



第五章

脂环烃





第五章 脂环烃

- 一. 脂环烃的分类、命名和异构
- 二. 脂环烃的性质
- 三. 拜耳张力学说和燃烧热
- 四. 环烷烃的结构

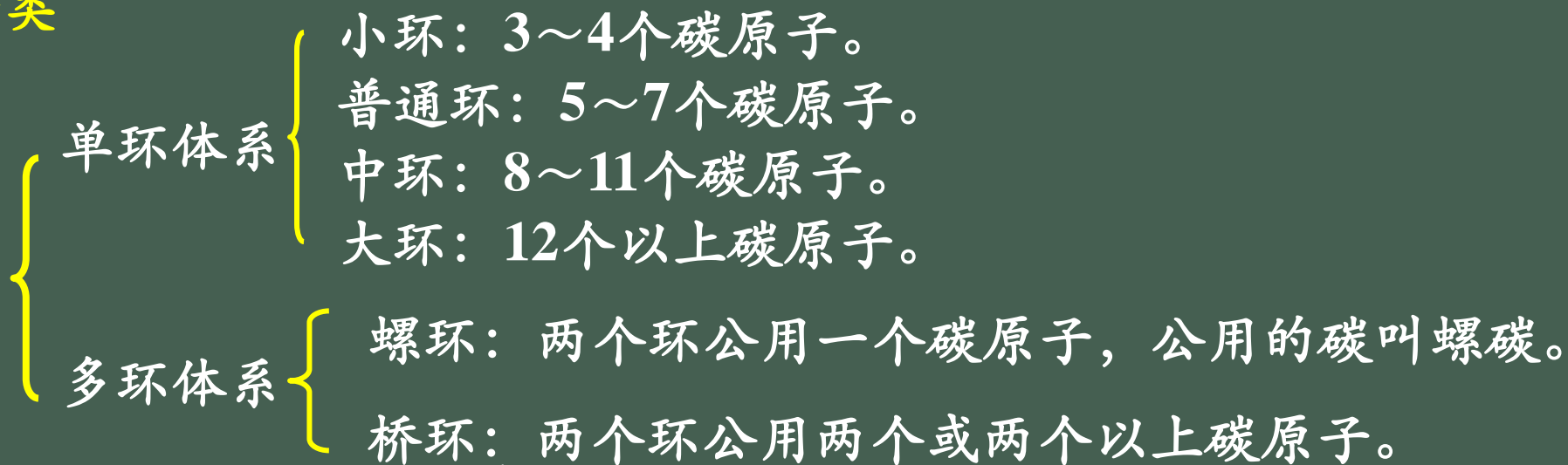


一. 脂环烃的分类、命名和异构

概述： 单环脂环烃通式： C_nH_{2n} ，与烯烃互为异构体。

环烷烃的性质与烷烃相似。

1. 分类



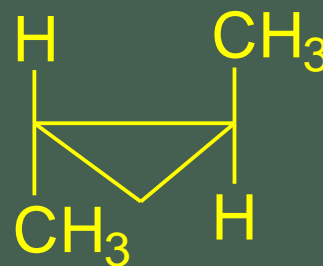
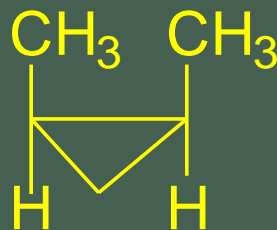
2. 异构

包括： { 构造异构

顺反异构：构造式相同，分子中原子在空间的排列方式不同。由于环的存在，使C-C键不能旋转而引起的。顺反异构体的互相转变会引起共价键的断裂，它们是具有不同物理性质的异构体。

例：C₅H₁₀的环烷烃异构





3. 命名

1). 单环环烷烃

规则：①. 确定母体：环某烷（由环中总碳数确定）。

②. 编号：若环上有取代基，编号应以取代基位次最小为原则。

若有不同取代基，要用较小的数字，表示较小取代基的位置（较优基团在后）。

③. 书写同烷烃。

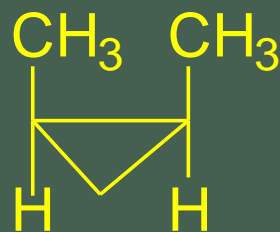
④. 对于顺反异构体:

由于碳原子连接成环，环上C-C单键不能自由旋转，只要环上有两个碳原子各连有不同的原子或基团，就有构型不同的顺反异构体。

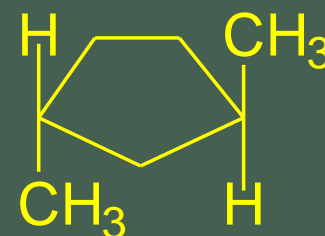
顺式 (cis) : 相同基团在平面的同侧。

反式 (trans) : 相同基团在平面的两侧。

例:



顺-1,2-二甲基环丙烷



反-1,3-二甲基环戊烷



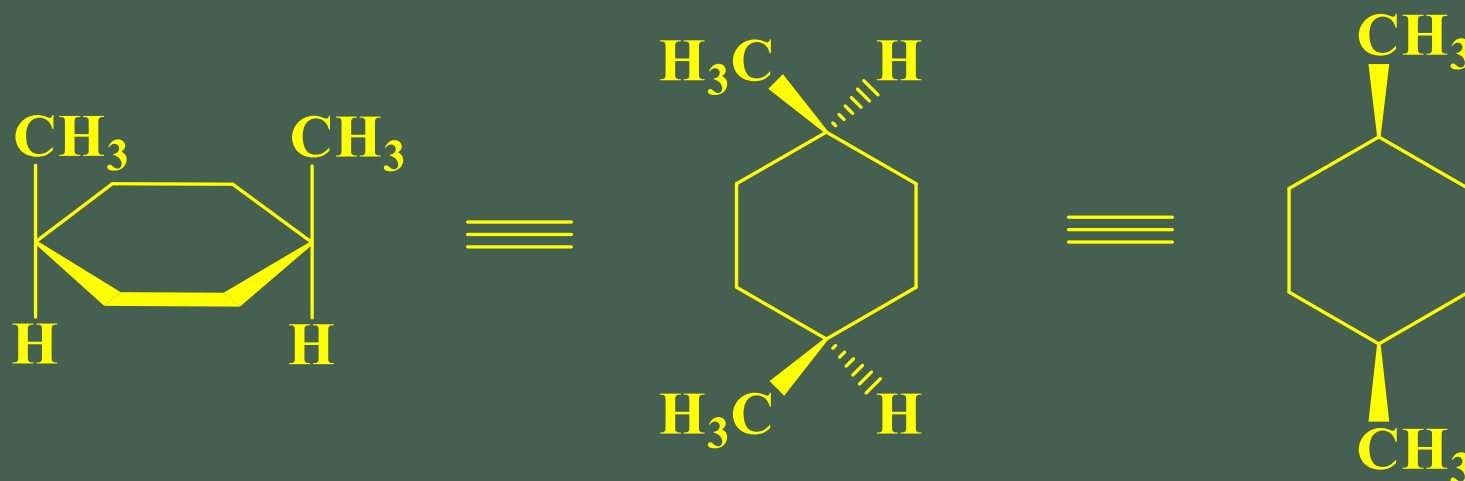
反-1-乙基-3-异丙基环戊烷



1-异丙基-4-甲基环己烷



2-乙基-1-甲基环戊烷

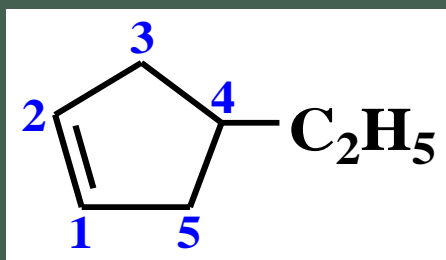


2). 环烯烃的命名:

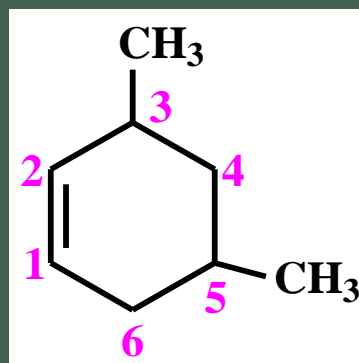
规则: ①. 确定母体: 环某烯。

②. 编号: 以不饱和双键位次为最小。

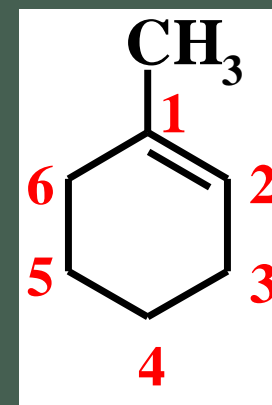
③. 书写同烷烃。



4-甲基环戊烯



3,5-二甲基环己烯



1-甲基环己烯

二. 脂环烃的性质

1). 取代反应



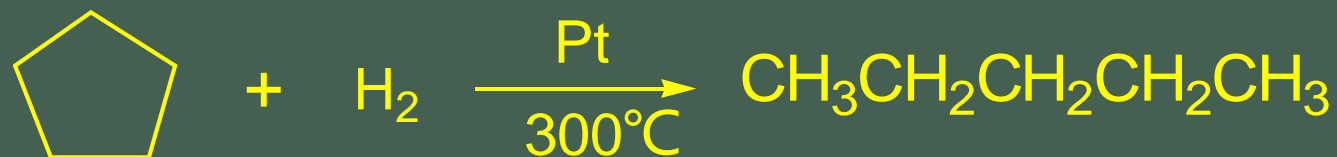
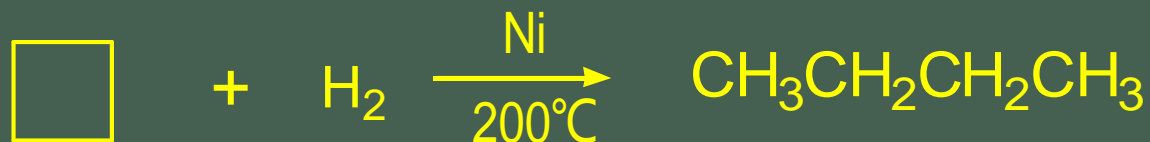
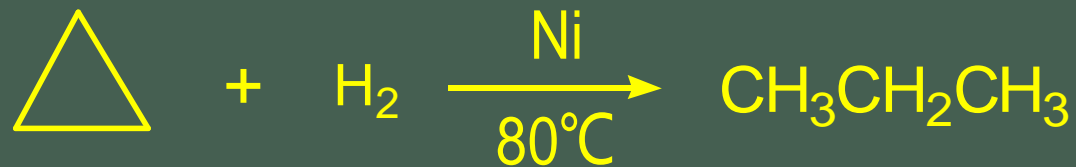
机理：自由基机理

取代反应一般在五、六元环上易发生。

2). 加成反应

小环易发生加成反应。

①. 加 H₂



由上面反应条件可以看出，小环发生加成反应活性大。

②. 加 X₂



③. 加 HX



不对称环丙烷加 HX 的规律：

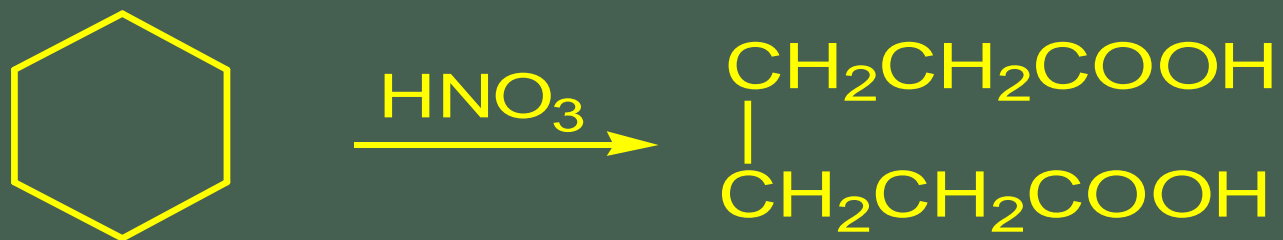
①. 开环位置：在含氢最多与含氢最少的两个碳之间。

②. 氢加在含氢较多的碳原子上，符合马氏规则。



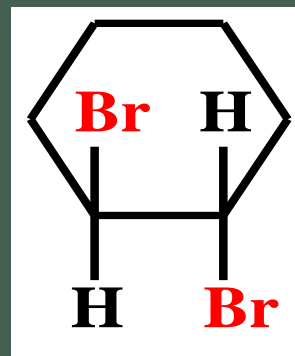
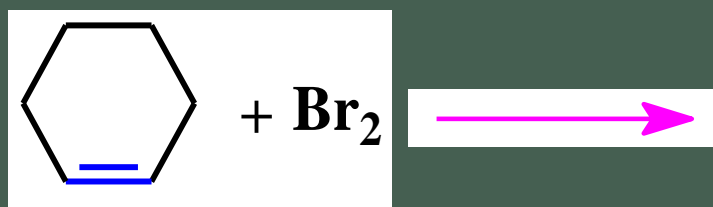
3). 氧化反应

在加热，强氧化剂作用或催化剂存在时，可用空气氧化成各种氧化产物：



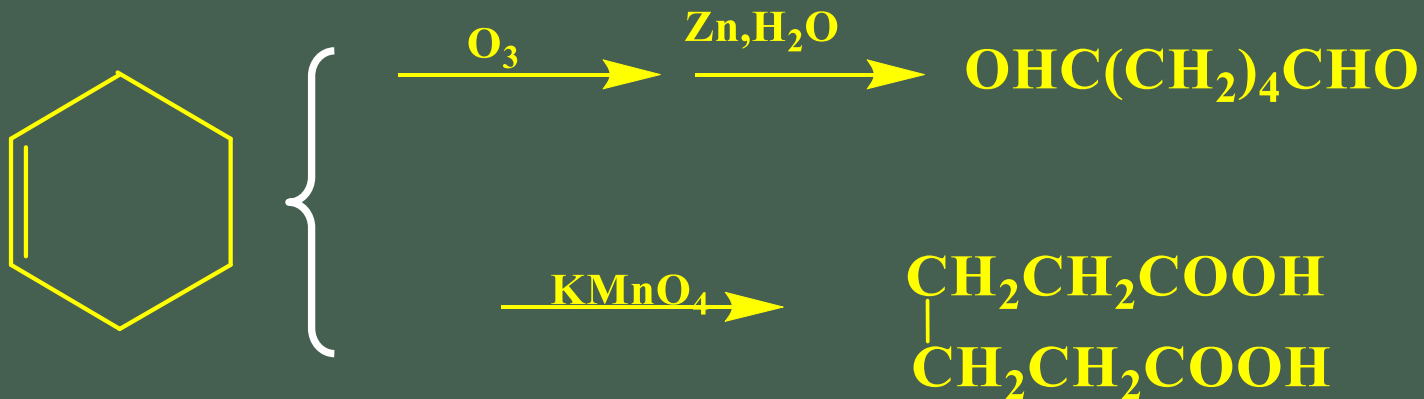
4) 环烯烃和环二烯烃的反应

加成反应 (X, HX, H₂)



反-1,2-二溴环己烷

氧化反应



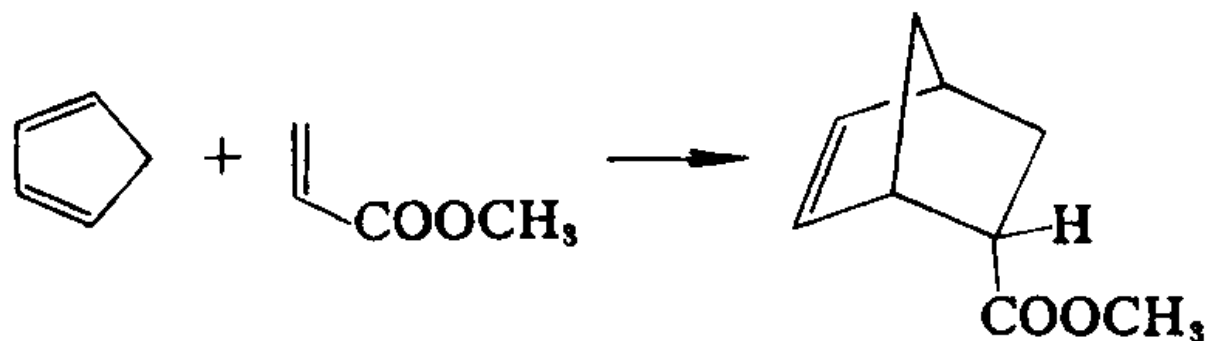
双烯合成



双环[2.2.1]庚-2,5-二烯



二聚环戊二烯



双环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸甲酯

三. 燃烧热

为什么三元环不稳定易发生加成？

为什么五元环、六元环较稳定不易发生开环加成，而易发生取代？

燃烧热与环烷烃的稳定性

燃烧热是指1mol有机物完全燃烧生成二氧化碳和水时放出的热量。

化合物的燃烧热越大，化合物越不稳定。

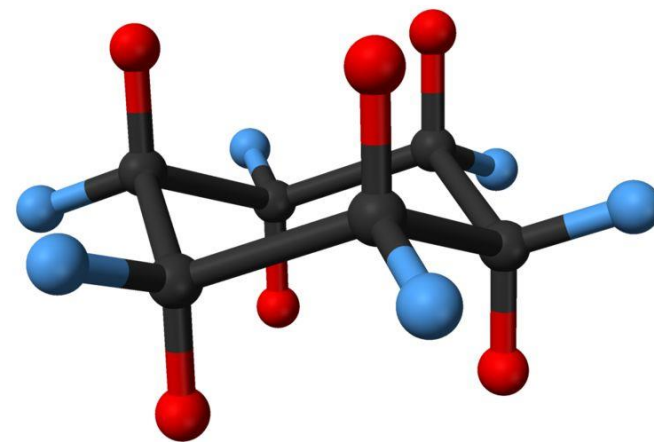
根据燃烧热的数据可以衡量环烷烃稳定性的大小。

烷烃每增加一个 CH_2 ，燃烧热增值基本一定，平均 658.6 kJ/mol 。

环烷烃的通式为： C_nH_{2n} 。每增加一个 CH_2 ，燃烧热增加。平均每个 CH_2 的燃烧热为 $\Delta H_c/n$ 。

环丙烷的 $\Delta H_c/n$ 为 697.1 kJ/mol ，比烷烃的每个 CH_2 高 38.5 kJ/mol ，这个差值就是环丙烷分子中每个 CH_2 的张力能。

环丙烷的总张力能 $38.5 \times 3 = 115.5 \text{ kJ/mol}$ 。



单环环烷烃(CH₂)_n的燃烧热和张力能kJ·mol⁻¹

名 称	分子燃烧热 (kJ.mol ⁻¹)	-CH ₂ -的平均燃 烧热 (kJ.mol ⁻¹)	每个-CH ₂ -的 张力 (kJ.mol ⁻¹)	整个环的张力 (kJ.mol ⁻¹)
环丙烷	2091	697.1	38.5	115.5
环丁烷	2744	686.2	27.4	109.6
环戊烷	3320	664.0	5.4	27.0
环己烷	3951	658.6	0	0
环庚烷	4637	662.4	3.8	26.6
环辛烷	5310	663.6	5.0	40.0
环壬烷	5981	664.1	5.5	49.5
环癸烷	6636	663.6	5.0	50.9
开链烷烃		658.6	0	0

可看出：三元、四元环张力很大。 五、六、七元环张力很小。

8~11环，张力较普通环大。 n>12，几乎无张力。

环己烷及以上的大环化合物的张力能很小或等于零，它们都是稳定的化合物。

四. 环烷烃的构象

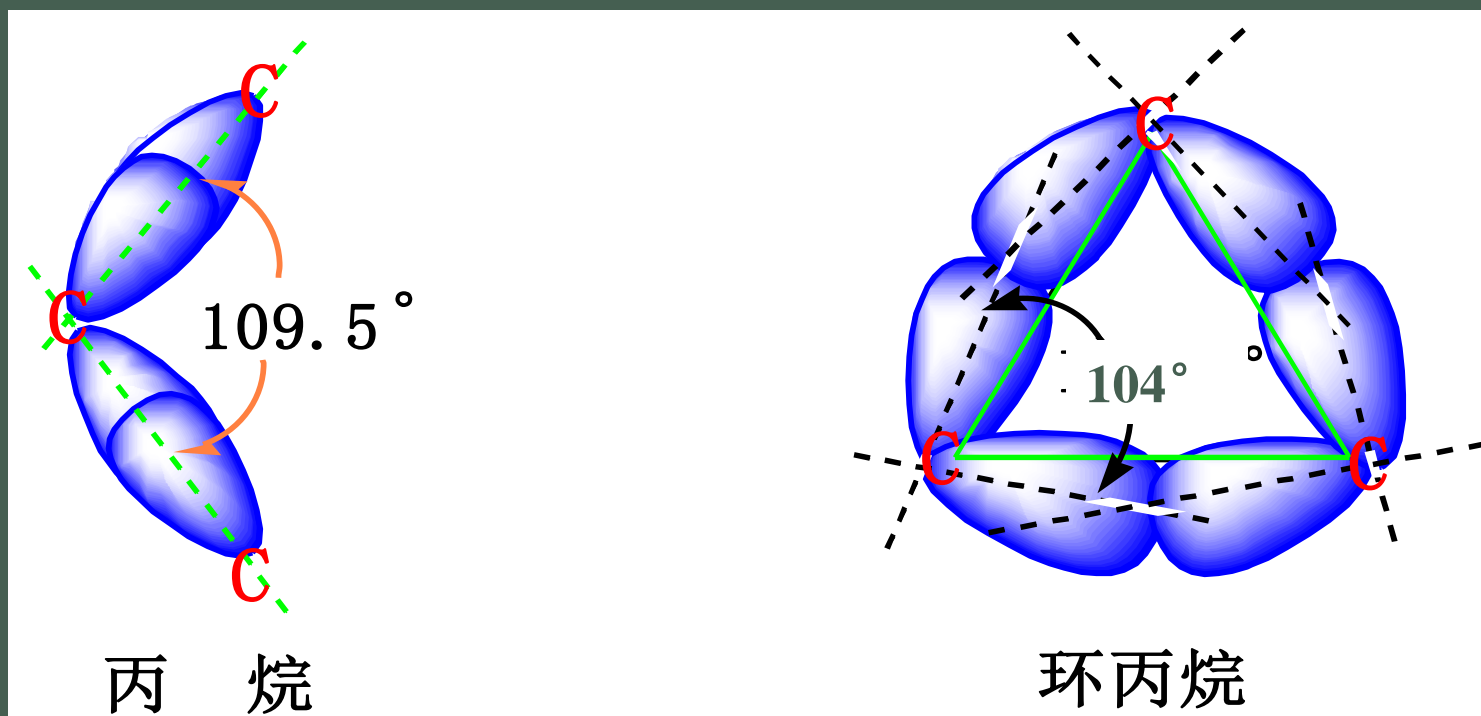
烷烃是 sp^3 杂化，键角 109.5° ，环烷烃的碳也是 sp^3 杂化，但键角不一定一样。

1. 环丙烷的结构

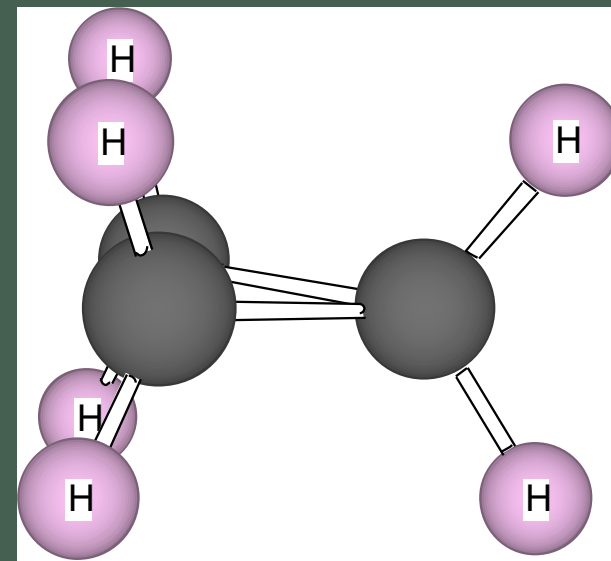
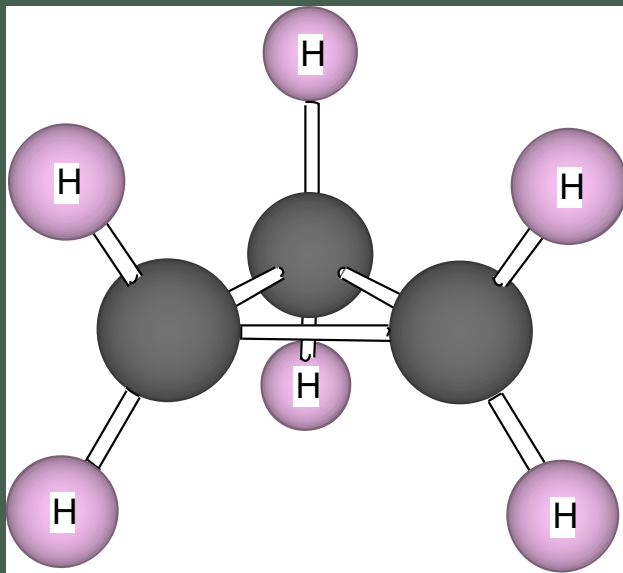
C-C σ 键的形成



这样的键与一般的 σ 键不一样，它的电子云没有轨道轴对称，而是分布在一条曲线上，故常称**弯曲键**。



弯曲键比一般的 σ 键弱，并且具有较高的能量。

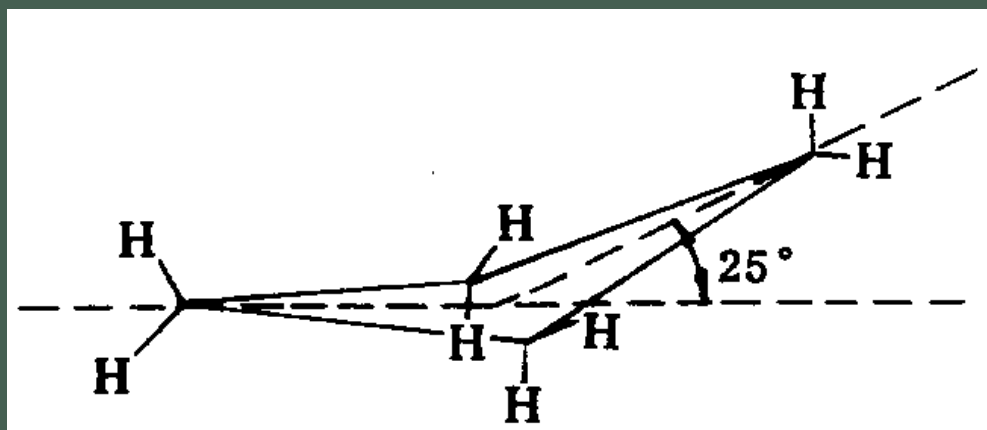


扭转张力：由重叠式构象而引起的能量升高。

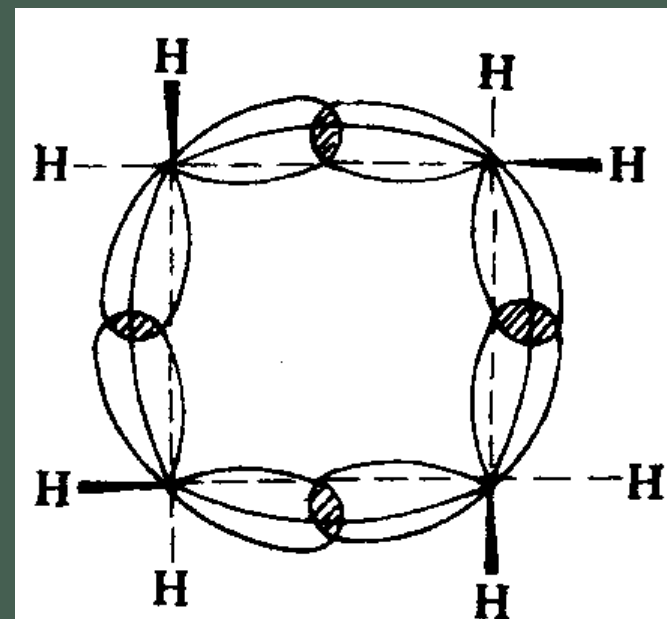
角张力：键角偏离正常键角引起的能量升高。

2. 环丁烷的结构

内角 90° ，四个碳原子不在一个平面上。



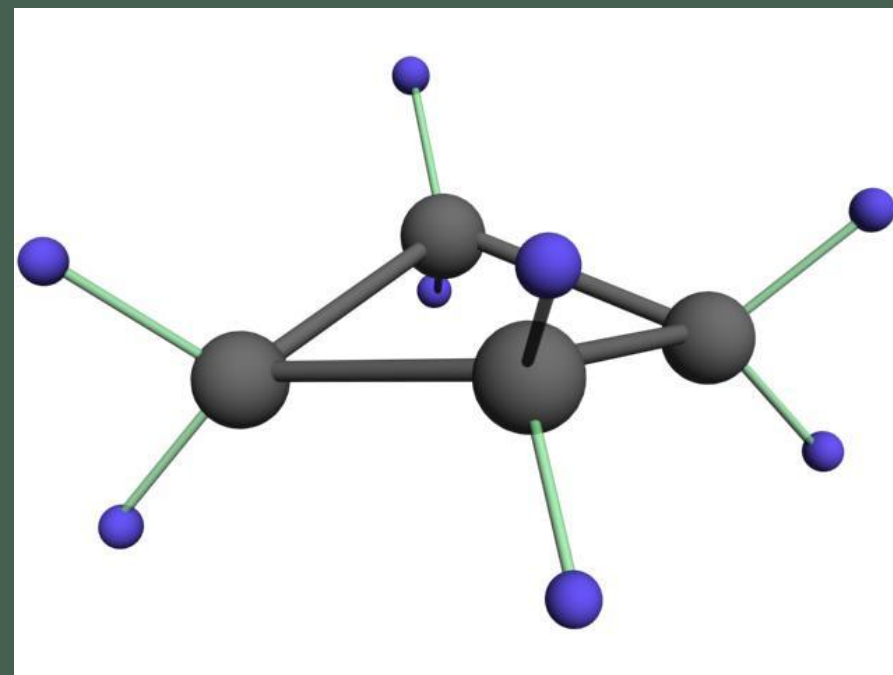
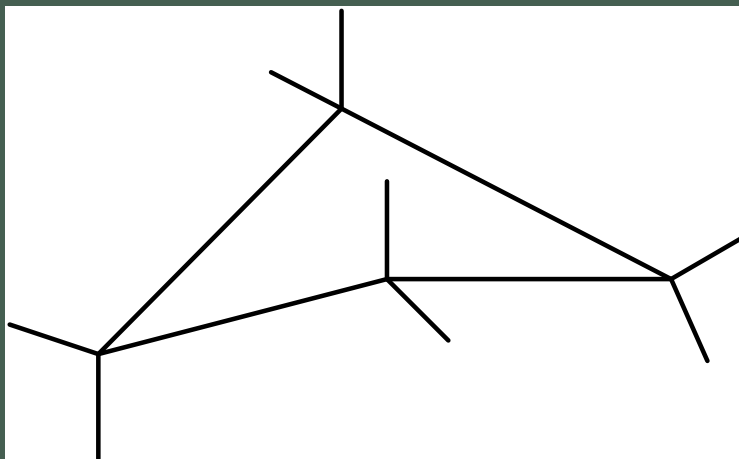
折叠式构象



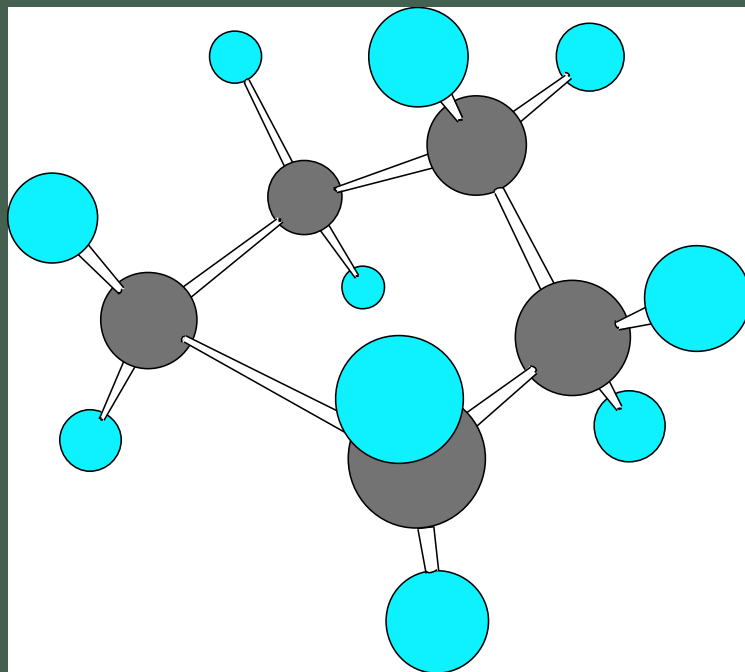
环丁烷中的键

环丁烷的构象

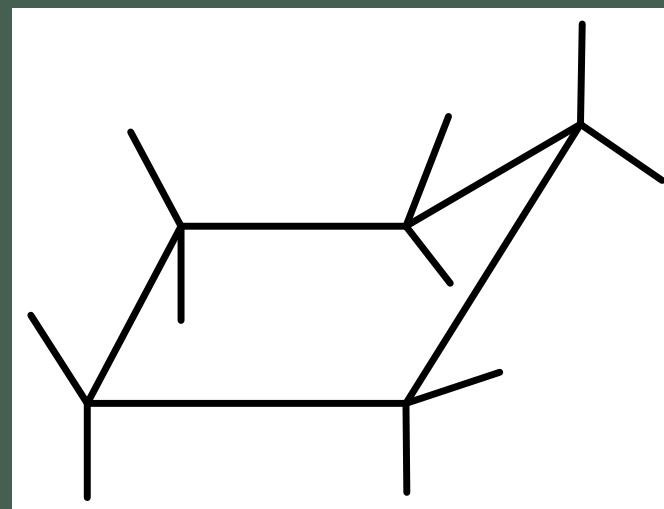
蝴蝶式



3. 环戊烷的结构



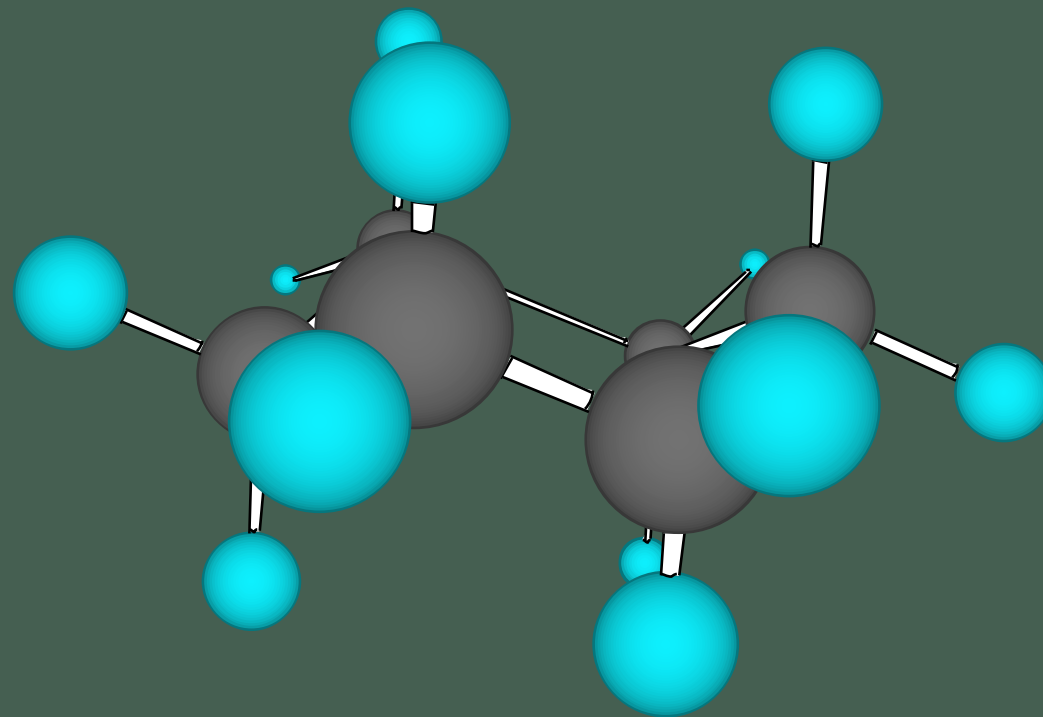
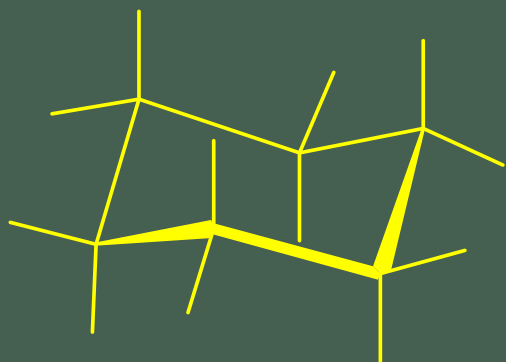
信封式

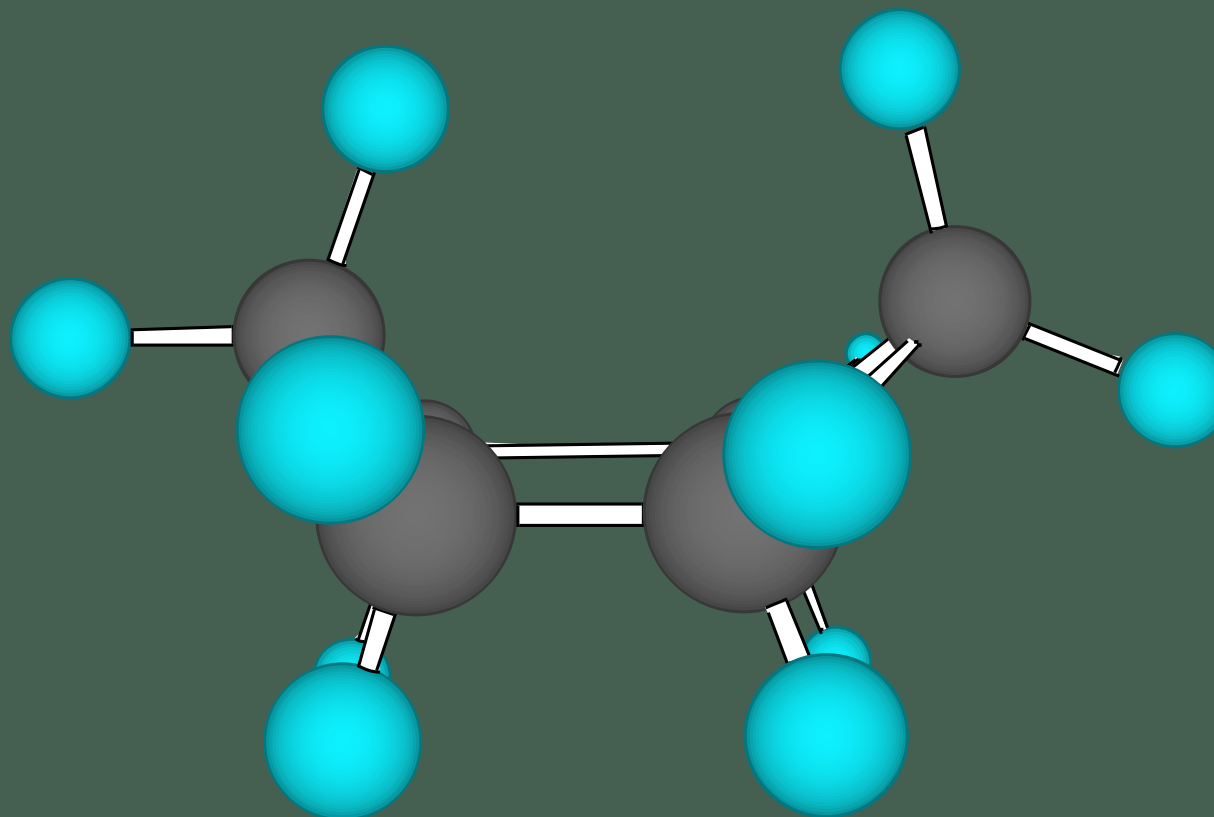
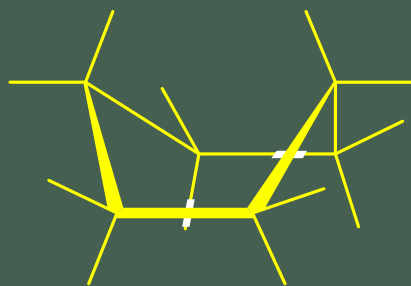


- 不是平面结构，因C-H键的重叠，有较大扭转张力。
- 分子张力不大，因此环戊烷的化学性质比较稳定。

4. 环己烷的构象

环己烷不是平面结构，较为稳定的构象为折叠的椅型构象和船型构象。



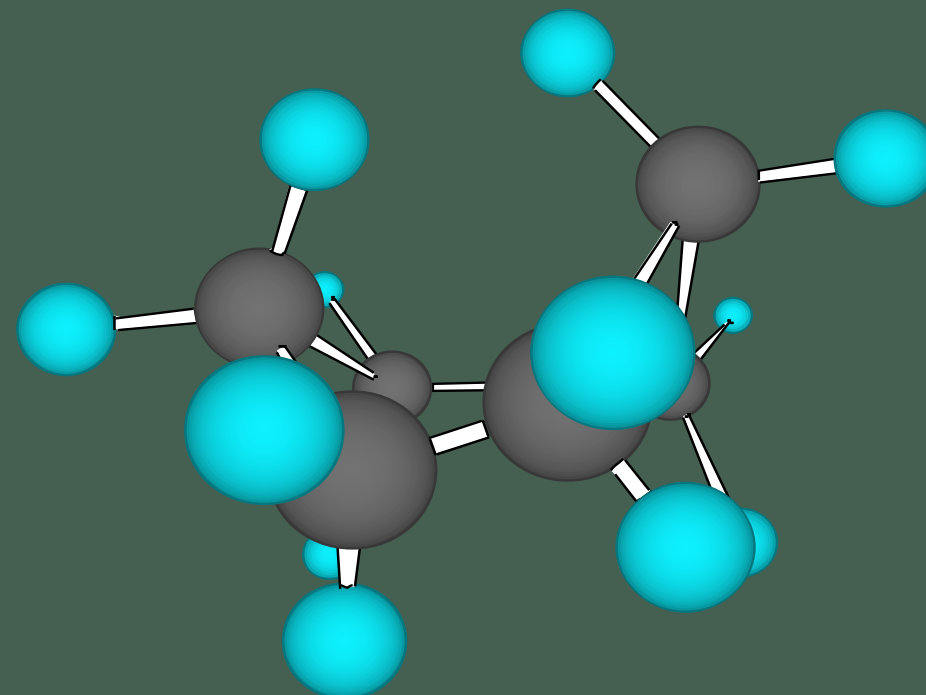
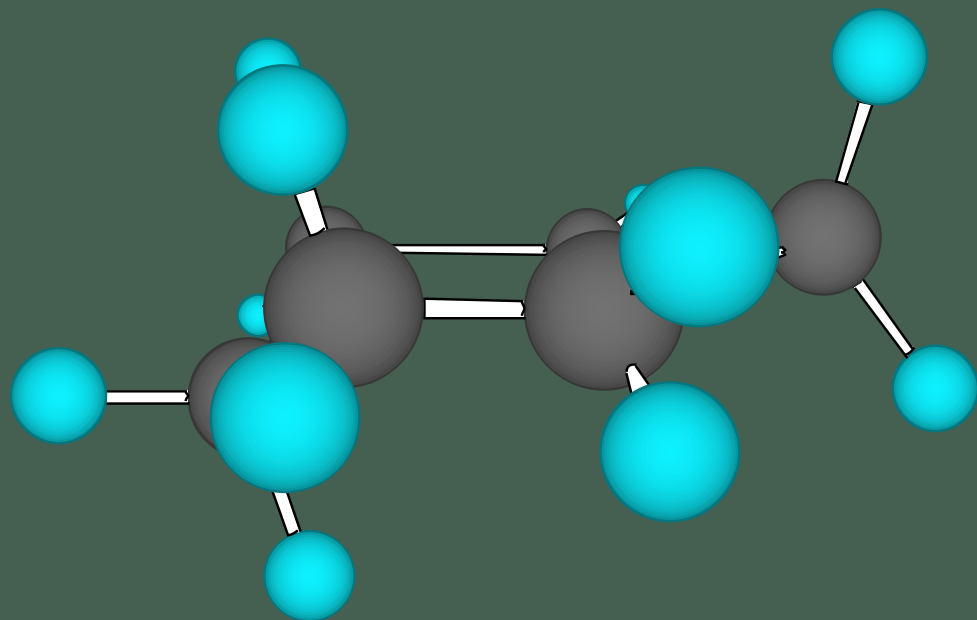




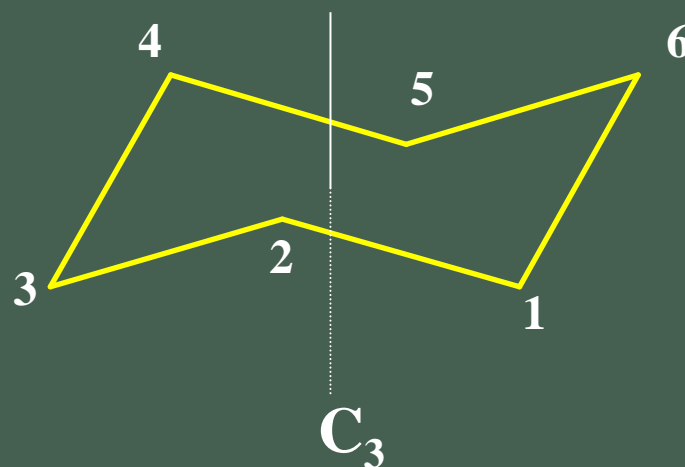
半椅式



扭船式



1). 椅式



碳1、2、4、5在同一平面上，是椅座。

碳1、5、6在同一平面上，是椅背。

碳2、3、4在同一平面上，是椅腿。

椅式C-H键的分类：



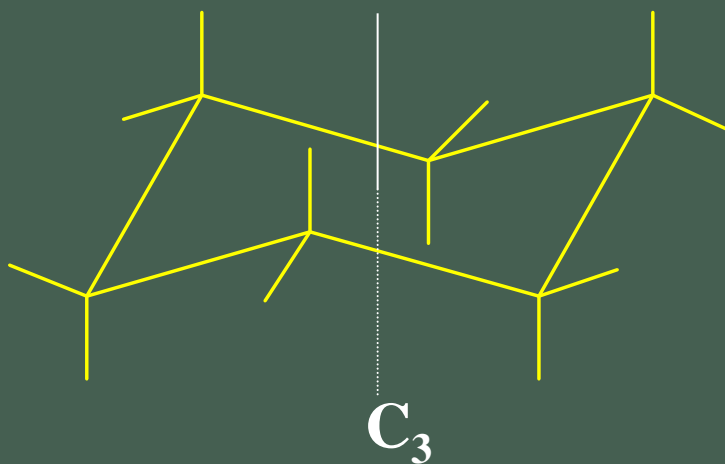
6个直立键：

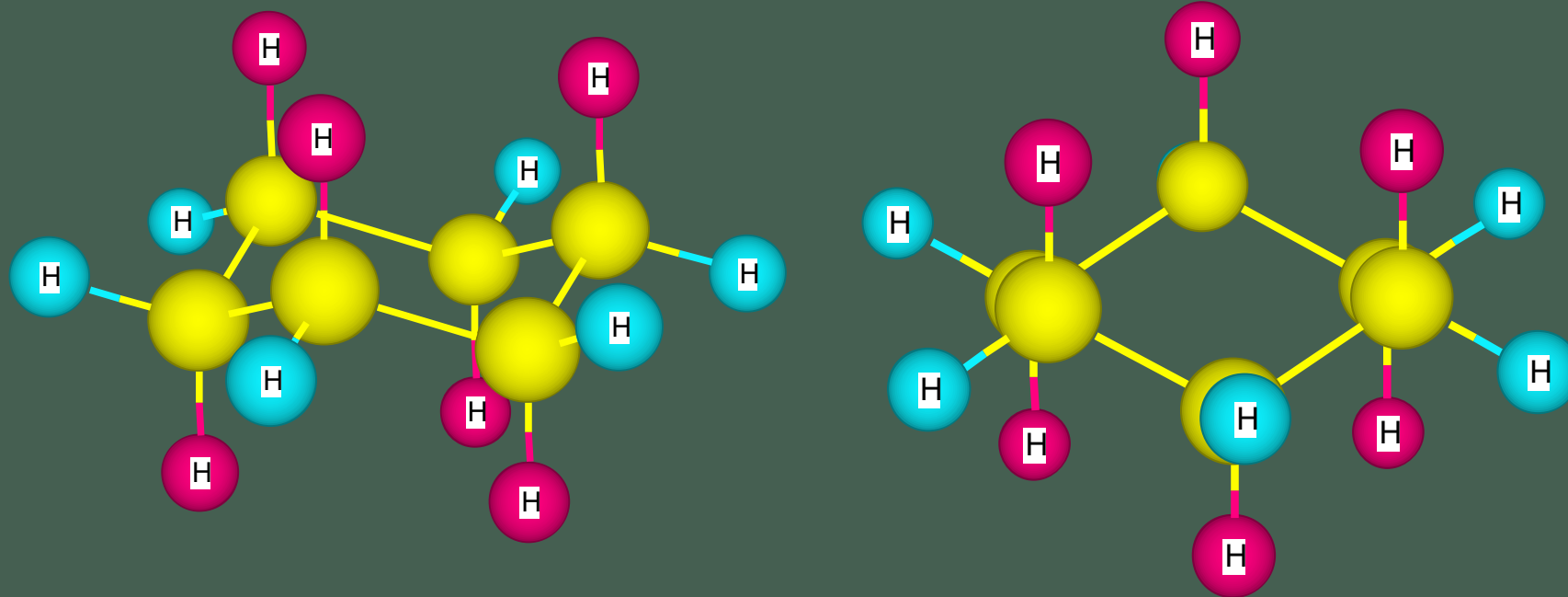
3个朝上，3个朝下。

都叫a键。平行于C₃轴。



6个平伏键：3个朝上，3个朝下。
 都叫e键，与直立键成 $109^{\circ} 28'$ 。



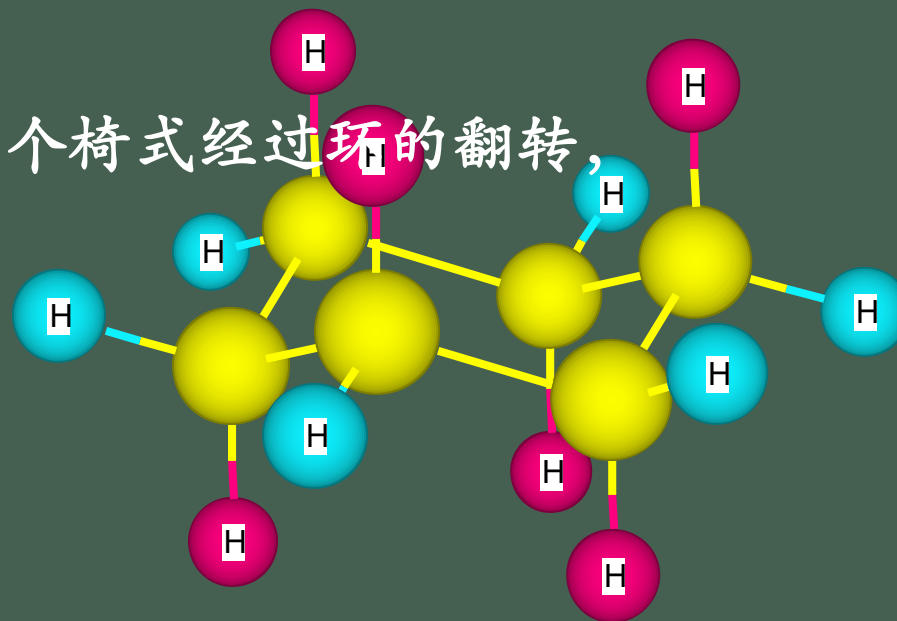


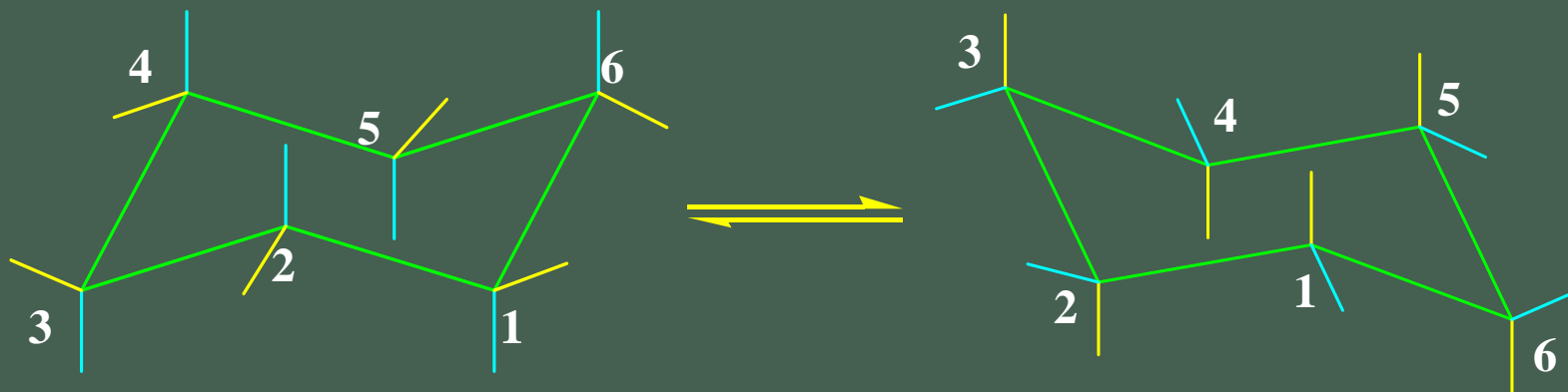
结论:

①. 椅式是环己烷的最稳定的构象，在各种构象的平衡混合物中，椅式占99.9%。

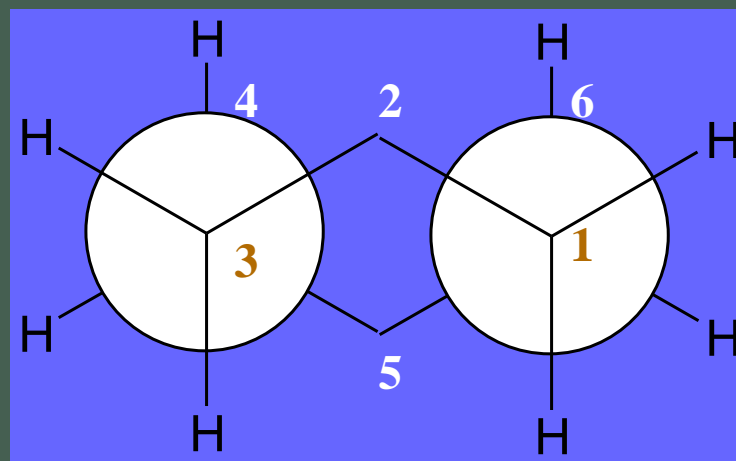
因为在椅式构象中，相邻两个碳原子上C-H键都处于交叉式。张力能为零。

②. 室温下环己烷分子由于热运动，可以从一个椅式经过环的翻转，成为另一个椅式构象。

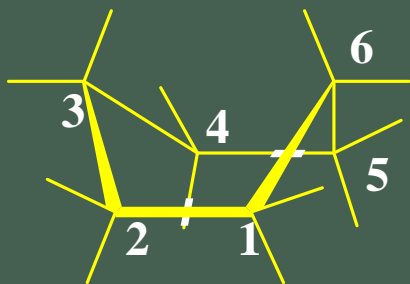




③. 椅式构象用纽曼投影式表示(从 C_3 朝 C_4 看, C_1 朝 C_6 看)。



2). 船式

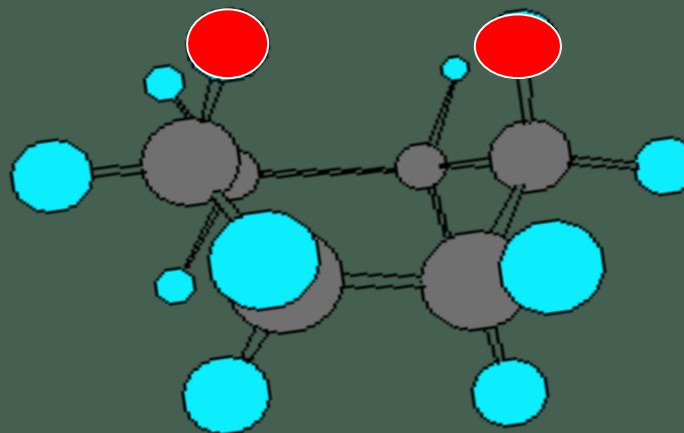


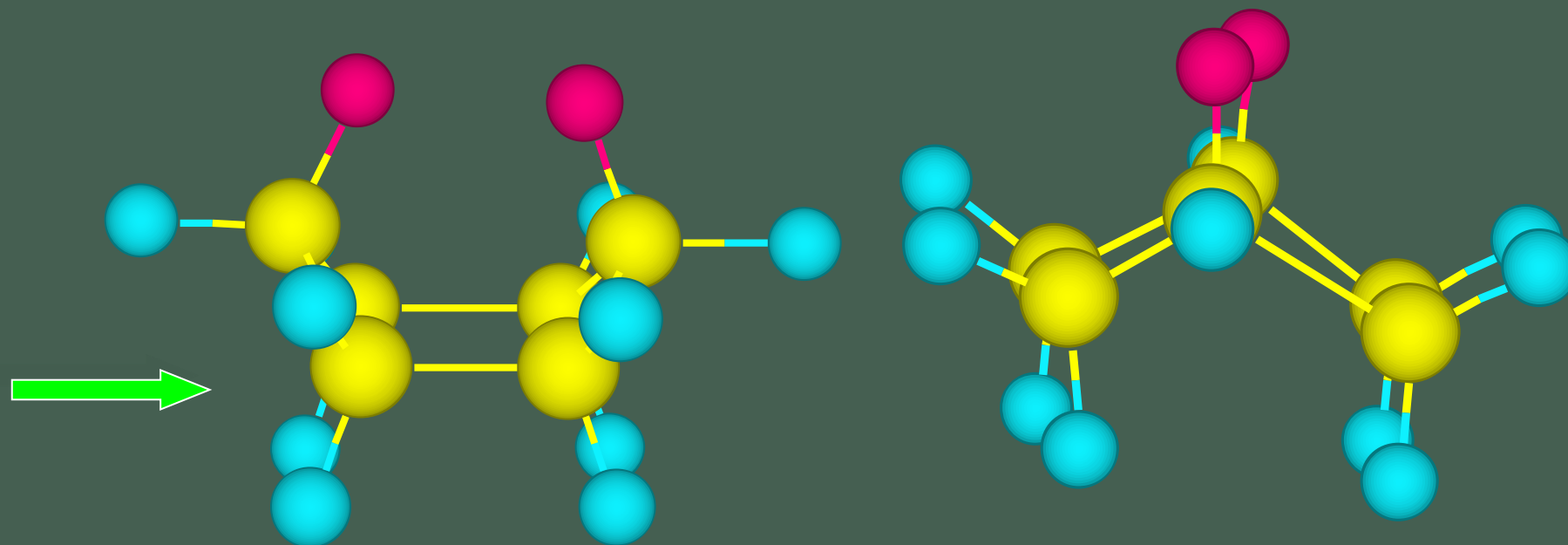
碳1、2、4、5在同一平面上

碳3、6在平面的同侧。

C_1 和 C_2 及 C_4 和 C_5 上的基团都处于重叠式

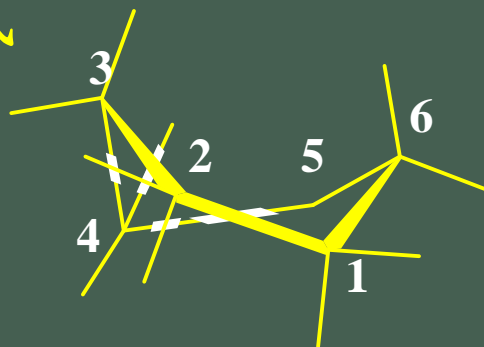
C_3 和 C_6 上的两个C-H离得较近，互相排斥，使得内能升高，不稳定。





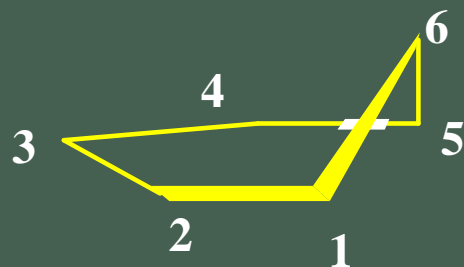
(从左图左面看时的构象)

3). 扭船式



将船式构象扭动，使3、6两个碳错开， C_3 和 C_6 上的两个C-H斥力减小，因此扭船式能量低于船式，但比椅式高。

4). 半椅式

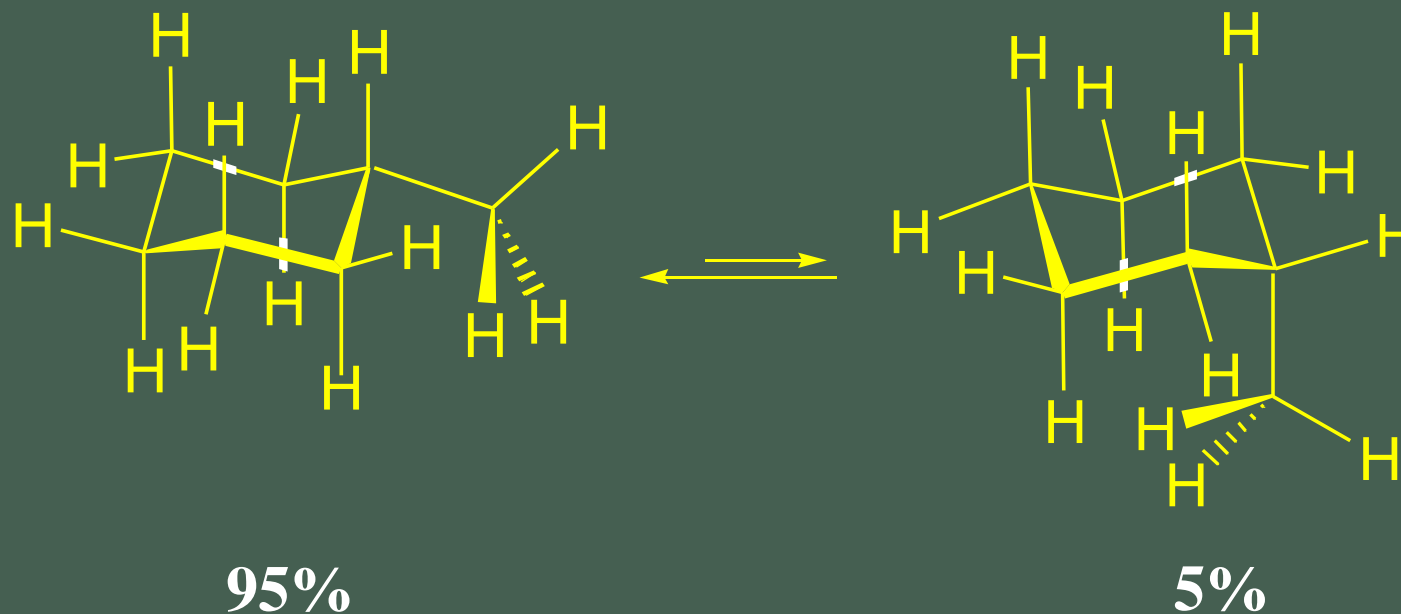


内能最高，5个碳原子在一个平面上。

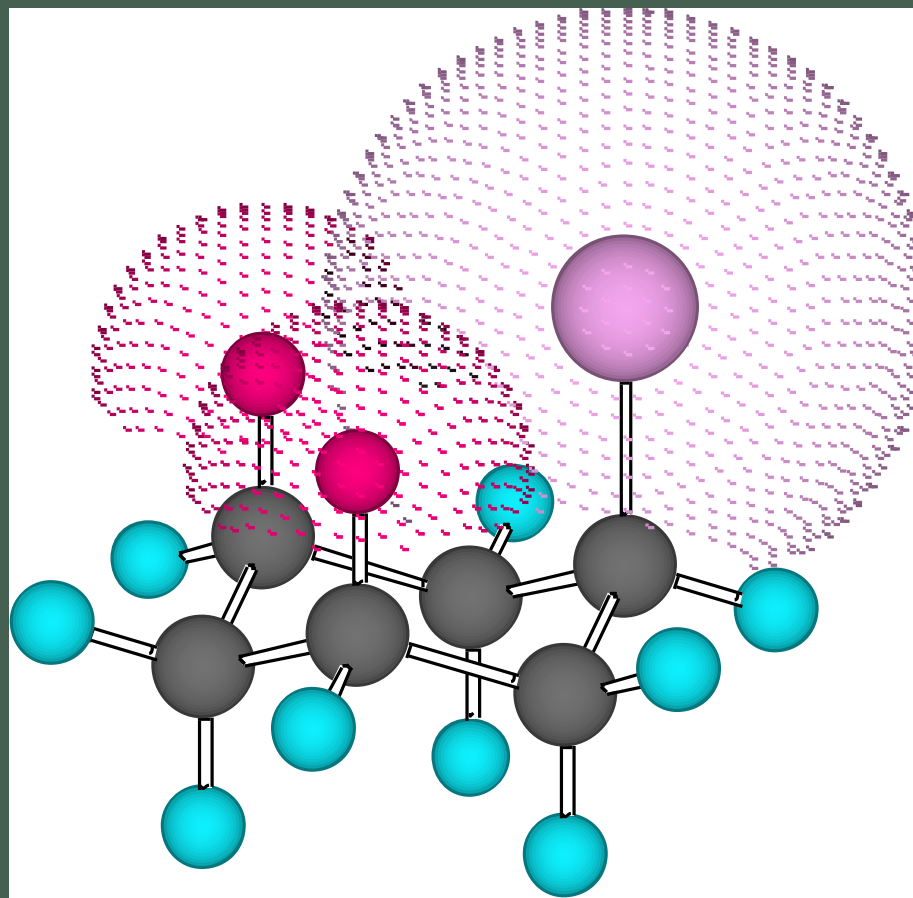
2. 取代环己烷的构象

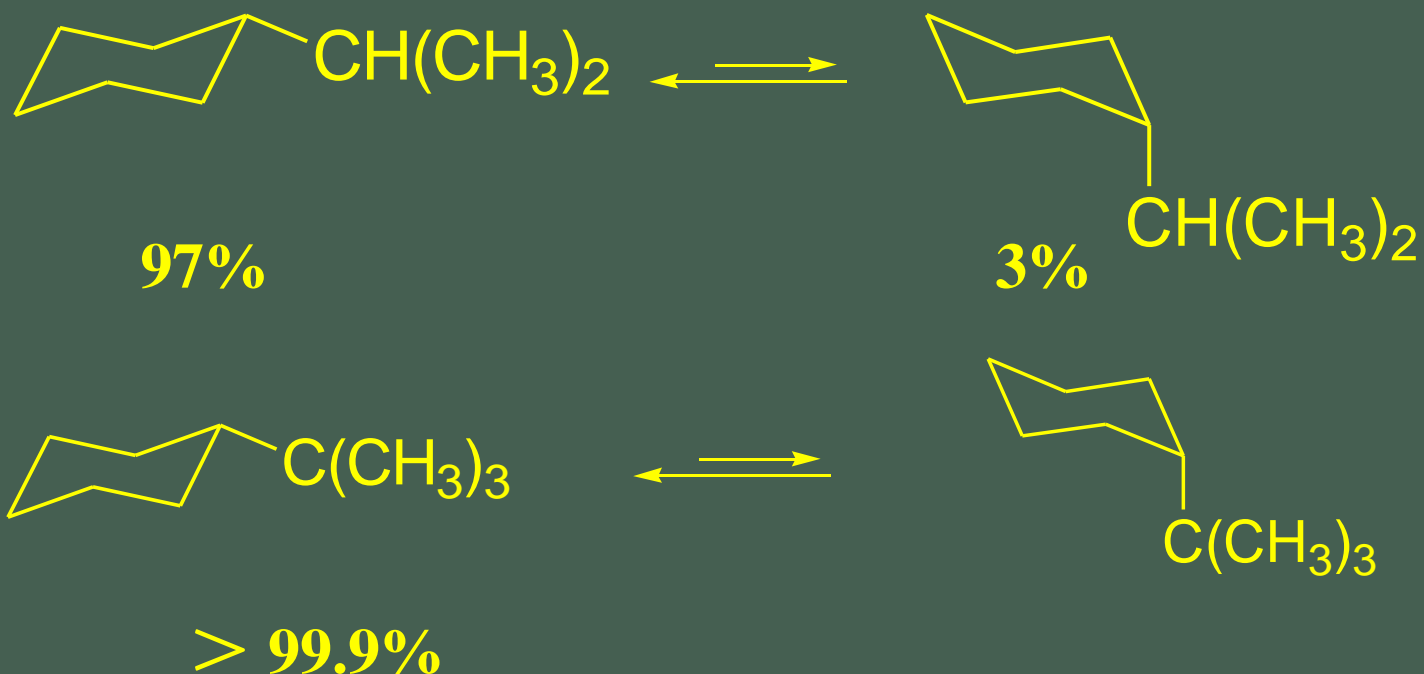
1). 一取代环己烷的构象

例：



- 直立键上的氢被其他取代基取代后，与3，5位上的直立氢存在范德华作用力。





从上述三个实验事实可看出：

- (1) 一取代环己烷最稳定构象是取代基在e键上。
- (2) 取代基体积越大，e取代占的比例越大。

作业

1. (2、4、6)

6.

9.

