

## 第二节 烷烃

有机化合物中仅由碳和氢两种元素组成的一类化合物称为碳氢化合物, 简称为烃。烃分子中, 四价的碳原子自身以单键结合, 碳原子的其余价键都为氢原子所饱和的化合物称为饱和烃。具有链状骨架的烃称为链烃, 又常称为脂肪烃。开链的饱和烃称为烷烃, 烷烃又叫石蜡烃。

烃是最简单的有机化合物, 可以看作是其他有机化合物的母体, 其他有要化合物可以看作是烃的衍生物。所以有机化合物的讨论一般从烃类开始。

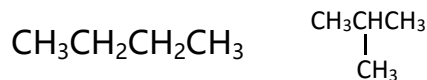
### 一、烷烃的通式、同系物和同分异构现象

烷烃是开链的饱和烃, 是一系列化合物。在这一系列化合物中, 最简单的是甲烷, 一个碳原子被四个氢原子所饱和, 其次是乙烷、丙烷、丁烷.....分子式分别为  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .....

可以看出烷烃中碳原子和氢原子的数目存在一定关系, 随着碳原子数的增加, 氢原子数也相应地有规律地增加, 即每一个碳原子除上下各与一个氢原子相连外, 同时在链的两端还各连一个氢原子。因此, 若分子中碳原子数是  $n$ , 则氢原子数必为  $2n+2$ , 即烷烃通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。

具有同一个通式, 组成上只相差一个  $\text{CH}_2$  或其整数倍的一系列化合物称为同系列。同系列中的各个化合物互为同系物,  $\text{CH}_2$  称为同系差。同系物结构相似, 具有相似的化学性质, 物理性质随碳原子数的增加而有规律的变化。

在烷烃中甲烷、乙烷和丙烷只有一种构造式, 如前所示。从丁烷开始构造式不止一种, 如丁烷有两种:



正丁烷

异丁烷

像丁烷这样具有相同分子式而结构不同的化合物称为同分异构体,这种现象称为同分异构现象。同分异构是有机化合物中普遍存在的现象,也是造成有机化合物数目庞大的原因之一。同分异构体中,由构造不同引起同分异构现象的化合物称为构造异构体。上述的正丁烷和异丁烷就属于构造异构体。随烷烃碳原子数的增加,构造异构体的数目显著增多,如表 8-3。

**表 8-3 部分烷烃的名称和分子式及可能异构体数目**

名称	碳原子数	可能异构体数目	名称	碳原子数	可能异构体数目
丙烷	3	1	壬烷	9	35
丁烷	4	2	癸烷	10	75
戊烷	5	3	十一烷	11	159
己烷	6	5	十五烷	15	4 347
庚烷	7	9	二十烷	20	366 319
辛烷	8	18	三十烷	30	4 111 646 763

构造异构体的物理性质不同。一般来讲,直链烷烃的沸点要比带支链烷烃的构造异构体的沸点高。

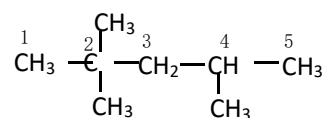
## 二、烷烃的命名

同分异构现象的存在使得有机化合物数目庞大,同一分子式对应于数个结构不同的化合物,因此如何命名有机化合物显得尤其重要。对于某一分子结构而言,采用某一确定的命名法时只能对应于一个名称。反之,一个确定的名称只能对于一个结构。烷烃的命名是有机化合物命名的基础,烷烃常用的命名法有普通命名法和系统命名法。

## 1. 烷基

### (1) 碳、氢原子种类

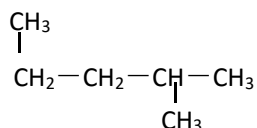
在烷烃分子中,根据碳原子所连接碳原子数不同可以将烷烃中的碳分为四类。只与一个碳原子相连的碳原子称为伯碳原子,又称为一级碳原子(以 $1^\circ$ 表示);与两个碳原子相连的碳原子称为仲碳原子,又称为二级碳原子(以 $2^\circ$ 表示);与三个碳原子相连的碳原子称为叔碳原子,也称为三级碳原子(以 $3^\circ$ 表示);与四个碳原子相连的碳原子称为季碳原子,也称为四级碳原子(以 $4^\circ$ 表示)。与伯( $1^\circ$ )、仲( $2^\circ$ )、叔( $3^\circ$ )碳原子相连的氢原子分别称为伯( $1^\circ$ )、仲( $2^\circ$ )、叔( $3^\circ$ )氢原子。如下式中:



$\text{C}_1$  和  $\text{C}_5$  都是伯碳原子,  $\text{C}_3$  是仲碳原子,  $\text{C}_4$  是叔碳原子,  $\text{C}_2$  是季碳原子。



【想一想】



分子中含有几种氢原子?

### (2) 烷基

烷烃分子中去掉一个氢原子后剩下的基团称为烷基,其通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 。常

用 R—表示。烷基的名称由相应的烷烃而来，表 8-4 是部分常见烷基的结构与名称。

表 8-4 常见烷基结构与名称

结构	名称	结构	名称
$\text{CH}_3\text{—}$	甲基	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{—}$	丁基
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$	乙基	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{—}$	异丁基
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	丙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH—}$	仲丁基
$(\text{CH}_3)_2\text{CH—}$	异丙基	$(\text{CH}_3)_3\text{C—}$	叔丁基

## 2. 普通命名法

普通命名法方便简单，对于命名构造简单的烷经常用此法。命名规则如下：

### (1) 直链烷烃

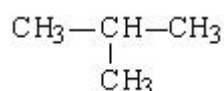
直链烷烃表示方法为：含碳原子数目为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  的用天干名称甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸来表示；含十个以上碳原子时，用中文数字“十一、十二、……”再加“烷”字来表示。且由于四个碳原子以上烷烃均有同分异构体，三个碳原子以上的直链烷烃在名字前面常冠以“正”字。例如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  含四个碳原子称为正丁烷，含八个碳原子称为正辛烷，含十一个碳原子称为正十一烷。

### (2) 带支链烷烃

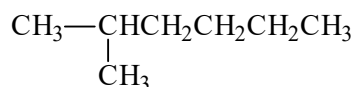
带支链烷烃，以“异”、“新”表示。

①凡是在支链烷烃分子中碳链的一端含有两个甲基  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} - ]$  的都称

为异某烷。如：

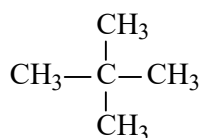


异丁烷

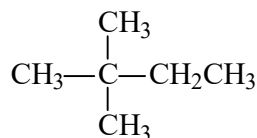


异庚烷

②凡是在链的一端连有含有三个甲基  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-]$  的都称为新某烷。如：



新戊烷



新己烷

普通命名法虽然方便简单，但只能用于构造简单的烷烃，结构复杂的烷烃必须使用系统命名法命名。

### 3. 系统命名法

系统命名法是采用国际通用的 IUPAC 命名原则，结合我国文字特点而制订的。根据系统命名法，直链烷烃的命名与普通命名法一样，仅不写“正”字，但对于支链烷烃则遵守下列基本原则：

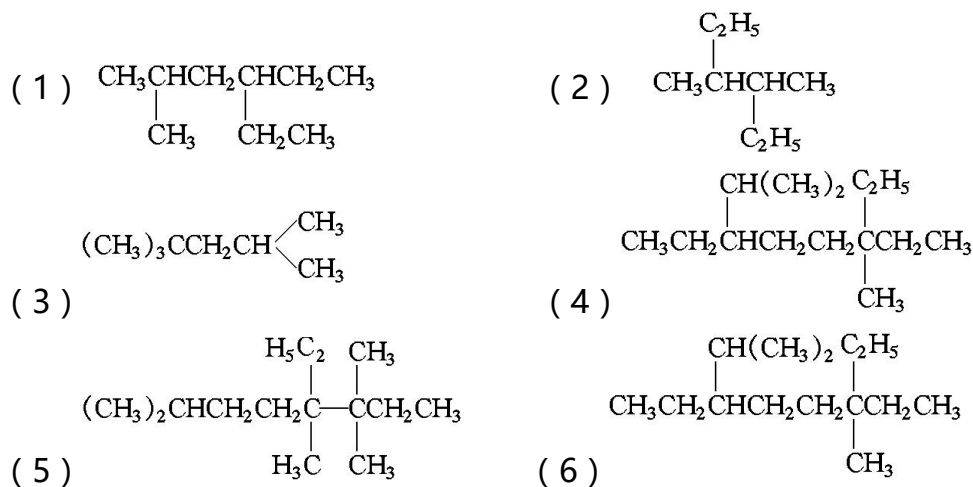
#### (1) 选主链

选择分子中最长的碳链作为母体，支链烷基看作是母体的取代基，若有两条或两条以上等长碳链时，应选择支链最多的一条为母体，根据母体所含碳原子数目称“某烷”。

#### (2) 主链编号

用阿拉伯数字给主链编号，编号时，从离取代基最近的一端开始。如果两端与取代基等距离，应从靠近构造较简单的取代基的那端开始编号；如果两端与取代基等距离，且取代基构造相同，应遵循取代基位次之和最小原则。





2. 写出下列化合物的结构式，若命名有错误，请予以改正。

(1) 3, 3-二甲基丁烷； (2) 2-甲基-3-异丙基己烷； (3) 3-甲基-5-乙基庚烷；

(4) 2, 2-二甲基丁烷； (5) 2, 4-二甲基己烷

3. 写出 2-甲基丁烷的一溴代物可能的产物，并指出中其中占优势的异构体是哪种。

### 三、烷烃的性质

#### 1. 烷烃的物理性质

有机化合物的物理性质通常包括化合物的状态、熔点、沸点、相对密度、折射率、溶解度等，如表 8-5。

表 8-5 烷烃的物理常数

名称	物态	熔点/°C	沸点/°C	相对密度 (20°C)
甲烷	气体	- 182	- 162	0.424 ( - 164°C )

乙烷		- 172	- 88.5	0.546 ( - 100°C )
丙烷		- 187	- 42	0.582 ( - 45°C )
丁烷		- 138	0	0.579
戊烷	液体	- 130	36	0.626
己烷		- 95	69	0.659
庚烷		- 90.5	98	0.684
辛烷		- 57	126	0.703
壬烷		- 54	151	0.718
癸烷		- 30	174	0.730
十一烷		- 26	196	0.740
十二烷		- 10	216	0.749
十三烷		- 6	234	0.757
十四烷		5.5	252	0.764
十五烷		10	266	0.769
十六烷		18	280	0.775
十七烷	固体	22	292	0.777
十八烷		28	308	0.777
十九烷		32	320	—
二十烷		36	—	—

由表 8-4 可以看出，在室温和一个大气压下， $C_1 \sim C_4$  是气体， $C_5 \sim C_{16}$  是液体， $C_{17}$  以上是固体。低沸点的烷烃为无色液体，有特殊气味；高沸点烷烃为



黏稠状液体，无味。

烷烃几乎不溶于水，易溶于有机溶剂，如四氯化碳、乙醇、乙醚、氯仿等弱极性或非极性溶剂。直链烷烃的沸点、熔点都随相对分子质量的增加而升高。在同数碳原子的烷烃异构体中，直链烷烃比支链烷烃的沸点高，并且支链越多，沸点越低。



**【练一练】**不查表把下列化合物按沸点由高到低排列成序。

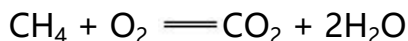
(1) 2-甲基己烷；(2) 2, 3-二甲基戊烷；(3) 庚烷；(4) 己烷

## 2. 烷烃的化学性质

烷烃是一系列饱和的碳氢化合物，烷烃中的共价键非常稳定不易断裂，因此，烷烃的化学性质非常稳定。在一般条件下，烷烃不与强氧化剂、强还原剂、强酸、强碱等起反应，因此，烷烃有时称为石蜡，意为差的亲和力，以反映出这类化合物的反应活性很低。故烷烃常用作惰性溶剂和润滑剂。但在适当的温度、压力和催化剂存在的条件下，可与一些试剂发生反应。

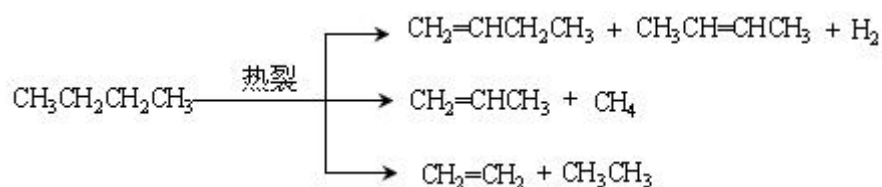
### (1) 氧化反应和燃烧

在常温常压下，烷烃与空气中的氧不反应。如果点火引发，则烷烃燃烧生成二氧化碳和水，是完全氧化反应，反应放出大量热，这是天然气、汽油和柴油燃烧的基本原理。烷烃最大的用途是作为燃料。低级的烷烃与一定比例空气混合物，遇到火花时会发生爆炸，这就是矿井瓦斯爆炸的原因。甲烷在空气中的含量达到 5.53% ~ 14% 时，爆炸极为可能。



### (2) 裂化反应

烷烃在没有空气存在下进行热分解反应的过程，称为裂化反应。裂化反应过程复杂，烷烃分子中所含的碳原子数愈多，裂化产物也愈复杂。反应条件不同产物亦不同，但不外是由分子中的 C—H 键和 C—C 键断裂所形成的混合物，既含有较低级的烷烃又含有烯烃和氢气。例如：

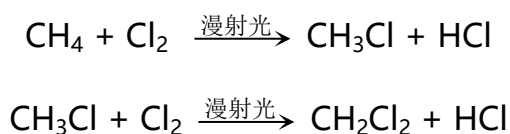


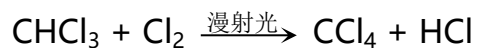
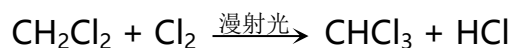
裂化反应在石油工业上很有意义，利用裂化反应可以提高汽油的产量和质量。还可以利用深度裂化反应获得低级烯烃等化工原料，在石油化工行业上有其特殊的意义。

### (3) 卤代反应

烷烃分子中氢原子被其他原子或原子团取代的反应称为取代反应。若被卤原子取代则称为卤代反应。

烷烃与卤素在室温和黑暗中不起反应，但在强光照射下或 250 ~ 400°C 的温度下，可发生取代反应。反应活性的次序为  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。氟代反应非常剧烈且大量放热，不易控制，碘代反应则较难发生。因此，烷烃有实用价值的卤代反应是氯代和溴代反应。在漫射光、加热或某些催化剂存在下，氯、溴与烷烃反应较温和，其分子中的氢原子逐步被氯、溴所取代，生成多种取代产物。如甲烷的氯代反应：





上述反应很难控制在某一步,甲烷中的氢原子逐步取代的结果是生成多种氯代甲烷的混合物,但通过控制反应条件如调整物料配比、反应时间等可以达到使其中某一种氯代烷成为主要产品的目的。

高级烷烃的卤代反应可以生成各种异构体,因而使反应变得复杂,这些异构体是由于烷烃上不同的氢原子被取代而生成的。