

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象

#### 2.3 烷烃和环烷烃的构像

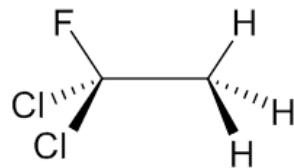
认识有机化合物分子结构的三个层次：

- ▶ 构造（constitution）——分子中各原子之间连接的方式和次序。
- ▶ 构型（configuration）——分子中各原子或者原子团在空间的排布。
- ▶ 构像（conformation）——由于单键的自由旋转，改变了各原子或原子团之间的相对位置，从而形成各原子或原子团的多种空间排布方式。

有机化合物的结构特点：不仅是立体的，而且还是运动的！

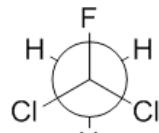
单选题 2分

下列纽曼投影式中，与

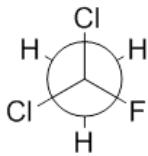


表达相同构象的是( )

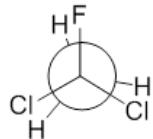
A



B



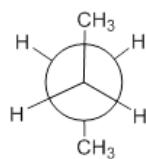
C



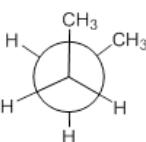
多选题 3分

丁烷最稳定的构象是( )，最不稳定的构象是( )。

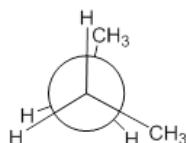
A



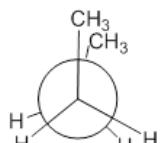
B



C



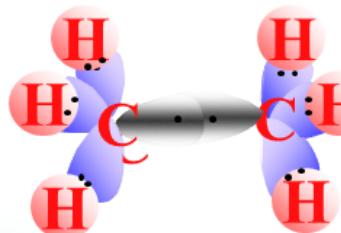
D



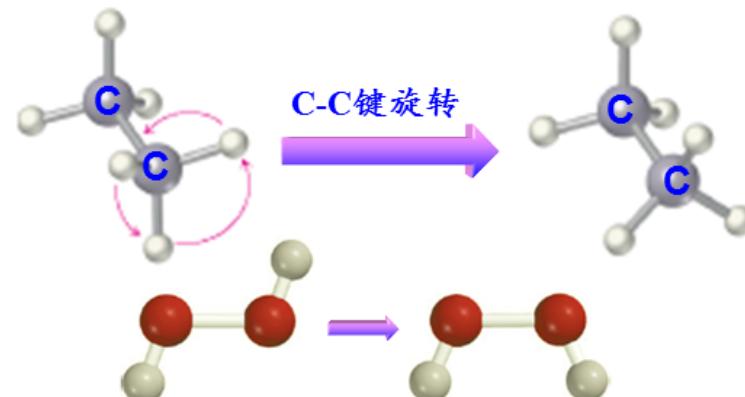
## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：乙烷的构像

#### 2.3.1 乙烷的构象



分子是运动的，例如：

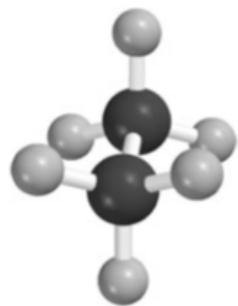
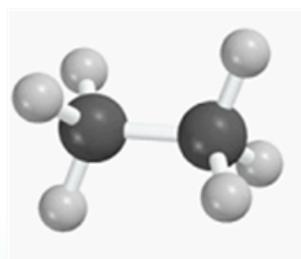


- ▶ 分子可以绕各个 $\sigma$ 键轴旋转，如C-C或者C-H $\sigma$ 键轴，形成无数个构像异构体。
- ▶ 分子绕 $\sigma$ 键轴旋转需要一定的能量，称为旋转能垒。形成不同构像的旋转能垒是有差别的，但是一般不大。
- ▶ 构象异构体之间的转变只需要克服相应的旋转能垒即可。

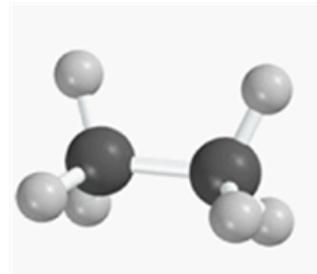
## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：乙烷的构像

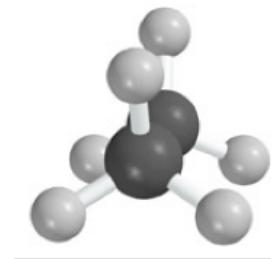
在无数个乙烷构象中，有两个极限构像（能量最低、最稳定和能量最高、最不稳定）：



乙烷的交叉式构象——最稳定，优势构象



乙烷的重叠式构象——最不稳定



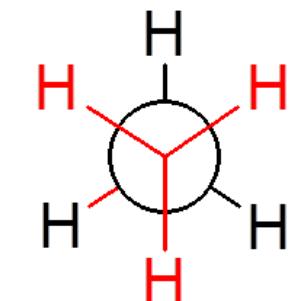
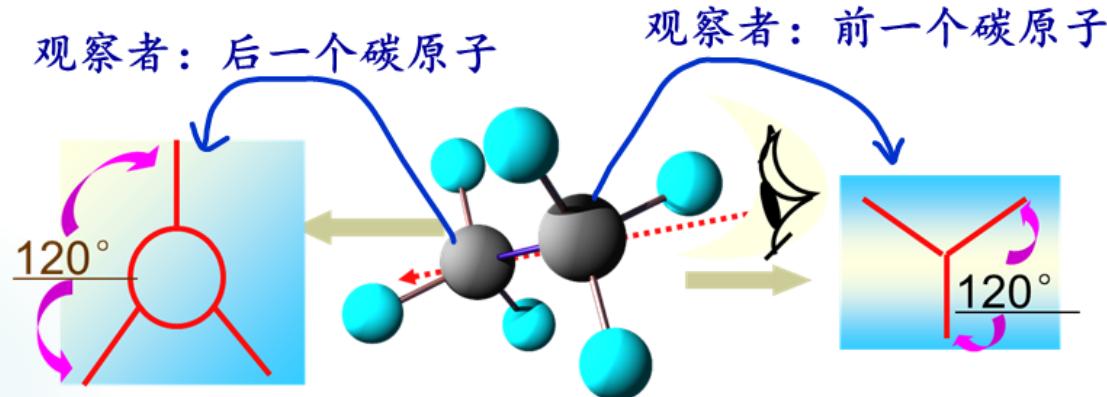
交叉式构像中相邻两个碳原子上所连接的三对氢原子因相距最近而排斥作用最弱，热力学能最低，是出现概率最大的构像，是乙烷的优势构像。

重叠式构像中三对碳氢键彼此距离最近，碳氢键的电子相互排斥作用最强，热力学能最高，是出现概率最小的构像。

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：乙烷的构像

构象的表达——纽曼(Newman)投影式：



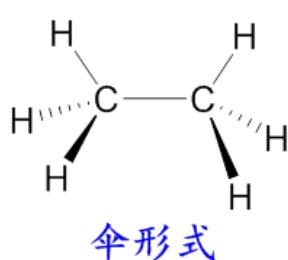
乙烷交叉式构象  
的纽曼投影式

## 2. 烷烃和环烷烃

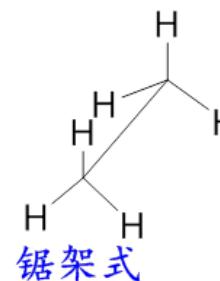
### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：乙烷的构像

乙烷极限构象的表示：

重叠型



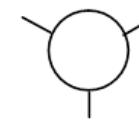
≡



≡

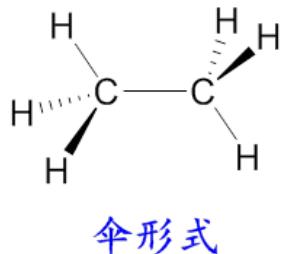


前面一个碳原子  
及其所连的原子

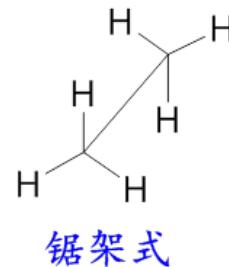


后面一个碳原子  
及其所连的原子

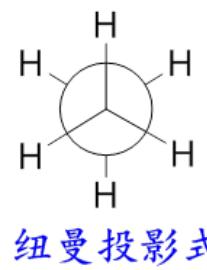
交叉型



≡



≡

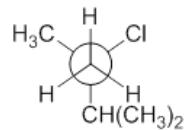


纽曼投影式是从C—C键的轴线上看，前面的碳原子用表示，后面的碳原子用表示。

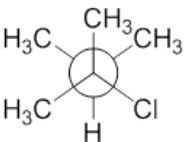
单选题 2分

下列化合物中，哪一个与其他的不是同一化合物：

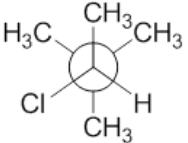
A



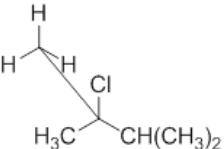
B



C

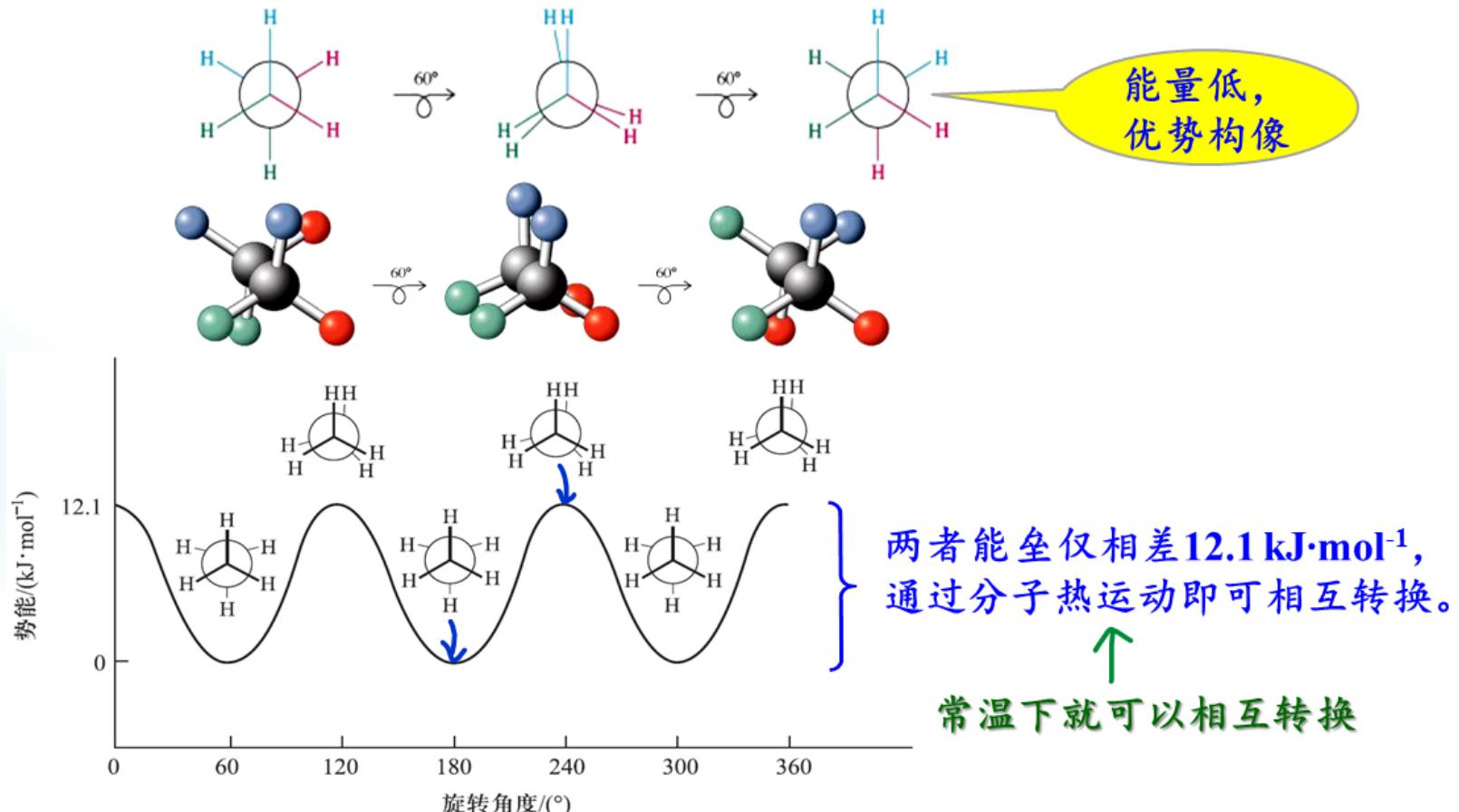


D



## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：乙烷的构像

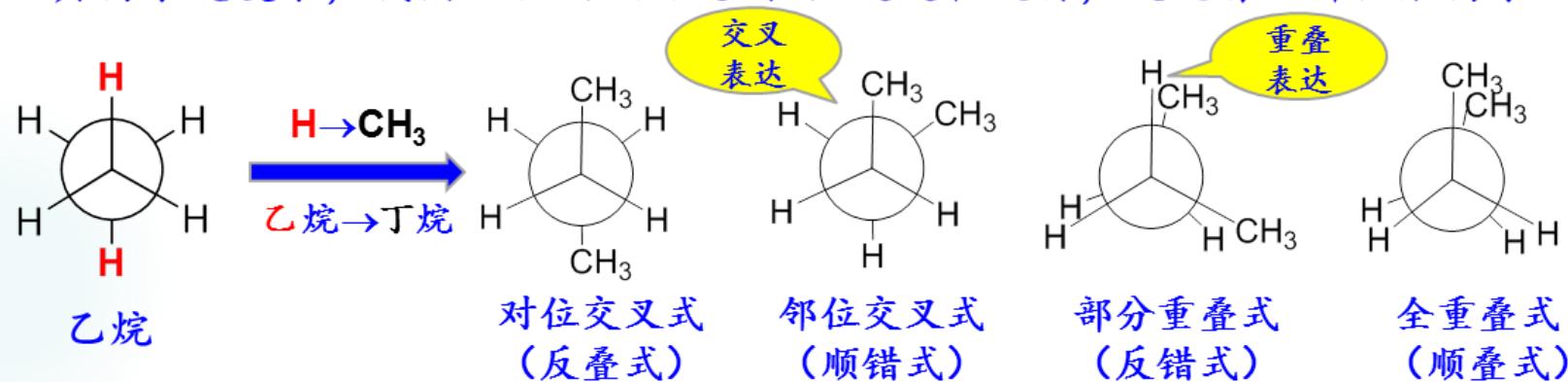


## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：丁烷的构像

#### 2.3.2 丁烷的构象

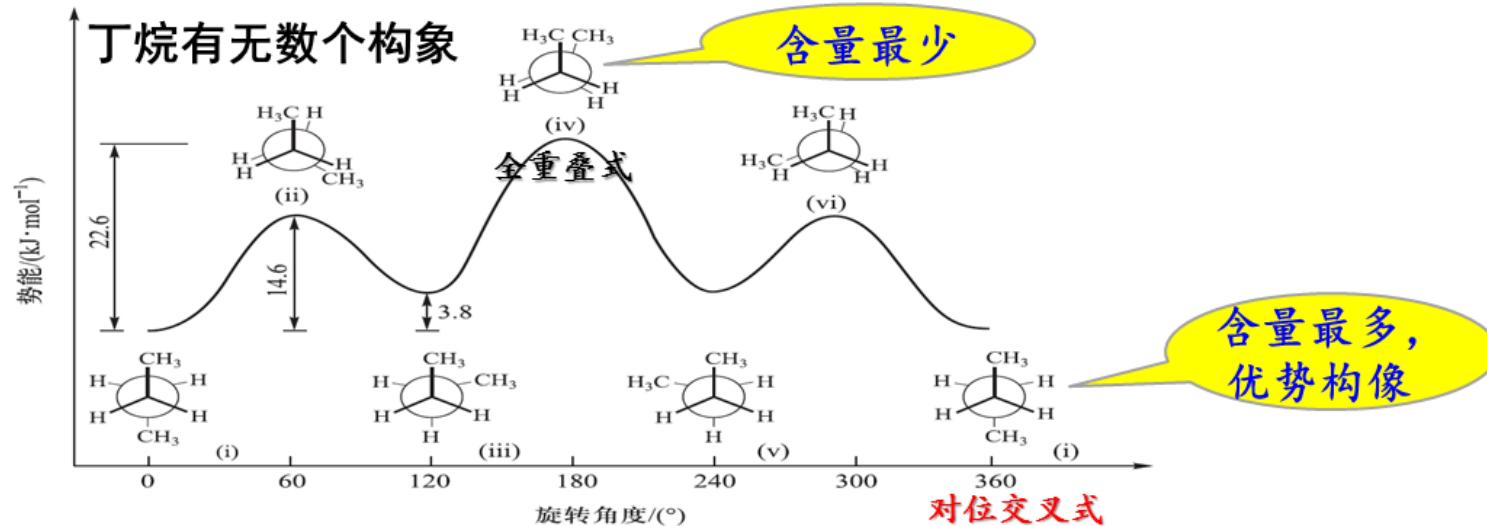
丁烷可以看作是乙烷分子中每个碳原子上各有一个氢原子被甲基取代的产物，其构象更复杂，我们沿C-2、C-3之间的σ键键轴旋转，发现有四种极限构象：



四种极限构象的稳定性次序：对位交叉 > 邻位交叉 > 部分重叠 > 全重叠

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：丁烷的构像



- ✓ 对位交叉式构象最稳定（约占68%），其中两个甲基相距最远，是能量最低的优势构象，最稳定；
- ✓ 邻位交叉式构象，能量较低，甲基间夹角为 $60^{\circ}$ ；
- ✓ 部分重叠式构象，虽然甲基间距离稍远，但是出现了原子和基团的重叠，其能量高于邻位交叉式；
- ✓ 全重叠式构象则能量最高，是最不稳定的构象，含量最少。

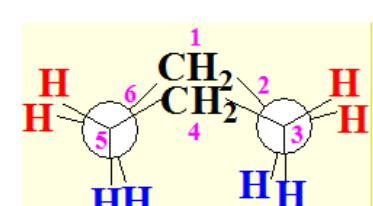
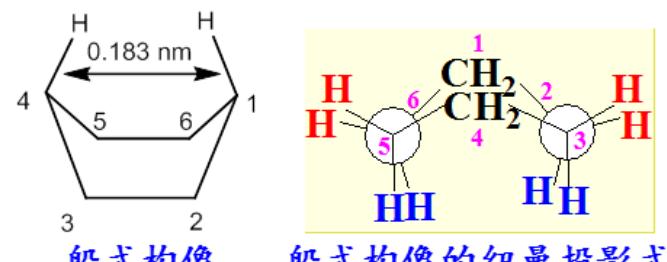
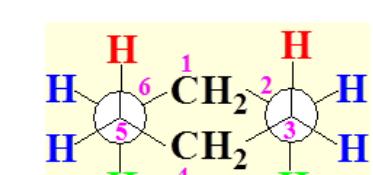
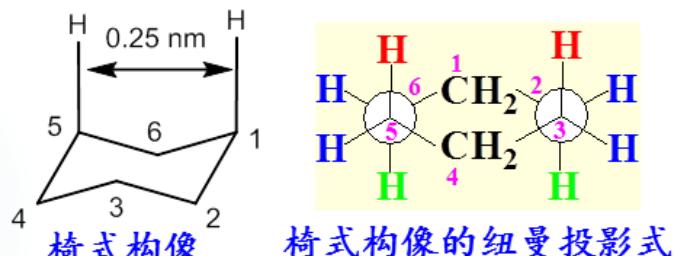
## 2. 烷烃和环烷烃

## 2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构像

### 2.3.3 环己烷及其衍生物的构象

#### 2.3.3.1 环己烷的构象

环己烷是有机化学领域中最多且最重要的结构单元之一，通过C-C $\sigma$ 键的旋转和键角的扭动可以得到椅式和船式这两种典型构象：



交叉构像，最稳定，是优势构像

重叠构像，稳定较差（高约29 kJ/mol）

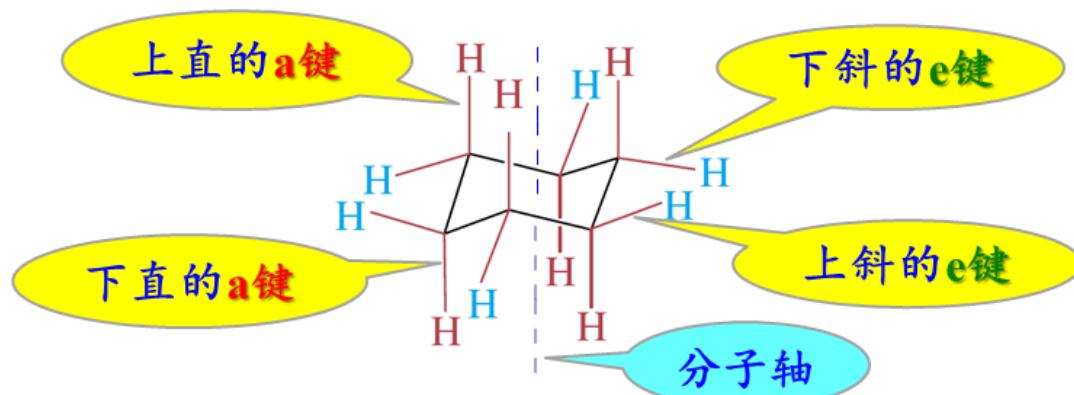
室温下，环己烷的各种构象之间会快速转变，其中椅式构象是最稳定的。因此，在绝大多数情况下 (more than 99%)，环己烷是以最稳定的椅式构像存在。

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构像

环己烷椅式构像中的12个C-H键可以分为两种类型：

- (1) 六个C-H键是直立键（轴向），或称**a键**（axial bonds），三上三下交替排列。
- (2) 六个C-H键是平伏键（赤道），或称**e键**（equatorial bonds），三上斜三下斜排列。

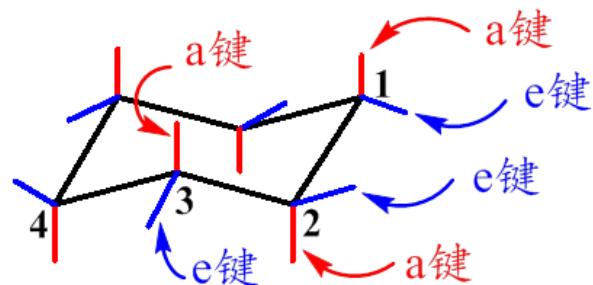


**a键**——键能较高； **e键**——键能较低

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构像

环己烷的椅式构象中的“顺/反”：



相邻碳原子（如C1和C2）：a键和a键处于反位，  
e键和e键处于反位；  
a键和e键处于顺位。

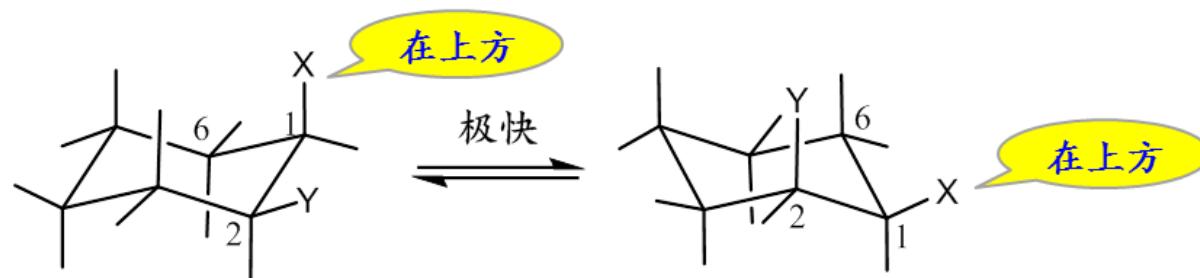
相间碳原子（如C1和C3）：a键和a键处于顺位，  
e键和e键处于顺位；  
a键和e键处于反位。

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构像

环己烷的椅式构象之间的转环：

环己烷在保持碳环的情况下，由一种椅式构象翻转为另一种椅式构象，这种过程称为转环。转环后，原来的 $a$ 键都变为 $e$ 键，原来的 $e$ 键都变成 $a$ 键，但是要注意的是原来在平面上方的键依然在上方，下方的键还是在平面下。



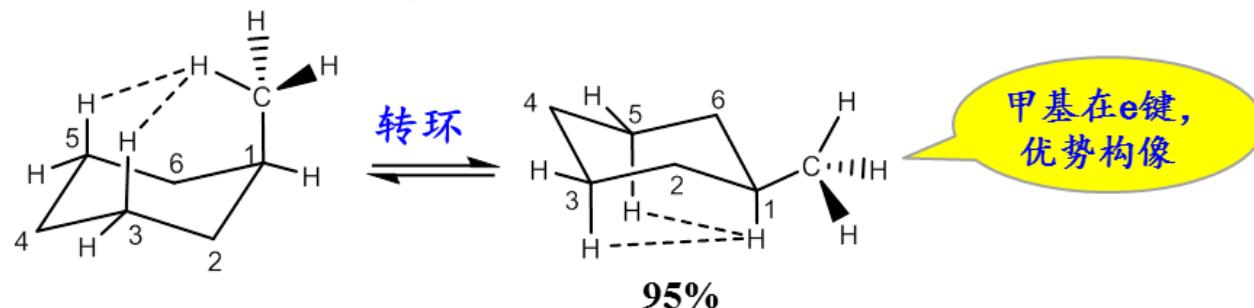
室温下，两种椅式构象的相互转变（约每秒100000次）

## 2. 烷烃和环烷烃

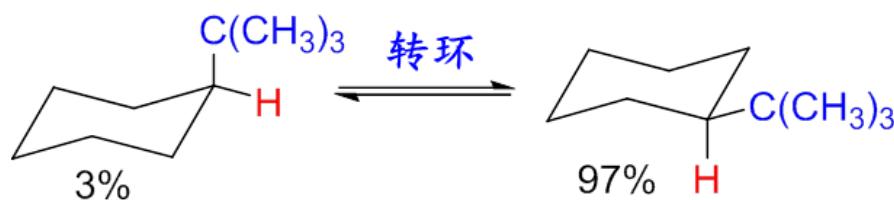
### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构像

#### 2.3.3.2 取代环己烷的构象

(1) 一元取代的环己烷衍生物，取代基以 $\sigma$ 键相连的椅式构象占优势。



在平衡体系中，甲基在 $\sigma$ 键的环己烷占95%，是优势构象。而且取代基越大， $\sigma$ 键优势越明显。

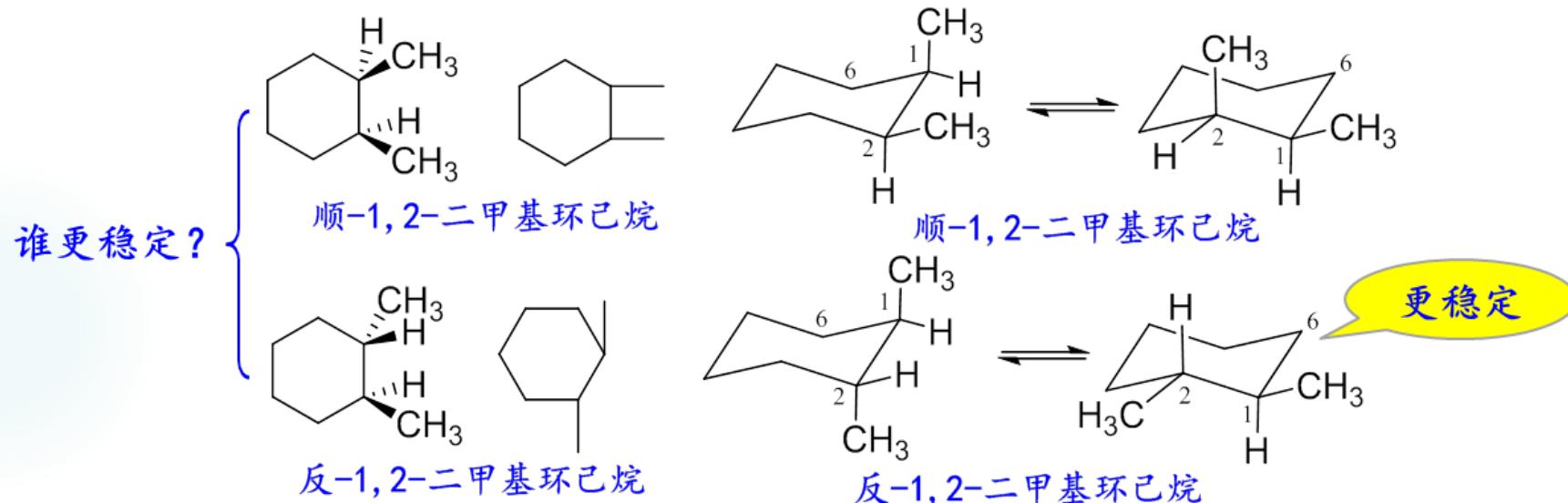


## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构像

#### (2) 二取代环己烷：

◆ 无论环怎样翻转或取何种构象，取代基的顺/反的构型关系不会改变。



在1,2-二甲基环己烷的反式异构体中，两个甲基可以都处于椅式构像的e键，所以反-1,2-二甲基环己烷更稳定。

## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构像

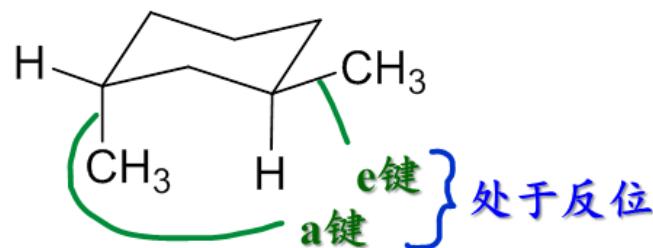
练习：写出反-1,3-二甲基环己烷的最稳定构象。

解题思路：

(1) 写出此化合物的结构式

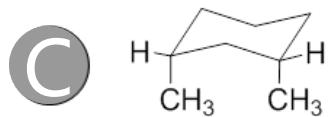
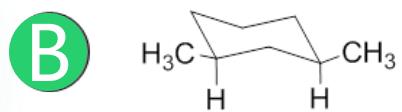
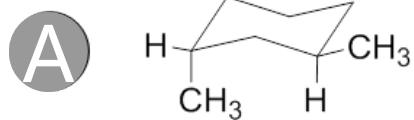


(2) 写出相应的椅式构象



单选题 2分

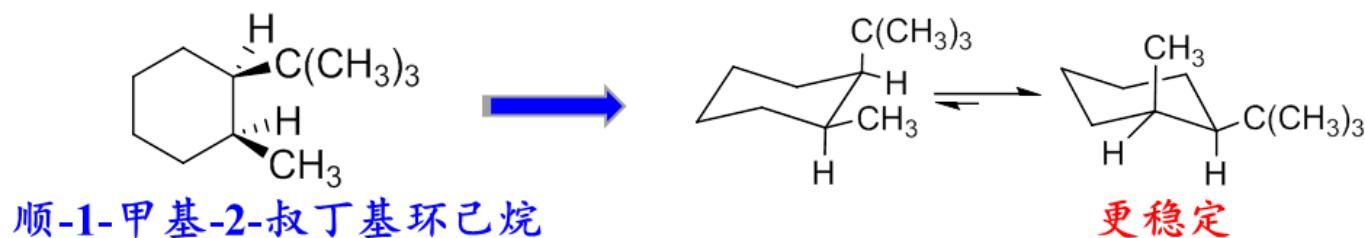
室温下，顺-1,3-二甲基环己烷的最稳定构像是（）



## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构像

◆ 当两个取代基不等同时，总是体积大的取代基占据e键的椅式构像更稳定。



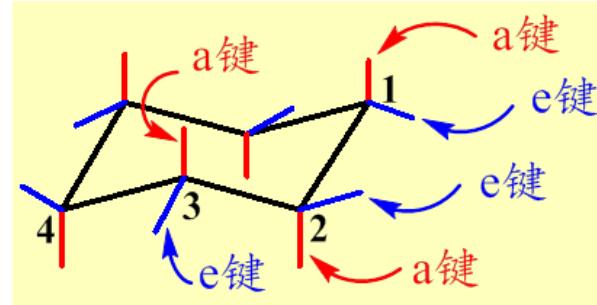
多取代环己烷衍生物的稳定构象：

- (1) 环己烷多元取代衍生物最稳定的构象是e键取代最多的椅式构象；
- (2) 环上有不同取代基时，体积大的取代基在e键的构象最稳定。

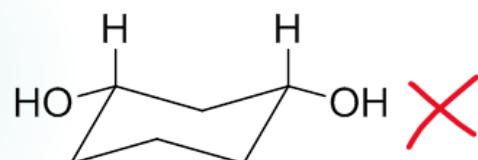
## 2. 烷烃和环烷烃

### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构像

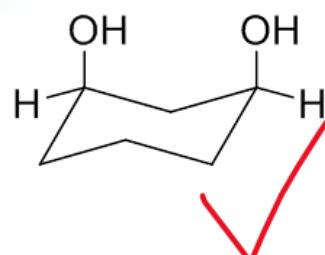
环己烷的椅式构象：



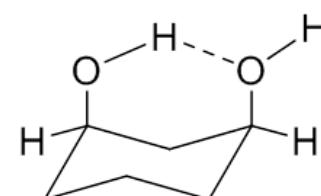
练习：写出顺-1, 3-环己二醇的最稳定构象。



知识是不断积累和拓展的  
——循序渐进，从基础提升



为何羟基不写在e键?



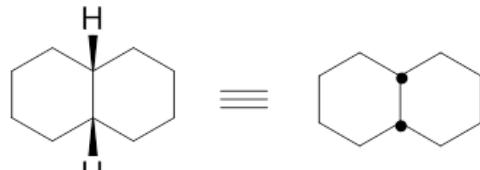
氢键提供了额外稳定性

## 2. 烷烃和环烷烃

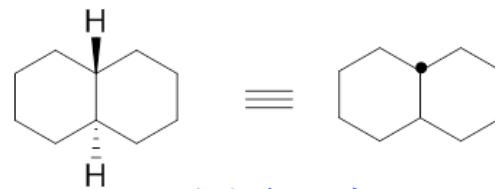
### 2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构像

#### 2.3.3.3 十氢化萘的构象

十氢化萘属于桥环化合物，其系统命名为二环[4.4.0]癸烷

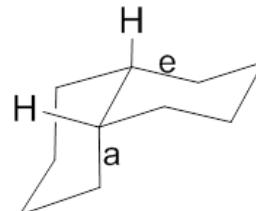


顺十氢化萘

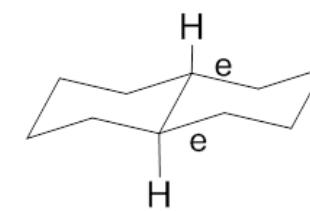


反十氢化萘

顺、反十氢化萘的构象都是由两个椅式环己烷稠合而成，但反式异构体都是以 $e$ 键稠合而成，而顺式异构体则是一个 $e$ 键和一个 $a$ 键相稠合，所以反十氢化萘比顺十氢化萘稳定。



顺十氢化萘 (沸点194 °C)



反十氢化萘 (沸点185 °C)