



## 第二章 烷烃

## Chapter 2 Alkanes

主讲人：白 林

[bailin@lzcw.edu.cn](mailto:bailin@lzcw.edu.cn)

# 第二章 烷 烃

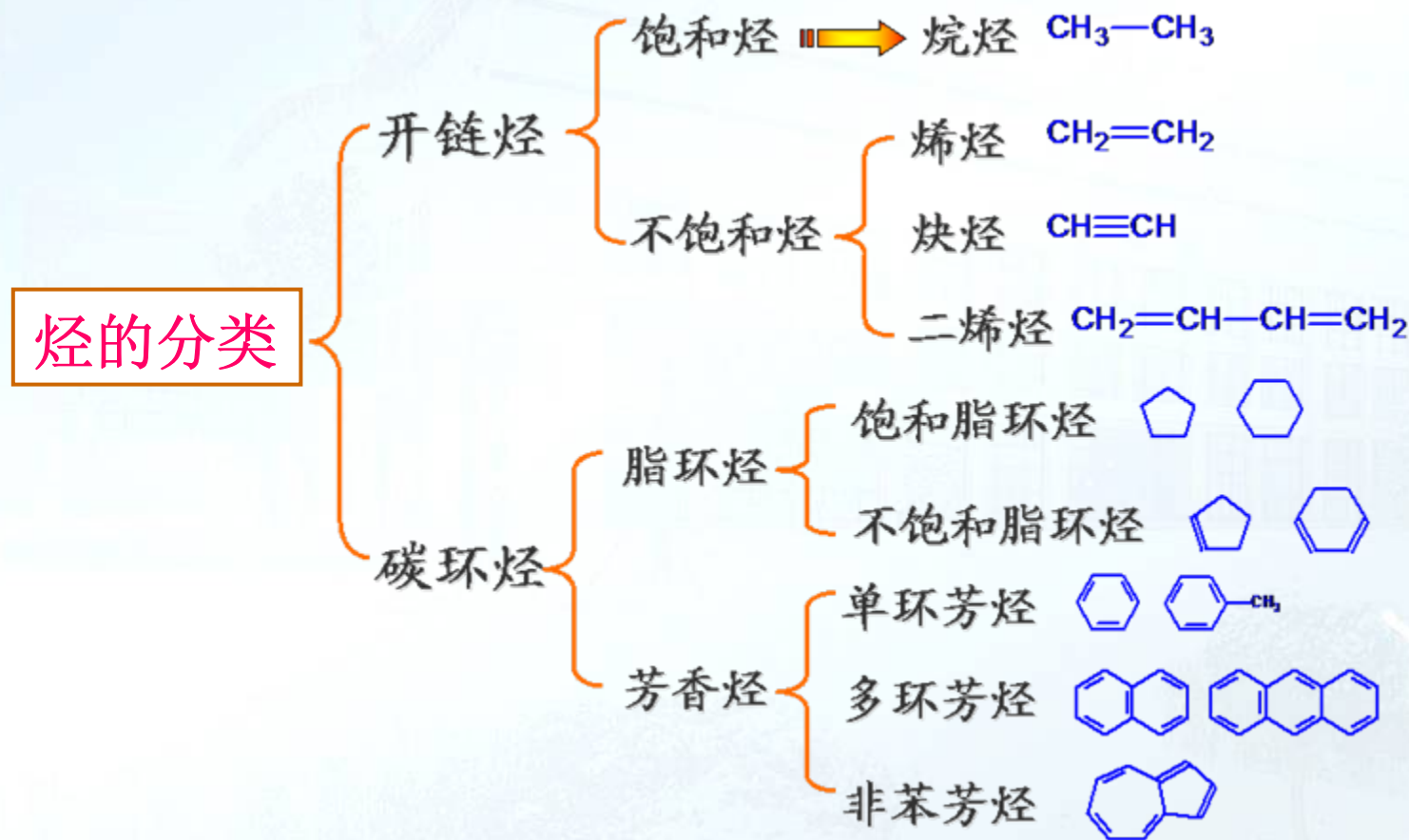
## 学习要求:

- (1) 掌握烷烃的构造异构体的书写和命名;
- (2) 用原子轨道杂化理论解释烷烃中碳原子的构型;
- (3) 掌握 $\sigma$ 键的形成、结构特点及特性;
- (4) 熟悉烷烃构象式(纽曼式和透视式)的写法;
- (5) 掌握烷烃的物理性质(沸点, 熔点, 溶解度, 比重等)及变化规律;
- (6) 掌握烷烃的卤代反应——自由基反应的条件、历程及自由基的稳定性;
- (7) 了解过渡态理论;

# 第二章 烷 烃

**烃：**分子中只有 C、H 两种元素的有机化合物叫做烃。

**烷烃：**分子中的碳除以 C-C 单键相连外，碳的其他价键都为氢原子所饱和的烃叫做烷烃，也叫饱和烃。



## 2.1 烷烃的同系列及同分异构现象

### 2.1.1 烷烃的同系列

最简单的烷烃是甲烷，依次为乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等，它们的分子式、构造式如下表所示：

	分子式	构造式	构造简式
甲烷	$\text{CH}_4$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_4$
乙烷	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_3$
丙烷	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
丁烷	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

## 2.1.1 烷烃的同系列

从上述结构式可以看出，链烷烃的组成都是相差一个或几个  $\text{CH}_2$ （亚甲基）而连成碳链，碳链的两端各连一个氢原子。烷烃的通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。

**同系列 (homologous series)**：具有一个通式，结构、化学性质相似、物理性质随碳原子的增加而有规律的变化。

**系列差**：相邻的同系物在组成上的差（例如，烷烃的系列差为  $\text{CH}_2$ ）。

同系列中的化合物互称为**同系物**。

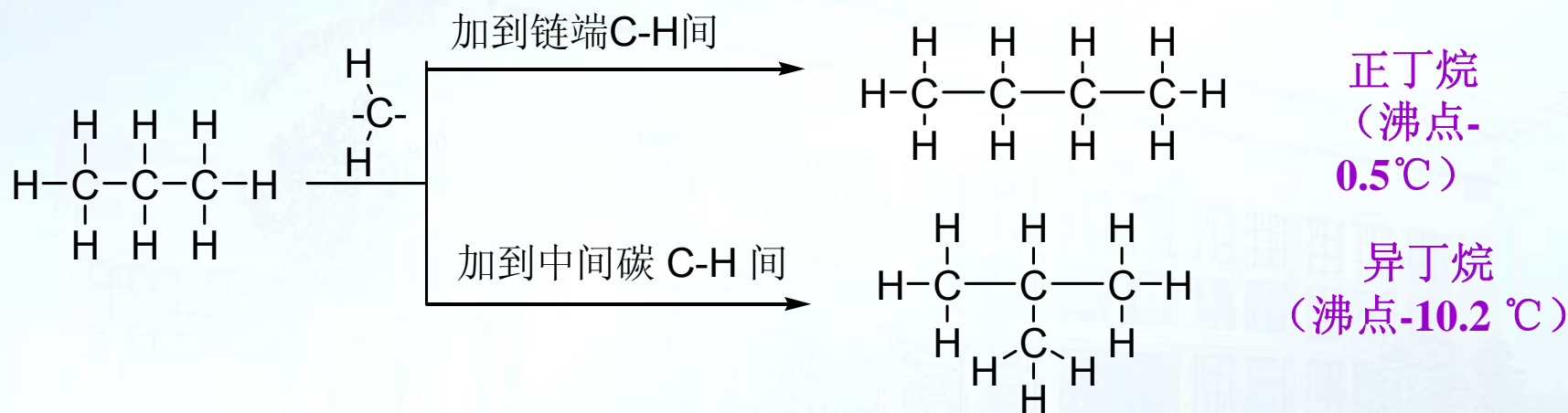
由于同系列中同系物的结构和性质相似，其物理性质也随着分子中碳原子数目的增加而呈规律性变化。



## 2.1.2 烷烃的同分异构现象

### 1. 异构现象

甲、乙、丙烷只有一种结合方式，无异构现象，从丁烷开始有同分异构现象，可由下面方式导出：



**同分异构体 (isomer):** 分子式相同，结构不同的化合物互称同分异构体。

**同分异构现象:** 分子式相同，而结构不同。

构造异构现象是有机化学中普遍存在的异构现象的一种，这种异构是由于**碳链的构造不同**而形成的，故又称为**碳链异构**。

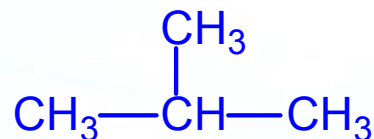
## 2.1.2 烷烃的同分异构现象

烷烃的同分异构体主要是构造异构体（**constructional isomerism**），即**碳干异构**。

同分异构体结构不同，性质也不同（物、化）。



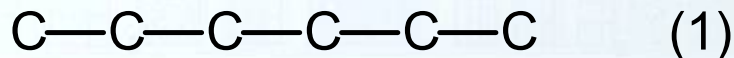
正丁烷 b.p. = - 0.5°C



异丁烷 b.p. = - 10.2°C

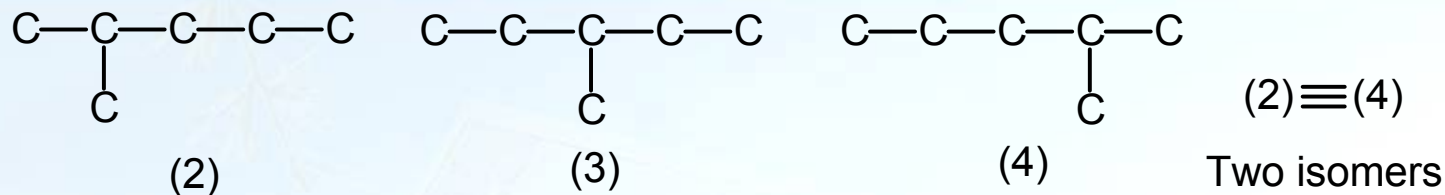
## 2. 异构体的书写步骤

(1) 先写出烷烃的最长直链式

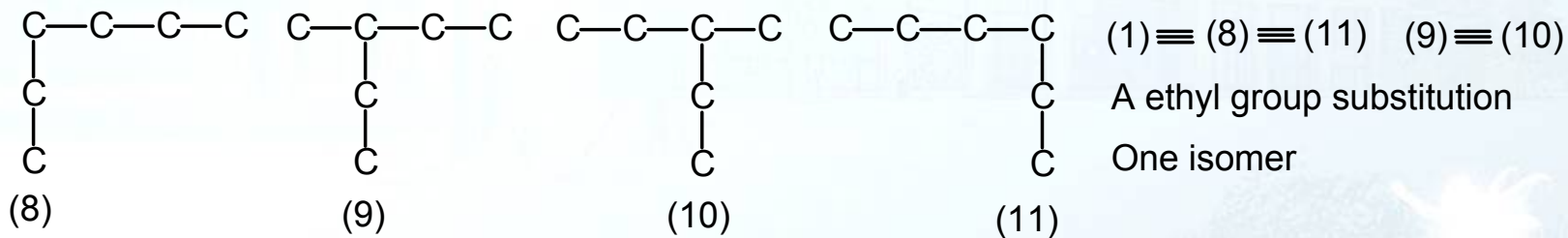
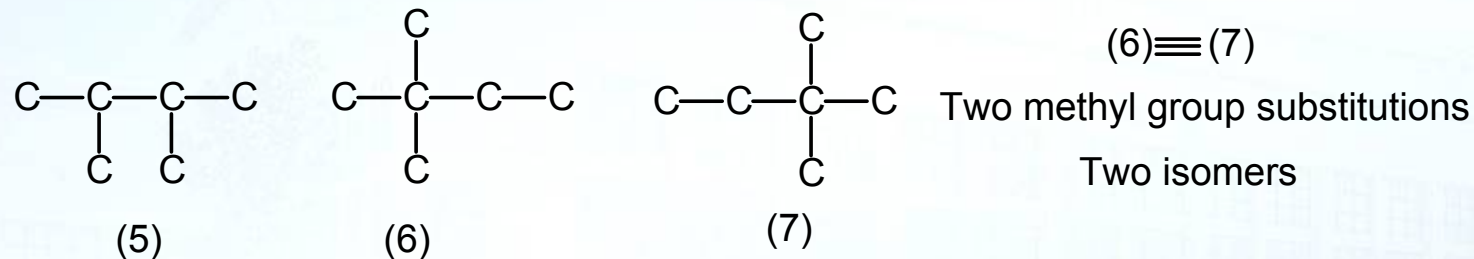


(2) 取出一个碳原子，其余部分作为主链，以这个碳原子（甲基）作为支链，依次取代新主链上各个碳原子的氢

## 2.1.2 烷烃的同分异构现象



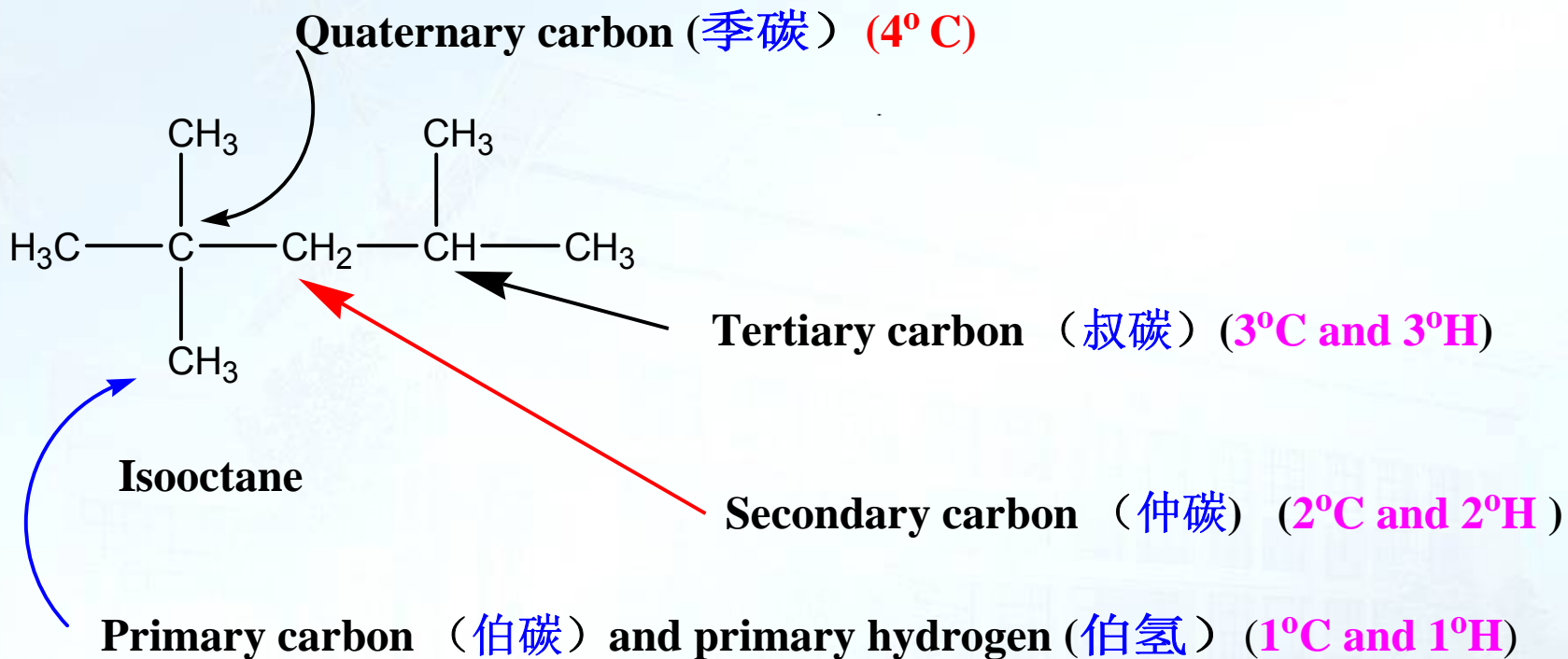
(3) 再写出少两个碳原子的支链式，把这两个碳原子作为两个甲基或一个乙基，依次进行取代



(4) 再写出少三个、四个.....碳原子，直至完全写出。  
对于上例，最终的异构体数目为5个。



## 2.1.3 碳原子和氢原子的类型



**Primary, secondary and tertiary carbon atoms and hydrogen atoms**  
(伯, 仲, 叔碳原子和氢原子)

## 2.2 烷烃的命名

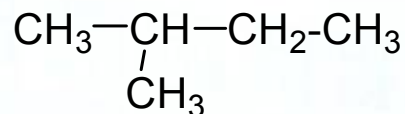
烷烃常用的命名法有普通命名法、衍生物命名法和系统命名法三种。

### 1. 普通命名法

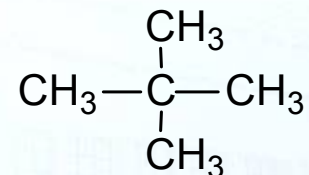
根据分子中碳原子的数目称为“某烷”，碳原子数十个以内的依次用甲、乙、丙、丁、戊……癸表示，十以上的用汉字数字表示碳原子数，用正、异、新表示同分异构体。例如：



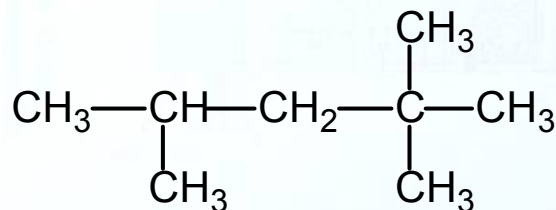
正戊烷



异戊烷



新戊烷



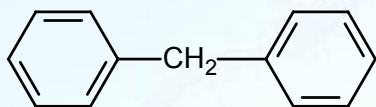
异辛烷

普通命名法简单方便，但只能适用于构造比较简单的烷烃。对于比较复杂的烷烃必须使用系统命名法。

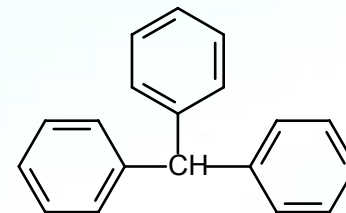
## 2.2 烷烃的命名

### 2. 衍生物命名法

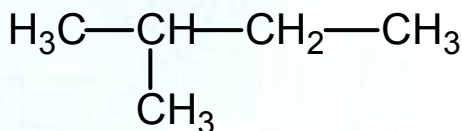
把烷烃看成是甲烷的衍生物而命名的方法。



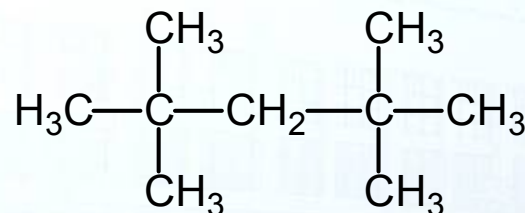
二苯甲烷



三苯甲烷



二甲基乙基甲烷



二叔丁基甲烷

### 3. 系统命名法

1892年由欧洲9国的34位化学家组成的国际化学联合会IUC（International Union of Chemistry）在日内瓦制定了一个命名法称为日内瓦命名法。

### 3. 系统命名法

1947 年国际纯粹与应用化学联合会 **IUPAC** (**International Union of Pure and Applied Chemistry**) 在日内瓦命名法的基础上加以修订形成了 **IUPAC** 命名法。

**我国现有命名: IUPAC + CCS (Chinese Chemical Society)**, 其基本原则为:

- (1) 选取主链
- (2) 编号
- (3) 前小后大, 同基相加
- (4) 基的命名
- (5) 支链的命名

### 3. 系统命名法

**烷基** — 烷烃分子中去掉一个氢原子而剩下的原子团称为烷基。  
烷基的通式为  $C_nH_{2n+1}$ ，常用 **R** 表示。

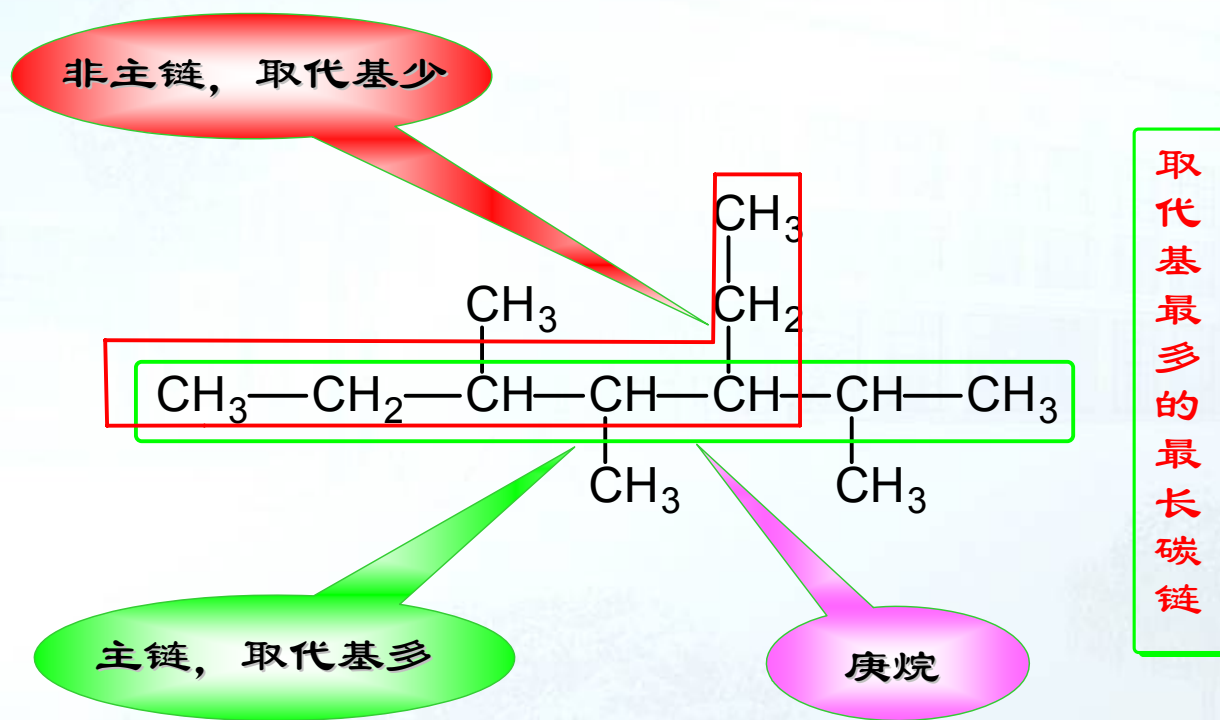
烷 基	名 称	英文名称	通常符号
$CH_3-$	甲基	<b>Methyl</b>	<b>Me</b>
$CH_3CH_2-$	乙基	<b>Ethyl</b>	<b>Et</b>
$CH_3CH_2CH_2-$	(正) 丙基	<b>n-Propyl</b>	<b>n-Pr</b>
$\begin{array}{c} CH_3-CH- \\   \\ CH_3 \end{array}$	异丙基	<b>Iso-Propyl</b>	<b>i-Pr</b>
$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	(正) 丁基	<b>n-Butyl</b>	<b>n-Bu</b>
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2- \\   \\ CH_3 \end{array}$	异丁基	<b>Iso-Butyl</b>	<b>i-Bu</b>
$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH- \\   \\ CH_3 \end{array}$	仲丁基	<b>Sec-butyl</b>	<b>s-Bu</b>
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-C- \\   \\ CH_3 \end{array}$	叔丁基	<b>Tert-Butyl</b>	<b>t-Bu</b>



### 3. 系统命名法

#### (1) 选择主链（母体）

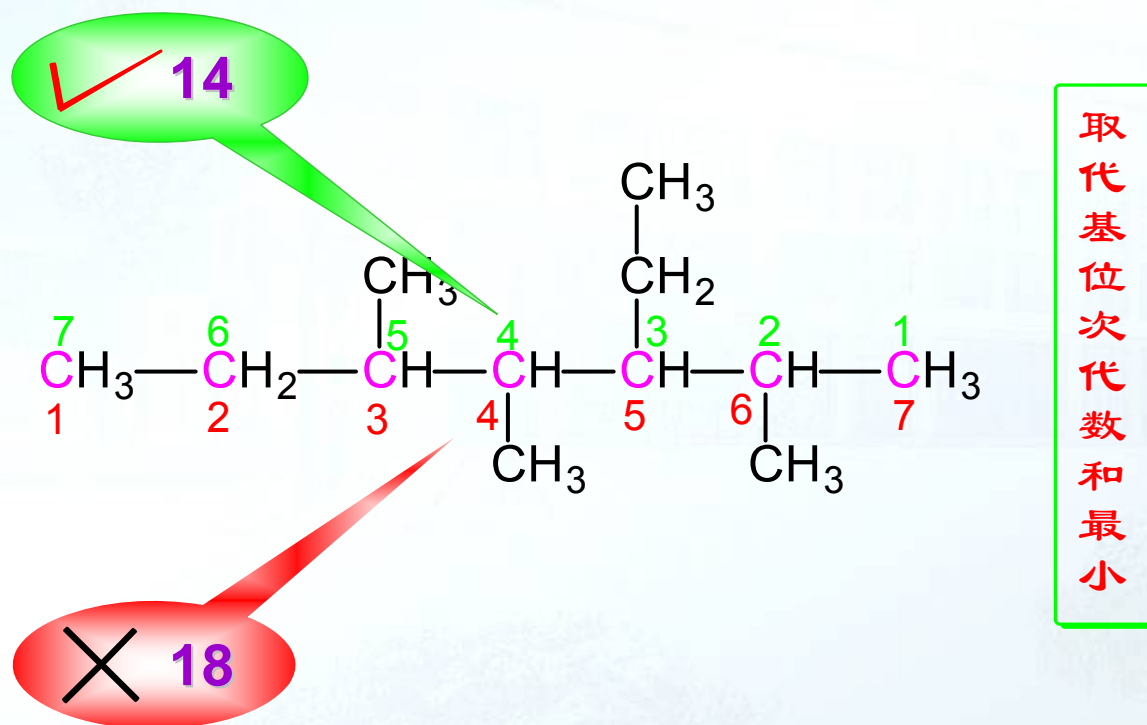
- ① 选择含碳原子数目最多的碳链作为主链，支链作为取代基。
- ② 分子中有两条以上等长碳链时，则选择支链多的一条为主链。



### 3. 系统命名法

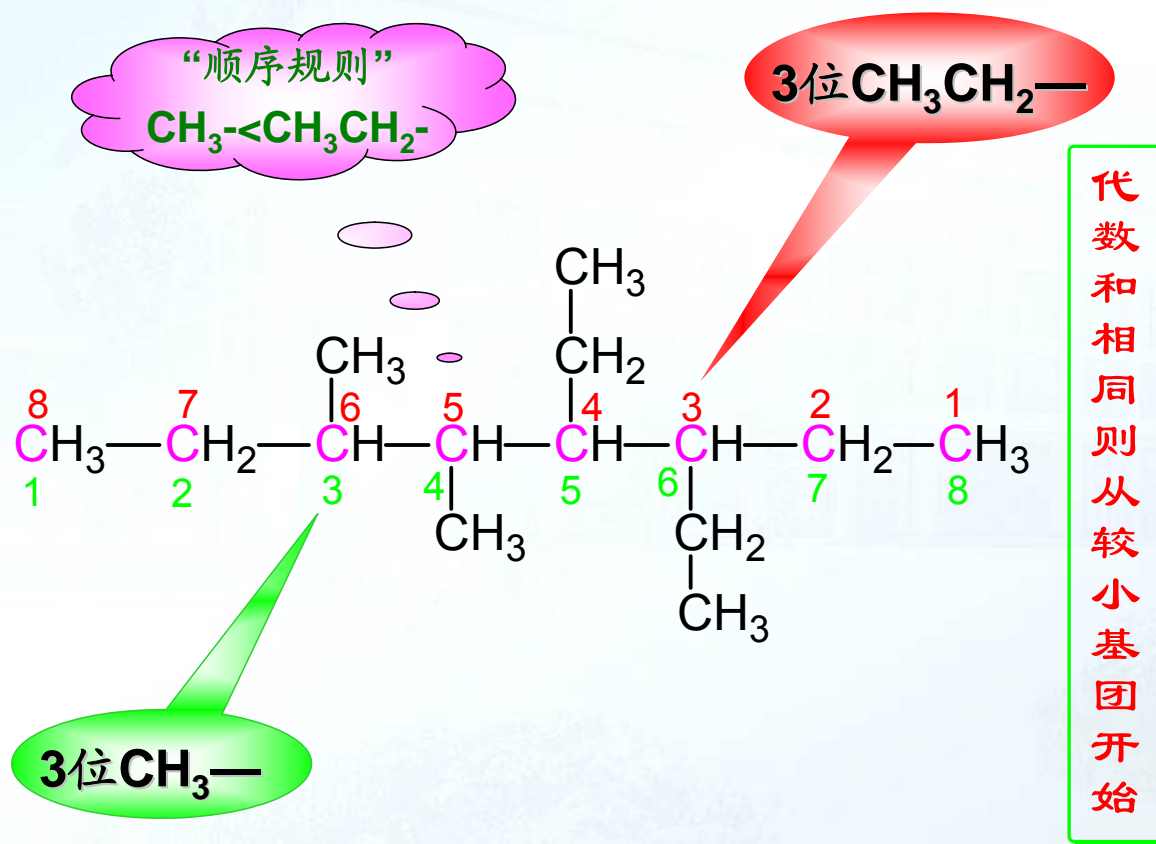
#### (2) 碳原子的编号

① 从最接近取代基的一端开始，将主链碳原子用1、2、3…编号，注意编号时应该使所有主链取代基位次的代数和为最小。



### 3. 系统命名法

② 从碳链任何一端开始，第一个支链的位置都相同时，则从较简单的一端开始编号。例如：



# 3. 系统命名法

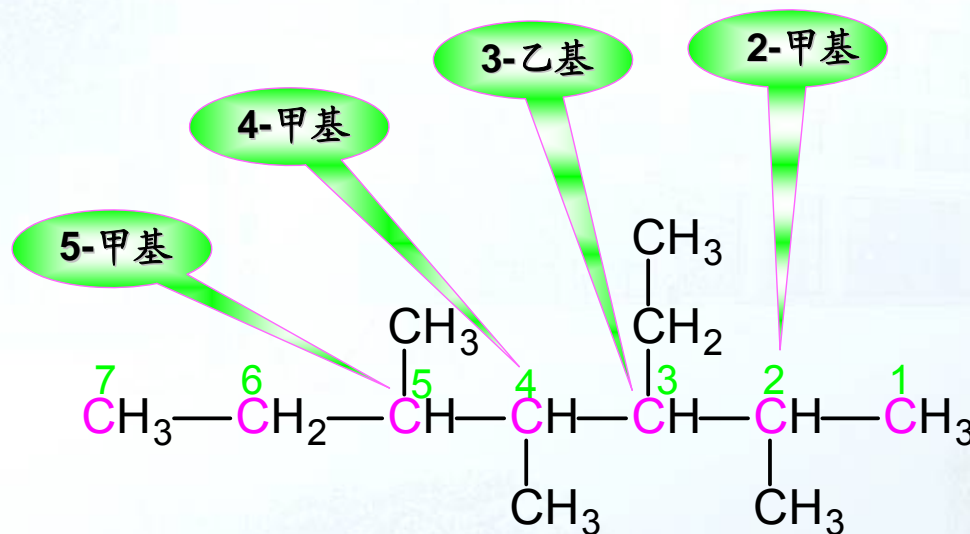
## (3) 烷烃名称的写出

- ① 将支链（取代基）写在主链名称的前面
- ② 取代基按“次序规则”小的基团优先列出

**烷基的大小次序：** 甲基<乙基<丙基<丁基<戊基<己基<异戊基<异丁基<异丙基

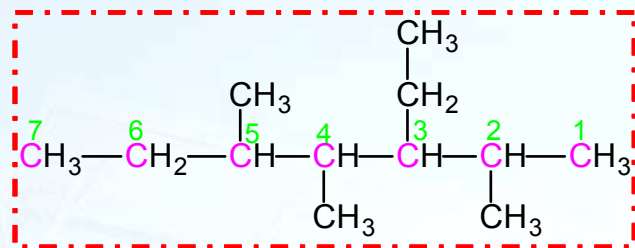
- ③ 相同基团合并写出，位置用2, 3… 标出，取代基数目用二, 三… 标出。
- ④ 表示位置的数字间要用逗号隔开，位次和取代基名称之间要用“半字线”

隔开。例如：



**2,4,5-三甲基-3-乙基庚烷**

### 3. 系统命名法



相同基团置一起

小者优先

汉字直接相连

2,4,5-三甲基-3-乙基庚烷

逗号隔位次

位次汉字短线分

相同基团数目

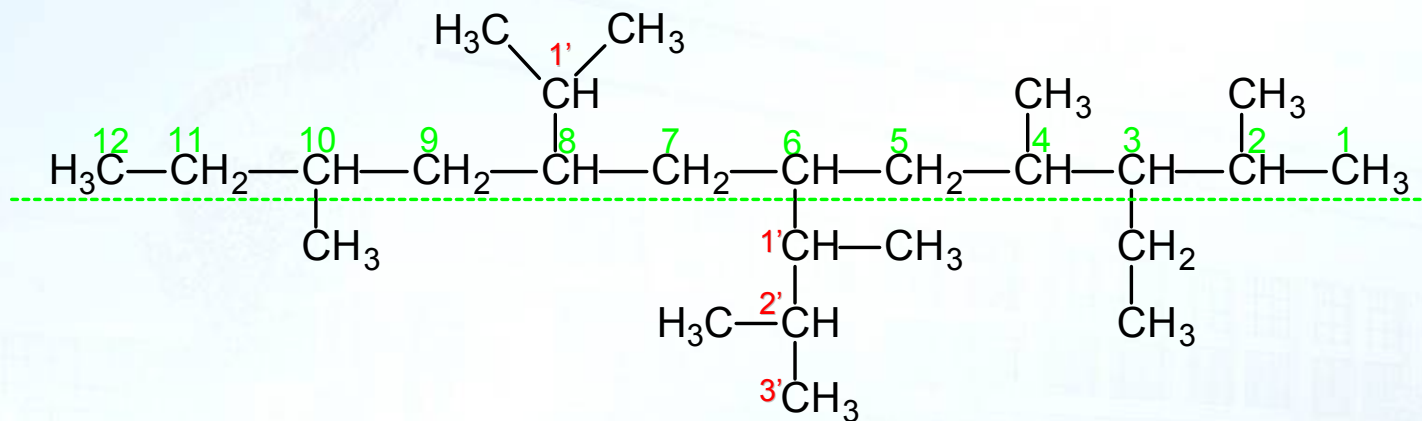
可将烷烃的命名归纳为十六个字：最长碳链，最小定位，同基合并，由简到繁。



### 3. 系统命名法

#### (4) 基中基的命名

如果支链上还有取代基，这个取代了的支链的名称可放在括号中（常用）或用带撇的数字表示。例如：



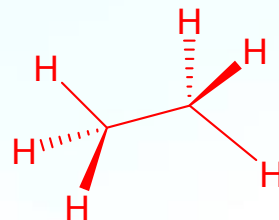
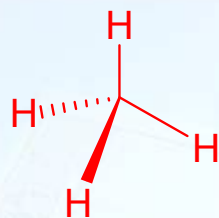
2,4,10-三甲基-3-乙基-8-异丙基-6-(1,2-二甲基丙基)十二烷

2,4,10-三甲基-3-乙基-8-(1-甲基乙基)-6-1',2'-二甲基丙基十二烷

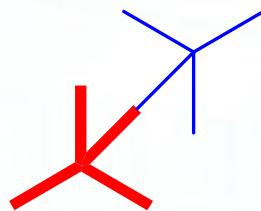
“基中基”可以加括号，也可以加撇，简单基团可直接命名

## 2.3 烷烃的构型

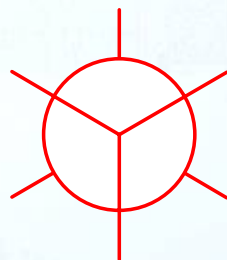
### 分子立体结构的表示方法



楔形透视式 (Wedge-Hatched bond Structure)



锯架透视式 (Sawhorse Structure)

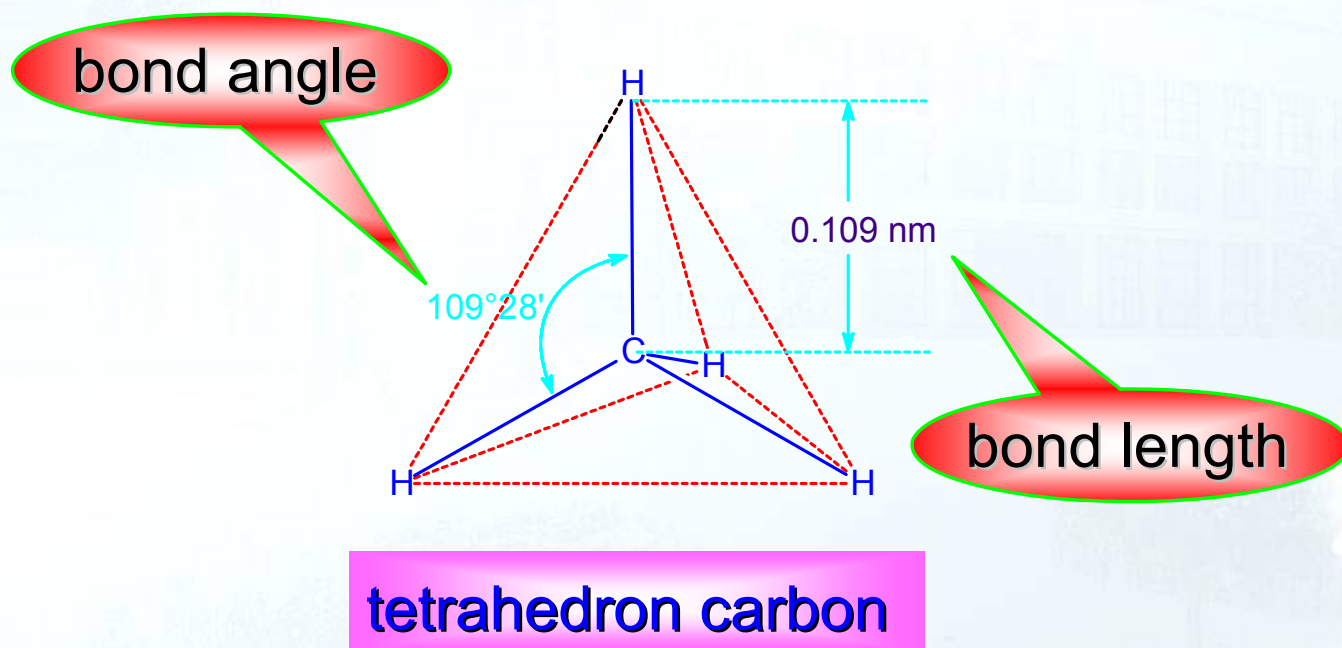


纽曼投影式 (Newman Projection)

## 2.3.1 碳原子的四面体概念及分子模型（以甲烷为例）

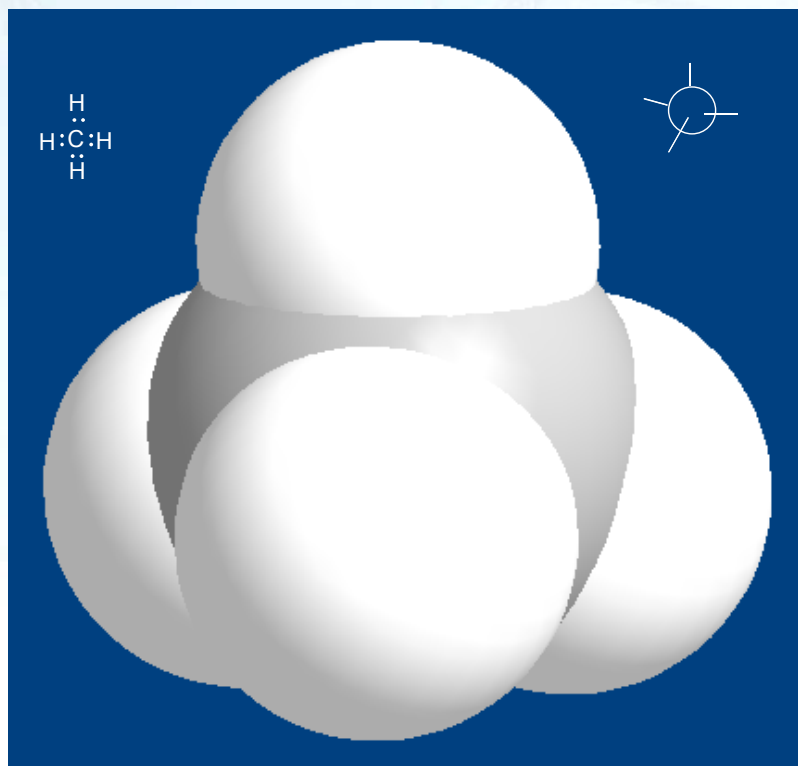
**构型 (configuration)**：是指具有一定构造的分子中原子在空间的排列状况。

烷烃分子中碳原子为正四面体构型。碳原子位于四面体的中心，四个原子或原子团在四面体的顶点上。由碳原子向四个顶点所做连线就是碳的四个价键的分布。

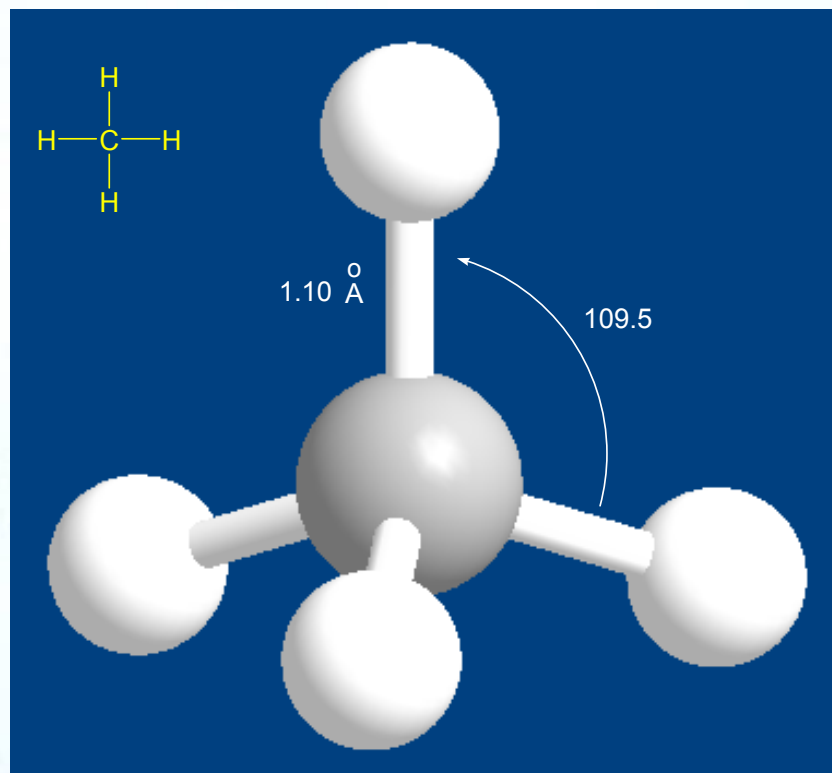


## 2.3.1 碳原子的四面体概念及分子模型（以甲烷为例）

甲烷分子中，碳原子位于正四面体构的中心，四个氢原子在四面体的四个顶点上，四个C-H键长都为  $0.109 \text{ nm}$ ，所有键角  $\angle \text{H-C-H}$  都是  $109.5^\circ$ 。



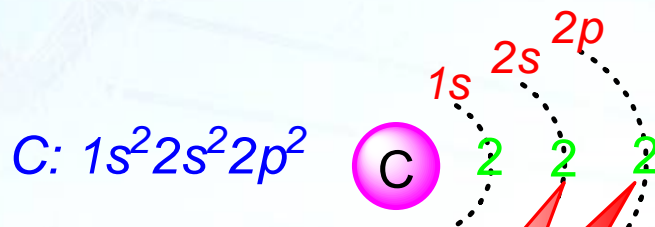
Space-filling



Ball & Stick

## 2.3.2 碳原子的 $sp^3$ 杂化

碳原子的基态电子排布是( $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p_x^1$ 、 $2p_y^1$ 、 $2p_z^0$ )，按未成键电子的数目，碳原子应是二价的：



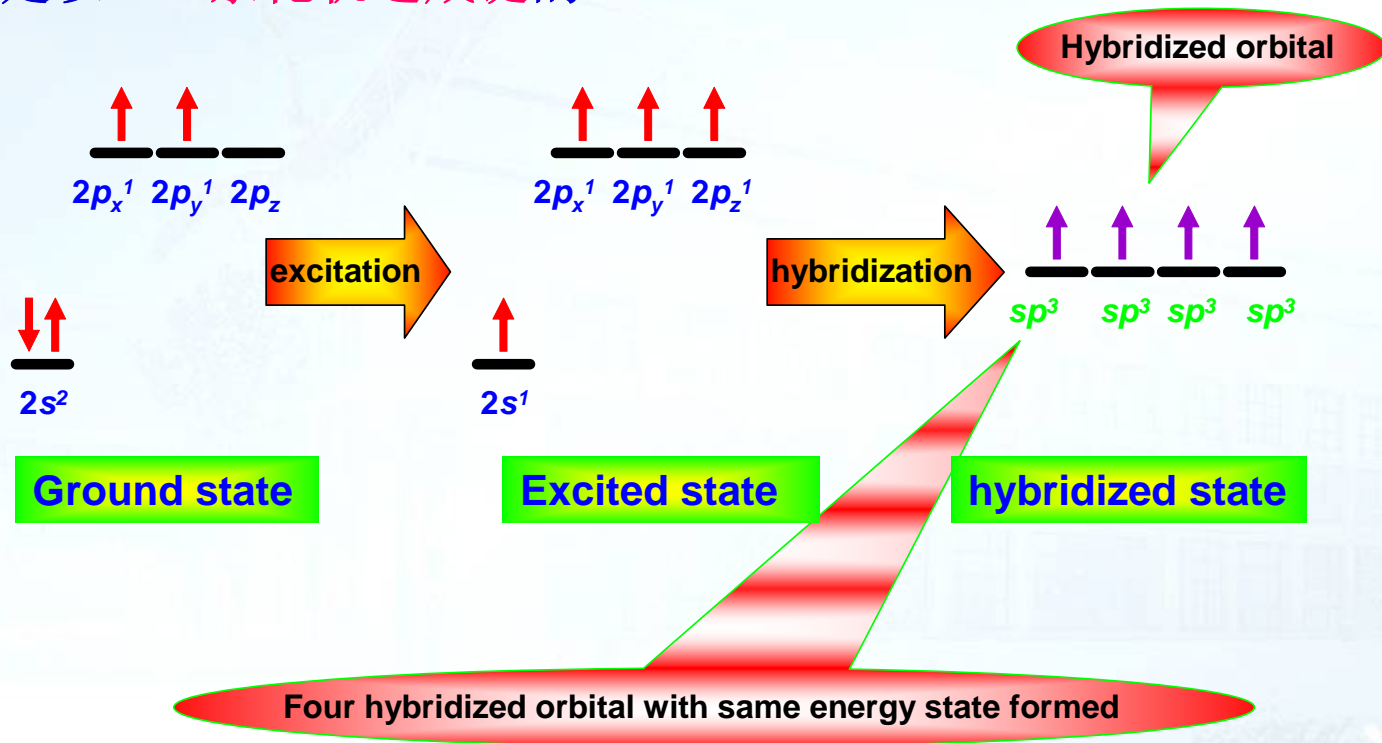
成键电子，但轨道不同，能量高低不同，不能形成正四面体结构。

但在烷烃分子中碳原子确是四价的，且四个价键是完全相同的。为什么烷烃分子中碳原子为四价，且四个价键是完全相同的呢？



## 2.3.2 碳原子的 $sp^3$ 杂化

**原因：**在有机物分子中碳原子都是以杂化轨道参与成键的，在烷烃分子中碳原子是以  $sp^3$  杂化轨道成键的。

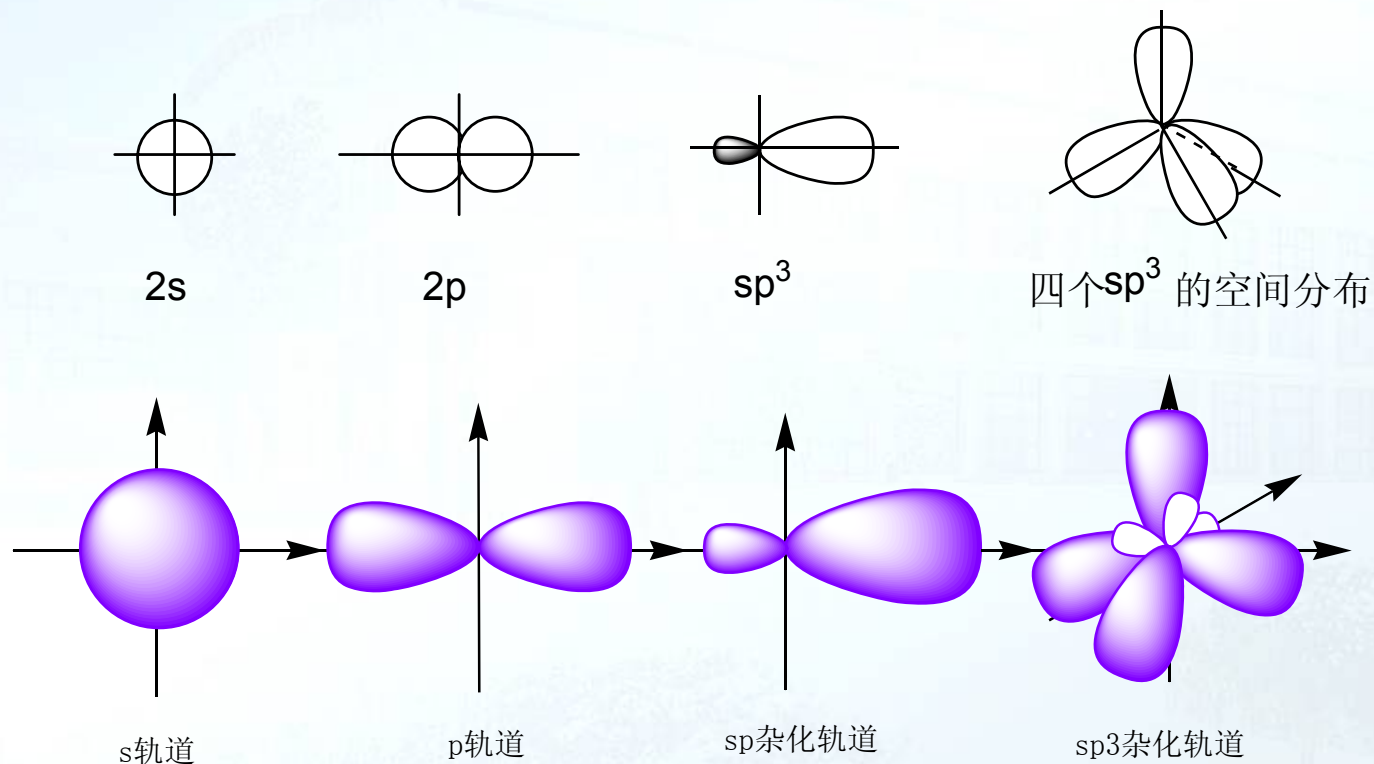


杂化后形成四个能量相等的新轨道称为 $sp^3$ 轨道，这种杂化方式称为 $sp^3$ 杂化，每一个 $sp^3$ 杂化轨道都含有 $1/4$  s成分和  $3/4$  p成分。

## 2.3.2 碳原子的 $sp^3$ 杂化

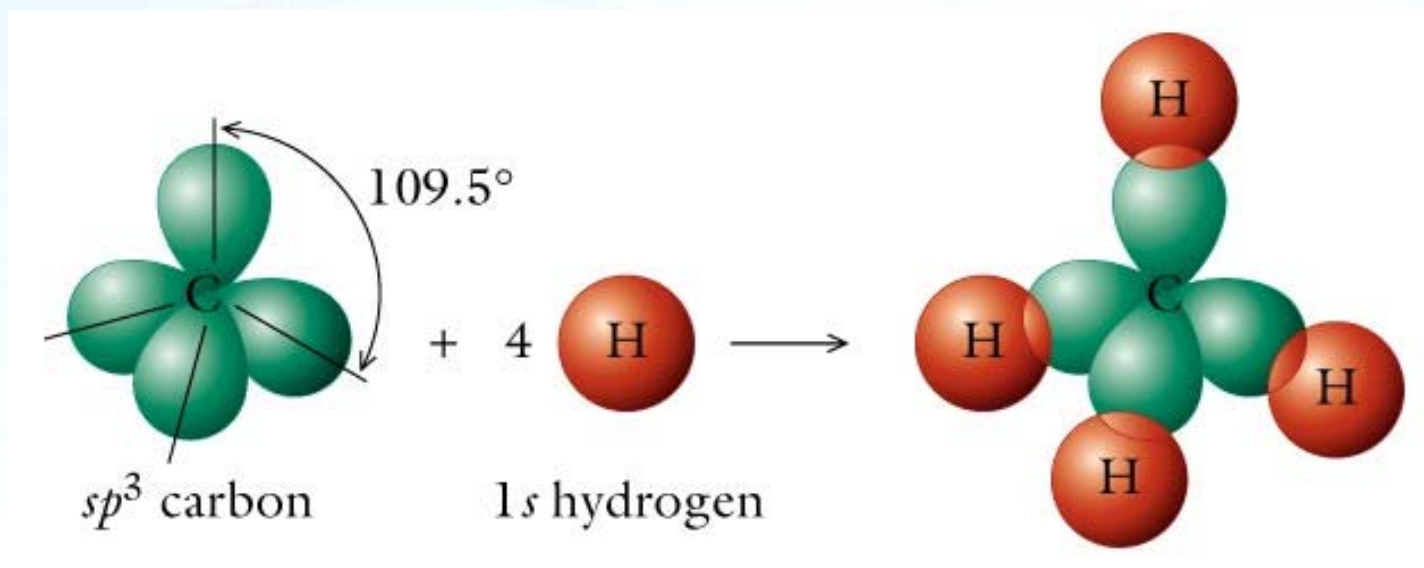
四个  $sp^3$  轨道对称的分布在碳原子的四周，对称轴之间的夹角为  $109.5^\circ$ ，这样可使价电子尽可能彼此离得最远，相互间的斥力最小，有利于成键。

$sp^3$  轨道有方向性，图形为一头大，一头小，示意图如下：



## 2.3.3 烷烃分子的形成

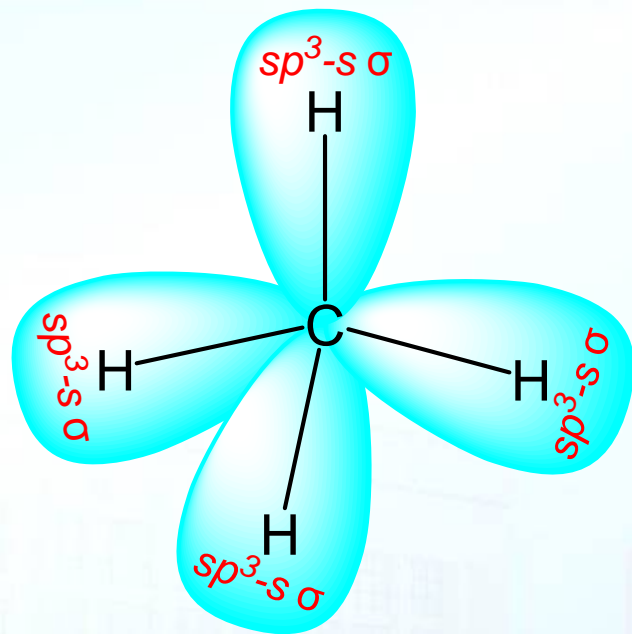
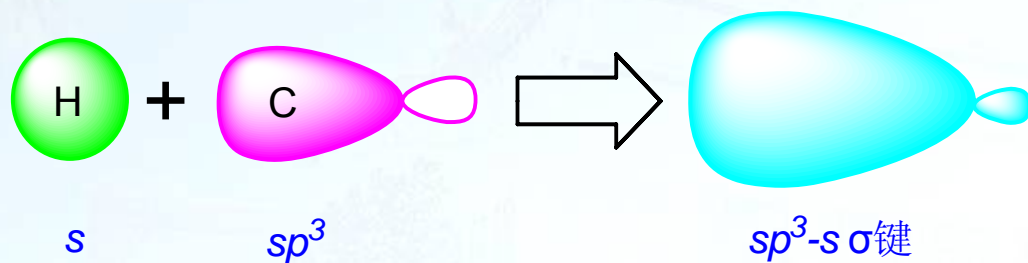
烷烃分子形成时，碳原子的  $SP^3$  轨道沿着对称轴的方向分别与碳的  $SP^3$  轨道或氢的  $1S$  轨道“头对头”相互重叠成  $\sigma$  键。



甲烷的形成示意图

## 2.3.3 烷烃分子的形成

### 甲烷分子中的 $\sigma$ 键

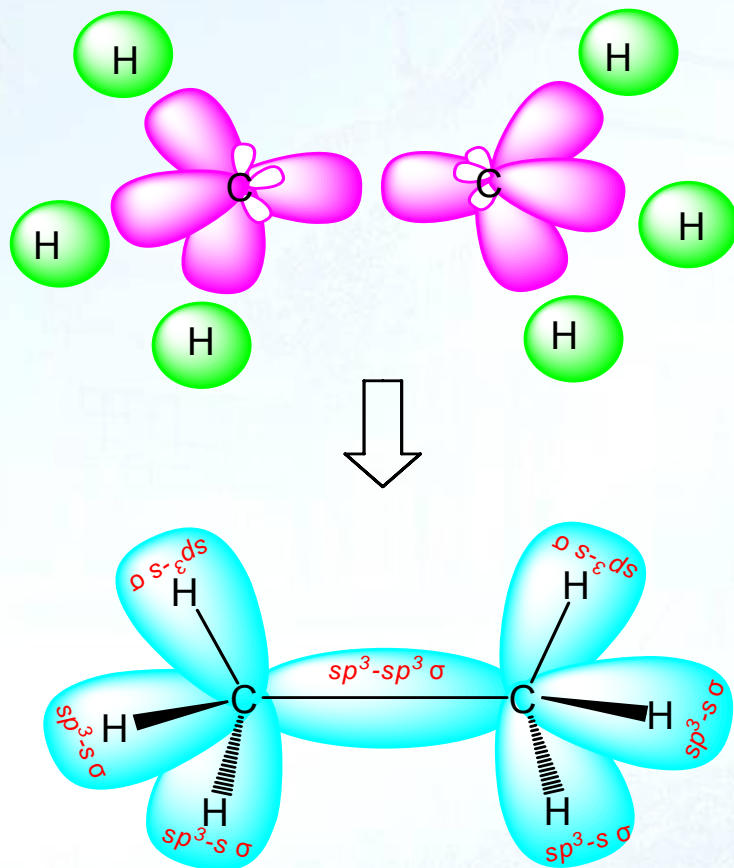


### $\sigma$ 键的特点:

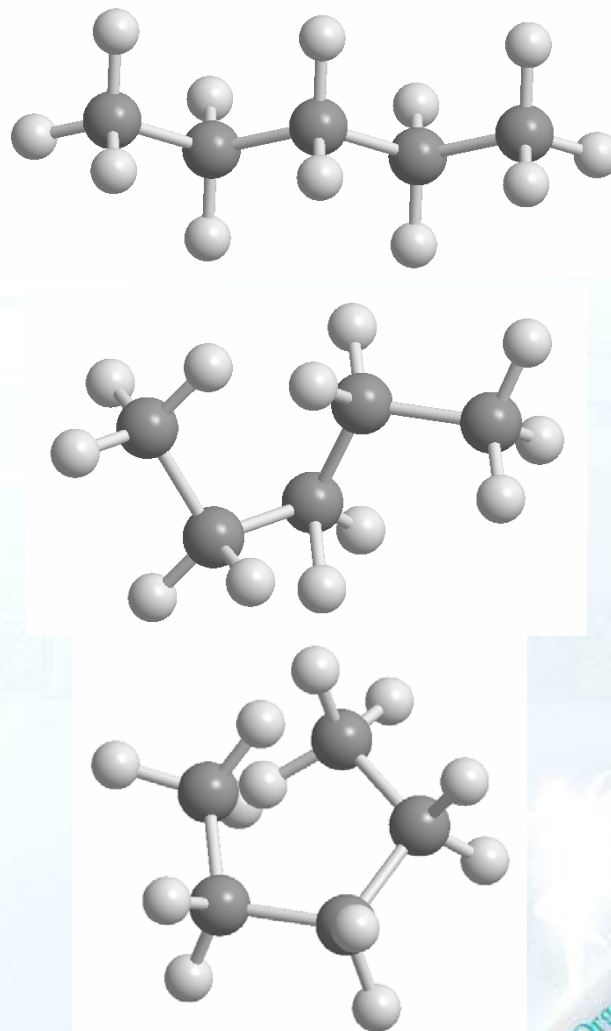
- (1) 电子云沿键轴呈圆柱形对称分布;
- (2) 可自由旋转而不影响电子云重叠的程度;
- (3) 结合的较牢固。

## 2.3.3 烷烃分子的形成

### 乙烷分子的形成



### 烷烃分子的形态



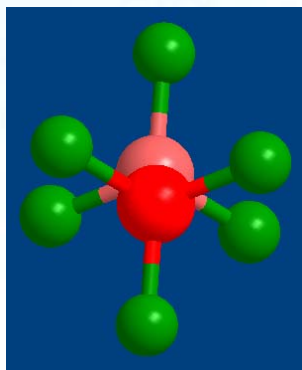


## 2.4 烷烃的构象

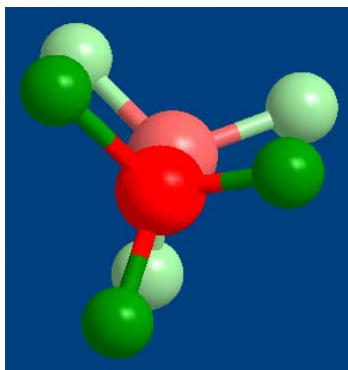
**构象 (conformation)**：构造一定的分子，通过单键的旋转而引起的分子中各原子在空间的不同排布。

### 2.4.1 乙烷的构象

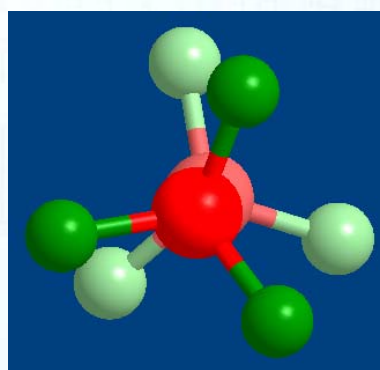
理论上讲，乙烷分子中碳碳单键为  $\sigma$  键，可以围绕键轴自由旋转，因而可以产生无数种构象。



(1)



(2)

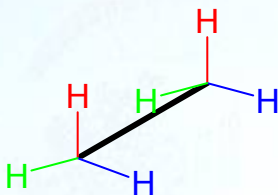

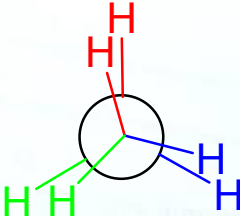
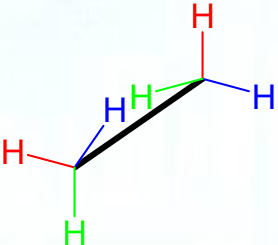
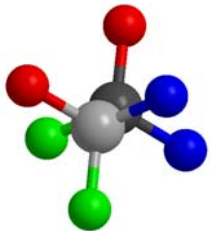
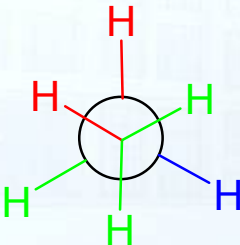


(3)

但极限构象只有两种，即交叉式和重叠式 (1) 和 (2)。

## 2.4.1 乙烷的构象

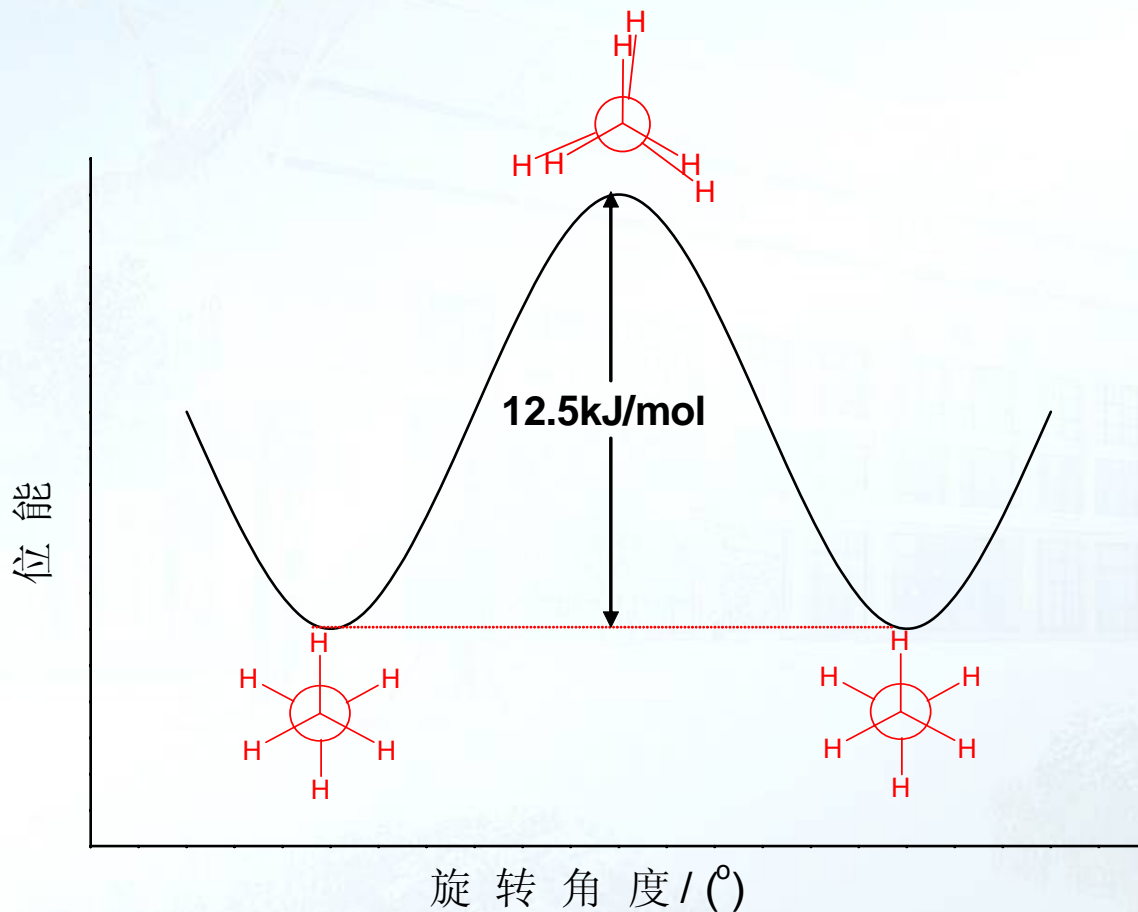
构象通常用透视式或纽曼（Newman）投影式表示

	透视式	模型式	纽曼（Newman）投影式
重叠式			
交叉式			

**交叉式**构象为乙烷的**优势构象**  
原因：原子间的斥力小，能量最低。

## 2.4.1 乙烷的构象

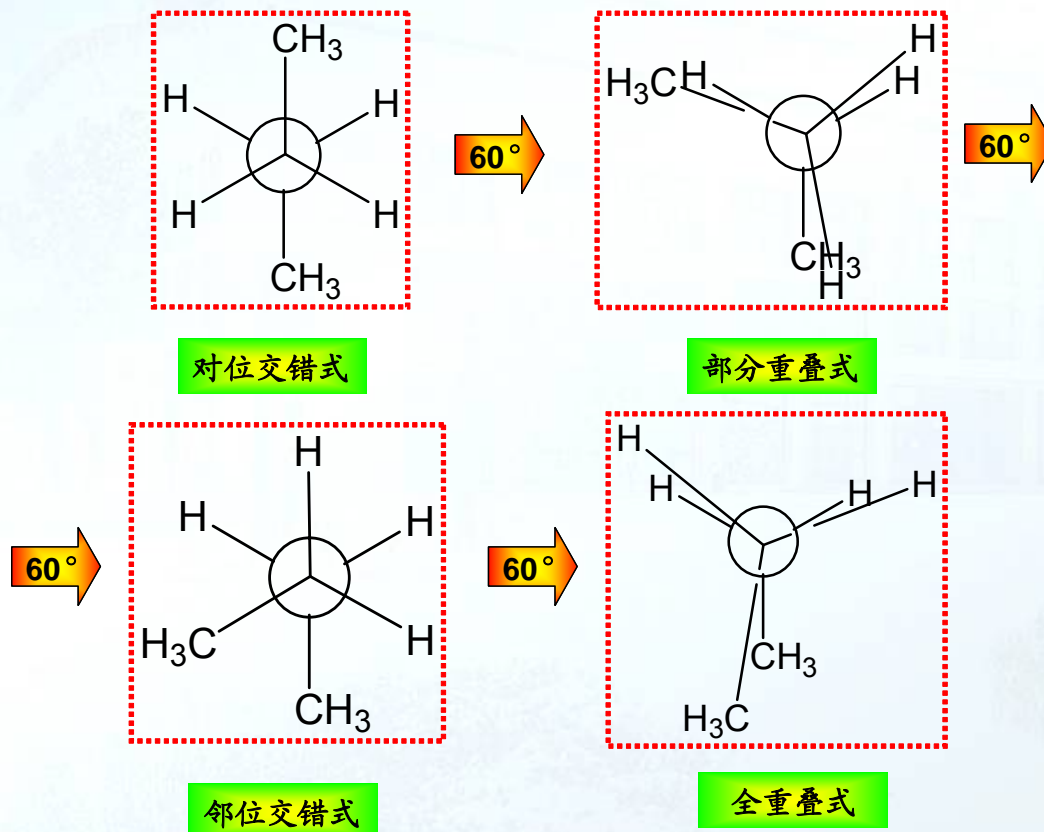
重叠式比交叉式的能垒（扭转能）高12.5KJ/mol，如图所示：



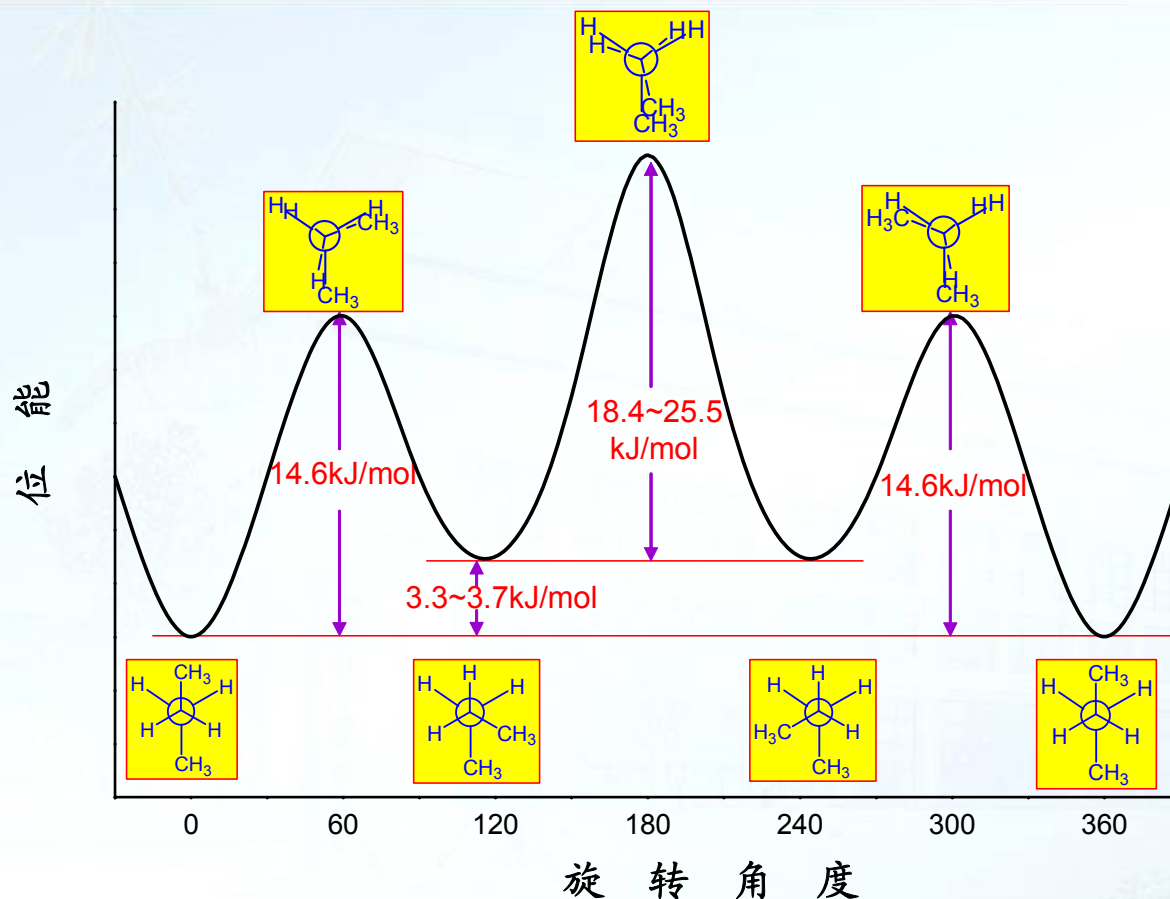
## 2.4.2 正丁烷的构象

以正丁烷的C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>键的旋转来讨论丁烷的构象，固定C<sub>2</sub>，把C<sub>3</sub>旋转一圈来看丁烷的构象情况。

在转动时，每次转 60°，直到 360° 复原可得到四种典型构象。



## 2.4.2 正丁烷的构象



其稳定性次序为：

对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式

相对能垒：0      3.3KJ/mol      14.6KJ/mol      18.4~25.5KJ/mol

室温时，对位交叉式约占70%，邻位交叉式占30%，其他两种极少。



## 2.5 烷烃的物理性质

### 1. 状态

$C_1\sim C_4$ 的烷烃为气态； $C_5\sim C_{16}$ 的烷烃为液态； $C_{17}$ 以上的烷烃为固态。

### 2. 沸点

随着碳原子数的递增，沸点依次升高。原子数相同时，支链越多，沸点越低。

**原因：**沸点的高低与分子间引力—范德华引力（包括静电引力、诱导力和色散力）有关。烃的碳原子数目越多，分子间的力就越大。

支链增多时，使分子间的距离增大，分子间的力减弱，因而沸点降低。

### 3. 熔点

(1) 碳原子数目增加，熔点升高。

(2) 分子的对称性越大，熔点越高。

### 4. 相对密度（比重）

都小于 1，随着分子量的增加而增加，最后接近于 0.8（20℃）。

### 5. 溶解度

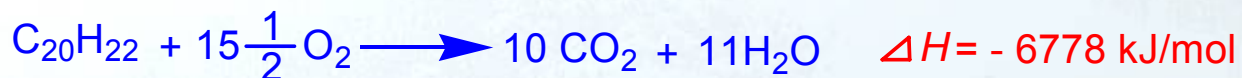
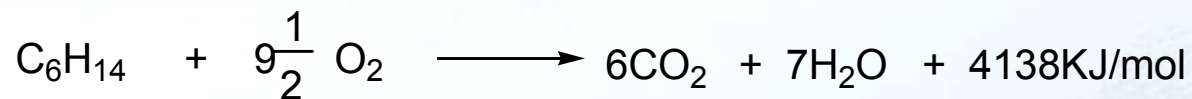
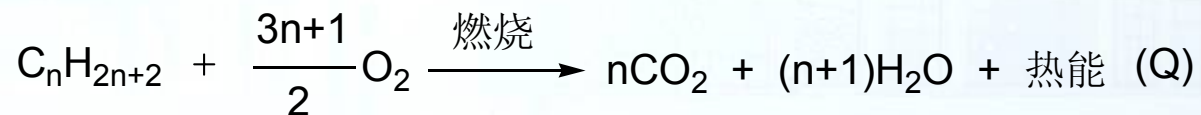
不溶与水，溶于某些有机溶剂，尤其是烃类中（“相似相溶”原理）。

## 2.6 烷烃的化学性质

烷烃的化学性质稳定（特别是正烷烃）。在一般条件下（常温、常压），与大多数试剂如强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂及金属钠等都不起反应，或反应速度极慢。但在一定条件下（如高温、高压、光照、催化剂），烷烃也能起一些化学反应。

### 2.6.1 氧化反应

烷烃在空气中燃烧，生成二氧化碳和水，并放出大量的热能。如：



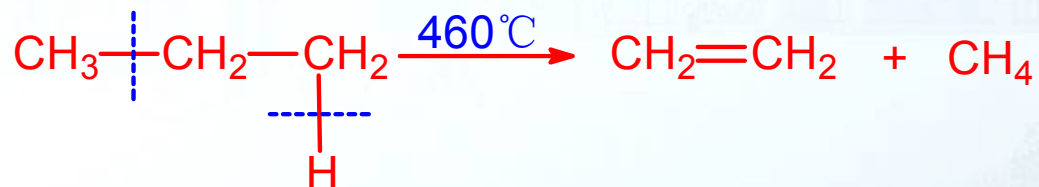
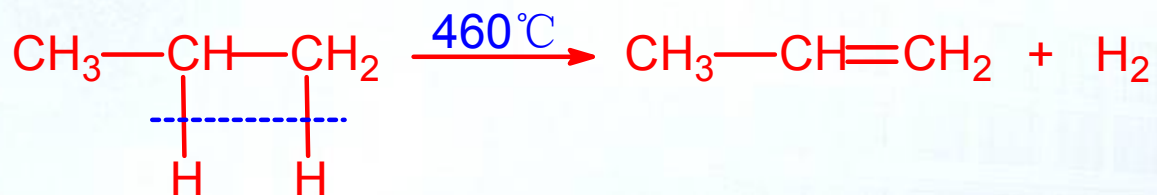
## 2.6.2 裂解反应

在高温及没有氧气的条件下使烷烃分子中的C-C键和C-H键发生断裂的反应称为热裂反应。

**反应条件：**隔绝空气加强热。

**反应产物：**主要由大分子变小分子，也有小变大。

**反应类型：**热裂解（高温）和催化裂解（较低温）。



热裂化反应根据生产目的的不同可采用不同的裂化工艺。

## 2.6.3 卤代反应

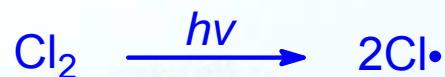
烷烃的氢原子被卤素取代生成卤代烃的反应称为卤代反应。通常是指氯代或溴代。



反应历程：自由基历程

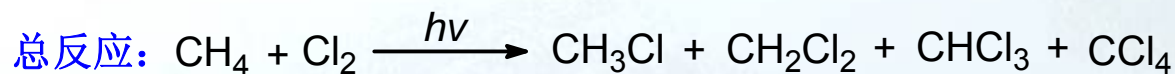
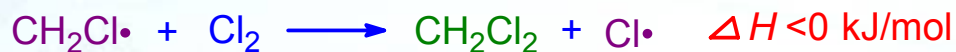
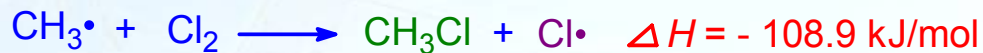
### 1. 链引发(chain initiation)

卤素单质在加热、光照或自由基引发剂(见下章)的作用下分解成两个卤素自由基 (**free radical**, 各带一个电子)。



$$\Delta H = + 242.5 \text{ kJ/mol}$$

## 2.6.3 卤代反应



2.  
链  
传  
递



## 2.6.3 卤代反应

### 3. 链终止(chain termination)



### 自由基反应的特点：

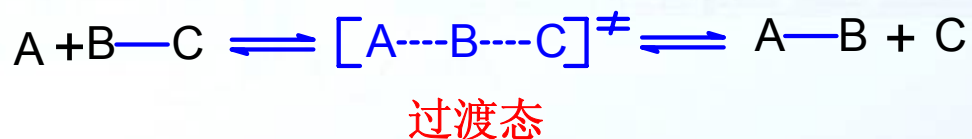
- (1) 必须在加热、光照或自由基引发剂作用下发生；
- (2) 反应包括链引发、链传递、链终止三个过程；
- (3) 连锁反应，除非反应物消耗完，否则不会终止；
- (4) 反应程度剧烈，一般为放热反应；
- (5) 强制终止需要加入抑制剂。

自由基的稳定性： $3^\circ \text{R}\cdot > 2^\circ \text{R}\cdot > 1^\circ \text{R}\cdot > \text{CH}_3\cdot$

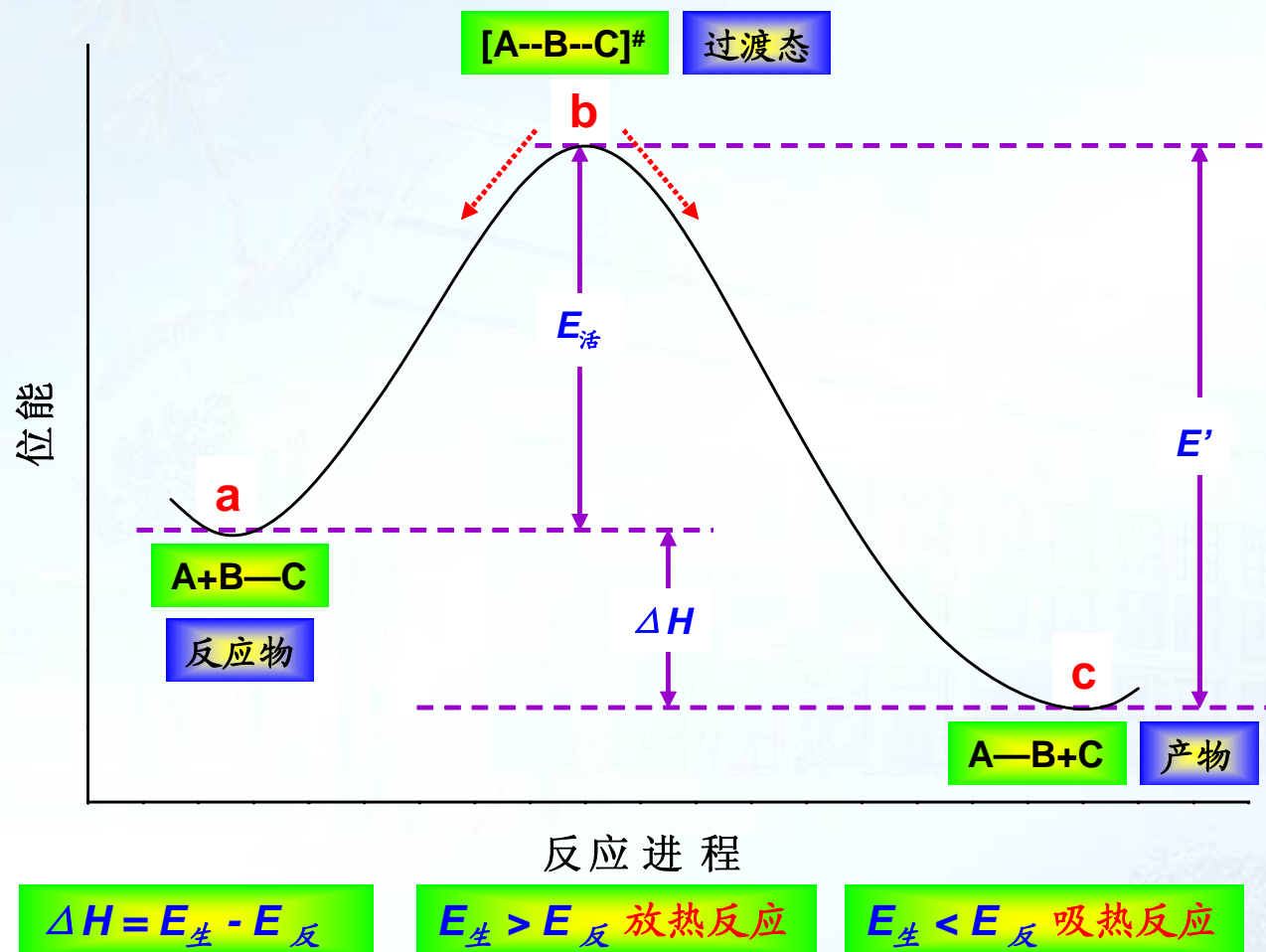
## 2.7 过渡态理论

### 基本内容:

- (1) 任何反应的发生都不是直接通过反应物到达产物的过程，而是经由一个“过渡态”。
- (2) 过渡态是整个反应中能量最高的状态。只有提供不少于过渡态能级的能量，这个反应才能发生。
- (3) 到达过渡态时，如果提供的能量足够，反应将向生成产物的方向进行，反之向生成反应物方向进行。

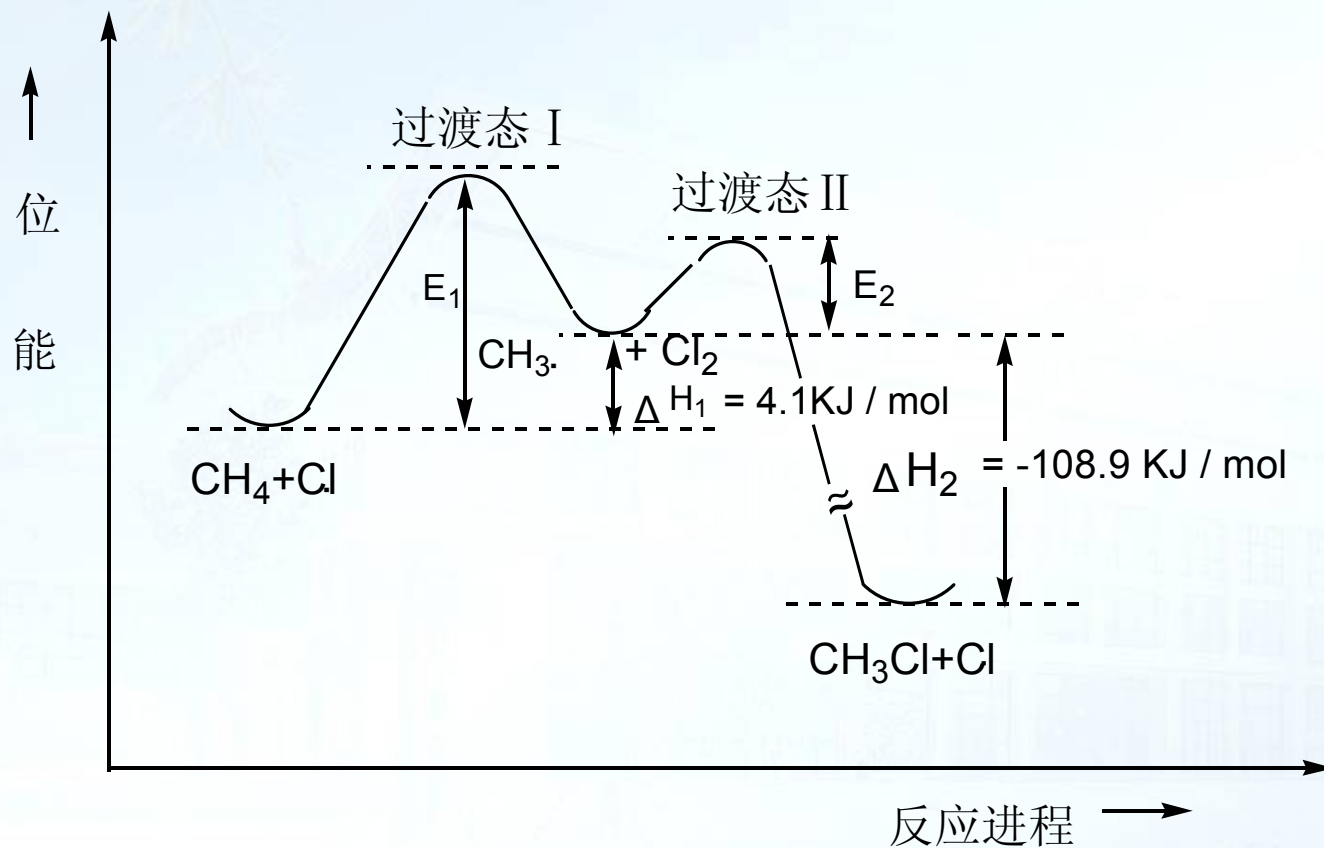


## 2.7 过渡态理论



反应进程中体系能量的变化图

## 2.7 过渡态理论



$$E_{\text{F}}=9.8 \quad E_{\text{Cl}}=16.7 \quad E_{\text{Br}}=75.3 \quad E_{\text{I}}>138$$

反应进程-位能曲线图

## 2.7 过渡态理论

### 活泼中间体（碳正离子）与过渡态的区别

- (1) 活泼中间体是客观存在的，其寿命极其短暂，只有少数比较稳定的可分离出来，大多数还未能分离出来，但可以用直接或间接的方法证明它们的存在。
- (2) 过渡态是一个假相的状态，目前还检测不到它的存在，更不能分离出来。
- (3) 活泼中间体处在能量曲线的峰谷上。
- (4) 过渡态处在能量曲线的峰顶上。