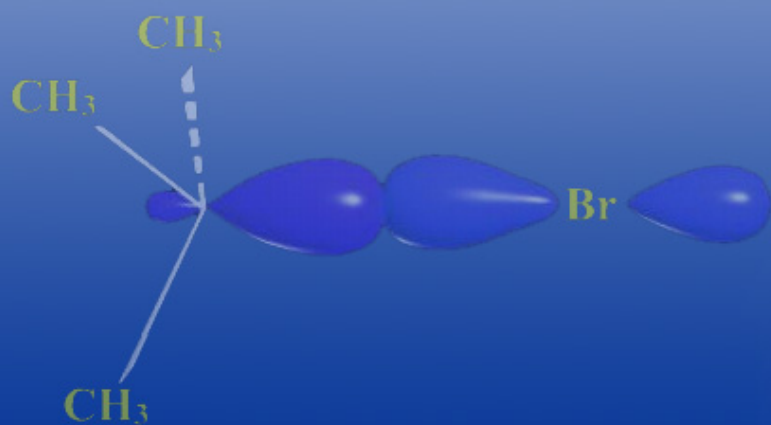


## 第二章

# 链烷烃 环烷烃 构象



exit

# 本章提纲

第一部分 链烷烃

第二部分 环烷烃

# 第一部分 链烷烃提纲

第一节 链烷烃的结构特征

第二节 链烷烃的异构现象

第三节 链烷烃的物理性质

第四节 链烷烃的化学性质

第五节 链烷烃的制备



## 第一节 链烷烃的结构特征

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



# $\sigma$ 键的定义

在化学中，将两个轨道沿着轨道对称轴方向重叠形成的键叫  $\sigma$  键。

## $\sigma$ 键的特点

- \*1 电子云可以达到最大程度的重叠，所以比较牢固。
- \*2  $\sigma$  键旋转时不会破坏电子云的重叠，所以  $\sigma$  键可以自由旋转。

## 第二节 链烷烃的异构现象

### 一 碳架异构体    二 构象异构体    三 旋光异构体

#### 构 象

一个已知构型的分子，仅由于单键的旋转而引起分子中的原子或基团在空间的特定排列形式称为构

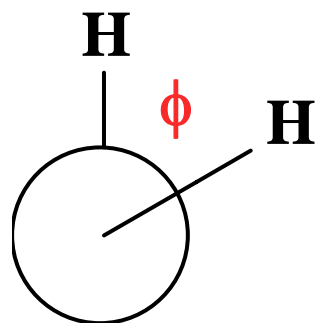
#### 构象异构体

单键旋转时会产生无数个构象，这些构象互为构象异构体（或称旋转异构体）。



# 1. 乙烷的构象

## (1) 两面角

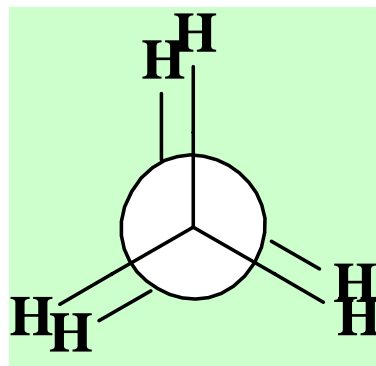
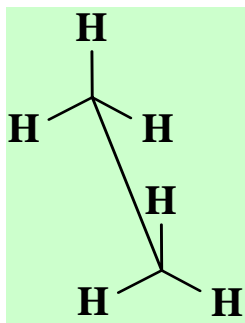
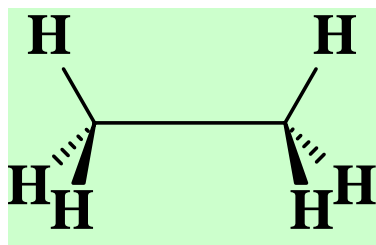


单键旋转时，相邻碳上的其他键会交叉成一定的角度( $\phi$ )，称为两面角。

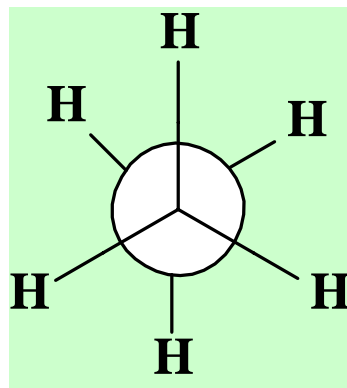
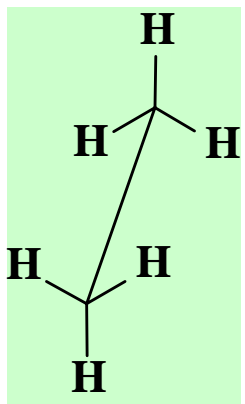
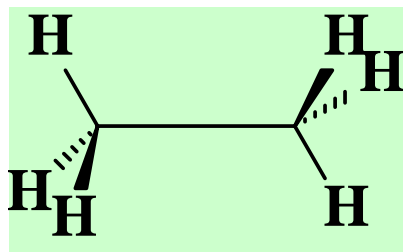
两面角为 $0^\circ$  时的构象为重叠式构象。  
两面角为 $60^\circ$  时的构象为交叉式构象。  
两面角在 $0-60^\circ$ 之间的构象称为扭曲式构象。



## (2) 乙烷交叉式构象与重叠式构象的表示方法



重叠式构象



交叉式构象

伞式

锯架式

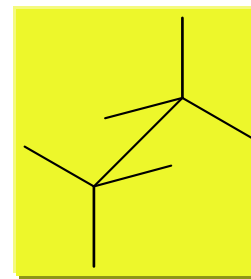
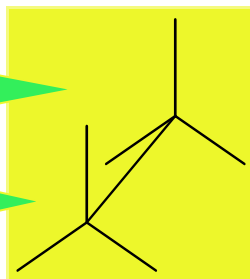
纽曼式

伞式，锯架式与纽曼式的画法也适合于其它有机化合物



### (3) 乙烷交叉式构象与重叠式构象的能量分析

每个C-H、C-H  
重叠的能量约  
为4 KJ mol<sup>-1</sup>



C-H 键长

110.7 pm

110.7 pm

C-C 键长

154 pm

154 pm

键 角

109.3°

109.3°

两面角

0°

60°

两氢相距

229 pm

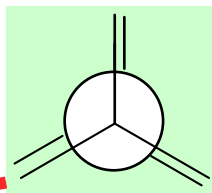
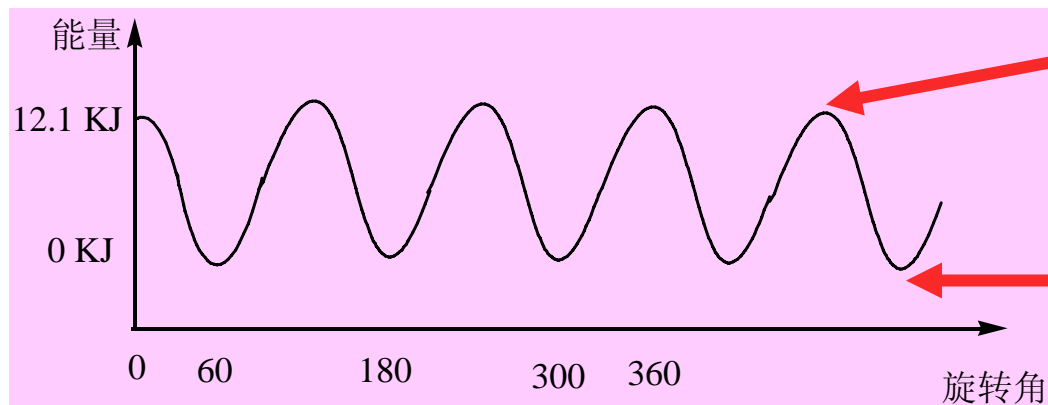
250 pm

$250 \text{ pm} > 240 \text{ pm} > 229 \text{ pm}$      $E_{\text{重叠}} > E_{\text{交叉}}$      $\Delta E = 12.1 \text{ KJmol}^{-1}$

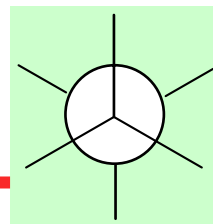
当二个氢原子的间距少于240pm（即二个氢原子的半径和）时，氢原子之间会产生排斥力，从而使分子内能增高，所以重叠式比交叉式内能高。



## (4) 乙烷构象势能关系图



非键连相互作用  
不直接相连的原子  
间的排斥力。



稳定构象  
位于势能曲线谷  
底的构象

扭转张力  
非稳定构象具有恢复成稳  
定构象的力量；

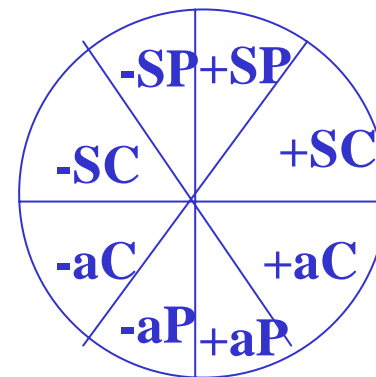
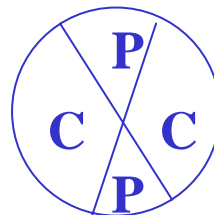
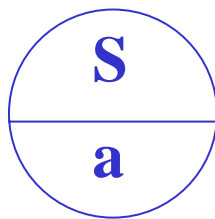
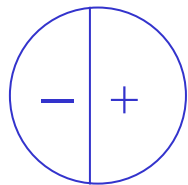
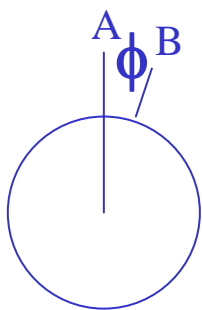
转动能垒  
分子由一个稳定的交叉式构  
象转为一个不稳定的重叠式  
构象所必须的最低能量。  
(25° 时转速达 $10^{11}$ 次/秒)

以单键的旋转角度为横坐标，以各种构象的势能为纵坐标。如果将单键旋转360度，就可以画出一条构象的势能曲线。由势能曲线与坐标共同组成的图为构象的势能关系图。



## 2. 正丁烷的构象

### (1) 正丁烷的极限构象及符号说明



+ 顺时针转动

S 顺 (旋转角  $\langle \pm 90^\circ$ )

P 重叠

- 逆时针转动

a 反 (旋转角  $\langle \pm 90^\circ$ )

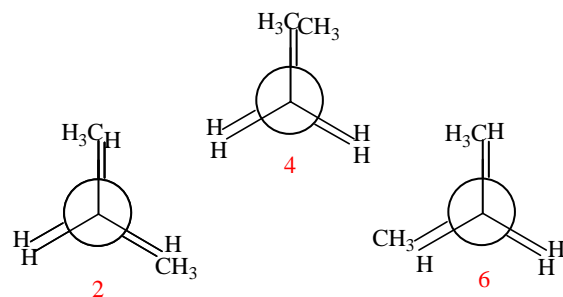
C 错

$\pm$  SP (顺叠)  $\pm$  SC (顺错)  $\pm$  aC (反错)  $\pm$  aP (反叠)

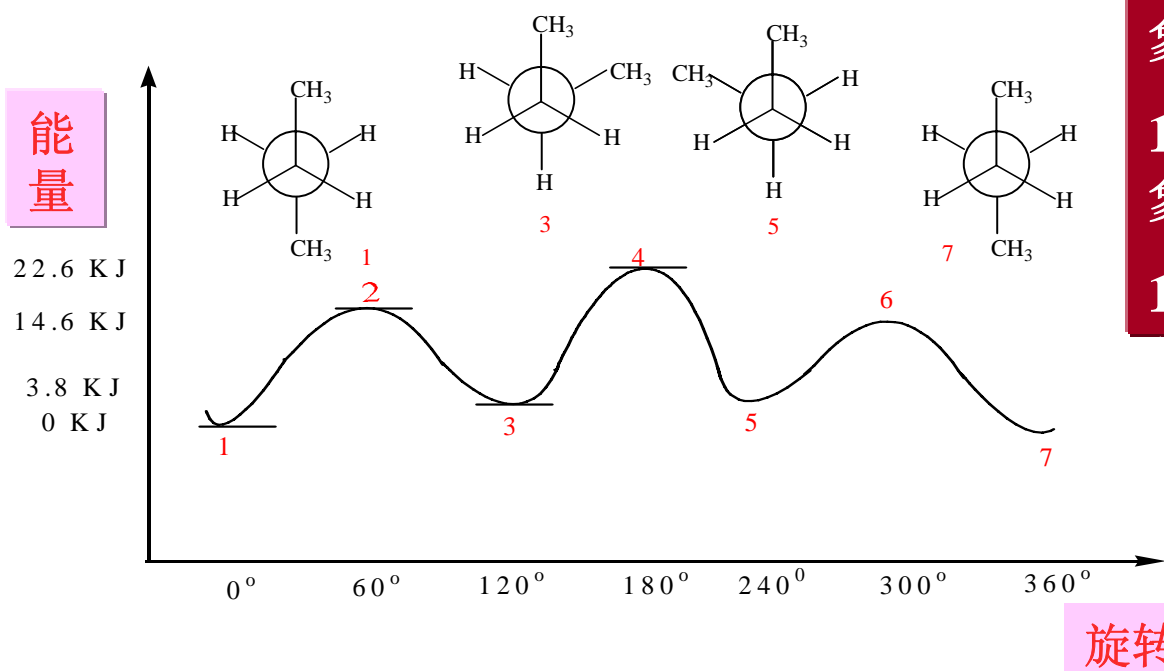


## (2) 正丁烷的构象势能关系图

沿C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>键轴  
旋转的转动能  
垒 22.6  
kJ·mol<sup>-1</sup>



4 全重叠  
2, 6 部分重叠  
3, 5 邻位交叉  
1=7 对位交叉



2, 4, 6 是不稳定构象,

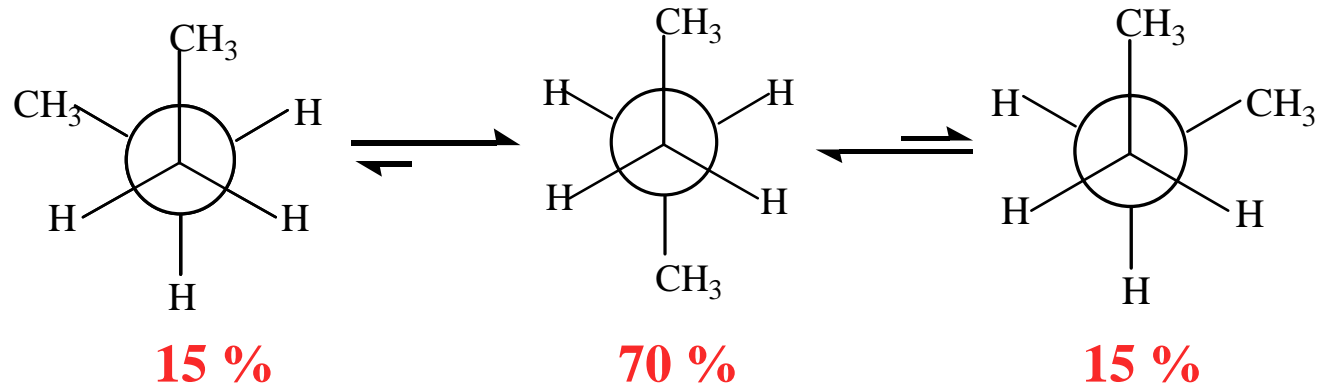
1, 3, 5, 7 是稳定构象。

1=7 是优势构象 (能



### (3) 正丁烷的构象分布和能量计算

分子总是倾向于以稳定的构象形式存在



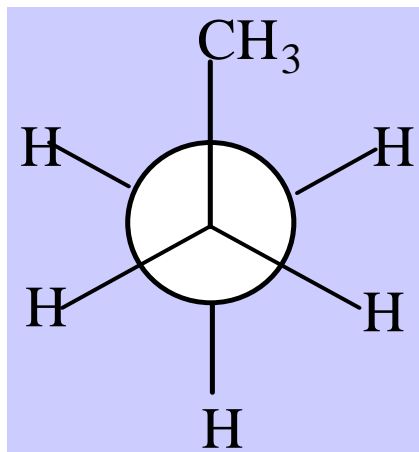
构象分布  
在达到平衡状态时，各种构象在整个构象中所占的比例称为构象分布。

#### 能量计算

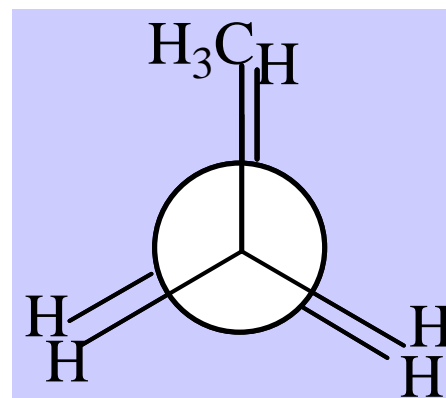
C-H,	C-H 重叠,	4 kJ / mol
C-CH <sub>3</sub> ,	C-CH <sub>3</sub> 邻交叉,	3.8 kJ / mol
C-CH <sub>3</sub> ,	C-CH <sub>3</sub> 重叠,	22.6 - 8 = 14.6 kJ / mol
C-CH <sub>3</sub> ,	C-H 重叠,	(14.6-4)/2 = 5.3 kJ / mol



### 3. 丙烷的构象



交叉式



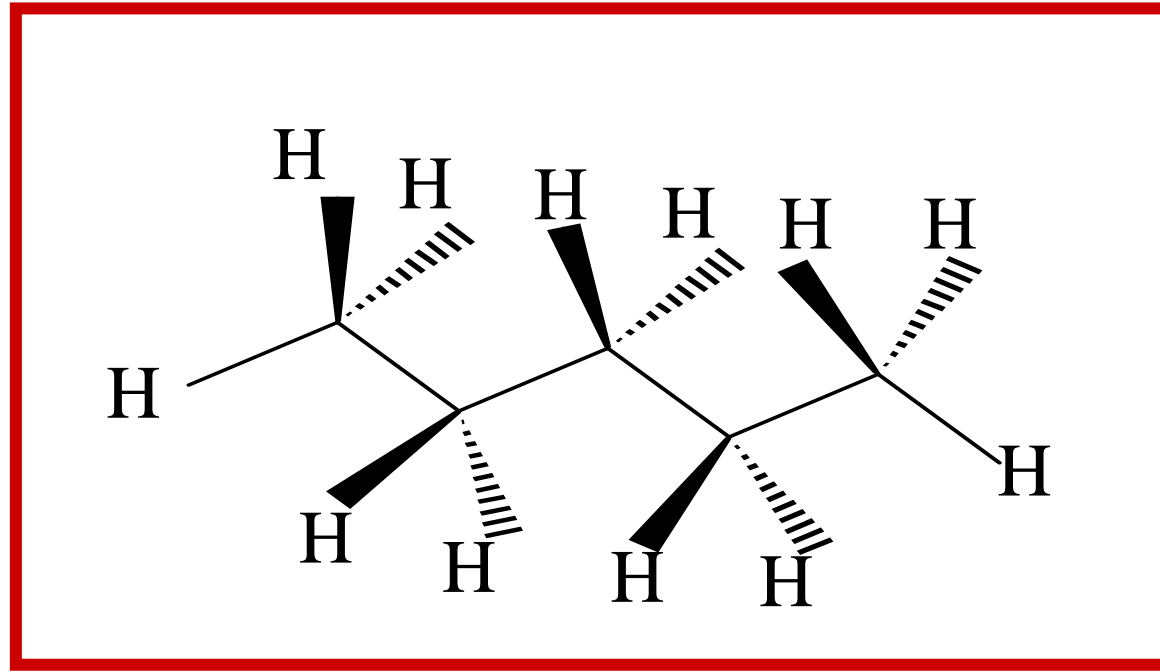
重叠式

$$\Delta E = 4 + 4 + 5.3 = 13.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

丙烷只有二种极限构象，一种是重叠式构象，另一种是交叉式构象。二种构象的能差 $13.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



## 高级烷烃的碳链呈锯齿形



由于分子主要以交叉式构象的形式存在，  
所以高级烷烃的碳链呈锯齿形。

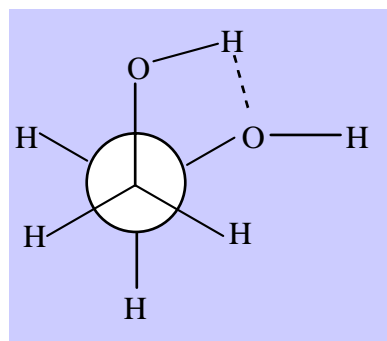


## 4. 乙烷衍生物的构象分布

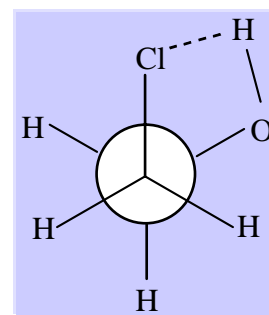
1, 2-二氯乙烷 (对位交叉 $\approx$ 70%)

1, 2-二溴乙烷 (对位交叉 $\approx$ 84%-91%)

1, 2-二苯乙烷 (对位交叉 $>$ 90%)



乙二醇



2-氯乙醇

大多数分子主要以交叉式构象的形式存在；  
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。

### 第三节 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 $[\alpha]_t^{\lambda}$   
密度 (D)                  溶解度  
偶极矩 ( $\mu$ )       $\mu = qd$   
光谱特征

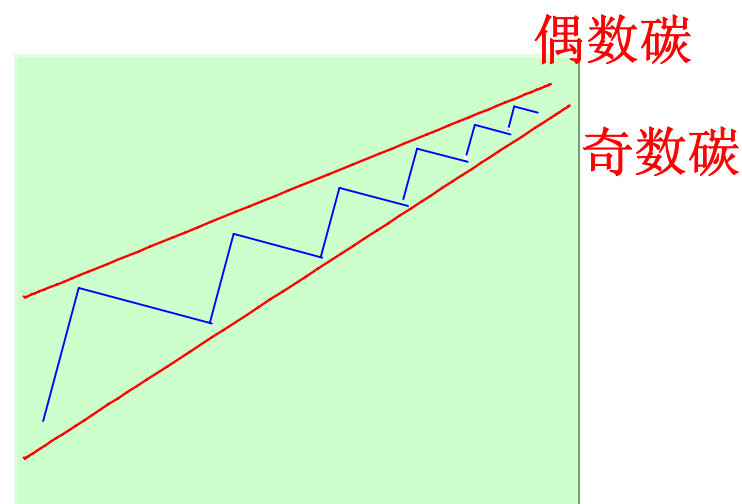


# 一 熔点

取决于分子间的作用力和晶格堆积的密集度。

## 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（如右图）。
- (3) 相对分子质量相同的烷烃，叉链增多，熔点下降。



## 二 沸点

沸点大小取决于分子间的作用力

### 烷烃沸点的特点

- (1) 沸点一般很低（非极性，只有色散力）。
- (2) 随相对分子质量增大而增大（运动能量增大，范德华引力增大）。
- (3) 相对分子质量相同、叉链多、沸点低。（叉链多，分子不易接近）

## 三 密度

烷烃的密度均小于1（0.424-0.780）

## 四 饱和烃的偶极矩

偶极矩均为0。

## 五 溶解度

烷烃不溶于水，溶于非极性溶剂。



## 第四节 链烷烃的化学性质

一 总体特点

二 烷烃的卤化和自由基反应

三 烷烃的硝化，磺化，热裂解和催化裂解

四 烷烃的氧化和自动氧化



## 一 总体特点

1. 稳定。对强酸，强碱，强氧化剂，强还原剂都不发生反应。
2. 烷烃的多数反应都是通过自由基机理进行的。



## 二 烷烃的卤化 自由基反应

1.自由基

2.自由基反应

3.过渡态理论

4.烷烃的卤化



# 1. 自由基

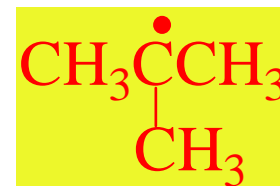
定义：带有孤电子的原子或原子团称为自由基。  
碳自由基：含有孤电子碳的体系称为碳自由基。



一级碳自由基

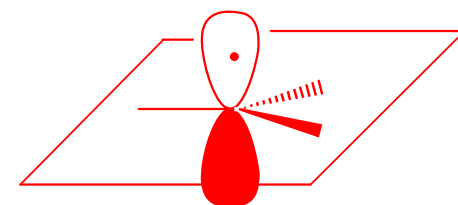
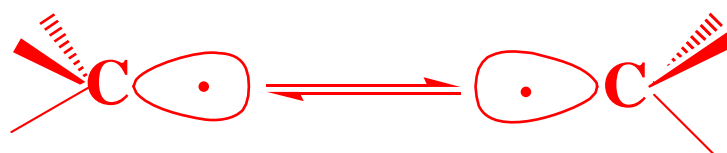
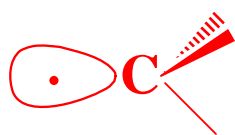


二级碳自由基



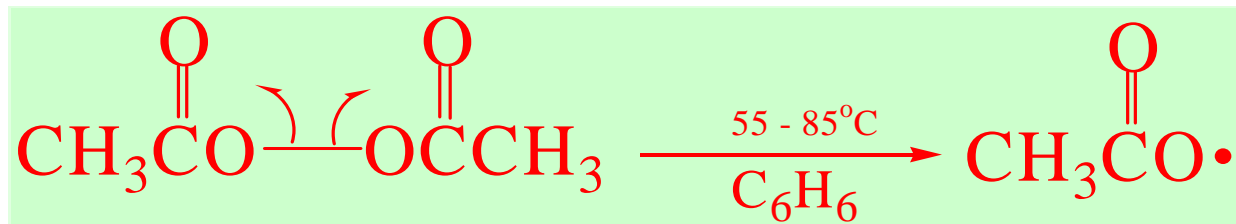
三级碳自由基

自由基的结构特点：有三种可能的结构；（1）刚性角锥体，（2）迅速翻转的角锥体，（3）平面型。如下图：

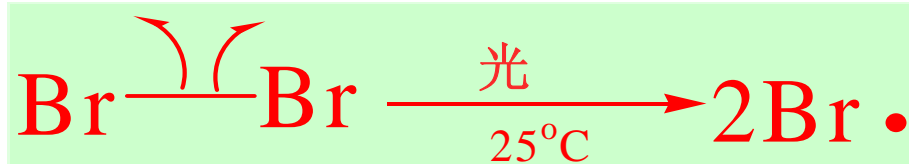


## 自由基的产生

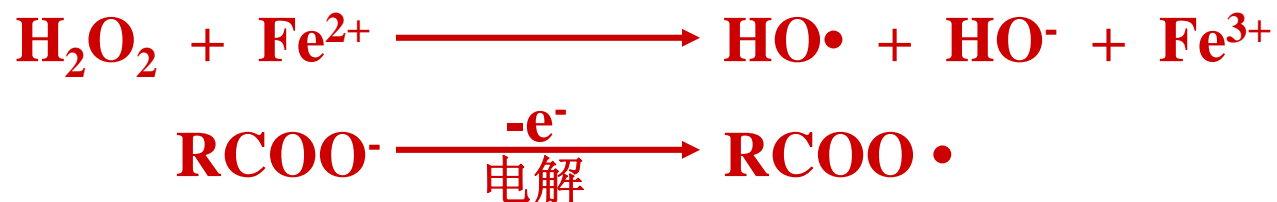
热均裂产生



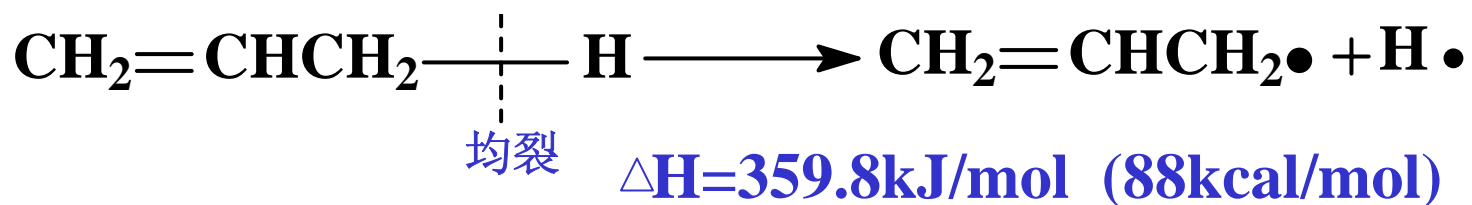
辐射均裂产生



单电子转移的氧化还原反应产生



## 自由基的稳定性



共价键均裂时所需的能量称为键解离能。  
键解离能越小，形成的自由基越稳定。

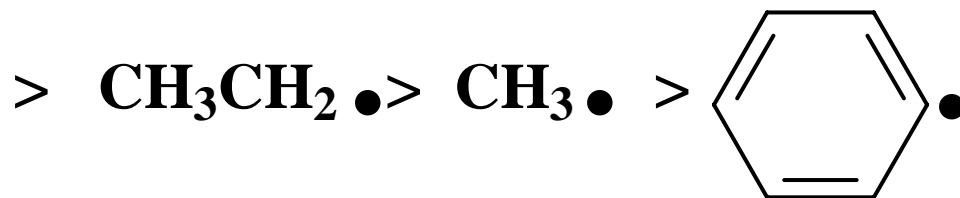


苯甲基自由基

烯丙基自由基

三级丁基自由基

异丙基自由基



乙基自由基

甲基自由基

苯基自由基



## 两点说明

•影响自由基稳定性的因素是很多的，如：电子离域，空间阻碍，螯合作用和邻位原子的性质等；

•碳自由基的最外层为七个电子，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。



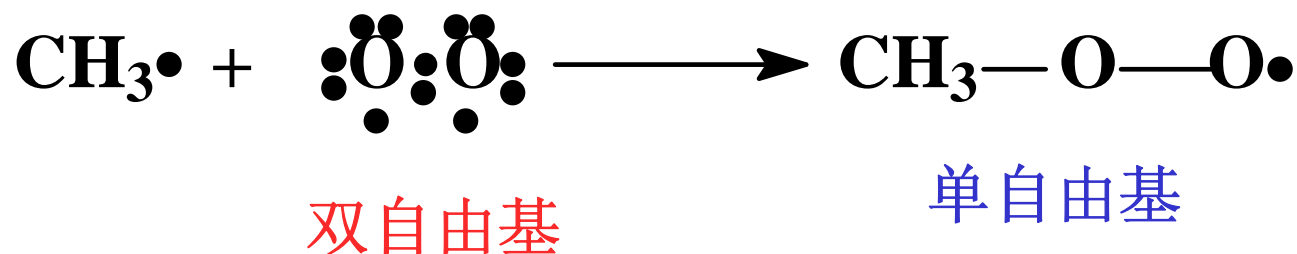
## 2. 自由基反应

定义：由化学键均裂引起的反应称为自由基反应。

共  
性

- (1) 反应机理包括链引发、链增长、链终止三个阶段。
- (2) 反应必须在光、热或自由基引发剂的作用下发生。
- (3) 溶剂的极性、酸或碱催化剂对反应无影响。

单自由基比双自由基稳定



### 3. 过渡态理论

任何一个化学反应都要经过一个过渡态才能完成。

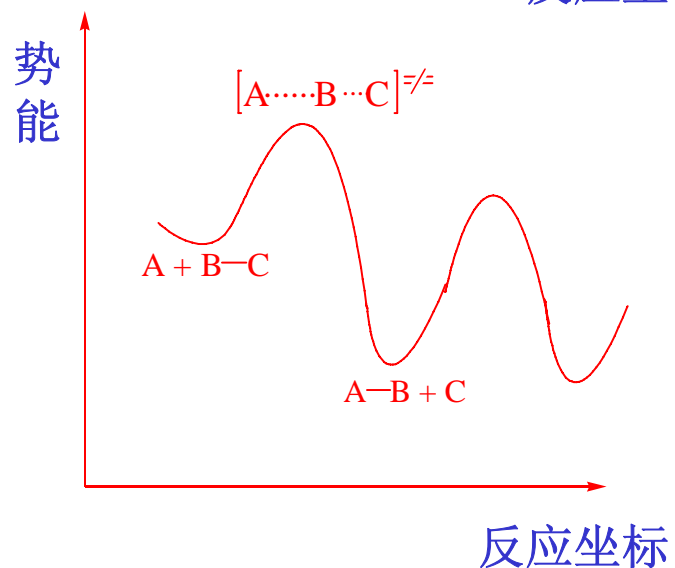
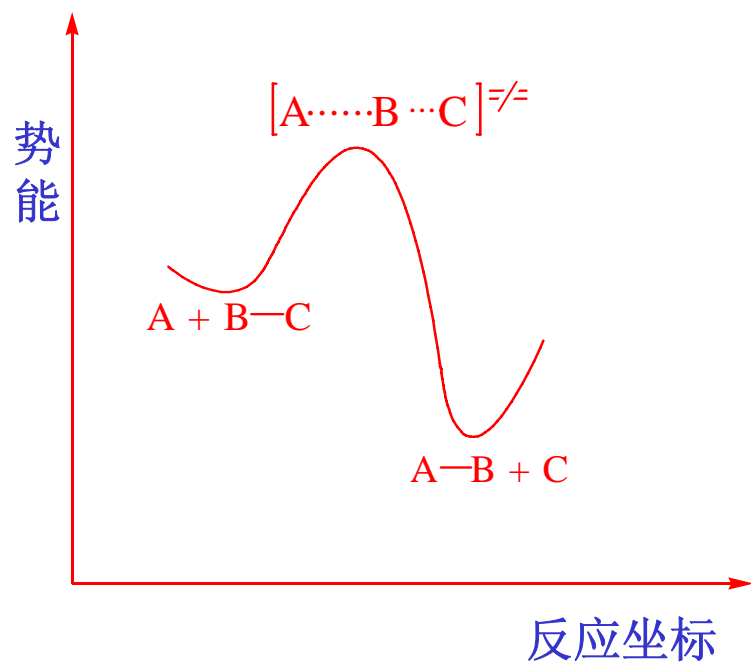


过渡态的特点：

- (1) 能量高。
- (2) 极不稳定，不能分离得到。
- (3) 旧键未完全断开，新键未完全形成。



# 反应势能图



**反应势能曲线：**图中表示势能高低的曲线。

**反应坐标：**由反应物到生成物所经过的能量要求最低的途径。

**过渡态：**在反应物互相接近的反应进程中，与势能最高点相对应的结构称为过渡态。

**活化能：**由反应物转变为过渡态所需要的能量。

**中间体：**两个过渡态之间的产物称为中间体。（中间体能分离得到。过渡态不可分离得到。）

**Hammond假设：**过渡态总是与能量相近的分子的结构相近似。



## 4. 烷烃的卤化

### 取代反应

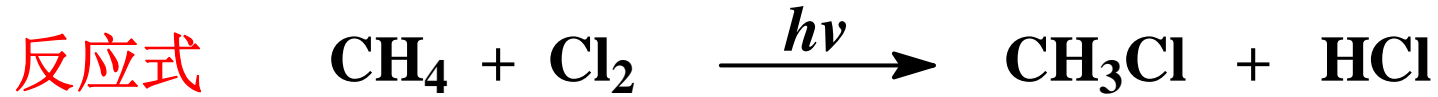
分子中的原子或基团被其它原子或基团取代的反应称为取代反应

### 卤代反应

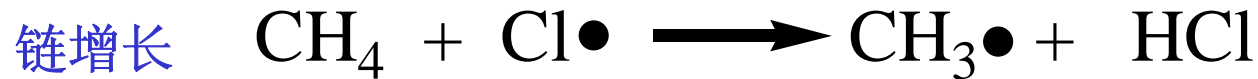
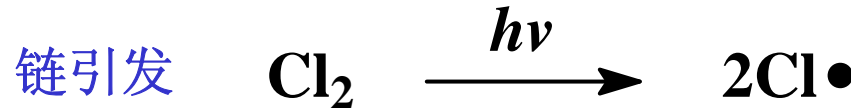
分子中的原子或基团被卤原子取代的反应称为卤代反应。



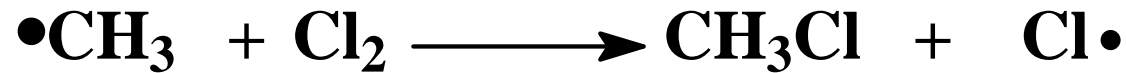
## (1) 甲烷的氯化



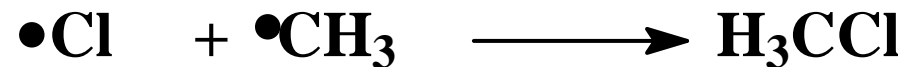
反应机理 (反应过程的详细描述)



$$\Delta H = 7.5 \text{ KJ/mol} \quad E_a = 16.7 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H = -112.9 \text{ KJ/mol} \quad E_a = 8.3 \text{ KJ/mol}$$

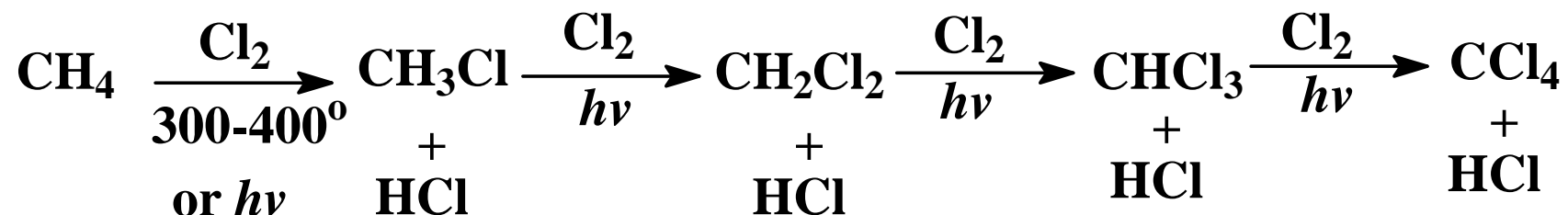


## 甲烷氯化反应势能图的分析

- 1 第一步反应的活化能比较大，是速控步骤。
- 2 第二步反应利于平衡的移动。
- 3 反应 1 吸热，反应 2 放热，总反应放热，所以反应只需开始时供热。
- 4 过渡态的结构与中间体（中间体是自由基）相似，所以过渡态的稳定性顺序与自由基稳定性顺序一致。  
推论： $3^\circ\text{H}$ 最易被取代， $2^\circ\text{H}$ 次之， $1^\circ\text{H}$ 最难被取代。



## 甲烷氯化反应的适用范围



- 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一氯甲烷或四氯化碳，不适宜制备二氯甲烷和三氯甲烷。
- 3 无取代基的环烷烃的一氯化反应也可以用相应方法制备， $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 的一氯化反应也能用此方法制备。



## (2) 甲烷卤化反应的比较

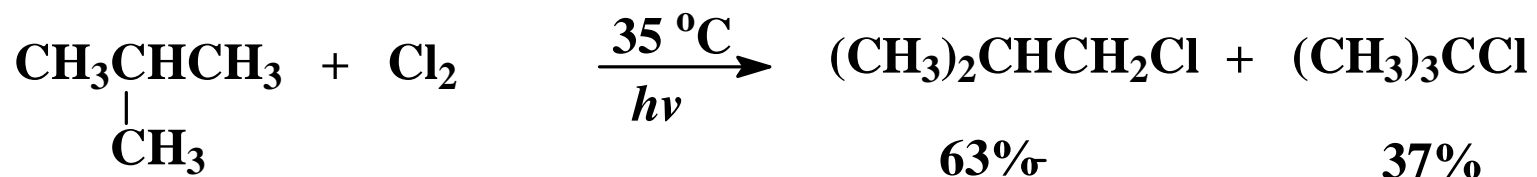
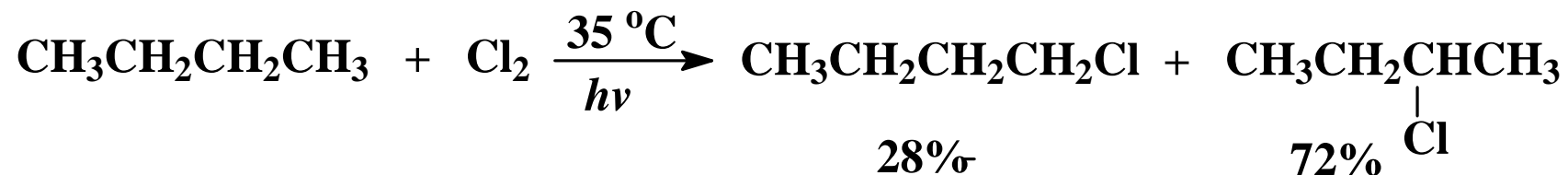
$\bullet X$	$+ CH_3-H$	$\longrightarrow$	$\bullet CH_3$	$+ H-X$	$\Delta H$ (KJ/mol)	$E_a$ (KJ/mol)
F	439.3		568.2	-128.9		+4.2
Cl			431.8	+7.5		+16.7
Br			366.1	+73.2		+75.3
I			298.3	+141		> +141

总反应热(KJ/mol): F(-426.8) Cl(-104.6) Br(-30.96) I(53.97)

1. 氟化反应难以控制。
2. 碘化反应一般不用。碘自由基是不活泼的自由基。
3. 氯化 and 溴化反应常用，氯化比溴化反应快5万倍。



### (3) 烷烃氯化反应的选择性



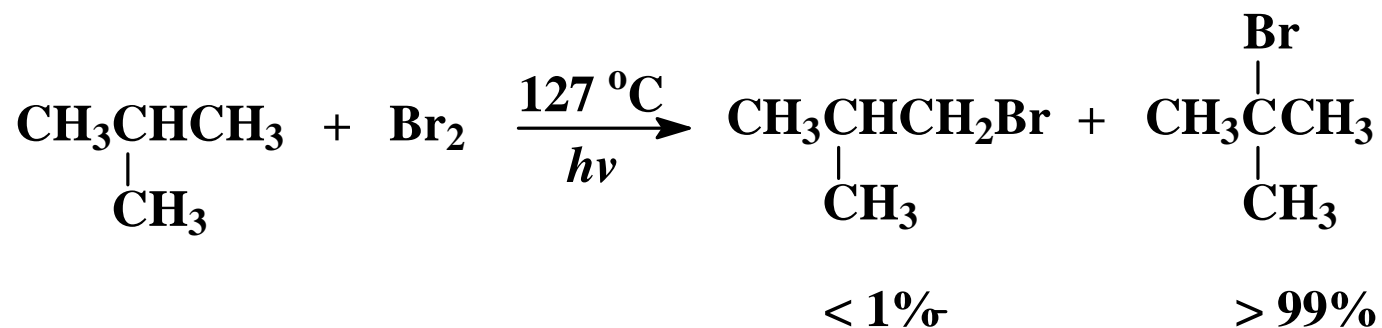
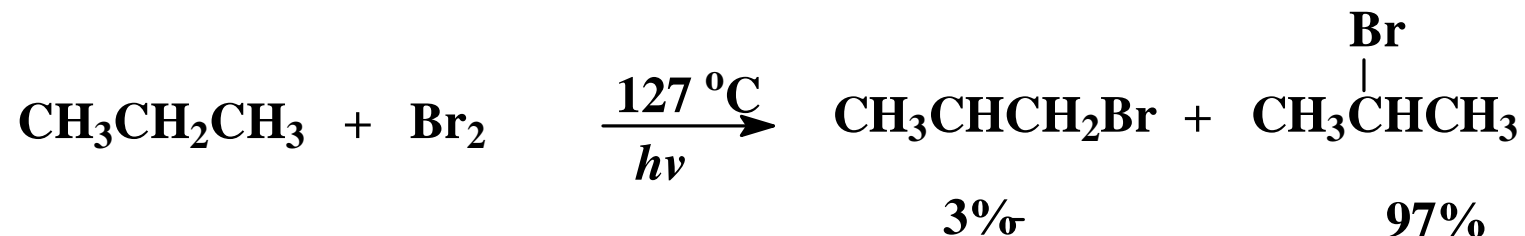
$$V_{1^\circ\text{H}} : V_{2^\circ\text{H}} = 28/6 : 72/4 = 1 : 4$$

$$V_{1^\circ\text{H}} : V_{3^\circ\text{H}} = 63/9 : 37/1 = 1 : 5.3$$

氯化  $V_{1^\circ\text{H}} : V_{2^\circ\text{H}} : V_{3^\circ\text{H}} = 1 : 4 : 5.3$



#### (4) 烷烃溴化反应的选择性

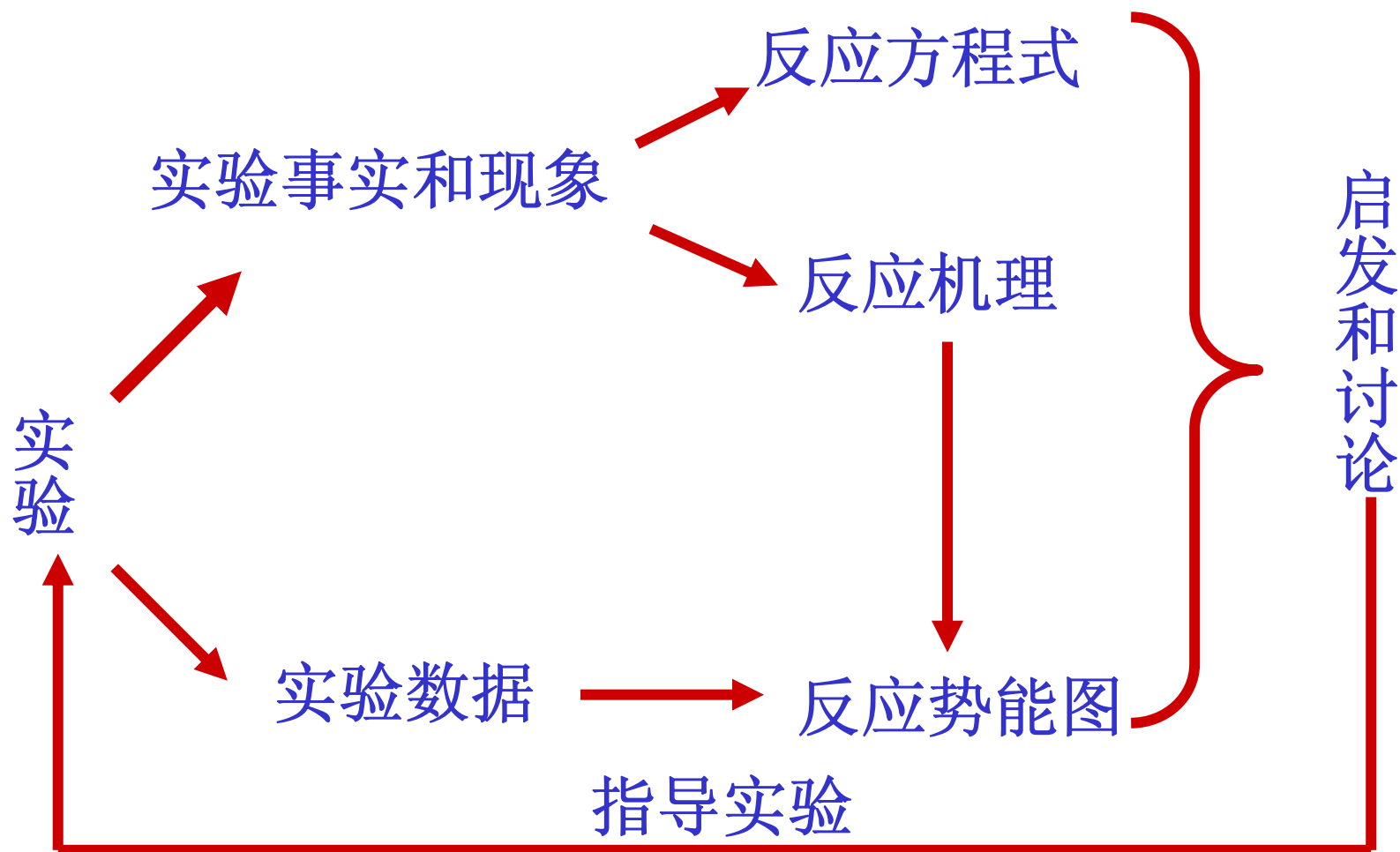


溴化

$$V_{1^\circ\text{H}} : V_{2^\circ\text{H}} : V_{3^\circ\text{H}} = 1 : 82 : 1600$$

氯化反应和溴化反应都有选择性，但溴化反应的选择性比氯化反应高得多。





从烷烃与卤素的反应可以看出，化学工作者应建立起以实验为依据的思维方式。



### 三 烷烃的硝化，磺化，热裂解和催化裂解

上述反应也是以自由基机理进行的。

### 四 烷烃的氧化和自动氧化

自动氧化是以自由基机理进行的。  
氧化反应通常是放热的。



## 五 链烷烃的制备

见卤代烃的金属有机化合物部分



## 第二部分 环烷烃提纲

第一节 环烃的分类

第二节 单环烷烃的分类和异构现象

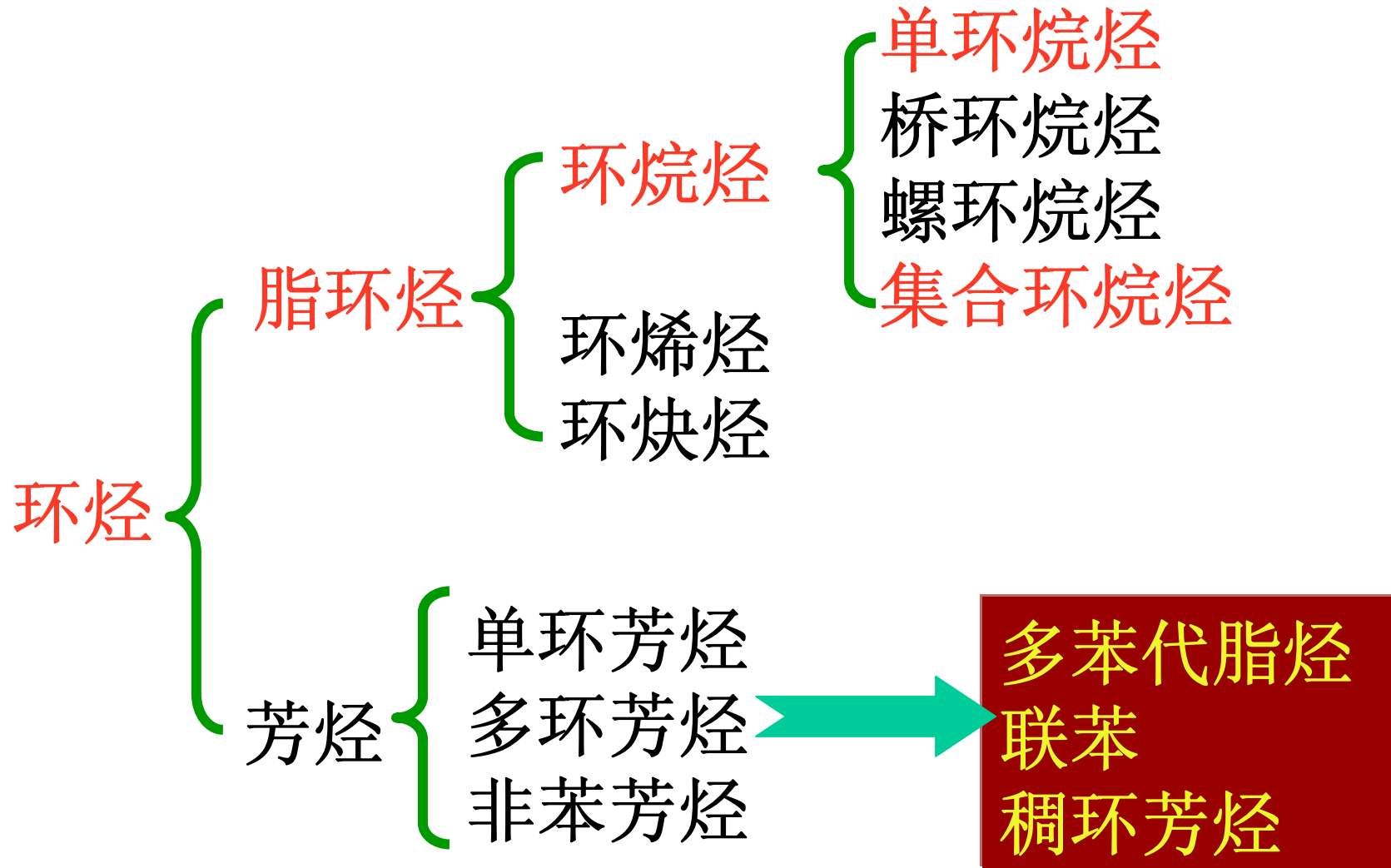
第三节 环烷烃的物理性质

第四节 环烷烃的化学性质

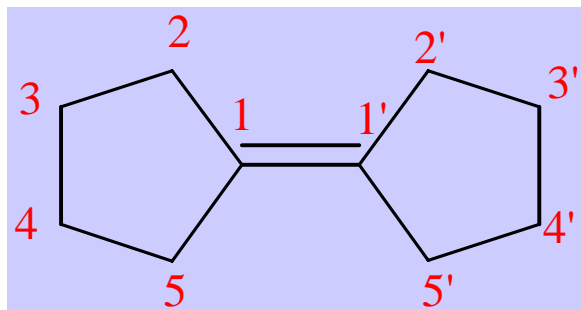
第五节 张力学说

第六节 环型化合物的构象

# 第一节 环烃的分类

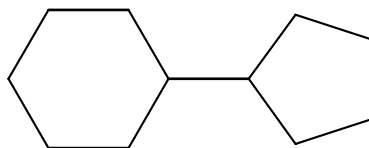


## 集合环烷烃



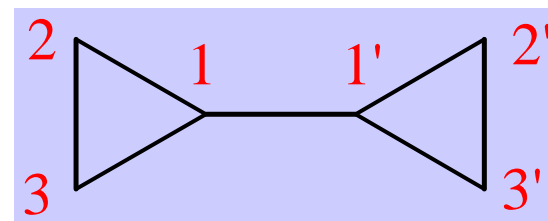
1,1'-联亚环戊烷

1,1'-Bicyclopentanylidene



环戊基环己烷

cyclopentylcyclohexane



1,1'-联环丙基（烷）

1,1'-Bicyclopropyl

1,1'-Bicyclopropane

定义：两个或两个以上的环系各以一个碳原子用单键或双键直接相连而成的化合物称为集合环烷烃。



## 第二节 单环烷烃的分类和同分异构

单环烷烃的通式： $C_nH_{2n}$

### 单环烷烃的分类

$n=3, 4$

小环化合物

$n=5, 6, 7$

普通环化合物

$n=8, 9, 10, 11$

中环化合物

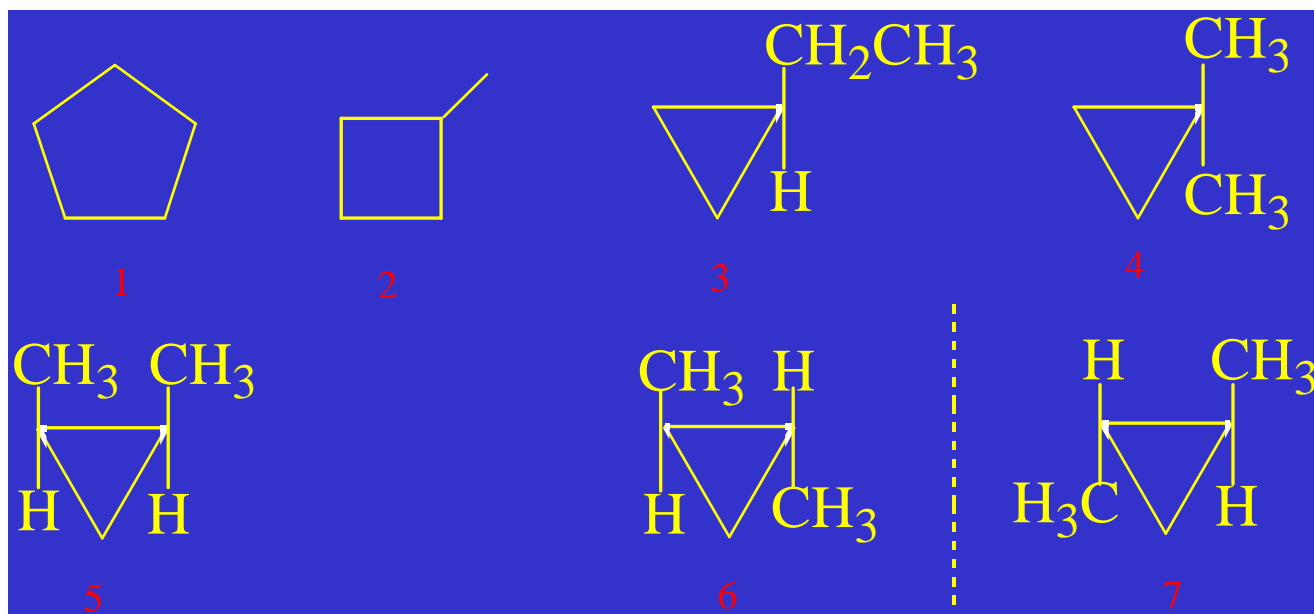
$n \geq 12$

大环化合物



# 单环烷烃的异构现象

## $C_5H_{10}$ 的同分异构体



碳架异构体（1-5）因环大小不同，侧链长短不同，侧链位置不同而引起的。

顺反异构（5和6，5和7）因成环碳原子单键不能自由旋转而引起的。

旋光异构（6和7）

## 第三节 环烷烃的物理性质

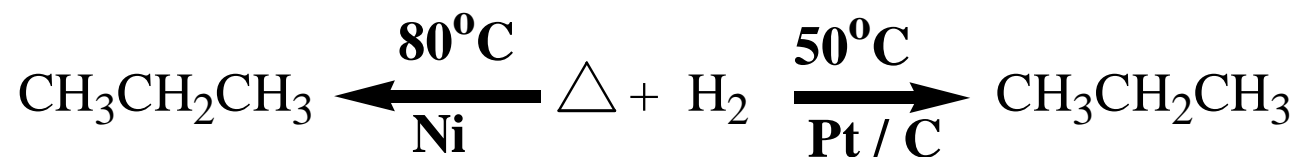
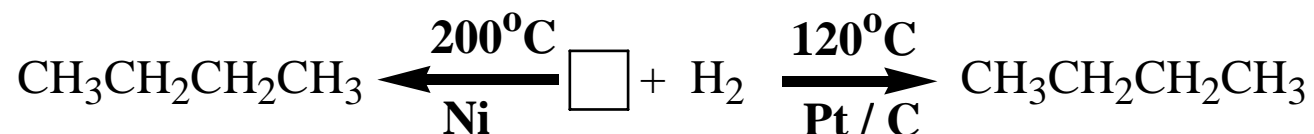
环烷烃的分子结构比链烷烃排列紧密，所以，沸点、熔点、密度均比链烷烃

## 第四节 环烷烃的化学性质

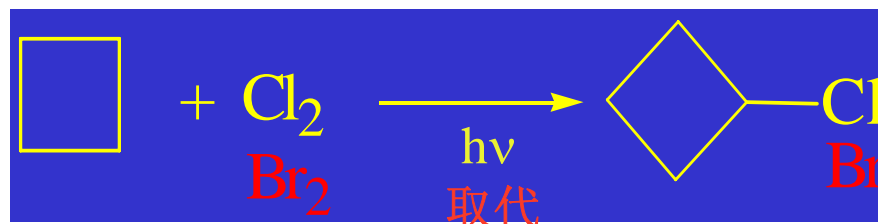
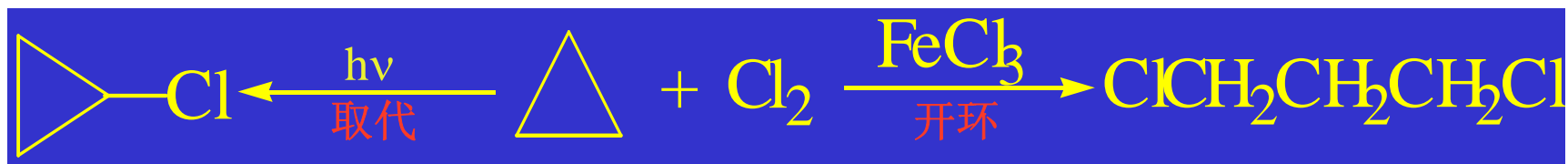
大环，中环化合物的化学性质与链烷烃相似。

小环和普通环化合物的性质对比如下：

### 一 与氢反应



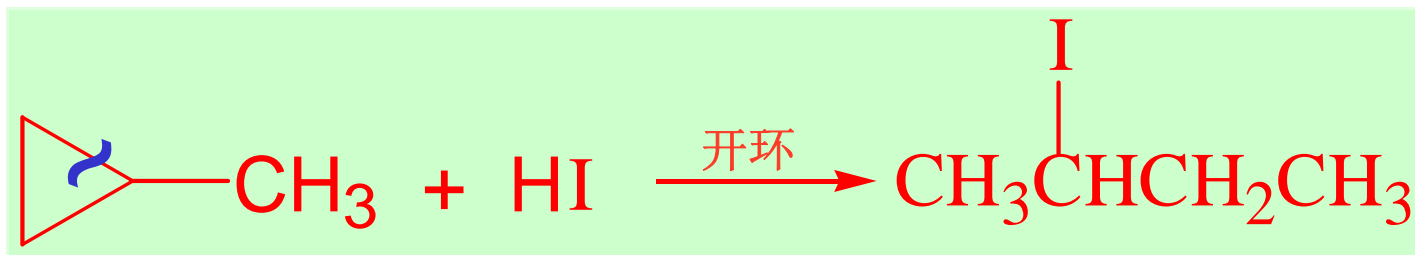
## 二 与氯和溴反应



**取代反应：** 自由基机理（各种环相似）

**开环反应：** 离子型机理，极性条件有利于开环反应的发生。  
（三员环>四员环>普通环）

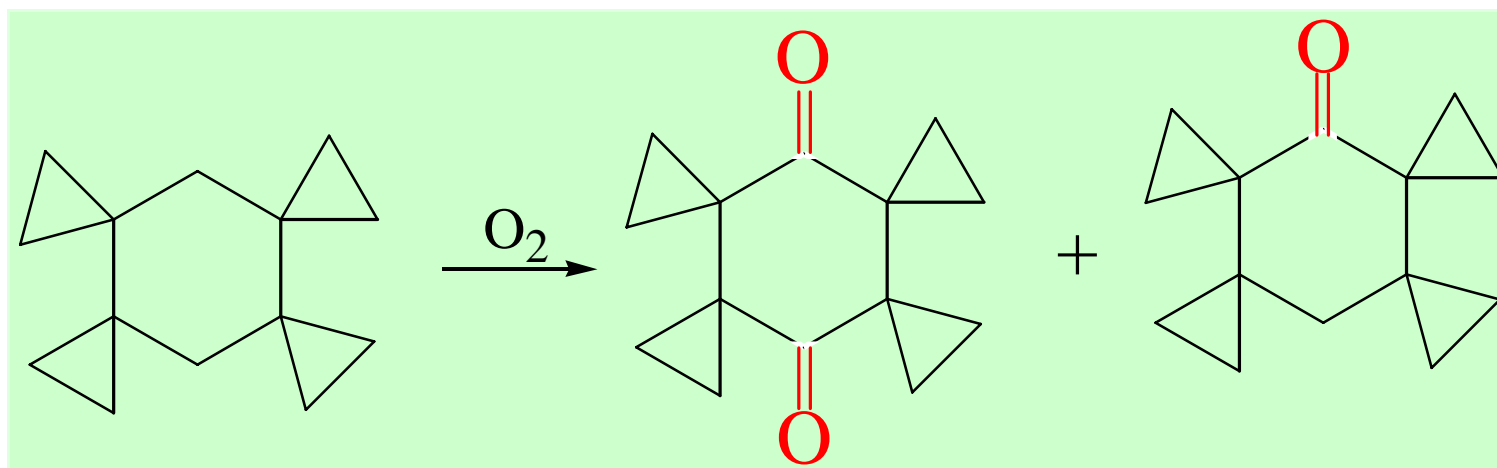
### 三 与氢碘酸反应



此反应是离子型机理，极性大的键易打开；三元环比四元环易发生此反应，其它环不发生此反应。



## 四氧化反应（小环对氧化剂相当稳定）



## 第五节 张力学说

1880年以前，只知道有五元环，六元环。

1883年，W. H. Perkin合成了三元环，四元环。

1885年，A. Baeyer提出了张力学说。

### 张力学说提出的基础

- 所有的碳都应有正四面体结构。
- 碳原子成环后，所有成环的碳原子都处在同一平面上（当环碳原子大于4时，这一点是不正确的）。



# 张力学说的内容

当碳原子的键角偏离 $109^{\circ} 28'$ 时，便会产生一种恢复正常键角的力量。这种力就称为张力。键角偏离正常键角越多，张力就越大。

$$\text{偏转角度} = \frac{109^{\circ} 28' - \text{内角}}{2}$$

---

	N = 3	4	5	6	7
偏转角度	$24^{\circ}44'$	$9^{\circ}44'$	$44'$	$-5^{\circ}16'$	$-9^{\circ}33'$

从偏转角度来看，五员环应最稳定，大于五员环或小于五员环都将越来越不稳定。但实际上，五员，六员和更大的环型化合物都是稳定的。这就说明张力学说存在缺陷。



## 环烷烃的燃烧热

- 1930年，用热力学方法研究张力能。
- 燃烧热：1mol纯烷烃完全燃烧生成CO<sub>2</sub>和水时放出的热。
- 每个 -CH<sub>2</sub>- 的燃烧热应该是相同的，约为658.6KJ·mol<sup>-1</sup>。

### 环烷烃燃烧热的实测数据

(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 6	<i>n</i> = 7
分子的燃烧热	1422.6	2091.2	2744.3	3320.0	3951.8	4636.7
每个CH <sub>2</sub> 的燃烧热	711.3	697.1	686.1	664.0	658.6	662.4
与标准的差值	105.4	115.5	110.0	27.0	0	26.0

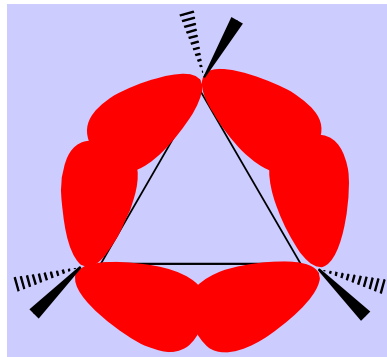
燃烧热的数据表明，五员和五员以上的环烷烃都是稳定的



# 张力能

从现在的角度看，三元环的张力能是由以下几种因素造成的：

- 1 由于二个氢原子之间的距离小于范德华半径之和，所以产生非键连作用，造成内能升高；
- 2 轨道没有按轴向重叠，导致键长缩短，电子云重叠减少，造成内能升高；
- 3  $E_{\theta}$ 是由于偏转角引起的张力（即角张力）能。
- 4  $E_{\phi}$ 是由全重叠构象引起的。



$$\text{张力能} = E_{nb}(\text{非键连作用}) + E_I(\text{键长}) + E_{\theta}(\text{键角}) + E_{\phi}(\text{扭转角})$$

$$E_{nb} > E_I > E_{\theta} > E_{\phi}$$

## 第六节 环型化合物的构象

一 环己烷的构象

二 一取代环己烷的构象

三 二取代环己烷的构象

四 其它环的构象

五 十氢合萘的构象



## 一 环己烷的构象

1890年，**H. Sachse** 对拜尔张力学说提出异议。

1918年，**E. Mohr** 提出非平面、无张力环学说。指出用碳的四面体模型可以组成两种环己烷模型。

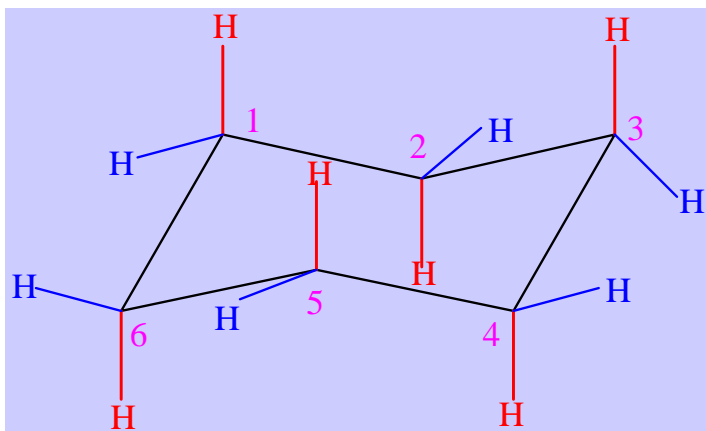
椅式构象

船式构象

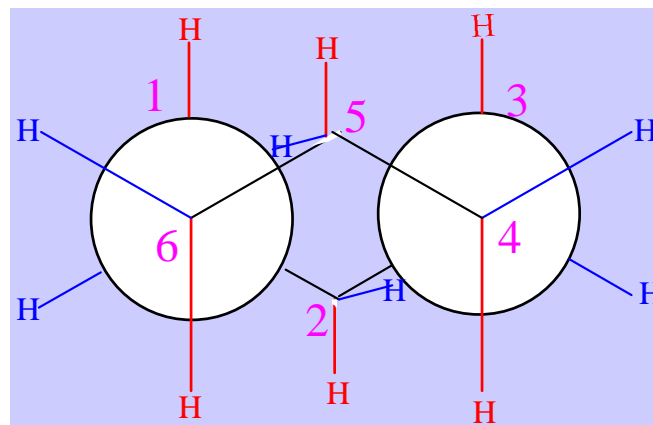


# 1 环己烷的椅式构象

## (1) 环己烷椅式(Chair Form)构象的画法



锯架式

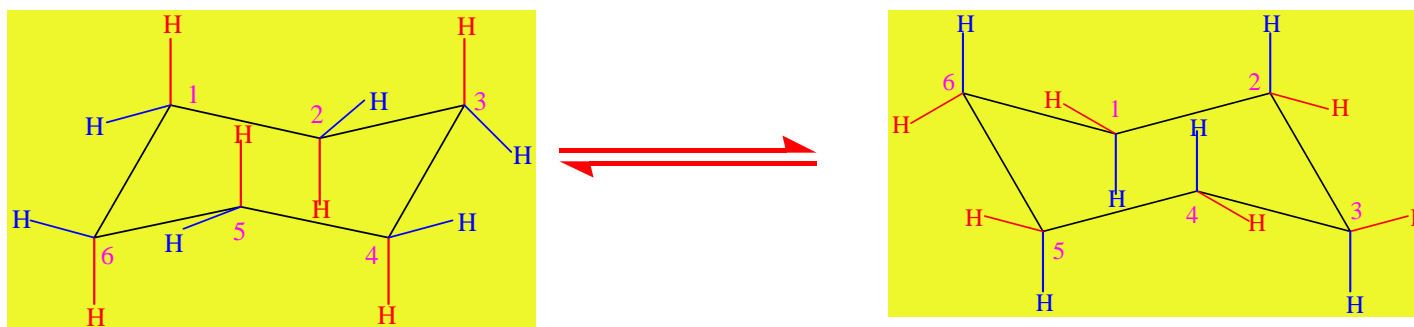
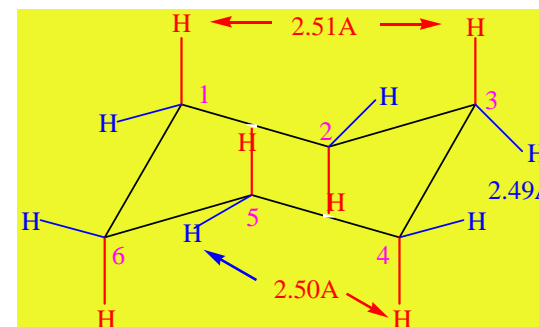


纽曼式



## (2) 环己烷椅式构象的特点

- \*1. 有6个a (axial) 键，有6个e (equatorial) 键。(已为 $^1\text{H}$  NMR 证明)
- \*2. 有 $\text{C}_3$ 对称轴。(过中心，垂直于1,3,5平面和2,4,6平面，两平面间距50pm)
- \*3. 有构象转换异构体。(K=10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup>/秒)



- \*4. 环中相邻两个碳原子均为邻交叉。



### (3) 环己烷椅式构象的能量分析

$$\begin{aligned} \text{张力能} &= E_{\text{nb}}(\text{非键连作用}) + E_{\text{I}}(\text{键长}) + E_{\theta}(\text{键角}) + E_{\phi}(\text{扭转角}) \\ &= 6 \times 3.8 + 0 + 0 + 0 = 22.8 \text{KJ} / \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

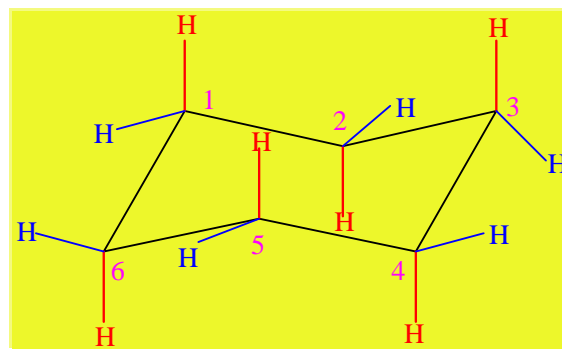
$E_{\text{nb}}$ : H与H之间无, R与R之间有 (邻交叉)

$E_{\text{I}}$ : C-C 154pm, C-H 112pm  $\therefore E_{\text{I}} = 0$

$E_{\theta}$ :  $\angle \text{CCC} = 111.4^\circ$   $\angle \text{HCH} = 107.5^\circ$  (与 $109^\circ 28'$ 接近)  $\therefore E_{\theta} = 0$

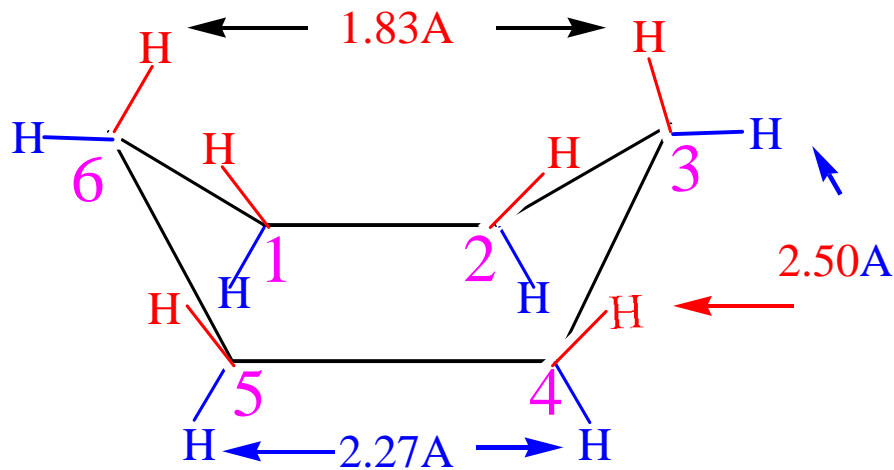
$E_{\phi}$ : 都是交叉式。  $\therefore E_{\phi} = 0$

椅式构象是环己烷的优势构象。

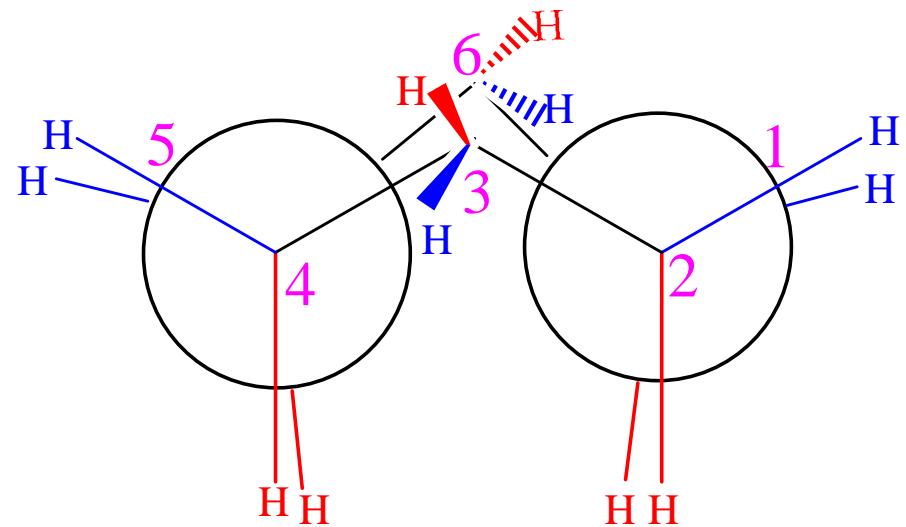


## 2. 环己烷的船式构象

### (1) 环己烷船式 (Boat form) 构象的画法



锯架式



纽曼式

## (2) 环己烷船式构象的特点:

1. 1,2,4,5四个碳原子在同一平面内，3,6碳原子在这一平面的上方。
2. 1,2和4,5之间有两个正丁烷似的全重叠, 1,6、5,6、2,3、3,4之间有四个正丁烷似的邻位交叉。



### (3) 环己烷船式构象的能量分析:

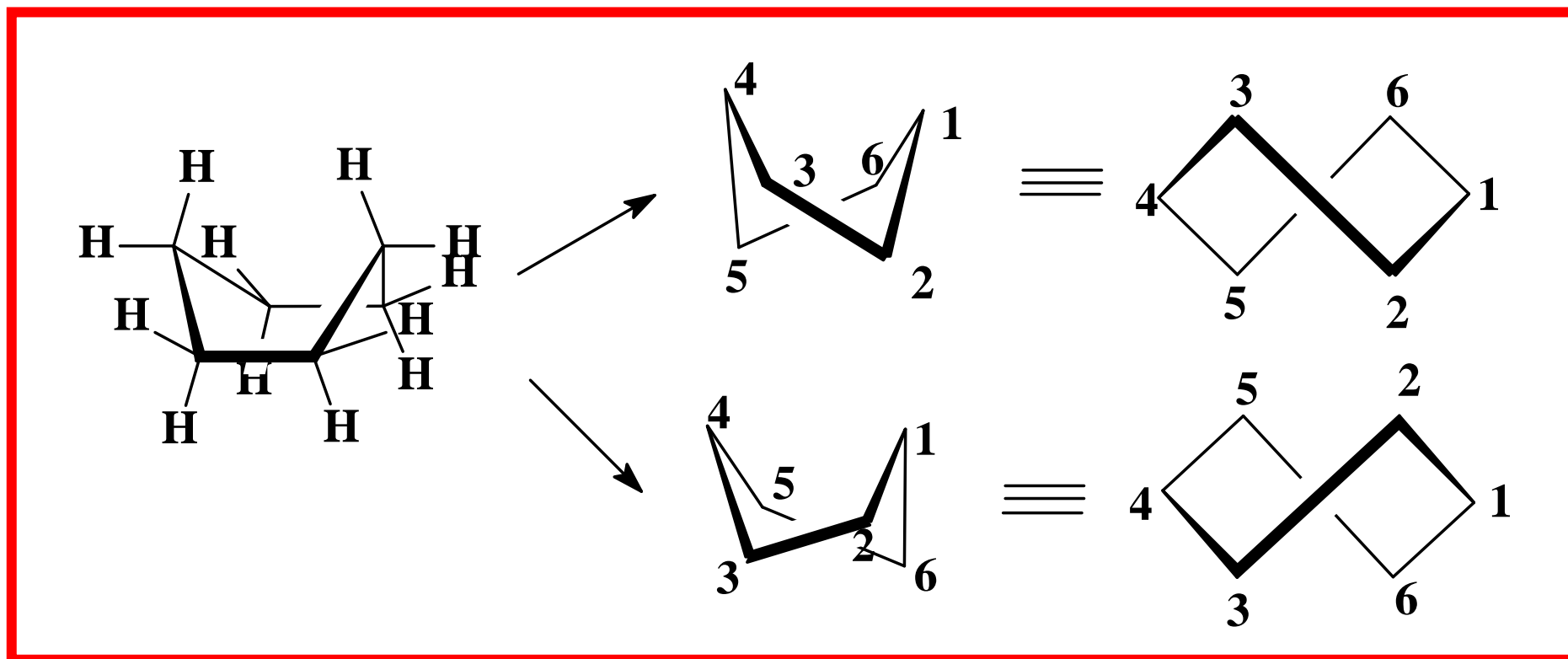
$$\begin{aligned} \text{张力能} &= E_{\text{nb}}(\text{非键作用}) + E_{\text{I}}(\text{键长}) + E_{\theta}(\text{键角}) + E_{\phi}(\text{扭转角}) \\ &= 4 \times 3.8 + 2 \times 22.6 = 60.4 \text{ KJmol}^{-1} \quad (E_{\text{I}} \ E_{\theta} \ E_{\phi} \text{忽略不计}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{船式与椅式的能量差: } & 60.4 - 22.8 = 37.6 \text{ KJmol}^{-1} \\ & (28.9 \text{ KJmol}^{-1}) \end{aligned}$$

构象分布: 环己烷椅式构象 : 环己烷扭船式构象 = 10000 : 1

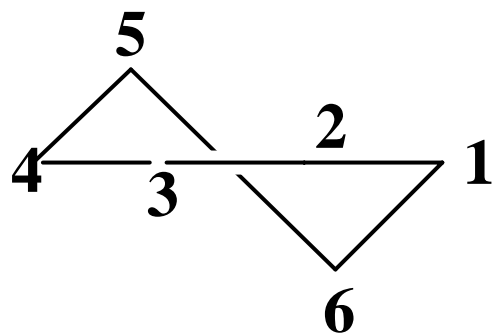


### 3. 环己烷的扭船式构象

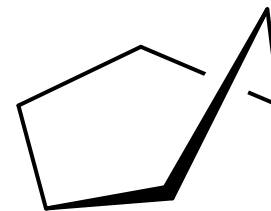


在扭船式构象中，所有的扭转角都是 $30^\circ$ 。

## 4. 环己烷的半椅式构象



三个全重叠  
三个邻交叉

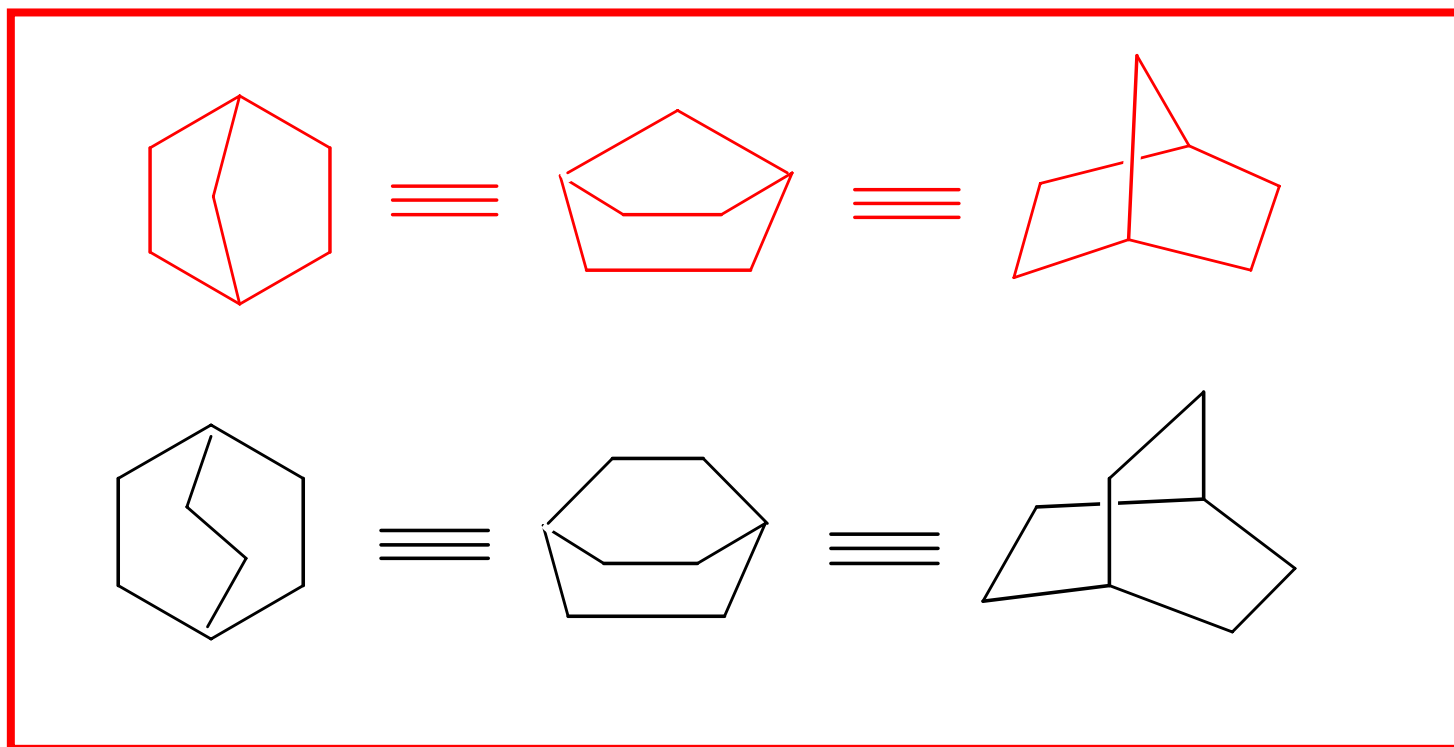


四个全重叠  
两个邻交叉

半椅式构象是用分子力学计算过渡态的几何形象时提出的。

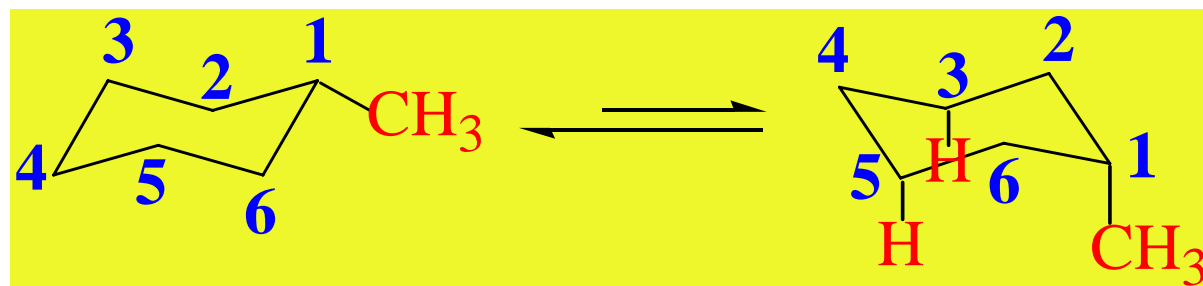


## 只能取船型的环己烷衍生物



## 二 一取代环己烷的构象

甲基环己烷  
椅式构象的  
能量分析



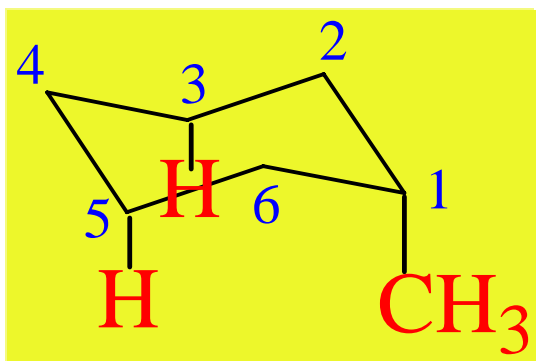
(95%)

CH<sub>3</sub>与 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>键、  
C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>键为对交叉

(5%)

CH<sub>3</sub>与 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>键、  
C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>键为邻交叉

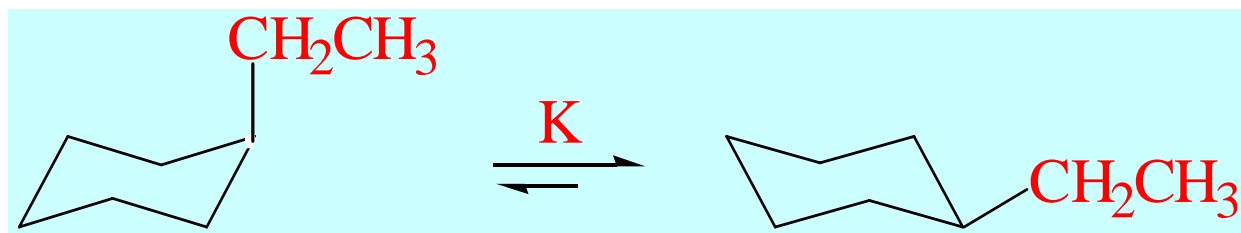
$$\blacktriangle E = 3.8 \text{ KJ / mol}^{-1} \times 2 = 7.6 \text{ KJ / mol}^{-1}$$



CH<sub>3</sub>与C<sub>3</sub>-H、C<sub>5</sub>-H有相互排斥力，这称为1,3-二直立键作用。每个H与CH<sub>3</sub>的1,3-二直立键作用相当于1个邻交叉。

## $\Delta G^\circ$ 与构象分布

$$\Delta G^\circ = E_{\text{e键构象}} - E_{\text{a键构象}} = -RT \ln K \quad K = \frac{\text{e键构象浓度}}{\text{a键构象浓度}}$$



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -7.5 \text{ KJ / mol} = -RT \ln K \\ &= -(8.31 \times 10^{-3} \text{ KJ / mol K}) \times (298 \text{ K}) \ln K \end{aligned}$$

$$K = 20.66 \quad [e] \div [a] = 20.66 \quad [e] = 20.66 [a]$$

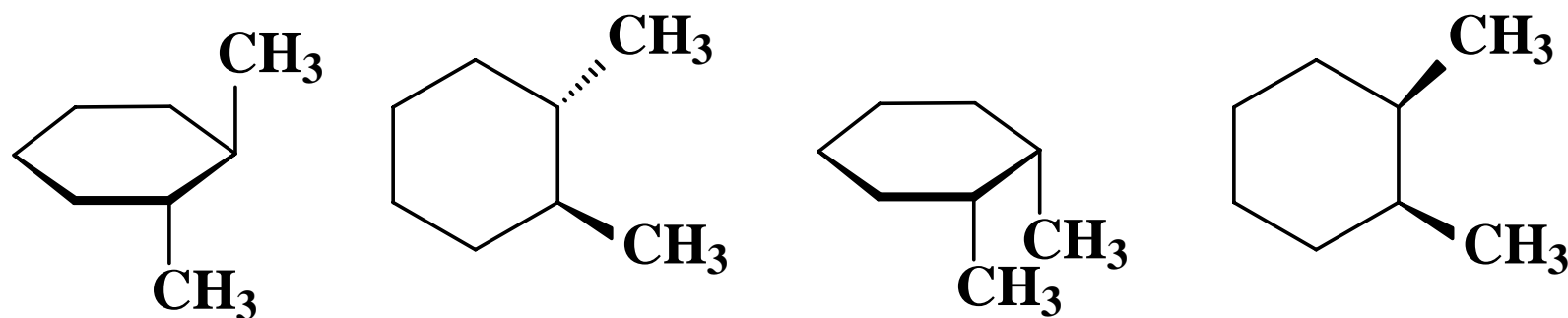
$$e \% = 95.4 \% \quad a \% = 4.6 \%$$

其它化合物的构象分布也可以用同样方法计算。



### 三 二取代环己烷的构象

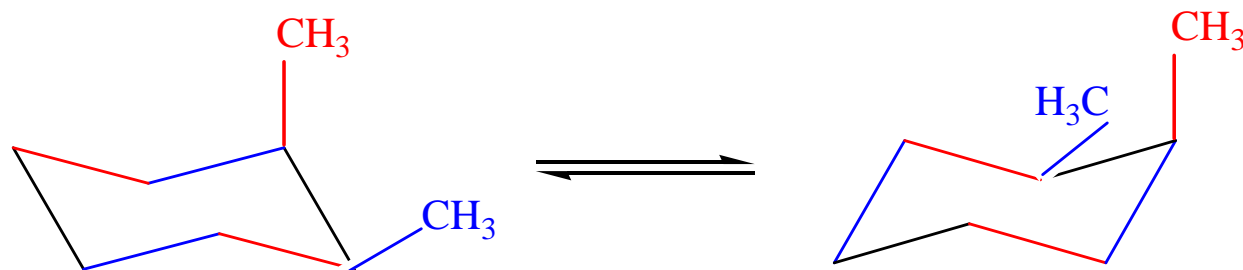
#### 1. 1,2-二取代环己烷



#### 1,2-二取代环己烷的平面表示法

# 1,2-二甲基环己烷构象的能差计算

## 顺1, 2-二甲基环己烷构象的能差计算



对 环 二个1,3-二直立键

二个1,3-二直立键

两个甲基 邻交叉

邻交叉

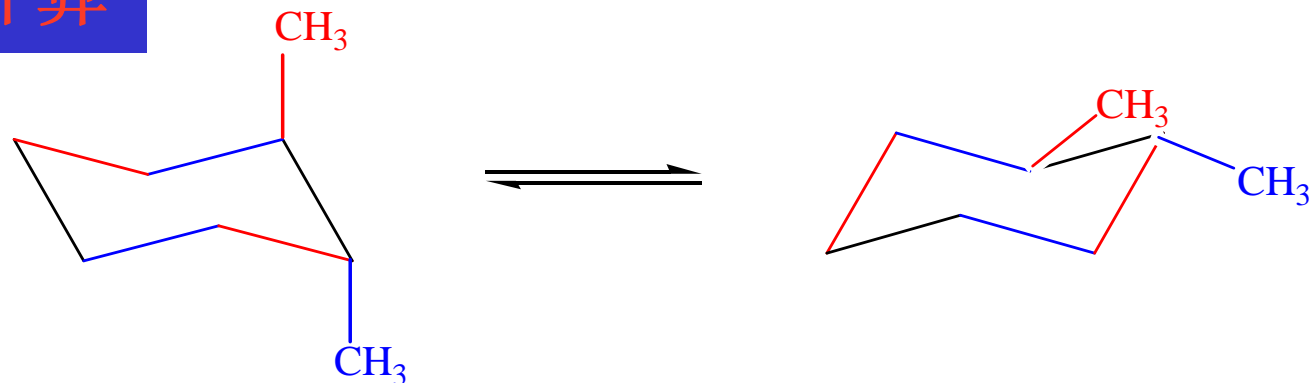
$$E = 3 \times 3.8 = 11.4 \text{KJmol}^{-1}$$

$$E = 3 \times 3.8 = 11.4 \text{KJmol}^{-1}$$

$$\Delta E = 0$$



# 反1,2-二甲基环己烷构象的能差计算



对 环

两个甲基

四个1,3-二直立键

对交叉 (0)

0

一个邻交叉

$$E = 4 \times 3.8 = 15.2 \text{ KJmol}^{-1} \quad E = 3.8 \text{ KJmol}^{-1}$$

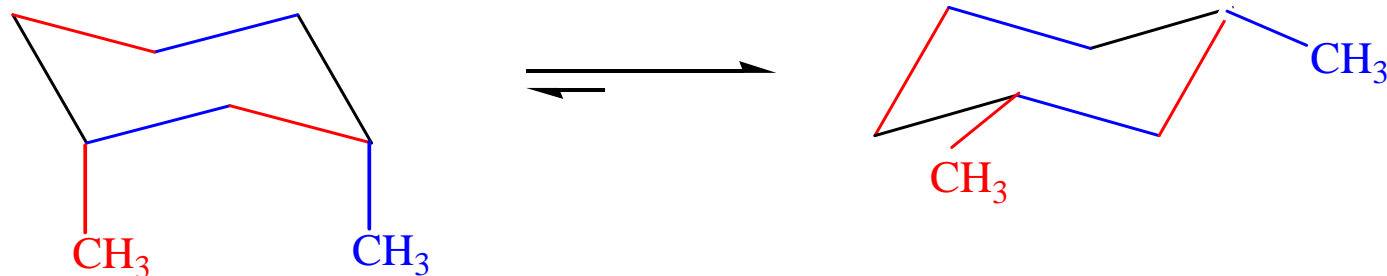
$$\Delta E = (15.2 + 0) - (0 + 3.8) = 11.4 \text{ KJmol}^{-1}$$

既要考虑每个取代基对环的能量影响，也要考虑二个取代基之间有无能量关系。



## 2. 1,3-二甲基环己烷构象的能差计算

顺1,3-二甲  
基环己烷构  
象的能差计  
算



对 环      四个邻交叉      0

两个甲基      有范德华斥力7.6 KJmol<sup>-1</sup>      0

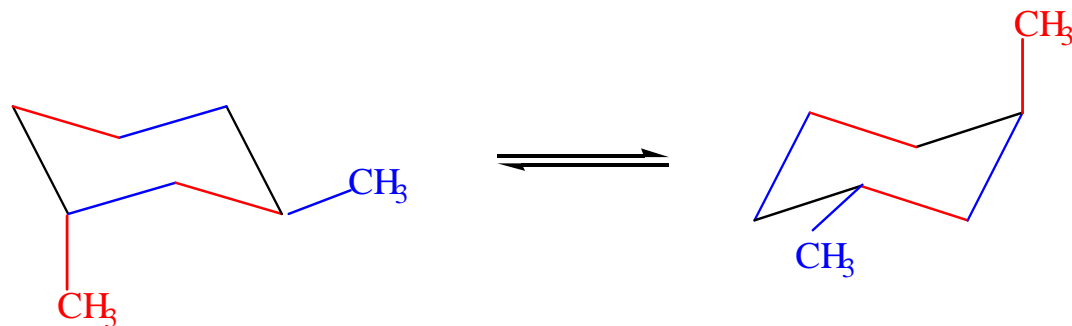
$$E = 4 \times 3.8 + 7.6 = 22.8 \text{ KJmol}^{-1} \quad 0$$

$$\Delta E = 4 \times 3.8 + 7.6 = 22.8 \text{ KJmol}^{-1}$$

一个 1,3 C-CH<sub>3</sub>与 C-CH<sub>3</sub> 的二直立键作用为15.2 KJmol<sup>-1</sup> ,  
二个 1,3 C-CH<sub>3</sub>与 C-H 的二直立键作用为7.6KJmol<sup>-1</sup> 。



## 反1,3-二甲基环己烷构象的能差计算



对 环 二个1,3-二直立键

二个1,3-二直立键

两个甲基 0

0

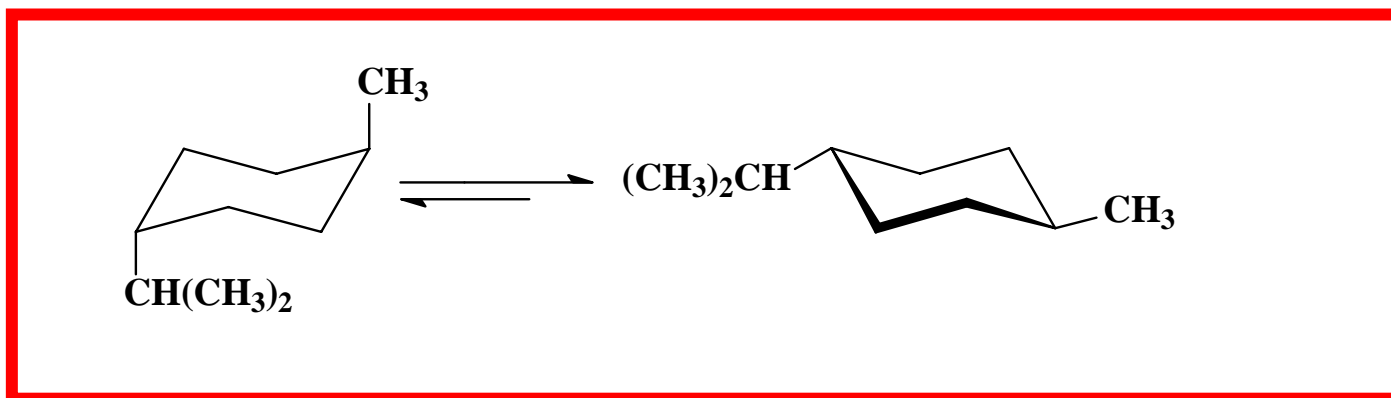
$$\Delta E = 0$$

顺-1,4-二甲基环己烷的能差为0;  
反-1,4-二甲基环己烷的能差为15.2 KJmol<sup>-1</sup>;  
请同学自己计算



### 3. 有二个不同取代基的环己烷衍生物

#### (1). 反-1-甲基-4-异丁基环己烷



异丙基的能差



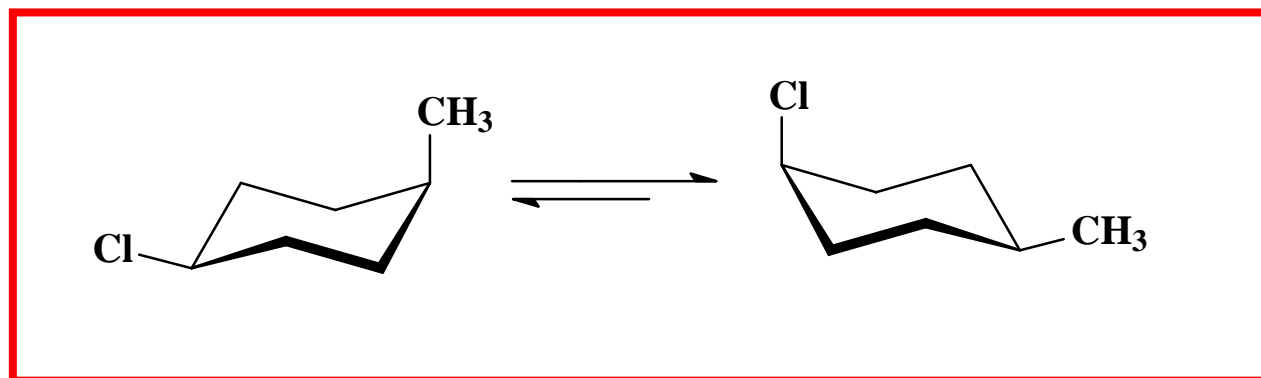
$$\Delta E = 8.8 + 7.1 = 15.9 \text{ KJ / mol}$$



甲基的能差



## (2). 顺-1-甲基-4-氯环己烷



甲基的能差



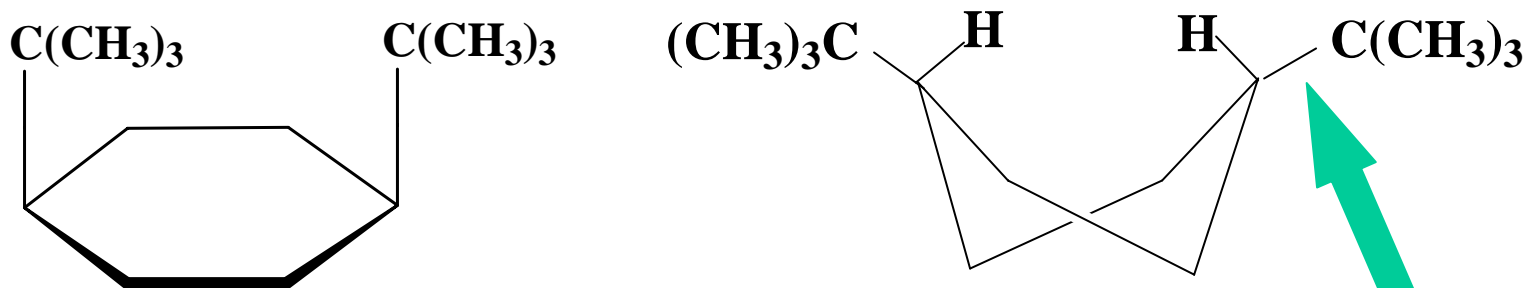
$$\Delta E = 7.1 - 1.7 = 5.4 \text{ KJ / mol}$$



氯的能差



### (3). 顺-1,4-二(三级丁基)环己烷



扭船式

太大的取代基要尽量避免取a键。



## 两个规则

### Hassel规则

带有**相同基团**的多取代环己烷，如果没有其它因素的参与，那末在两个**构象异构体**之间，总是有**较多取代基取e键向位**的构象为优势构象。

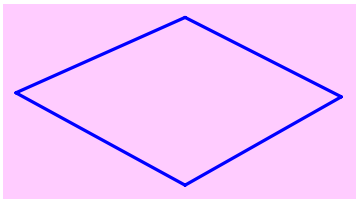
### Barton规则

带有**不同基团**的多取代环己烷，如果没有其它因素的参与，那末其优势构象总是趋向于使**作用最强的和较强的基团尽可能多地取e键的向位**。

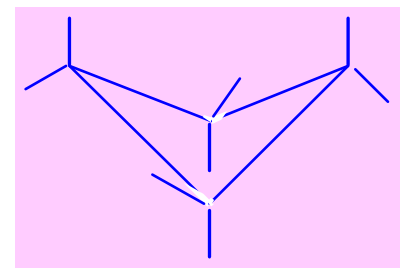
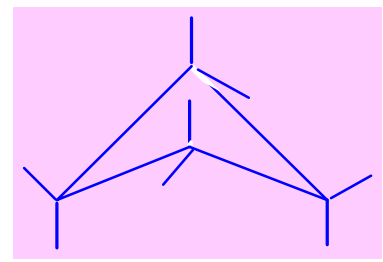
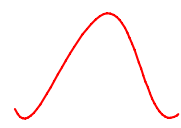


## 四 其它环的构象

四元环



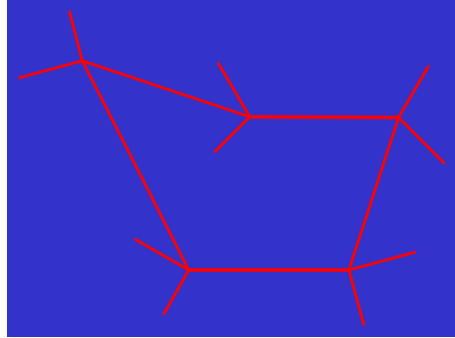
平面式



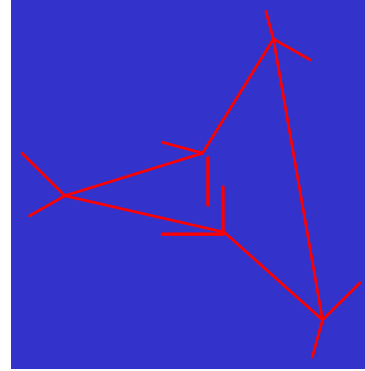
折叠式

转换能量  $\Delta E = 6.3 \text{ KJmol}^{-1}$

五元环



信封式

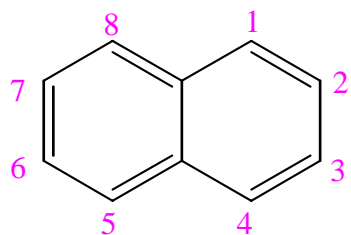


半椅式

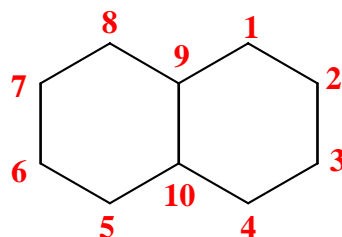


# 五 十氢合萘的构象

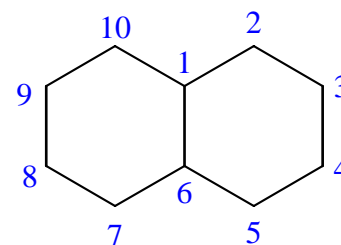
## 1. 名称



萘  
**naphthalene**

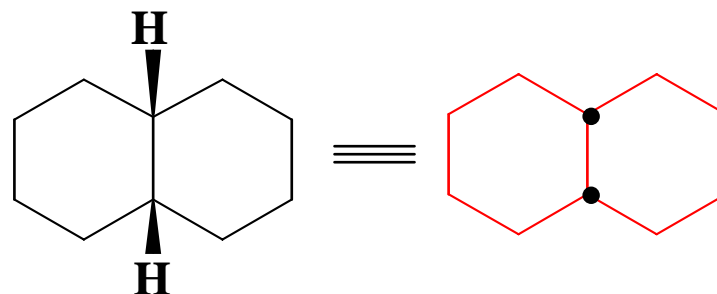


十氢合萘（普通名）  
**Decahydronaphthalene**

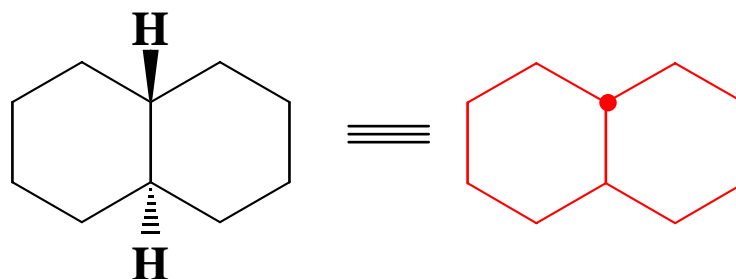


二环[4.4.0]癸烷（学名）

## 2. 顺十氢合萘平面表示法

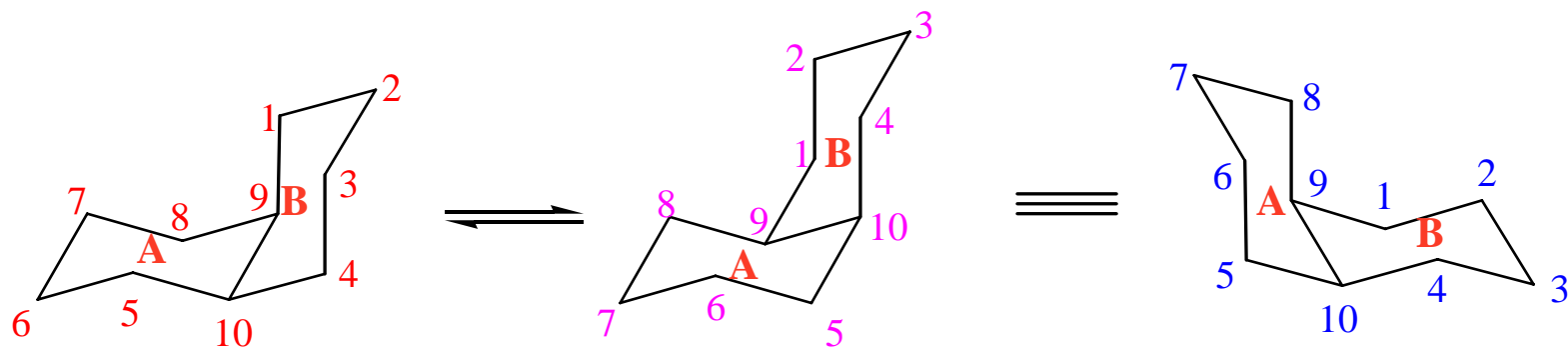


## 3. 反十氢合萘平面表示法



## 4. 十氢合萘的构象表示和能量计算

### (1) 顺十氢合萘



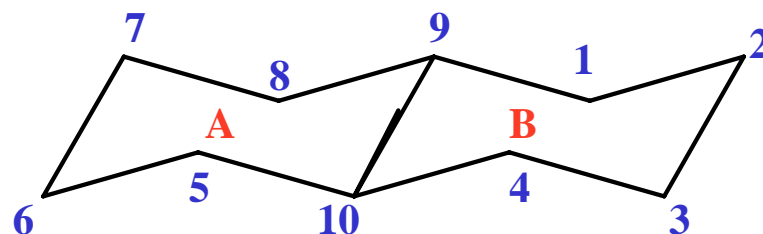
### 一对构象转换体

(A) 环：有两个取代基，产生一个邻交叉。C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>对A产生两个1,3-二直立键。

(B) 环：有两个取代基，产生一个邻交叉。C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>对B产生两个1,3-二直立键。

归纳：其中有两个1,3-二直立键重合，所以实际上有三个1,3-二直立键。

## (2) 反十氢合萘



(A) 环：有两个取代基，产生一个邻交叉。

(B) 环：有两个取代基，产生一个邻交叉。

顺式比反式能量高  $3 \times 3.8 = 11.4 \text{KJ} / \text{mol}$

