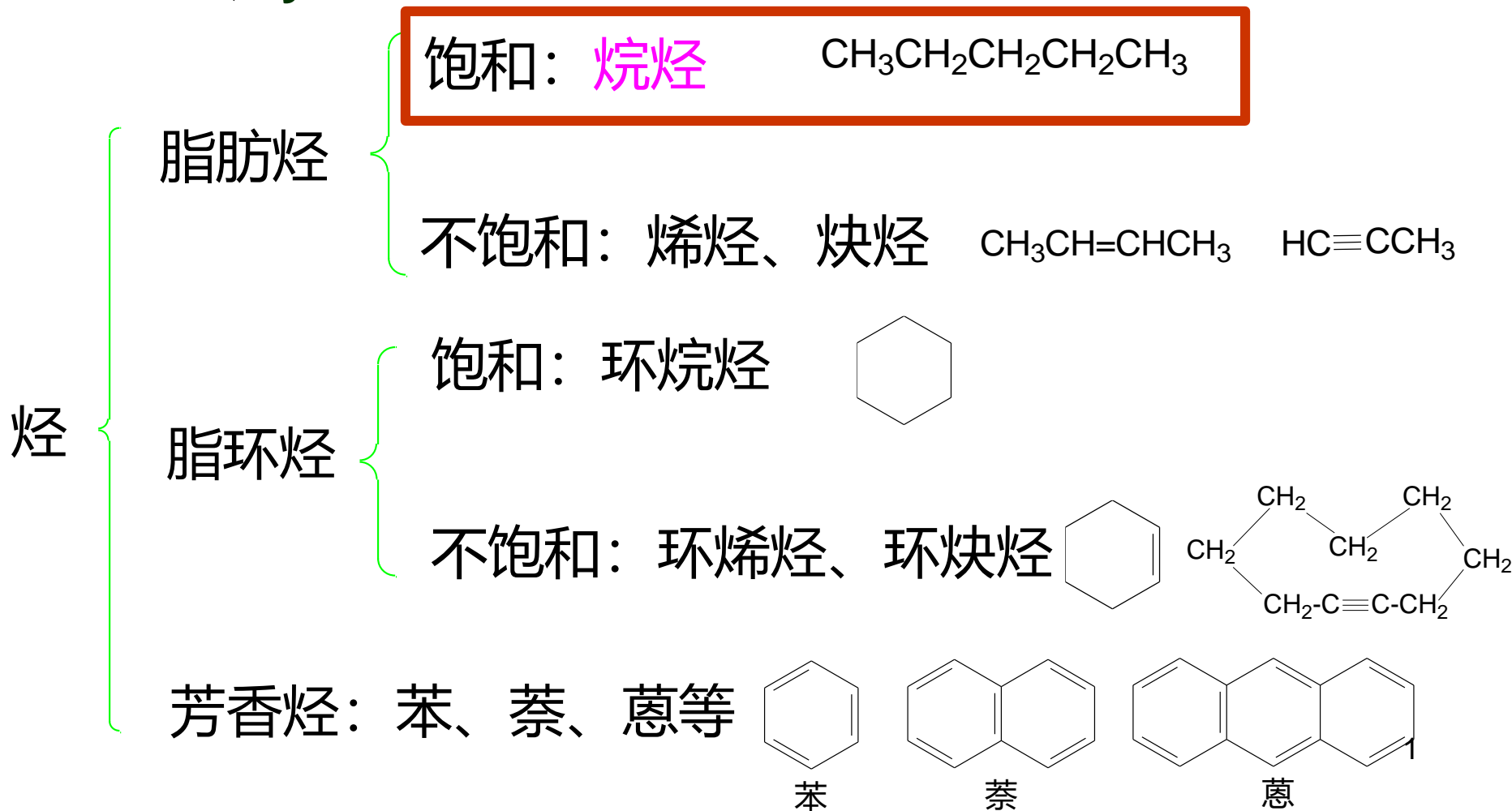


第二章 烷烃 (alkane)

烃：由碳氢两种元素组成的有机化合物叫碳氢化合物，简称烃。(hydrocarbons)



主要内容

- 一、烷烃的同系物和同分异构；
- 二、烷烃的命名；
- 三、烷烃的结构；
- 四、烷烃的物理性质；
- 五、烷烃的化学性质。

一. 同系物和同分异构



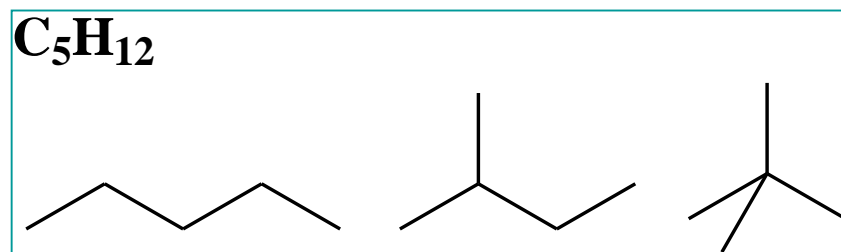
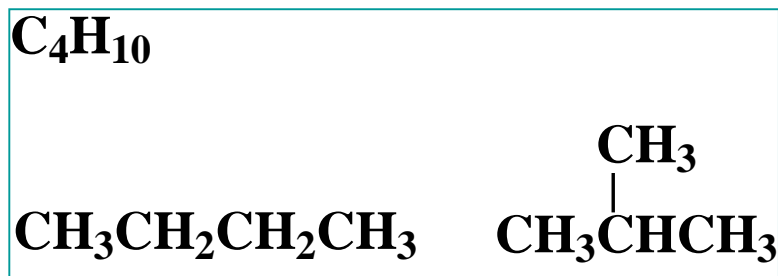
在组成上具有一个通式，结构相似，相邻成员组成上相差 CH_2 的一系列化合物称为同系列。

同系列中的各化合物互为同系物。

- ◆ 同系列是有机化学的普遍现象；
- ◆ 各系列中的同系物的性质相似；
- ◆ 注意同系列的共性，也要注意它们的个性，从分子结构上的差异来理解性质上的不同

同分异构体：具有相同分子式的不同化合物。

构造异构体：具有相同分子式，分子中原子或基团因**连接顺序不同**而产生的异构体。



由碳架不同引起的异构，称**碳架异构**。（属构造异构）
它们的性质（如熔点、沸点）有差别。

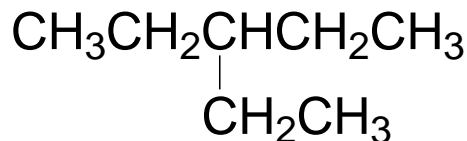
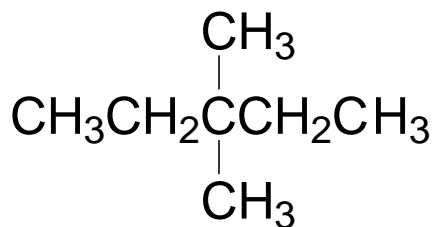
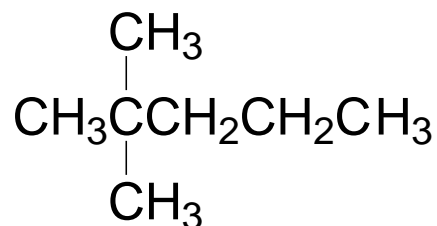
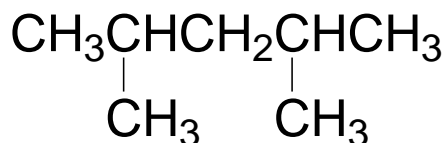
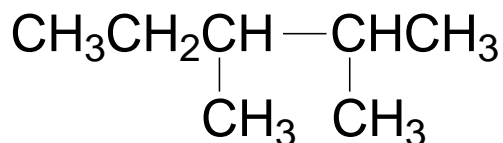
	正丁烷	异丁烷
熔点(°C)	-135	-145
沸点(°C)	-0.5	-11.7

异构体数目随碳原子数目增加而迅速增加：

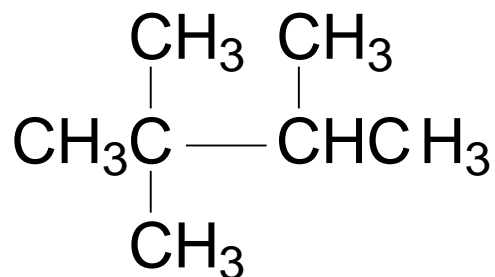
碳原子数目：	1	2	3	4	5	6	7	10	20	30
异构体数目：	1	1	1	2	3	5	9	75	<u>336,319</u>	<u>4,111,647,763</u>

J. Am. Chem. Soc., Vol.53, 1931, p3042, p3077

(3) 再写出少两个碳的直链式，把剩余的两个碳作为支链加在主链上



(4) 再写出少三个碳的直链式，把剩余的三个碳作为支链加在主链上

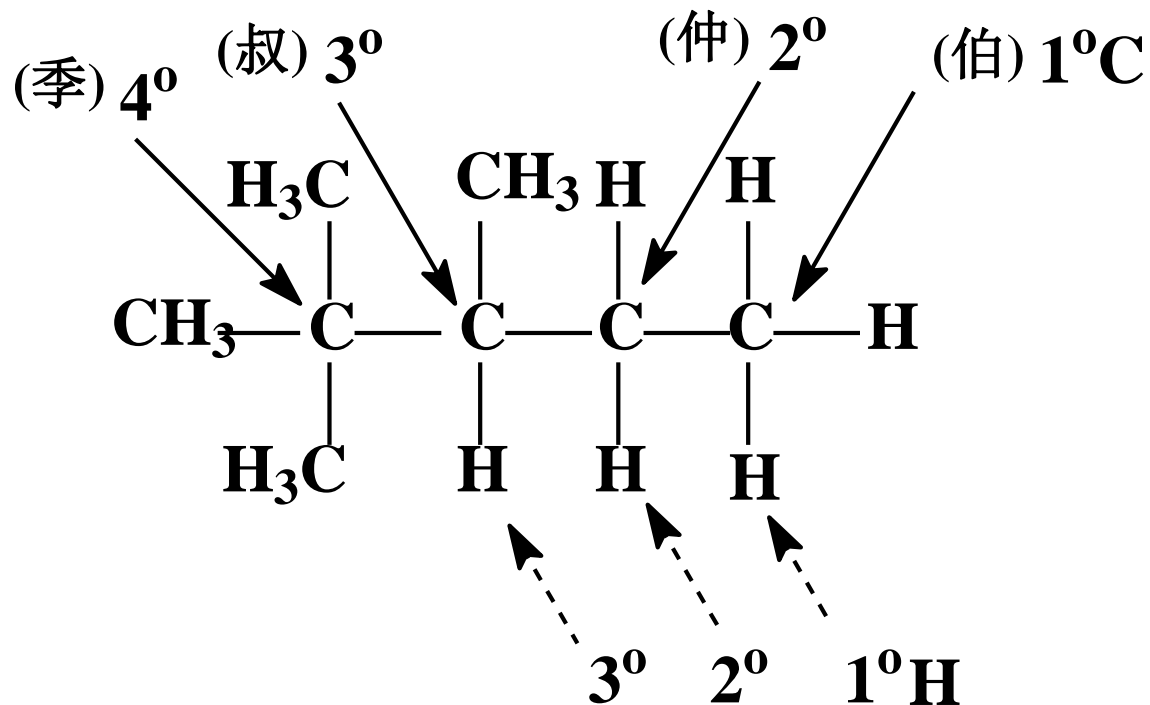


所以，庚烷的同分异构体共有 9 个；

二.命名

1. 烷基的概念

1) 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子



- ◆一级(伯)、二级(仲)、三级(叔)、四级(季)碳原子
- ◆一级(伯)、二级(仲)、三级(叔)氢原子

2) 烷基 R-

烷烃分子失去一个氢原子后形成的一价基称烷烃基，简称烷基或烃基。
英文名称的词尾-ane 改为-yl.

一些常见烷烃基名称

CH_3-	甲基	Methyl	Me—
CH_3CH_2-	乙基	Ethyl	Et—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	正丙基	n-Propyl	n-Pr—
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	异丙基	i-Propyl	i-Pr—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	正丁基	n-Butyl	n-Bu—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	异丁基	i-Butyl	i-Bu—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{ }{\text{CH}}\text{CH}_3$	仲丁基	s-Butyl	s-Bu—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$	叔丁基	t-Butyl	t-Bu—

2. 命名

重视: 烷烃的命名是有机化合物命名法的基础.

1) 普通命名法 (适用于简单化合物)

- 1~10个碳的烷烃, 词头用: 甲, 乙, 丙, 丁, 戊, 己, 庚, 辛, 壬, 癸;
- 10个碳以上, 用数字十一, 十二.....等表示。
- 碳架异构体用正、异、新等词头区分。

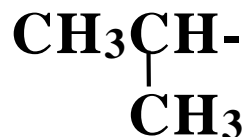
正 (n-)

直链烷烃



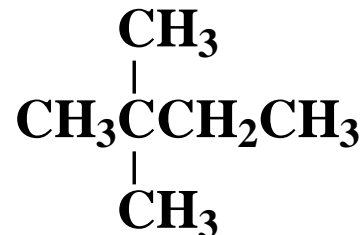
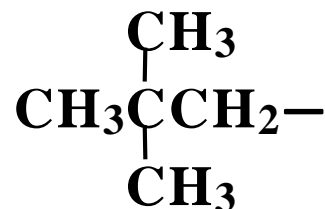
正己烷

异(i-)



异己烷

新(neo-)



新己烷

2) 系统命名法 (IUPAC命名法) (重点掌握)

要求：看到名称能写出它的结构，给出结构式能叫出它的名称

1892年化学家在日内瓦会上拟定了一种系统的有机化合物命名法，此后经 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 多次修订。中国化学会按国际通用原则出版了《有机化学命名原则》(1980) (化学会已出版最新版2017版)

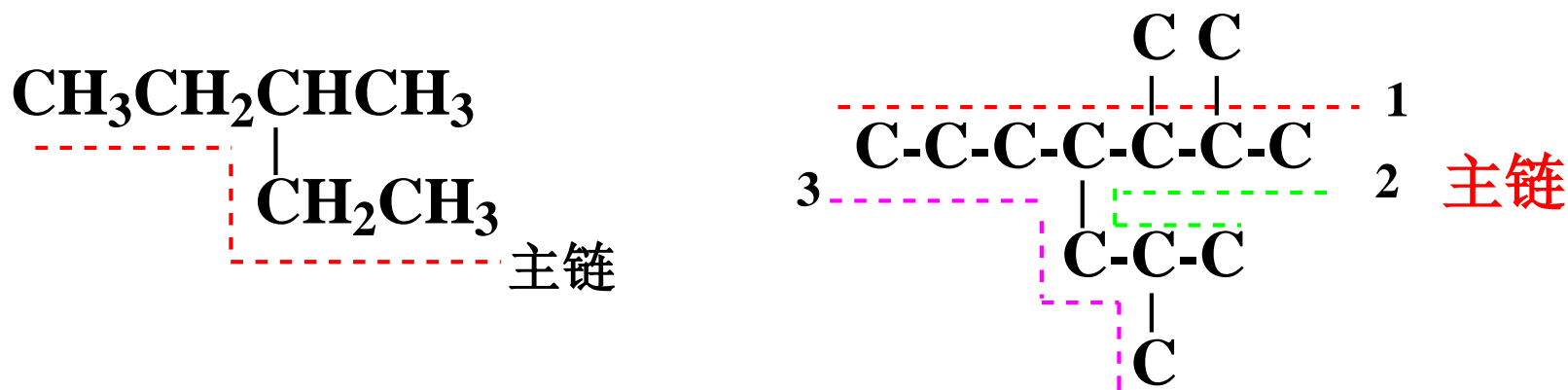
A. 直链烷烃命名时不需加“正”，跟据碳的数目叫某烷

例： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 普通命名法：正戊烷

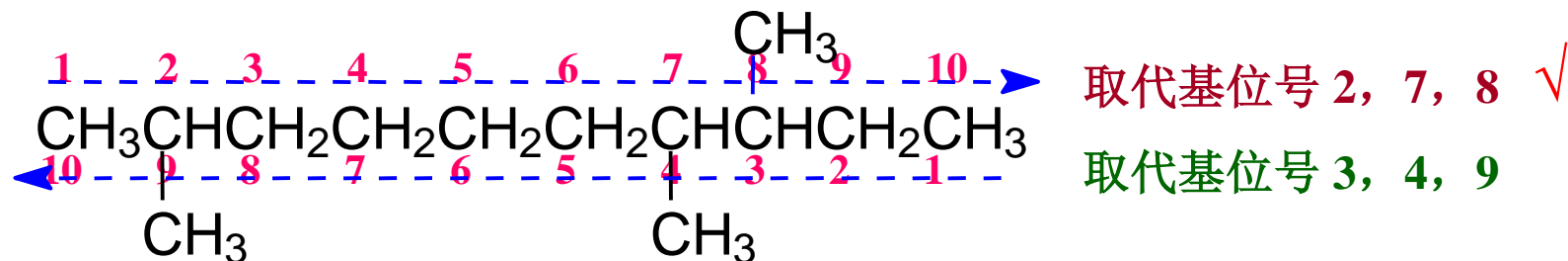
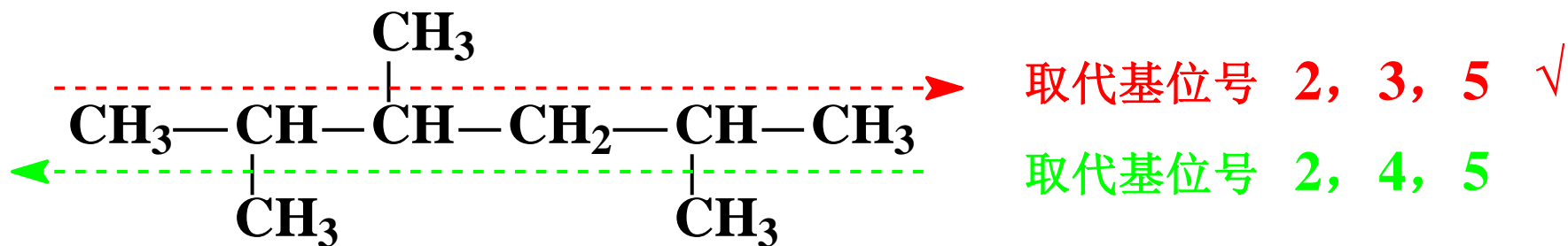
系统命名法：戊烷

B. 对于含支链的烷烃, 选择最长的直链为母体 (主链) 命名, 将支链作为取代基命名

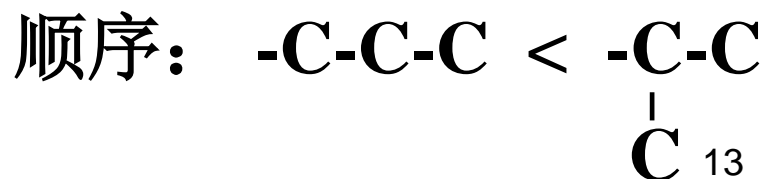
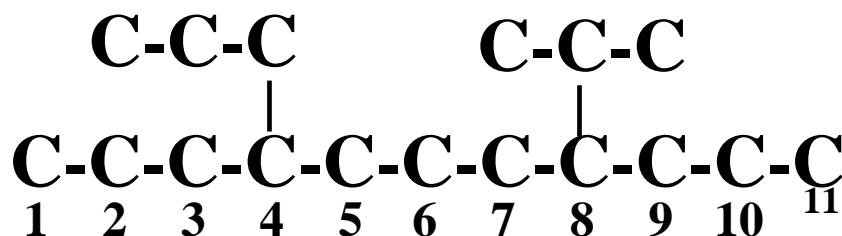
a. 选最长碳链作主链, 支链作取代基。遇多个等长碳链, 则取代基多的为主链。



b. 主链碳的编号, 从最接近取代基端开始编号, 使取代基的编号依次最小;



c. 取代基距链两端位号相同时, 编号从顺序小的基团端开始。



• 顺序规则

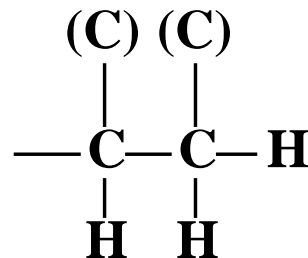
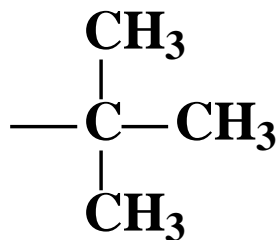
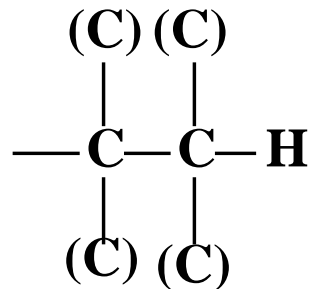
① 单原子取代基，按原子序数大小排列。原子序数大，顺序大；原子次序小，顺序小；同位素中质量高的，顺序大。



② 多原子基团第一个原子相同，则依次比较与其相连的其它原子。

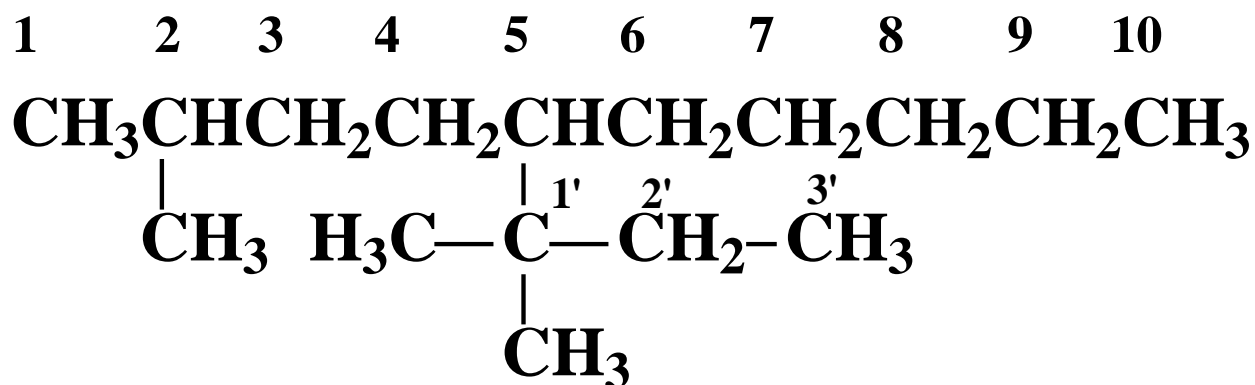


③ 含双键或叁键的基团，则作为连有两个或叁个相同的原子。



顺序大的
基团称较
优基团。

d. 支链上连有取代基，则从和主链相连的碳原子开始将支链碳原子依次编号，并将取代基位号、名称连同支链名写在括号内。



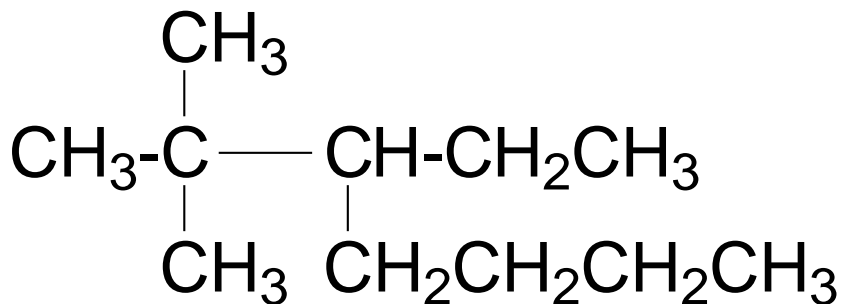
2-甲基 -5- (1', 1'-二甲基丙基) 癸烷

e. 名称的排列顺序

① 取代基+母体 某基某烷；

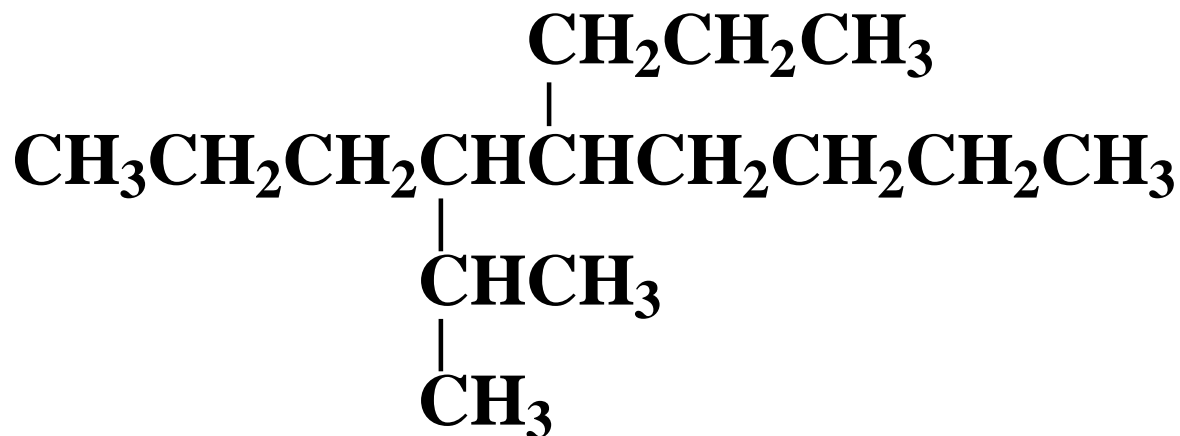
② 如果分子中有多种取代基，则按基团首字母的字母顺序先后列出，词头不参加字母顺序排列；（2017版）

③ 如含有相同的取代基，则用词头二、三...等表示，位次逐个标明，位次之间用“，”隔开。



3-乙基-2,2-二甲基庚烷（2017版）

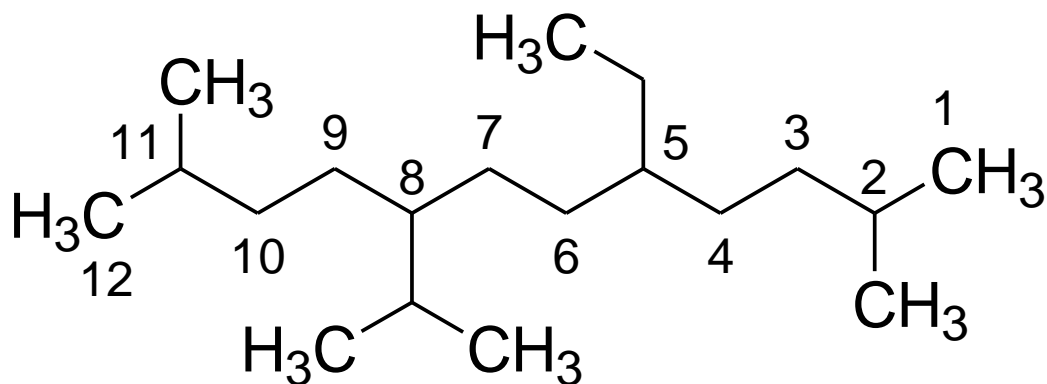
3-ethyl-2,2-dimethylhexane



4-isopropyl-5-propylnonane

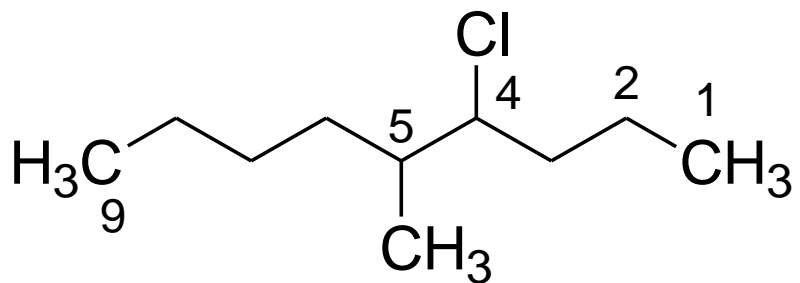
4-异丙基-5-丙基壬烷（2017版）

- [注意]
- 1) 相同取代基数目用汉文数字二、三...表示;
 - 2) 取代基位号用阿拉伯数字表示;
 - 3) 阿拉伯数字与汉字之间必须用短横线分开;
 - 4) 阿拉伯数字之间必须用逗号分开。



5-Ethyl-8-isopropyl-2,11-dimethyldodecane

5-乙基-8-异丙基-2,11-二甲基十二烷(2017版)



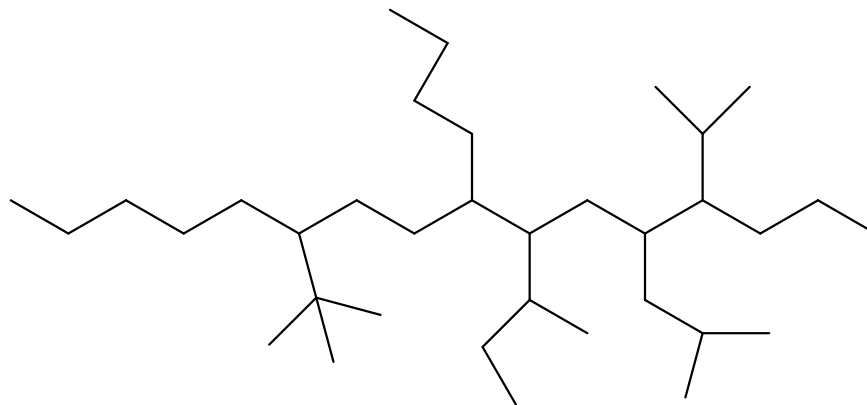
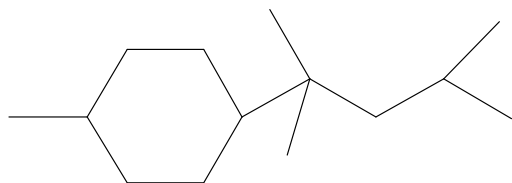
4-chloro-5-methylnonane

4-氯-5-甲基庚烷 (2017版)

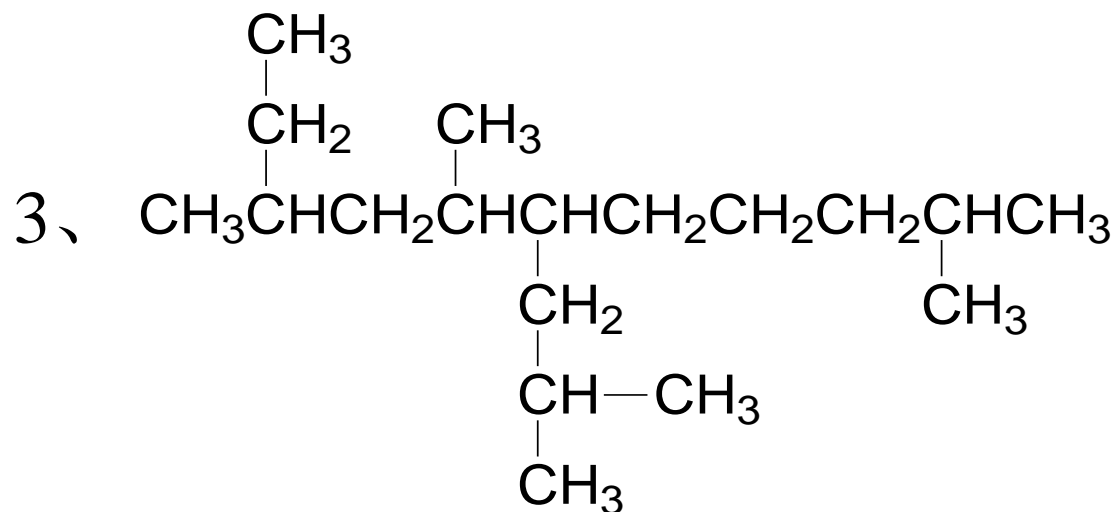
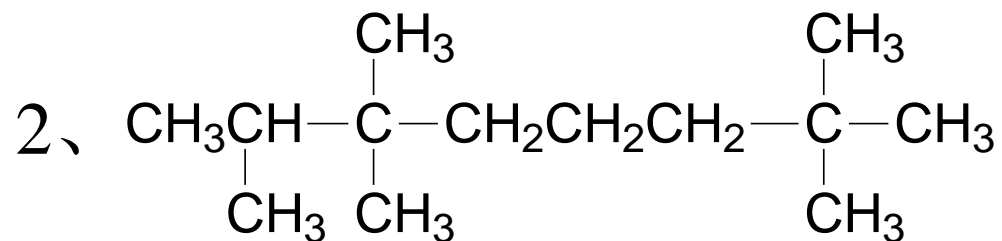
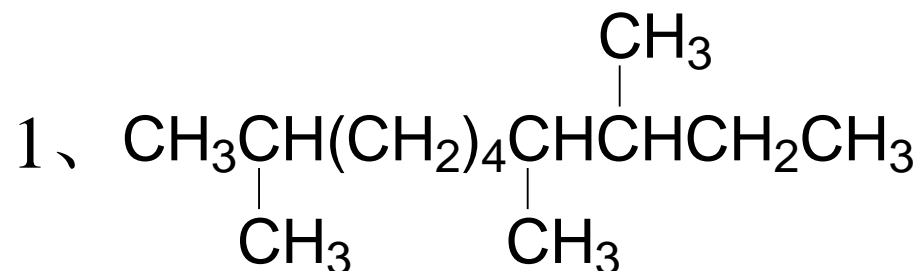
练习题

1.请写出辛烷（ C_8H_{18} ）的同分异构体。

2.请指出下列化合物中有几个一级碳原子，几个二级碳原子，几个三级碳原子，几个四级碳原子？如有丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基请指出。



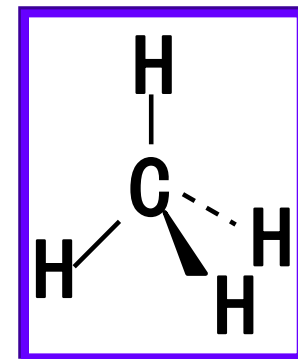
3、请命名下列化合物：



三. 烷烃的结构

1. 碳的四面体构型

1874, Von't Hoff, **C的正四面体概念**, 与碳相连的四个原子或基团在正四面体的四个顶点上, 由中心向四个顶点所作的连线就是碳的四个价键的分布方向, **甲烷分子的构型是正四面体**。

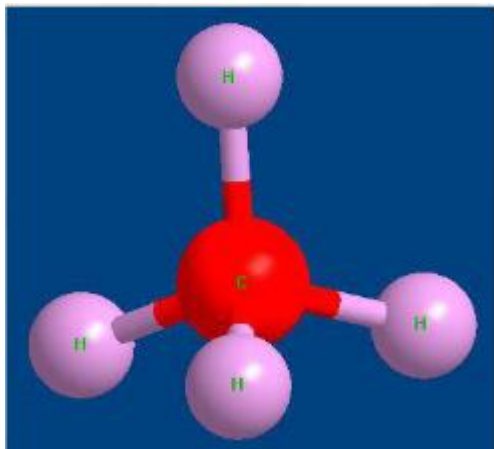


电子衍射证明: 四个键完全相同, 键长**109pm**, 键角**109°28'**

构型 (configuration)是指具有一定构造的分子中原子在空间的排列状况。

分子模型

Kekule模型

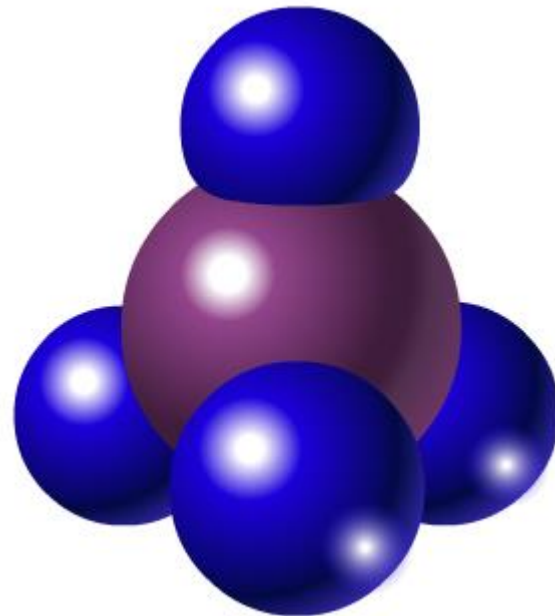


不同颜色的小球代表各种原子，
短棒表示化学键

优点：有立体形象，易于观察，使用方便；

缺点：不能准确表示原子的大小和键长。

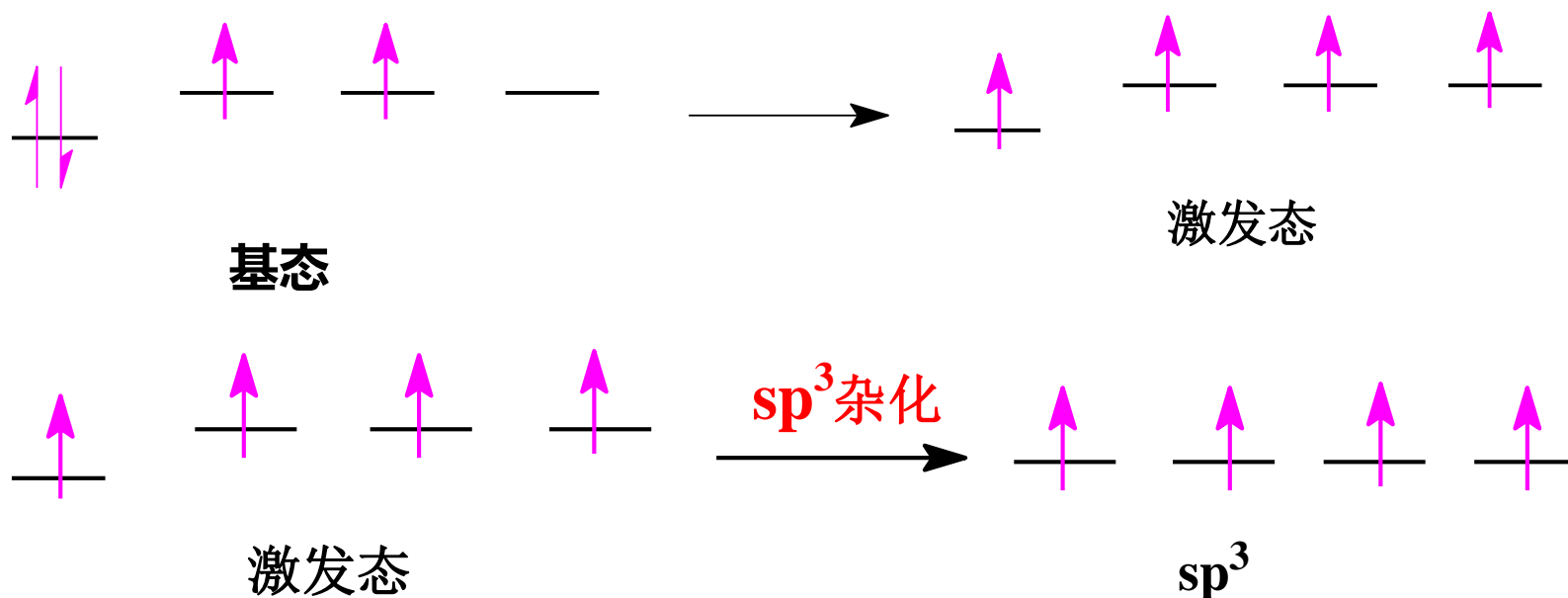
Stuart模型



根据分子中各原子的大小和键长的真实比例放大制成的分子模型，比较符合分子的形状

2. 碳的 sp^3 杂化和 σ 键的形成

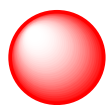
基态时 C: $1S^2 2S^2 2P_x^1 2P_y^1 2P_z^0$



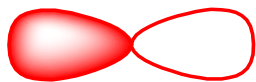
杂化就是把四个激发状态的轨道混杂在一起重新组合成能量相同的四个新轨道的过程，形成的新轨道叫作 **sp^3 杂化轨道**，这种杂化方式叫 **sp^3 杂化**

杂化轨道特点

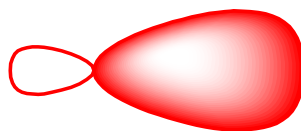
- ◆ 碳原子的 sp^3 杂化轨道形状不同于s轨道和p轨道，而是葫芦形，成键能力更强；



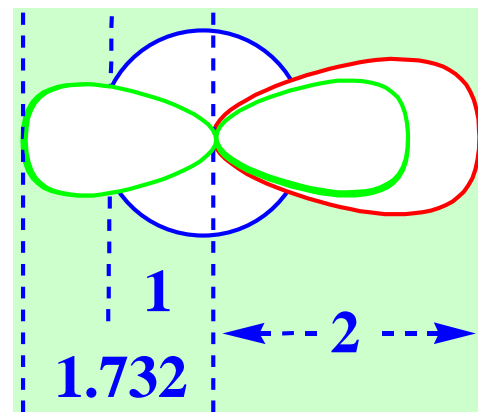
s轨道



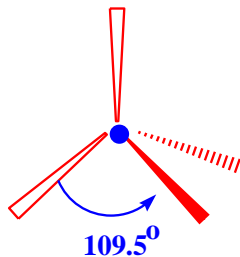
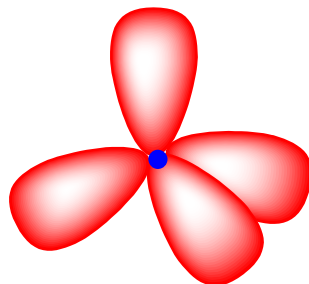
p轨道



s和p的杂化轨道 sp^3



- ◆ 杂化轨道空间伸展方向不同，最大限度减弱了成键电子对以及成键原子间的相互排斥，使得整个分子体系更趋稳定；

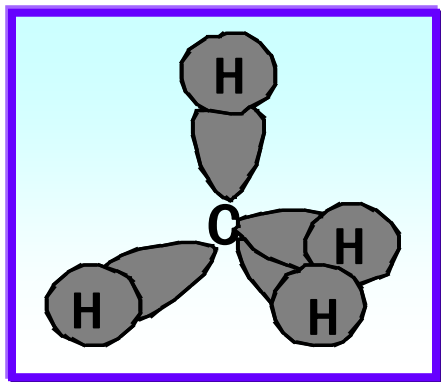


- ◆ 杂化轨道间的空间组合很好地符合了分子的形状。

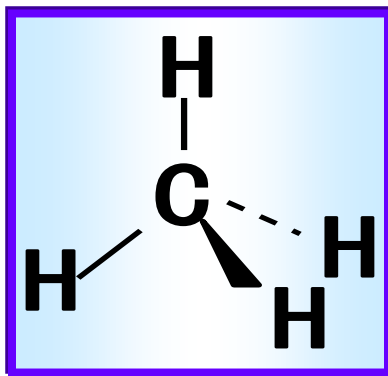
四个 sp^3 杂化轨道构成了一个四面体形空间结构

σ 键的形成

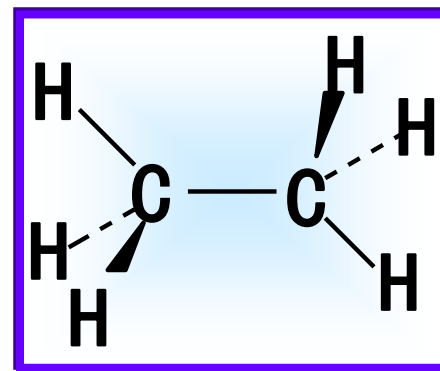
两个轨道沿着轨道对称轴方向重叠形成的键叫 σ 键。



$C_{sp^3} - H_s$



四个C-H σ 键



六个C-H σ 键
一个C-C σ 键

σ 键的特点

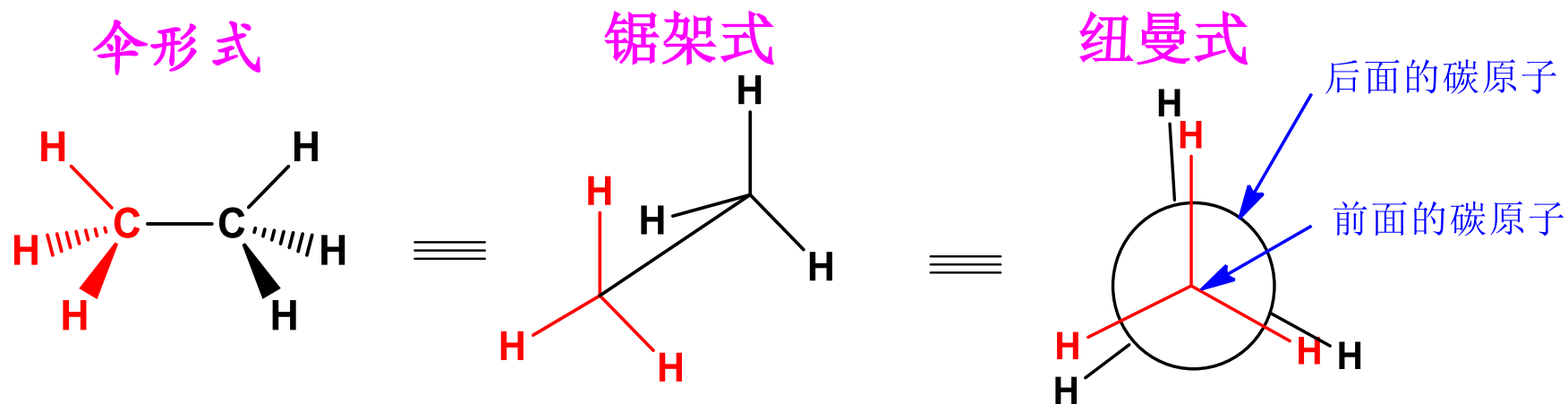
- σ 键电子云可以达到最大程度的重叠，所以比较牢固；
- σ 键绕键轴旋转时不会破坏成键电子云的重叠，所以 σ 键可以绕键轴自由旋转。

C—C	键长: 154pm	键能: 345.6 kJ/mol (88.9 kcal/mol)
C—H	键长: 110pm	键能: 415.5 kJ/mol (100.8 kcal/mol)
	键角: 109°28' ;	

烷烃分子结构特征

- 甲烷具有正四面体的结构特征；
- 烷烃分子中的碳原子都是 sp^3 杂化；
- 烷烃中的碳氢键和碳碳键都是 σ 键；
- 当烷烃中的碳原子数大于3的时候，碳链就形成锯齿形状。?

烷烃分子立体形状表示方法——透视式



伞形式:

实线——键在纸平面上;

楔(xiē)线——键在纸平面前;

虚线——键在纸平面后。

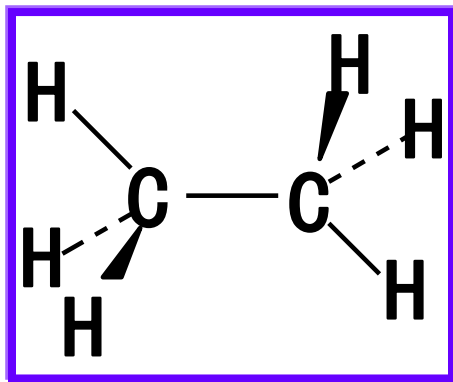
纽曼式:

前面的碳画成三个键所连接的点;

后面的碳画成一个圆圈²⁶⁷

3. σ 键的旋转与烷烃的构象

1) 乙烷的构象



σ 键可以绕轴旋转。

构象：乙烷分子中两个甲基围绕碳碳 σ 键旋转时，其氢原子在空间的相对位置将不断改变，形成**无数个**不同的空间排列方式，这种通过**单键旋转**而引起不同的排列方式叫**构象 (conformation)**。

这些不同的构象之间互为**构象异构体**。

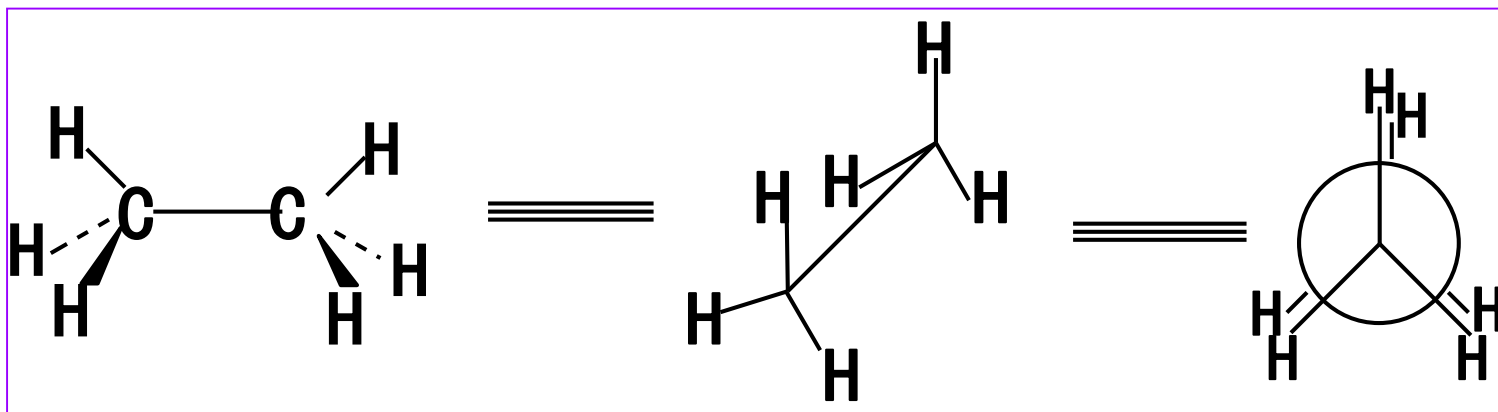
乙烷分子中碳碳单键旋转可产生**无数个构象**！

A 两种极端构象

重叠式 (由H-C-C-H组成的两面角为 0°)

交叉式 (由H-C-C-H组成的两面角为 60°)

重
叠
式

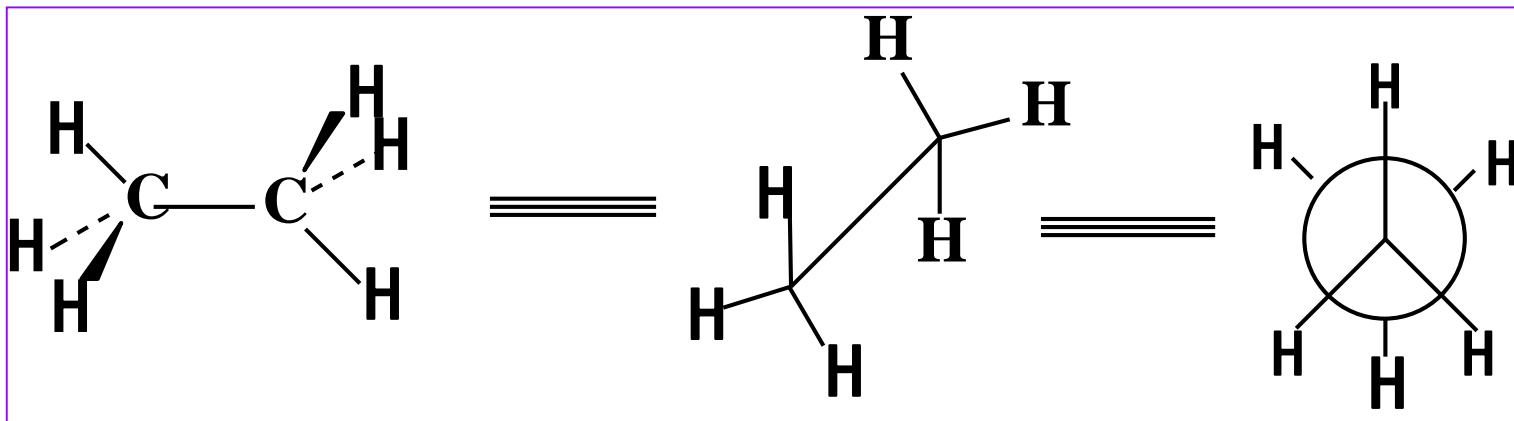


伞形式

锯架式

纽曼式

交
叉
式



介于重叠式与交叉式之间的无数构象称为扭曲式构象。

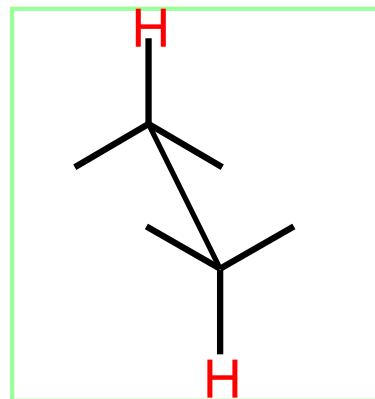
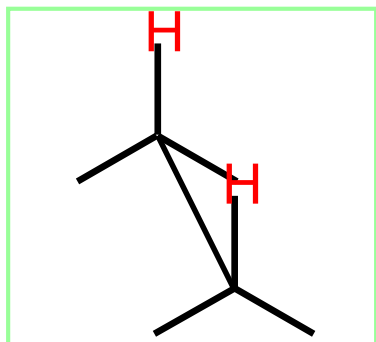
B. 构象的稳定性

乙烷两个极端构象稳定性比较

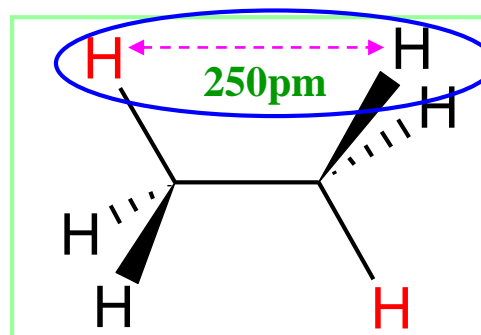
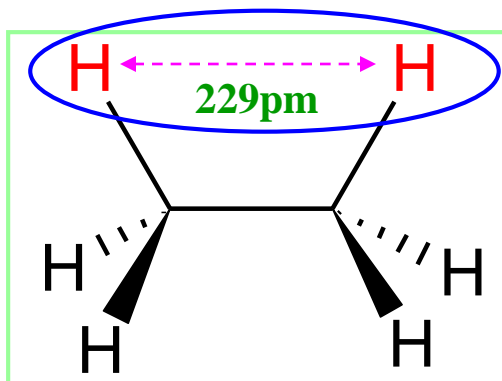
重叠式

交叉式

锯架式

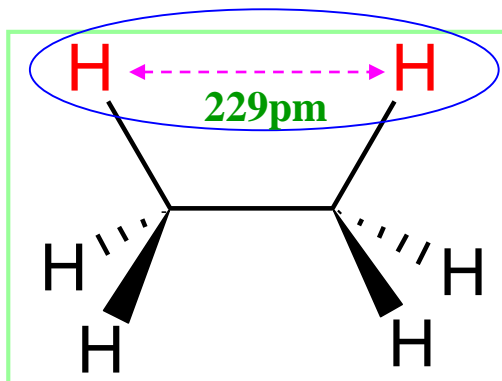


伞形式

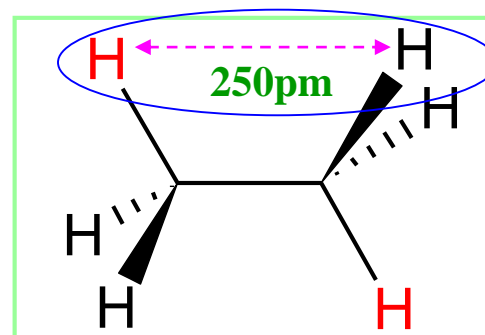


H的范德华半径：120pm

当二个氢原子的间距少于二个氢原子的范德华半径之和时，氢原子之间会产生排斥力，使分子内能增高。



排斥力最大，内能最高



排斥力最小，内能最低

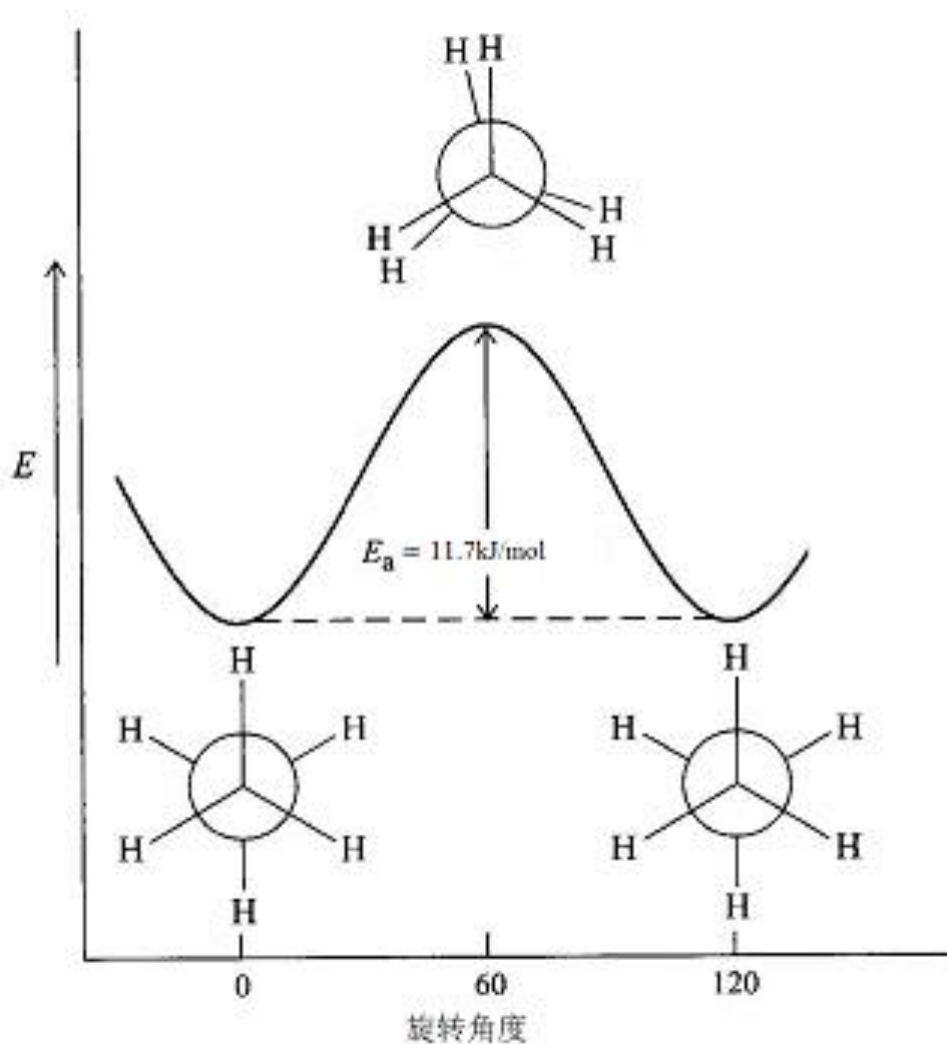
优势构象

构象的稳定性与内能有关：内能低，构象稳定；
内能高，构象不稳定。

内能最低的构象称优势构象。

其它构象的内能介于这两者之间。

乙烷不同构象的能量曲线图



➤ 每对重叠氢H-C-C-H重叠张力(扭转张力): $\sim 3.9\text{kJ/mol}$

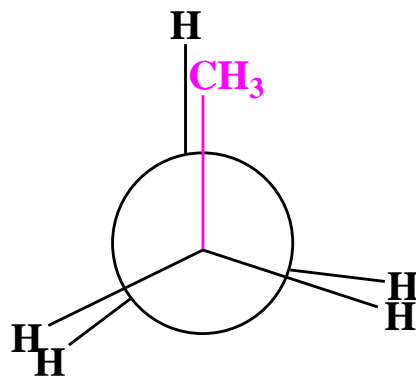
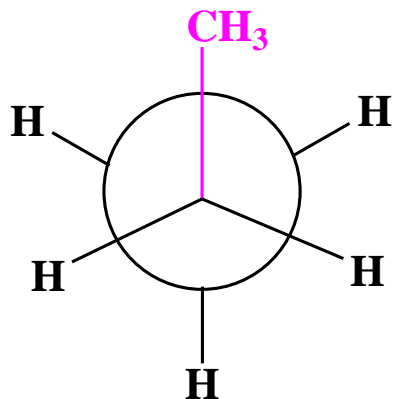
➤ 室温下分子热运动可产生83.6 kJ/mol 的能量, 转动能: 11.7 kJ/mol

➤ 室温下, 构象异构体处于迅速转化的动态平衡中, 不能分离。

➤ 从统计观点来看, 在某一瞬间, 交叉式构象比重叠式构象所占的比例要大得多。T=25°C, 比例大约为 160:1

➤ 单键的自由旋转并非完全自由。

2) 丙烷的构象



两种极端构象：交叉式

重叠式

CH_3 的范德华半径：200pm

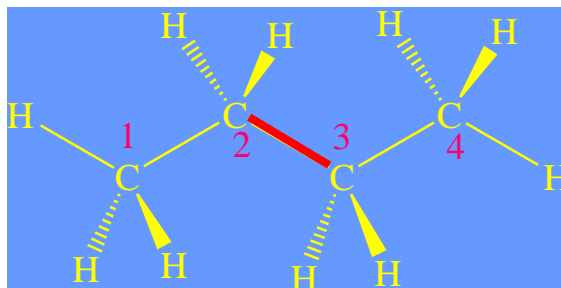
能量计算

C-H, C-H 重叠, 约 3.9 kJ/mol

C- CH_3 , C-H 重叠, 约 4.8 kJ/mol

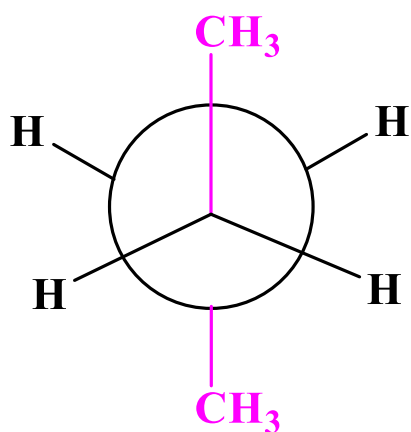
转动能垒 $\Delta E = 3.9 + 3.9 + 4.8 = 12.6 \text{ kJ/mol}$

3) 正丁烷的构象

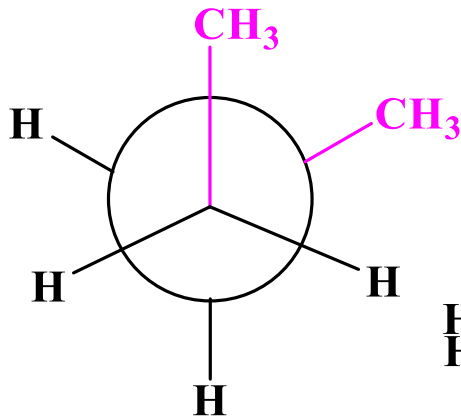


典型构象:

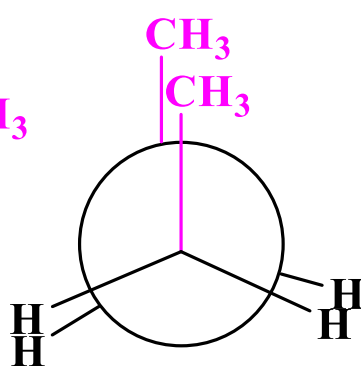
绕C-2和C-3之间的 σ 键旋转，形成的四种典型构象。



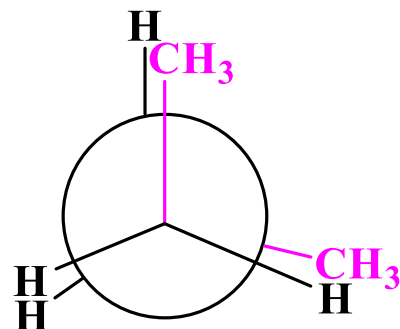
对位交叉式



邻位交叉式

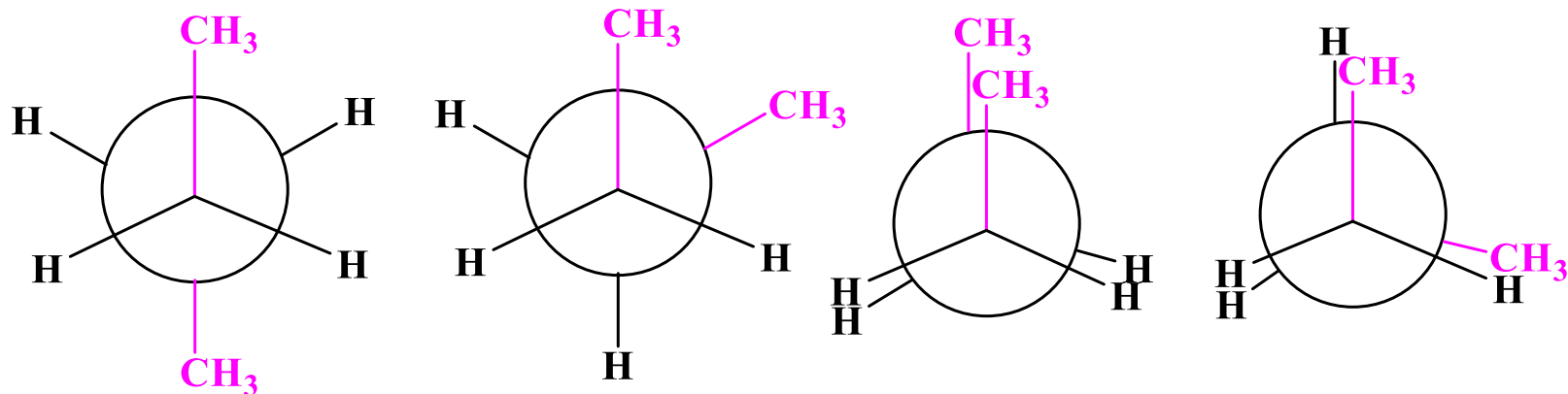


全重叠式



部分重叠式

正丁烷四个典型构象稳定性比较



能量计算

C-H,	C-H 重叠,	约 3.9 kJ/mol
C-CH ₃ ,	C-CH ₃ 邻交叉,	约 3.3 kJ/mol
C-CH ₃ ,	C-CH ₃ 重叠,	约 14.3 kJ/mol
C-CH ₃ ,	C-H 重叠,	约 4.8 kJ/mol

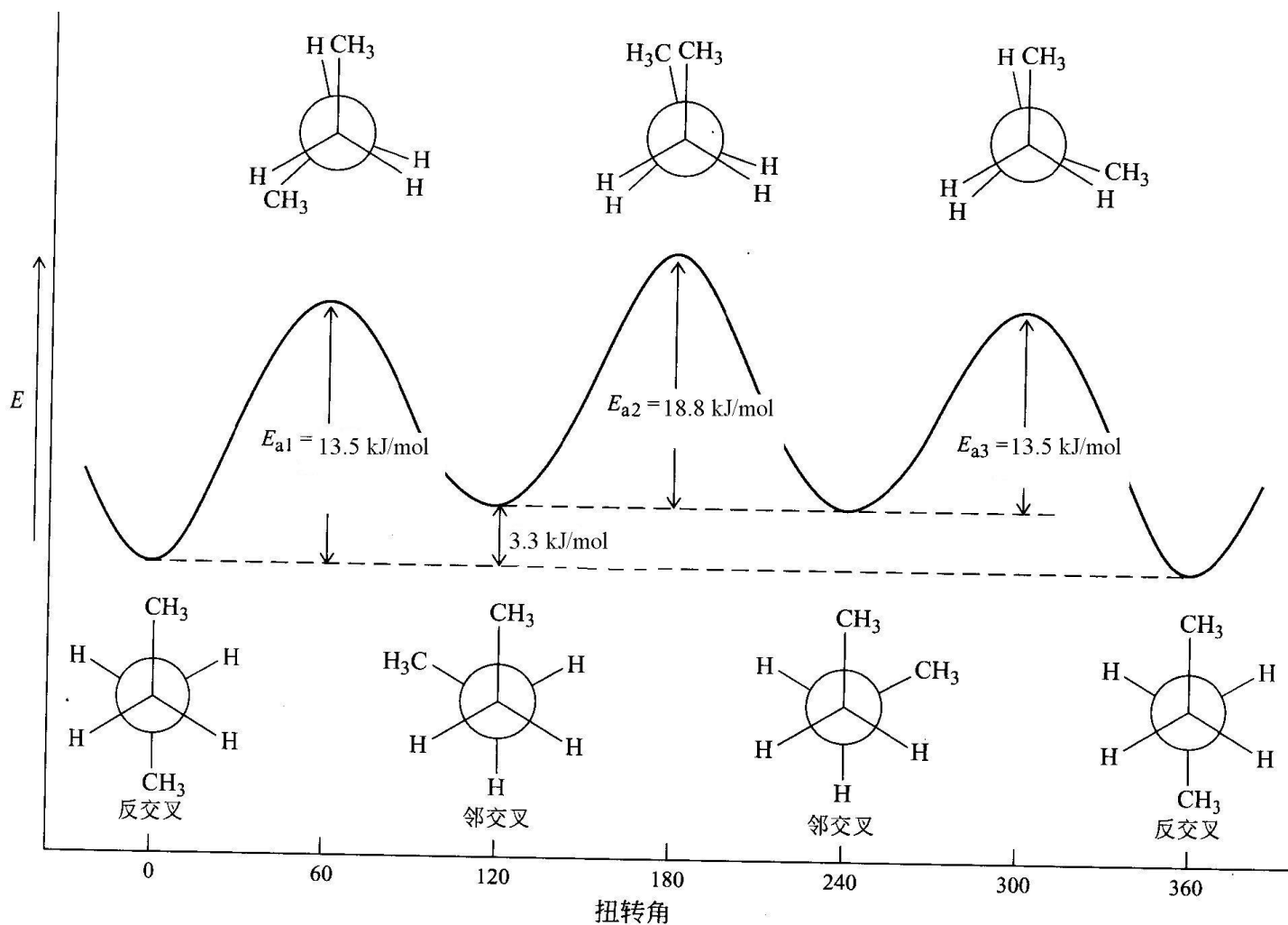
转动能垒:

邻位交叉 $\Delta E = 3.3 \text{ kJ/mol}$

全重叠 $\Delta E = 14.3 + 3.9 + 3.9 = 22.1 \text{ kJ/mol}$

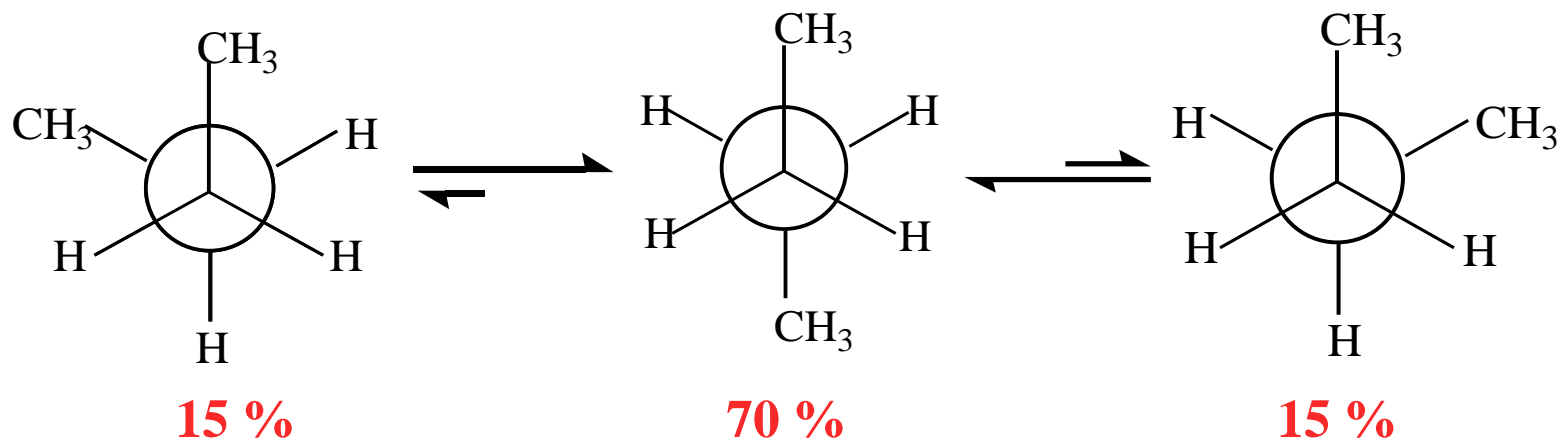
部分重叠 $\Delta E = 4.8 + 4.8 + 3.9 = 13.5 \text{ kJ/mol}$

正丁烷沿C2-C3键轴旋转的势能曲线



构象稳定性：对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式

室温下，正丁烷构象异构体处于迅速转化的动态平衡中，不能分离；



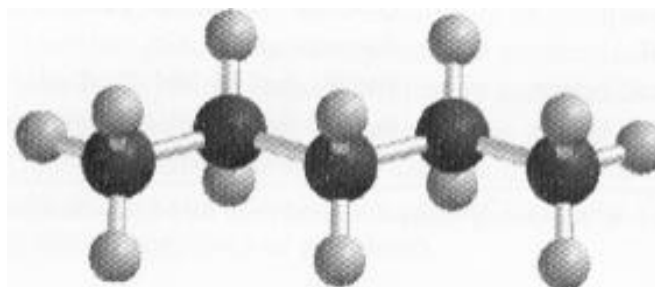
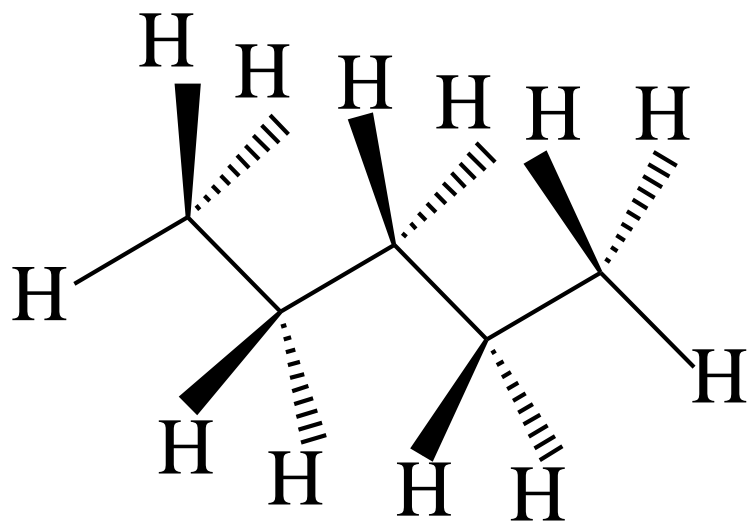
分子总是倾向于以稳定的构象形式存在；

全交叉式约占70%，邻位交叉式约占30%，部分重叠式 and 全重叠式极少。

构象分布：在达到平衡状态时，各种构象在整个构象中所占的比例称为构象分布。

4) 高级烷烃的构象

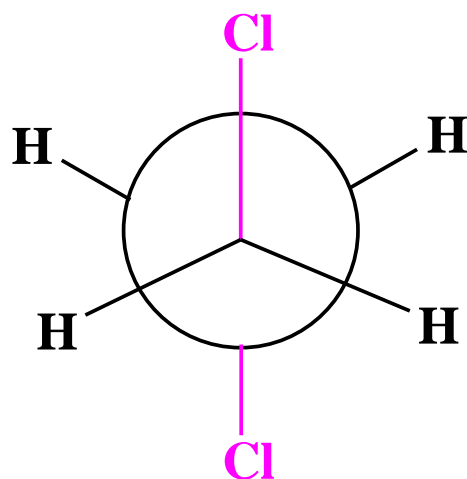
高级烷烃的碳链呈锯齿形



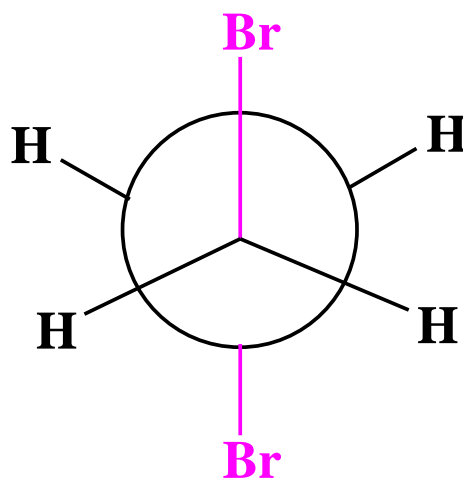
由于分子主要以对位交叉式构象的形式存在，所以高级烷烃的碳链呈锯齿形。

5) 乙烷衍生物的构象

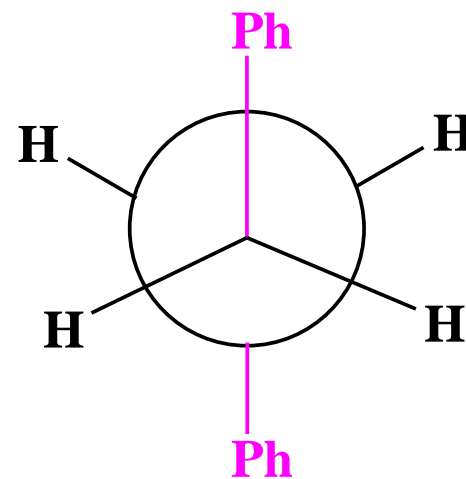
大多数分子主要以对位交叉式构象的形式存在；



构象分布：70%



84-91%



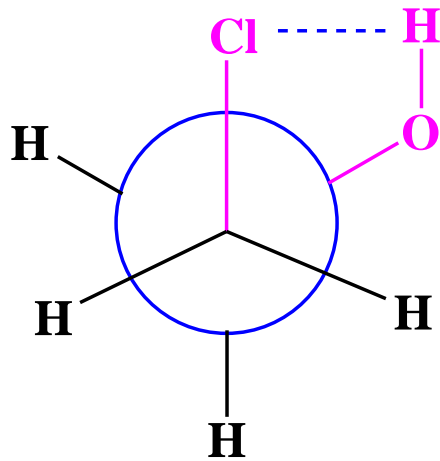
> 90%

氯的范德华半径 约 180pm

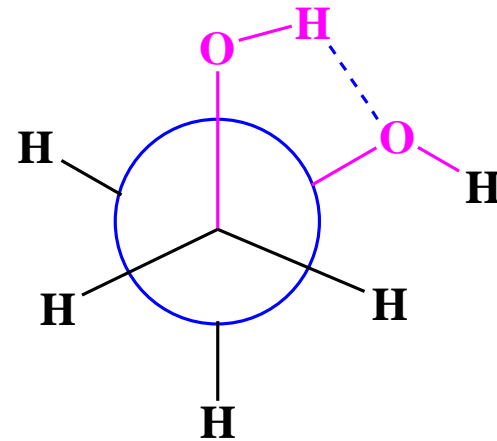
溴的范德华半径 约 200pm

注 意

在乙二醇和2-氯乙醇分子中，由于可以形成分子内氢键，主要是以邻交叉构象形式存在。



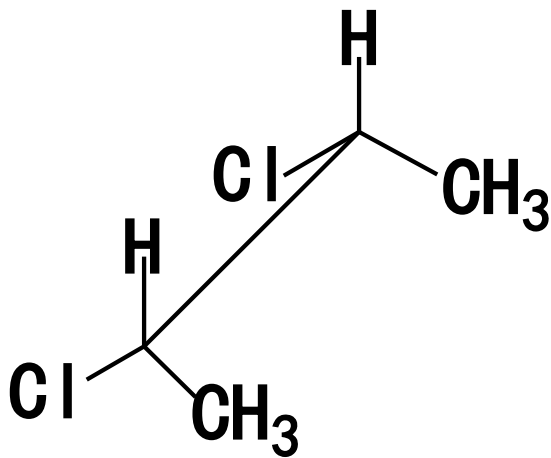
2-氯乙醇(优势构象)



乙二醇 (优势构象)

思考题

- (1) 为什么1,2-二溴乙烷的偶极矩为零，而乙二醇却有一定的偶极矩？
- (2) 将下列化合物改写成楔形式、纽曼式，并用纽曼式表示其优势构象。



四、烷烃的物理性质

外观：状态，颜色，气味

物理常数：沸点 (b.p.) 熔点 (m.p.)

折光率(n) 旋光度 $[\alpha]_{\lambda}^t$

密度 (D) 溶解度

偶极矩 (μ) $\mu = ed$

光谱特征

物理性质与化合物的结构有关！

1. 状态： 常温常压下， C1-C4 的烷烃为气体；
C5-C16 的烷烃为液体；
C17 以上的烷烃为固体。

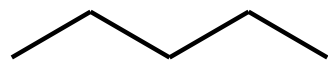
2. 沸点(bp) 沸点大小取决于分子间的作用力

烷烃是非极性分子，分子间作用力主要是色散力，其大小与分子间的接触面积成正比，烷烃的分子量增大，沸点升高。

烷烃沸点的特点：

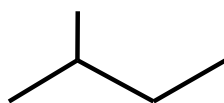
- 1) 沸点一般很低（非极性，只有色散力）。
- 2) 随分子质量增大而增大（运动能量增大，范德华引力增大）。
- 3) 分子质量相同烷烃，支链多则沸点低。（支链多，分子不易相互接近）

相同碳数的烷烃异构体，直链烷烃比带支链的沸点高。

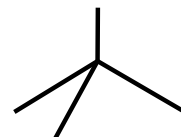


bp.

36.1°C



25°C



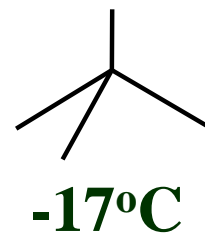
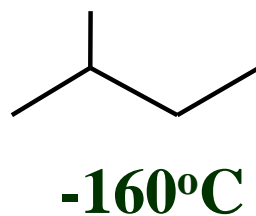
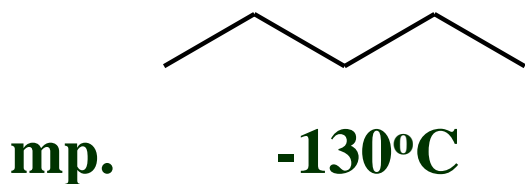
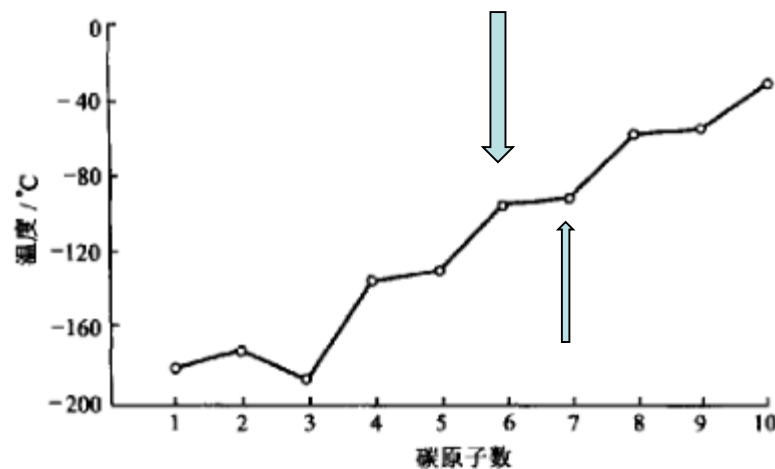
9°C

3. 熔点(mp)

取决于分子质量、分子间的作用力和晶格堆积的密集程度。

烷烃熔点的特点:

- (1) 随相对分子质量增大而增大。
- (2) 偶数碳烷烃比奇数碳烷烃的熔点升高值大。
- (3) 相对分子质量相同的烷烃，支链增多，熔点下降。结构对称的分子熔点升高。



(结构对称,晶格排列紧密)

4. 相对密度

烷烃的密度均小于1 (0.424-0.780)

随分子量增加而增加，最高接近0.8，都比水轻。

5. 饱和烃的偶极矩

偶极矩均为0或接近于0。

6. 溶解度

烷烃不溶于水，溶于非极性溶剂。

烷烃是非极性分子，易溶于非极性溶剂中，如醚、苯、四氯化碳等，而难溶于极性溶剂水 —— 相似相溶原理。

五、烷烃的化学性质

结构决定性质。开链烷烃分子只含有C-C和C-H σ 键，反应活性较低，一般不与强酸、强碱、强还原剂和强氧化剂反应，故液态烷烃常用于溶剂。

烷烃的稳定性原因：

由于碳的外层电子完全被氢所饱和，分子中C-C和C-H的 σ 键比较牢固，并且碳(2.5)和氢(2.1)的电负性差别较小，因此烷烃的成键电子不易偏向某一原子，分子中没有局部的电子密度较大或较小的情况，故不论对亲核或亲电试剂，都没有特殊的亲合力。

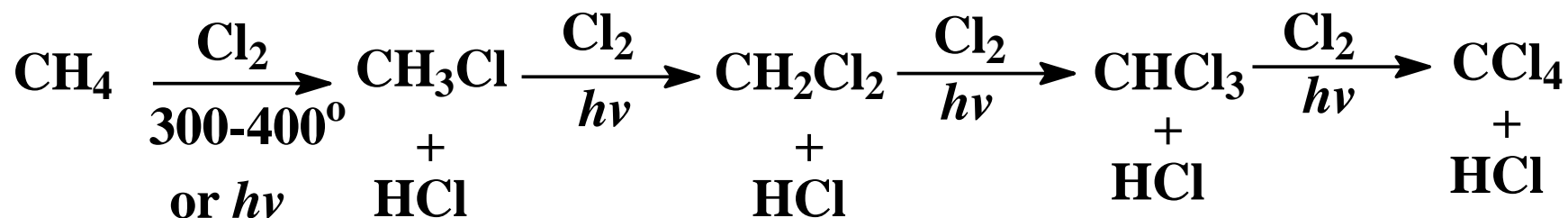
但在一定条件下，如高温、光照下，开链烷烃也可发生反应。

1. 卤代反应 (Chlorination)

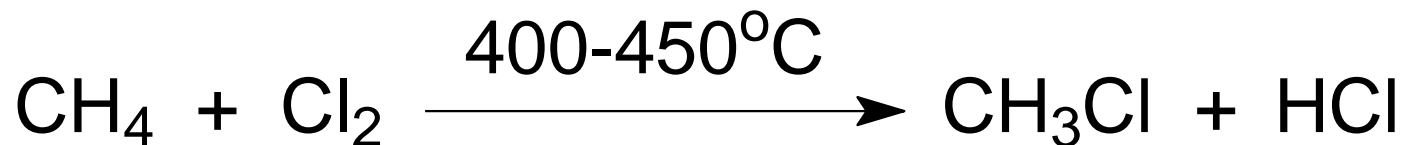
取代反应：分子中的原子或基团被其它原子或基团取代的反应。

卤代反应：分子中的原子或基团被卤原子取代的反应。

1) 甲烷的氯代

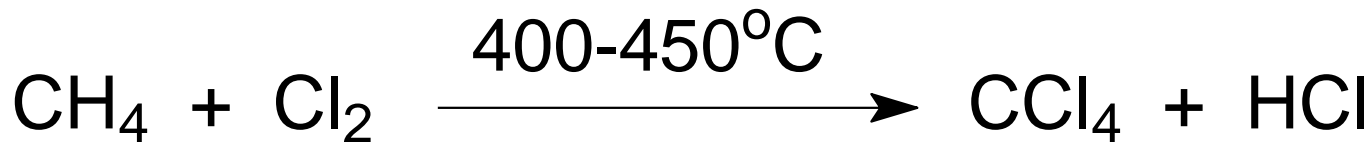


要想使反应停留在一氯代阶段，可采用过量甲烷



10 : 1

调整比例，产物可主要为 CCl_4



0.263 : 1

1. 该反应只适宜工业生产而不适宜实验室制备；
2. 该反应可以用来制备 CH_3Cl 或 CCl_4 ，不适宜制备 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 。

2) 反应机理 (reaction mechanism)

亦称**反应历程**、**反应机制**，是描述反应由反应物到产物所经历的每一步过程。

反应机理：是在综合实验事实后提出的**理论假说**，如果一个假说能圆满的解释观察到的实验事实和新发现的现象，同时根据这个假说所作的推断被实验所证实，它与其它有关反应的机理又没有矛盾，这个假说则称为**反应机理**。

氯气与甲烷反应的实验现象：

- 1、甲烷与氯气的反应在室温及暗处不能进行；
- 2、只有在加热或光照的情况下才能进行；
- 3、当反应由光引发时，体系每吸收一个光子，可产生许多 CH_3Cl 分子；
- 4、有少量氧气存在会使反应推迟一段时间，在这段时间以后，反应又正常进行。

自由基取代反应，反应经历自由基活性中间体。

1、氯分子在光照或高温下裂解（均裂），产生自由基：



2、产生甲基自由基：



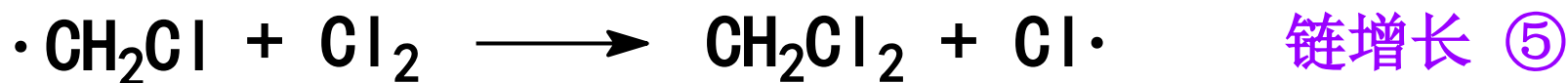
3、产生新的氯自由基：



4、氯甲基自由基的形成：

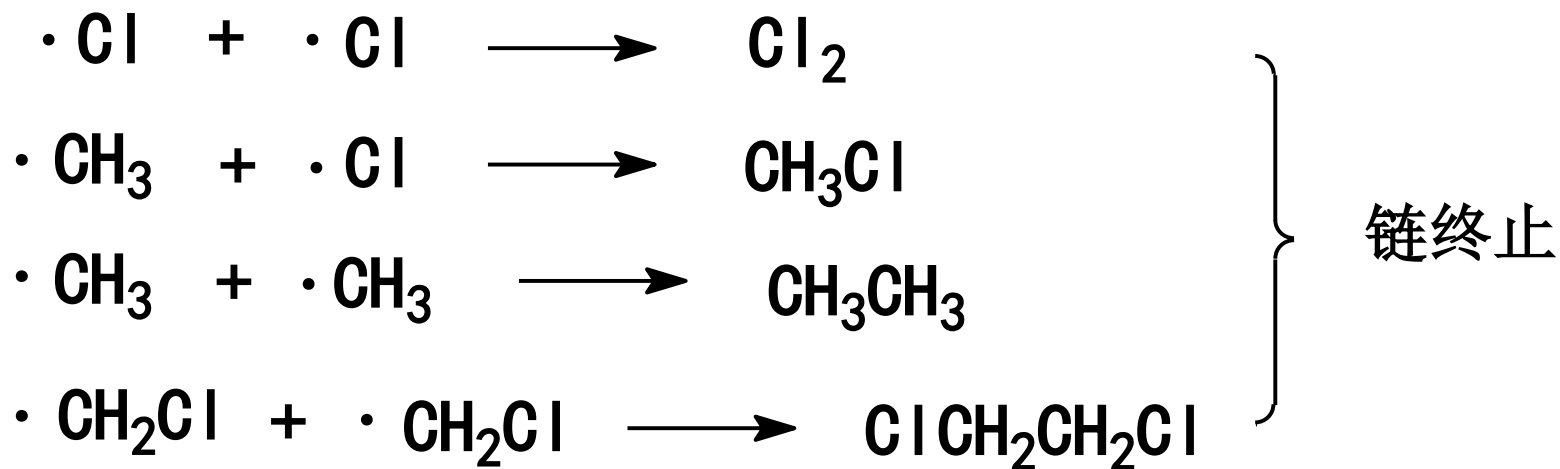


5、氯甲基自由基再与氯分子作用，生成二氯甲烷及氯原子：



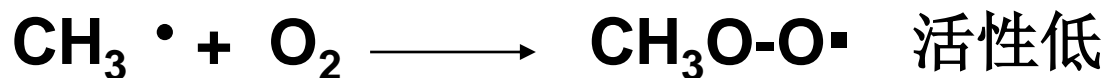
.....

自由基之间碰撞，形成稳定分子，反应终止：



整个反应经历三个阶段：链引发、链增长、链终止。

此自由基反应也称链锁反应或链反应。



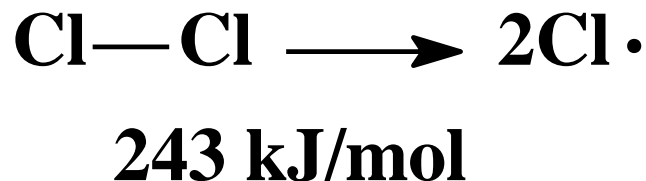
自由基抑制剂：只要有少量存在，就会使反应减慢或停止的物质。

常用的自由基抑制剂：对苯二酚，硝基甲烷等

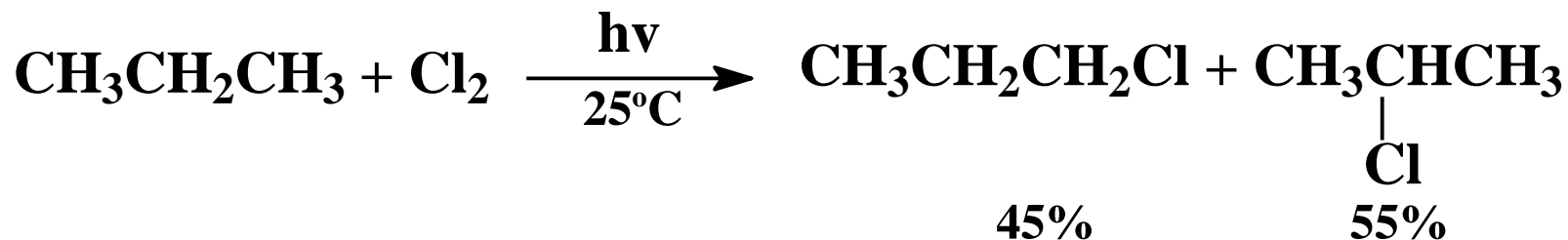
[讨论题]

- 1) 将氯气用光照射后在黑暗中放置一段时间再与甲烷混合，会发生氯代反应吗？
- 2) 甲烷和氯气同时光照，为什么不引发甲基自由基？

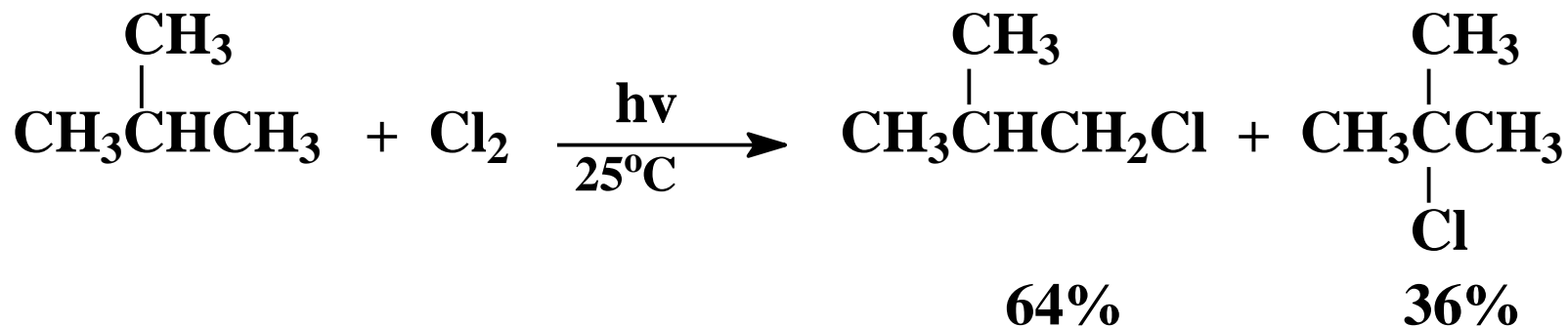
C-H	CH₃Cl	CH₂Cl₂	CHCl₃	CH₄
kJ/mol	422.2	414.2	400.8	439



3) 不同氢的反应活性



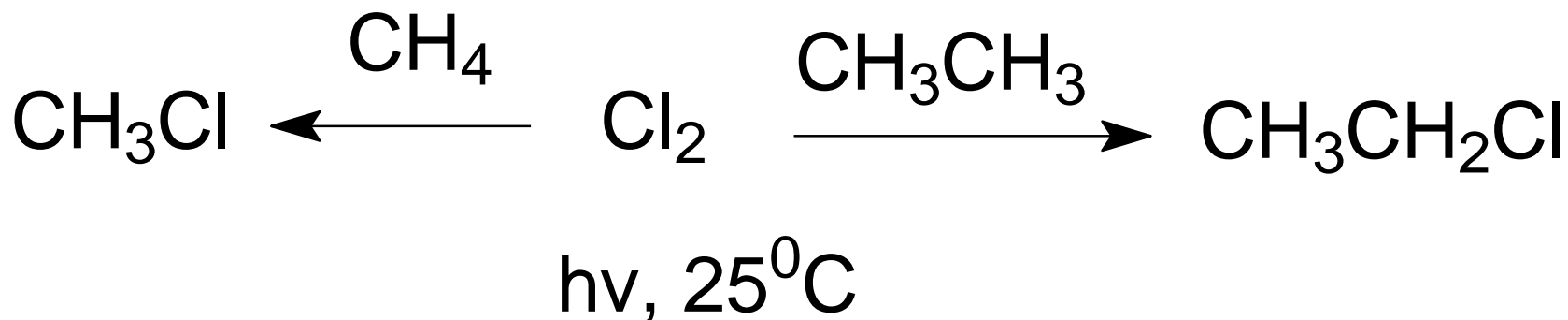
氢的相对活性: $1^\circ\text{H}:2^\circ\text{H} = (45/6) : (55/2) = 1 : 3.8$



氢的相对活性: $1^\circ\text{H} : 3^\circ\text{H} = (64/9) : (36/1) = 1 : 5$

氯代反应三种氢的活性: $1^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} : 3^\circ\text{H} = 1 : 3.8 : 5$

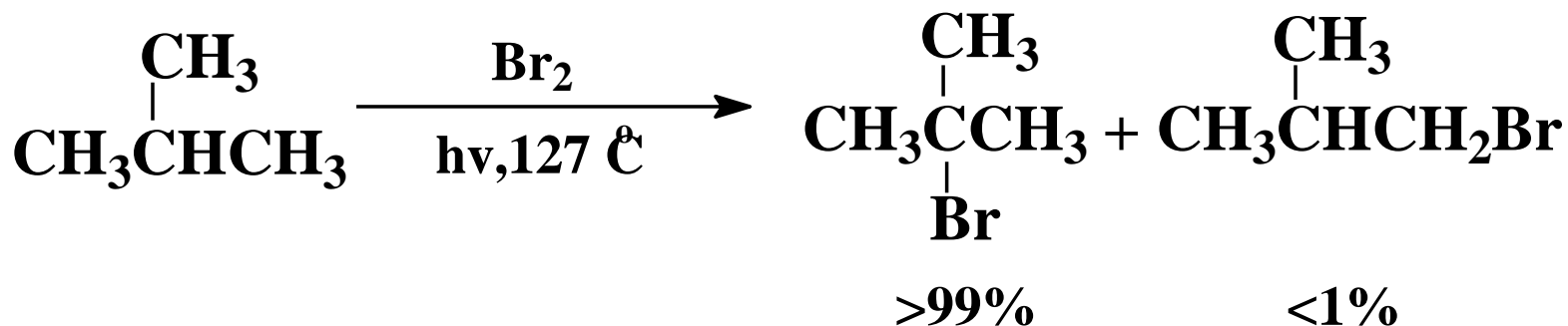
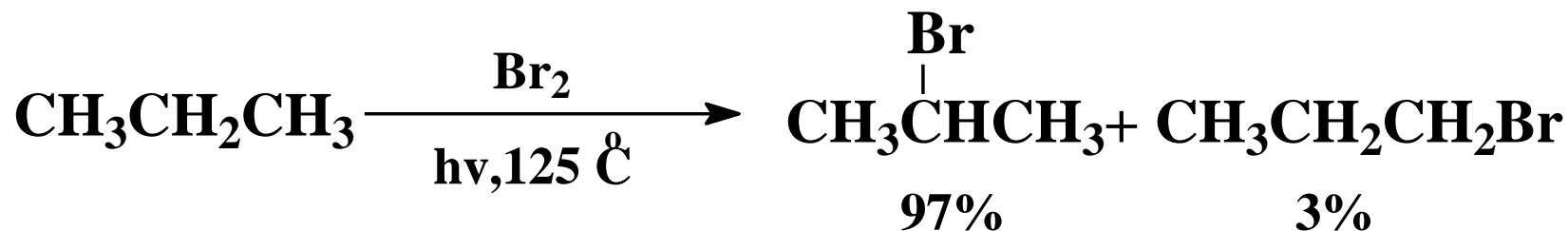
将等摩尔的甲烷和乙烷混合与少量的氯气反应，得到的氯乙烷是氯甲烷的400倍。



$$1^\circ \text{H: CH}_4 = (400/6) : (1/4) = 267 : 1$$

氢的反应活性顺序为： $\text{CH}_4 < 1^\circ \text{H} < 2^\circ \text{H} < 3^\circ \text{H}$

溴代:

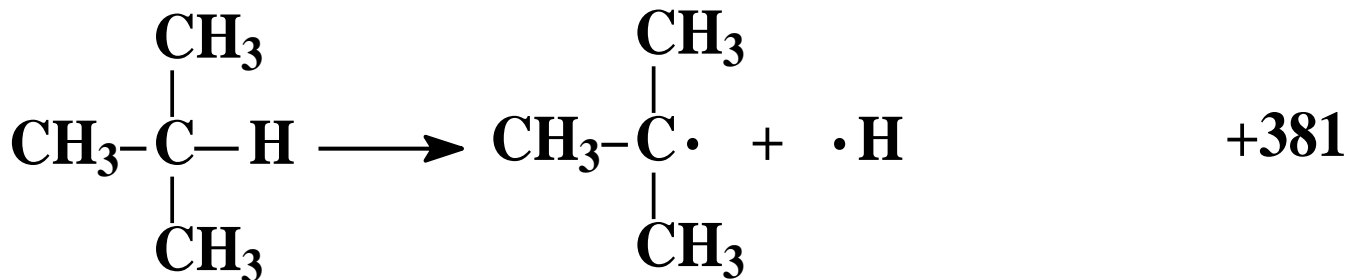
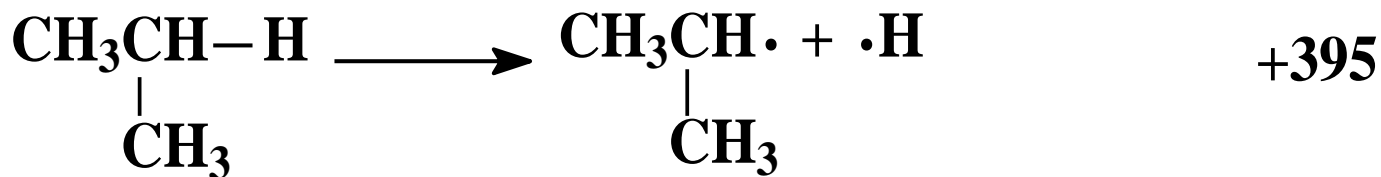


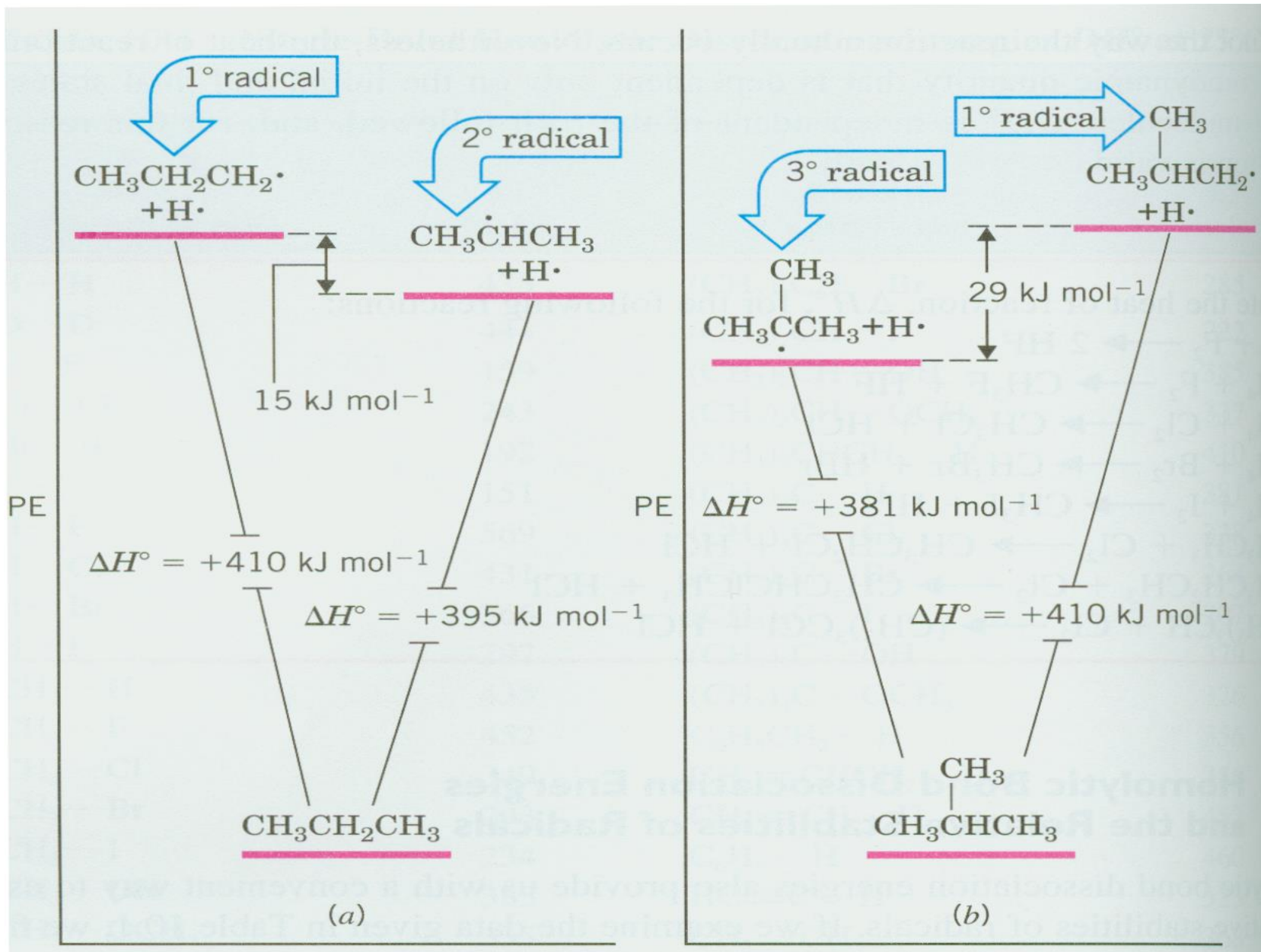
溴代反应三种氢的活性: $1^\circ \text{H} : 2^\circ \text{H} : 3^\circ \text{H} = 1 : 82 : 1600$

不同氢的反应活性不同; 溴代反应的选择性大于氯代反应。为什么?

不同氢的反应活性与自由基的稳定性有关;

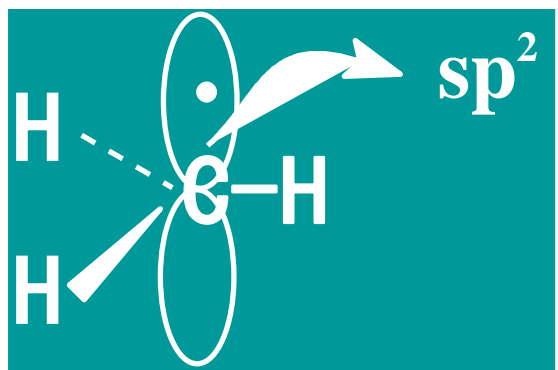
自由基的稳定性与共价键均裂时键的离解能大小有关。





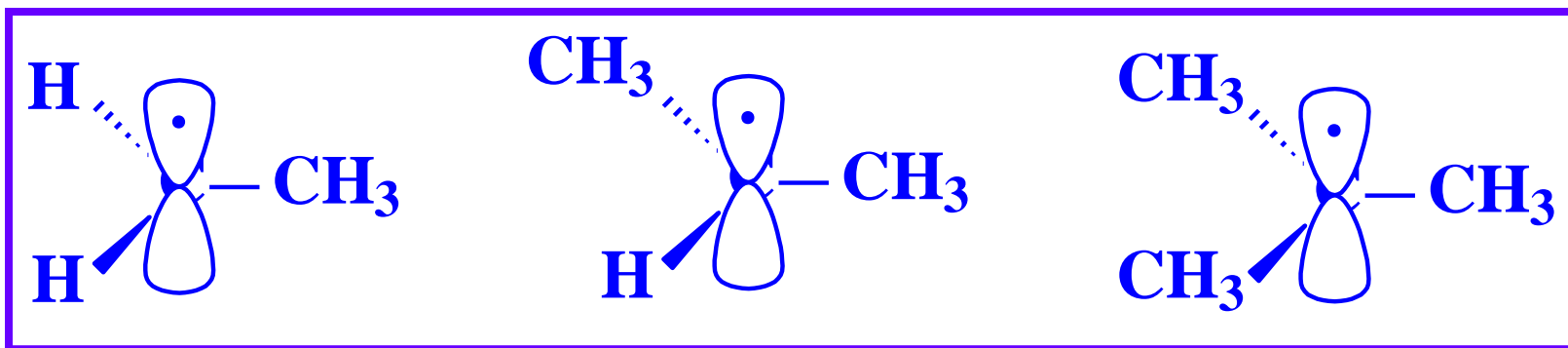
3°自由基 > 2°自由基 > 1°自由基 > 甲基自由基

[烷基自由基结构]



带孤电子碳 sp 杂化（现代光谱研究发现）
孤电子占据未参与杂化的P轨道。

P轨道垂直于三个 sp 杂化轨道所在的平面。



乙基自由基

异丙基自由基

叔丁基自由基

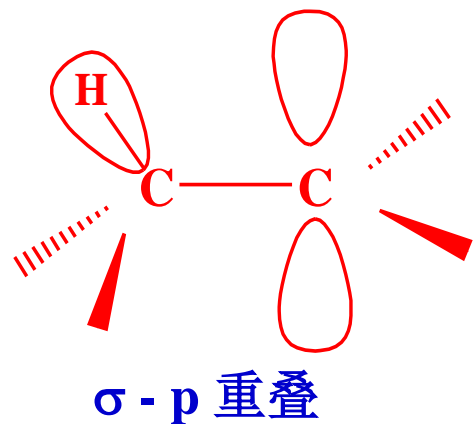
烷烃碳自由基的稳定性

碳自由基的最外层为7e，反应时总要寻找另外的电子来达到八隅体结构，所以是亲电的。

影响自由基稳定性的因素很多，如电子离域、空间阻碍、螯合作用和邻位原子的性质等；

超共轭效应

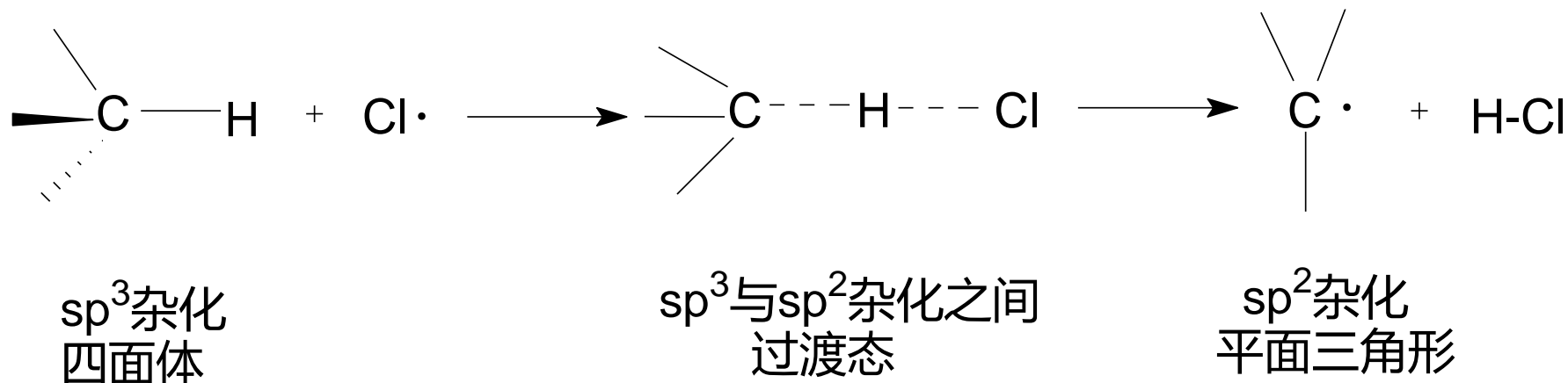
σ 键轨道与 p 轨道侧面重叠，使 σ 键上电子云部分离开原来的区域进入p轨道，这种作用称为超共轭，电子云部分离开原来的区域称离域。电子云离域导致电荷分散使得体系变得更加稳定。



	可发生超共轭作用的C—H键数目
$\text{CH}_3\cdot$	0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$	3
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$	6
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$	9

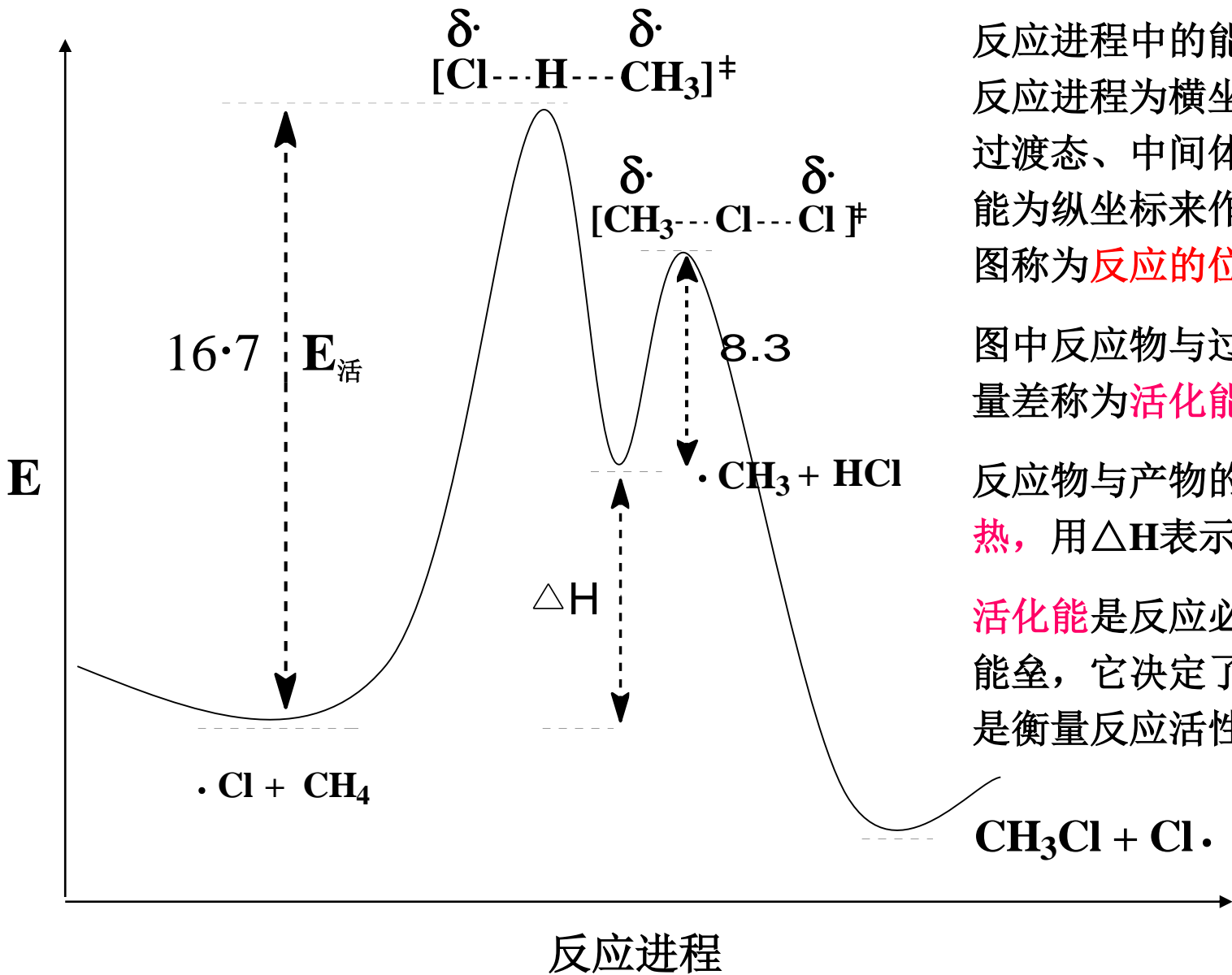
碳自由基相邻碳原子上的 σ 键的超共轭作用决定了碳自由基的相对稳定性⁶¹

4) 过渡态、活化能与反应速率



其中虚线表示部分断裂或部分形成的键。

过渡态： C-H键开始部分断裂，H-Cl键部分形成，H-C-H键角大于 $109^{\circ} 28'$ 小于 120° ，C的构型介于 sp^3 与 sp^2 之间，体系的能量升至最高值，这种状态即为过渡态。



反应的位能图

反应进程中的能量关系可以以反应进程为横坐标，反应物、过渡态、中间体以及产物的位能为纵坐标来作图表示，这种图称为**反应的位能图**。

图中反应物与过渡态之间的能量差称为**活化能**，用 $E_{\text{活}}$ 表示。

反应物与产物的能量差为**反应热**，用 ΔH 表示。

活化能是反应必须越过的最高能垒，它决定了反应的速度，是衡量反应活性的标准。

活化能越小，反应速率越快；

活化能越大，反应速率越慢。

第一步 $E_a = +16.7 \text{ kJ/mol}$

第二步 $E_a = +8.3 \text{ kJ/mol}$



在甲烷氯代的多步反应中，哪一步是控制反应速率的？

反应速率最慢的一步
—— 速度控制步骤 ——

区别：

活化能与反应热：两者之间没有直接的联系，我们不能从反应热预测形成过渡态的活化能的大小。

反应热是产物与反应物的热焓差，它可从反应中键能的变化**计算出来**；

活化能是过渡态与反应物的内能差，一般只能通过温度和反应速度的关系由**实验测定**；

决定反应速度的是活化能，即使反应是放热的，反应仍须爬越过渡态的能垒。

中间体与过渡态：

中间体具有确切的能量和一定的几何形状，例如自由基、碳正离子和碳负离子等；

过渡态是一种短暂的原子排列，它的寿命几乎为零，目前还不能进行分离考察；

中间体比过渡态稳定，在反应位能图上，过渡态处于波峰顶，中间体处于波谷。

5) 卤素的活性与选择性

$\text{CH}_4 + \text{X}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HX}$	$E_a(\text{kJ/mol})$	$\Delta H(\text{kJ/mol})$
F	+4.2	-128.9
Cl	+16.7	+7.5
Br	+75.3	+73.2
I	>+141	+141

卤素的活性：**F > Cl > Br > I** (氟反应太剧烈，碘反应很困难)

氯化试剂活性高，溴化试剂活性低，反应时大部分夺取较活泼的氢。

卤代反应的选择性：溴大于氯 (**Br > Cl**)

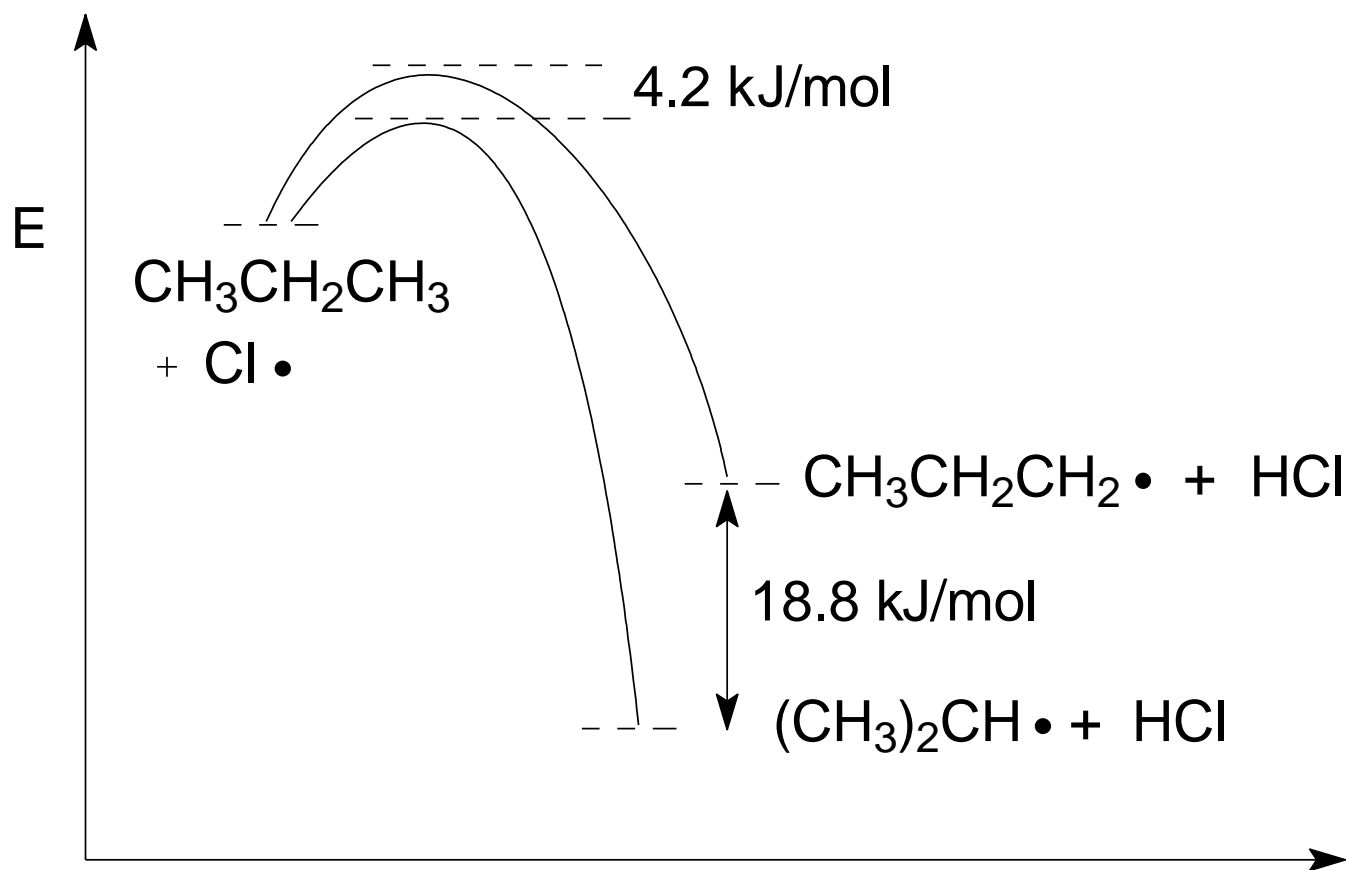
影响卤代产物异构体相对产率的主要因素：**概率因素、H原子的反应活性、X原子的反应活性。**

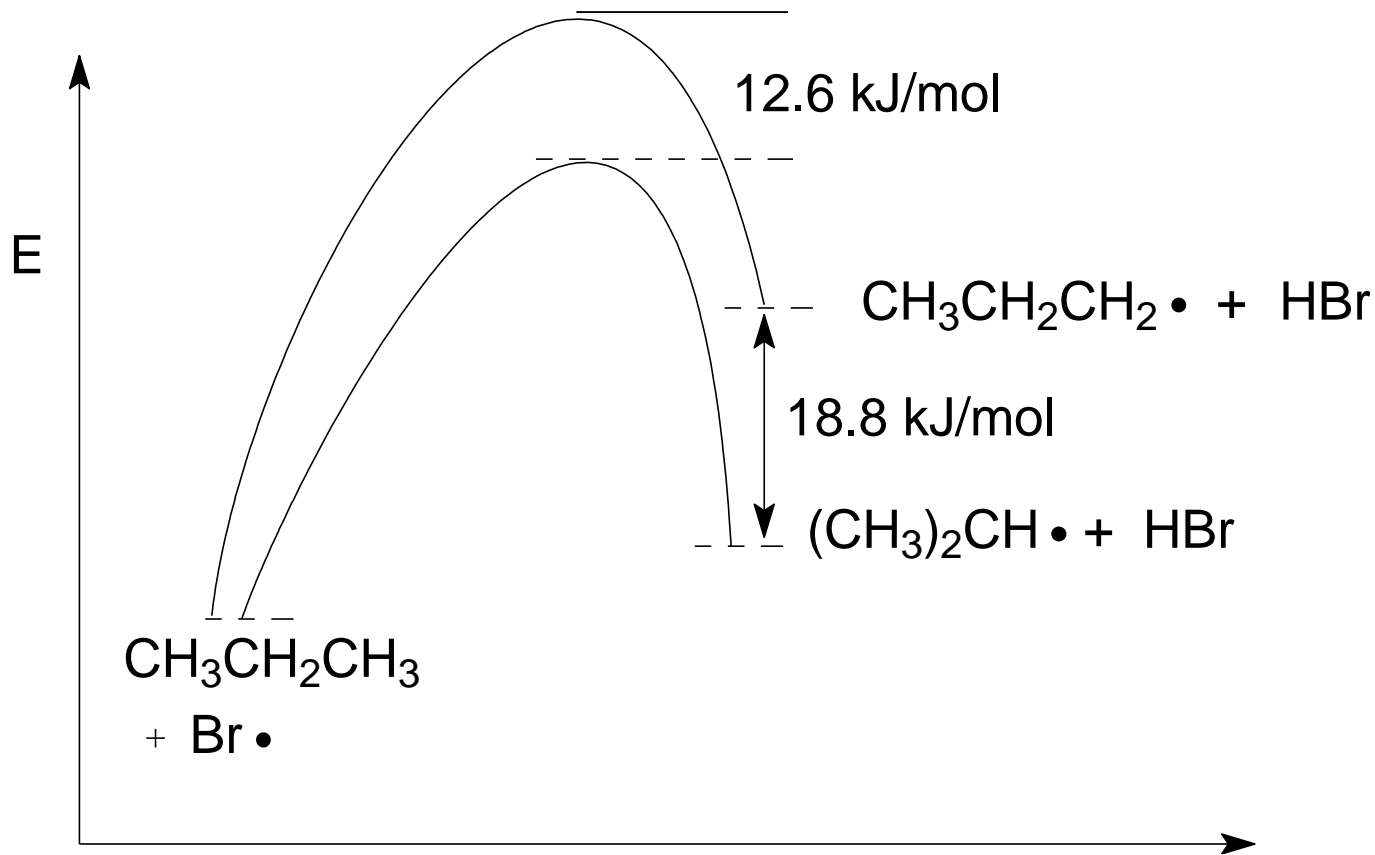
溴原子与氯原子的活性差别，也可以从反应的过渡态能量上来理解。

Hammond假说认为：

过渡态的结构应当与能量相近的分子(反应物、中间体或产物分子)近似，具体地说，在一组相似的反应中，活性低的试剂进攻，反应活化能高，过渡态迟到达，过渡态更接近于产物（或中间体），活性高的试剂进攻，反应活化能低，过渡态早到达，过渡态更接近于反应物。

氯原子与溴原子同丙烷反应时，氯原子活性较高，反应活化能低，过渡态早到达，两种过渡态都接近于同一原料（丙烷），因此它们能量差别小（仅4.2 kJ/mol），反应选择性低。

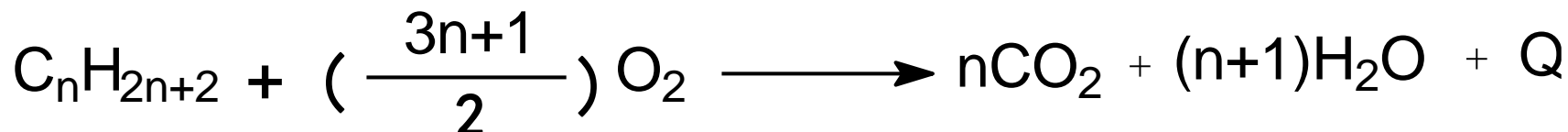




溴原子活性较低，反应活化能高，过渡态迟到达，过渡态接近于自由基中间体，有较多地自由基特性，而丙烷形成的两种自由基的结构和能量都有差别，因此过渡态能量差别大 (12.6 kJ/mol)，反应选择性高。

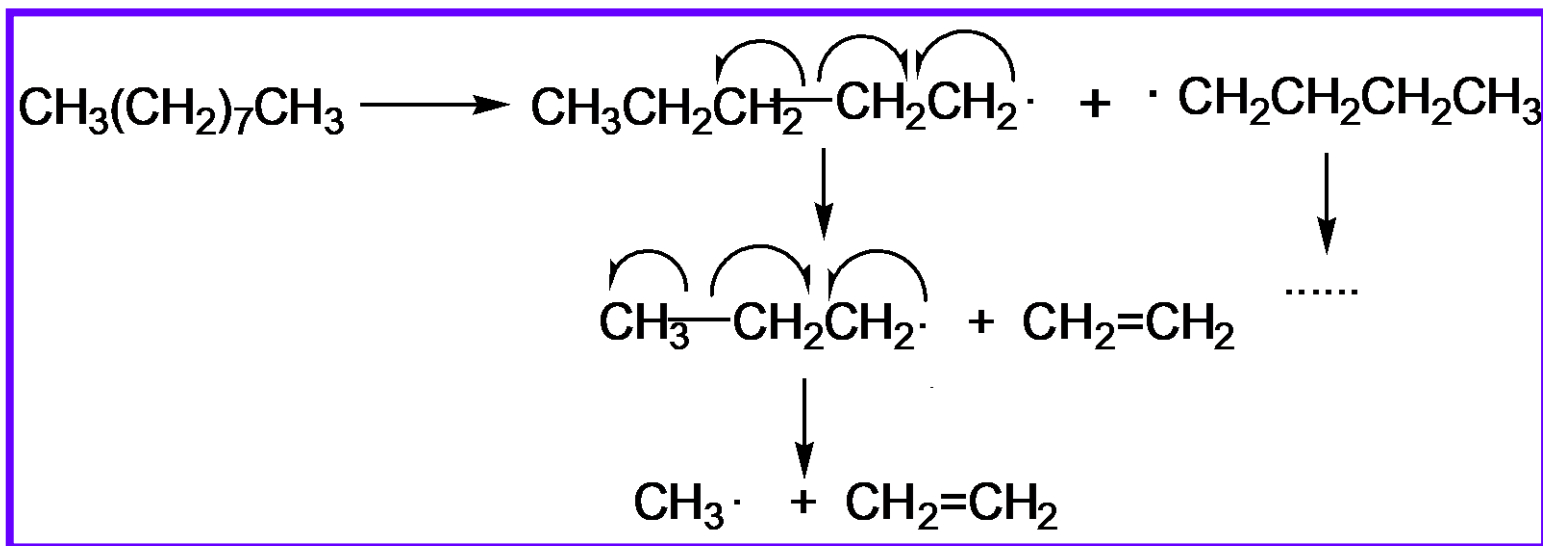
2. 燃烧反应

烷烃完全燃烧生成二氧化碳和水，同时放出大量热。



3. 热裂反应

化合物在**高温和无氧**存在下的分解反应。



- 单电子转移用鱼钩箭头表示。

思考题

写出下列化合物的优势构象, 并用伞形式, 锯架式, 纽曼式表示。

