

2. 烷烃和环烷烃

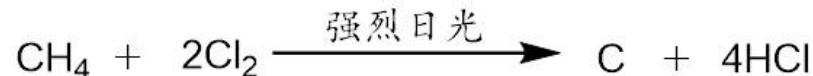
2.1 烷烃：烷烃的化学性质

2.1.6.4 取代反应

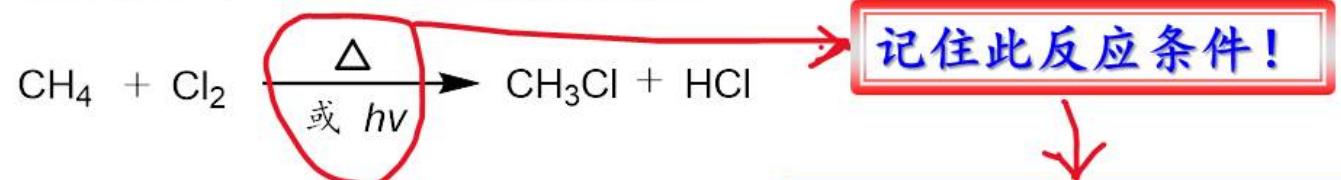
1. 卤代反应

以甲烷为例：

如果在强光照射下，甲烷与氯会剧烈燃烧生成碳和氯化氢。



如果是加热至 250°C 以上或者紫外光照($h\nu$)，甲烷与氯发生取代反应生成氯化氢和氯甲烷(CH_3Cl)，此反应称为氯代反应。



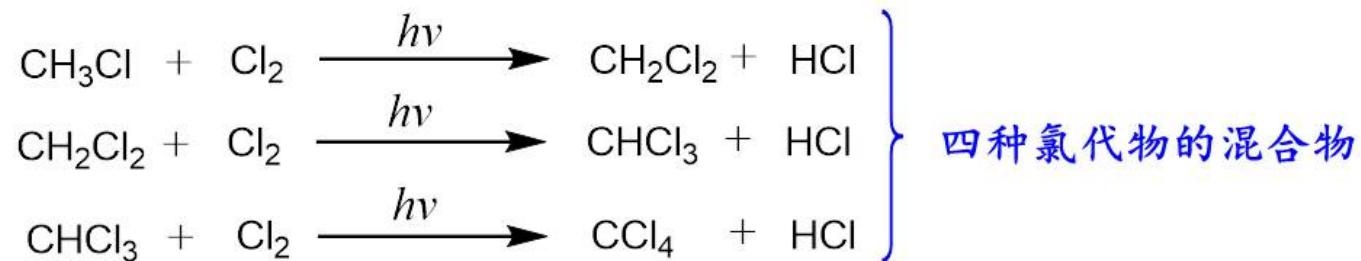
记住此反应条件！

反应条件决定反应机理

烷烃的氯代反应条件：加热或者光照。

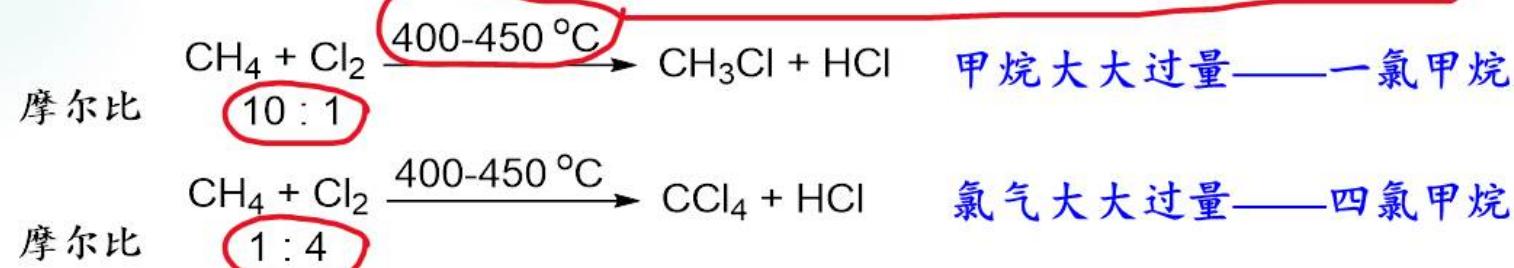
2. 烷烃和环烷烃

2.1 烷烃：烷烃的化学性质



氯甲烷（ CH_3Cl ）可以再发生取代反应，依次生成二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）、三氯甲烷（ CHCl_3 ）和四氯化碳（ CCl_4 ）。因此，甲烷的氯代反应可以生成四种氯代物。

在400°C以上，改变投料比可以控制反应进程，例如：反应温度影响大



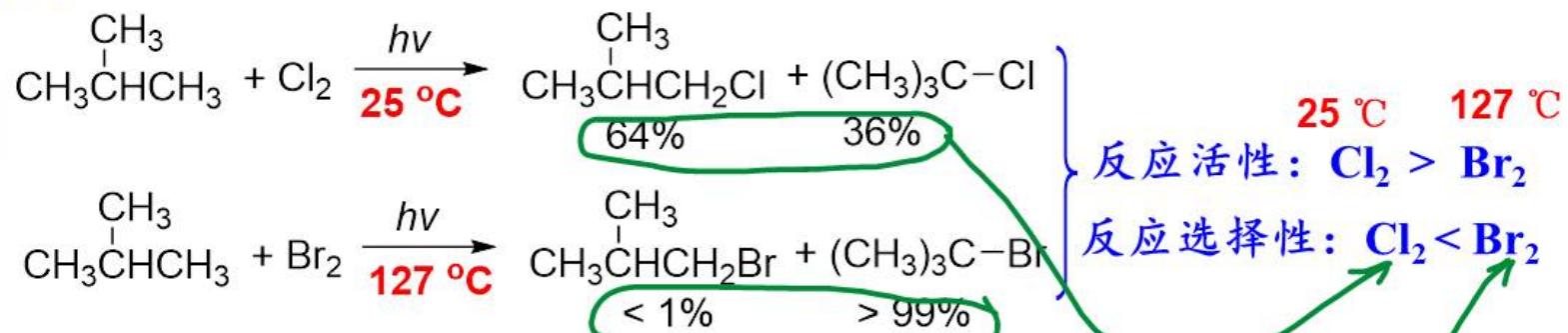
2. 烷烃和环烷烃

2.1 烷烃：烷烃的化学性质

除了氯代，甲烷也发生溴代反应，但不如氯代反应容易进行。甲烷的碘代反应更难进行，而且是可逆的，所以表观上甲烷和碘不发生反应。甲烷与氟的反应则相当剧烈，即使在黑暗中和室温的条件下也会产生爆炸现象，很难控制。

卤素与甲烷的反应活性次序： F_2 （爆炸） $>$ Cl_2 $>$ Br_2 $>$ I_2 （不反应）。

例如：

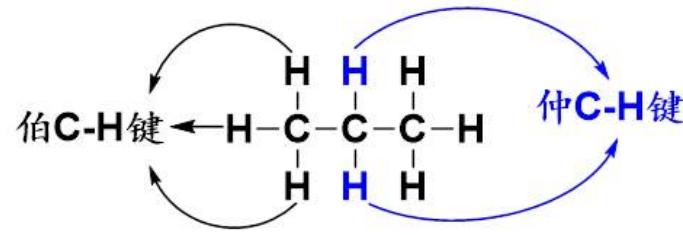


不同的C-H键反应活性有差异？

2. 烷烃和环烷烃

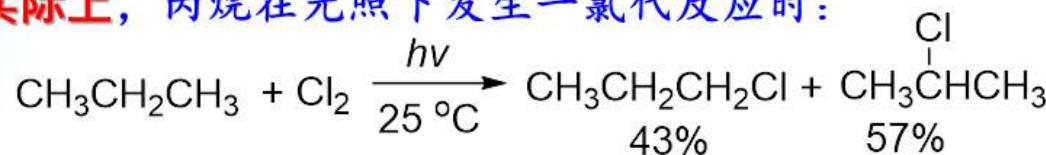
2.1 烷烃：烷烃的化学性质

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



若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：
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CHCH}_3$
75% 25% 两种产物比例也应该：3:1

实际上，丙烷在光照下发生一氯代反应时：



反应活性：
仲C-H键 > 伯C-H键

产物实际比率说明：不同种类C-H键的反应活性是不一样的，仲氢原子的活性比伯氢原子的活性大。

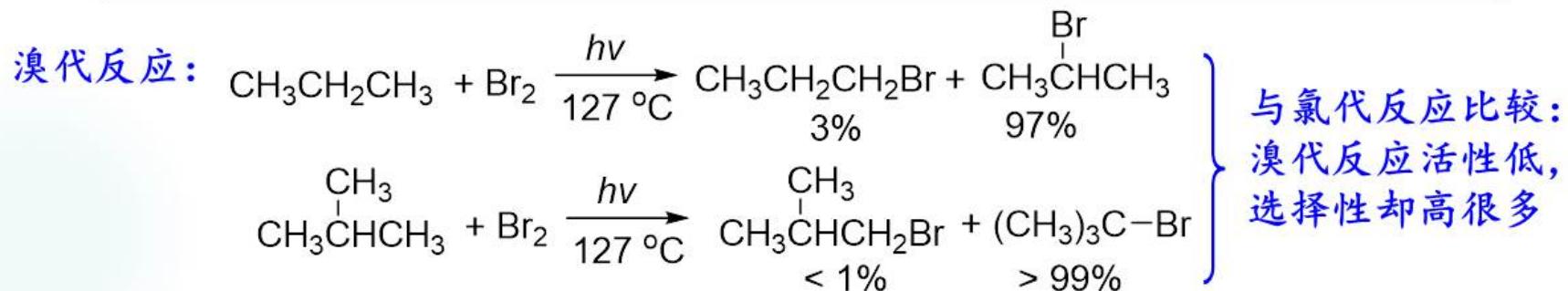
2. 烷烃和环烷烃

2.1 烷烃：烷烃的化学性质

$$\text{相对活性: } \frac{\text{仲氢活性}}{\text{伯氢活性}} = \frac{57/2}{43/6} = 4:1$$

用同样的方法，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°C 也能很快发生反应。
- 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。
- 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

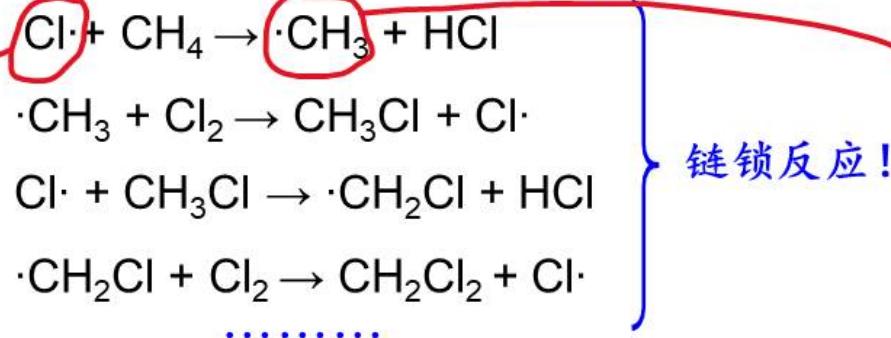
2.1 烷烃：烷烃的化学性质

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。

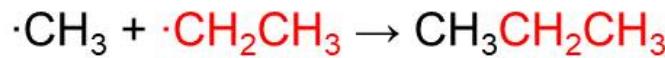
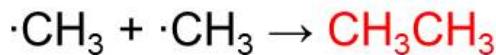
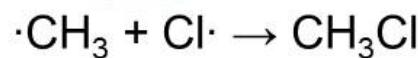
2. 烷烃和环烷烃

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——烷烃卤代反应的历程：

- (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。

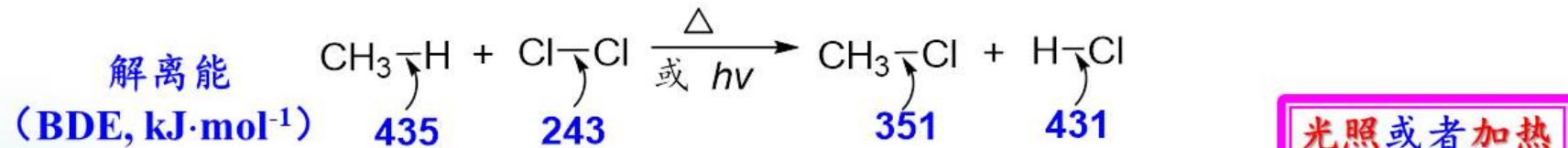
一切有利于自由基产生和传递的因素都有利于反应！

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。



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

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

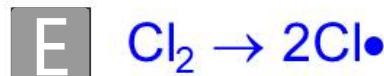
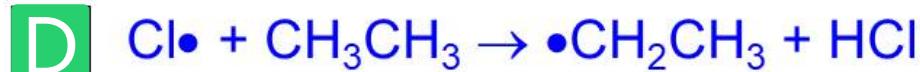
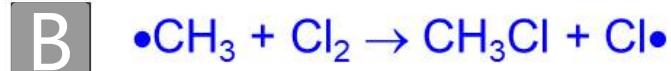
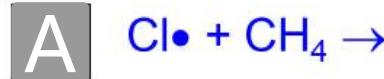
而是发生： $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HCl}$



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 $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HCl}$ 。

多选题 4分

下列关于甲烷氯代反应机理的描述，错误的是（）



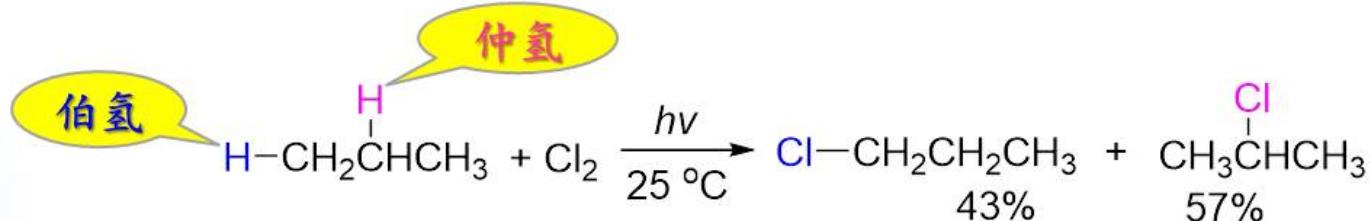
2. 烷烃和环烷烃

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：

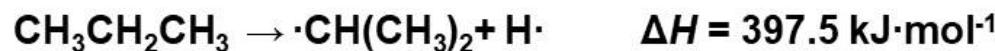


烷烃卤代反应的决速步骤是烷基自由基的产生。因此，**生成碳自由基的难易**决定了卤代反应的取向。

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

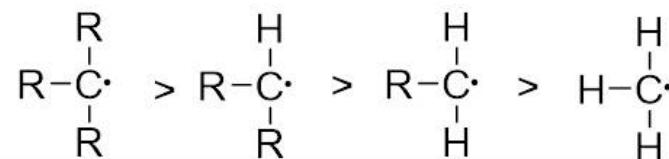


易
解
离

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：

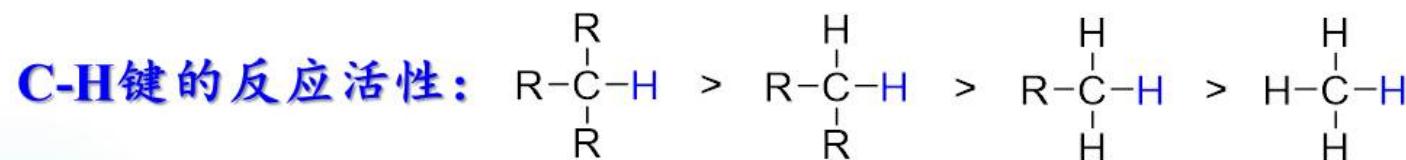


叔自由基 > 仲自由基 > 伯自由基 > 甲基自由基

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”！



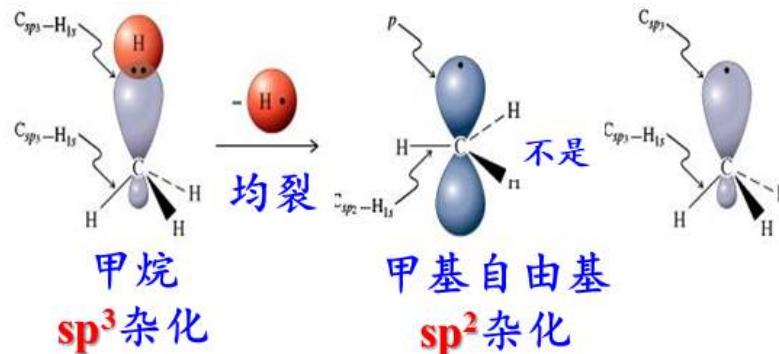
叔氢 (3°H) > 仲氢 (2°H) > 伯 (1° H) > 甲烷氢

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。



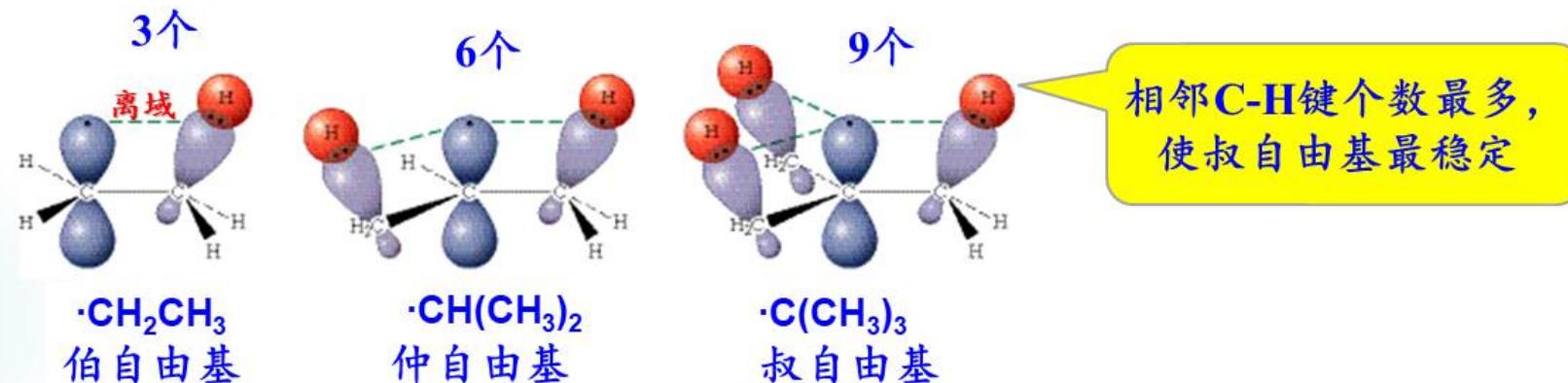
如何让缺电子的碳自由基变得相对稳定一点？

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。

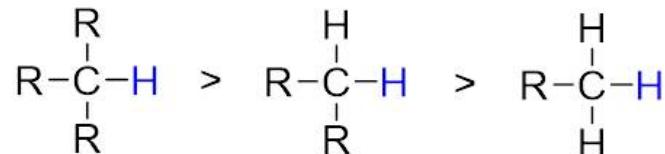


物理学原理：“越趋中性的越稳定”；“越稳定的越易生成”

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。

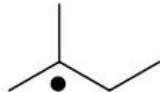
单选题 2分

下列自由基中，最稳定的是()

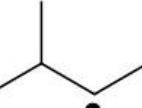
A



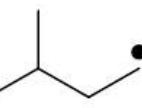
B



C

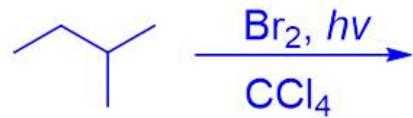


D

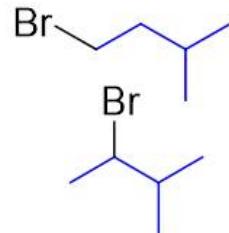


单选题 2分

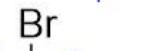
反应的主要产物是：



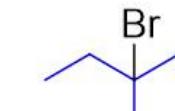
A



B



C



D



2. 烷烃和环烷烃

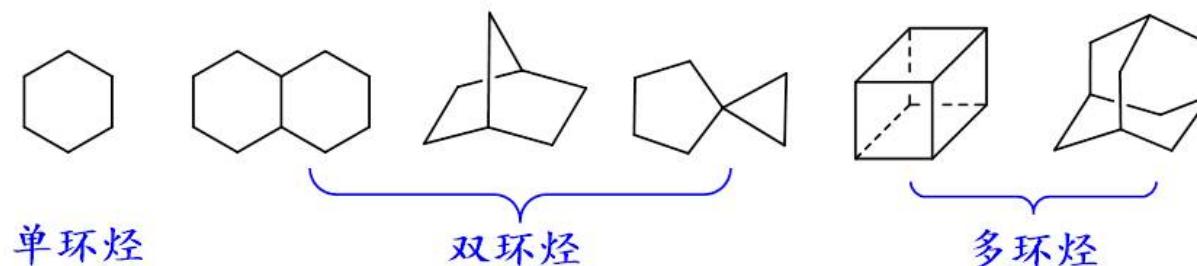
2.2 环烷烃

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}

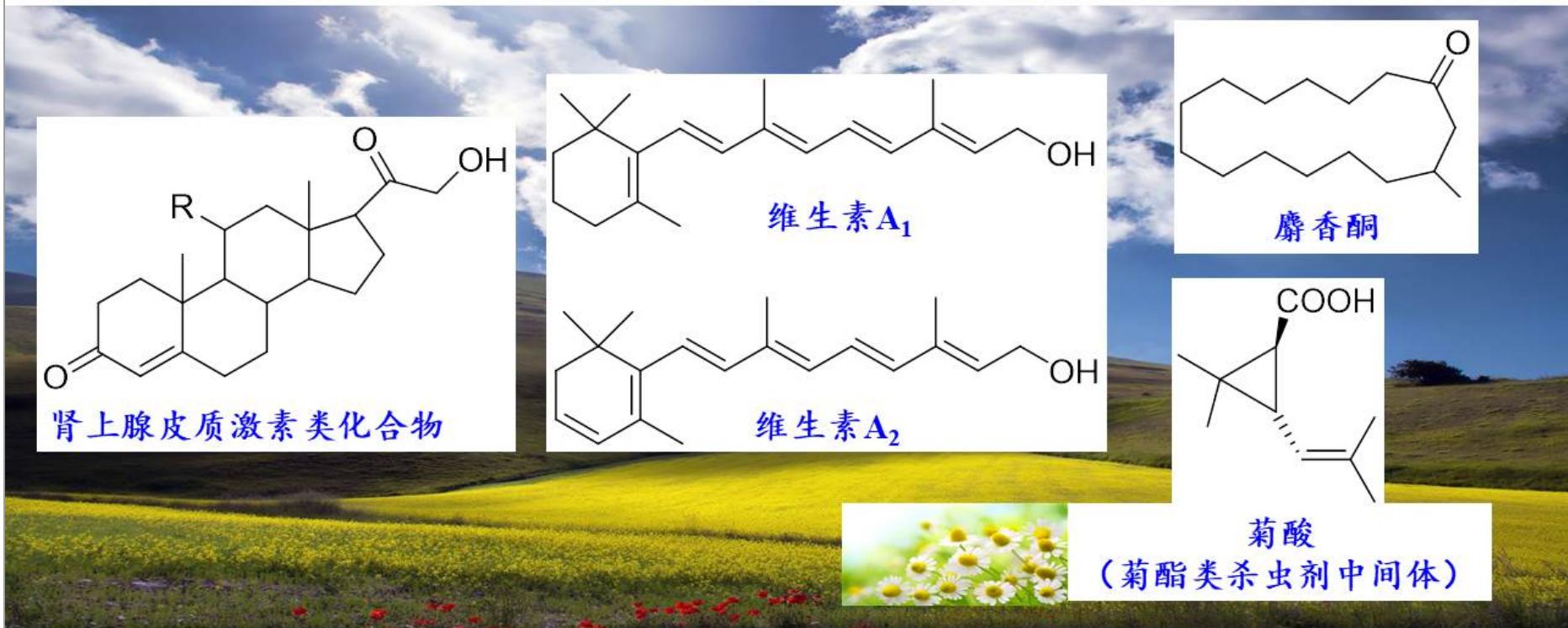
脂环烃还可以按照分子中所含碳环数目的不同，分为单环、双环和多环脂环烃。



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。



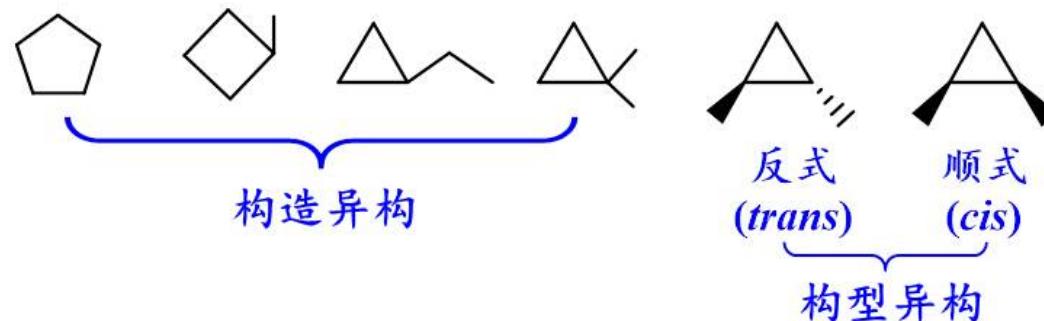
2. 烷烃和环烷烃

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
- ▶ 构型（configuration）——分子中各原子在空间的排布

例如，分子式为 C_5H_{10} 的环烷烃，具有下列同分异构体：



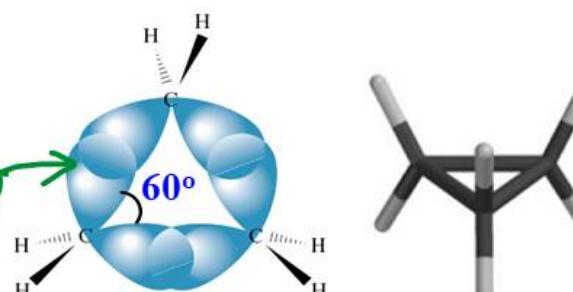
2. 烷烃和环烷烃

2.2.1 环烷烃的结构

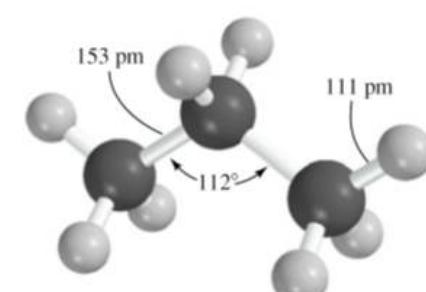
2.2.1.1 环丙烷的结构

C: sp^3 杂化轨道成键

C-C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°

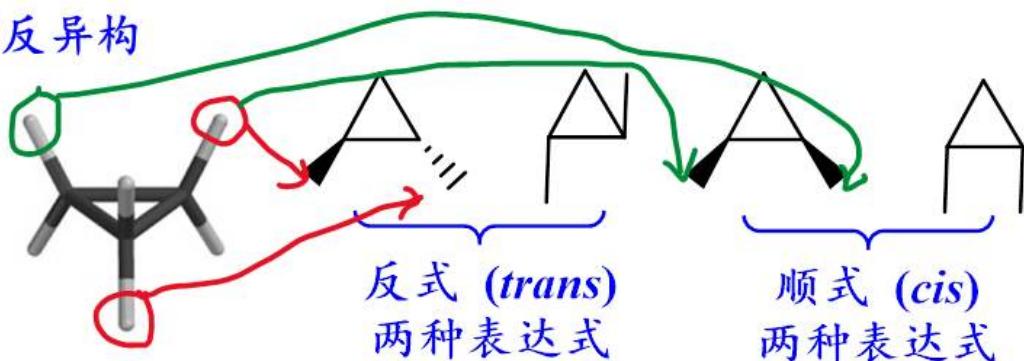
环丙烷的结构特点：环张力很大，容易开环。

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。**



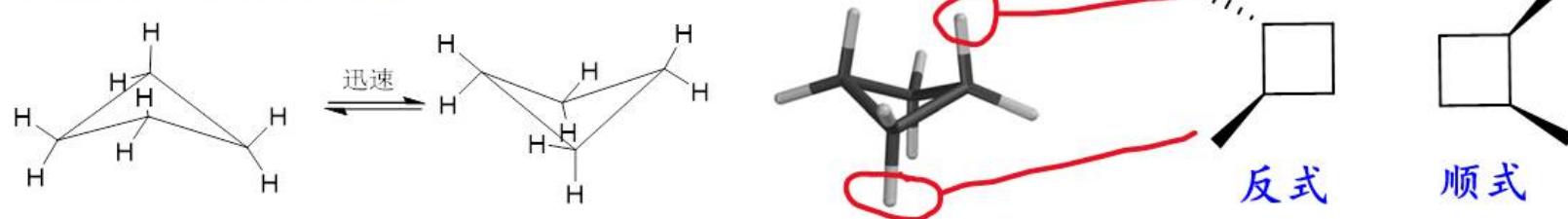
两个甲基位于三元环平面两侧的是反式（*trans*）异构体，位于三元环同一侧的是顺式（*cis*）异构体，。

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*）。

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

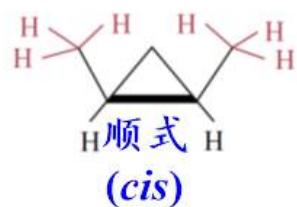
没有张力
的环烷烃

环越小越不稳定，五元环、六元环是稳定的，大环也是稳定的。

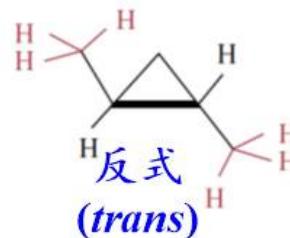
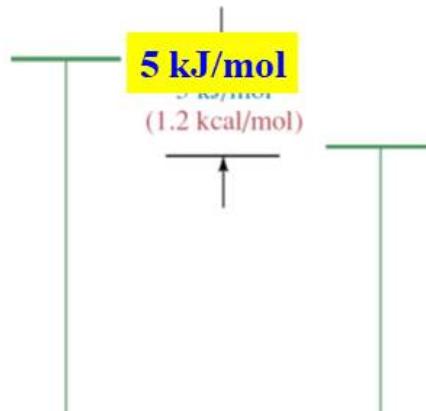
2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的结构

顺式和反式的燃烧热相差5kJ/mol



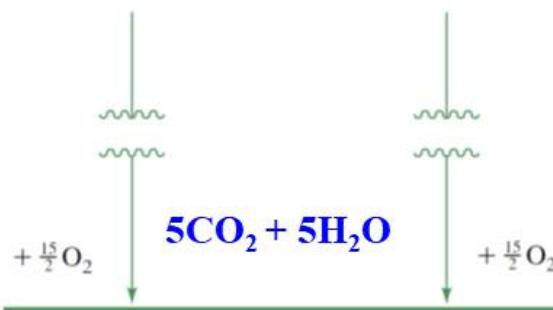
燃烧热：3371 kJ/mol



燃烧热：3366 kJ/mol

3371 kJ/mol
(805.7 kcal/mol) 3366 kJ/mol
(804.5 kcal/mol)

稳定性：反式 > 顺式



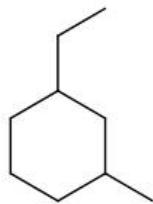
2. 烷烃和环烷烃

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

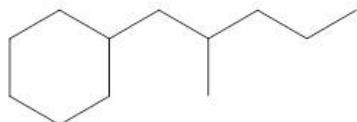


反-1,2-二甲基环丙烷
trans-1,2-dimethylcyclopropane

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。

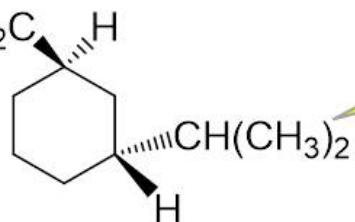


1-环己基-2-甲基戊烷

1-cyclohexyl-2-methylpentane

练习： $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$

丙基, propyl



异丙基, *iso-propyl*

反-1-异丙基-3-丙基环己烷

trans-1-*iso*-propyl-3-propylcyclohexane