

## 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

卤素与甲烷的反应活性次序： $\text{F}_2$ （爆炸） $> \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ （不反应）。

$$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{h\nu} \text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{Cl} + (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$$

$$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow[127^\circ\text{C}]{h\nu} \text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{Br} + (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$$

64% 36%  
 < 1% > 99%

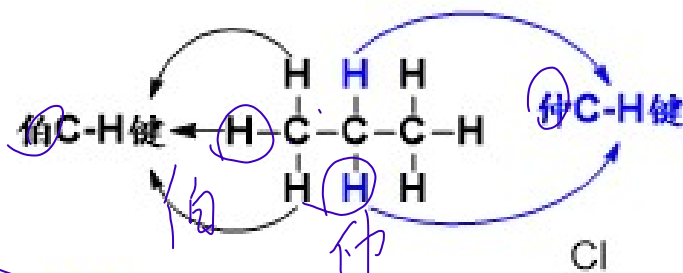
25 °C 127 °C  
 反应活性:  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$   
 反应选择性:  $\text{Cl}_2 < \text{Br}_2$

不同的C-H键反应活性有差异？

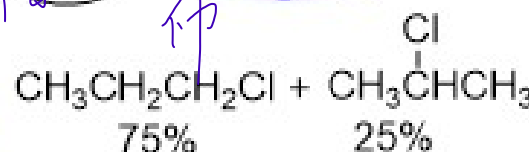
## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

丙烷：含有6个伯C-H键  
2个仲C-H键  
两种C-H键的比例：3:1

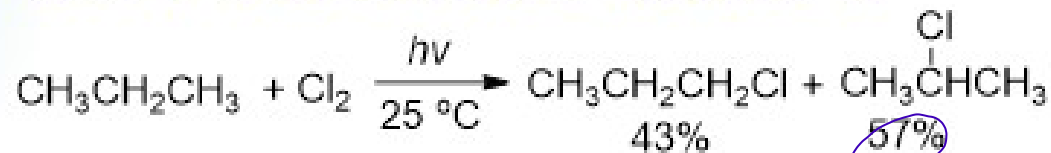


如果C-H键的反应活性是一样的，  
生成两种一氯代物的比例应该是：



确实说明反应活性不同

实际上，丙烷在光照下发生一氯代反应时：



产物比率说明：不同种类C-H键的反应活性是不一样的，仲氢的活性比伯氢的活性大。

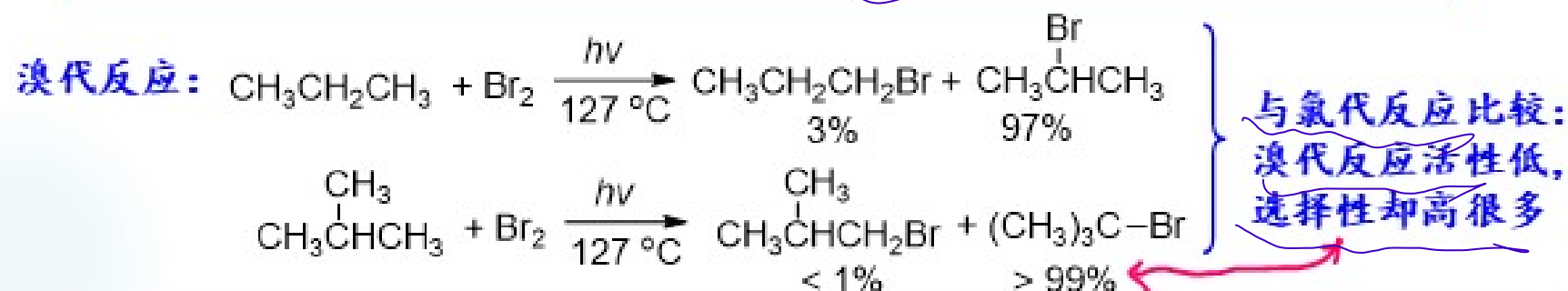
伯碳连的叫伯氢  
仲碳连的叫仲氢

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

相对活性： $\frac{\text{仲氢活性}}{\text{伯氢活性}} = \frac{57/2}{43/6} = 4:1$  类似地，可以推知叔氢与伯氢活性之比约为5:1

光照下氯代，氢原子的反应活性顺序：叔氢 > 仲氢 > 伯氢，比例：5:4:1



光照下溴代，氢原子的反应活性顺序：叔氢 > 仲氢 > 伯氢，比例：~1600:82:1

只有在高温 (如  $T \geq 450^\circ\text{C}$ ) 时，叔氢、仲氢、伯氢的反应活性接近1:1:1。

烷烃卤代为什么会有这些特点？是如何发生的？

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

#### 2. 卤代反应机理

反应机理 (reaction mechanism) 就是对反应中化学键所有变化的详细的逐步描述，又称为反应历程。了解反应机理，可以使我们认清反应的本质，从而达到控制和利用反应的目的。

关于甲烷与氯气反应的过程，主要有如下几个实验事实：

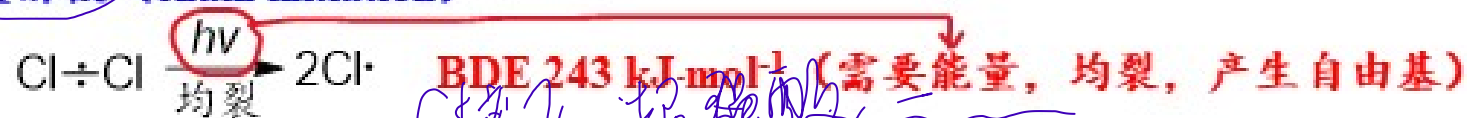
- 甲烷和氯气在暗处不起反应，但当加热超过250℃也能很快发生反应。  $T$
- 室温时紫外光照射下也易发生反应，但停止光照反应即停止。  $h\nu$
- 少量氧气的存在会抑制反应的发生，但过一段时间后，反应又可正常进行，时间推迟的长短与氧气的含量有关。
- 有20%的乙烷、丙烷等更高级烷烃或其氯代产物生成。

## 2. 烷烃和环烷烃

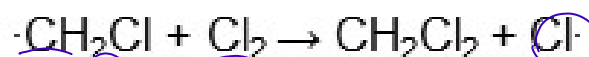
### 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

研究表明——甲烷氯代是通过自由基历程实现的，反应机理如下：

#### (1) 链引发阶段 (chain initiation)



#### (2) 链传递 (转移) 阶段 (chain propagation)



链锁反应！

每一步反应都消耗一个活性自由基，又为下一步反应产生了另一个高活性自由基。

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

#### (3) 链的终止阶段 (chain termination)

所有的原料、自由基被消耗殆尽，不再产生。

只要是自由基，就能两两结合



.....

甲基自由基和氯自由基结合产生氯甲烷

两个甲基自由基结合产生乙烷

甲基自由基和乙基自由基结合产生丙烷

若是两个甲基自由基碰撞可以产生乙烷，如果甲基自由基和乙基自由基碰撞可以产生丙烷；若乙烷、丙烷分别与氯原子碰撞就会生成乙烷氯代产物和丙烷氯代物。以此类推，就可能产生更多高级烷烃的氯代物。

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

氧气在这个链锁反应中的作用：

氧气会减缓反应，因为它的活性很大，可以与甲基自由基反应生成一个新的自由基，但是这个新的自由基的活性却比甲基自由基差得多，导致反应很难继续下去。

像氧气那样能使反应减缓的物质，即使它的含量不多也能有所作用，这是链锁反应的一大特点，也是我们判别反应是否为链锁反应过程的一个重要线索。因此氧气又称为抑制剂 (inhibitor)。

反应被抑制进行的那段时期为抑制期，过了抑制期，氧气都消耗了，链锁反应常常又正常进行了。

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

小结：

- (1) 在链的引发阶段，吸收能量产生活泼中间体——自由基。
- (2) 在链的传递阶段，每一步消耗一个自由基，同时产生另一个自由基。
- (3) 在链的终止阶段，自由基被消耗和不再产生了，释放能量。

一切有利于自由基产生和传递的因素都有利于反应！

Free radical

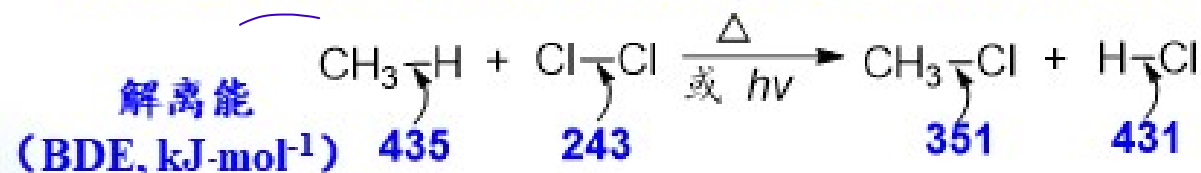


## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

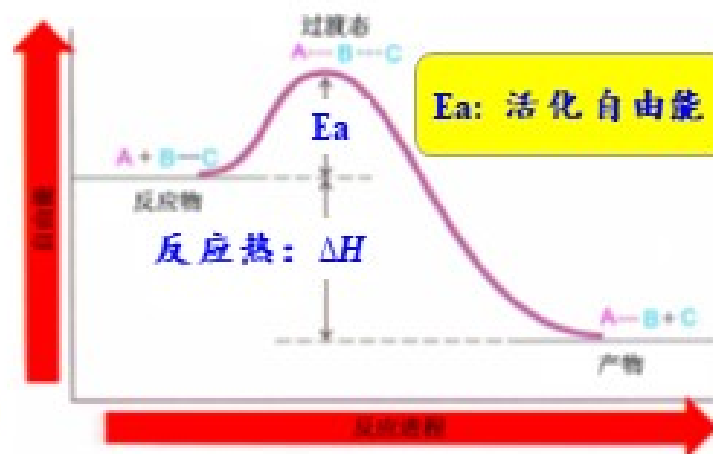
#### 3. 卤代反应的反应热和活化能

研究一个反应的机理，除了要注意有机化合物的生成外，反应中能量的变化也是非常重要的。它不仅影响着反应的快慢，更可决定反应能否发生。



$$\begin{aligned} \text{反应热: } \Delta H &= \text{吸收的能量} - \text{释放的能量} \\ &= (435 + 243) - (351 + 431) \\ &= -104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

尽管甲烷氯代是放热反应，但仍需要一定的活化能才能发生反应，即需要光照或者加热到250 °C以上氯代反应才能发生。



## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

又如：链增长阶段，为什么不发生：

$$\begin{cases} \text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}\cdot \\ \text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \cdot\text{Cl} \end{cases}$$

而是发生： $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HCl}$

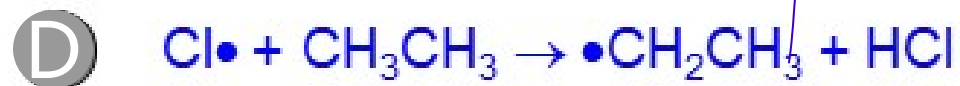
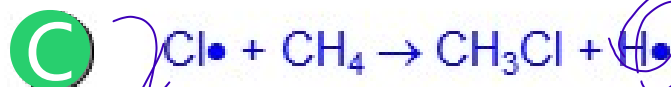
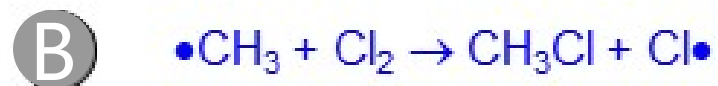
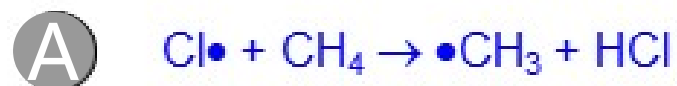
$\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}\cdot$   $\Delta H = 435 - 351 = 84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  吸收热量：84 kJ·mol<sup>-1</sup>

$\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HCl}$   $\Delta H = 435 - 431 = 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  吸收热量：4 kJ·mol<sup>-1</sup>

在这两个可能的竞争反应中，分子实际上进行的总是一种能量上最有利、最容易发生的过程，即  $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HCl}$ 。

单选题 1分

下列哪个机理是错误的？



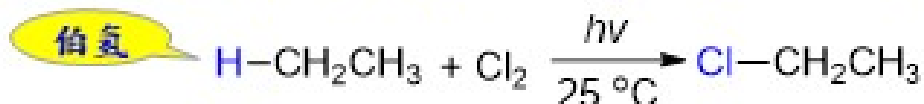
## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.1 烷烃：烷烃的化学性质

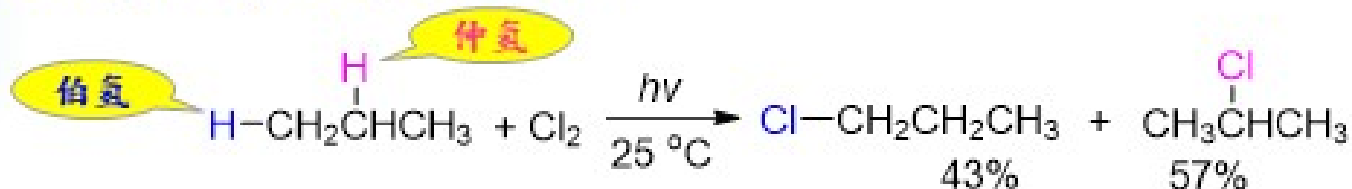
#### 4. 卤代反应的取向与自由基的稳定性

“烷烃发生卤代反应时，不同C-H键的反应活性是不一样的”

甲烷或乙烷发生单卤代时，仅生成一种产物。例如：



丙烷的单卤代，生成两种异构体：



卤代反应的取向：分子中若含有不同种类的氢原子，发生取代时反应活性有差异。