

有机化学

Organic Chemistry

第二章 烷烃和环烷烃

主讲人：姜 兵

E-mail: jbin@mail.ustc.edu.cn

班 级：应用化学181班

本章提纲

2.1 烷烃和环烷烃的通式和构造异构

2.2 烷烃和环烷烃的命名

2.2.1 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子

2.2.2 烷基和环烷基

2.2.3 烷烃的命名

(1) 普通命名法 (2) 衍生命名法 (3) **系统命名法**

2.2.4 环烷烃的命名

2.3 烷烃和环烷烃的结构

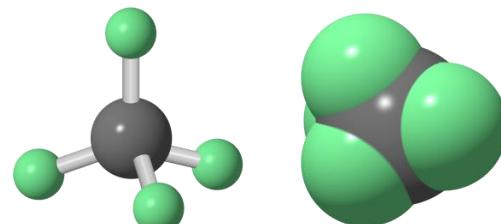
2.4 烷烃和环烷烃的构象

2.4.1 乙烷的构象

2.4.2 丁烷的构象

2.4.3 环己烷的构象

2.4.4 取代环己烷的构象



本章提纲

2.5 烷烃和环烷烃的物理性质

沸点、熔点、密度、溶解度、折射率

2.6 烷烃和环烷烃的化学性质

2.6.1 自由基取代反应

(1) 卤化反应及机理

(2) 卤化反应的取向与自由基的稳定性

(3) 反应活性与选择性

2.6.2 氧化反应

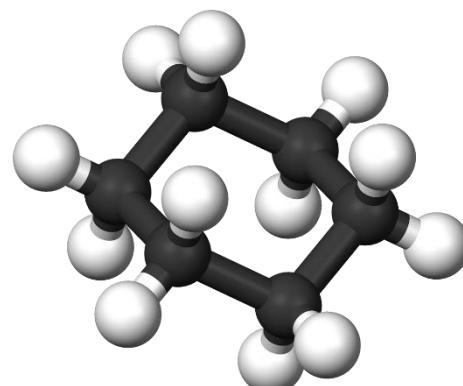
2.6.3 异构化反应

2.6.4 裂化反应

2.6.5 小环环烷烃的加成反应

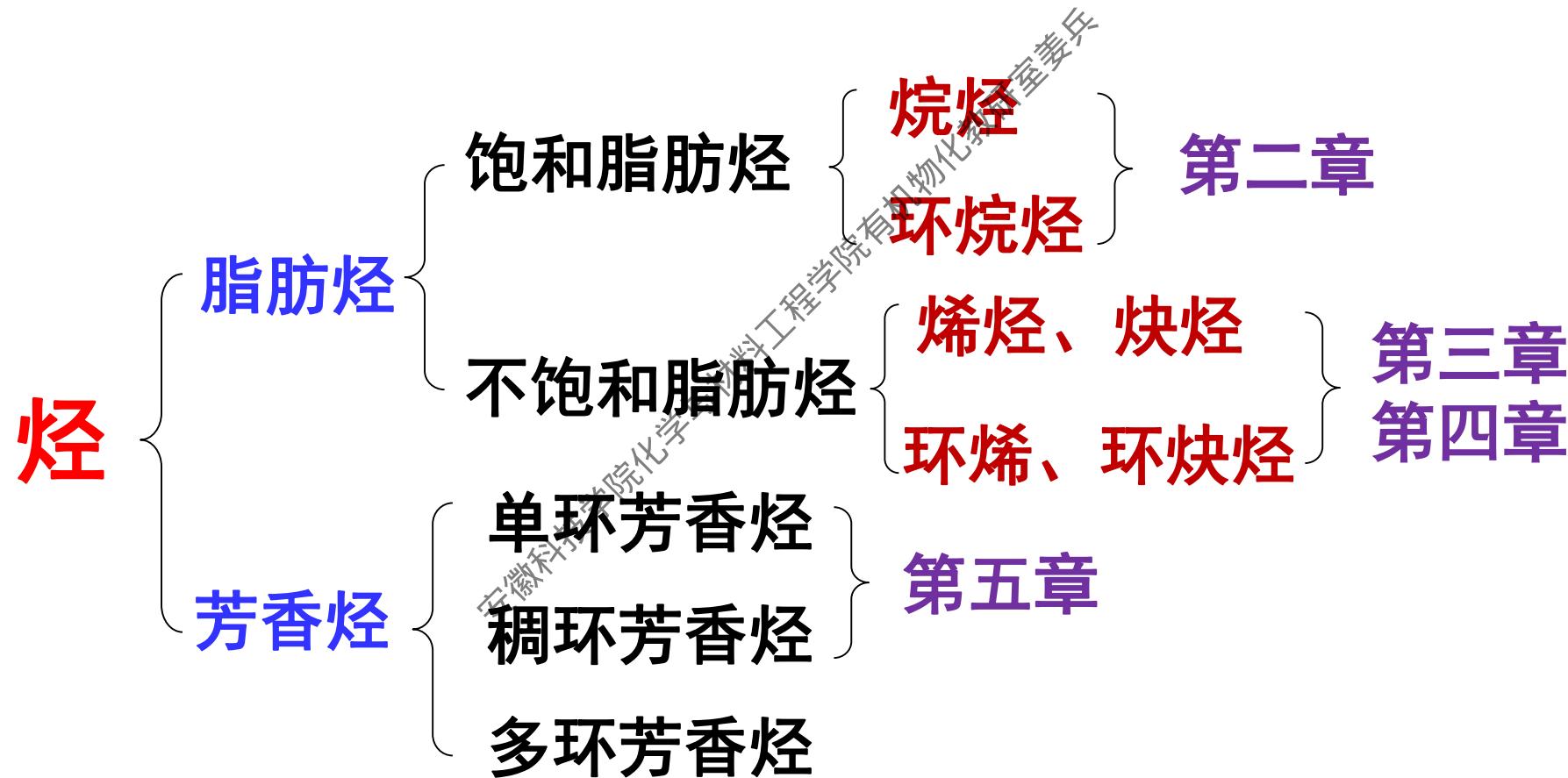
加氢、加溴、加溴化氢

2.7 烷烃和环烷烃的来源和制法



第一节 烷烃和环烷烃的构造异构

烃：仅由碳、氢两种元素组成的化合物。



烷烃的通式

烷烃：碳原子与碳原子之间以单键相连，其余共价键均与氢原子相连的化合物。

例如：

	分子式	结构简式
甲烷	CH_4	CH_4
乙烷	C_2H_6	CH_3CH_3
丙烷	C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
丁烷	C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

观察上述烷烃的分子式中碳原子和氢原子在数量上有什么关系？

烷烃的通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

同系物：结构相似、分子组成上相差一个或若干个 CH_2 原子团的物质互称为同系物。

系差：任何相邻的两个烷烃在分子组成上都相差 CH_2

烷烃的同系物特点：单键、链状、饱和、C原子数不同

此题未设答案

下列哪组是同系物

A



B



C



D



提交

同分异构

同分异构

构造异构

(Constitution-Isomerism)

立体异构

(Stereo-Isomerism)

碳链异构

位置异构

官能团异构

互变异构

构型异构
(configuration)

构象异构
(conformation)

顺反(几何)异构
(Geometrical)

对映异构(旋光异构)
(Optical enantionmerism)

安徽科学技术学院化学与材料工程学院有机物化教研室姜兵

各种同分异构的含义

构造异构：分子中各原子或原子团**排列顺序**不同。

立体异构：分子中各原子或原子团排列顺序相同，但原子或原子团在空间的**相对位置**不同。

构型异构：因键长、键角、分子内有双键、有环等原因引起的立体异构。它包括**顺反异构**和**旋光异构**。

顺反（几何）异构：由连接在**刚性结构**（分子中不能自由旋转的结构）上的原子或基团的不同空间排列引起的立体异构，室温下容易分离。

旋光异构：由于分子**不对称**引起的，又称**对映异构**

构象异构：绕**单键**旋转而产生。

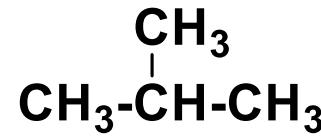
烷烃构造异构体的数目和性质差异

碳原子数	异构体数	碳原子数	异构体数
1~3	1	8	18
4	2	9	35
5	3	10	75
6	5	15	4347
7	9	20	366319



正己烷

b. p. -0.5 °C



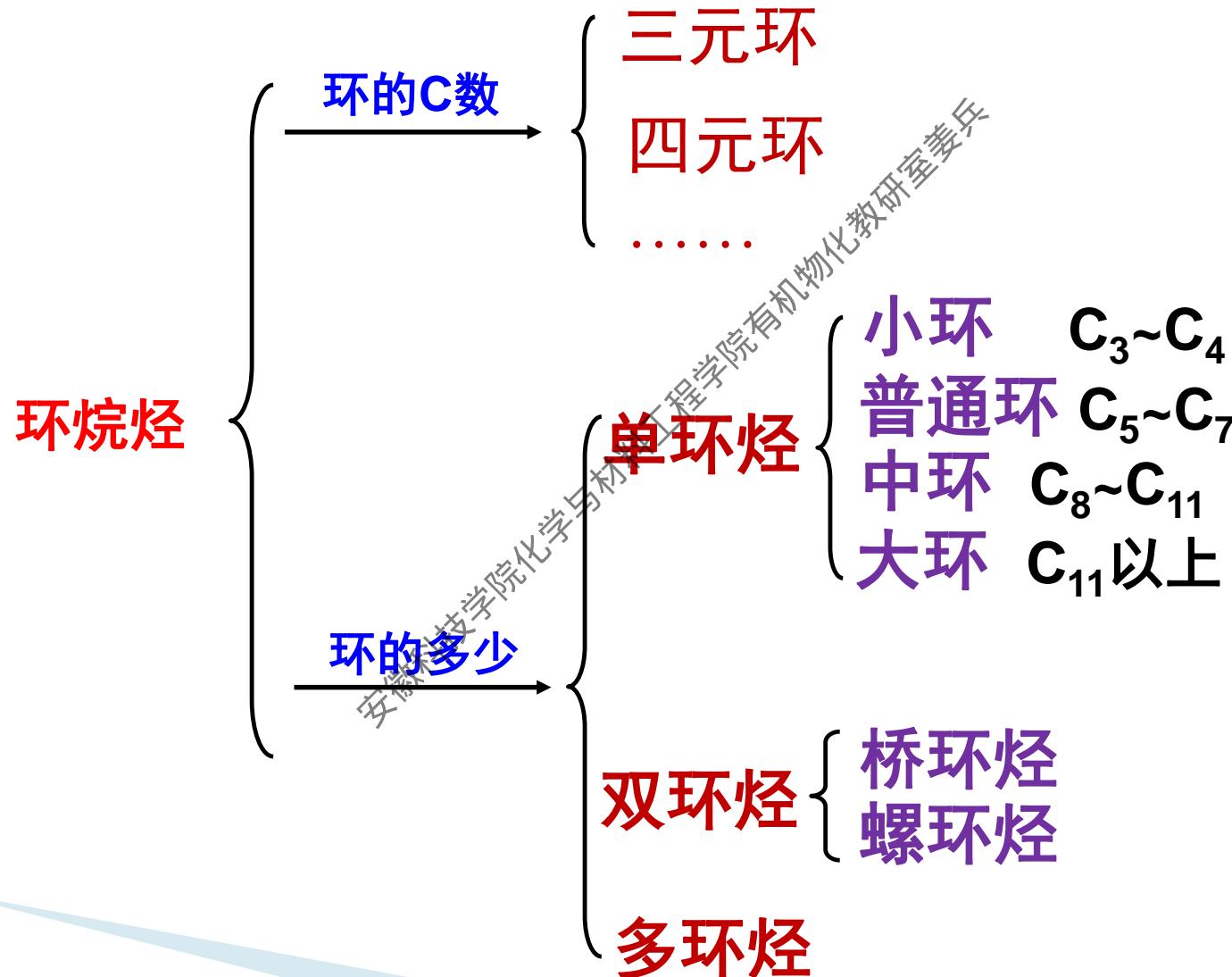
异丁烷

b. p. -11.7 °C

它们是两种不同的化合物，物理性质一定的差异，直链烃的沸点比带有支链的构造异构体的高。

环烷烃的分类

单环烷烃通式： C_nH_{2n} 与单烯烃互为同分异构



环烷烃的异构

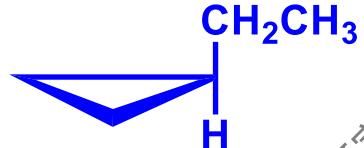
C_5H_{10} 的同分异构体



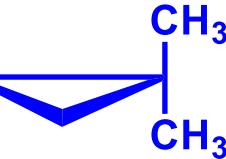
1



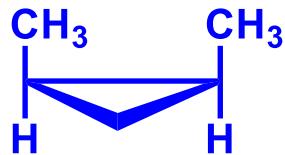
2



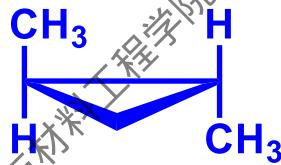
3



4



5



6



7

碳架异构体（1-5）因
环大小不同，侧链长短不同，侧链位置不同而引起的。

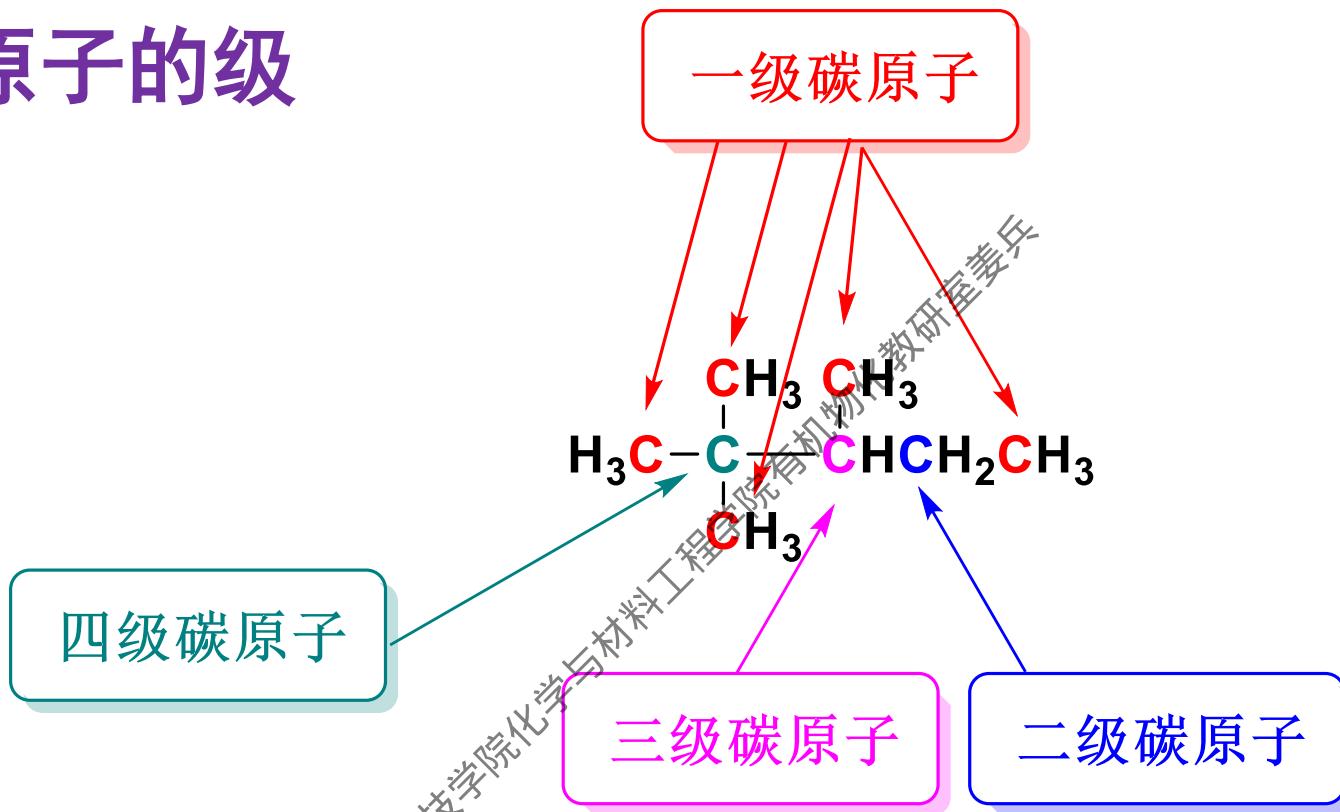
顺反异构（构型异构）
(5和6) (5和7) 因成
环碳原子单键不能自由
旋转而引起的。

旋光异构
(6和7)

思考题：构象和构型的异同

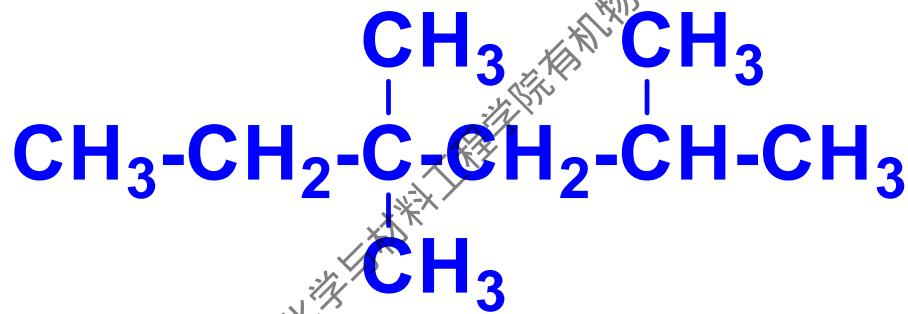
第二节 烷烃和环烷烃的命名

碳原子的级



- ◆ 与一个碳相连的碳称为一级碳，伯碳， 1°C ，上面的氢为 1°H ；
- ◆ 与两个碳相连的碳称为二级碳，仲碳， 2°C ，上面的氢为 2°H ；
- ◆ 与三个碳相连的碳称为三级碳，叔碳， 3°C ，上面的氢为 3°H ；
- ◆ 与四个碳相连的碳称为四级碳，季碳， 4°C 。

请指出下面原子的级数：



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

烷基

烷基: 烷烃分子中去掉一个氢原子剩下的基团。 $C_nH_{2n+1}-$, R-

烷基的命名:

- 1、以游离价键的碳原子为起点，选取取代基中最长碳链为取代基母体，给予该碳原子编号为1，且编号1常被省略；
- 2、取代基母体上的支链被认为是取代基，并赋予相应的编号；
- 3、确定取代基母体的英文名称时，使用后缀-yl代替相应烷烃的-an^e后缀。



甲基
methyl



乙基
ethyl



丙基
propyl



异丙基
1-methylethyl
isopropyl

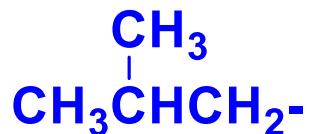


正丁基
butyl
n-Bu

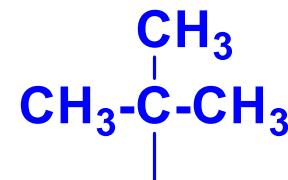
烷基



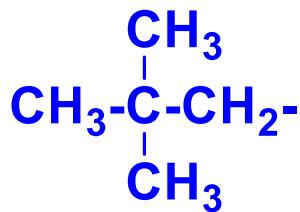
仲丁基
1-methylpropyl
sec-butyl
s-Bu



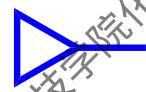
异丁基
2-methylpropyl
isobutyl
i-Bu



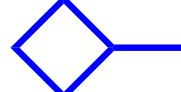
叔丁基
1,1-dimethylethyl
tert-Butyl
t-Bu



新戊基
2,2-dimethylpropyl
neopentyl



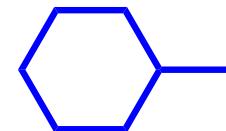
环丙基
cyclopropyl



环丁基
cyclobutyl



环戊基
cyclopentyl



环己基
cyclohexyl
Cy

烷烃的命名-普通命名法

普通、系统（国际）、衍生物、俗名等。

名称 \rightleftharpoons 结构

普通命名法（简单、含碳较少的烷烃）

直链
烷烃

$\left. \begin{array}{l} C_{10} \text{以内用天干次序 (甲.....癸)} \\ C_{10} \text{以上用中文数字 (十一、十二)} \end{array} \right\}$

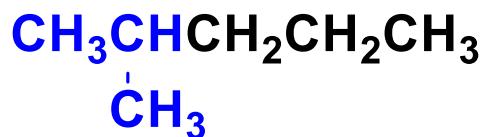
名称前冠
“正” -n



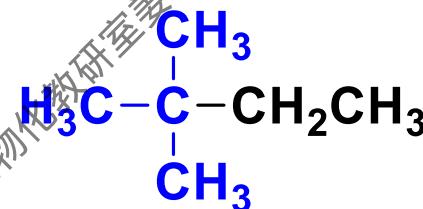
烷烃的命名-普通命名法

侧链烷烃

{ 在链端C₂上连一个甲基为“异” -iso-
在链端C₂上连二个甲基为“新” -neo-



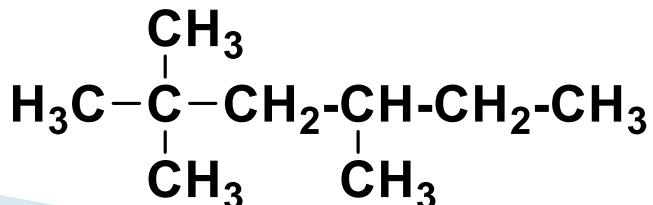
异己烷



新己烷

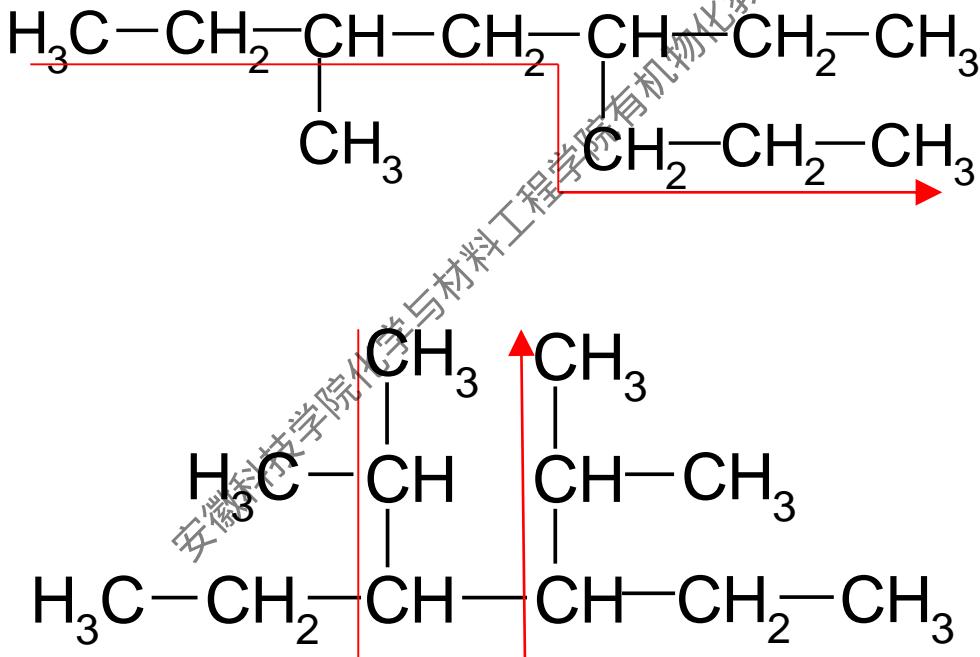
普通命名法命名时包括所有的碳

但对于稍复杂的烷烃无法命名，如：



烷烃的命名-IUPAC命名法（重点掌握）

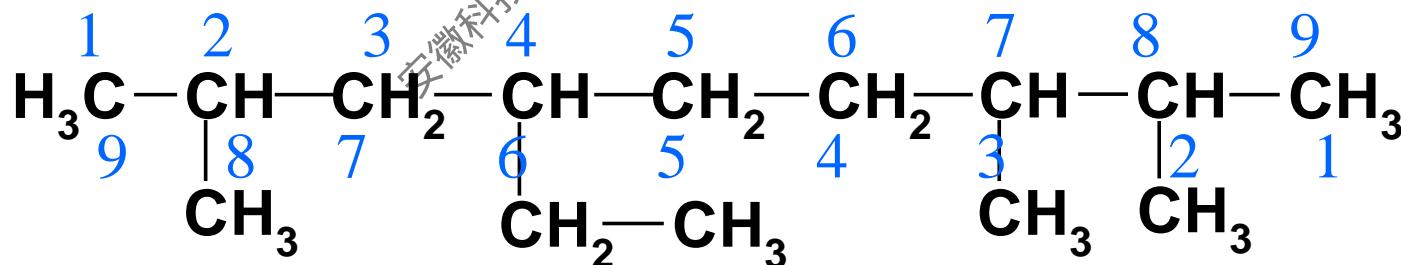
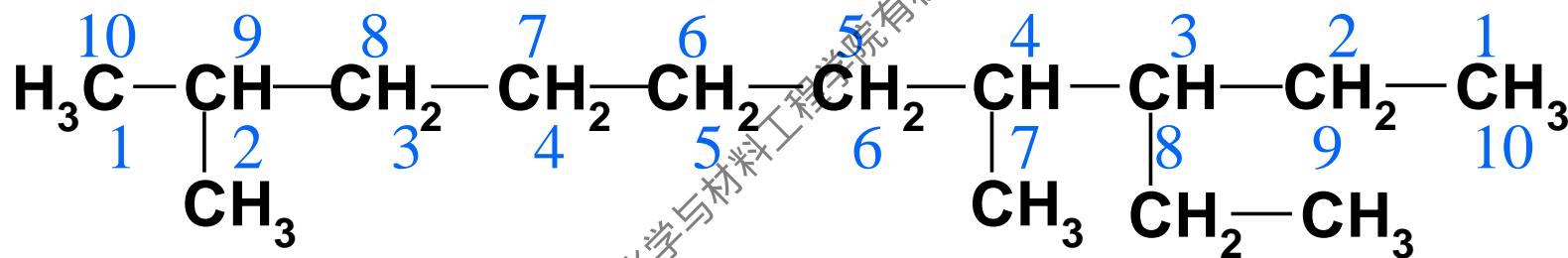
1、选取含碳原子最多支链数目最多的碳链为主链；当最长碳链有多种时，选支链最多者为主链：



烷烃的命名-IUPAC命名法（重点掌握）

2、主链碳原子的位次编号：最低（小）位次组

离取代基最近的一端开始编号，**最低系列原则**：碳链以不同方向编号时，若有很多种可能系列，则需顺次逐项比较各系列的不同位次，最先遇到的位次最小者为最低系列。



烷烃的命名-IUPAC命名法（重点掌握）

3、写全名：取代基在前，母体在后。

(1) 取代基写法：位置 数目 名称

位置——阿拉伯数字标取代基位次：**1 2 3 4 5.....**

数目——中文大写数字表示数目：**一 二 三 四 五.....**

名称同前

(2) 取代基排序规则：

按“英文命名首字母”排列取代基

注意：① 英文名称中使用的di-、tri-、tetra-不参与取代基排序。

② 英文名称中，斜体字部分不参与排序。

③ 当取代基的名称中含有位次编号，为与主链区别，把支链的全名放在括号中，括号内英文非斜体部分字母参与排序，包括表示取代基数目的di-、tri-、tetra-等的首字母。括号依次用圆括号、方括号和大括号表示不同层次。

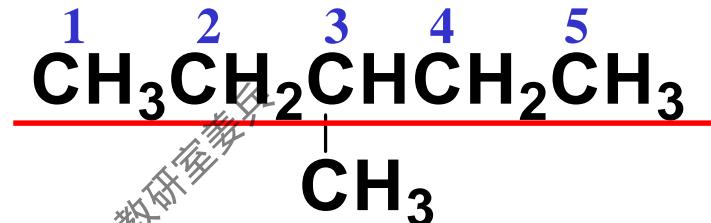
(3) 两个符号：阿拉伯数字间：“，”

阿拉伯数字与中文间：“-”

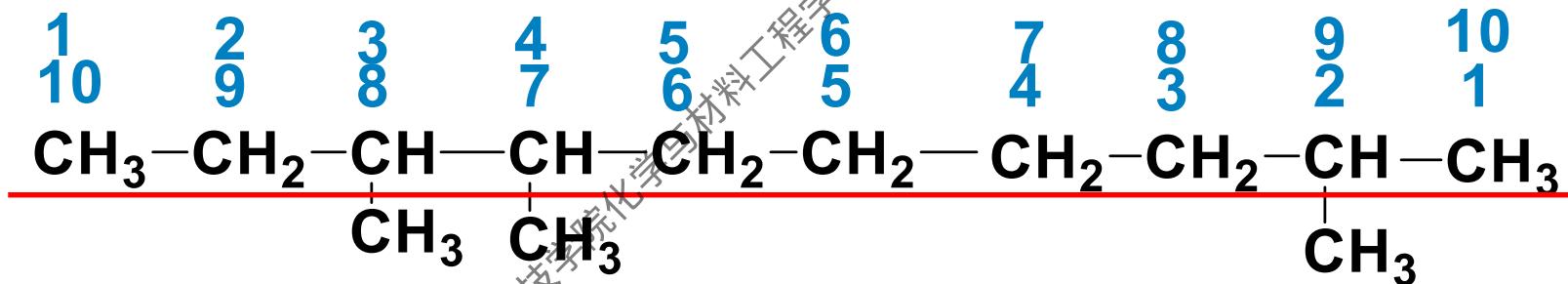
烷烃的命名示例



己烷

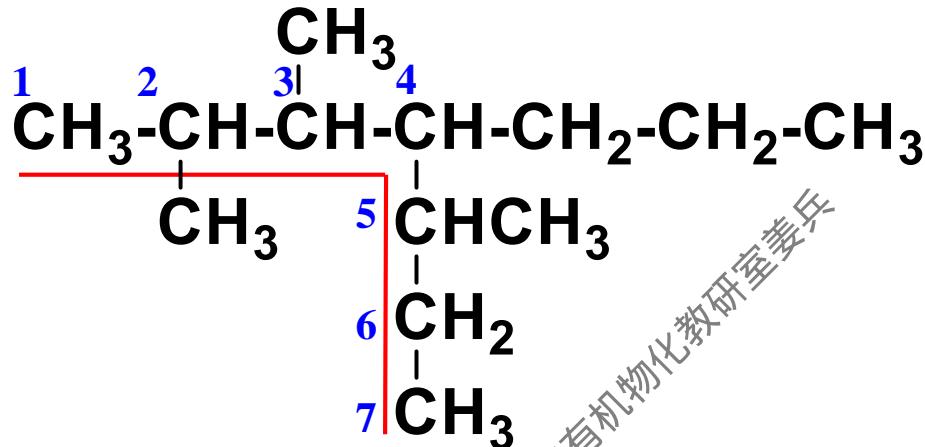


3-甲基戊烷

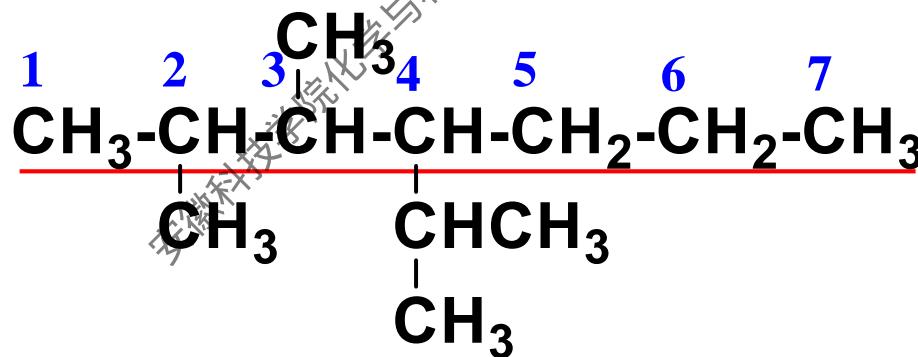


2,7,8-三甲基癸烷

烷烃的命名示例

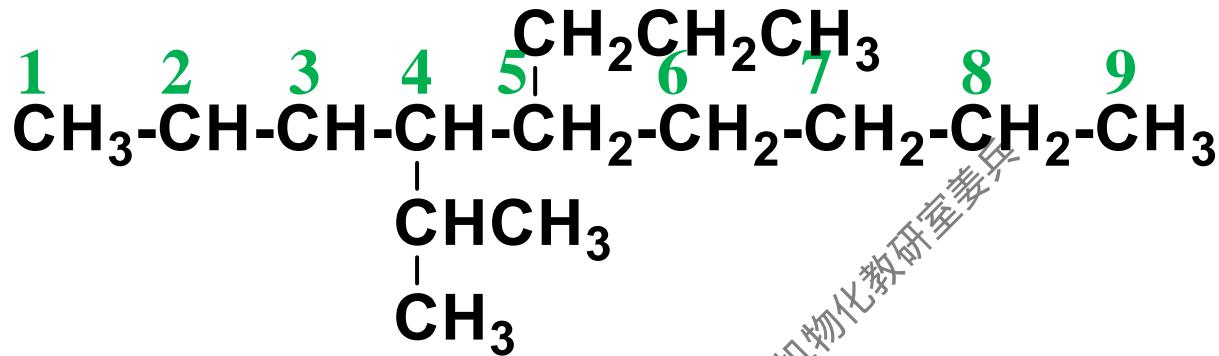


2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷

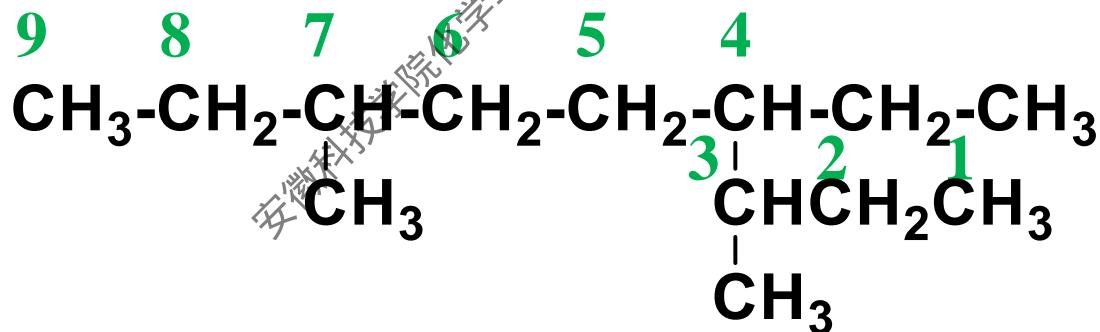


2,3-二甲基-4-异丙基庚烷

烷烃的命名示例



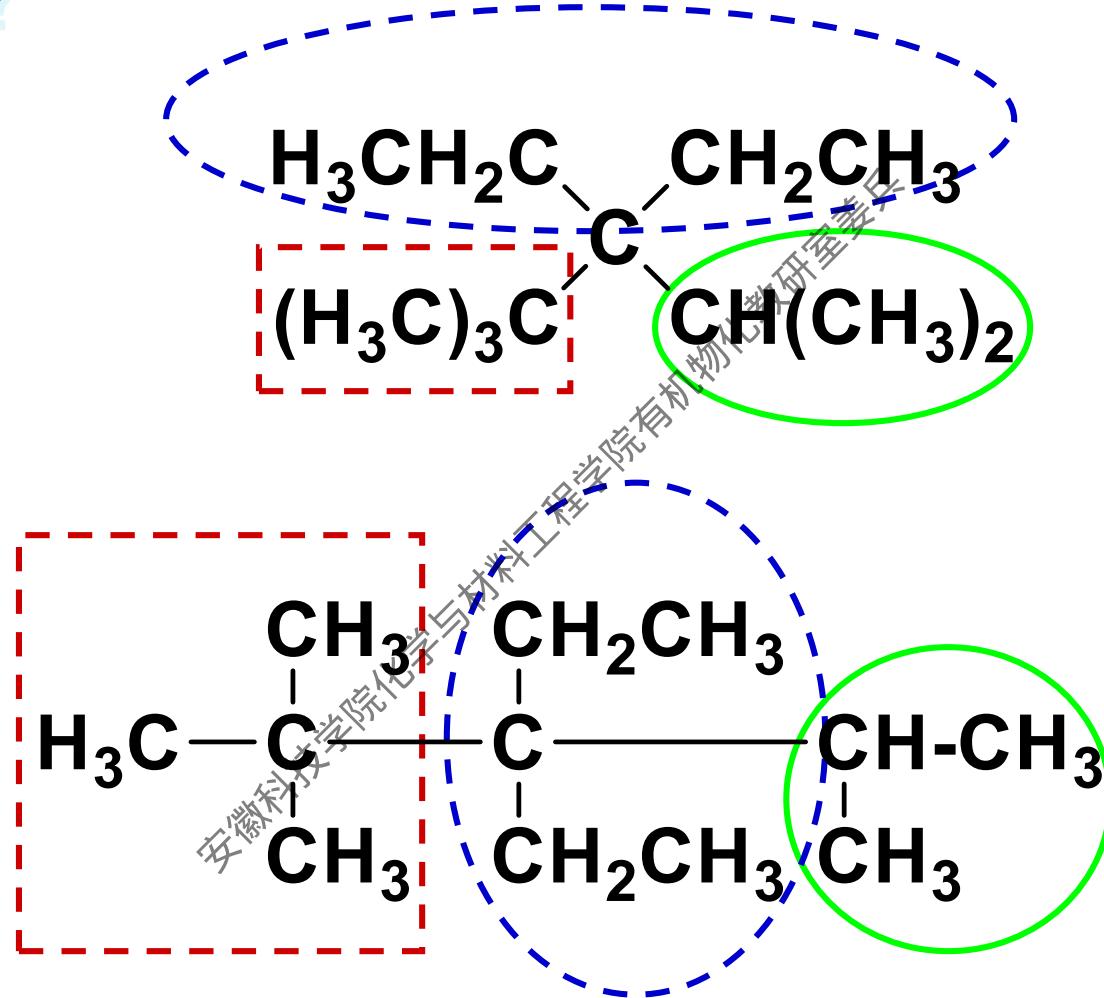
5-丙基-4-异丙基壬烷



4-乙基-3,7-二甲基壬烷

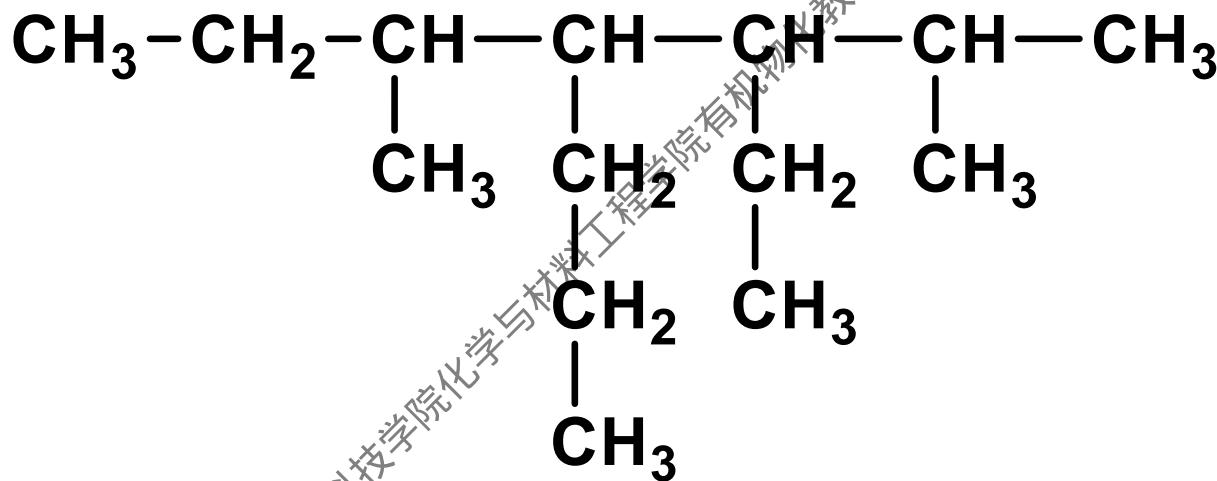
烷烃的命名示例

如何命名？



3,3-二乙基-2,2,4-三甲基戊烷

请命名：



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

此题未设答案

下列有机物的名称中肯定错误的是

A

2,2-二甲基丙烷

B

2,3,3-三甲基丙烷

C

2-乙基丙烷

D

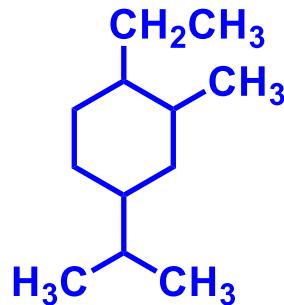
2,3-二甲基丁烷

提交

单环烷烃的命名

定义：只有一个环的烷烃称为单环烷烃。

规则：① 确定母体：环某烷（由环中总碳数确定）。
② 编号：最低位次组原则。若环上有取代基，编号尽可能小。若有不同取代基，要用较小的数字，表示英文名称首字母靠前的取代基位置。
③ 书写：按名称的基本格式要求写出全名。

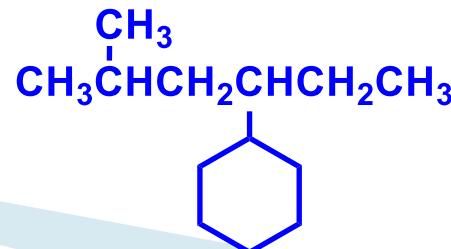


1-乙基-2-甲基-5-异丙基环己烷

注意：侧链比较简单，以环为母体，链为取代基，侧链比较复杂，以链为母体，环为取代基。

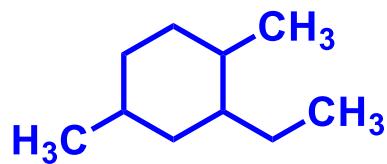


乙基环己烷

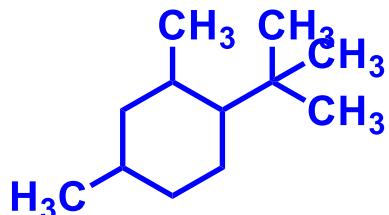


4-环己基己烷

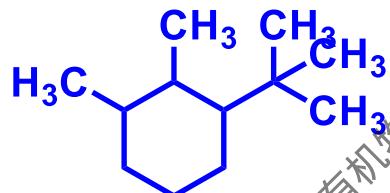
单环烷烃的命名



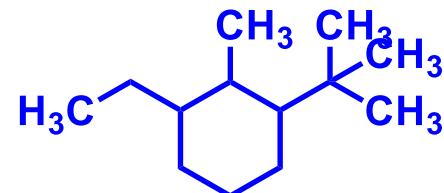
1,4-二甲基-2-乙基环己烷



1-叔丁基-2,4-二甲基环己烷



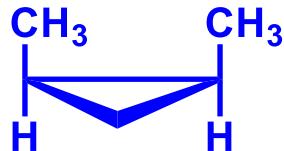
1-叔丁基-2,3-二甲基环己烷



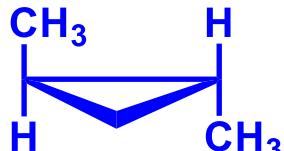
1-叔丁基-3-乙基-2-甲基环己烷

顺反异构体的命名：系统名前加：“顺-”或“反-”

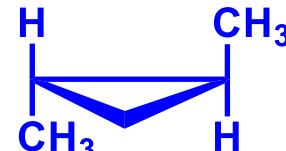
规则：比较两个相同原子或原子团在环上的相对位置，同侧为顺式构型；异侧为反式构型。



顺-1,2-二甲基环丙烷



反-1,2-二甲基环丙烷

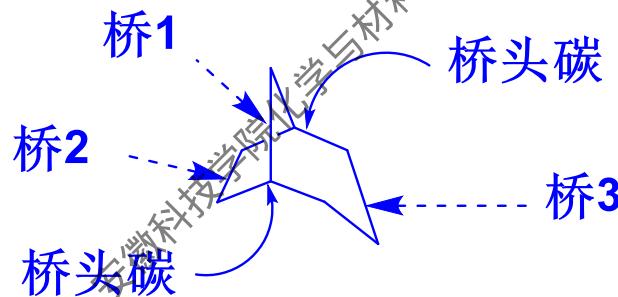


桥环烷烃的命名

定义：两个或两个以上碳环共有两个以上碳原子。

规则：

- ① **确定母体：**根据成环碳原子的数目而定；
- ② **确定环数：**环数等于把化合物切开成开链烃的最少切割次数；
- ③ **确定主环：**碳原子数最多的环为主环；
- ④ **编号：**从桥头碳开始编号，沿碳多的一半到另一个桥头，再编另一半到起点。环编完后，接着编桥上的碳原子。编次桥上的碳原子；



母体名：几环 $[n_1, n_2, n_3, \dots]$ 某烷

↓ ↓ ↓

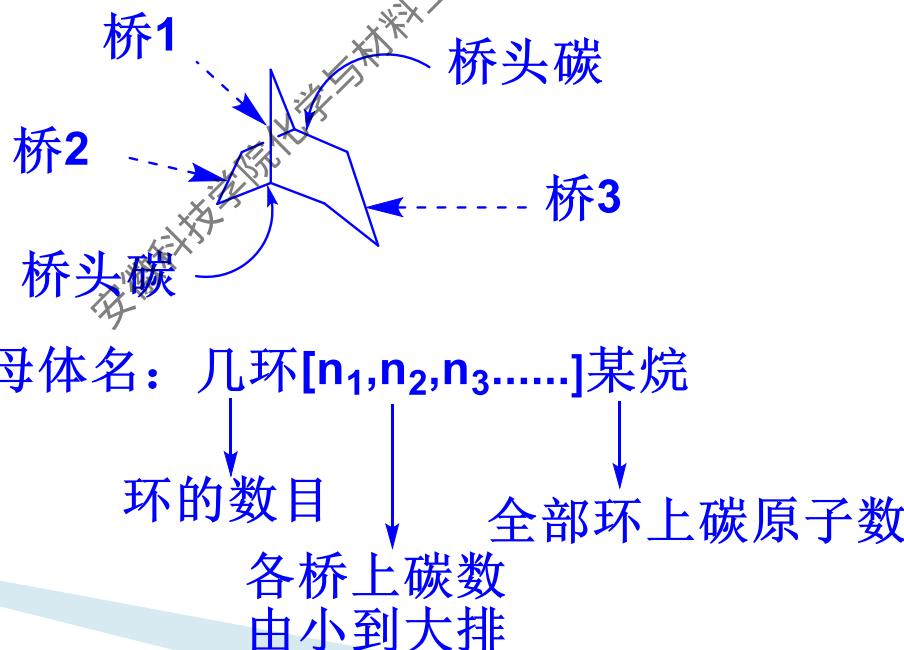
环的数目 全部环上碳原子数

↓ ↓

各桥上碳数
由小到大排

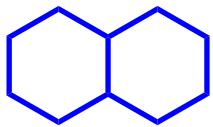
桥环烷烃的命名

- 规则：**⑤ **写数字**：在方括号内，依次写上桥二侧的碳原子数，不包括桥头碳，先多后少，桥的碳原子数。
- ⑥ **取代基**：取代基的编号和名称放在母体前。若有两个取代基，取代基的位次按**英文名称首字母排列**。编号的方式若有各种选择时，要使取代基的号码尽可能小；
- ⑦ **书写**：“**环数+带有数字的方括号+母体烃名称**”三部分共同组成桥环烷烃的名称。

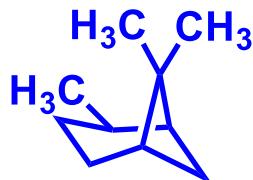




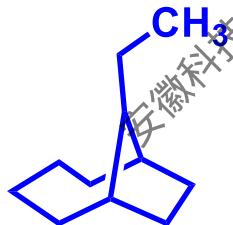
请命名：



双环[4.4.0]癸烷



2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚烷



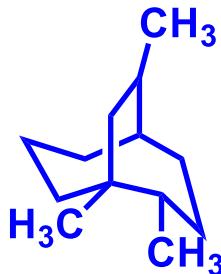
9-乙基双环[4.2.1]壬烷

正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

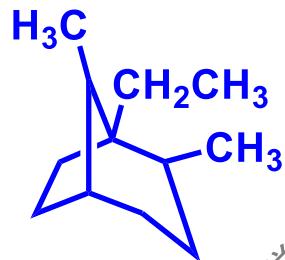
作答



请命名：



1,2,10-三甲基二环[3.3.2]癸烷



1-乙基-2,8-二甲基二环[3.2.1]辛烷



3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚烷

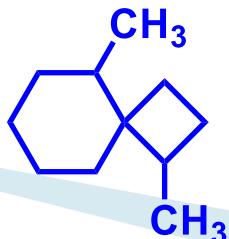
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

单螺环烷烃的命名

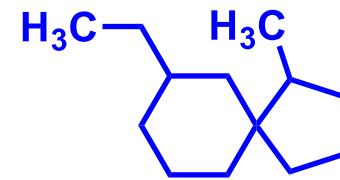
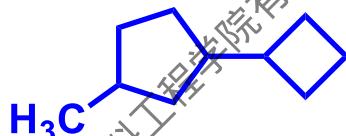
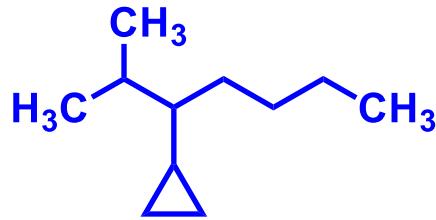
定义：两个碳环共有一个碳原子。

- 规则：**
- ① **确定母体：**根据成环碳原子的数目确定母体烃的名称；
 - ② **编号：**编号从螺原子相邻的一个碳原子开始，沿多环的边使螺原子位号尽可能小的路径编号；
 - ③ **写数字：**确定方括号内的数字，顺着环的编号次序，用数字表明螺原子两侧的碳原子数目，依次写在方括号内；
 - ④ **取代基：**取代基的编号和名称放在母体前。若有两个取代基，取代基的位次按**英文名称首字母**排列。编号的方式若有各种选择时，要使取代基的号码尽可能小；
 - ⑤ **书写：**取代基的编号和名称、螺、带有数字的方括号、母体烃的名称三部分共同组成单螺环烷烃的命名。



1, 5 - 二甲基螺[3. 5]壬烷

命名下列化合物



安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室
姜兵

正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

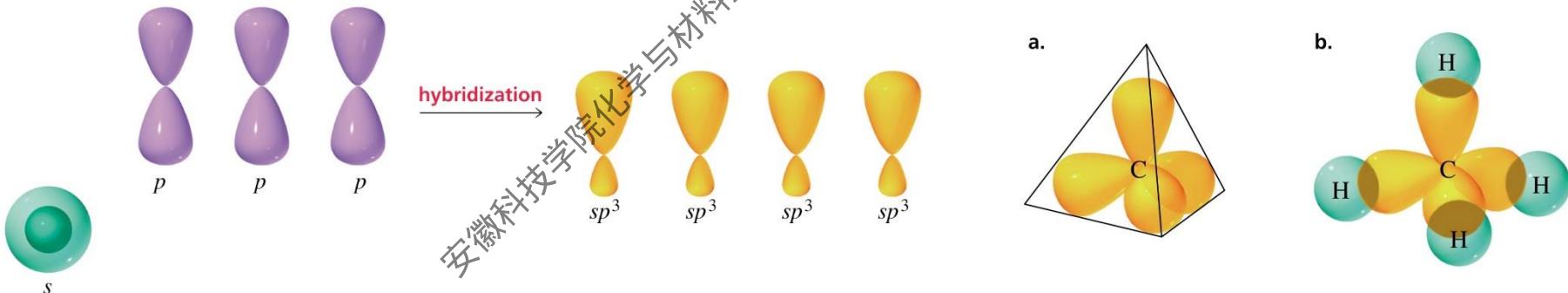
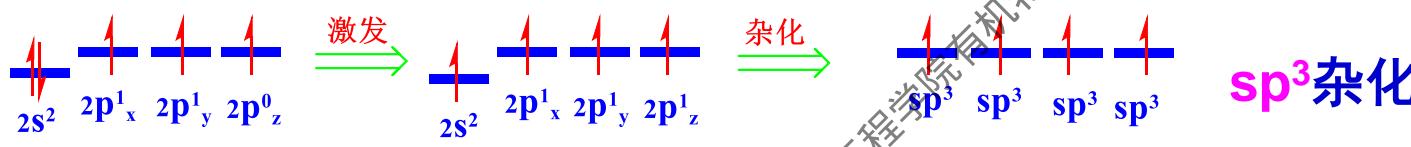
第三节 烷烃和环烷烃的结构

构成烷烃的碳原子以 sp^3 杂化轨道成键，为 σ 键。

σ 键定义：两个轨道沿着轨道的对称轴方向互相重叠。

特点：成键电子云对称分布，绕键轴自由旋转不改变电子云形状和重叠程度。

基态时C原子轨道： $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$

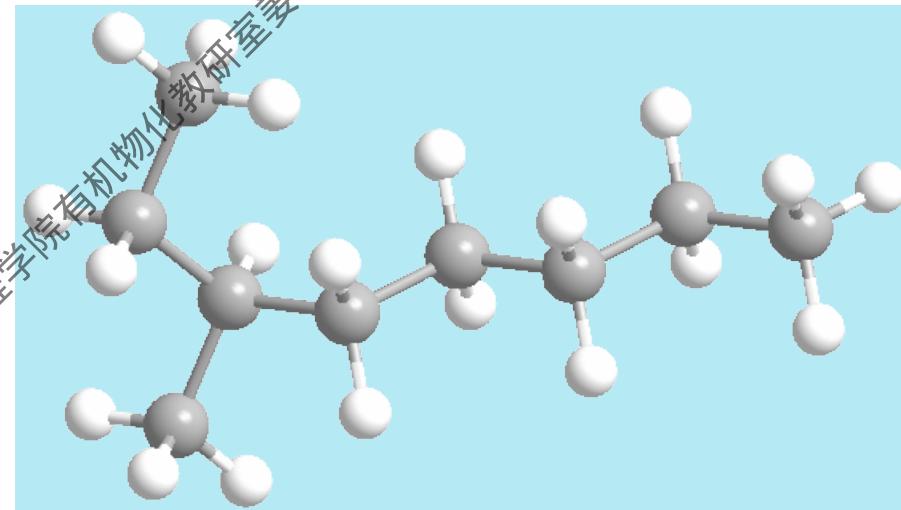
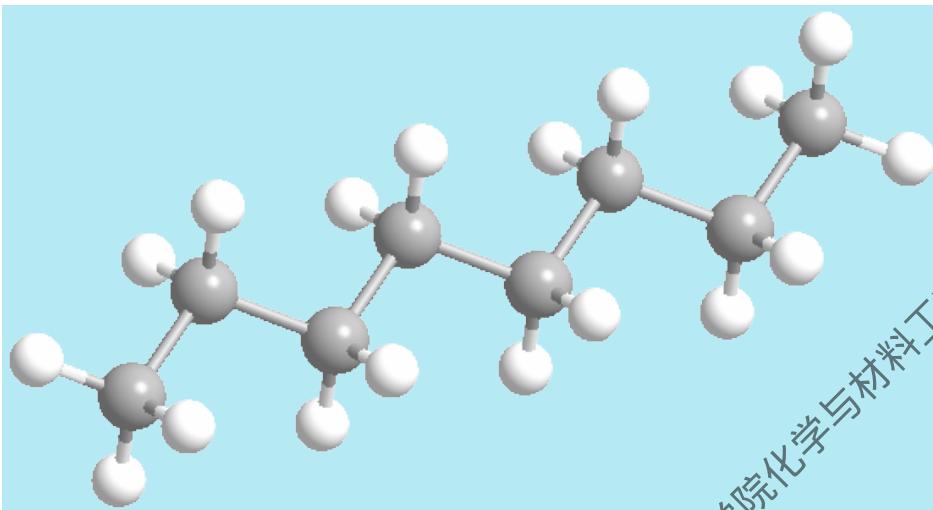


sp^3 杂化轨道特点：

- (1) 形状：一头大，一头小
- (2) 成分：每一个轨道含 $1/4s$, $3/4p$ 成分。
- (3) 易于成键：成键时，轨道重叠程度大于单纯s或p轨道。
- (4) 键角：等性杂化，各轨道间夹角均为 $109^\circ 28'$ 。

烷烃的结构

由于碳的四面体构型，使烷烃分子的碳链不在一条直线上，而是曲折地排布在空间。当烷烃中的碳原子数大于3的时候，碳链就形成锯齿形状。



- (1) **构象：**在有机物分子中，由于单键的自由旋转或扭曲，使分子中的原子或基团在空间具有多种不同的排列形式称为**构象**。
- (2) **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。如把乙烷中一个碳固定，绕 σ 键旋转，得到无数种排列方式。
- (3) **优势构象：**内能最小，稳定性最大的构象。

环烷烃的结构

1885年，A. Baeyer提出了张力学说。

理论基础

- 所有的碳都应有四面体结构；
- 碳原子成环后，所有成环的碳原子都处在同一平面上（当环碳原子大于4时，这一点是不正确的）；
- 由于键角偏离正常键角而引起的张力称为角张力。角张力越大，分子越不稳定，反应活性也越大。

$$\text{偏转角度} = \frac{109^{\circ}28' - \text{内角}}{2}$$

N = 3	4	5	6	7
24°44'	9°44'	44'	-5°16'	-9°33'

从偏转角度来看，五元环应最稳定，大于五员环或小于五员环都将越来越不稳定。但实际上，五员，六员和更大的环型化合物都是稳定的。这就说明张力学说存在缺陷。

环烷烃的结构

有机物中产生张力的因素：

非键力作用力 (E_{nb})：两个非键合的原子或原子团由于几何原因相互靠近，当它们之间的距离小于两者的范氏半径之和时，产生强烈的相互排斥，由此引起的体系能量的升高。

键长变化作用力 (E_1)：分子由于几何的原因使一个键长伸长或缩短而使能量升高。

键角变化作用力 (E_θ)：分子由于几何原因使键角的大小偏离平衡值而引起体系能量升高。

扭转角变化作用力 (E_ϕ)：扭转角变化所引起的能量升高。

环烷烃的结构

燃烧热★用来解释小环的活性，推测其相对热化学稳定性。

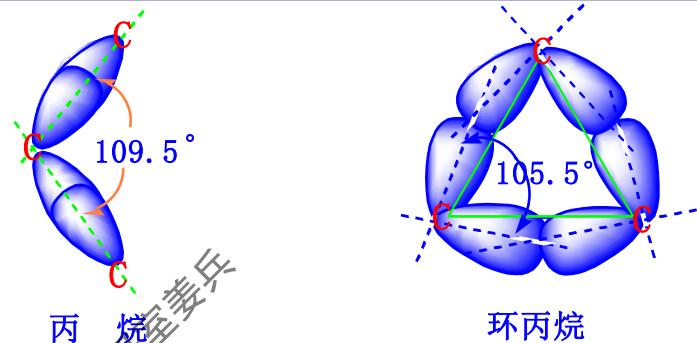
★烷烃中 CH_2 的摩尔燃烧热为658.6kJ，将环烷烃的摩尔燃烧热与658.6 kJ比较，差值越小，性质越接近烷烃。



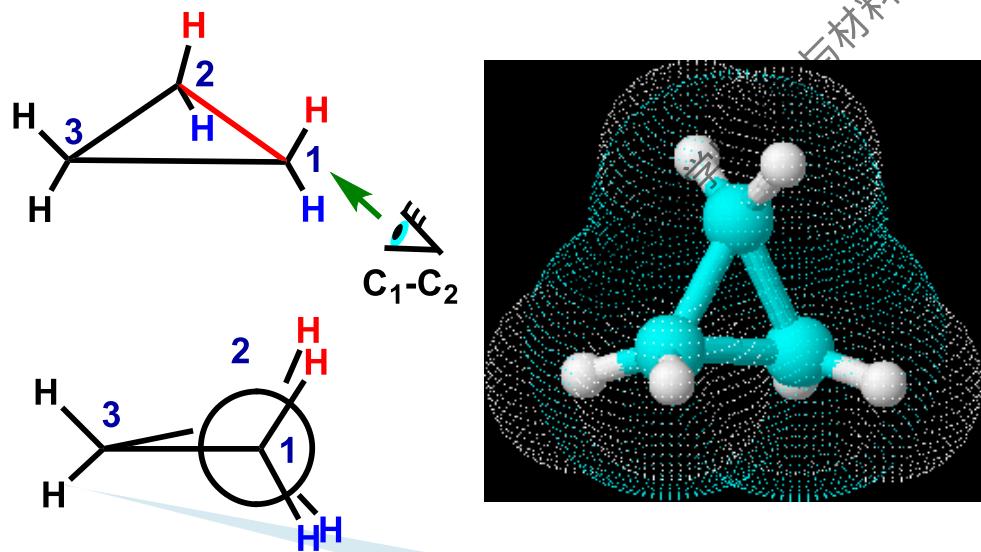
名称	环的大小	摩尔燃烧热	$-\text{CH}_2-$ 的平均摩尔燃烧热	与开链烷烃摩尔燃烧热的差值
环丙烷	3	2091	697	38
环丁烷	4	2744	686	27
环戊烷	5	3320	664	5
环己烷	6	3951	659	0
环庚烷	7	4637	662	3
环辛烷	8	5310	664	5
环壬烷	9	5981	665	6
环癸烷	10	6636	664	5
环十五烷	15	9885	660	1
开链烷烃	—	—	659	—

环烷烃的结构

环丙烷分子中三个碳原子共平面。显然环丙烷中没有正常的C-C键，而是形成“弯曲键”（香蕉键）。



- (1) 键的重叠程度小，稳定性小。
(2) 电子云分布在两核连线的外侧，增加了试剂进攻的可能性，故具有不饱和烯烃的性质。

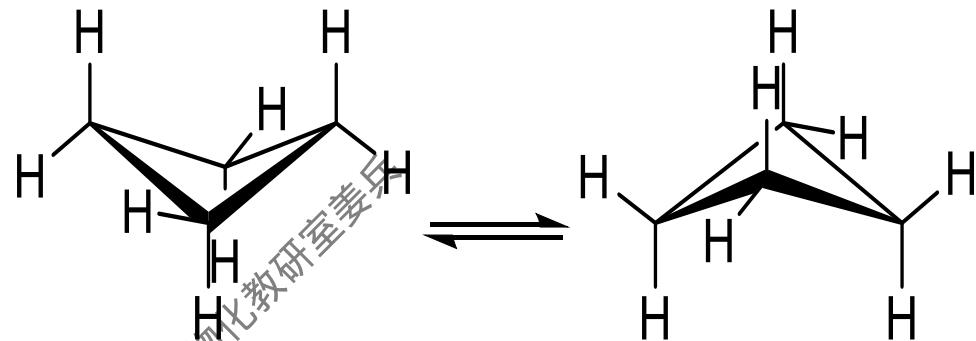
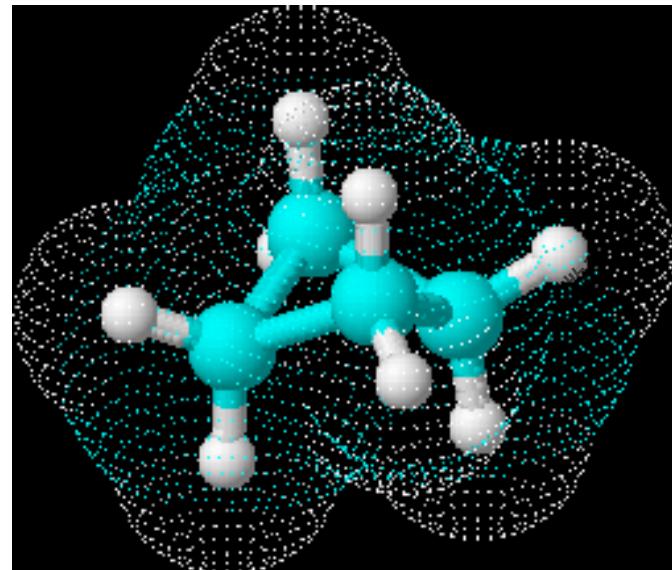


另外环丙烷分子中还存在着另一种张力—扭转张力（由于环中三个碳位于同一平面，相邻的C-H键互相处于重叠式构象，有旋转成交叉式的趋向）。

环烷烃的结构

环丁烷

与环丙烷相似，环丁烷分子中存在着张力，但比环丙烷的小，因在环丁烷分子中四个碳原子不在同一平面上，见右图：

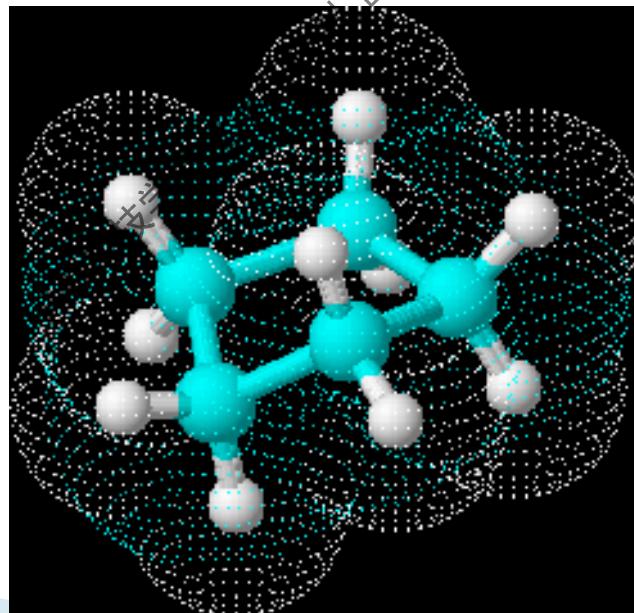
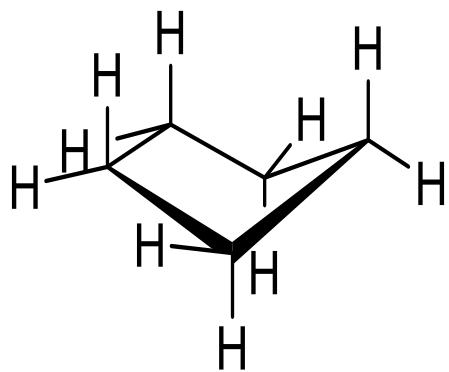


根据结晶学和光谱学的证明，环丁烷是以折叠状构象存在的，这种非平面型结构可以减少C-H的重叠，使扭转张力减小。环丁烷分子中C-C-C键角为 111.5° ，角张力也比环丙烷的小，所以环丁烷比环丙烷要稳定些。总张力能为108 kJ/mol。

环烷烃的结构

环戊烷

环戊烷分子中，C-C-C夹角为 108° ，接近sp³杂化轨道间夹角 109.5° ，环张力甚微，是比较稳定的环。但若环为平面结构，则其C-H键都相互重叠，会有较大的扭转张力，所以，环戊烷是以折叠式构象存在的，为非平面结构，见下图，其中有四个碳原子在同一平面，另外一个碳原子在这个平面之外，成信封式构象。

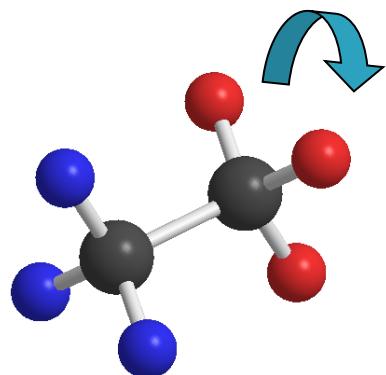


这种构象的张力很小，总张力能 25 kJ/mol ，扭转张力在 2.5 kJ/mol 以下，因此，环戊烷的化学性质稳定。

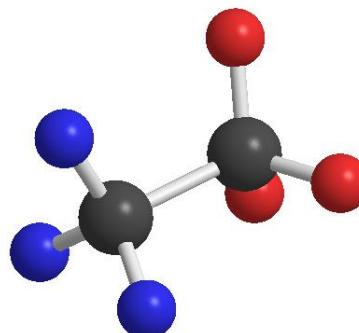
第四节 烷烃和环烷烃的构象

构象 (conformation)：一已知构型的分子，仅由单键的旋转而引起分子中的原子或原子团在空间的特定排列形式称为构象。

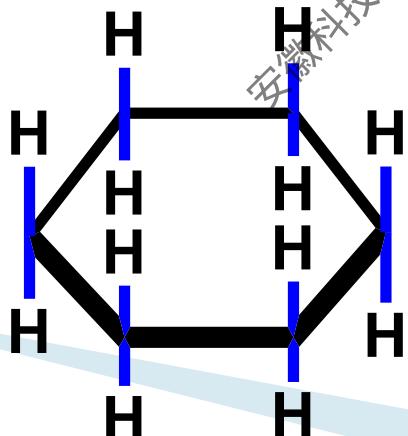
构象异构体：单键旋转时会产生无数个构象，这些构象互为构象异构体。



交叉式构象

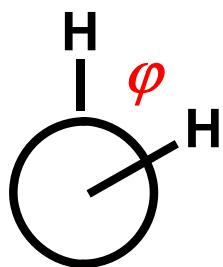


重叠式构象



- 将有角张力
- 将有扭转张力

乙烷的构象

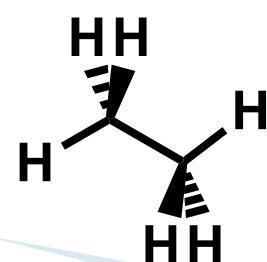
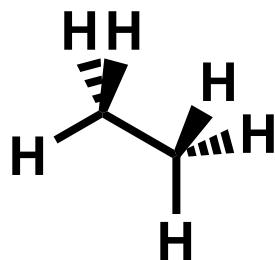


单键旋转时，相邻碳上的其他键会交叉成一定的角度(ϕ)，称为两面角。

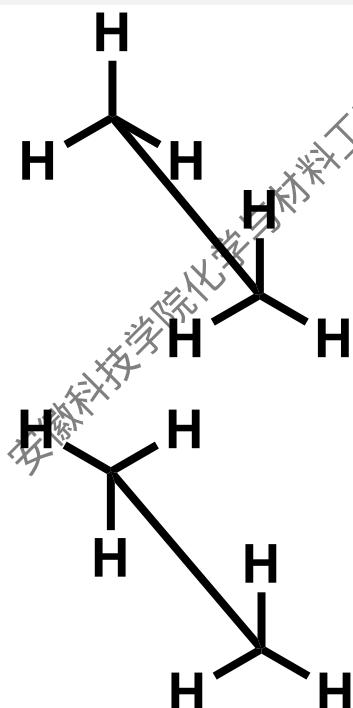
两面角为 0° 时的构象为重叠式构象。

两面角为 60° 时的构象为交叉式构象。

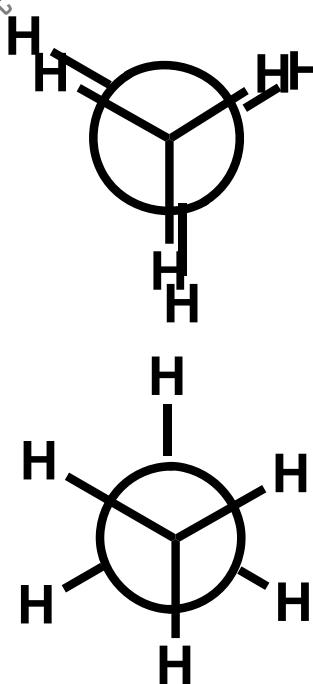
两面角在 $0-60^\circ$ 之间的构象称为扭曲式构象。



伞式



锯架式



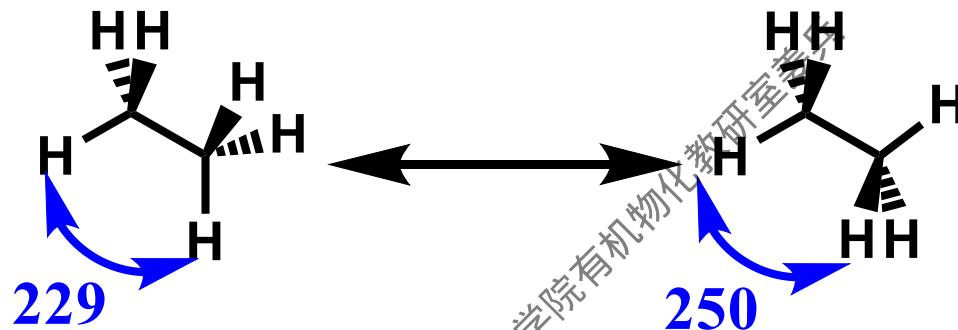
纽曼式

重叠式构象

交叉式构象

乙烷的构象

构象的稳定性与内能有关。内能低，稳定；内能高，不稳定。
内能最低的构象称优势构象。

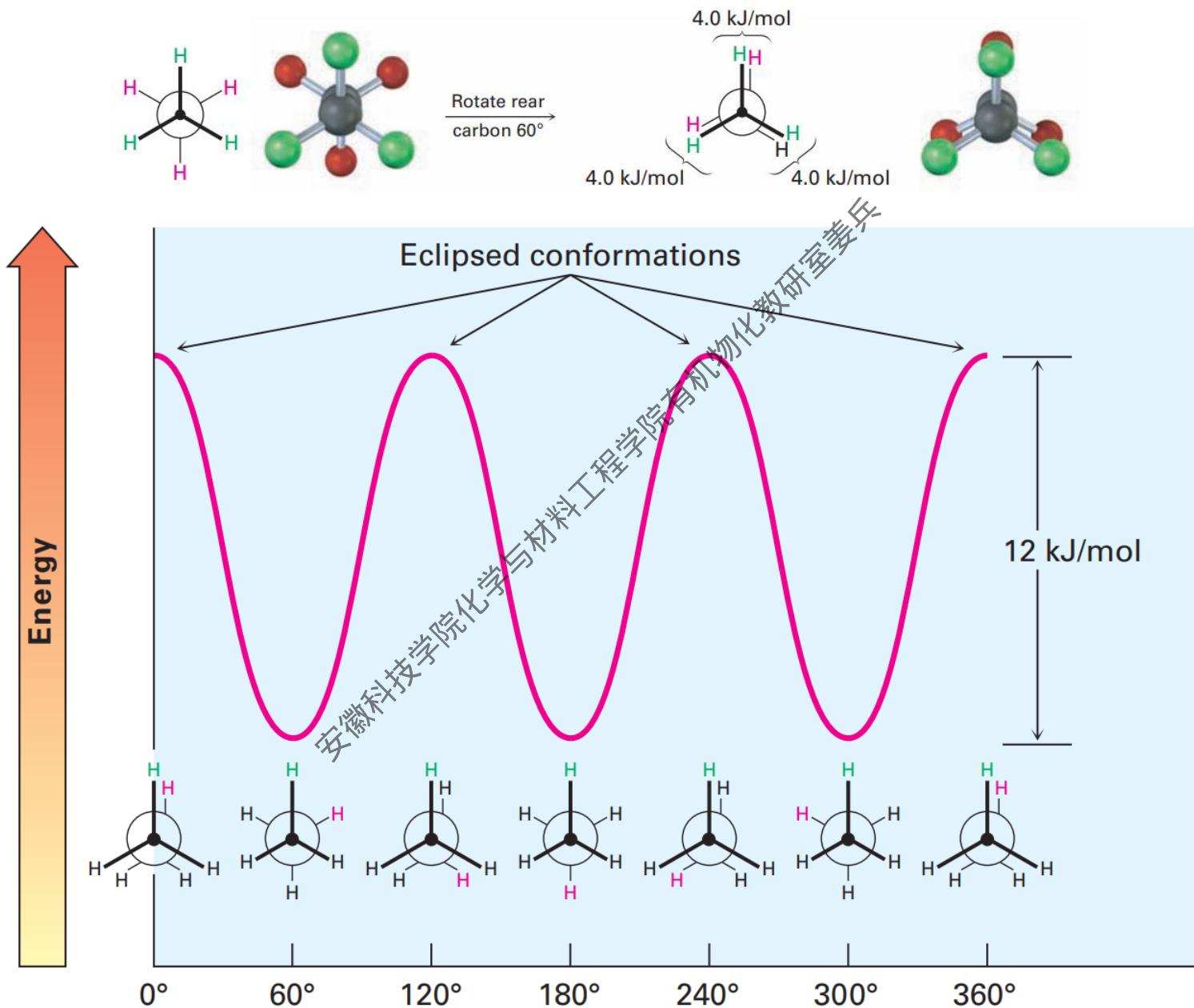


扭转张力：由于构象是重叠式而引起的张力称之。

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°C 时转速达 10^{11} 次/秒）。因此，碳碳单键的旋转并非自由。

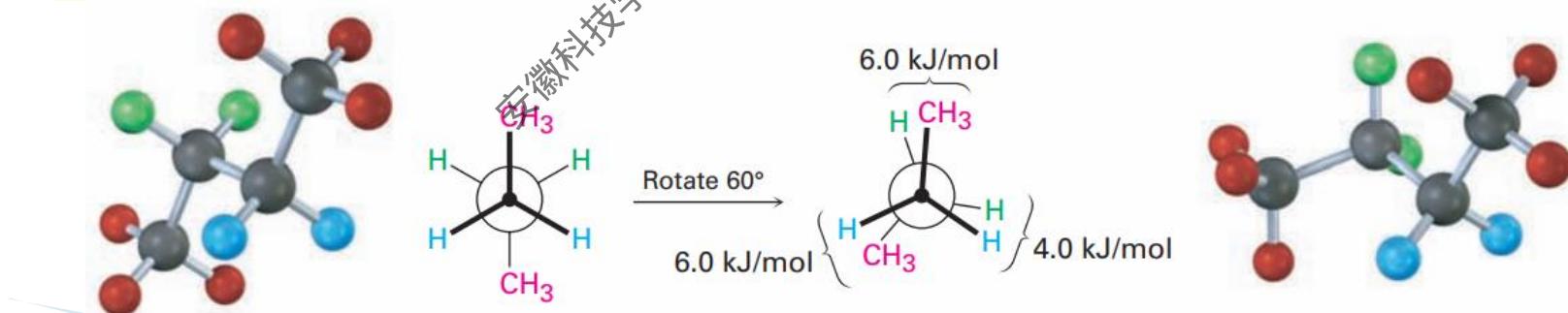
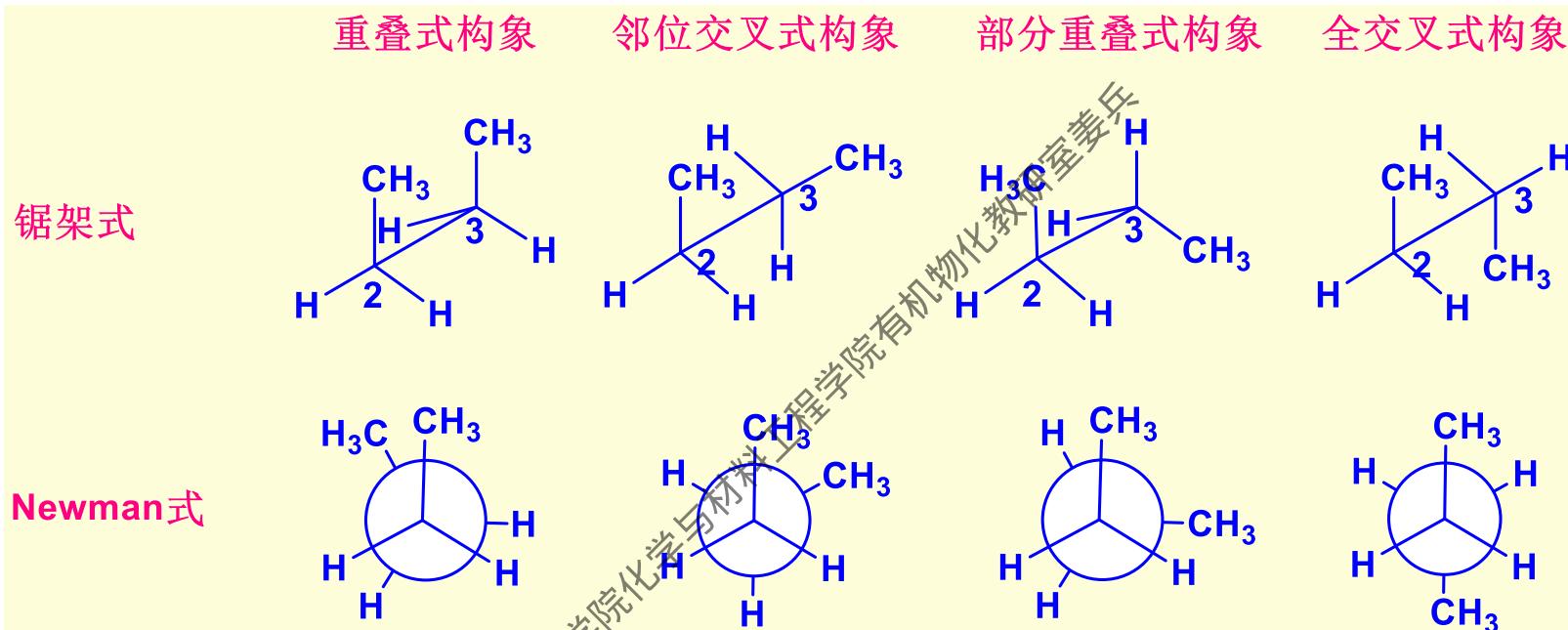
单键旋转的能垒一般在 $12.6\sim41.8 \text{ kJ/mol}$ 范围内，所以室温下的分子热运动即可克服此能垒而使构象迅速互变。

乙烷的构象

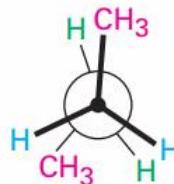
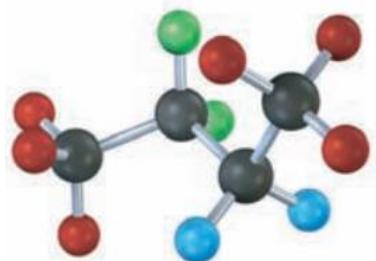


丁烷的构象

丁烷可看作是1,2-二甲基乙烷，沿C₂, C₃旋转，产生各种构象，典型构象有四种：



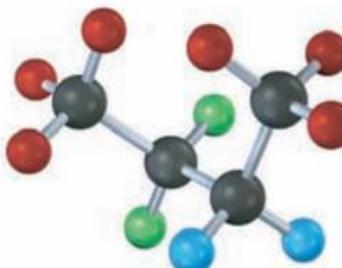
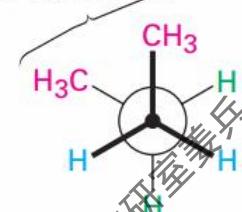
丁烷的构象



Rotate 60°

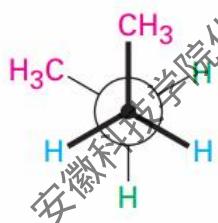
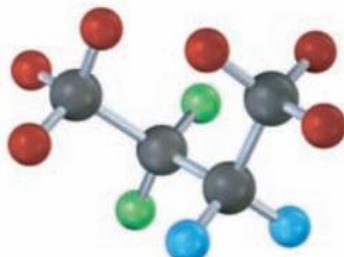
Steric strain

3.8 kJ/mol



Butane—eclipsed
conformation
(16 kJ/mol)

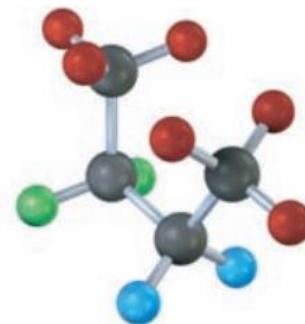
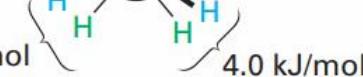
Butane—gauche
conformation
(3.8 kJ/mol)



Rotate 60°

11 kJ/mol

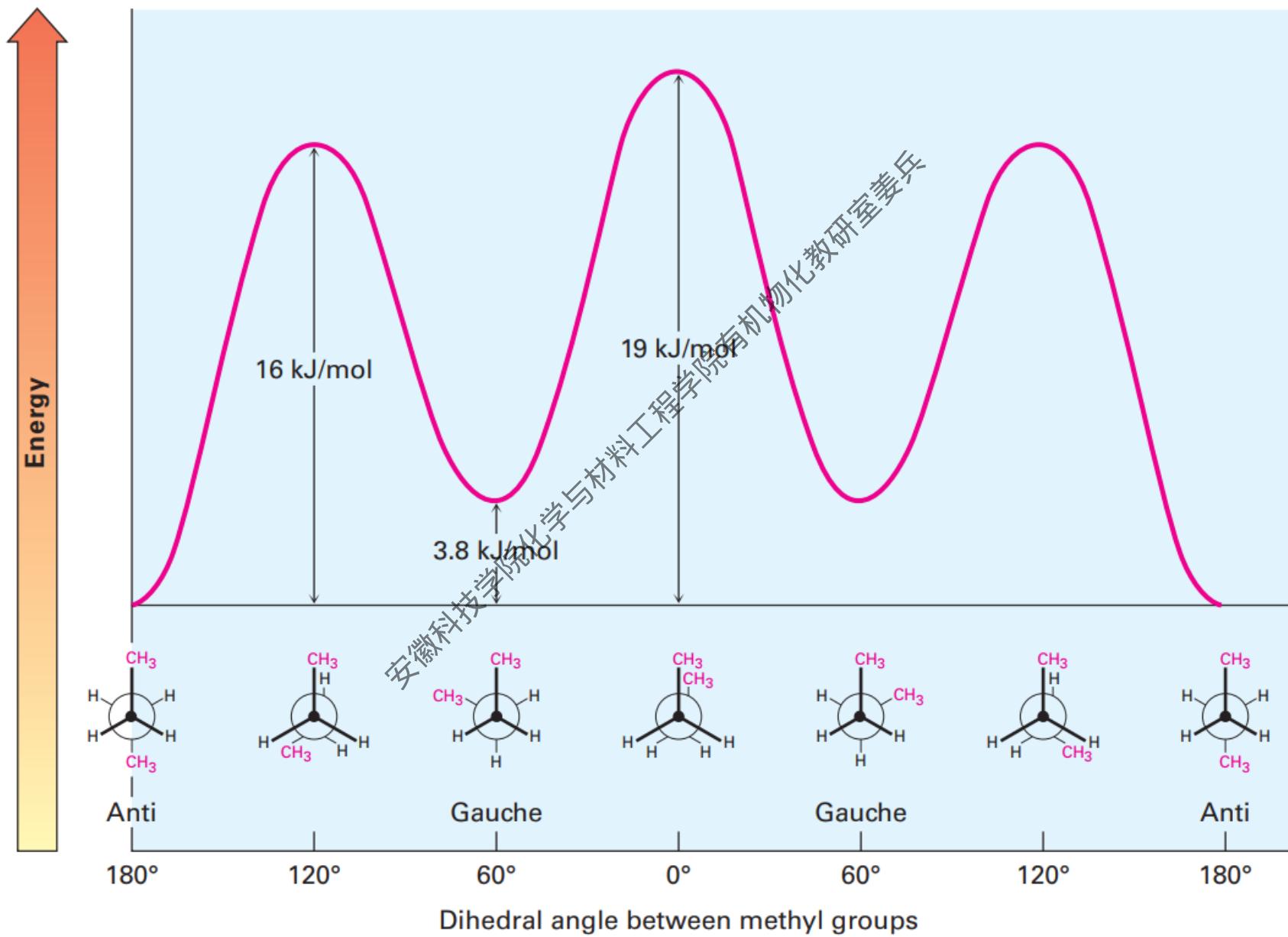
4.0 kJ/mol



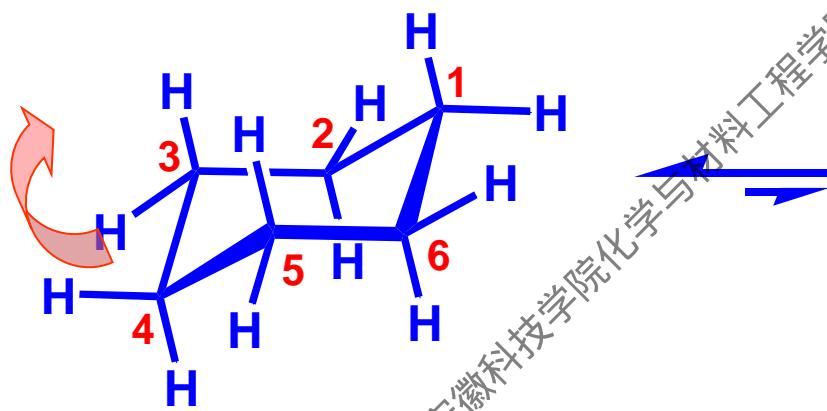
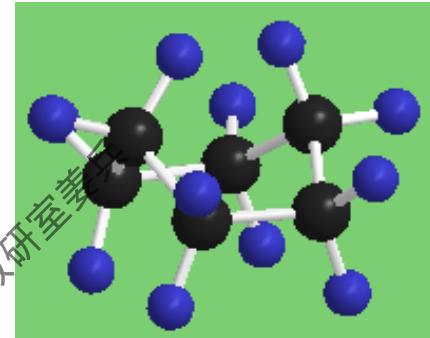
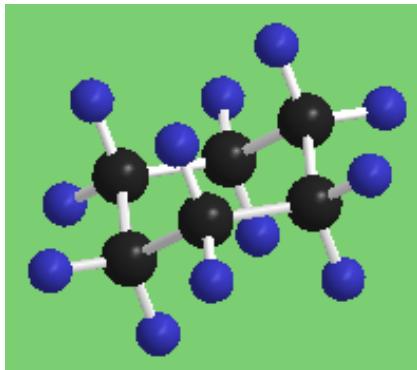
Butane—gauche
conformation
(3.8 kJ/mol)

Butane—eclipsed
conformation
(19 kJ/mol)

丁烷的构象



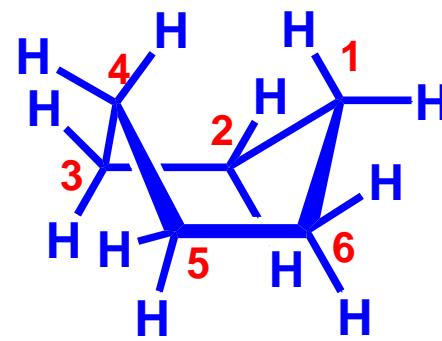
环己烷的构象



椅式构象 (chair form)

C_2, C_3, C_5, C_6 共平面

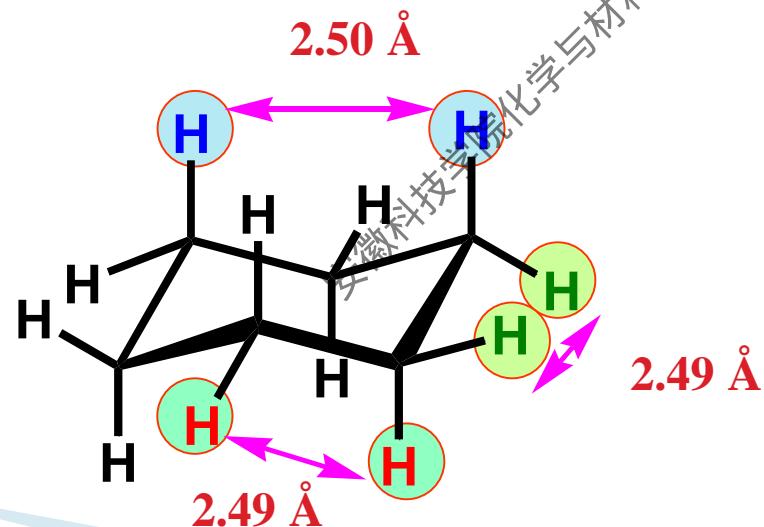
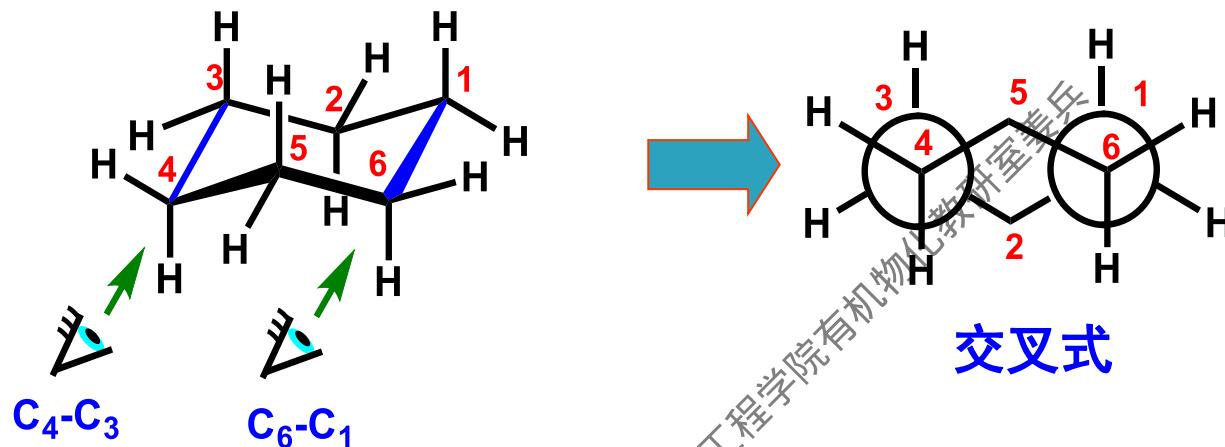
船式构象 (boat form)



安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室

环己烷的椅式构象

椅式构象

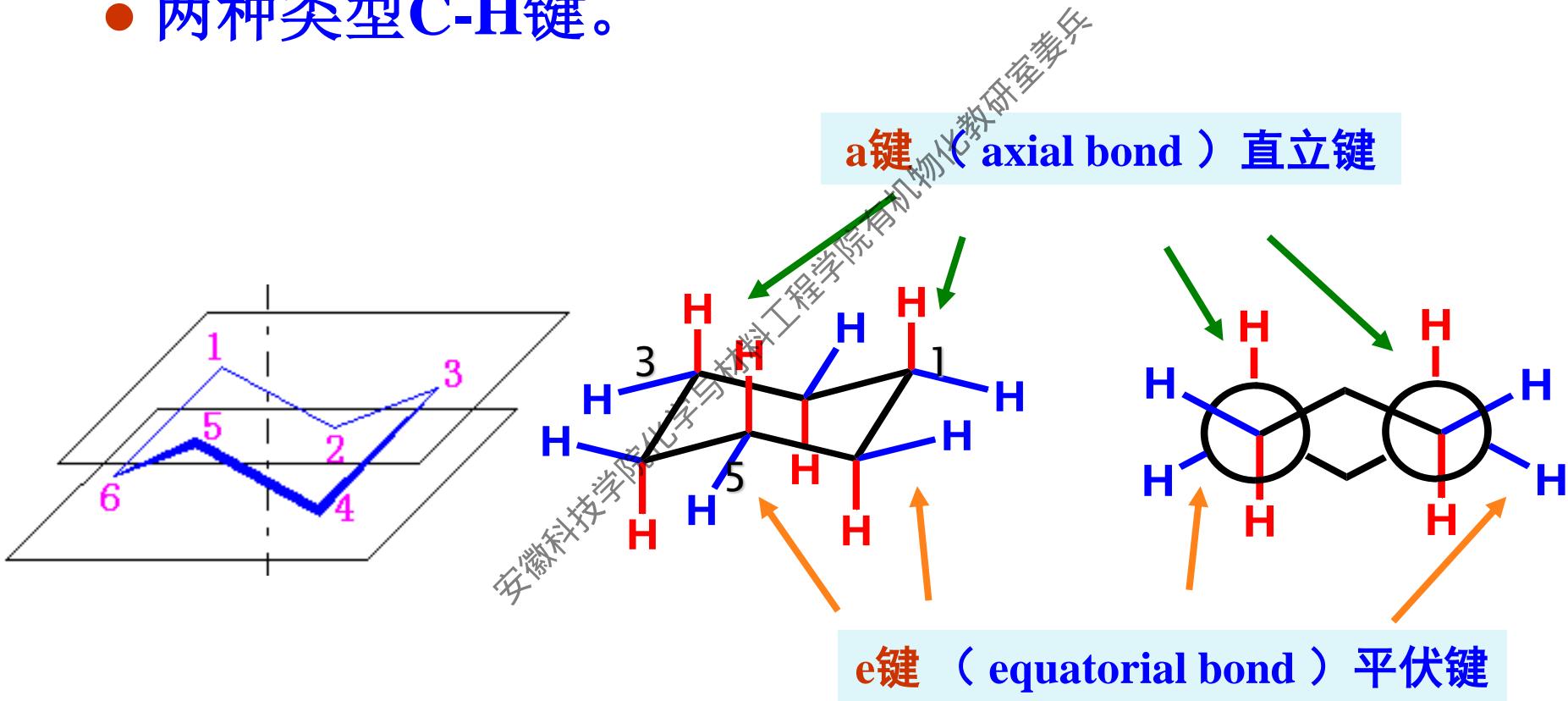


交叉式

H~H之间距离均大于H的Van der Waal's半径之和 (2.40 Å)

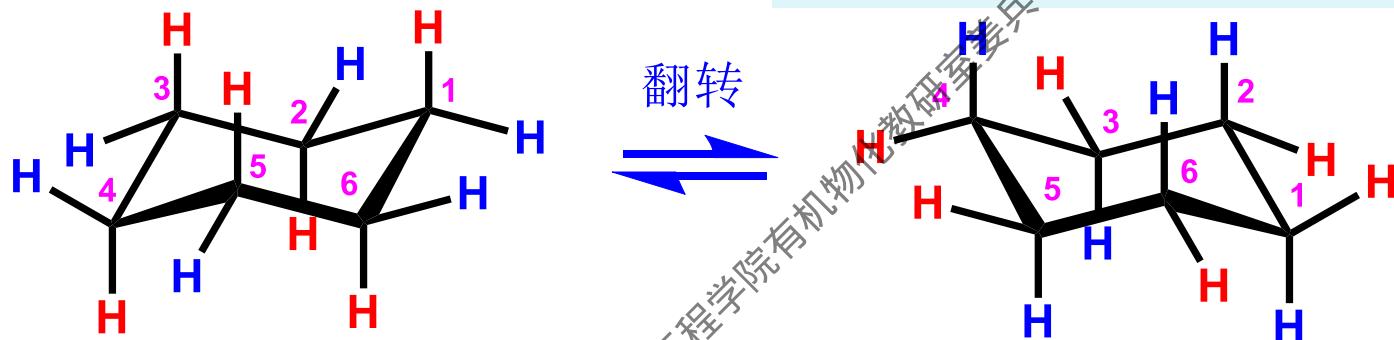
环己烷的椅式构象

- C₁,C₃,C₅原子共平面, C₂,C₄,C₆原子共平面。
- 两种类型C-H键。



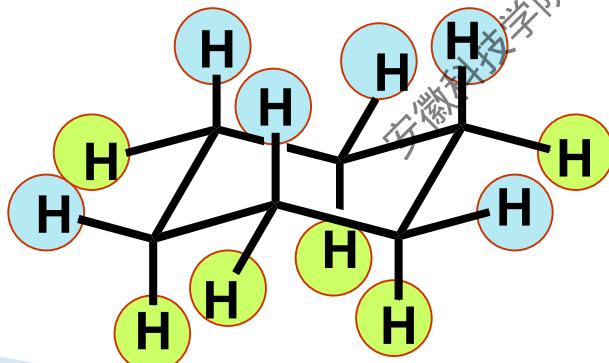
环己烷的椅式构象

a键和e键的相互转换



翻转后,原来的a键转变为e键,而e键转变为a键

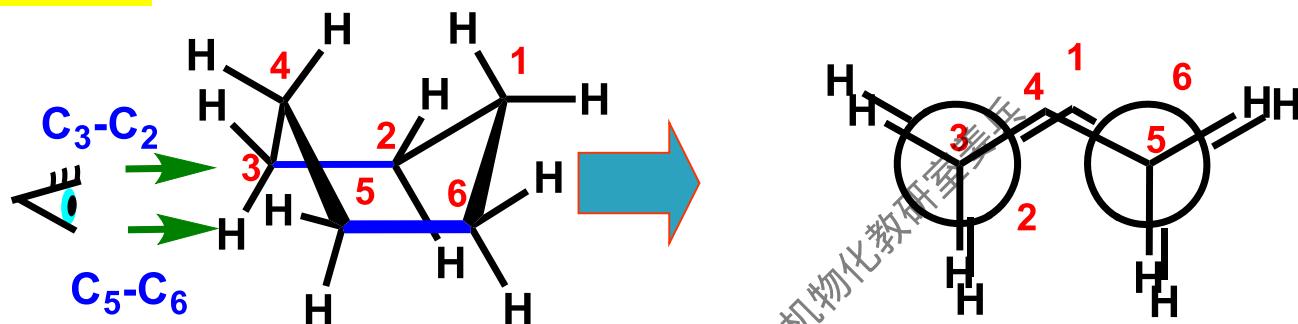
椅式构象中C-H键的顺反关系



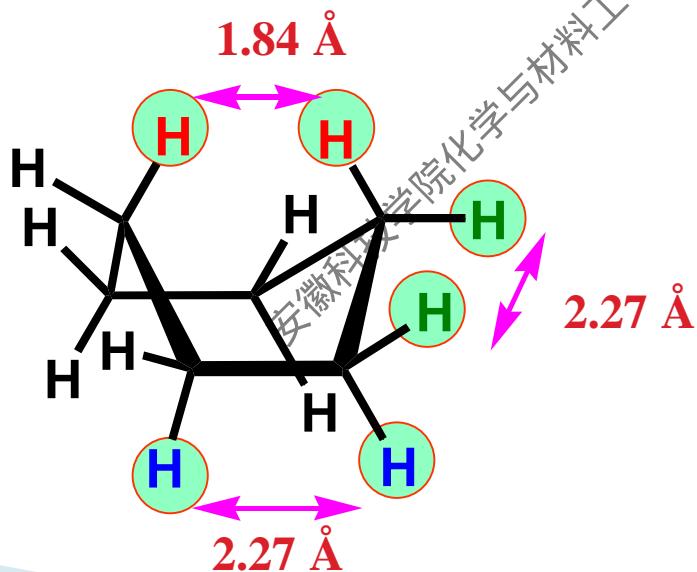
- 相邻碳上的a键和e键为顺式
- 两个相邻的a键（或e键）为反式

环己烷的船式构象

船式构象



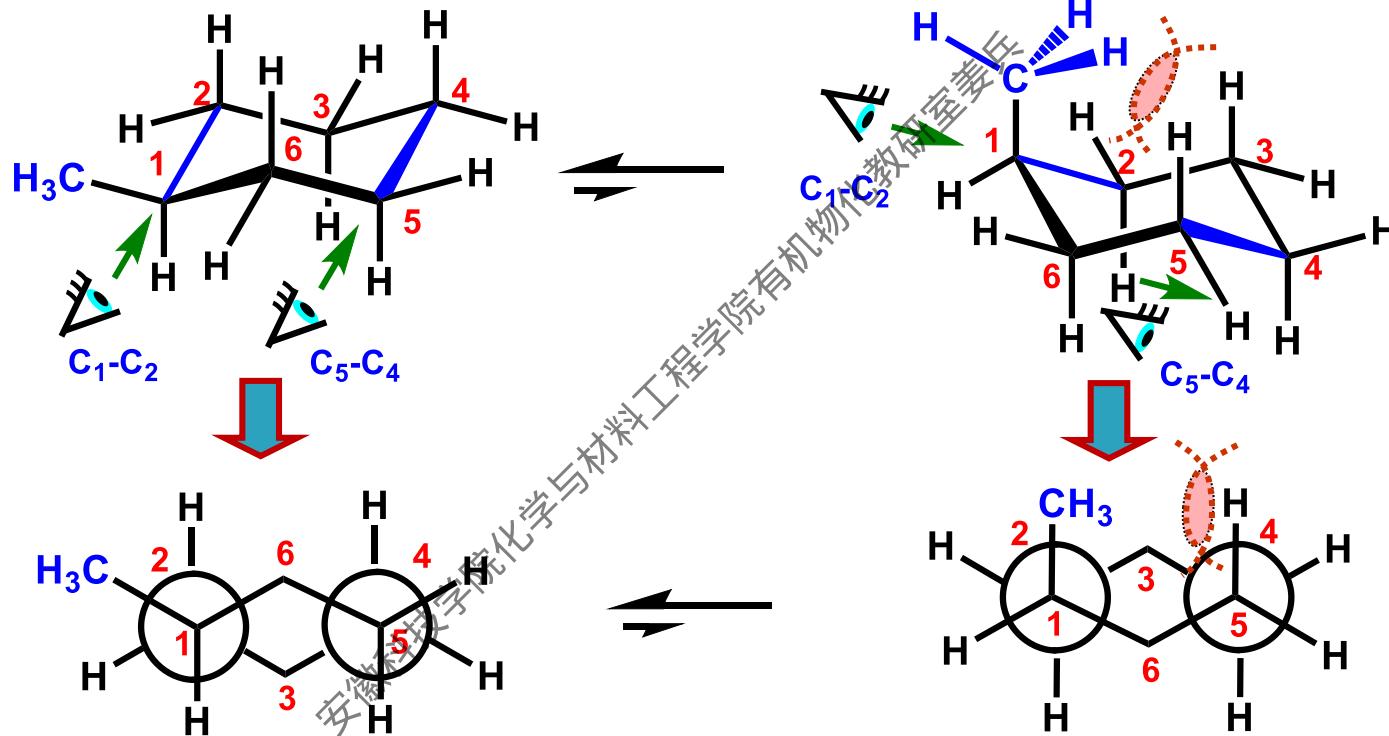
重叠式
(有扭转张力)



有几组H~H之间距离均小于H的Van der Waal's半径之和(2.40 Å)，产生非键张力。

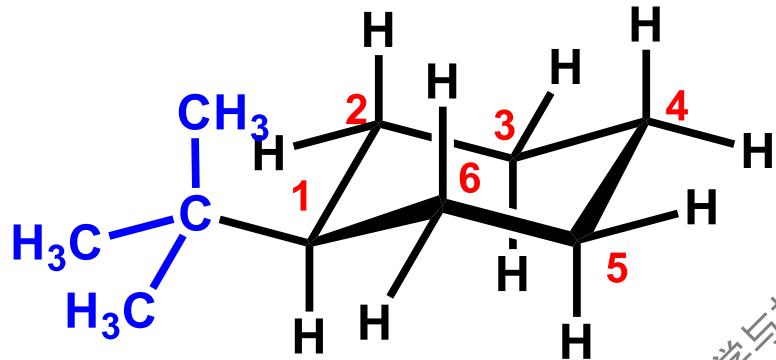
单取代环己烷的构象

● 甲基环己烷的构象

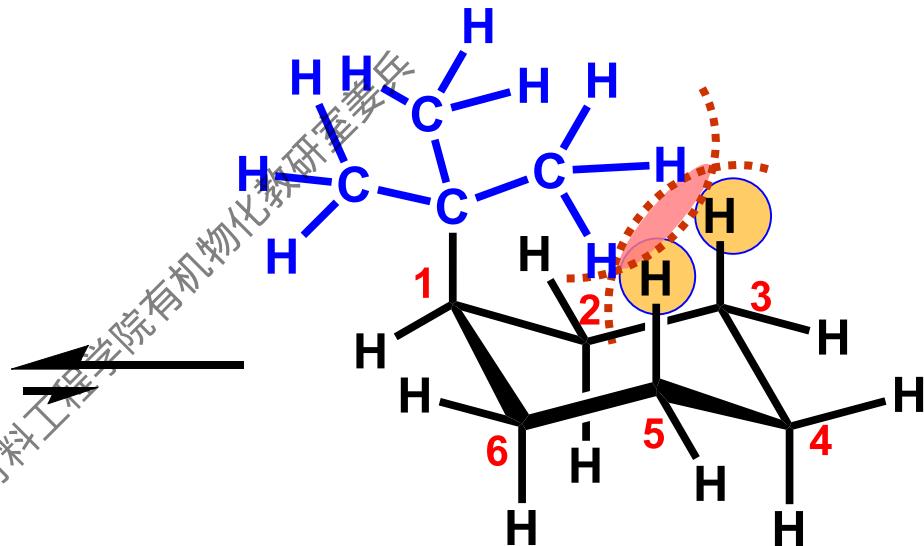


单取代环己烷的构象

• 叔丁基环己烷的构象



优势构象
室温：100%

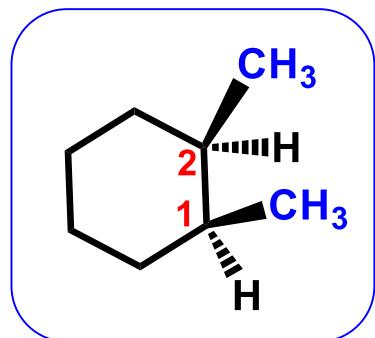


1、3-直立键作用非常大

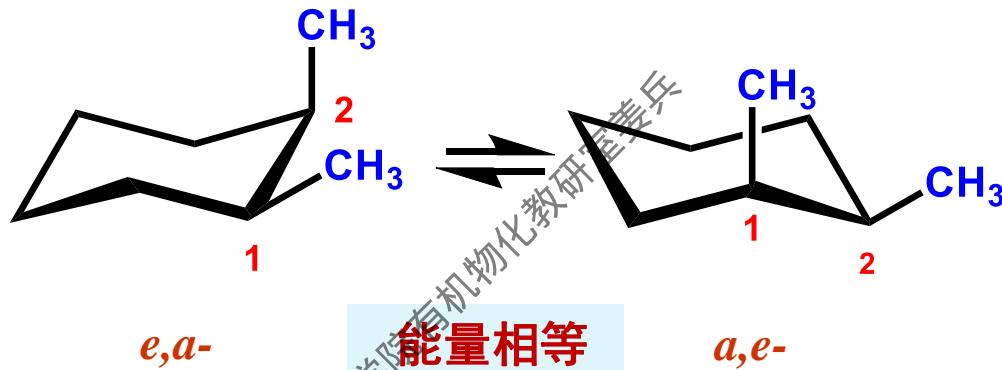
结论一：对于单取代环己烷，优势构象是使取代基处于 e 键位置。

1,2-二甲基环己烷的构象

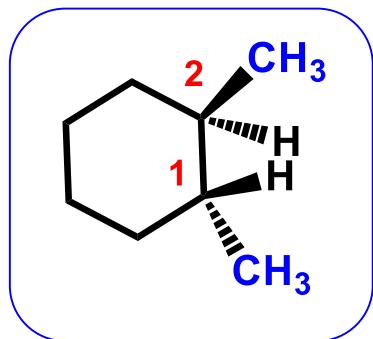
• cis-1, 2-二甲基环己烷



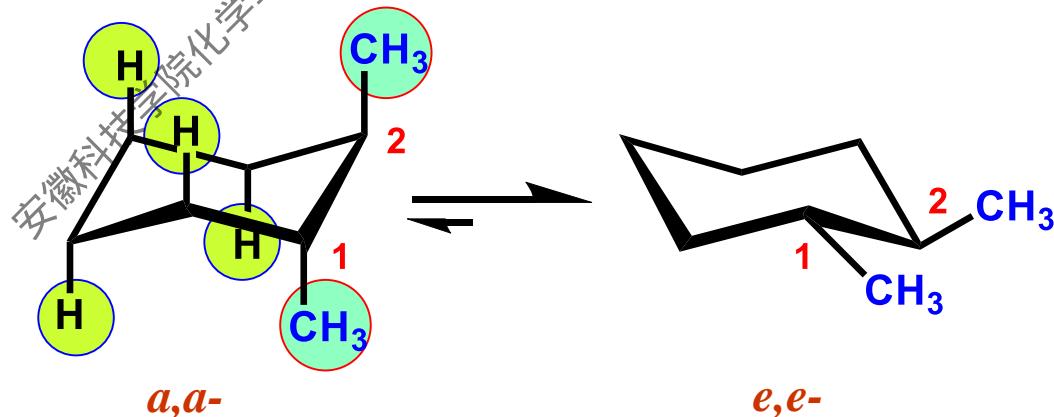
1,2-cis



• trans-1,2-二甲基环己烷

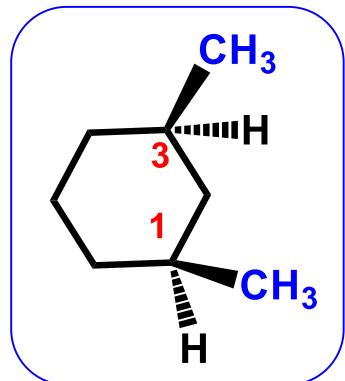


1,2-trans

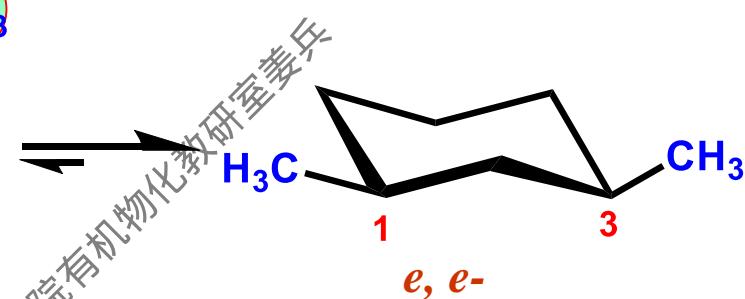
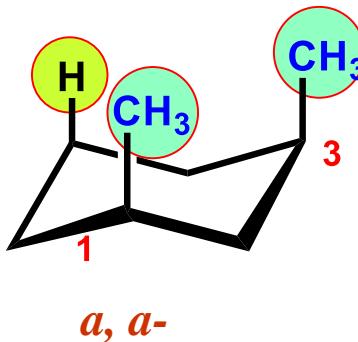


1,3-二甲基环己烷的构象

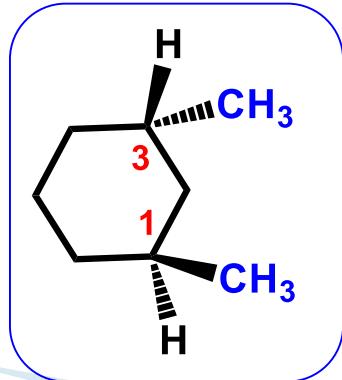
● cis-1,3-二甲基环己烷



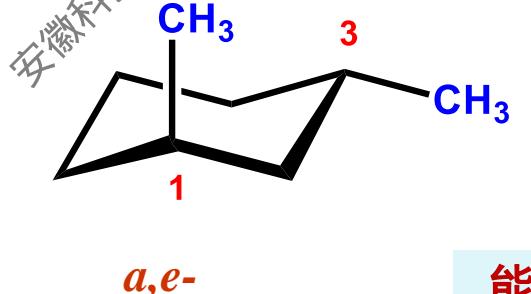
1,3-cis



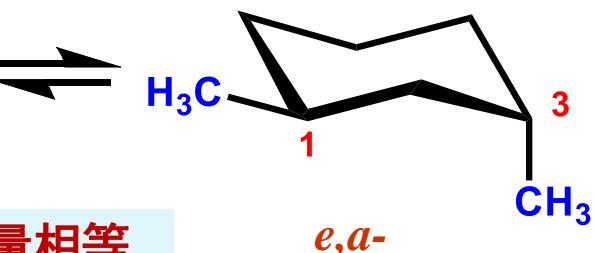
● trans-1,3-二甲基环己烷



1,3-trans

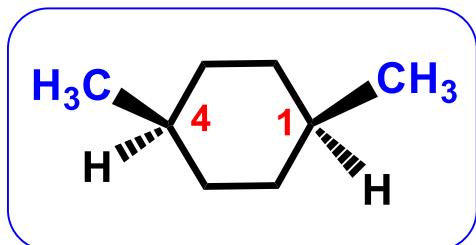


能量相等

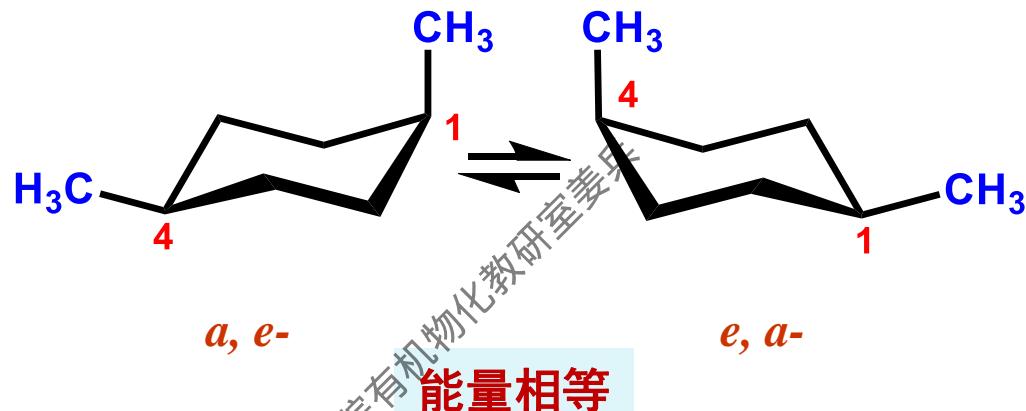


1,4-二甲基环己烷的构象

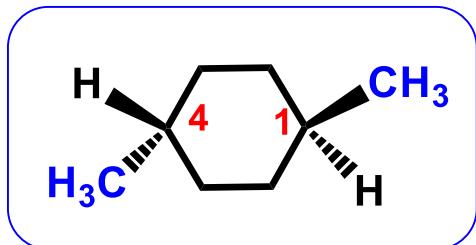
• cis-1,4-二甲基环己烷



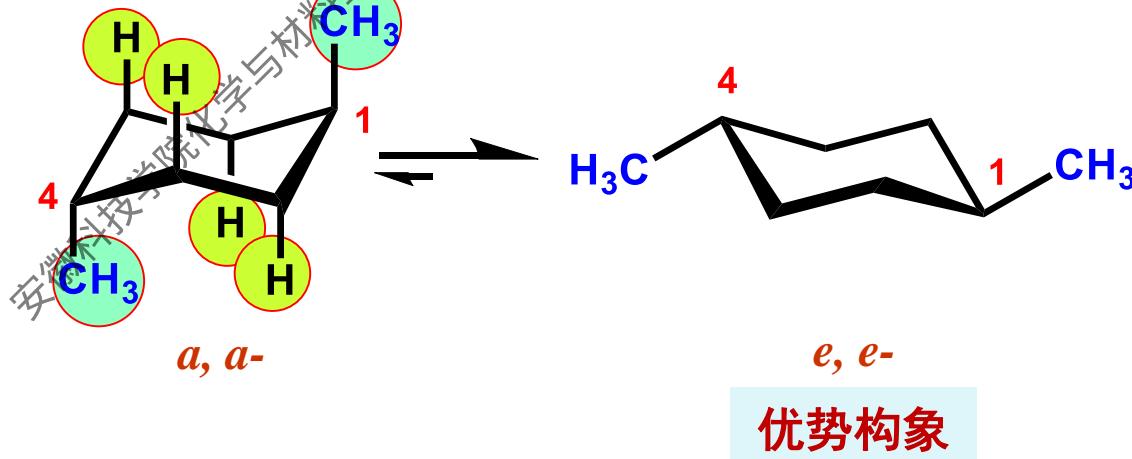
1, 4-cis



• trans-1,4-二甲基环己烷

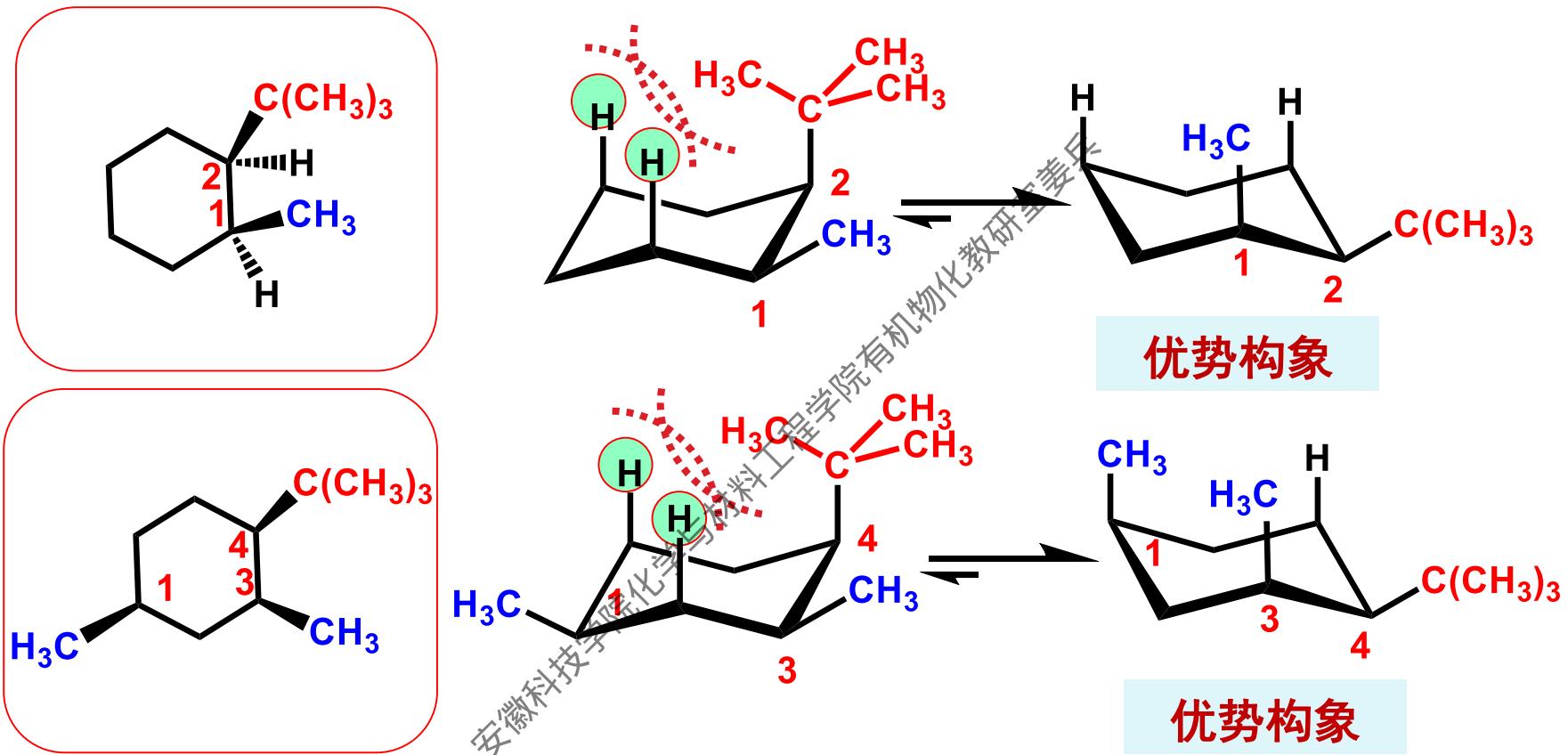


1, 4-trans



结论二：对于多取代环己烷，尽量使取代基（相同取代基）更多的处于*e*键。

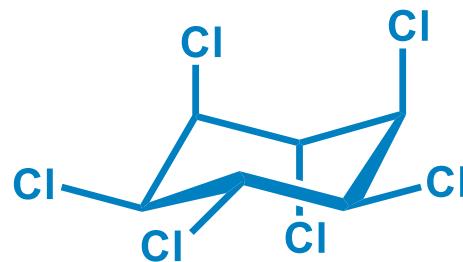
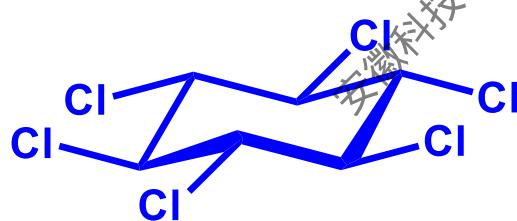
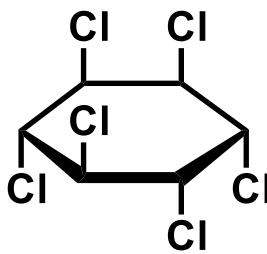
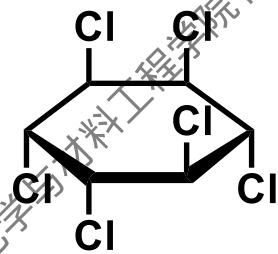
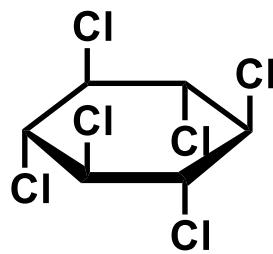
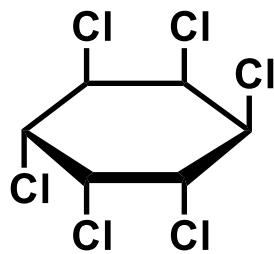
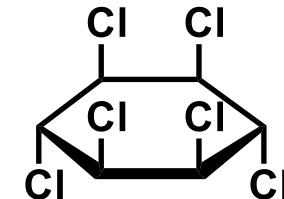
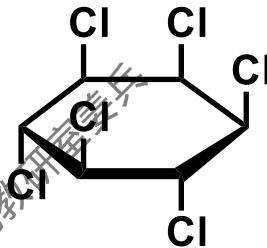
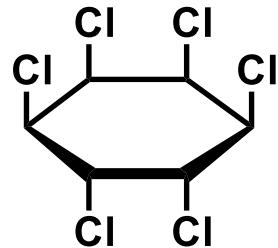
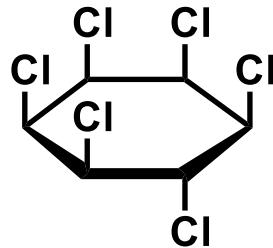
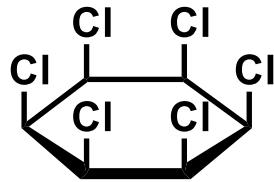
不同基团多取代环己烷构象分析



结论三：取代基大小不同时，大取代基（不论 α 键多少）在 e 键最稳定。

六六六（六氯环己烷）

杀虫剂六六六有 α 、 β 、 γ 、 δ 等多种构象异构体



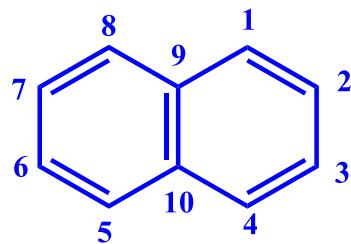
β -666异构体

含量最高、最稳定（低药效）

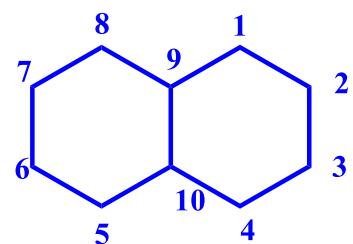
γ -666异构体

含量仅12%，不如 β 等稳定林丹（高药效）

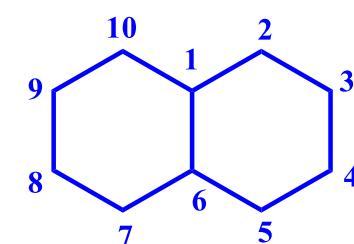
多环烷烃的构象（了解）



萘

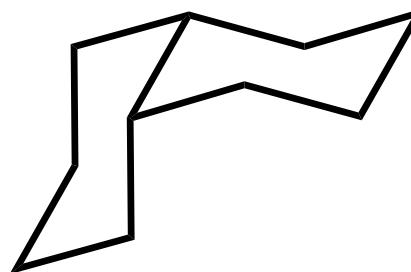
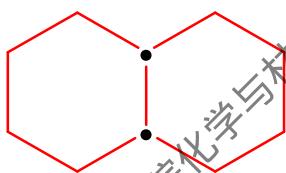
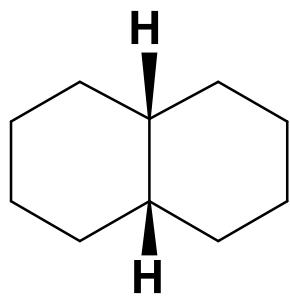


十氢合萘（普通名）

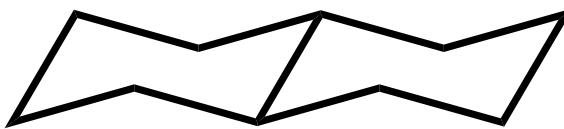
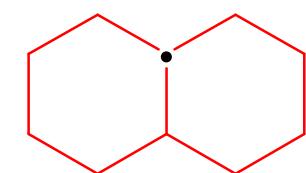
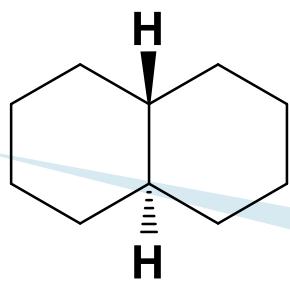


二环[4.4.0]癸烷（学名）

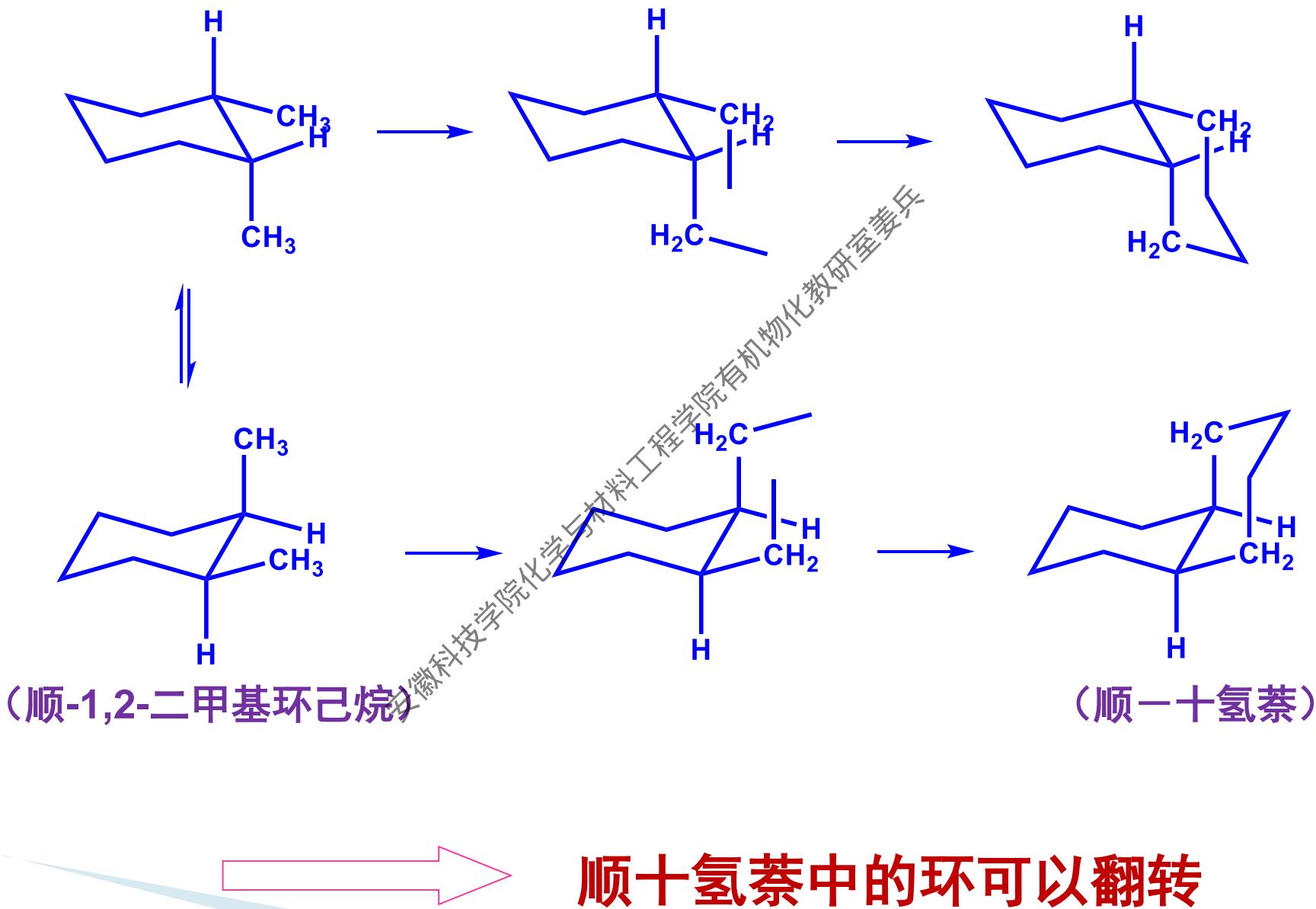
顺十氢合萘平面表示法：



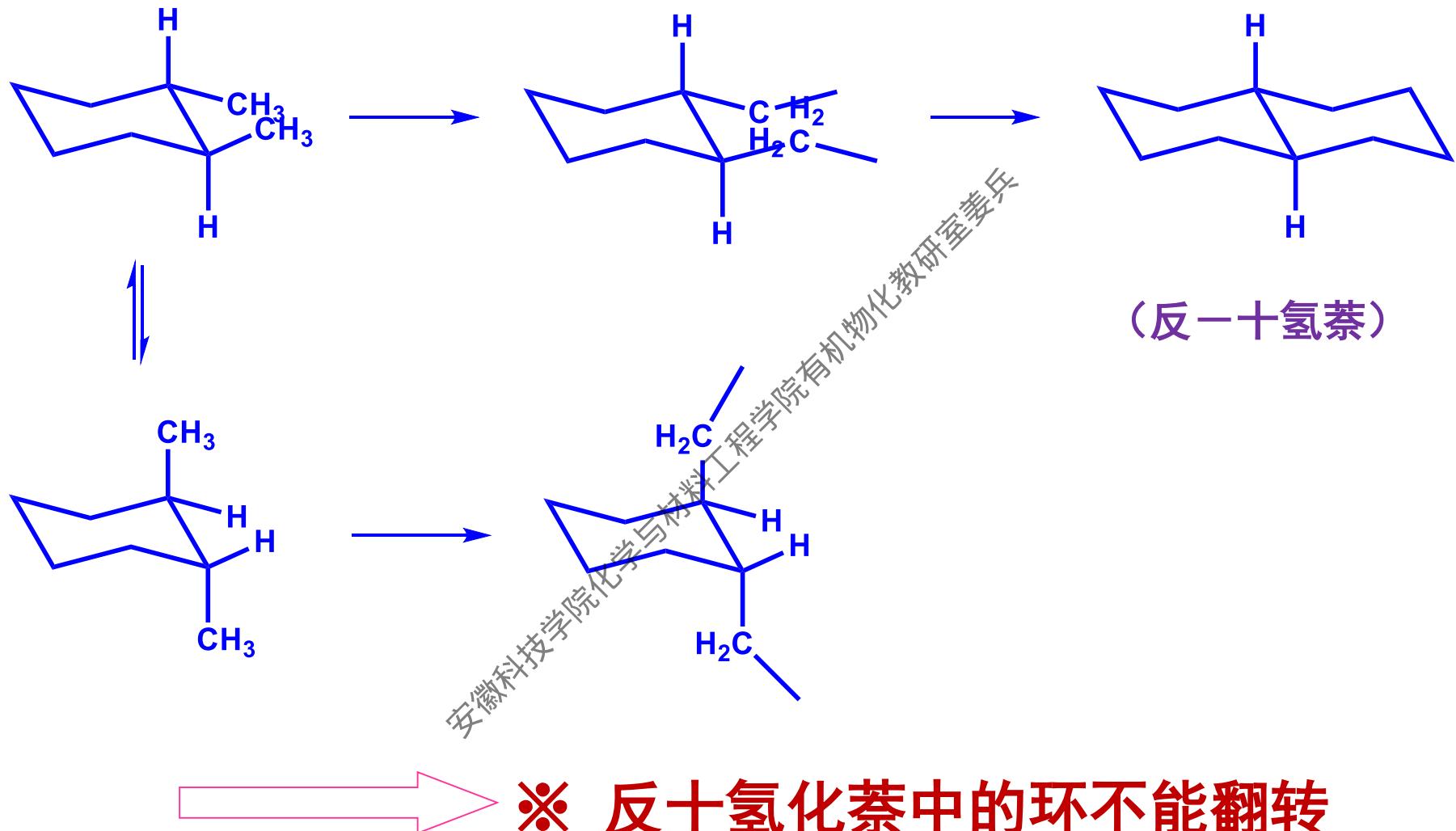
反十氢合萘平面表示法：



多环烷烃的构象（了解）



多环烷烃的构象（了解）



反十氢萘稳定性 > 顺十氢萘稳定性
(环己烷ee) (环己烷ae)

第五节 烷烃和环烷烃的物理性质

物理性质：物态、熔点、沸点、密度、溶解度及光谱性质。
有机化合物的物理性质取决于它们的**结构**和**分子间作用力**。

1、沸点

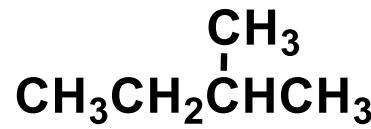
(1) 同系列中：碳原子数越多，**沸点越高**

(2) 同分异构体：**直链>支链**，支链越多，**沸点越低**。

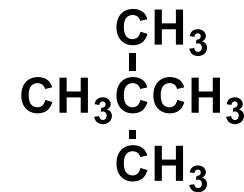


b · p.

36.1°C



28°C

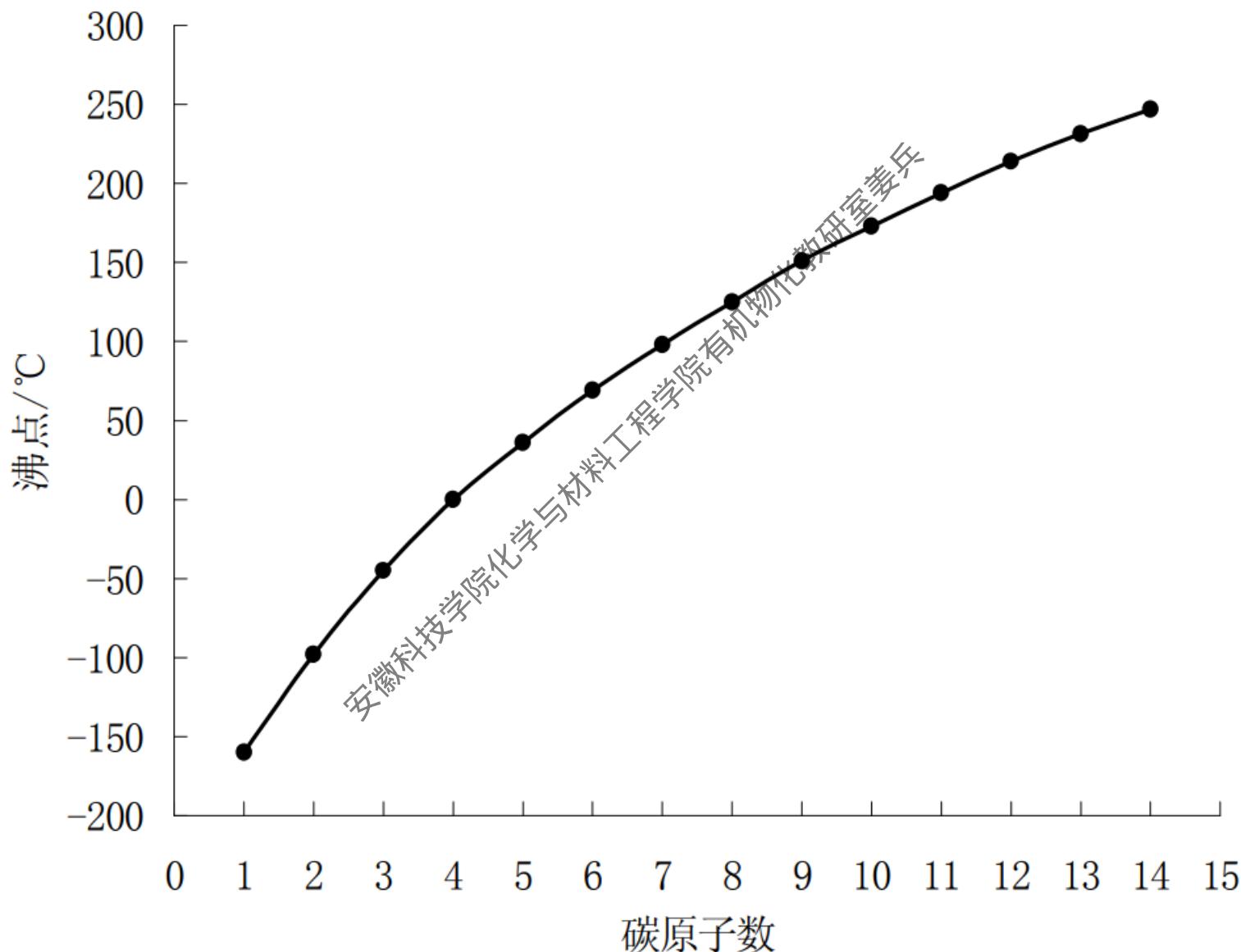


9.5°C

一般C₄以下的直链烷烃是气体，C₅-C₁₆的烷烃是液体，大于C₁₇的烷烃是固体。

烷烃为非极性分子，碳原子数越多，分子量越大，分子间色散力越大，沸点越高。

直链烷烃的沸点



比较下列各物质的沸点高低：

A 2,3-二甲基丁烷

B 2-甲基戊烷

C 正戊烷

D 正己烷

正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

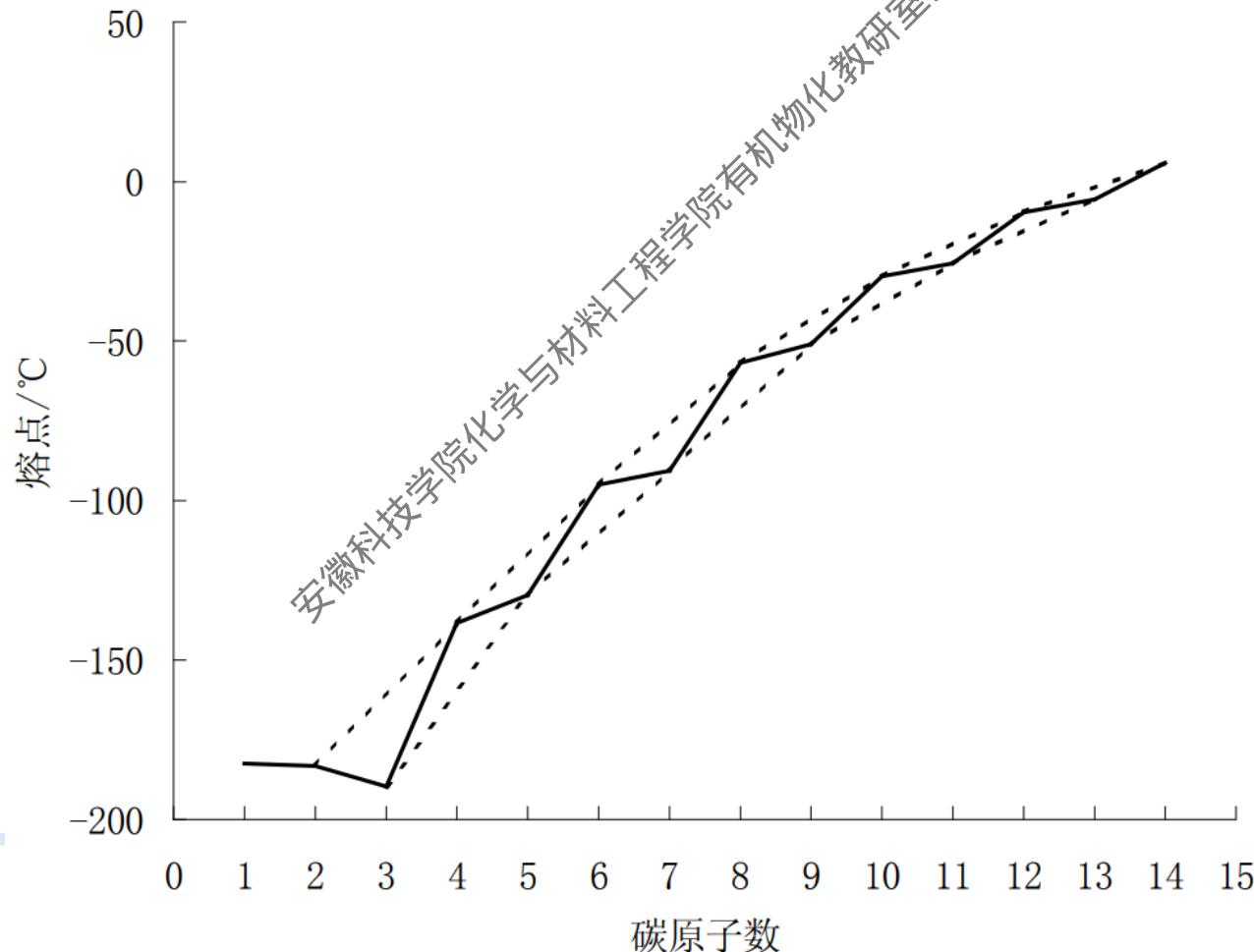
作答

烷烃的物理性质

2、熔点

与分子间作用力和分子结构对称性有关。

含偶数C, m. p. ↑的多; 含奇数C, m. p. ↑的少。从而形成了“偶上奇下”两条曲线。



烷烃的物理性质

3、溶解性

有机溶剂

极性溶剂

质子性溶剂— ROH, RCOOH

非质子性溶剂—丙酮、乙醚、DMSO、DMF

非极性溶剂—烃类：难溶于水，易溶于有机溶剂。

相似相溶原理

3、相对密度

随分子量↑，烷烃的相对密度↑，最后接近于 0.8 ($d \leq 0.8$)。

原因：分子量↑，分子间力↑，分子间相对距离↓，最后趋于一极限。

环烷烃的物理性质

名称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	相对密度 (水=1)
丙烷	-187.6	-42.09	0.5005
环丙烷	-127	-33	0.689
正丁烷	-138.4	-0.50	0.58
环丁烷	-90	13	0.689
正戊烷	-129.8	36.1	0.63
环戊烷	-94	49	0.746
己烷	-95	69	0.672
环己烷	7	81	0.778
庚烷	-90.6	98.4	0.684
环庚烷	-8	119	0.810

环烷烃的分子结构比链烷烃排列紧密，所以，沸点、熔点、密度均比链烷烃高。

第五节 烷烃和环烷烃的化学性质

稳定：烷烃分子中，由于所有的化学键均为牢固的σ键，故其化学性质非常稳定。一般情况下不与强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂反应。但特殊条件下能发生反应（如氧化，取代等）。
烷烃的多数反应都是通过**自由基机理**进行的。

同系列中化合物具有相似的化学性质，因此可通过研究一个典型化合物的性质来推测得到同系物中其它成员的性质。

但所谓相似，只具有定性的意义。表现在：

- 1、在反应速度上，往往有较大差异。低级同系物反应速度一般较快，高级同系物在相同条件下反应较慢，甚至不反应。
- 2、此外，同系物中第一个成员往往具有特殊的性质。

烷烃的化学性质——氧化反应

一、完全氧化反应



- 1、Q（燃烧热）越小，分子越稳定。
- 2、支链越多，燃烧热越小，故烷烃异构体中支链越多，则越稳定。
- 3、生成热数值越小，化合物越稳定。

用途：内燃机，汽油、柴油等发生热能的基本反应热源利用（沼气等）

二、部分氧化反应

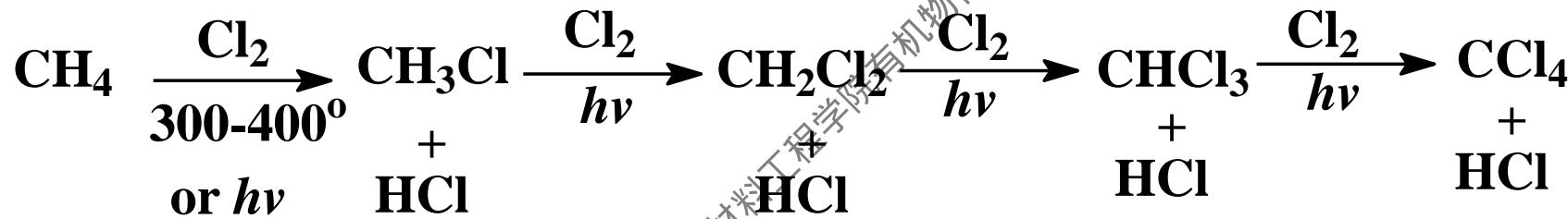
氧化过程复杂，氧化位置各异，产物为复杂的混合物，实验室意义不大。



烷烃的化学性质——自由基取代反应

取代反应：有机化合物分子中原子或原子团被其它原子或原子团取代的反应

卤代反应：分子中的原子或基团被卤原子取代的反应



T = 400~500 °C, 反应物 $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 10:1$ 时，产物以 CH_3Cl 为主； $0.263:1$ 时，产物以 CCl_4 为主。

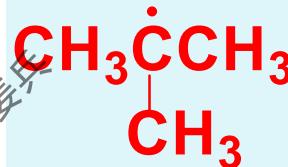
- 1、该反应只适宜工业生产而不适宜实验室制备。
- 2、该反应可以用来制备一氯甲烷或四氯化碳，不适宜制备二氯甲烷和三氯甲烷。

甲烷氯代反应的实验现象

- ① $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[\text{室温}]{\text{暗}} (-)$
- ② $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[270^\circ\text{C}]{\text{暗}} (+)$
- ③ $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[\text{室温}]{hv} (+) \xrightarrow{\text{停止} hv} \text{反应很快停止}$
- ④ $\text{CH}_4 \xrightarrow{hv} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{} (-)$
- ⑤ $\text{Cl}_2 \xrightarrow{hv} + \text{CH}_4 \xrightarrow{} (+)$
- ⑥ $\text{Cl}_2 \xrightarrow{hv} \text{停止一段时间} \xrightarrow{+ \text{CH}_4} (-)$
- ⑦ 反应中加 O_2 , 反应速度变很慢。

自由基

定义：带有孤电子的原子或原子团称为自由基。碳自由基：含有孤电子碳的体系称为碳自由基。



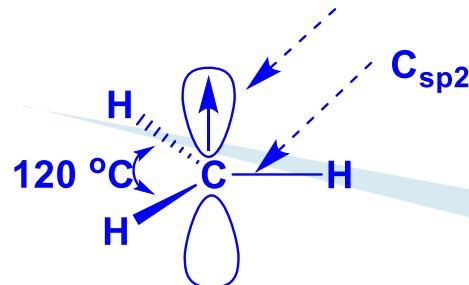
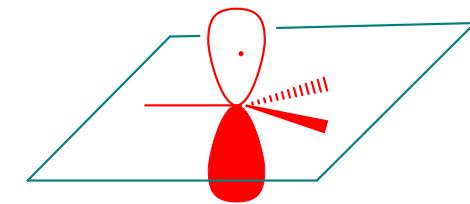
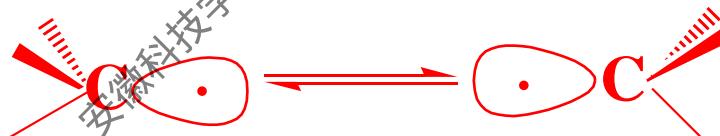
一级碳自由基

二级碳自由基

三级碳自由基

稳定性：甲基自由基 < 1°自由基 < 2°自由基 < 3°自由基

自由基的结构特点：有三种可能的结构（1）刚性角锥体，
(2) 迅速翻转的角锥体；(3) 平面型。如下图：



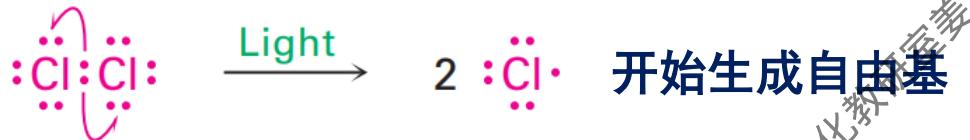
甲基C: sp^3 杂化

甲基自由基C: sp^2 杂化

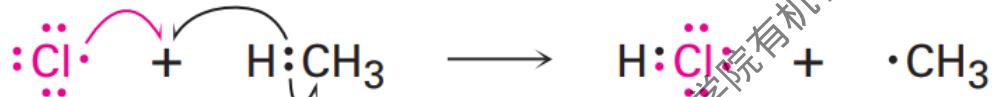
卤代反应的历程-自由基型取代反应

反应条件：一般由光、辐射、热（高温）、过氧化物引起，在气相或非极性溶剂中进行。

链引发



链增长



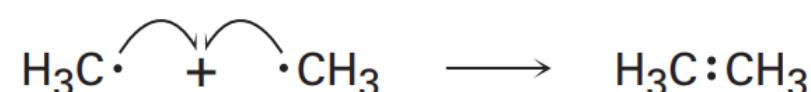
链终止



旧自由基消失
新自由基生成



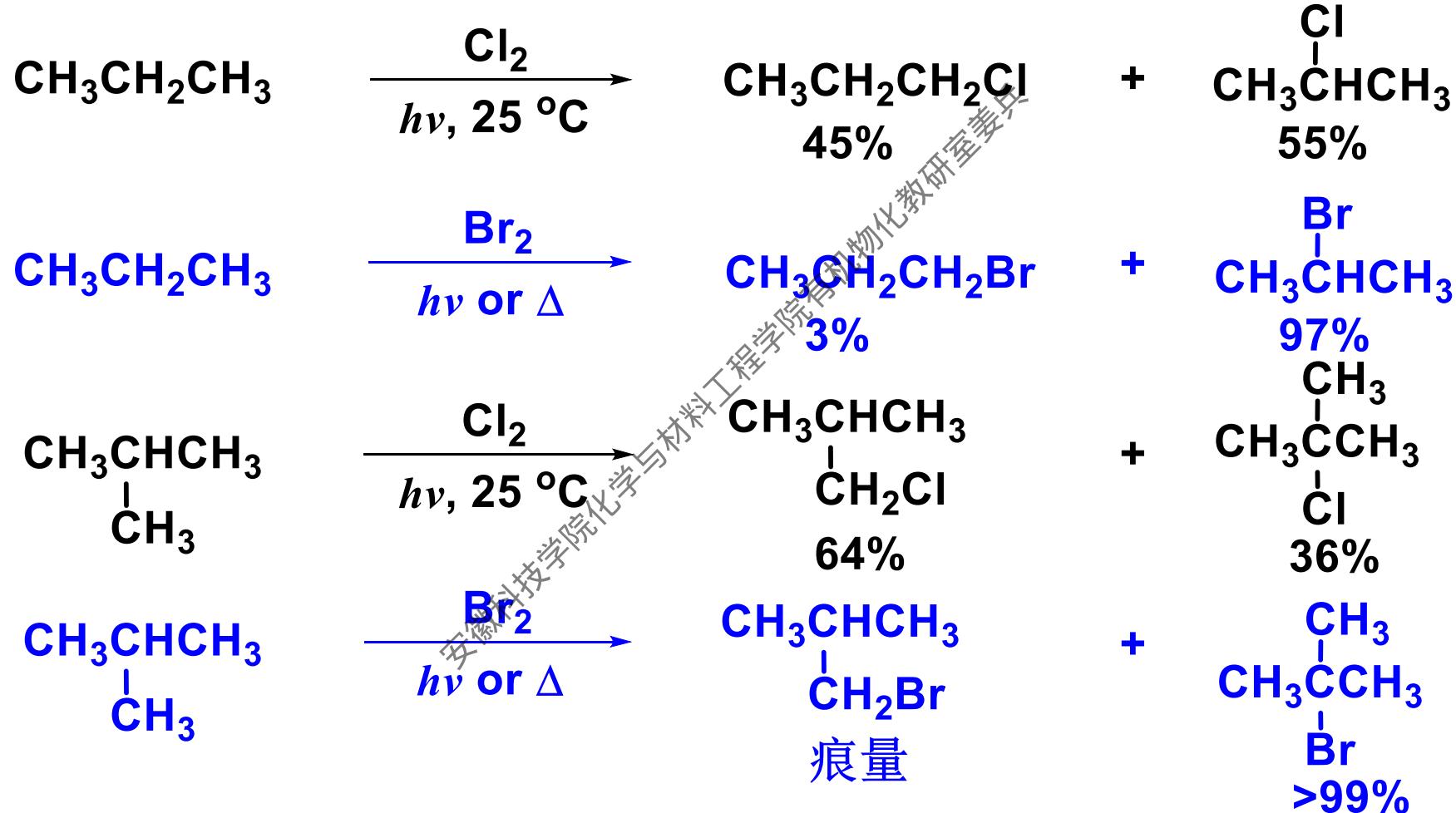
Possible termination steps



自由基只消失

不同种类氢的活性

其它烷烃的卤代反应



烷烃的卤代反应

(1) 烷烃卤代反应的特点：产物为混合物，卤素不同，产物分布不同。

- ① 氯代反应产物复杂，为含量相近的混合物；
- ② 溴代反应产物与氯代相比，产物亦为混合物，但有主产物。也即产物选择性好。

一般：

- ※ 烃的氯代反应通常不适用于实验室制备氯代烃（因为产物复杂且难分离）；

- ※ 溴代反应往往可得到较纯的、收率不错的溴代物。

(2) 各种氢的相对活性

在烷烃的自由基卤代反应中，不同种类氢的活性是：

3° H (叔氢) $> 2^\circ \text{ H}$ (仲氢) $> 1^\circ \text{ H}$ (伯氢)

烷烃的卤代反应

解释：C-H键的离解能越低者越容易离解，自由基越稳定。

离解能 (kJ/mol)	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}$	
	435.4	410.3	397.4		380.9

离解能低者易形成自由基，自由基也相对稳定，因此，烷烃分子中活泼氢被卤代的几率大。



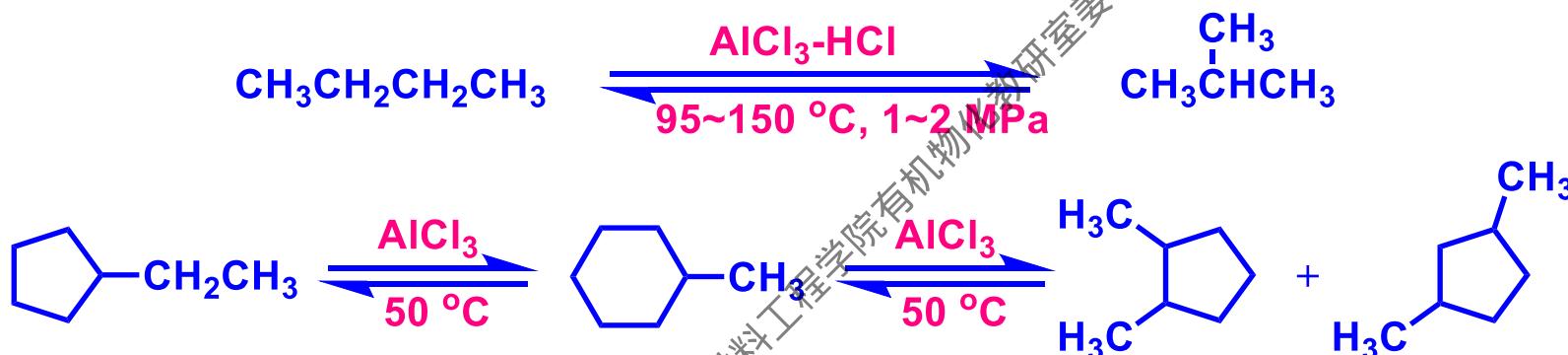
(3) 卤素的活性对氢的选择性

在有机反应中，对于相同的底物，活性小的试剂有较强的选择性。溴自由基的活性较低，选择性较好。

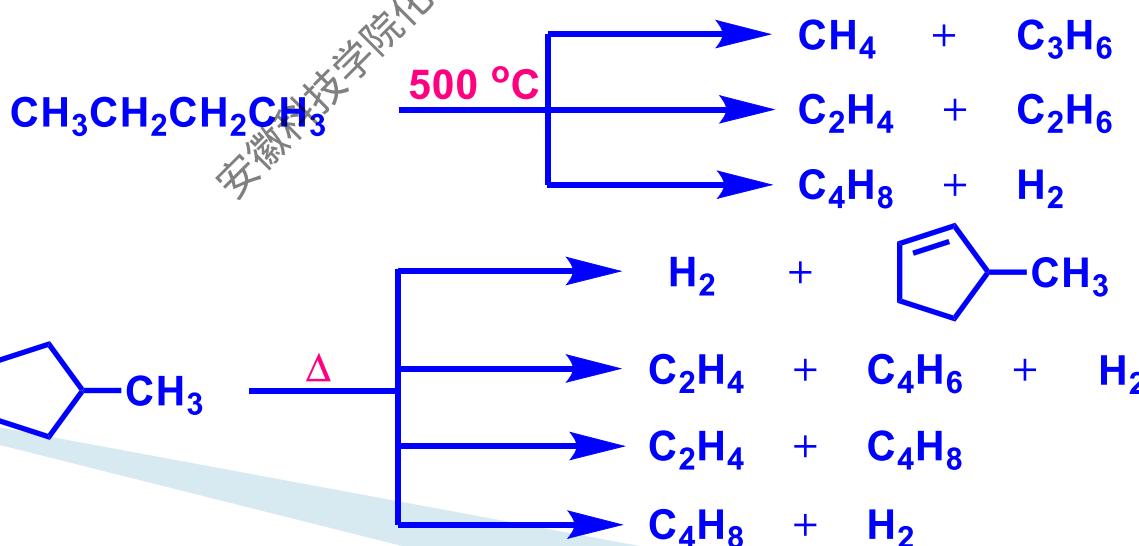
烷烃的化学性质——异构化和裂化反应

异构化反应 化合物从一种异构体变为另外一种异构体

适当条件下，直链或支链少的烷烃可以异构化为支链多的烷烃。可以提高汽油辛烷值。



裂化反应 无氧条件下进行的热分解反应

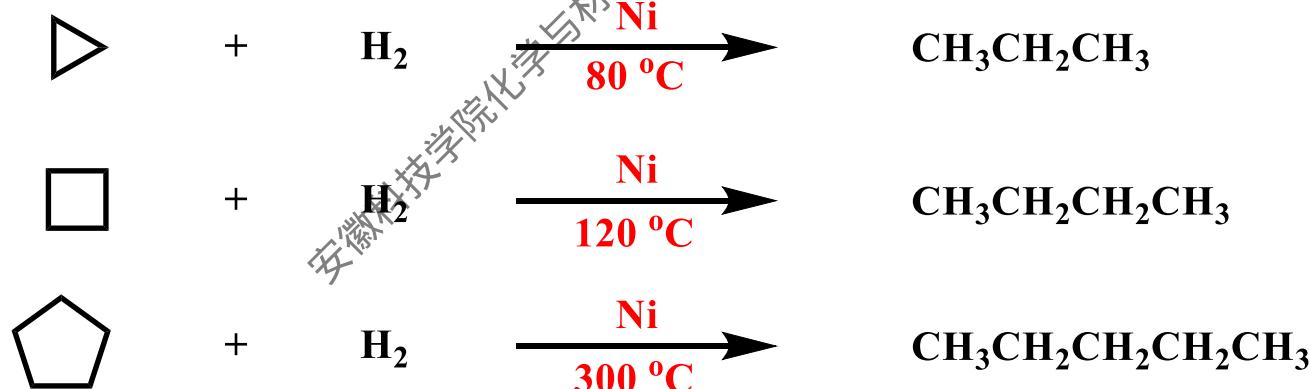


环烷烃的化学性质

结构分析：大环C-C、C-H σ键牢固，化学性质似烷烃。但C₃、C₄环易开环，环可以加成似烯烃。即：**大环像烷，小环像烯。**

1、加成反应（开环）

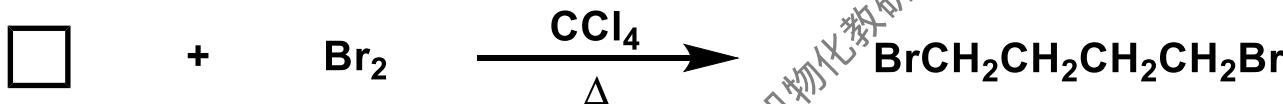
(1) 加氢



环烷烃的化学性质

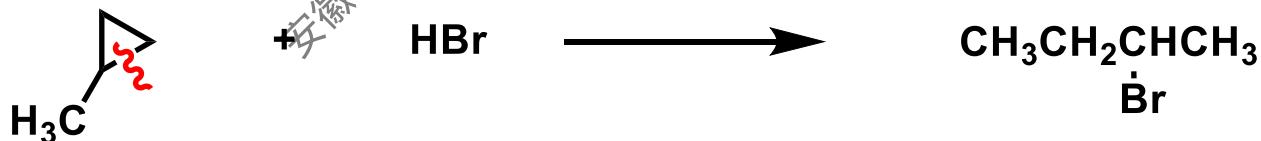
1、加成反应（开环）

(2) 加溴



注意：常温下，小环可使 $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ 褪色。

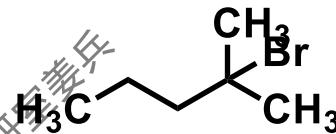
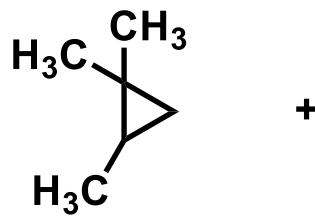
(3) 加卤化氢



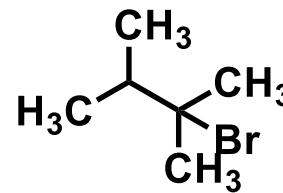
注：1、环的断裂发生在含氢最多和含氢最少的两个碳原子间。

2、符合马氏规则：H加在含氢最多的C上。

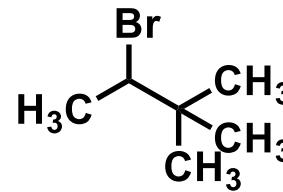
请判断下面反应的产物



(A)



(B)



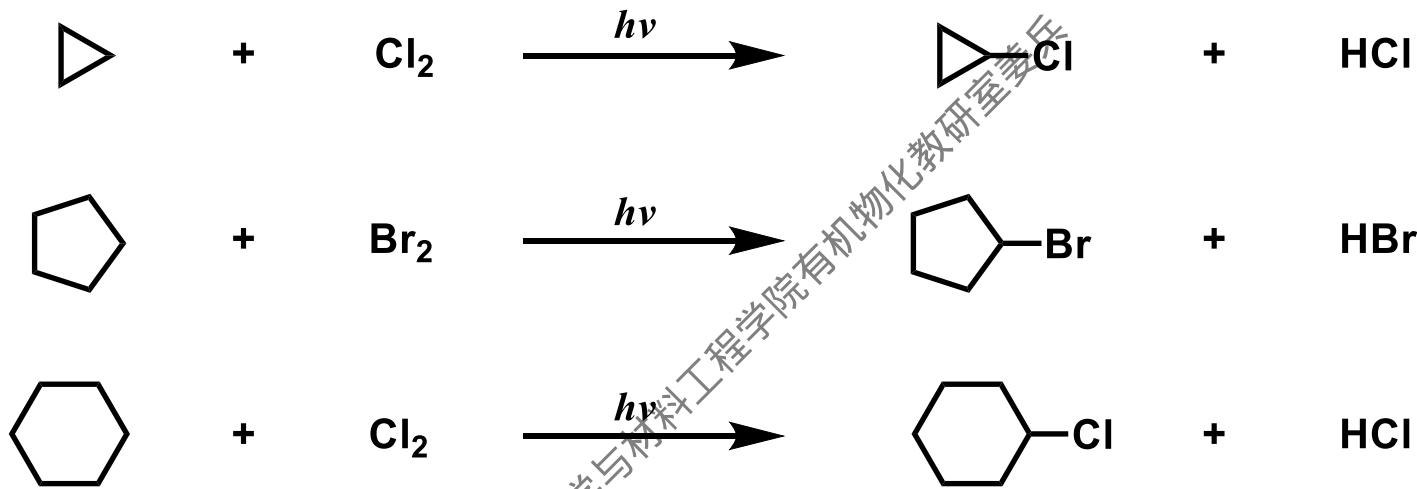
(C)

通过与卤素的反应可以看出：三、四元环不稳定，五元环以上者较稳定，证明环烷烃的稳定性与环大小有关。

作答

环烷烃的化学性质

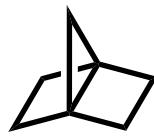
2、取代反应（自由基反应）



取代反应：自由基机理（各种环相似）

开环反应：离子型机理，极性条件有利于开环反应的发生。
（三员环 > 四员环 > 普通环）

思考



+



r. t.

安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜兵

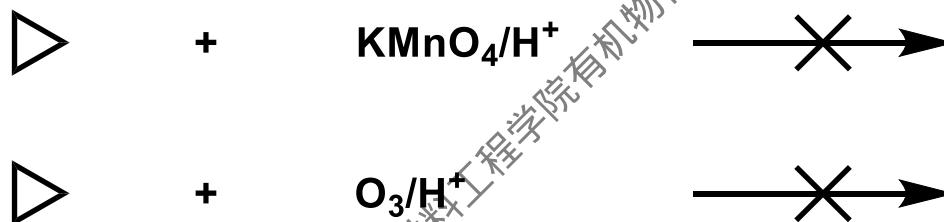
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

环烷烃的化学性质

3、氧化反应

常温下，环烷烃不易发生氧化反应，不能使高锰酸钾溶液褪色。故可用其区别烯烃和环烷烃。

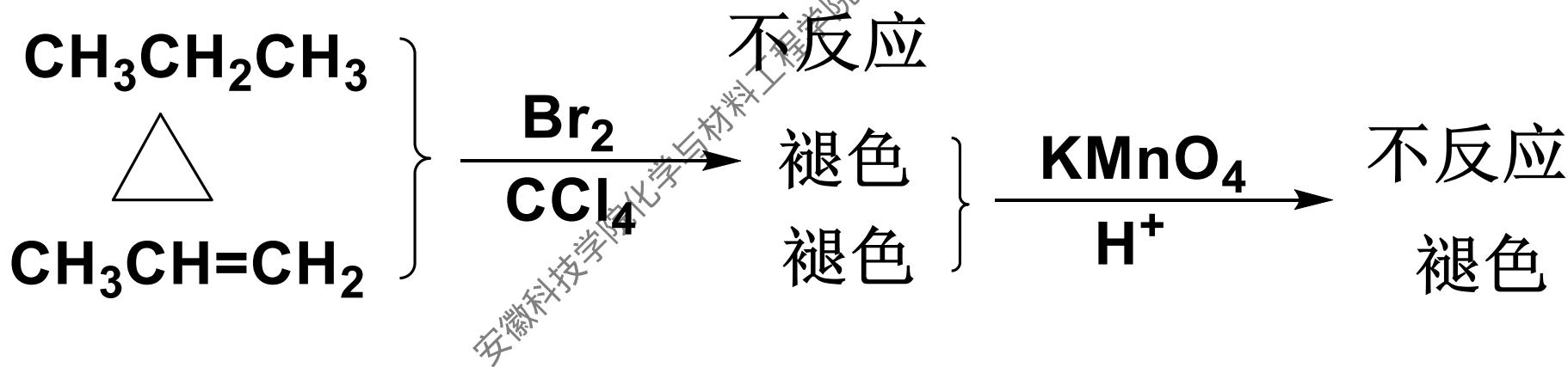


在强烈条件下，也可以开环。



应用：鉴别小环与不饱和烃类化合物。

问题：如何用化学方法鉴别丙烷，环丙烷和丙烯？



作答