



福州大学  
FUZHOU UNIVERSITY



# 第五章

## 脂环烃

(alicyclic hydrocarbon)

---

有机化学(Organic Chemistry)



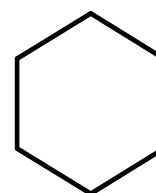
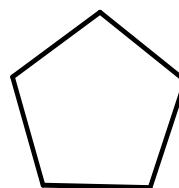
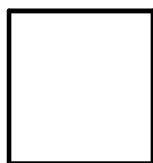
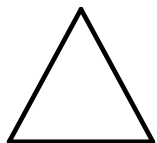
# 本章主要内容

---

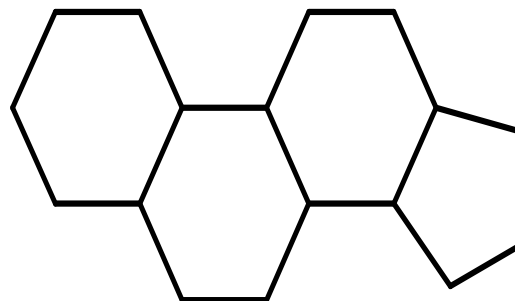
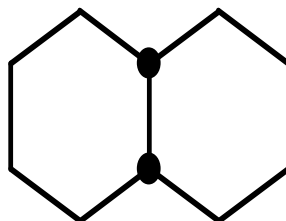
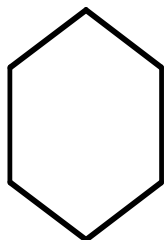
- 一、脂环烃的分类
- 二、脂环烃的命名
- 三、脂环烃的同分异构
- 四、环烷烃的结构▲
- 五、脂环烃的化学性质※

# 一、脂环烃的分类

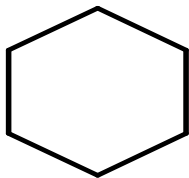
## 1. 碳原子数目的不同分类



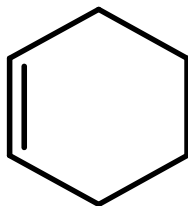
## 2. 碳环数目的不同分类



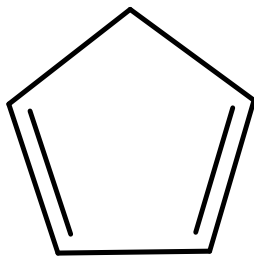
### 3. 是否含有不饱和键



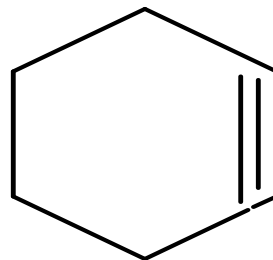
环烷烃， $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ，与烯烃同分异构，官能团异构



环烯烃， $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ，与炔烃同分异构，官能团异构



环二烯烃



环炔烃



# 环烷烃的分类

## 环烷烃

单环烷烃-----只含一个环的环烷烃

桥环烷烃-----共用两个或两个以上碳原子的多环烷烃

螺环烷烃-----单环之间共用一个碳原子的多环烷烃

集合环烷烃-----环与环之间以单键直接相连的多环烷烃

# 单环烷烃

---



- 分类

小环化合物 **C3~C4**

普通环化合物 **C5~C7**

中环化合物 **C8~C11**

大环化合物 **≥C12**

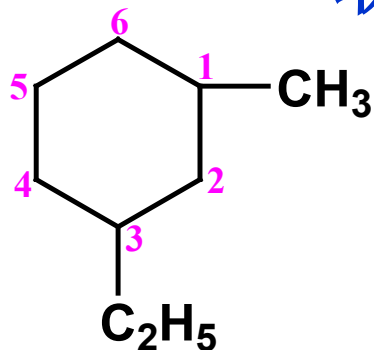


## 二、脂环烃的命名

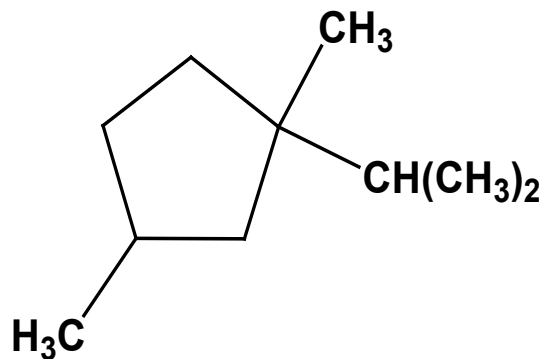
主要掌握一元环的命名，环某烷，环某烯

1. 环烷烃 以环为母体，环上侧链作为取代基，

取代基的编号和最小



**1-甲基-3-乙基环己烷**

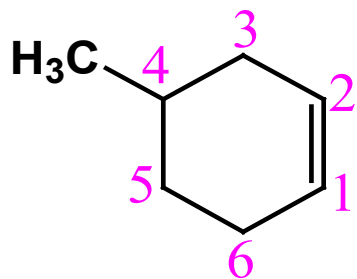


**1,3-二甲基-1-异丙基环戊烷**

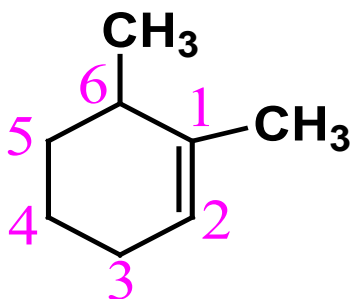


## 2. 环烯烃

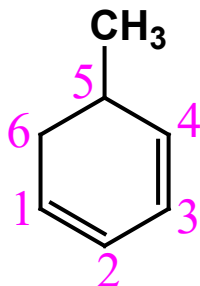
以环为母体，环上侧链作为取代基，双键的编号最小，  
若双键带有取代基，则其编号最小



**4—甲基—1—环己烯**



**1,6—二甲基—1—环己烯**



**5—甲基—1,3—环己二烯**



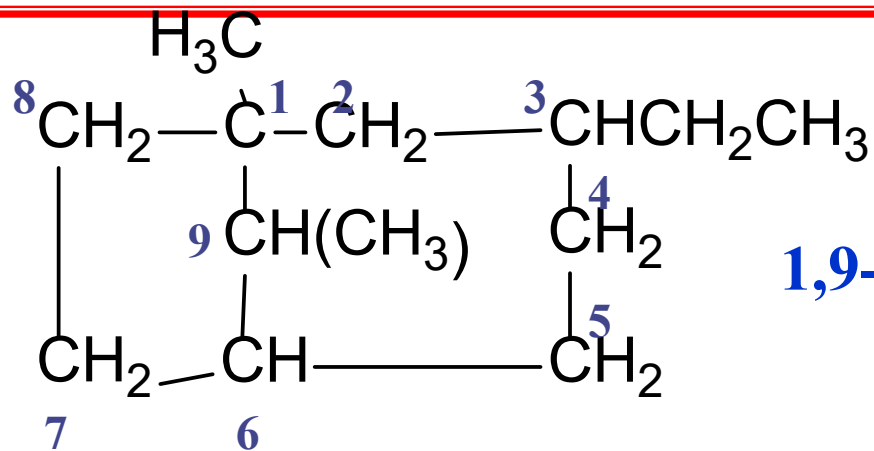


### 3. 桥环烃的命名

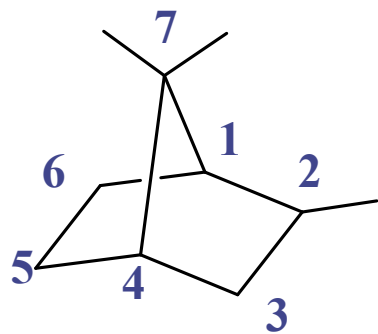
- ①. 确定母体：几环某烷（由桥环中总碳数确定）。
- ②. 环数的确定：把桥环烃变为链烃，打开几次，就是几元环。
- ③. 编号：先编大桥后编小桥，从桥头碳开始编，使取代基位次最小。

④. 写法：

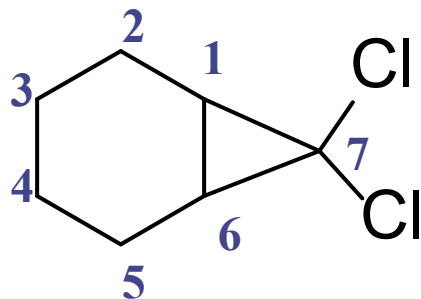
——	—	——	几环	[a . b . c]	某烷
位次		取代基名称			
取代基位置			碳原子数	桥头碳外每个桥的	由大桥到小桥中除



1,9-二甲基-3-乙基二环[4.2.1]壬烷



2,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷



7,7-二氯二环[4.1.0]庚烷



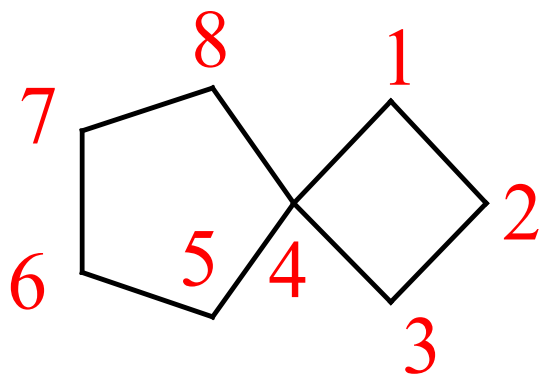
## 4. 螺环烃的命名

- ①. 确定母体：螺某烷（由螺环中总碳数确定）。
- ②. 编号：先编小环后编大环。从小环中和螺碳相邻的碳开始编号，使取代基位次最小。

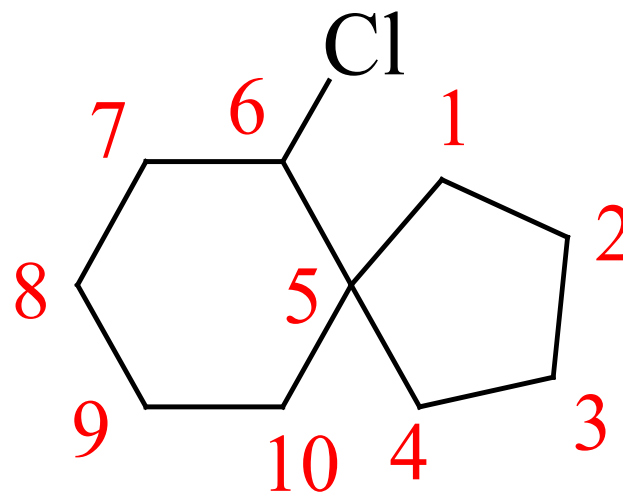
③. 写法：        ————        螺[a . b]某烷

                    位次                      取代基名称                      的碳原子数  
取代基位置                      取代基名称                      的碳原子数

                    为小环中的， $\sigma$ 为大环  
中的除螺碳外每个环中



螺[3.4]辛烷  
Spiro[3.4]octane



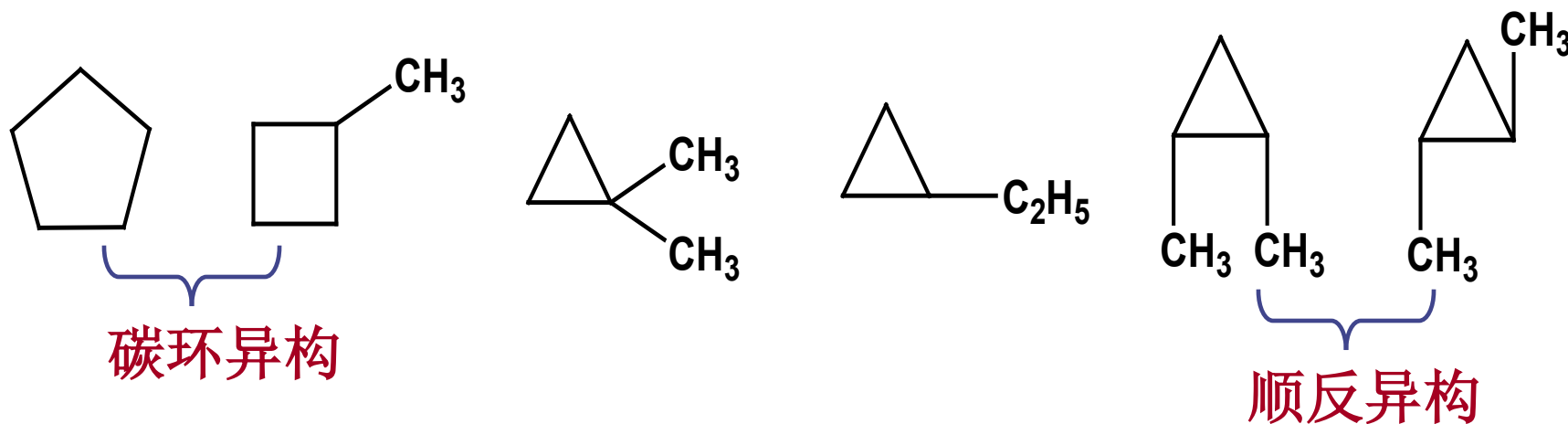
6-氯螺[4.5]癸烷  
6-Chlorospiro[4.5]decane



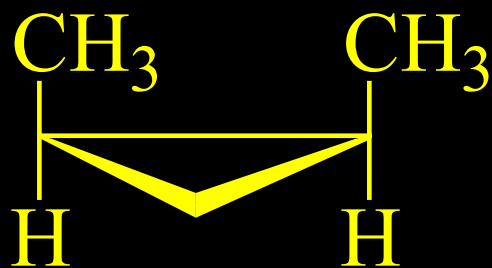
### 三、脂环烃的同分异构

环烷烃的同分异构较复杂：成环的**C**原子不同，取代基位置不同，官能团不同，顺反异构

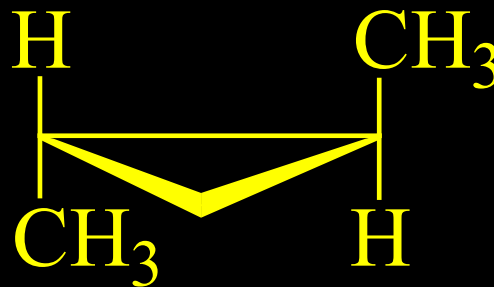
**C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>** 烯烃与环烷烃，属官能团异构



- 顺反异构：由于成环原子之间的单键不能自由旋转而引起。两个取代基在环平面同侧为**顺式**，不同侧为**反式**



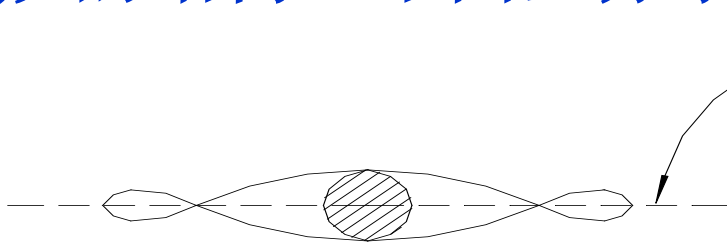
**cis**



**trans**

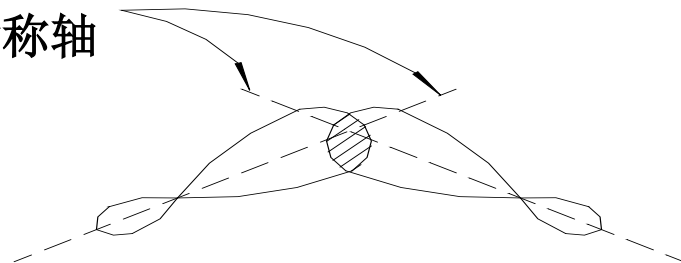
# 四、环烷烃的结构▲

## 环丙烷的结构：平面型分子

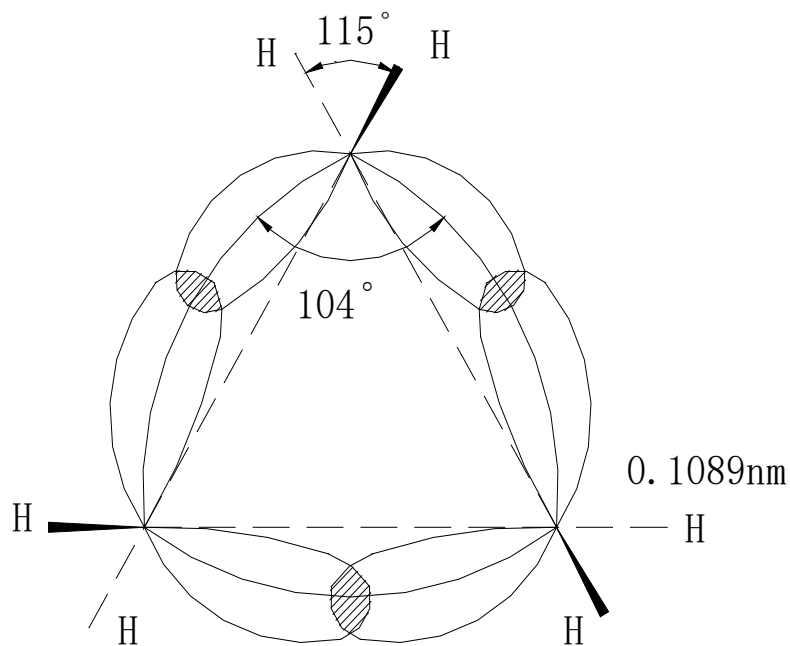
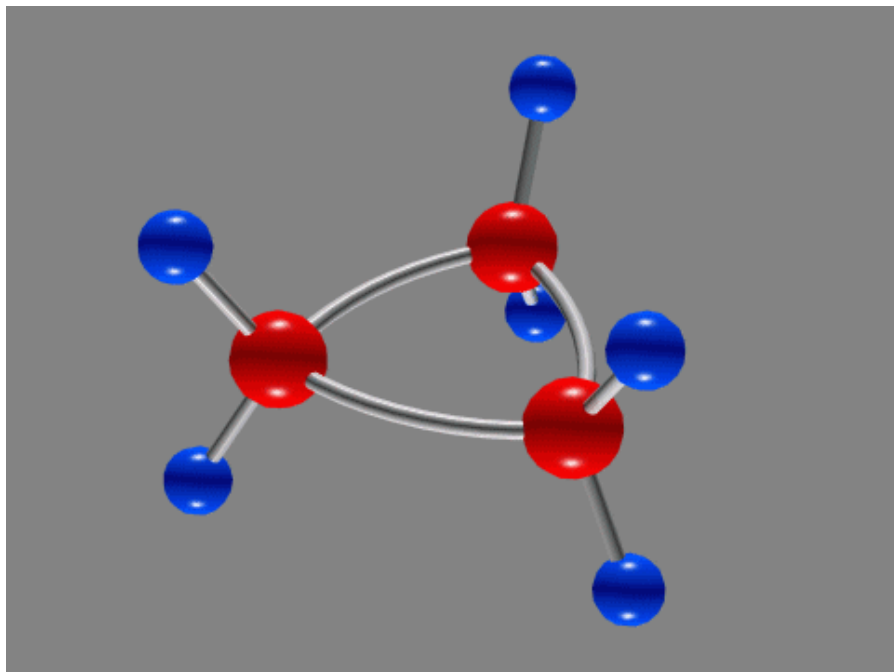


交盖较好

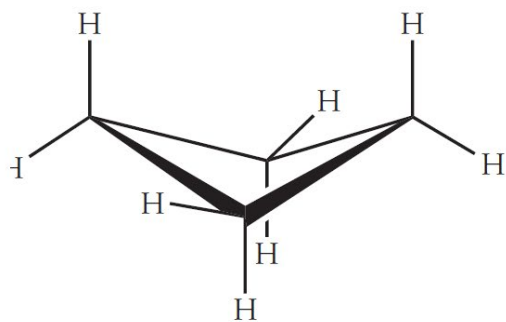
轨道对称轴



交盖较差

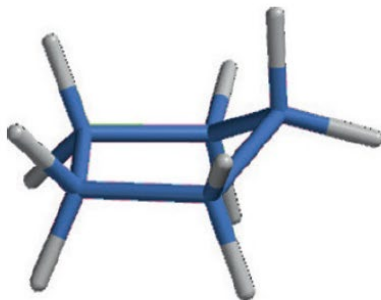
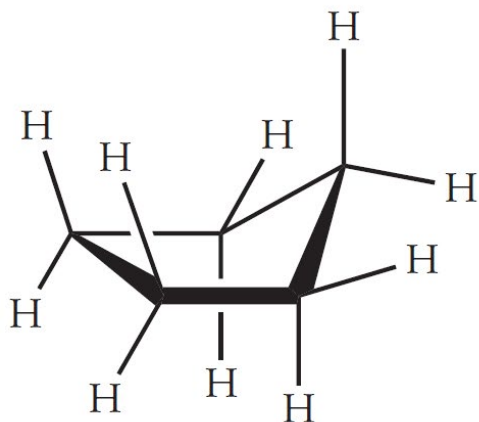


## 环丁烷的最稳定构象：**蝴蝶型**分子



平面构型的能量比蝴蝶构型高33.6 KJ/mol

## 环戊烷的最稳定构象：**信封型**分子



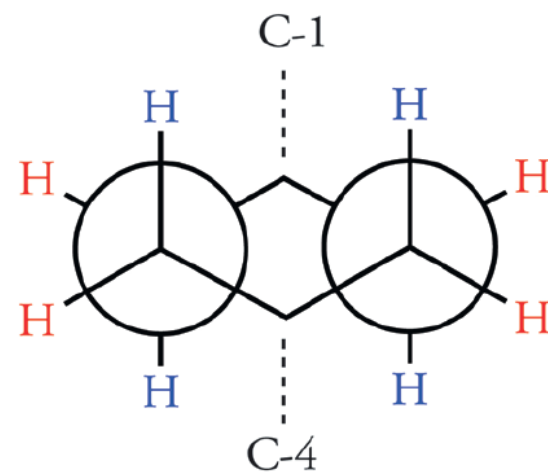
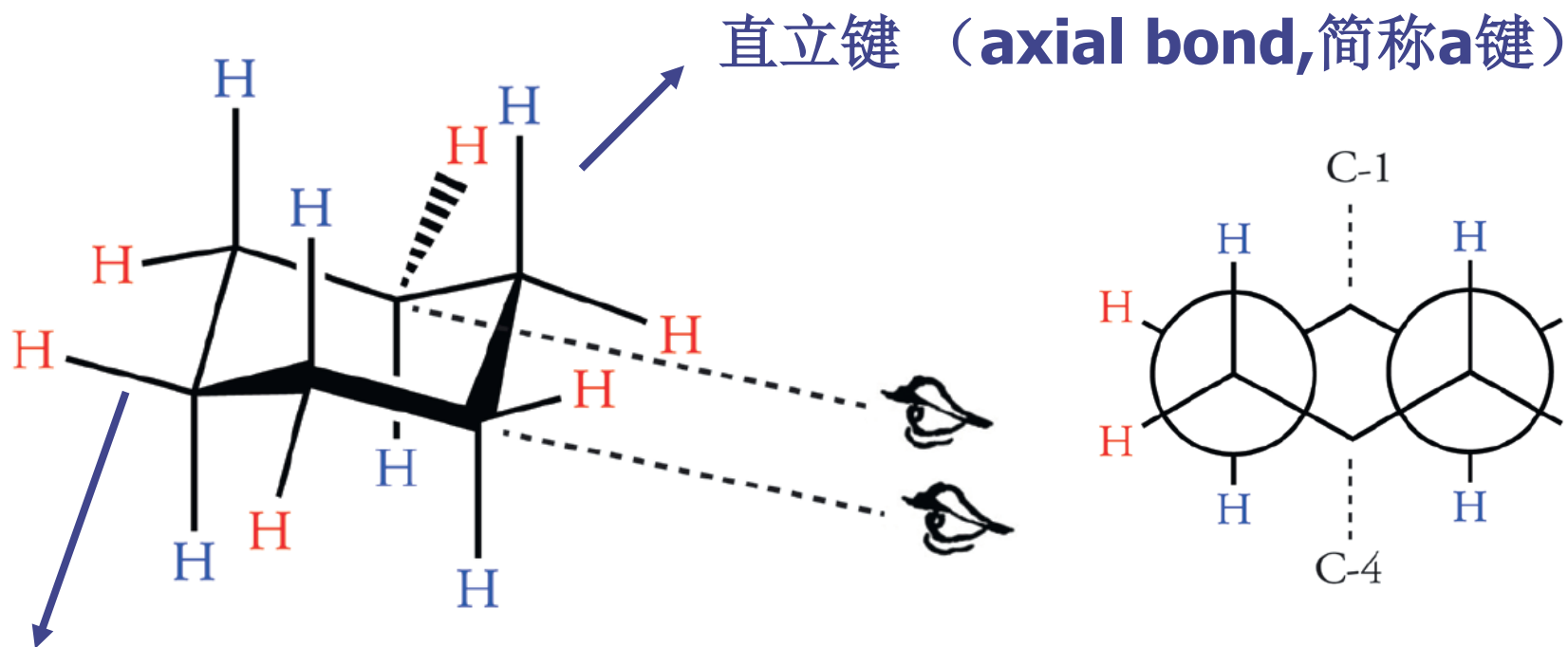
平面构型的能量比信封构型高42 KJ/mol



# 环己烷的构象



## 椅式构象(chair form) 最稳定构象

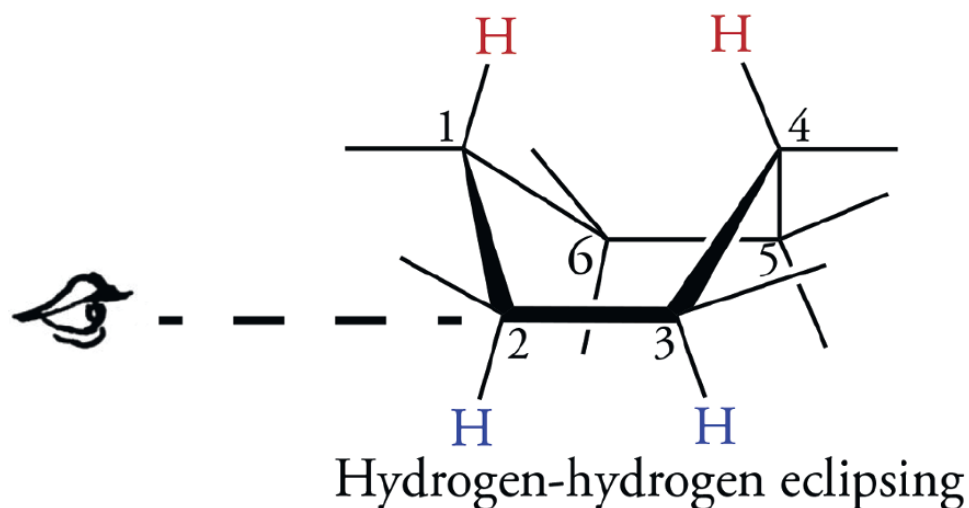


相邻两个碳上的氢为  
邻交叉

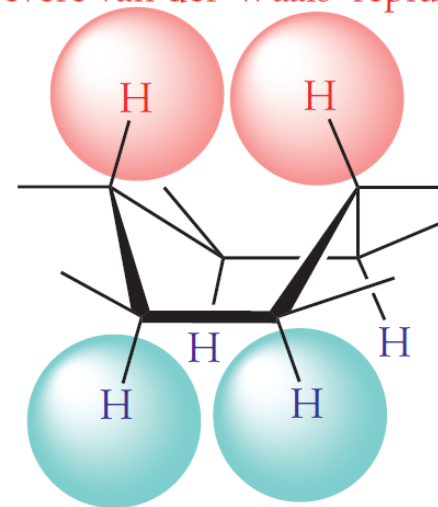
平伏键 (equatorial bond, 简称e键)

# 环己烷的构象

## 船式构象(boat form)



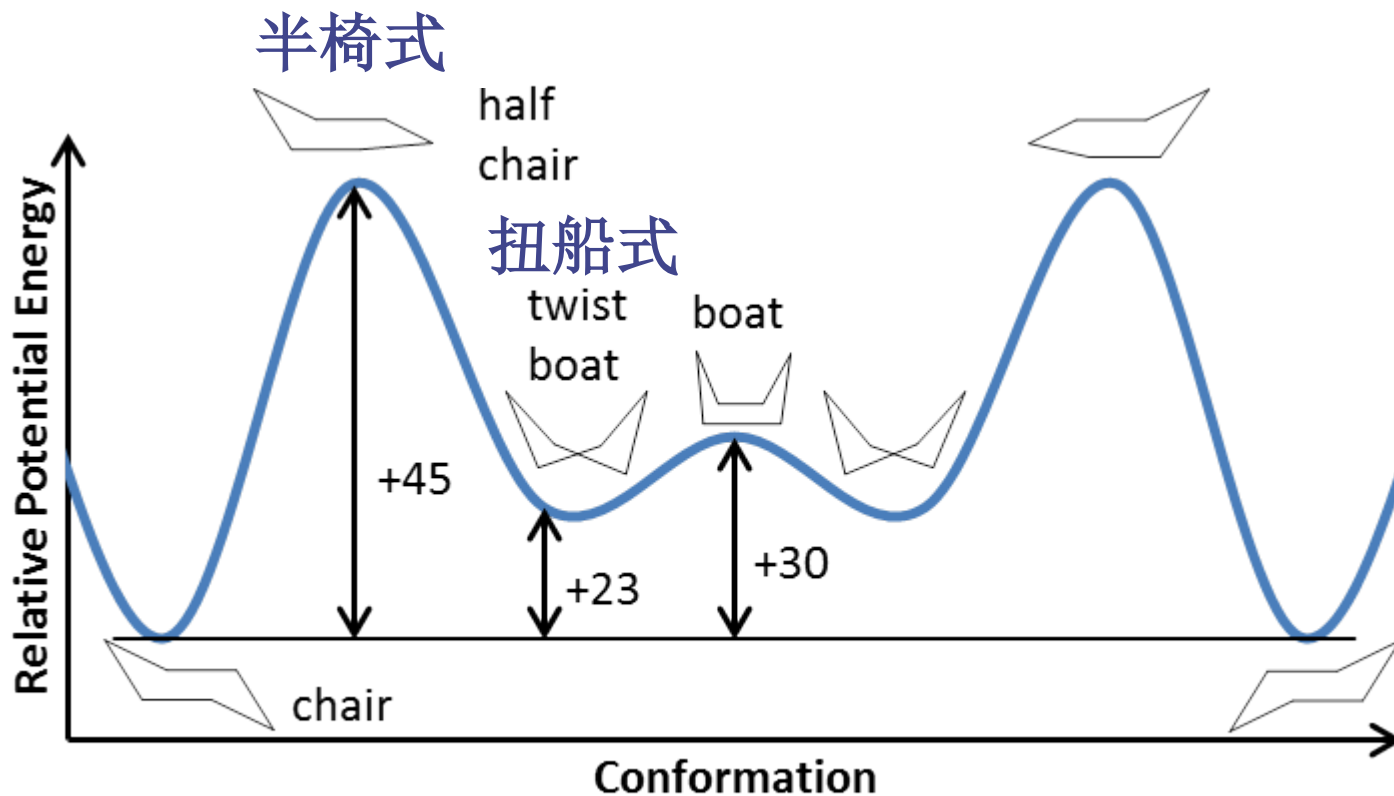
severe van der Waals repulsion



四对氢原子发生重叠。此外，**C-1** 和 **C-4** 原子 也是重叠的

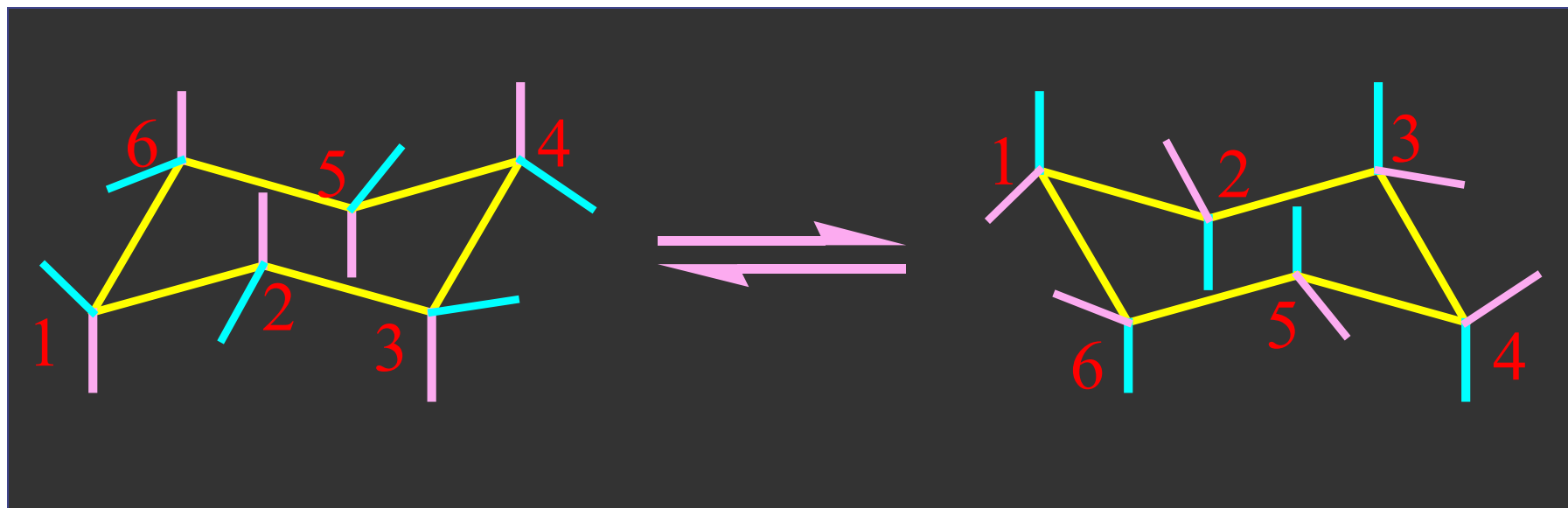
船式构象的环己烷比椅式构象的稳定性低约 **29 kJ/mol**

# 环己烷的构象



环己烷四种经典构象的能量高低排序：  
半椅式 > 扭船式 > 船式 > 椅式

### 3.两种椅式构象翻转

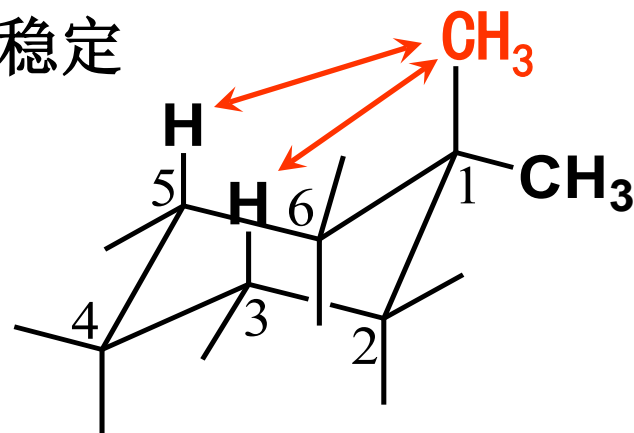


构象转换体

## 4. 取代环己烷的稳定构象

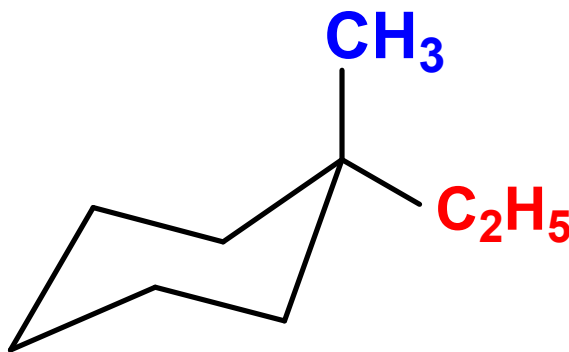
### 1) 单取代基在平伏键 (e) 键上稳定

—CH<sub>3</sub>在e键上稳定，与C3，C5的a键上的H之间没有排斥作用，能量低，若在a键上，则有排斥作用，能量高



甲基环己烷

### 2) 同C上有两个取代基，取代基大的在e键稳定

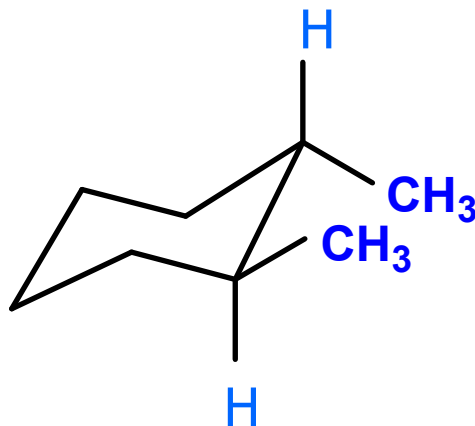


1-甲基-1-乙基环己烷



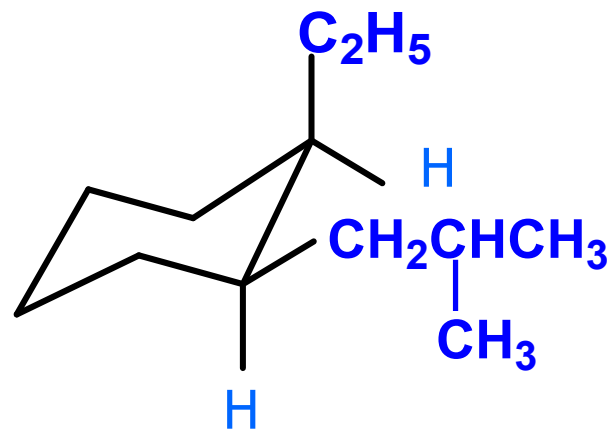
### 3) 多取代环己烷，取代基处于e键越多的越稳定

#### 1,2-二甲基环己烷



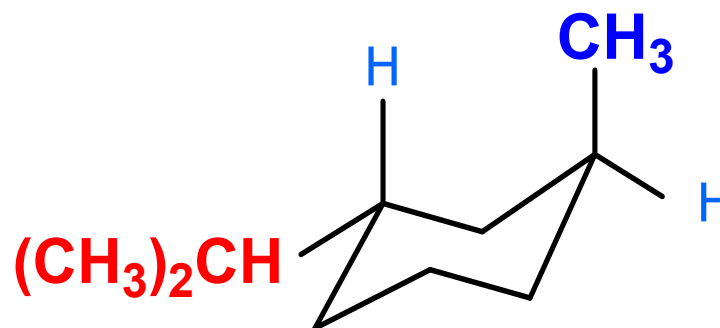
4) 有标明顺反的取代环己烷，则将大的取代基放在e键上，而后再根据顺反决定另一个取代基所在位置

#### 顺-1-乙基-2-异丁基环己烷的稳定构象

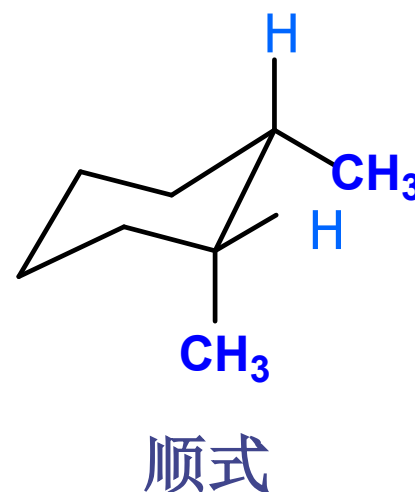
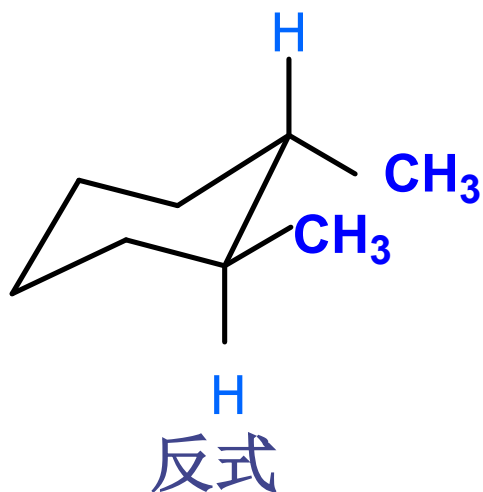




反-**1**-甲基-**3**-异  
丙基环己烷的稳定构象



**1,2**-二甲基环己烷的顺反异构体的稳定构象



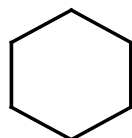
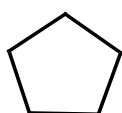


# 五、脂环烃的化学性质✖

## (一) 环烷烃的性质

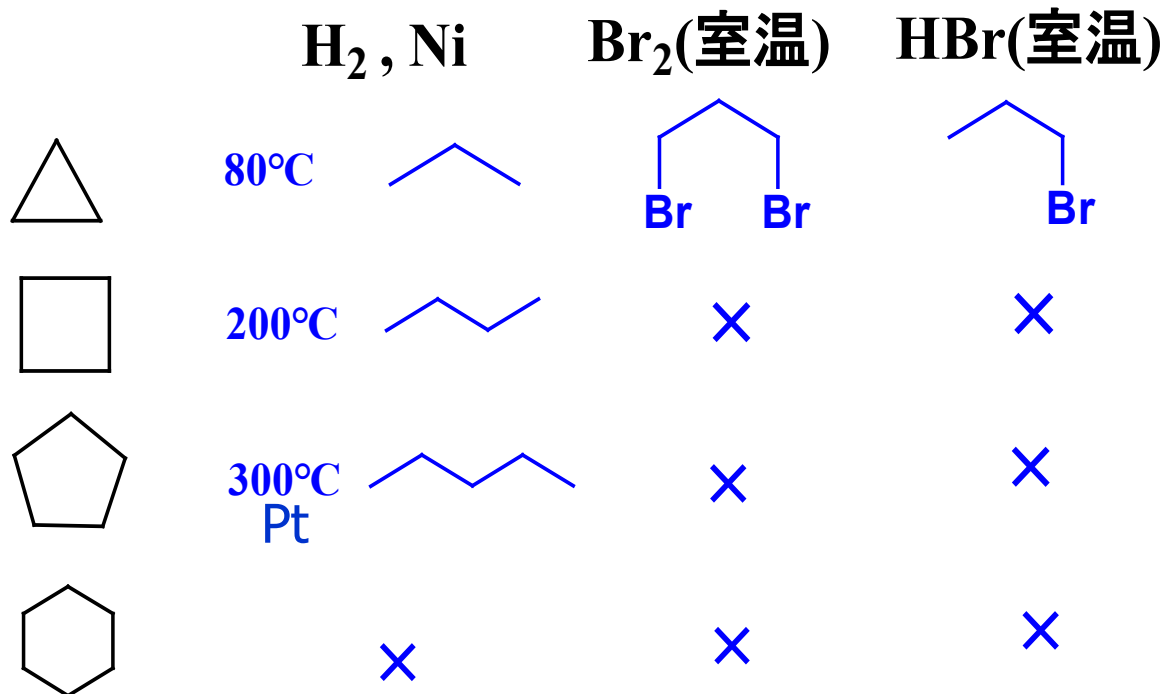


环活泼，易开环反应，和烯烃类似



环稳定，类似烷烃

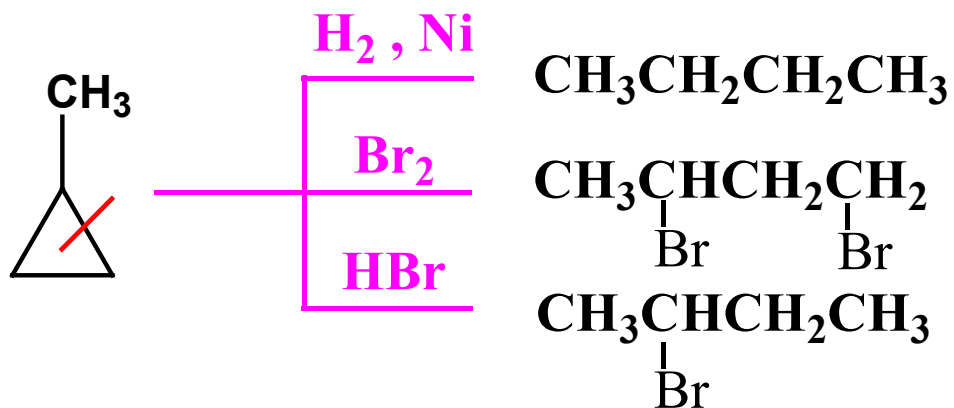
### 1. 加成反应（开环）







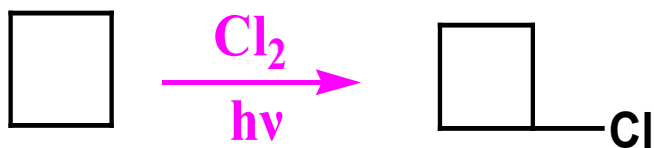
# 带取代基的环烷烃的加成



接氢最多和接氢最少的  
两个成环碳原子间断开

加**HX**，服从马氏定则，  
**H**加**H**多

## 2. 取代反应（卤代）



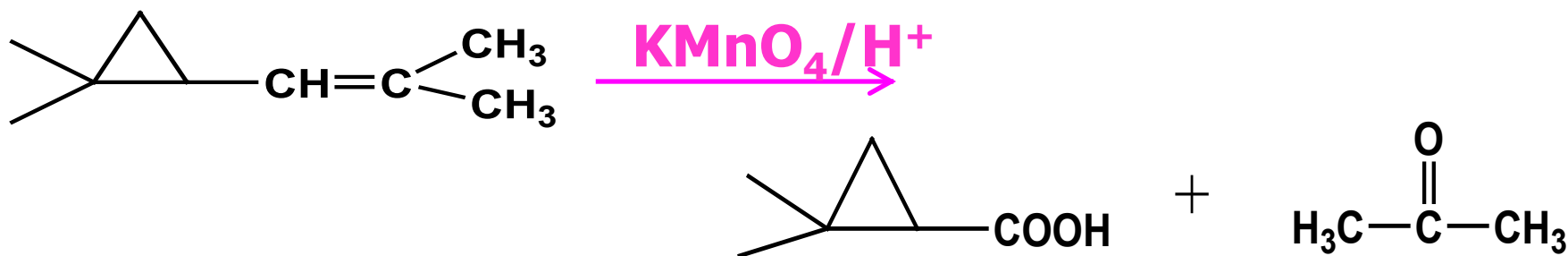
环上取代





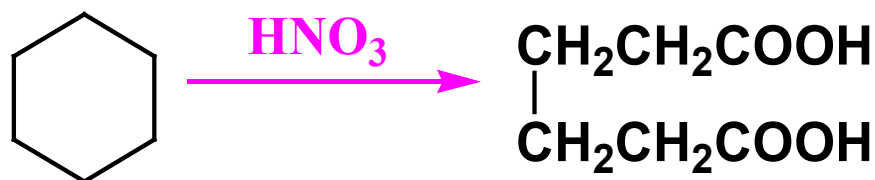
### 3. 氧化反应

在常温下，环烷烃与一般氧化剂不起反应，且不能被  $\text{KMnO}_4$  氧化， $\text{KMnO}_4$  可用于区别三碳环和烯烃

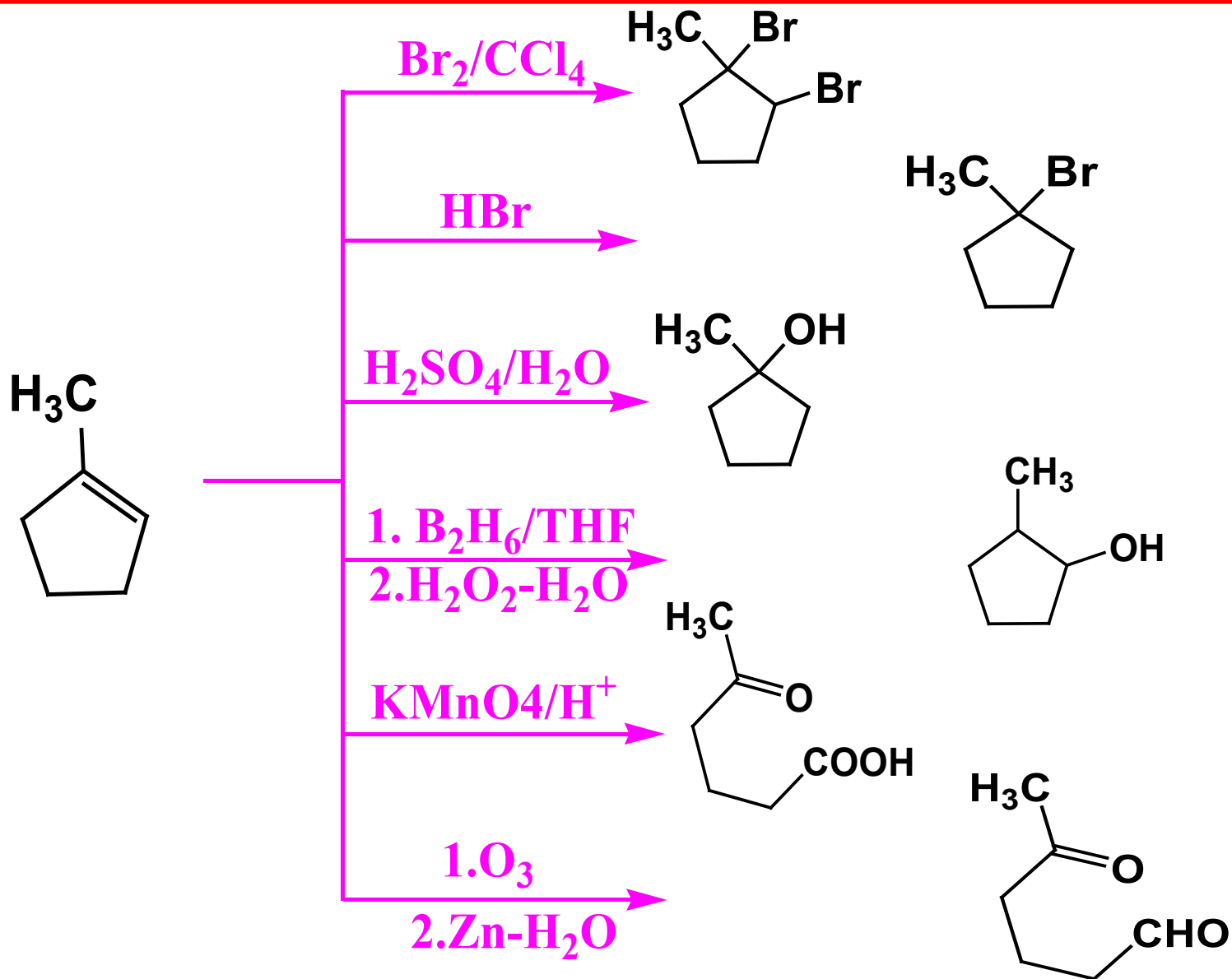


$\text{Br}_2$  水可以区别三碳环和烯烃吗？

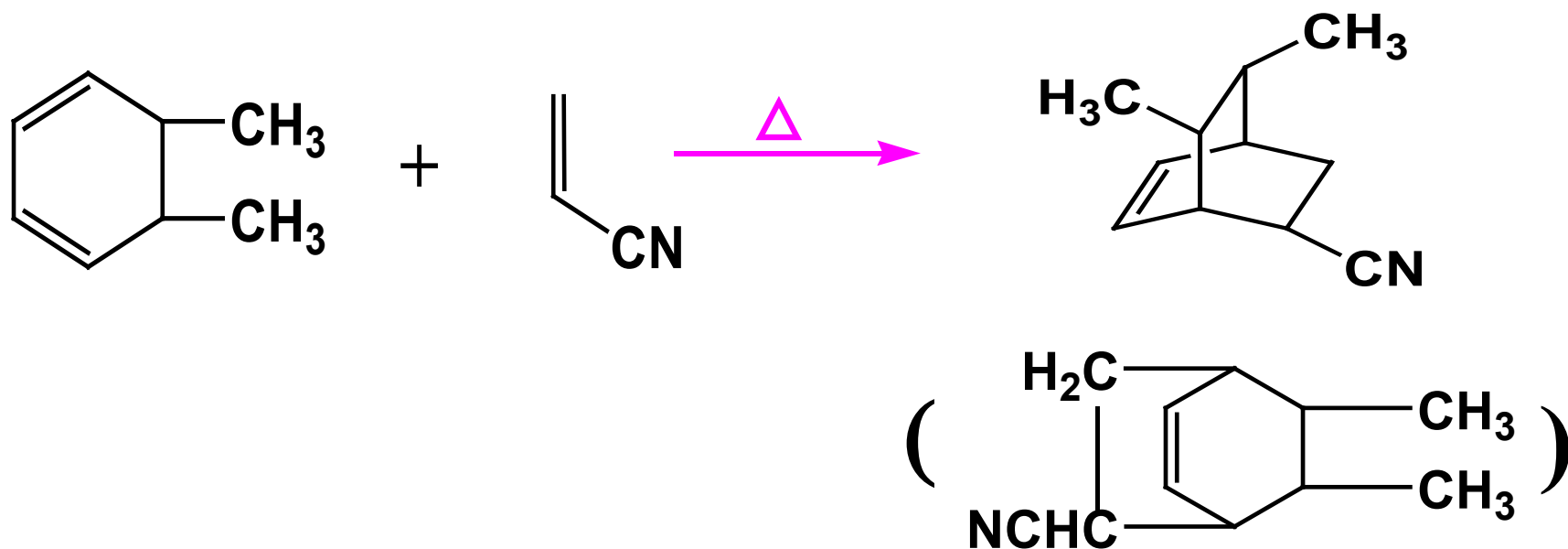
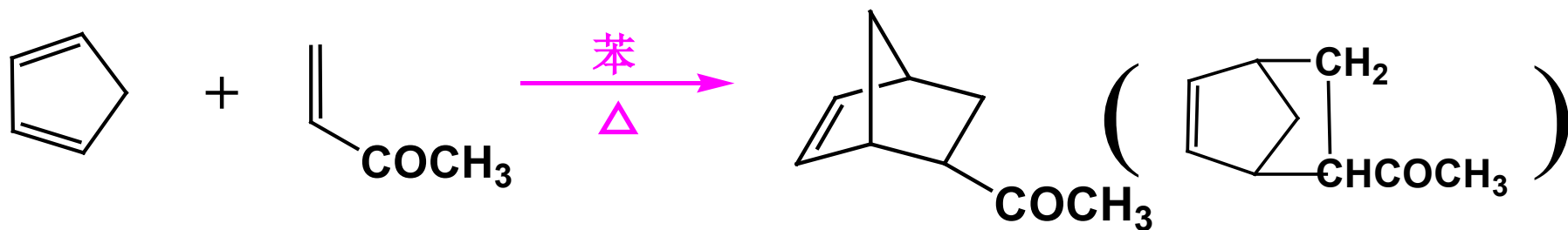
在加热时与强氧化剂作用，环烷烃会被氧化



## (二) 环烯烃的性质，与烯烃相似



# 共轭环二烯烃可发生双烯合成





# 作业

**$P_{109}$  1 1) 3)**

**6, 8**