



2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的性质

2.2.3 环烷烃的性质

2.2.3.1 环烷烃的物理性质

环烷烃的性质与开链烷烃相差不大。一般而言，它们的沸点和熔点比开链烷烃略高，相对密度也比相应烷烃略大，但仍比水轻。

名 称	熔点 / °C	沸点 / °C (0.1 MPa)	相对密度
环丙烷	-127	-33	0.689
环丁烷	-80	13	0.689
环戊烷	-94	49	0.746
环己烷	6.5	81	0.778
环庚烷	-12	118	0.810
环辛烷	14	151	0.830
甲基环戊烷	-142	72	0.749
甲基环己烷	-126	100	0.769



前期回顾和作业点评

1. 烷烃和环烷烃的命名；
2. 烷烃和环烷烃的物理性质——熔点、沸点与分子结构的关系；
3. 烷烃的制备；
4. 烷烃和环烷烃的氧化反应——燃烧热与(环)烷烃稳定性的关系；
5. 烷烃的卤代反应——不同C-H键的反应活性差异、不同自由基稳定性差异。

作业中主要存在的问题：

1. 没有看清题目的要求——为啥要抄写题目？
2. 书写不认真、不清楚——例如随意涂改、字体拥挤一团等；
3. 上传照片质量差——例如照片模糊、角度不对。——4位22级学生
4. 不能按时提交作业。——10位22级学生

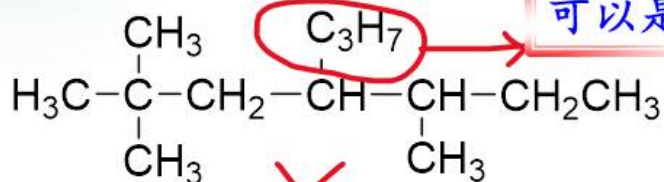
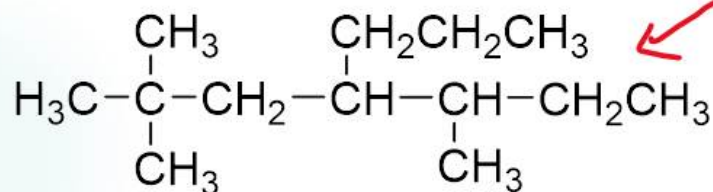
22级学生：76位

前期回顾和作业点评

3. 写出下列化合物的构造简式

2,2,5-trimethyl-4-propylheptane

代表取代基的数目，
不参与首字母排序

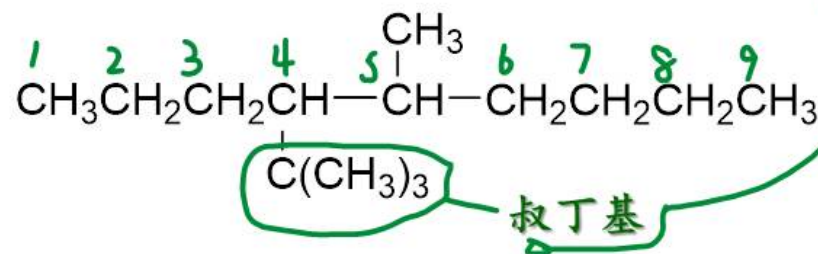


可以是丙基，也可能是异丙基

✗ 错的原因：没有明确是丙基或者异丙基

代表取代基的特点，
参与首字母排序

5-methyl-4-tert-butylnonane



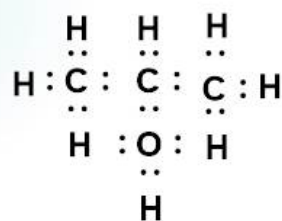
前期回顾和作业点评

命名几个关键原则：

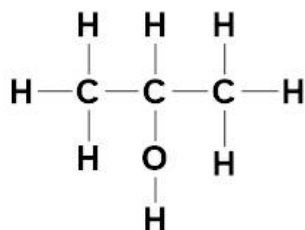
- (1) 最长碳链；
- (2) 如有两个相同长度的碳链，取“含支链最多的最长碳链”；
- (3) 编号取“最低系列”；
- (4) 按**取代基名称**的首字母排序书写，取代基个数的英文表达不参与排序。

按照要求画出有机化合物的结构式：

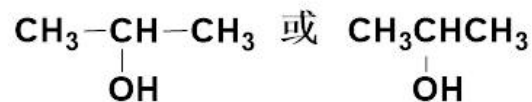
除去官能团之外的C/H均省略



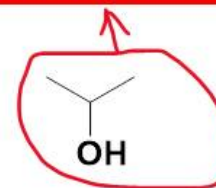
(i) Lewis结构式



(ii) 蛛网式



(iii) 结构简式



(iv) 键线式

前期回顾和作业点评

作业要求：

- (1) **按时**提交雨课堂；注意照片角度和清晰度；
- (2) 按要求抄写题目，并且题目与答案一一对应。
- (3) **温故知新**，提高作业的正确率。

1、Follow me（跟上学习进度，不要放弃）

2、Work hard（多看多练多问，**作业独立完成**）

3、Day day up（“滚雪球”积累知识，信自己）

前期回顾和作业点评

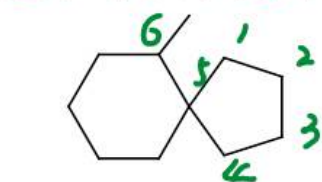
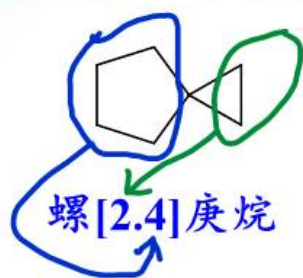
适当的自学能力——螺环化合物及其命名

螺环化合物 (spirocyclic compounds): 两个环共享一个碳原子的多环烃。

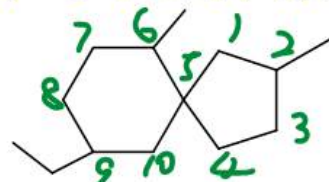


螺环烃的命名:

- ✓ 环的编号从与螺原子相邻的碳原子开始, “小环通过螺原子编到大环”, 根据螺环上碳原子的总数而称其为螺某烷。
- ✓ 在螺字后面加方括号, 内用阿拉伯数字表明小环和大环上碳原子的数目, 该数字不包括螺碳原子, “先小环、后大环”, 数字之间也用下角圆点隔开。



6-甲基螺[4.5]癸烷

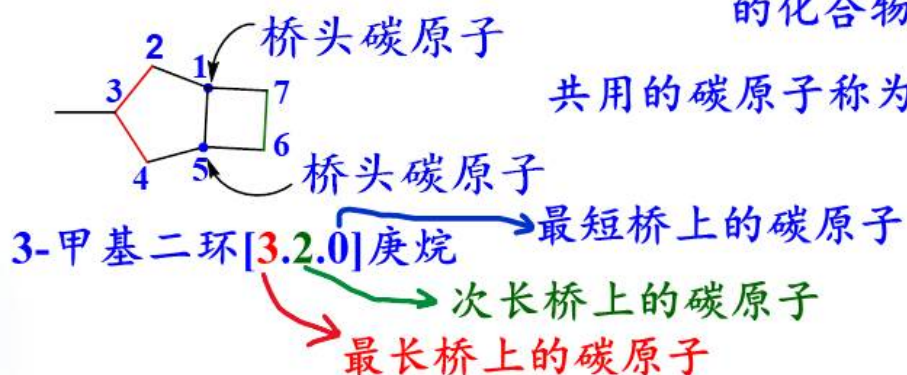


9-乙基-2,6-二甲基螺[4.5]癸烷

前期回顾和作业点评

适当的自学能力——桥环化合物及其命名

桥环化合物 (bridged ring compounds) : 两个及以上碳原子被两个及以上环共有的化合物。



桥环烃的命名:

- ✓ 环的编号从一个桥头碳原子开始, “最长的桥编到另一个桥头碳原子”, 再“次长的桥编号至第一个桥头碳”, 依次递减编号。
- ✓ 用阿拉伯数字**从大到小**指出每一个碳桥上除了桥头碳的碳原子数, 数字之间在右下角用圆点隔开。

2. 烷烃和环烷烃

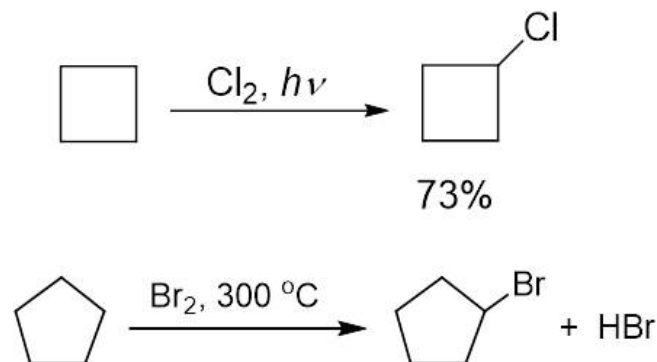
2.2 环烷烃：环烷烃的性质

2.2.3.2 环烷烃的化学性质

环烷烃可以发生类似烷烃的C-H键的自由基取代反应，但不易被氧化；也可以发生类似烯烃的开环加成反应，小环化合物、特别是环丙烷容易发生开环加成反应。

1. 取代反应：

环丁烷、环戊烷或高级的环烷烃与卤素作用发生取代反应。

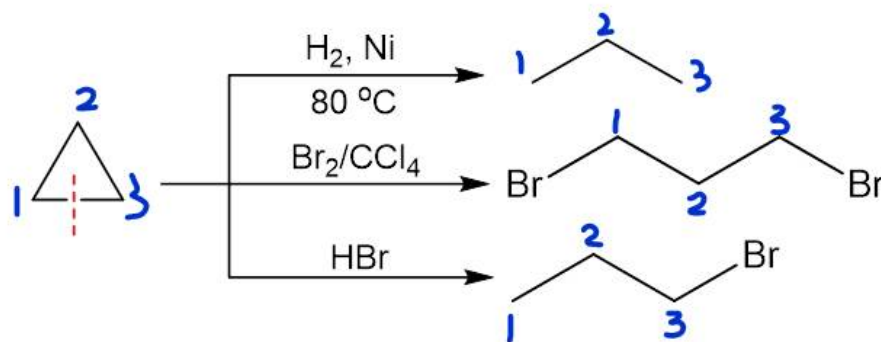


2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的性质

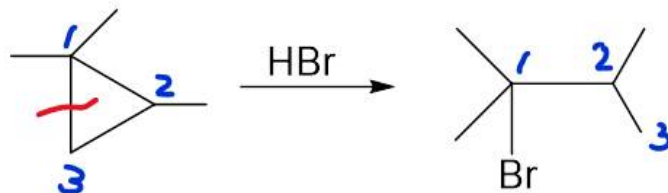
2. 加成反应：

环丙烷可以取代，但更容易发生各种加成反应，碳环骨架因C-C键断裂而开环。



注意：
开环时将环编号，
避免多写或少写碳原子

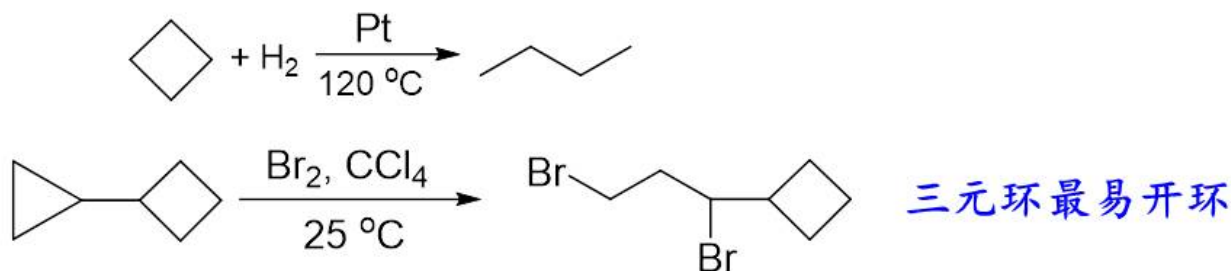
不对称环丙烷的开环方式：取代基最多的C和最少的C之间的C-C键断裂，
卤原子加到含氢比较少的碳原子上。



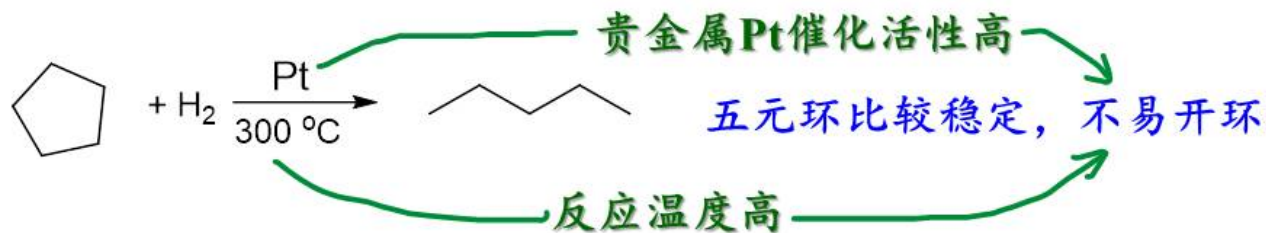
2. 烷烃和环烷烃

2.2 环烷烃：环烷烃的性质

环丁烷的开环反应不如环丙烷那么容易。例如，在贵金属Pt催化下需加热才能与氢气发生开环加氢反应；与溴在常温下也不反应，必须加热才能开环。



更稳定的环戊烷开环反应活性更低。例如，在贵金属Pt催化需要加热到300 °C才会与氢气作用。环己烷则难与氢气发生加成。

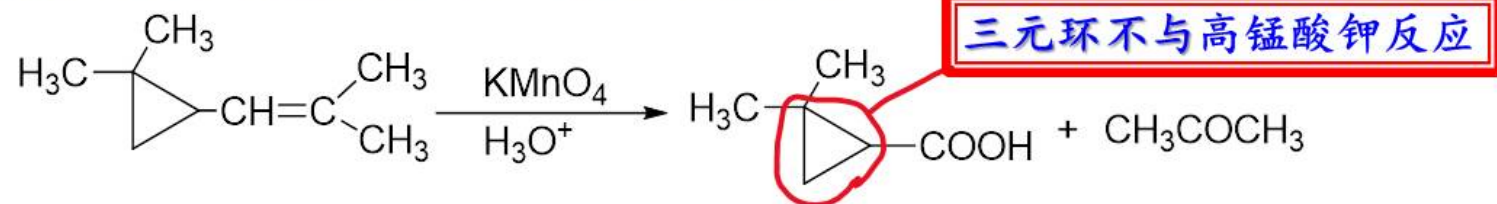


2. 烷烃和环烷烃

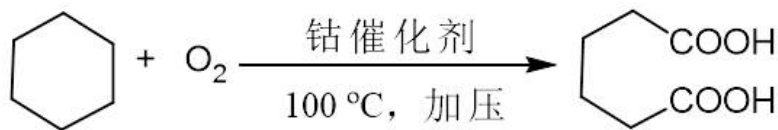
2.2 环烷烃：环烷烃的性质

3. 氧化反应

常温下，小环不与高锰酸钾反应。所以，可用高锰酸钾水溶液来鉴别烯烃与环烷烃，现象：溶液颜色由紫红色变为无色。



在加热时遇强氧化剂作用或经催化氧化时，环会破裂生成二元羧酸。



这是目前工业合成己二酸的主要方法之一，己二酸是合成尼龙66的主要单体，还可用于聚氨酯、润滑剂、纺织品处理剂、农药、香料、粘合剂等生产。

2. 烷烃和环烷烃

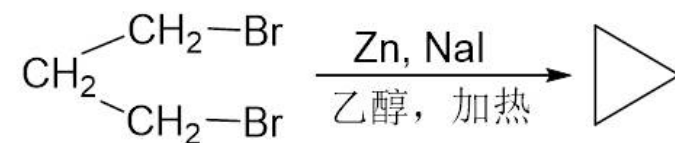
2.2 环烷烃：环烷烃的来源和制备

2.2.4 环烷烃的来源和制备

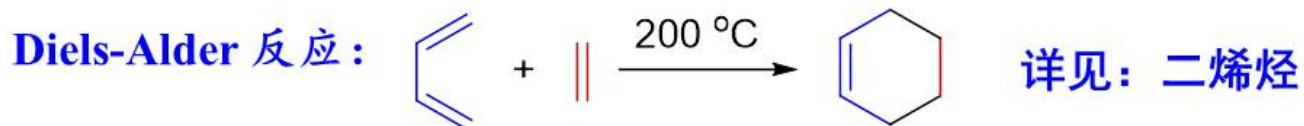
环烷烃主要来自于石油的分馏组分。

合成脂环烃化合物通常有两个方法：

✓ 分子内的环化反应 (cyclization)



✓ 分子间反应构建碳环骨架



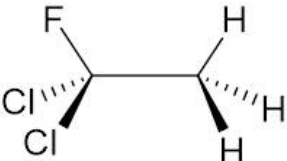
2.3 烷烃和环烷烃的构象

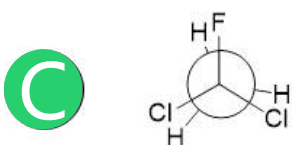
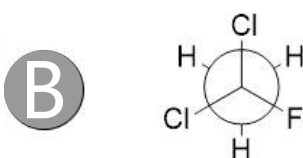
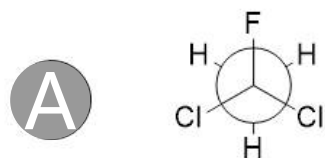
认识有机化合物分子结构的三个层次：

- ▶ 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。
- ▶ 构象 (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

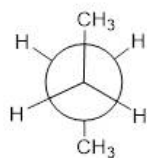
下列纽曼投影式中，与  表达相同构象的是 ()



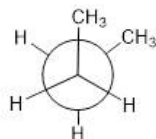
多选题 3分

丁烷最稳定的构象是 () ， 最不稳定的构象是 () 。

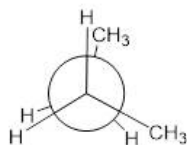
A



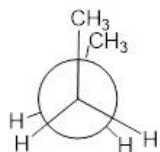
B



C



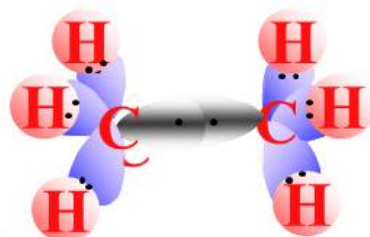
D



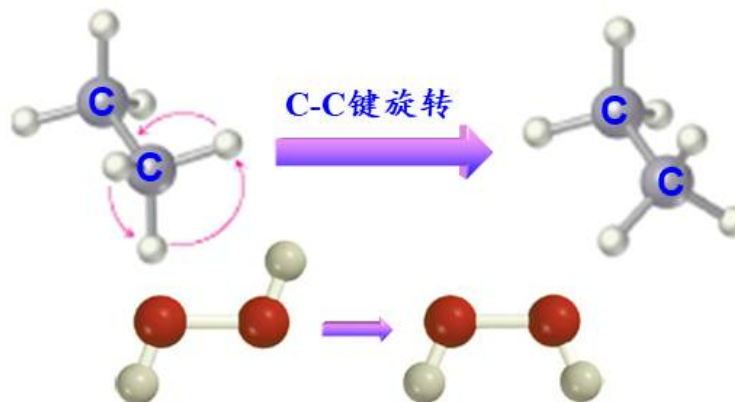
2. 烷烃和环烷烃

2.3 烷烃和环烷烃的构象：乙烷的构象

2.3.1 乙烷的构象



分子是运动的，例如：

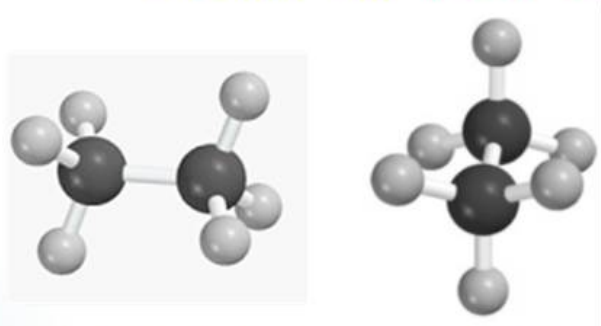


- ▶ 分子可以绕各个 σ 键轴旋转，如C-C或者C-H σ 键轴，形成无数个构象异构体。
- ▶ 分子绕 σ 键轴旋转需要一定的能量，称为**旋转能垒**。形成不同构象的旋转能垒是有差别的，但是一般不大。
- ▶ 构象异构体之间的转变只需要克服相应的**旋转能垒**即可。

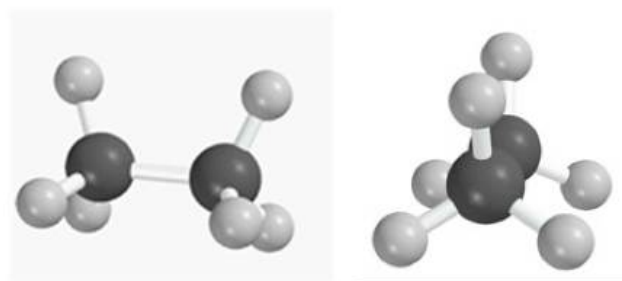
2. 烷烃和环烷烃

2.3 烷烃和环烷烃的构象：乙烷的构象

在无数个乙烷构象中，**有两个极限构象**（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

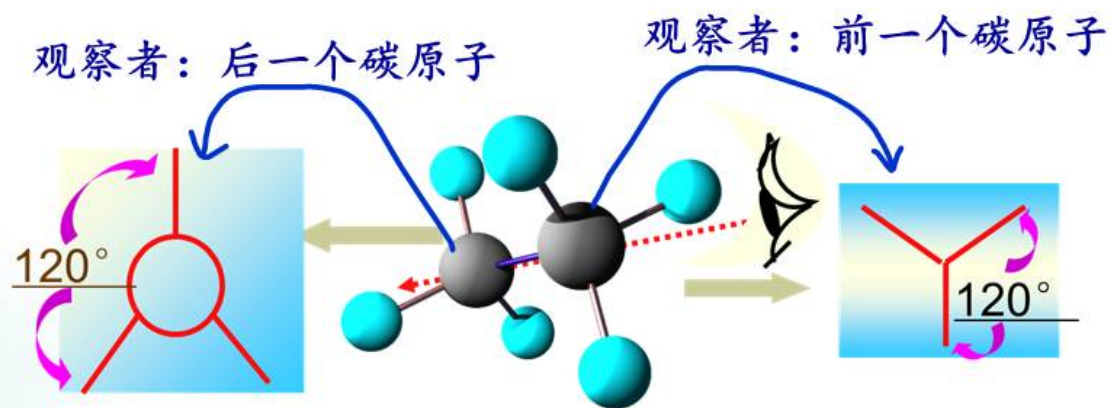
交叉式构象中相邻两个碳原子上所连接的三对氢原子因相距最远而排斥作用最弱，**热力学能最低**，是出现概率最大的构象，是**乙烷的优势构象**。

重叠式构象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象。

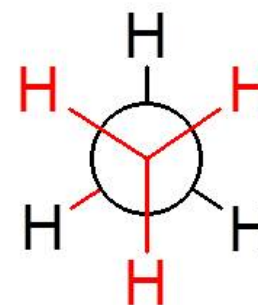
2. 烷烃和环烷烃

2.3 烷烃和环烷烃的构象：乙烷的构象

构象的表达——纽曼(Newman)投影式：



乙烷的交叉式构象

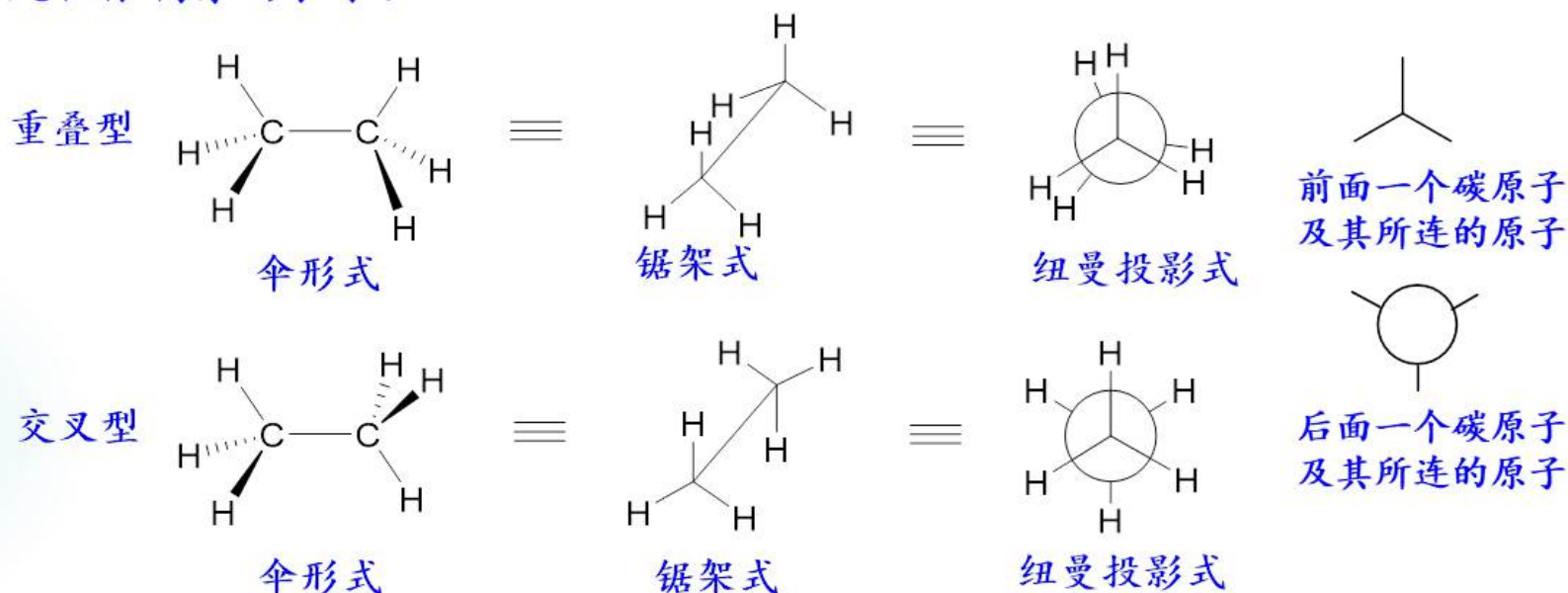




乙烷交叉式构象
的纽曼投影式

2. 烷烃和环烷烃

2.3 烷烃和环烷烃的构象：乙烷的构象

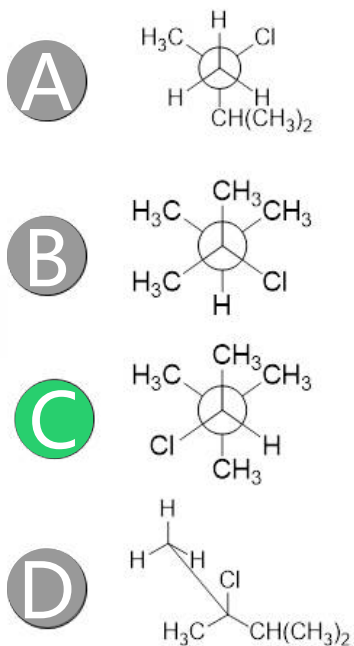
乙烷极限构象的表示：



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。

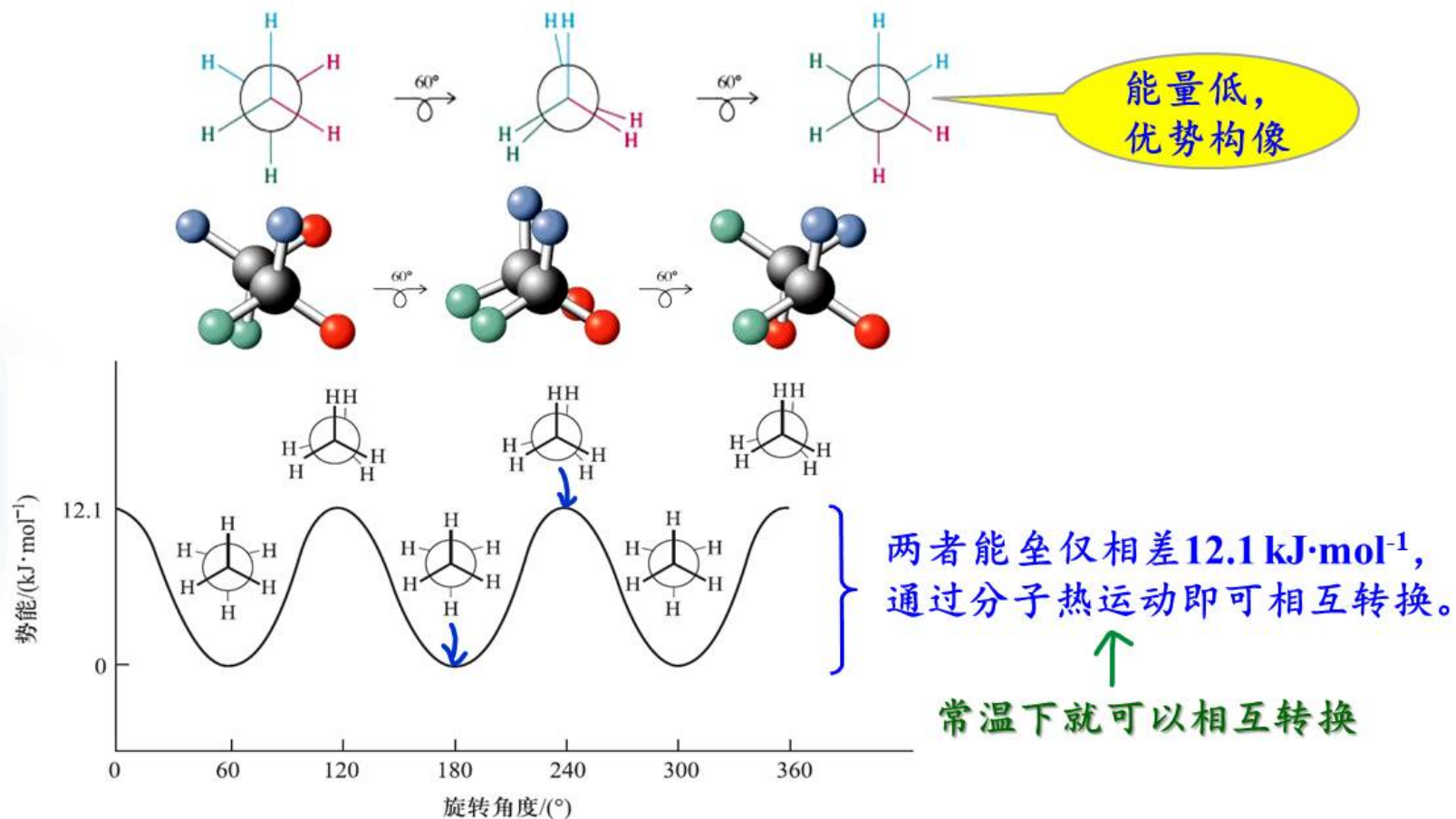
单选题 2分

下列化合物中，哪一个与其他的不是同一化合物：



2. 烷烃和环烷烃

2.3 烷烃和环烷烃的构象：乙烷的构象

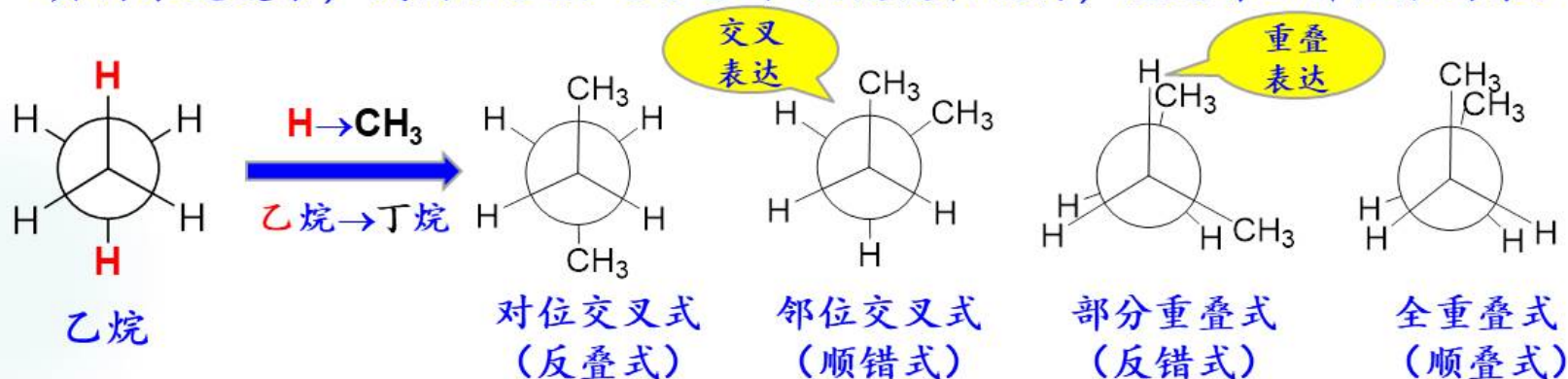


2. 烷烃和环烷烃

2.3 烷烃和环烷烃的构象：丁烷的构象

2.3.2 丁烷的构象

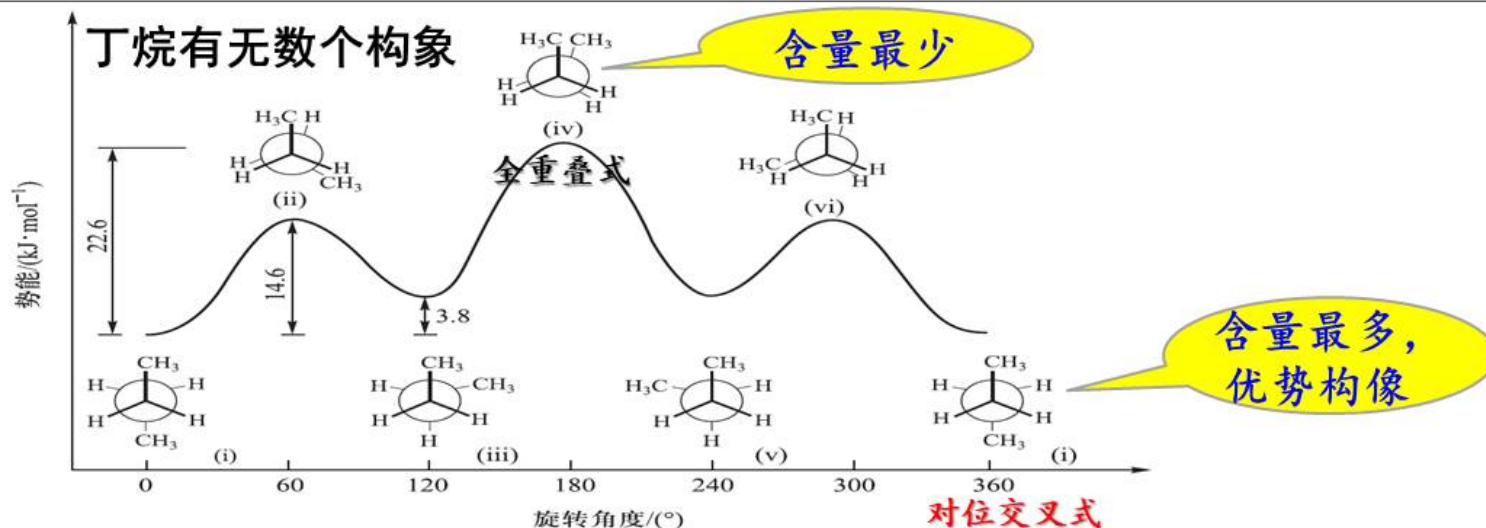
丁烷可以看作是乙烷分子中每个碳原子上各有一个氢原子被甲基取代的产物，其构象更复杂，我们沿C-2、C-3之间的 σ 键键轴旋转，发现有四种极限构象：



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：丁烷的构象

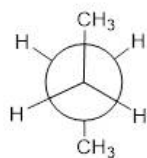


- ✓ 对位交叉式构象最稳定（约占68%），其中两个甲基相距最远，是能量最低的优势构象，最稳定；
- ✓ 邻位交叉式构象，能量较低，甲基间夹角为60°；
- ✓ 部分重叠式构象，虽然甲基间距离稍远，但是出现了原子和基团的重叠，其能量高于邻位交叉式；
- ✓ 全重叠式构象则能量最高，是最不稳定的构象，含量最少。

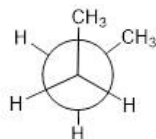
多选题 2分

丁烷最稳定的构象是 () ， 最不稳定的构象是 () 。

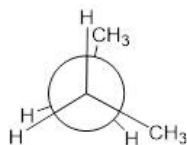
A



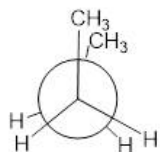
B



C



D



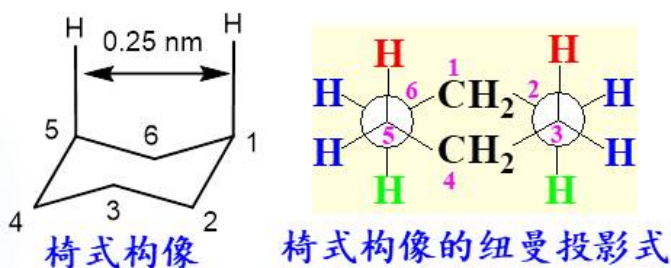
2. 烷烃和环烷烃

2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构象

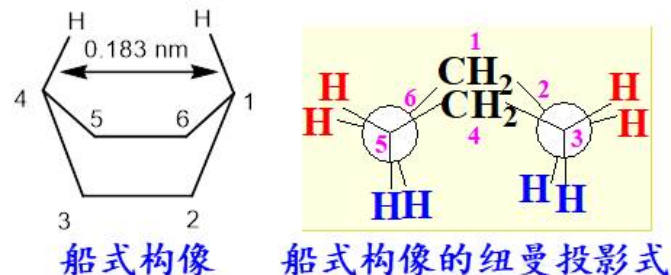
2.3.3 环己烷及其衍生物的构象

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 σ 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：



交叉构象，最稳定，是优势构象



重叠构象，稳定较差（高约29 kJ/mol）

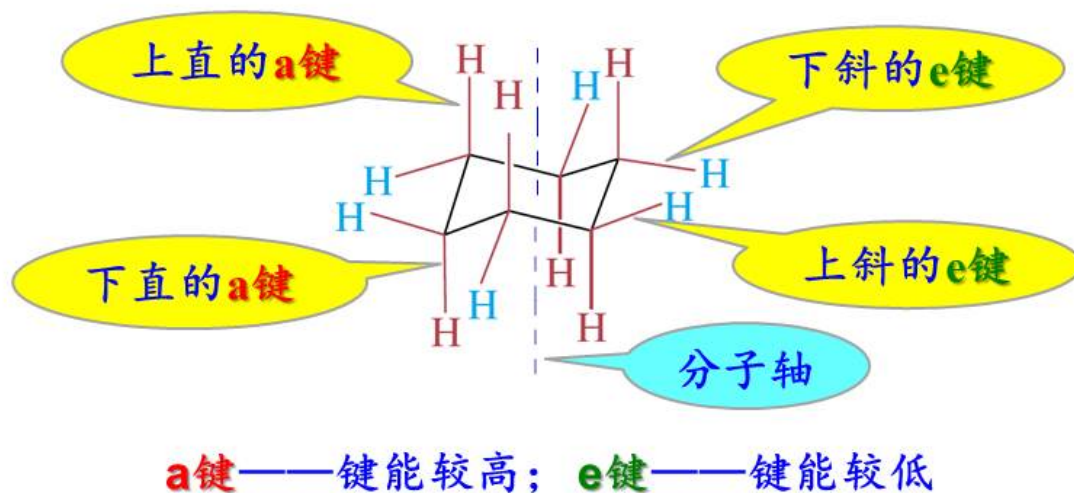
室温下，环己烷的各种构象之间会快速转变，其中椅式构象是最稳定的。因此，在绝大多数情况下 (more than 99%)，环己烷是以最稳定的椅式构象存在。

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象

环己烷椅式构象中的12个C-H键可以分为两种类型：

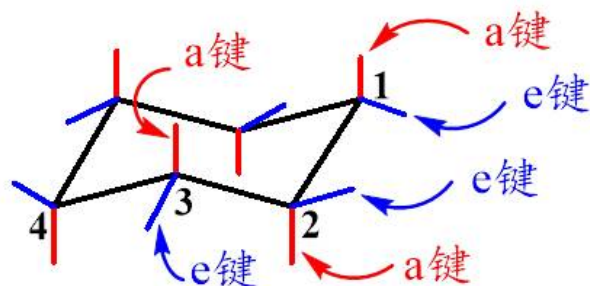
- (1) 六个C-H键是直立键（轴向），或称a键（axial bonds），三上三下交替排列。
- (2) 六个C-H键是平伏键（赤道），或称e键（equatorial bonds），三上斜三下斜排列。



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象

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。

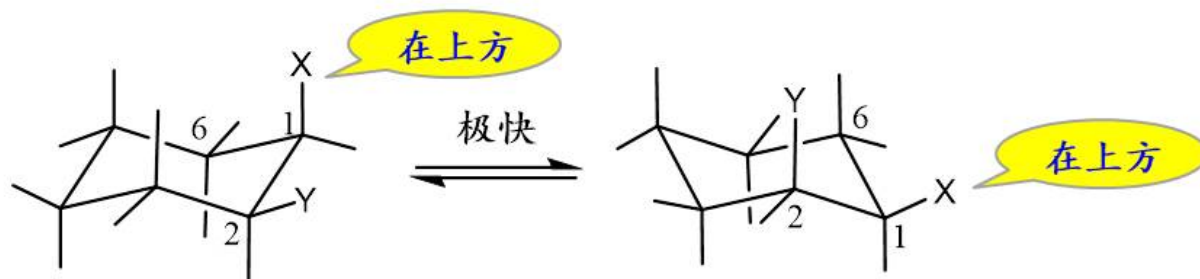
相间碳原子（如C1和C3）：a键和a键处于顺位，
e键和e键处于顺位；
a键和e键处于反位。

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象

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。



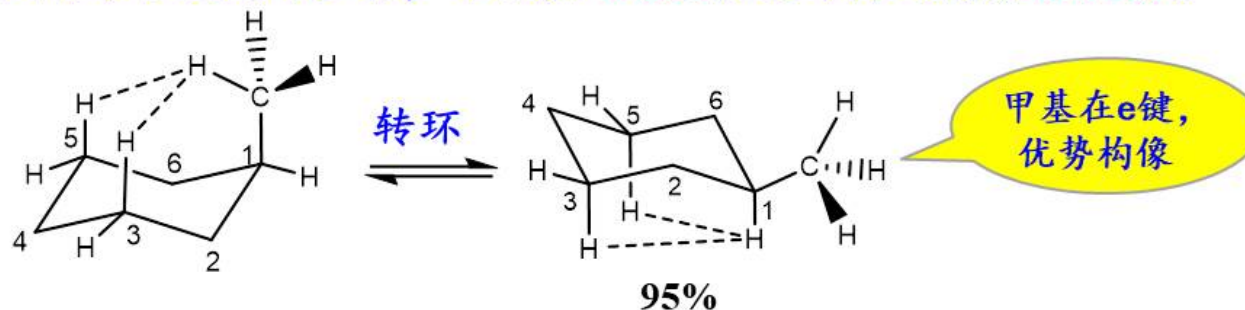
室温下，两种椅式构象的相互转变（约每秒100000次）

2. 烷烃和环烷烃

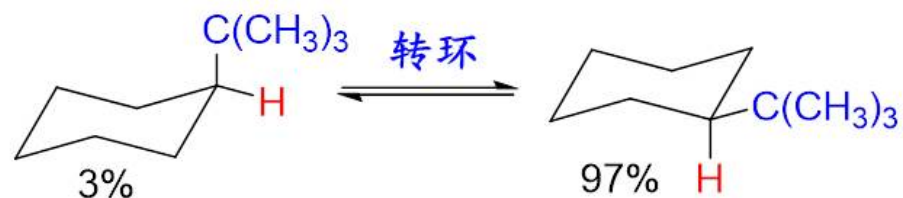
2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构象

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 e 键相连的椅式构象占优势。



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

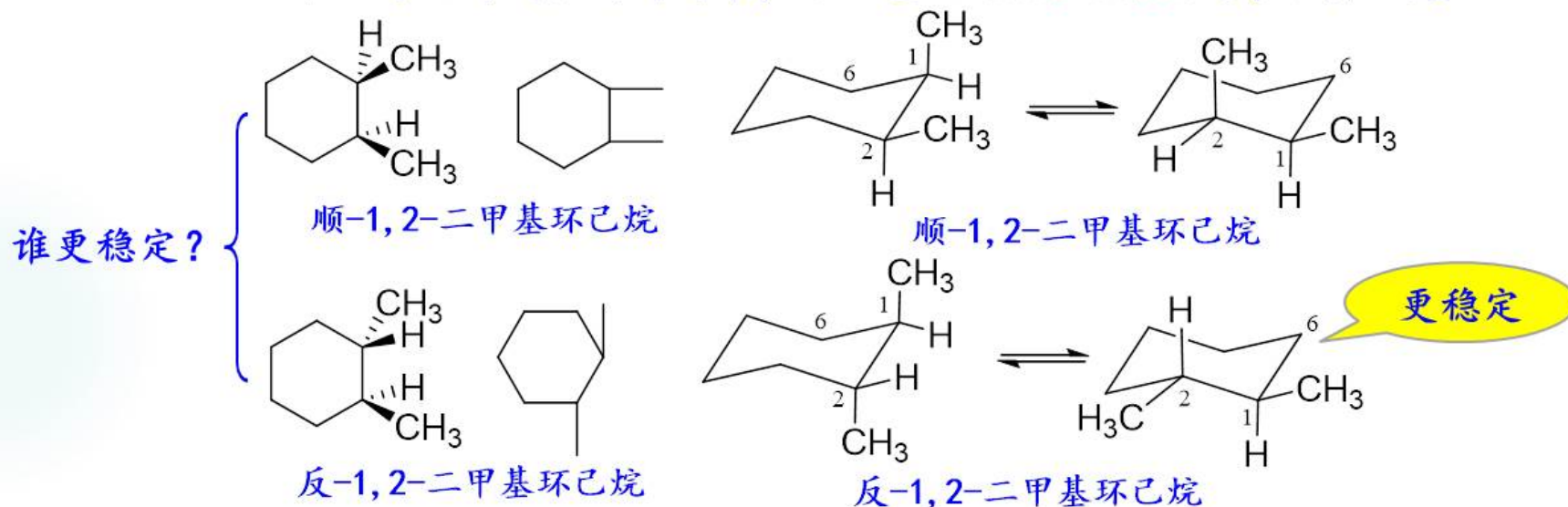


2. 烷烃和环烷烃

2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构象

(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象的e键，所以**反-1,2-二甲基环己烷**更稳定。

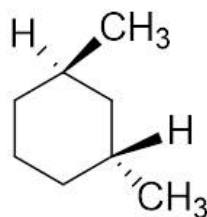
2. 烷烃和环烷烃

2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构象

练习：写出反-1,3-二甲基环己烷的最稳定构象。

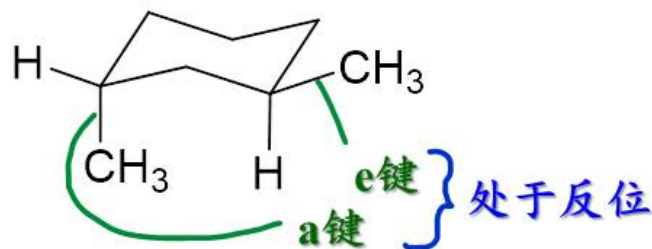
解题思路：

(1) 写出此化合物的结构式



← 满足：甲基的^{1,3}位置要求和^反构型要求

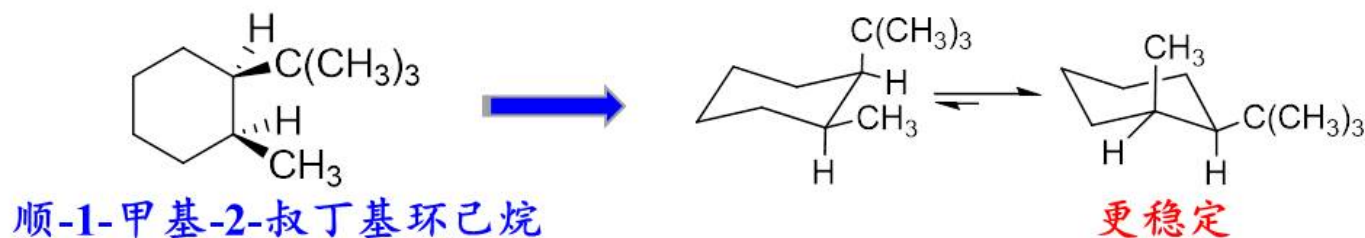
(2) 写出相应的椅式构象



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象

◆ 当两个取代基不等同时，总是体积大的取代基占据e键的椅式构象更稳定。



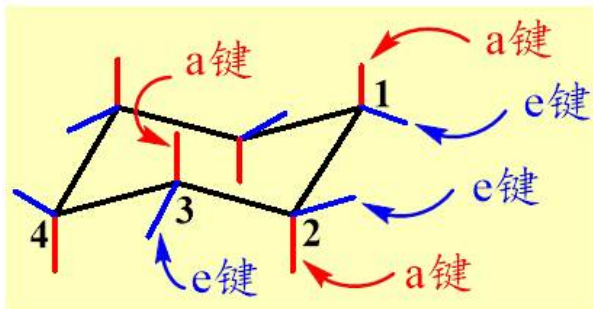
多取代环己烷衍生物的稳定构象：

- (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

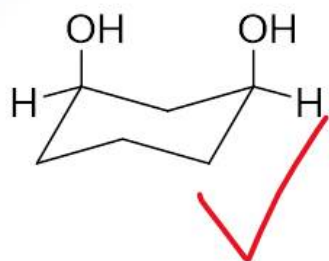
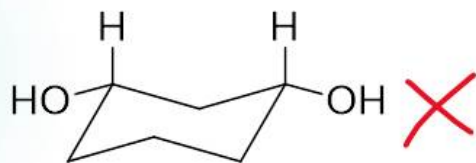
2.3 烷烃和环烷烃的构象：环己烷及其衍生物的构象

环己烷的椅式构象：

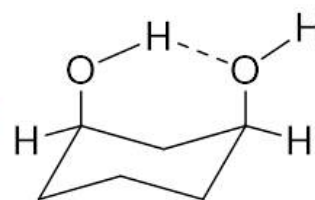


练习：写出顺-1,3-环己二醇的最稳定构象。

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