

# 第一章 烷 烃

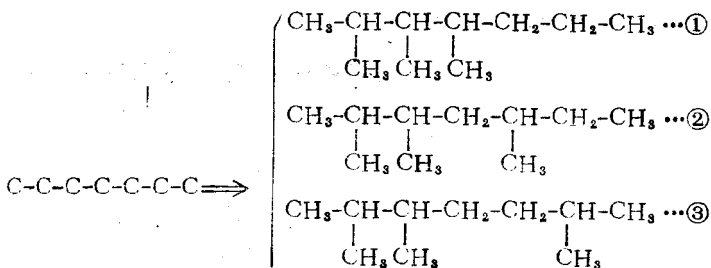
## 例 题

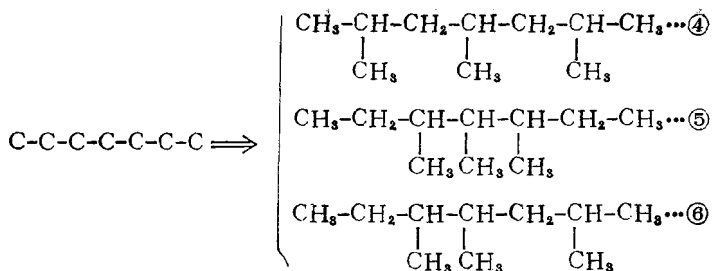
例 1 试推导主链含有七个碳的癸烷所有构造异构体。

解 烷烃构造异构体，是由碳骨架不同而造成的。烷烃的构造异构体，除正链烷烃外，还包含带有侧链的烷烃。在推导烷烃构造异构体时，要先确定主链上的碳数，找出作侧链烷基可能的碳数，侧链烷基碳原子数目要小于主链的位次。再确定侧链烷基可能的种类。进而找出侧链与主链相联的可能不同的构造位置。

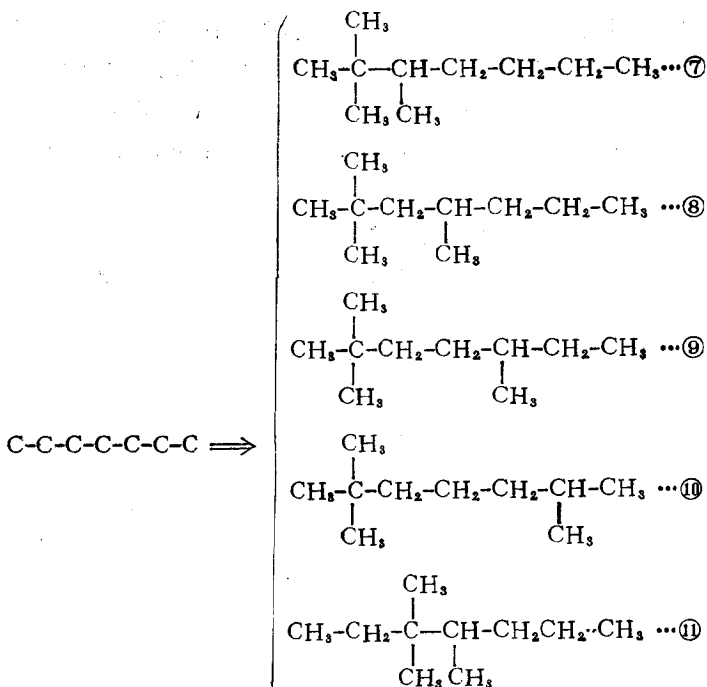
主链含七个碳原子的癸烷，即侧链可含有三个碳原子。这三个碳原子可均以甲基形式、甲基和乙基形式、丙基形式以及异丙基形式与主链相联。

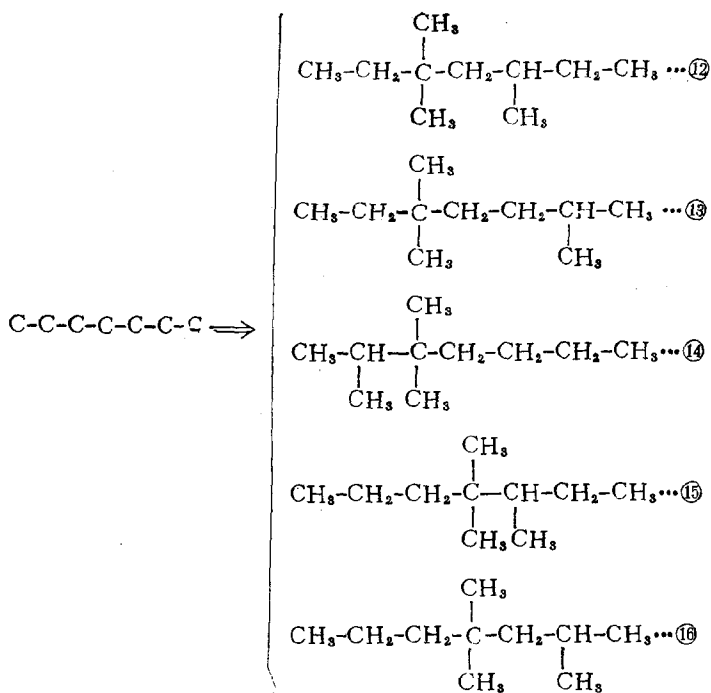
均以甲基形式与主链不同碳原子相联，应有如下 6 种：



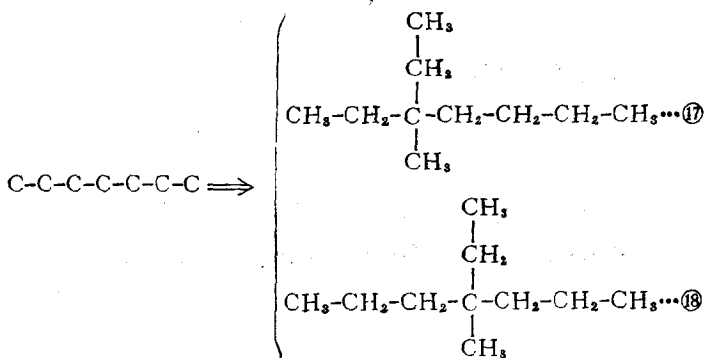


两个甲基与主链同碳原子相联，应有10种：



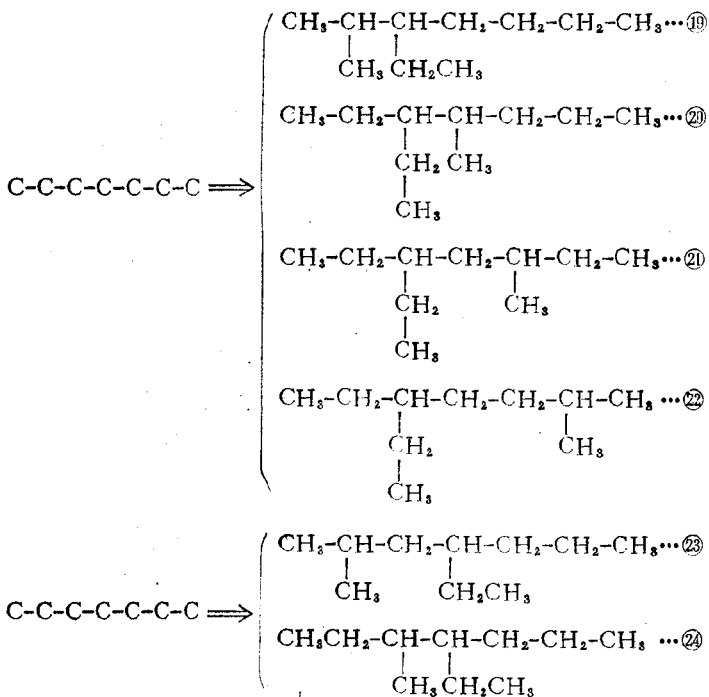


以甲基和乙基形式与主链同碳相联，应有 2 种：

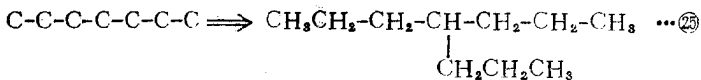


以甲基和乙基形式分别与主链不同碳原子相联，应

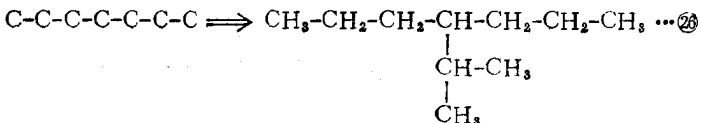
有 6 种：



以丙基形式与主链相联，只有一种可能：



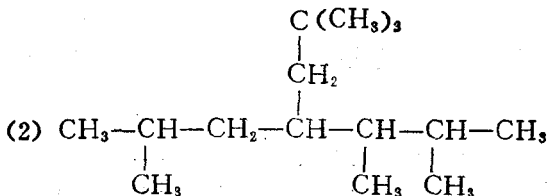
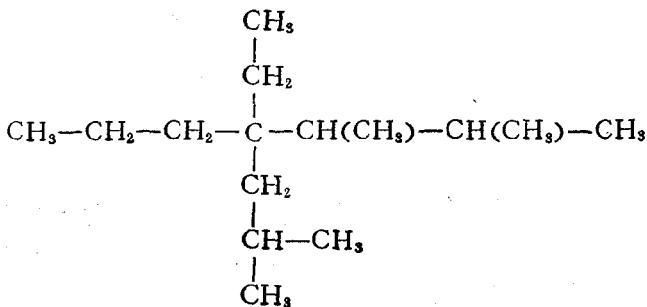
以异丙基形式与主链相联，也只有一种可能，即



综上所述，主链含七个碳原子的癸烷，应有26个构造异构体。

例2 写出下列化合物的 IUPAC名称：

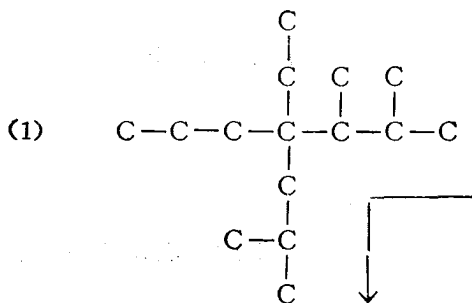
(1)



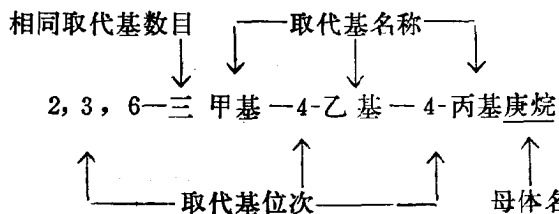
解在写出一个化合物的 IUPAC 名称时，要遵守 IUPAC 的命名原则，这些原则这里不详述。

在烷烃命名中，首先是正确地选好主链（或母体）。初学者常把人为给定的直链误定为主链。不要被构造式及其简式的不同书写方式所迷惑。要把最长，取代基最多的碳链选为主链；其次是位次编号时，要使取代基位次编号总和为最小。相同取代基联结在同一碳原子上时，它们的位次均要标出，不应省略。相同取代基合并时，要标明其个数。最后给出基和母体的正确名称。

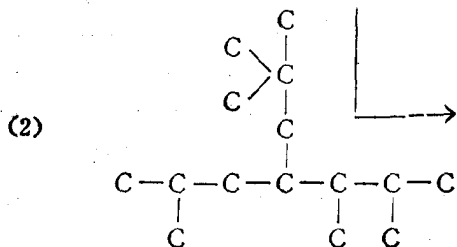
为书写方便略去氢，只画出其碳链的骨架。



可以看出其最长碳链是含七个碳原子，而含七个碳原子的碳链有三个，应选哪一个作主链呢？实线标记的碳链所连接的取代基最多，故应被选作主链。它的名称应是：



而不应是：2,3—二甲基—4—乙基—4—仲丁基庚烷；3-甲基—4-乙基—4-(1,2-二甲基丙基)庚烷；3,5,6—三甲基—4-乙基—4-丙基庚烷或4-丙基—4-乙基—2,3,5—三甲基庚烷。此外，还有选错主链的错误名称。



同样，这个化合物的名称应是：2, 2, 5, 6—四甲基-4-异丁基庚烷或：2, 2, 5, 6—四甲基-4- (2- 甲基丙基) 庚烷。不应是：2, 5, 6—三甲基-4-新戊基庚烷；2, 3, 6, 6—四甲基-4-异丁基庚烷。

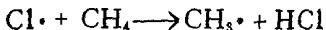
例 3 在相同的条件下烷烃与卤素反应时，其相对反应活性  $\text{Cl} \gg \text{Br}$ ，而其选择性则相反。试给出一个较为合理的解释。

解 相对反应活性是指反应速率的相对大小。若用  $P$  代表几率因子， $Z$  代表碰撞频率，则速率方程可表示成：

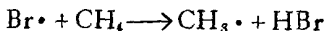
$$\text{速率} = PZ e^{-E_{\text{活化}}/RT}$$

在相同温度、浓度下，对于烷烃的氯代溴代这两个非常相似的反应来说，几率因子  $P$  没有什么区别，碰撞频率  $Z$  也是相同的。因此烷烃氯代溴代速率的差别是由它们的能量因子不同引起的，由速率方程不难看出： $E_{\text{活化}}$  越大则速率越小，因此比较烷烃氯代溴代的相对反应活性时，比较它们  $E_{\text{活化}}$  就够了。

决定卤代反应速率的一步是（以甲烷为例）



$$E_{\text{活化}} = 4\text{Kcal/mol}$$



$$E_{\text{活化}} = 18\text{Kcal/mol}$$

由于氯代的活化能小，故其反应速率大，即烷烃卤代的相对反应活性  $\text{Cl} \gg \text{Br}$ 。

选择性，本题是指卤素夺取烷烃中各级氢原子时，所得产物的比例大小。

实验值是

氯代(室温):

$$1^\circ : 2^\circ : 3^\circ = 1 : 4 : 5$$

溴代(127℃):

$$1^\circ : 2^\circ : 3^\circ = 1 : 82 : 1600^*$$

过渡态理论认为：在相似反应中，由于试剂活性不同，也就是E活化不同，产生的过渡态亦不同。溴代E活化较大，应较晚达到过渡态。即溴代反应的过渡态具有较多的自由基性质。由于自由基稳定性是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ ，而且越稳定的自由基就越容易形成，且生成量也较 $2^\circ$ 、 $1^\circ$ 为多。所以溴代时取代叔氢的产物占绝对优势。而氯代时E活化较低，较早达到过渡态，自由基性质不很明显，生成 $1^\circ$ 、 $2^\circ$ 、 $3^\circ$ 自由基的量，差别也不是很大。因此氯代时，夺取伯氢、仲氢、叔氢，差别不大。故选择性差。

例4 烷烃A、B，经测定有相同的分子量，单溴代时，A的活性远大于B，A的单溴代产物经分离提纯后得主产物C，取C 137毫克进行分析，其结果是：二氧化碳176毫克、水81毫克、溴化银188毫克；C的分子量为137。写出A、B和C的构造式。

解 从题意可知C是一单溴代烷，那么其构造式如何呢？我们可利用分析结果先求出最简式：

$$\begin{aligned} W_C &= W_{CO_2} \cdot \frac{A_C}{M_{CO_2}} \\ &= 176\text{mg} \times \frac{12}{44} \\ &= 48\text{mg} \end{aligned}$$

烷烃各级氢原子的取代相对活性与温度有关，此处是一个近似的实验值。

$$W_H = W_{H_2O} \cdot \frac{2A_H}{M_{H_2O}}$$

$$= 81 \text{ mg} \times \frac{2}{18}$$

$$= 9 \text{ mg}$$

$$W_{Br} = W_{AgBr} \cdot \frac{A_{Ag}}{M_{AgBr}}$$

$$= 188 \text{ mg} \times \frac{80}{188}$$

$$= 80 \text{ mg}$$

它们的百分含量分别为：

$$C\% = \frac{W_C}{W_{\text{样}}} \times 100\%$$

$$= \frac{48 \text{ mg}}{137 \text{ mg}} \times 100\%$$

$$\approx 35\%$$

$$H\% = \frac{W_H}{W_{\text{样}}} \times 100\%$$

$$= \frac{9 \text{ mg}}{137 \text{ mg}} \times 100\%$$

$$\approx 7\%$$

$$Br\% = \frac{W_{Br}}{W_{\text{样}}} \times 100\%$$

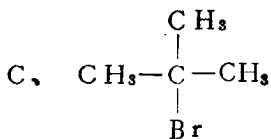
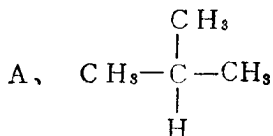
$$= \frac{80 \text{ mg}}{137 \text{ mg}} \times 100\%$$

$$\approx 58\%$$

它们的克原子比为：

$$\frac{35}{12} : \frac{7}{1} : \frac{58}{80} = 2.9:7:0.75 \\ \approx 4:9:1$$

显然，其最简式为  $C_4H_9Br$ ，由于最简式量等于分子量，故其分子式亦为  $C_4H_9Br$ 。由题意可知：A、B 的分子式均为  $C_4H_{10}$ ，利用例 3 解，可推断 A 中应含有叔氢，从而推断出 A 的构造式，进而导出 B 及 C 的构造式。分别为：



## 习 题

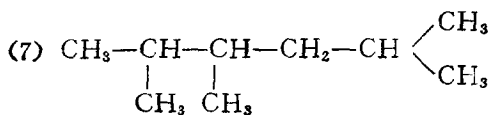
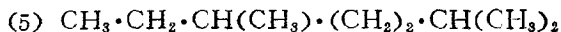
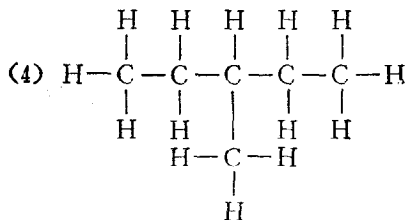
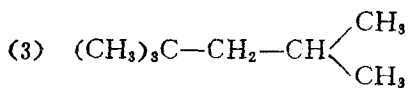
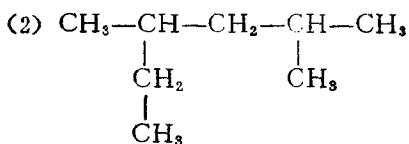
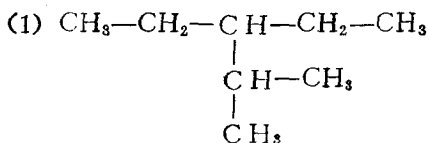
- 1-1 写出己烷的同分异构体的构造式。
- 1-2 写出分子式为  $C_7H_{16}$  的同分异构体的构造式。
- 1-3 试写出含有三个甲基侧链的癸烷一切可能的构造式。
- 1-4 试写出侧链为甲基、乙基与主链同碳原子相连的癸烷一切可能的构造式。
- 1-5 试写出只含有一个甲基侧链，分子量为 86 的烷烃

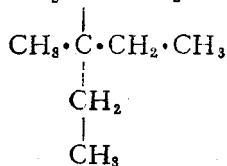
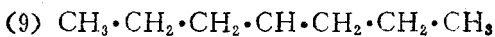
一切可能的构造式。

1-6 写出只含有一个乙基侧链的辛烷一切可能的构造式。

1-7 试写出分子式为  $C_6H_{13}Cl$  的所有可能的构造式。

1-8 用 IUPAC 命名原则命名下列各化合物：





1-9 写出下列各化合物的构造式：

(1) 二甲基、异丙基甲烷。

(2) “异辛烷”

(3) 甲基、异丙基、仲丁基甲烷

(4) 2,3-二甲基丁烷

(5) 2-甲基-3-乙基戊烷

(6) 2-甲基-3-乙基庚烷

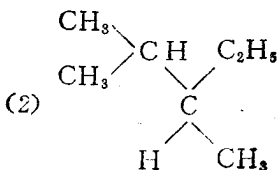
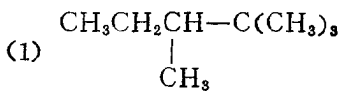
(7) 叔丁基溴

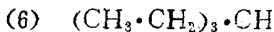
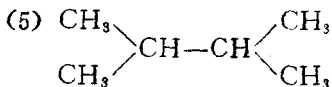
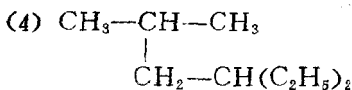
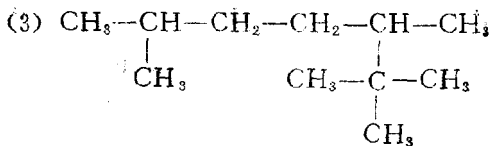
(8) 异丙基氯

(9) 2,3,4-三甲基-3-乙基戊烷

(10) 2,2,4,4-四甲基戊烷

1-10 指出下列各化合物中包含几个伯、仲、叔、季碳原子。





1-11 写出下列各化合物构造式，若名称违反 IUPAC 原则时，请予改正。

- (1) 2-乙基-3-甲基戊烷
- (2) 3-异丙基戊烷
- (3) 2,2-二甲基丁烷
- (4) 3,3,4-三甲基戊烷
- (5) 2,4,4-三甲基戊烷
- (6) 5-(1,2-二甲基丙基)壬烷
- (7) 三甲基异戊基甲烷
- (8) 2,3-二甲基-3-乙基戊烷
- (9) 2-二甲基丁烷
- (10) 2,3,4-甲基戊烷

1-12 写出符合下列要求的各化合物构造式。

- (1) 含有季碳、叔碳原子的分子量最小的烷烃。
- (2) 含有 4 个甲基侧链而分子量为 114 碳单位的烷烃。
- (3) 含有一个仲碳、一个叔碳和一个季碳原子的分子量

最小的烷烃。

1-13 以 2,2-二甲基丙烷为出发点,试导出只含有一个季碳原子的各种庚烷的构造式。并按 IUPAC 命名原则命名。

1-14 在发动机的燃料之中,常常加入异辛烷,新己烷,三甲基异丙基甲烷做抗爆剂。

(1) 试写出它们的构造式,并用 IUPAC 法命名。

(2) 它们的碳骨架有什么共同的结构。

1-15 写出下列各化合物的碳骨架。

(1) 2,7,5<sup>2</sup>-三甲基-5-丙基壬烷

(2) 2,6,5<sup>1</sup>,5<sup>2</sup>-四甲基-5-丙基壬烷

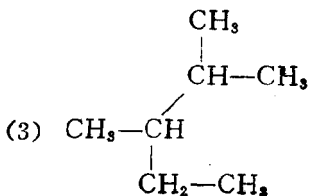
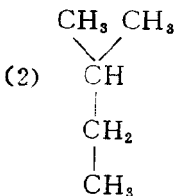
(3) 2,3,5-三甲基-4-正丙基庚烷

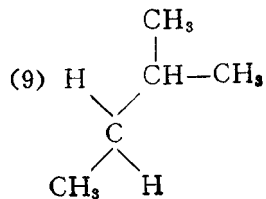
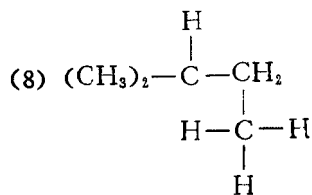
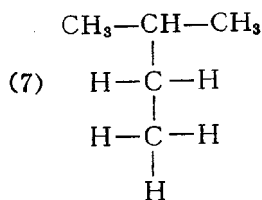
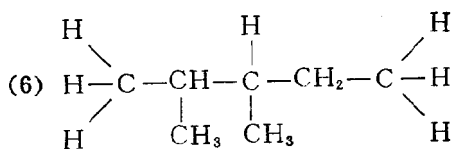
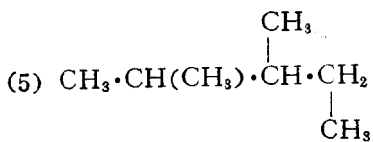
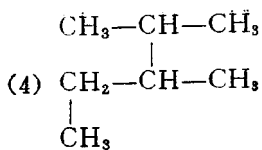
(4) 2,4-二甲基-3,3-二异丙基戊烷

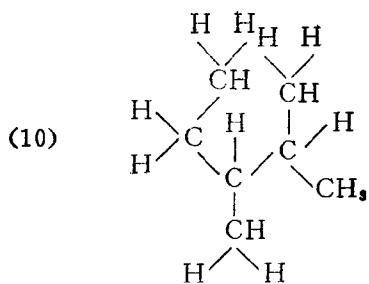
(5) 二甲基乙基异丙基甲烷

1-16 下列各构造式,哪些代表同一种化合物?

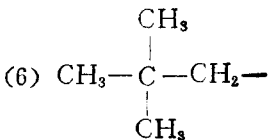
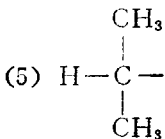
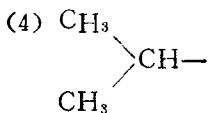
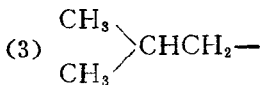
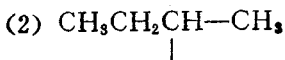
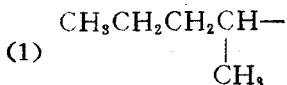
(1)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$







1-17 命名下列各种烷基：



(7)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$

1-18 求出下列各分子式中元素的百分含量。

(1)  $\text{CH}_4$             (2)  $\text{C}_2\text{H}_6$     (3)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(4)  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$     (5)  $\text{CH}_3\text{Cl}$

1-19 求具有下列百分组成的有机物的最简式：

(1) C : 80.0%,    H:20.0%;

(2) C : 54.5%,    H:9.1 %;

(3) C : 85.6%,    H:14.4%;

(4) C : 39.6%,    H:6.53%;

(5) C : 52.1%,    H:13.1%.

1-20 淀粉是一种含氧的化合物，经碳氢分析测定：含 C 44.43%，含 H 6.17%，试求其最简式。

1-21 有一氯化物，经定量分析测得含 Cl:49.65%，C:25.2%；H:2.8%，试求出最简式。

1-22 测得某气体的分子量为30，它的组成碳和氢的重量比为4:1，试求该气体的分子式。

1-23 分子量为60的某化合物，其中含 C 39.6%，H 6.53%，试求出该化合物的分子式。

1-24 燃烧某烃样品 6.51 毫克，经测定生成  $\text{CO}_2$  为 20.47 毫克， $\text{H}_2\text{O}$  为 8.36 毫克，已知该烃的分子量为 84，试求出该烃的百分组成、最简式及分子式？

1-25 一化合物重 3.26 克，燃烧后得到  $\text{CO}_2$  4.74 克， $\text{H}_2\text{O}$  0.92 克，其分子量为 60，试求出该化合物的分子式。

1-26 50 毫升乙烷、丙烷混合物与过量的氧一起燃烧，生成 130 毫升  $\text{CO}_2$ ，试计算混合物中丙烷的含量。

1-27 乙烷、甲烷和氮气的混合物 10 毫升，与 90 毫升氧气燃烧，燃烧后冷却的体积为 76 毫升，用 KOH 处理后体积