

第二章 烷烃和环烷烃 (2)

主要内容

- ◆ 环烷烃的分类和命名
- ◆ 环丙烷的结构
- ◆ 环己烷的构象
- ◆ 取代环己烷的构象及其相对稳定性
- ◆ 三元和四元环状化合物的化学活性

一. 环烷烃(cycloalkane)的分类和命名

环烷烃的分类

按环的
个数

单环
二环
多环

桥环烃
螺环烃

按环的
大小

小环: 3, 4个C

普通环: 5-7个C

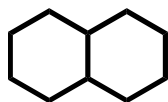
中环: 8-11个C

大环: 12个C以上



通式: C_nH_{2n}

(单)环烷烃

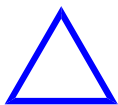


桥环烃



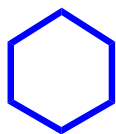
螺环烃

普通环烷烃的命名



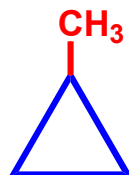
环丙烷

cyclopropane



环己烷

cyclohexane

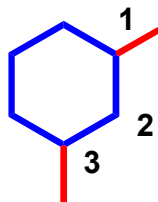


甲基环丙烷

methyl-
cyclopropane

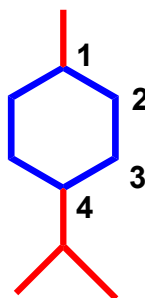
➤ 以环为母体，名称用“环”（英文用“cyclo”）开头。

➤ 环外基团作为环上的取代基



1, 3-二甲基环己烷

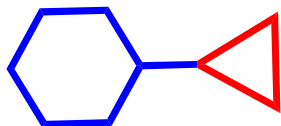
1, 3-dimethyl-
cyclohexane



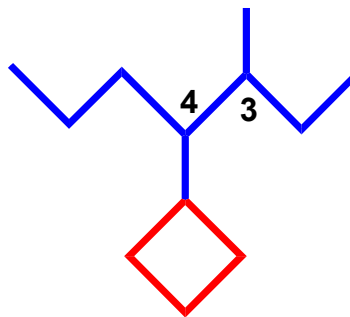
1-甲基-4-异丙基环己烷

1-isopropyl-4-
methylcyclohexane

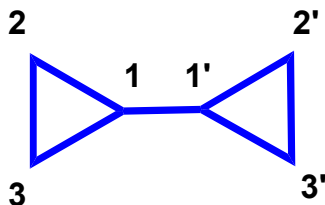
➤ 取代基位置数字取最小



环丙基环己烷
cyclopropylcyclohexane



3-甲基-4-环丁基庚烷
4-**cyclobutyl**-3-methylheptane

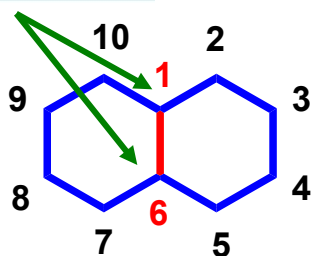


联环丙烷
bicyclopropane

- 环可作为取代基
(称环×基)
- 相同环连结时，可用词头“联”开头。

桥环烃 (Bridged hydrocarbon) 的命名

桥头碳原子



十氢萘

桥头间的碳原子数
(用"."隔开)

环的数目

组成桥环的
碳原子总数

二环[4. 4. 0]癸烷

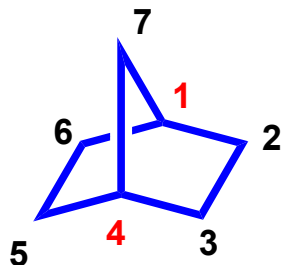
bicyclo[4. 4. 0]decane

桥头碳：几个环共用的碳原子，

环的数目：断裂二根C—C键可成链状烷烃为二环；断裂三根C—C键可成链状烷烃为三环

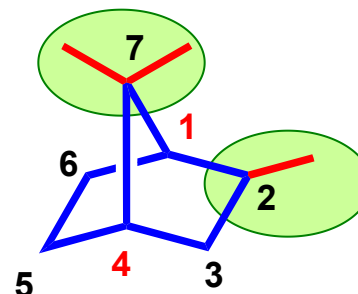
桥头间的碳原子数：不包括桥头C，由多到少列出

环的编号方法：从桥头开始，先长链后短链



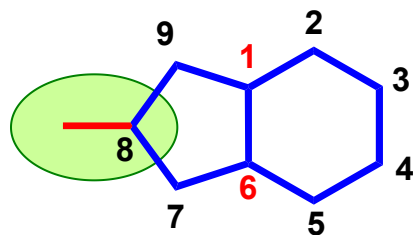
二环[2. 2. 1]庚烷

bicyclo[2. 2. 1]heptane



2, 7, 7-三甲基二环[2. 2. 1]庚烷

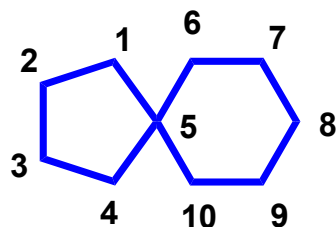
2, 7, 7-trimethylbicyclo
[2. 2. 1]heptane



8-甲基二环[4. 3. 0]壬烷

8-methylbicyclo[4. 3. 0]nonane

螺环烃 (spiro hydrocarbon) 的命名

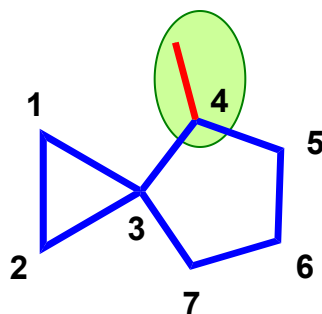


螺[4. 5]癸烷

spiro[4. 5]decane

除螺C外的碳原子数
(用"."隔开)

组成桥环的
碳原子总数



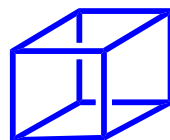
4-甲基螺[2. 4]庚烷

4-methylspiro[2. 4]heptane

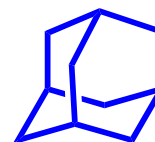
- 编号从小环与螺原子相邻的C原子开始
- 取代基数目取最小

环烷烃的其它命名方法：

➤ 按形象命名

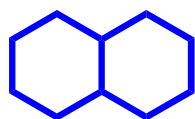


立方烷
cubane

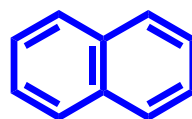
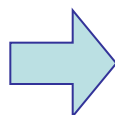


金刚烷
adamantane

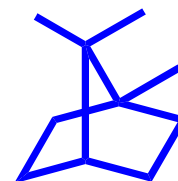
➤ 按衍生物命名



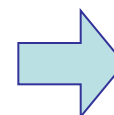
十氢萘
Decahydro-
naphthalene



萘
naphthalene



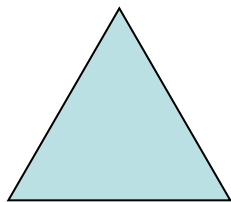
莰烷
camphane



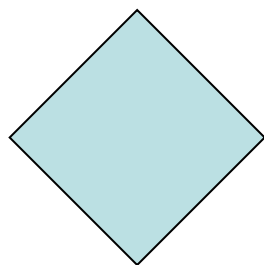
2-莰酮 (樟脑)
camphor

二. 环丙烷的结构

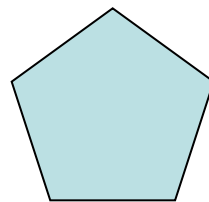
“张力学说”：假设环是共平面正多边形



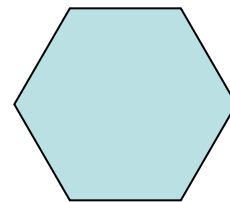
60°



90°



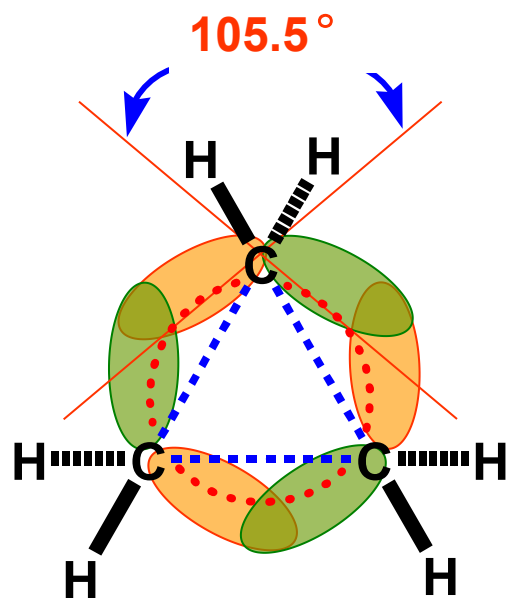
108°



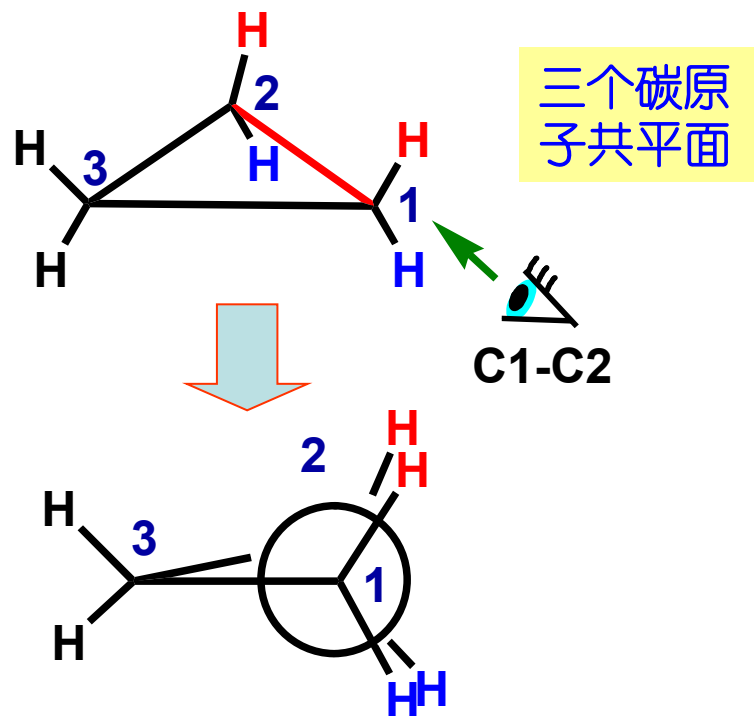
120°

“张力学说”认为：在不同的环中，C-C之间的夹角小于或者大于正四面体所要求的 109.5° ，环中的C-C键的键角变形就会产生张力；键角的变形程度越大，张力越大。

环丙烷的真实结构



角张力 (angle strain) :
环的角度与sp³轨道夹角差别引起的张力



Newman投影式

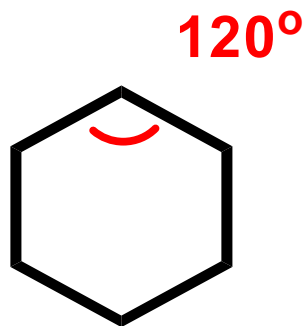
所有C-H 键均为
重叠式构象, 有
扭转张力

三. 环己烷的构象

■ 环己烷不是平面型分子

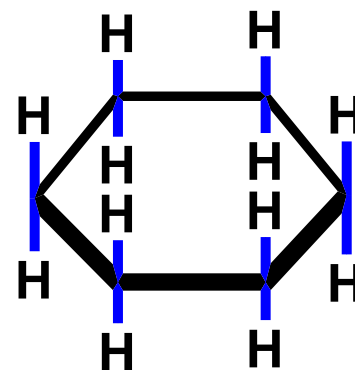
如果环己烷的 6 个碳原子在同一平面上:

- 将有角张力
- 将有扭转张力



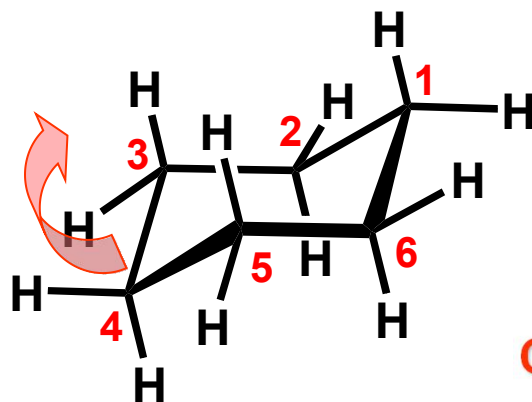
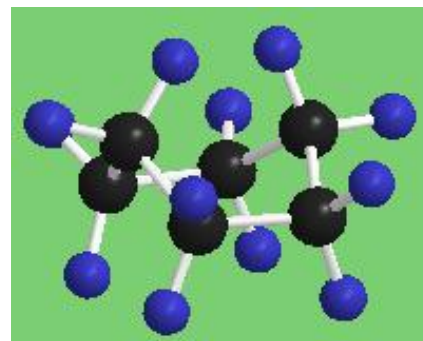
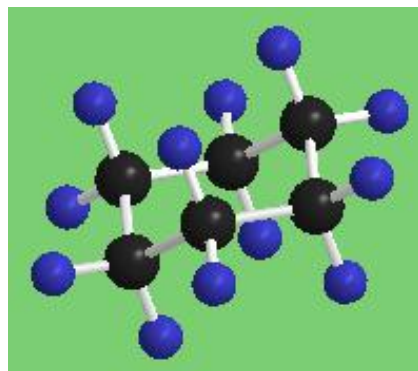
120°

偏离 109.5°

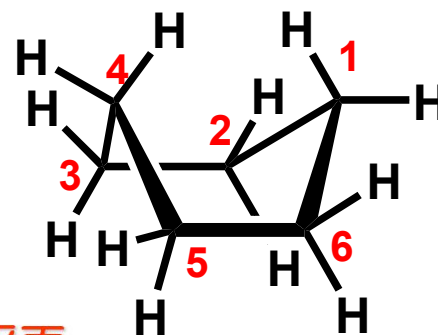


C-H 重叠

■ 环己烷碳架是折叠的



椅式构象 (chair form)

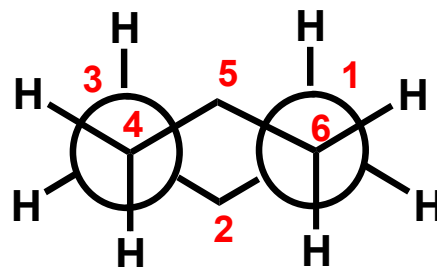
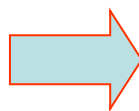
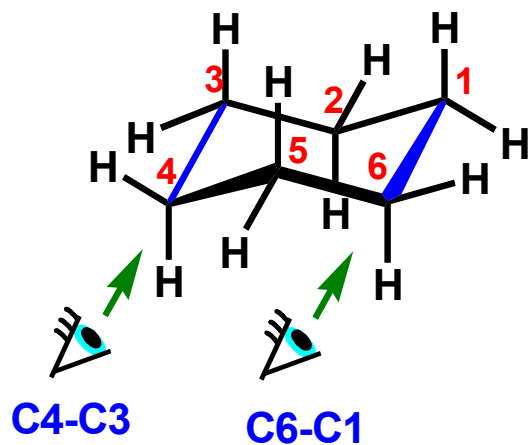


船式构象 (boat form)

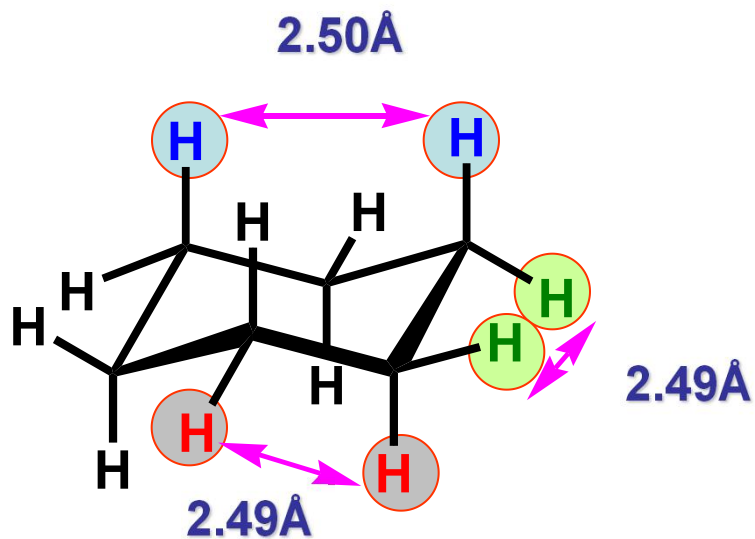
C2, C3, C5, C6 共平面

两者互为构象异构体

椅式构象

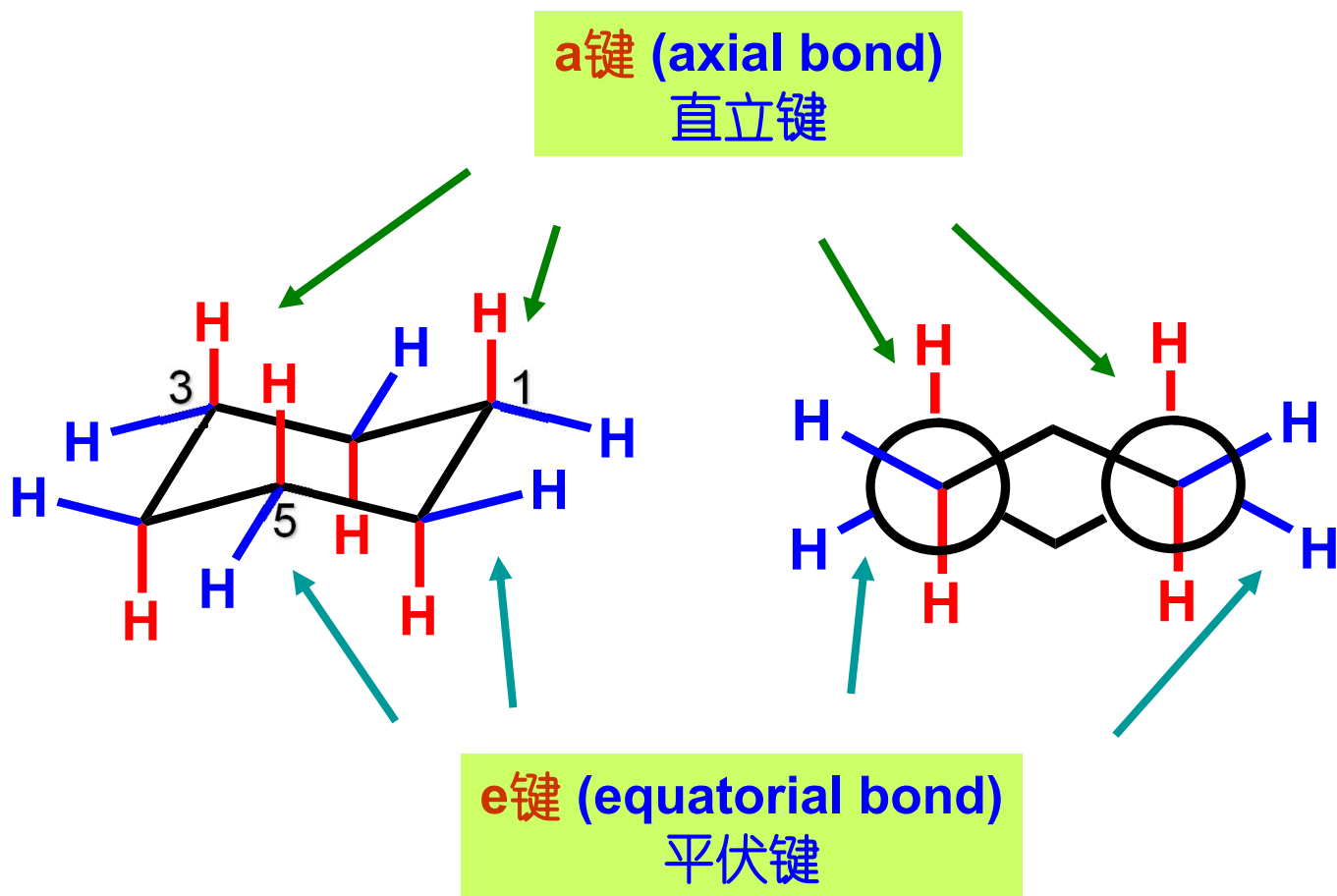


交叉式



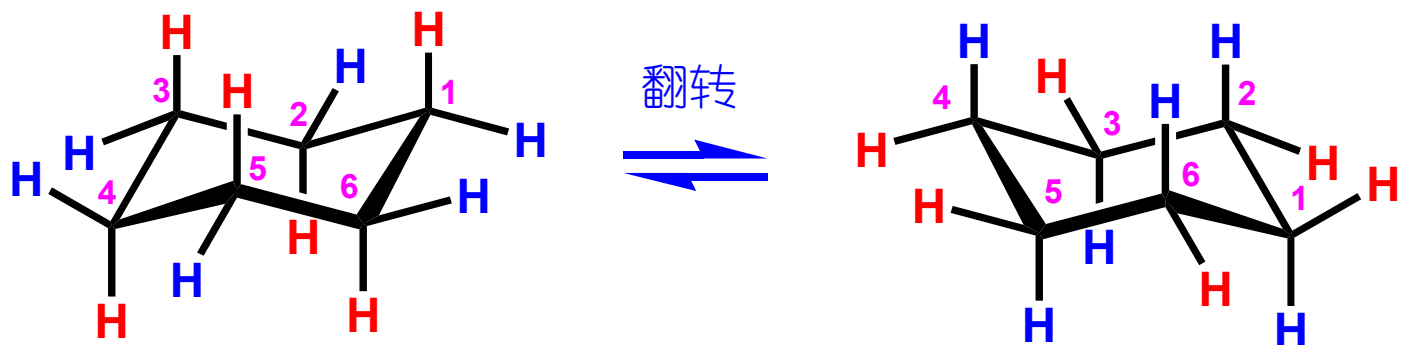
H~H之间距离均
大于H的Van der
Waal's半径之和
(2.40Å)

- C1, C3, C5原子共平面，C2, C4, C6原子共平面。
- 两种类型C-H键。

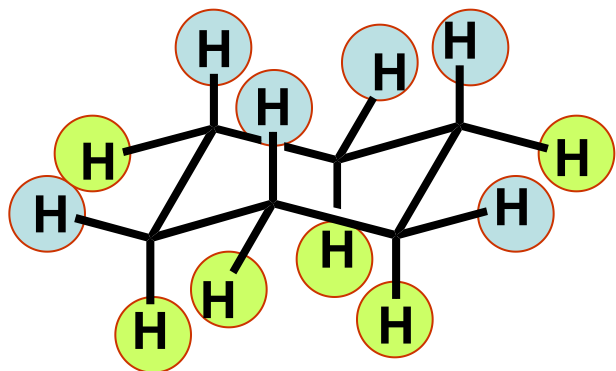


● a键和e键的相互转换

翻转后,原来的a键转变为e键,而e键转变为a键

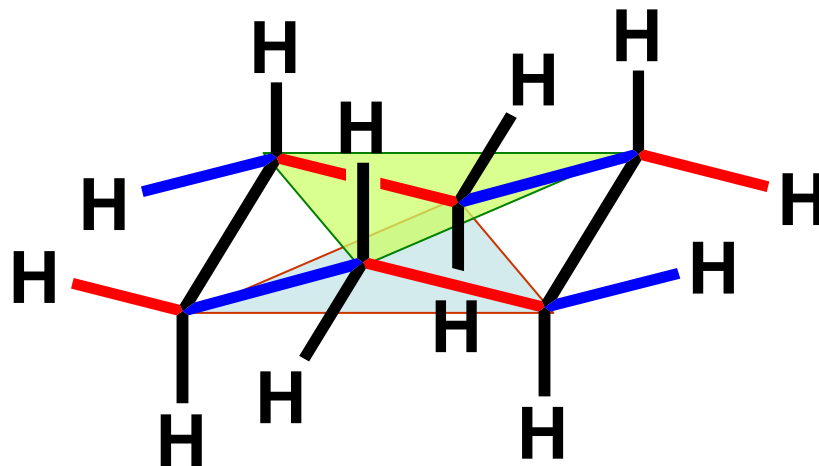


● 椅式构象中C-H键的顺反关系



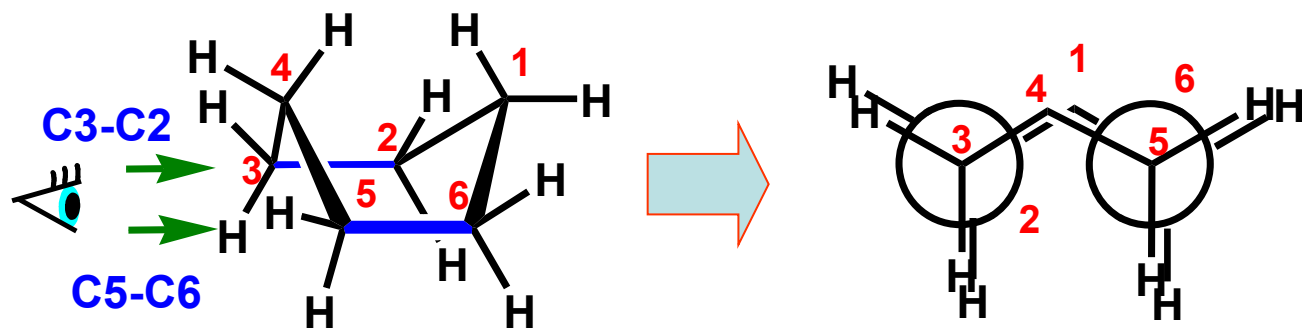
- 相邻碳上的a键和e键为顺式
- 两个相邻的a键 (或e键) 为反式

●环己烷椅式构象的画法

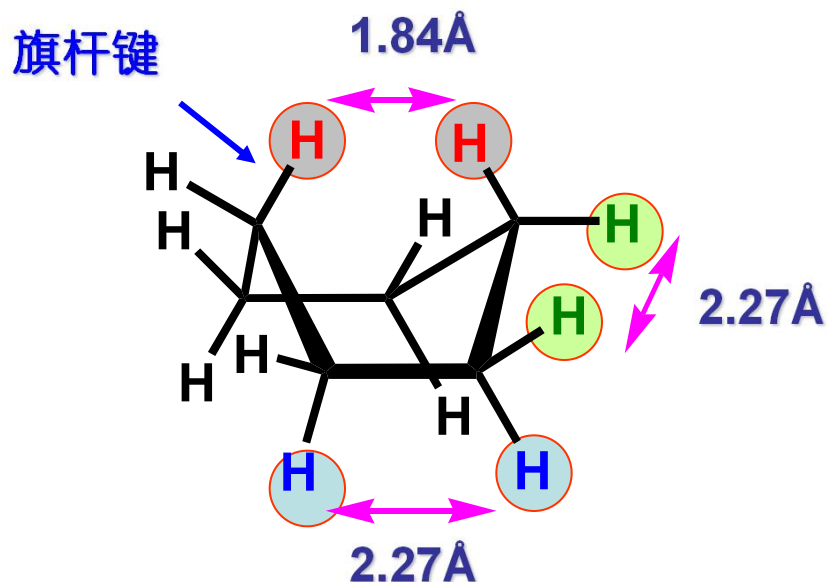


- 相间的两根键相互平行 (画 Z 字形)
- 六个碳原子交替分布在两个平面上
- 每个碳均有一根C-H键在垂直方向，上平面的垂直向上画，下平面的垂直向下画
- 其它C-H键分别斜向左 (左边的三个) 或斜向右 (右边的三个)，且上下交替

船式构象



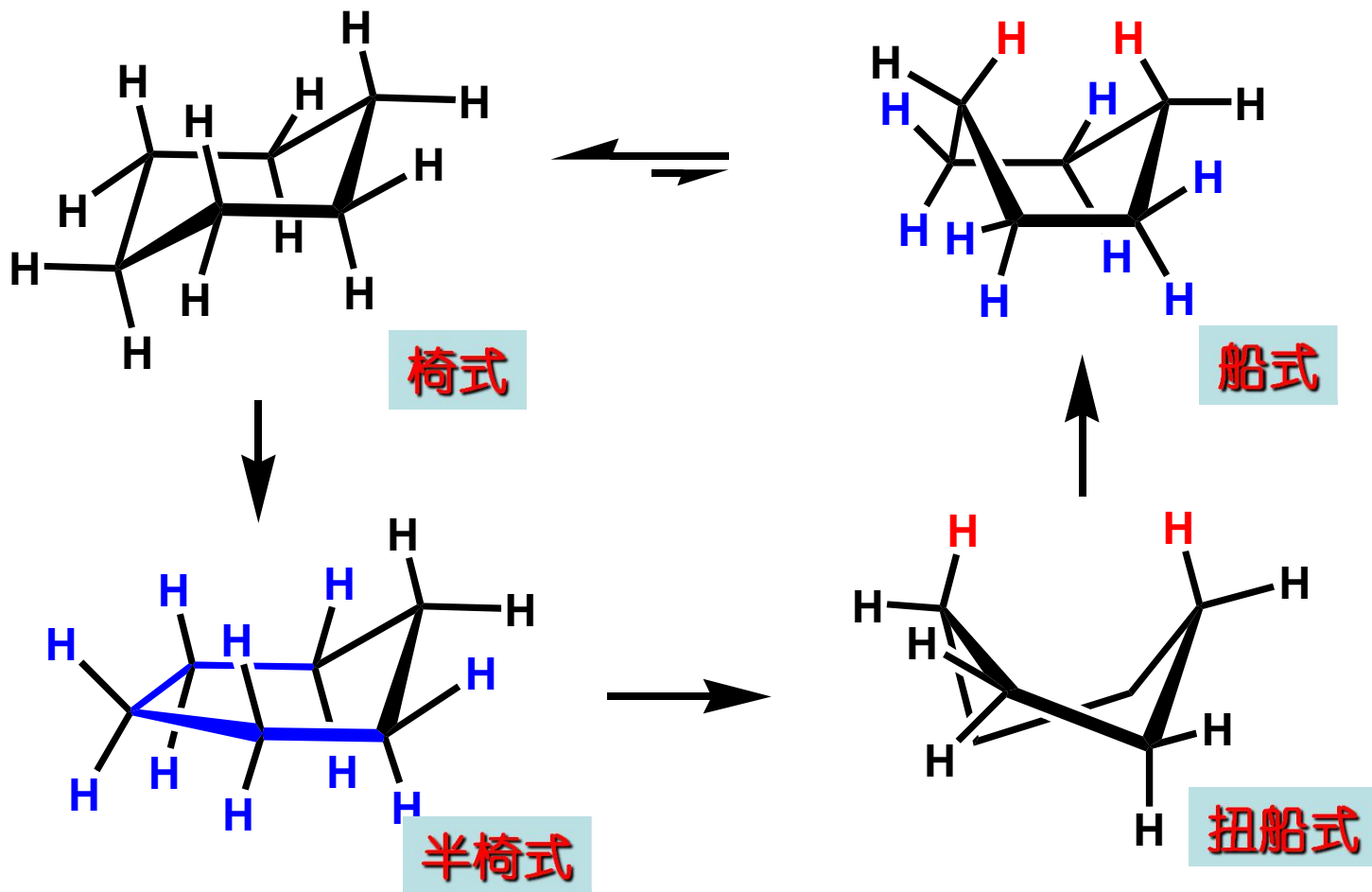
重叠式
(有扭转张力)

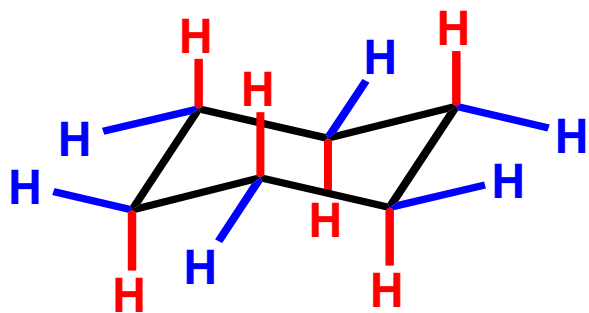


有几组H~H之间距离均小于H的Van der Waal's半径之和 (2.40Å)，产生非键张力。

四. 取代环己烷的构象分析

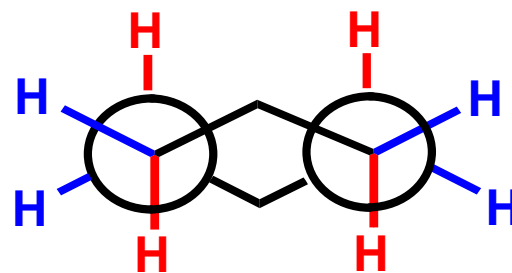
■ 复习：环己烷的构象



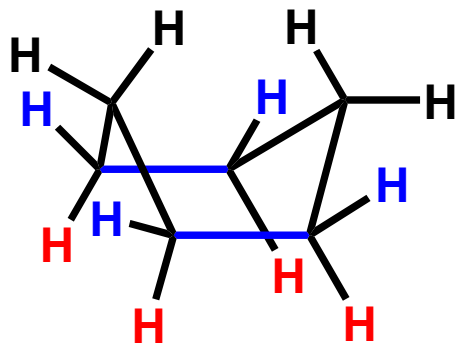


a 键 和 e 键

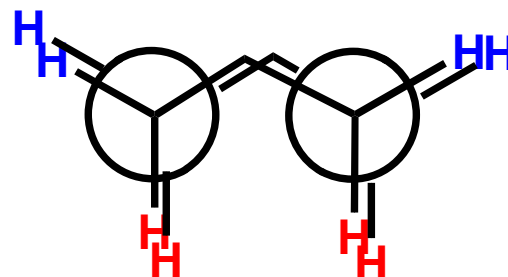
椅式



Newman投影式



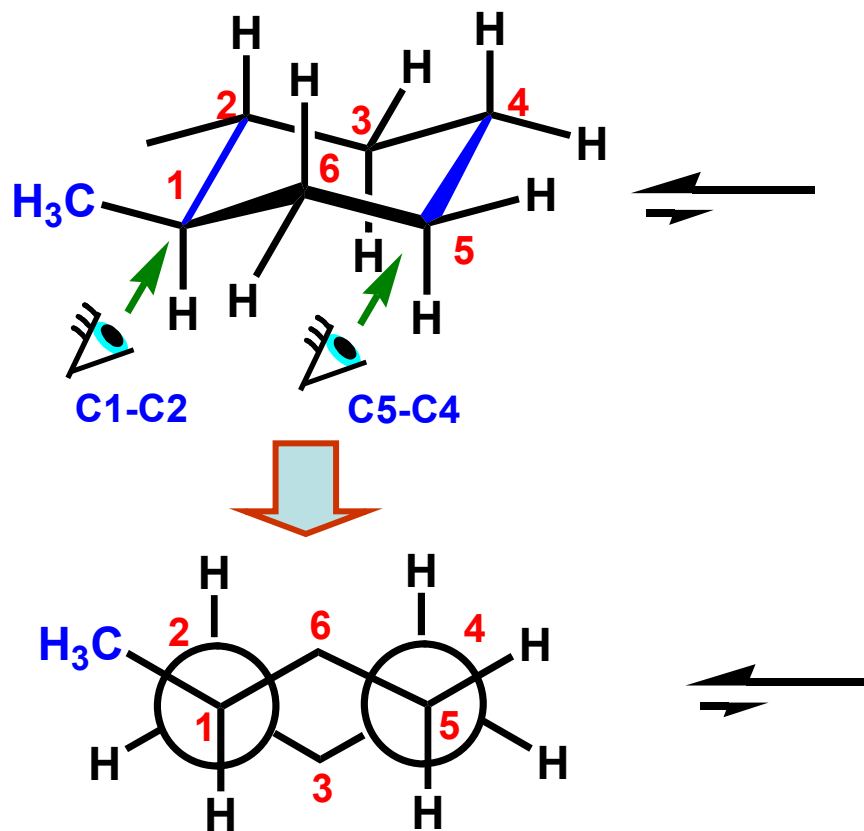
船式



1. 单取代环己烷的构象分析

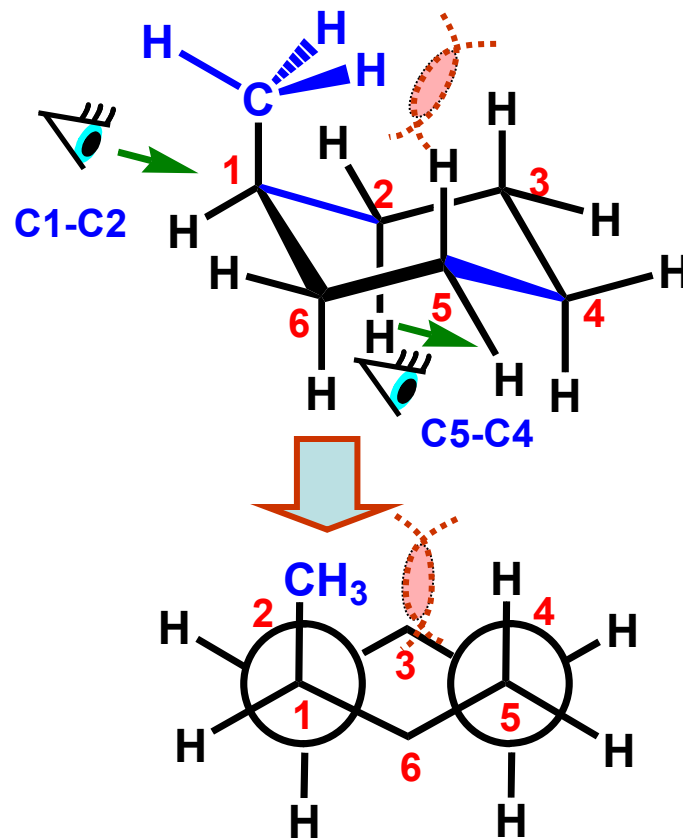
● 甲基环己烷的构象

1, 3-竖键作用



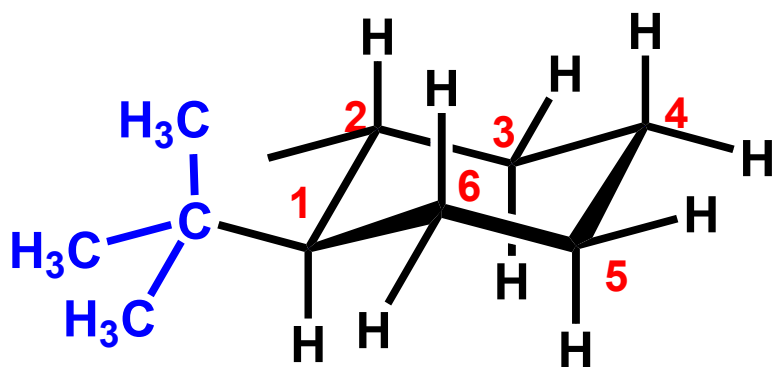
CH₃与C3为对位交叉

优势构象，室温时占95%



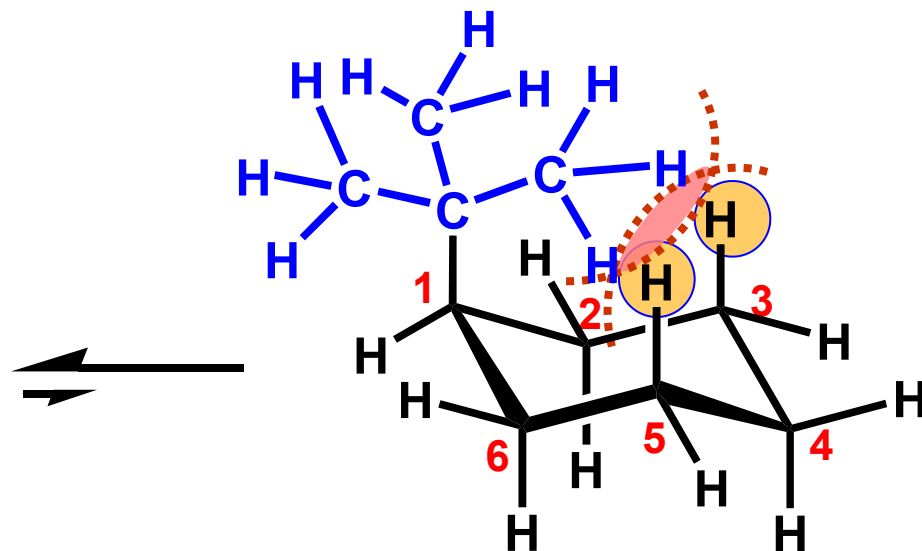
CH₃与C3为邻位交叉

叔丁基环己烷的构象



优势构象

室温：99.99%

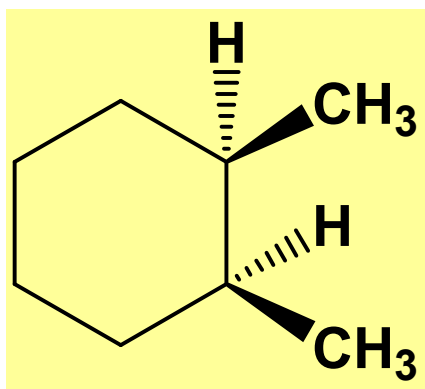


1, 3-竖键作用非常大

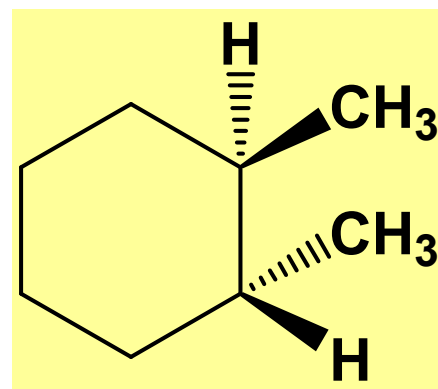
结论：对于单取代环己烷，优势构象是使取代基处于e键位置。

含有碳环化合物的顺反异构

把碳环化合物的环近似地看成一个平面，连在环上的两个基团如果在环同侧，称之为**顺 (cis)**；如果在环异侧，称之为**反 (trans)**。



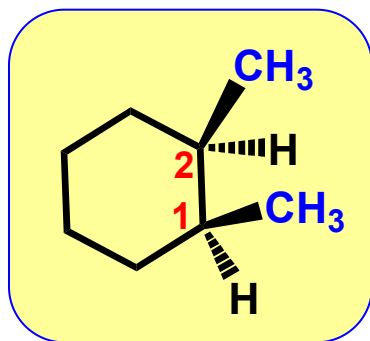
顺-1, 2-二甲基环己烷
cis-1, 2-二甲基环己烷



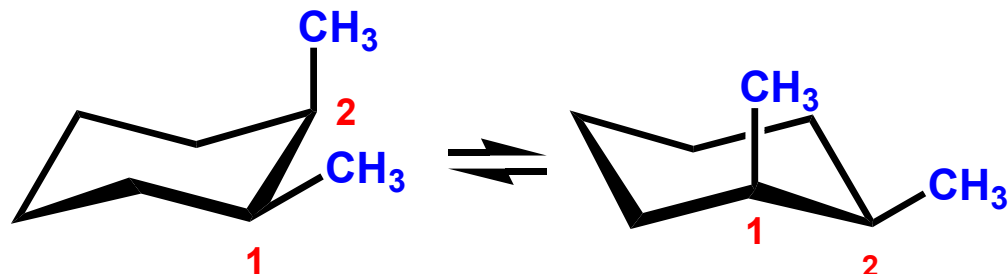
反-1, 2-二甲基环己烷
trans-1, 2-二甲基环己烷

2. 二取代环己烷的构象分析

- **cis**-1, 2-二甲基环己烷



1, 2-cis

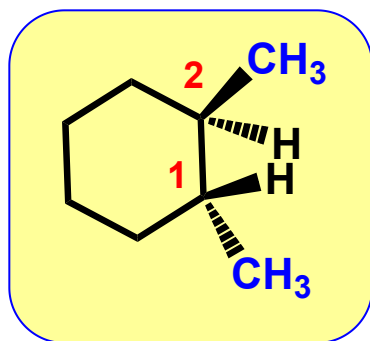


e, a-

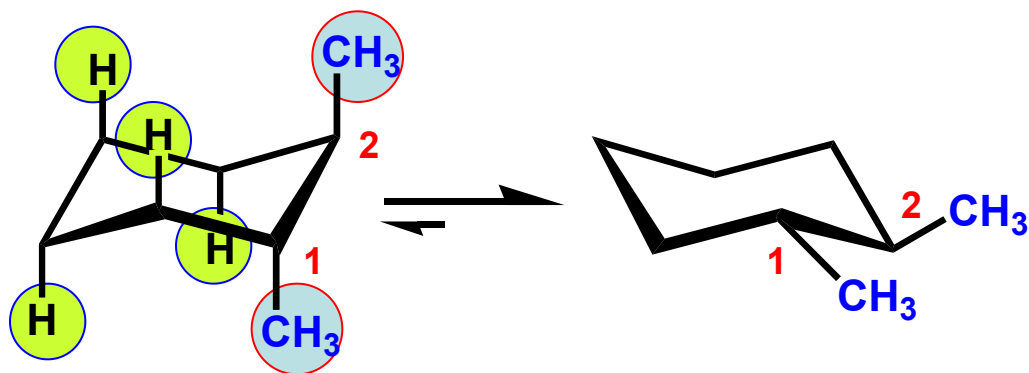
能量相等

a, e-

- **trans**-1, 2-二甲基环己烷



1, 2-trans



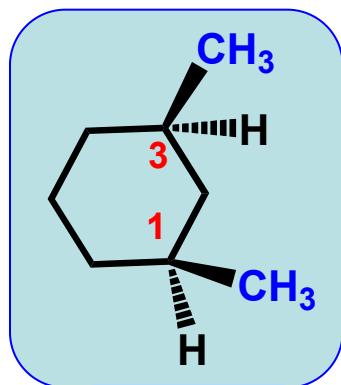
a, a-

有1.3-竖键作用

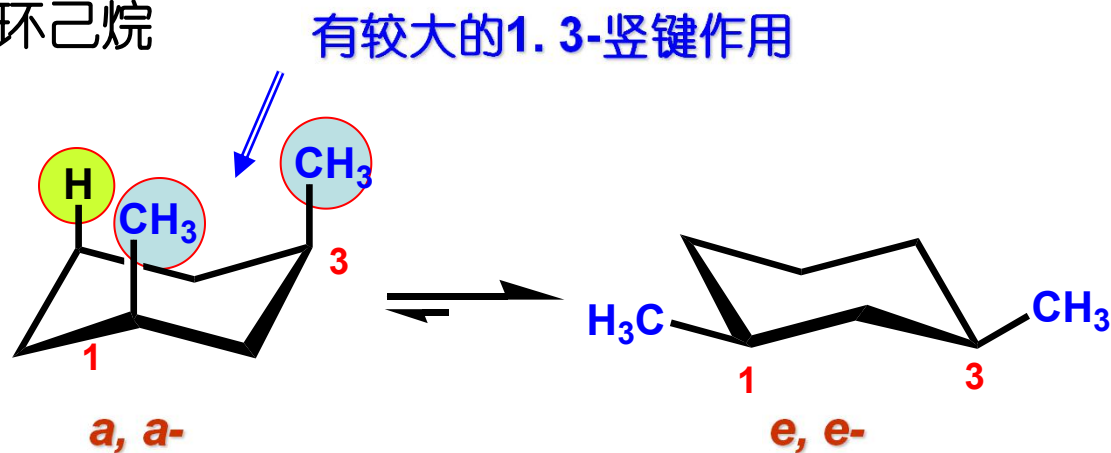
e, e-

优势构象

● **cis**-1, 3-二甲基环己烷

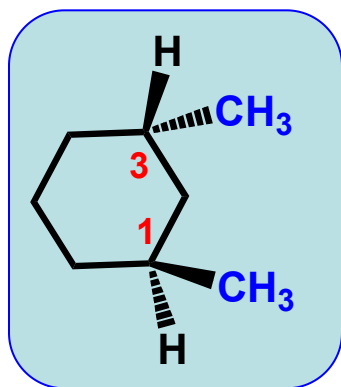


1, 3-cis

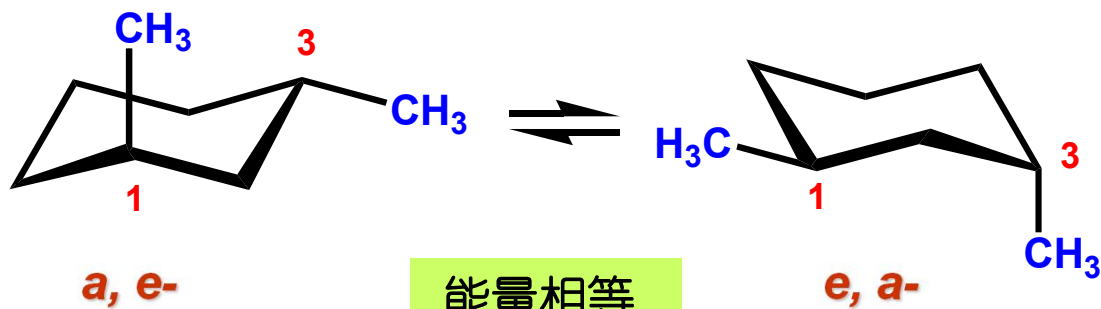


优势构象

● **trans**-1, 3-二甲基环己烷

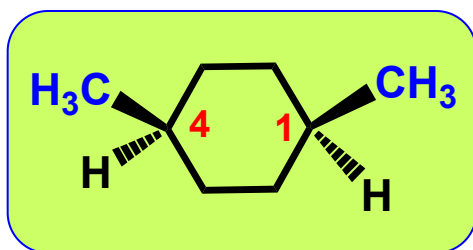


1, 3-trans

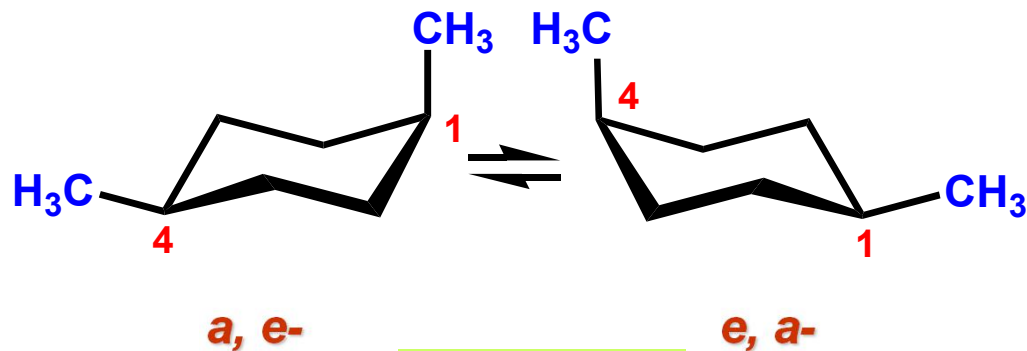


能量相等

● **cis**-1, 4-二甲基环己烷

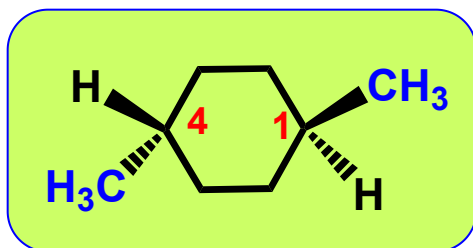


1, 4-cis

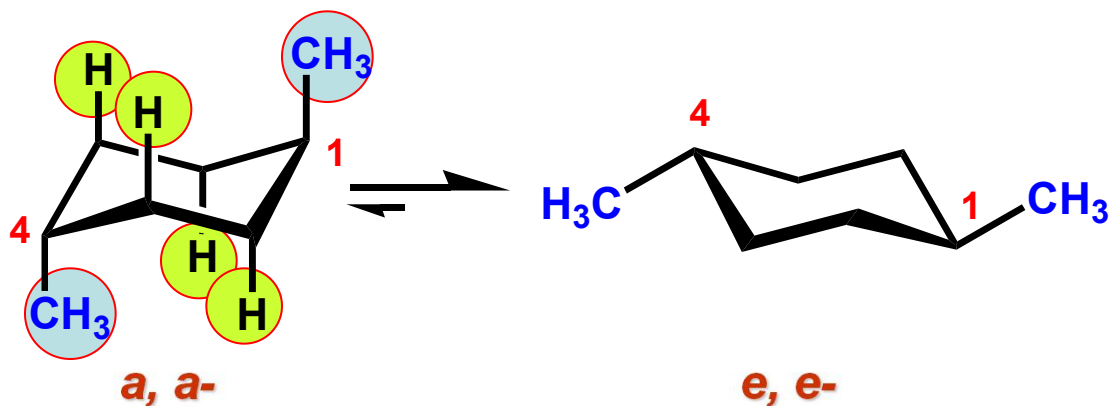


能量相等

● **trans**-1, 4-二甲基环己烷



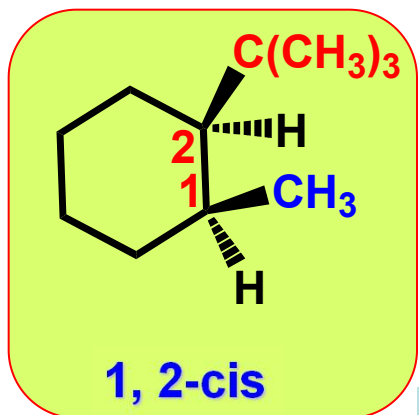
1, 4-trans



有1. 3-竖键作用

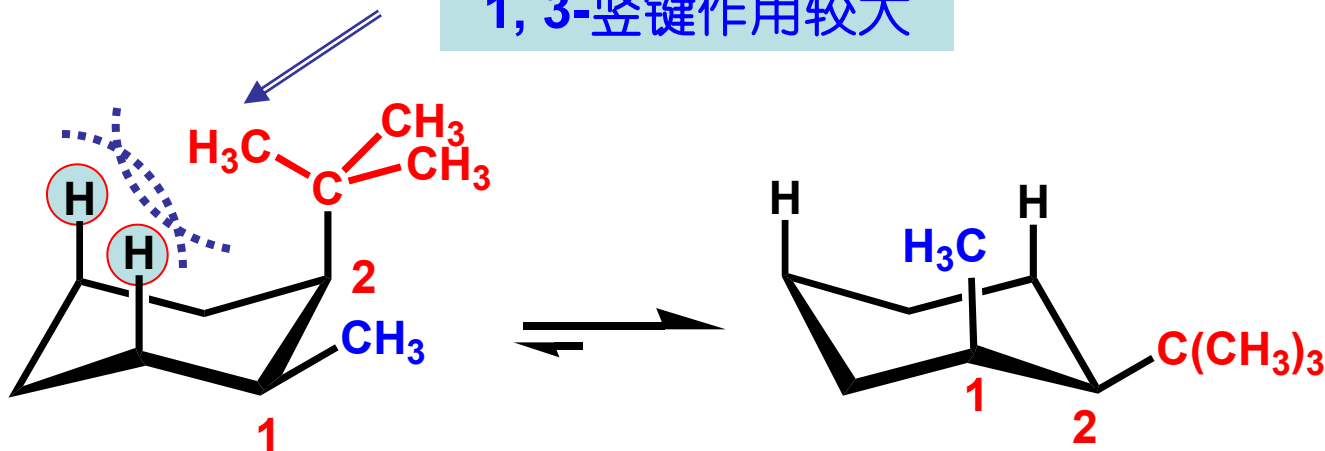
优势构象

- 不同基团二取代环己烷



结论：对于多取代环己烷，
尽量使取代基更多的处于e键；
若有不同取代基，尽量使大
基团占据 e 键。

1, 3-竖键作用较大



优势构象

五. 环烷烃的化学性质

■ 环的大小与稳定性

稳定性

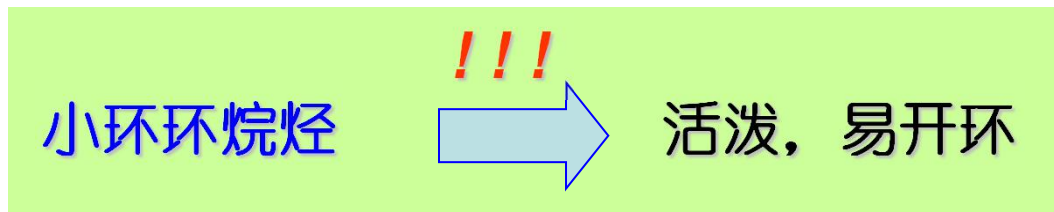
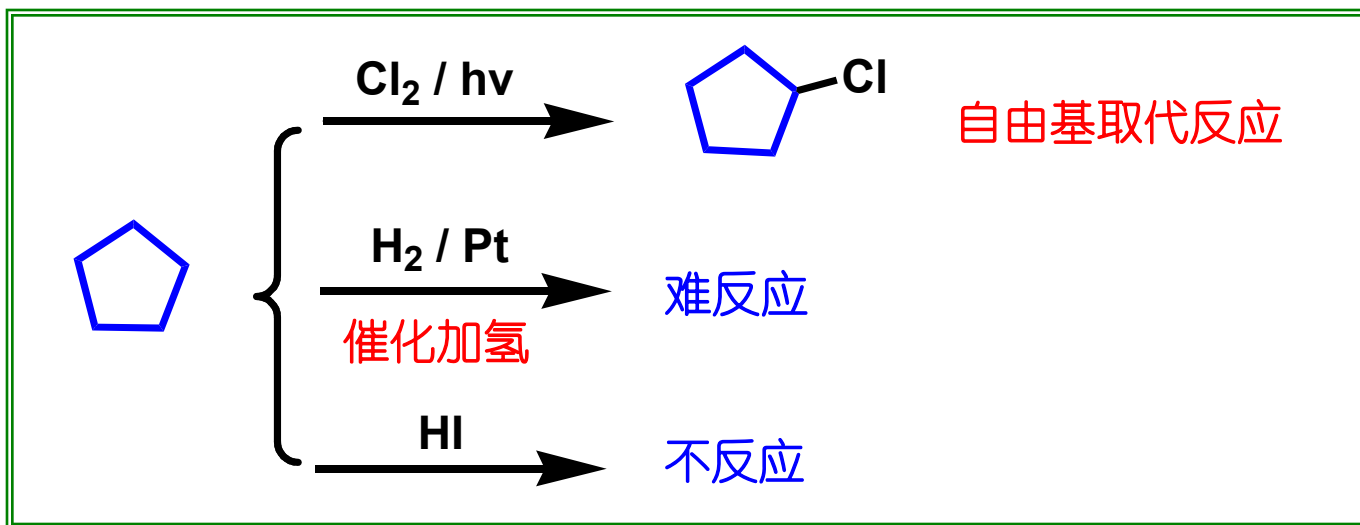
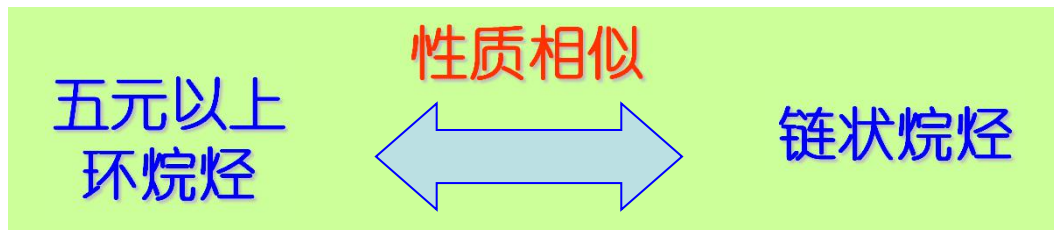
普通环 > 中环 > 小环

环烷烃的燃烧热数据

每个CH ₂ 的燃烧热 (KJ/mol)				每个CH ₂ 的燃烧热 (KJ/mol)			
小 环	C ₃	环丙烷	697.1	中 环	C ₈	环辛烷	663.8
	C ₄	环丁烷	686.1			环壬烷	664.6
普 通 环	C ₅	环戊烷	664.0		C ₁₁	环癸烷	663.6
		环己烷	658.6	大 环	C ₁₂	环十四烷	658.6
	C ₇	环庚烷	662.4			环十五烷	659.0

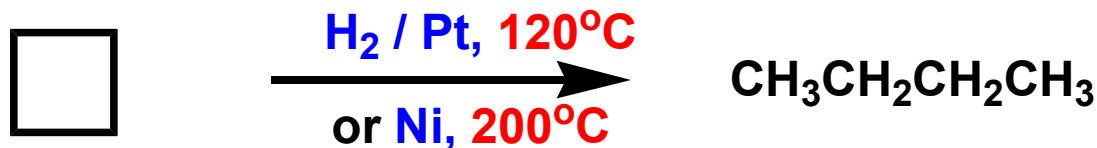
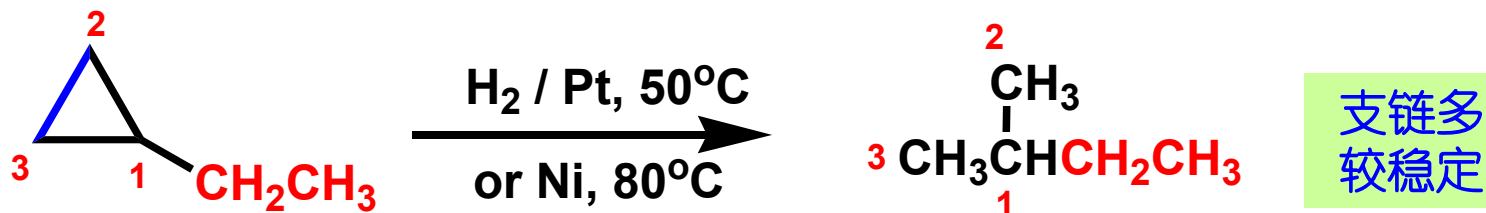
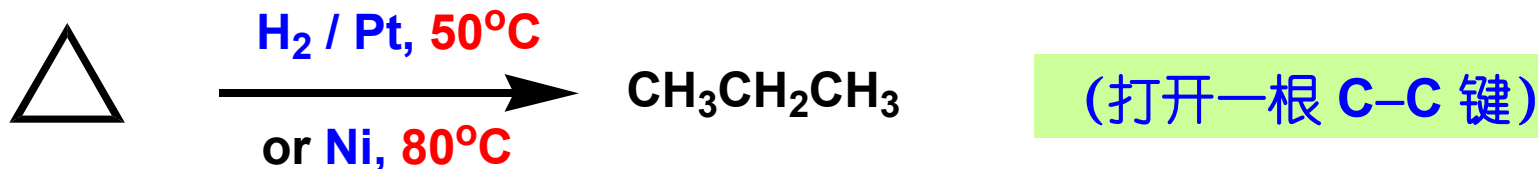
对比：开链烷烃每个CH₂的燃烧热：658.6 KJ/mol

■ 环的大小与化学性质



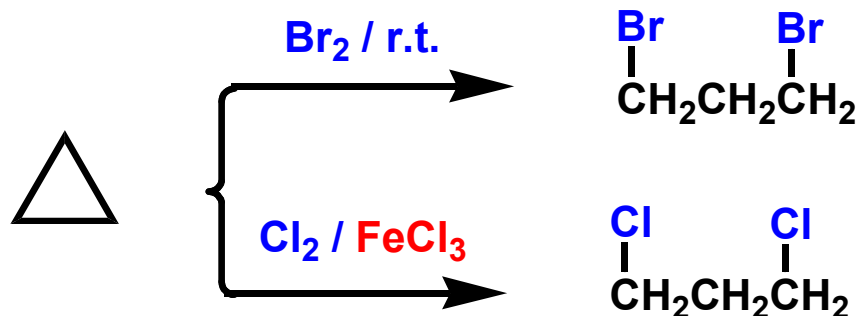
■ 小环化合物的特殊性质 —— 易开环加成

➤ 小环化合物的催化加氢

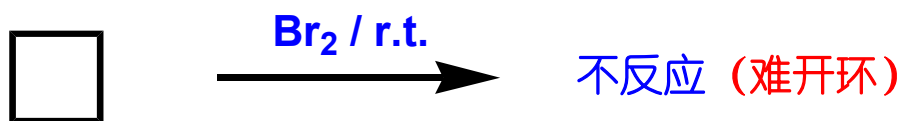


环丁烷开环加成反应比环丙烷难，环戊烷的加氢反应条件更高 (Pt, 300°C)

➤ 小环化合物与卤素的反应

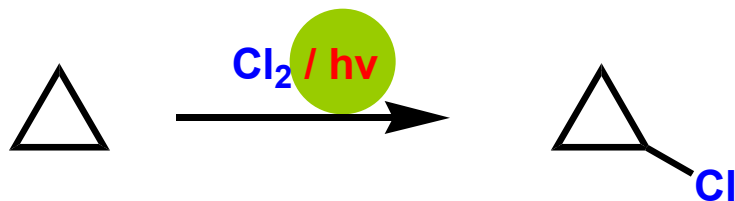


(离子型)
加成反应



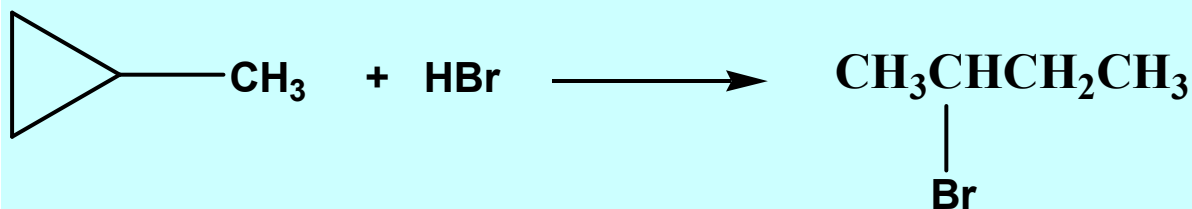
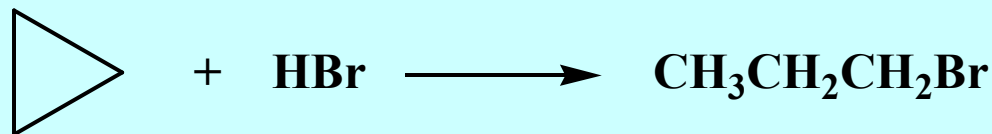
高温易发生自
由基取代反应

注意区分:



自由基取代反应

➤ 小环化合物与 HX 的反应



碳环的断裂一般发生在含氢最多和含氢最少的两个碳原子之间，反应遵循不对称加成规律。

➤ 在常温下，一般氧化剂如高锰酸钾水溶液或臭氧不能氧化环烷烃，可用于与烯烃的鉴别反应。

问题：如何用化学方法鉴别丙烷，环丙烷和丙烯？

学习要求

- 掌握几种类型环烷烃（普通环烷烃、桥环烃和螺环烃）的命名方法.
- 掌握环丙烷的结构特点.
- 熟悉并学会画环己烷的构象, 了解各构象的相对稳定性, 掌握椅式的a键和e键及相邻键的顺反关系。
- 了解并掌握各类取代环己烷的构象, 判断其中的优势构象。
- 了解三元和四元环化合物的活性, 掌握相应的特殊化学性质。

作业: P51 2-1, 2-2;

P88 3-12(1)(2), 3-15(1)(2)(3)(4), 3-20(1)(2)(3)(7);

P141 5-1, 5-2, 5-9, 5-10.