

第二篇 烃及卤代烃

第五章 饱和烃

烃 有机物中只含有碳、氢两种元素的化合物。

饱和烃 烃分子中碳原子都是单键相连，碳原子的其余价键都为氢原子所饱和的化合物。又称烷烃。

开链烷烃 烃分子中碳原子连成直链或带支链的化合物，简称链烷烃。

环烷烃 碳原子连成环状的化合物。

饱和烃的来源：沼气、天然气、石油

I 链烷烃

链烷烃的一系列化合物中，分子中所含的碳原子和氢原子在数量上存在一定关系，通式为 C_nH_{2n+2} ， n 为正整数。

同系列 具有同一分子通式，组成上相差 n 个 CH_2 的一系列化合物。 CH_2 称为同系列的系差，同系列中各个成员称为同系物。同系物化学性质相似，物理性质呈规律变化

第一节 链烷烃的构象

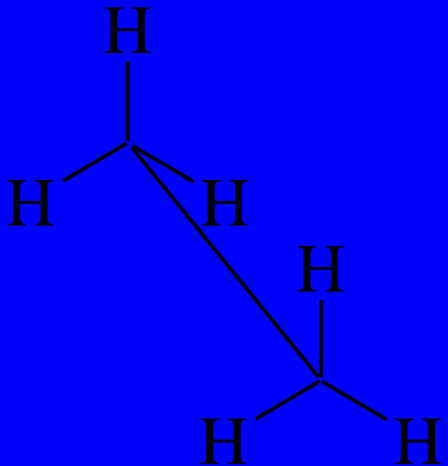
一、乙烷的构象

构象异构 由于绕 σ 键轴旋转而产生的分子中原子或基团在空间的不同排列方式为分子的构象异构。

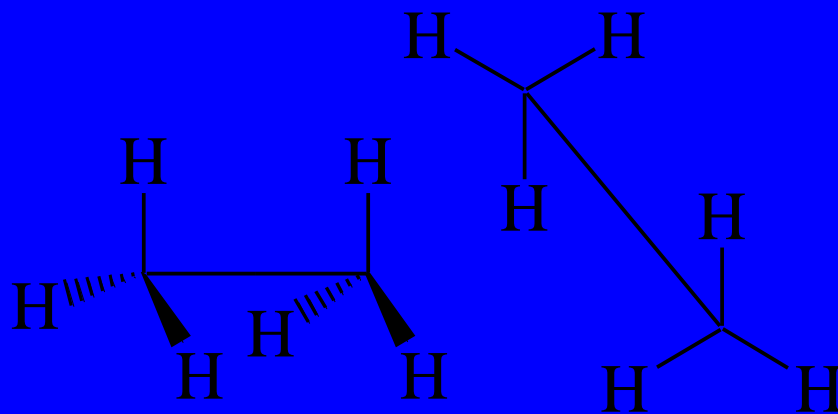
同一构型的不同的构象异构体又称为异象体，有时简称为不同的构象。

乙烷分子在绕C-C键轴旋转时，会有无数个构象异构体，其中有两个典型的构象异构体，称为极限构象异构体：(见图)

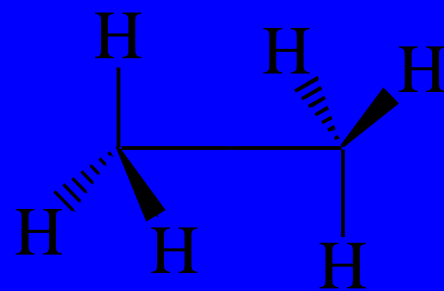
a) 种表示方式为锯架式；(b) 种表示方式为立体透视式（也有人把这两种表示统称为立体透式）。为方便常用纽曼（Newman）投影式表示。例如：



a



b

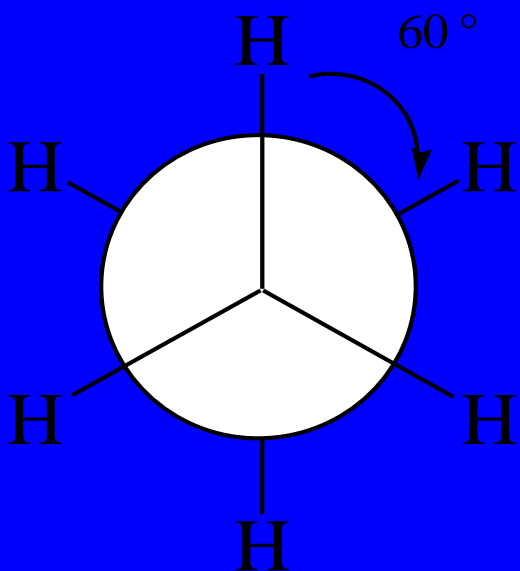


a

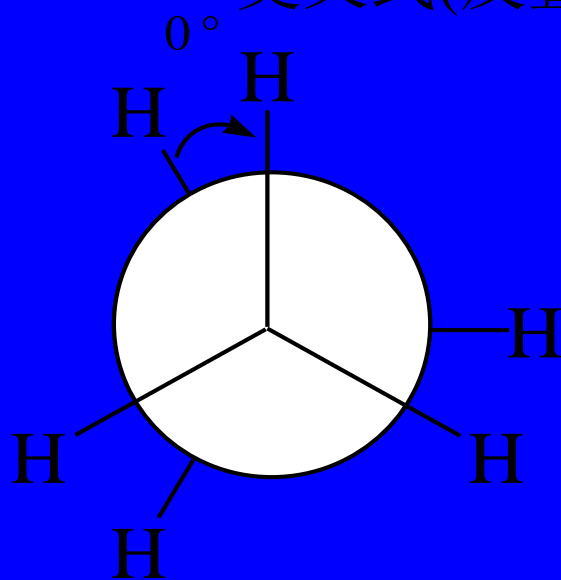
b

重叠式(顺叠式)构象

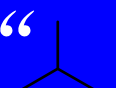

交叉式(反叠式)构象



交叉式构象



重叠式构象

纽曼投影式（简称纽曼式）是把C-C键轴对着观察者投影，用“”表示离观察者近的碳原子上的三个C-H键，用“”表示离观察者远的碳原子上的三个C-H键，用近、远两个C-H键所在平面的夹角（二面角） θ 表示旋转角度。由重叠式构象旋转 60° 变成交叉式构象。在旋转角 θ 为 0° 、 120° 、 240° 时为重叠式构象。

可用图5-1表示乙烷分子的旋转角与能量的关系，在重叠式构象中，两个碳原子上C-H σ 键两两相对，C-H的 σ 电子对间距最近，扭转张力（ σ 电子对间排斥力）为最大，分子热力学能最高，最不稳定；而在交叉式构象中，两个碳原子上的C-H键两两交叉， σ 电子对间相距最远，扭转张力最小能量最低，最稳定。两者能量差 $12.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，把这种能量差称为能垒。分子需要得到至少 $12.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量，

才能从交叉式构象转变为重叠式构象.在这一转变过程中要经过无数个其他构象,其能量逐渐增加.分子是处在热运动状态,互相碰撞发生能量交换,有的分子得到能量转化成热力学能,若取得的热力学能超过两交叉式的能垒,就可以绕C-C σ 键旋转由一个交叉式构象转变成另一个交叉式构象。温度越高,该转变越快。室温下,分子具有的能量足以使分子处于高速转变中,即分子处于无数构象异构体的动态平衡中。但多数时间处于能量最低的稳定的交叉式构象,称优势构象。

正像官能团异构与互变异构的关系那样,常态下,若分子结构中,由于空间位阻等影响,使其不能绕某一个 σ 键自由旋转,则不能形成不同的构象异构体,旧只有原有的构型异构体了。

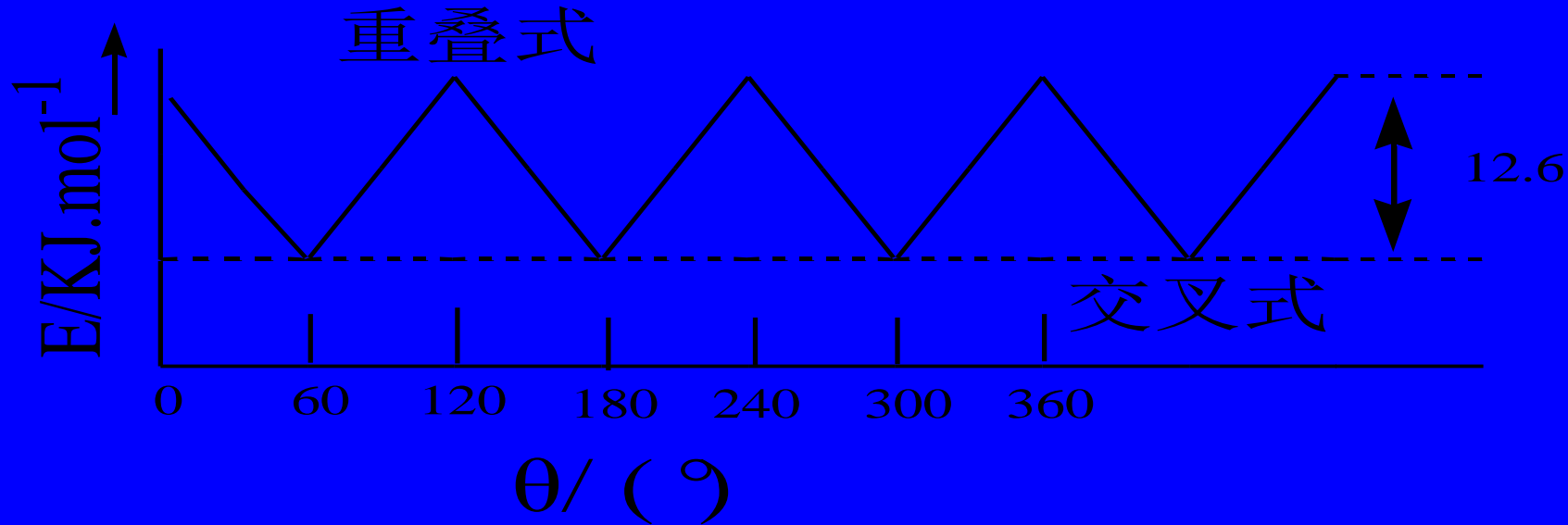
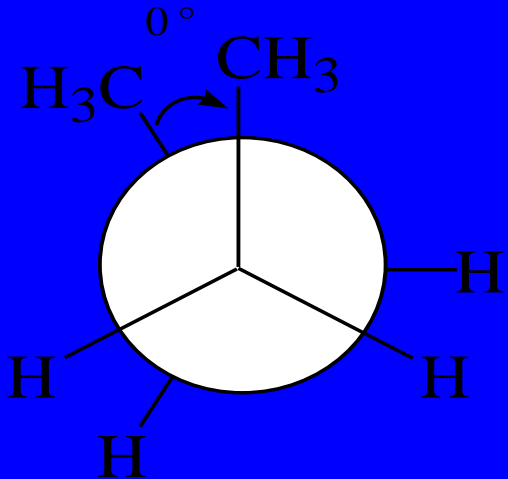


图5-1乙烷分子不同构象的能量曲线

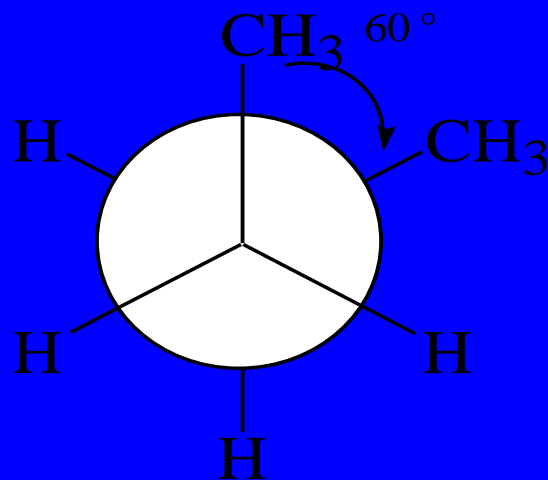
二、丁烷的构象

丁烷的构造比乙烷复杂，先讨论C₂-C₃σ键旋转所构成的构象，用纽曼式表式，它们之间关系如图所示：



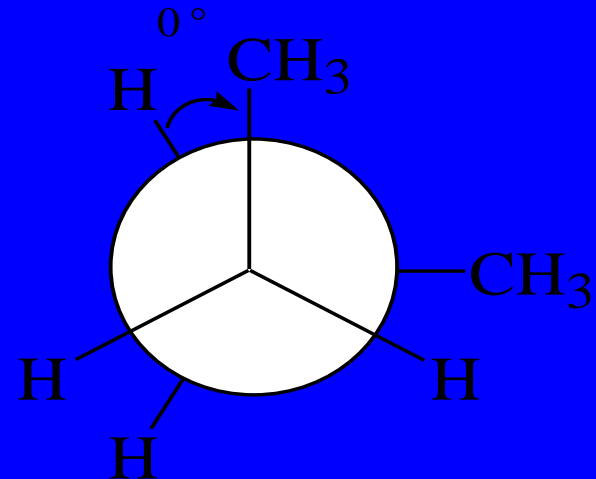
$$\theta = 0^\circ, 360^\circ$$

全重叠式构象
(顺叠式)



$$\theta = 60^\circ$$

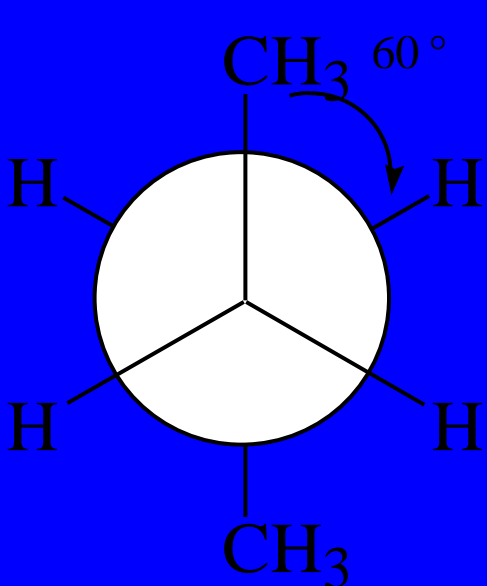
顺交叉式构象
(顺错式)



$$\theta = 120^\circ$$

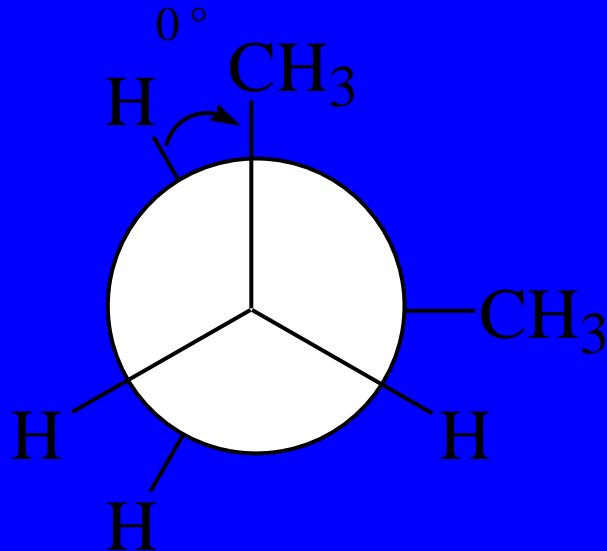
部分重叠式构象
(反错式)

反交叉式构象的 σ 键电子对间扭转张力最小；两个体积最大的基团（甲基）相距最远，非键张力（范德华排斥力）最小，能量最低，是优势构象。其次是顺交叉式构象，能量较低。再次是部分重叠式构象，能量较高。能量最高者是完全重叠式构象，其 σ 键电子对扭转张力最大，两个体积最大的甲基相距最近，非键张力也最大 C_2-C_3 。旋转互相转化，达到动态平衡，优势构象的反交叉式约占72%，顺交叉式约占28%两种重叠式极少。



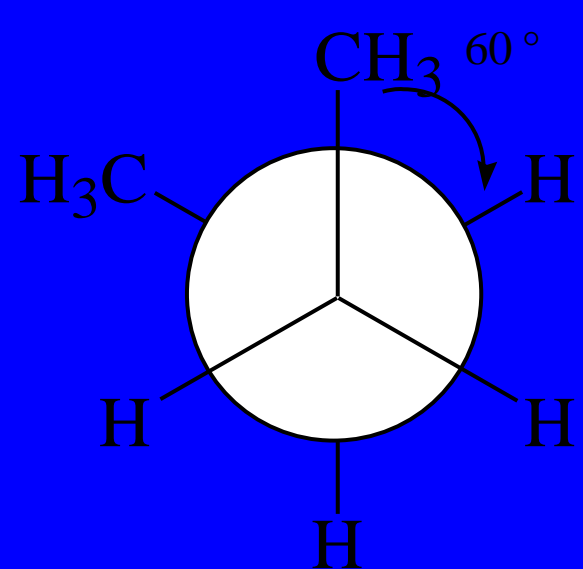
$$\theta = 180^\circ$$

反交叉式构象
(反叠式)



$$\theta = 240^\circ$$

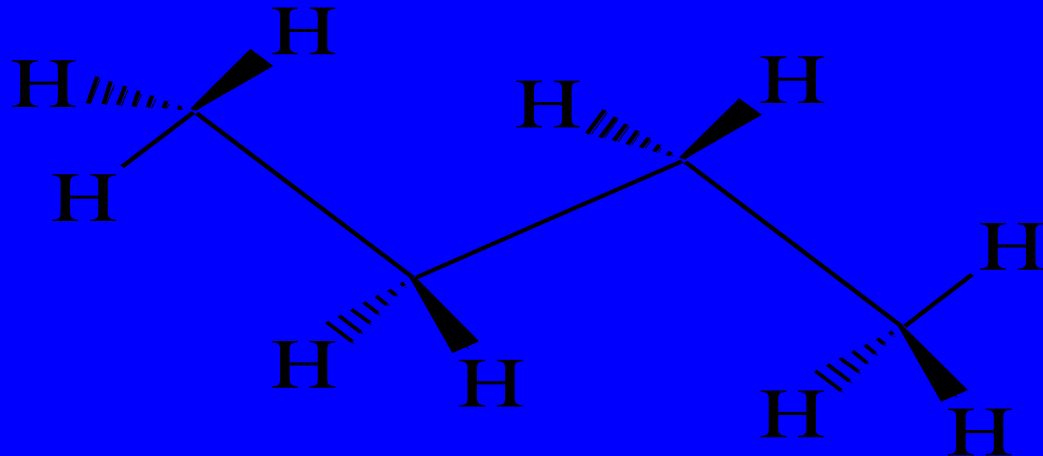
部分重叠式构象
(反错式)



$$\theta = 300^\circ$$

顺交叉式构象
(顺错式)

丁烷分子也可绕 C_1-C_2 或 C_3-C_4 的键旋转而产生不同的构象。但最稳定的构象是反交叉式，四个碳原子呈锯齿状排列，相邻两个碳原子上的C-H键都处于交叉式的位置：



其它碳数的正构链烷烃，其碳原子也呈锯齿状排列，相邻的两碳原子上C-H键都成交叉式。构象是有机化合物结构理论的重要组成部分，构象对有机化合物的性质及反应机理有重要影响。

第二节 链烷烃的物理性质

物理常数 纯物质的物理性质在一定条件下都有固定的数值，把他们称为物理常数，在各种手册中可查到。通过测定物理常数可鉴定物质及其纯度。

表5-1列出一些正构烷烃的常用物理常数,可看出同系列化合物的常数随相对分子质量的增减而有规律变化,体现自然界“量变-质变”客观规律.

分子结构决定物质性质,下面讨论分子结构和物理性质间的某些基本规律,其规律对其它同系列化合物有类似处。

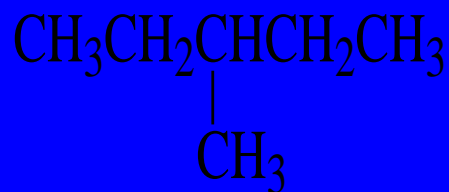
一、沸点

正构烷烃的沸点随相对分子质量增加而有规律升高(表5-1)。每增加一个 CH_2 基团所引起的沸点升高值随相对分子质量增加而逐渐减少。例如乙烷沸点比甲烷高 73°C , 十一烷比癸烷高 22°C , 而十九烷比十八烷仅高 7°C 。

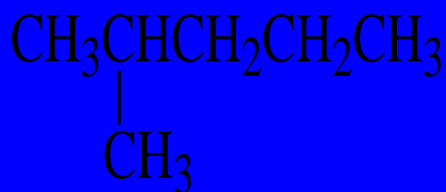
碳链的分支及分子的对称性对沸点有显著的影响。在同碳数的烷烃异构体中, 正构的沸点最高; 含支链越多, 沸点越低; 支链数目相同者, 分子对称性越好, 沸点越高。例如含六个碳原子的烷烃各中异构体沸点如下:



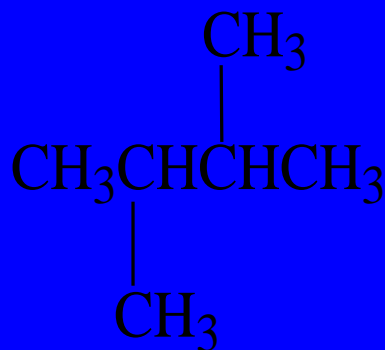
68.95°C



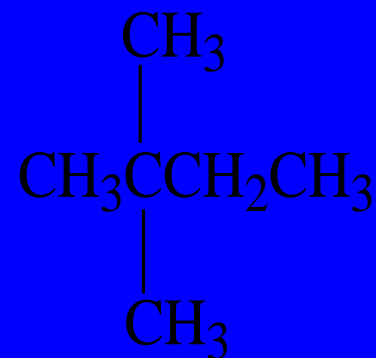
63.28°C



60.27°C



57.99°C



49.74°C

分子间引力使
分子聚在一起，
而分子热运动

使分子分开。随着温度升高分子热运动加强克服分子间引力而挥发的分子数增加，蒸气压随着增加当蒸气压达到大气压时液体就沸腾了。因此液体的沸点决定于分子间引力，引力越大沸点越高。烷烃是非极性分子，分子间引力仅为色散力，色散力与分子中共价键数目成比例，因此正构烷烃的沸点随相对分子质量增加而增高。

对于不同烷烃异构体，如己烷，最稳定构象中碳链是排成锯齿状，C-H键都在交叉位置。带支链的分子，由于支链的位阻，不能紧密靠在一起，其色散力小于直链分子，沸点也相应变低。

C_1 - C_4 的烷烃为气体； C_5 ~ C_6 的烷烃为液体； C_{17} 以上是固体，固体烷烃又称石蜡。

二、熔点

正构烷烃的熔点也随着相对分子质量的增加而升高，但含偶数碳原子烷烃的熔点比含奇数碳原子的熔点升高较多，构成两条熔点曲线，偶数碳原子在上，奇数碳原子（除甲烷外）的在下。这是由于正构烷烃有较好的对称性，对称性好的分子的晶体排列较紧密，分子间力大，熔点相应高些。一般含支链烷烃的熔点比正构烷烃的低。但当支链烷烃分子具有高度对称性时，其熔点比含同碳数的正构烷烃的还高，如甲烷的比丙烷的高；新戊烷的比戊烷高 113°C ，由于甲烷、新戊烷分子接近球状，有利于晶格中的紧密排列。

三、相对密度

烃类都比水轻，相对密度都小于1，正构烷烃的相对密度随着相对分子质量的增大而增加，最后趋于最大值0.8；相同碳原子数目的烷烃含支链增多，相对密度降低。

四、溶解度

烃类都不溶于水，溶于有机溶剂。在非极性溶剂中的比在极性中大。这是由于相似相溶原理-结构相似的化合物之间的引力相近。

五、折射率

折射率（又称折光指数）是光通过空气和介质的速度比。因为光通过介质的速度比通过空气要慢得多，因此折射率总是大于1。它反映了分子中电子被光极化的程度，折射率越大，表示分子被极化程度越大。正构烷烃系列中，随着碳链长度增加，折射率增大。

第三节 烷烃的化学性质

烷烃都是由C-C、C-H σ 键组成，键能较大，所以化学性质稳定。在常温下与强酸、强碱、强氧化剂和还原剂都不易发生反应。通常作溶剂和燃料。

但在特殊情况下，烷烃又显示出一定的反应性能。

一、卤代反应

分子中的氢原子被其它原子或基团所替代的反应称为取代反应。被卤原子取代的反应称为卤代反应或卤化反应。

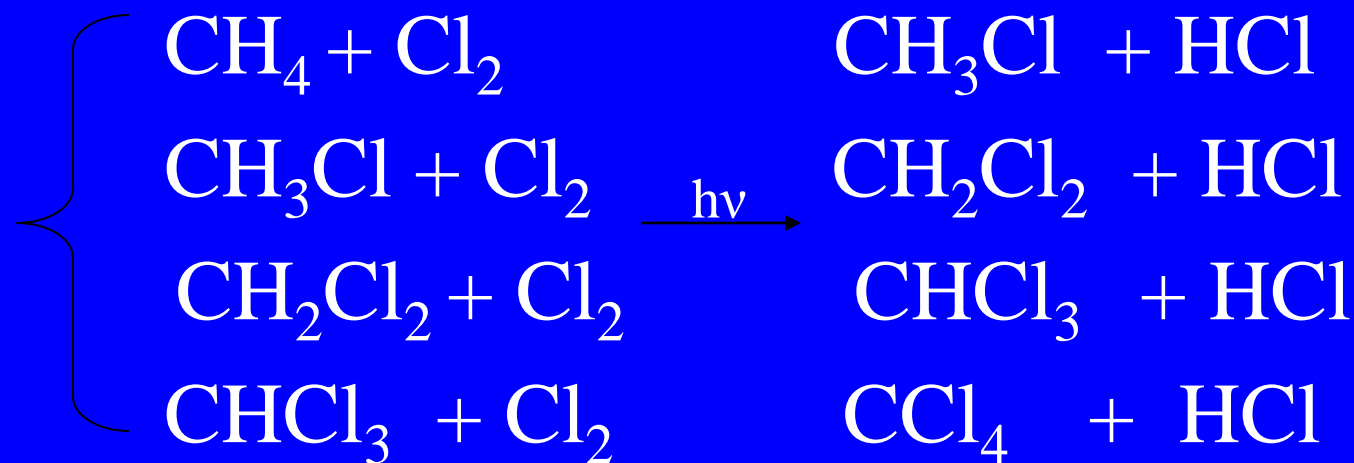
(一) 卤代反应的类型

烷烃与卤素在室温和黑暗中不起反应。但在高温或光照条件下可发生反应，生成卤代烷和卤化氢。

1. 氯代反应

甲烷与氯在强光作用下，激烈地反应，生成碳和氯化氢。

在漫射光、热或催化剂的作用下，甲烷的氢很容易被卤素取代，并放出大量的热：生成的氯甲烷继续进行氯代反应，生成二氯甲烷、三氯甲烷及四氯化碳：故得到的是四种氯甲烷的混合物。通过控制反应条件可得到其中之一为主的产物，工业采用热氯代方法，控制反应温度400-450℃，CH₄与Cl₂之比为10：1，得到以一氯甲烷为主的产物；采用CH₄与Cl₂之比为0.263：1，得到以四氯化碳为主的产物。



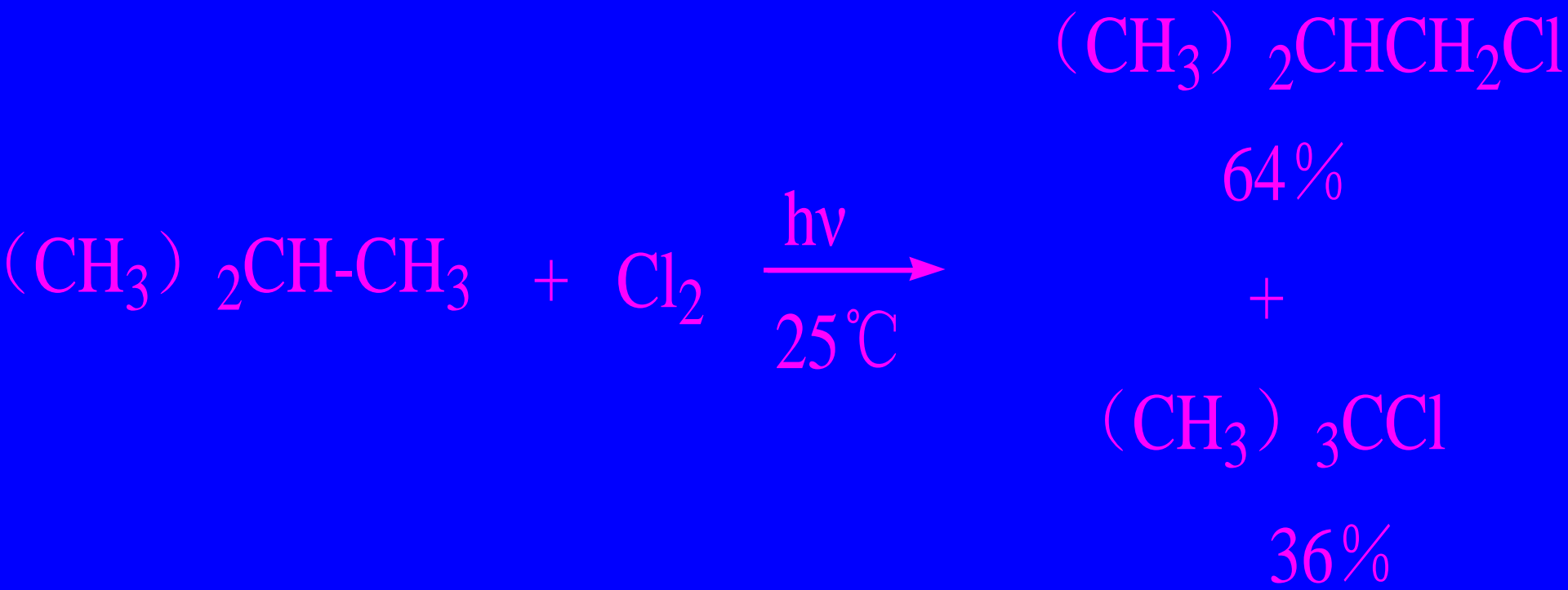
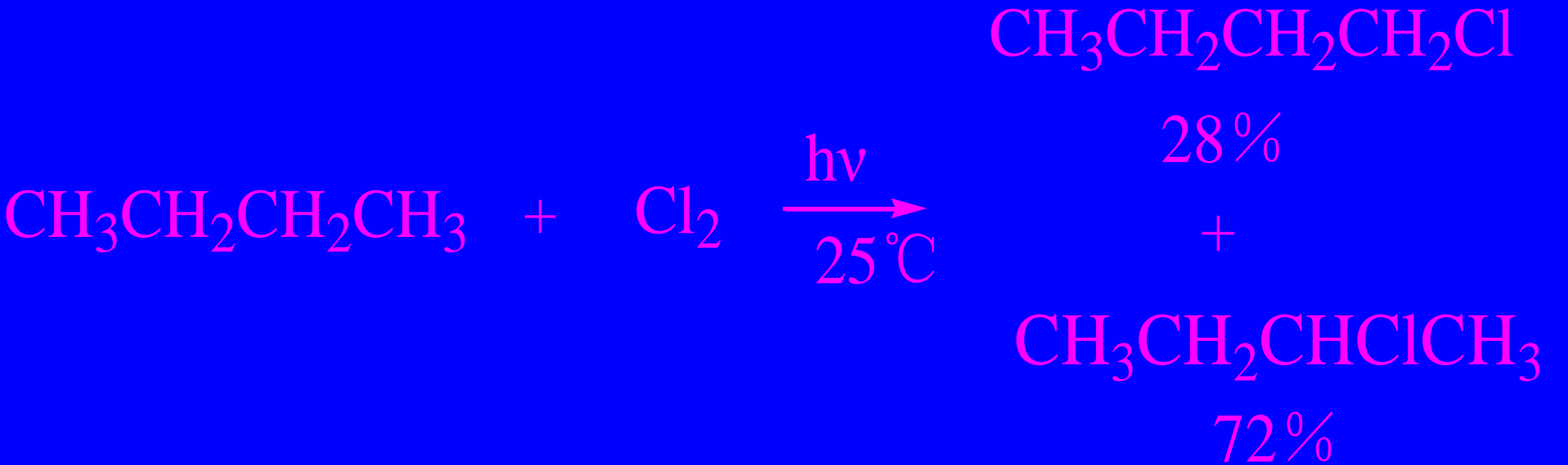
有异构体的烷烃,如丁烷的氯代反应得到各种异构体。控制反应物氯的量,可以得到一氯代物为主的产物。

分析这些产物的组成,可估计伯、仲、叔氢氯代的相对活性。其方法是扣除概率因子的影响,估计每种氢的活性:

$$\text{在丁烷中: } \frac{2^\circ\text{-H}}{1^\circ\text{-H}} = \frac{0.72/4}{0.28/6} = \frac{0.18}{0.047} = \frac{3.8}{1}$$

$$\text{在2-甲基丙烷中: } \frac{3^\circ\text{-H}}{1^\circ\text{-H}} = \frac{0.36/1}{0.64/9} = \frac{0.36}{0.071} = \frac{5.1}{1}$$

在室温下,叔、仲、伯氢氯代的相对速率近似为
5.1:3.8:1

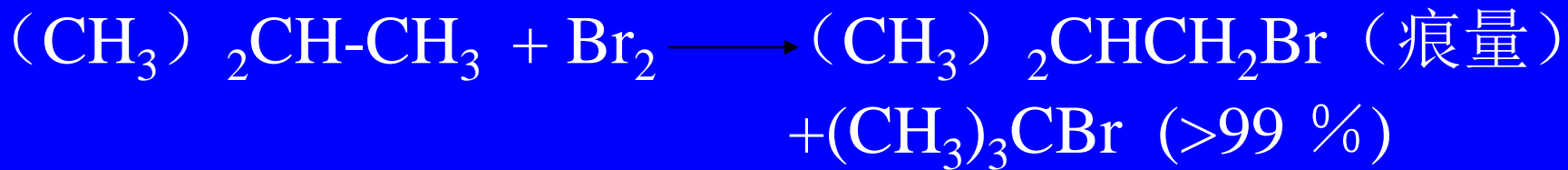
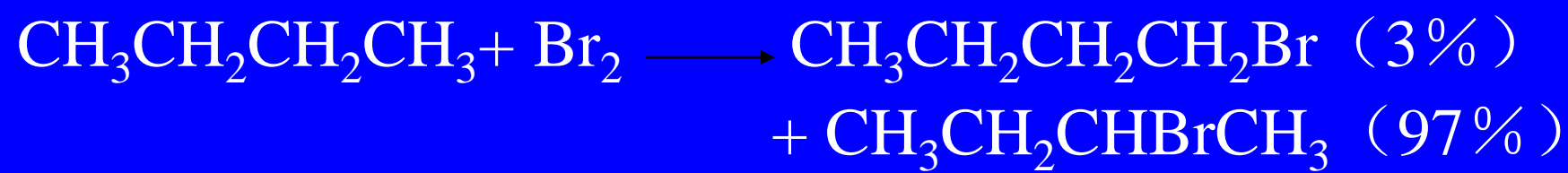


由大量实验数据可知，烷烃的氯代速率总是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ >$ 甲烷的氢。

高碳烷烃的氯代反应在工业有重要应用。如石蜡、聚乙烯（可看成相对分子质量非常大的烷烃）经氯代反应可以得到氯含量不同的氯化石蜡和氯化聚乙烯。氯含量 $\geq 61\%$ 的氯化聚乙烯有良好的耐候性、耐臭氧、耐热、耐燃、耐化学试剂等作用，可用于耐腐蚀、自熄性、耐磨性涂料。氯化石蜡是高分子材料的阻燃增塑剂。

2. 溴代反应

溴代反应与氯代反应相似，它比氯代反应放出的热量少，转化速率也慢，生成相应的溴代物的比例也不同。如丁烷的溴代生成一溴代物如下：



由此看出，烷烃中不同类型氢溴代反应活性也遵循 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 。在 127°C 时叔、仲、伯氢溴代反应相对速率为 $1600 : 82 : 1$ 。与氯代反应相比，各种异构体的比例有显著区别。氯代反应得到的混合物没有一种异构体占很大优势；而溴代反应中一种异构体占很大优势，占混合物的 $97\% \sim 99\%$ 。溴代反应有高度的选择性是制备溴代烷的一条合适的合成路线。

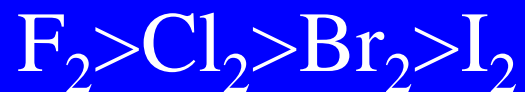
溴代反应有高度的选择性是因为溴的反应活性小造成的。反应活性大，选择性差；反应活性小，选择性好是反应活性与选择性间的普遍规律。

3.其它卤素的取代反应

氟代反应是强放热反应,以至难以控制,引起爆炸,往往须加入 N_2 来稀释反应物,故在实际应用中用途不大。

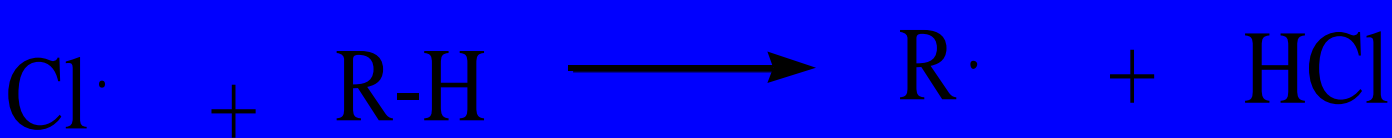
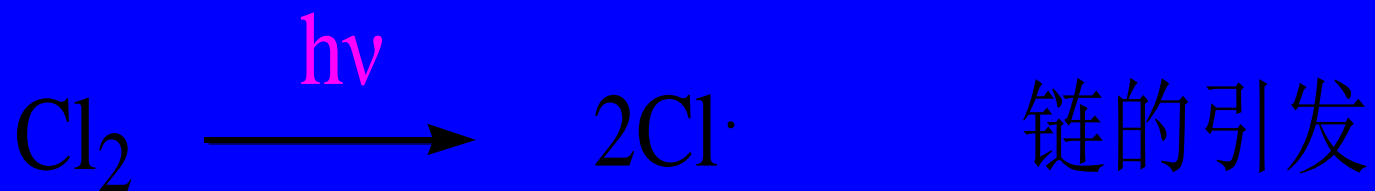
碘代反应是吸热反应,不利于烷烃碘代的进行,同时生成的HI是还原剂,把碘代烷还原成原来的烷烃。故使反应顺利进行,须加入氧化剂破坏生成的HI。

卤素对烷烃的取代反应的活性顺序为:



(二) 卤代反应的历程

自由基型链式反应;可发生多卤代反应;碘代反应可逆;氟代反应剧烈,溴代反应选择性高.机理如下:

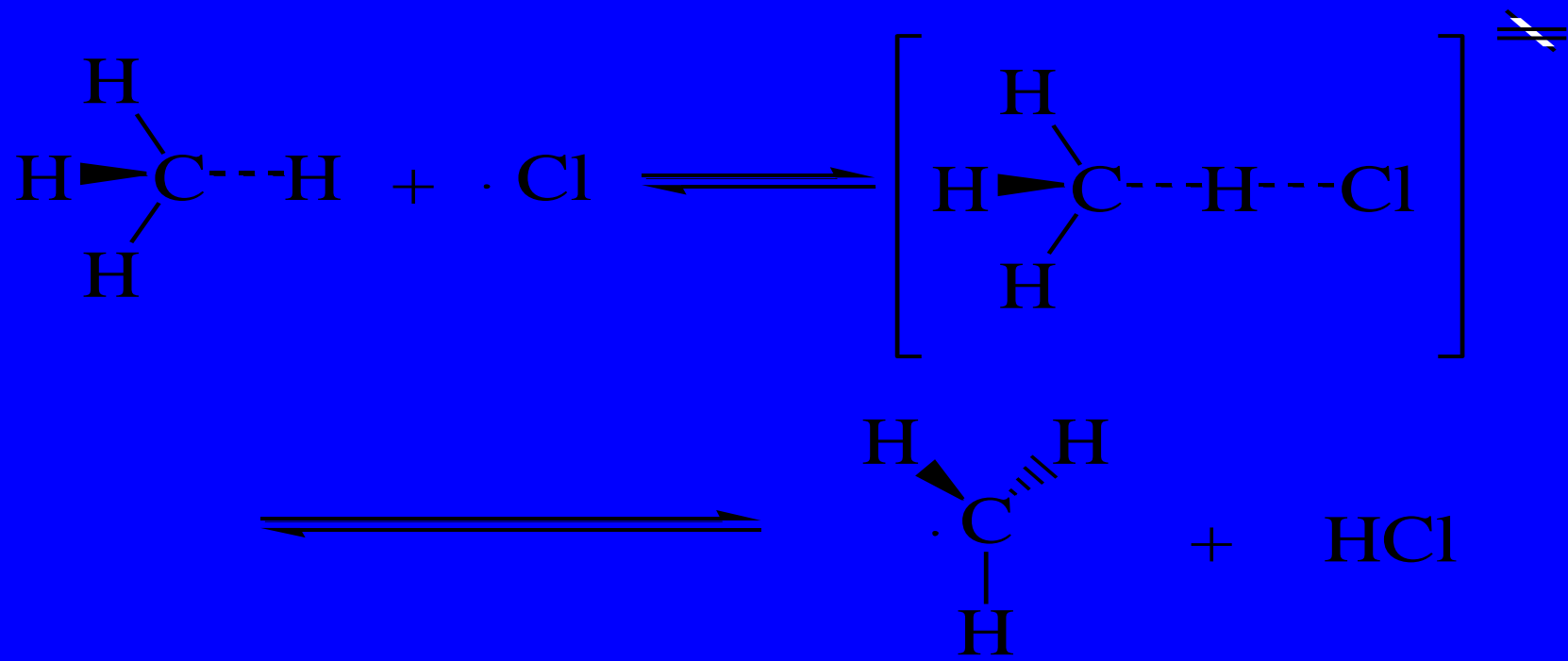


} 链的增长



} 链的终止

在甲烷的氯代反应中,氯原子与甲烷分子相靠近,达到一定距离后,C-H键开始伸长,与此同时,H和Cl间形成新的共价键,其它的C-H键之间的键角也逐渐加大,体系能量随之上升,到最大值时,称为过渡态,或称活化络合物,用方括号及 \rightleftharpoons 表示。随着H-Cl键的逐渐形成,体系能量不断降低,C-H键进一步拉长,最后形成平面型的甲基自由基和氯化氢。



中间体自由基的稳定性，与形成自由基的过渡态的稳定性是一致的，亦即稳定的自由基，其过渡态也稳定，活化能低，形成自由基的速率快。自由基的稳定性与键的解离能有关，见课本102页：

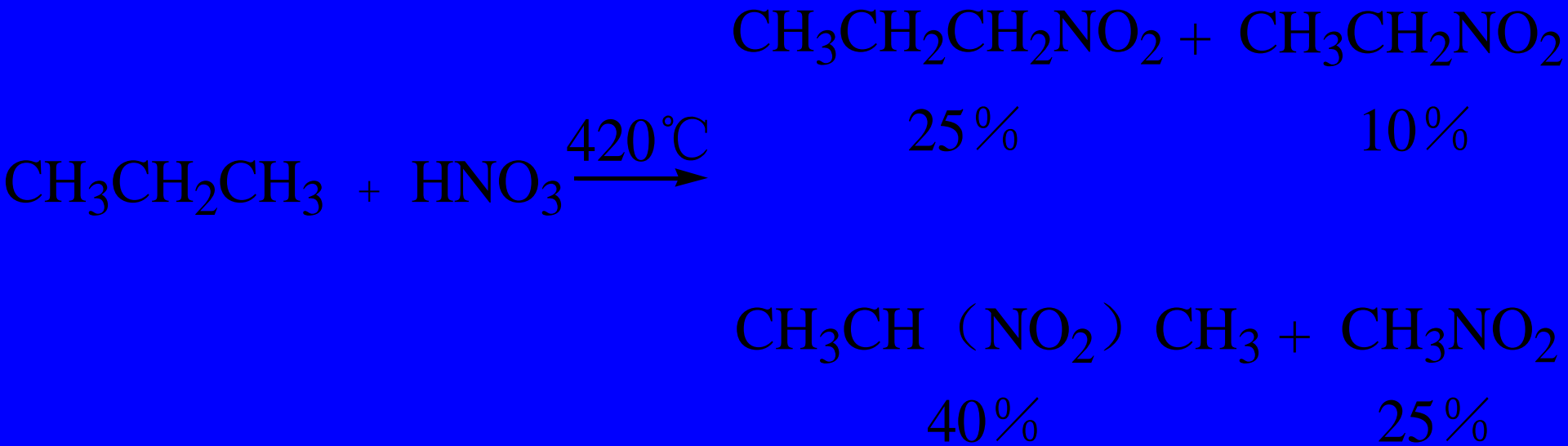
所以烃自由基的稳定性顺序为： 3° 自由基 $>$ 2° 自由基 $>$ 1° 自由基 $>$ CH_3 自由基 和不同氢的卤代活性顺序是一致的： 3° 氢 $>$ 2° 氢 $>$ 1° 氢 $>$ CH_3 氢

二、其它取代反应

(一) 硝化反应

烷烃与浓硝酸在常温下不发生反应，在高温时发生硝化反应，生成硝基烷。工业上在 $350-450^\circ\text{C}$ 进行烷烃与浓硝酸气相硝化反应。如丙烷的气相硝化得到各种硝基烷的混合物：

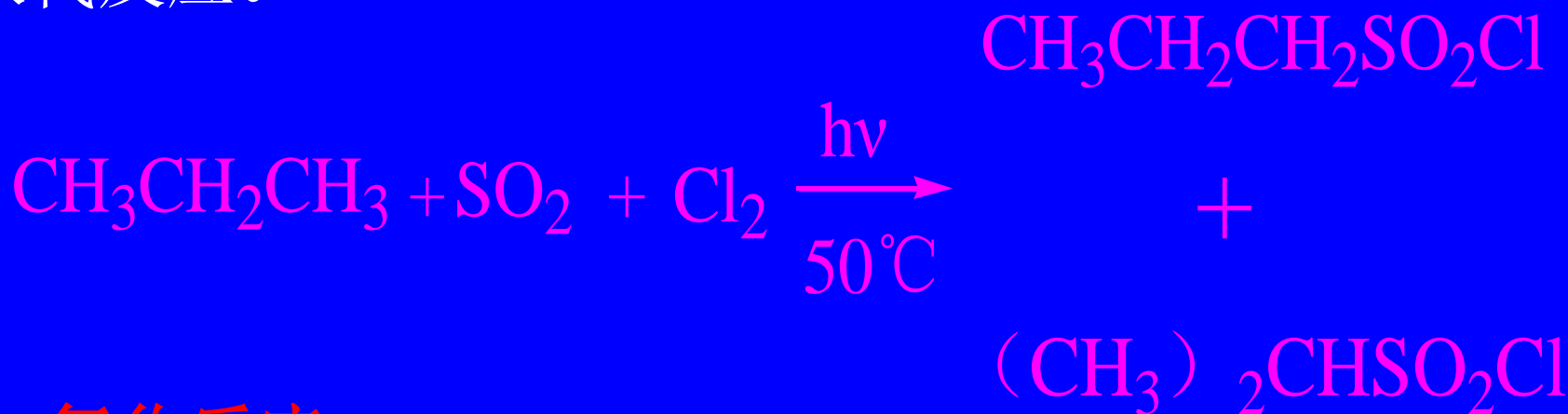
硝化反应与卤代反应一样，属自由基型反应，烷烃分子中不同氢原子的硝化活性也遵循 3° 氢 $>2^\circ$ 氢 $>1^\circ$ 氢。不同的是硝化反应过程中有C-C键断裂的产物。硝化产物用作工业溶剂，作为纤维素酯和合成树脂的溶剂，也是有机合成的原料。



(二) 氯磺酰化反应

烃分子中的氢原子被酰磺酰基 ($-\text{SO}_2\text{Cl}$) 取代的反应。常用的氯磺酰化试剂除硫酰氯 (SO_2Cl_2) 外，

也可用氯和二氧化硫。反应在光照下才能进行，得到各种氢原子被取代的烷基磺酰氯的混合物。反应产物中也有氯代烷生成。工业上用氯磺酰化反应合成高碳烷基磺酰氯和其碱性水解产物高碳烷基磺酸钠。前者是氮肥碳酸氢铵的稀释剂，后者可做洗涤剂。此反应也是自由基型取代反应。



三、氧化反应

(一) 完全氧化

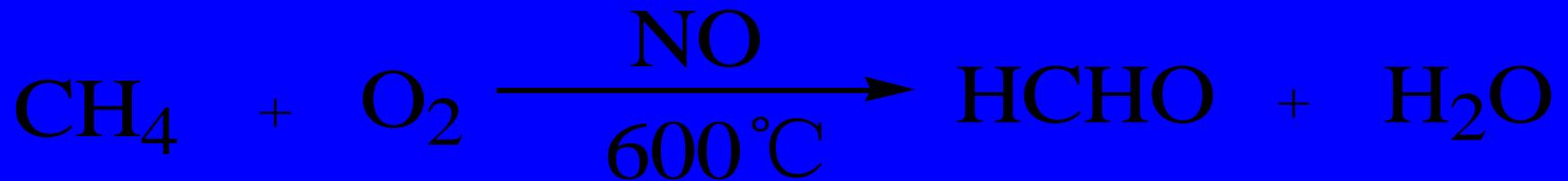
烷烃燃烧生成 CO_2 和水的反应是完全氧化反应。反应放出大量的热，称为燃烧焓。烷烃最大量的用途是作为燃料。正构烷烃分子每增加 1molCH_2 ，燃烧焓平均增加约 660kJ/mol^{-1} 。烃的燃烧焓可以精确地测量。含同数碳原

子的烷烃异构体中，正构烷烃的燃烧焓最大，含支链越多，燃烧焓越小。

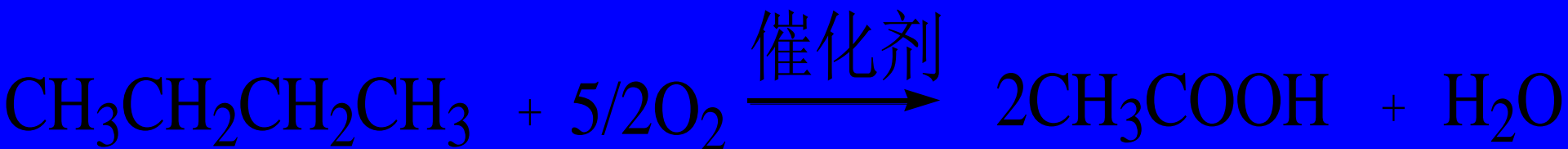
(二) 部分氧化反应

在催化剂存在下，控制氧化条件，烷烃部分氧化可以得到醇、醛、酸等一系列含氧化合物，这是工业制备含氧有机化学品的一个重要方法。例如：

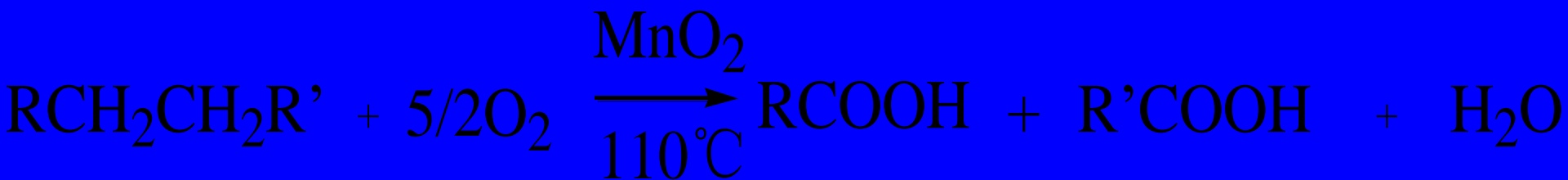
天然气中的甲烷在NO催化下可制备甲醛：



从炼厂气中得到的丁烷部分氧化可制备乙酸：



石蜡等高碳烷烃用高锰酸钾或二氧化锰等催化氧化可制备高碳脂肪酸：

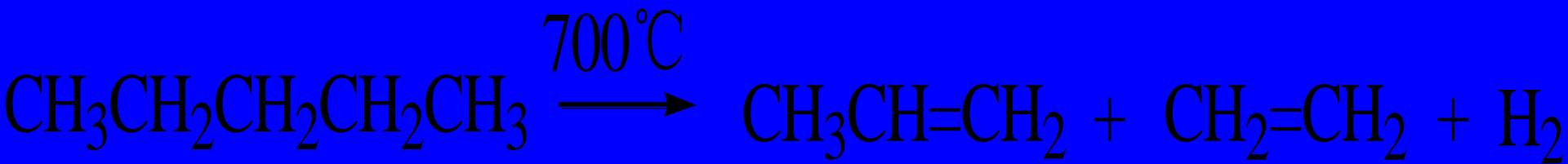


这些产物是有机化工的基本原料。用烃氧化反应制备化工产品，原料便宜易得，但产物的选择性不大，副产物较多，分离精制较困难。

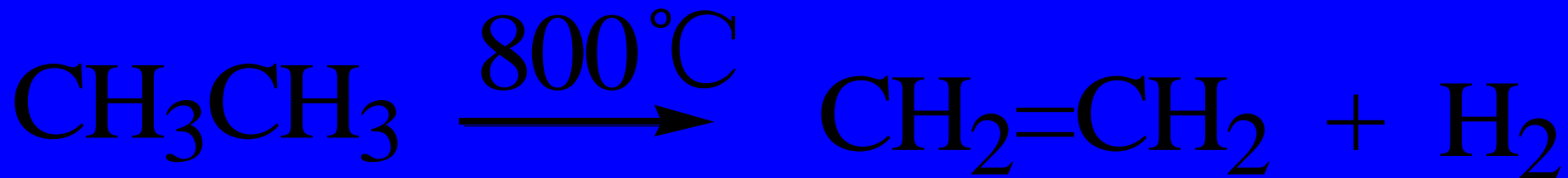
四、裂解及异构反应

(一) 裂解反应

烷烃在没有空气存在下进行的热分解反应称为裂解反应。烷烃分子中有两种键：C-C键（键能347kJ mol⁻¹）和C-H键（键能414kJ mol⁻¹）。裂解反应既有断裂C-C键使大分子变成小分子的反应，也有脱氢生成不饱和烃的反应，如石脑油，主要是C₅和C₆烷烃，裂解生成乙烯和丙烯：



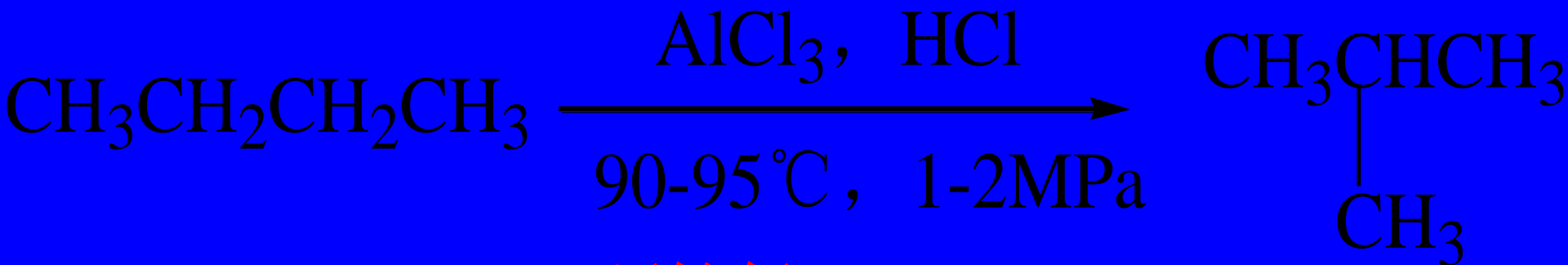
乙烷裂解生产乙烯：



裂解产物是复杂的，除有小分子的烷烃、烯烃为主要产物外，还有异构（生成支链产物）、环化（生成脂环族产物）、芳构化（生成芳香族化合物）、脱氢（生成多稀烃、炔烃等）反应伴随。热裂解反应是自由基型反应。

（二）异构反应

化合物从一种异构体转变成另一种异构体的反应称为异构反应。正构烷烃异构成带支链的烷烃，可以改善油品的辛烷值，提高油品的质量。



II 环烷烃

碳原子以单键相连接成环，而性质与开链烷烃相似的烃类称为环烷烃。其通式为 C_nH_{2n} ，与链状单烯烃互为同分异构体。环烷烃的同分异构现象比链烷烃复杂得多。

第四节 环烷烃的结构

环烷烃按组成环的碳原子数目的不同，可分为三元环、四元环、五元环、六元环等。习惯上按环的大小又分为小环（ $\text{C}_3\sim\text{C}_4$ ）、普通环（ $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ ）、中环（ $\text{C}_8\sim\text{C}_{11}$ ）和大环（ $\geq\text{C}_{12}$ ）。不同的环在结构和性质上是有差异的。

一、小环烷烃的结构及不稳定性

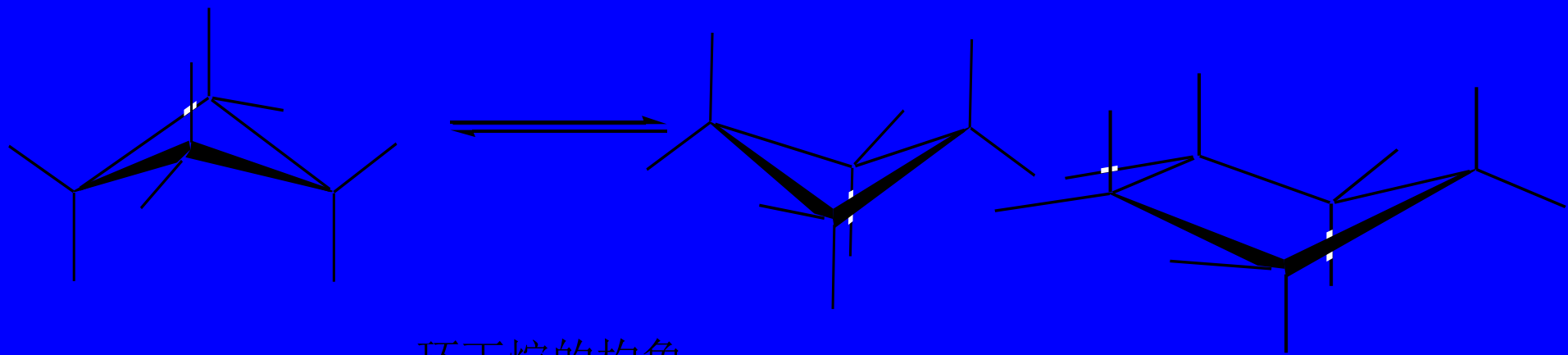
德国化学家拜尔（1905年获诺贝尔化学奖）的“张力说”：构成环的碳原子处于同一平面内，排成正多边形，计算不同碳数环中的C-C-C键角与碳正四面体所要求的键角 $109^{\circ} 28'$ 的偏差程度，这些偏差产生张力，称为角张力（Angle strain）。

环丙烷的两个C-C键须向内偏转 $24^{\circ} 44'$ ；环丁烷 $9^{\circ} 44'$ ；环戊烷 $44'$ ；环己烷的两个C-C键须向外偏转 $5^{\circ} 16'$ 。实际测得环丙烷分子中C-C-C键角为 105.5° ，H-C-H键角为 114° ，C-C键长和C-H键长分别为0.151nm和0.108nm。从轨道重叠越大、形成键越牢固、分子越稳定的观点来分析，形成 105.5° 的轨道重叠不及正常的 109.5° 的大，因此，环丙烷中的C-C键能较小，易断裂。其C-C键呈弯曲桩，叫弯曲键或香蕉键。

如图5-6所示。近代杂化理论认为环丙烷中的碳原子为不等性杂化，C-H键的轨道s成分较多，p成分较少，接近 sp^2 杂化而C-C键的轨道s成分较少，p成分较多，接近 sp^5 。因此形成的C-C-C键角为 105.5° ，键不牢。其次环丙烷的三个碳原子共平面，相邻两个碳原子上的C-H键是重叠式构象，这种构象不会改变，存在扭转张力，这是引起环丙烷能量增加而不稳定的又一个原因。

图5-6

物理方法测定表明，环丁烷分子中四个碳原子不在一个平面内，呈折叠式构象，又称碟式（图5-7），两折叠式构象通过平面构象互相转化，他们之间能垒很小。构象的平衡混合物中也有平面型构象。环丁烷分子中的碳原子也不是等性杂化，也有张力，但比环丙烷小，因此比环丙烷稳定。相比之下，环戊烷的优势构象呈信封状，它的张力小，较稳定。



环丁烷的构象

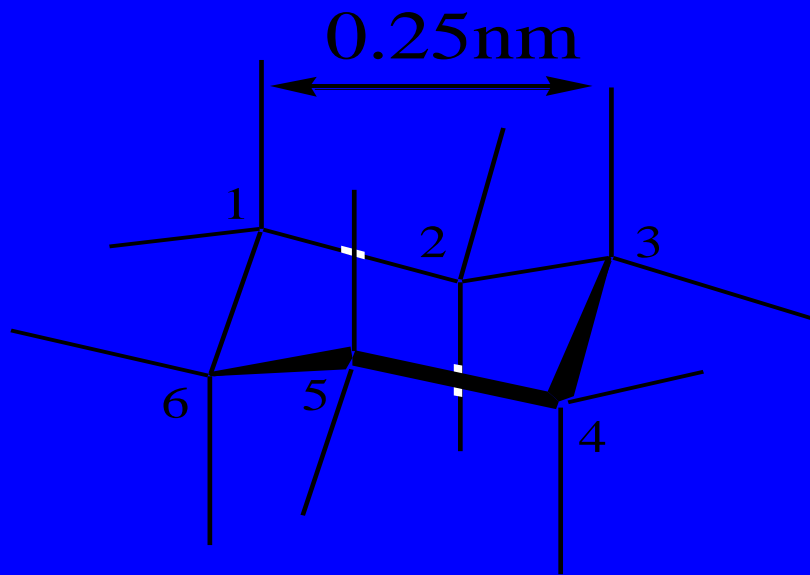
环戊烷的构象

二、环己烷的构象

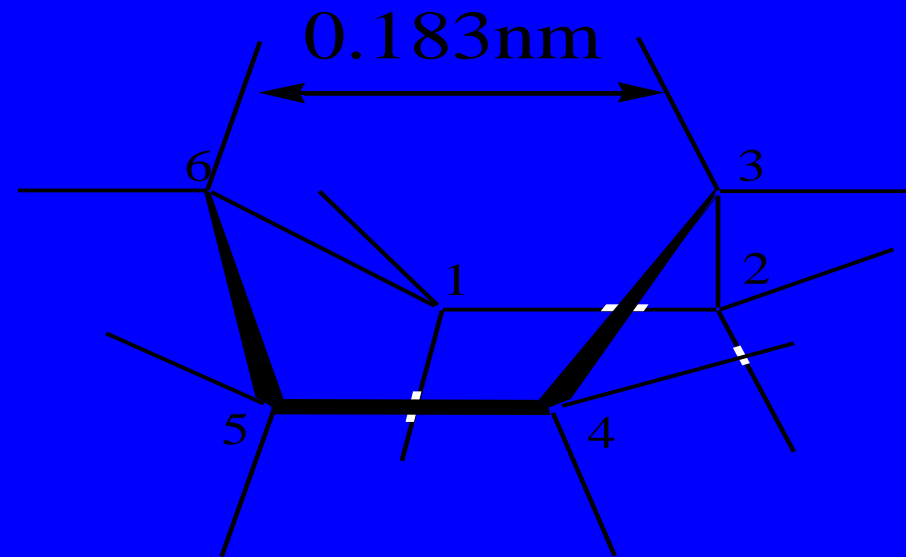
拜尔张力学说假定环己烷分子中六个碳原子在同一平面内，这个学说提出不久，有人用四个碳原子的四面体模型组成两种环己烷模型，其碳原子并不在同一平面内，这就是椅型构象和船型构象模型。后来哈塞尔（Hassel O,挪威化学家，1969年获诺贝尔）用偶极矩法、电子衍射法证明了环己烷各个键角都接近 109.5° ，椅型是最稳定的构象。1950年巴顿（Barton D,英国化学家，1969年获诺贝尔）发表了环己烷的构象方面的工作，奠定了构象理论基础。

（一）椅型与船型构象

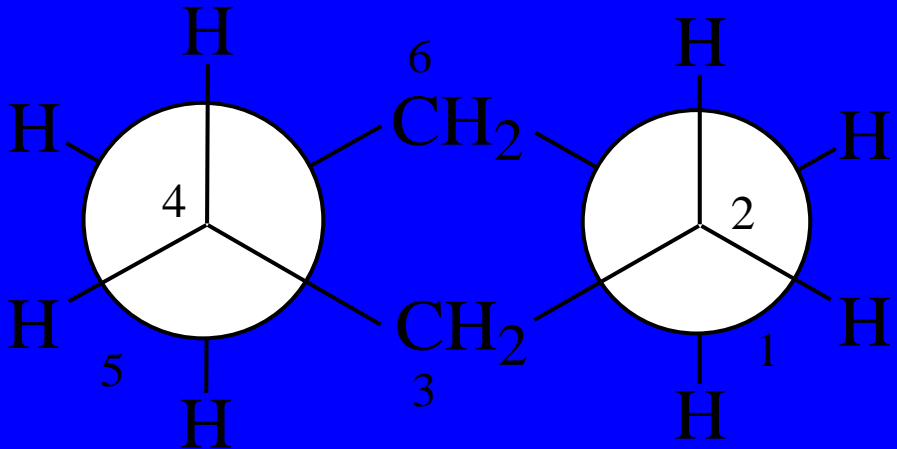
环己烷六个碳原子保持 109.5° 的键角,有两种构象.一种是 C_1, C_2, C_4, C_5 四个碳原子在一个平面上, C_3 和 C_6 两原子分别在平面的上面和下面,其形状像把椅子, C_3 像椅背, C_6 像椅脚,称为椅型构象.另一种是 C_1, C_2, C_4, C_5 四个碳原子在一个平面内,而 C_3 和 C_6 两原子在平面的上面,形状像只船, C_3, C_6 相当于船头和船尾,称为船型构象。如:



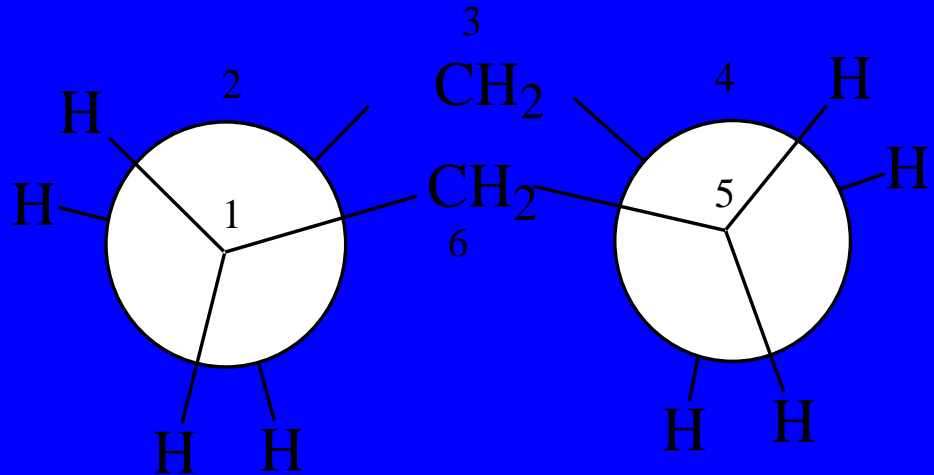
椅型构象



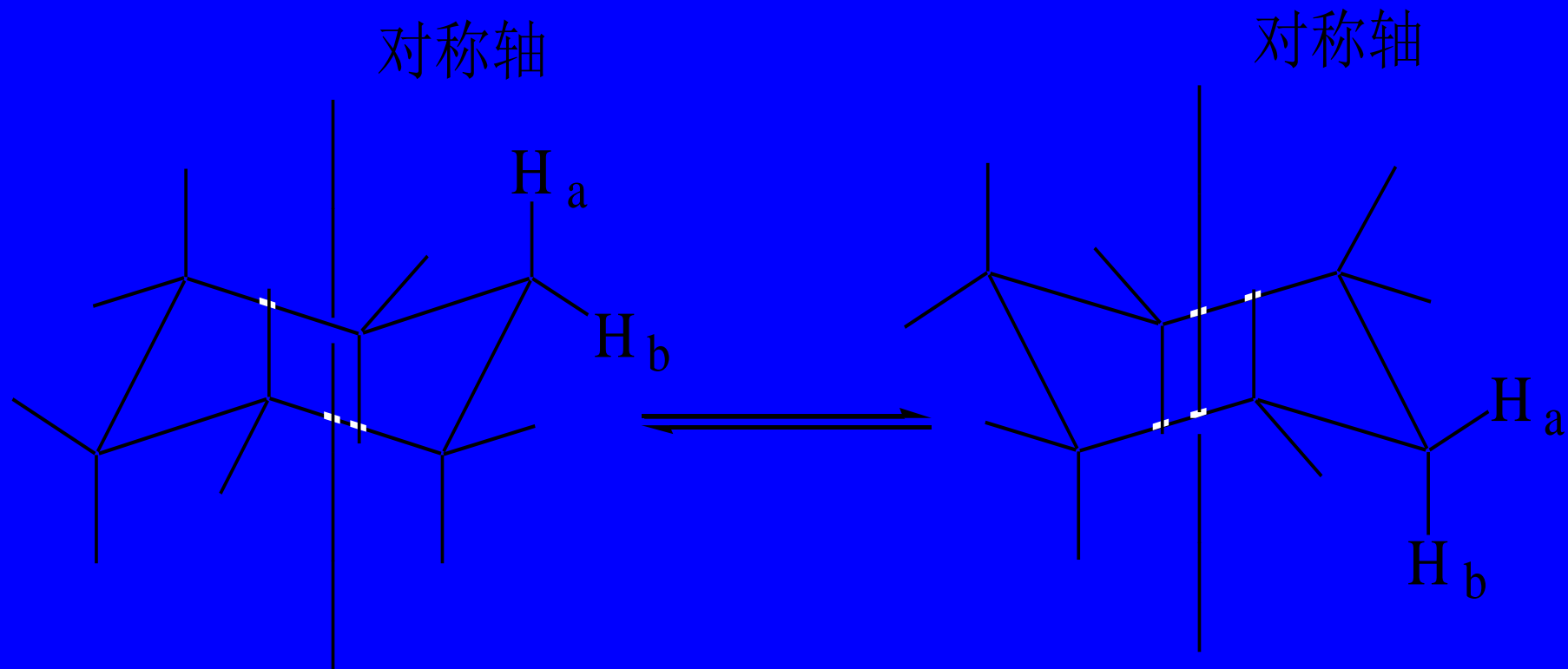
船型构象



环己烷的椅型构象



环己烷的船型构象



环己烷的扭转张力 C_1 和 C_2 , C_4 和 C_5 原子上的C-C及C-H键都为全重叠式构象, 产生扭转张力; 船头 C_3 和船尾 C_6 各有一个C-H键伸向船内, 两氢原子间距离0.183nm, 小于正常的非键合氢原子间的距离(>0.24nm), 互相排斥, 产生非键张力。船型构象有非键张力和扭转张力, 比椅型构象能量高出30kJ/mol。故常温下稳定构象为椅型构象, 约占99.9%。环状化合物构象的转化比链烷烃的复杂, 链状化合物绕一根单键进行构象的转化, 而环状化合物转化至少涉及两条单键同时转动, 有时要改变键角和键长, 才由一种构象转化到另一种构象, 常称这种转化为环的翻转, 这种翻转需要的能量较大。

(二) 平伏键与直立键

在环己烷椅型构象的12个C-H键中, 每个碳原子上

有一个C-H键与对称轴平行，称为直立键或（a）键

（Axial bond）；剩余的六个C-H键，有三个向上斜伸，三个向下斜伸，分别与相应碳原子所在平面成 19° 角，称为平伏键或（e）键（Equatorial bond）。当环己烷由一种椅型构象翻转成另一种椅型构象时，a键变e键，e键变a键。常温下环不停的翻转。

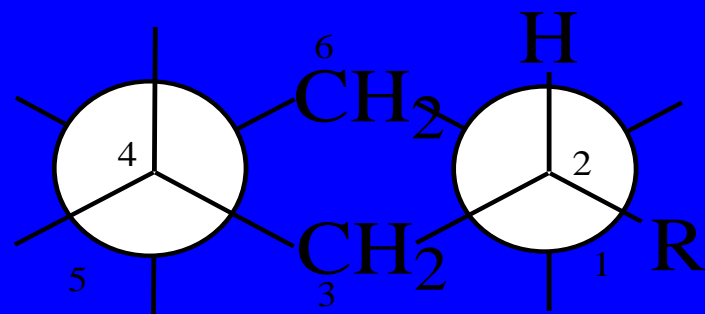
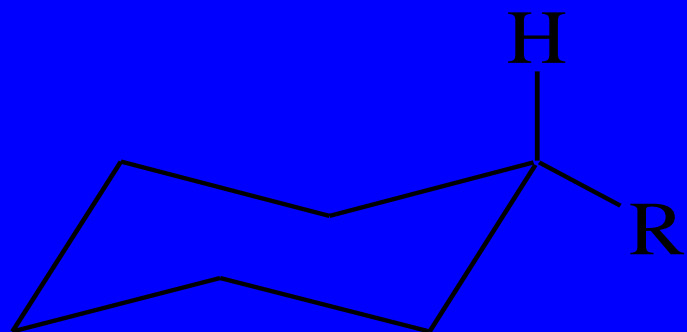
（三）取代环己烷的构象

环己烷分子中氢原子被取代生成取代环己烷。一取代环己烷取代基在e键上比在a键上的稳定，一般以e键的构象为主。因为取代基在e键上的构象中，

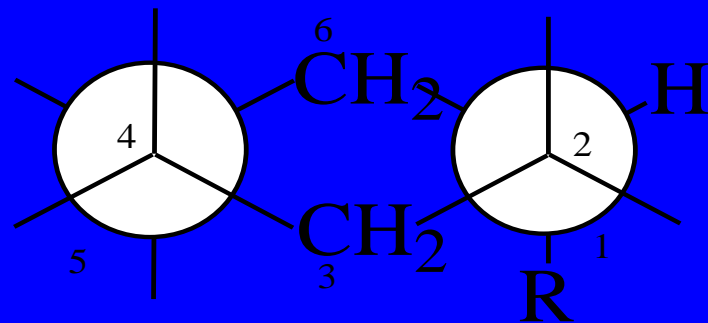
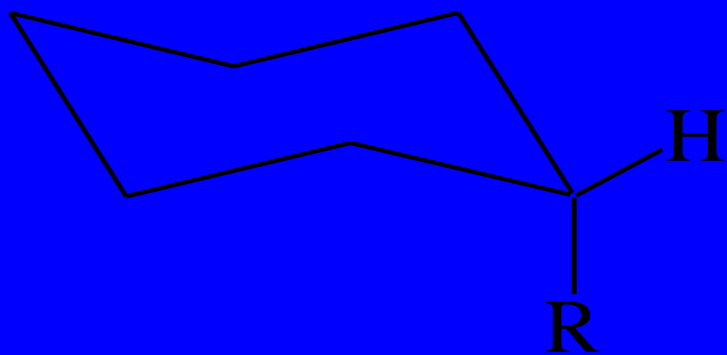
取代基与碳架处于反交叉式，而在a键上的构象中，

取代基与碳架处于顺交叉式。如图所示：取代基R体积越大，在e键上的比例越大。多元取代环己烷，e键上取代基多的构象稳定，大体积取代基在e键上的构象稳定。

一元取代环己烷的构象



取代基在e键上的构象



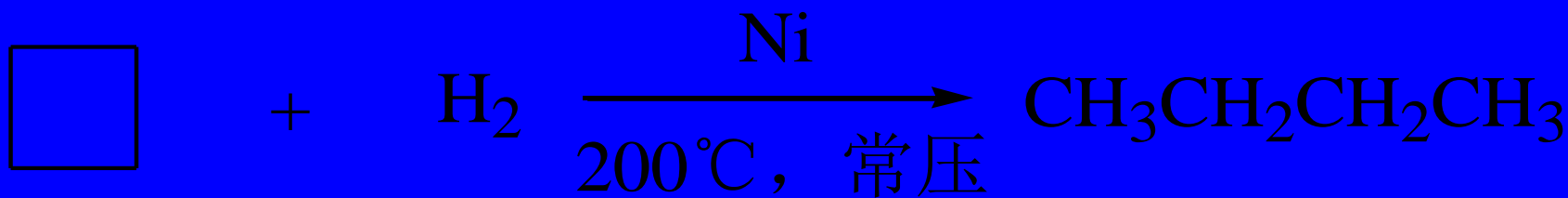
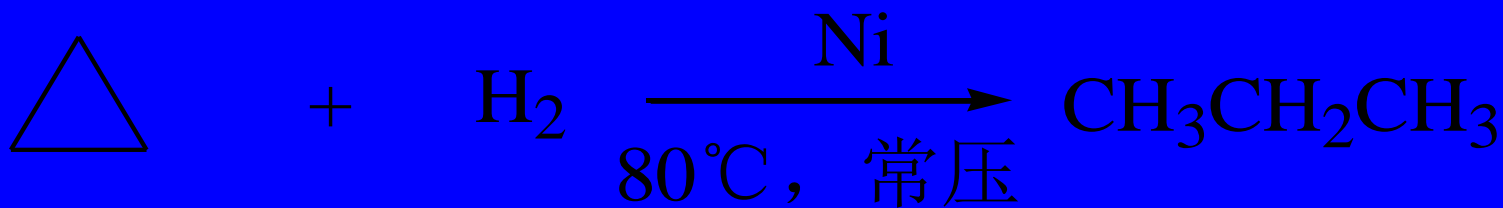
取代基在a键上的构象

第五节 环烷烃的化学性质

除小环烷烃有特殊的开环反应外，环烷烃的化学性质与链烷烃相似，可进行取代和氧化反应。

一、小环烷烃的加成反应

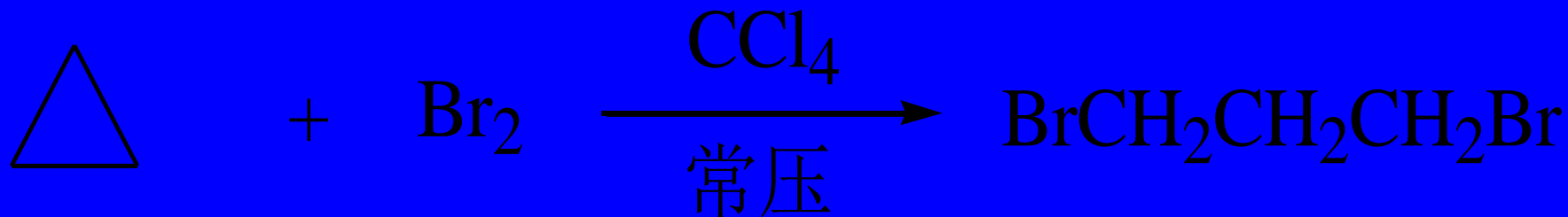
在催化剂作用下，环丙烷、环丁烷与氢进行加成：



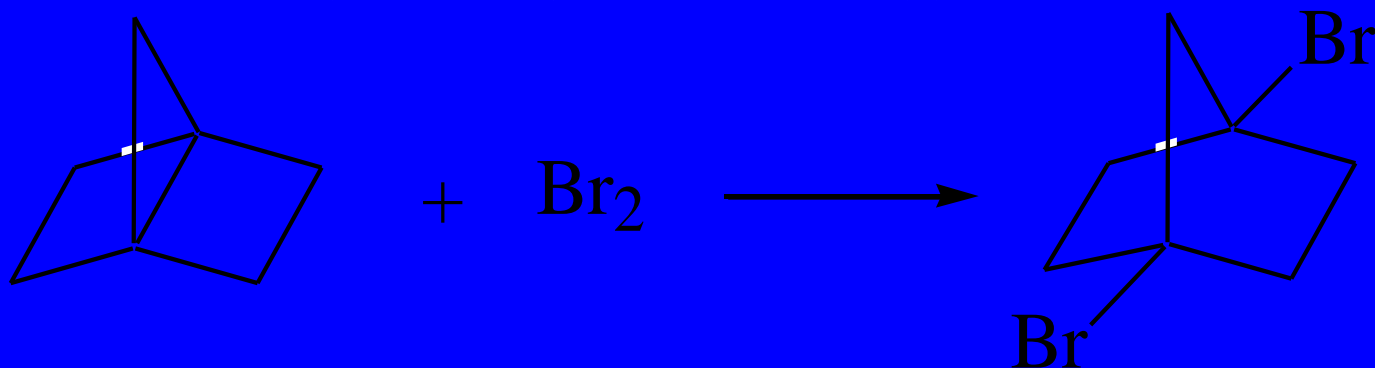
环丁烷开环加成反应比环丙烷难，反应条件较苛刻；环戊烷的加氢反应条件更高（Pt, 300°C）。环己烷和环庚烷加氢反应条件更难进行，相当于链烷烃的氢解反应。

(二) 加卤素反应

环丙烷及其烷基取代物容易与卤素进行开环加成反应，生成二卤代烷。如：



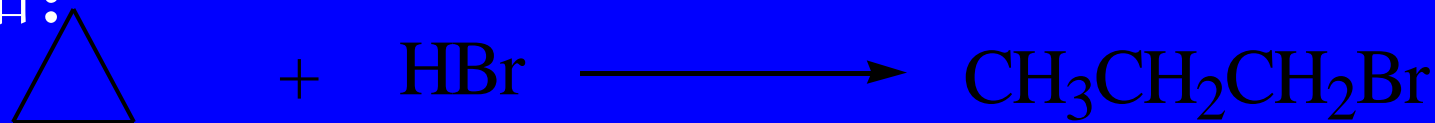
多环化合物中的三元环在溴作用下，也易开环加溴：



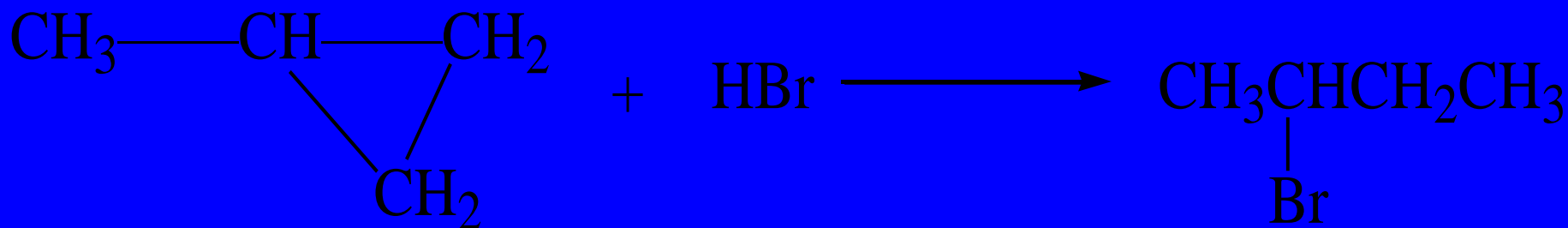
利用这一反应可区别小环烷烃与其它烷烃，但要于烯烃区别。环丁烷在常温下不易与溴发生加成；在高温下，则发生自由基取代且环丁烷的开环加溴反应不重要。

(三) 加卤化氢反应

环丙烷及其烷基取代物也容易与卤化氢进行开环加成反应，如：



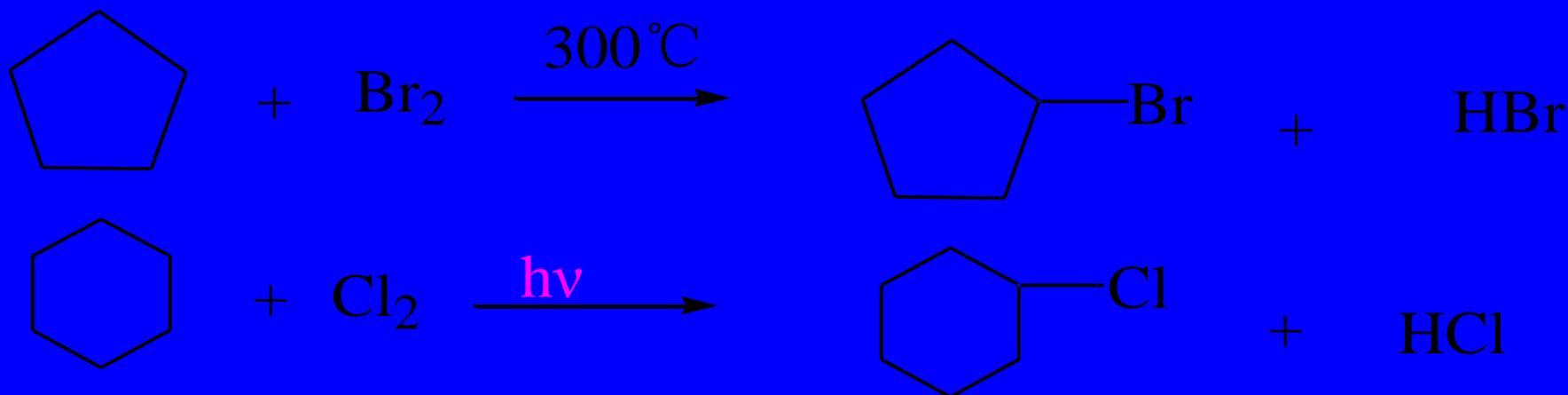
烷基取代环丙烷与卤化氢发生开环加成时，碳环的断裂一般发生在含氢最少和含氢最多的两个碳原子之间的键上，反应遵循不对称加成规律——氢加到含氢较多的碳原子上，卤素加到含氢较少的碳原子上。如：



环丁烷以上的环烷烃难于与卤化氢进行开环加成反应

二、自由基取代反应

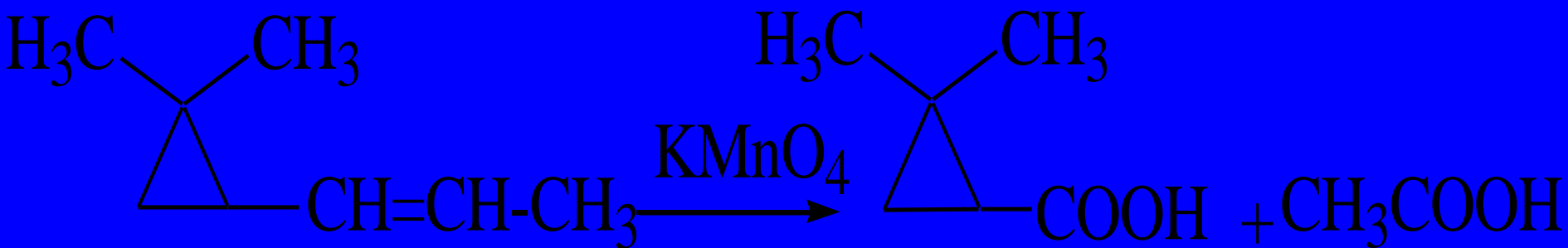
在高温或紫外光的作用下，环烷烃与卤素发生取代反应生成卤代环烷烃如：



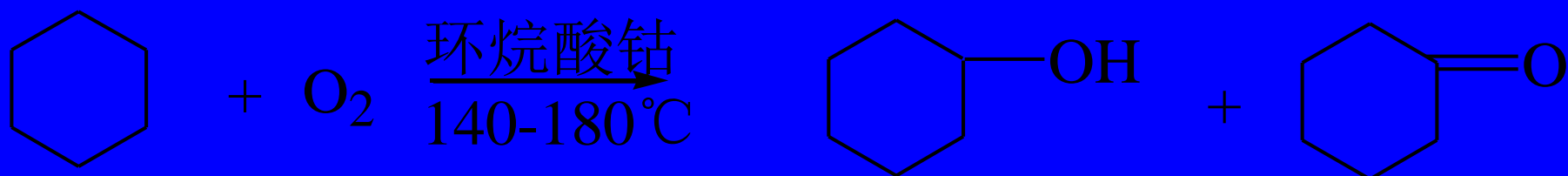
环烷烃取代反应机理同链烷烃一样，按自由基型反应机理进行。

三、氧化反应

在常温下，一般氧化剂如KMnO₄水溶液或O₃等不能氧化环烷烃，故，可用KMnO₄水溶液来鉴别烯烃及环烷烃。如：



和链烷烃一样，在加热情况下用强氧化剂或在催化剂存在下用空气直接氧化，环烷烃也能被氧化，氧化条件不同，产物各异。例如：



这两个反应在工业生产中都有应用，环己酮是制备己内酰胺的原料，后者是合成纤维锦纶-6的单体。

己二酸是合成锦纶-66的单体，还可用己二酸制备增塑剂等。

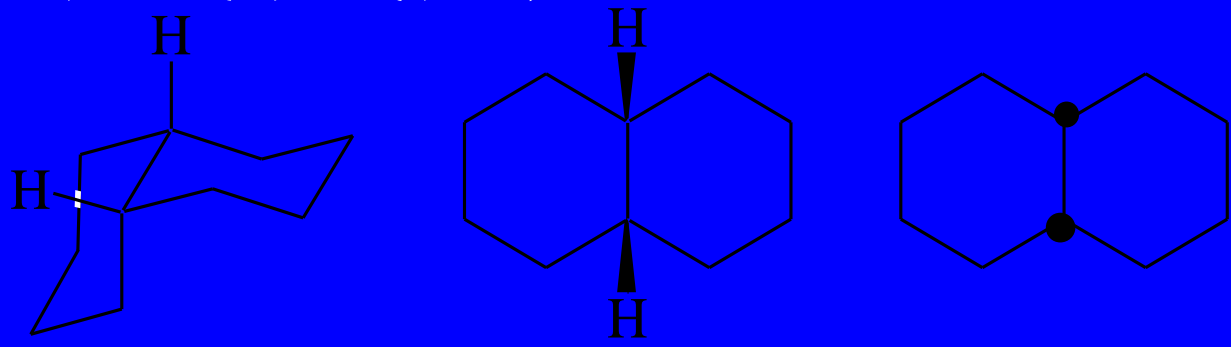
从上述反应可看到，环戊烷和环己烷比较稳定，其性质像链烷烃，主要进行氧化和卤代反应；环丙烷和环丁烷，特别是环丙烷不稳定，像烯烃那样容易发生开环加成反应。即“小环似稀，其它环似烷”。

四、稠环烷烃

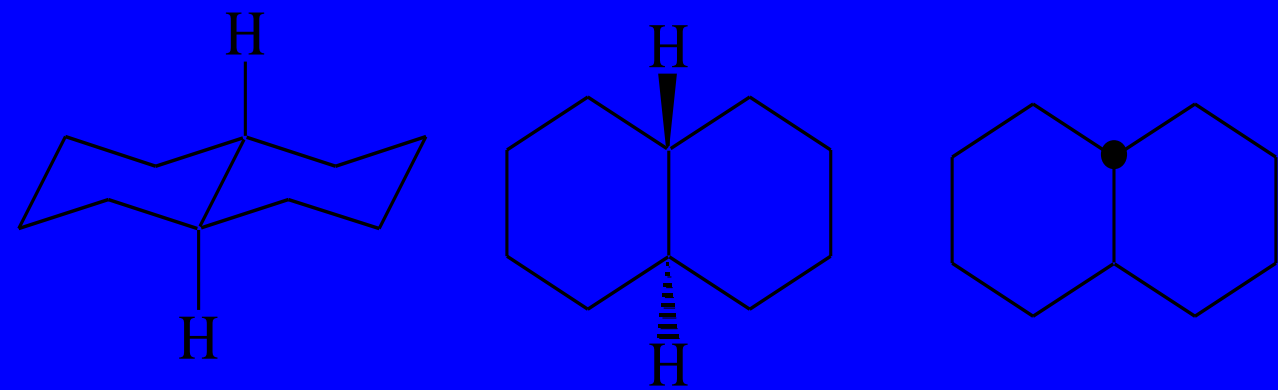
(一) 十氢化萘

十氢化萘是二环[4.4.0]癸烷的习惯名称，是萘的加氢产物。它是典型的双环稠环化合物。它有顺反两种构型，可用图5-14表示，都是两个椅型环己烷通过一条边稠合而成。反式比顺式稳定，因为反式分子结构比较平展，能量较低；而在顺式分子中，环下方几个 α 键氢原子比较拥挤，故分子能量高，不稳定。两者能量差 $11.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

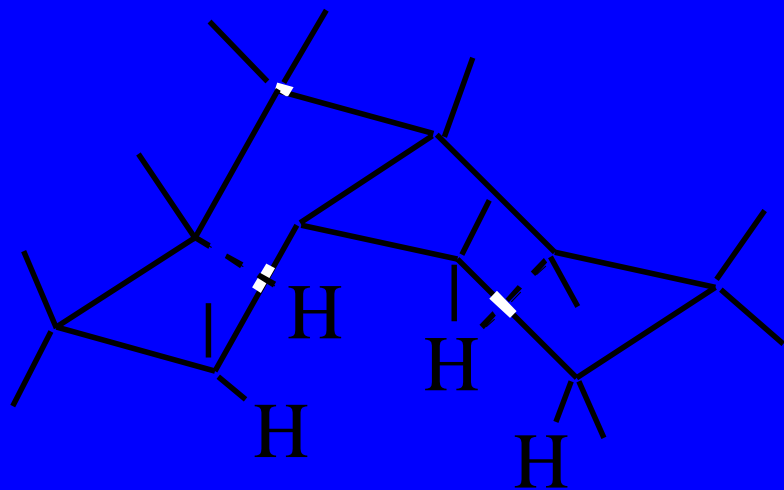
在常温下，不能通过C-C键转动使反式十氢化萘转化为顺式，或者相反。因为他们不是构象异构体，而是构型异构体。但在530°C和钯碳催化剂存在下，两种异构体成动态平衡，混合物中有91%的反式十氢化萘。



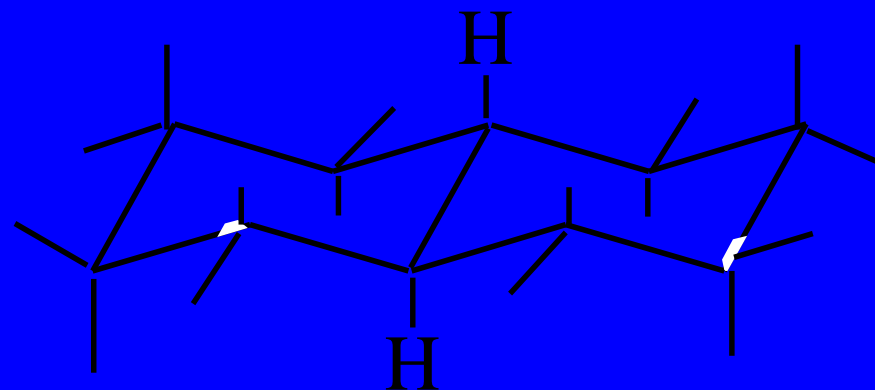
顺式十氢化萘 (•表示桥头氢原子伸向纸面上方)



反式十氢化萘 (•表示桥头氢原子伸向纸面上方)



顺式十氢化萘



反式十氢化萘

(二) 金刚烷

金刚烷的分子结构可看作是金刚石晶体的一部分，因此而得名。金刚烷可看作是椅型构象的环己烷的同平面上三个碳上的 α 键氢被叔丁烷的三个甲基取代的产物，是三个椅型环己烷稠合而成。它的结构是高度对称的，分子接近球形，有利于在晶格中紧密堆集，因此熔点特别高 270°C 。如果在分子中引入一个取代基，熔点大幅度降低。金刚烷是无张力环，较稳定。溶于烃类溶剂，桥头氢易被卤素取代，生成卤代金刚烷。在石油中含量为百

万分之四，由于其物理性质特殊，可从石油中直接分离出来。金刚烷可由氢化二环戊二烯在强酸（ HBF_4 ， HAlCl_4 ， FSO_3H ）或 AlCl_3 作用下，经碳架异构制得，氢化二环戊二烯可由二聚环戊二烯催化加氢得到。金刚烷是医药工业的重要原料，可制备金刚烷胺盐酸盐——一种有效的退烧药。

