

第二章 烷烃

第一节 链烷烃的结构特征与构象

第二节 链烷烃的物理性质

第三节 链烷烃的化学性质

第四节 链烷烃的制备



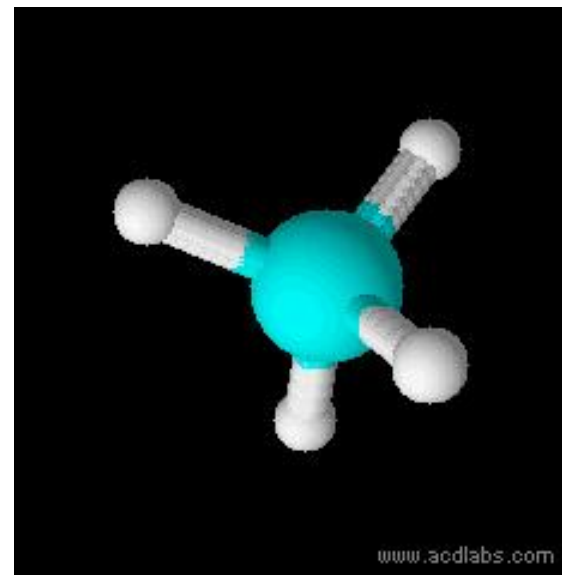
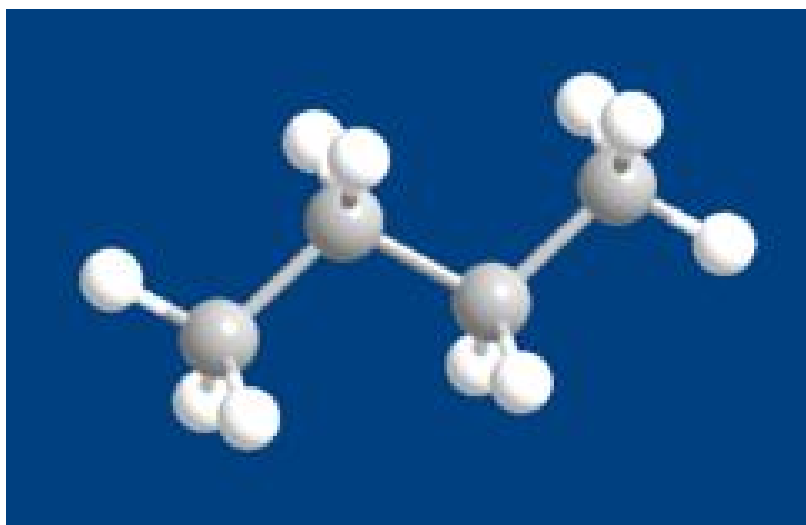
第一节 链烷烃的结构特征

一些基本概念 (高中知识)

1. 烃: 只含碳和氢两种元素的化合物。按碳骨架不同, 可分为脂肪烃、脂环烃、芳香烃
2. 脂肪烃分子中, 如果碳原子以单键(σ)互相连接成键, 其余的价完全与氢原子相连, 则称为**饱和烃或烷烃**
3. 烷烃具有相同的通式 C_nH_{2n+2} (n 为正整数), 组成上相差一个或几个 CH_2 。把这一些化合物成为**同系列**, 同系列中各个化合物互称**同系物**。 CH_2 为**系差**

结构特征

- 烷烃分子中的碳都是 sp^3 杂化。
- 当烷烃中的碳原子数大于3的时候，碳链就形成锯齿形状。
- 烷烃中的碳氢键和碳碳键都是 σ 键。



旧知识点（上学期知识）：

σ 键的定义

在化学中，将两个轨道沿着轨道对称轴方向重叠形成的键叫 σ 键。

σ 键的特点

*1. 电子云可以达到最大程度的重叠，所以比较牢固。

*2. σ 键旋转时不会破坏电子云的重叠，所以 σ 键可以自由旋转。

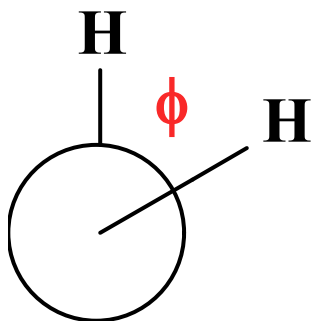
第一节 链烷烃的构象

构象：一个已知构型的分子，仅由于单键的旋转而引起分子中的原子或基团在空间的特定排列形式称为构象

构象异构体：单键旋转时会产生无数个构象，这些构象互为构象异构体（或称旋转异构体）

1. 乙烷的构象

(1) 两面角



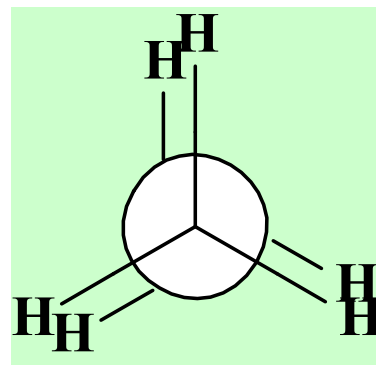
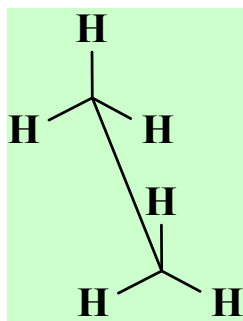
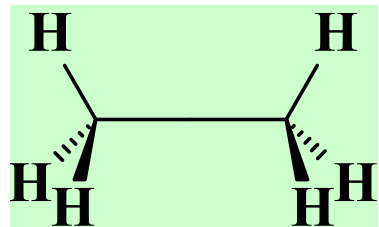
单键旋转时，相邻碳上的其他键会交叉成一定的角度(ϕ)，称为两面角。

两面角为 0° 时的构象为重叠式构象。

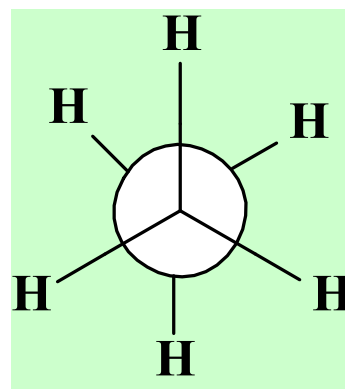
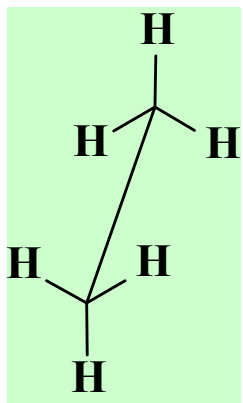
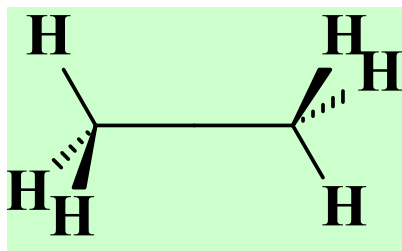
两面角为 60° 时的构象为交叉式构象。

两面角在 $0-60^\circ$ 之间的构象称为扭曲式构象。

(2) 乙烷交叉式构象与重叠式构象的表示方法



重叠式构象



交叉式构象

伞式

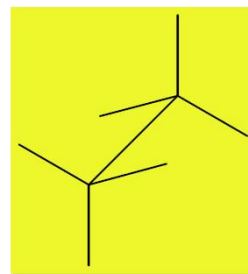
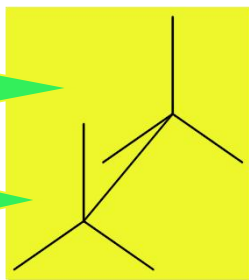
锯架式

纽曼式

伞式，锯架式与纽曼式的画法也适合于其它有机化合物

(3) 乙烷交叉式构象与重叠式构象的能量分析

每个C-H、C-H
重叠的能量约
为4 KJ mol⁻¹



C-H 键长

110.7 pm

110.7 pm

C-C 键长

154 pm

154 pm

键角

109.3°

109.3°

两面角

0°

60°

两氢相距

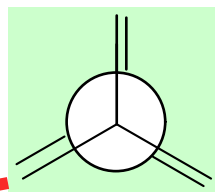
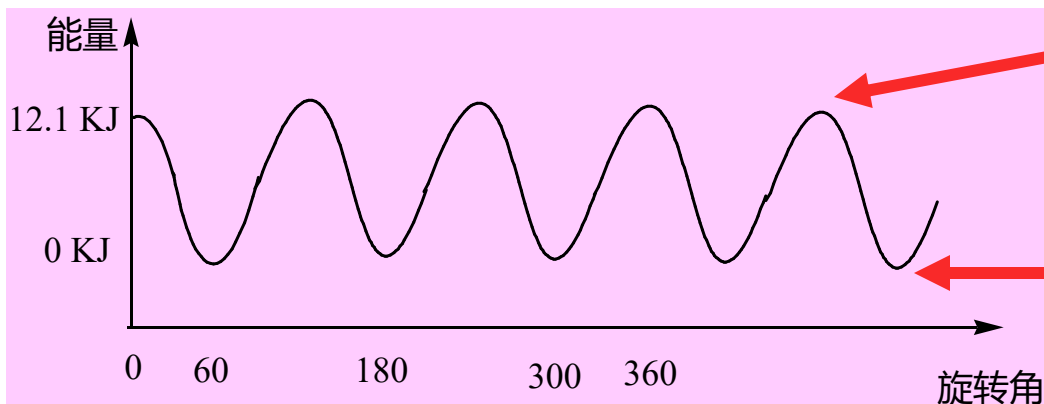
229 pm

250 pm

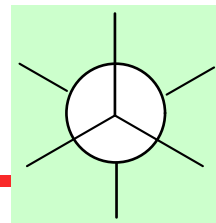
$250 \text{ pm} > 240 \text{ pm} > 229 \text{ pm}$ $E_{\text{重叠}} > E_{\text{交叉}}$ $\Delta E = 12.6 \text{ KJmol}^{-1}$

当二个氢原子的间距少于240pm (即二个氢原子的半径和) 时, 氢原子之间会产生排斥力, 从而使分子内能增高, 所以重叠式比交叉式内能高。

(4) 乙烷构象势能关系图



非键连相互作用
不直接相连的原子
间的排斥力。



稳定构象
位于势能曲线谷
底的构象

扭转张力
非稳定构象具有恢复成稳
定构象的力量；

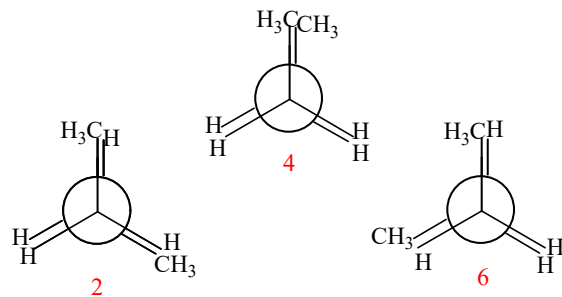
以单键的旋转角度为横坐标，以各种构象的势能为纵坐标。如果将单键旋转360度，就可以画出一条构象的势能曲线。由势能曲线与坐标共同组成的图为构象的势能关系图。

转动能垒
分子由一个稳定的交叉式构象转为一个不稳定的重叠式构象所必须的最低能量。
(25° 时转速达 10^{11} 次/秒)

2. 正丁烷的构象

正丁烷的构象势能关系图

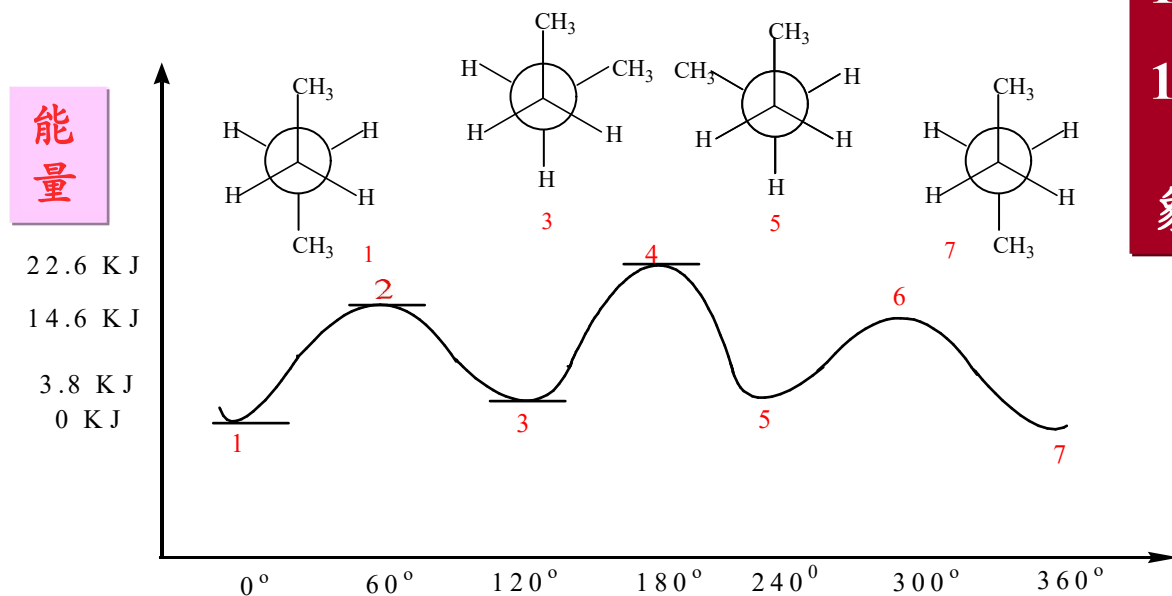
沿 C_2-C_3 键轴
旋转的转动能
垒 22.6
 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



4 全重叠
2, 6 部分重叠
3, 5 邻位交叉
1, 7 对位交叉

2, 4, 6 是不稳定构象,
1, 3, 5, 7 是稳定构象。

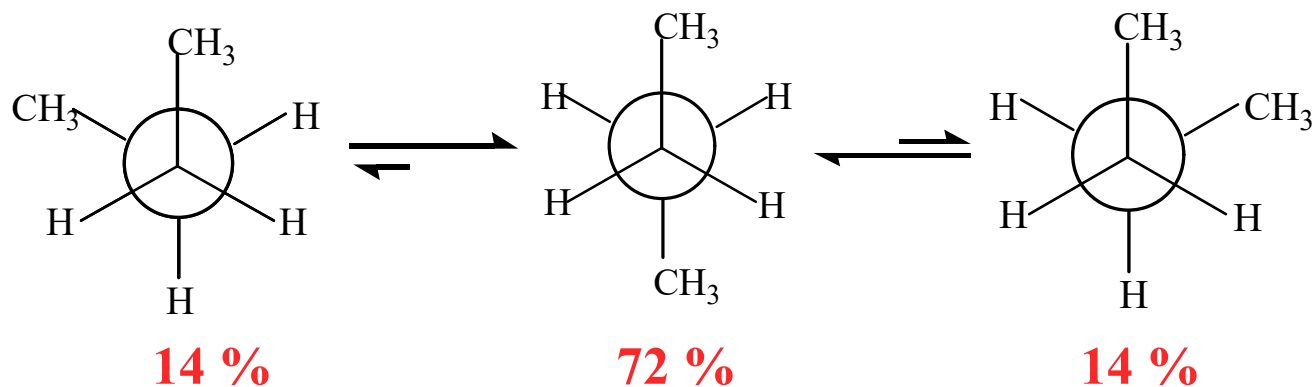
1, 7 是优势构象
(能量最低的稳定构象称为优势构象)



旋转角

(2) 正丁烷的构象分布

分子总是倾向于以稳定的构象形式存在



在达到平衡状态时，各种构象在整个构象中所占的比例称为构象分布。

第三节 烷烃的物理性质

外观: 状态, 颜色, 气味

物理常数: 沸点 (b.p.) 熔点 (m.p.)

折光率(n) 旋光度 $[\alpha]_{\lambda}^t$

密度 (D) 溶解度

偶极矩 (μ) $\mu=qd$

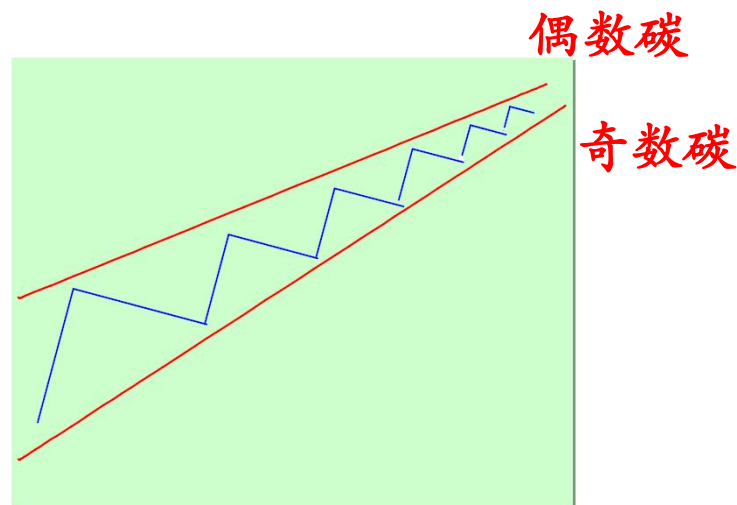
光谱特征

一 熔点

取决于分子间的作用力和晶格堆积的密集度

烷烃熔点的特点：

- (1) 随相对分子质量增大而增大。
- (2) 偶数碳烷烃比奇数碳烷烃的熔点升高值大（如右图）。
- (3) 相对分子质量相同的烷烃，叉链增多，熔点下降。



二 沸点

沸点大小取决于分子间的作用力

烷烃沸点的特点

- (1) 沸点一般很低（非极性，只有色散力）。
- (2) 随相对分子质量增大而增大（运动能量增大，范德华引力增大）。
- (3) 相对分子质量相同、叉链多、沸点低。（叉链多，分子不易接近）

三 密度

烷烃的密度均小于1（0.424-0.780）

四 饱和烃的偶极矩

偶极矩均为0。

五 溶解度

烷烃不溶于水，溶于非极性溶剂。



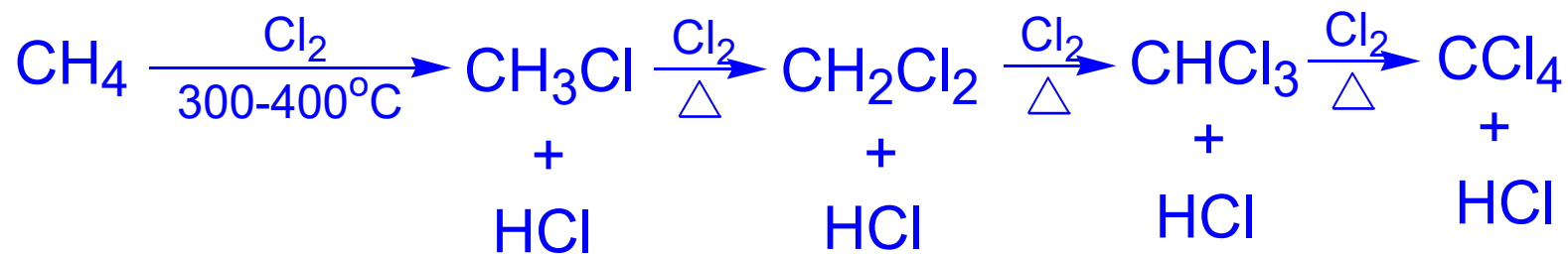
第四节 链烷烃的化学性质

- ✓ 总体特点：稳定，可做溶剂。对强酸，强碱，强氧化剂，强还原剂都不发生反应
- ✓ 烷烃的多数反应都是通过自由基机理进行的，如烷烃的卤化、硝化，磺化，热裂解和催化裂解



(1) 甲烷的氯化

在光照或加热 (250-400°C) 下



自由基及产生

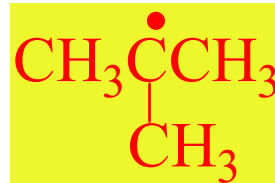
带有孤电子的原子或原子团称为自由基。



一级碳自由基

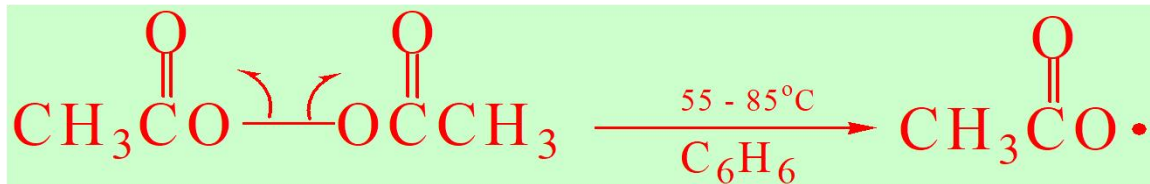


二级碳自由基

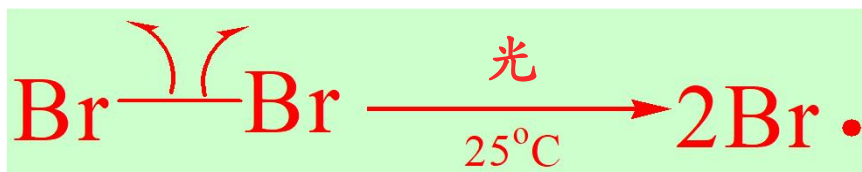


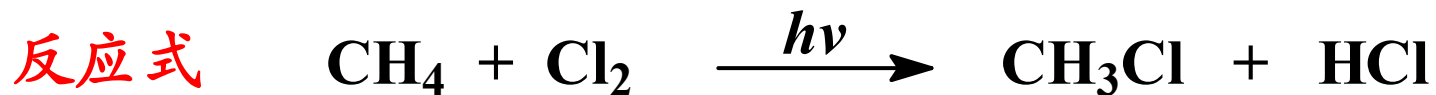
三级碳自由基

热均裂产生

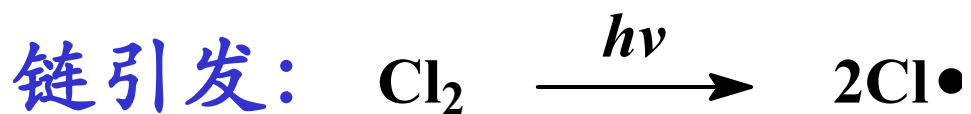


辐射均裂产生





反应机理 (反应过程的详细描述)



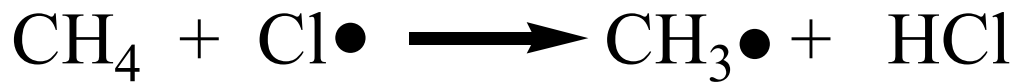
键能	C—H 415.3	C—C 345.6
	Cl—Cl 242.7	← 故此键先断

键能单位为kJ/mol

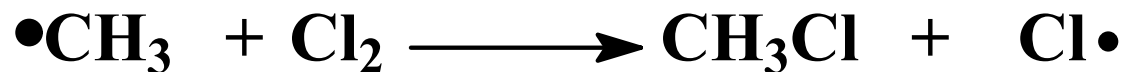
生成自由基, 可见光波长足以引发



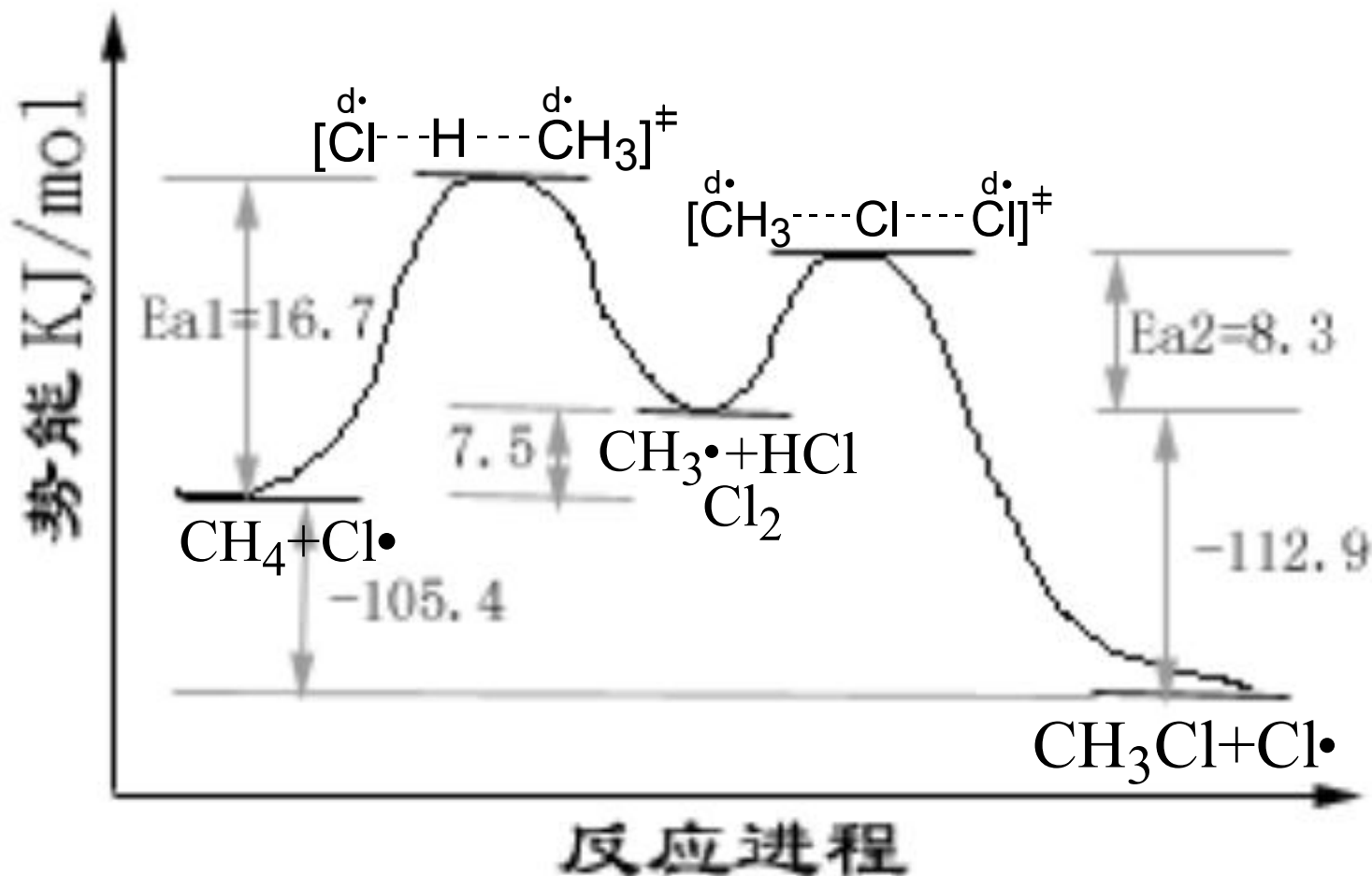
链增长:



$$\Delta H = 7.5 \text{ KJ/mol} \quad E_a = 16.7 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H = -112.9 \text{ KJ/mol} \quad E_a = 8.3 \text{ KJ/mol}$$

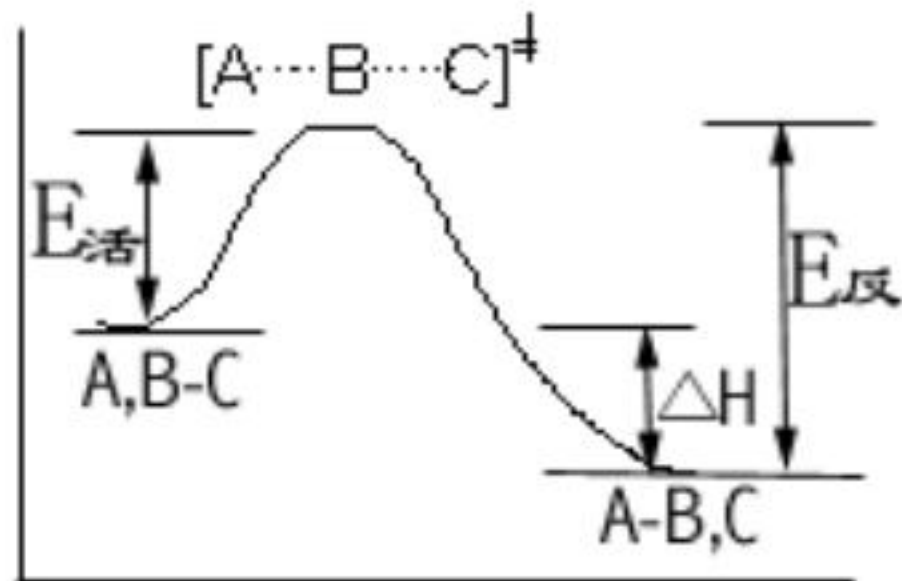
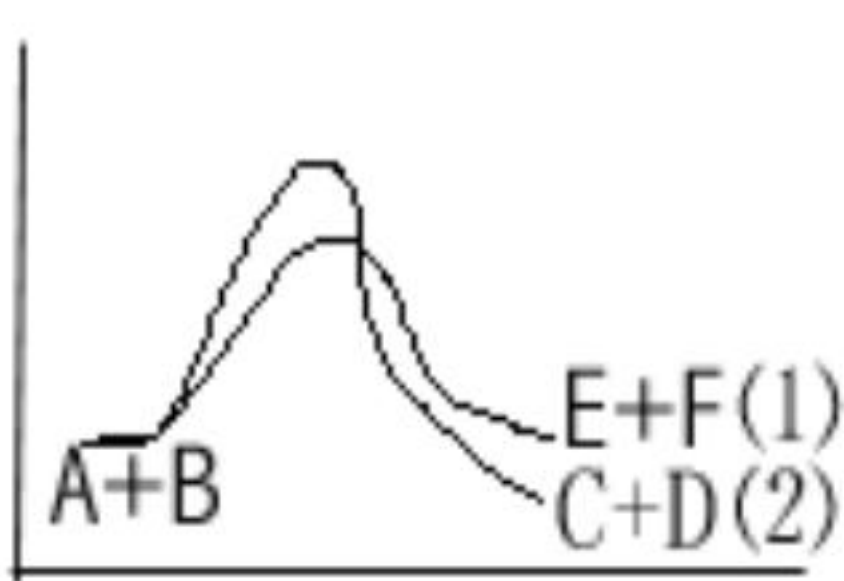


链增长过程的几个概念：

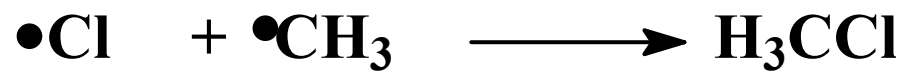
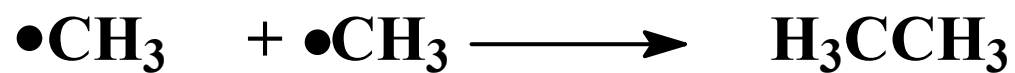
“活化能”：发生反应所需的最低能量（反应物的能量与过渡态的能量之差）

“过渡态”：由反应物到产物之间的新键未完全形成，旧键未完全断裂的能量最高的中间状态

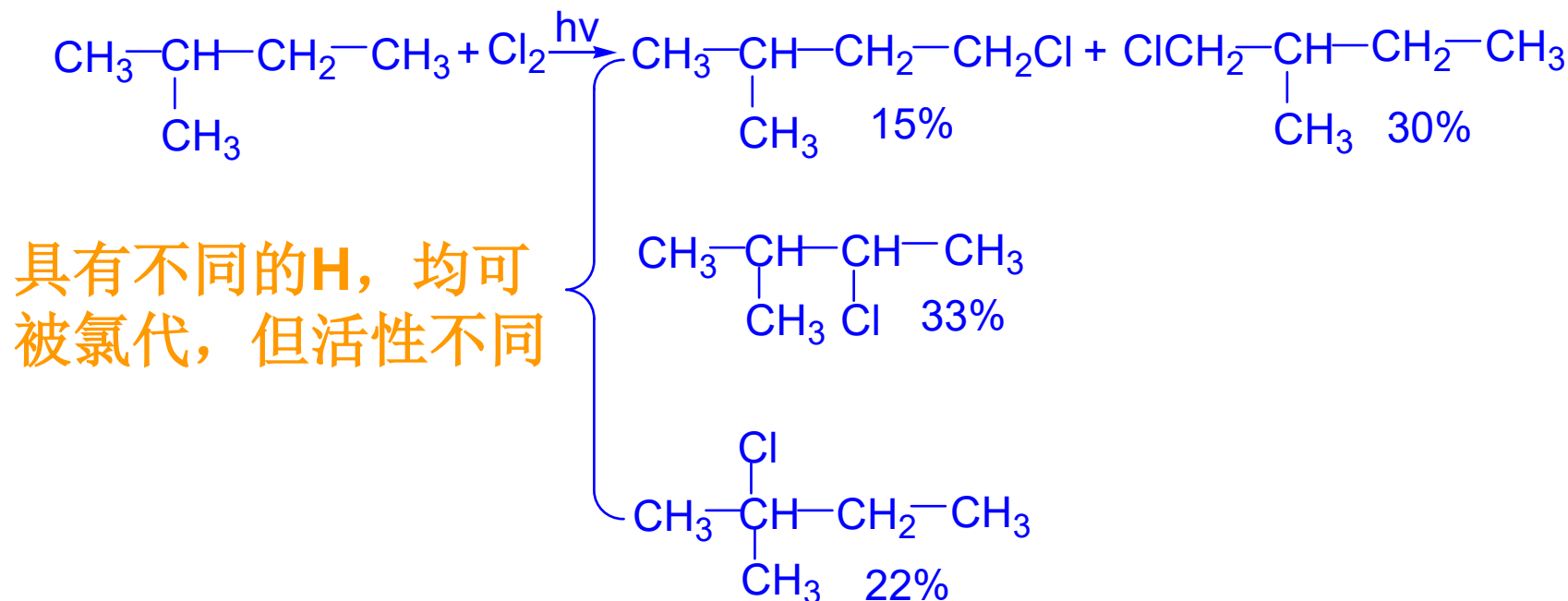
“反应热”：反应中吸收或放出的热（放热为负，吸热为正）
=反应物键能之和—生成物键能之和



链终止



(2) 其它烷烃的氯化



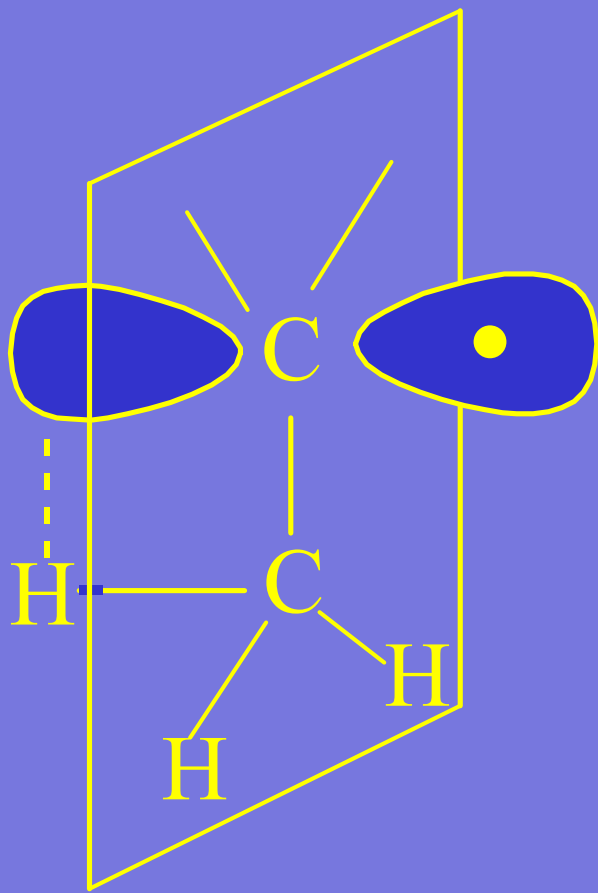
相对活性:

伯H, 9个, $45/9=5$; 仲H, 2个, $33/2=16.5$; 叔H, 1个, $22/1=22$

所以H原子被取代的难易: 叔>仲>伯

室温时, 平均相对活性5:4:1

p-σ超共轭



烷烃C—H越多，电子离域程度越大稳定性越大

C—H键上两个e H上只有一个正电荷

C—H之间斥力较大，与p几乎平行，且形状也与p轨道相似，与p部分重叠。
电子“离域”

伯仲叔氢反应活性不同的原因：自由基稳定性

- 反应历程中，自由基越易产生，相应的反应速率越快
- 越稳定的自由基越易产生
- 自由基稳定性可以用相应键的解离能大小来判断

P34 (p- π 共轭作用 > p- σ 超共轭):



苯甲基自由基

烯丙基自由基

三级丁基自由基

异丙基自由基



乙基自由基

甲基自由基

苯基自由基

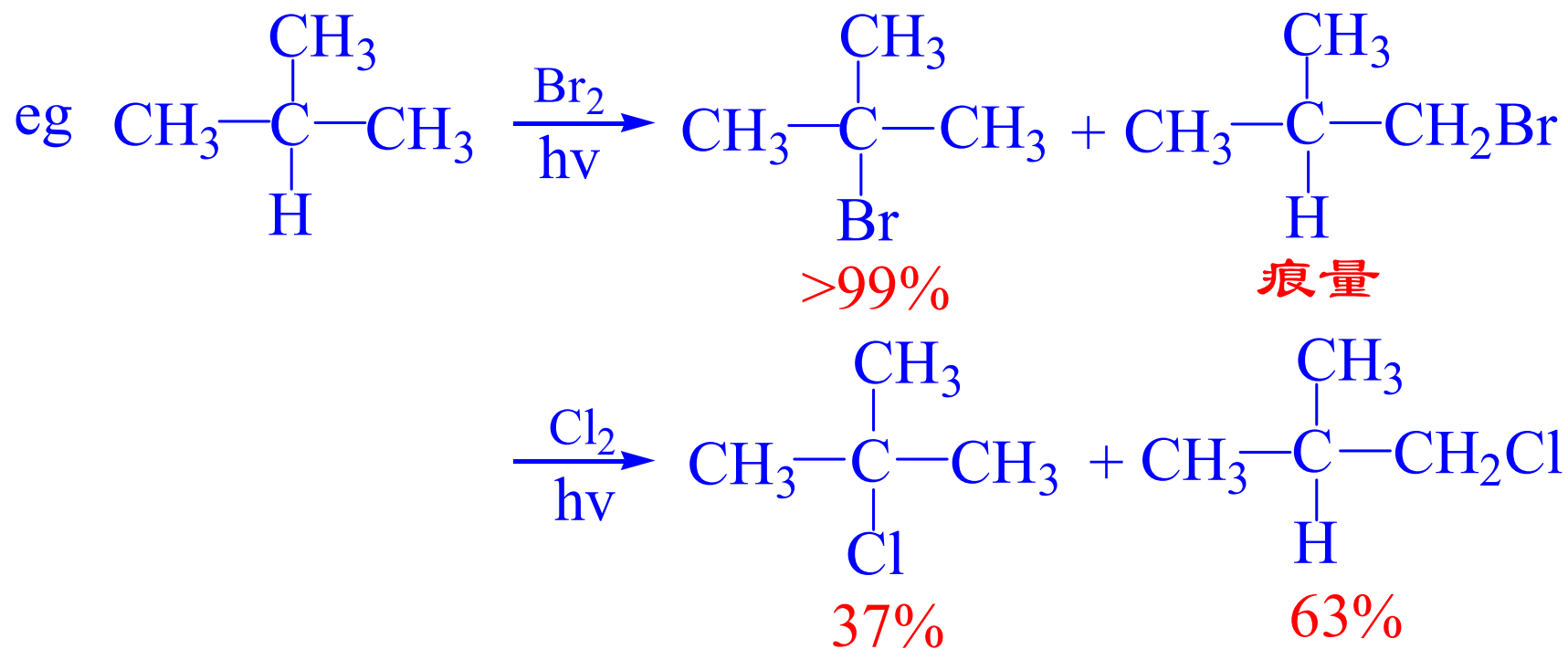
(三) 烷烃的氟化、溴化及碘化

			ΔH^θ	Ea
			KJ/mol	KJ/mol
F	439.3	568.2	-128.9	+4.2
Cl		431.8	+7.5	+16.7
Br		366.1	+73.2	+75.3
I		298.3	+141	>141

1. 氟化反应难以控制。
2. 碘化反应一般不用。碘自由基是不活泼的自由基。
3. 氯化 and 溴化反应常用，氯化比溴化反应快5万倍。

溴的活性比氯小，但选择性比氯大

溴化：叔：仲：伯=1700:80:1



三、 氧化反应：



汽油辛烷值（扩展知识）

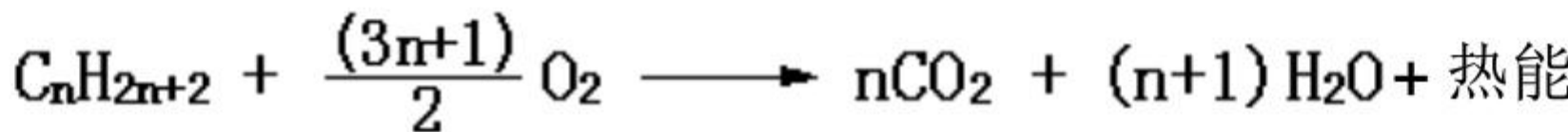
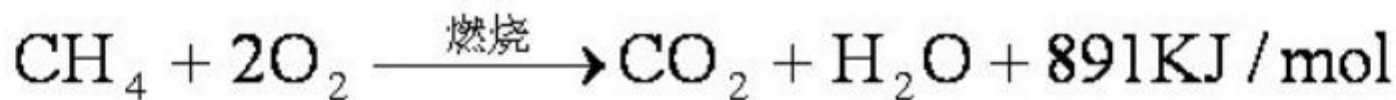


2. 烷烃的燃烧—氧化反应

氧化反应：有机物分子中引入氧原子或除去氢或伴随碳碳键断裂的反应称为氧化反应。

还原反应：引入氢或去掉氧为还原

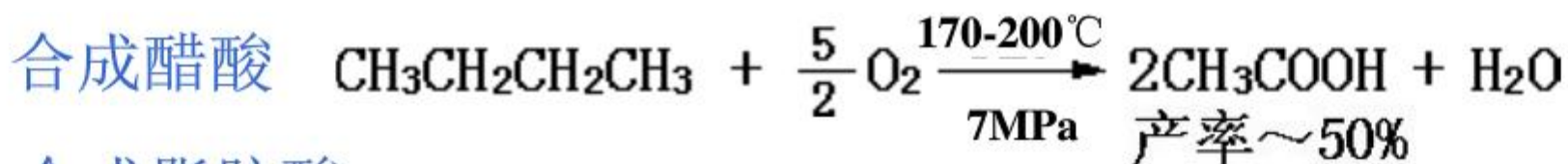
1、完全氧化：



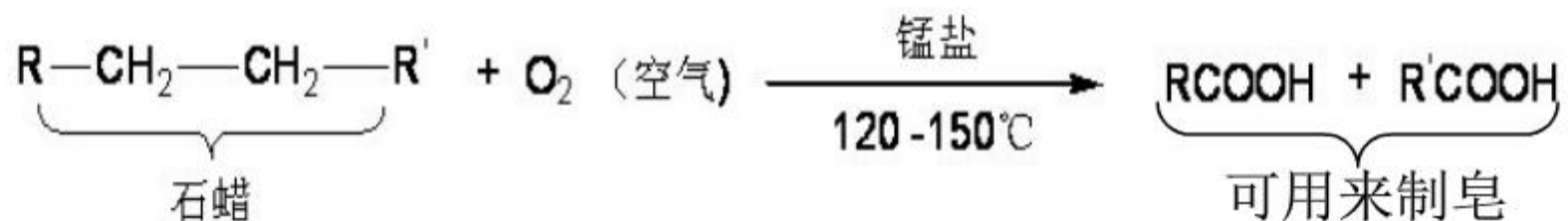
低级烷烃的蒸气和空气混合至一定比例，遇火爆炸，如煤矿中**瓦斯爆炸**。甲烷的爆炸极限是**5.53%-14%**；在这比例外，只燃烧不爆炸。

2、部分氧化

使用催化剂，控制反应条件可使烷烃部分氧化得到醇、醛、酮、酸等重要的化工原料。



合成脂肪酸



分馏产品		含碳原子个数的范围	沸点范围	用途
汽油		5—11	220 ℃	飞机、汽车以及各种汽油机的燃料
煤油		11—16	180—310 ℃	喷气飞机、拖拉机等燃料，工业洗涤剂
柴油		15—18	200—360 ℃	重型汽车、军舰、轮船、坦克、拖拉机、各种高速柴油机的燃料
重油	润滑油	16—18	0 ℃以上	机械上的润滑剂，减少机械磨损、防锈
	凡士林	液态烃及固态烃混合物		润滑剂、防锈剂、制药膏
	石蜡	20—30		制蜡纸、绝缘材料
	沥青	30—40		铺路、建筑材料、防腐涂剂

三、裂化与裂解：

相对分子质量大
沸点高的烃



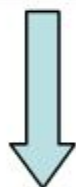
相对分子质量小
沸点较低的烃



裂化的目的：提高轻质液体燃料的产量。特别是提高汽油的产量。

3. 石油的裂解---(采用更高的温度)

裂解的目的：获得乙烯、丙烯等小分子烃。



(石油裂解气中乙烯含量较高)

石油裂解即石油分馏产物的深度裂化

五 链烷烃的制备

见卤代烃的金属有机化合物部分