

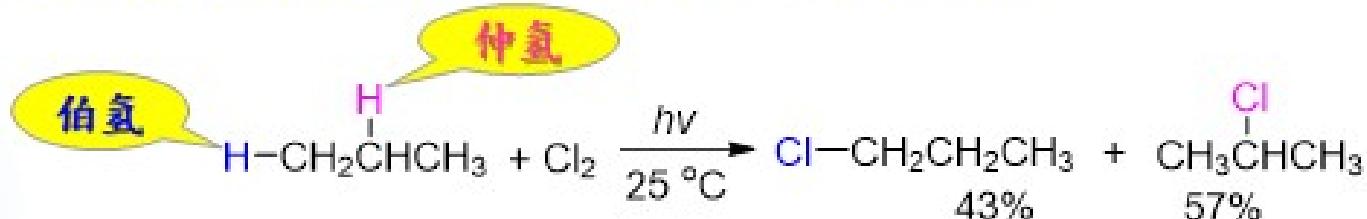
2. 烷烃和环烷烃

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

卤代反应的取向：分子含有不同种类的氢原子，发生取代时反应活性的差异。

例如，丙烷的发生单卤代时，会生成两种异构体：



烷烃卤代反应的决速步骤是烷基自由基的产生。因此，生成碳自由基的难易决定了卤代反应的取向。

2. 烷烃和环烷烃

2.1 烷烃：烷烃的化学性质

C-H键均裂时，解离能越小，生成的自由基越稳定

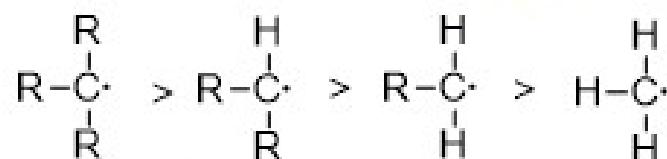


易
解
离

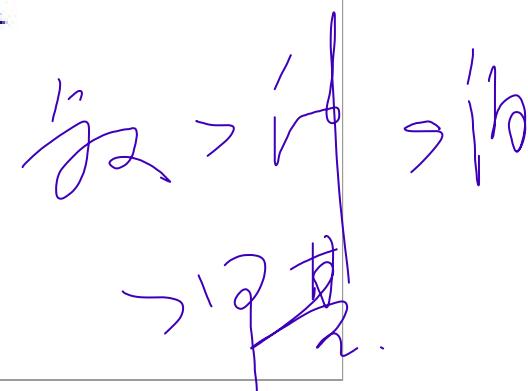
形成各种烷基自由基所需能量： $\cdot\text{CH}_3 > \cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 > \cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$

甲基自由基 伯自由基 仲自由基 叔自由基
 1°自由基 2°自由基 3°自由基

自由基稳定性：



叔自由基>仲自由基>伯自由基>甲基自由基

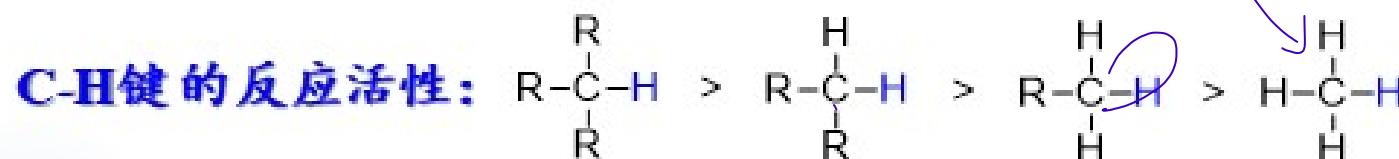


2. 烷烃和环烷烃

2.1 烷烃：烷烃的化学性质



物理学原理：“越稳定的越易生成”！



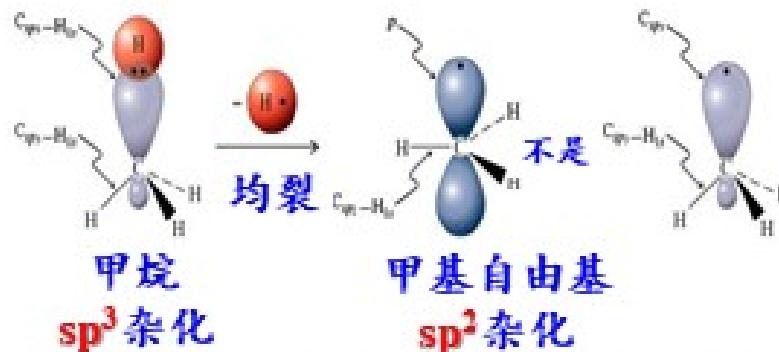
叔氢 (3°H) > 仲氢 (2°H) > 伯 (1°H) > 甲烷氢

2. 烷烃和环烷烃

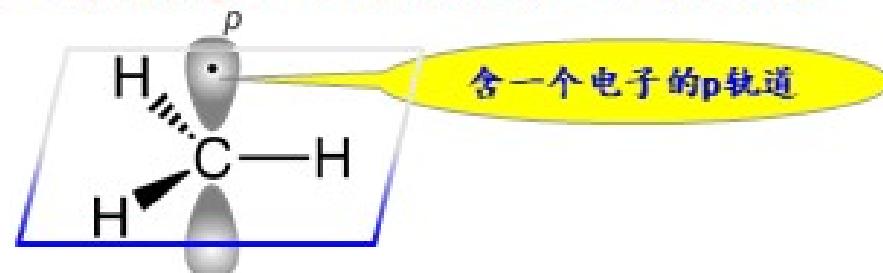
2.1 烷烃：烷烃的化学性质

甲基自由基的产生

改变了C的杂化方式：



甲基自由基的结构特点：近平面型，三个C-H σ 键在一个平面上。



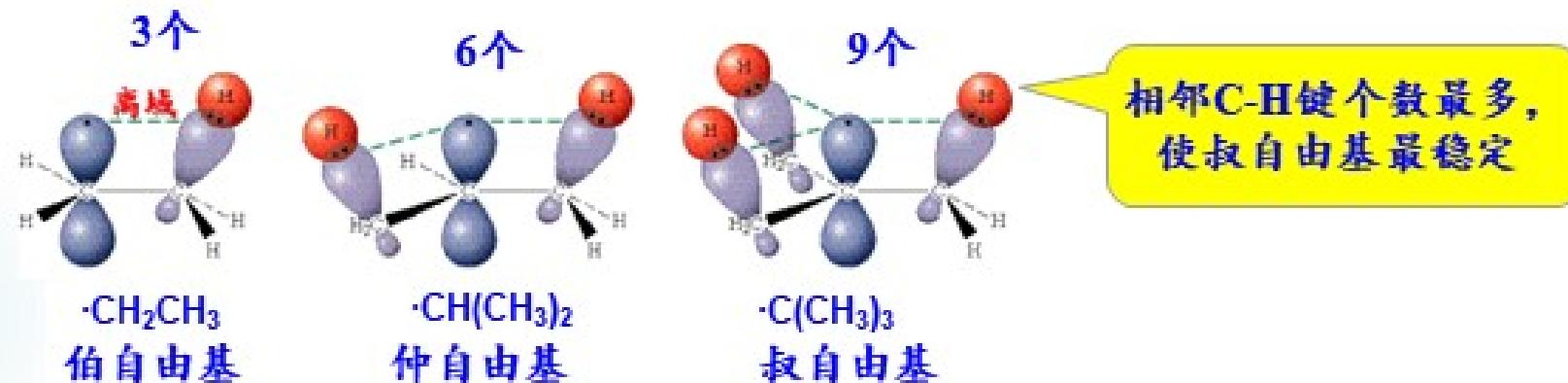
如何让缺电子的碳自由基变得相对稳定一点？

2. 烷烃和环烷烃

2.1 烷烃：烷烃的化学性质

σ -p共轭效应：邻近C-H单键的成键电子可离域到部分空的p轨道。

这种电子效应可部分弥补碳自由基的缺电性，提高了它的稳定性。

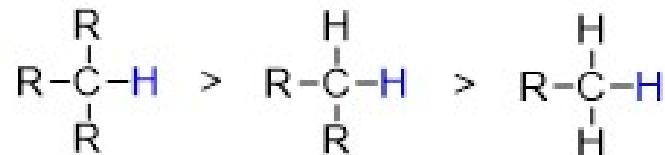


物理学原理：“越趋中性的越稳定”；“越稳定的越易生成”

2. 烷烃和环烷烃

2.1 烷烃：烷烃的化学性质

综合X₂和不同C-H键的反应活性：



氯代反应的相对活性：

5

4

1

溴代反应的相对活性：

1600

82

1

- ✓ 氯代反应中由于氯原子对三种氢原子的反应选择性并不太高，因此常常得到氯代异构体产物的混合物。
- ✓ 溴代反应时三种C-H键的相对活性之比为1600:82:1。由于活性差别如此之大，在同样的反应条件下，溴代反应的选择性就远远好于氯代反应。

2. 烷烃和环烷烃

2.1 烷烃：烷烃的化学性质

5. 反应活性与选择性

在整个有机化学学习过程中，我们应注意反应物的相对活性和反应的选择性：

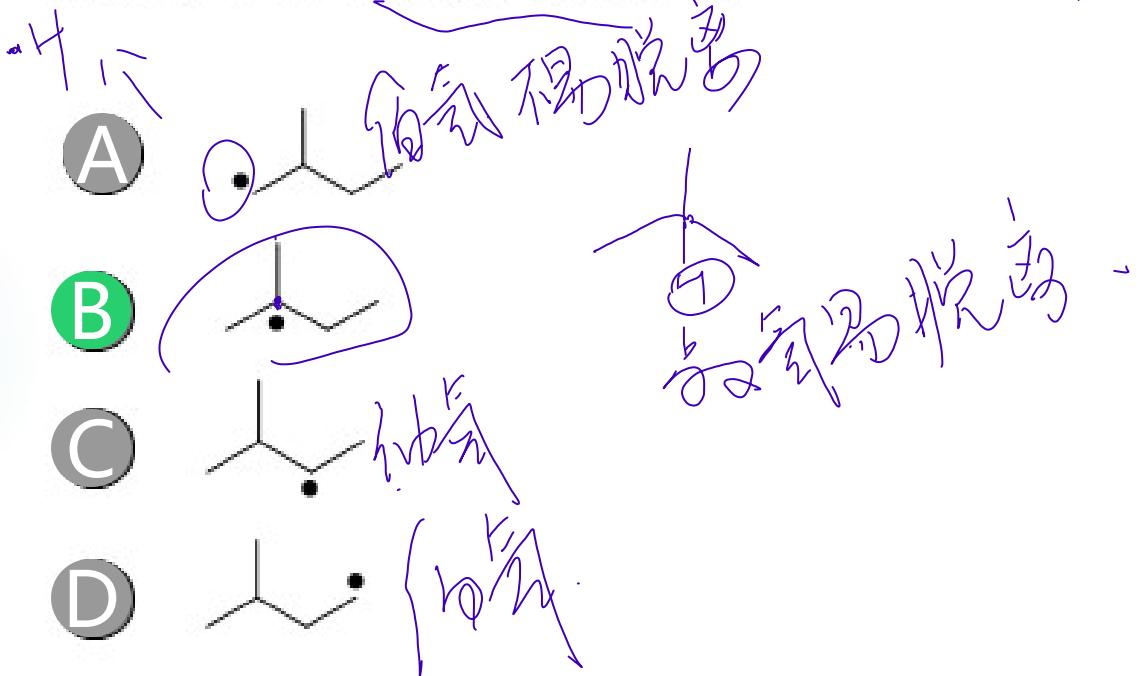
- (1) 各种试剂对同一有机化合物的反应活性。
- (2) 不同有机化合物对同一试剂的反应活性。
- (3) 同一有机分子中不同位置的原子或基团对同一试剂的相对反应活性。



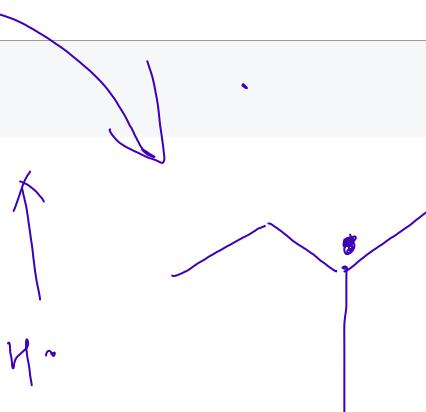
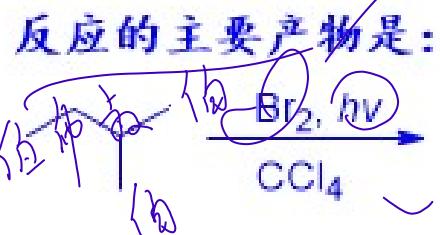
反应活性越强，氢越易被夺
形成自由基所需能量越低
形成自由基越容易

单选题 2分

下列自由基中，最稳定的是()



单选题 2分



A



B



C



D



2. 烷烃和环烷烃

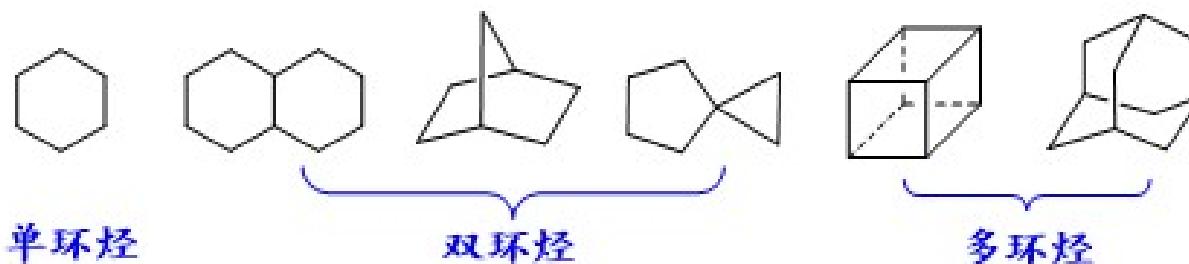
2.2 环烷烃

环烷烃 (cycloalkanes)：由碳和氢两种元素组成而性质与烷烃相似的碳环化合物。

环烷烃属于脂环烃，是相对于开链烷烃而言的。

环烷烃的通式： C_nH_{2n}

脂环烃还可以按照分子中所含碳环数目的不同，分为单环、双环和多环脂环烃。

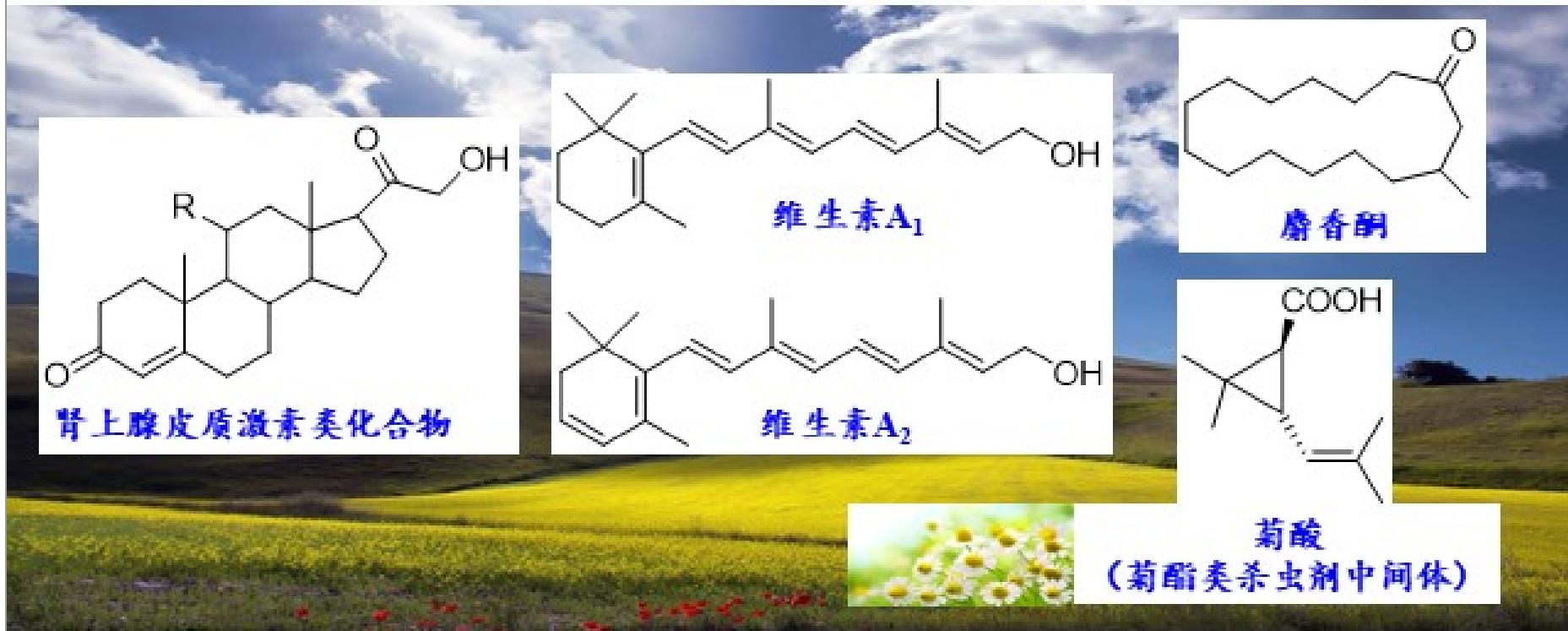


cytome Tak
Joker

2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃

自然界中存在的天然有机化合物多数含有环结构，目前已知的许多基本生命过程都与环状有机化合物密切相关。如果没有这些化合物，地球生命将不复存在。



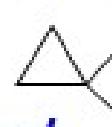
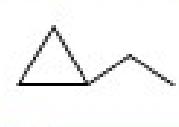
2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃

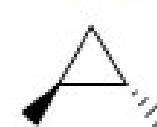
同分异构现象：与开链烷烃比较，更复杂，有构造异构和构型异构现象。

- ▶ 构造 (constitution) —— 分子中各原子之间连接的方式和次序 *之和*
- ▶ 构型 (configuration) —— 分子中各原子在空间的排布 *之积*

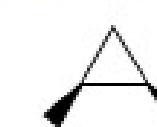
例如，分子式为 C_5H_{10} 的环烷烃，具有下列同分异构体：



构造异构



反式
(*trans*)



顺式
(*cis*)

构型异构

trans

cis

trans)

cis

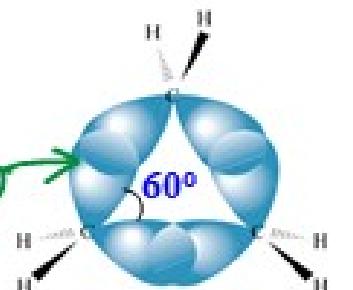
2. 烷烃和环烷烃

2.2.1 环烷烃的结构

2.2.1.1 环丙烷的结构

C: sp^3 杂化轨道成键

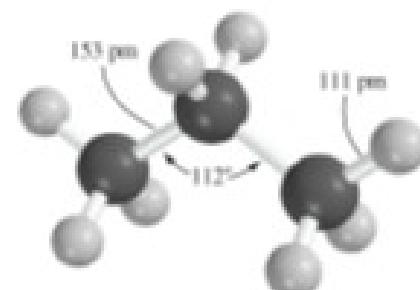
CC键不能自由旋转



环丙烷的结构



丙烷的结构



环丙烷骨架由三个碳原子组成，形状为平面等边三角形，每一个顶角均为 60°

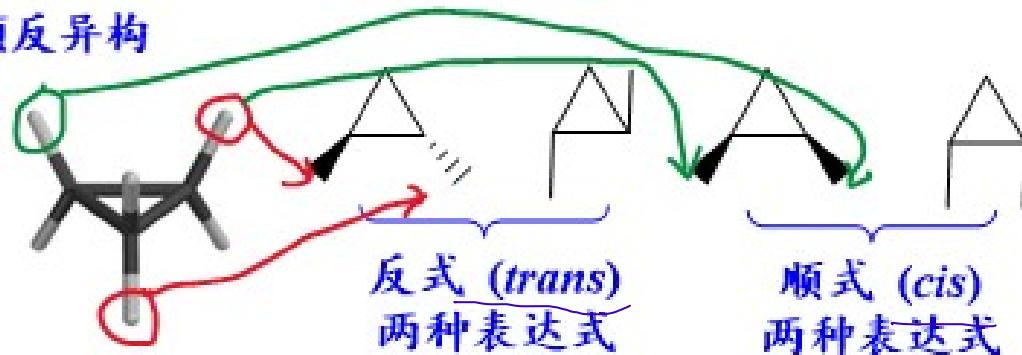
环丙烷的结构特点：环张力很大，容易开环。

2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的结构

2.2.1.2 环烷烃的构型异构——顺反异构

成因：C-C键不能自由旋转；
同一个C上键合不同基团。



两个甲基位于三元环平面两侧的是反式 (trans) 异构体，位于三元环同一侧的是顺式 (cis) 异构体。

三元环组成了一个刚性的平面，环上两个碳原子间的键不能像开链烷烃那样自由旋转，因此取代在三元环不同碳上的两个甲基存在着位于平面同侧还是异侧的立体关系，这种现象称为顺反异构现象 (cis-trans isomerism)。

isomer

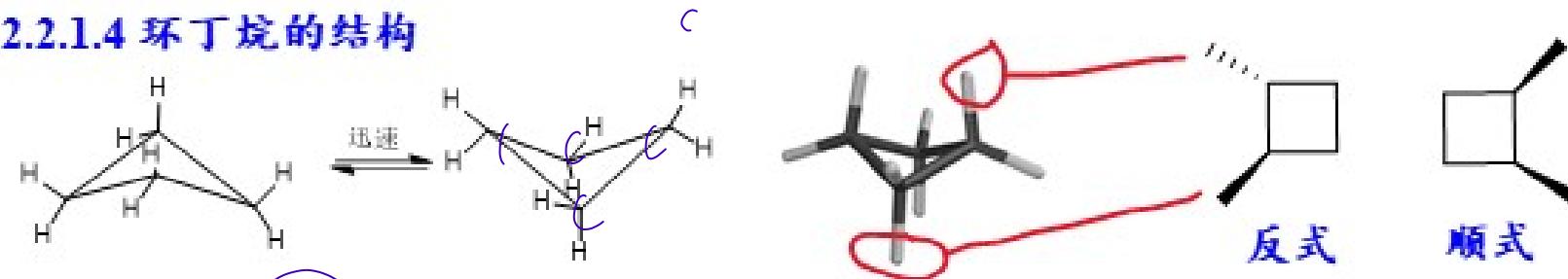
isomer

王浩然 & 张伟

2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的结构

2.2.1.4 环丁烷的结构



事实上，环丁烷分子结构是非平面型的“蝶式”形状，可改善环张力，稳定性比环丙烷有提高。

如何数字化评估环烷烃的稳定性？

根据环烷烃的燃烧热数值加以衡量：燃烧热越小，稳定性越高。

2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的结构

环 烷 烃	总张力能 / (kJ·mol ⁻¹)	每个CH ₂ 的燃烧热 / (kJ·mol ⁻¹)
环丙烷	115	697.1
环丁烷	110	682.2
环戊烷	27	664.0
环己烷	0	658.6
环庚烷	27	662.3
环辛烷	42	663.6
环壬烷	54	664.6
环癸烷	50	663.6
环十五烷	0	658.6
开链烷烃	0	658.6

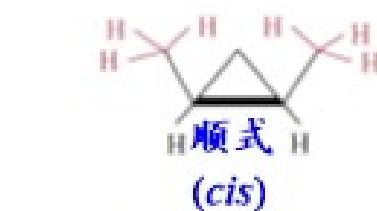
没有张力
的环烷烃

环越小越不稳定，五元环、六元环是稳定的，大环也是稳定的。

环张力
J

2. 烷烃和环烷烃

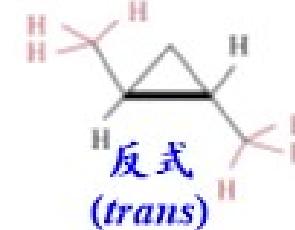
2.2 环烷烃：环烷烃的结构



燃烧热：3371 kJ/mol

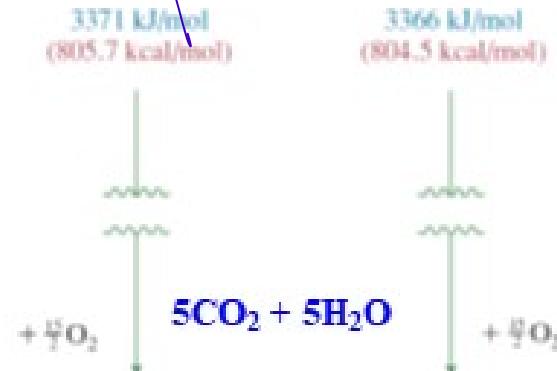


顺式和反式的燃烧热相差5 kJ/mol



燃烧热：3366 kJ/mol

稳定性：反式 > 顺式



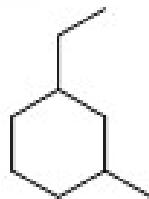
2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的命名

2.2.2 环烷烃的命名

2.2.2.1 单环烃的命名

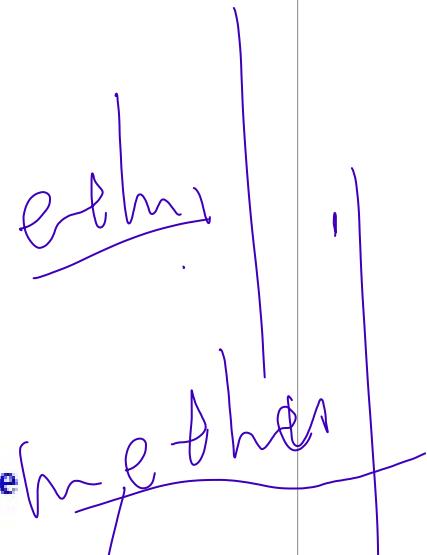
- 与烷烃相似，以碳环作为母体，在同碳数的开链烃名称前面冠以“环”字来命名，环上侧链作为取代基命名。
- 环上碳原子的编号也是以“取代基最小位次”为原则。
- 当取代基不止一个时，按取代基英文名称首字母顺序排列。



1-乙基-3-甲基环己烷
1-ethyl-3-methylcyclohexane



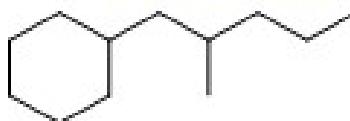
反-1,2-二甲基环丙烷
trans-1,2-dimethylcyclopropane



2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的命名

✓ 若取代基比环结构更复杂，环烷基也可作取代基，而改以烷基链为母体命名。

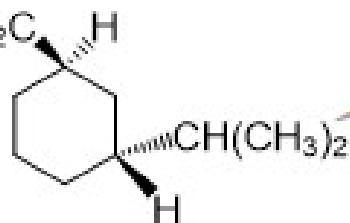


1-环己基-2-甲基戊烷

1-cyclohexyl-2-methylpentane

练习：

丙基, propyl



异丙基, iso-propyl

反-1-异丙基-3-丙基环己烷

trans-1-isopropyl-3-propylcyclohexane

2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的命名

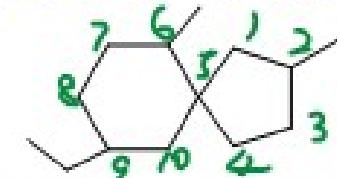
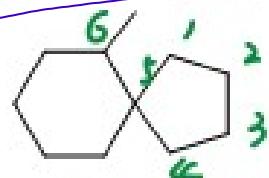
2.2.2.2 螺环化合物的命名

螺环化合物 (spirocyclic compounds)：两个环共享一个碳原子的多环烃。



螺环烃的命名：

- ✓ 环的编号从与螺原子相邻的碳原子开始，“小环通过螺原子编到大环”，根据螺环上碳原子的总数而称其为螺某烷。
- ✓ 在螺字后面加方括号，内用阿拉伯数字表明小环和大环上碳原子的数目，该数字不包括螺碳原子，“先小环、后大环”，数字之间也用下角圆点隔开。



(P2 行成? 有异议)

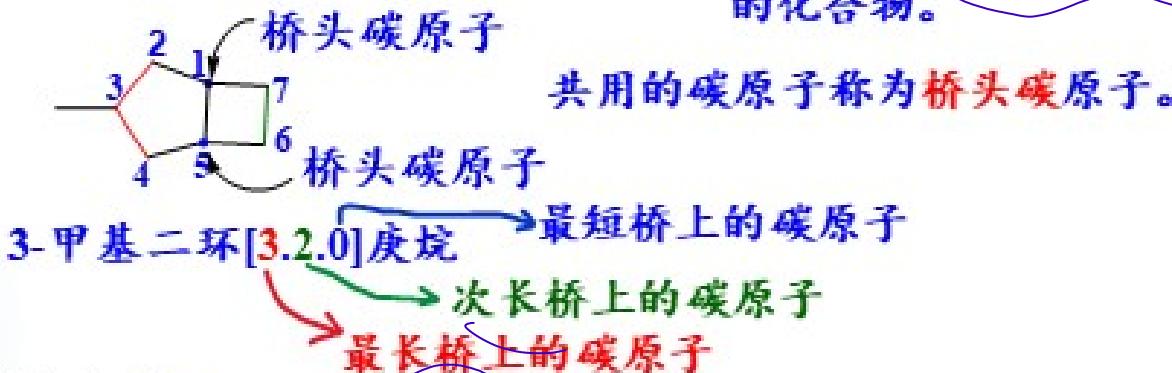


2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的命名

2.2.2.3 桥环化合物的命名

桥环化合物 (bridged ring compounds) : 两个及以上碳原子被两个及以上环共有的化合物。

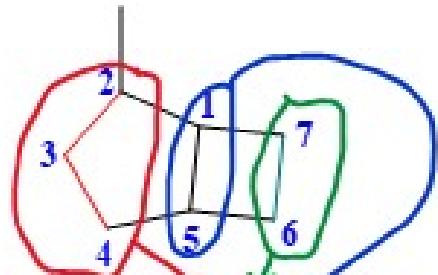


桥环烃的命名：

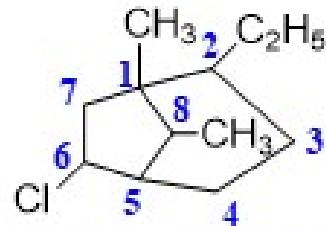
- ✓ 环的编号从一个桥头碳原子开始，“最长的桥编到另一个桥头碳原子”，再“次长的桥编号至第一个桥头碳”，依次递减编号。
- ✓ 用阿拉伯数字从大到小指出每一个碳桥上除了桥头碳的碳原子数，数字之间在右下角用圆点隔开。

2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的命名

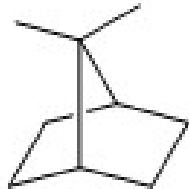


2-甲基二环[3.2.0]庚烷



6-氯-2-乙基-1,8-二甲基二环[3.2.1]辛烷

练习：命名化合物



7,7-二甲基二环[2.2.1]庚烷

2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的性质

2.2.3 环烷烃的性质

2.2.3.1 环烷烃的物理性质

环烷烃的性质与开链烷烃相差不大。一般而言，它们的沸点和熔点比开链烷烃略高，相对密度也比相应烷烃略大，但仍比水轻。

名 称	熔点 / °C	沸点 / °C (0.1 MPa)	相对密度
环丙烷	-127	-33	0.689
环丁烷	-80	13	0.689
环戊烷	-94	49	0.746
环己烷	6.5	81	0.778
环庚烷	-12	118	0.810
环辛烷	14	151	0.830
甲基环戊烷	-142	72	0.749
甲基环己烷	-126	100	0.769

2. 烷烃和环烷烃

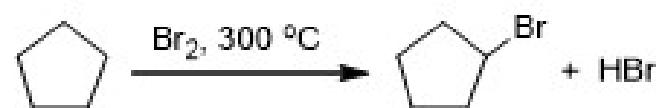
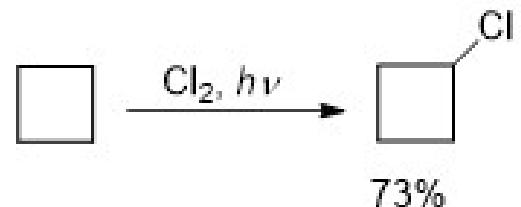
2.2 环烷烃：环烷烃的性质

2.2.3.2 环烷烃的化学性质

环烷烃可以发生类似烷烃的C-H键的自由基取代反应，但不易被氧化；也可以发生类似烯烃的开环加成反应，小环化合物、特别是环丙烷容易发生开环加成反应。

1. 取代反应：

环丁烷、环戊烷或高级的环烷烃与卤素作用发生取代反应。

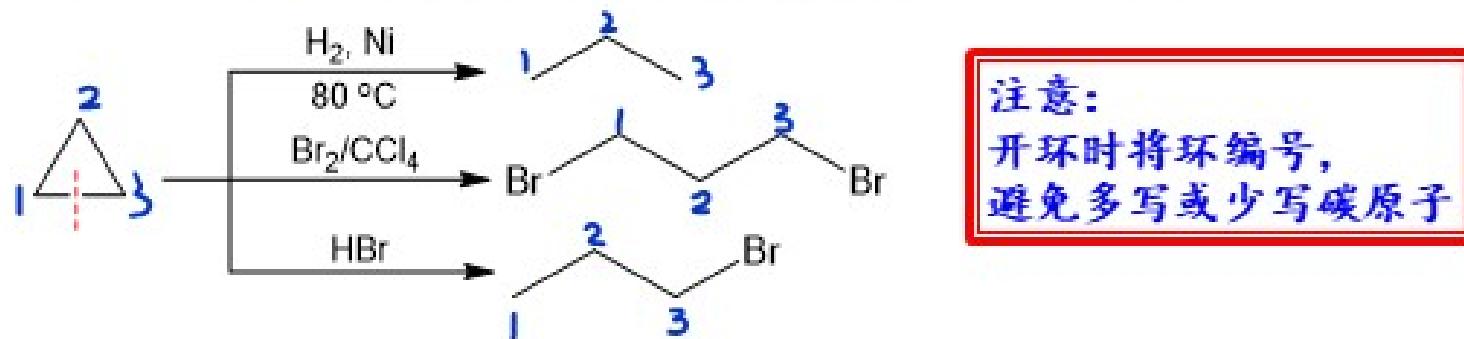


2. 烷烃和环烷烃

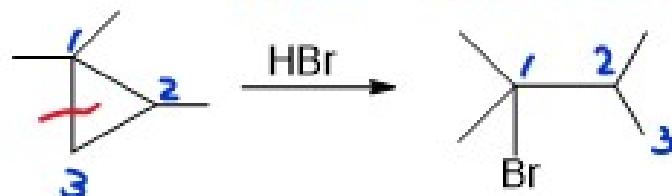
2.2 环烷烃：环烷烃的性质

2. 加成反应：

环丙烷可以取代，但更容易发生各种加成反应，碳环骨架因C-C键断裂而开环。



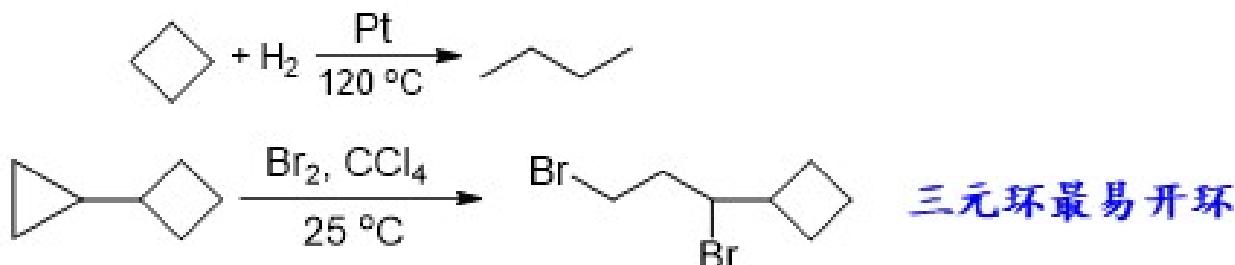
不对称环丙烷的开环方式：取代基最多的C和最少的C之间的C-C键断裂，
卤原子加到含氢比较少的碳原子上。



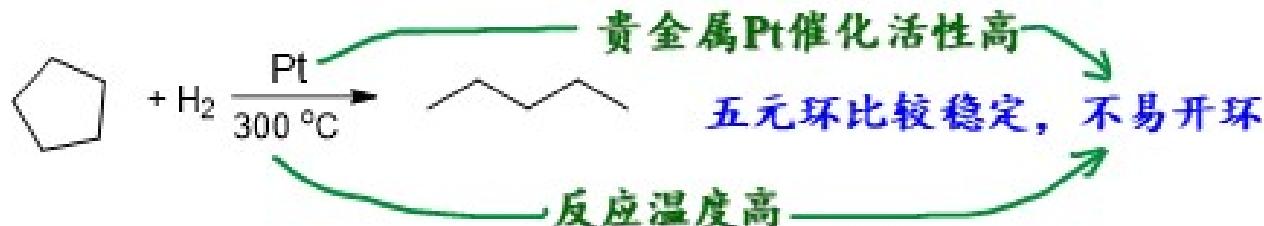
2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的性质

环丁烷的开环反应不如环丙烷那么容易。例如，在贵金属Pt催化下需加热才能与氢气发生开环加氢反应；与溴在常温下也不反应，必须加热才能开环。



更稳定的环戊烷开环反应活性更低。例如，在贵金属Pt催化需要加热到300 °C 才会与氢气作用。环己烷则难与氢气发生加成。

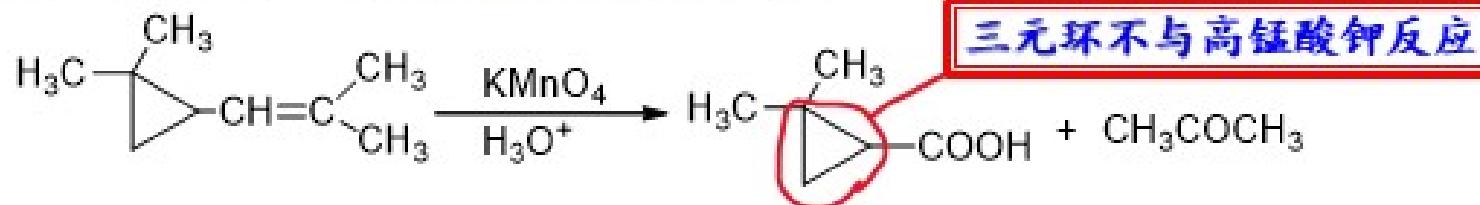


2. 烷烃和环烷烃

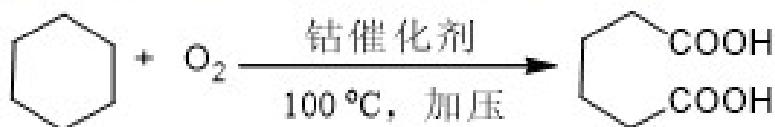
2.2 环烷烃：环烷烃的性质

3. 氧化反应

常温下，小环不与高锰酸钾反应。所以，可用高锰酸钾水溶液来鉴别烯烃与环烷烃，现象：溶液颜色由紫红色变为无色。



在加热时遇强氧化剂作用或经催化氧化时，环会破裂生成二元羧酸。



这是目前工业合成己二酸的主要方法之一，己二酸是合成尼龙66的主要单体，还可用于聚氨酯、润滑剂、纺织品处理剂、农药、香料、粘合剂等的生产。

2. 烷烃和环烷烃

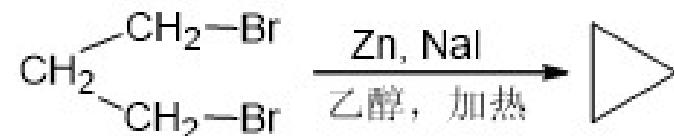
2.2 环烷烃：环烷烃的来源和制备

2.2.4 环烷烃的来源和制备

环烷烃主要来自于石油的分馏组分。

合成脂环烃化合物通常有两个方法：

✓ 分子内的环化反应 (cyclization)



✓ 分子间反应构建碳环骨架



详见：二烯烃