



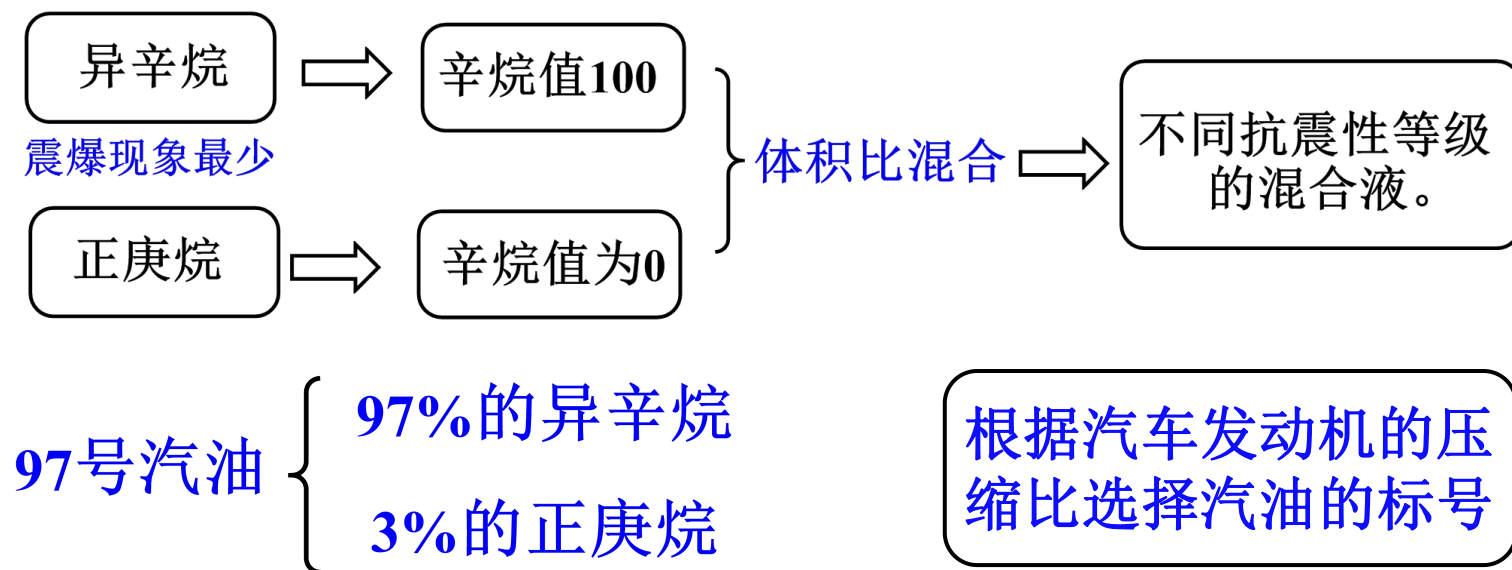
第二章 烷烃和环烷烃



汽油主要成分是什么？

C 4 ~C 12 烃类的混合物。

汽油的标号表示**辛烷值**的大小。辛烷值是衡量汽油的抗爆性指标。





第二章 烷烃和环烷烃

- ➡
- 烷烃和环烷烃的通式和构造异构
 - 烷烃和环烷烃的命名
 - 烷烃和环烷烃的结构
 - 烷烃和环烷烃的构象
 - 烷烃和环烷烃的物理性质
 - 烷烃和环烷烃的化学性质
 - 烷烃和环烷烃的主要来源

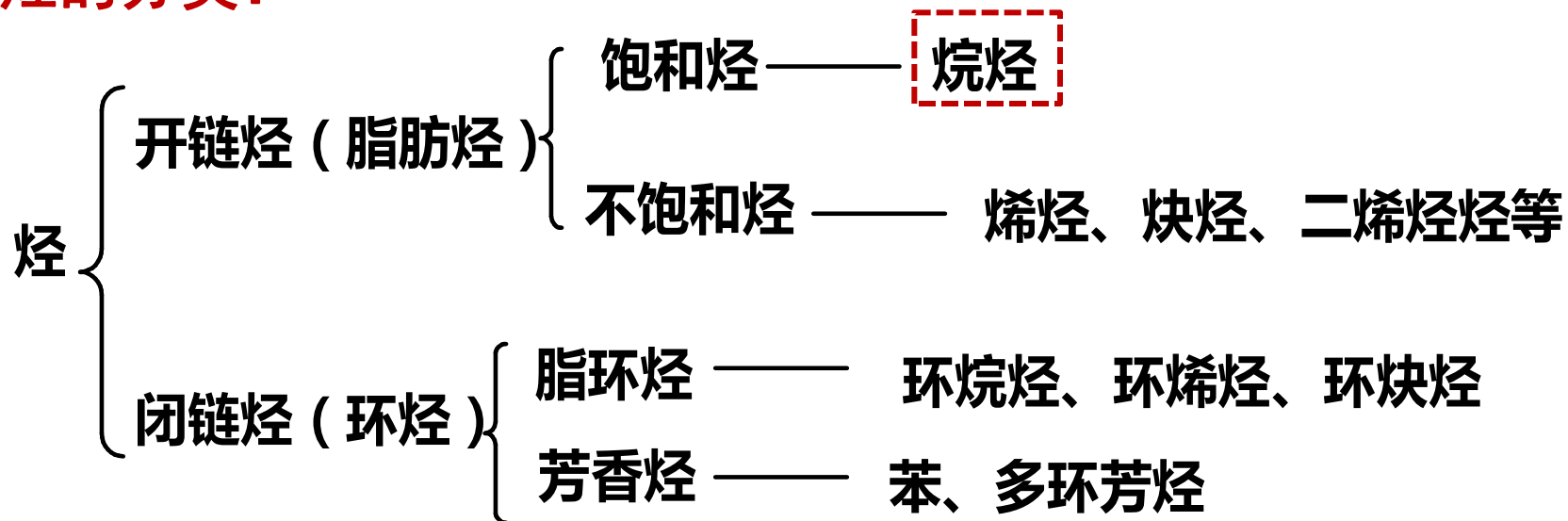
重点：命名、结构、构象、物理性质、化学性质
难点：命名、烷烃和环烷烃的构象



一、烷烃和环烷烃的通式和构造异构

碳氢化合物： 只含碳和氢两种元素的化合物。简称“**烃**”

烃的分类：



饱和烃： 分子中碳原子以单键相互连接成链，其余的价键完全与氢原子连接，分子中氢的含量已达到最高限度。



一、烷烃和环烷烃的通式和构造异构

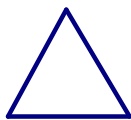
1. 烷烃和环烷烃的通式

a. 烷烃(Alkane)

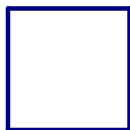


烷烃的通式: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

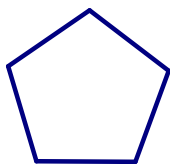
b. 环烷烃(Cycloalkane)



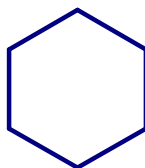
环丙烷



环丁烷



环戊烷



环己烷



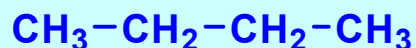
单环烷烃的通式: C_nH_{2n}



一、烷烃和环烷烃的通式和构造异构

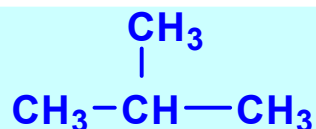
2. 烷烃和环烷烃的构造异构

a. 烷烃:



正丁烷

b.p. = - 0.5°C



异丁烷

b.p. = - 11.73°C




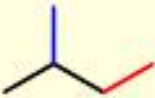
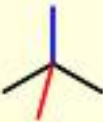

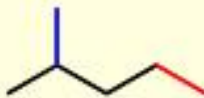
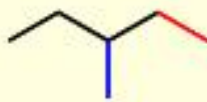
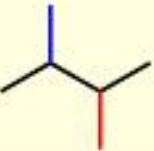
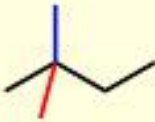
同分异构体: 分子式相同，而结构不同的化合物。

构造异构体: 分子式相同，分子中原子间键连的顺序（构造）不同的化合物。这类构造异构体是由碳骨架不同引起的，又称**碳架异构**。



一、烷烃和环烷烃的通式和构造异构

异构体(isomers)

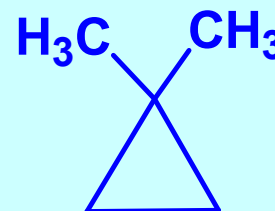
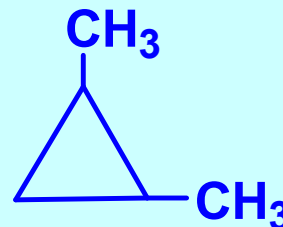
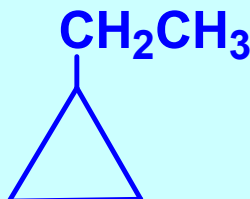
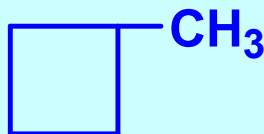
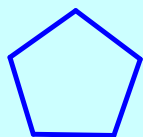
CH_4	CH_4
C_2H_6	CH_3CH_3
C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
C_4H_{10}	 
C_5H_{12}	  
C_6H_{14}	    



一、烷烃和环烷烃的通式和构造异构

b. 环烷烃： 与烷烃类似，但比烷烃**复杂**

C_5H_{10} :



同分异构现象是造成有机化合物数目庞大的原因之一



第二章 烷烃和环烷烃

- 烷烃和环烷烃的通式和构造异构
- ➡ ■ 烷烃和环烷烃的命名
- 烷烃和环烷烃的结构
- 烷烃和环烷烃的构象
- 烷烃和环烷烃的物理性质
- 烷烃和环烷烃的化学性质
- 烷烃和环烷烃的主要来源

重点：命名、结构、构象、物理性质、化学性质
难点：命名、烷烃和环烷烃的构象



二、烷烃和环烷烃的命名

与命名有关的词

1° , 2° , 3° , 4°

Primary	secondary	tertiary	tetra-
(伯	仲	叔	季)

与一个碳原子相连的碳原子 — 1° 碳 (伯碳、一级碳)

与两个碳原子相连的碳原子 — 2° 碳 (仲碳、二级碳)

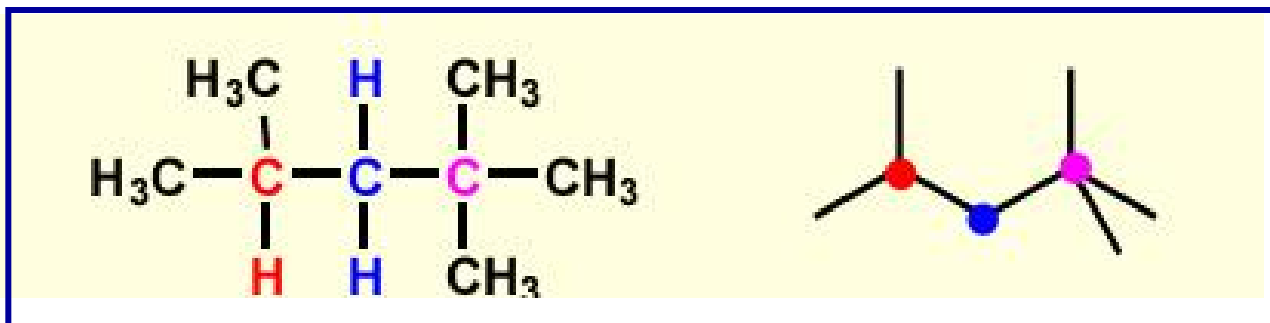
与三个碳原子相连的碳原子 — 3° 碳 (叔碳、三级碳)

与四个碳原子相连的碳原子 — 4° 碳 (季碳、四级碳)



二、烷烃和环烷烃的命名

1. 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子



- 伯碳 (一级碳, 1° C, *primary carbon*) → 伯氢
- 仲碳 (二级碳, 2° C, *secondary carbon*) → 仲氢
- 叔碳 (三级碳, 3° C, *tertiary carbon*) → 叔氢
- 季碳 (四级碳, 4° C, *quaternary carbon*)



二、烷烃和环烷烃的命名

2. 烷基和环烷基

烷烃和环烷烃分子从形式上去掉一个氢原子后剩余的部分分别称为**烷基和环烷基(alkyl and cycloalkyl)**。**R-**

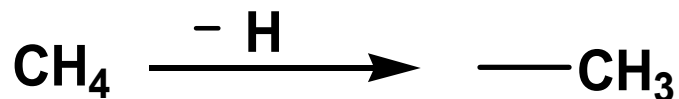
- **正烷基**：去掉**直链烷烃末端氢原子**所得的烷基。命名时用“正”或“**normal**”的第一个字母“**n**”表示。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
- **仲烷基**：去掉一个**仲氢原子**所得烷基用“仲”或“**secondary**”的前三个字母“**sec**”表示。
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
- **叔烷基**：去掉一个**叔氢原子**所得烷基叫叔烷基。用“**tertiary**”的前一个字母“**t**”表示。
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- **异烷基**：链端倒数第二位碳原子上带有一个甲基支链。用“**isom-eric**”的前一个字母“**i**”表示。
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2 \\ | \end{array}$$



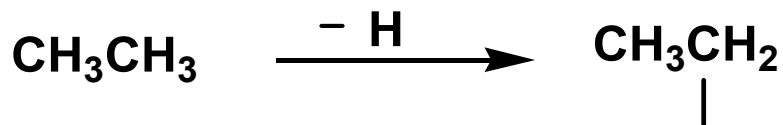
二、烷烃的命名

2. 烷基

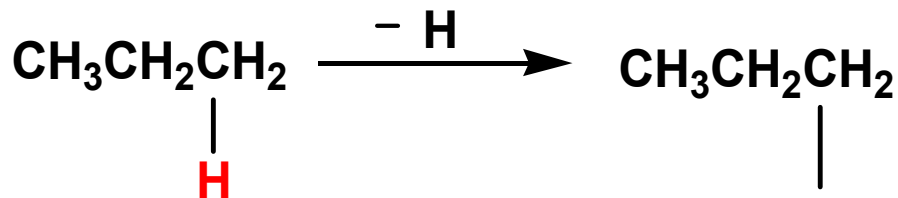
烷烃分子从形式上去掉一个氢原子后剩余的部分称为**烷基**。R-



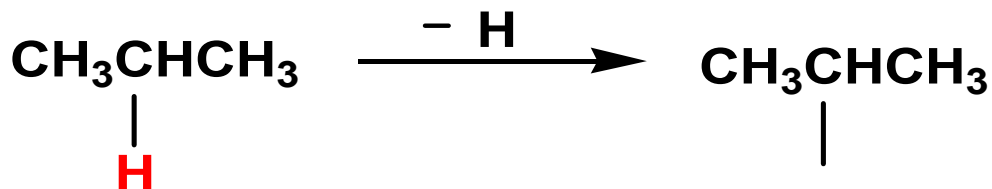
甲基 methyl



乙基 ethyl



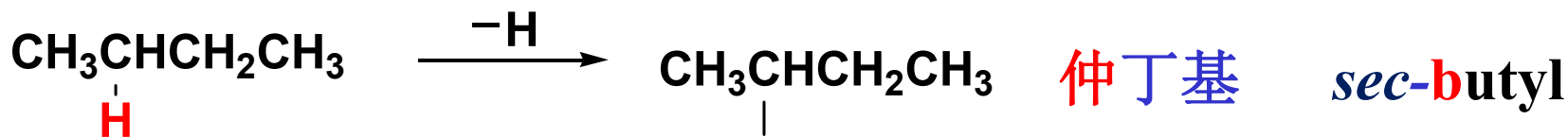
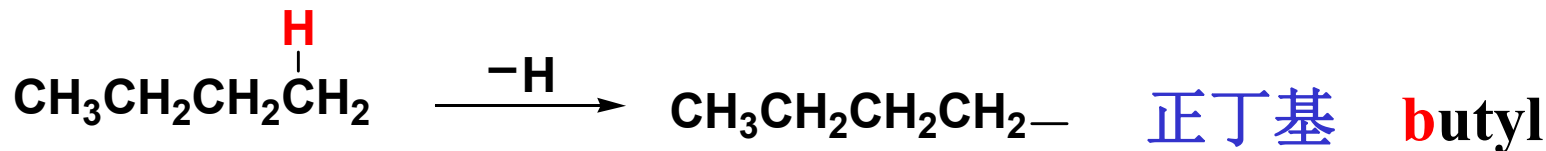
正丙基 propyl



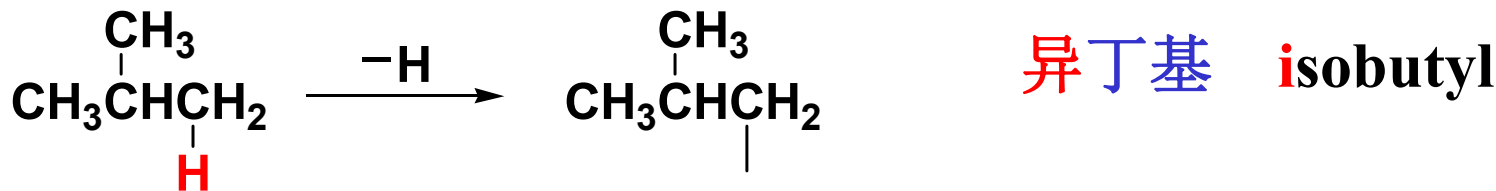
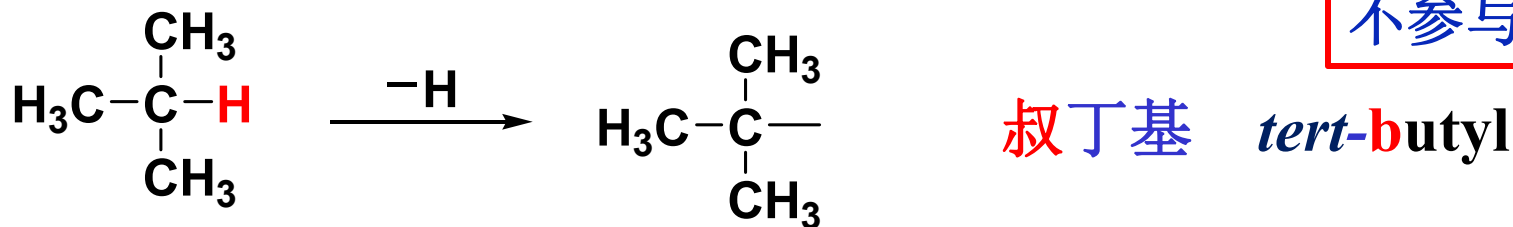
异丙基 isopropyl



二、烷烃的命名

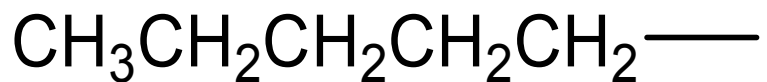


斜体字部分
不参与排序

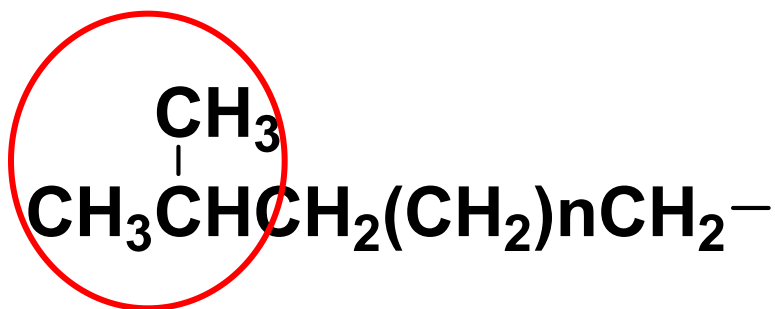




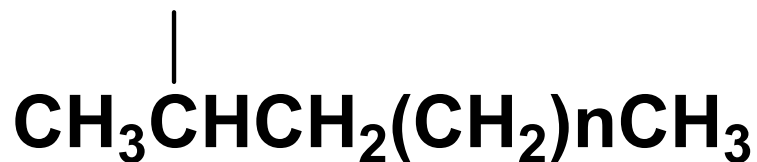
二、烷烃的命名



正戊基 **p**entyl



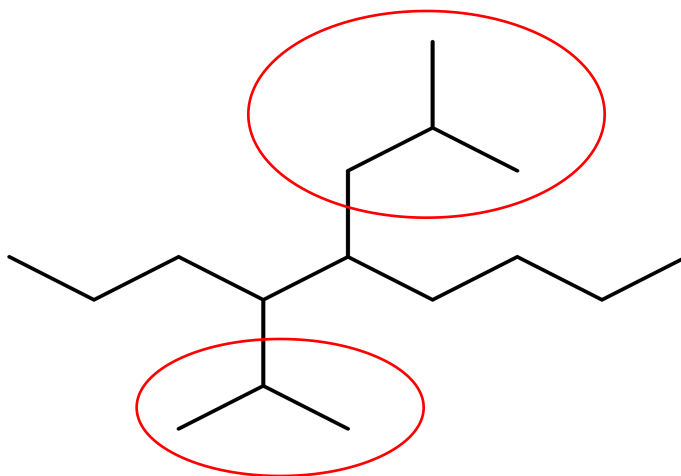
异**x**基 **iso**xxx



仲**x**基 **sec-xxx**



二、烷烃的命名



P26

4-(1-甲基乙基) -5- (2-甲基丙基) 壬烷

4-(1-methyl**e**thyl)-5-(2-methyl**p**ropyl)nonane

5-异丁基-4-异丙基壬烷

5-isob**u**tyl-4-isob**p**ropylnonane



二、烷烃和环烷烃的命名

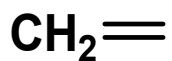
一些常见烷基的中、英文名称

烷基结构	中文名称	英文名称	英文缩写
$\text{CH}_3\text{—}$	甲基	methyl	Me-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$	乙基	ethyl	Et-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	正丙基	propyl	n-Pr-
$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{CH—}$	异丙基	isopropyl	i-Pr-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	正丁基	butyl	n-Bu-
$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{CHCH}_2\text{—}$	异丁基	isobutyl	i-Bu-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ 	仲丁基	sec-butyl	s-Bu-
$\text{(CH}_3\text{)}_3\text{C—}$	叔丁基	tert-butyl	t-Bu-
$\text{(CH}_3\text{)}_3\text{CCH}_2\text{—}$	新戊基	neopentyl	—

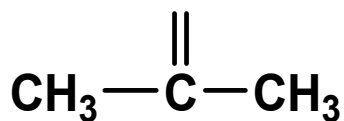


二、烷烃的命名

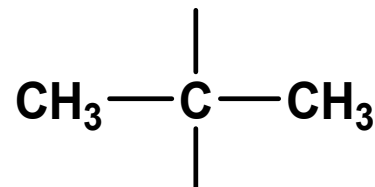
★ 烷烃分子从形式上脱去两个氢原子后，所形成的二价游离价键结构，通称为亚基。当与同一个母体上同一个原子相连时，称为**亚基**，而与两个原子相连时称为**叉基**



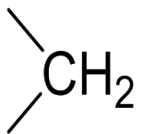
甲亚基



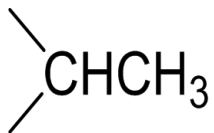
1-甲基乙亚基



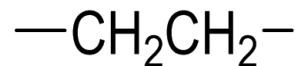
1-甲基乙-1,1-叉基



甲叉基
(**亚甲基**)
(以前的书)



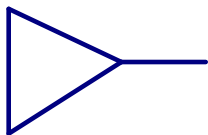
乙-1,1-叉基



乙-1,2-叉基

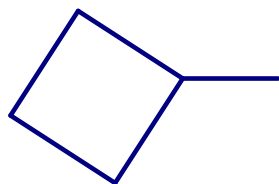


二、烷烃和环烷烃的命名



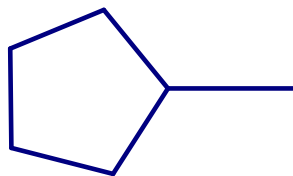
环丙基

cyclopropyl



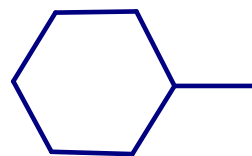
环丁基

cyclobutyl



环戊基

cyclopentyl



环己基

cyclohexyl

烷基的通式: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

环烷基的通式: $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$

二、烷烃的命名

3. 烷烃的命名

(1). 普通命名法

碳原子数目：






甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸、十一、十二……

正——表示直链烷烃

异——表示链端第二位C原子上
带有一个甲基。



二、烷烃和环烷烃的命名

CH_4	CH_4	甲烷	methane
C_2H_6	CH_3CH_3	乙烷	ethane
C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	丙烷	propane
C_4H_{10}		正丁烷	n-butane
		异丁烷	isobutane
C_5H_{12}		正戊烷	n-pentane
		异戊烷	isopentane
		新戊烷	neopentane



二、烷烃和环烷烃的命名

(2)系统命名法 (CCS)

系统命名法是采用国际通用的**IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry, 国际纯粹化学和应用化学联合会) 命名原则, 对有机化合物进行命名。中国化学会结合汉语言文字特点制定了《有机化合物命名原则》(2017版)。

三步骤:

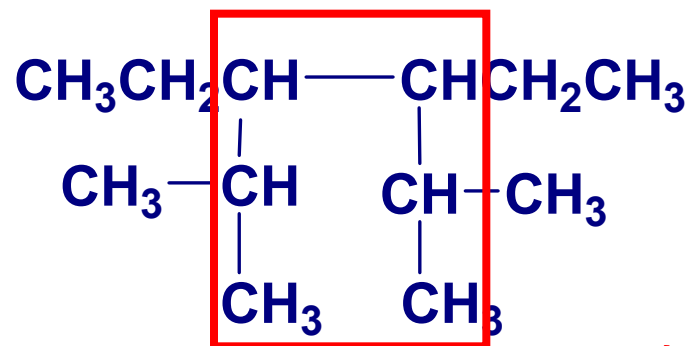
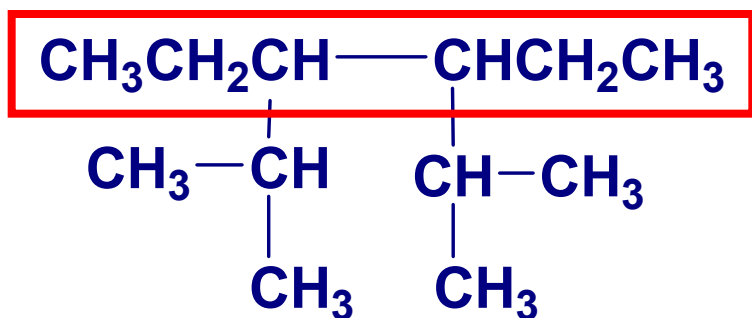
- 1) **parent name** 找母体
- 2) **numbering** 编号
- 3) **nomenclature** 书写



二、烷烃和环烷烃的命名

a. 找母体-选主链

选择**最长的**连续碳链为主链，支链作为取代基，按主链的碳数定为“某烷”。如果**两条主链的长度一样**，则选择**旁支多的为主链**（取代基最多原则）。

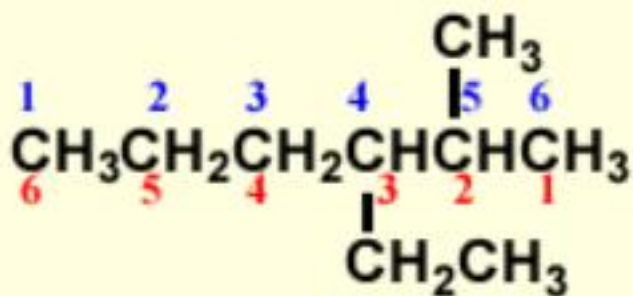




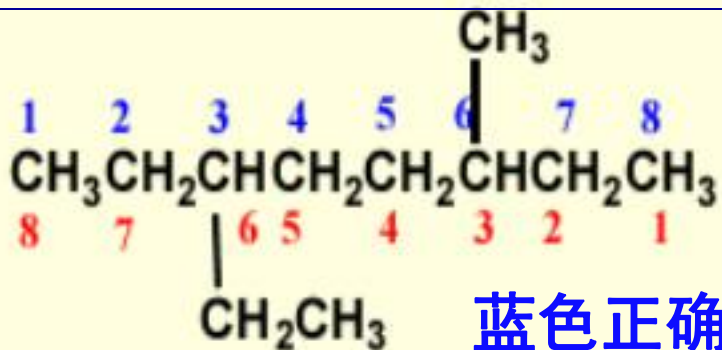
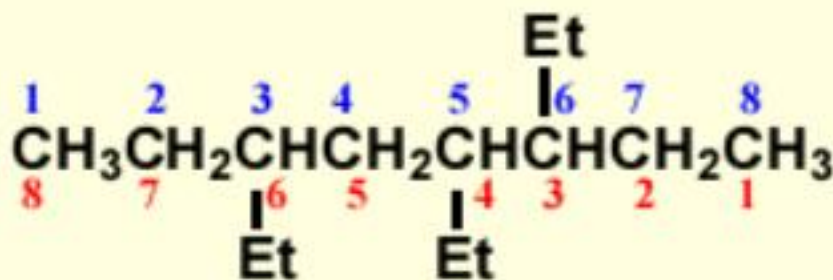
二、烷烃和环烷烃的命名

b. 编号

从靠近支链较近的一端开始为主链编号；如果两个支链靠近碳链的两端一样近，则应从较为靠近第二支链一端为主链编号。即：选择支链具有“最低位次”的编号，称“最低位次”原则。



红色
正确



蓝色正确

当不同的取代基具有相同的编号时，应按取代基的英文字母顺序命名，给排列在前的取代基较小的编号。

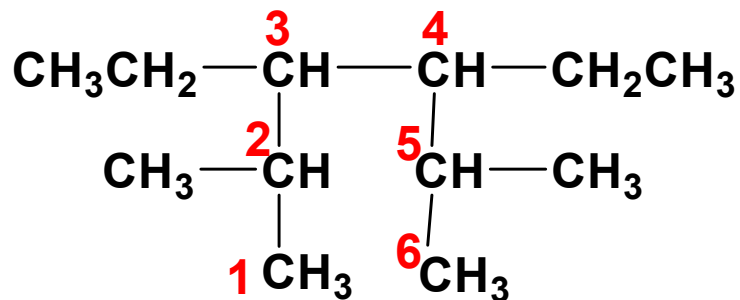
(顺序规则)



二、烷烃和环烷烃的命名

c. 书写:

取代基位号-取代基名称-母体



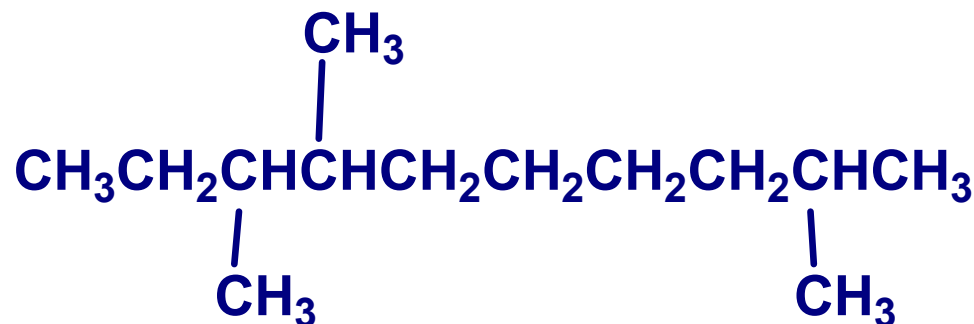
3, 4-二乙基-2, 5-二甲基己烷

3,4-diethyl-2,5-dimethylhexane

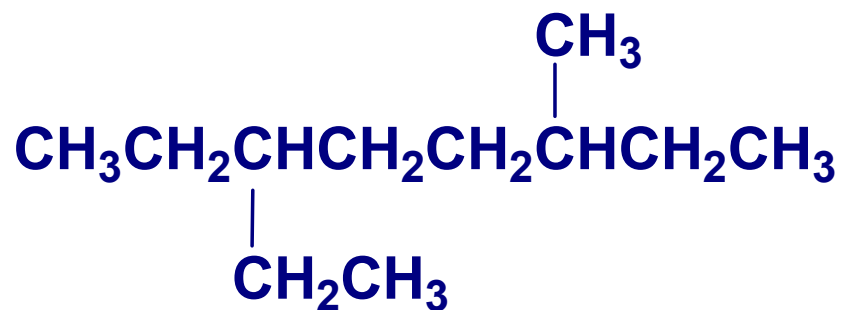
- 取代基以阿拉伯数字编号，写在最前面；
- 相同取代基要合并，以二、三、四……(di, tri, tetra ……)表示；这些字根和斜体字部分不参与排序（例如：tert-butyl）
- 相同取代基的编号，数字之间以“,”隔开；
- 数字与汉字(英文)之间以“-”隔开；
- 英文首字母在字母表中的顺序，靠前的取代基写在前面；
- 最后加上母体名称。



二、烷烃和环烷烃的命名

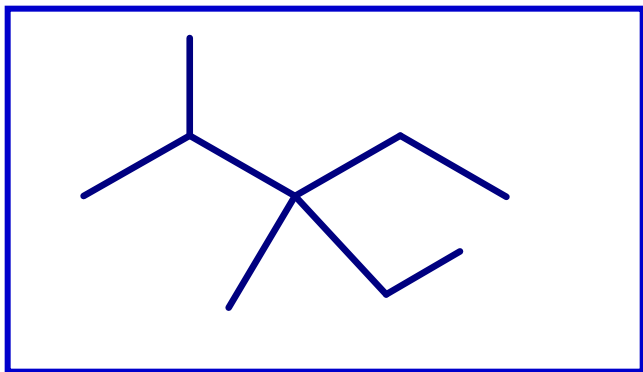


2,7,8-三甲基癸烷



3-乙基-6-甲基辛烷

3-ethyl-6-methyloctane

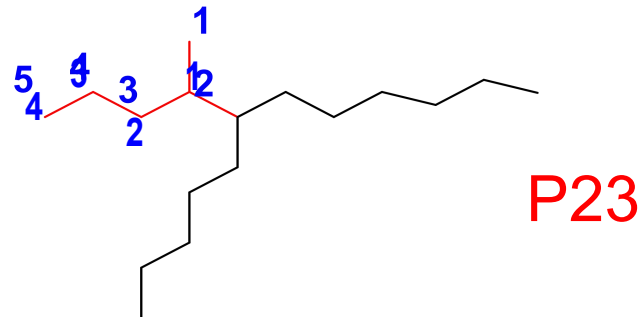


3-乙基-2,3-二甲基戊烷



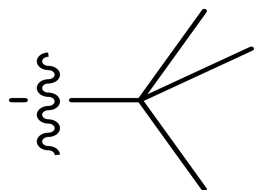
二、烷烃的命名

取代基的命名有两种方法：



- 1) 与基相连的碳为1号碳，以1号碳为起点选取最长碳链为母体，标明取代基的情况。可命名为：**6-(1-甲基丁基)十二烷**
- 2) 选取包含与基相连碳原子的最长碳链，与基靠近的一端开始编号，基所在的位置是X，取名为某-X-基；可命名为：**6-(戊-2-基)十二烷**

下列基的命名：



1,1-二甲基乙基

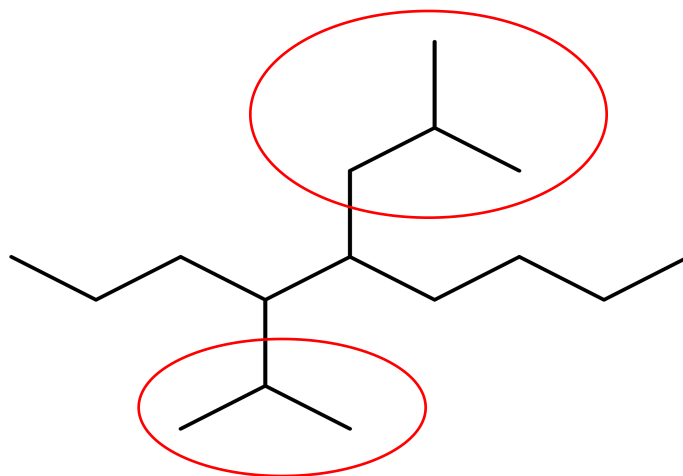
1,1-dimethylethyl

2-甲基丙-2-基

2-methylpropan-2-yl



二、烷烃的命名



P26

4-(1-甲基乙基) -5- (2-甲基丙基) 壬烷
4-(1-methyle**thyl)-5-(2-methyl**p**ropyl)nonane**

5-异丁基-4-异丙基壬烷
5-isobu**tyl-4-isop**r**opylnonane**



二、烷烃和环烷烃的命名

4. 环烷烃的命名

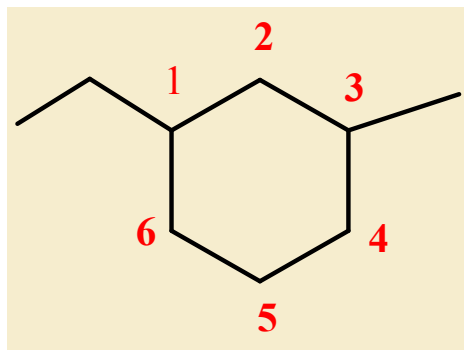
— 单环脂环烃
— 二环脂环烃
— 多环脂环烃。

(1) 单环环烷烃的命名

以**碳环**作为母体，环上侧链作为取代基，名字前面加**环字(cyclo)**。
环上碳原子的编号顺序，按“**最低次序**”使取代基编号最小；给英文首字母排列在前的取代基较小的编号。



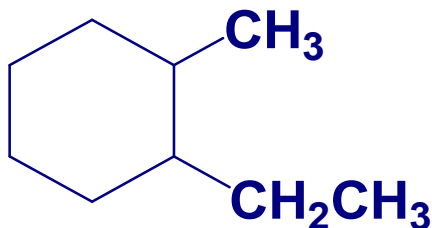
环己烷
cyclohexane



1-乙基-3-甲基环己烷

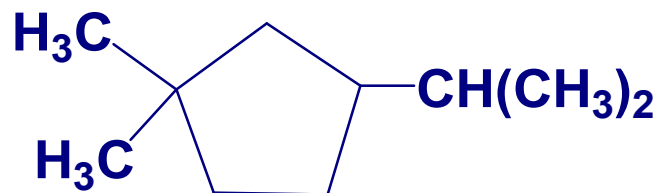


二、烷烃和环烷烃的命名



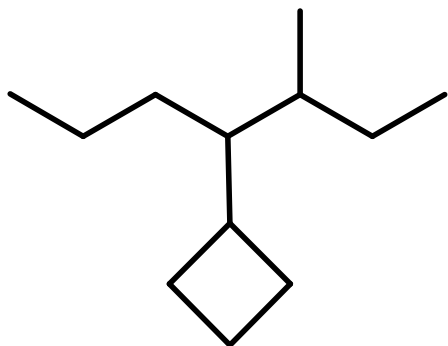
1-乙基-2-甲基环己烷

1-ethyl-2-methylcyclohexane



1,1-二甲基-3-(1-甲基乙基)环戊烷

1,1-dimethyl-3-(1-methylethyl)cyclopentane



4-环丁基-3-甲基庚烷

4-cyclobutyl-3-methylheptane



二、烷烃和环烷烃的命名

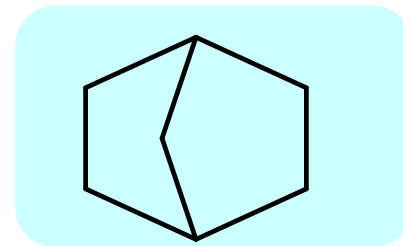
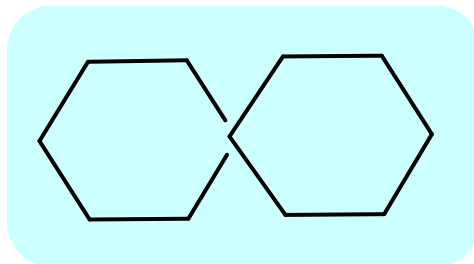
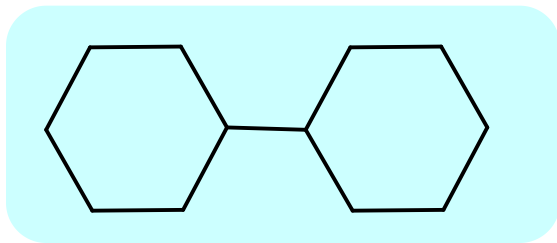
(2) 二环环烷烃的命名

二环脂环烃根据环的连接方式可分为以下三种类型：

联环烃：两个环彼此以单键（或双键）直接相连。

螺环烃：两个环共用一个碳原子的化合物。

桥环烃：两个（或多个）单环共用两个（或多个）碳原子构成的多环化合物。

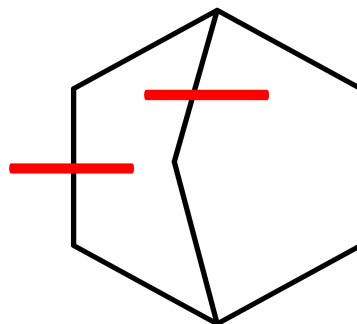




二、烷烃和环烷烃的命名

(2) 二环环烷烃的命名

将桥（稠）环烃变为链状化合物时需要断裂的碳链数。如需断裂两次，则为二环化合物，断裂三次则为三环化合物。

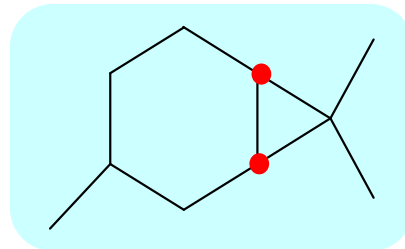




二、烷烃和环烷烃的命名

a. 桥环烃

有两个桥头碳原子和三条连在桥头上的“桥”
命名：



a. 根据组成环的碳原子总数命名为“某烷”，加上词头“二环”

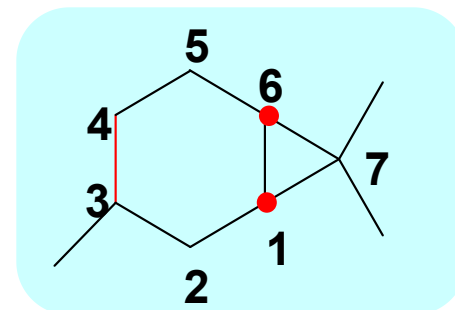
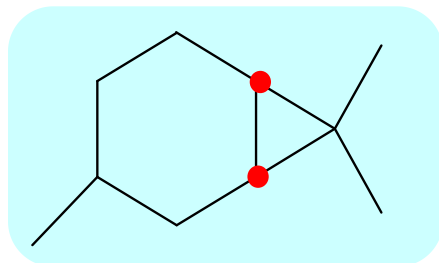
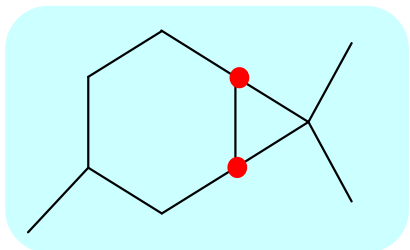
b. 再把各“桥”所含的碳原子的数目(桥头碳原子除外)，按由大到小的次序写在“二环”和“某烷”之间的方括号里，数字用圆点分开。

c. 环上碳原子编号则从一个桥头碳原子开始，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。而编号的顺序以“最低系列”为原则。





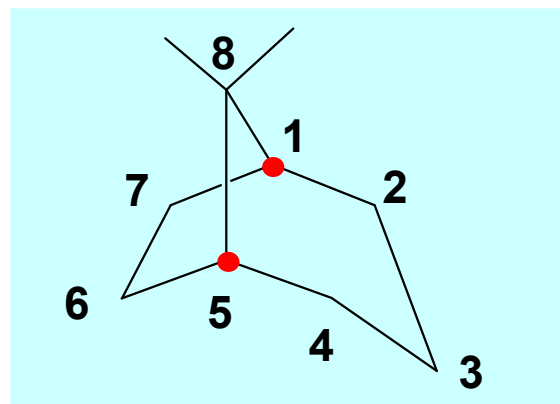
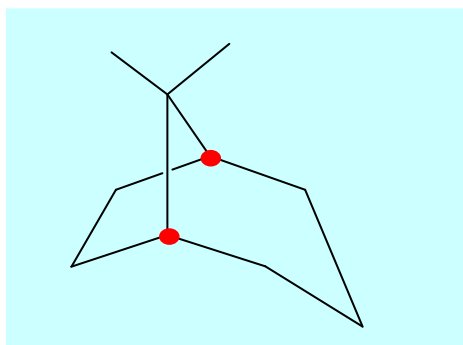
二、烷烃和环烷烃的命名



二环庚烷

二环[4.1.0]庚烷

3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚烷



8,8-二甲基二环[3.2.1]辛烷

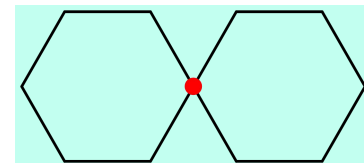




二、烷烃和环烷烃的命名

b. 螺环烃：

两个碳环共用一个碳原子（螺原子）的化合物。



命名：

a. 根据组成环的碳原子总数，命名为“某烷”，加上词头“螺”

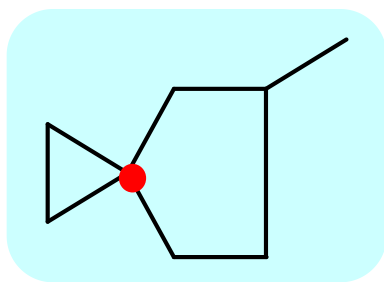
b. 再把连接于螺原子的两个环的碳原子数目，按由小到大的次序写在“螺”和“某烷”之间的方括号里，数字用圆点分开。

c. 碳原子的编号是从连接在螺原子上的第一个碳原子开始，先编较小的环，且使取代基编号最小，然后经过螺原子再编第二个环。

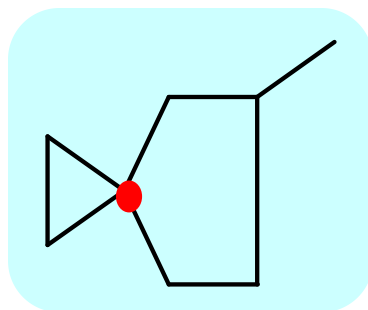




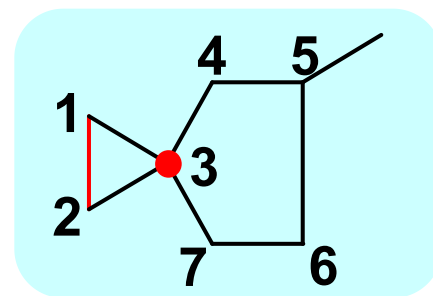
二、烷烃和环烷烃的命名



螺庚烷



螺[2.4]庚烷

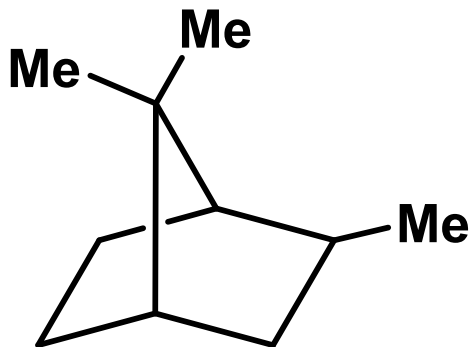


5-甲基螺[2.4]庚烷

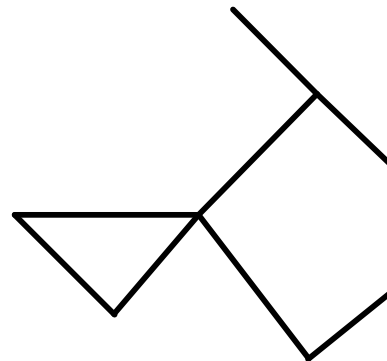




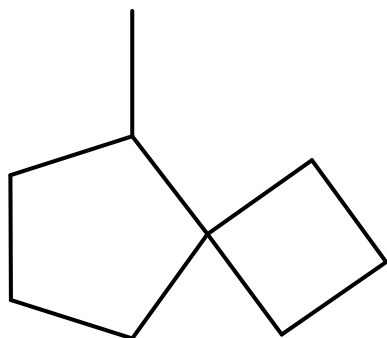
二、烷烃和环烷烃的命名



2, 7, 7—三甲基二环[2. 2. 1]庚烷



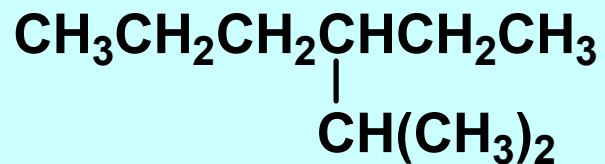
4—甲基螺[2. 4]庚烷



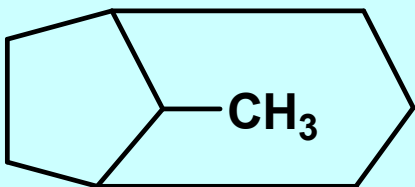
5—甲基螺[3. 4]辛烷



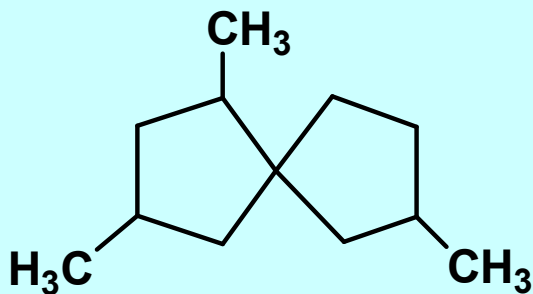
课堂练习



3-乙基-2-甲基己烷



8-甲基二环[3.2.1]辛烷



1,3,7-三甲基螺[4.4]壬烷



第二章 烷烃和环烷烃

- 烷烃和环烷烃的通式和构造异构
- 烷烃和环烷烃的命名
- ➡ ■ 烷烃和环烷烃的结构
- 烷烃和环烷烃的构象
- 烷烃和环烷烃的物理性质
- 烷烃和环烷烃的化学性质
- 烷烃和环烷烃的主要来源

重点：命名、结构、构象、物理性质、化学性质
难点：烷烃和环烷烃的构象

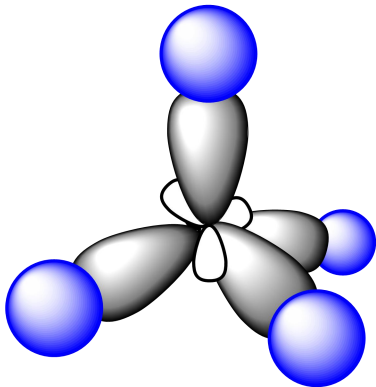


三、烷烃和环烷烃的结构

1. σ 键的形成及其特性

原子轨道沿核间连线(键轴)相互交盖, 形成对键轴呈圆柱形对称的轨道, 称为 σ 轨道。 σ 轨道上的电子称为 σ 电子。 σ 轨道构成的共价键称为 σ 键。

烷烃: 碳为 sp^3 杂化, C-H σ 键, 键角 109.5° 。

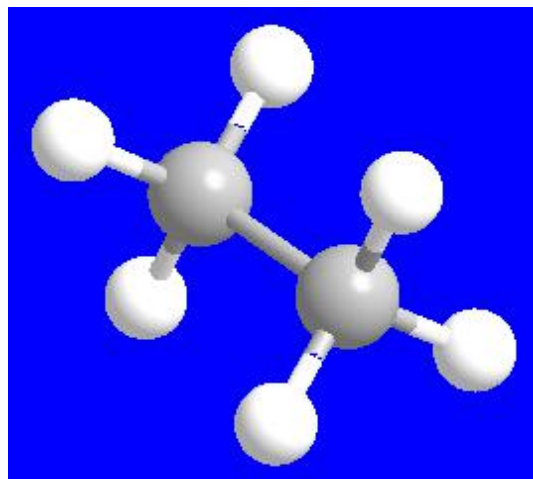
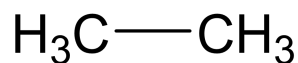
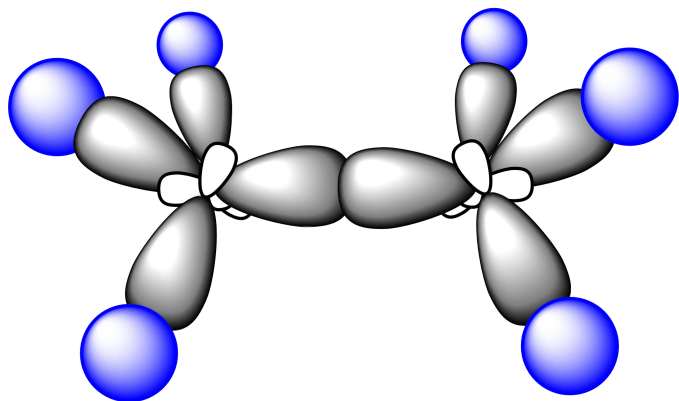


甲烷 (CH_4)

在甲烷分子中, 已知碳原子为 sp^3 杂化, C—H σ 键是由碳原子的 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道在对称轴的方向交盖而成。

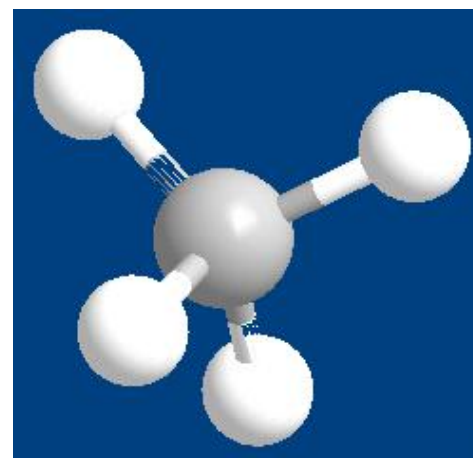


三、烷烃和环烷烃的结构



乙烷 (ethane)

在乙烷分子中，**C—H σ** 键也是由碳原子的**sp³**杂化轨道与氢原子的**1s**轨道在对称轴的方向交盖而成。**C—C σ** 键是由两个碳原子各以一个**sp³**杂化轨道在对称轴的方向交盖而成

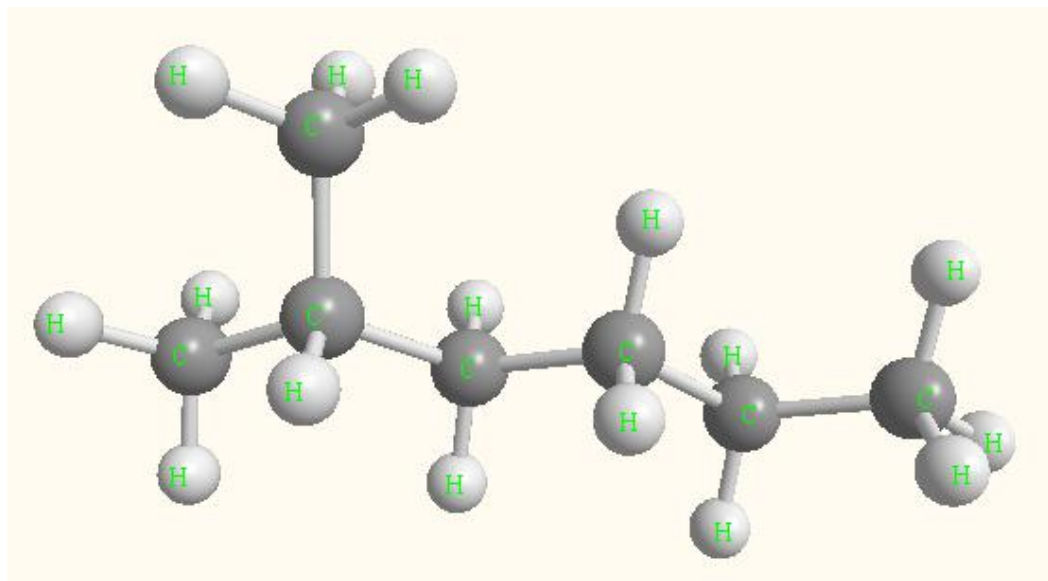


甲烷 (methane)



三、烷烃和环烷烃的结构

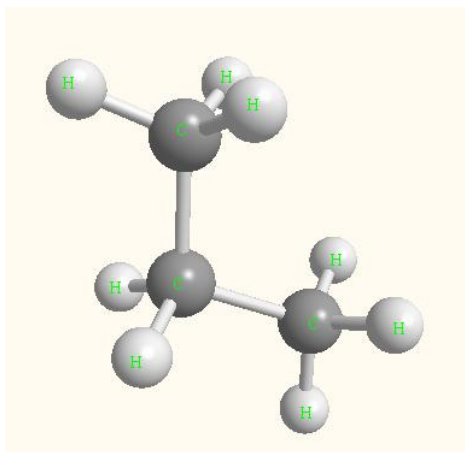
其它烷烃上碳原子所连接的四个原子或原子团并不完全相同，因此每个碳上的键角并不完全相同。除乙烷外，烷烃分子的碳链并不排布在同一条直线上，而是**曲折地排布在空间**。



异庚烷 (isooheptane)



三、烷烃和环烷烃的结构



丙烷分子中碳碳间的 σ 键

C-C-C的键角为 109.5°

σ 键的特性：

- a) σ 键存在于任何含有共价键的有机分子中，且在分子中可以**单独存在**。
- b) 由于 σ 键是在成键轨道方向的直线上相互交盖而成，故**交盖程度大**， σ 键的键能较大，可极化性较小。
- c) σ 键可以沿键轴**自由旋转**而不被破坏。



三、烷烃和环烷烃的结构

2. 环烷烃的结构与环的稳定性

(1) 燃烧热与环的稳定性

燃烧热：1 mol 化合物完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O 所放出的热量。

燃烧热大，分子能量高，稳定性小；
燃烧热小，分子能量低，稳定性大。



(甲叉基)

(1) 燃烧热与环的稳定性

P31

环烷烃的摩尔燃烧热

烷烃	碳数	ΔH (kJ/mol)	$-\text{CH}_2-/ \Delta H$ (kJ/mol)
环丙烷	3	2091	<u>697</u>
环丁烷	4	2744	686
环戊烷	5	3320	664
环己烷	6	3952	<u>659</u>
环庚烷	7	4637	662
环辛烷	8	5310	664
环癸烷	10	6636	664
环十五烷	15	9885	659
开链烷烃	-	-	<u>659</u>

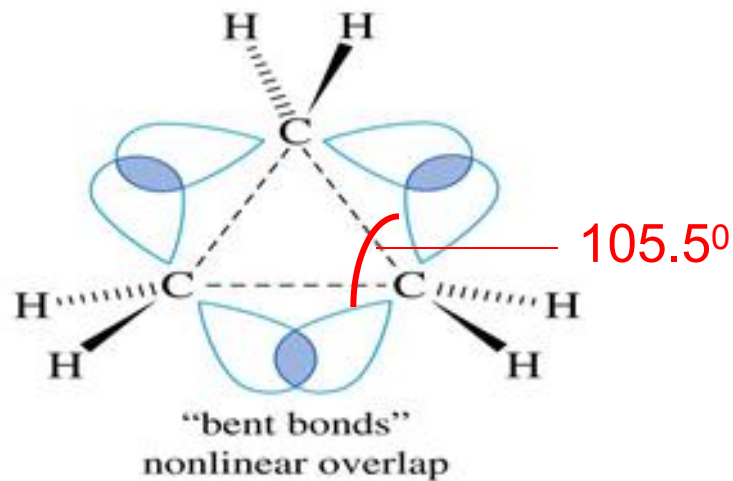
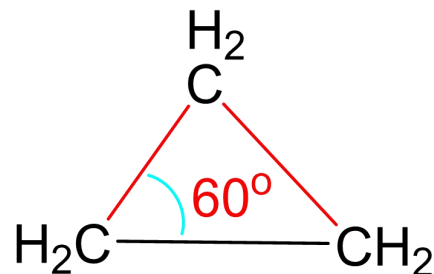
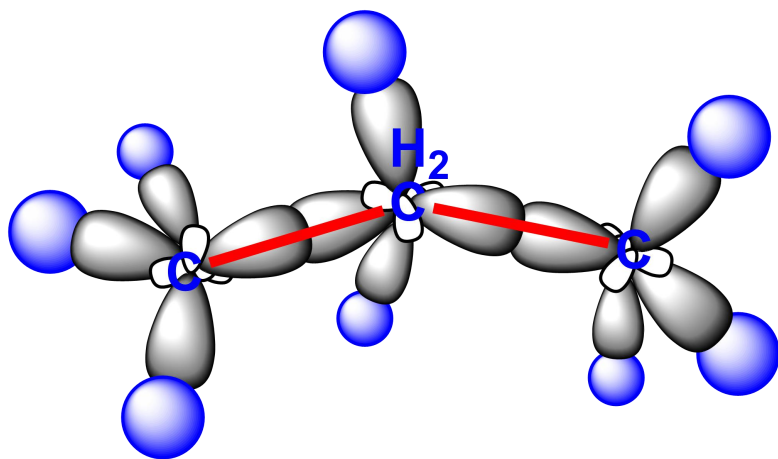
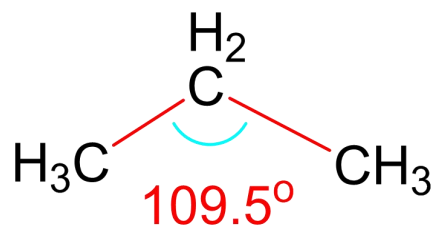
1. 结论：环烷烃比开链烷烃具有较高的能量。
2. 环越小，分子越不稳定。
3. 环己烷和C12以上的大环化合物都是很稳定的化合物。

三、烷烃和环烷烃的结构

(2) 环烷烃的结构

价键理论：环丙烷中碳原子的 sp^3 杂化轨道未能形成最大程度重叠所致

丙烷：



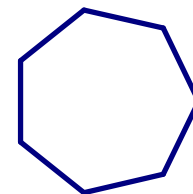
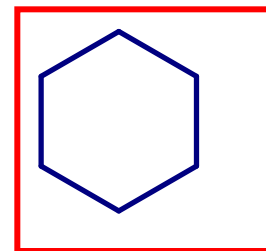
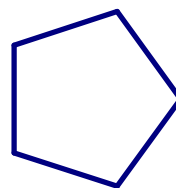
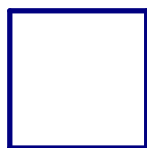
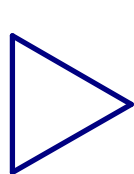
弯曲键 (bent bonds)



三、烷烃和环烷烃的结构

角张力：键角与轨道夹角不一致而产生的应力。

1885年Baeyer提出张力学说：脂环烃的不稳定性源于这种角张力
因此分子几何内角偏离 109.5° 越多，**角张力越大，分子越不稳定。**



几何内角

60

90

108

120

128.5

偏离的角度

49.5

19.5

1.5

10.5

19

稳定性

<

<

最稳定

>

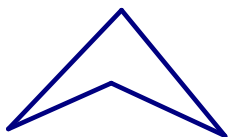
>



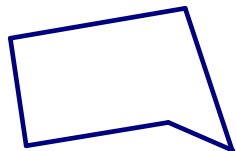
三、烷烃和环烷烃的结构

Baeyer 错在何处？

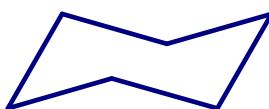
几何内角的计算是基于分子的共平面性，事实上不是**共平面**



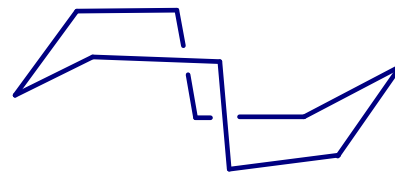
碟式



信袋式



椅式

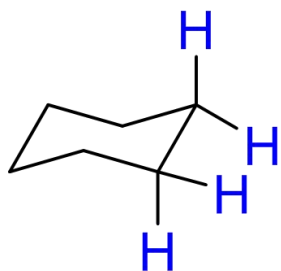


1918年，莫尔（E.Mohr）经过研究，正式提出**环己烷是个无张力非平面**的环，**C-C-C键角 109.5°** ，并画出了环己烷的椅型构象和船型构象。（见书**P36**）

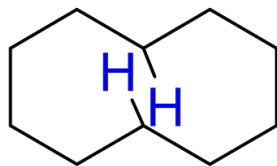


三、烷烃和环烷烃的结构

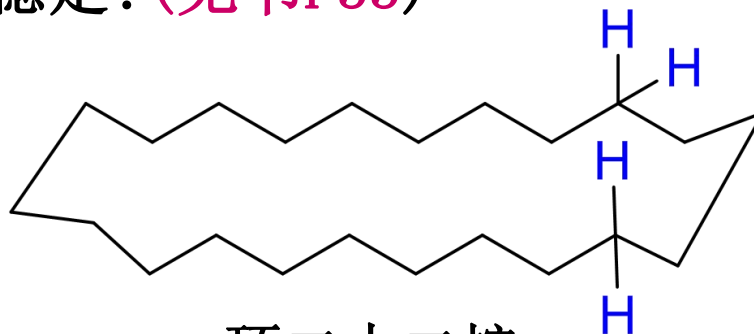
是否是环越大越稳定?(见书P33)



环己烷



环癸烷



环二十二烷

环己烷分子没有角张力。由七到十二个碳原子组成的环烷烃，虽然保持正常键角，但由于环上C-H键之间相互重叠而存在着扭转张力，因此也不如环己烷稳定。只有相当大的环才与环己烷一样稳定。

扭转张力：分子总是倾向于稳定的状态，因此非稳定构象具有一种恢复成稳定构象的力量，这种力量称为扭转张力。





第二章 烷烃和环烷烃

- 烷烃和环烷烃的通式和构造异构
- 烷烃和环烷烃的命名
- 烷烃和环烷烃的结构
- ➡ ■ 烷烃和环烷烃的构象
- 烷烃和环烷烃的物理性质
- 烷烃和环烷烃的化学性质
- 烷烃和环烷烃的主要来源

重点：命名、结构、构象、物理性质、化学性质

难点：烷烃和环烷烃的构象

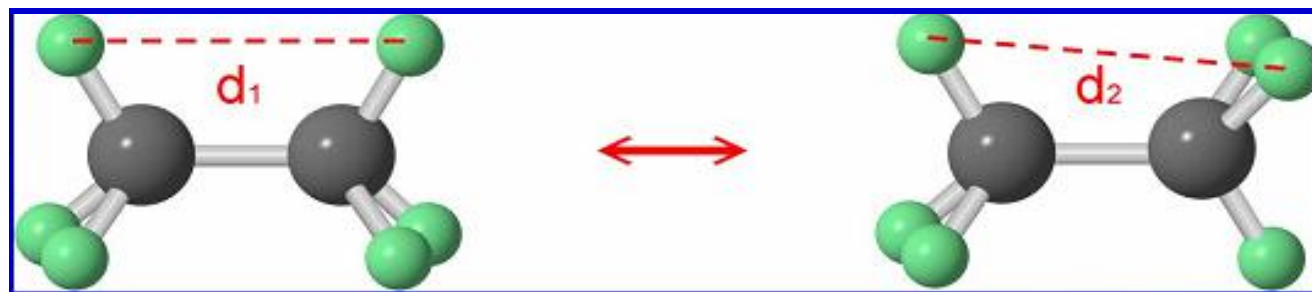


四、烷烃和环烷烃的构象

构造：原子间相互连接的方式和次序称为构造 (**constitution**)。

构象：由于围绕单键旋转而引起的分子中各原子在空间的不同排列方式称为**构象 (conformation)**。

1. 乙烷的构象



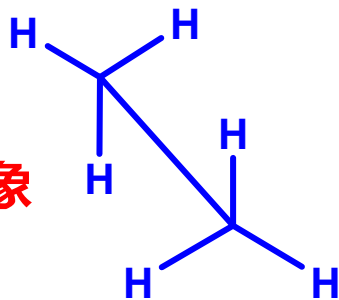
$d_1 = 229 \text{ ppm}$

$d_2 = 250 \text{ ppm}$

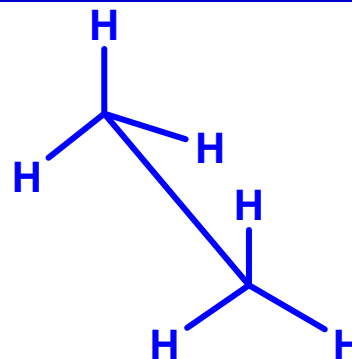
乙烷两个碳原子可以绕他们之间的 σ 键自由旋转，两个碳原子上各连接的三个氢原子的相对位置不断变化，由此产生的不同空间形象，称为**构象异构**。



四、烷烃和环烷烃的构象

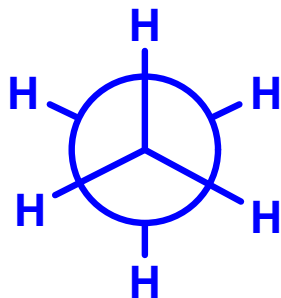


交叉式 (Staggered) 构象

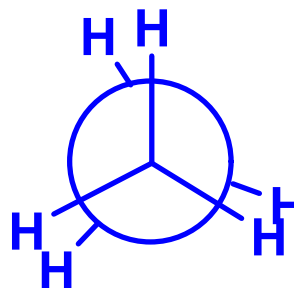


重叠式 (Eclipsed) 构象

锯架式
(Sawhorse representation)



交叉式 (Staggered) 构象



重叠式 (Eclipsed) 构象

纽曼投影式
(Newman projection)

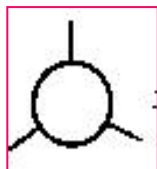


四、烷烃和环烷烃的构象

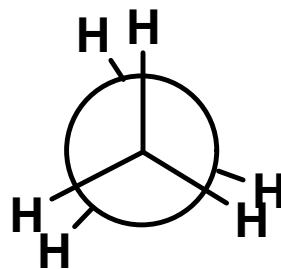
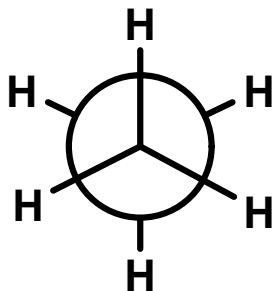
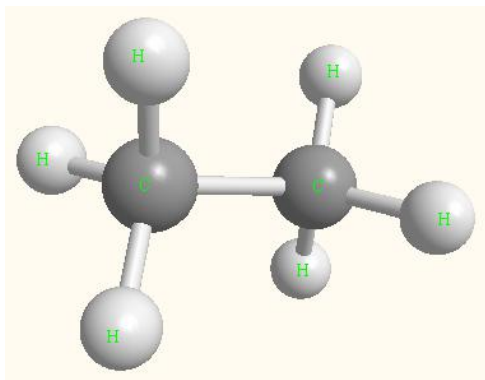
Newman投影式:是从**C—C σ 键的延长线**上观察,两个碳原子在投影式中处于重叠位置。



表示距离观察者较近的碳原子及其三键。

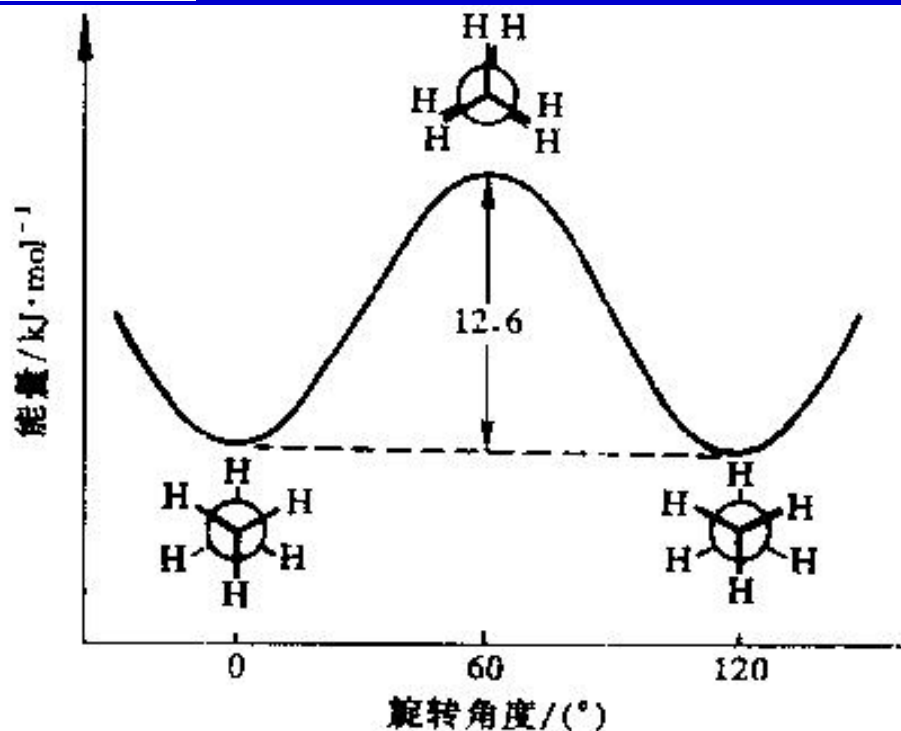


表示距离观察者较远的碳原子及其三个键。





四、烷烃和环烷烃的构象



稳定性：交叉式 $>$ 重叠式

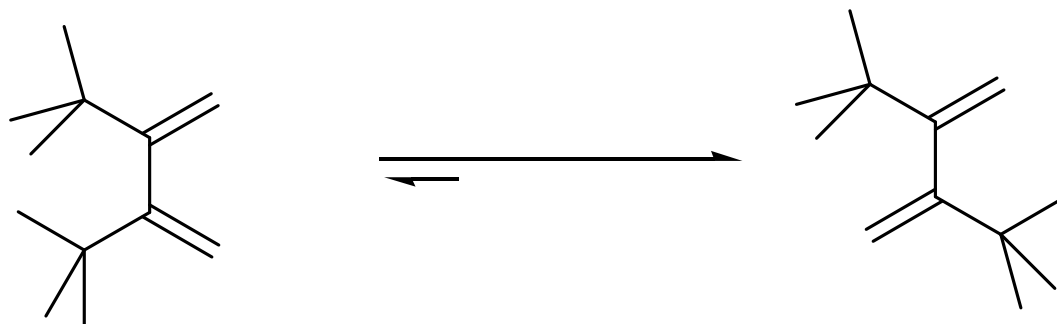
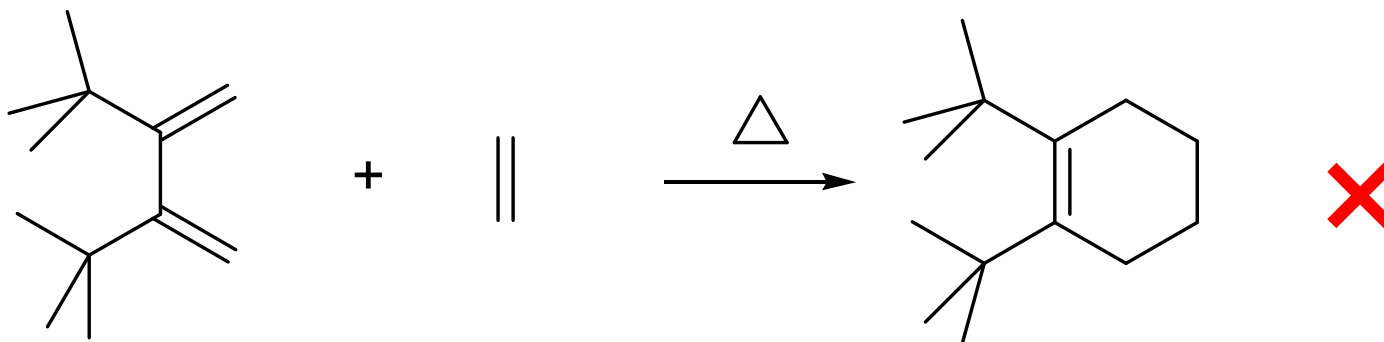
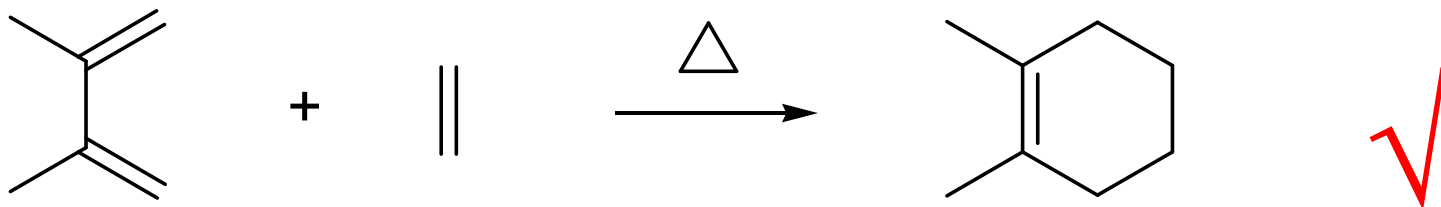
乙烷不同构象的能量曲线

室温时，分子具有的动能已超过 12.6 kJ/mol ，乙烷分子处于无穷构象迅速转化的动态混合体系，其中以能量较低较稳定的交叉式为主，但此时不可能将其分离出来。



四、烷烃和环烷烃的构象

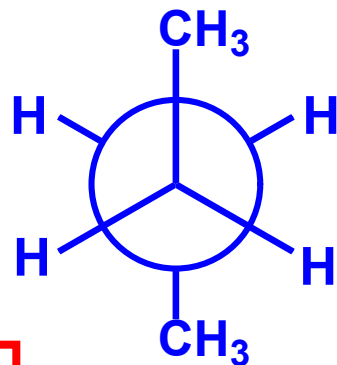
研究构象的意义



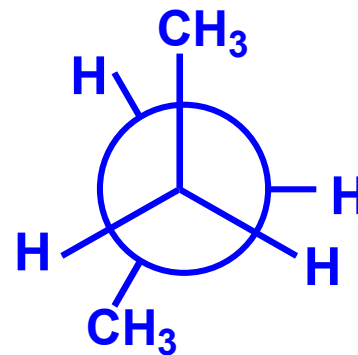


四、烷烃和环烷烃的构象

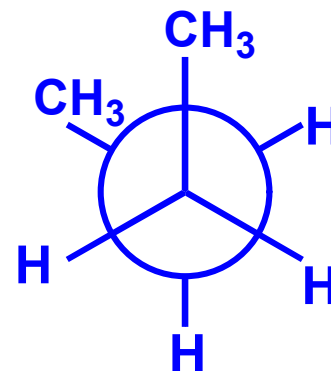
2. 丁烷的构象



对位交叉

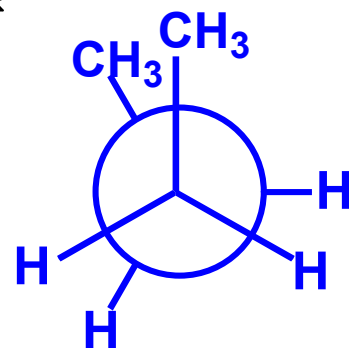


部分重叠

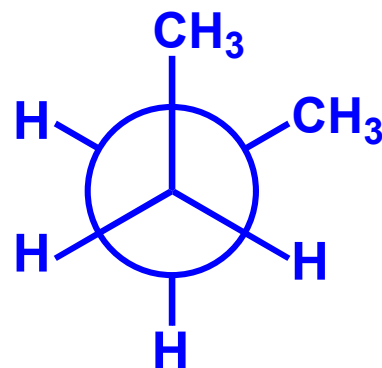


邻位交叉

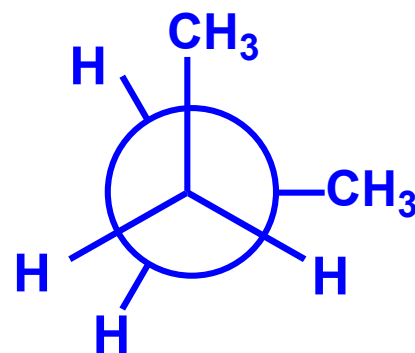
讨论 C2—C3 键的旋转



全重叠式



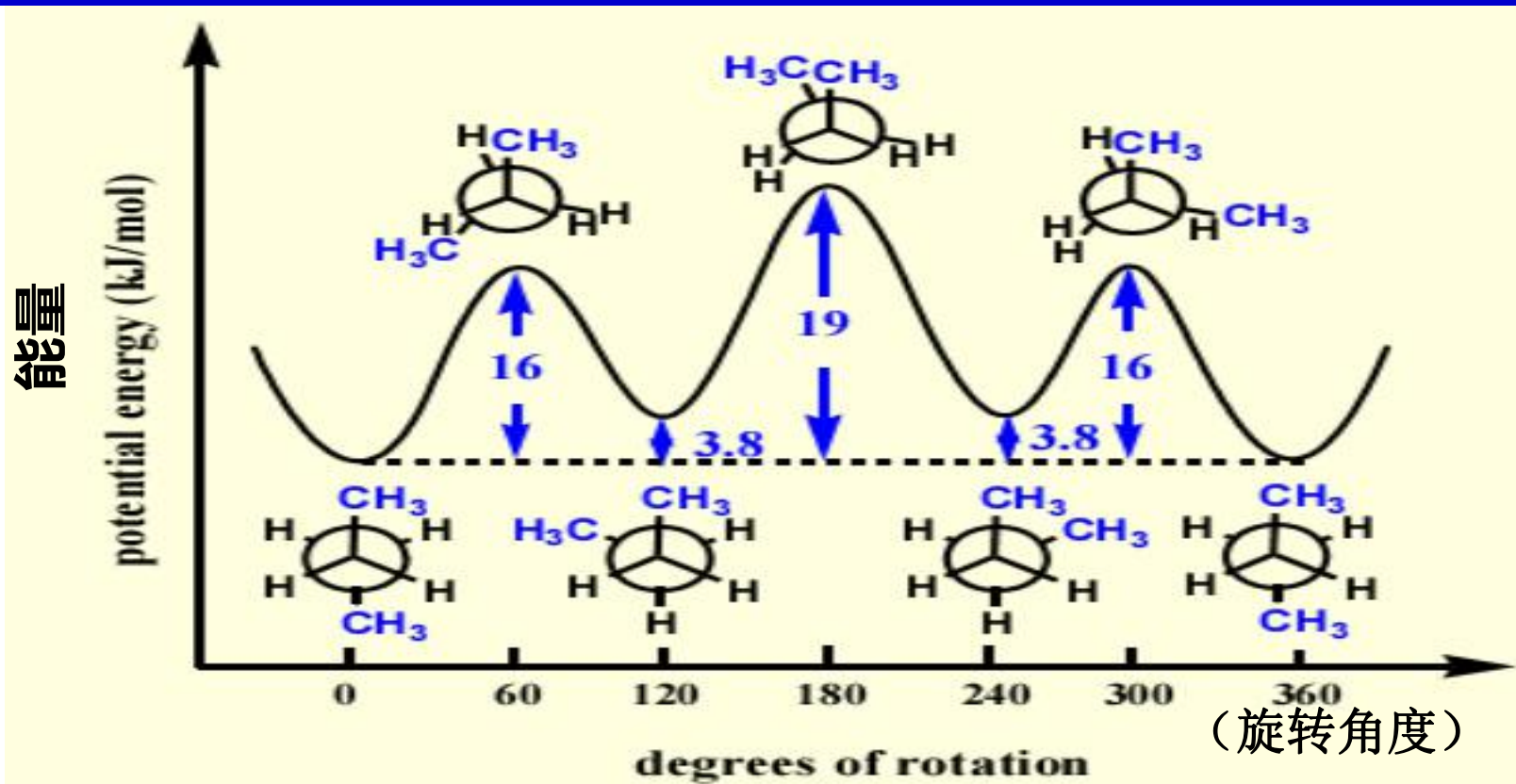
邻位交叉



部分重叠



四、烷烃和环烷烃的构象



正丁烷不同构象的能量曲线

稳定性:

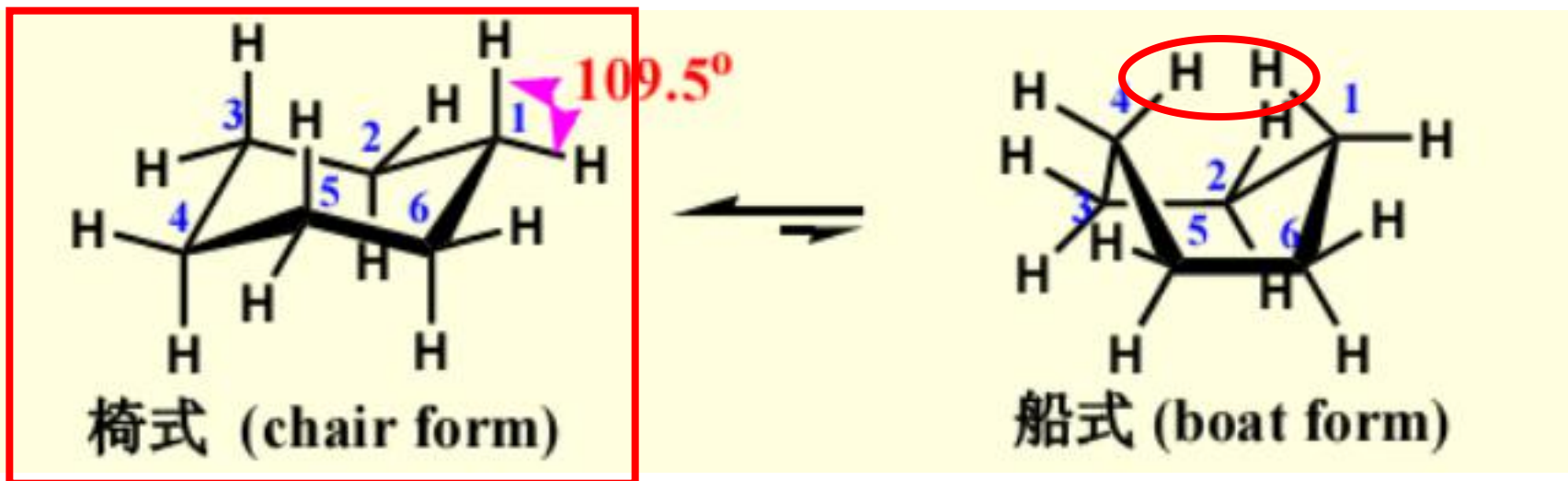
对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式



四、烷烃和环烷烃的构象

3. 环己烷的构象

环己烷不是平面结构，较为稳定的两种构象是椅型构象和船型构象。



椅型构象比较稳定

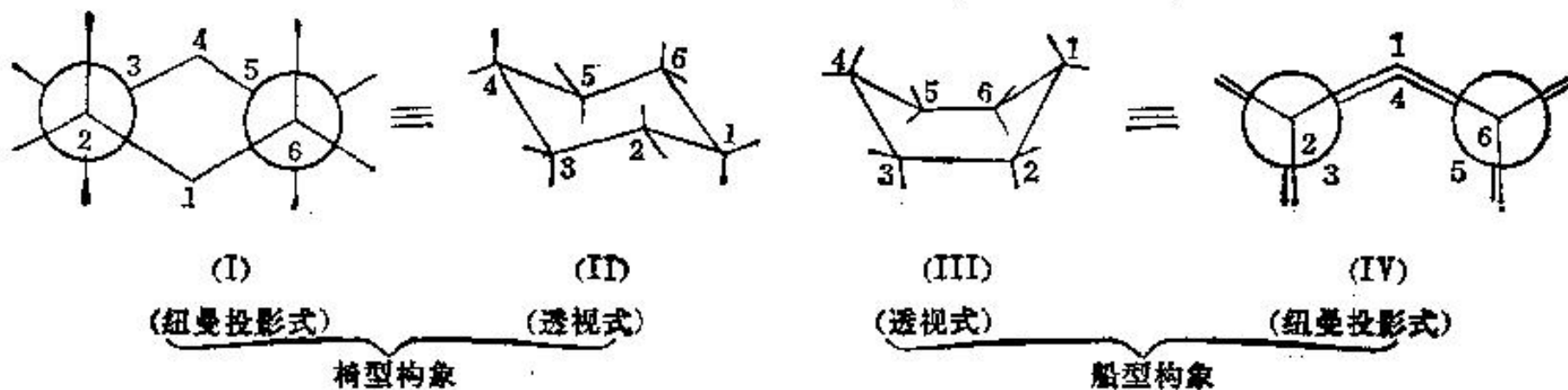
船式构象中存在：

非键张力和扭转张力

(非键合原子或基团之间所产生的排斥力)



四、烷烃和环烷烃的构象



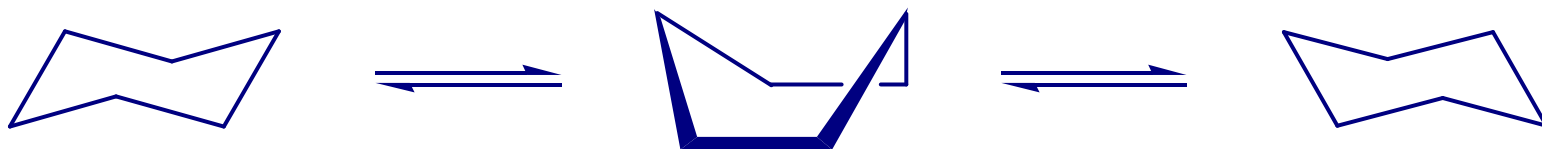
环己烷椅型和船型构象投影式

椅型构象中，所有C—C—C键角基本保持 109.5° ，而任何两个相邻碳上的C—H键都是交叉式的。所以环己烷的椅型构象是个无张力环，是比较稳定的优势构象。



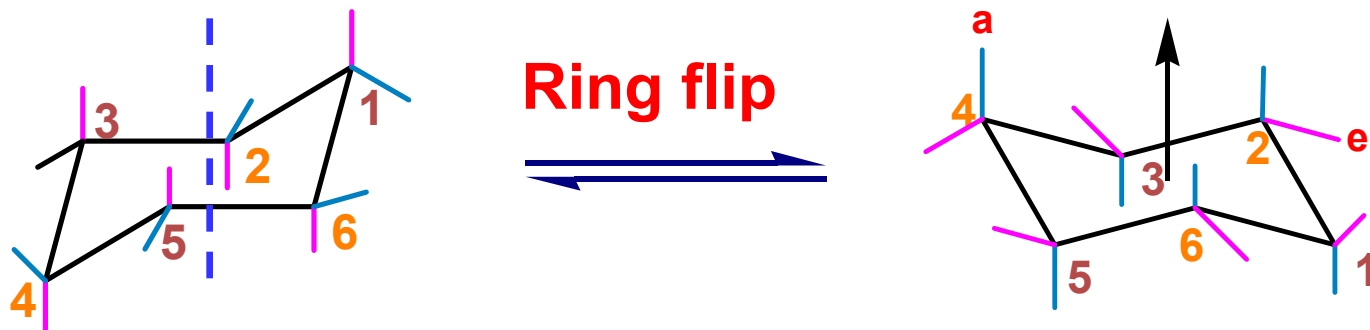
四、烷烃和环烷烃的构象

通过**C-C 键的旋转**，椅式构象可以转变为船式构象，然后再转变为另一种椅式构象：



e— 平伏键

a— 直立键



构象翻转后，原来的 **a 键** 全部变成 **e 键**；同时原来的 **e 键** 全部变成 **a 键**。



四、烷烃和环烷烃的构象

4. 取代环己烷的构象



Odd Hassel
(1897 – 1981)

(挪威)



Derek H. R. Barton
(1918 – 1998)

(英国)

Laureates of the Nobel Prize in chemistry 1969

● *Hassel rule:*

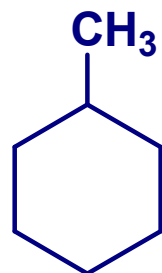
对于取代环己烷，应尽可能多地让取代基位于 e 键从而有利于体系能量降低而稳定。

● *Barton rule:*

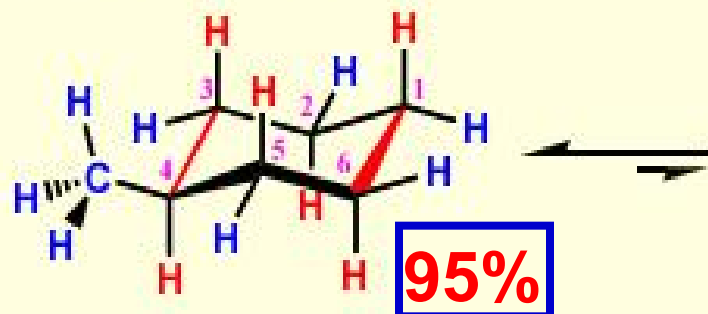
对于取代环己烷，应尽可能让最大的取代基位于 e 键从而有利于体系能量降低而稳定。



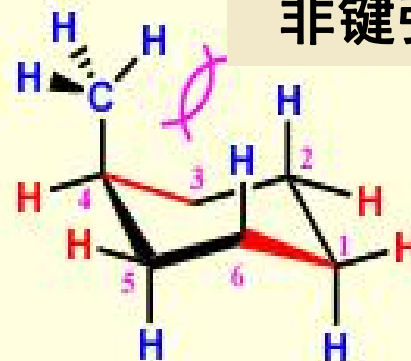
四、烷烃和环烷烃的构象



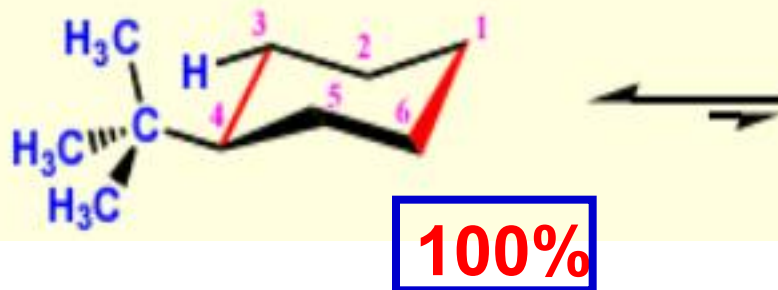
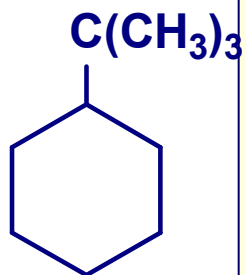
● 甲基环己烷



非键张力



● 叔丁基环己烷





四、烷烃和环烷烃的构象

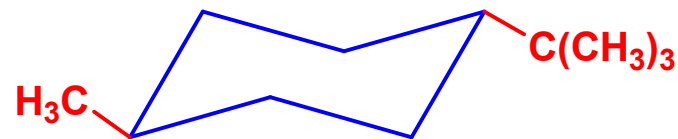
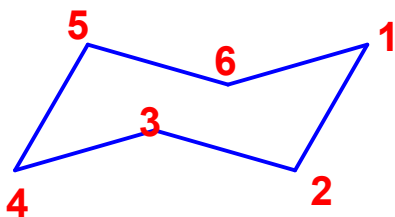
※ 结论与推论：

- 1、一取代时，取代基趋向于处于e键
- 2、若有多个取代基，在**满足顺反构型关系**的前提下，则越多取代基处于e键时越稳定。
- 3、若环上有不同取代基，在**满足顺反构型关系**的前提下，则大基团处于e键时较稳定。



课堂练习

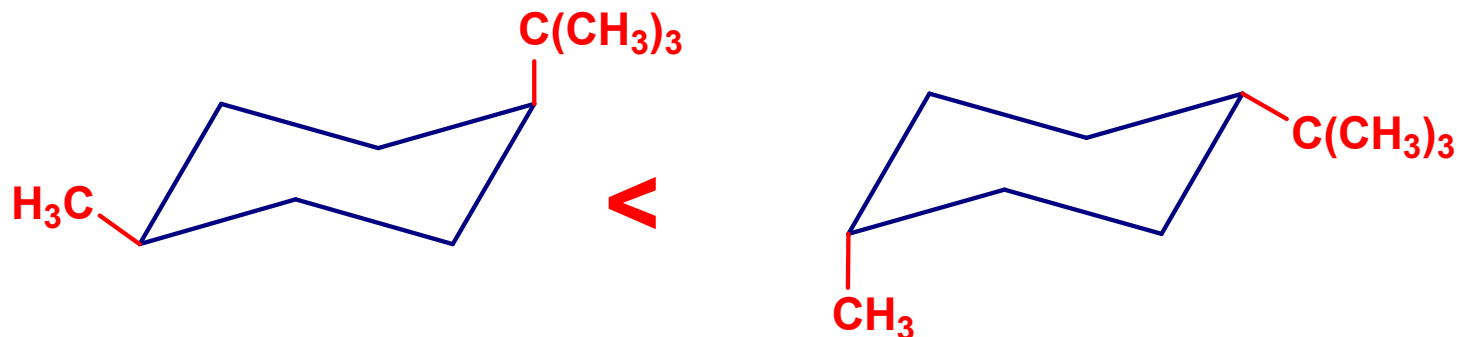
1. 画出1-叔丁基-4-甲基环己烷的最稳定构象。



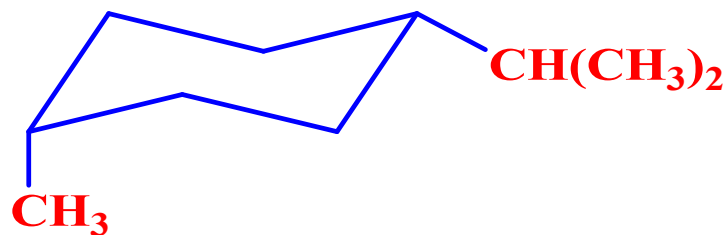


课堂练习

2. 判断哪种构象更稳定？



3. 画出顺-1-异丙基-4-甲基环己烷的最稳定的构象。





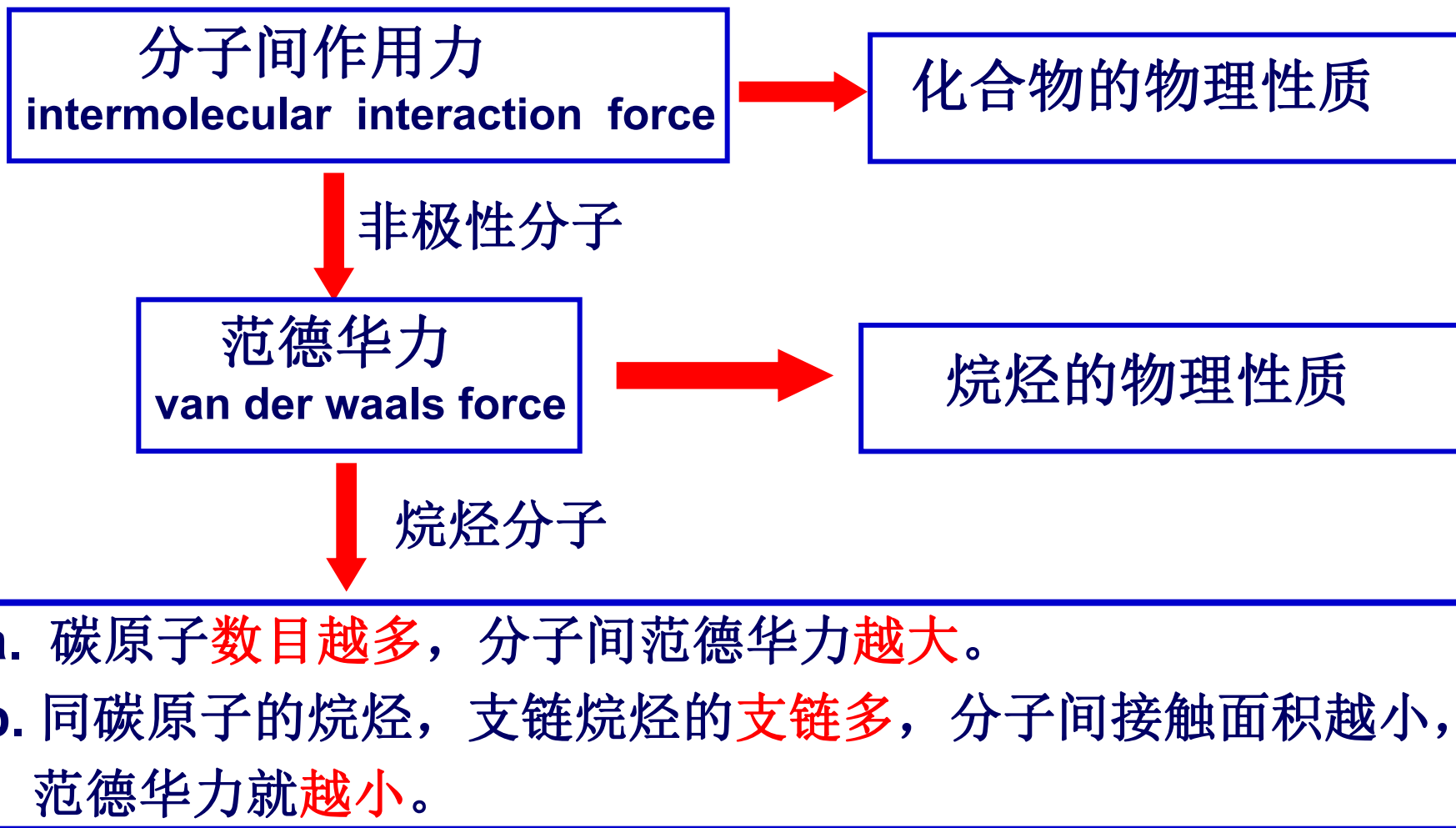
第二章 烷烃和环烷烃

- 烷烃和环烷烃的通式和构造异构
- 烷烃和环烷烃的命名
- 烷烃和环烷烃的结构
- 烷烃和环烷烃的构象
- ➡ ■ 烷烃和环烷烃的物理性质
- 烷烃和环烷烃的化学性质
- 烷烃和环烷烃的主要来源

重点：命名、结构、构象、物理性质、化学性质
难点：烷烃和环烷烃的构象



五、烷烃和环烷烃的物理性质





五、烷烃和环烷烃的物理性质

直链烷烃:

沸点(boiling point)

(见书P41)

数碳原子数目——数目 \uparrow , **b.p** \uparrow

碳原子数目相同——支链 \uparrow , **b.p** \downarrow

熔点(melting point)

(见书42页)

数碳原子数目——数目 \uparrow , **m.p** \uparrow

碳原子数目相同——对称性 \uparrow , **m.p** \uparrow

密度(density): 烷烃的相对密度都小于1。M \uparrow , 密度增大。

溶解度(solubility): 几乎不溶于水, 而易溶于有机溶剂。

环烷烃的熔点、沸点和相对密度比碳原子数相同的烷烃高, 主要是因为环烷烃具有较大的刚性和对称性, 使得分子之间的作用力较强之故。



第二章 烷烃和环烷烃

- 烷烃和环烷烃的通式和构造异构
- 烷烃和环烷烃的命名
- 烷烃和环烷烃的结构
- 烷烃和环烷烃的构象
- 烷烃和环烷烃的物理性质
- ➡ ■ 烷烃和环烷烃的化学性质
- 烷烃和环烷烃的主要来源

重点：命名、结构、构象、物理性质、化学性质
难点：烷烃和环烷烃的构象



五、烷烃和环烷烃的化学性质

C - H σ 键 308-435 KJ/mol
C - C σ 键 347 KJ/mol



键很强，不易断裂

+

Cl - Cl σ 键 242 KJ/mol

无极性或极性很弱



不易受外来带电粒子的影响



烷烃分子缺乏反应的薄弱环节，化学性质稳定。



有足够能量(光或热)或在自由基作用下，C-H 键可均裂生成自由基，发生自由基型反应。



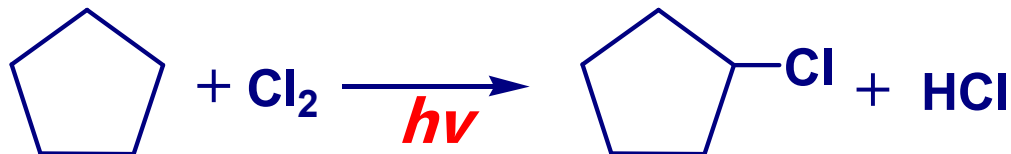
五、烷烃和环烷烃的化学性质

1. 自由基取代反应 (free radical substitution reaction)

烷烃和环烷烃分子中的氢原子被其它原子或基团取代的反应，称为取代反应。通过自由基取代分子中氢原子的反应，称为**自由基取代反应**。

(1) 卤化反应※

烷烃和环烷烃分子中的**氢原子被卤原子取代**的反应，称为卤代反应或卤化反应(**radical halogenation**)。






五、烷烃和环烷烃的化学性质

(2). 卤化反应机理※

什么是反应机理？

反应机理是化学反应所经历的途径或过程，亦称反应历程

认识机理  反应是如何进行的？利用或控制反应进行，或引导反应的发生。

反应机理是根据大量的实验事实作出的理论推测，是一种假说，有些是肯定的，有些则尚欠成熟、尚需根据新的实验结果改进和补充，而且目前并不是所有反应都能提出明确的反应机理。

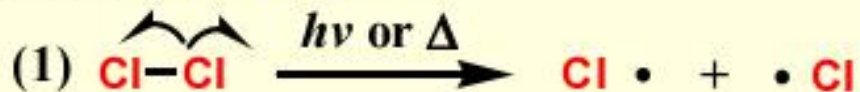




五、烷烃和环烷烃的化学性质

(2). 卤化反应机理※

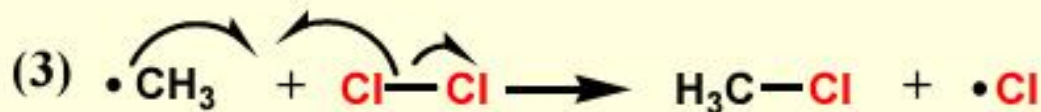
➤ 链引发 **initiation**



室温和暗处不反应，在光照或加热，或引发剂的作用下进行。这一步是慢步骤，速率控制步骤。

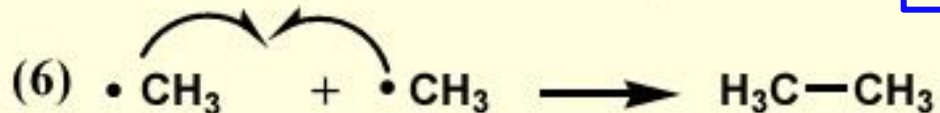
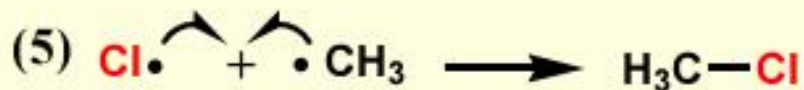
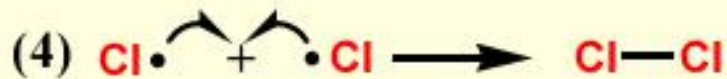
➤ 链转移(链传递, 链增长)**propagation**

(见书P43-44)



第(2), (3)步重复进行

➤ 链终止 **termination**



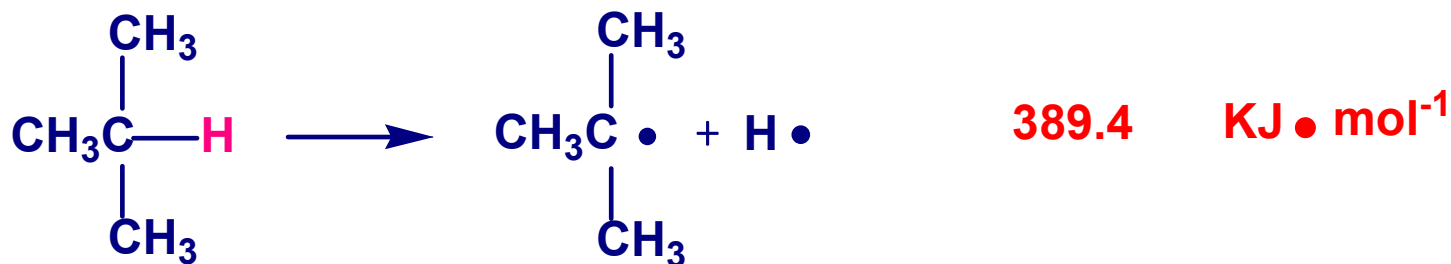
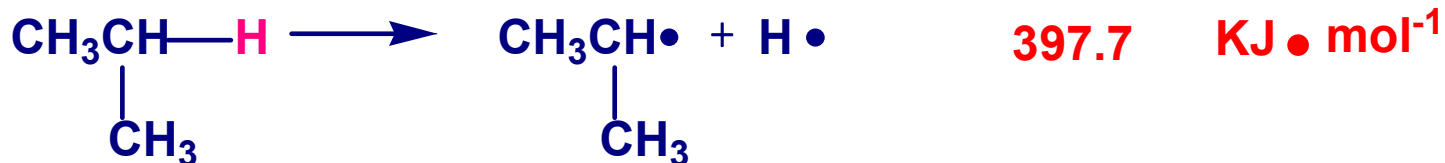
自由基反应，是经历**自由基中间体**的反应过程。通常认为经历**链的引发**、**链的增长**、**链的终止**过程。



五、烷烃和环烷烃的化学性质

(3) 卤化反应的取向与自由基的稳定性

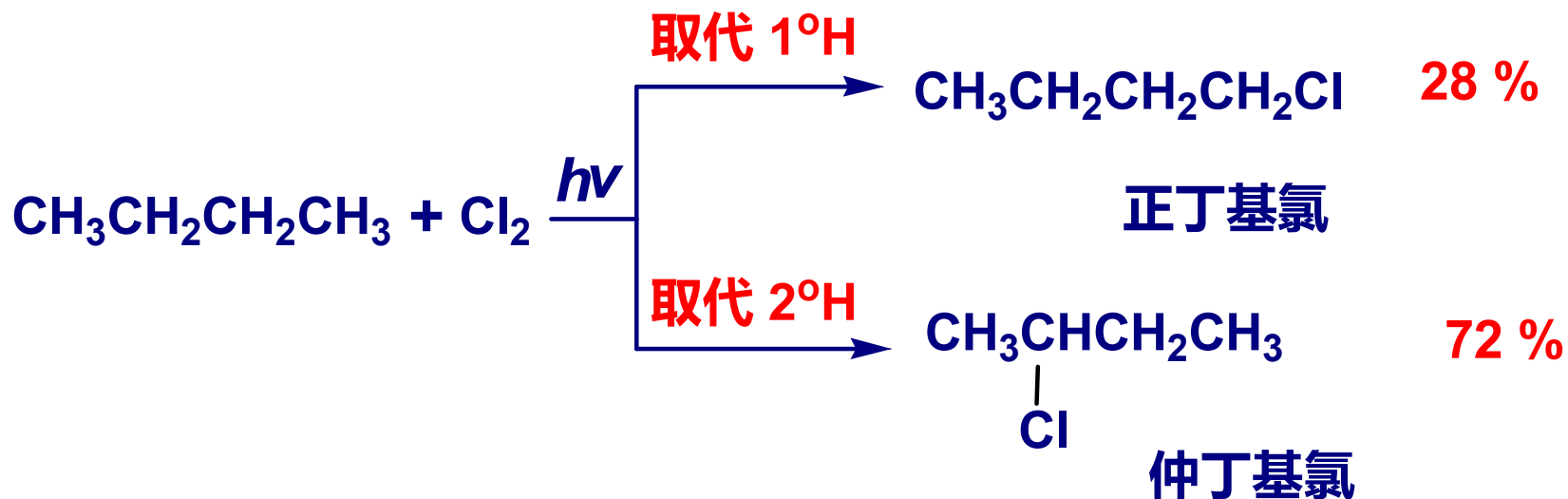
C-H键的解离能



自由基的稳定性顺序为: $3^\circ\text{C}\cdot > 2^\circ\text{C}\cdot > 1^\circ\text{C}\cdot > \text{CH}_3\cdot$



五、烷烃和环烷烃的化学性质

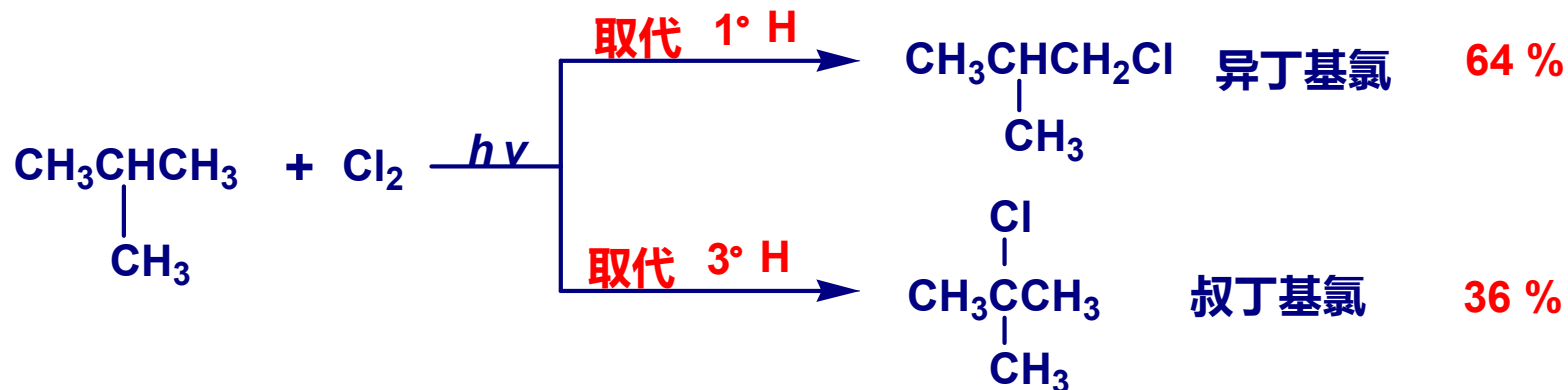


$$\frac{72(\text{仲丁基氯})}{28(\text{正丁基氯})} = \frac{2^\circ\text{H数目} \times 2^\circ\text{H活性}}{1^\circ\text{H数目} \times 1^\circ\text{H活性}} = \frac{4 \times 2^\circ\text{H活性}}{6 \times 1^\circ\text{H活性}}$$

$$\frac{2^\circ\text{H活性}}{1^\circ\text{H活性}} = \frac{72}{28} \times \frac{6}{4} \approx \frac{4}{1}$$



五、烷烃和环烷烃的化学性质



$$\frac{36(\text{叔丁基氯})}{64(\text{异丁基氯})} = \frac{3^\circ \text{H 数目} \times 3^\circ \text{H 活性}}{1^\circ \text{H 数目} \times 1^\circ \text{H 活性}} = \frac{1 \times 3^\circ \text{H 活性}}{9 \times 1^\circ \text{H 活性}}$$

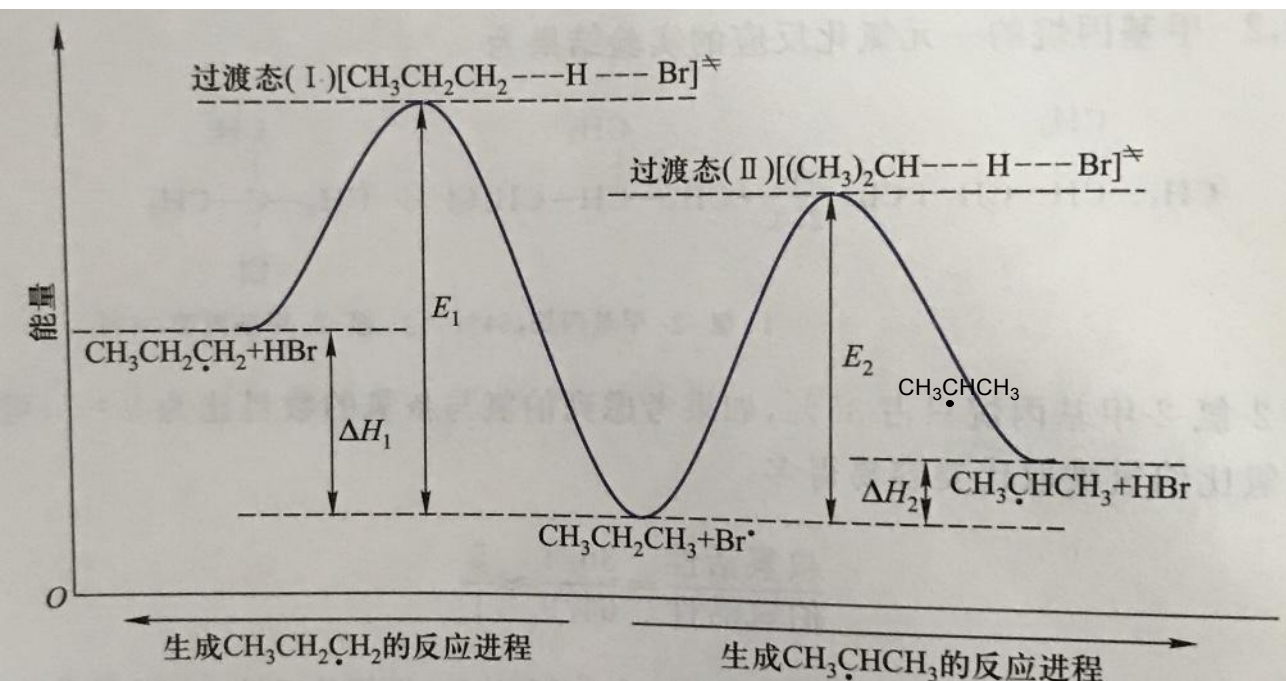
$$\frac{3^\circ \text{H 活性}}{1^\circ \text{H 活性}} = \frac{36}{64} \times \frac{9}{1} \approx \frac{5}{1}$$

H 的反应活性：叔氢 > 仲氢 > 伯氢



五、烷烃和环烷烃的化学性质

打开书P46 (过渡态是由反应物到产物的中间状态)



丙基自由基



丙-2-基自由基 稳定



丙烷溴化生成两种不同自由基的反应进程-能量曲线图



五、烷烃和环烷烃的化学性质

(4) 反应活性与选择性 (见书P47)

甲烷卤化的反应热

a. 反应活性

	F	Cl	Br	I
(1) $X_2 \longrightarrow X\cdot$	+ 188.3	+ 242.7	+ 192.5	+ 150.6
(2) $X\cdot + CH_4 \longrightarrow HX + CH_3\cdot$	- 130.0	+ 4.0	+ 71.0	+ 138.0
(3) $CH_3\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$	- 297.0	- 107.0	- 100.0	- 84.0
总反应热: ΔH	- 427.0	- 103.0	- 29.0	+ 54.0

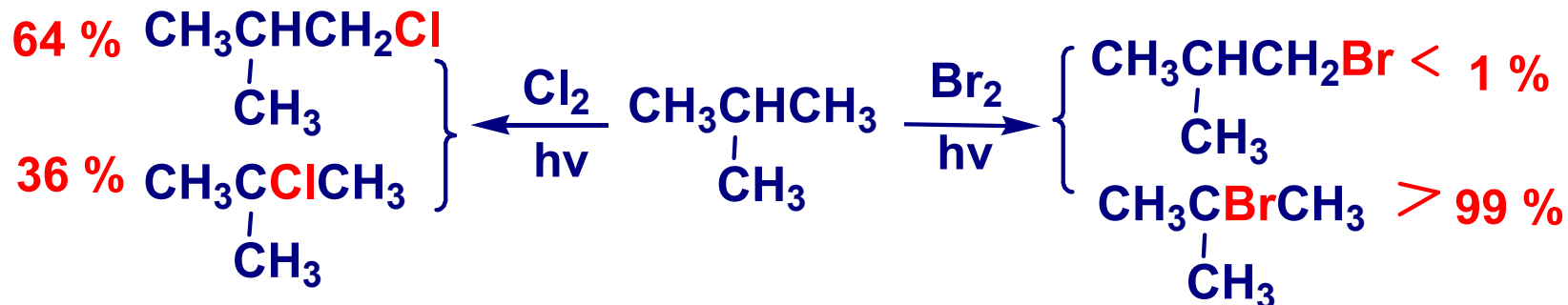
烷烃与卤素进行卤化反应相对活性:





五、烷烃和环烷烃的化学性质

b. 选择性



卤原子的选择性: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$

a. 自由基的稳定性顺序为: $3^\circ\text{C}\cdot > 2^\circ\text{C}\cdot > 1^\circ\text{C}\cdot > \text{CH}_3\cdot$

b. H 的反应活性: 叔氢 > 仲氢 > 伯氢

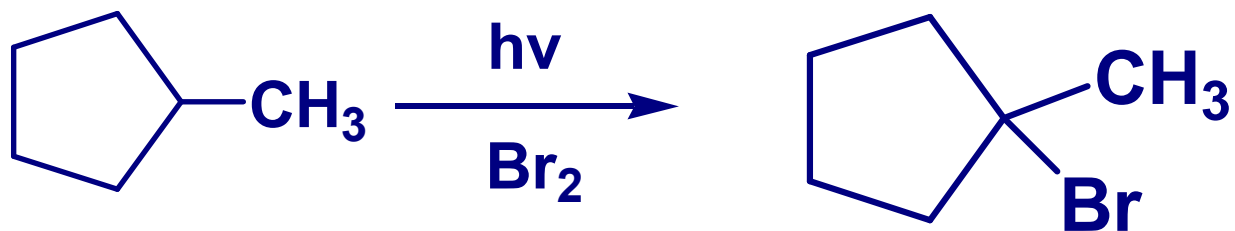
c. 卤素的活性: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

d. 卤原子的选择性: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$

一般活性越好, 选择性越差



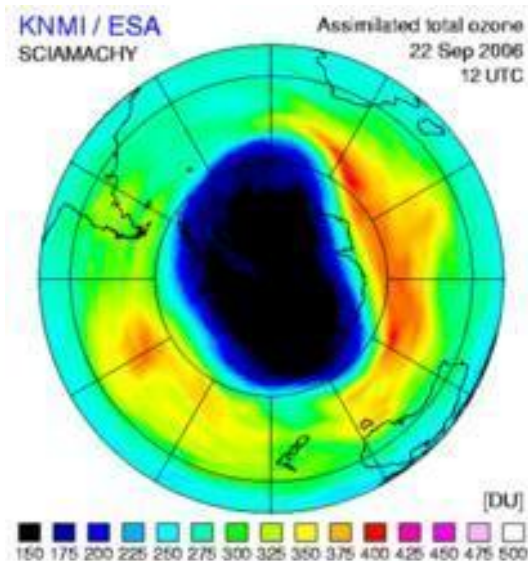
课堂练习





小常识：氟利昂 (氟氯烃)与臭氧层的破坏

臭氧层是指距离地球25-30公里处臭氧分子相对富集的大气平流层。它能吸收99%以上对人类有害的太阳紫外线，保护地球上的生命免遭短波紫外线的伤害。所以，**臭氧层被誉为地球上生物生存繁衍的保护伞。**



1984年, 英国科学家首次发现南极上空出现**臭氧洞**。大气臭氧层的损耗是当前世界上又一个普遍关注的**全球性大气环境问题**, 它同样直接关系到生物圈的安危和人类的生存。

小常识：氟利昂 (氟氯烃)与臭氧层的破坏



臭氧层破坏的危害



小常识：氟利昂 (氟氯烃) 与臭氧层的破坏



The Nobel Prize in Chemistry 1995

"for their work in atmospheric chemistry, particularly concerning the formation and decomposition of ozone"

(荷兰)



Paul J. Crutzen

(墨西哥)



Mario J. Molina



F. Sherwood Rowland

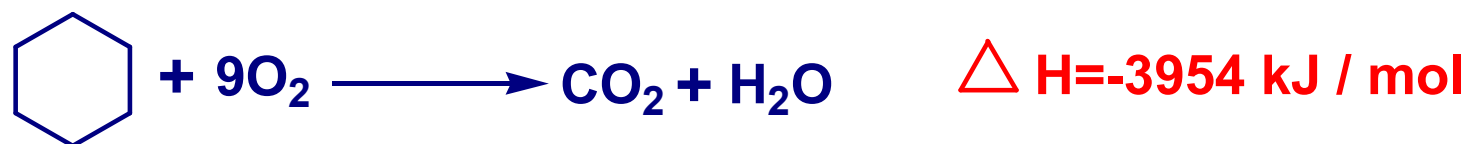
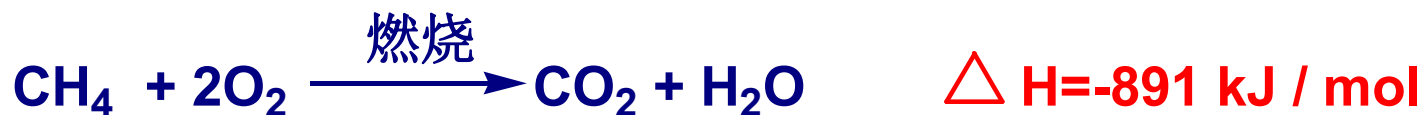
(美国)



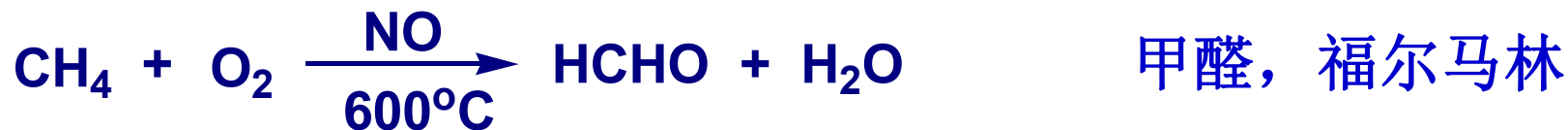
五、烷烃和环烷烃的化学性质

2. 氧化反应 (oxidation reaction)

完全燃烧



不完全燃烧

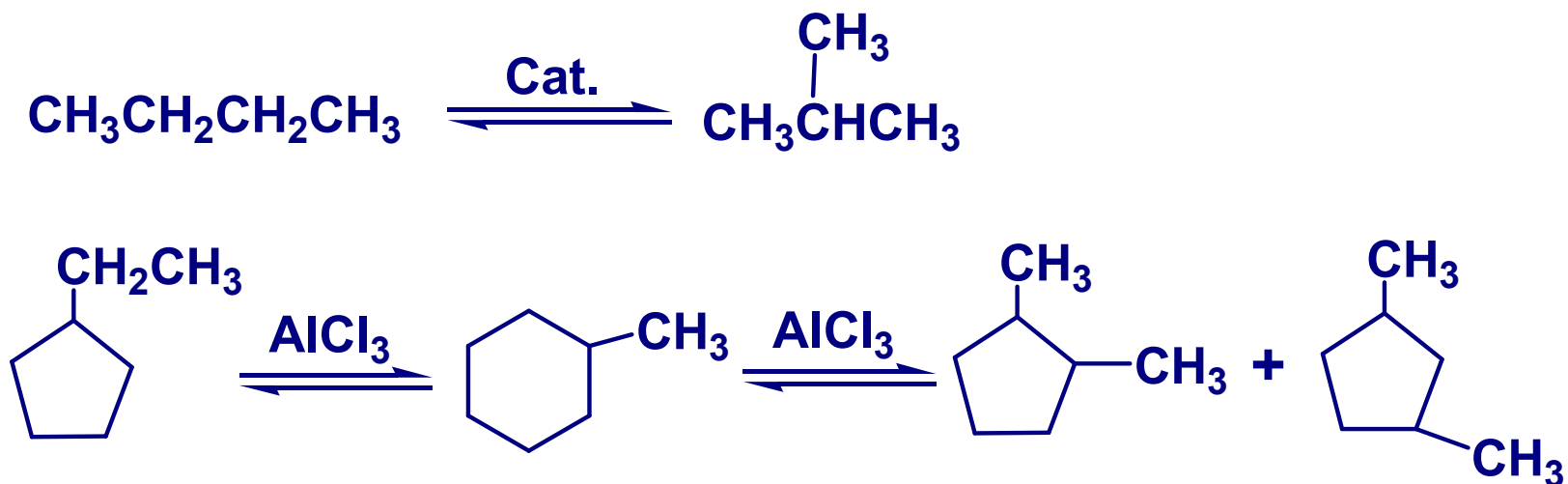




五、烷烃和环烷烃的化学性质

3. 异构化反应 (isomeration reaction)

由一个化合物转变成其异构体的反应叫做异构化反应



炼油工业中利用异构化反应，使石油馏分中的直链烷烃异化为支链烷烃以提高汽油质量（提高辛烷值）。



五、烷烃和环烷烃的化学性质

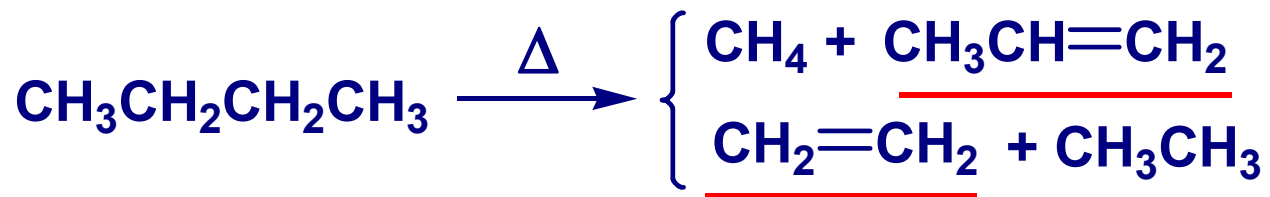
4. 裂化反应 (cracking reaction)

烷烃和环烷烃在没有氧气的存在下进行的热分解反应。

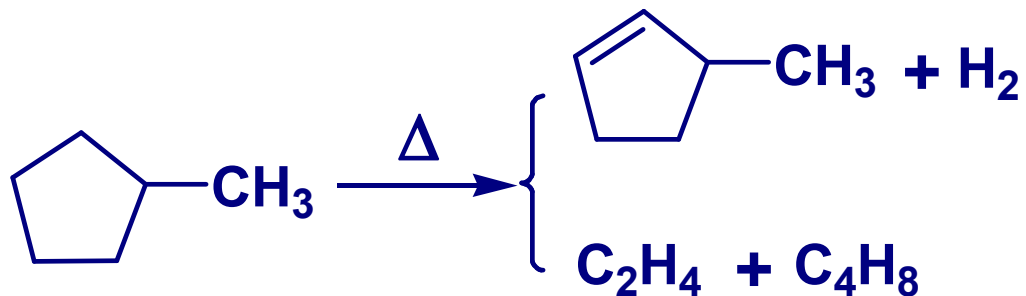
热裂化：500~700℃，一定压力。

催化裂化：在催化剂作用下，450 ~ 500℃，常压。

裂解：高于700 °C 的深度裂化。



重要的化工原料

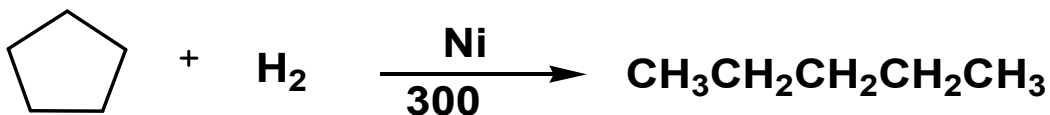
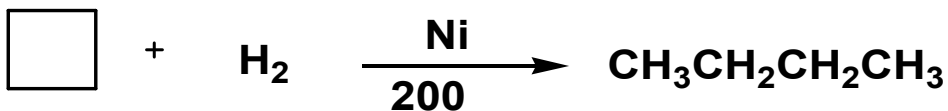
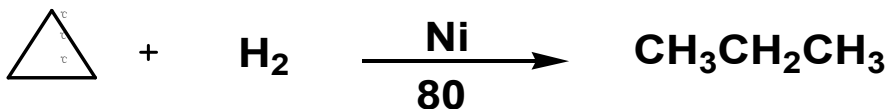




五、烷烃和环烷烃的化学性质

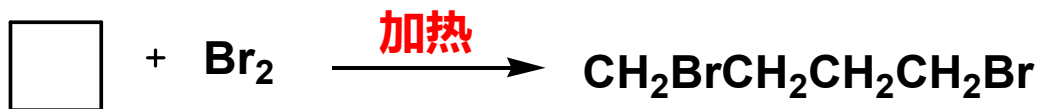
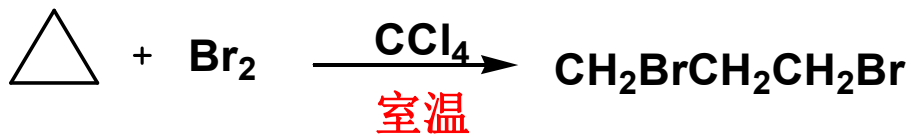
※ 5. 小环环烷烃的加成反应

a. + H₂ (addition of hydrogen)



Difficult !

b. + Br₂ (addition of bromine) :

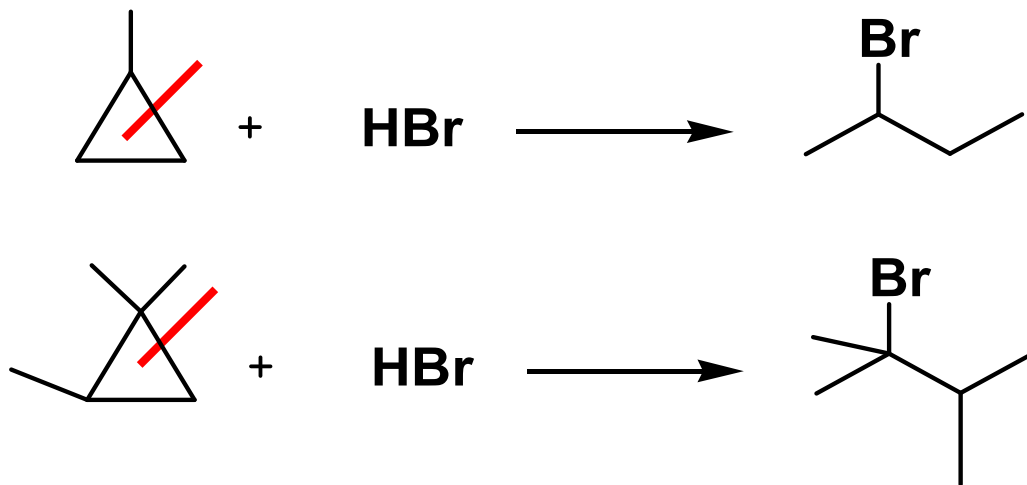


环戊烷以上难与卤素加成，温度再升高发生的是自由基取代反应。



五、烷烃和环烷烃的化学性质

c. + HBr (addition of hydrogen halide) ✕



- ★ 环的破裂发生在含氢最多和含氢最少的两个碳原子之间
- ★ 卤化氢的加成时，氢加在含氢多的碳原子上，卤素加在含氢少的碳原子上。



第二章 烷烃和环烷烃

- 烷烃和环烷烃的通式和构造异构
- 烷烃和环烷烃的命名
- 烷烃和环烷烃的结构
- 烷烃和环烷烃的构象
- 烷烃和环烷烃的物理性质
- 烷烃和环烷烃的化学性质
- ➡ ■ 烷烃和环烷烃的主要来源

重点：命名、结构、构象、物理性质、化学性质
难点：烷烃和环烷烃的构象



六、烷烃和环烷烃的主要来源

烷烃和环烷烃的主要来源： 石油和天然气。

天然气主要成分： 通常75%甲烷，15%乙烷，5%丙烷，
其余为高级烷烃。

用途： 天然气可用作化工原料，也可直接作为燃料。

石油的成分： 各种烃类（开链烷烃、环烷烃和芳烃）复杂的混合物。

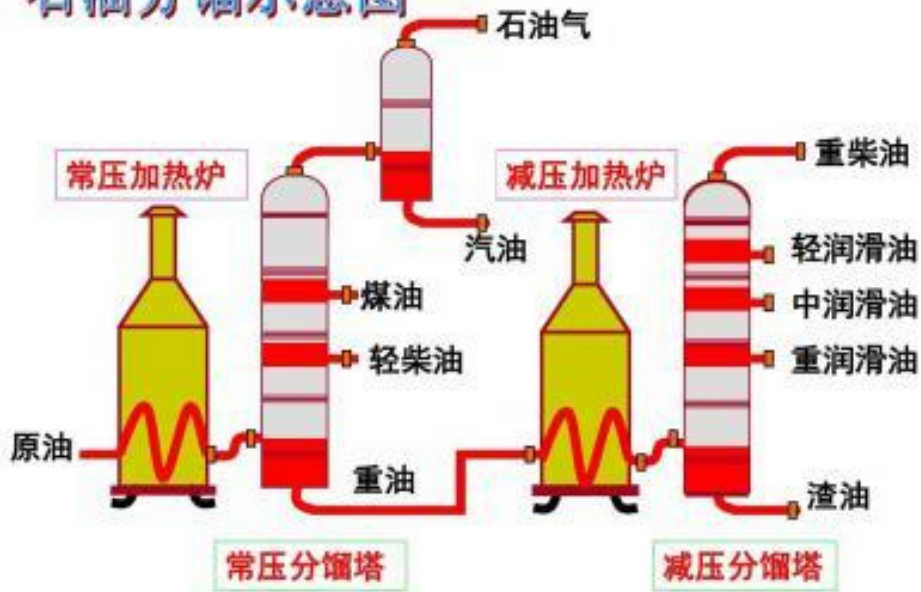
油田开采出的原油通常是深褐色的粘稠液体，根据不同需要经分馏而得到各种不同的馏分。



六、烷烃和环烷烃的主要来源

原油的分馏过程：

石油分馏示意图



分
馏
柱

天然气 $C_1 \sim C_6$ 20°C

石油醚 $C_5 \sim C_6$ $20 \sim 60^\circ\text{C}$

汽油 $C_4 \sim C_{12}$ $40 \sim 200^\circ\text{C}$

煤油 $C_{10} \sim C_{16}$ $175 \sim 275^\circ\text{C}$

柴油 $C_{15} \sim C_{20}$ $250 \sim 400^\circ\text{C}$

润滑油 $C_{18} \sim C_{22}$ 300°C 以上

沥青 (不挥发物)

原油



本章小结

1. 烷烃和环烷烃的命名；
2. 烷烃(乙烷，丁烷)和环烷烃(环己烷)的构象；
3. 烷烃和环烷烃的结构对其物理性质的影响；
4. 烷烃自由基取代反应机理及影响因素；
5. 小环烷烃的加成反应。