

“十二五”普通高等教育规划教材

有机化学习指导

张群正 主编

吴 亚 南叶飞 副主编



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育规划教材

有机化学学习指导

张群正 主 编

吴 亚 南叶飞 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材是有机化学的学习指导书，具体内容包括绪论，烷烃，烯烃，炔烃，二烯烃和共轭体系，脂环烃，单环芳烃，稠环芳烃和非苯芳烃，有机化合物的波谱分析，立体化学，卤代烃，醇和醚，酚和醌，醛和酮，羧酸及其衍生物， β -二羰基化合物和有机合成，硝基化合物和胺，重氮化合物和偶氮化合物，杂环化合物，碳水化合物。书后附模拟试题共7套。

本书可作为高等院校本、专科生有机化学课程的教学辅导书，也可作为研究生入学考试、自学考试等的复习参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习指导/张群正主编. —北京: 化学工业出版社, 2015.8

“十二五”普通高等教育规划教材

ISBN 978-7-122-24516-8

I. ①有… II. ①张… III. ①有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 149853 号

责任编辑: 贾 彬 杨 菁

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 王素芹

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{1}{2}$ 字数 433 千字 2015 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

随着高等院校教学改革的深化,有机化学课程教学改革也势在必行。化学化工类专业有机化学课程的特点是学时少、内容多,学生在学习过程中抓不住重点,记忆不牢固,对一些综合性的习题更是无从下手。为了帮助学生加强和巩固有机化学的基本概念、基础知识,准确抓住课程的重点,掌握正确的学习方法,加深理解,帮助记忆,提高学习效率,我们编写了这本学习指导书。

本书按章编写,每一章分六个部分:本章学习要求、本章重点和难点、本章基本内容、典型例题解析、习题、习题答案或提示。在“本章学习要求”中,按教学大纲的要求把该章的内容分为三个层次:掌握、理解和了解。在“本章重点和难点”中,提出该章的重点和难点,利于学生快速抓住本章的重点和难点。在“本章基本内容”中,对该章的重要内容作了简单地概括,使学生对本章的内容一目了然,旨在对教学内容起到复习作用。在“典型例题解析”中,对所精选的习题给出了详细的分析和解题思路,以使学生在思维方式和解题能力上有所提高。在“习题”中,多数习题属于基础知识的训练,部分习题有一定的难度,以激励绩优学生的学习兴趣。习题答案或提示与习题分为两部分,目的是让学生自己先完成习题,再核对答案,以便检查自己对知识的掌握程度。合成题和推断结构题列出了非常详细的解题思路和解题步骤(合成题的答案不是唯一的),以便让学生在解题时了解教师的想法和解题切入点。7套模拟试题(第1套为期中模拟试题),学生可用于自测或用于正式考试前的摸底训练。模拟题没有给出答案,目的是:一方面提高学生自己独立思考和解决问题的能力;另一方面,对一些有难度的习题可以督促学生勤于查阅参考书以及加强与教师的交流。

本书可作为高等院校本、专科生有机化学课程的教学辅导书,也可作为研究生入学考试、自学考试等的复习参考书。

本书由张群正编写第一、第九、第十、第十四章、模拟试题1~6;由吴亚编写第二、第五、第八、第十五~第十七章;由南叶飞编写第三、第六、第七、第十一章、模拟试题7;由柯从玉编写第四、第十二、第十三、第十八、第十九章。全书由张群正统稿和定稿。西安石油大学徐家业教授和张洵立教授在本书的编写过程中,提出了许多宝贵意见和建议。本书在出版过程中得到了西安石油大学教务处、化学化工学院和“有机化学省级精品课程建设”项目的支持,在此致以衷心的感谢。

由于时间仓促和编者水平所限,书中的不当之处在所难免,衷心希望各位专家、老师和同学不吝指正。

编者

2015年5月

第一章 绪论	1
一、本章学习要求	1
二、本章重点和难点	1
三、本章基本内容	1
四、典型例题解析	3
五、习题	3
六、习题答案或提示	5
第二章 烷烃	7
一、本章学习要求	7
二、本章重点和难点	7
三、本章基本内容	7
四、典型例题解析	10
五、习题	10
六、习题答案或提示	13
第三章 烯烃	15
一、本章学习要求	15
二、本章重点和难点	15
三、本章基本内容	15
四、典型例题解析	18
五、习题	19
六、习题答案或提示	22
第四章 炔烃、二烯烃和共轭体系	26
一、本章学习要求	26
二、本章重点和难点	26
三、本章基本内容	26
四、典型例题解析	30
五、习题	32
六、习题答案或提示	35
第五章 脂环烃	40
一、本章学习要求	40
二、本章重点和难点	40
三、本章基本内容	40
四、典型例题解析	43
五、习题	43
六、习题答案或提示	45
第六章 单环芳烃	48
一、本章学习要求	48
二、本章重点和难点	48
三、本章基本内容	48

四、典型例题解析	51
五、习题	52
六、习题答案或提示	57
第七章 稠环芳烃和非苯芳烃	63
一、本章学习要求	63
二、本章重点和难点	63
三、本章基本内容	63
四、典型例题解析	65
五、习题	66
六、习题答案或提示	68
第八章 有机化合物的波谱分析	72
一、本章学习要求	72
二、本章重点和难点	72
三、本章基本内容	72
四、典型例题解析	75
五、习题	76
六、习题答案或提示	77
第九章 立体化学	79
一、本章学习要求	79
二、本章重点和难点	79
三、本章基本内容	79
四、典型例题解析	81
五、习题	82
六、习题答案或提示	85
第十章 卤代烃	88
一、本章学习要求	88
二、本章重点和难点	88
三、本章基本内容	88
四、典型例题解析	92
五、习题	94
六、习题答案或提示	99
第十一章 醇和醚	104
一、本章学习要求	104
二、本章重点和难点	104
三、本章基本内容	104
四、典型例题解析	109
五、习题	111
六、习题答案或提示	117
第十二章 酚和醌	125
一、本章学习要求	125
二、本章重点和难点	125
三、本章基本内容	125
四、典型例题解析	127

五、习题	128
六、习题答案或提示	130
第十三章 醛和酮	136
一、本章学习要求	136
二、本章重点和难点	136
三、本章基本内容	136
四、典型例题解析	139
五、习题	141
六、习题答案或提示	147
第十四章 羧酸及其衍生物	156
一、本章学习要求	156
二、本章重点和难点	156
三、本章基本内容	156
四、典型例题解析	160
五、习题	162
六、习题答案或提示	168
第十五章 β-二羰基化合物和有机合成	177
一、本章学习要求	177
二、本章重点和难点	177
三、本章基本内容	177
四、典型例题解析	180
五、习题	181
六、习题答案或提示	183
第十六章 硝基化合物和胺	191
一、本章学习要求	191
二、本章重点难点	191
三、本章基本内容	191
四、典型例题解析	196
五、习题	198
六、习题答案或提示	201
第十七章 重氮化合物和偶氮化合物	207
一、本章基本要求	207
二、本章重点难点	207
三、本章基本内容	207
四、典型例题解析	208
五、习题	210
六、习题答案或提示	212
第十八章 杂环化合物	218
一、本章学习要求	218
二、本章重点和难点	218
三、本章基本内容	218
四、典型例题解析	221
五、习题	222

六、习题答案或提示	224
第十九章 碳水化合物	229
一、本章学习要求	229
二、本章重点和难点	229
三、本章基本内容	229
四、典型例题解析	232
五、习题	232
六、习题答案或提示	234
模拟试题	238
模拟试题 1 (期中试卷)	238
模拟试题 2	241
模拟试题 3	244
模拟试题 4	247
模拟试题 5	249
模拟试题 6	252
模拟试题 7	255
参考文献	258

第一章

绪论

一、本章学习要求

- (1) 了解有机化学及有机化合物的定义、学习任务及研究对象。
- (2) 掌握以下基本概念：分子结构、构造、均裂、异裂、自由基、中间体、诱导效应、官能团。
- (3) 理解共价键的形成和属性。

二、本章重点和难点

- (1) 重点：均裂和异裂、有机反应类型、诱导效应。
- (2) 难点：分子轨道理论、诱导效应。

三、本章基本内容

(一) 有机化合物和有机化学

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。但碳本身和一些简单的碳化合物，如碳酸盐、碳的氧化物和金属氰化物等被看作是无机化合物。有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成及其应用的学科。

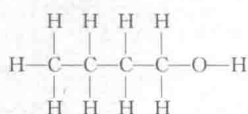
(二) 有机化合物的特点

有机化合物的结构特点是有同分异构现象，故有机化合物的数量庞大。与无机化合物相比，它的性质特点是易燃烧、熔点和沸点低、难溶于水、反应速度慢、反应复杂。

(三) 分子结构和构造式

分子是由组成的原子按照一定的排列顺序，相互影响相互作用而结合在一起的整体，这种排列顺序和相互关系称为分子结构。

分子结构包括分子的构造、构型和构象。分子中原子间相互连接的次序称为构造。表示分子构造的化学式称为构造式，构造式常用短线式、缩简式、键线式、Lewis 电子式等表示。例如，正丁醇的四种构造式可表示为：



短线式



缩简式



键线式



Lewis 电子式

（四）共价键

1. 共价键的形成

共价键形成的理论解释有多种，其中常用的有价键理论和分子轨道理论。

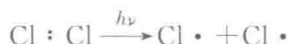
这两种理论的区别在于：价键理论认为成键电子处于成键原子之间，是定域的；分子轨道理论认为成键电子不定域于两个成键原子之间，而是在整个分子内运动，是离域的。

2. 共价键的属性

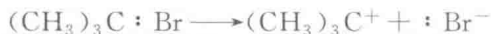
共价键的属性可用键长、键能、键角、键的极性等物理量来表征。键能反映了共价键的强度，通常键能越大键越牢固。键角反映了分子的空间结构。共价键的极性用偶极矩（ μ ）来度量， μ 是电荷与正负电荷中心之间距离的乘积（ $\mu=qd$ ），单位为 $\text{C} \cdot \text{m}$ 。 μ 为矢量，常用 $\rightarrow$ 箭头表示。 $\mu=0$ 的分子是非极性分子， $\mu \neq 0$ 的分子是极性分子。 μ 越大，分子的极性越强。

3. 共价键的断裂方式和有机反应类型

（1）共价键的断裂方式 共价键的断裂有两种方式——均裂和异裂。均裂是成键的一对电子平均分给两个成键原子或基团。例如：



异裂是成键的一对电子完全为成键原子中的一个原子或基团所占有。例如：



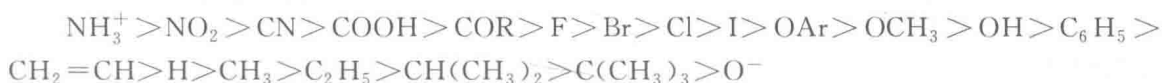
（2）有机反应类型 均裂产生具有未成对电子的原子或基团，称为自由基或游离基，异裂的结果产生了正、负离子。自由基和正、负离子都是在反应过程中暂时生成的、瞬间存在的活性基团，称为中间体。由自由基中间体引起的反应称为自由基反应；由共价键异裂产生正、负离子而进行的反应，称为离子型反应。有机反应多数属于自由基反应或离子型反应，还有一类反应无活性中间体存在，反应中旧键的断裂和新键的生成同时进行，称为协同反应。

（五）诱导效应

由于分子内原子或基团之间电负性的不同，而引起成键的电子云沿着原子链向某一方向移动的效应称为诱导效应（inductive effect）。例如， $\text{CH}_3 \xrightarrow{\delta\delta+} \text{CH}_2 \xrightarrow{\delta\delta+} \text{CH}_2 \xrightarrow{\delta+} \text{CH}_2 \xrightarrow{\delta-} \text{Cl}$ 。它是一种静电作用，随着距离的增加而迅速减小。吸电子诱导效应用 $-I$ 表示，斥电子诱导效

应用+I表示。

常见原子或基团的吸电子顺序为：



氢前面基团一般产生-I效应，氢后面基团产生+I效应。

四、典型例题解析

【例 1.1】 燃烧樟脑 0.0132g，得到 CO_2 0.0382g， H_2O 0.0126g，经定量分析得知，除含 C、H、O 外，不含其他元素，请计算它的实验式。

解 0.0132g 樟脑中碳原子为： $0.0382 \times \frac{1}{44.01} = 8.68 \times 10^{-4}$

氢原子为： $0.0126 \times \frac{1}{18.01} \times 2 = 1.40 \times 10^{-3}$

氧原子为：

$$(0.0132 - 8.68 \times 10^{-4} \times 12.01 - 1.4 \times 10^{-3} \times 1.008) / 16 = 8.53 \times 10^{-5}$$

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = (8.68 \times 10^{-4}) : (1.40 \times 10^{-3}) : (8.53 \times 10^{-5}) \approx 10 : 16 : 1$$

所以樟脑的实验式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 。

【例 1.2】 写出下列化合物的 Lewis 电子式。

(1) CH_3CHO (2) CH_3CN (3) COCl_2 (光气)

(4) N_2H_4 (胍)

解



【例 1.3】 NH_3 和 NF_3 在四面体的第四个角上都有一对未共用电子，而且 N 与 F 之间和 N 与 H 之间的电负性差基本相同 (N 与 F 差 1.0，N 与 H 差 0.9)，但 NH_3 的偶极矩 ($4.87 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) 为什么比 NF_3 的偶极矩 ($0.80 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) 大得多？

解 NF_3 和 NH_3 分子的空间构型均为三角锥形，如图 1.1 所示。

N—F 键中偶极矩方向为 $\text{N} \rightarrow \text{F}$ ，而 N—H 中则为以下形式： $\text{H} \rightarrow \text{N}$ 。前者能抵消未共用电子对对 N 的影响，后者则加强这个影响。所以 NH_3 的偶极矩比 NF_3 的偶极矩大得多。

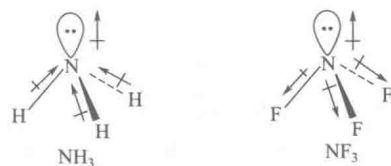


图 1.1 NH_3 和 NF_3 分子的空间构型

五、习题

1. 写出下列化合物正确的 Lewis 电子式。

- (1) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ (2) NO_2^- (3) BrCN (4) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$
 (5) CH_3-NH_2 (6) CH_3OCH_3 (7) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ (8) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
 (9) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (10) CH_2O

2. 虽然 HCl 键长 (0.127nm) 比 HF (0.092nm) 的长, 但它的偶极矩 ($3.44 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$) 却比 HF 的偶极矩 ($5.84 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$) 小, 请解释这个事实。

3. CO_2 的偶极矩 $\mu=0$, 而 H_2O 的 $\mu=6.14 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。试判断 CO_2 和 H_2O 分子的空间构型。

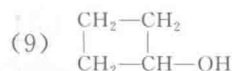
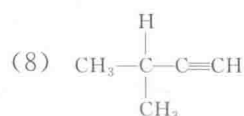
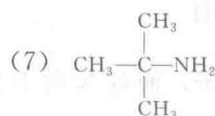
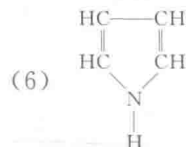
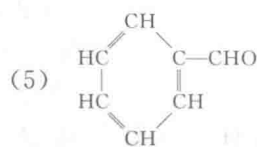
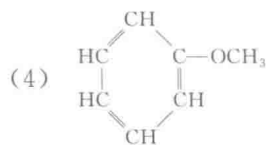
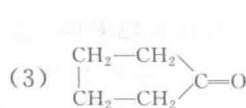
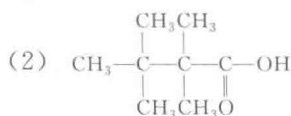
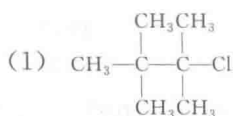
4. 试判断下列化合物是否为极性分子。

- (1) HBr (2) I_2 (3) CCl_4
(4) CH_2Cl_2 (5) CH_3OH (6) CH_3OCH_3

5. 根据键能数据, 乙烷分子 (CH_3-CH_3) 在受热裂解时, 哪种键首先断裂? 为什么? 这个过程是吸热还是放热?

6. 正丁醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 的沸点 (117.3°C) 比它的同分异构体乙醚 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) 的沸点 (34.5°C) 高得多, 但两者在水中的溶解度均约为 8g/100g 水, 试解释之。

7. 按照不同的碳架和官能团, 分别指出下列化合物是属于哪一族、哪一类化合物。



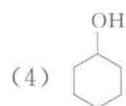
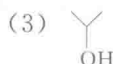
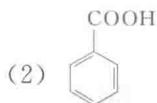
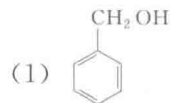
8. 吗啡的元素分析值为: C 71.6%, H 6.7%, N 4.9%。写出吗啡的实验式。

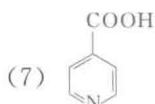
9. 一种醇经元素定量分析, 得知 C=70.4%, H=13.9%, 试计算并写出其实验式。

10. 燃烧某有机化合物 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 2.69mg, 可得 CO_2 5.20mg 及 H_2O 3.2mg。已知化合物的相对分子质量约为 46。求这个化合物的分子式。

11. 某碳氢化合物元素定量分析的数据为: C=92.1%, H=7.9%; 经测定相对分子质量为 78。试写出该化合物的分子式。

12. 根据官能团区分下列化合物, 哪些属于同一类化合物? 称为什么化合物? 如按碳架区分, 哪些同属一族? 属于什么族?





六、习题答案或提示

1. (1)、(4) 和 (5)~(9) 略 (2) $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}-$ (3) $\text{:}\ddot{\text{Br}}\text{:}\text{:}\ddot{\text{C}}\text{:}\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}$

(10) $\text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{O}}:$

2. 偶极矩 $\mu=qd$ 。因为 F 的电负性比 Cl 大, 虽然 HF 的 d 比 HCl 的小, 但 q 却比较大, 所以 HF 的偶极矩比 HCl 的大。

3. 氧原子电负性大于碳原子, $\text{C}=\text{O}$ 的 $\mu \neq 0$ 而 CO_2 分子中 $\mu=0$, 分子只能呈直线型结构, 才能使两个碳氧键的偶极矩相互抵消而使 $\mu=0$ 。而 H_2O 分子中 $\mu \neq 0$, 说明两个氢氧键的偶极矩没有相互抵消, 因此 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键角不可能为 180° , 不在一条直线上, 而是弯曲的, H_2O 分子呈 V 形结构。

4. (1)、(4)、(5)、(6) 为极性分子; (2)、(3) 为非极性分子。

5. 因为在乙烷分子中, $\text{C}-\text{C}$ 键键能 ($347\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 比 $\text{C}-\text{H}$ 键键能 ($414\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 低, 键较弱, 容易裂解, 所以 $\text{C}-\text{C}$ 键先断裂。这是个吸热过程。

6. 因为正丁醇分子间能形成氢键, 而乙醚分子间不能形成氢键, 所以沸点高于乙醚, 而两者和水都能形成相同的氢键, 所以溶解度相同。

7. (1) 脂肪族卤代烃 (2) 脂肪族羧酸 (3) 脂环族酮 (4) 芳香族醚 (5) 芳香族醛 (6) 杂环化合物 (7) 脂肪族胺 (8) 炔烃 (9) 脂环族醇

8. C、H、N 质量分数和小于 100%, 所以吗啡中还含有氧, 氧的质量分数为: $100\% - 71.6\% - 6.7\% - 4.9\% = 16.8\%$ 。

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} : \text{N} = \frac{71.6}{12.01} : \frac{6.7}{1.008} : \frac{16.8}{16} : \frac{4.9}{14.007} \approx 17 : 19 : 3 : 1$$

所以, 吗啡的实验式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ 。

9. 氧的质量分数为: $100\% - 70.4\% - 13.9\% = 15.7\%$

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{70.4}{12.01} : \frac{13.9}{1.008} : \frac{15.7}{16} \approx 6 : 14 : 1$$

所以, 该醇的实验式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ 。

$$10. x = \frac{5.20 \times \frac{1}{44.01}}{2.69} \times 100\% = 4.39 \times 10^{-2}$$

$$y = \frac{3.20 \times \frac{1}{18.02} \times 2}{2.69} \times 100\% = 1.32 \times 10^{-1}$$

$$z = (100\% - 4.39\% \times 12.01 - 13.20\% \times 1.008) \times \frac{1}{16} = 2.12 \times 10^{-2}$$

$$x : y : z = (4.39 \times 10^{-2}) : (1.32 \times 10^{-1}) : (2.12 \times 10^{-2}) \approx 2 : 6 : 1$$

所以, 这个化合物的实验式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。

因为它的相对分子质量为 46, 所以该化合物的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。

$$11. \text{C} : \text{H} = \frac{92.1}{12.01} : \frac{7.9}{1.008} \approx 1 : 1$$

所以它的实验式为 CH 。

因为它的相对分子质量为 78，所以它的分子式为 C_6H_6 。

12. 按官能团区分：(1)、(3)、(4)、(8) 为醇；(2)、(5)、(6)、(7)、(9) 为羧酸。
按碳架区分：(1)、(2) 属于芳香族；(3)、(6)、(8)、(9) 属于脂肪族；(4)、(5) 属于脂环族；(7) 属于杂环化合物。

第二章

烷 烃

一、本章学习要求

- (1) 熟练掌握烷烃及烷基的命名。
- (2) 掌握简单烷烃的构象和构象的表征及书写方法。
- (3) 了解烷烃的物理性质。
- (4) 掌握烷烃的化学性质。
- (5) 掌握烷烃自由基取代反应的机理。

二、本章重点和难点

- (1) 重点：烷烃的系统命名；烷烃熔沸点变化规律；烷烃构象及表示方法；烷烃的卤代反应。
- (2) 难点：烷烃的结构 (sp^3 杂化) 及构象；饱和碳原子上的自由基取代历程。

三、本章基本内容

(一) 烷烃的结构

1. 烷烃的同分异构现象

烷烃的通式为 $C_n H_{2n+2}$ 。



同分异构体：分子式相同，而原子的连接方式或构型不同的异构体。

2. sp^3 杂化及碳的连接方式

轨道杂化理论可以解释烷烃中碳原子的正四面体构型。烷烃中碳原子采取 sp^3 杂化，4 个 sp^3 杂化轨道在空间呈正四面体分布，夹角为 109.5° ，所形成的 C—C σ 键不是直线型而是折线型。所以己烷和异己烷常表示为： (己烷)、 (异己烷)。表示分子

立体形状的模型常有两种：球棒模型（Kekule 模型）和比例模型（Stuart 模型）。

3. 烷烃的构象

由于 σ 键的旋转而引起分子中原子或基团在空间的不同排布方式称为构象。因分子构象不同而产生的异构称为构象异构。构象异构是一类在室温下快速互变的立体异构，因其互变速率很快，所以无法分离。

乙烷的碳碳单键每旋转一个角度都是一种构象。所以，分子构象是无穷多的，其中有两种极端情况：重叠式和交叉式。交叉式中，两甲基的氢原子距离最远，能量最低，而重叠式的能量最高，其他构象的能量介于此二者之间。重叠式和交叉式构象之间的能量之差为 $12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

构象的表示方法如下。

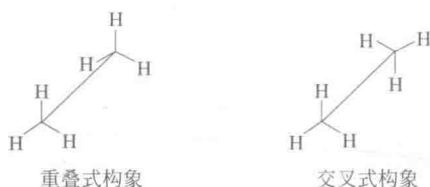
(1) 楔形式



(2) 纽曼式



(3) 锯架式



丙烷的构象与乙烷相似，丁烷有四种典型极限构象：对位交叉式、部分重叠式、邻位交叉式、全重叠式。

(二) 烷烃的命名法

烷烃的命名有习惯命名法、衍生物命名法和系统命名法，其中系统命名法最常用也最重要。

1. 习惯命名法

烷烃的习惯命名法是根据碳原子数目来命名的。碳原子数在十以内者，可用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示碳原子的数目。超过 10 个碳原子者，则以十一、十二……数字表示，且以“正”、“异”、“新”等前缀区别不同的构造异构体。“正”表示直链烷烃，“异”表示仅在链端具有 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ —构造而无其他支链的烷烃，“新”指在链端具有 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ —构造的含五六个碳原子的烷烃。

2. 衍生物命名法

衍生物命名法以甲烷为母体，所有烷烃都可被看作甲烷的衍生物。命名时，一般选择连接烷基最多的碳原子（即级别最高的碳原子）作为母体甲烷的碳原子，烷基则按由“小”到“大”的次序排列。

3. 系统命名法

烷烃的系统命名法是中国化学会采用 IUPAC (International Union of Pure and Applied

Chemistry) 命名原则, 结合我国的文字特点而制订的, 其基本原则如下。

- (1) 选取最长且包含支链最多的碳链作主链。
- (2) 主链编号时应遵循“最低系列”原则。一般从靠近取代基的一端进行编号。
- (3) 命名时, 按“取代基位次”、“半字线”、“取代基”、“母体烷烃”的次序依次排列(注意: 最后一个取代基与母体之间没有半字线)。

取代基名称按照“次序规则”(参见第三章烯烃)依次列出。

总之, 烷烃的命名原则可简单总结为十六字口诀: 最长碳链, 最低编号, 由简到繁, 中外有别。

(三) 烷烃的物理性质

1. 熔沸点

化合物熔点与分子的对称性有关, 沸点与分子间作用力有关。

烷烃是非极性分子, 分子间力主要是色散力。直链烷烃随相对分子质量增大, 色散力增大, 其沸点相应增大。

异构体中支链烷烃比直链烷烃沸点低; 支链越多, 沸点越低。

直链烷烃的熔点也随着相对分子质量增大而增大, 含偶数碳原子烷烃的熔点比奇数碳原子的熔点升高较多。

2. 相对密度和溶解度

烷烃相对密度小于 1, 不溶于水, 易溶于有机溶剂。

(四) 烷烃的化学性质

常温下, 烷烃是很稳定的化合物。与强酸(浓 HNO_3 、浓 H_2SO_4)、强碱(熔融 NaOH)、强氧化剂($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 KMnO_4)、强还原剂($\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)都不起反应, 但在较激烈的情况下, 如光、热、压力等作用下也可发生反应。

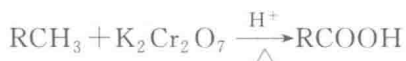
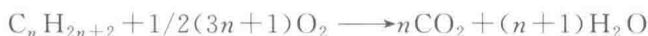
1. 卤代反应



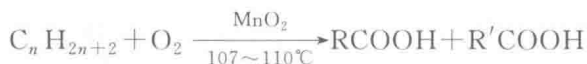
该反应的产物通常为混合物; 卤代反应中氢的反应活性: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$; 溴代选择性优于氯代; 卤素对烷烃的反应活性: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$; 卤代反应机理为自由基反应机理; 反应的中间体是烷基自由基; 自由基的稳定性: $3^\circ\dot{\text{C}} > 2^\circ\dot{\text{C}} > 1^\circ\dot{\text{C}} > \dot{\text{C}}\text{H}_3$ 。

2. 氧化反应

烷烃在空气中充分燃烧, 生成 CO_2 和水, 并放出大量的热。



在金属氧化物或金属盐(锰盐和钴盐)存在下, 烷烃发生部分氧化反应, 常常得到一系列有机酸和酮。如轻油氧化:



3. 裂化反应

