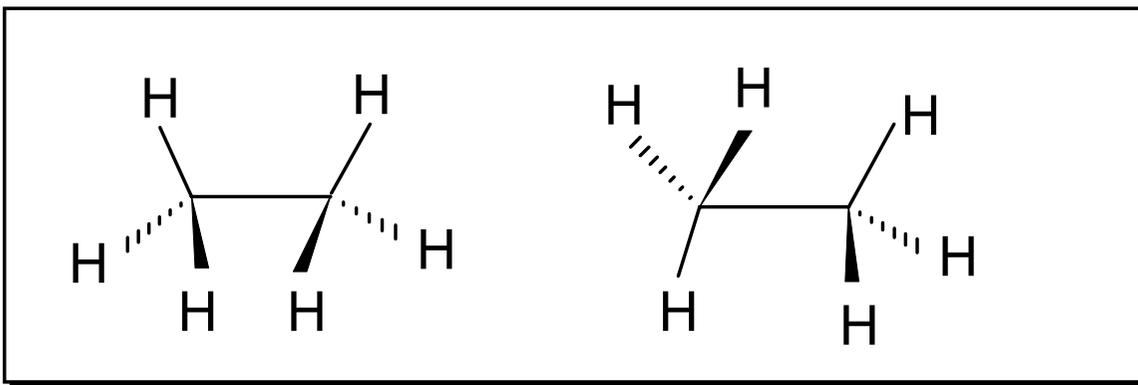


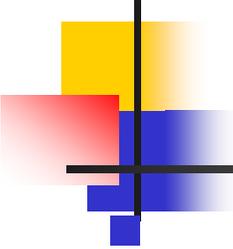
取两个碳作为取代基



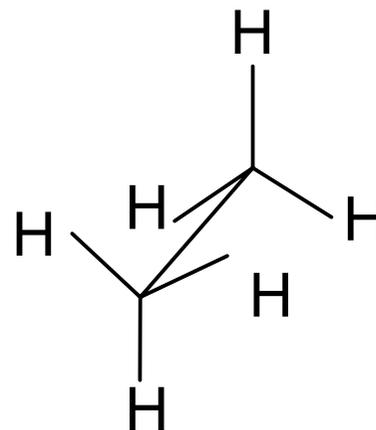
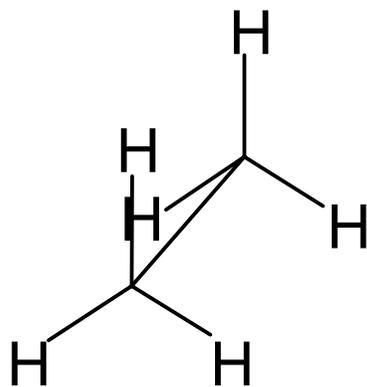
## 2. 构象异构

- A. 构象：因单键旋转而导致的分子中各原子或基团的相对位置的不同
- B. 构象异构：单键旋转而产生的异构体
- C. 构象的表示方法：
  - a. 伞形式：

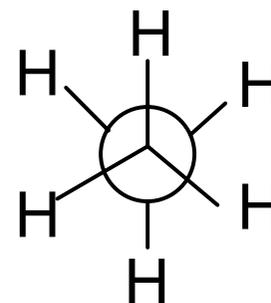
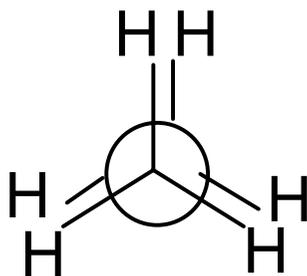




b. 锯架式:

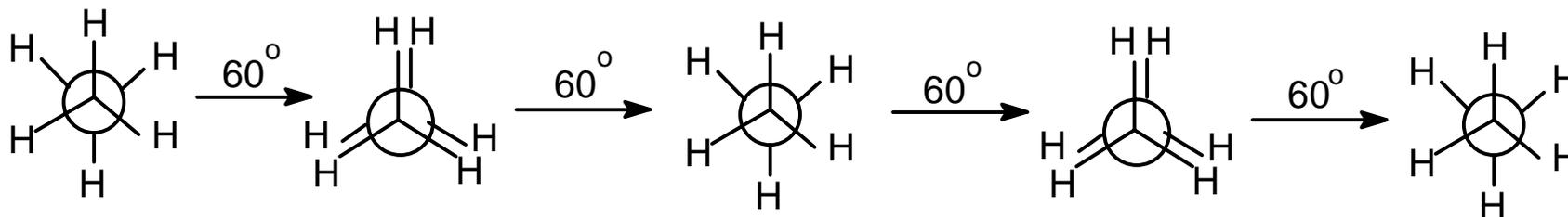


c. 纽曼式:



## D. 构象与分子能量的关系

### ■ a. 乙烷:



交叉

重叠

交叉

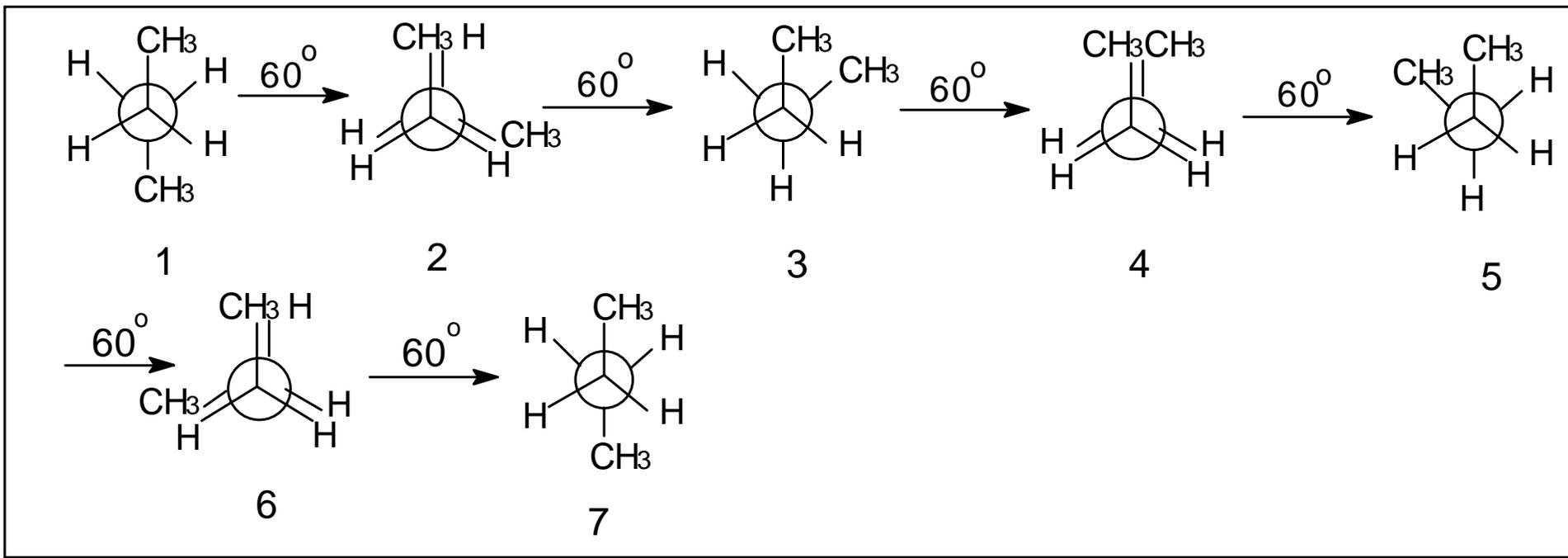
重叠

交叉

转动能垒  $12.1 \text{ kJ/mol}$   
室温下自由旋转  
交叉式是优势构象

# 6. 丁烷:

对位交叉式 半重叠式 邻位交叉式 全重叠式 邻位交叉式



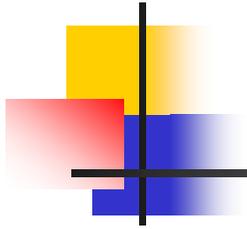
半重叠式 对位交叉式

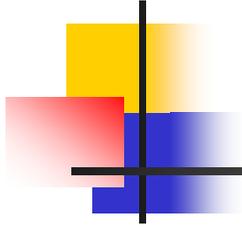
总结: 对位交叉式是稳定构象(优势构象)

## § 2.4 烷烃的物理性质

物理性质 { 感官性质：状态、 气味、 颜色  
物理常数：比重 熔点 沸点 比旋光度

- 熔点及沸点的变化规律
- 重点是同碳数的烷烃的熔点及沸点变化规律

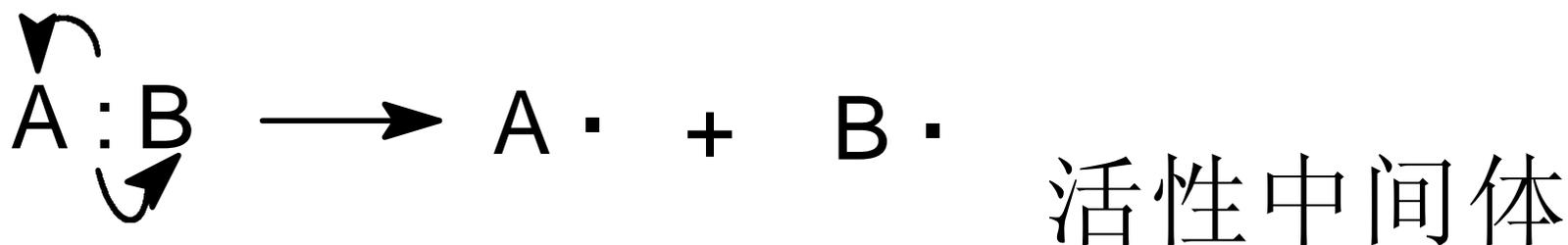




- 烷烃状态
- C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 气体
- C<sub>5</sub>~C<sub>16</sub> 液态 各种油 汽油
- C<sub>17</sub>以上 固态 煤油  
柴油  
润滑油

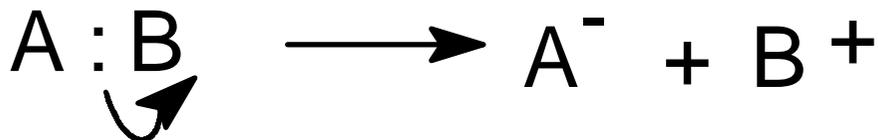
## § 2.5 化学键的断裂与有机反应类型

- 1. 均裂:

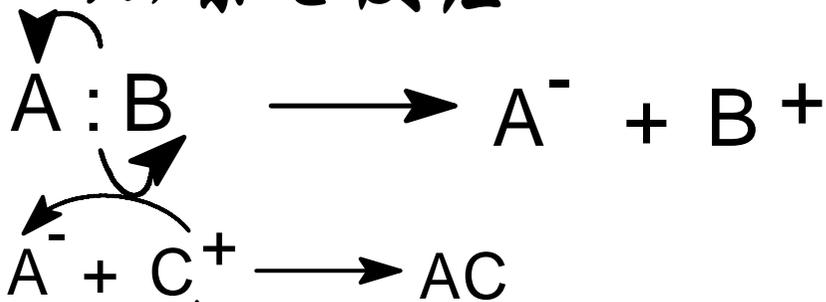


- 自由基: 带单电子的原子或基团。
- 反应类型: 自由基 (型链式) 反应。

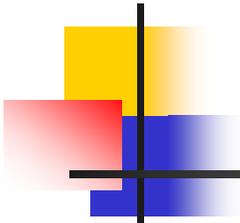
## 2. 异裂:



- 活性中间体: 碳正离子; 碳负离子
- 反应类型:
- A. 亲电反应

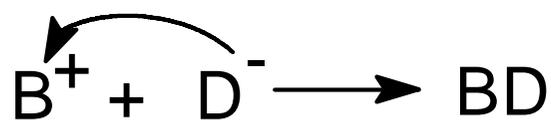
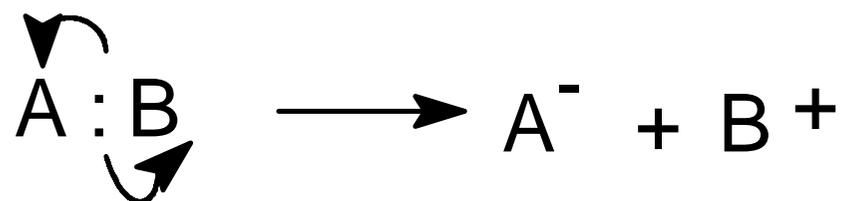


需要电子的试剂, 亲电试剂, 亲电反应

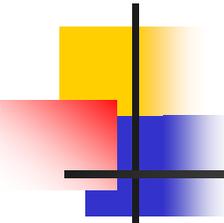


---

■ B. 亲核反应



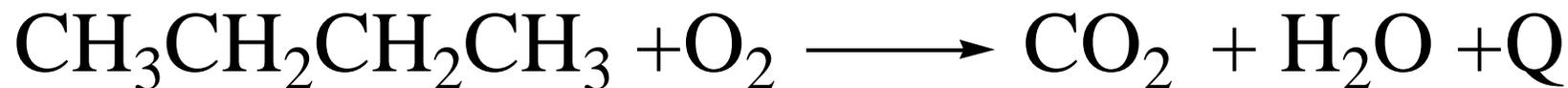
└── 进攻正电荷的试剂, 亲核试剂, 亲核反应



## § 2.6 烷烃的化学性质

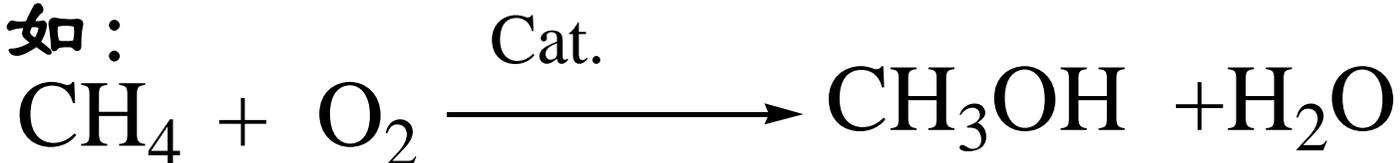
### ■ 1. 氧化:

A. 彻底氧化: 即燃烧, 燃烧热的概念及应用



B. 部分氧化:

如:



## 2. 裂解:

A. 热裂解:  $>750^{\circ}\text{C}$



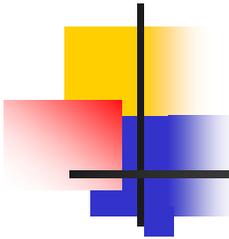
B. 催化裂解: 在催化剂作用下, 在  $<450^{\circ}\text{C}$

3. 卤代: 烷烃与卤素 (重点是  $\text{Cl}_2$  和  $\text{Br}_2$ ) 在光或热作用下反应生成卤代烃的反应

A. 卤代反应选择性:

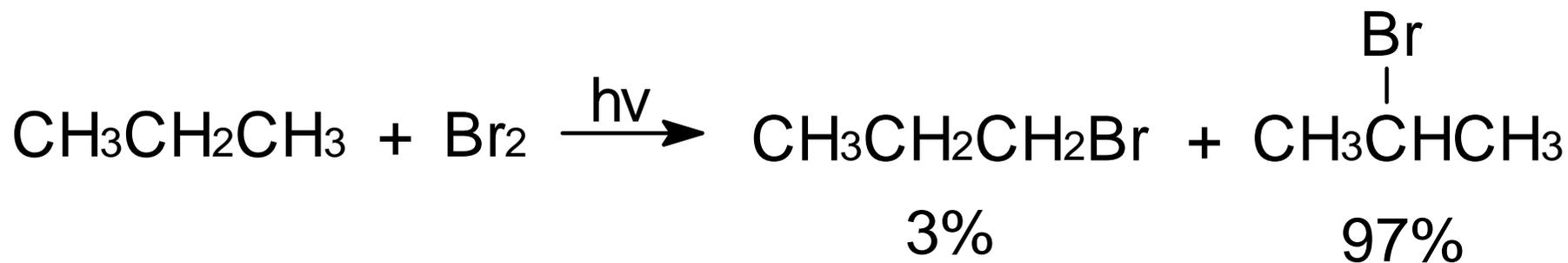
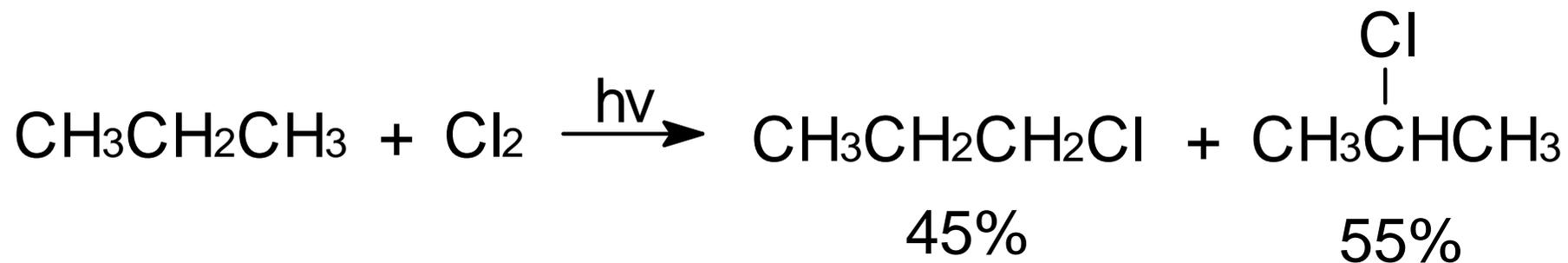
氯代 -  $1^{\circ} : 2^{\circ} : 3^{\circ} \text{H} = 1 : 3.8 : 5$

溴代 -  $1^{\circ} : 2^{\circ} : 3^{\circ} \text{H} = 1 : 82 : 1600$

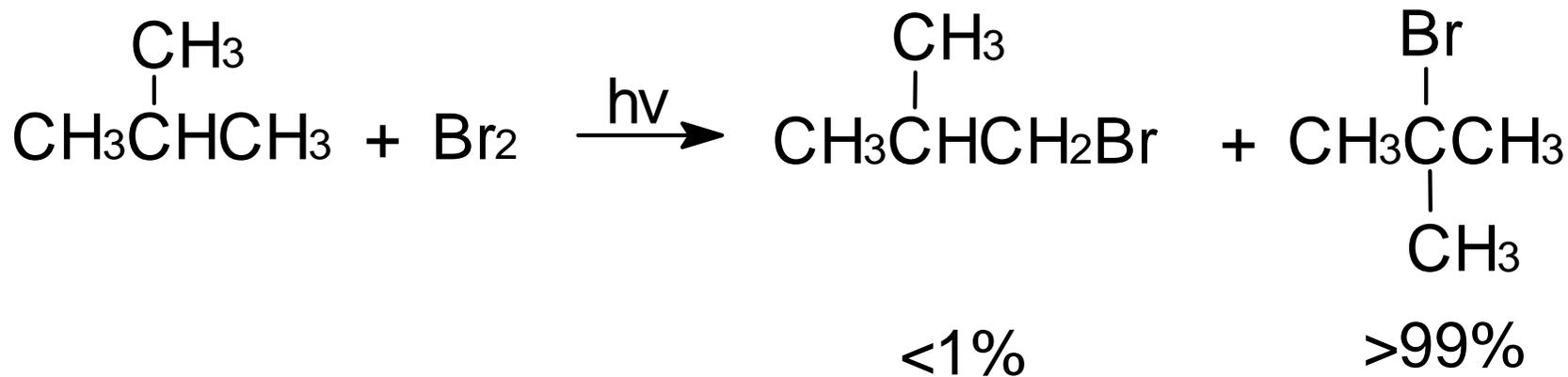
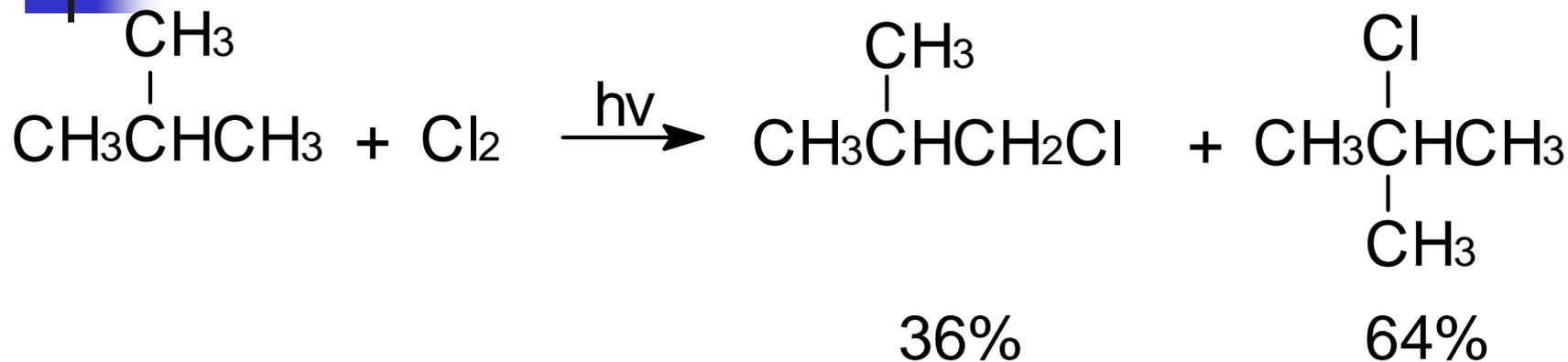


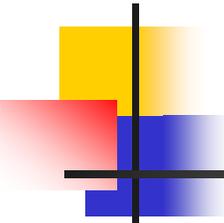
事实：

a. 丙烷卤代：



6. 异丁烷卤代:



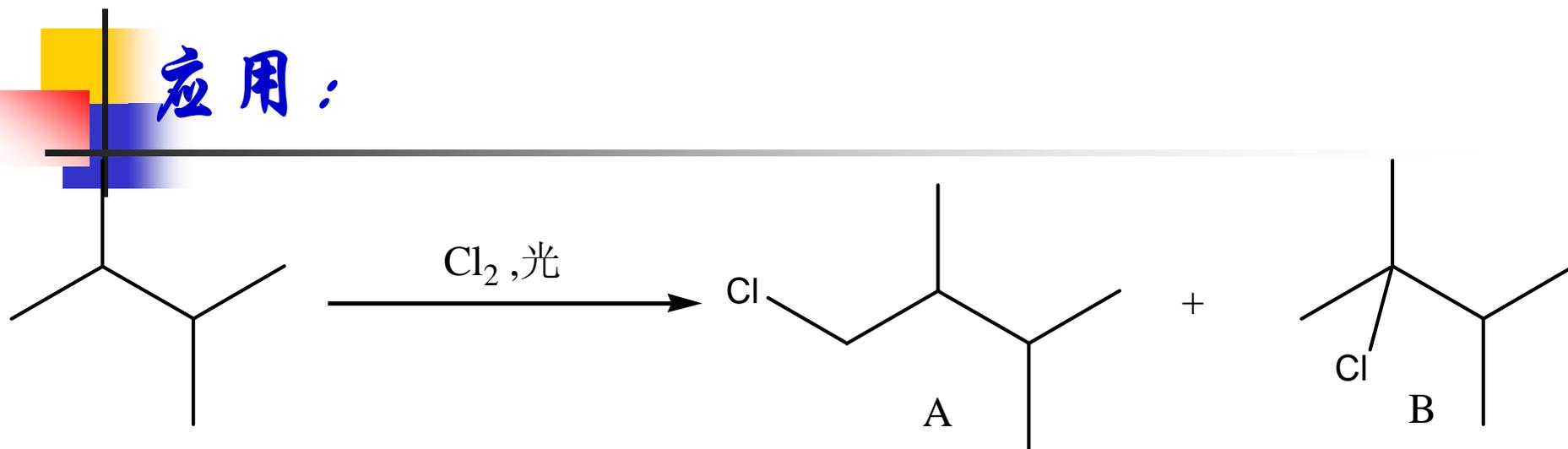


## 8. 活性及选择性

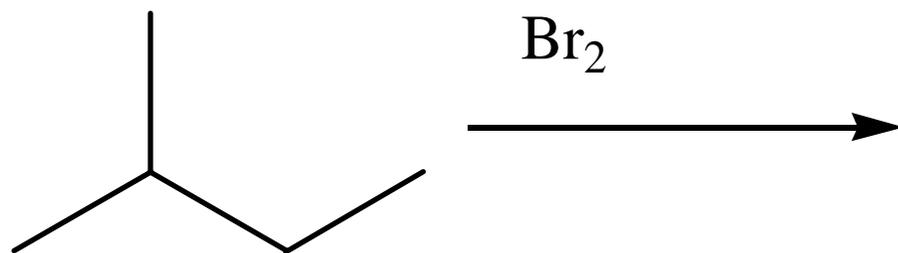
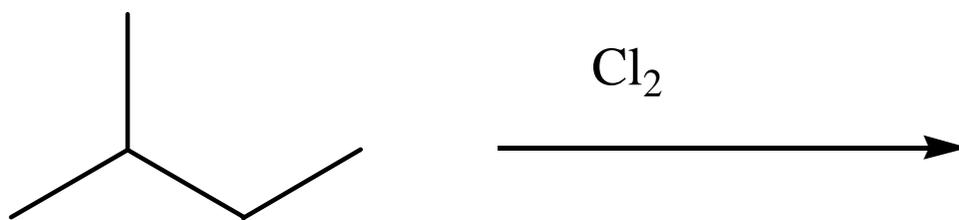
---

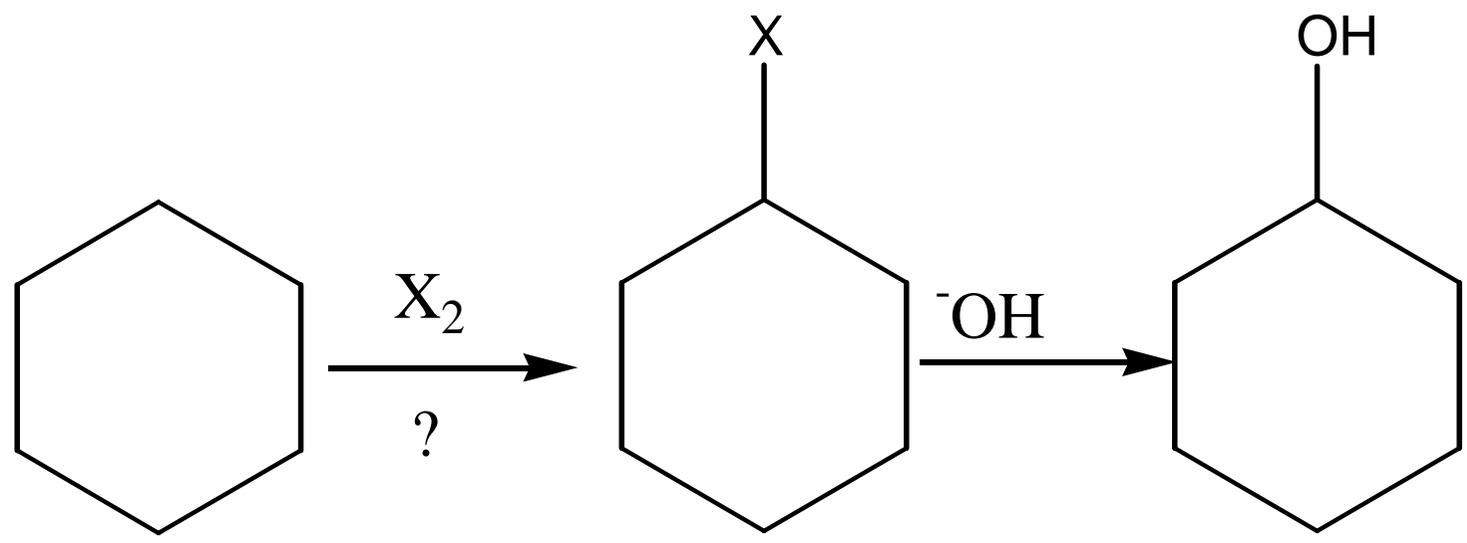
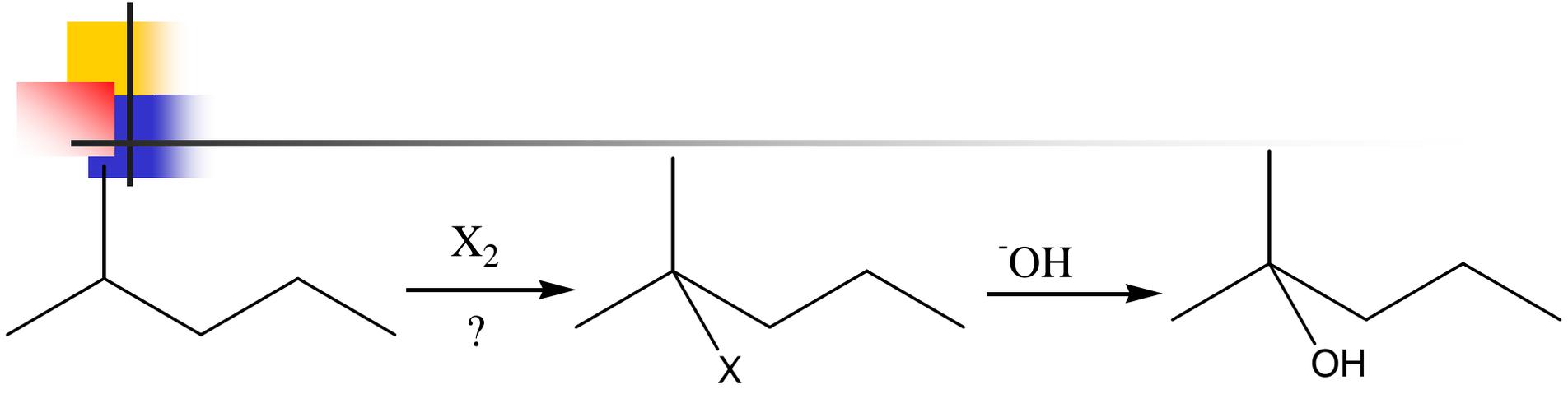
- 1) 活性：反应的难易程度
- 对于烷烃： $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_4$ ;
- 对于卤素： $\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 \gg \text{I}_2$
- 2) 选择性：反应部位的专一程度
- $\text{Br} > \text{Cl}$  为什么?

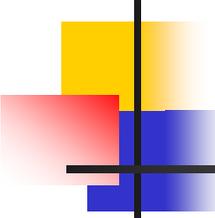
应用:



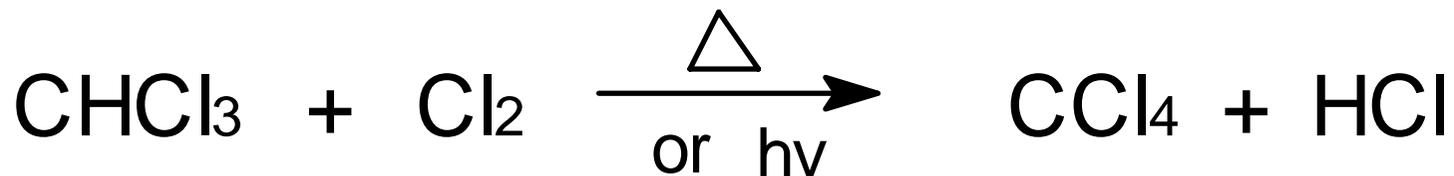
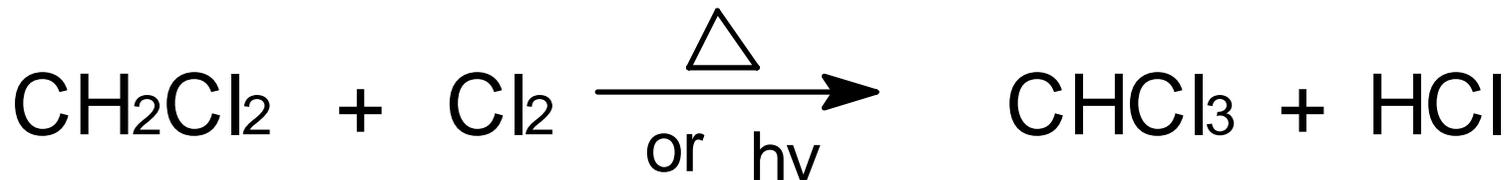
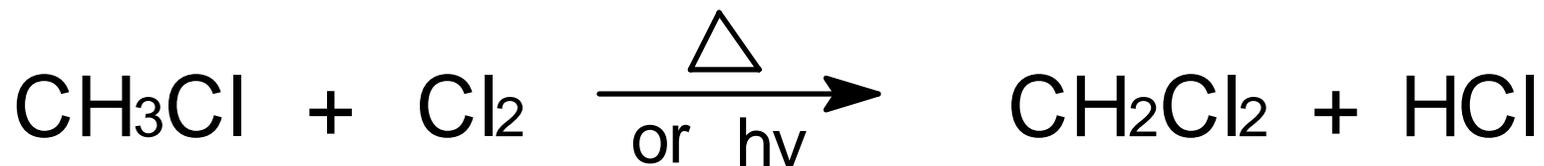
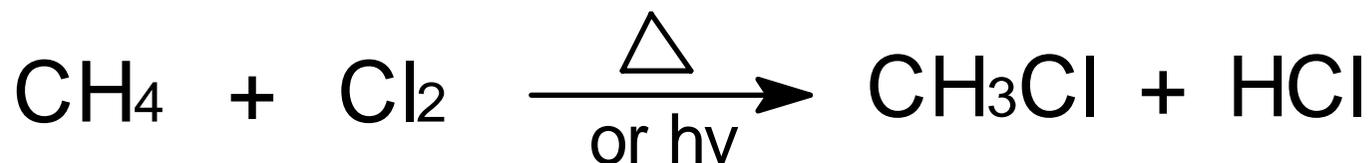
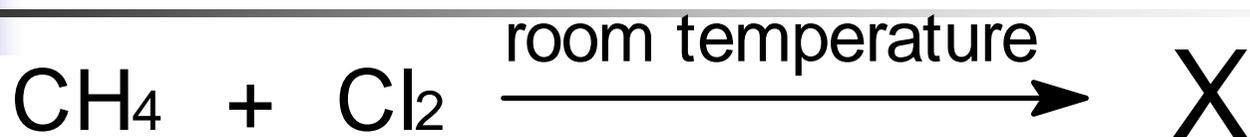
$$A : B = 1 \times 12 : 5 \times 2 = 6 : 5$$



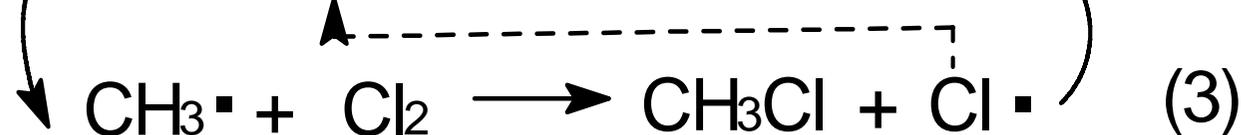


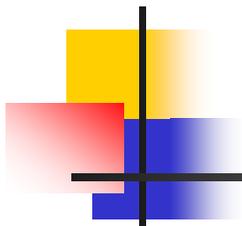


*c.* 机理:



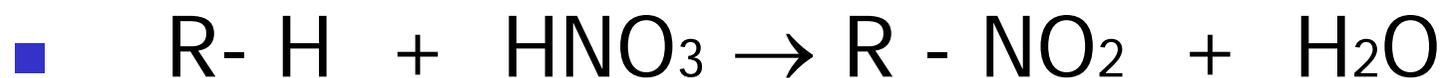
链反应的特点：每一步反应为下一步提供活性中间体。



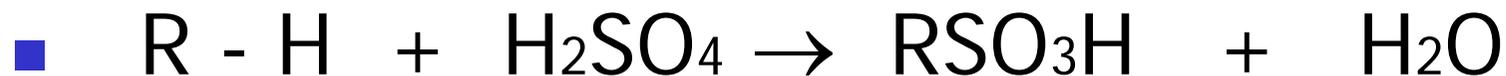


## ■ 4. 烷烃的其它反应

### ■ A. 硝化

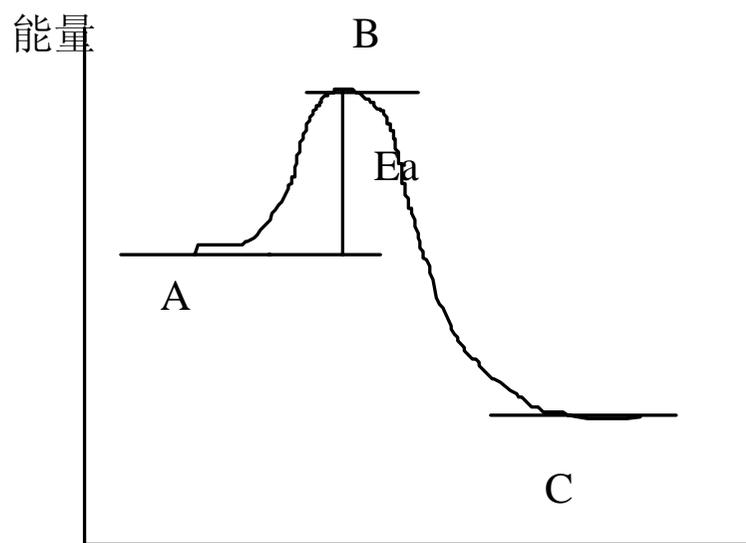


### ■ B. 磺化

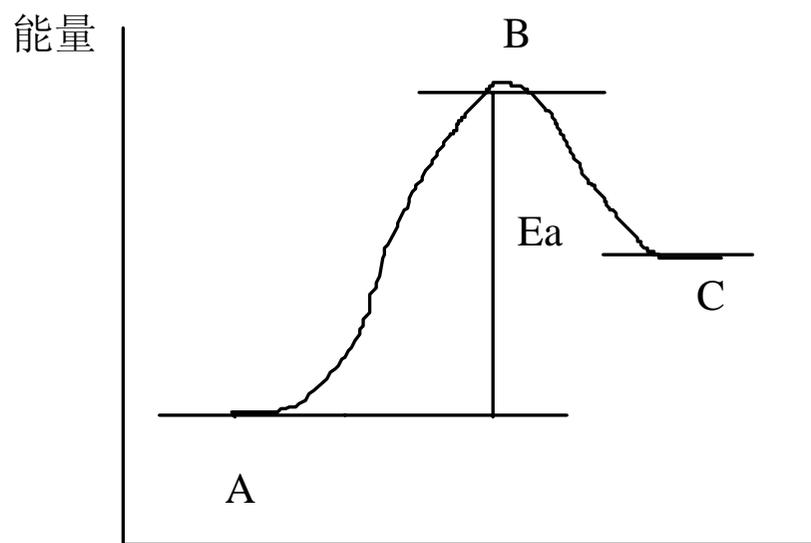


## § 2.7 卤代反应选择性的理论解释

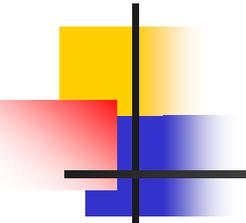
### 1. 过渡态及Hammond假设



放热反应

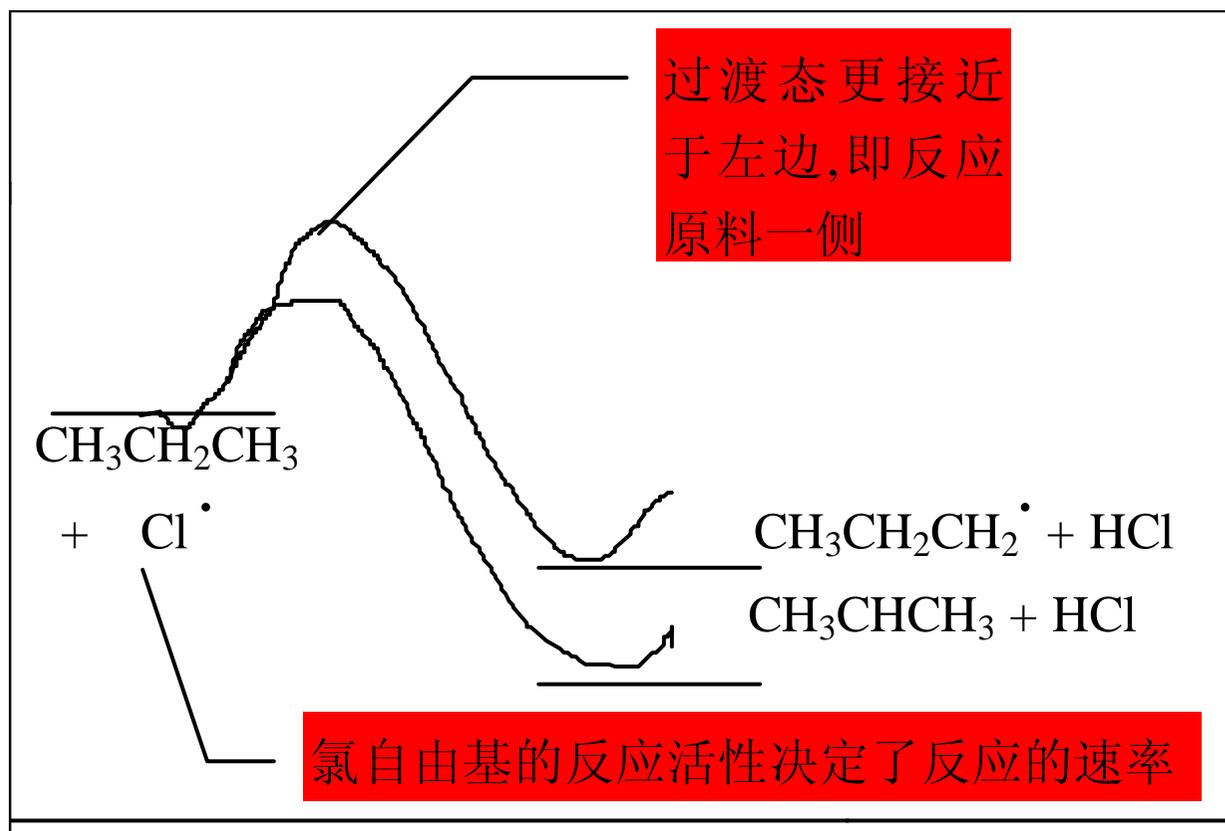


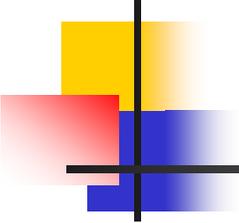
吸热反应

- 
- 
- 1) 过渡态: 反应历程中能量最高的状态
  - 2) 活化能: 反应物到过渡态的能量 (山有多高)  
活化能高反应速率小 (山高爬的慢)
  - 3) Hammond假设: 过渡态的结构与近的一边类似

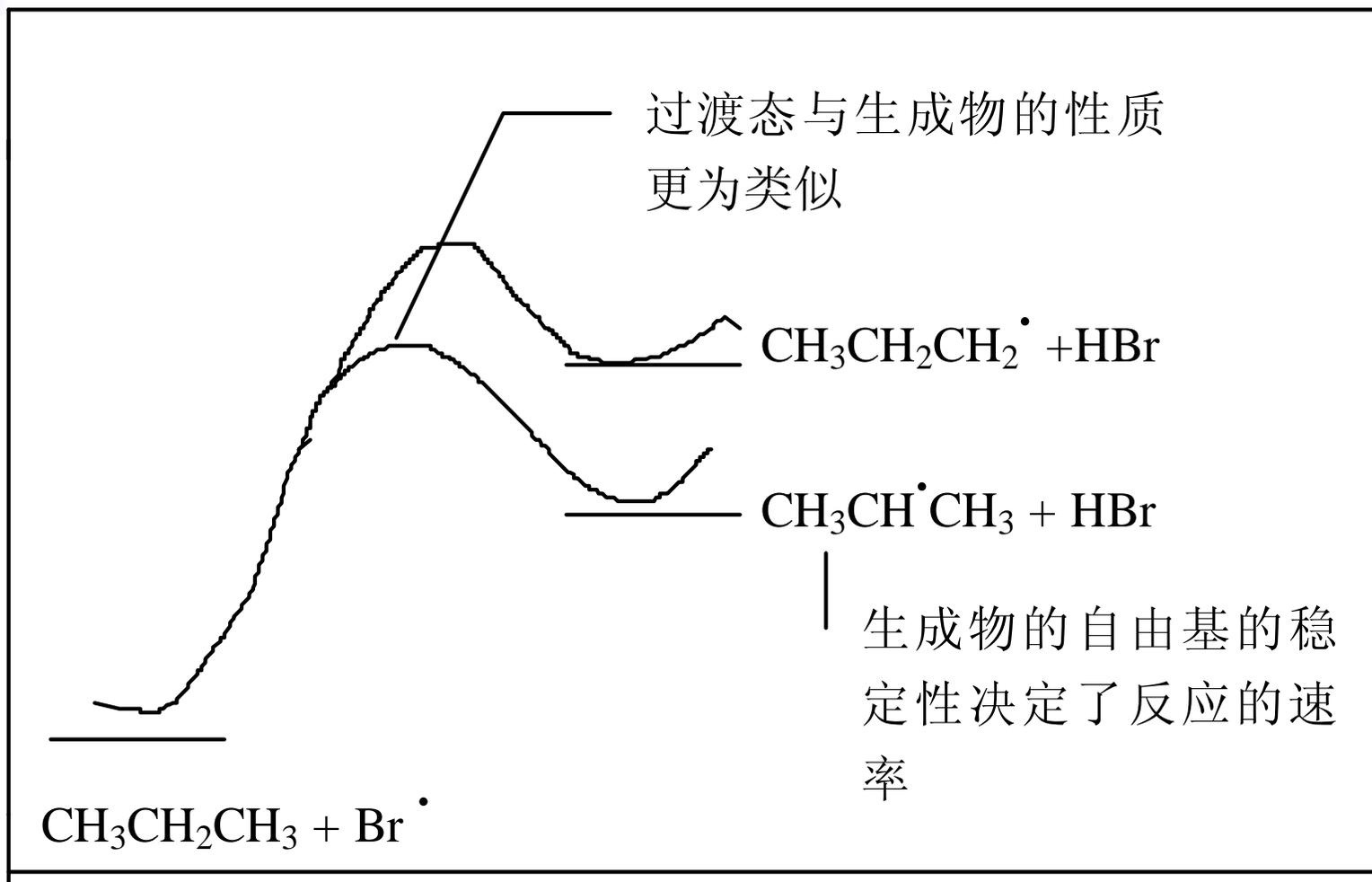
## 2, 溴代及氯代反应的过渡态

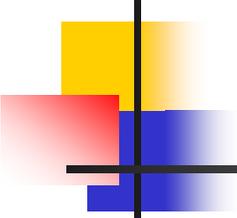
### ■ A. 氯代反应的过渡态

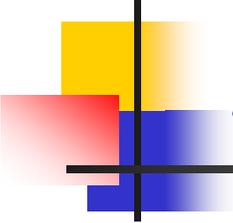


- 
- a, 过渡态更接近于左侧中间体的性质;
  - b,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  中  $1^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} = 6 : 2$ ; 取代  $1^\circ\text{H}$  更为有利;
  - c, 但  $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  比  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$  稳定, 取代  $2^\circ\text{H}$  有利。
  - 综合作用的结果是取代  $2^\circ\text{H}$  为 55%, 而  $1^\circ\text{H}$  为 45%。

## 8. 溴代反应的过渡态



- 
- a, 过渡态更接近右侧中间体的性质;
  - b,  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{CH}_3$  比  $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  稳定; 取代  $2^\circ\text{H}$  有利;
  - c, 尽管  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  中  $1^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} = 6 : 2$ 。



### 3. 结论:

---

- a. 溴代反应选择性好。
- b. 自由基稳定性顺序:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3$ .