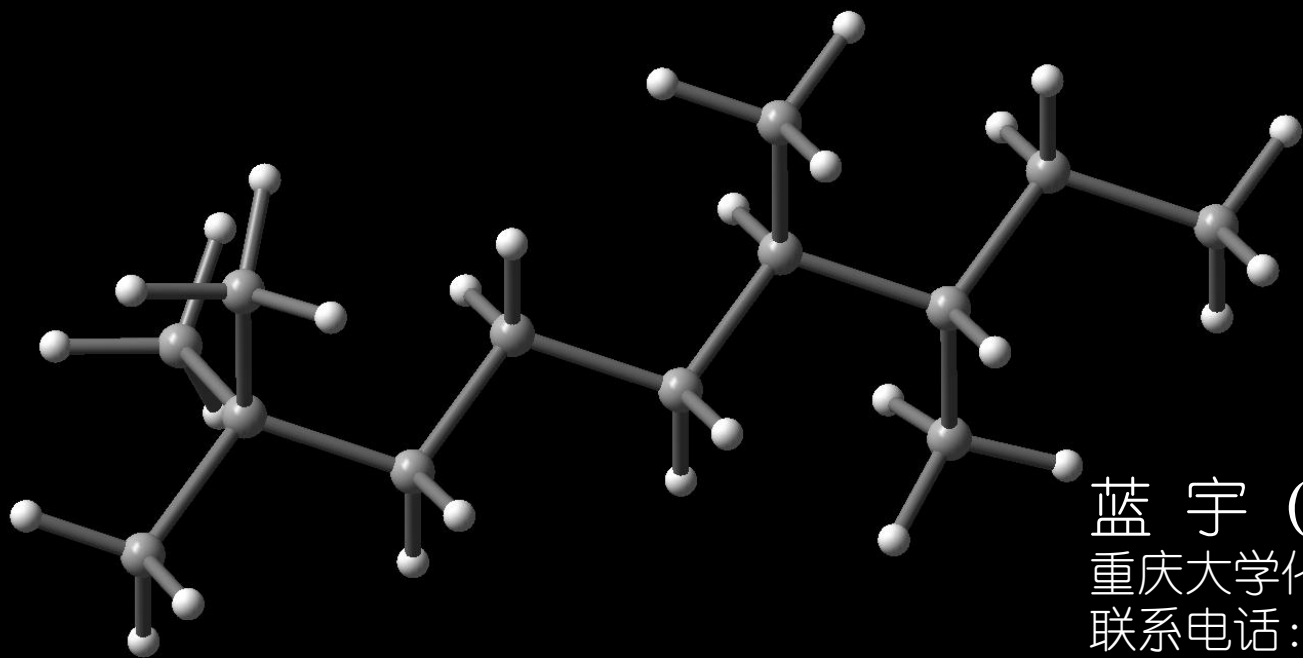


有机化学



蓝 宇 (Dr. Prof.)

重庆大学化学化工学院

联系电话: 186 8080 5840

电子邮件: LanYu@cqu.edu.cn

第三章 烷烃、环烷烃



链烷烃的结构和构象



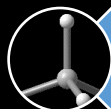
链烷烃的物理性质



链烷烃的化学性质和相关反应



链烷烃的制备和用途



环烷烃的结构和构象



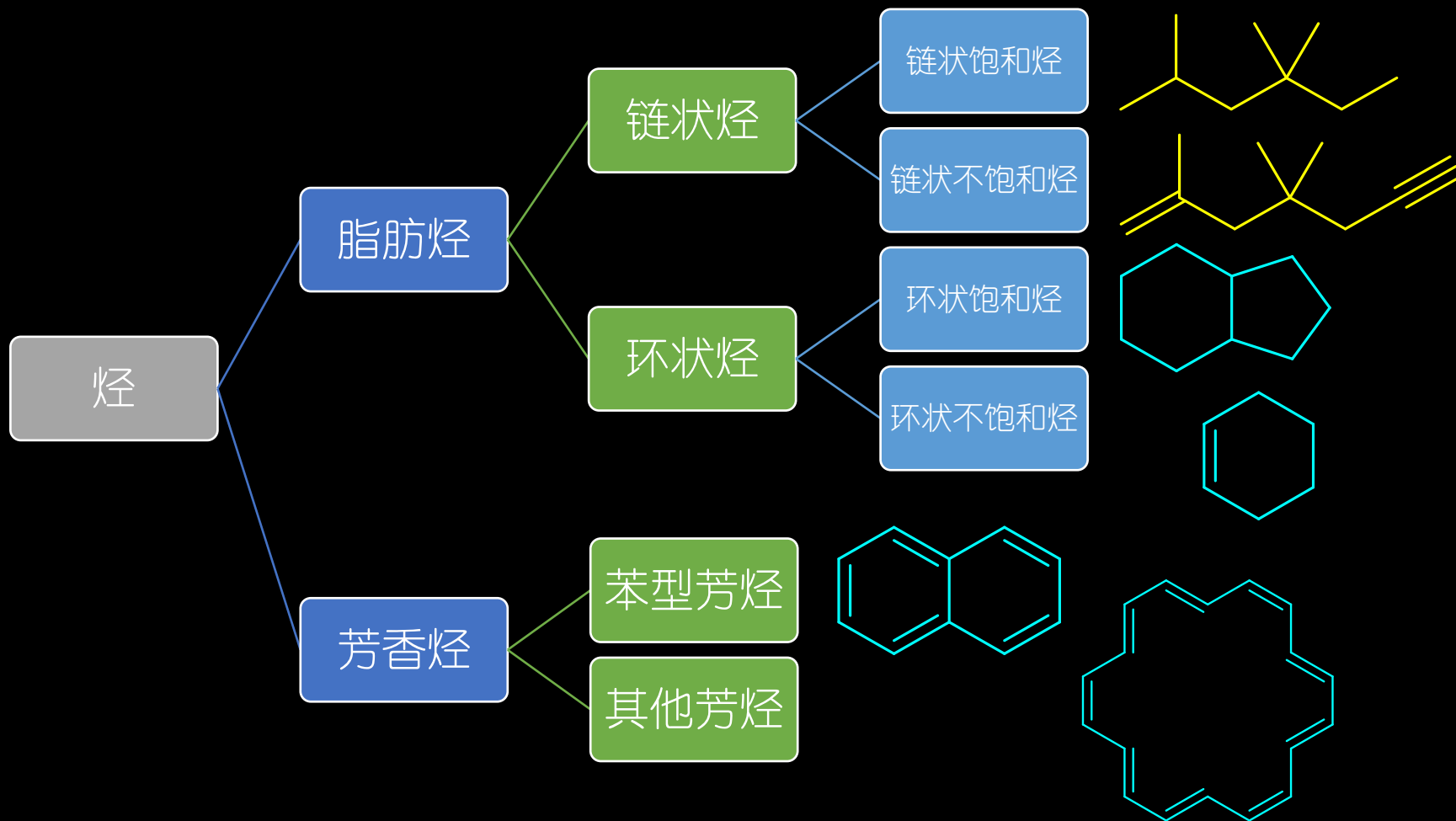
环烷烃的物理性质



环烷烃的化学性质和相关反应

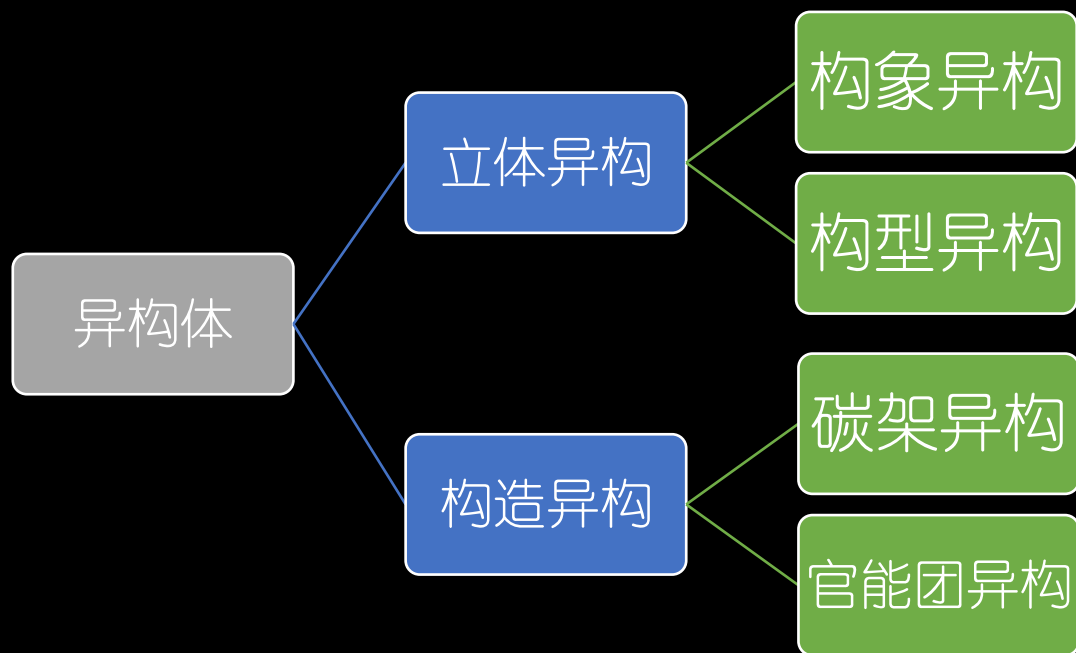
烷烃的分类

烃：只含有碳氢两种元素的化合物



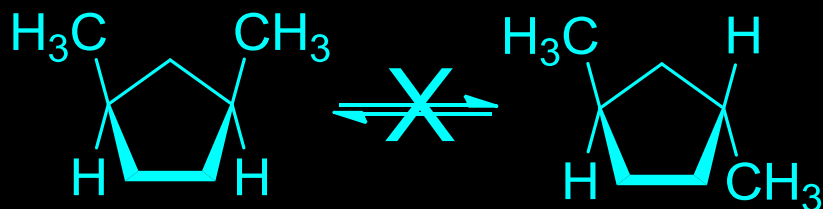
同分异构体

- 构造异构体：原子或基团排列顺序不同
- 立体异构体：原子和基团顺序相同，但空间或立体取向不同
- 构型异构体：限制性因素引起的立体异构
- 构象异构体：仅由单键旋转引起的立体异构

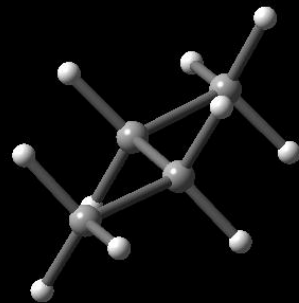
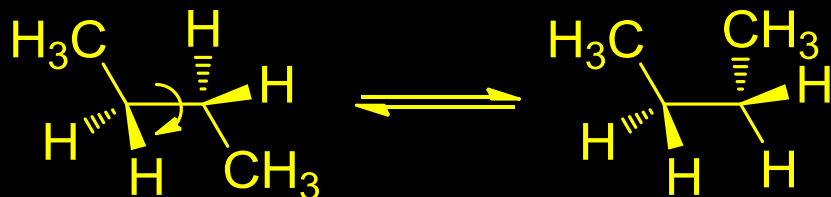


同分异构体

- 构造异构体：原子或基团排列顺序不同
- 立体异构体：原子和基团顺序相同，但空间或立体取向不同
- 构型异构体：限制性因素引起的立体异构



- 构象异构体：仅由单键旋转引起的立体异构



同分异构体

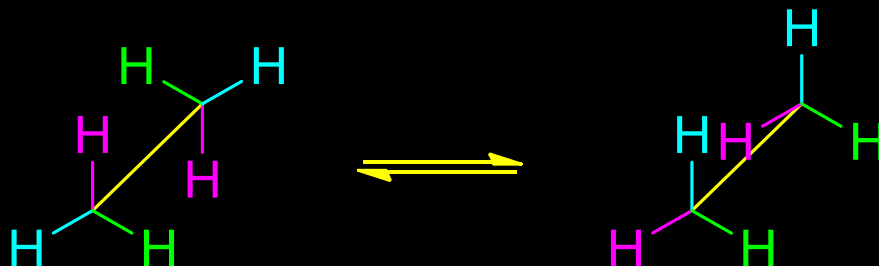
构造式和结构式

- **构造式**：代表分子中原子的种类、数目和排列次序的式子。
- **结构式**：除了代表分子中原子的种类、数目和排列次序的之外，还包括了空间及原子、电子、构型、构象等信息的式子。

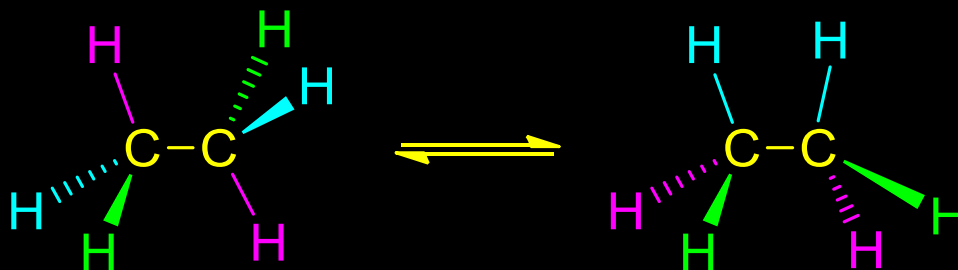
同分异构体

在二维平面描述三维结构：透视和投影

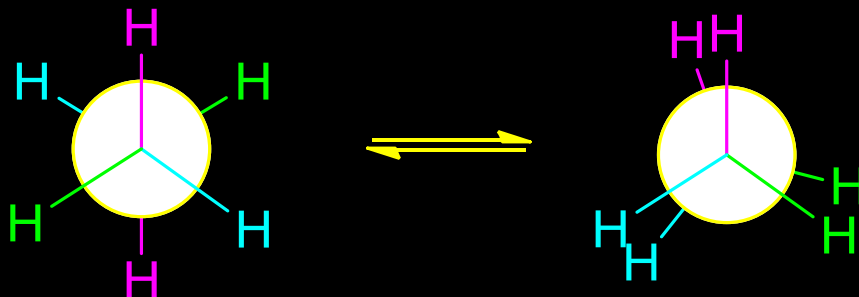
➤ 锯架式 (透视)



➤ 伞形式 (透视)



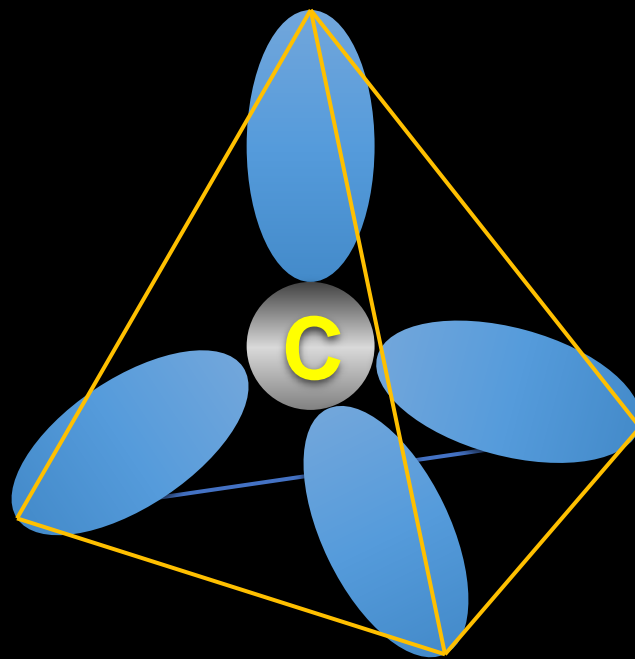
➤ 纽曼 (Newman) 投影式



烷烃的结构

C $1s^2 2s^2 2p^2$

➤ sp^3 杂化

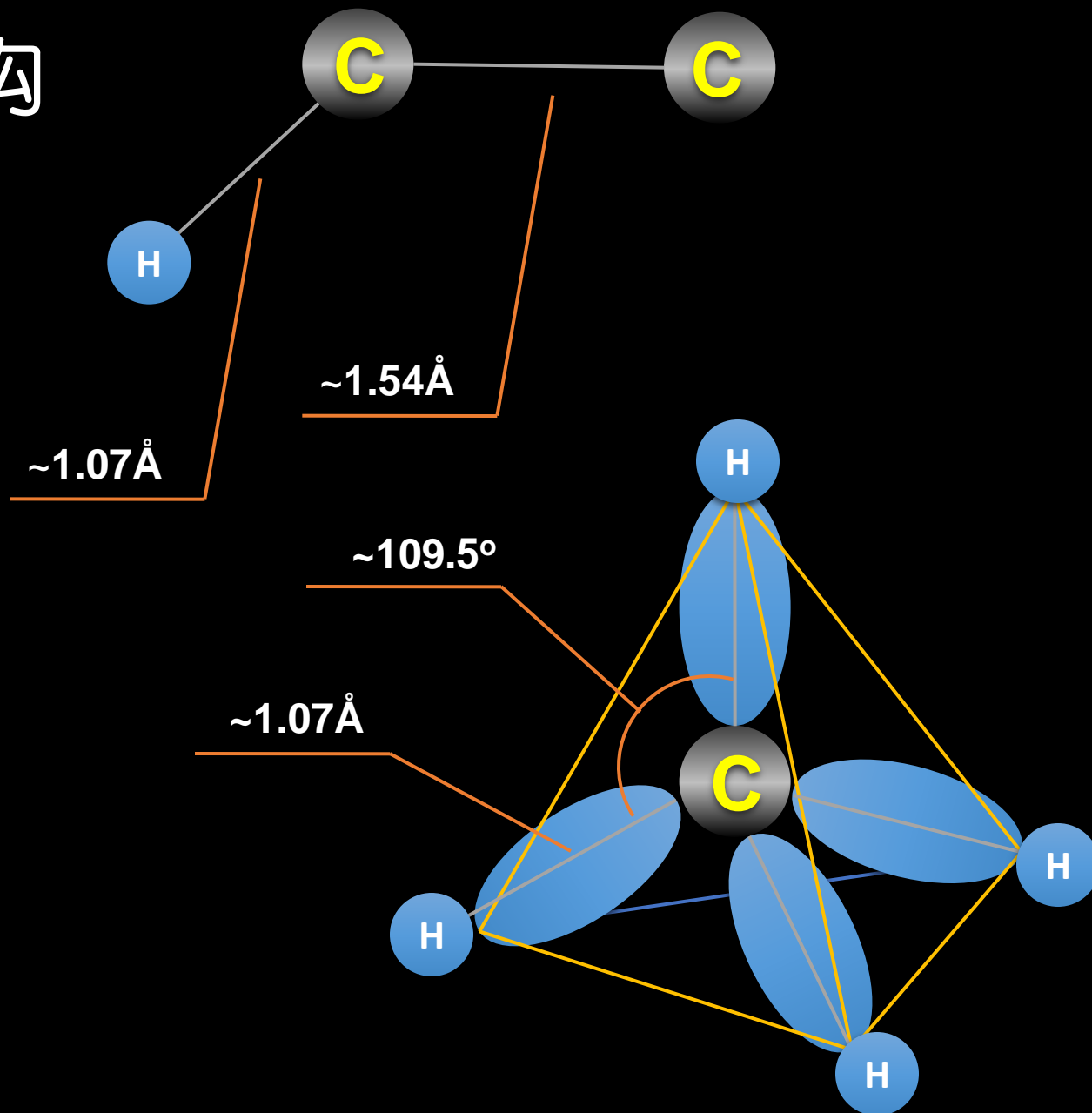


烷烃的结构

C $1s^2 2s^2 2p^2$

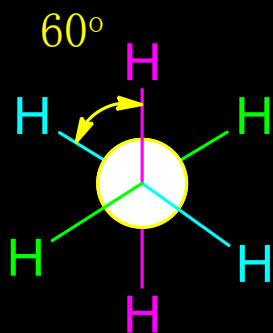
➤ sp^3 杂化

➤ 甲烷

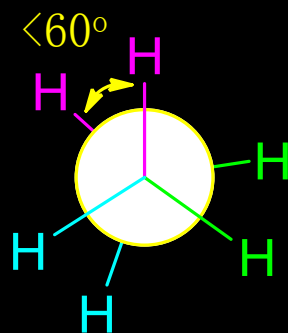


烷烃的结构

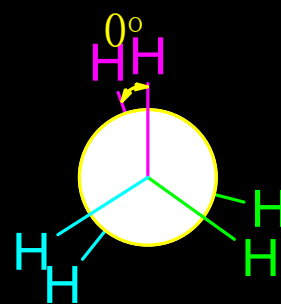
乙烷的构象



交叉式构象
Staggered conformer



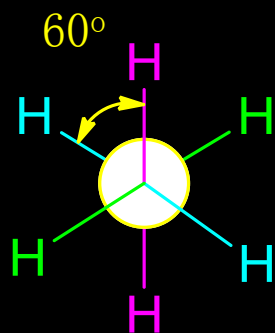
扭曲式构象 (多个)
Skewed conformer



重叠式构象
Eclipsed conformer

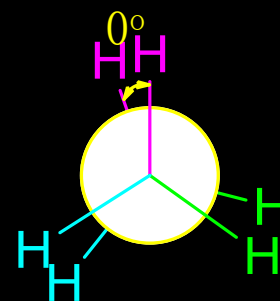
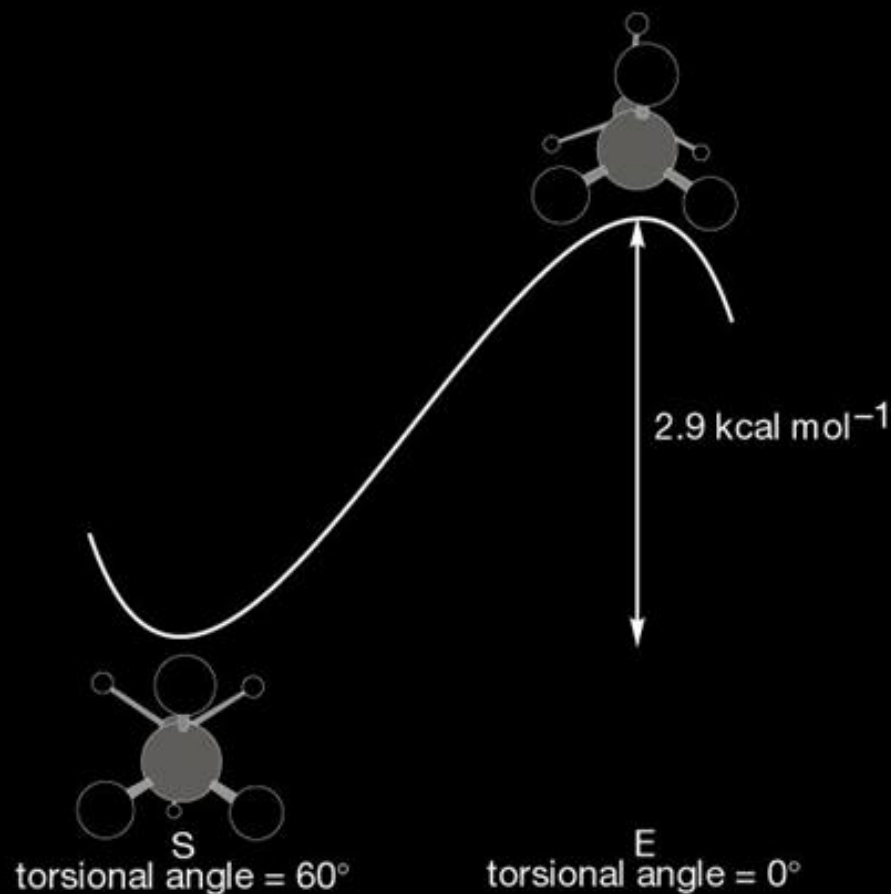
烷烃的结构

乙烷的构象



交叉式构象

Staggered conformer

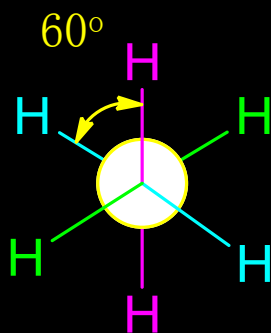


重叠式构象

Eclipsed conformer

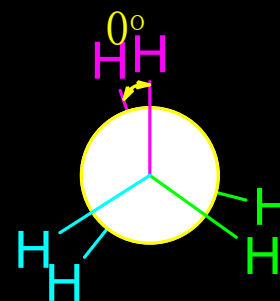
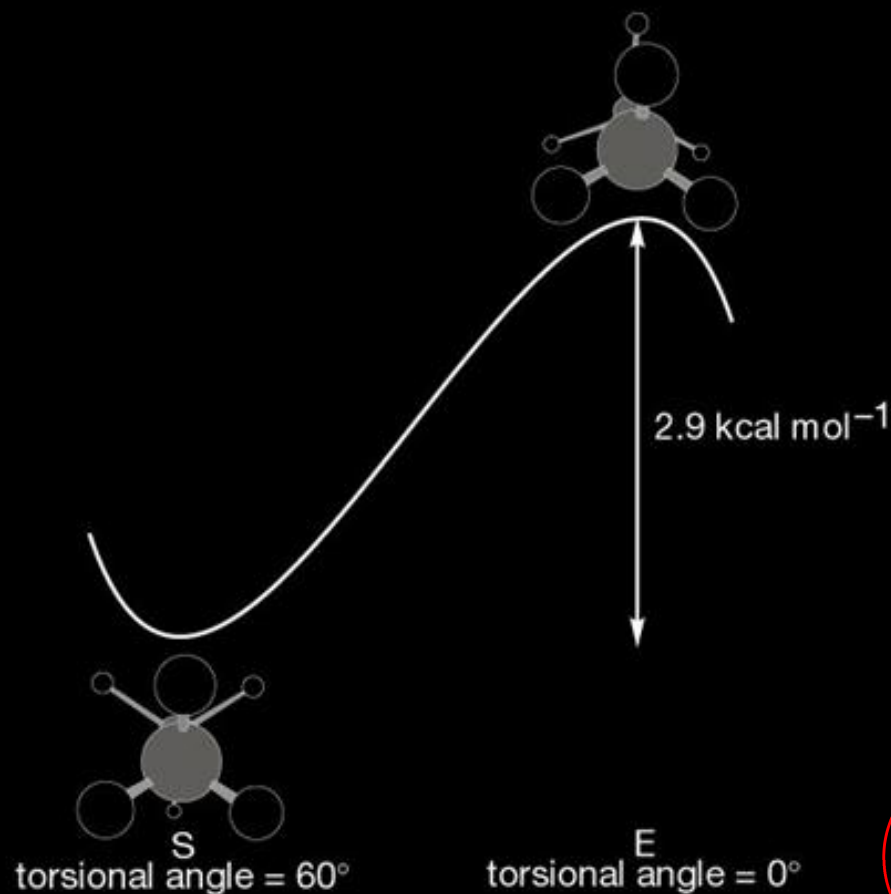
烷烃的结构

乙烷的构象



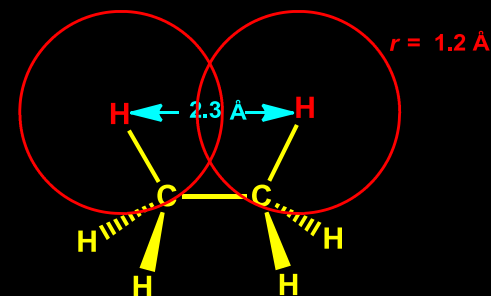
交叉式构象

Staggered conformer



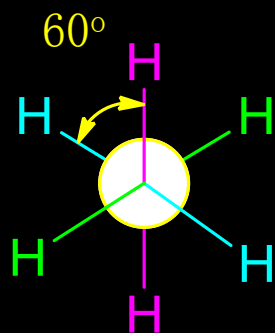
重叠式构象

Eclipsed conformer

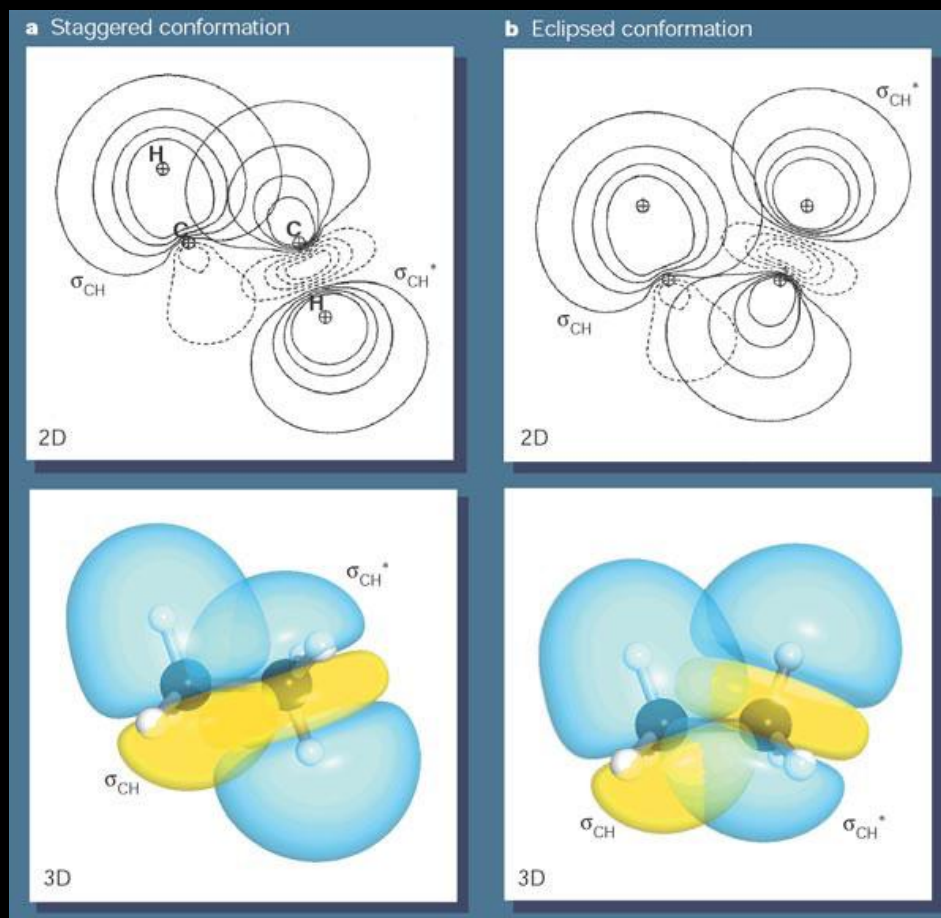


烷烃的结构

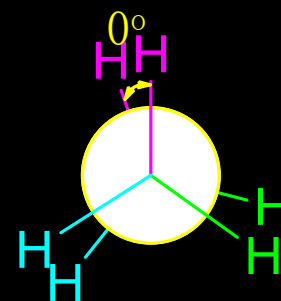
乙烷的构象



交叉式构象
Staggered conformer



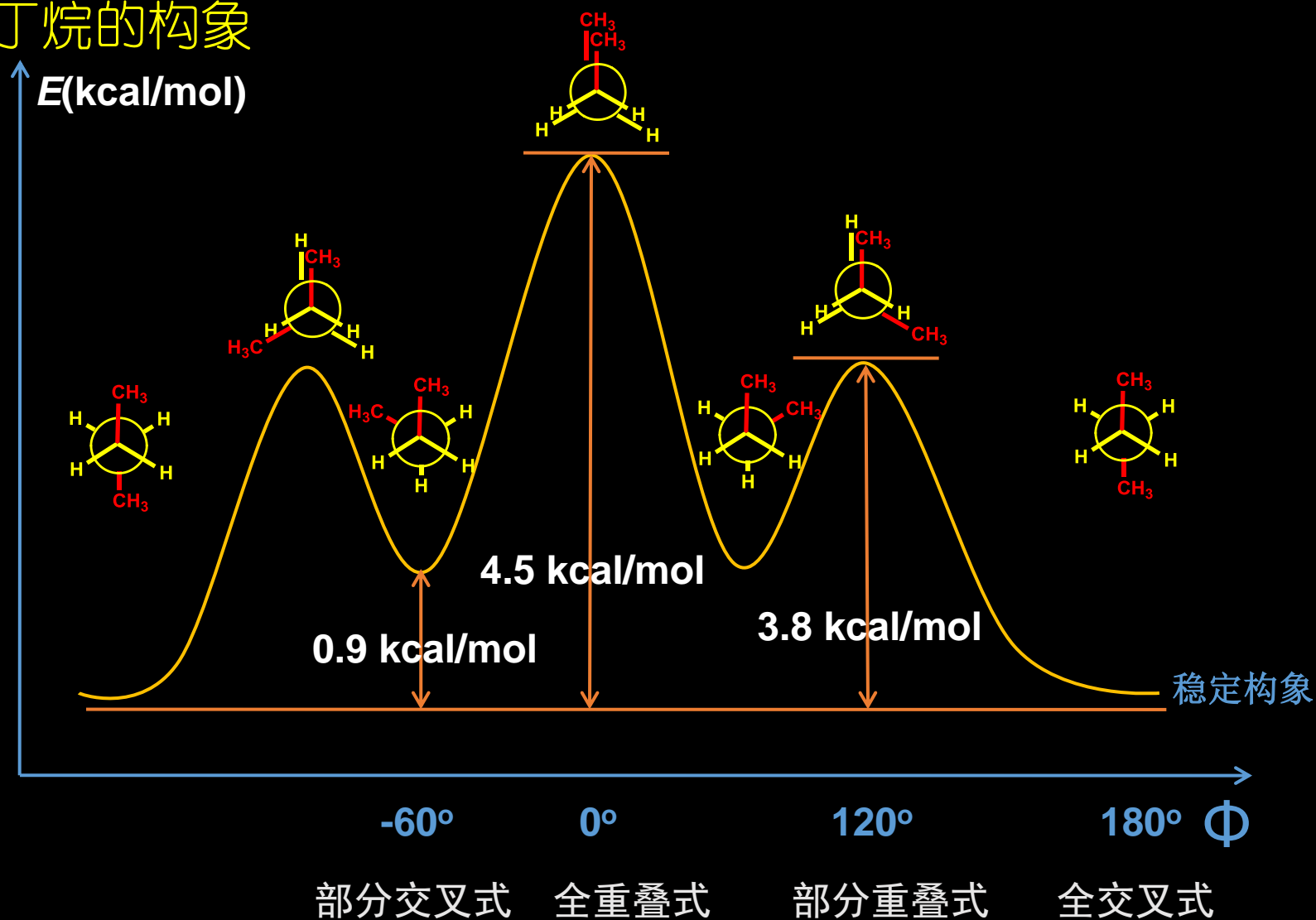
超共轭作用



重叠式构象
Eclipsed conformer

有机化合物结构

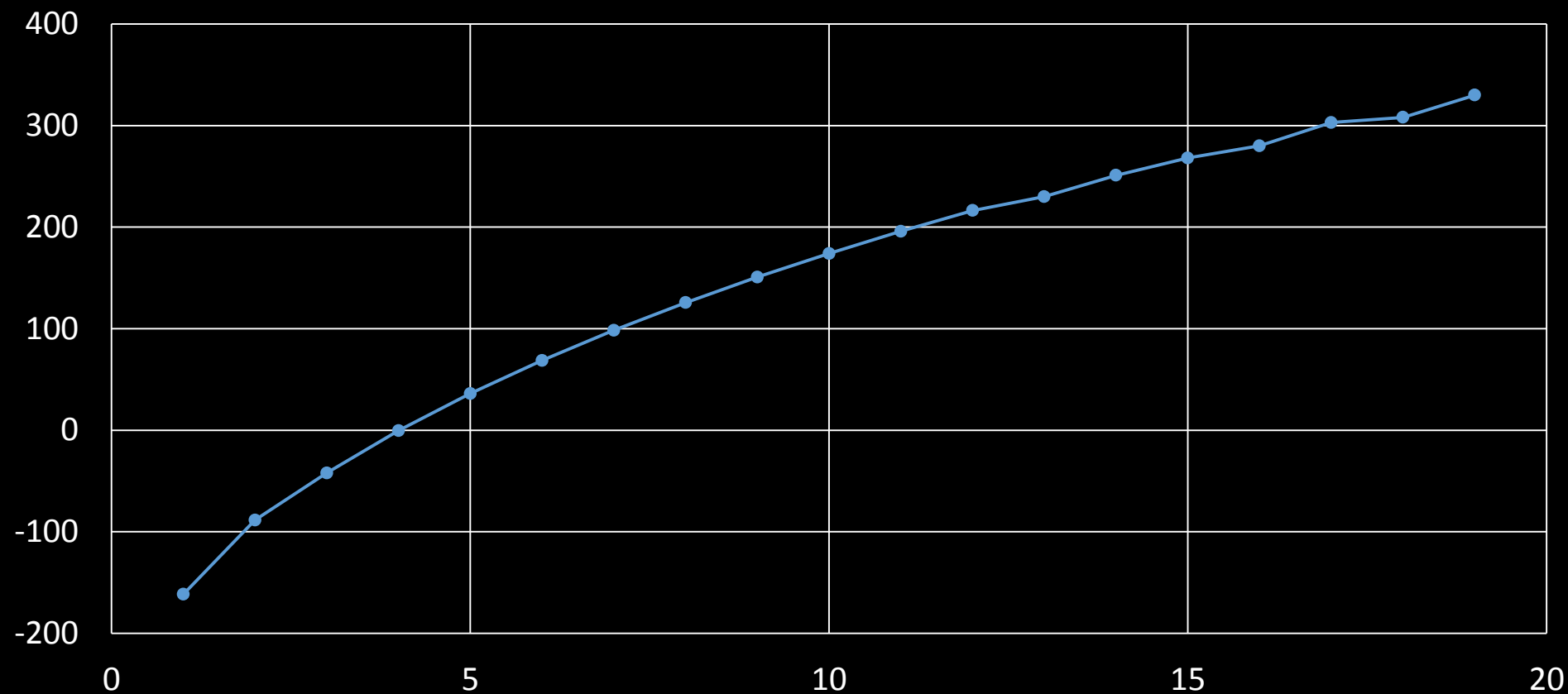
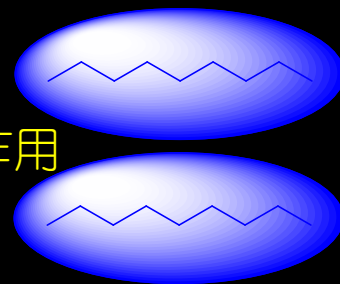
丁烷的构象



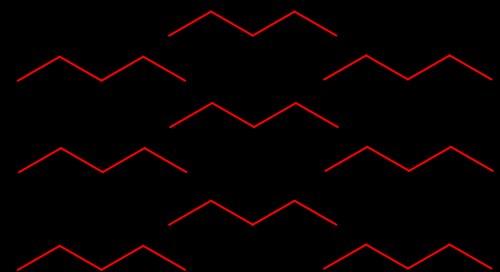
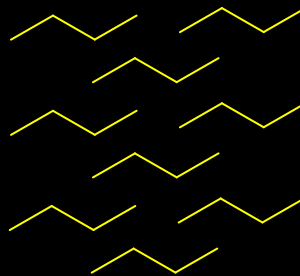
烷烃的物理性质

沸点

vander Waals作用

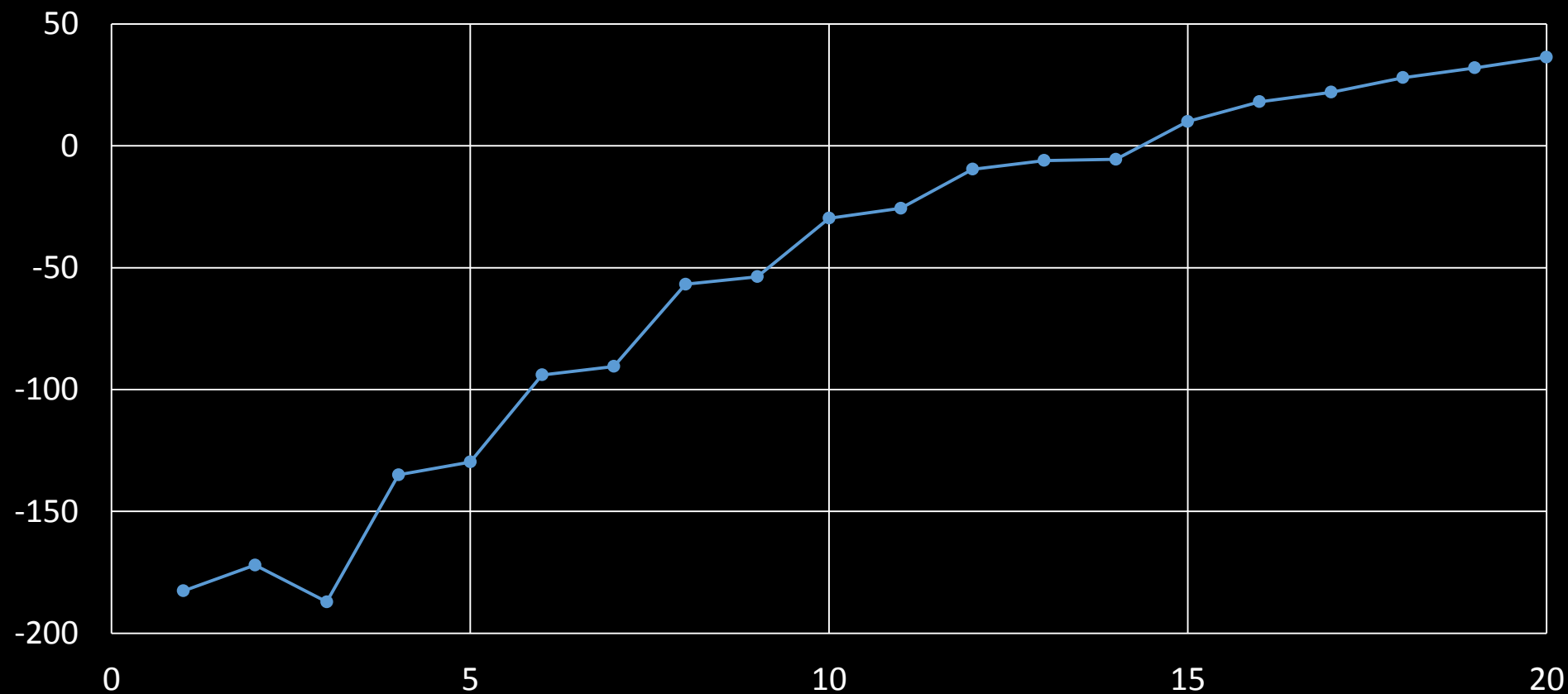


烷烃的物理性质



熔点

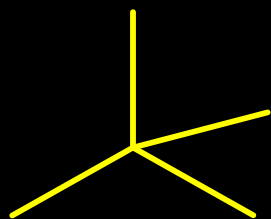
- 分子量：vander Waals作用力
- 对称性：晶格能



烷烃的物理性质

熔点

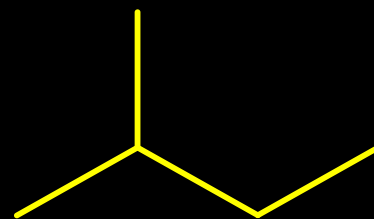
- 分子量：vander Waals作用力
- 对称性：晶格能



mp: -17°C



mp: -130°C



mp: -160°C

烷烃的物理性质

谱学性质

➤ ^1H -NMR

1°H $\delta \approx 0.9 \text{ ppm}$

2°H $\delta \approx 1.3 \text{ ppm}$

3°H $\delta \approx 1.5 \text{ ppm}$

—C—CH_3 $\delta \approx 0.9 \text{ ppm}$

$=\text{C—CH}_3$ $\delta \approx 1.7 \text{ ppm}$

$\equiv\text{C—CH}_3$ $\delta \approx 1.8\text{-}2.8 \text{ ppm}$

➤ ^{13}C -NMR

1°C $\delta \approx 0\text{-}30 \text{ ppm}$

2°C $\delta \approx 25\text{-}45 \text{ ppm}$

3°C $\delta \approx 30\text{-}60 \text{ ppm}$

4°C $\delta \approx 35\text{-}70 \text{ ppm}$

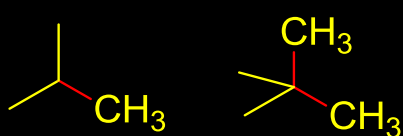
烷烃的物理性质

谱学性质

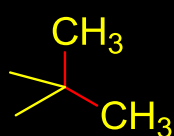
➤ IR (普通峰)

C—C伸缩	1200—700 (w)
C—H伸缩	2960—2850 (s)

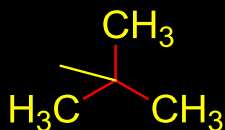
➤ IR (特殊峰)



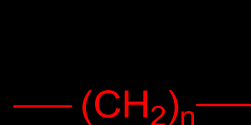
1380



1380 1370



1380 1370



$n \geq 4$ 724-722 cm^{-1} (m)

少于四个亚甲基时，吸收峰
向高波数移动

烷烃的化学性质

化学性质稳定

➤ 键能

$$BE_{C-C} = 82.6 \text{ kcal/mol}$$

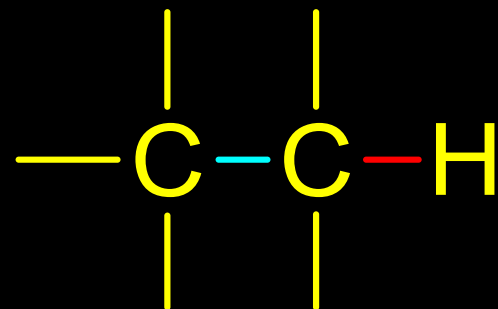
$$BE_{C-H} = 99.3 \text{ kcal/mol}$$

$$BE_{C-Cl} = 78.9 \text{ kcal/mol}$$

$$BE_{C-Br} = 68.2 \text{ kcal/mol}$$

$$BE_{C-I} = 52.1 \text{ kcal/mol}$$

$$BE_{C-S} = 65.1 \text{ kcal/mol}$$

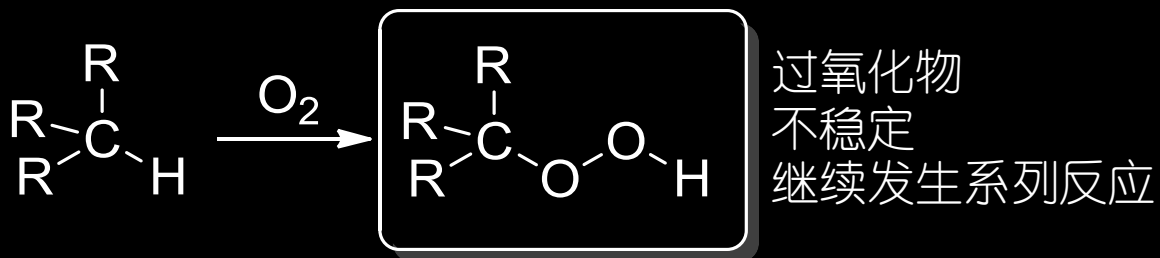


- sp³碳：饱和，无法发生加成反应
- C-H键：弱极性共价键，氢的酸性小
- 电负性：碳2.5，氢2.2

烷烃的化学性质

烷烃的氧化反应

➤ 自动氧化



➤ 燃烧



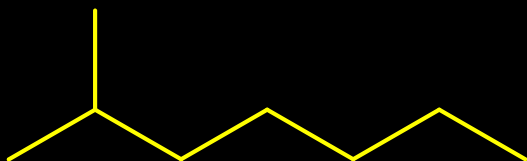
燃烧热: ΔH_c^θ

烷烃的化学性质

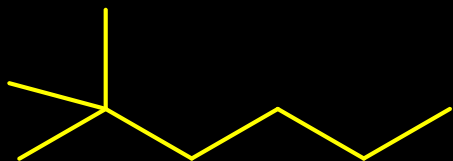
燃烧热: ΔH_c^θ



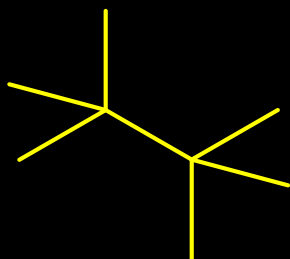
1309.6 kcal/mol



1308.4 kcal/mol



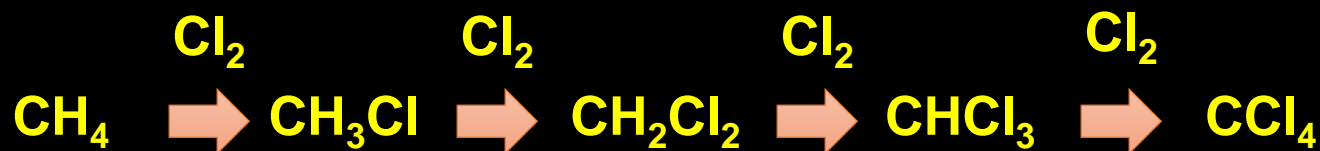
1306.7 kcal/mol



1305.1 kcal/mol

烷烃的化学反应

甲烷的氯代反应：自由基取代反应

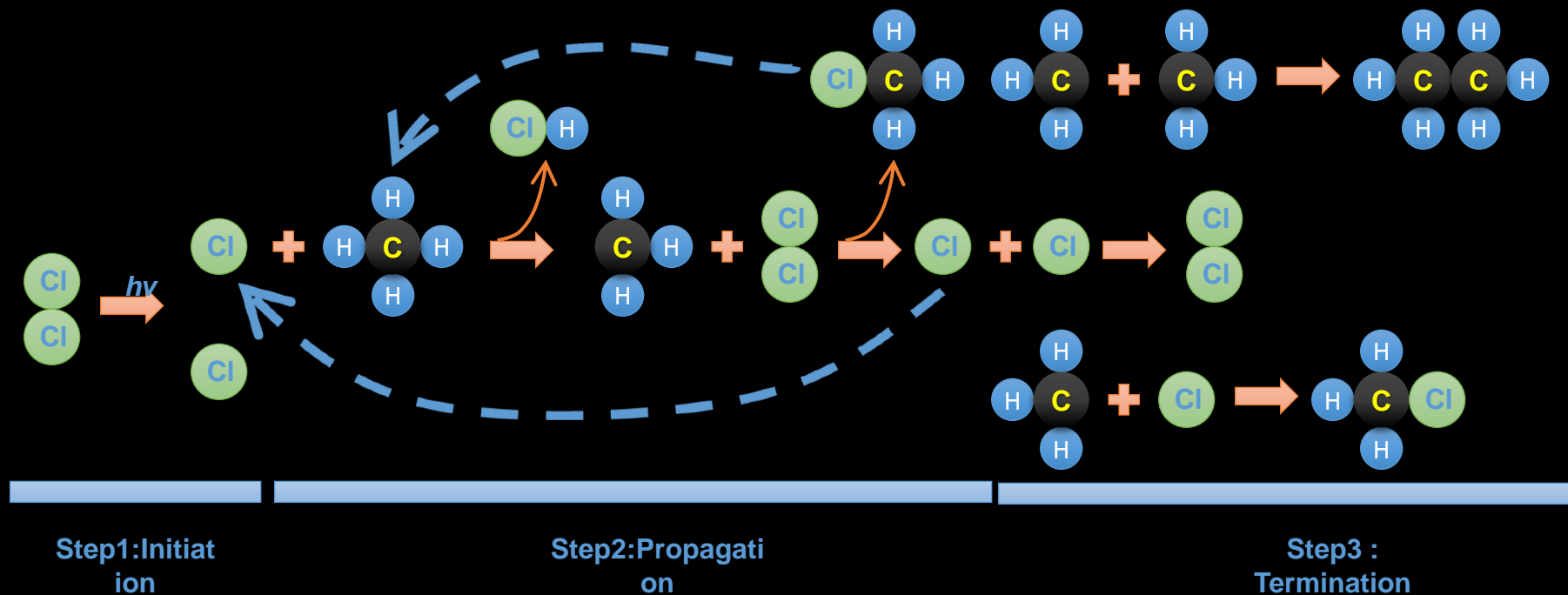


- 室温下暗处无法发生
- 大于250°C可以发生
- 可以用光来引发反应
- 如果有氧或者其他能捕捉自由基的杂质存在，反应则有诱导期，诱导期长短与存在这些杂质多少有关

烷烃的化学反应

甲烷的氯代反应

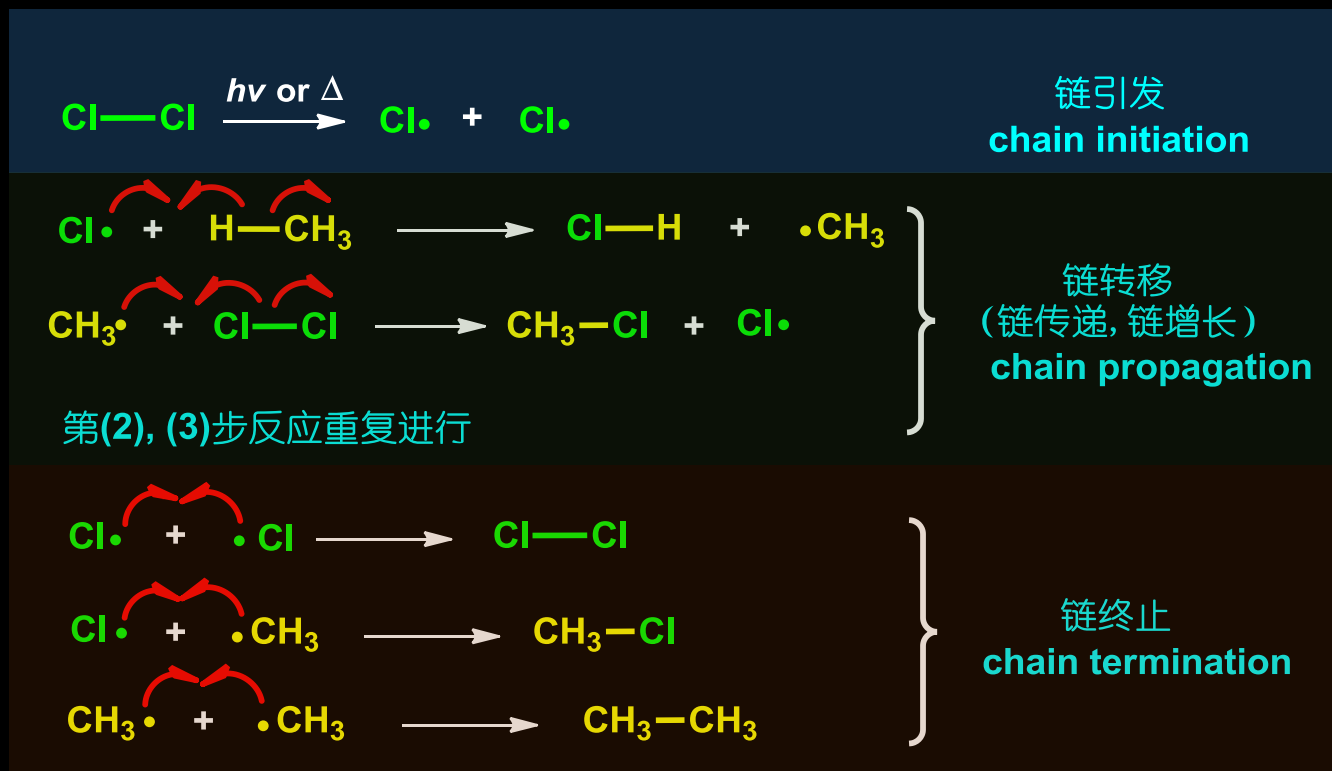
➤ 机理



烷烃的化学反应

甲烷的氯代反应

➤ 机理：自由基链反应

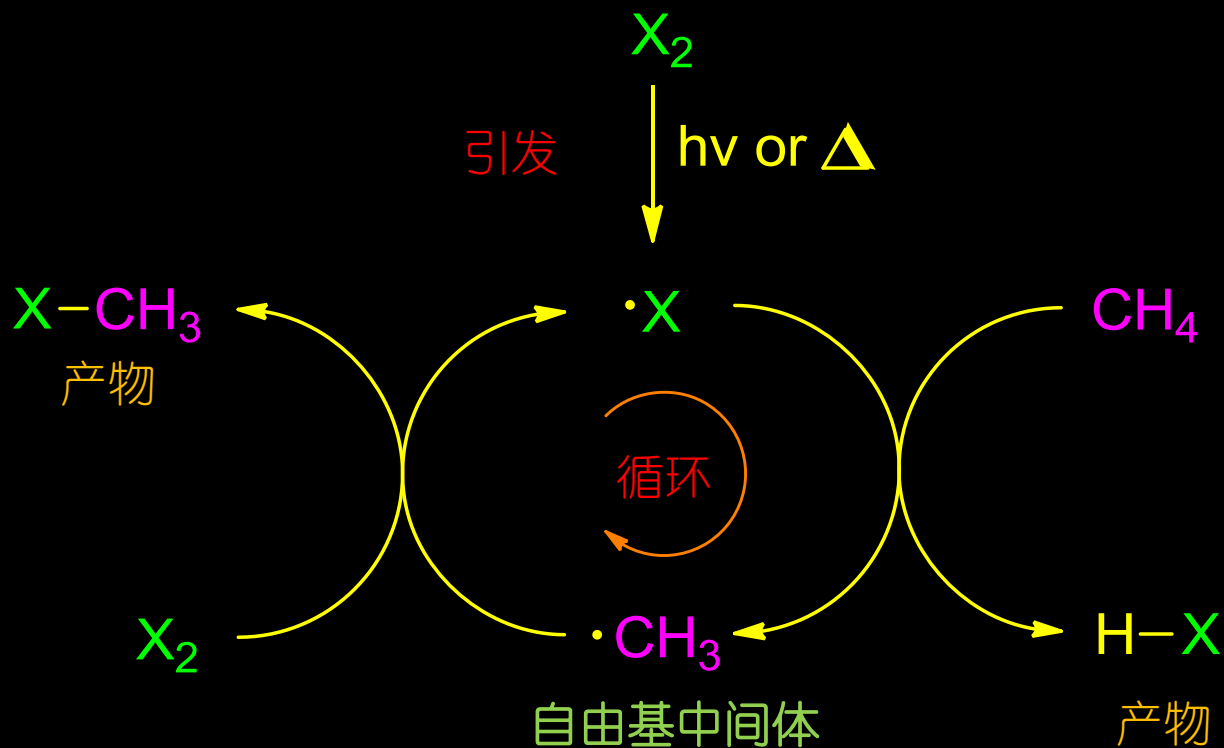
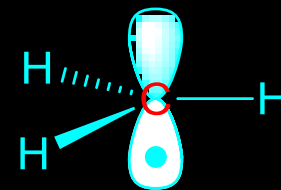


箭头：起点/终点、方向、形状

烷烃的化学反应

甲烷的氯代反应

- 机理：自由基型链反应
- 循环表达式



烷烃的化学反应

甲烷的氯代反应

- 机理：自由基型链反应
- 链引发



生成自由基

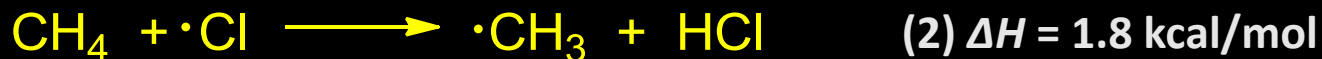
	Bond energy	Energy to break one bond	Corresponding wavelength
Cl—Cl	58.1 kcal/mol	$4.023 \times 10^{-19} \text{ J}$	493.7nm
C—H	99.4 kcal/mol	$6.899 \times 10^{-19} \text{ J}$	288.0nm
C—C	82.7 kcal/mol	$5.741 \times 10^{-19} \text{ J}$	346.0nm

Ultraviolet

烷烃的化学反应

甲烷的氯代反应

- 机理：自由基型链反应
- 链增长



烷烃的化学反应

甲烷的氯代反应

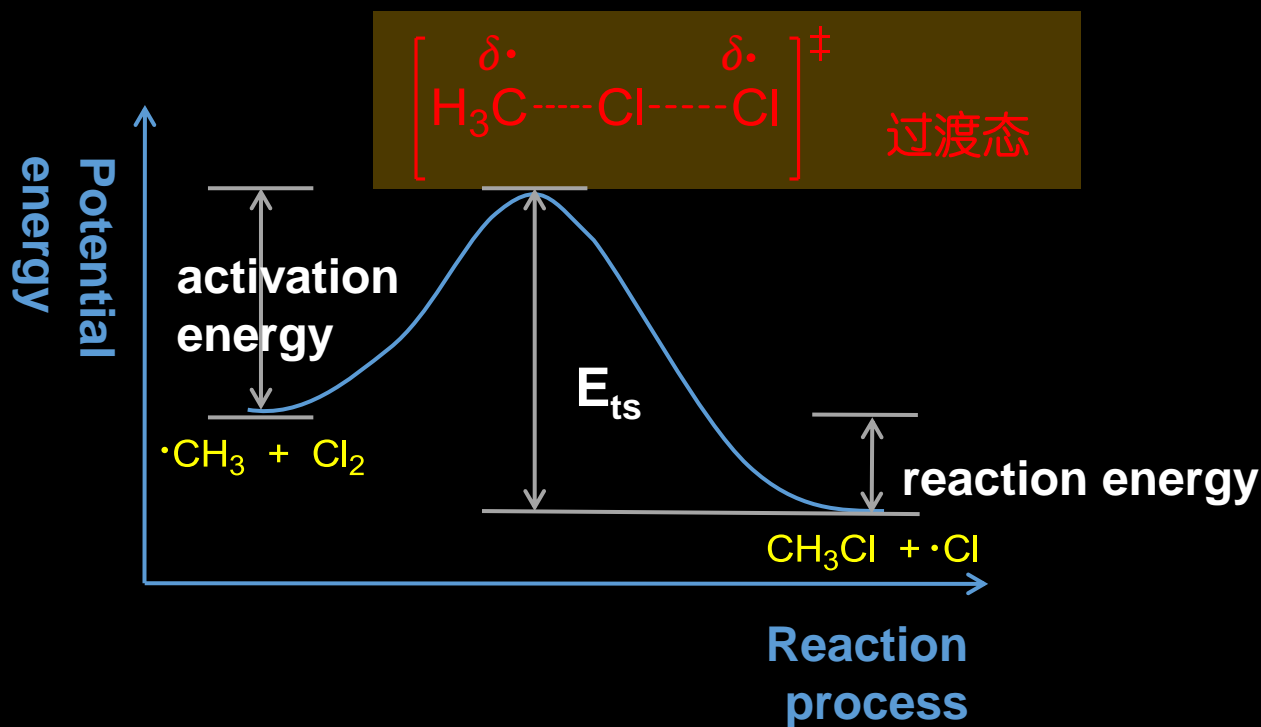
- 机理：自由基型链反应
- 链终止



过渡态

过渡态理论：微观可逆原理

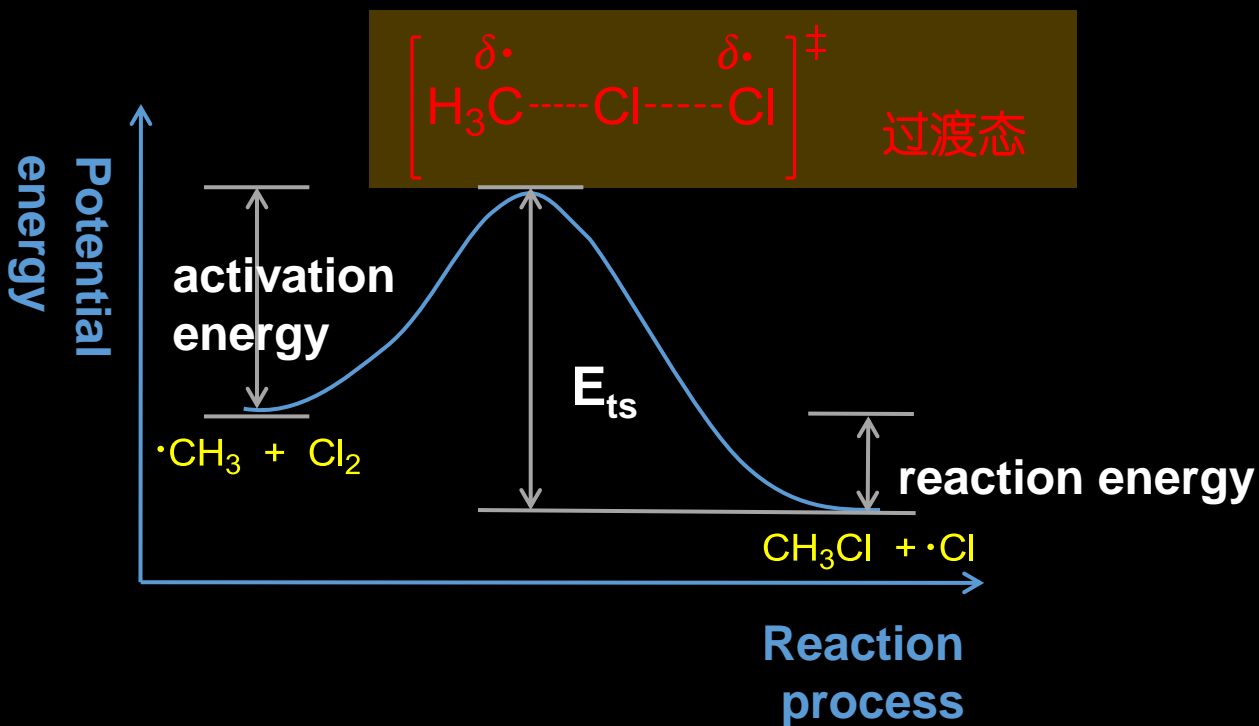
在化学反应中，反应物相互接近，总是先达到一势能最高点（结构称为**过渡态**，相应能量为**活化能**），然后再转变为产物。



过渡态

过渡态理论

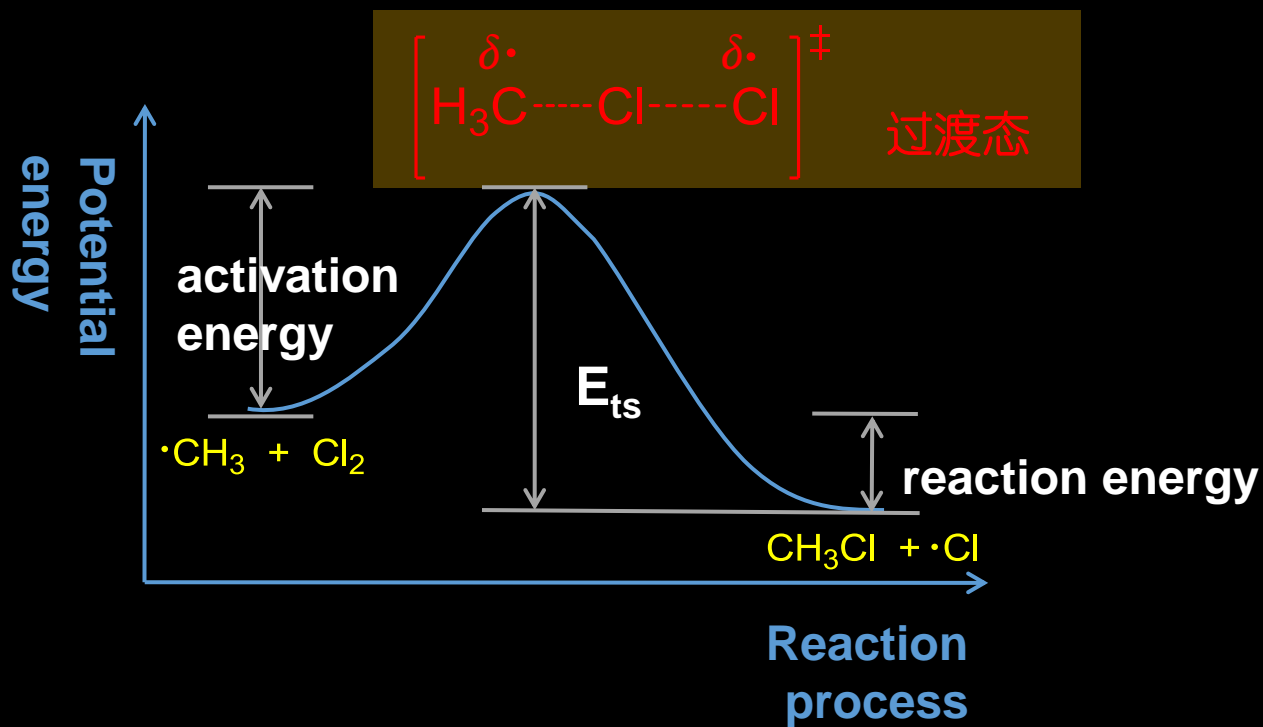
- 过渡态：反应物转变为产物的中间状态，
(推测的) 势能最高处的原子排列，寿命=0，一般无法测得。
- 中间体：反应中生成的寿命较短的分子、离子或自由基，
中间体一般很活泼，但可通过实验方法观察到。



过渡态

过渡态理论

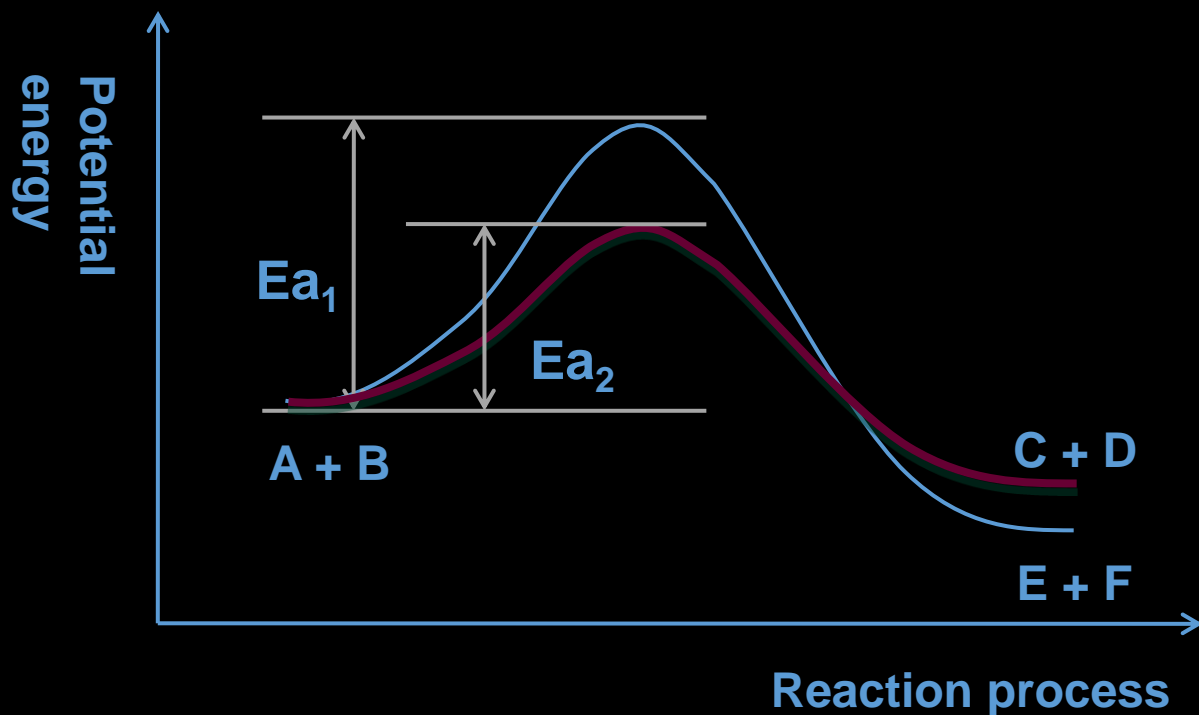
- 过渡态：能量对反应坐标的一阶导数等于0，二阶导数小于0。
- 中间体：能量对反应坐标的一阶导数等于0，二阶导数大于0。



过渡态

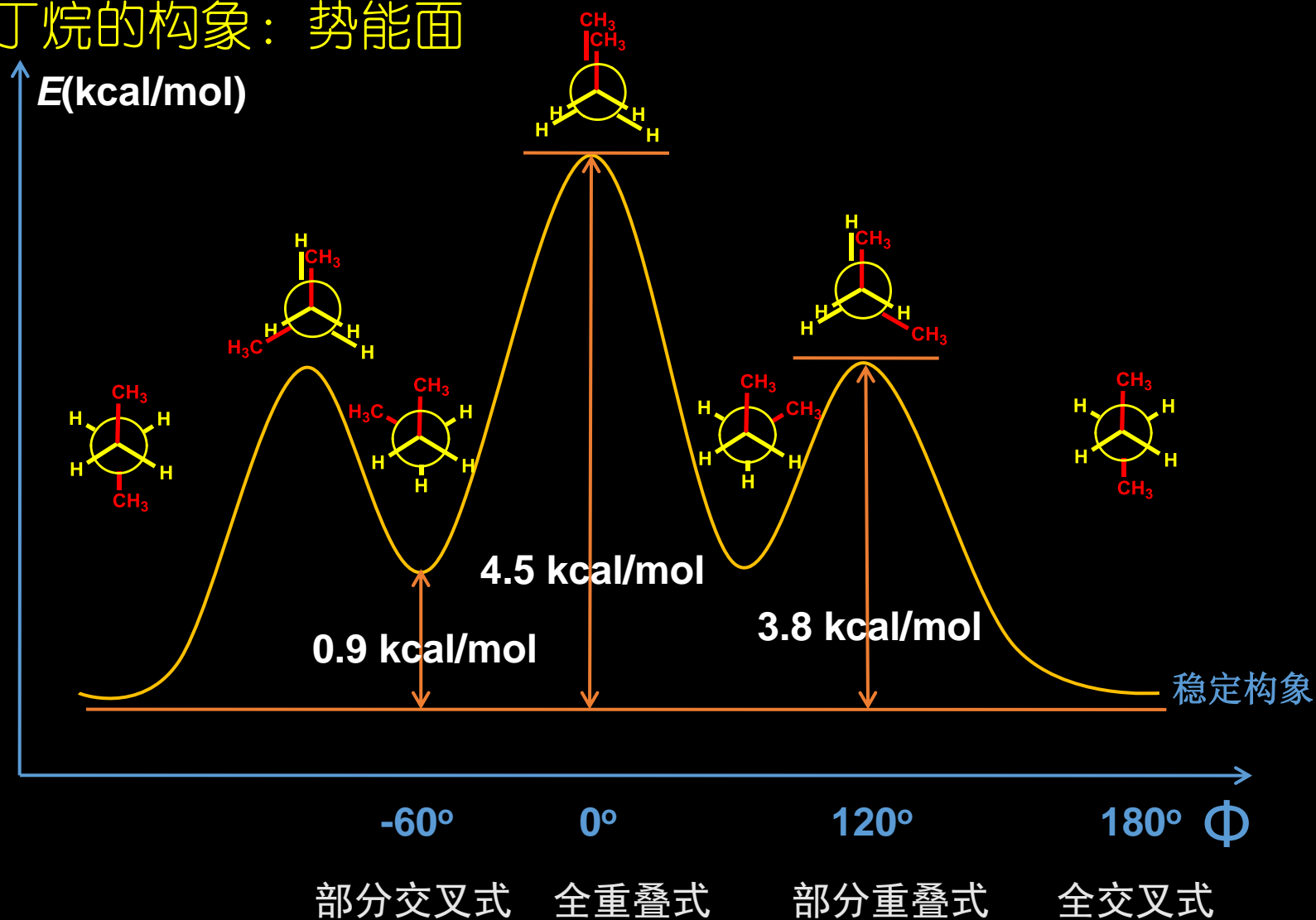
过渡态理论：动力学控制与热力学控制

- ✓ 动力学控制：反应时间短，得C+D（活性）
- ✓ 热力学：反应时间长，得E+F（稳定性）



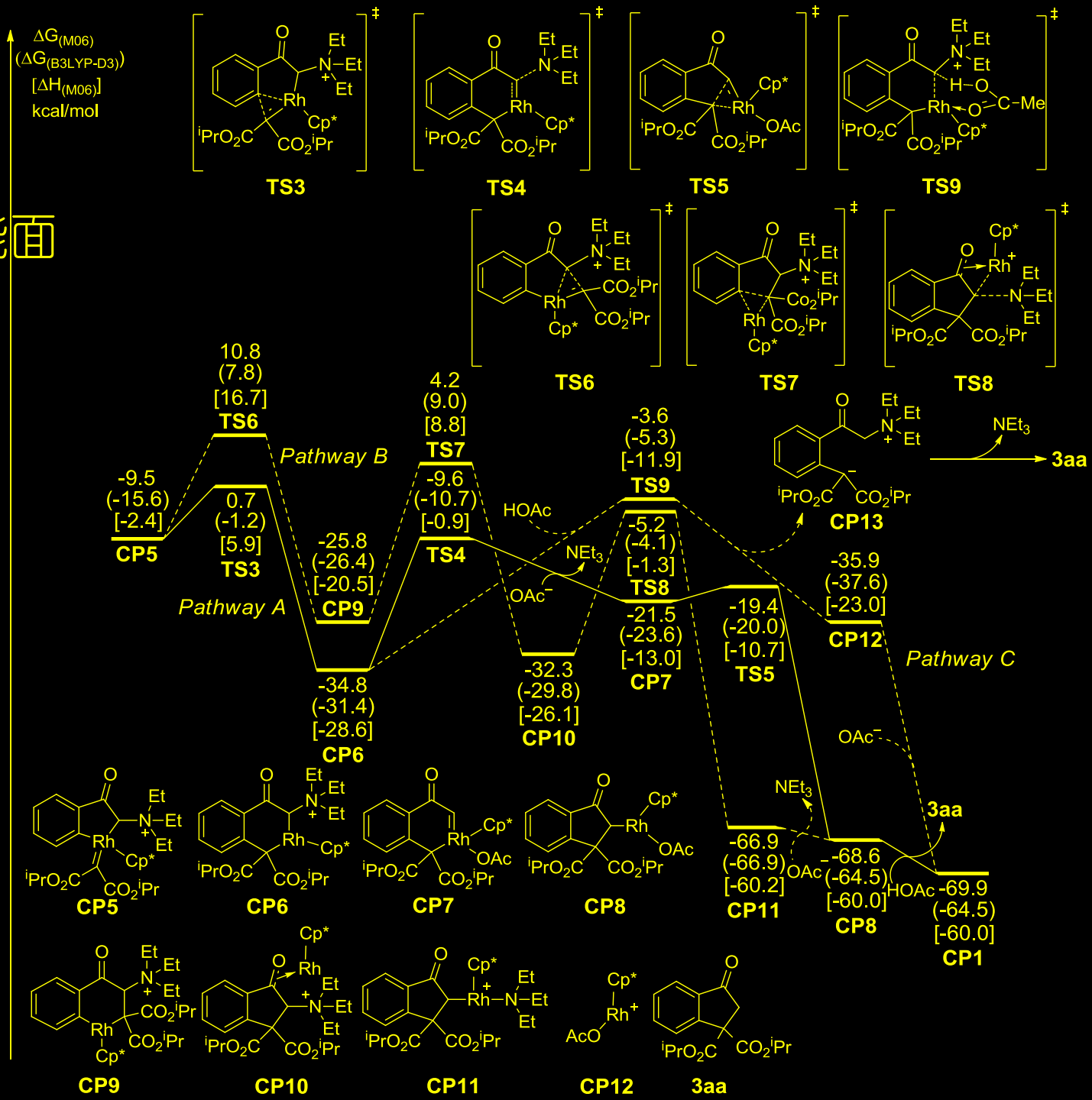
过渡态

丁烷的构象：势能面



过渡态

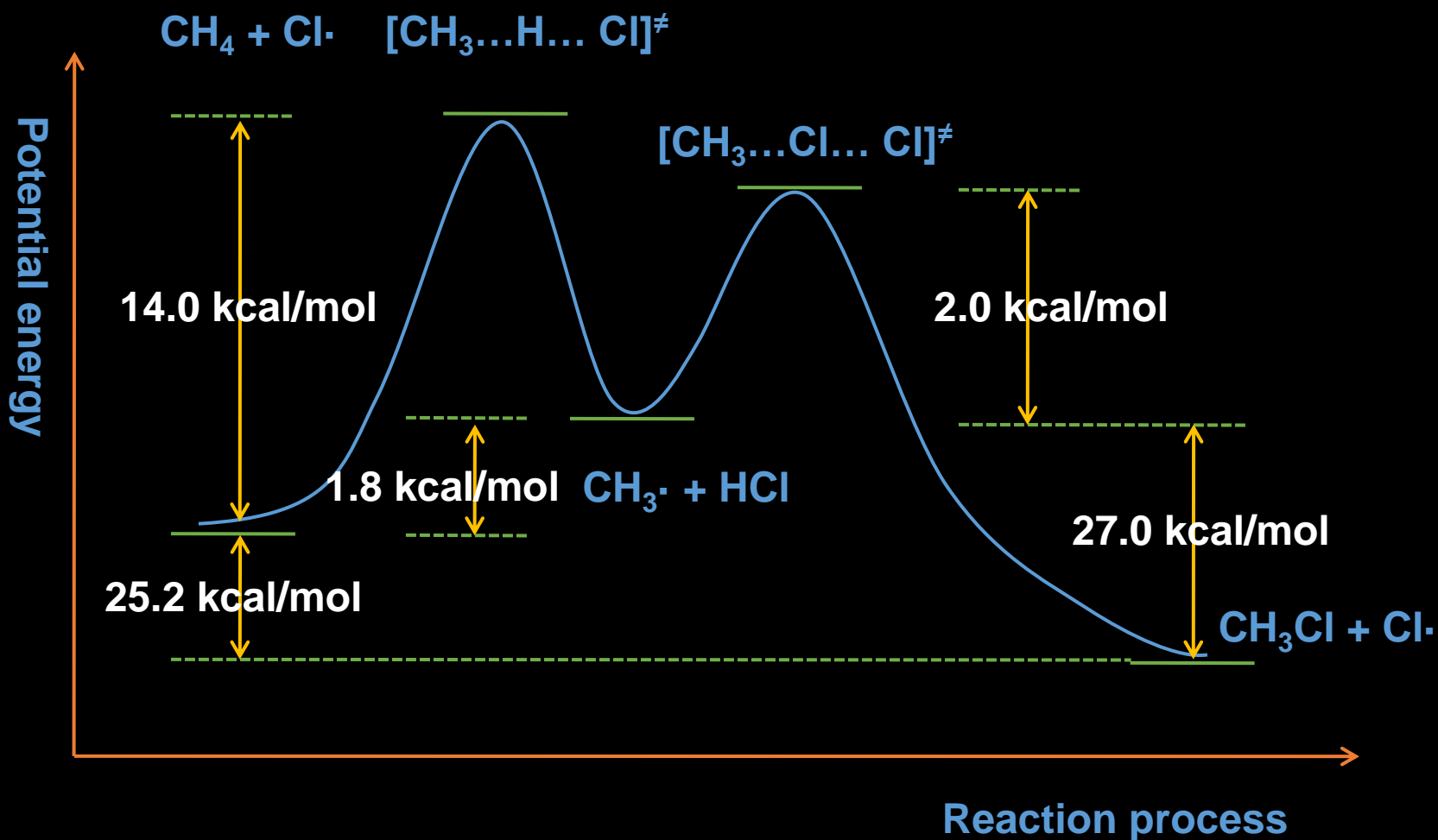
更复杂的势能面



烷烃的化学反应

甲烷的卤代反应

➤ 链增长：势能变化



烷烃的化学反应

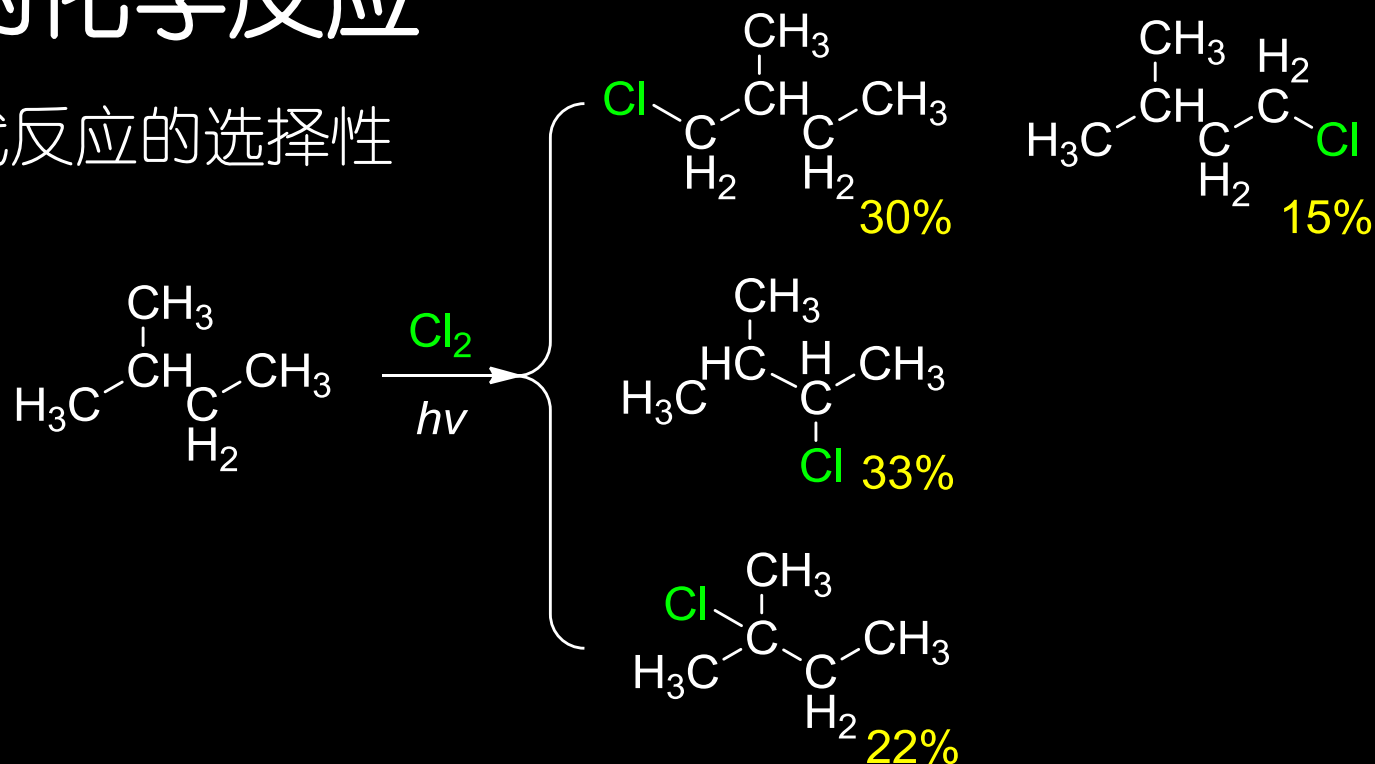
甲烷的氟、氯、溴、碘代反应



X	碳-氢键能 (kcal/mol)	氢-卤键能 (kcal/mol)	ΔH^θ (kcal/mol)	活化能 E_a (kcal/mol)	反应
氟	105.1	135.9	-30.8	1.0	大量放热, 不可控
氯	105.1	103.3	+1.8	14.0	活化能低, 选择性差
溴	105.1	87.6	+17.5	18.0	活化能适中
碘	105.1	71.4	+33.7	> 33.7	活化能过高, 难发生

烷烃的化学反应

烷烃氯代反应的选择性



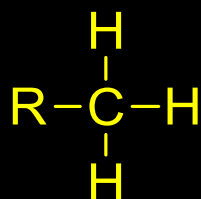
氯代位置	产率	氢的个数	相对反应速率
伯氢 (1°H)	45%	9	1
仲氢 (2°H)	33%	2	3.3
叔氢 (3°H)	22%	1	4.4

烷烃的化学反应

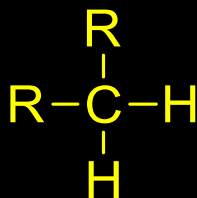
烷烃氯代反应的选择性

➤ 叔氢 > 仲氢 > 伯氢

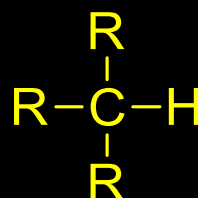
键能



98.1 kcal/mol



95.1 kcal/mol

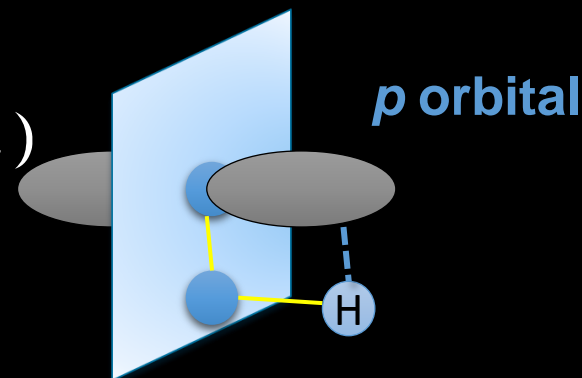


93.1 kcal/mol

自由基稳定性

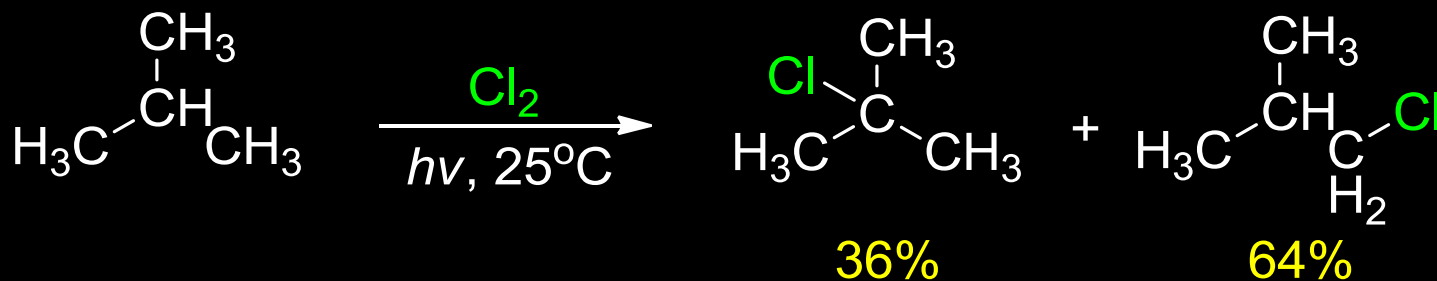
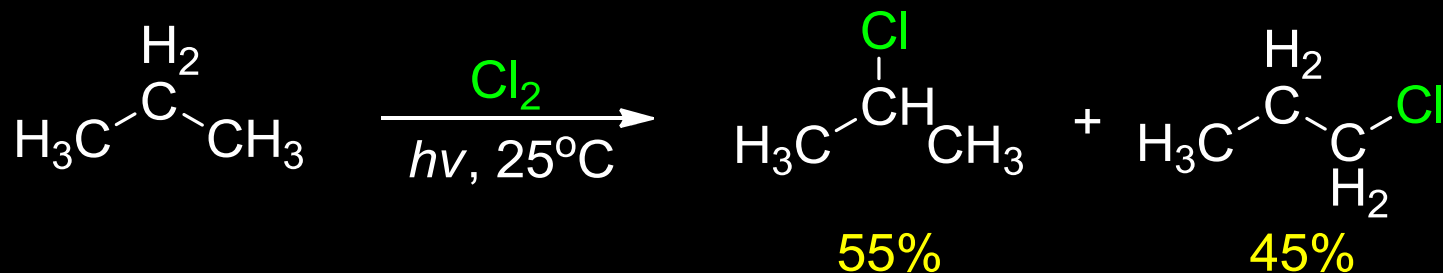
超共轭效应 (hyperconjugative effect)

张力释放 (Strain release)



烷烃的化学反应

烷烃氯代反应的选择性

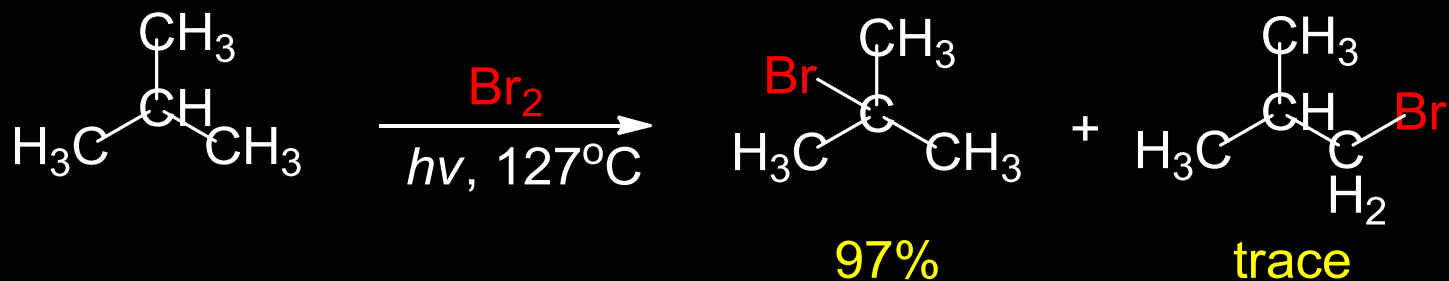
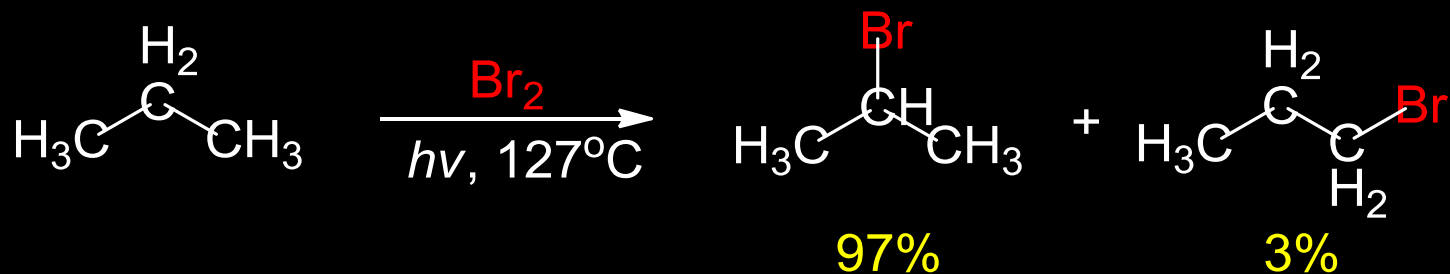


烷烃氯代反应的选择性 (25℃)

$3^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} : 1^\circ\text{H} = 5.0 : 3.7 : 1.0$

烷烃的化学反应

烷烃溴代反应的选择性



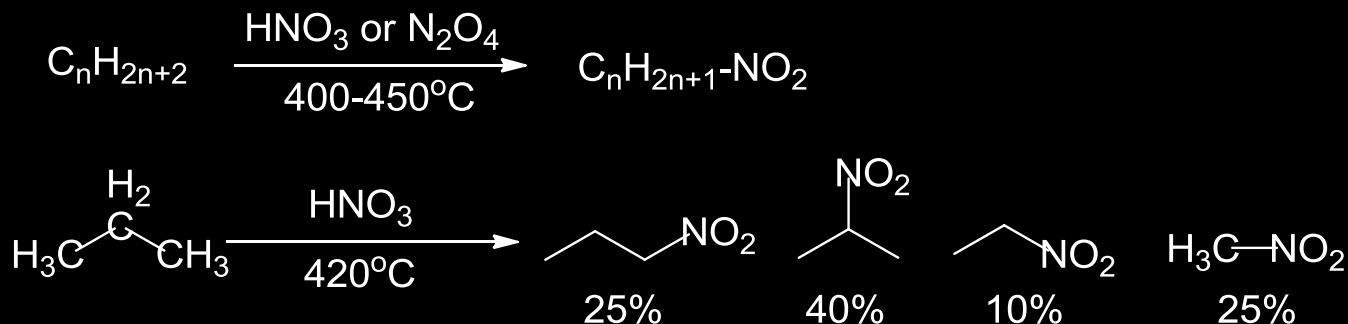
烷烃溴代反应的选择性 (127°C)



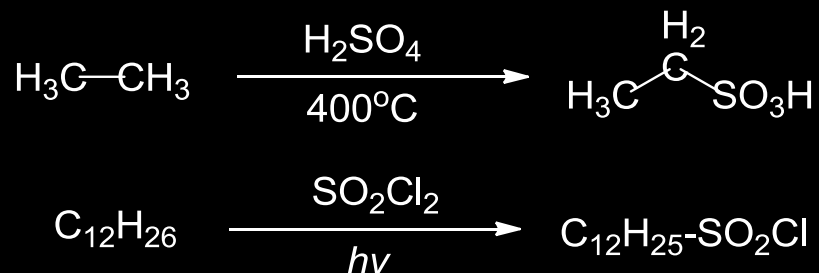
烷烃的化学反应

烷烃的其他自由基取代反应

➤ 硝化反应 (Nitration)



➤ 磺化反应 (Sulfonation)



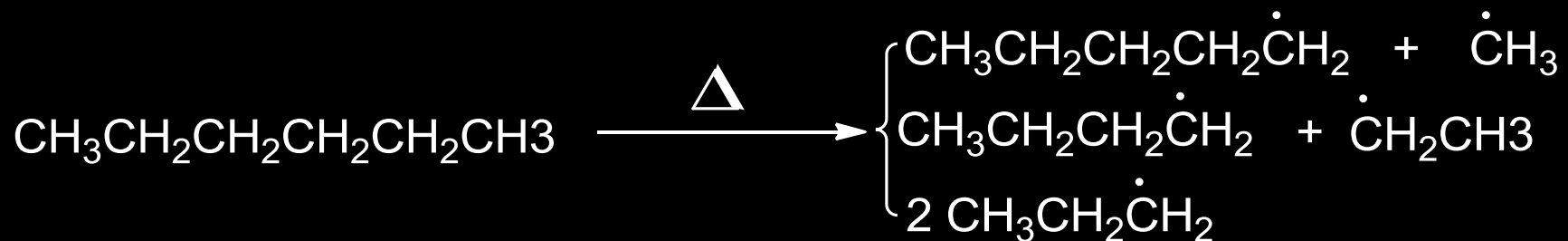
烷烃的化学反应

烷烃的热裂解反应

热作用下的自由基反应

碳链均裂，然后进行一系列 β 裂解

自由基可以互相结合



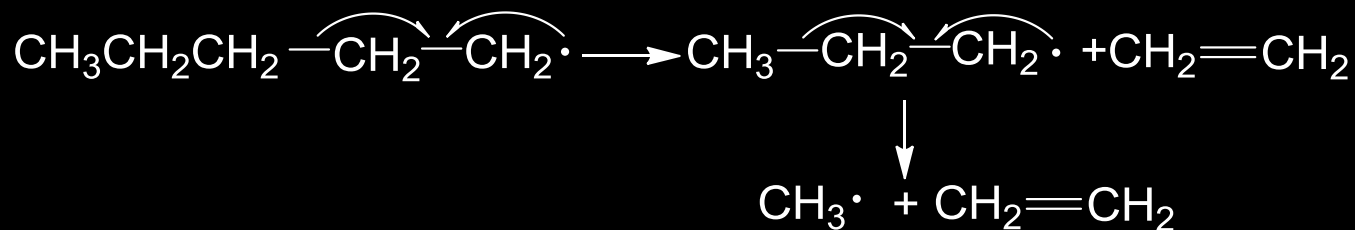
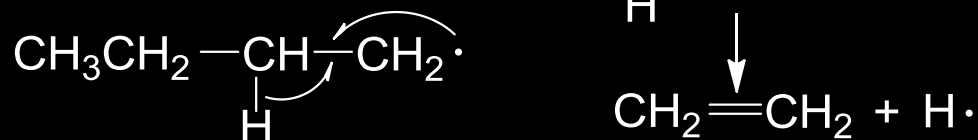
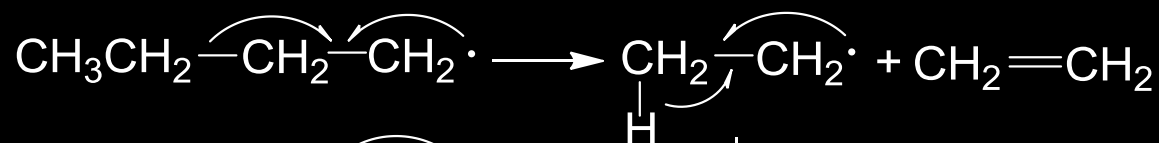
烷烃的化学反应

烷烃的热裂解反应

热作用下的自由基反应

碳链均裂，然后进行一系列 β 裂解

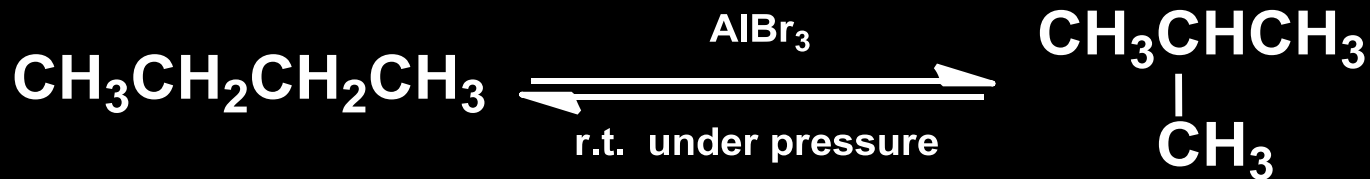
自由基可以互相结合



烷烃的化学反应

烷烃的异构化

在催化剂的存在下，烷烃可异构化一直链烷烃异构化为支链烷烃



烷烃资源

来源： 天然气、石油

煤—液化 碳化学

煤或CO 高温高压催化剂下加氢

用途： 甲烷：燃料 生产氨和甲醇的原料

乙烷：生产乙烯及氯乙烯的原料

丙烷：燃料（液化石油气） 生产乙烯 溶剂，制冷剂

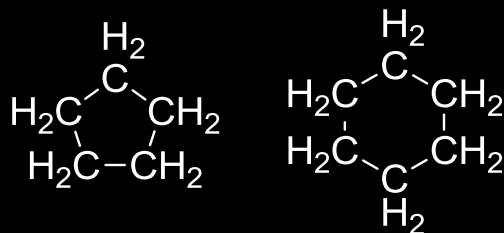
丁烷：燃料（液化石油气） （轻汽油）

石油醚：常用溶剂

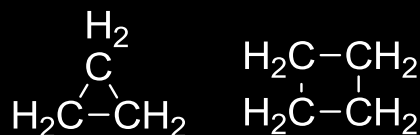
环烷烃

环烷烃的历史

- 1880年之前：只有环戊烷和环己烷被发现，认为其他的环不稳定



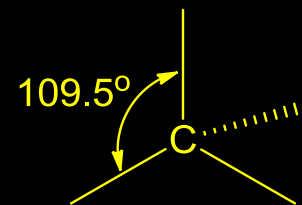
- 1883年：W. H. Perkin制备了环丙烷和环丁烷，认为反应活性排序为
双键 > 三元环 > 四元环



- 1885年：A. von. Baeyer提出了环张力学说
- ◆ 成环的碳原子均在同一同面上，且呈正多边形
 - ◆ 碳原子采取sp³杂化形式，正常键角应为约109.5度
 - ◆ 为了满足平面正多边形的内角要求，成环的键必须向内或向外“屈挠”，“屈挠”的程度越大，体系越不稳定。

环烷烃

Baeyer环张力学说



- ◆ 成环的碳原子均在同一同面上，且呈正多边形
- ◆ 碳原子采取 sp^3 杂化形式，正常键角应为约 109.5°
- ◆ 为了满足平面正多边形的内角要求，成环的键必须向内或向外“屈挠”，“屈挠”的程度越大，体系越不稳定。

正环烷烃					
正多边形角度	60	90	108	120	129
偏离角度	-49.5	-19.5	-1.5	10.5	19.5
每个 CH_2 燃烧热 (kcal/mol)	167	164	159	158	158



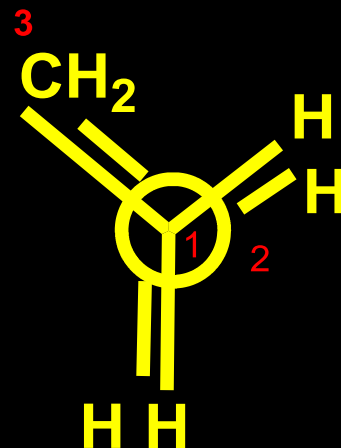
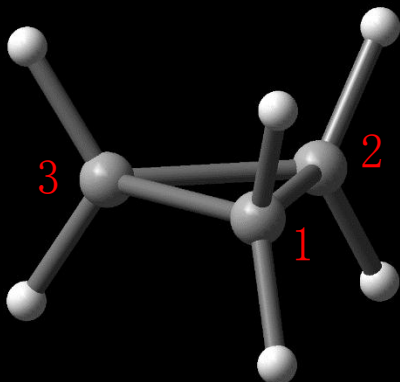
环烷烃的构象

影响环烷烃稳定性的因素：

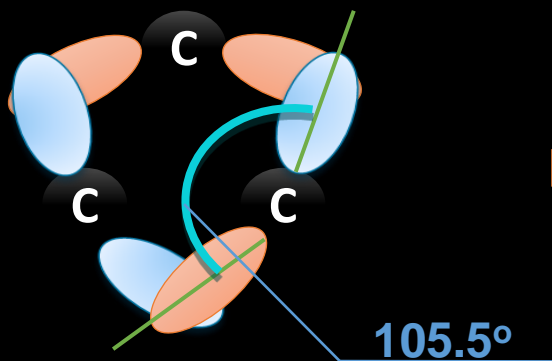
- ✓ 角张力 (Baeyer 张力)
- ✓ 扭转张力
- ✓ 范氏力

环烷烃的构象

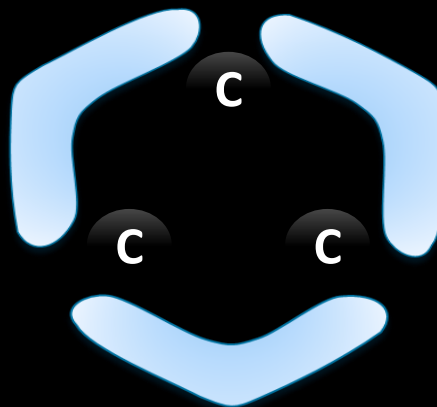
环丙烷构象



所有C-H 键均为重叠式构象，有扭转张力

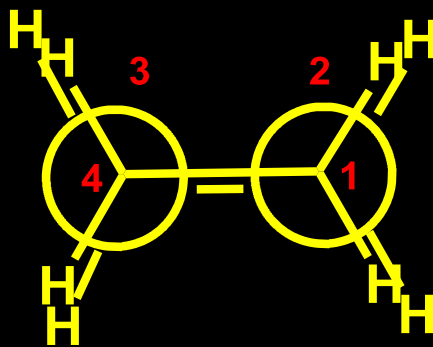
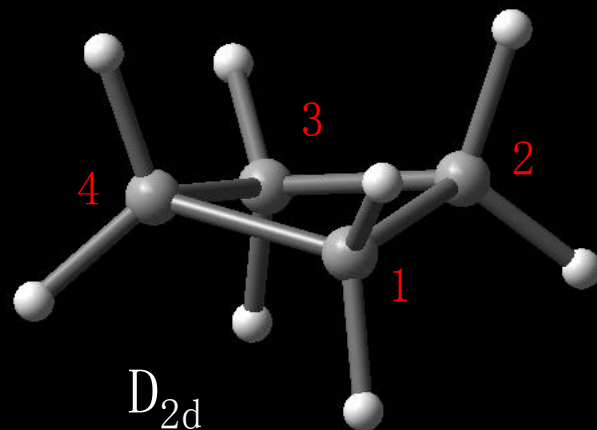
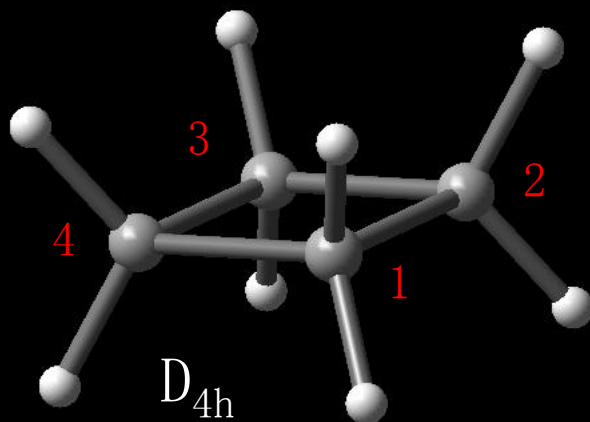
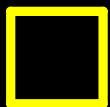


角张力 (angle strain)

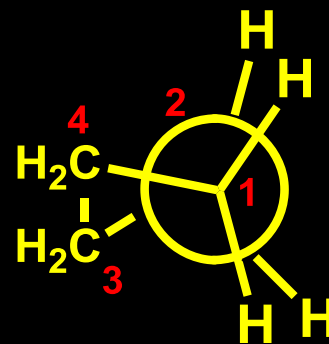


环烷烃的构象

环丁烷构象



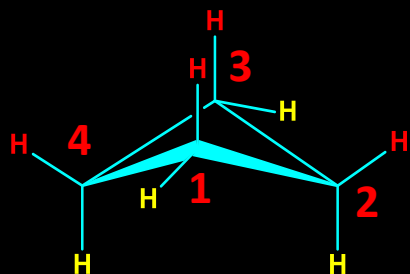
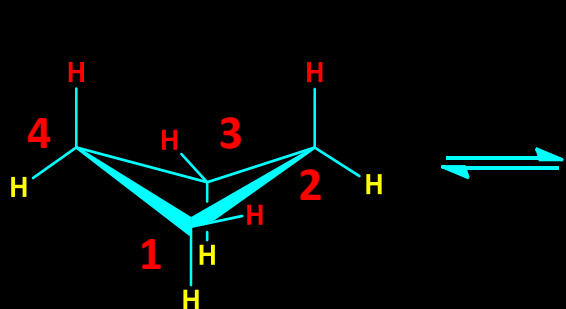
全重叠式



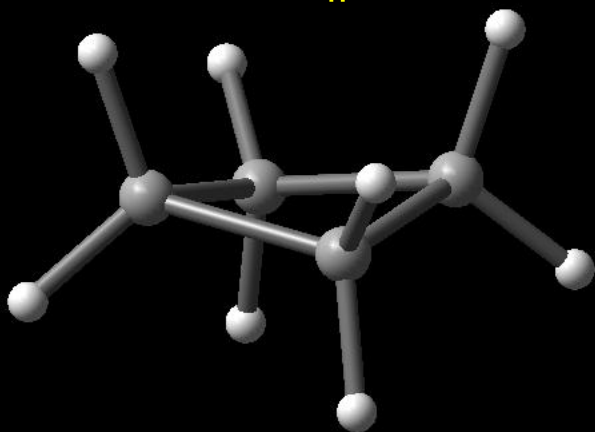
蝴蝶式

环烷烃的构象

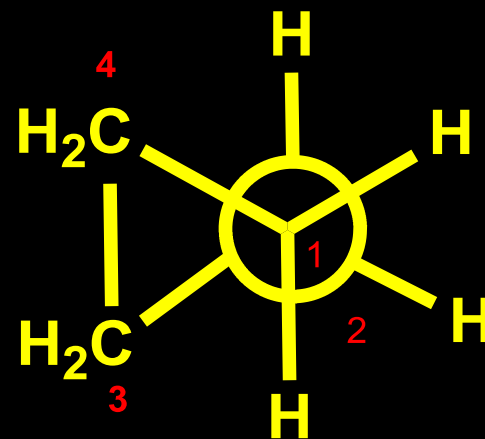
环丁烷构象



蝴蝶式

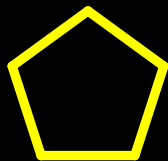


部分交叉式
扭转张力较小
代价：键角 88.8°

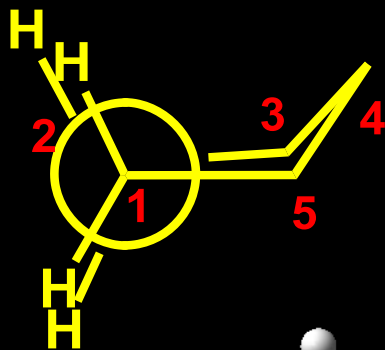


环烷烃的构象

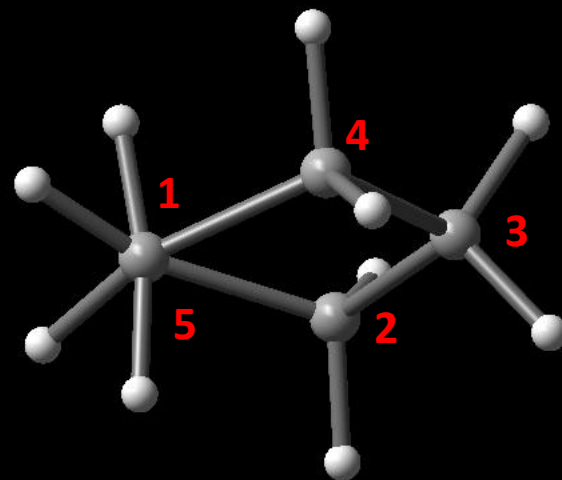
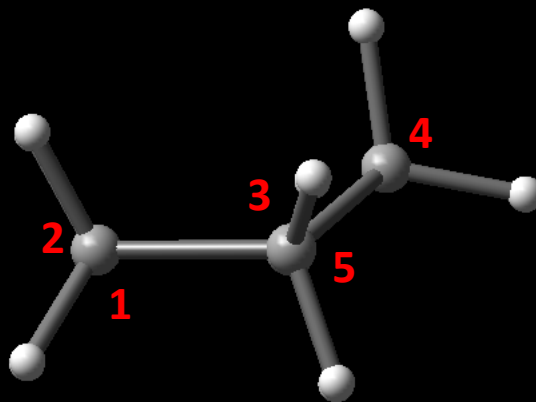
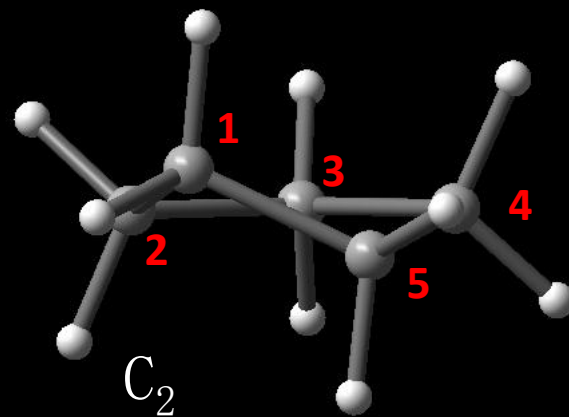
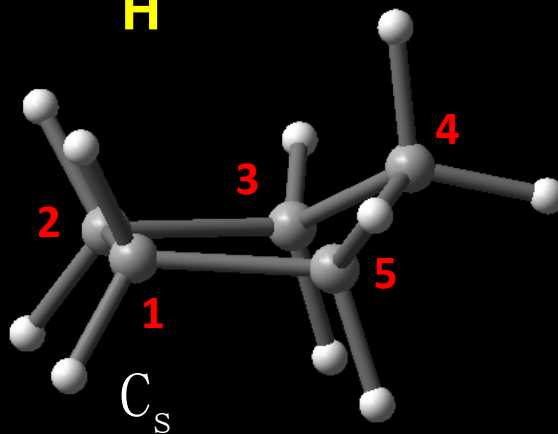
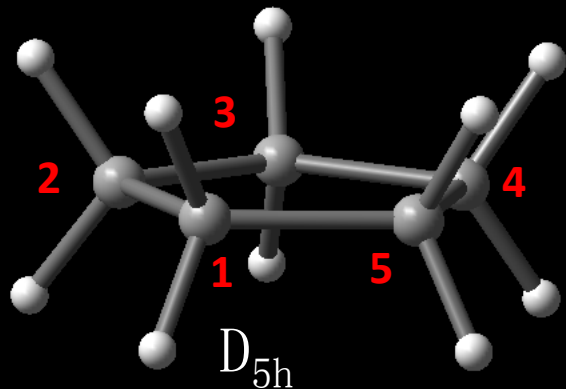
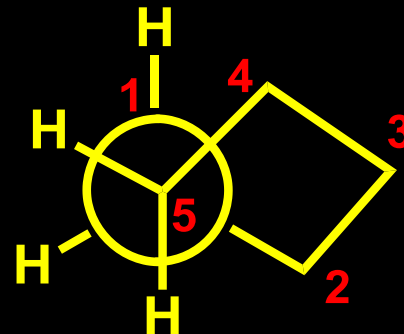
环戊烷构象



信封式

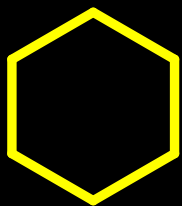


半椅式

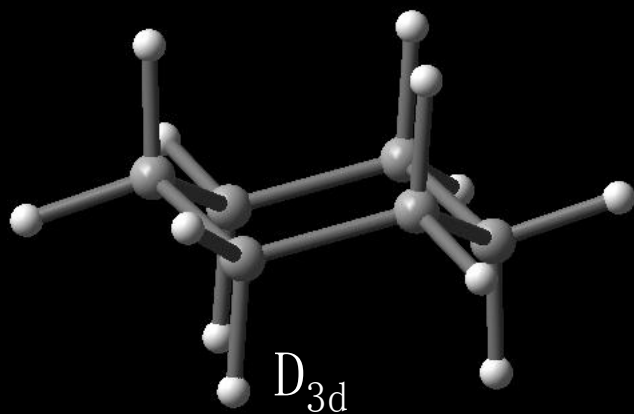


环烷烃的构象

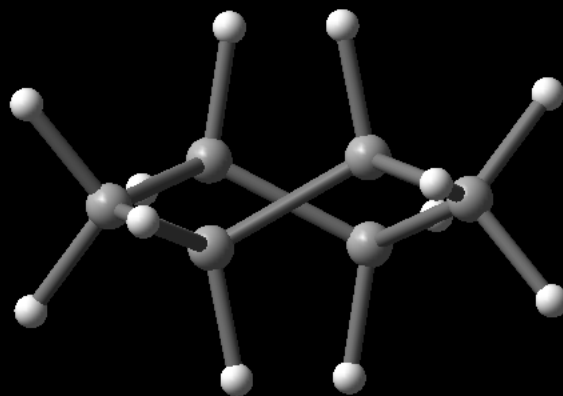
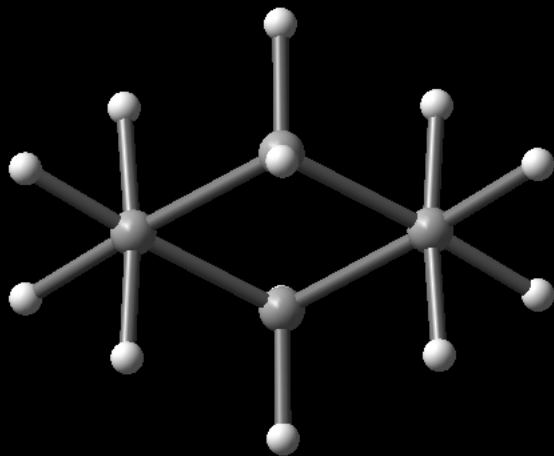
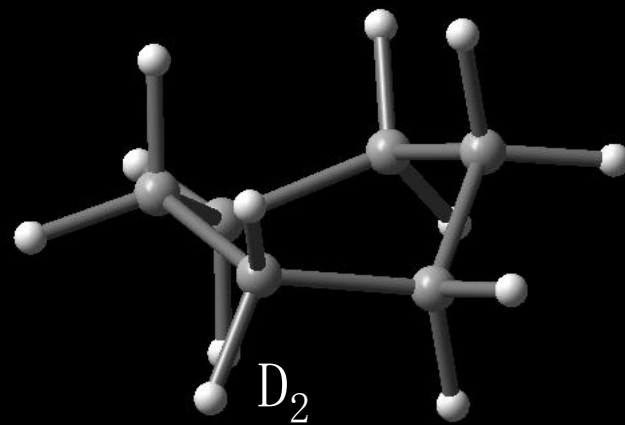
环己烷构象



椅式

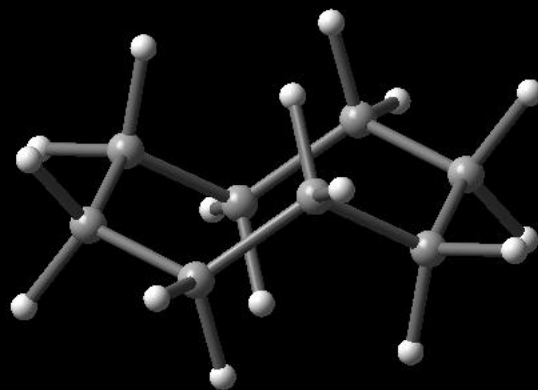
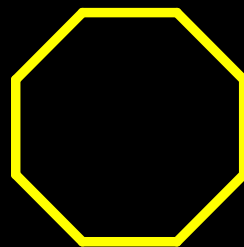
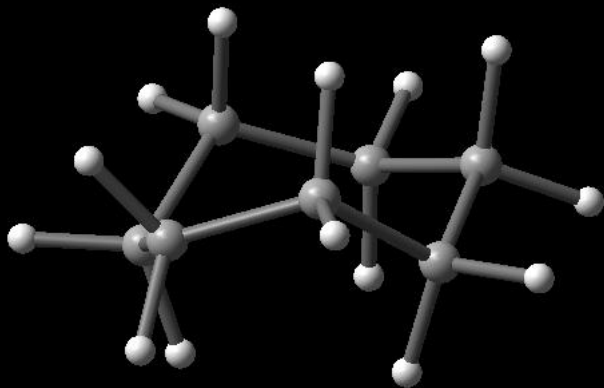
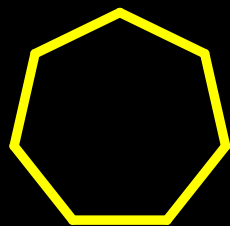


扭船式



环烷烃的构象

更大的环构象



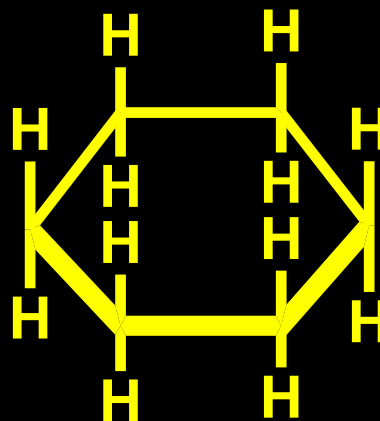
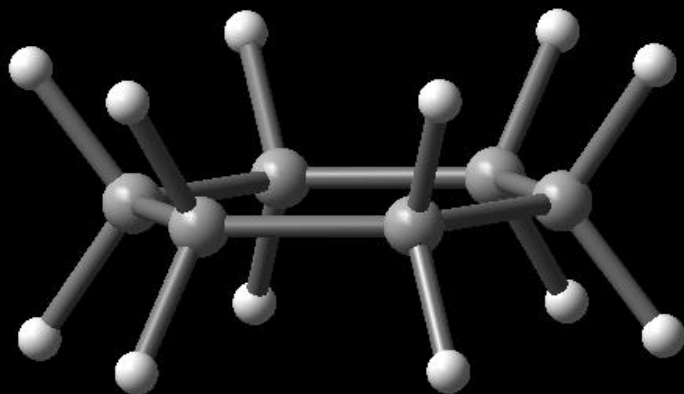
环烷烃的构象

环张力的组成

环碳数	总环张力	角张力	扭转张力	van de Waals
3	很大	很大	中等	无
4	很大	大	中等	无
5	很小	很小	较小	无
6	无	无	无	无
7-12	较小	小	较小	较大
> 12	无	无	无	无

环己烷的构象

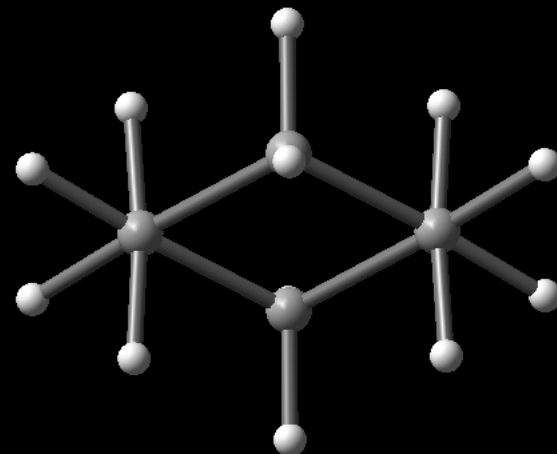
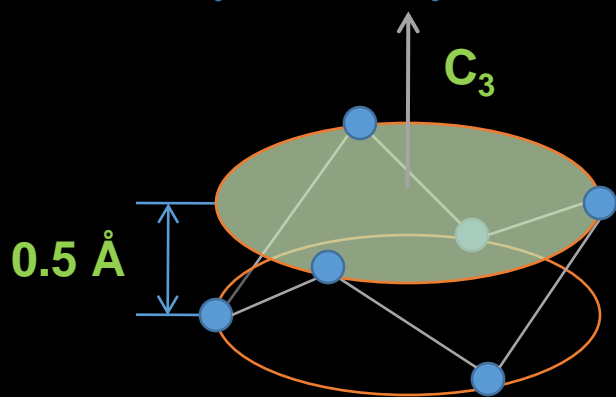
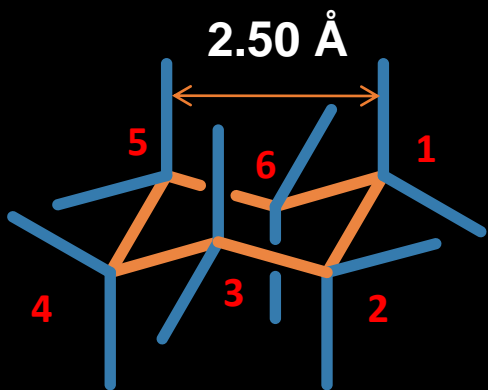
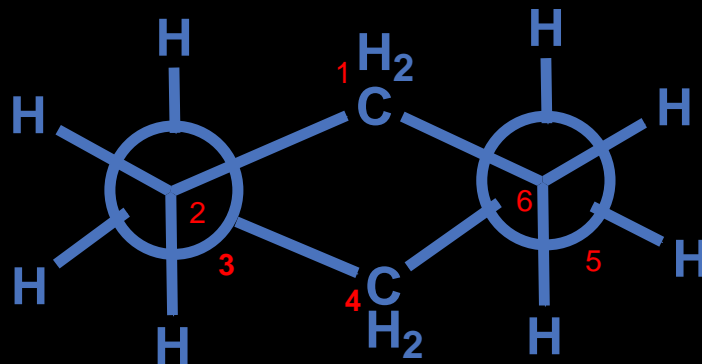
如果环己烷构象是平面的？



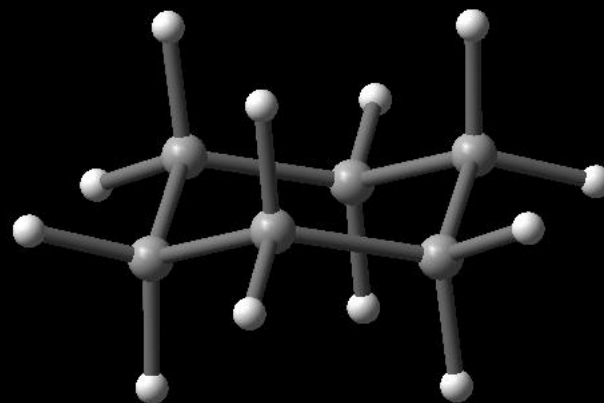
角张力 扭转张力

环己烷的构象

椅式构象 (Chair conformation)

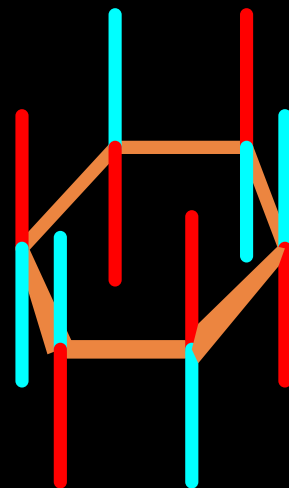
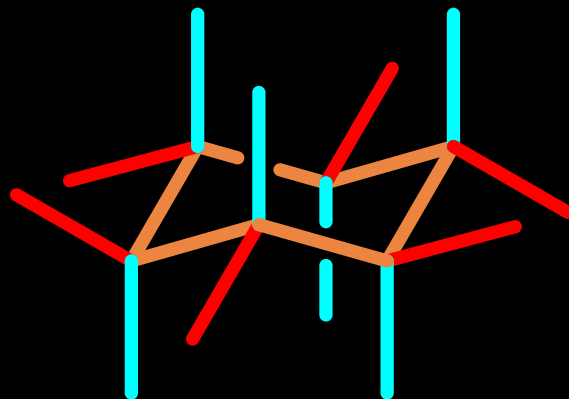
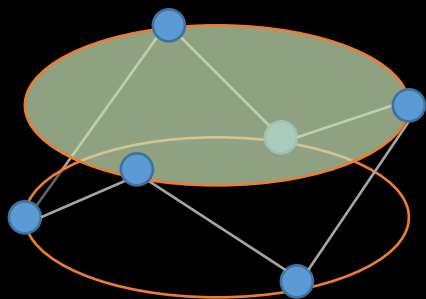


部分交叉式，扭转张力较小



环己烷的构象

直立键 (axial bond) 和平伏键 (equatorial bond)



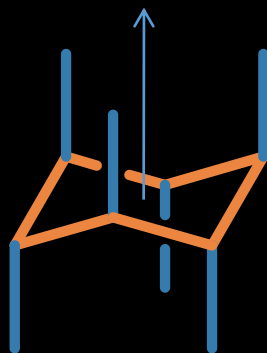
相邻碳上的a键和e键为顺式
两个相邻的a键（或e键）为反式

- 相间的两根键相互平行（画 Z 字形）
- 六个碳原子交替分布在两个平面上
- 每个碳均有一根C-H键在垂直方向，
上平面的向上画，下平面的向下画
- 其它C-H键分别向左（左边的三个）
或向右（右边的三个），且上下交替

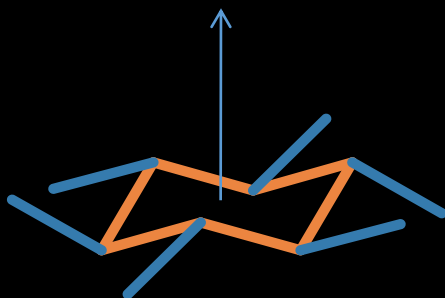
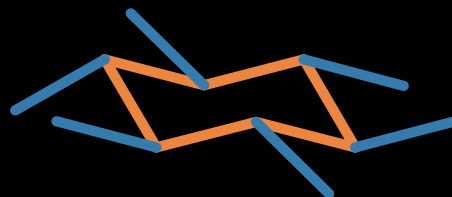
环己烷的构象

直立键 (axial bond) 和平伏键 (equatorial bond)

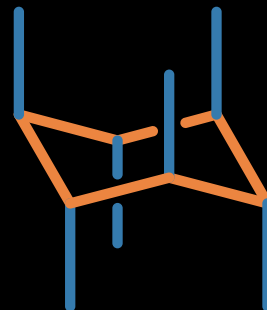
相互转化



Axial bond

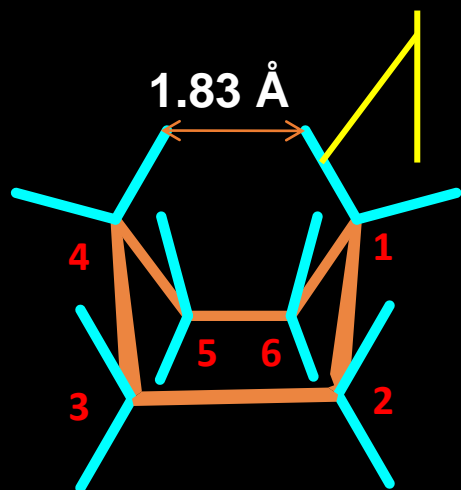


Equatorial bond

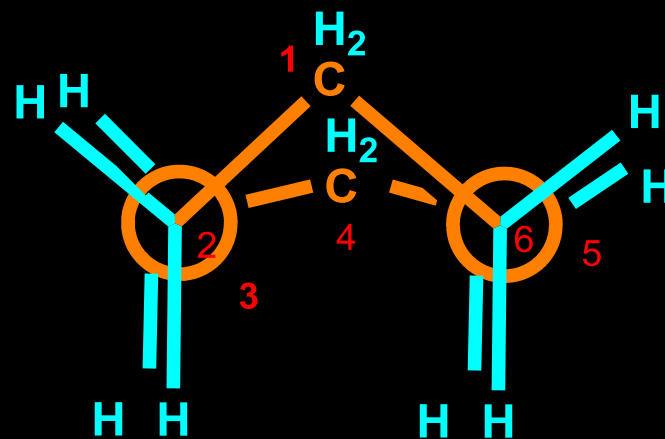


环己烷的构象

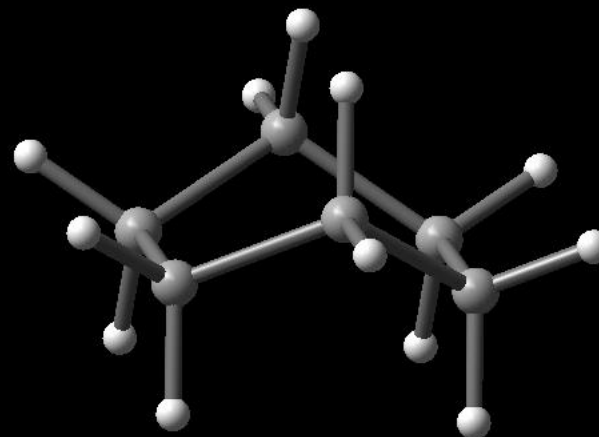
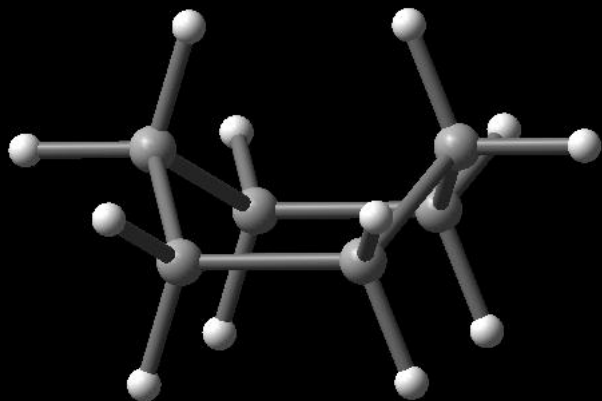
船式构象 (Boat conformation)



**Flagpole
interaction**
van de Waals排斥

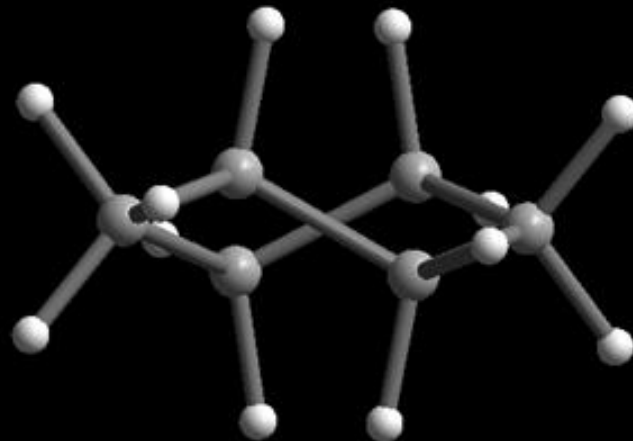
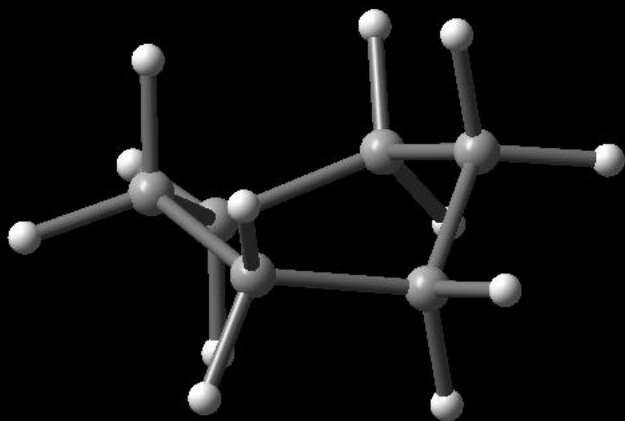
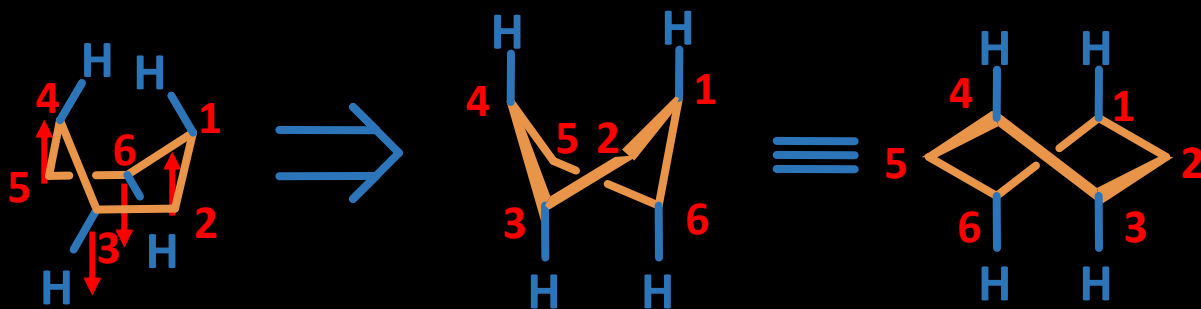


全重叠：扭转张力



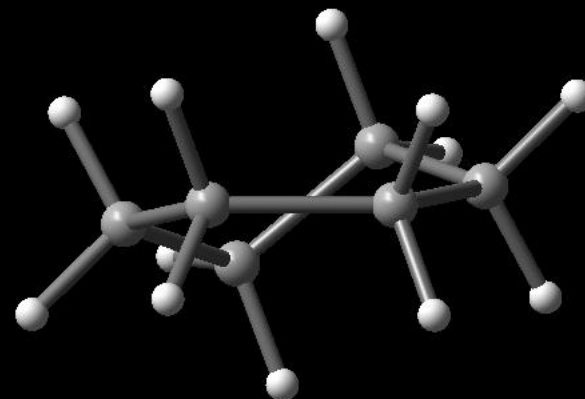
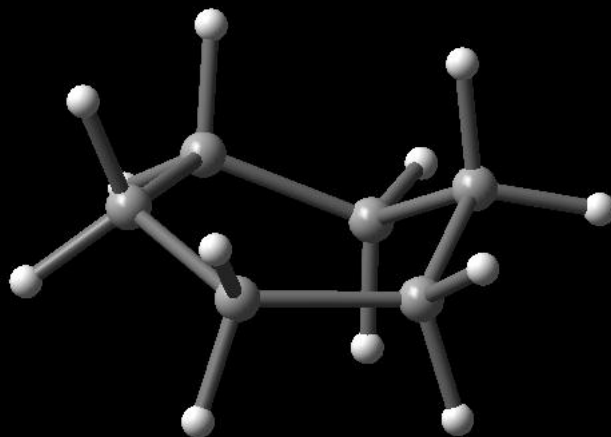
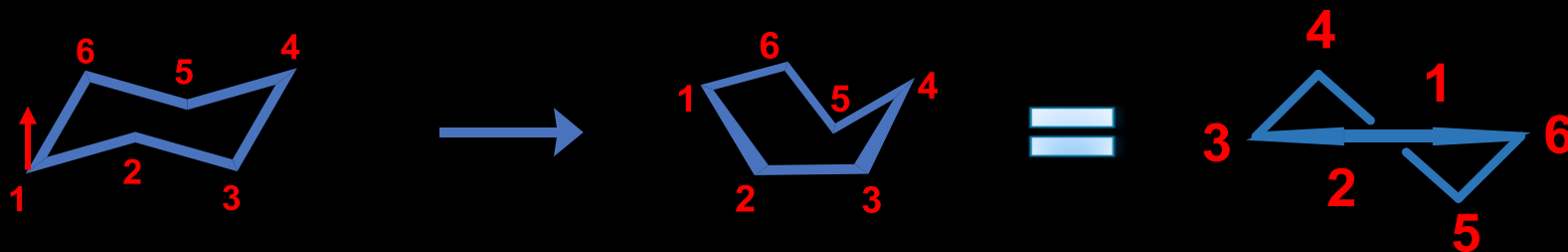
环己烷的构象

扭船式构象 (Twist boat conformation)



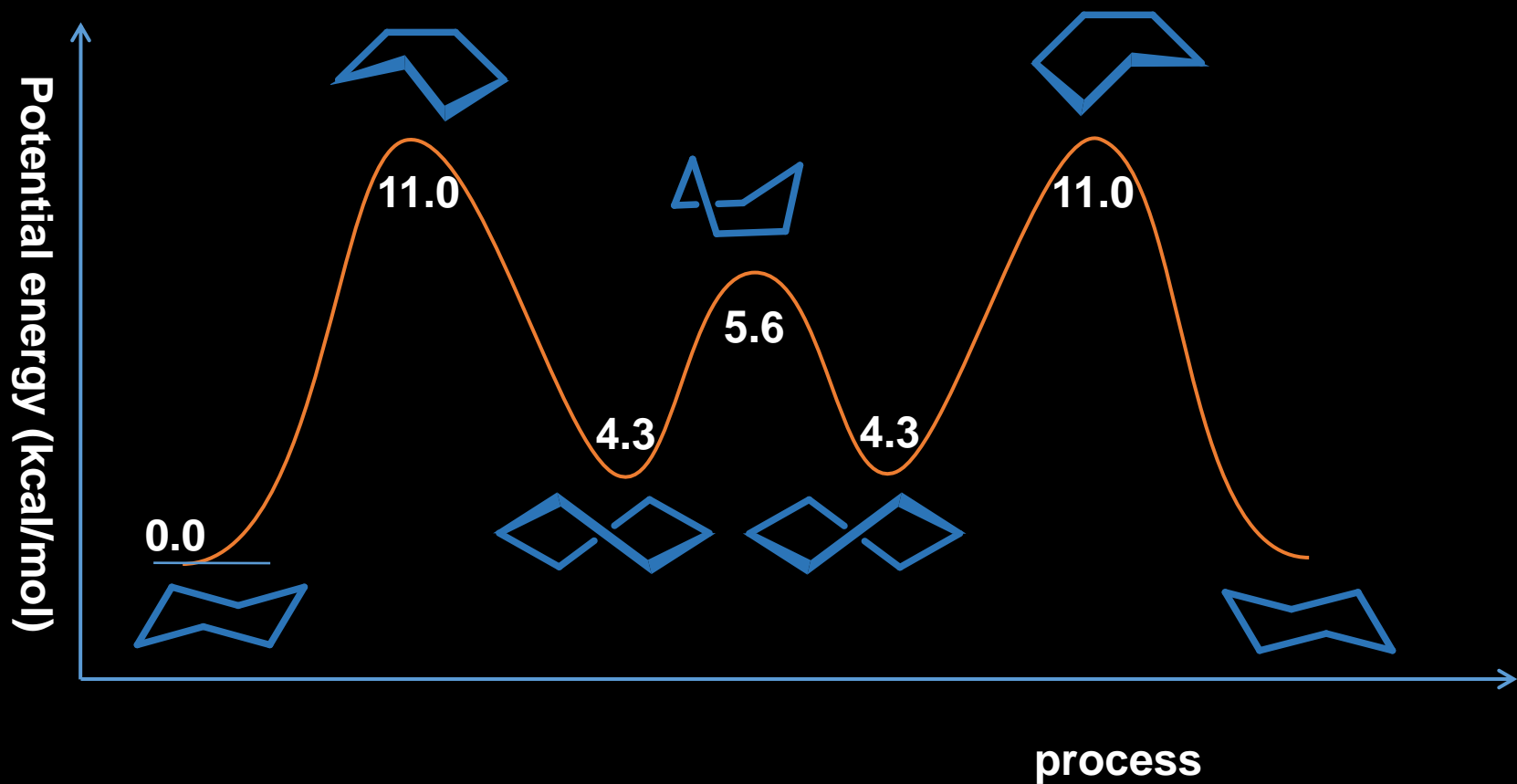
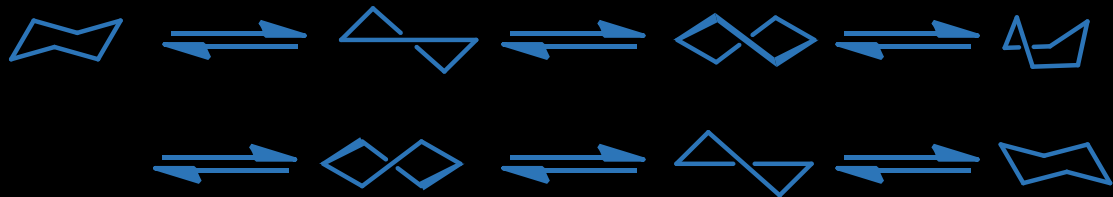
环己烷的构象

半椅式构象 (Half chair conformation)



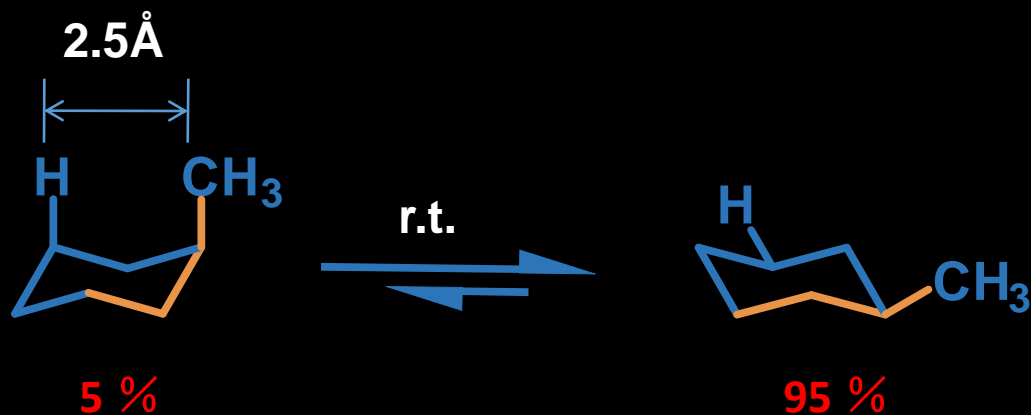
环己烷的构象

环己烷构象之间关系

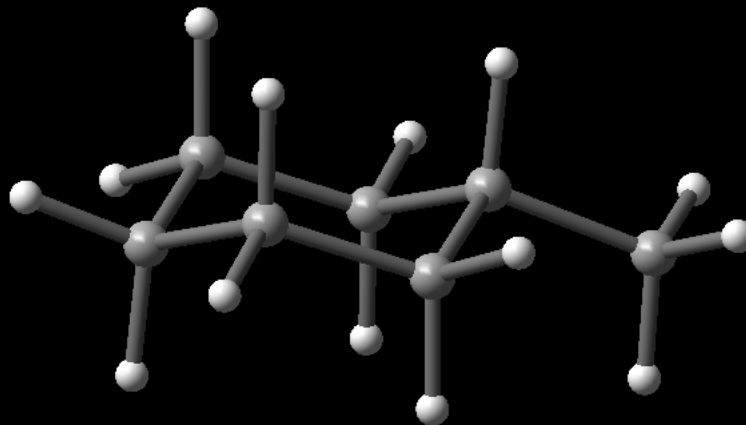
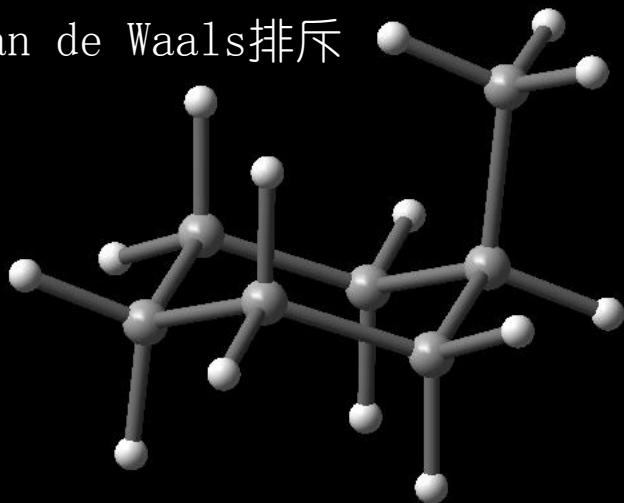


环己烷的构象

单取代环己烷构象

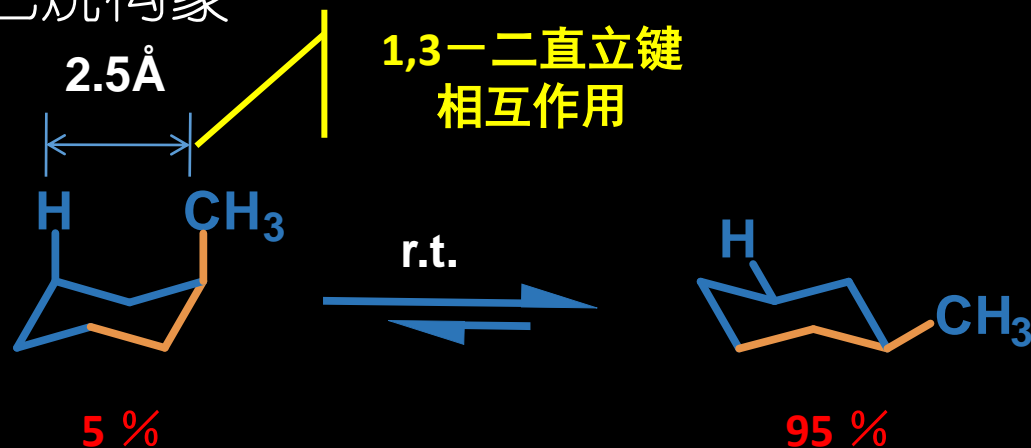


van de Waals排斥



环己烷的构象

单取代环己烷构象



van de Waals半径

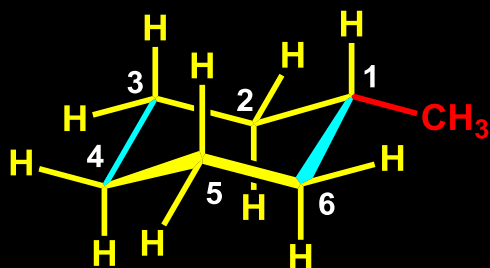
基团	H	CH ₃	CH ₂	N	P	O
半径/Å	1.2	2.0	2.0	1.5	1.9	1.4

基团	S	F	Cl	Br	I	
半径/Å	1.85	1.35	1.8	1.95	2.15	

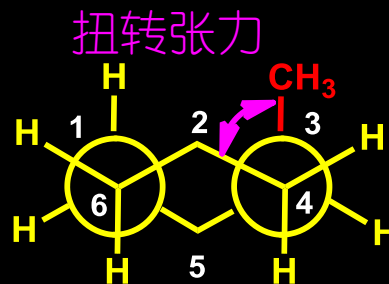
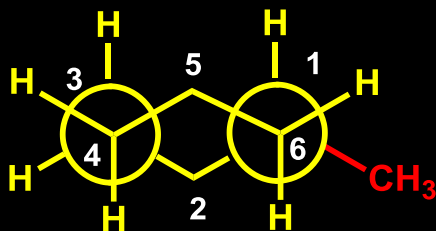
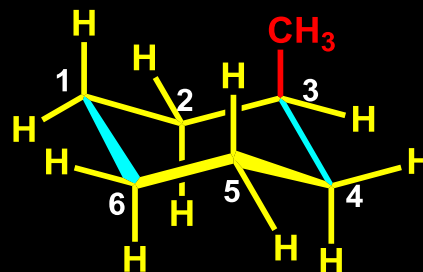
环己烷的构象

单取代环己烷构象

平伏键 (equatorial bond)

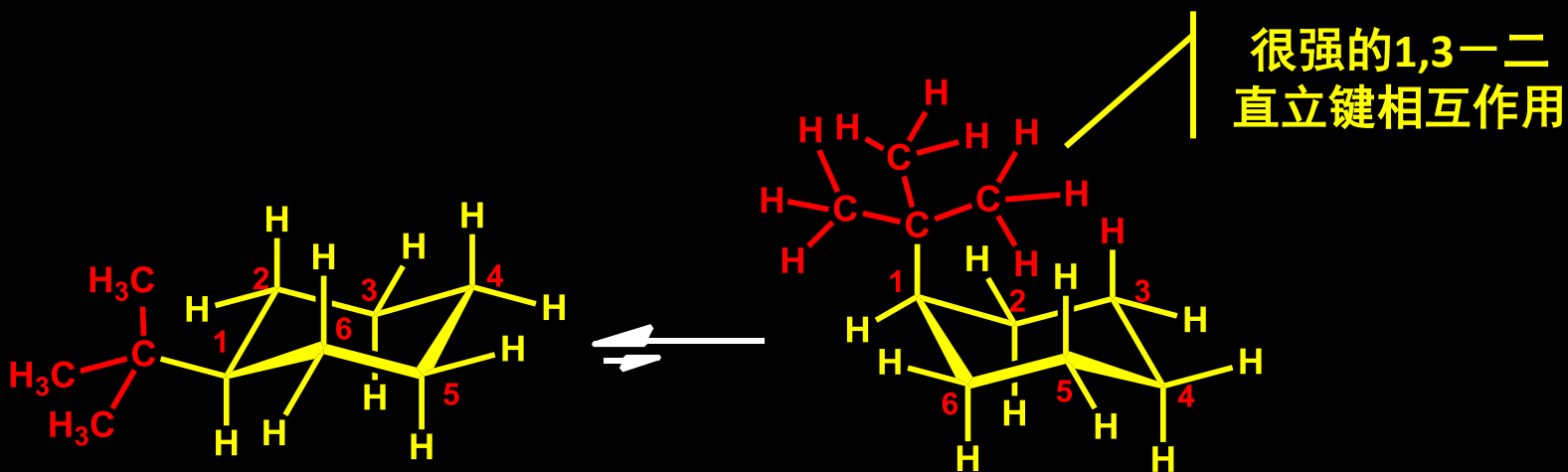


直立键 (axial bond)



环己烷的构象

叔丁基环己烷构象

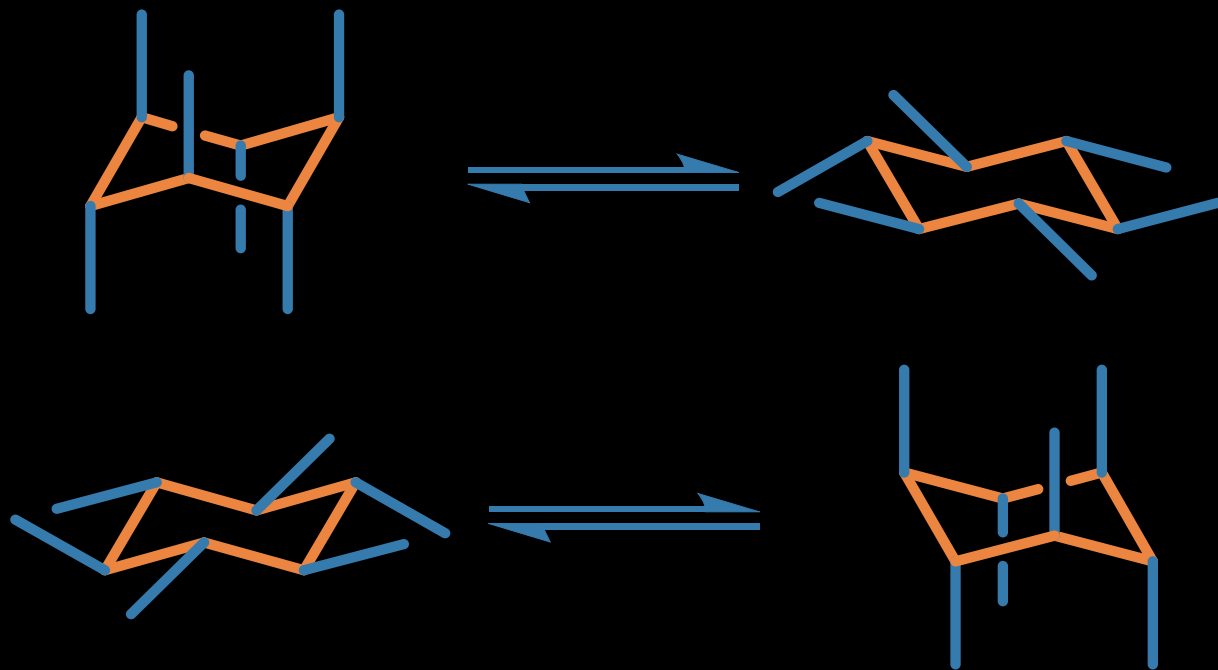


优势构象

室温：100%

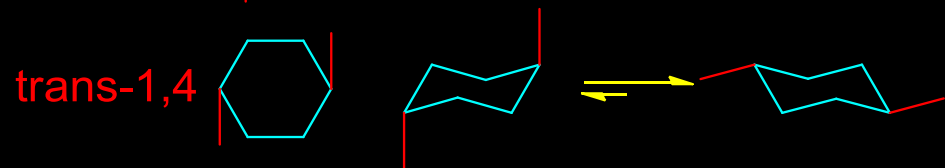
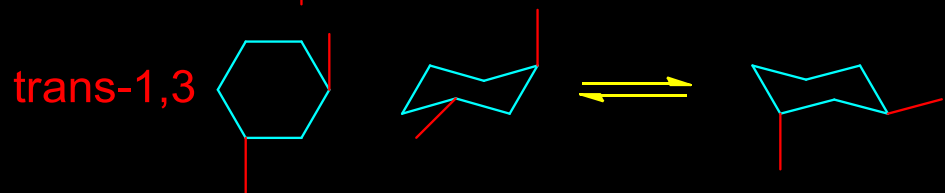
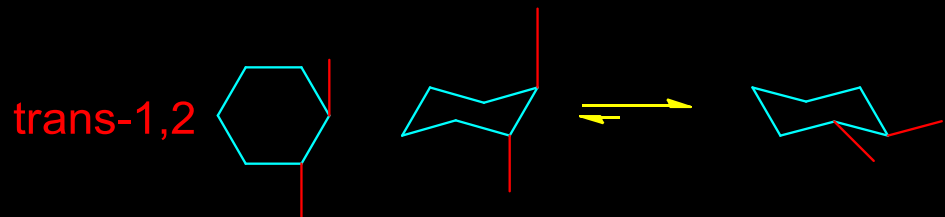
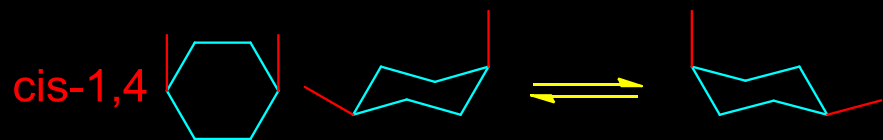
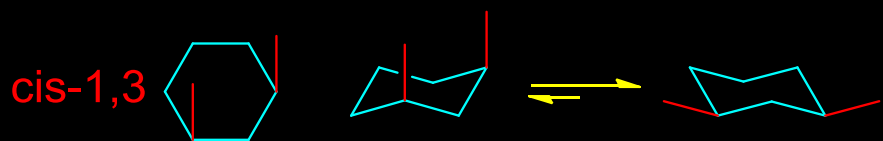
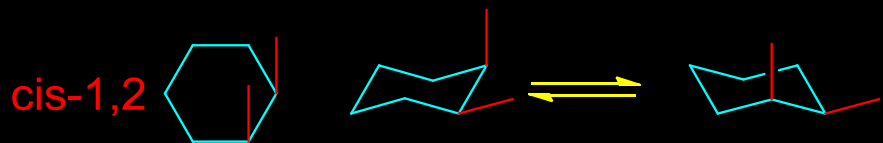
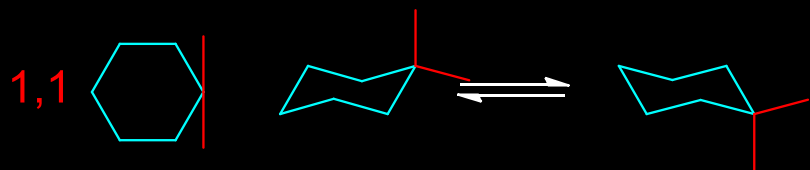
环己烷的构象

平伏键(equatorial)和直立键(axial)的顺反关系



环己烷的构象

二取代环己烷

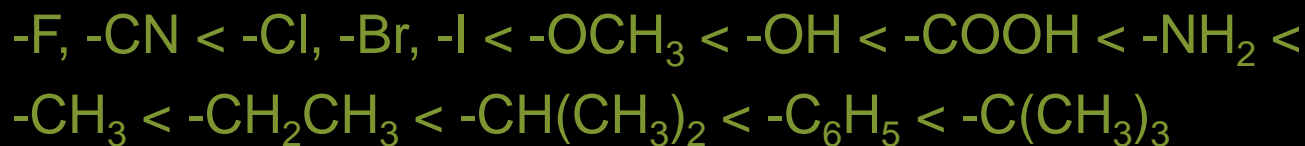


环己烷的构象

二取代环己烷

✓ 在满足空间构型的前提下，令尽可能多的取代基处于e键。

✓ 优先满足大基团处于e键。



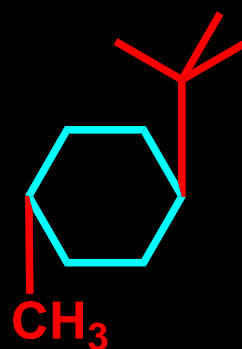
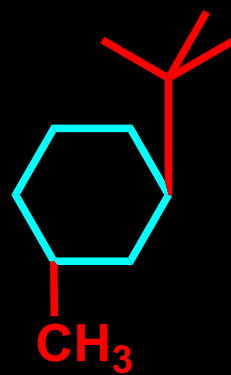
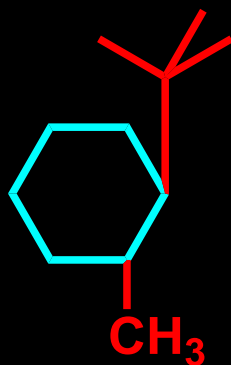
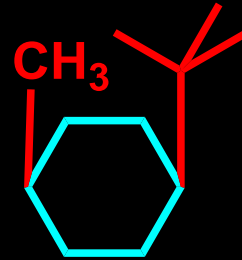
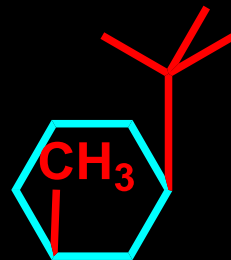
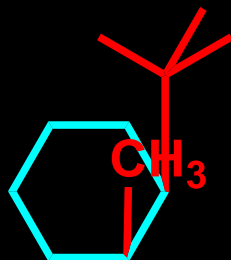
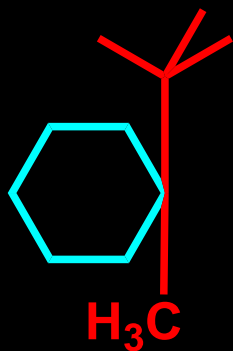
van de Waals半径

基团	H	CH ₃	CH ₂	N	P	O
半径/Å	1.2	2.0	2.0	1.5	1.9	1.4

基团	S	F	Cl	Br	I	
半径/Å	1.85	1.35	1.8	1.95	2.15	

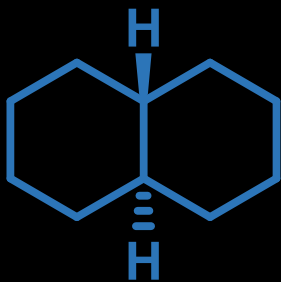
环己烷的构象

甲基叔丁基环己烷的构象

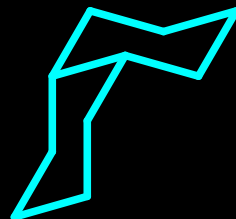
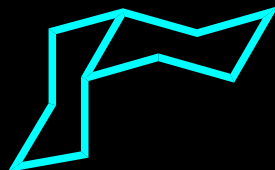
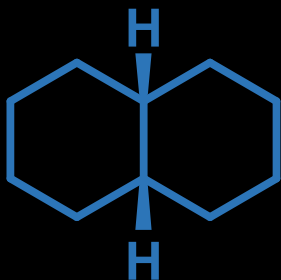


环己烷的构象

十氢萘构象



2.1 kcal/mol more stable



环烷烃的物理性质

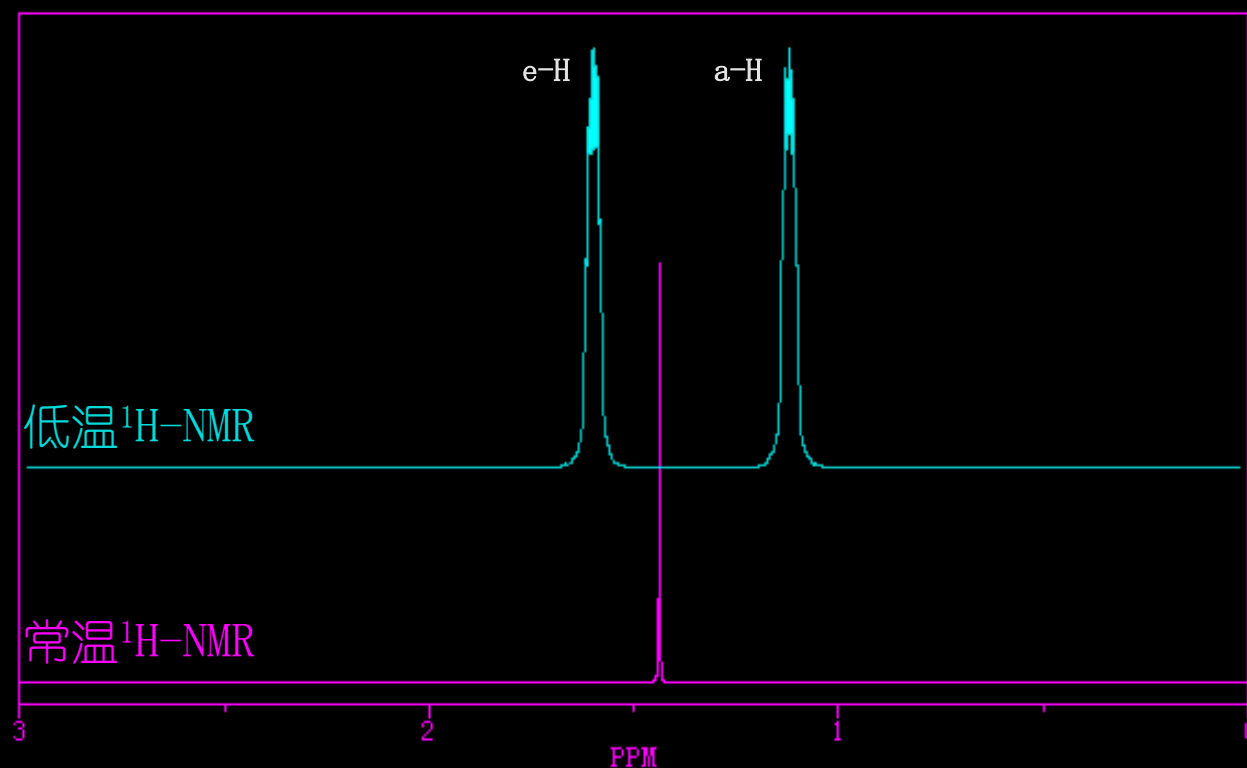
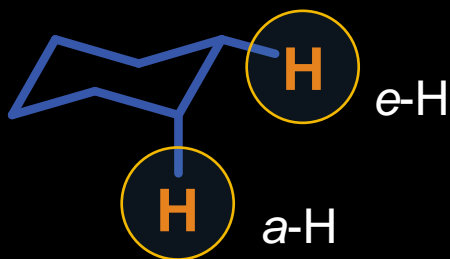
- ✓ 环烷烃分子较规则，不易自由摇动
- ✓ 分子排列紧密
- ✓ 熔点、沸点、密度等一般高于相应的直链烷烃

环烷烃的物理性质

环烷烃 ^1H -NMR

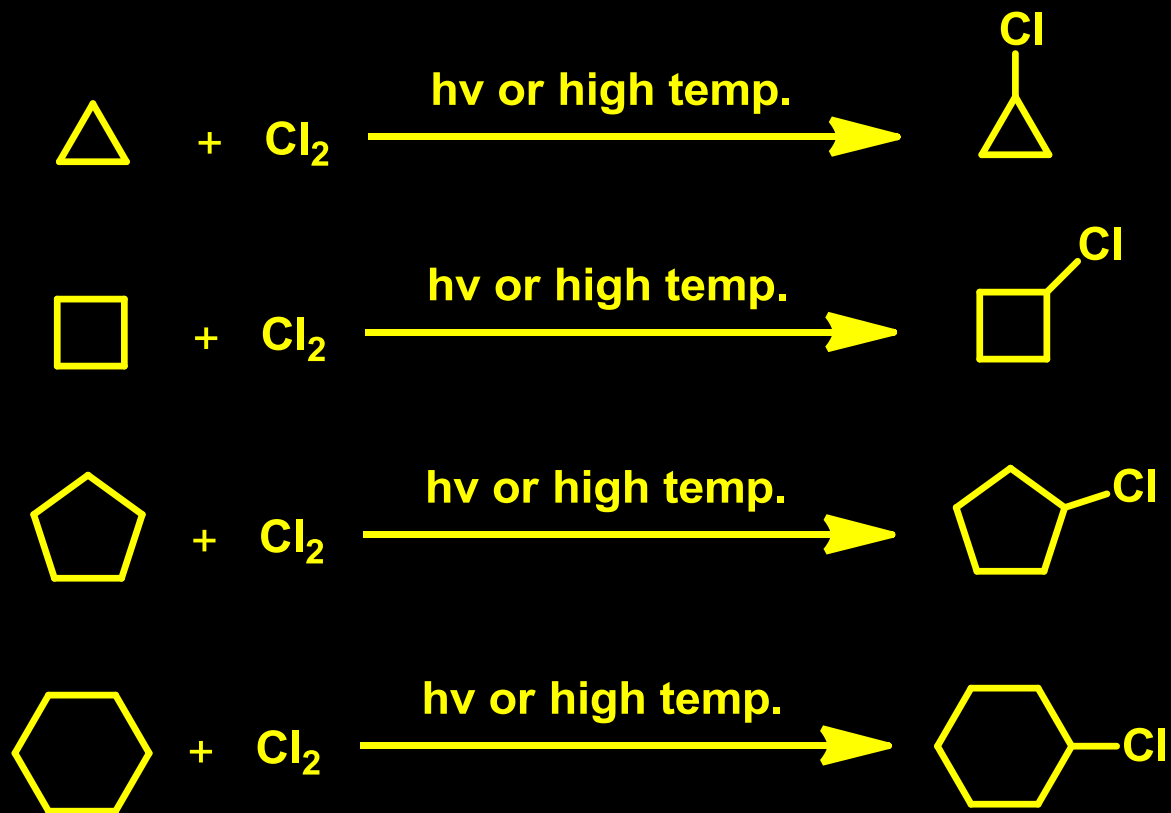
$\delta_{\text{cyclopropane}} = 0.22$ $\delta_{\text{cyclobutane}} = 1.96$ $\delta_{\text{other}} = \sim 1.5$

$\delta_{\text{e-H}}$ 大约比 $\delta_{\text{a-H}}$ 大 $0.2 \sim 0.5$ ppm, 但实际上只有低温下能观测到这个差别



环烷烃的化学性质

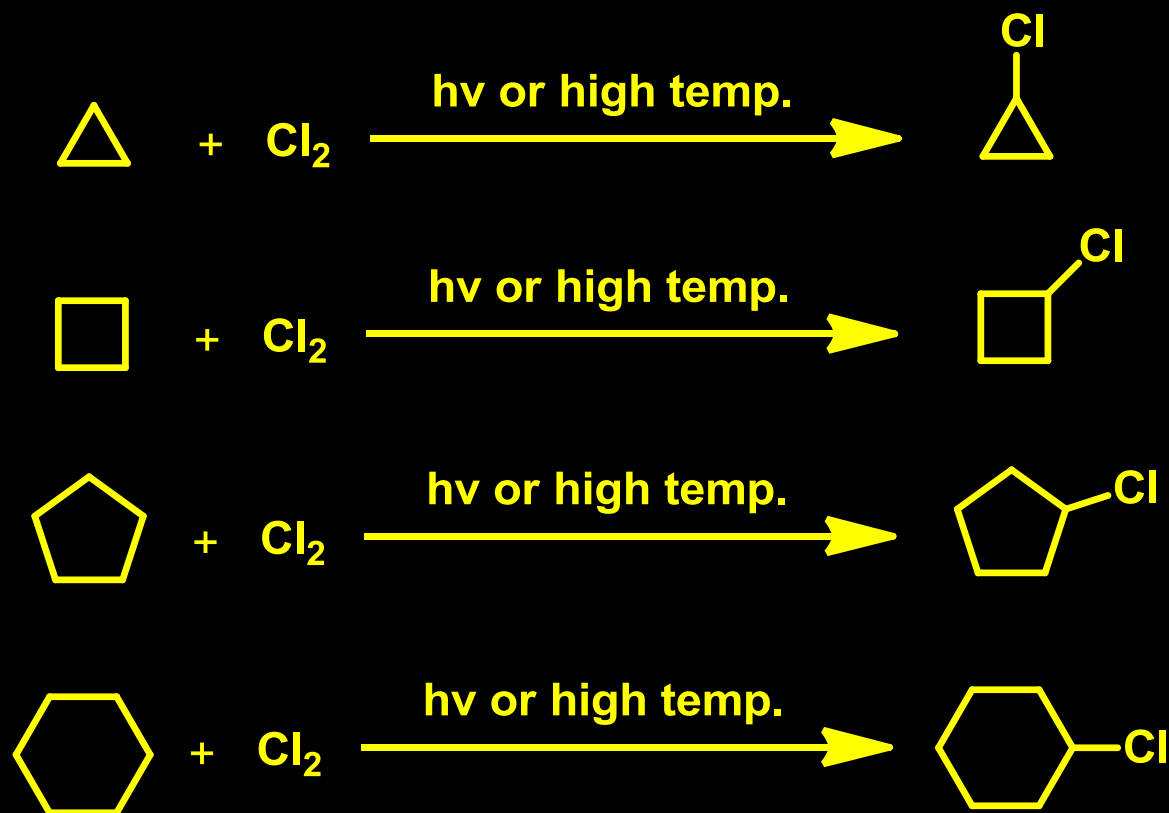
环烷烃自由基取代反应



纯卤素

环烷烃的化学性质

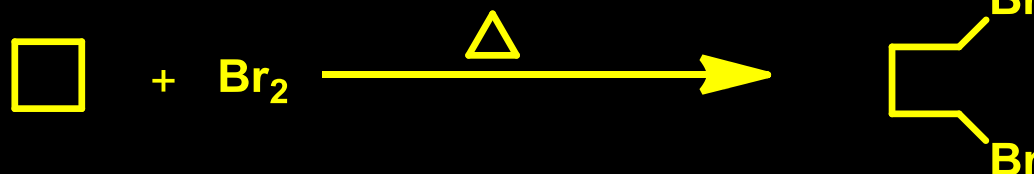
环烷烃自由基取代反应



纯卤素

环烷烃的化学性质

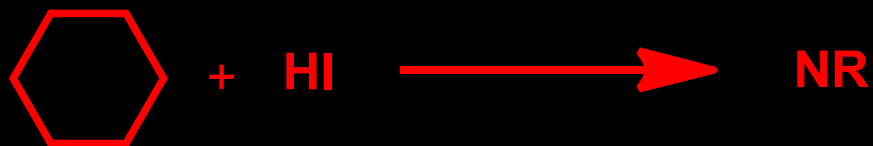
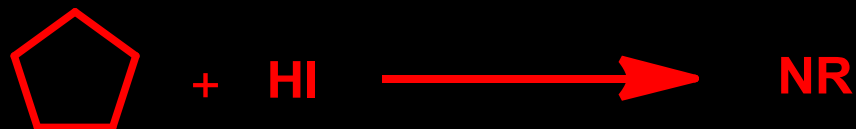
环烷烃卤素加成反应



卤素的CCl₄溶液

环烷烃的化学性质

环烷烃卤化氢加成反应

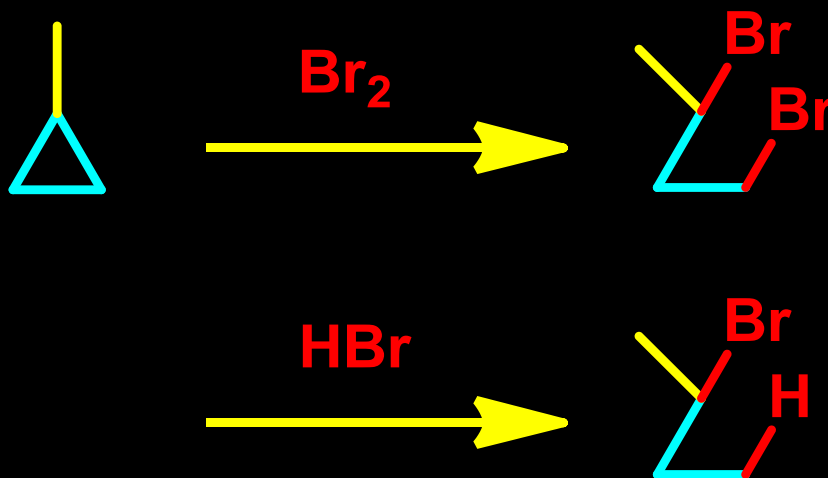


环烷烃的化学性质

环烷烃卤化氢加成反应

反应选择性：

氢加在氢多的碳上
碳正离子稳定性



环烷烃的化学性质

环烷烃与 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 反应

