

| | | | | | |
|---|----------------|------|-------------------|------|------------|
| 第二章 饱和烃 (5 学时) | 有机化学 A | 姜 兵 | 动物医学、生物制药、食品科学与工程 | | |
| 授课章节 | 第二章 饱和烃 | | | | |
| 授课学时 | 5 | 讲授方法 | 重难点讲授、归纳启发式 | 教学条件 | 多媒体教室、球棍模型 |
| <p>教学目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 了解饱和烃的来源及用途； 2. 理解烷烃卤代反应的反应历程及环烷烃的结构； 3. 掌握： <ol style="list-style-type: none"> (1) 烷烃和环烷烃的命名原则（包括环烷烃的顺反异构）； (2) 构象的概念及表达方式，特别是乙烷、丁烷、环己烷和环己烷衍生物的典型构象以及构象与稳定性的关系； (3) 饱和烃的主要化学性质以及其物理性质的变化规律。 | | | | | |
| <p>教学重点与难点：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 重点：烷烃的系统命名原则；烷烃的卤代反应的自由基反应历程；构象的概念以及纽曼投影式。 2. 难点：环己烷及环己烷衍生物的构象。 | | | | | |
| <p>教学要点：</p> <p>第一节 烷烃</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 烷烃的同系列和同分异构 ● 烷烃的命名 ● 烷烃的结构 ● 烷烃的物理性质 ● 烷烃的化学性质 ● 烷烃的天然来源及用途 <p>第二节 环烷烃</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 环烷烃的异构现象和命名 ● 环烷烃的物理性质 ● 环烷烃的结构与稳定性 ● 环烷烃的化学性质 ● 环己烷及其衍生物的构象 | | | | | |
| 作业：第二章课后习题1、 2、 3、 4、 5、 6、 7、 8 | | | | | |
| <p>教学小结：</p> <p>本章主要学习了简单烷烃、环烷烃的普通命名法和较复杂烷烃的IUPAC命名法；构象的概念、简单烃类的构象的透视式和纽曼式、环己烷的构象分析，环己烷优势构象的画法以及饱和碳原子上的自由基取代反应、反应历程的概念。</p> | | | | | |

第二章 饱和烃

第一节 烷烃

一、烷烃的同系列和同分异构

1、烷烃的同系列

直链烷烃的组成都是相差一个或数个 CH_2 (亚甲基), 碳链的两端各连一个氢原子。故: 烷烃的通式为: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

同系列: 结构相似, 具有同一通式, 组成上相差一个或多个 CH_2 的一系列化合物。

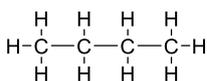
同系物: 同系列中的化合物互称为同系物。

2、烷烃的同分异构现象

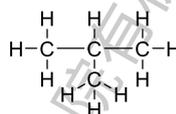
同分异构体: 分子式相同而结构式不同的化合物。如正丁烷与异丁烷互为同分异构体。

同分异构现象: 同分异构体存在的现象。

由于碳链的构造不同而引起的异构, 称为碳链异构。碳链异构体的数目随碳原子数的增加而迅速增加。



正丁烷



异丁烷

3、烷烃中碳原子的分类

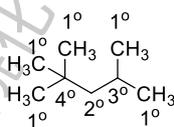
伯碳原子与一个碳原子相连, 也叫一级碳原子, 用“ 1° ”表示;

仲碳原子与两个碳原子相连, 也叫二级碳原子, 用“ 2° ”表示;

叔碳原子与三个碳原子相连, 也叫三级碳原子, 用“ 3° ”表示;

季碳原子与四个碳原子相连, 也叫四级碳原子, 用“ 4° ”表示。

如:



伯、仲、叔碳原子上的氢原子分别称为伯、仲、叔氢原子, 反应活性顺序为 $3^\circ \text{H} > 2^\circ \text{H} > 1^\circ \text{H}$ 。

二、烷烃的命名

烷烃常用的命名法有普通命名法和系统命名法两种:

1、普通命名法—适用于构造比较简单的烷烃

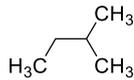
(1) 根据分子中碳原子数目称为“某烷”, 碳原子数在十以内时, 用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示, 十以上的用汉字数字表示。用正、异、新表示同分异构体。

(2) 用“正”代表直链烷烃; 用“异”代表链端具有 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -结构的烷烃; 用“新”代表链端具有 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -结构的烷烃。

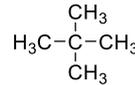
例如:



正戊烷



异戊烷



新戊烷

2、系统命名法 (IUPAC 命名法) —适用于比较复杂的烷烃

(1) 选择主链，确定母体 (两多原则)

- ①主链上碳原子数最多。
- ②主链上取代基数目最多。

烷基：烷烃分子中去掉一个或几个氢原子后而剩下的基团，常用 R-表示。

(2) 给主链碳原子编号 (两小原则)

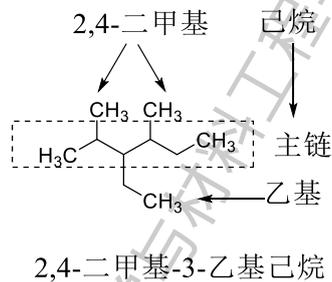
- ①使取代基所处主链碳原子的编号最小。
- ②较简单的取代基所处主链碳原子的编号最小。

(3) 写全名

- ① 将支链 (取代基) 写在主链名称的前面，把它们在母链上的位次作为取代基的前缀。
- ② 取代基按“次序规则”小的基团优先列出。

烷基的大小次序：甲基<乙基<丙基<丁基<戊基<己基<异戊基<异丁基<异丙基。

- ③ 相同基团合并写出，位置用 2,3……标出，取代基数目用二、三……标出。
- ④ 表示位置的数字间要用逗号隔开，位次和取代基名称之间要用半字线“-”隔开。



三、烷烃的结构和构象

1、烷烃的结构

(1) 甲烷分子结构

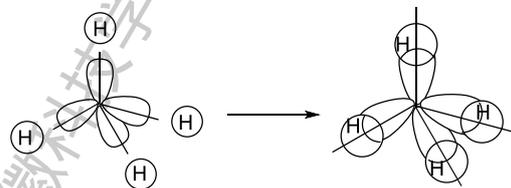


图 2-1 甲烷分子形成示意图

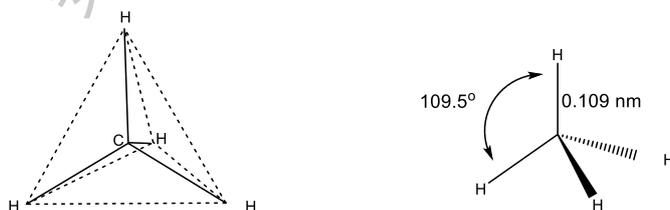


图 2-2 甲烷的正四面体构型

(2) 其它烷烃的构型

常见的烷基有甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、新戊基等

甲烷分子中的碳原子是 sp^3 杂化 (sp^3 杂化内容见第一章：杂化轨道理论)，四个 sp^3 杂化轨道分别与四个氢原子的 1s 轨道互相重叠生成四个等同的碳氢 σ 键 (如图 2-1)。所以，甲烷分子具有正四面体的空间结构，碳原子位于正四面体的中心，四个氢原子在四面体的四个顶点上，四个碳氢键长都为 0.109nm ，所有键角 $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H}$ 都是 109.5° (如图 2-2)。

碳原子也是采取 sp^3 杂化，碳原子与其他原子成 σ 键时都呈正四面体型结构，键角也是 109.5° ，C-C 键长均为 0.154 nm，C-H 键长为 0.109 nm，碳链一般是呈锯齿状。

2、构象

(1) 乙烷的构象

由于围绕 σ 键旋转而产生的分子中原子或基团在空间的不同排列方式称为构象。同一分子的不同构象称构象异构体。

乙烷分子中碳碳单键的自由旋转可以产生无数种构象，但最典型的构象只有两种，即交叉式和重叠式，常用透视式或纽曼(Newman)投影式表示（如图 2-3）。

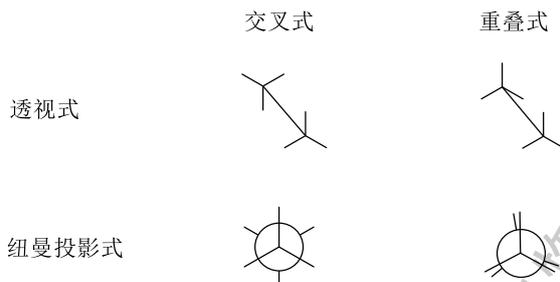


图 2-3 乙烷的交叉式和重叠式构象

构造：指分子中原子成键的键性和顺序。

构型：指分子中原子在空间的不同排列状况。

交叉式和重叠式构象是乙烷的两种极端构象，交叉式构象为优势构象，重叠式构象是最不稳定的构象。两者之间的能量差为 12.6 KJ/mol。在室温时，乙烷分子中的 C-C 键能迅速的旋转，因此不能分离出乙烷的某一构象。

(2) 丁烷的构象

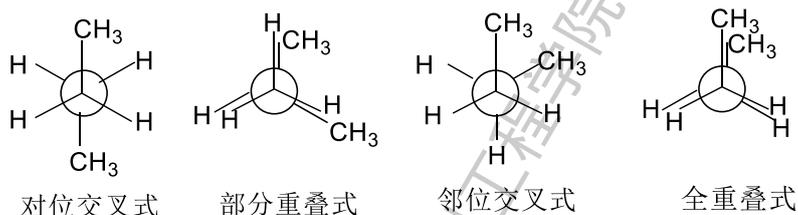


图 2-4 丁烷的构象

四种典型构象与能量的关系见 P25 图 2-7，其稳定性次序为：

对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式

相对能垒： 0 3.3 KJ/mol 14.2 KJ/mol 20.9 KJ/mol

四、烷烃的物理性质—烷烃的物理常数见 P26 表 2-1

1、状态

$C_1 \sim C_4$ 的直链烷烃为气态， $C_5 \sim C_{16}$ 的为液态， C_{17} 以上的为固态。

2、沸点

(1) 直链烷烃的沸点随分子量的增加而有规律地升高

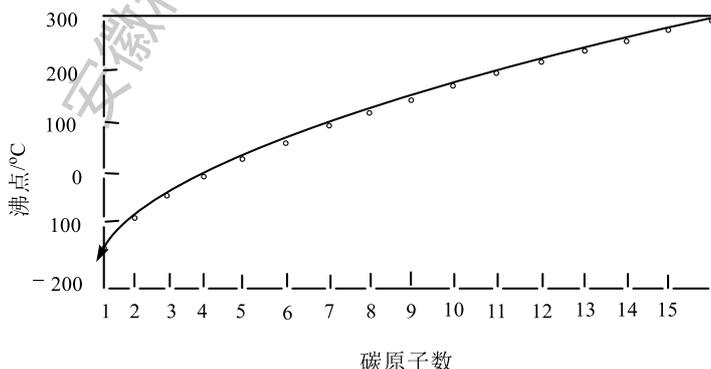


图 2-5 直链烷烃的沸点曲线

原因：沸点的高低与分子间的作用力有关。烃的碳原子数目越多，分子间的力就越大。支链增多时，使分子间的距离增大，分子间的力减弱，因而沸点降低。

(2) 在烷烃的同分异构体中，直链异构体的沸点最高，支链越多，沸点越低。

3、熔点

偶数碳的烷烃比相邻奇数碳的烷烃的熔点高。

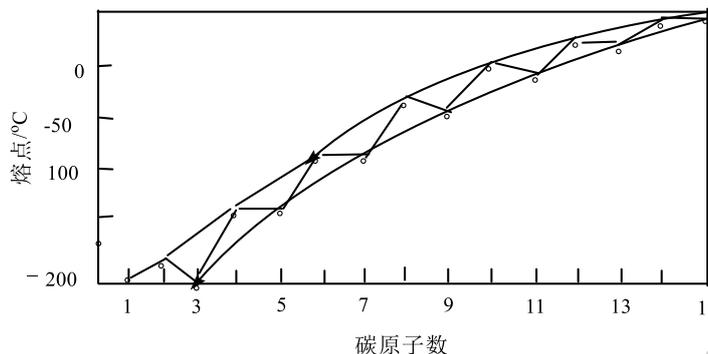


图 2-6 直链烷烃的熔点曲线

4、相对密度：(比重)都小于 1，随着分子量的增加而增加。

5、溶解度：不溶于水，易溶于有机溶剂如汽油中(“相似相溶”原理)。

五、烷烃的化学性质

1、氧化反应

烷烃在空气中燃烧，生成二氧化碳和水，并放出大量的热能。

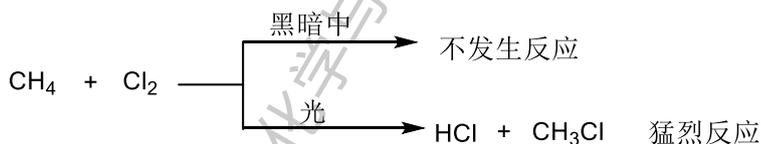
2、裂化反应

烷烃在没有氧气的条件下加热到 400 °C 以上时，碳链断裂生成较小的分子，这种反应叫热裂化反应。后来发展了催化裂化(在催化剂存在下的裂化)。

3、取代反应

(1) 氯代反应

烷烃与氯气在室温和黑暗中不起反应，但在强烈的日光照射下，反应剧烈。



(2) 氯代反应历程

此反应历程属于自由基反应历程，大致分为三个阶段：

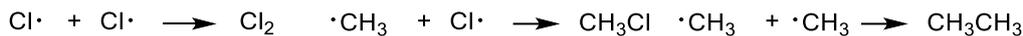
① 链的引发：



② 链增长(链传递)：



③链终止:



六、烷烃的天然来源及用途 (P30)

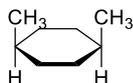
第二节 环烷烃

一、环烷烃的异构和命名

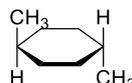
1、环烷烃的异构

环的大小、侧链的长短和位置的不同都会产生构造异构体。

环烷烃的顺反异构: 由于环的存在限制了环上 C-C σ 键的自由旋转, 当环上有两个碳原子各自连有两个不相同的原子或基团时, 就有构型不同的顺反异构体。如:



顺-1,4-二甲基环己烷

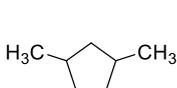


反-1,4-二甲基环己烷

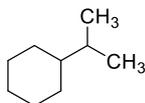
2、环烷烃的命名

(1) 单环烷烃的命名

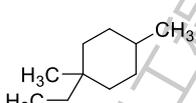
按成环碳原子数目称为环某烷; 取代基较多时, 命名时应把取代基的位置标出, 环上碳原子编号, 以取代基所在位置的号码最小为原则; 取代基的顺序按照次序规则小的优先列出。



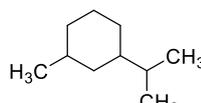
1,3-二甲基环戊烷



异丙基环己烷



1,4-二甲基-4-乙基环己烷



1-甲基-3-异丙基环己烷

(2) 双环烷烃的命名

两个碳环共用一个碳原子的叫螺环化合物, 共用两个或以上碳原子的叫桥环化合物。

a、螺环化合物的命名

组成环的碳原子总数命名为“某烷”, 加上词头“螺”; 再把连接于螺原子的两个环的碳原子数(不含螺原子), 按由小到大的次序写在“螺”和“某烷”之间的方括号里, 数字用圆点分开。



螺[2.4]庚烷

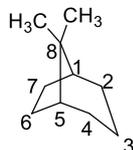
b、桥环化合物的命名

组成环的碳原子总数命名为“某烷”, 加词头“二环”; 各“桥”所含碳原子数目按由大到小的次序写在“二环”和“某烷”之间的方括号里。

环上碳原子编号: 从一个桥头碳原子(含)开始, 先编最长的桥至第二个桥头, 再编余下的较长的桥, 回到第一个桥头, 最后编最短的桥。编号的顺序以取代基位置号码加和数为较小。



二环[2.1.0]戊烷



8,8-二甲基二环[3.2.1]辛烷

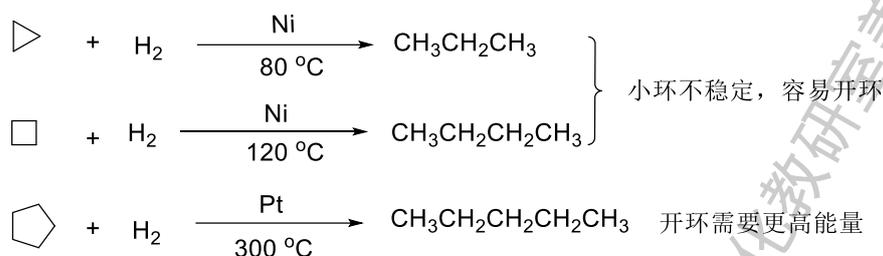
二、环烷烃的物理性质

环烷烃的熔点、沸点都比相应的烷烃要高一些；相对密度也比相应的烷烃高，但比水轻。常温下，环丙烷、环丁烷为气体，环戊烷为液体，高级同系物为固体。环烷烃不溶于水，易溶于有机溶剂。

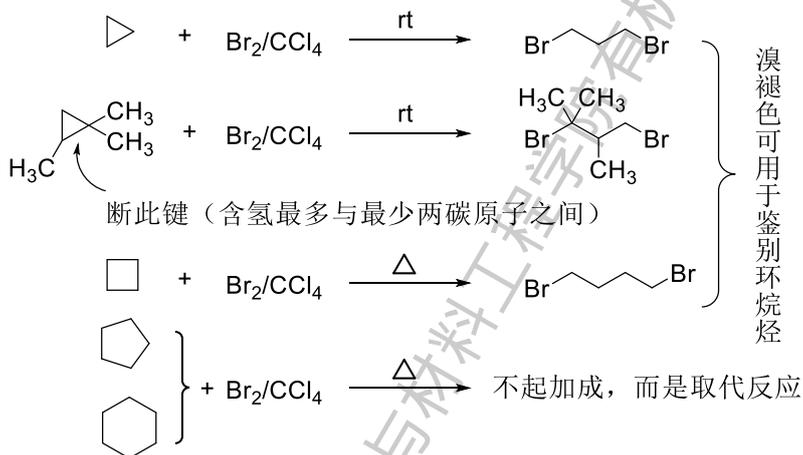
三、环烷烃的化学性质

1、加成反应

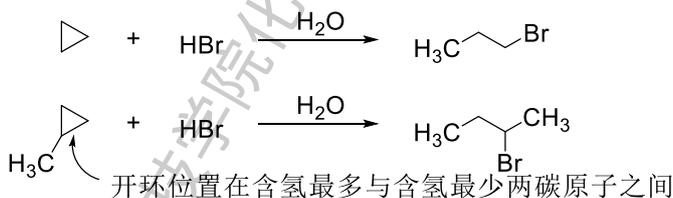
(1) 加氢



(2) 加溴



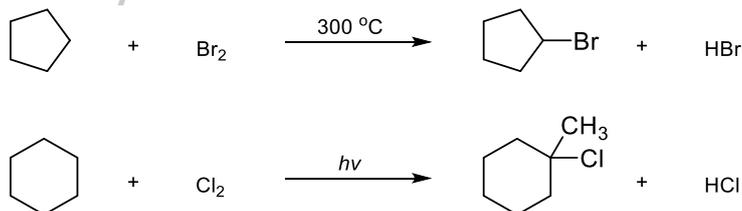
(3) 加氯化氢（符合马氏规则）



环丁烷、环戊烷等较大的环烷烃在常温下与卤化氢不反应。

2、取代反应

在高温或光照下，环烷烃与烷烃一样能发生自由基取代反应。



3、氧化反应

常温下，环烷烃与一般的氧化剂，如不被高锰酸钾水溶液、O₃等氧化剂氧化，但在加热情况下

用强氧化剂，环烷烃也可以被氧化。

四、环烷烃的结构与稳定性

1、环丙烷的构象 (图 2-7)

环烷烃的碳是 sp^3 杂化 (正常键角 109.5°)；环丙烷的三个碳原子在一个平面上呈正三角形，两键间的角度为 60° ，所以每键必须向内屈挠 ($(109^\circ28' - 60^\circ) / 2 = 24^\circ44'$)，存在角张力。现代物理方法测定，环丙烷分子中：键角 $C-C-C = 105.5^\circ$ ； $H-C-H = 114^\circ$ 。所以环丙烷分子中碳原子之间的 sp^3 杂化轨道是以弯曲键相互交盖的。

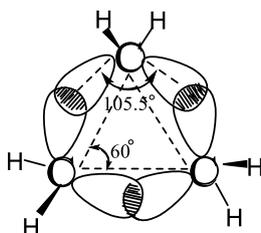


图 2-7 环丙烷分子中碳碳之间成键示意图

除角张力外，环丙烷的张力比较大的另一个因素是扭转张力 (环丙烷的三个碳原子位于同一平面上，相邻碳原子上的 C-H 键全部处于重叠式构象而产生扭转张力)。环丙烷分子中存在着较大的张力 (角张力和扭转张力)，是一个有张力环，环稳定性差，所以易开环加成。

2、环丁烷的构象 (图 2-8)

与环丙烷相似，环丁烷分子中存在着张力，但比环丙烷的小，因环丁烷分子中四个碳原子不在同一平面上，通常呈蝶形折叠状构象，见右图：这种非平面型结构可以减少 C-H 的重叠，使扭转张力减小。

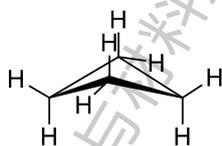


图 2-8 环丁烷的构象

3、环戊烷的构象 (图 2-9)

分子中的五个碳原子也不在同一平面上，键角接近 109.5° 实际构象像开启的信封，分子张力不大，因此环戊烷的化学性质比较稳定。不易发生开环作用，易发生取代反应。

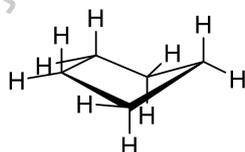
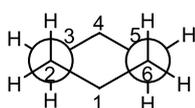


图 2-9 环戊烷的构象

五、环己烷及其衍生物的构象

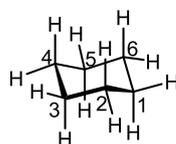
1、环己烷的构象

(1) 两种极限构象——椅式和船式 (图 2-10、2-11)



纽曼投影式

≡



透视图

环烷烃的化学性质表明：环丙烷和环丁烷不稳定，容易开环；环戊烷和环己烷较稳定，不易开环。这反映了环的稳定性与环的结构有着密切的联系。

拜尔张力学说：根据碳是正四面体的模型，成键时偏离 $109^\circ28'$ 就存在角张力；假设所有 C 原子在一个平面上。

在环己烷分子中，六个成环碳原子不在同一平面上，键角为 109.5° ，是无张力环，因此环很稳定。

常温下，在两种构象的动态平衡中，椅式构象占 99.9%。任何两个相邻的 C-H 键和 C-C 键都处于邻位交叉式，没有扭转张力，故为优势构象。

图 2-10 环己烷的椅式构象

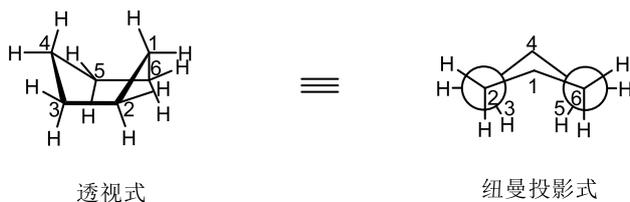


图 2-11 环己烷的船式构象

(2) 椅式构象中的两类 C-H 键—平伏键 (e 键) 与直立键 (a 键) (图 2-12)

与分子的对称轴平行的 C-H 键, 叫做直立键或 a 键 (其中三个向环平面上方伸展, 另外三个向环平面下方伸展);

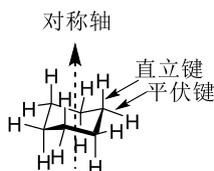


图 2-12 环己烷的直立键和平伏键

与分子的对称轴形成 109.5° 的夹角的 C-H 键, 叫做平伏键或 e 键, 平伏着向环外伸展。

在室温时, 环己烷的一种椅式构象可通过 C-C 键的扭曲 (而不经过碳碳键的断裂), 由一种椅式构象转变为另一种椅式构象, 原来的 a 键变成了 e 键, 而原来的 e 键变成了 a 键。

2、一取代环己烷的构象

一元取代环己烷中, 取代基可以在 a 键的位置, 也可以在 e 键的位置, 从而出现两种可能的构象, 但占据 e 键的构象更稳定。在室温下, 甲基环己烷分子的两种椅式构象的比例如下: (两种构象能量差为 7.5 KJ/mol)



甲基在 a 键位置时, 与环同侧 C3 与 C5 上 a 键氢距离较近, 存在较大的空间排斥力; (图 2-13) 甲基在 e 键位置时, 与邻近的氢原子相距较远, 不存在上述空间排斥力。

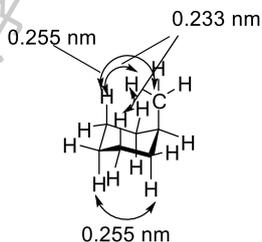
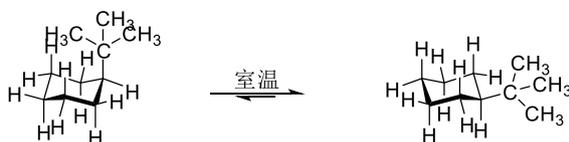


图 2-13 甲基环己烷原子间的距离

所有 e-取代基环己烷构象都比 a-取代基环己烷构象稳定, 取代基越大 e 取代基构象为主的发展趋势越明显。



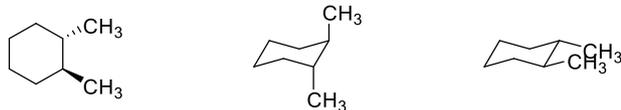
3、二取代环己烷的构象

(1) 顺-1,2-二甲基环己烷的构象为 e,a 型, 环翻转后仍为 e,a。



e,a 构象(顺式)

反-1,2-二甲基环己烷的构象为 a,a 型, 环翻转后为 e,e 型。优势构象为 e,e 型。



(反式)

a,a-构象

e,e-构象(优势构象)

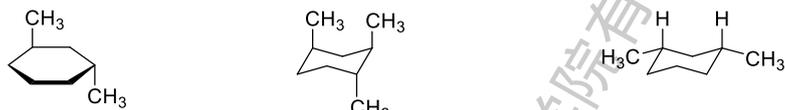
(2) 反-1,2-二甲基环己烷的构象为 e,a 型, 环翻转后仍为 e,a 型。



(反式)

e,a-构象

顺-1,3-二甲基环己烷的构象为 a,a 型, 环翻转后为 e,e 型。优势构象为 e,e 型。



(反式)

a,a-构象

e,e-构象(优势构象)

(3) 顺-1-甲基-4-叔丁基环己烷的两种椅式构象中, 叔丁基在 e 键上的构象比在 a 键上稳定的多。



安徽科技学院化学与材料工程学院有机物化教研室姜兵