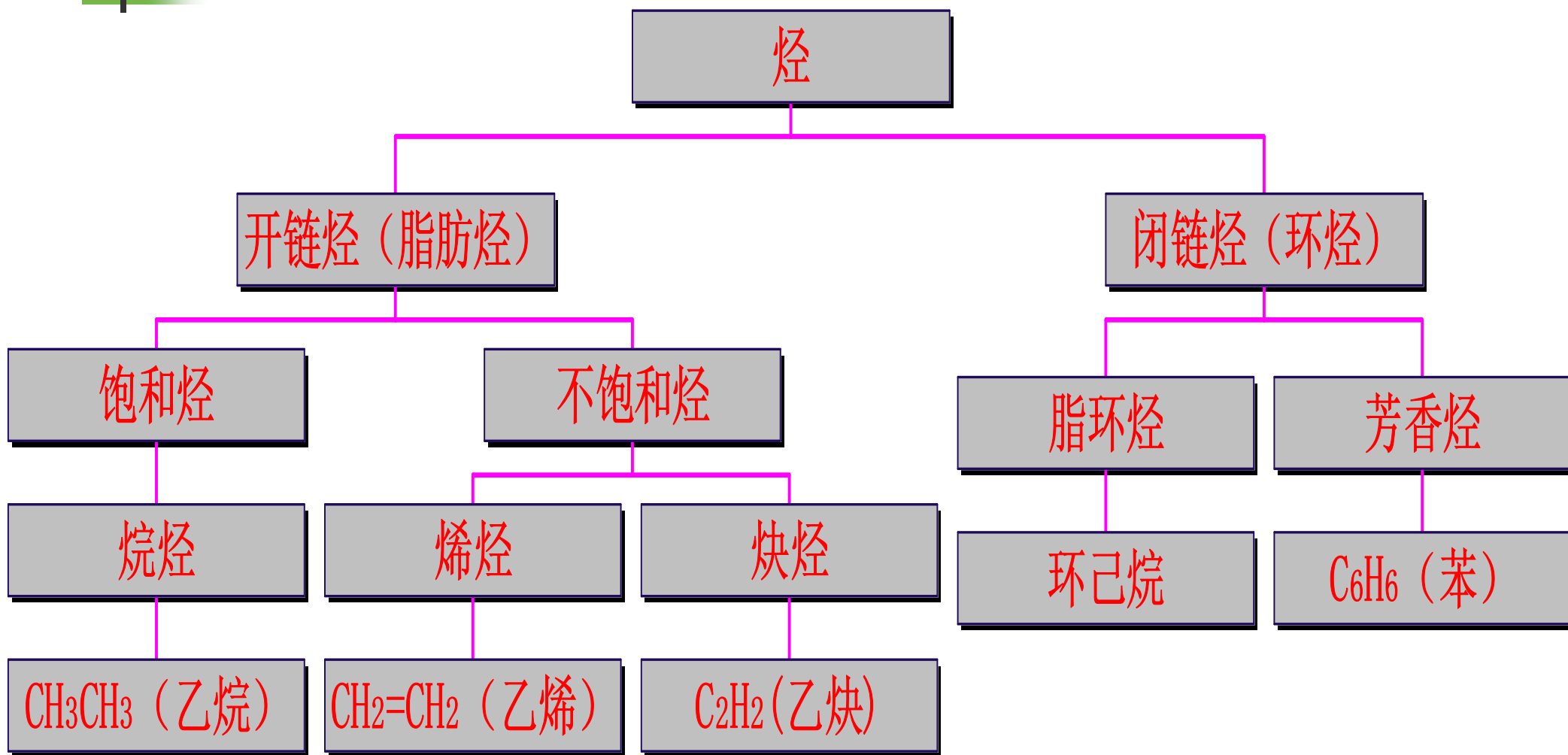


烃的分类



第五章 脂环烃



第五章 脂环烃

§ 5-1 分类与命名

§ 5-2 脂环烃的结构

§ 5-3 脂环烃的立体化学

§ 5-4 脂环烃的化学性质

§ 5-5 脂环烃的制备

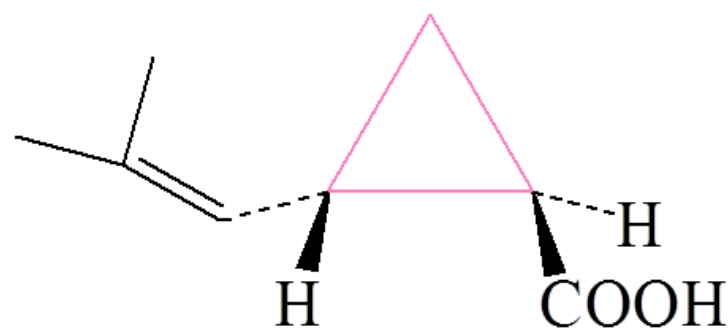
脂环烃——它的碳原子排列成环状。

饱和脂环烃通式： C_nH_{2n}

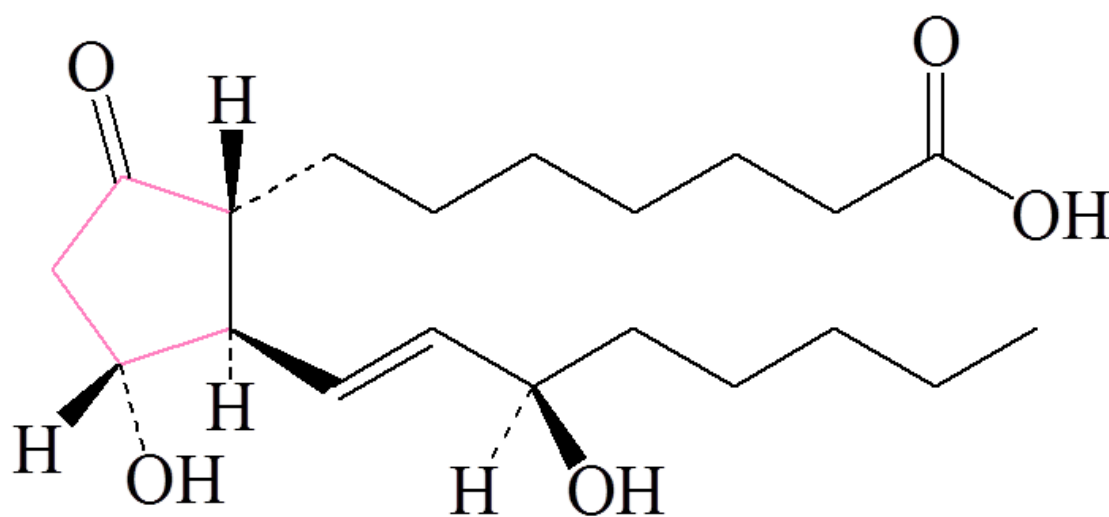
脂环烃的特点 {

- 性质上以开链的烃相似
(五元环以上)
- 结构上其碳架是环状。

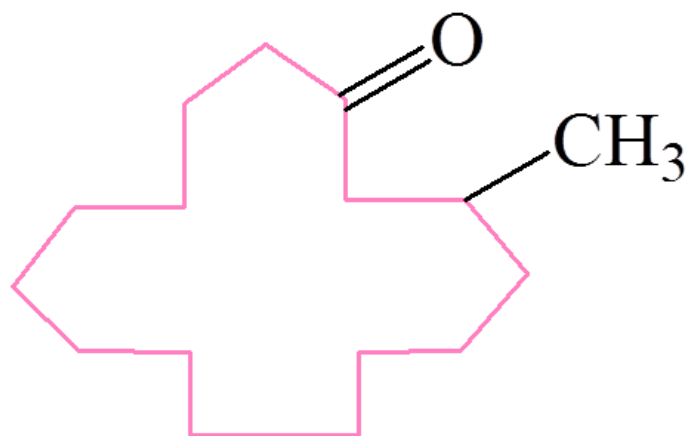
- 环状化合物在自然界内广泛存在，且起着非常重要的作用。
- eg.



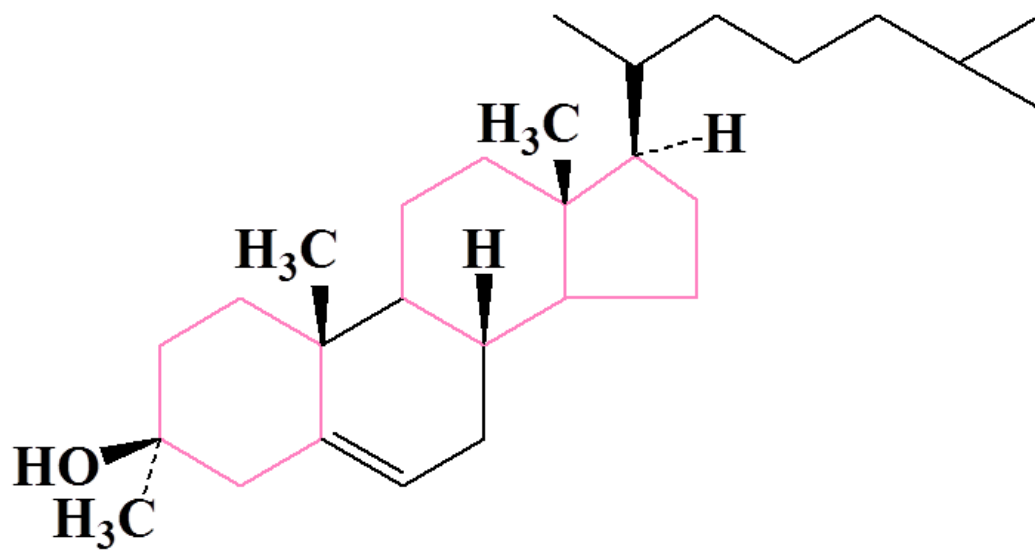
菊酸的各种酯类化合物是使用最广泛的杀虫剂。



前列腺素，控制血小板聚集、支气管扩张和胃液的分泌。



麝香，一种香料



胆固醇

一、分类

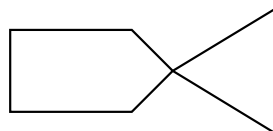
按环多少分

单环烃

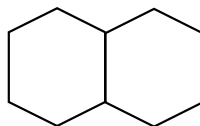
小环烃: $C_3—C_4$
普通环烃: $C_5—C_7$
中环烃: $C_8—C_{12}$
大环烃: C_{13} 以上

多环烃

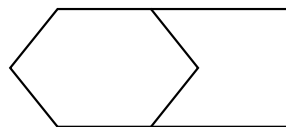
螺环烃:



稠环烃:



桥环烃:



螺环烃—— 仅共用一个碳原子的多环脂环烃。
共用的碳原子称为**螺原子**。

桥环烃—— 共用两个或两个以上碳原子的多环脂环烃。

按饱和和性能分

饱和脂环烃

不饱和脂环烃

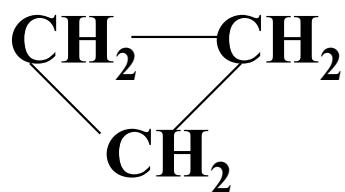
环烯烃

环炔烃

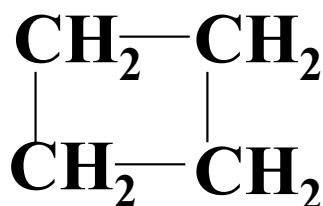
二、命名

1. 单环烃的命名

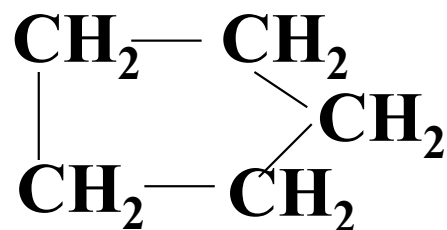
① 以相应的开链烃冠以“**环**”字来命名



环丙烷

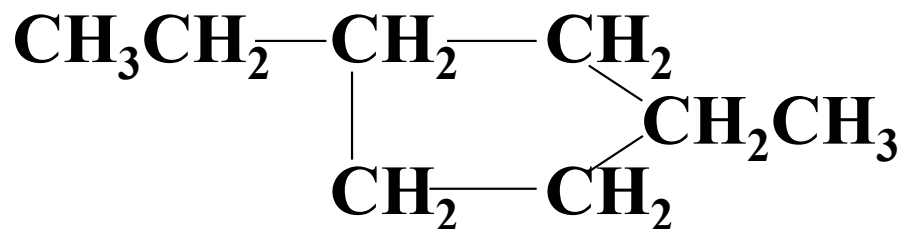


环丁烷

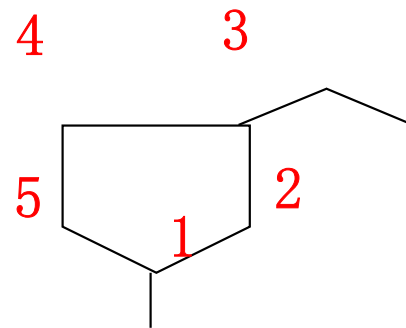


环戊烷

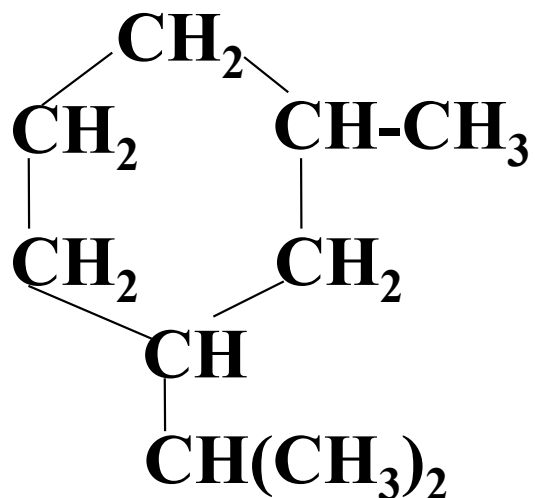
② 若环上有多个取代基时，编号从较小的取代基开始，且使取代基的位次最小。



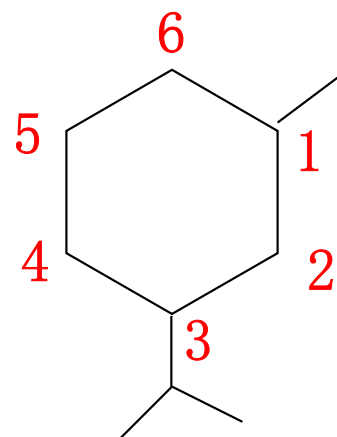
或



1-甲基-3-乙基环戊烷

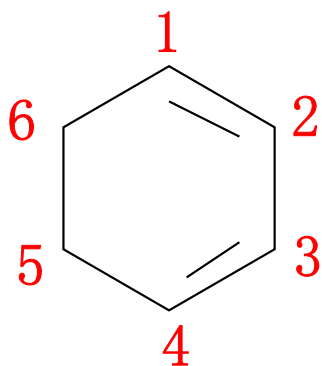


或



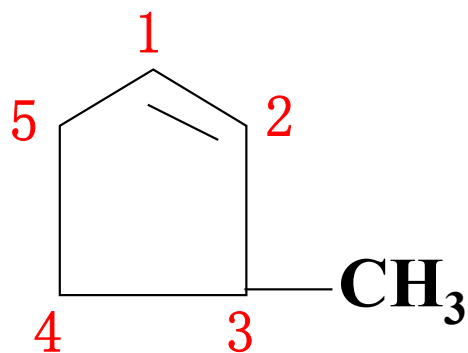
1-甲基-3-异丙基环己烷

- ③ 若环烃中有双键时，编号应从双键开始，且使编号的数值最小。



1,3-环己二烯

- ④ 若环中有双键也有支链时，编号从双键起，且要使支链编号尽可能最小。



3-甲基环戊烯

§ 5-2 脂环烃的结构

一、环的稳定性

1. 化学反应-----催化加氢

2. 燃 烧 热-----指化合物燃烧时所放出的热量(它的大小反映出分子内能的高低)。

表 5-2 环烷烃每个 CH₂ 的燃烧热及总张力能

碳原子数 n	燃 烧 热 H_c/n	总张力能 $n(H_c/n - 659)$	碳原子数 n	燃烧热 H_c/n	总张力能 $n(H_c/n - 659)$
3	697	114kJ/mol	11	663	44
4	686	108	12	660	12
5	664	25	13	660	13
6	659	0	14	659	0
7	662	21	15	660	15
8	664	40	16	660	16
9	665	54	17	657	34
10	664	50			

H_c = 燃烧热 / kJ·mol⁻¹

环稳定性：六元环 > 五元环 > 四元环 > 三元环



二、张力学说

strain theory

1880年以前，只知道有五元环，六元环。

1883年，佩金 **W.H.Perkin**合成了三元环，四元环。

1885年，拜尔 **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



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，五元环应最稳定，大于五元环或小于五元环都将越来越不稳定。但实际上，五元，六元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。





二、张力学说

strain theory

1880年以前，只知道有五元环，六元环。

1883年，佩金 **W.H.Perkin**合成了三元环，四元环。

1885年，拜尔 **A.Baeyer**提出了张力学说。

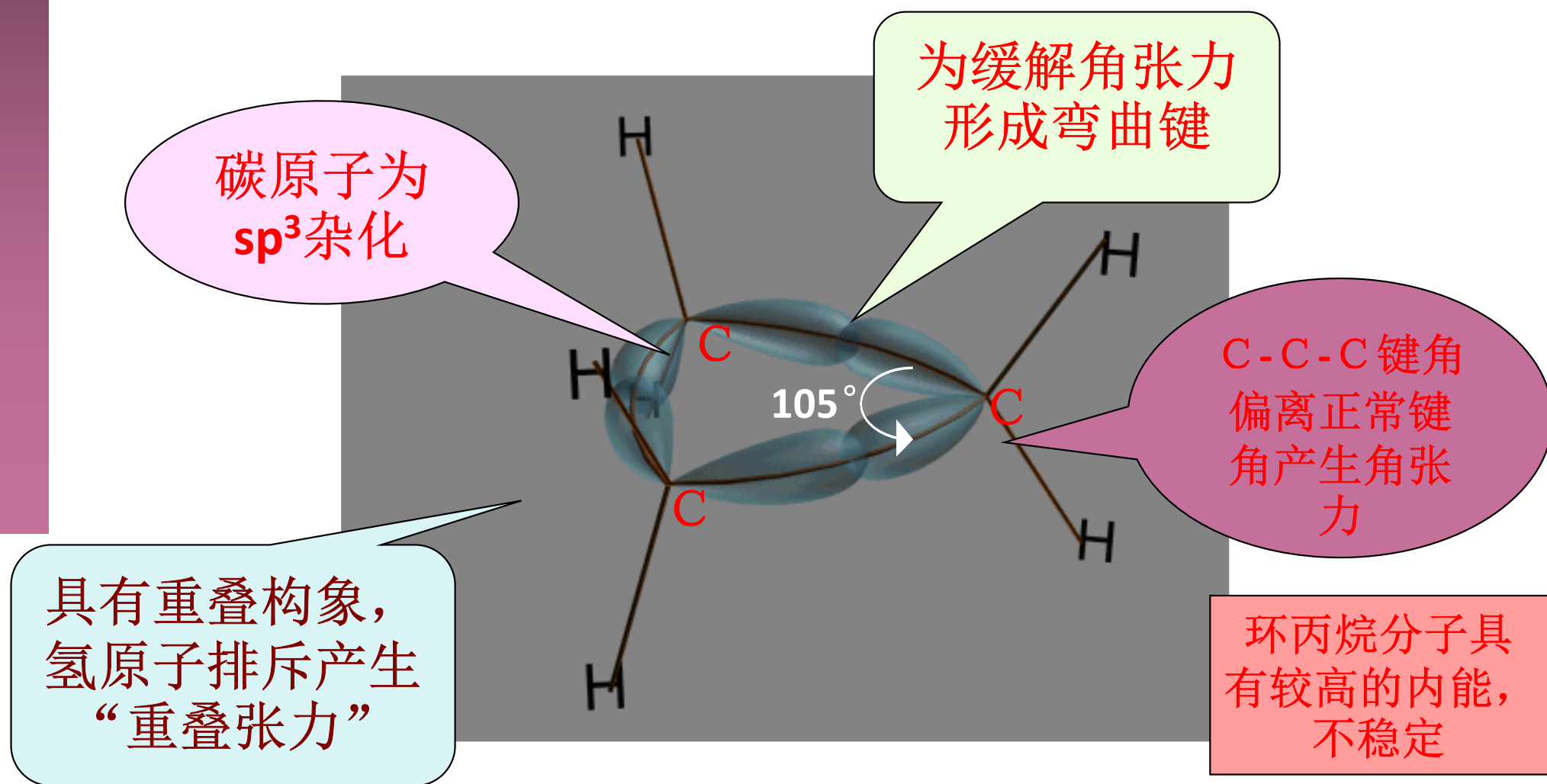
张力学说提出的基础

- 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

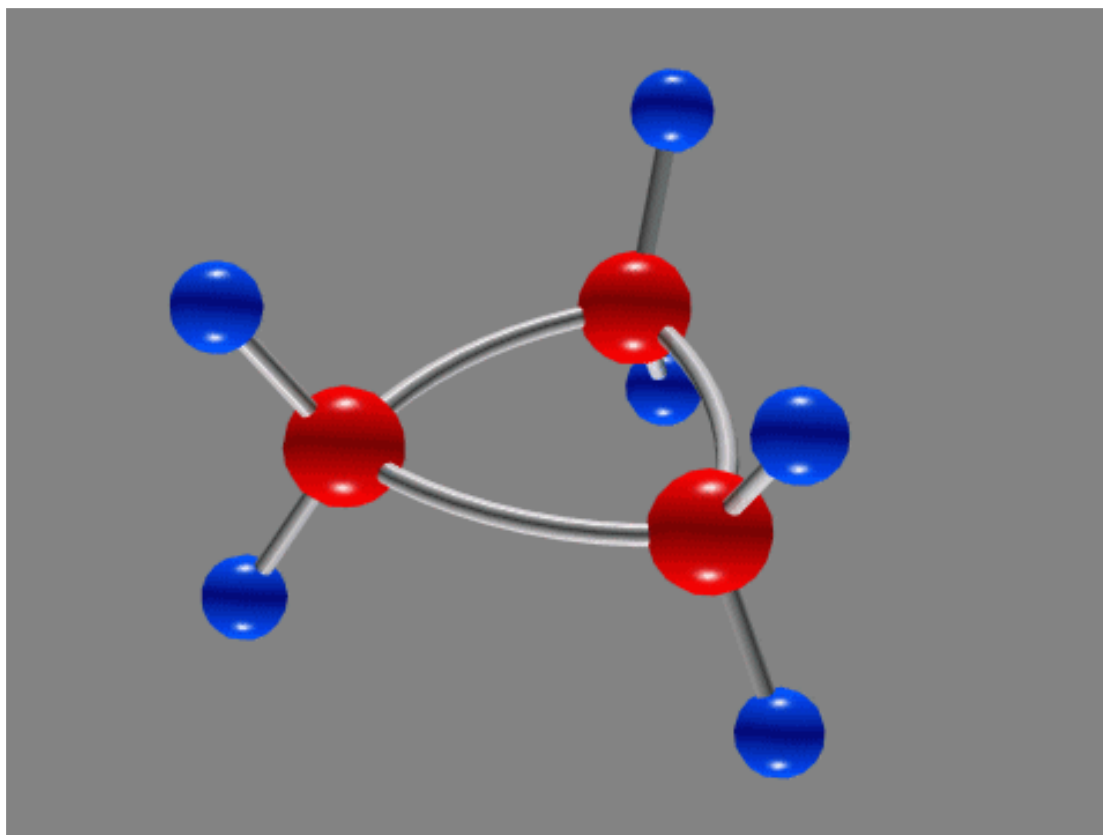


环的结构及其稳定性

(1) 环丙烷的结构:



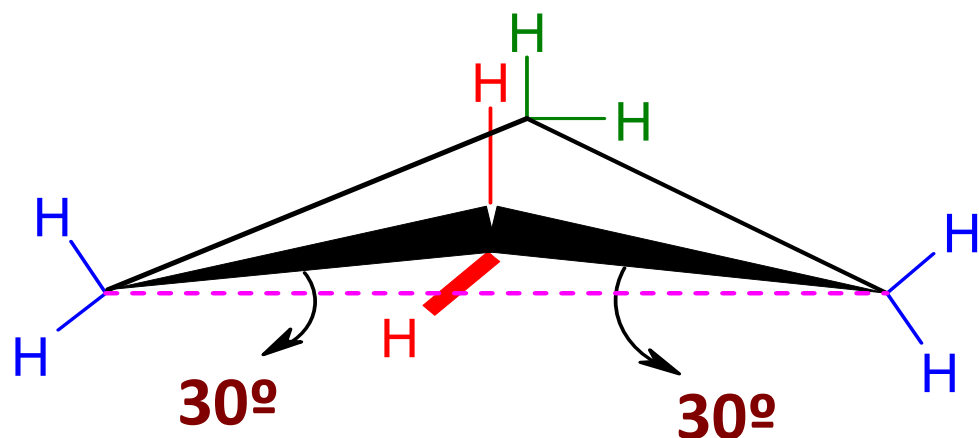
环丙烷的结构



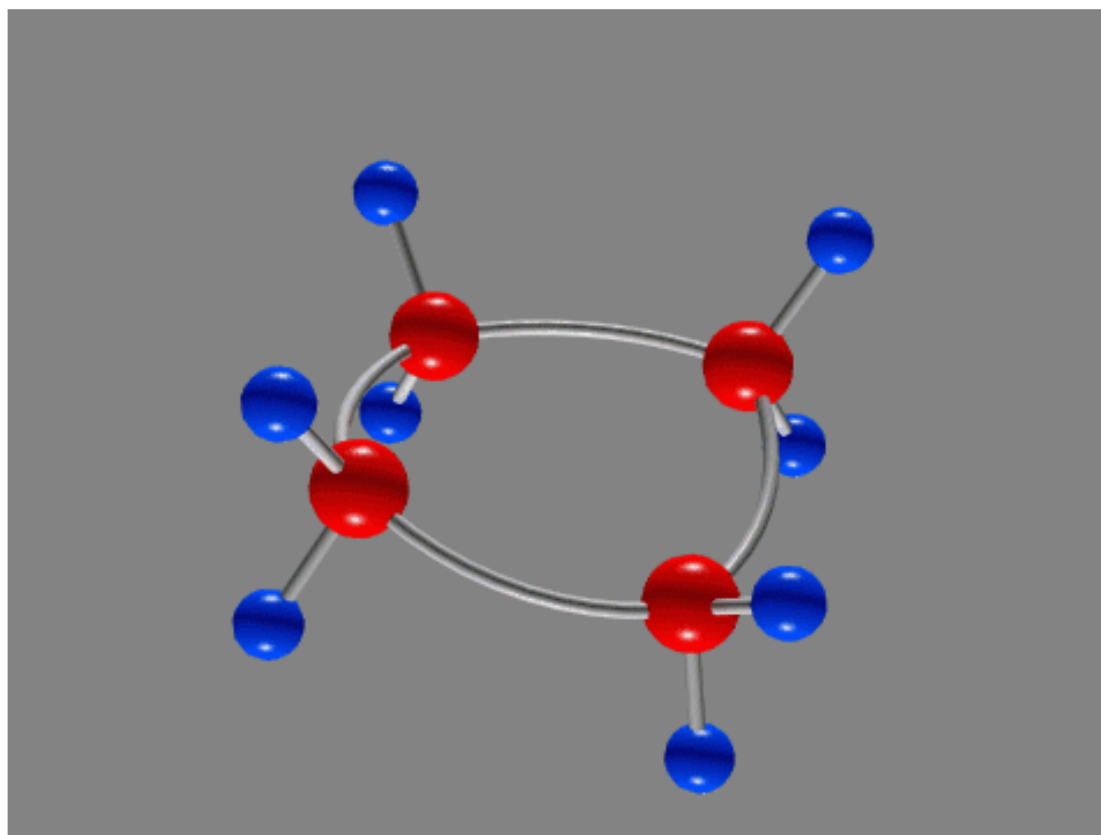
环的结构及其稳定性

(2) 环丁烷的结构:

环丁烷的C—C键与环丙烷类似也呈弯曲键，也易开环。但它的碳原子杂化轨道重叠程度比环丙烷大，而且四个碳原子不在同一个平面内，主要以“蝶式”构象存在（约与平面成 30° 角）使张力有所降低，故比环丙烷稳定。



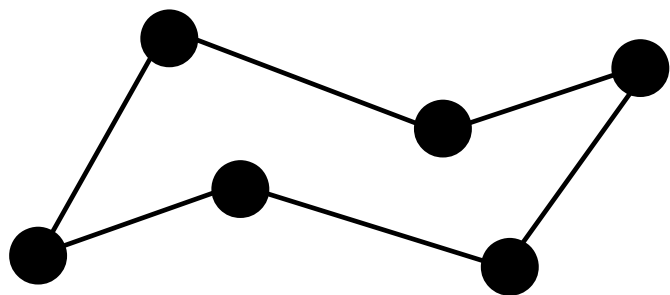
环丁烷的结构



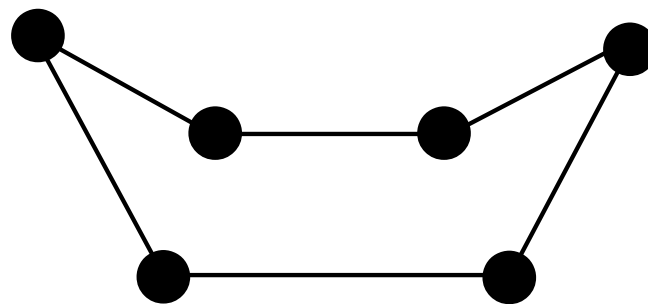
环的结构及其稳定性

(3) 环己烷的结构:

环己烷6个杂化的碳原子不是呈平面六角形，而是居于多面上，每个C-C-C键角保持 109° ，主要有椅式和船式两种排列方式，这两种构象都是很稳定无张力的环。



椅式构象



船式构象

环烷烃的张力能

环烷烃	每个CH ₂ 的张力能/kJ·mol ⁻¹
环丙烷	38.5
环丁烷	27.6
环戊烷	5.4
环己烷	0
环庚烷	3.7
环辛烷	5.0
环壬烷	5.8
环癸烷	5.0
环十五烷	0

环烷烃的张力越大，能量愈高，分子愈不稳定。环丙烷和环丁烷的张力能比其他的环烷烃都大很多，因此它们最不稳定，容易开环。环戊烷和环庚烷等的张力能不太大，因此比较稳定。环己烷和C₁₂以上的大环化合物的张力能很小或等于零，因此它们都是很稳定的化合物。

§ 5-3 脂环烃的立体化学

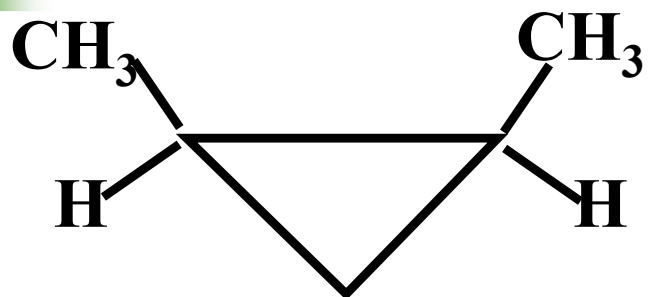
立体化学是研究分子中的原子或原子团在空间的排布不同而引起的异构现象。



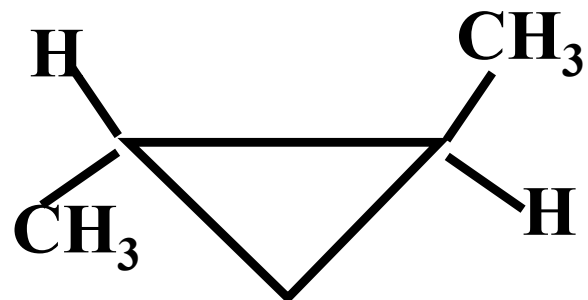
一、脂环烃顺反异构

碳环的存在限制了 σ 键的自由旋转，当环上有多于2个原子或基团时，就可能产生顺反异构。

如：1,2-甲基环丙烷

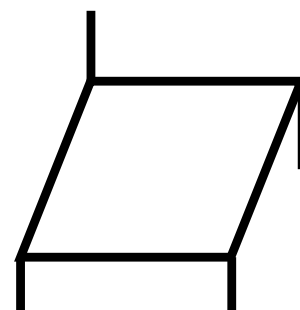
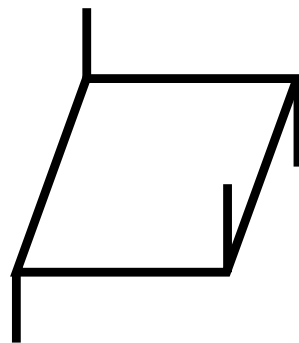
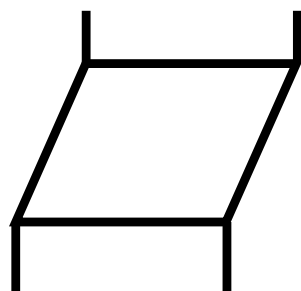
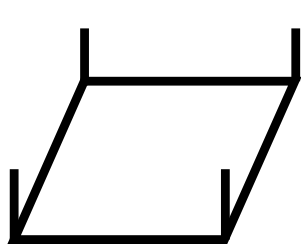


顺-1,2-二甲基环丙烷
(bp: 37°C d: 0.6928)



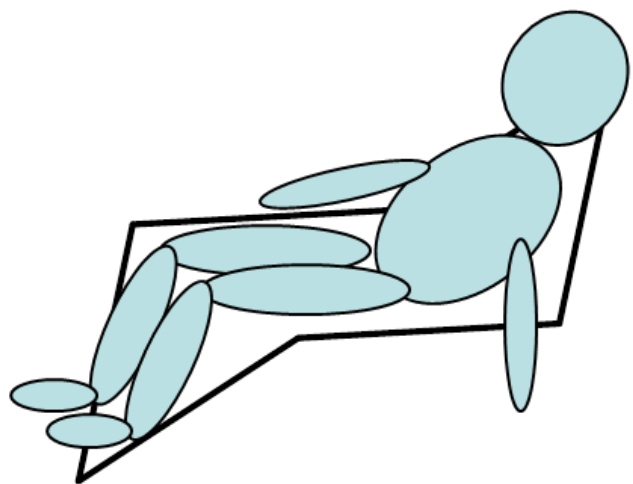
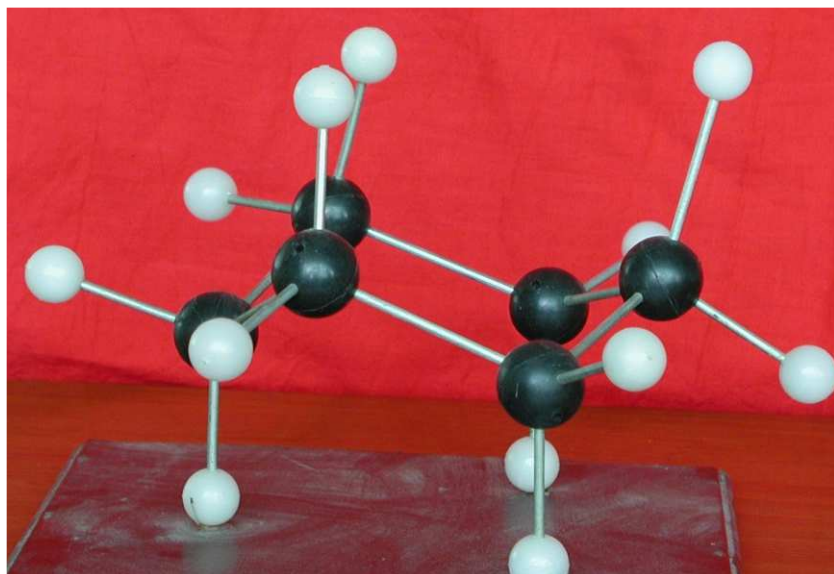
反-1,2-二甲基环丙烷
(bp: 29°C d: 0.6769)

1,2,3,4-四甲基环丁烷



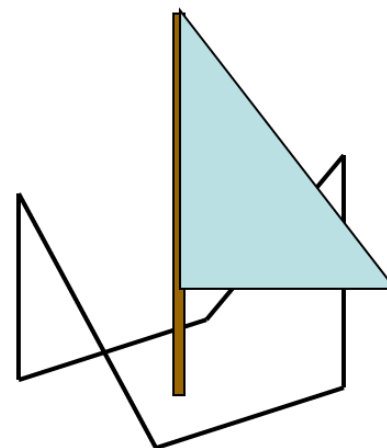
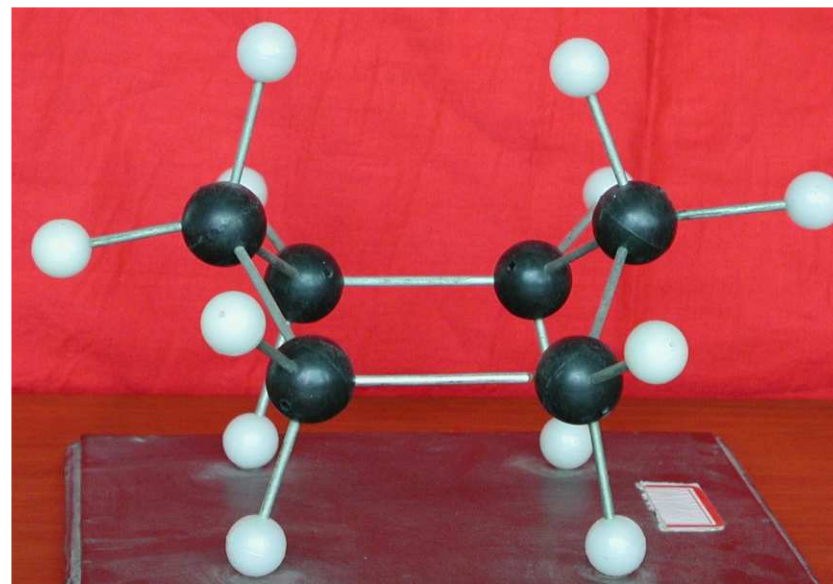
二、环己烷的构象

椅式结构



CHAIR

船式结构



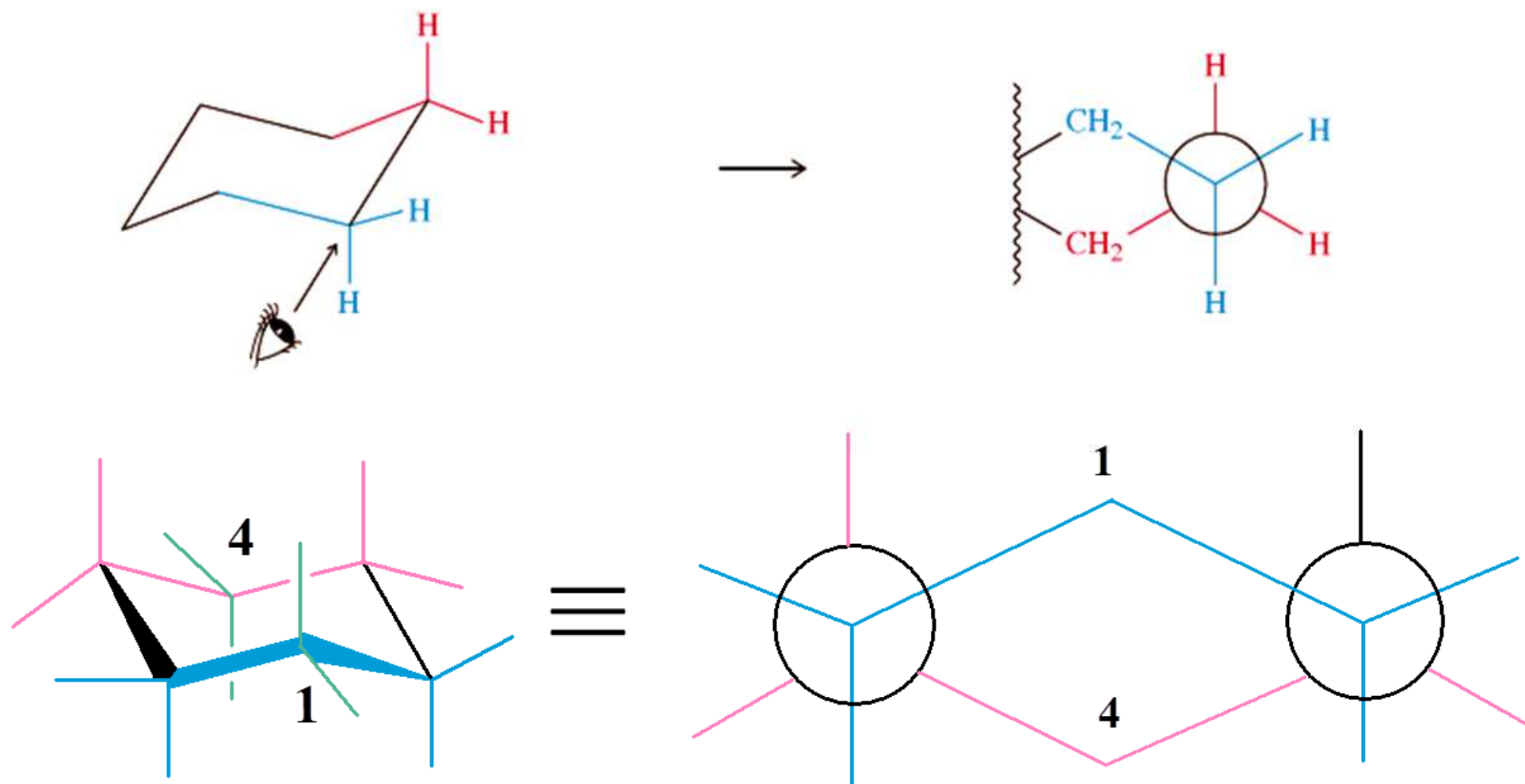
BOAT

二、环己烷的构象

1. 影响构象稳定性因素

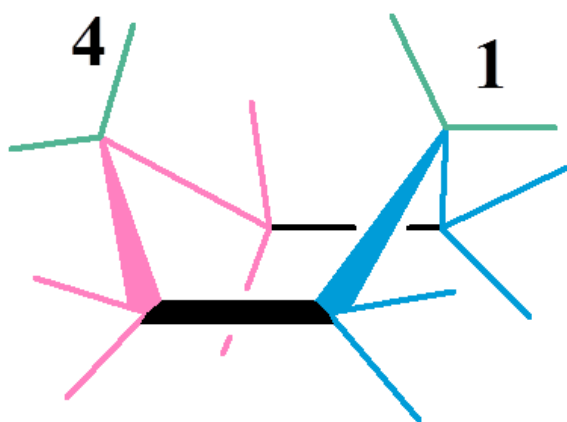
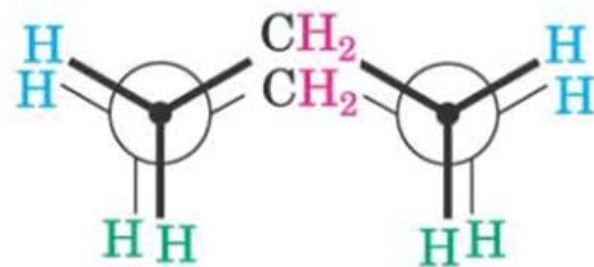
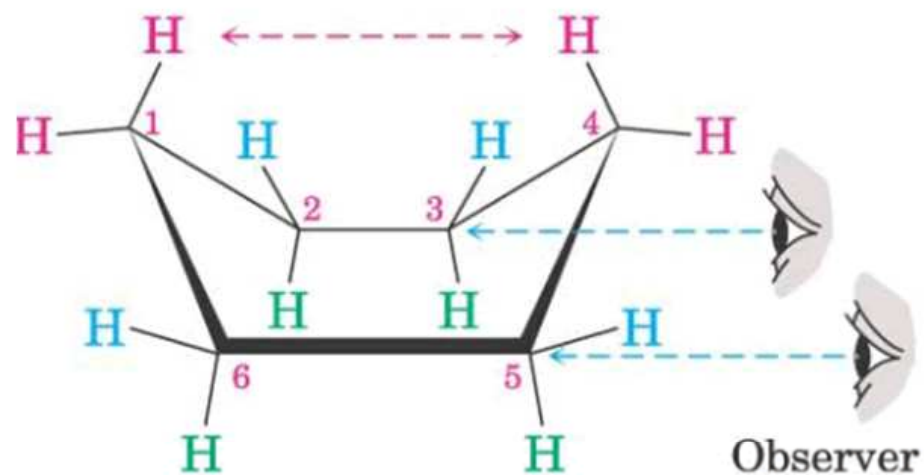
- **角张力**——任何与正常键角（ $109^{\circ} 28'$ ）的偏差降低轨道重叠性而引起的张力。角张力 \uparrow ，则环的稳定性 \downarrow 。
- **扭转张力**——由于键的扭转而产生的斥力。
- **空间张力**——指二个非键合的原子或原子团在空间产生相互排斥作用力（也叫范德华张力）。

b. Newman投影式

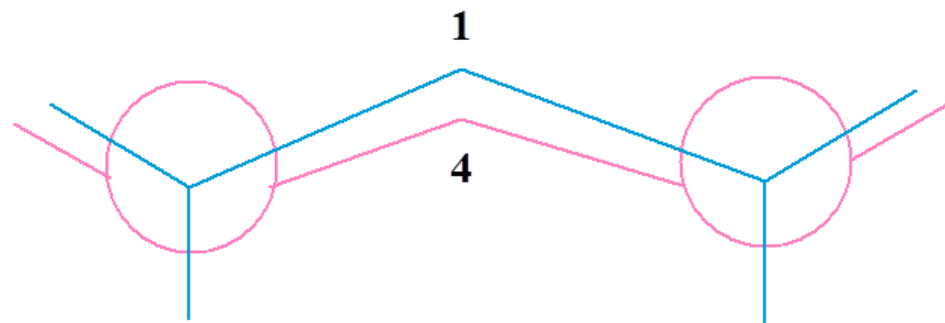


在Newman投影式中，2、3、5、6四个碳原子处于垂直于纸面的平面上，1、4两个碳原子一个在上，一个在下。

b. Newman投影式

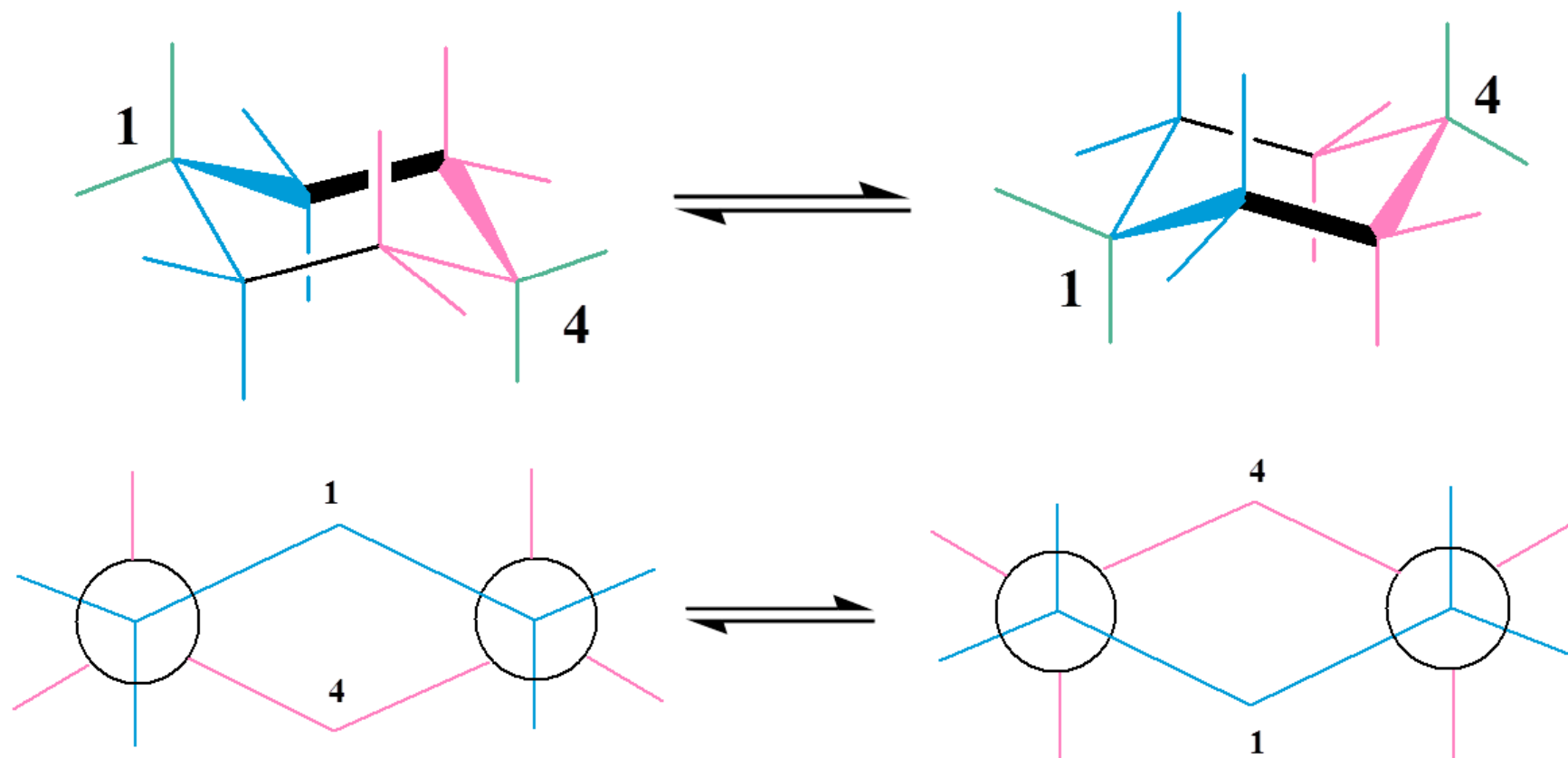


=

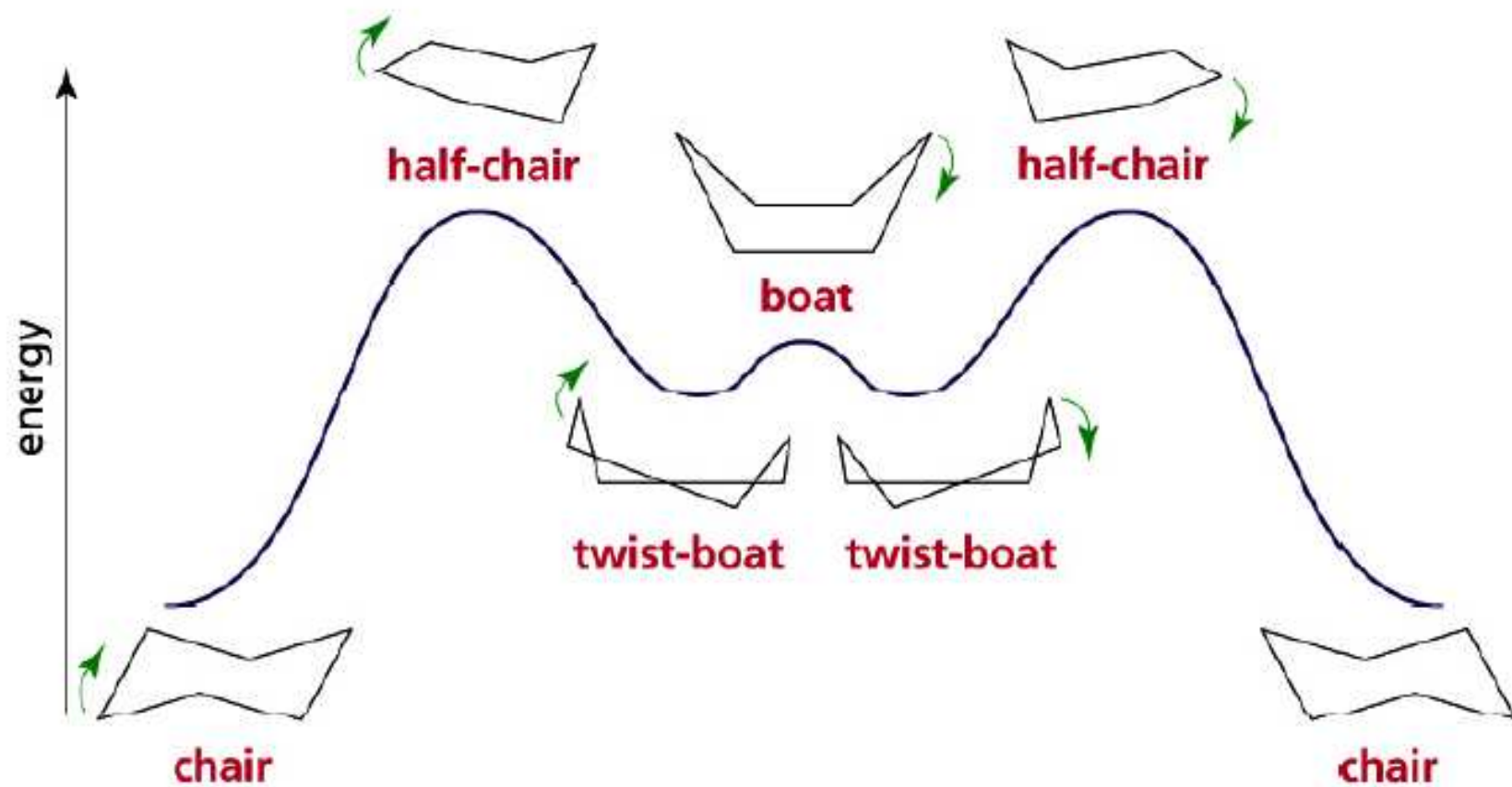


1、4碳原子在同一平面上

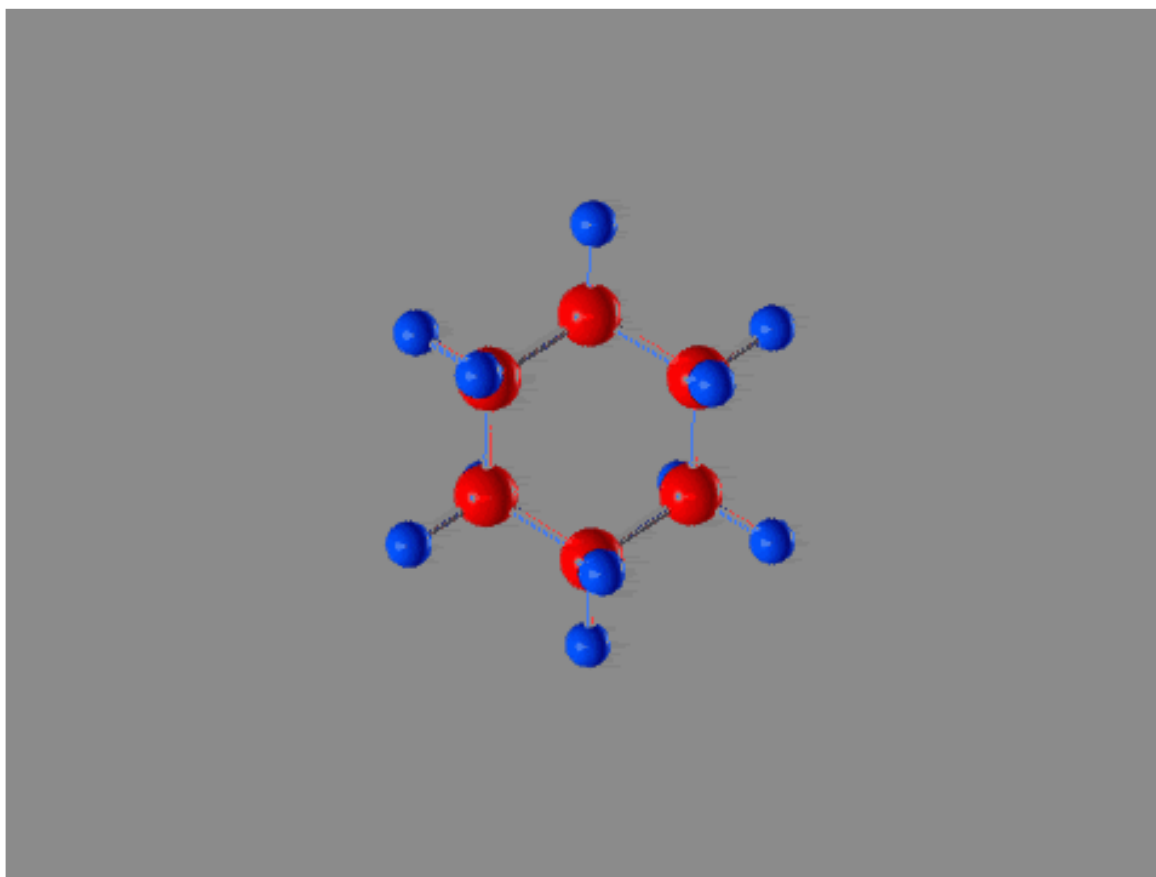
在室温下，由于分子的热运动，环迅速翻转，由一种椅式转变为另一种椅式构象：整个平衡中椅式构象占**99.9%**

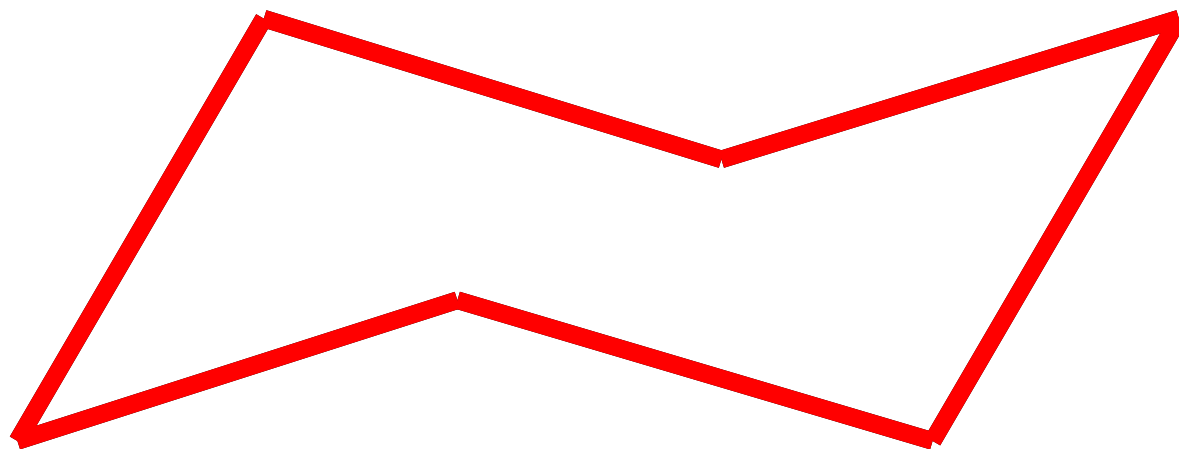


环己烷的不同构象与能量图

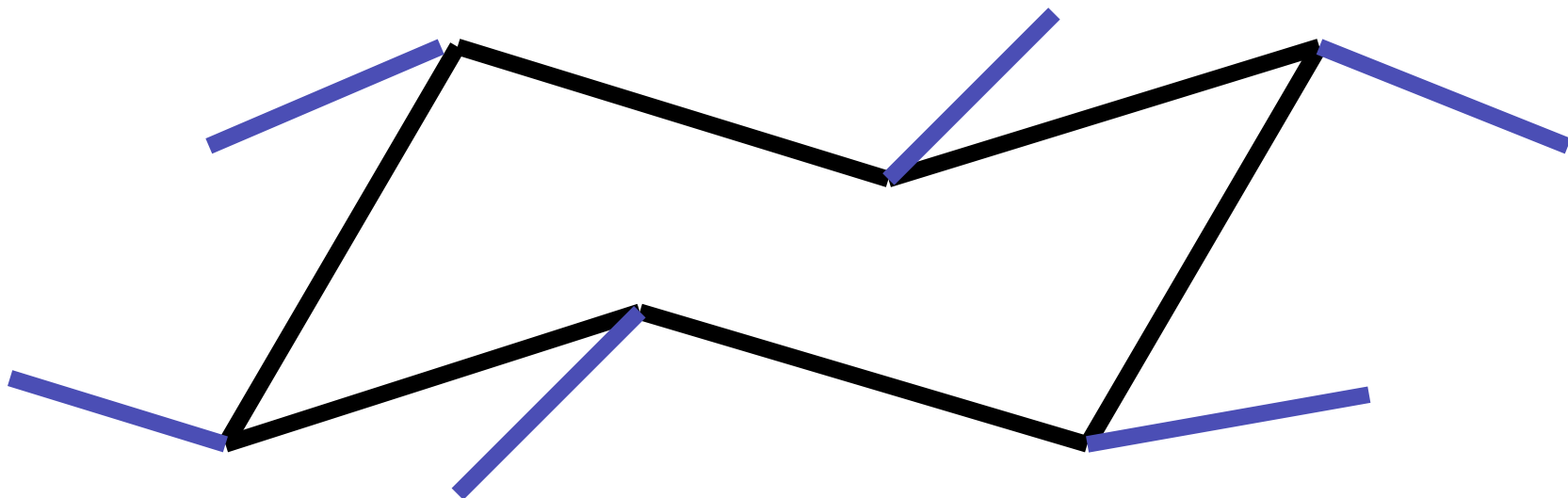


环己烷的结构

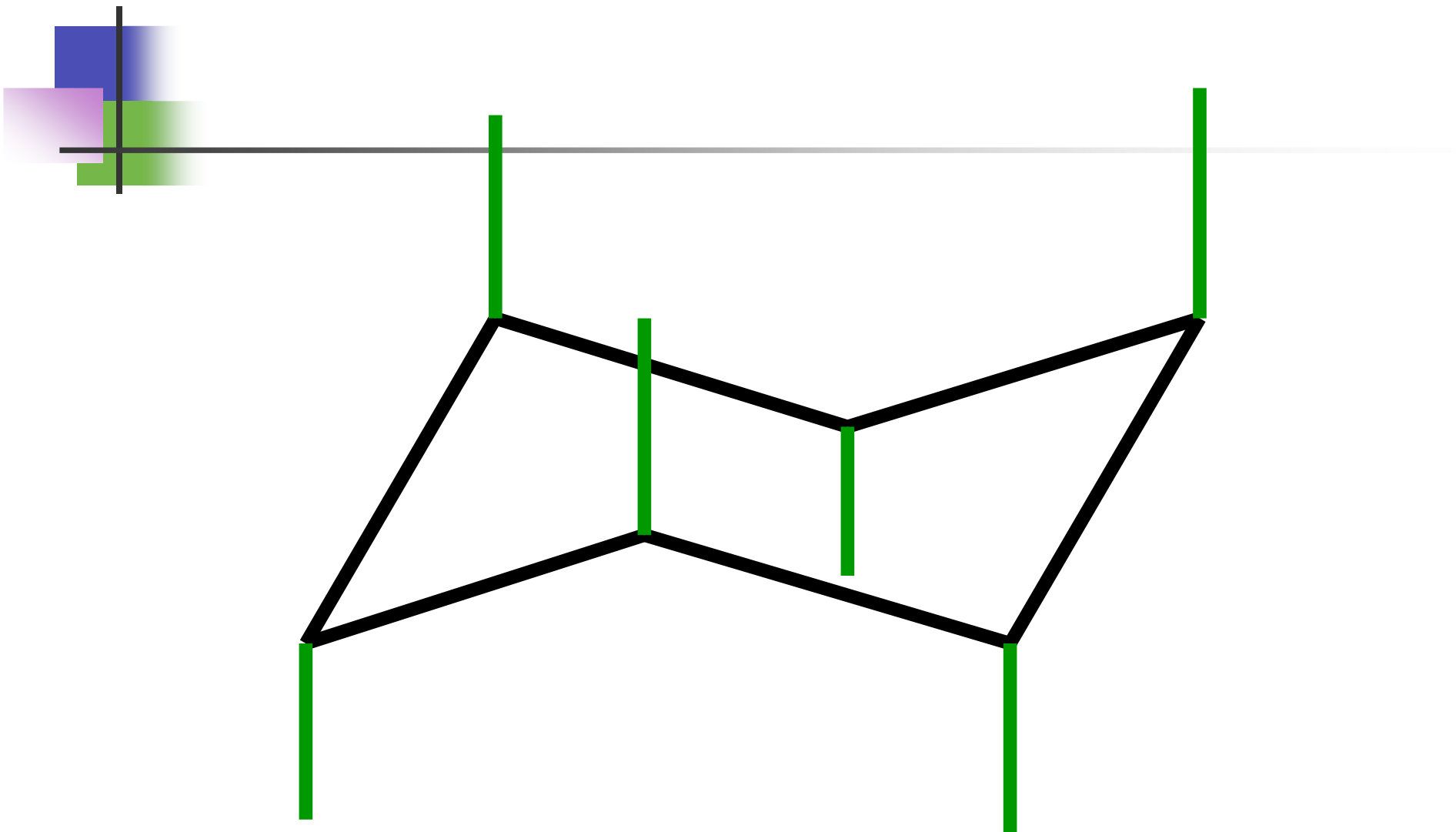




parallel bonds



e 键

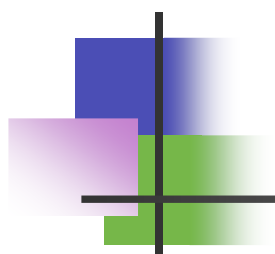


A 键

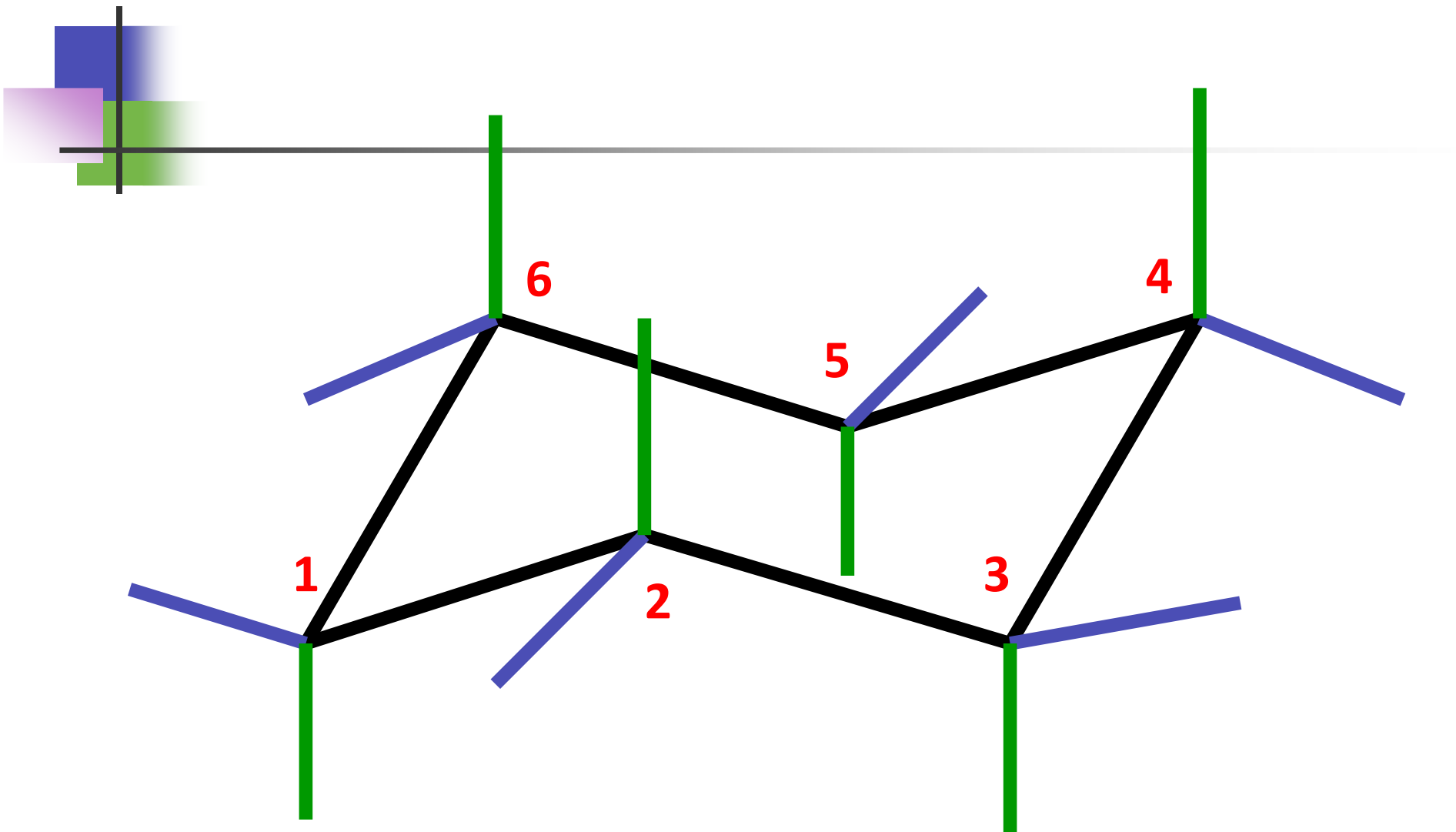


e 键

a 键

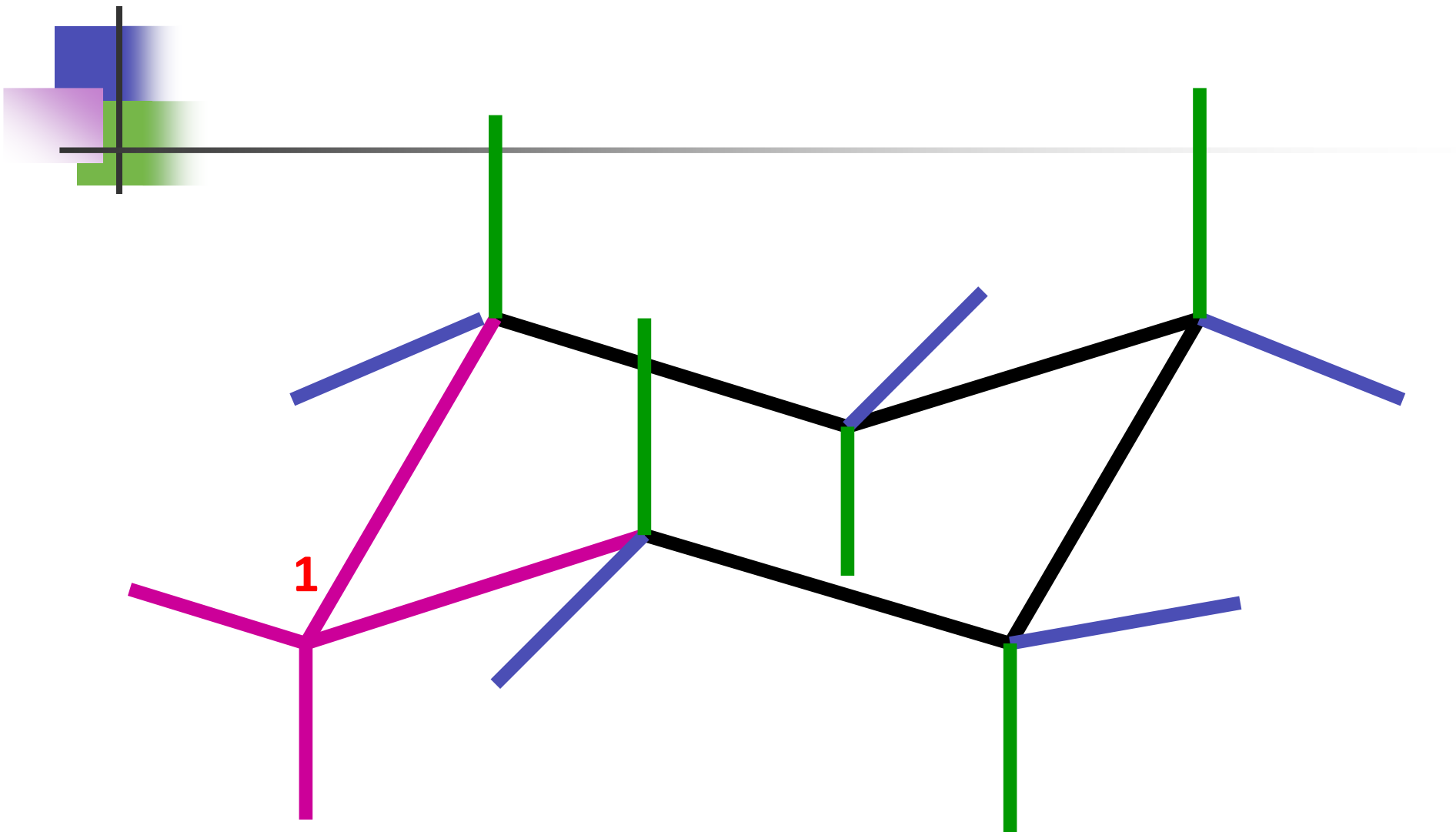


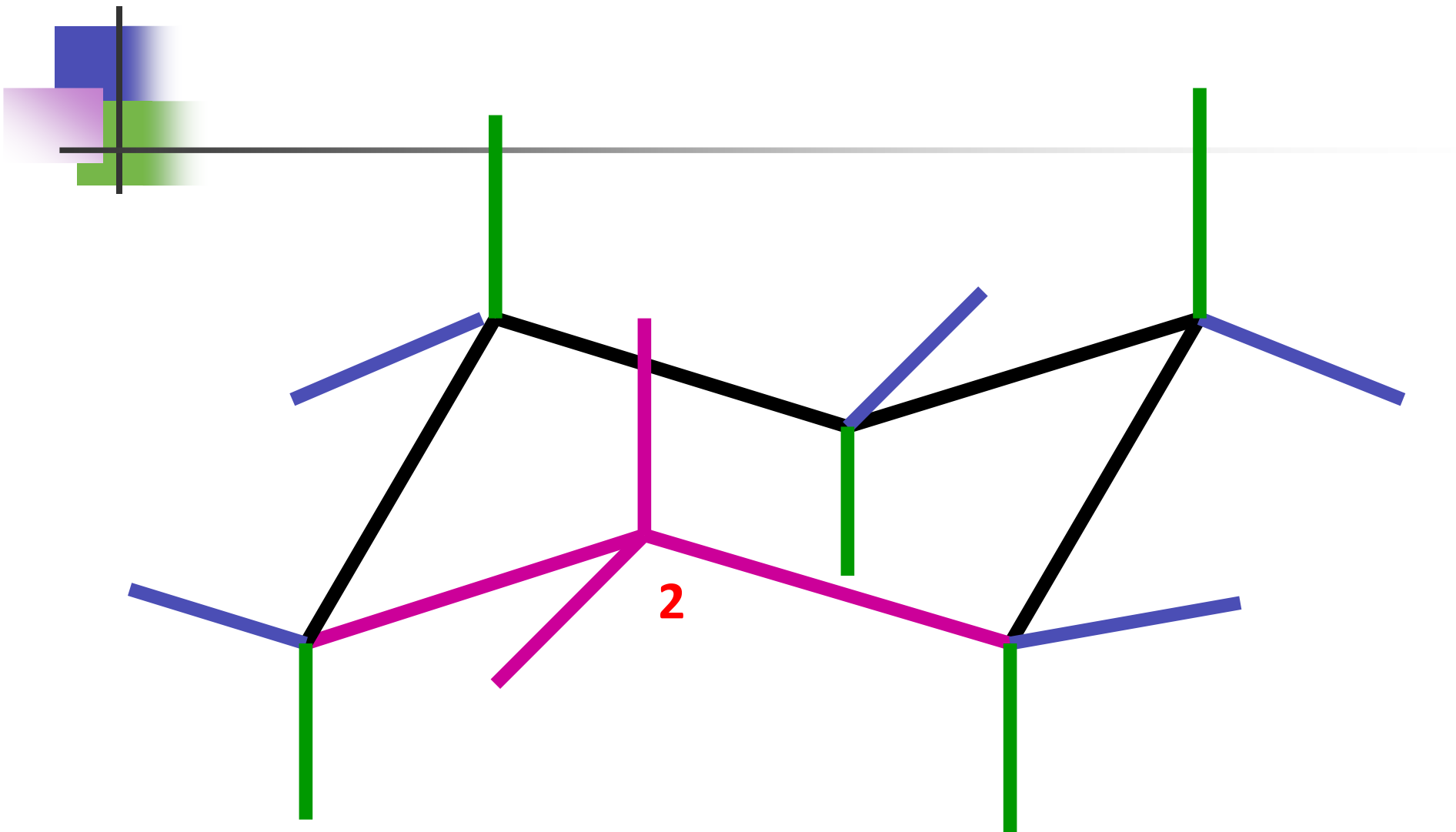
编号



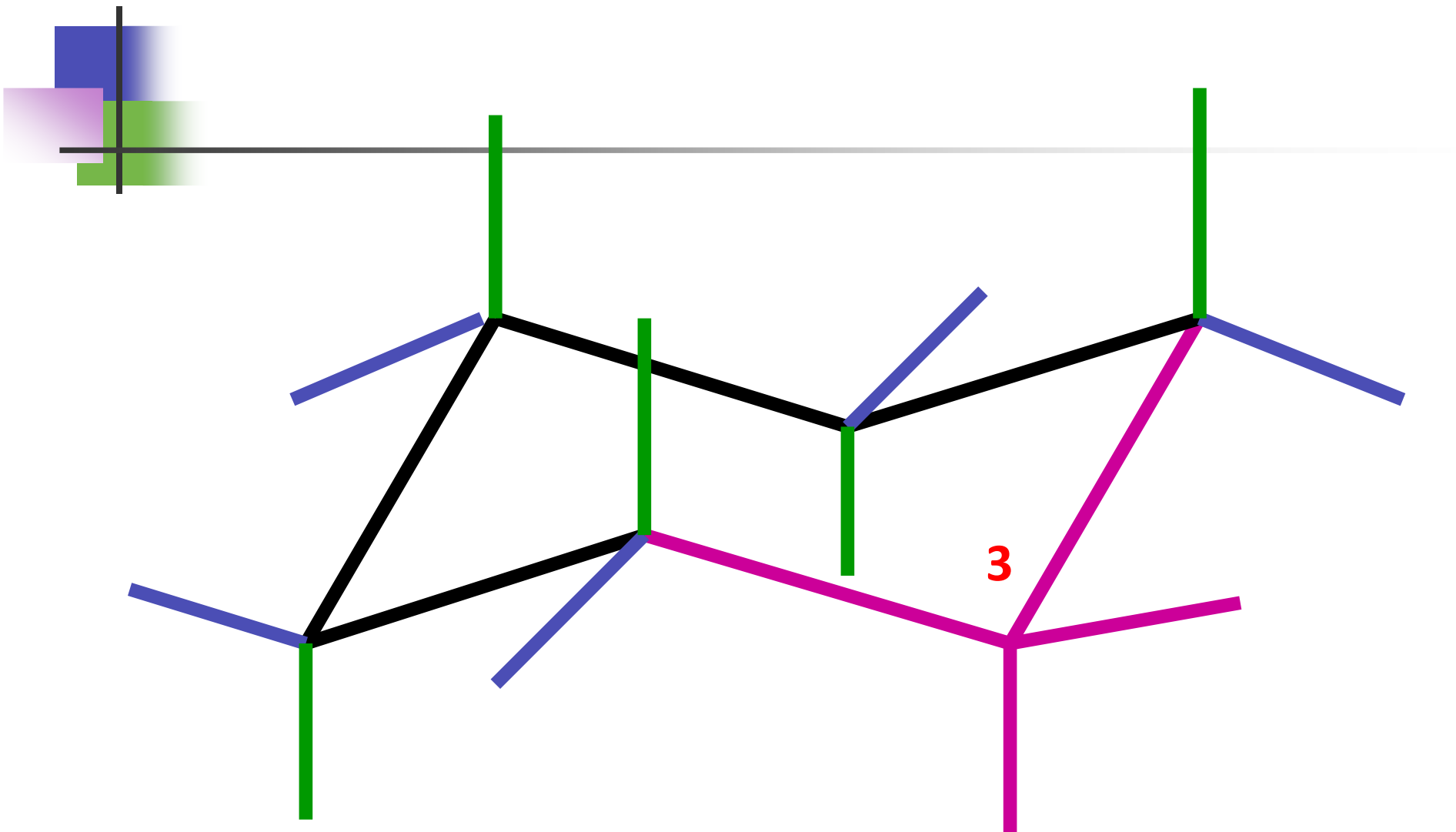


环己烷中碳的四面体构造

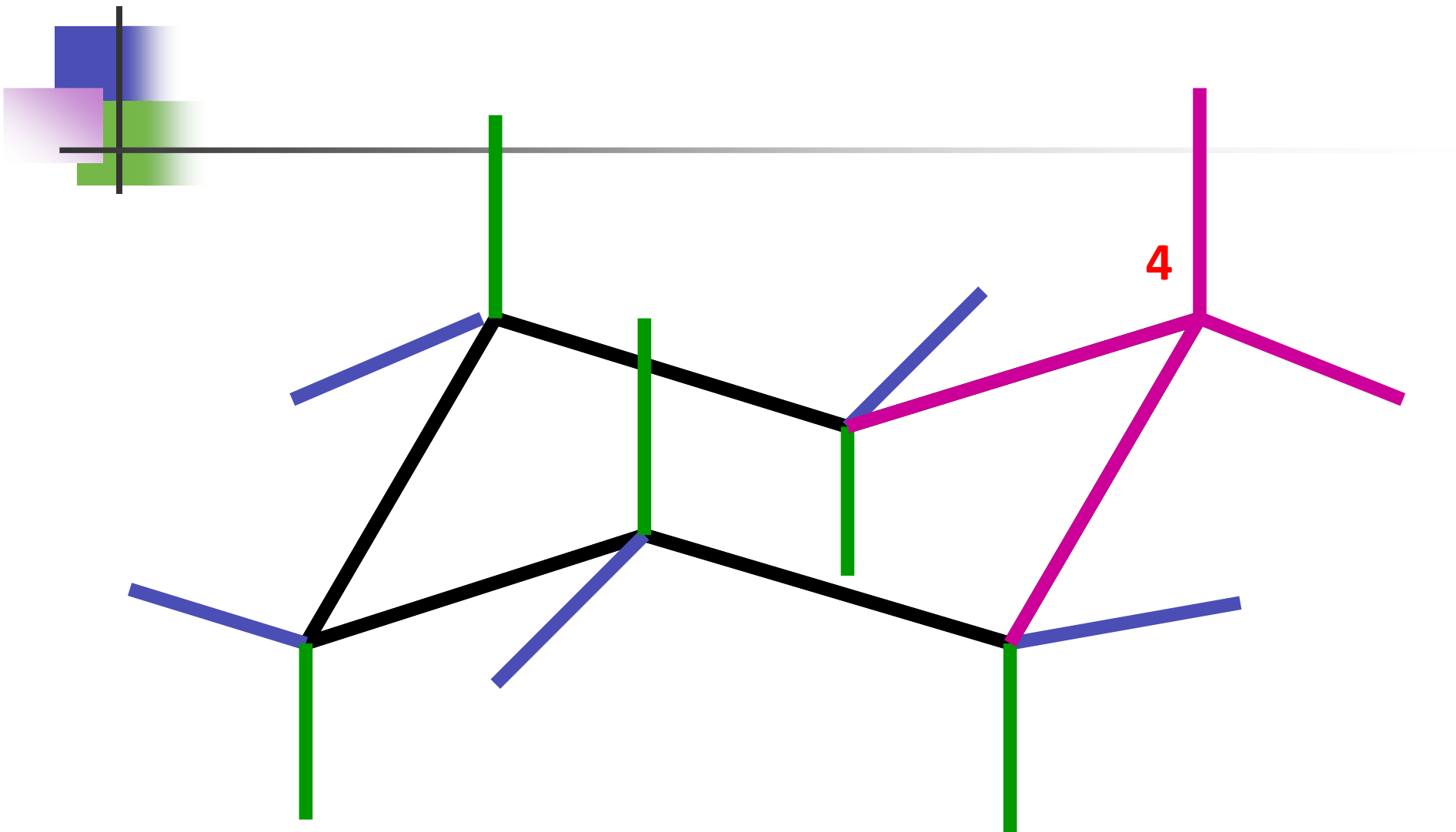




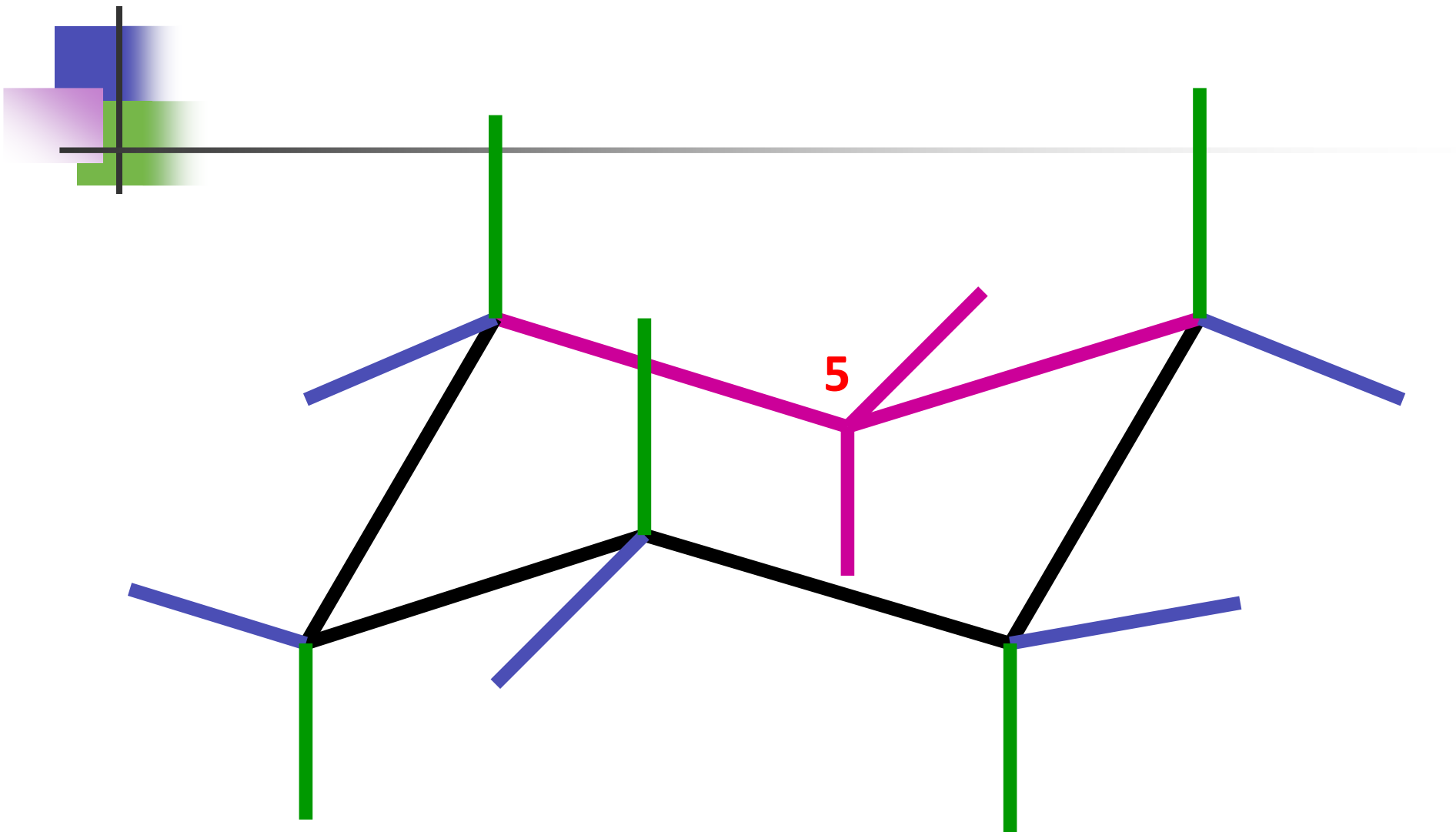
tetrahedral carbon



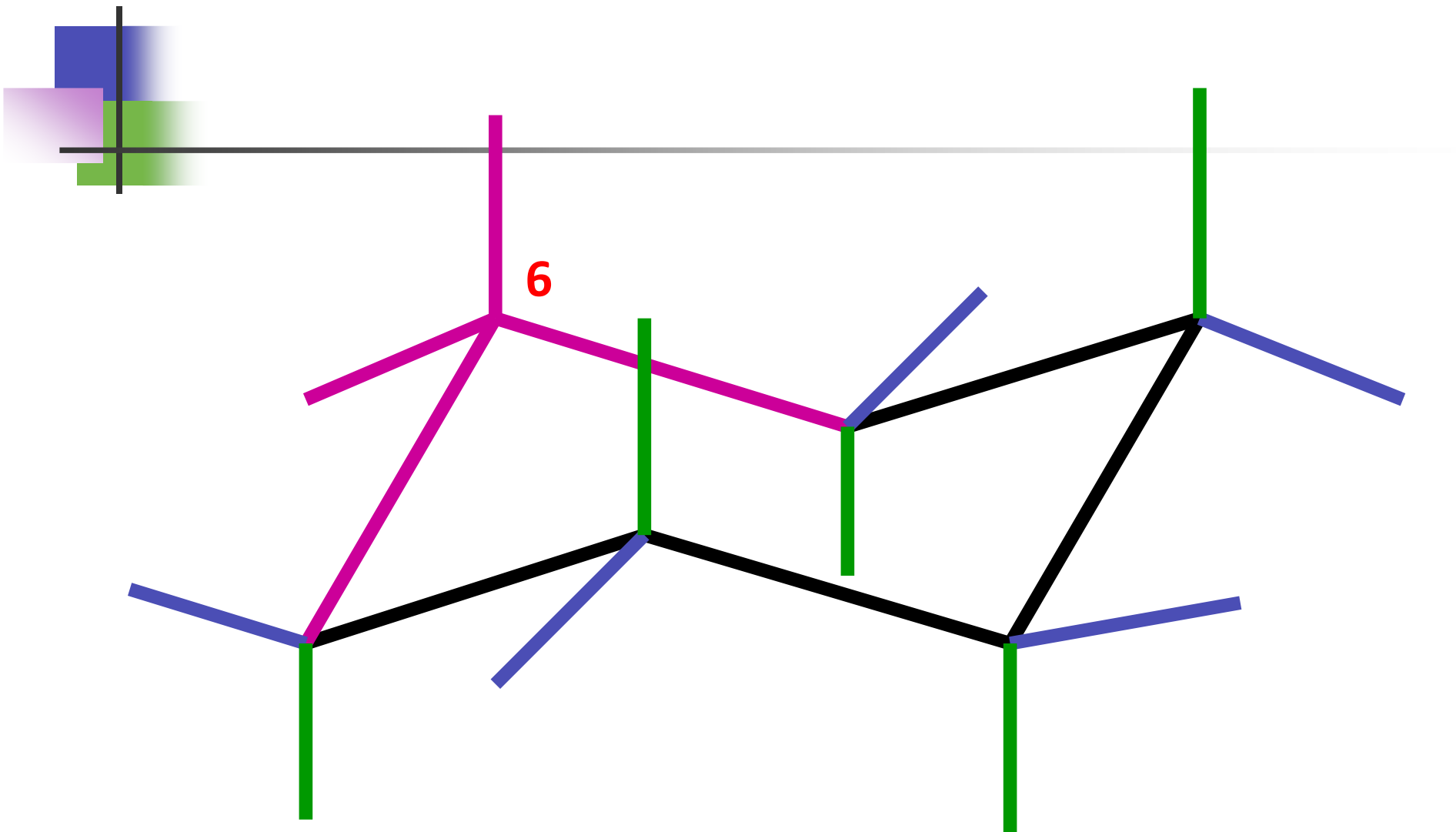
tetrahedral carbon



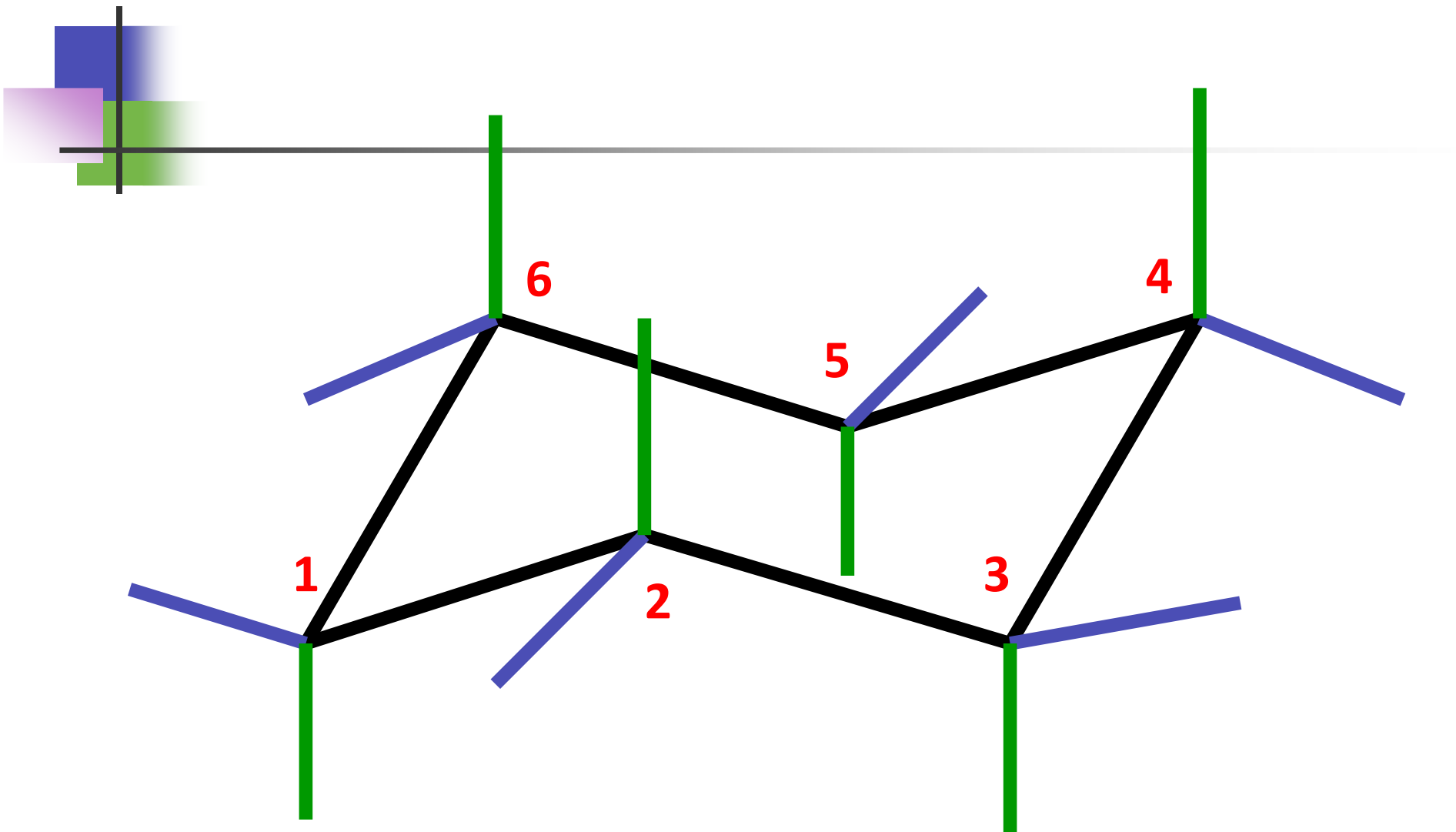
tetrahedral carbon

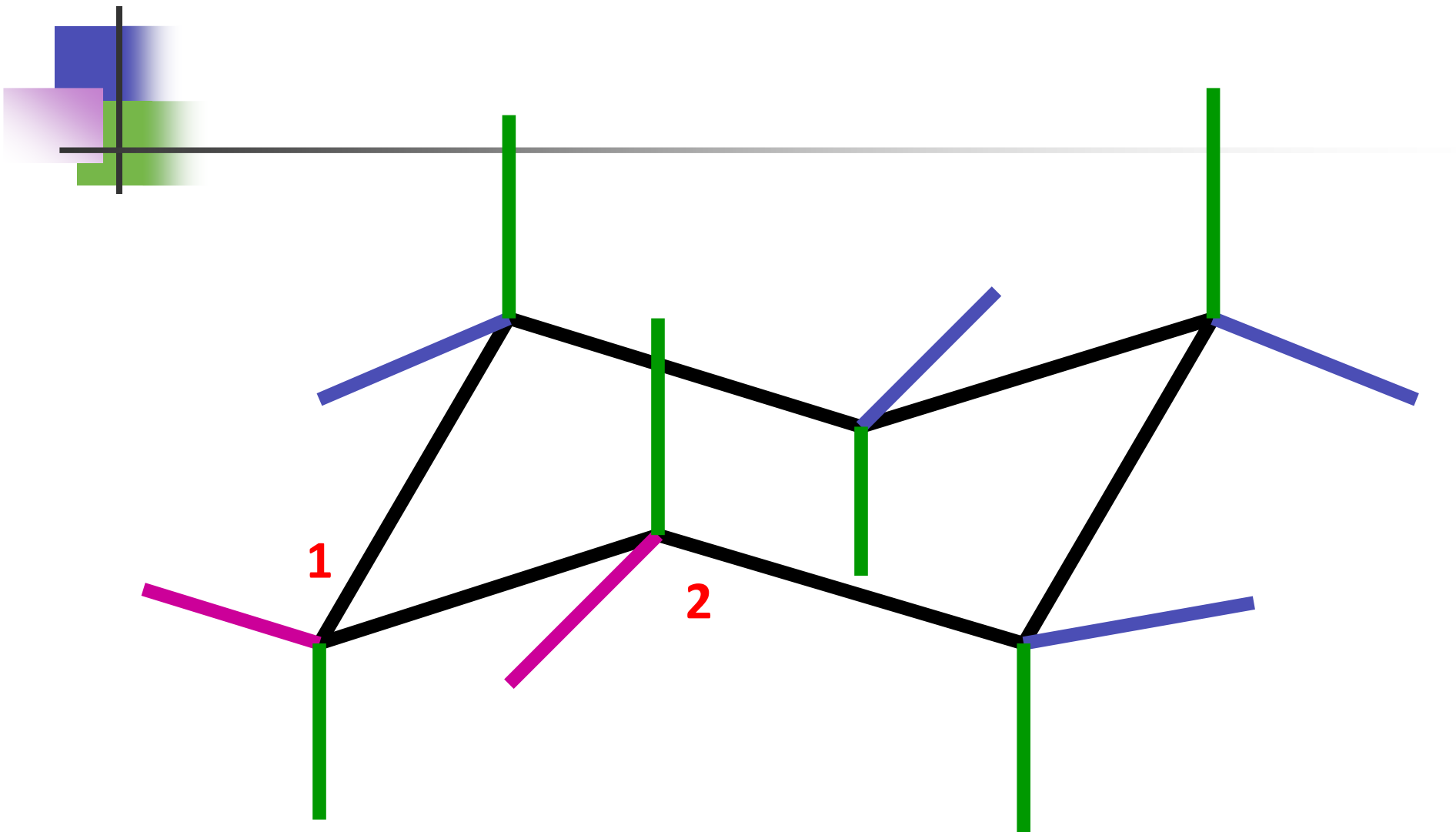


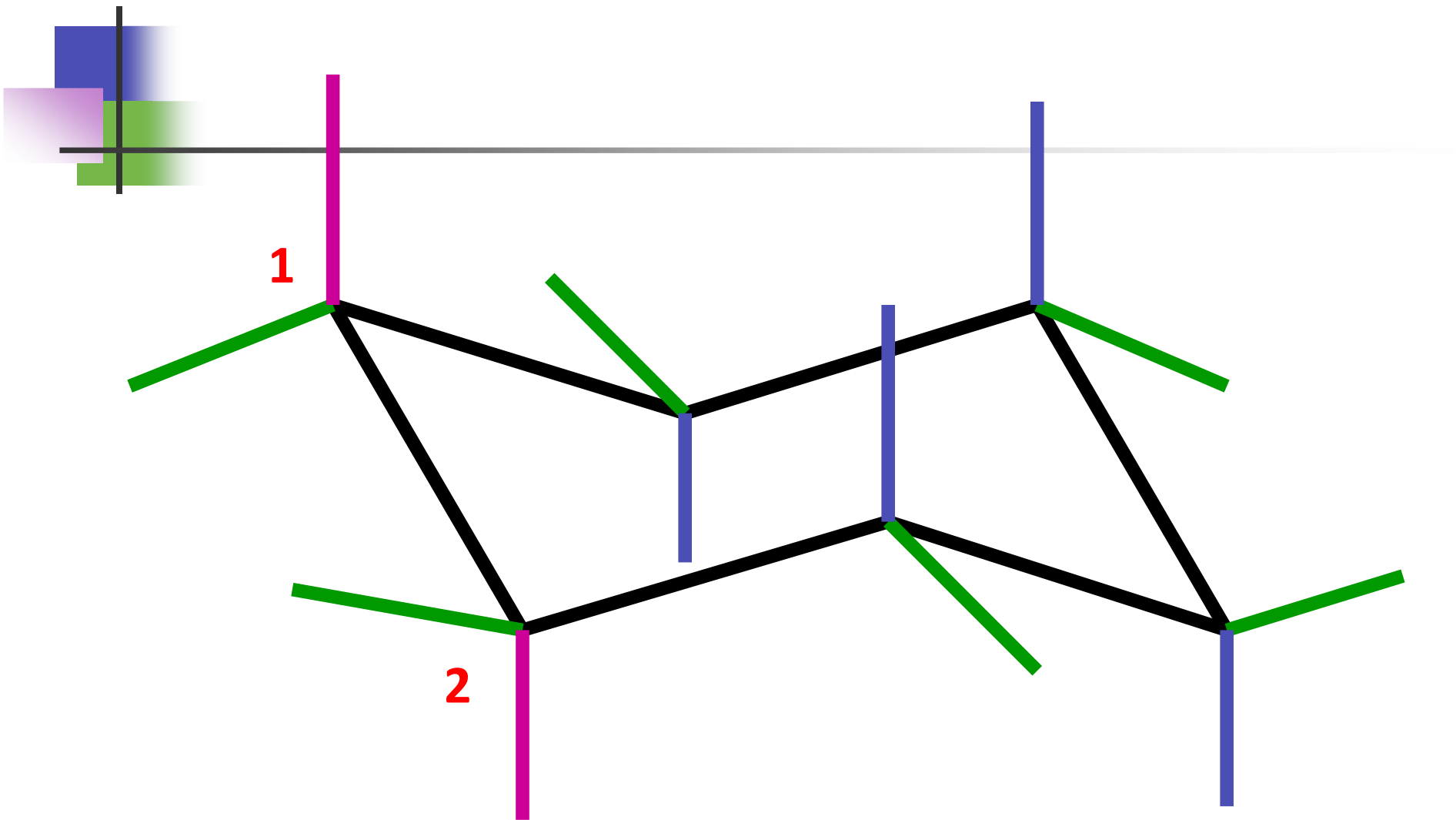
tetrahedral carbon

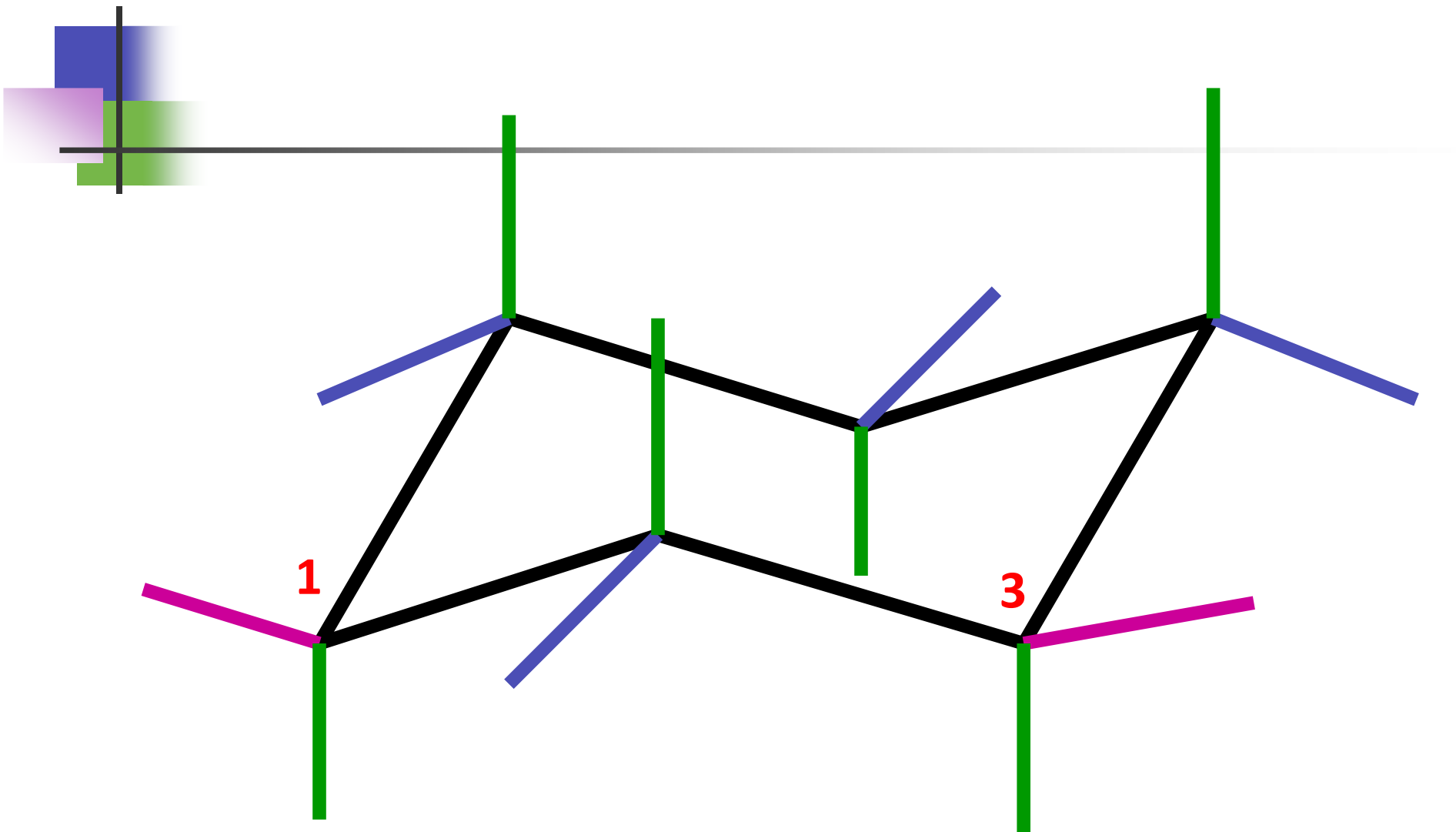


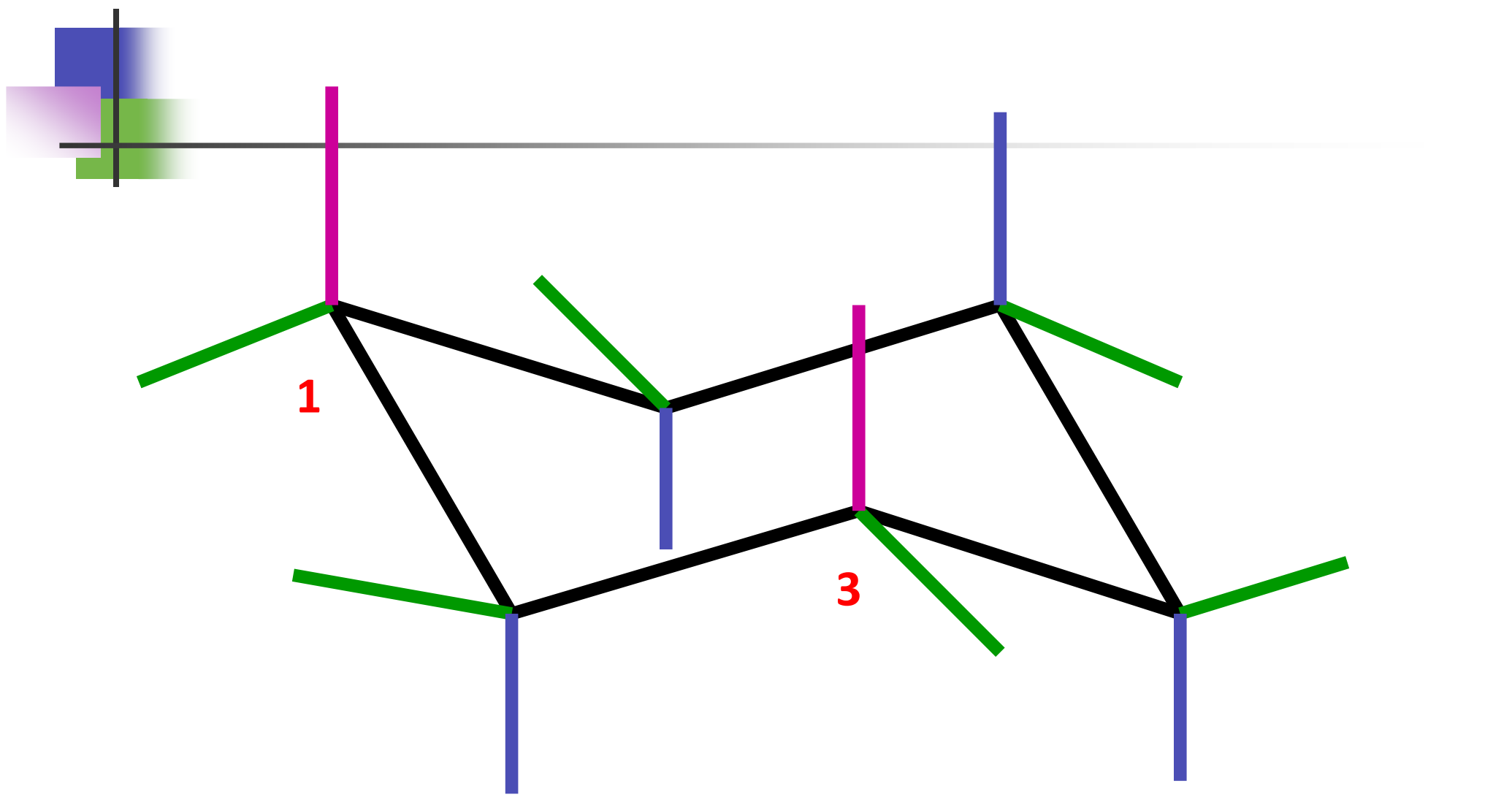
tetrahedral carbon

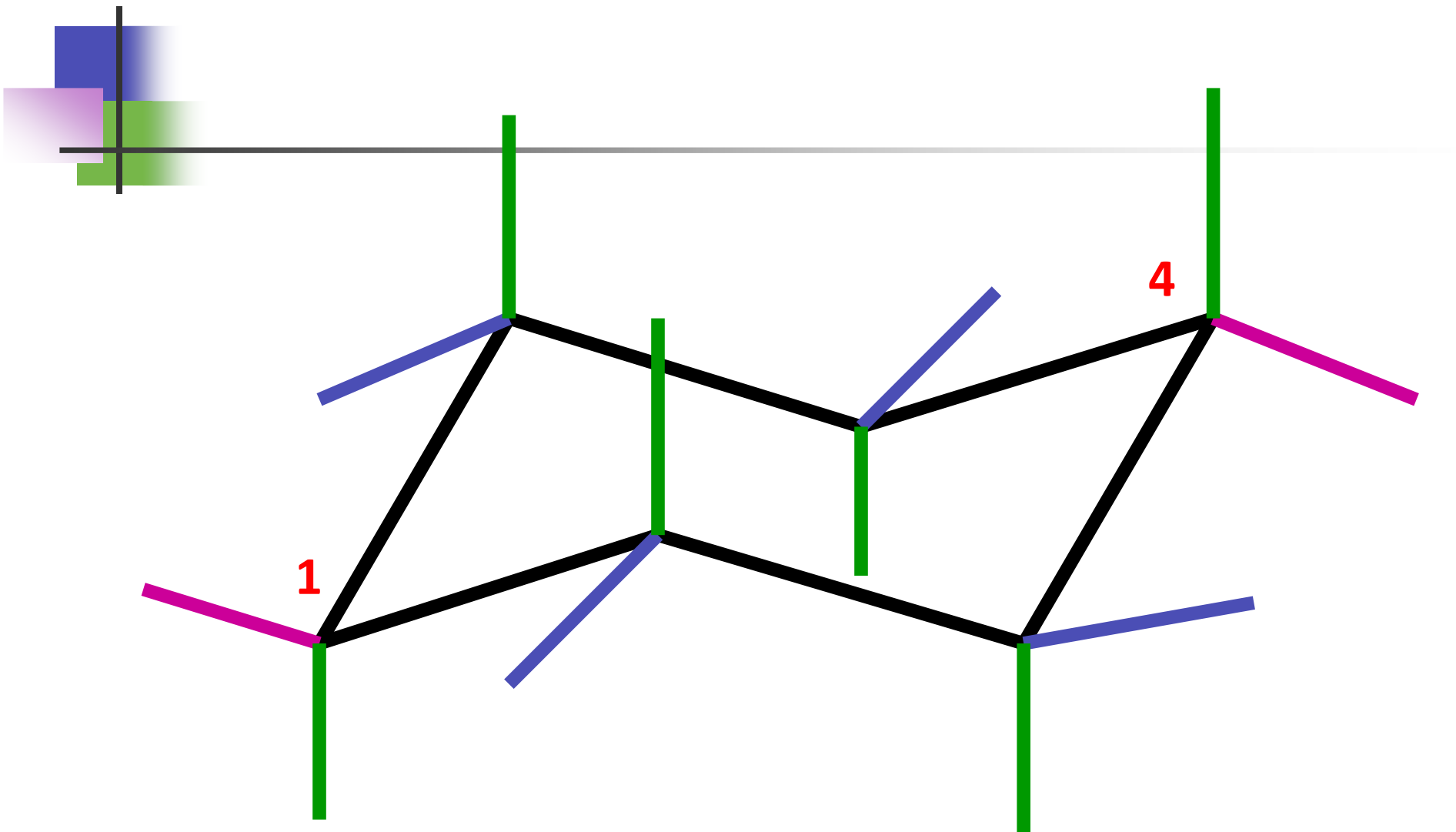


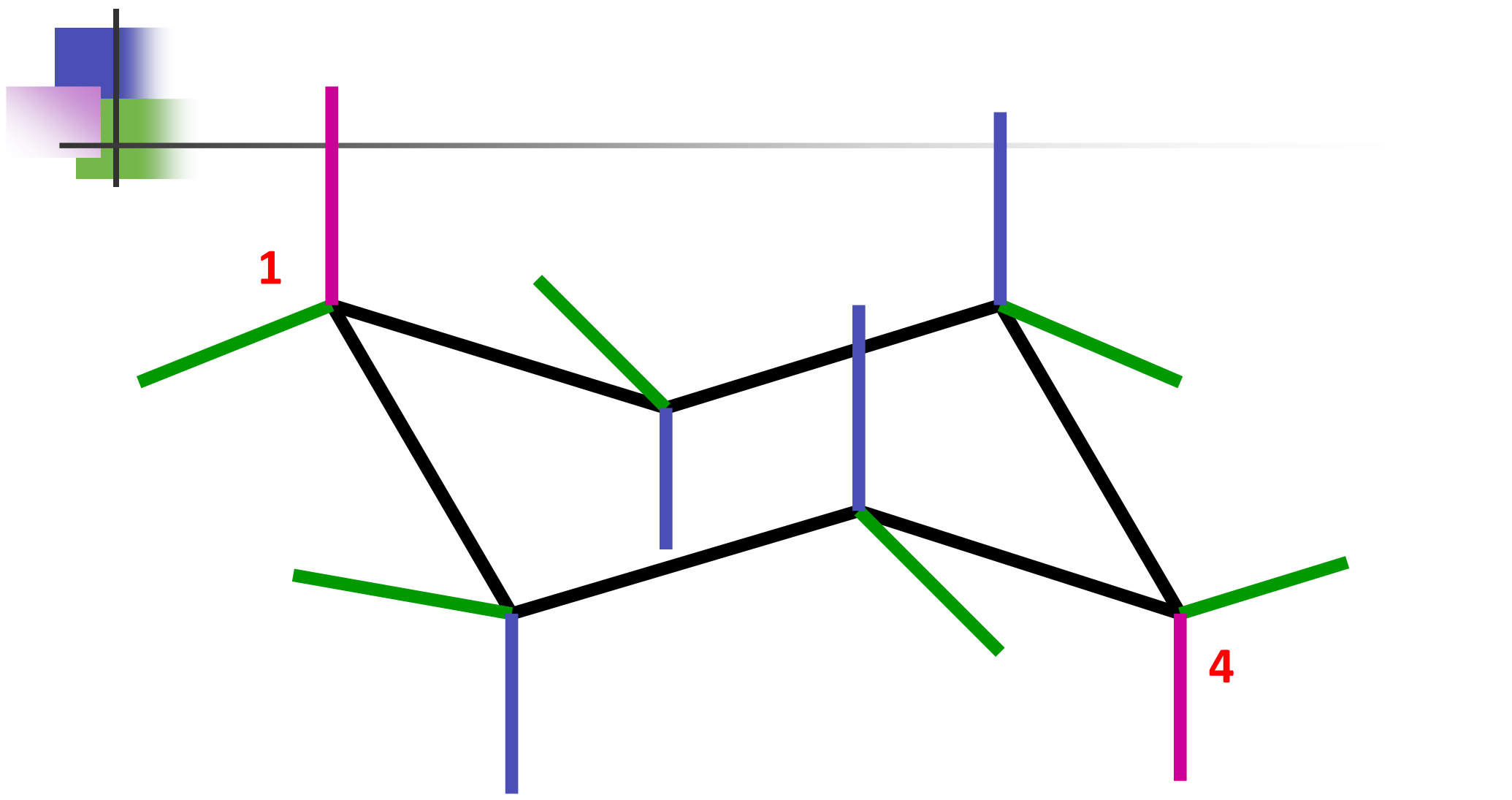






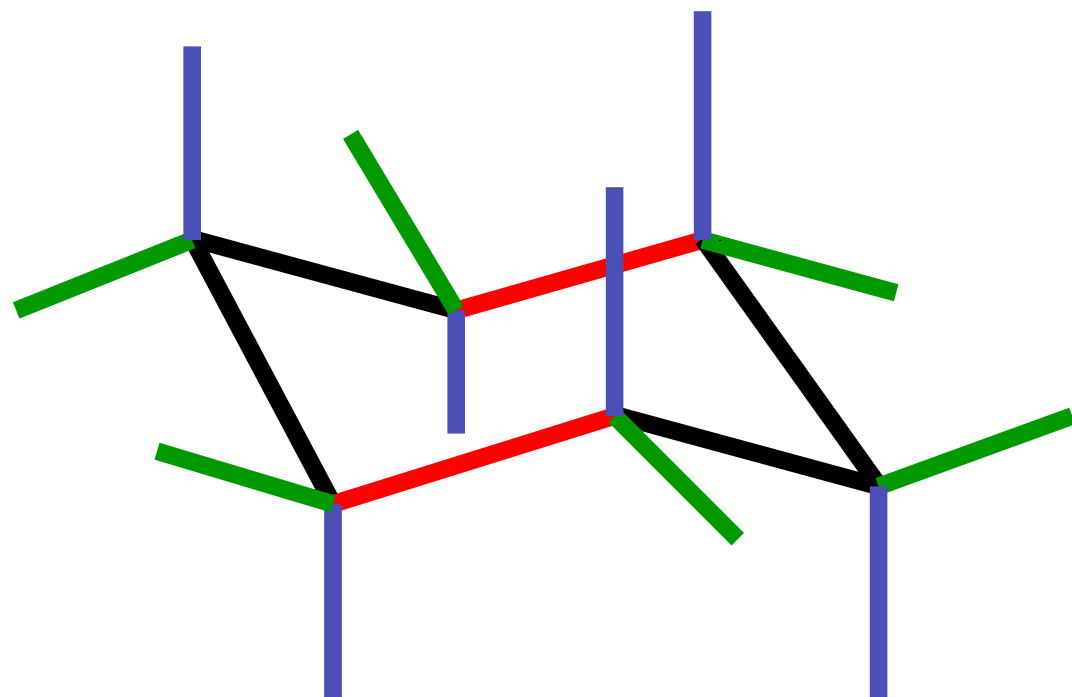
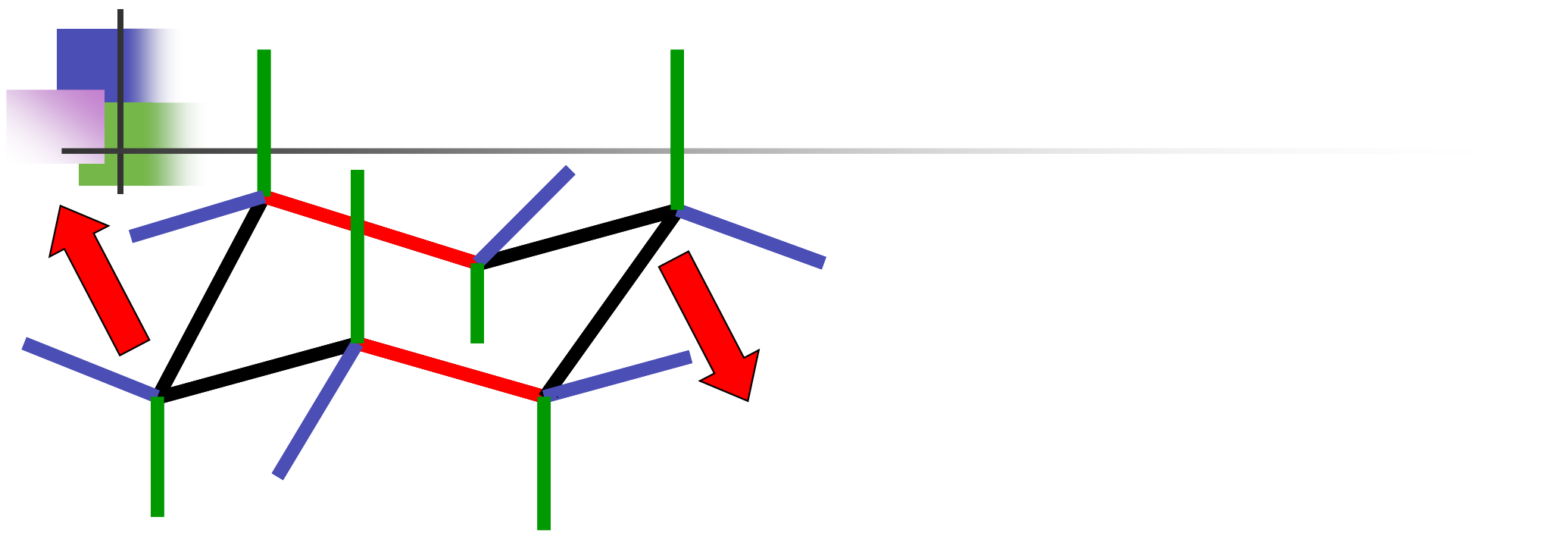


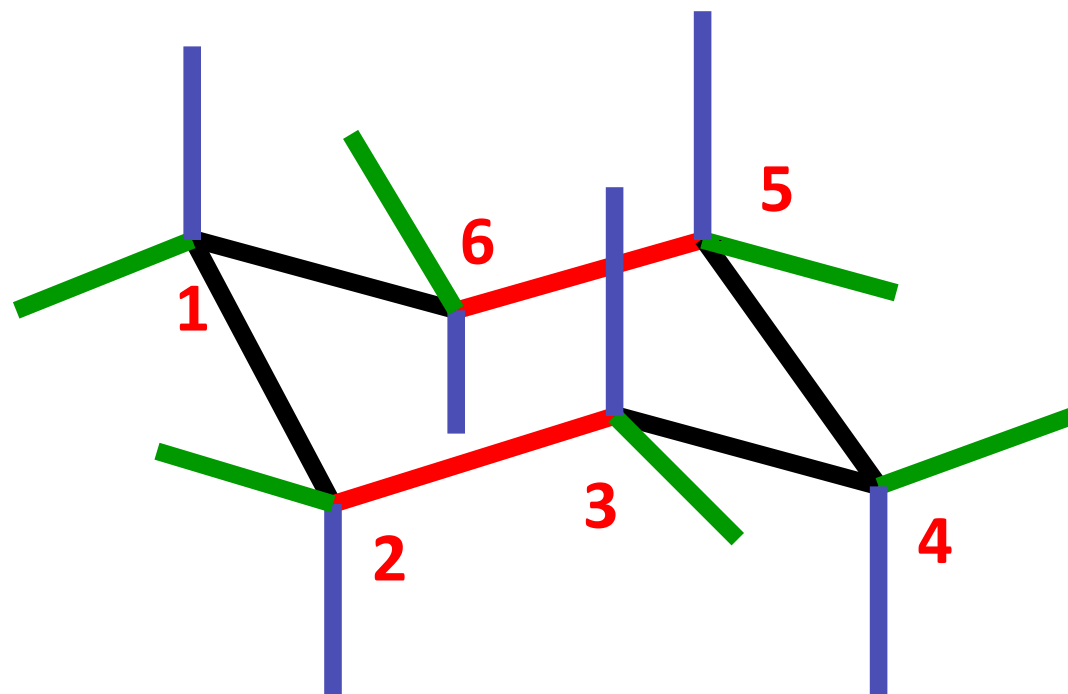
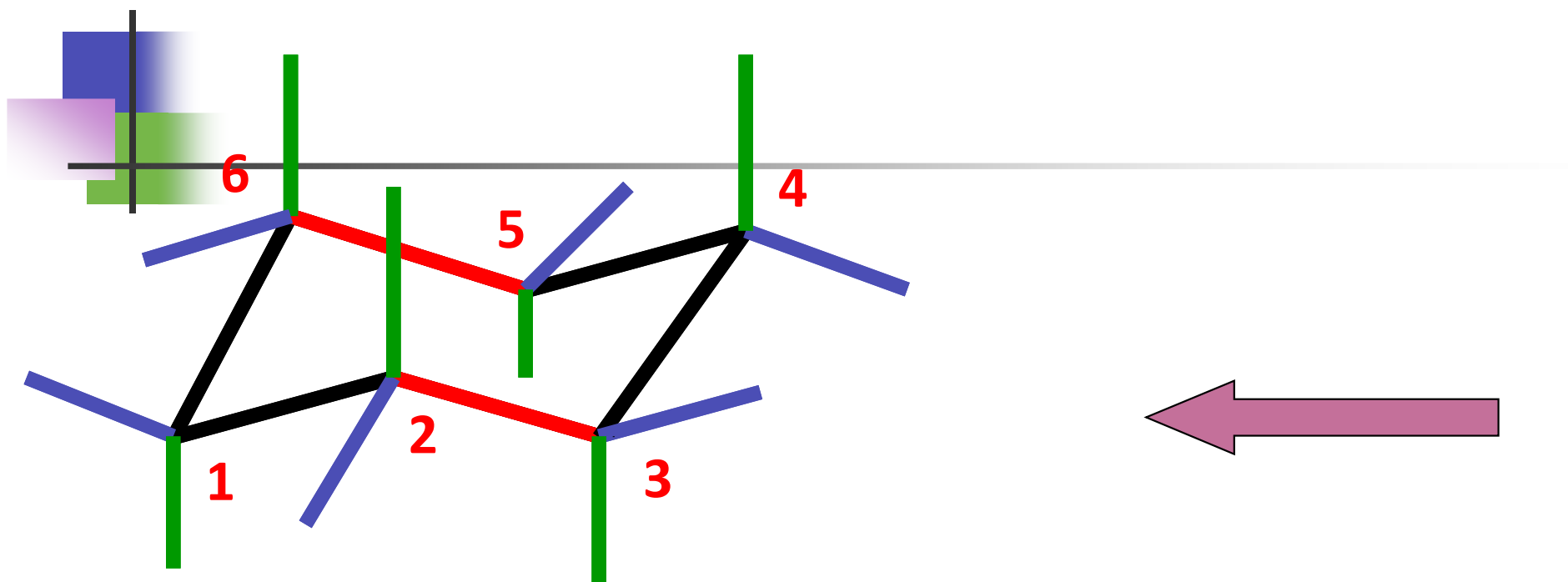


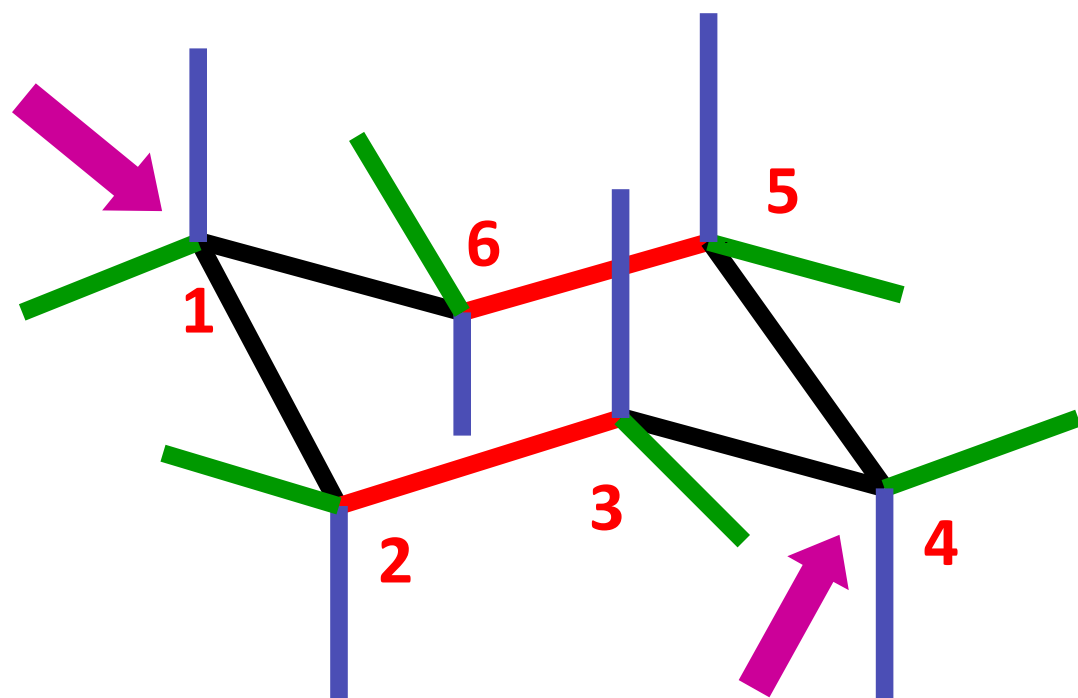
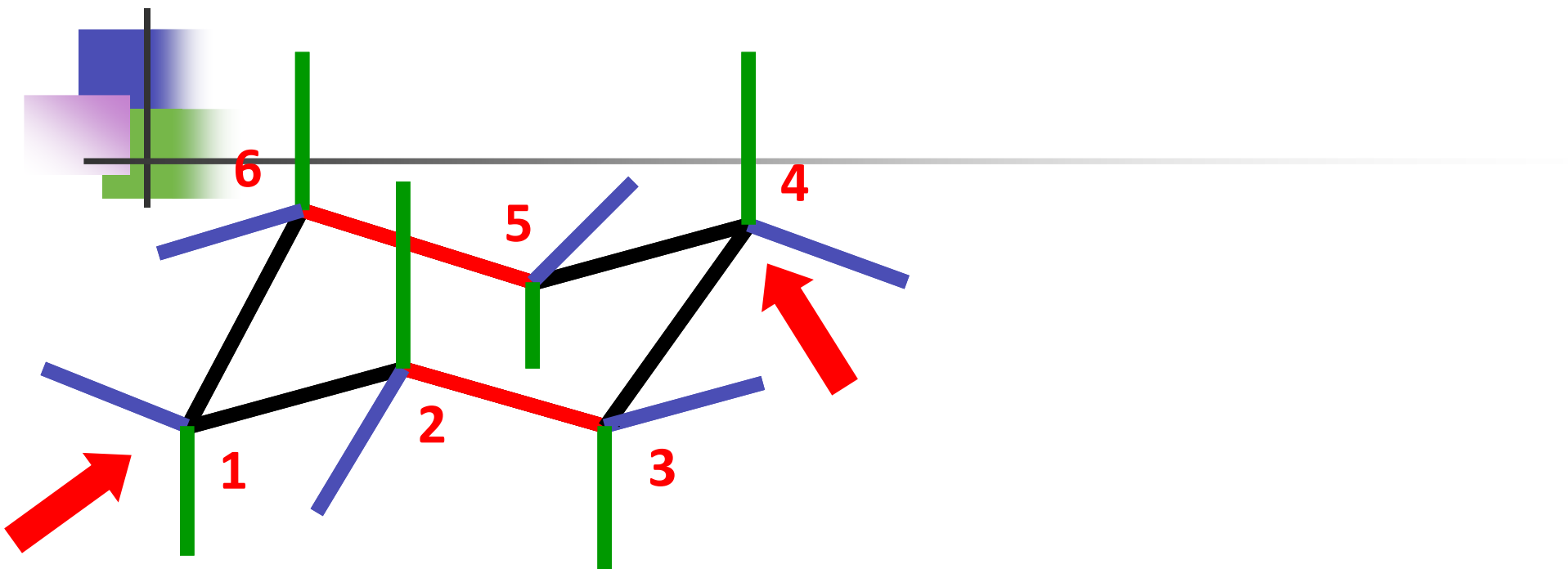


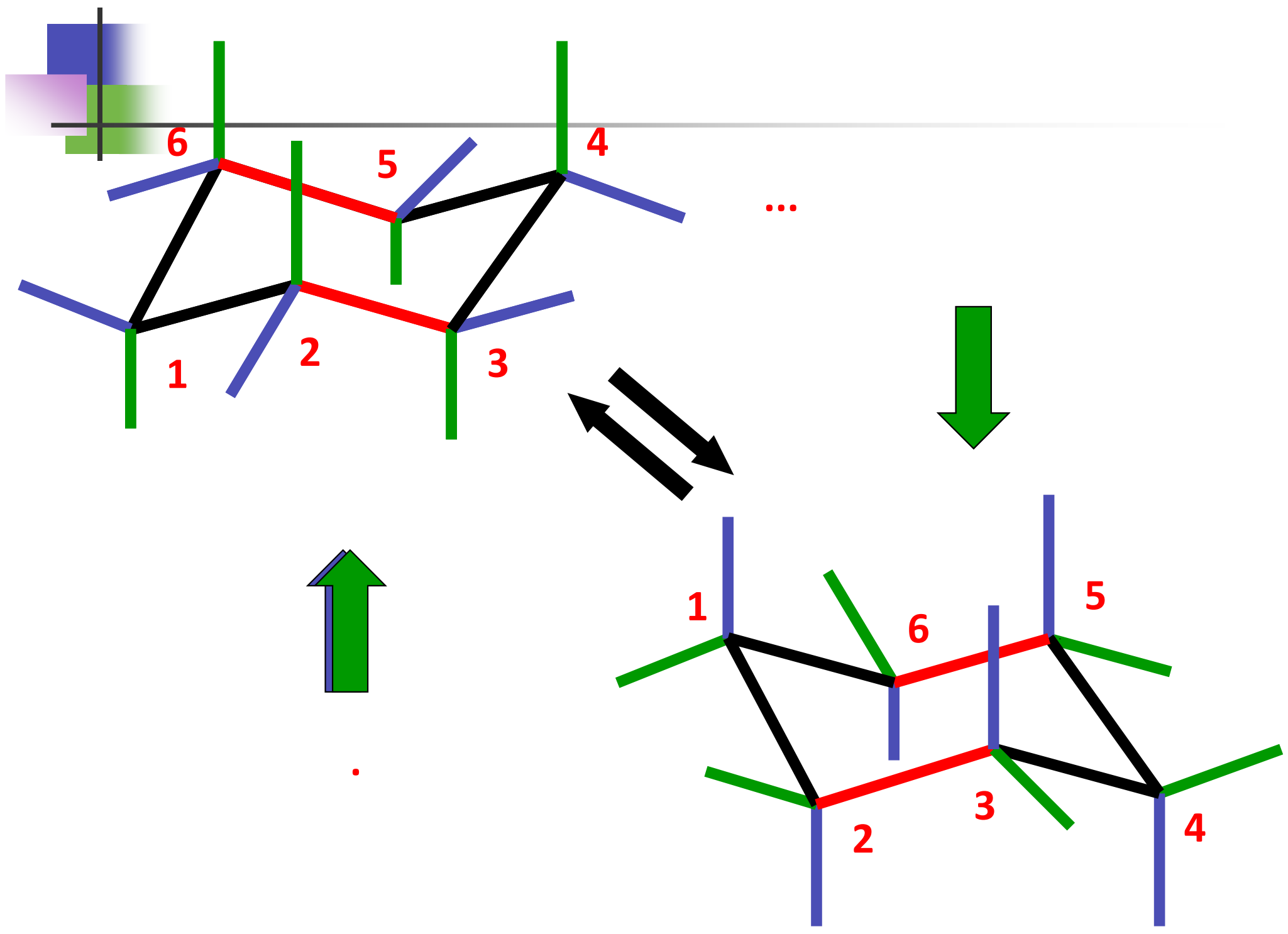


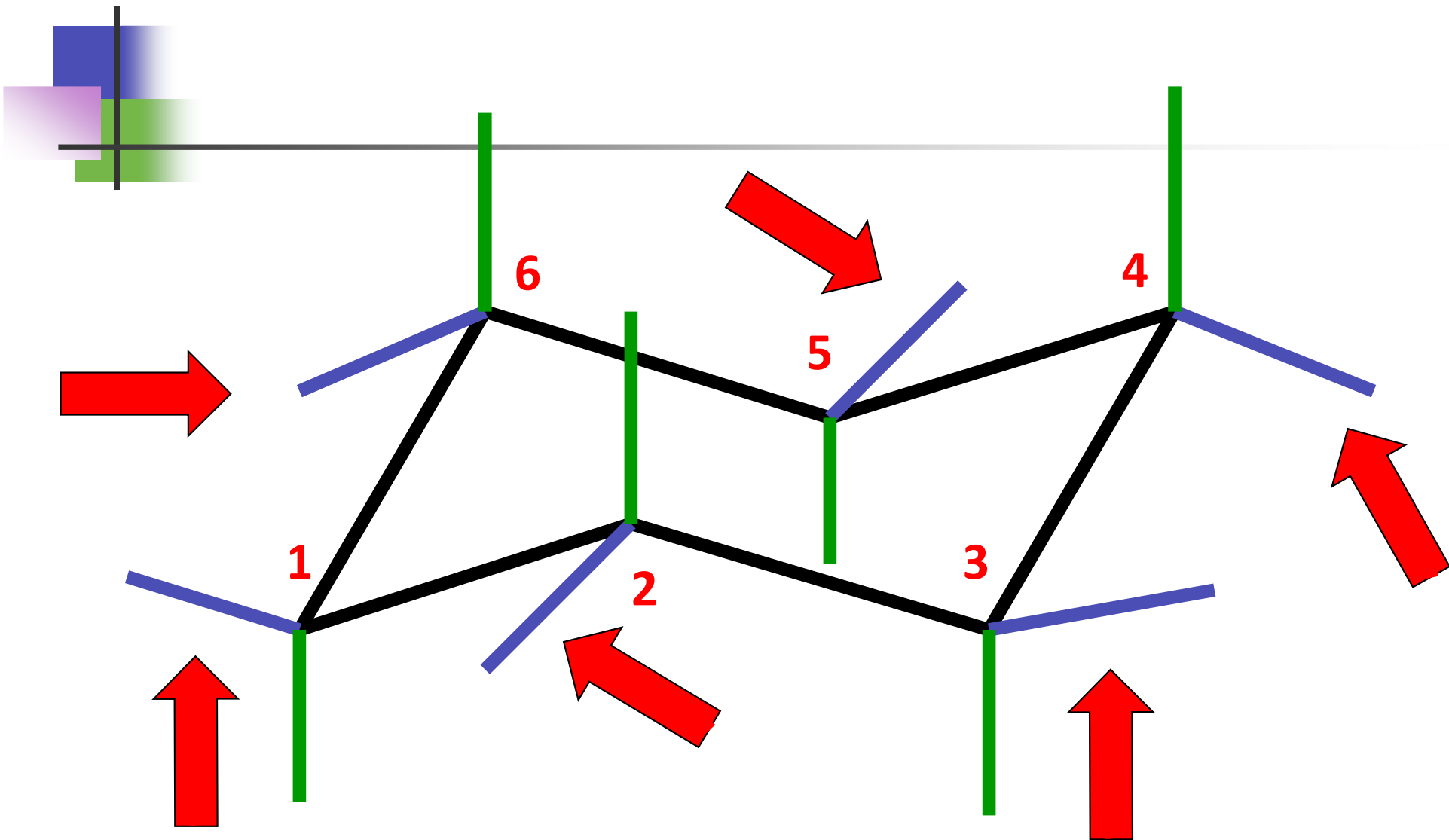
椅式构象的转换

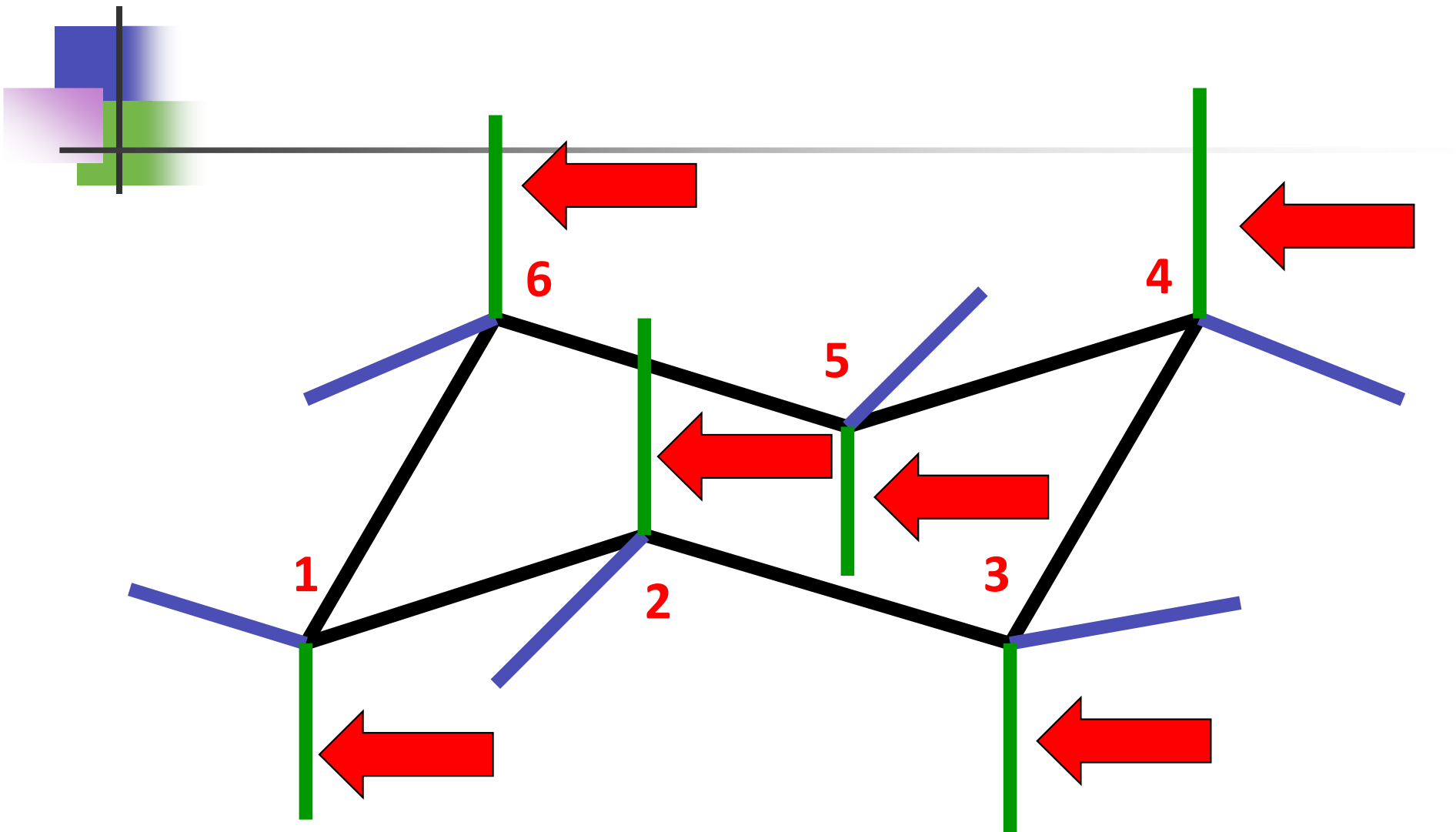




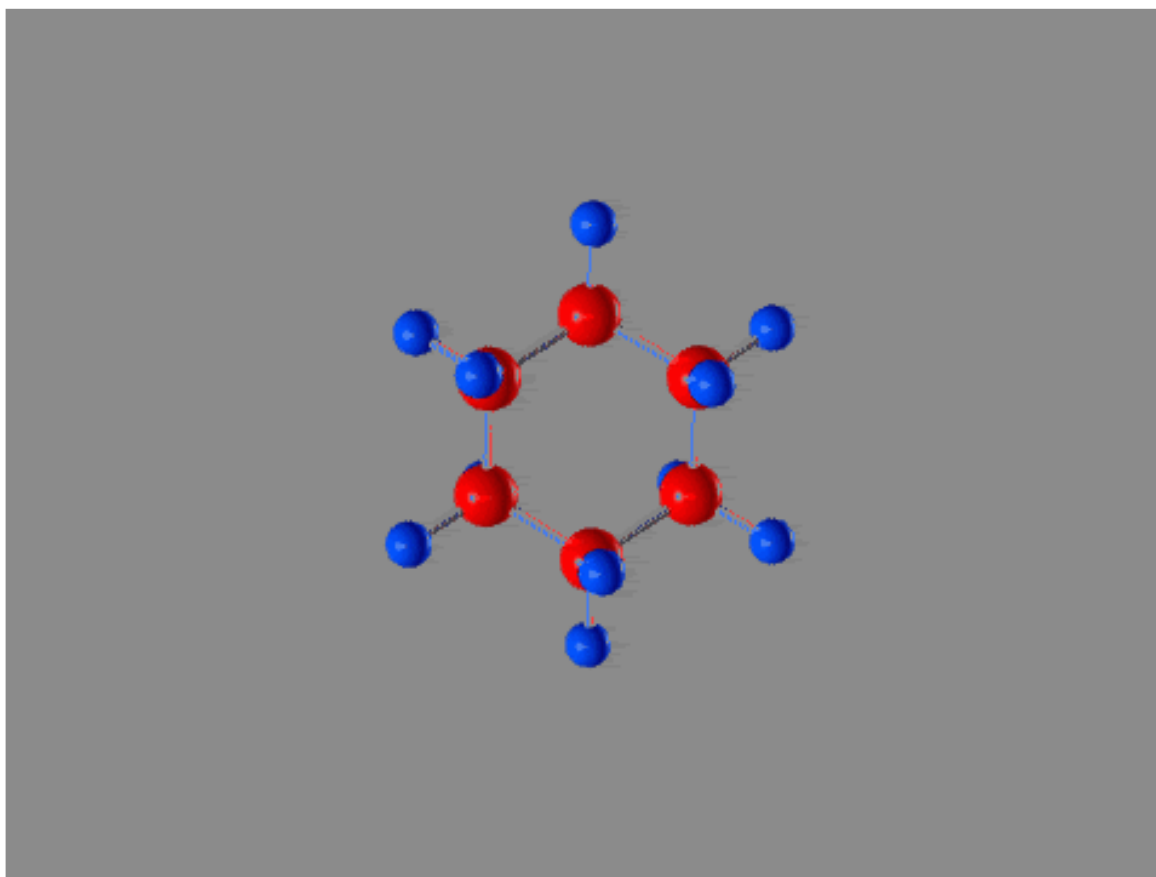






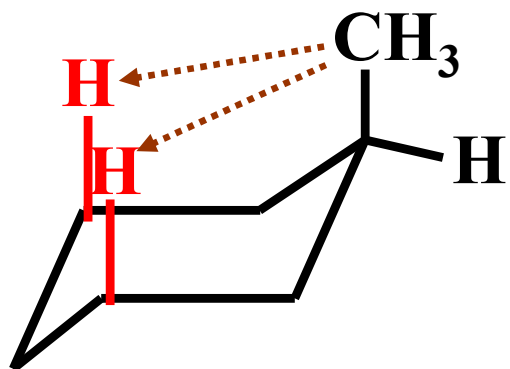


环己烷的结构

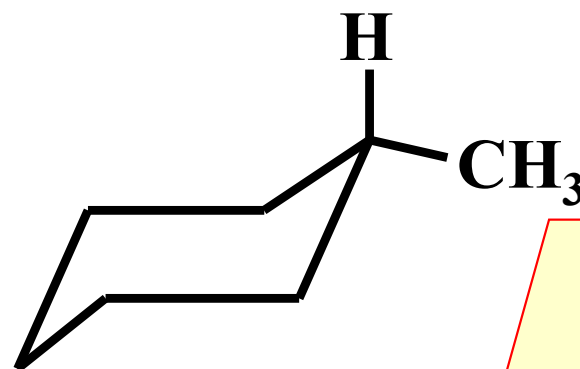


4. 环己烷衍生物构象分析

① 一取代环己烷



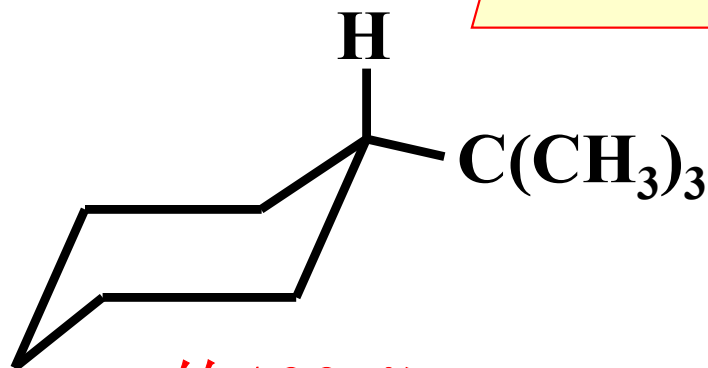
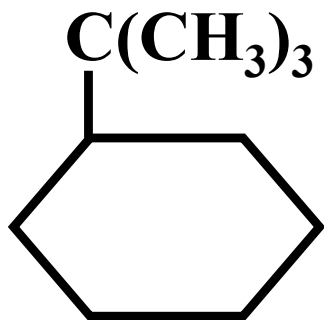
(I)
5 %



(II)
95 %

稳定性: (I) < (II)

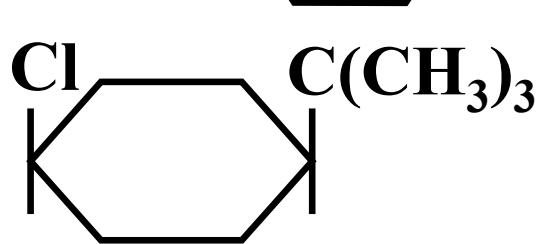
小结:
取代基在
e 键上构象稳定



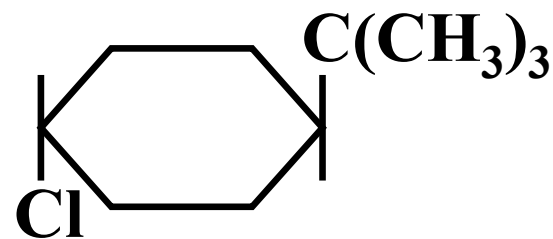
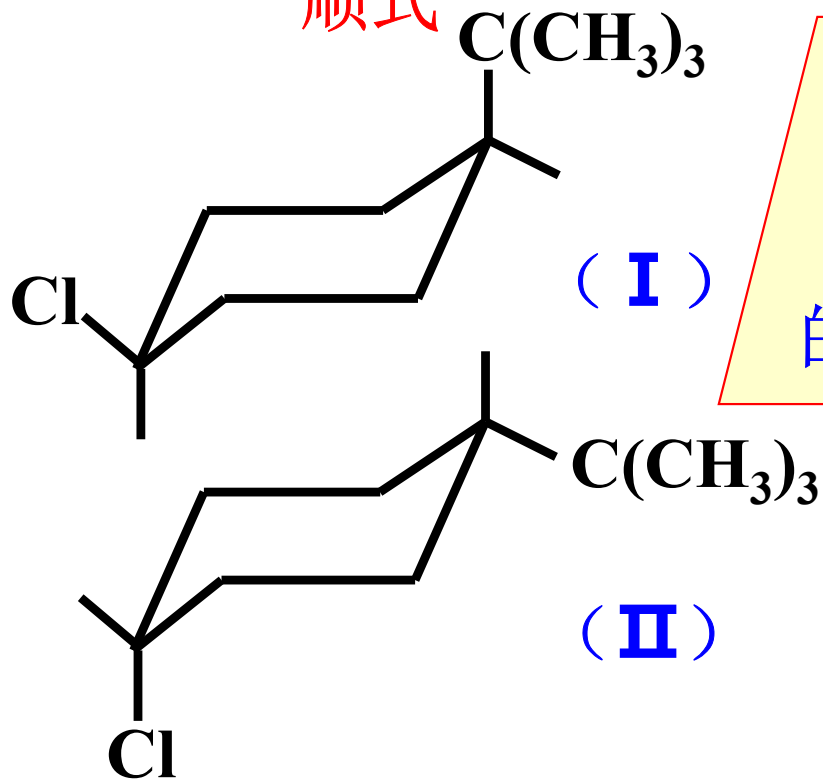
约100 %

② 二取代环己烷

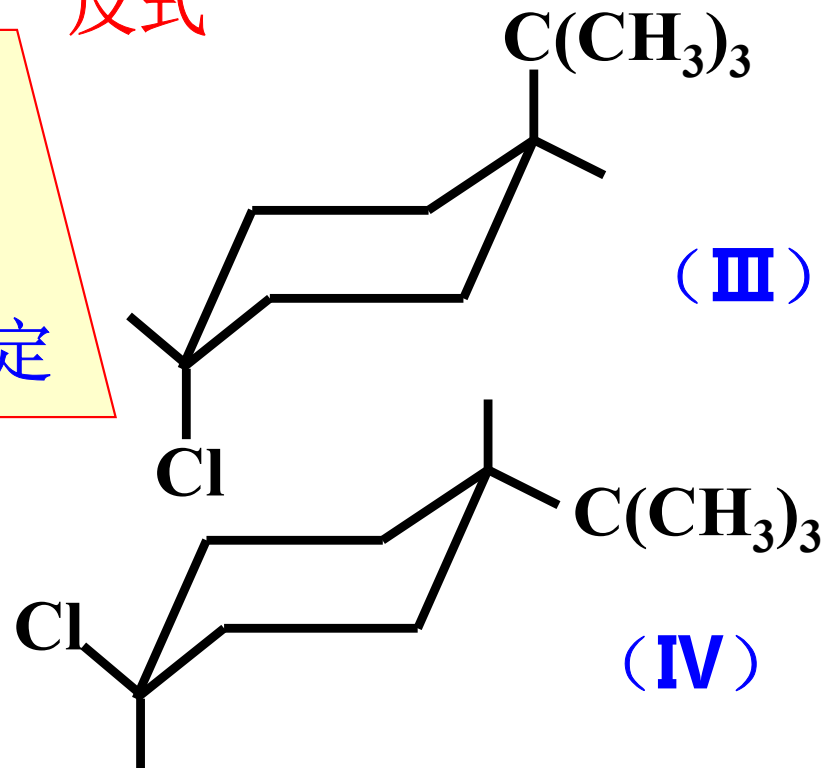
写出 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 的构象，并排列其稳定性次序



顺式



反式

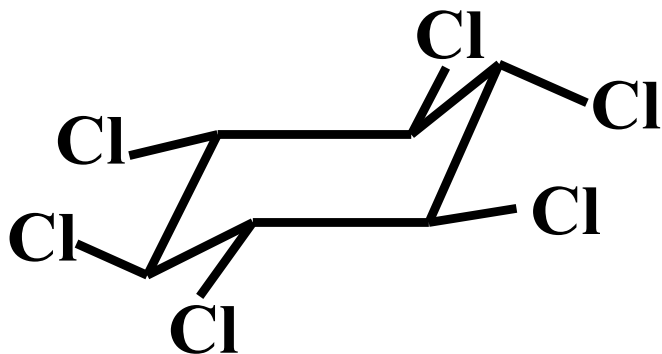


小结：
大取代
基在e键
的构象稳定

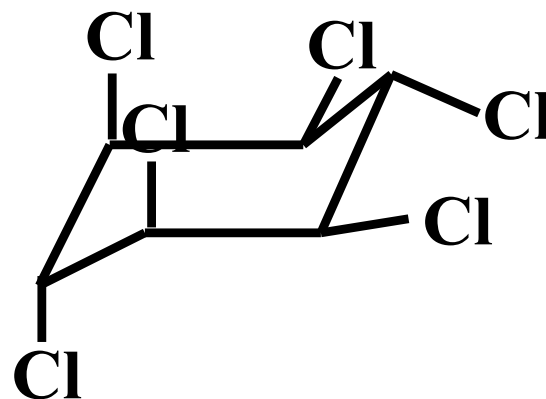
构象稳定性：(IV) > (II) > (I) > (III)

③ 多取代环己烷

如：杀虫剂“六六六”其有八个异构体，其中两种为：



β -异构体
(6个e键)



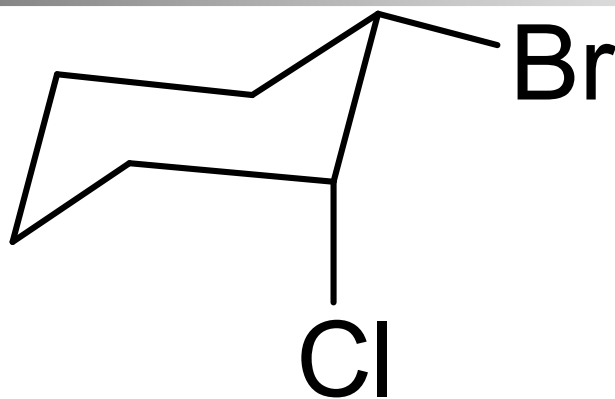
γ -异构体
(3个e键)

结论：

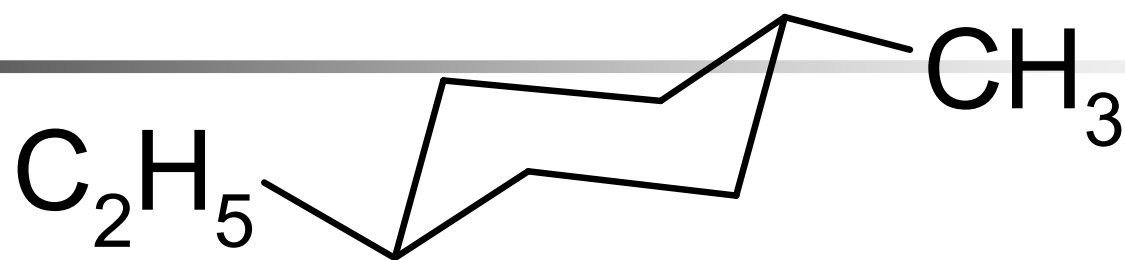
- e键取代基最多的构象稳定
- 大取代基(体积)在e键的构象稳定

画出下列各二元取代环己烷最稳定的构象。

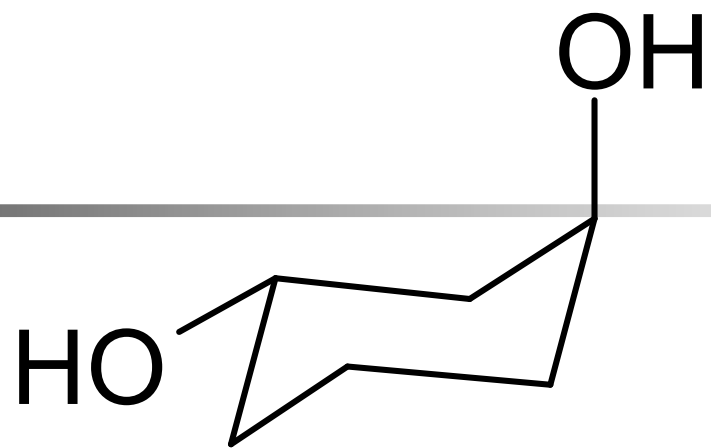
顺-**1**-氯-**2**-溴环己烷



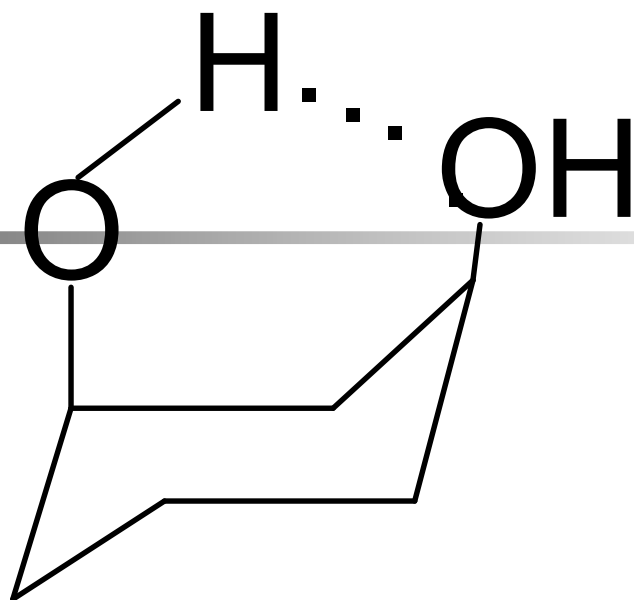
反-1-甲基-4-乙基环己烷

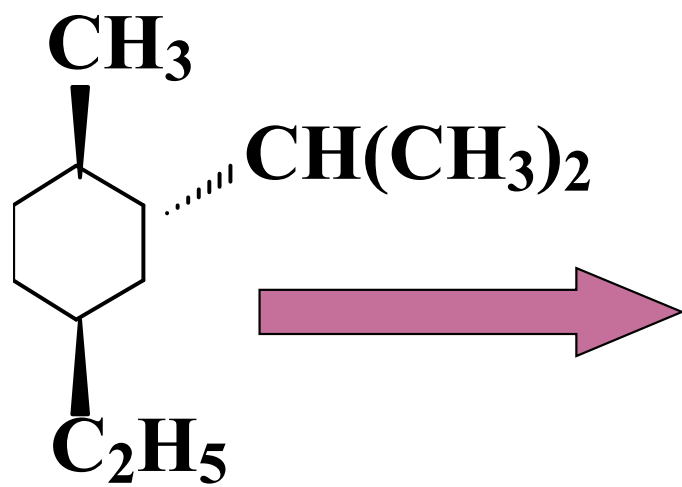


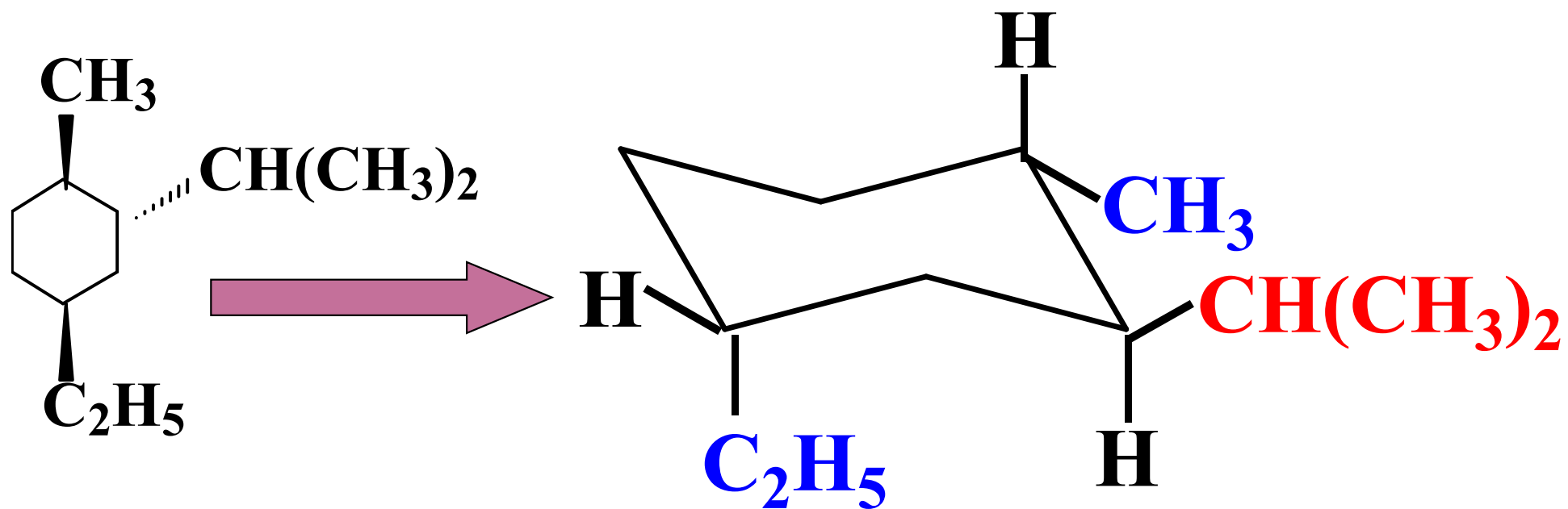
反-1, 3-二羟基环己烷

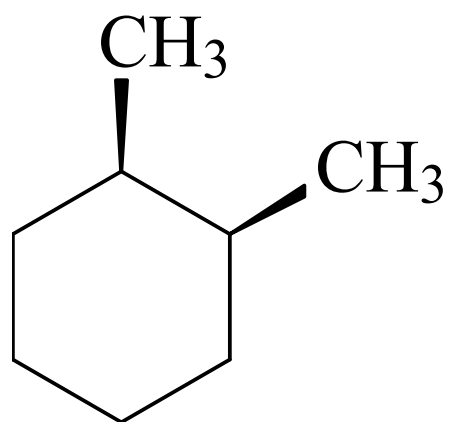


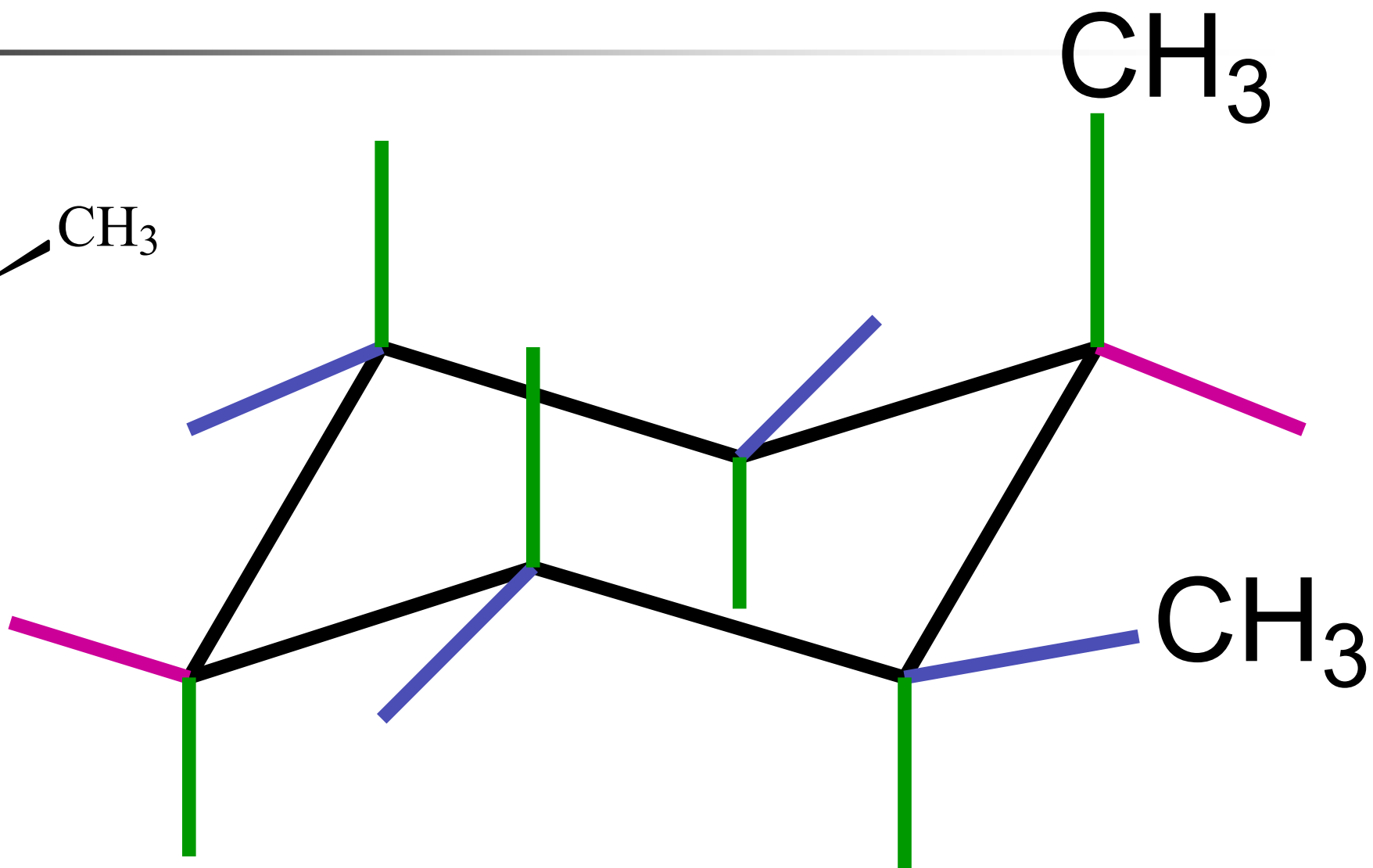
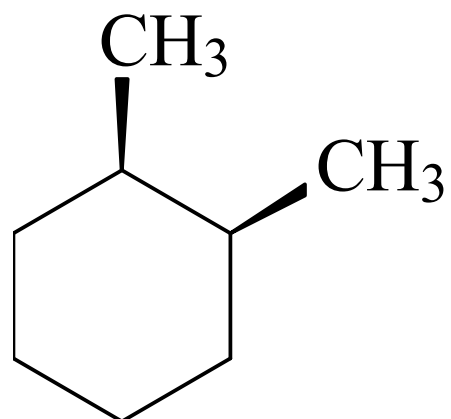
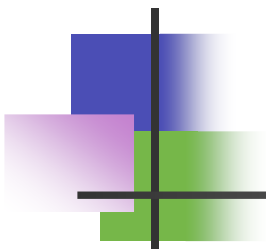
顺-1, 3-二羟基环己烷

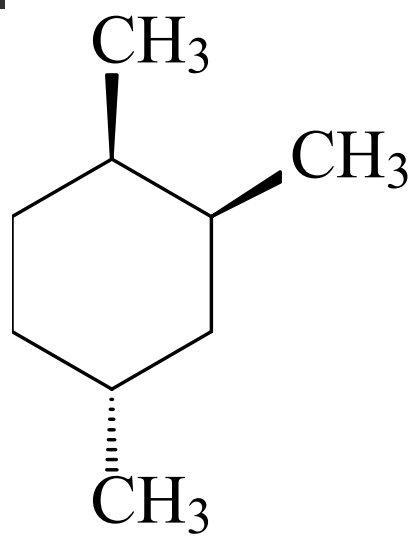


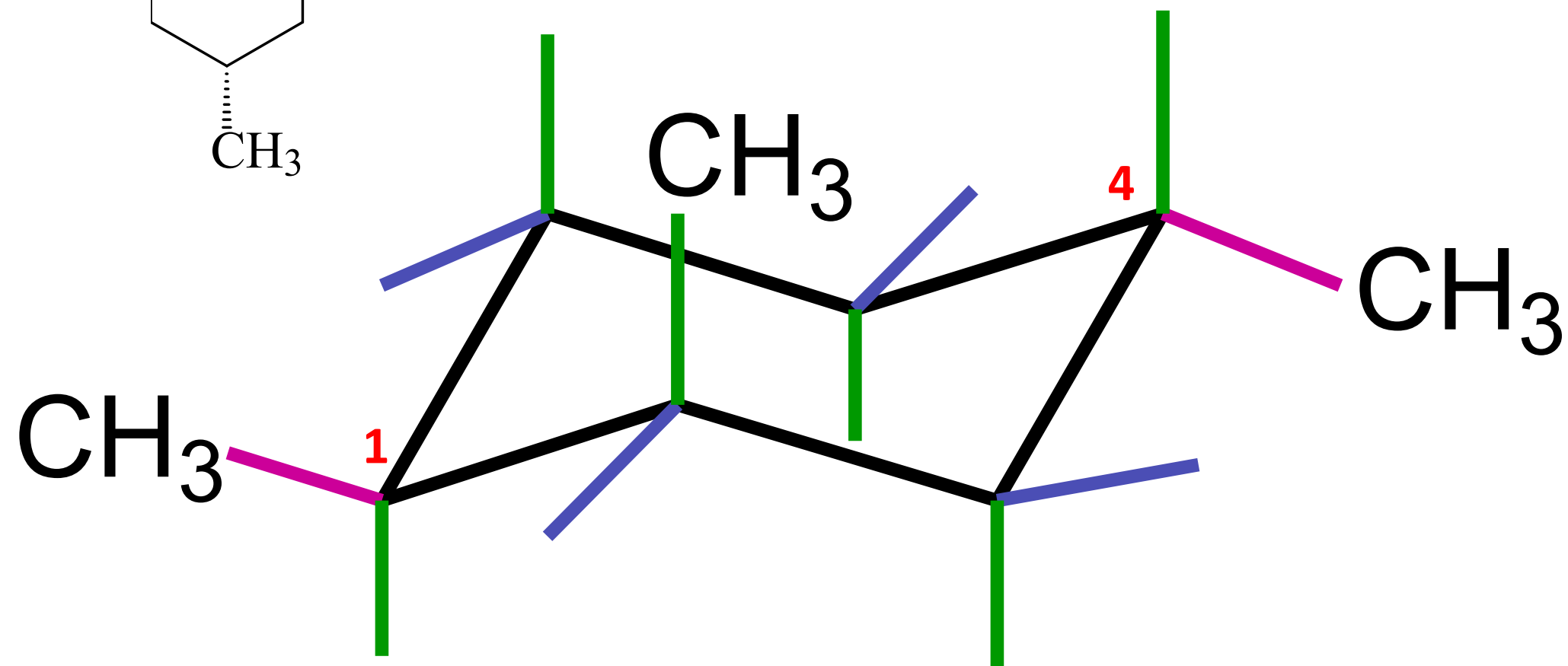
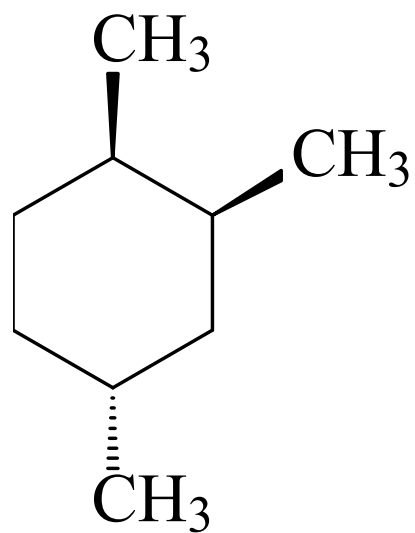


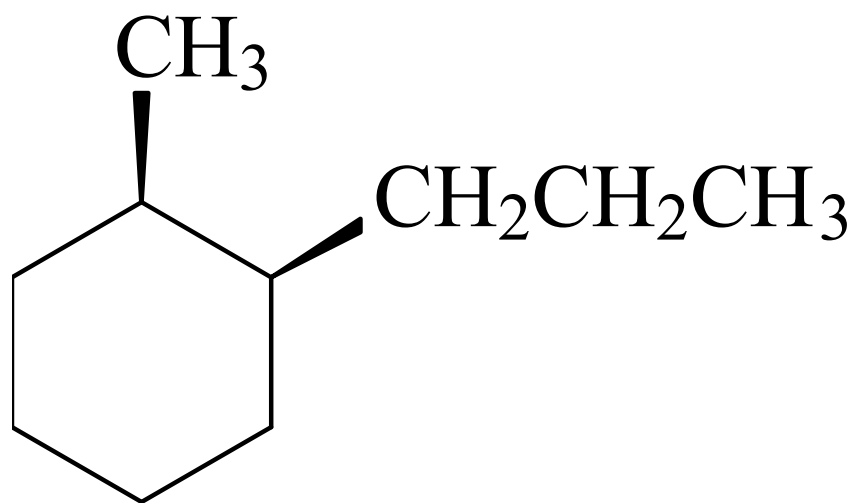












CH₃

CH₂CH₂CH₃

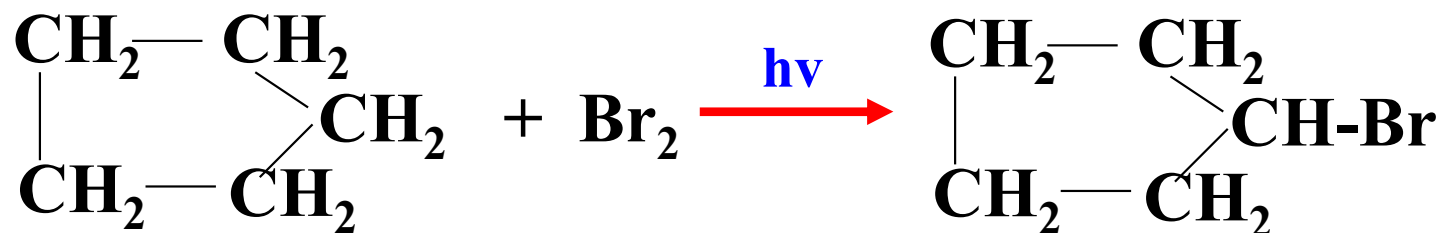
CH₃

CH₂CH₂CH₃

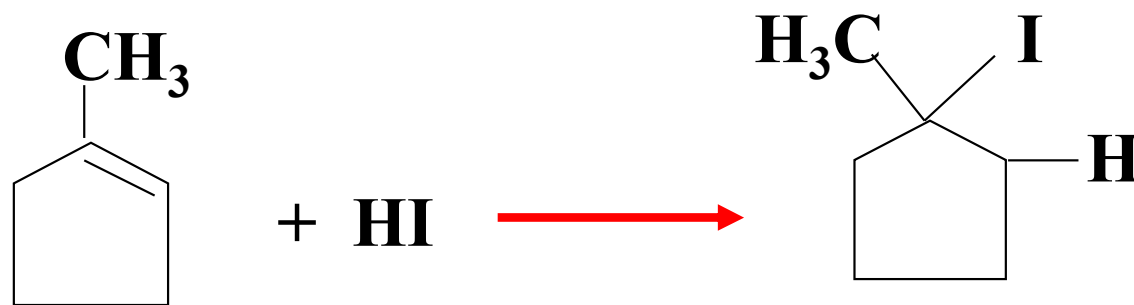
§ 5-4 脂环烃的化学性质

一、五元环以上烃性质与开链烃相似

1. 游离基取代反应

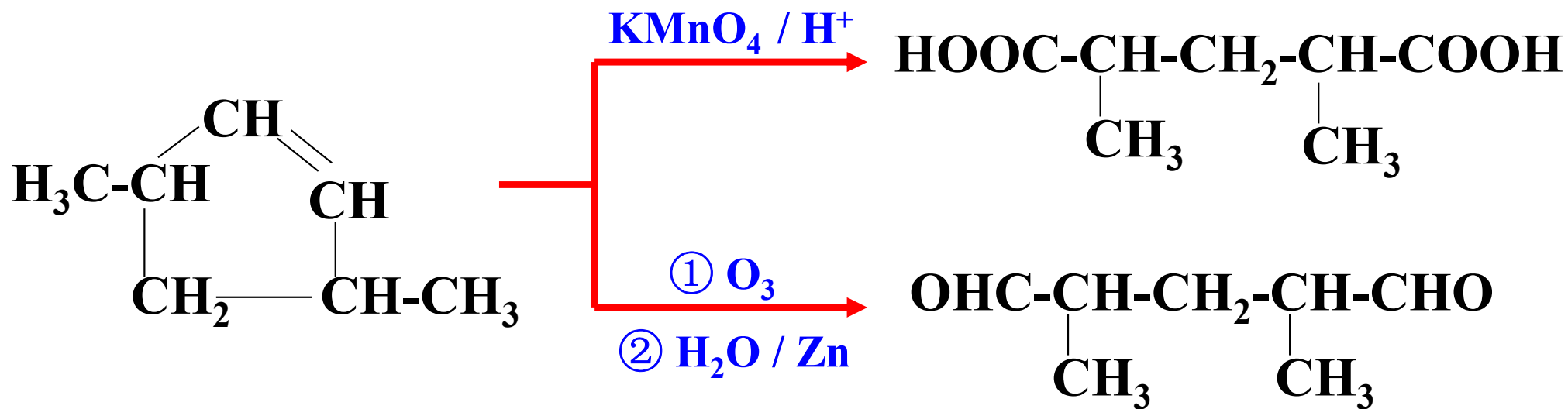


2. 亲电加成（不饱和环烃）



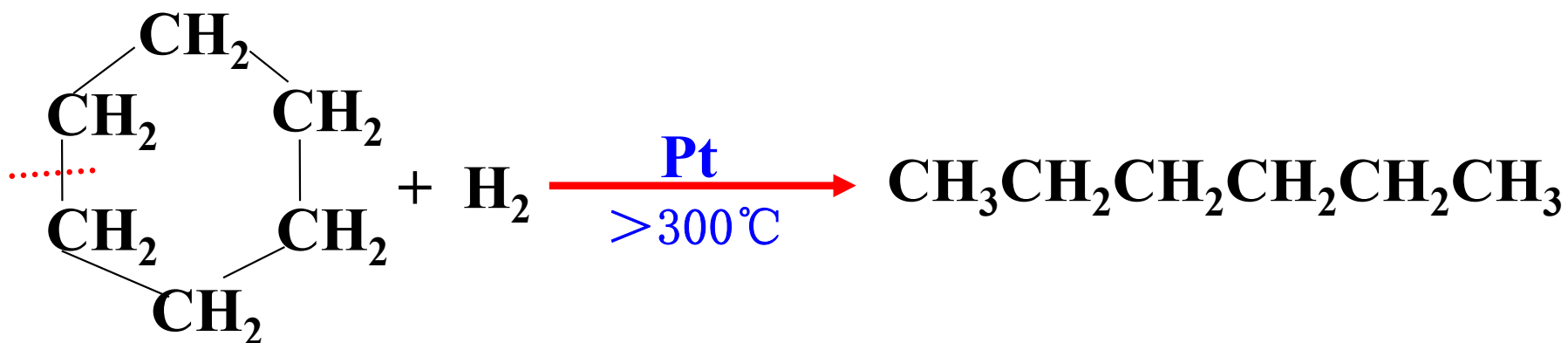
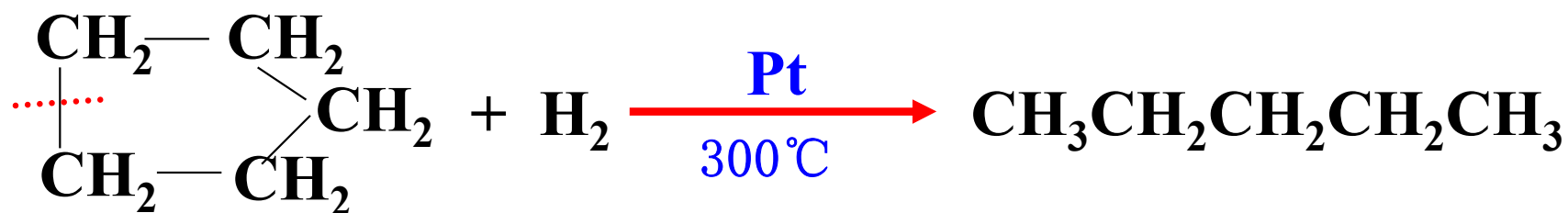
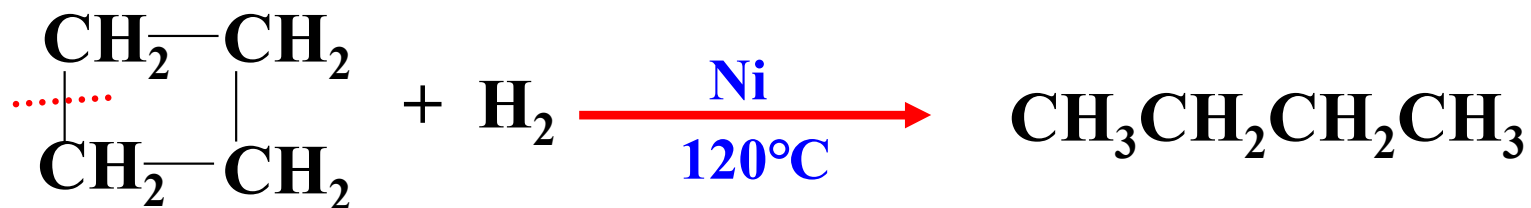
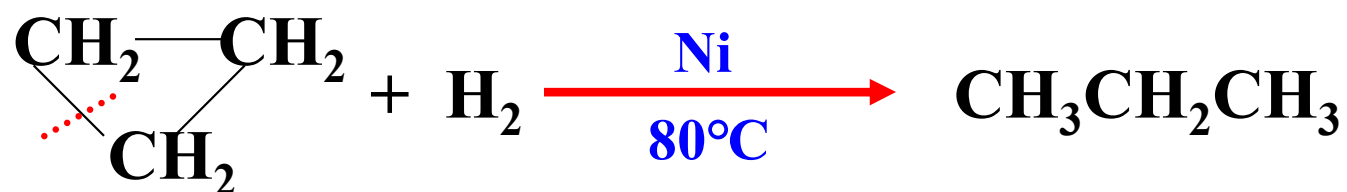
不对称时产物符合马氏规则

3. 氧化反应

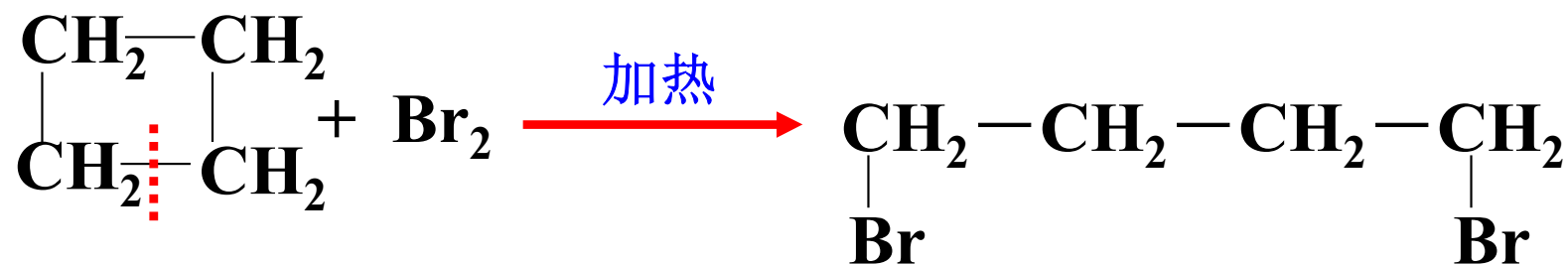
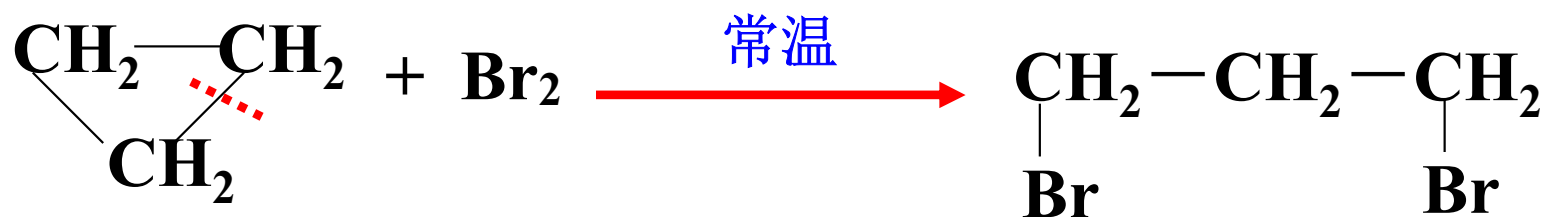


二、小环烃与烯烃性质相似

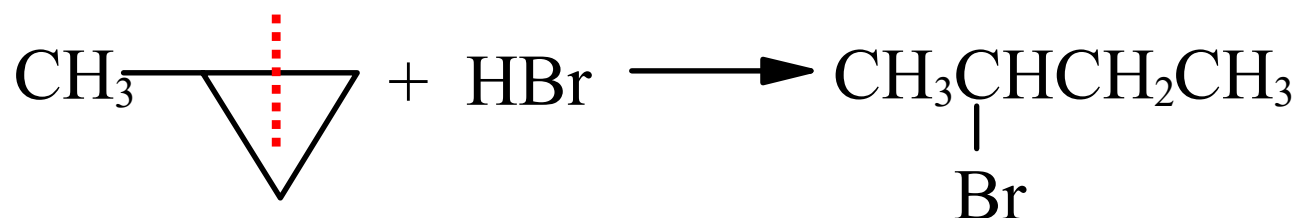
1. 催化加氢



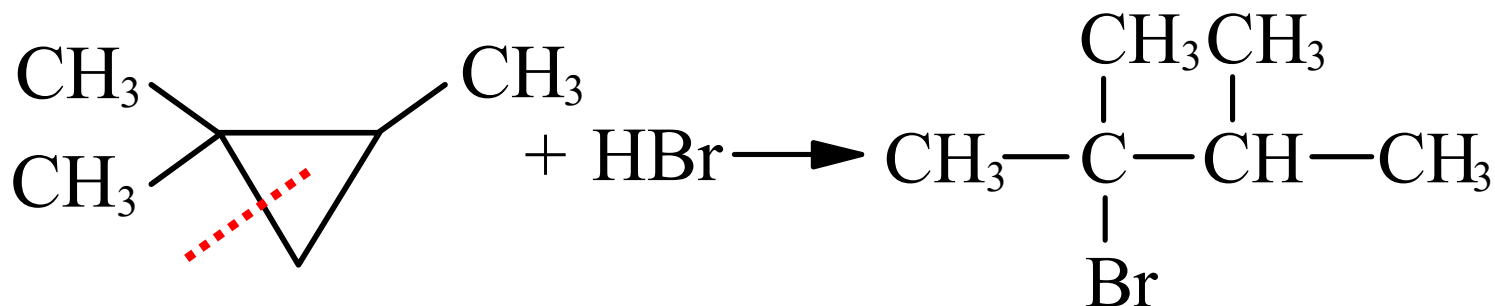
2. 加HX、X₂



环丙烷的烷基衍生物和氢卤酸加成时,符合马氏规则。

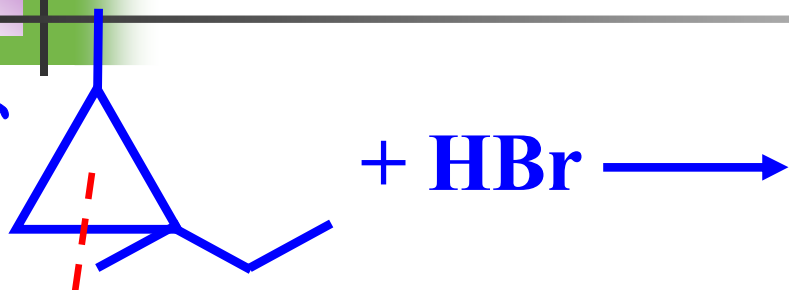


断键规律: 发生在含氢最多和含氢最少的碳碳键之间。

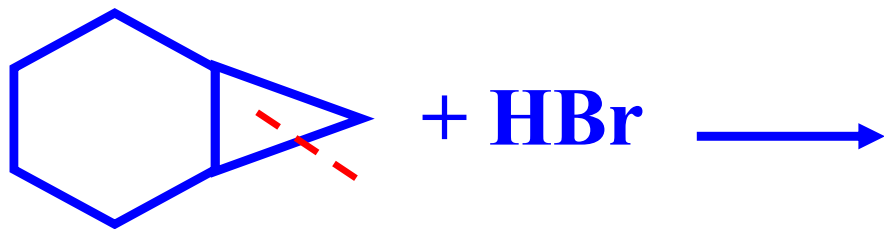


练习：完成下列反应式

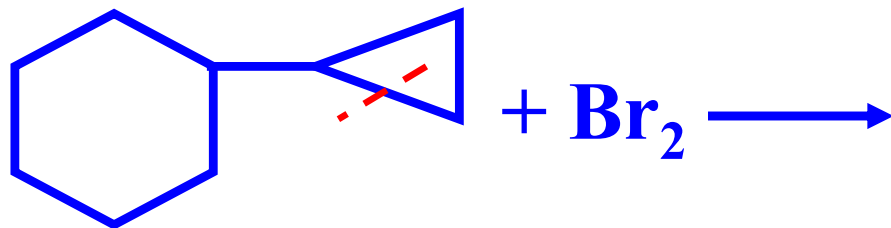
1、



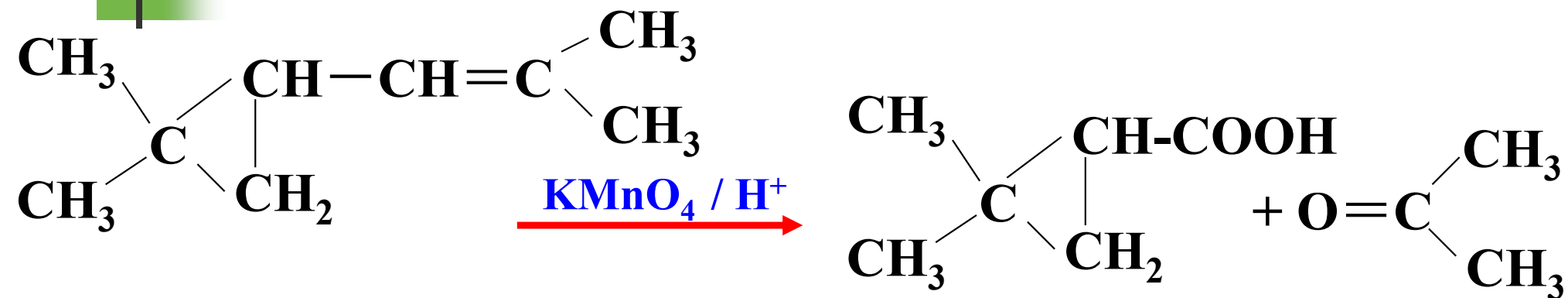
2、



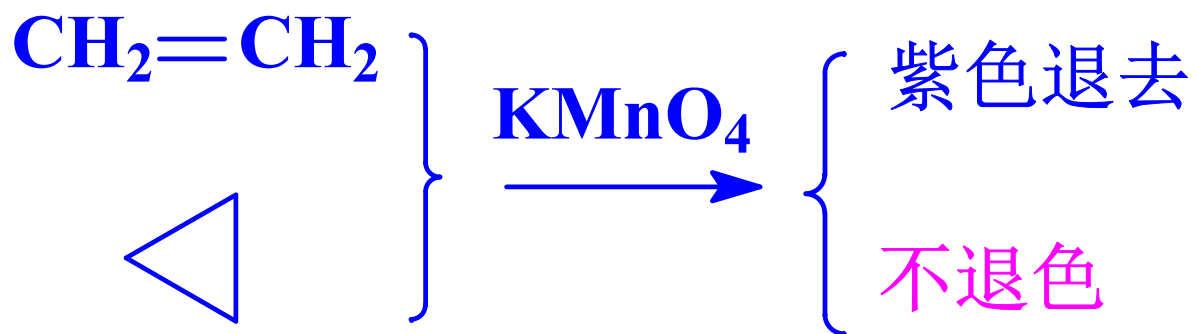
3、



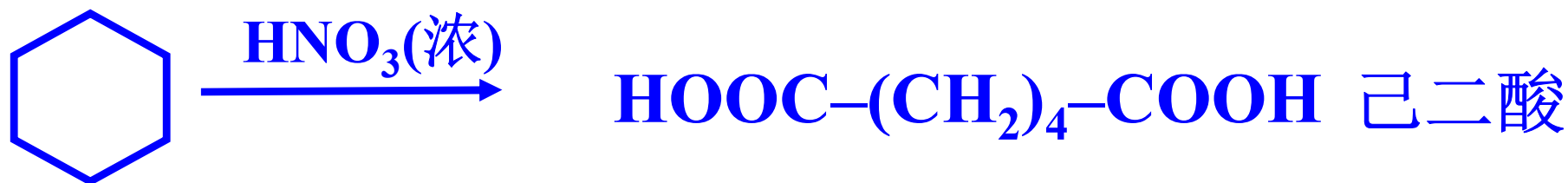
3. 环丙烷对氧化剂稳定



室温下, 环丙烷不能使 KMnO_4 褪色, 据此可区别与 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 。例:

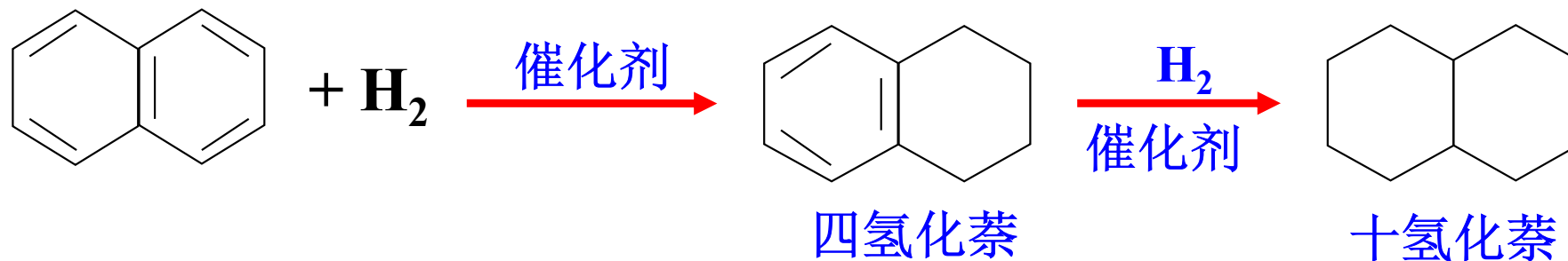
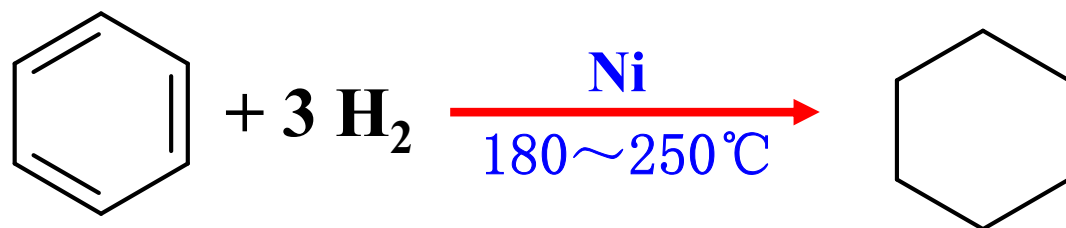


强氧化条件:



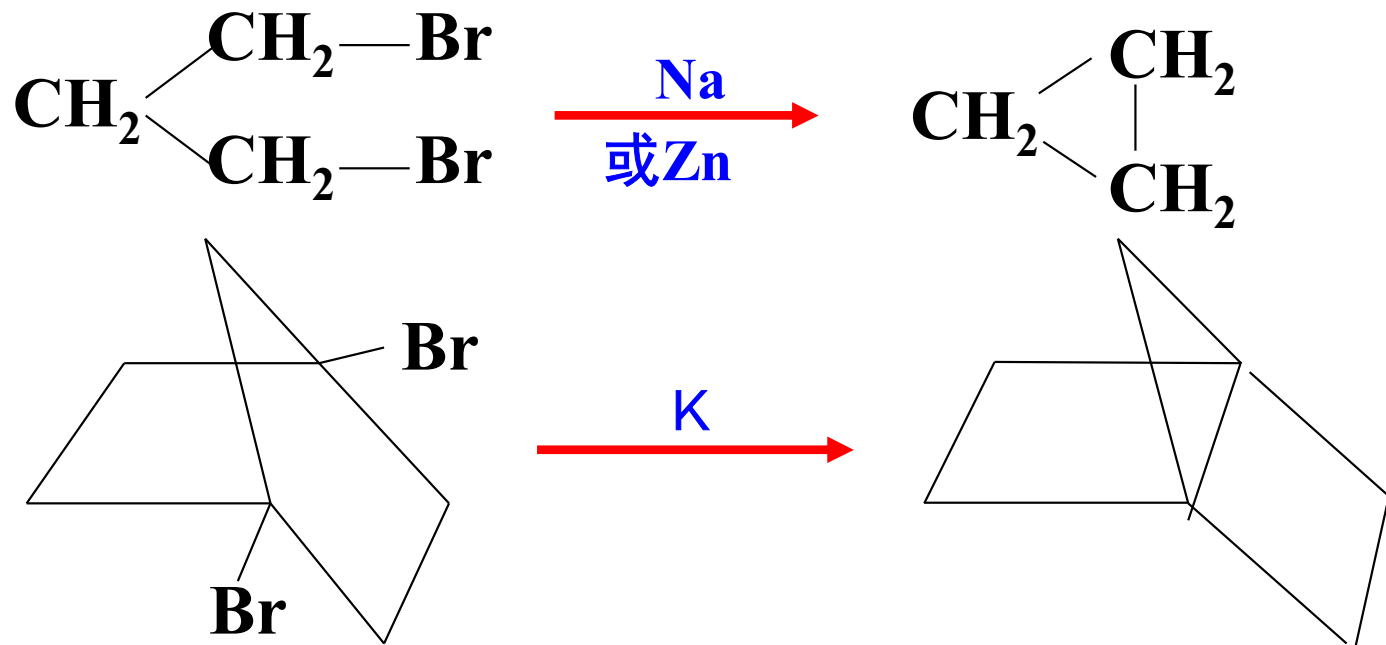
§ 5-5 脂环烃的制备

一、芳烃化合物还原法

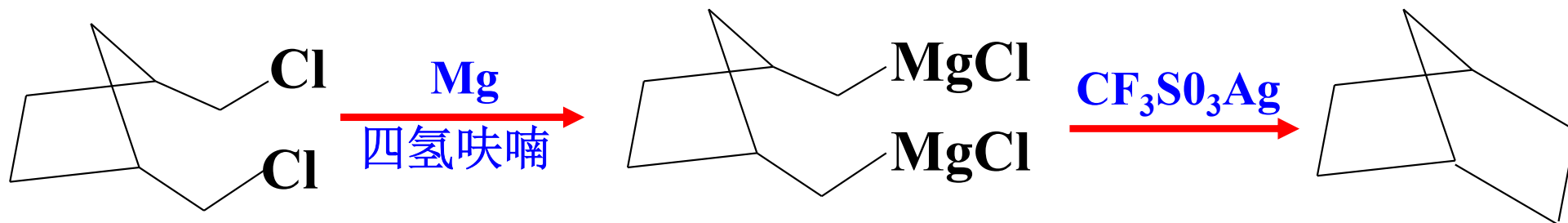


二、分子内偶联法

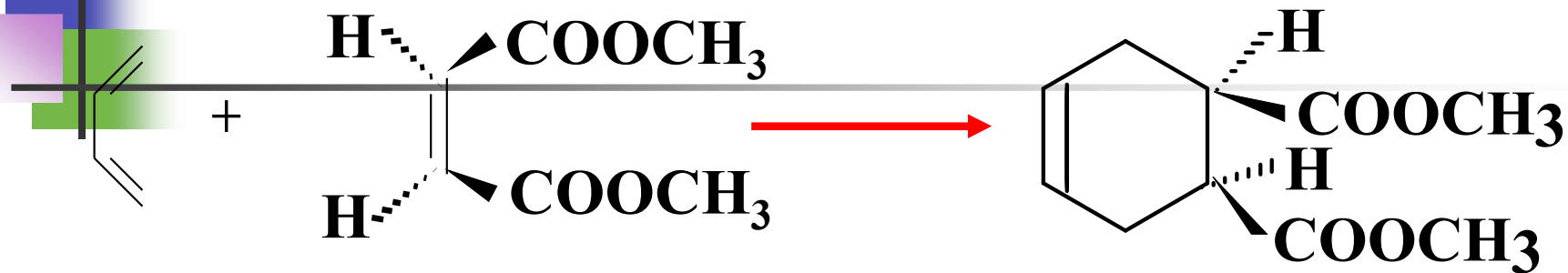
1. 武慈合成法——主要适合于制备三、四元环



2. 格氏试剂合成法——主要适合于制备四~七元环

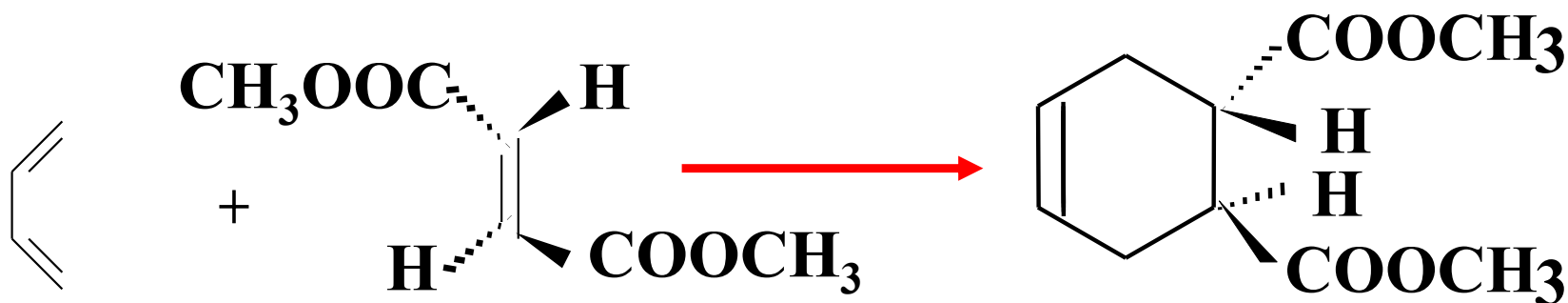


3. 狄尔斯-阿德尔合成法（双烯合成）



顺丁烯二酸二甲酯

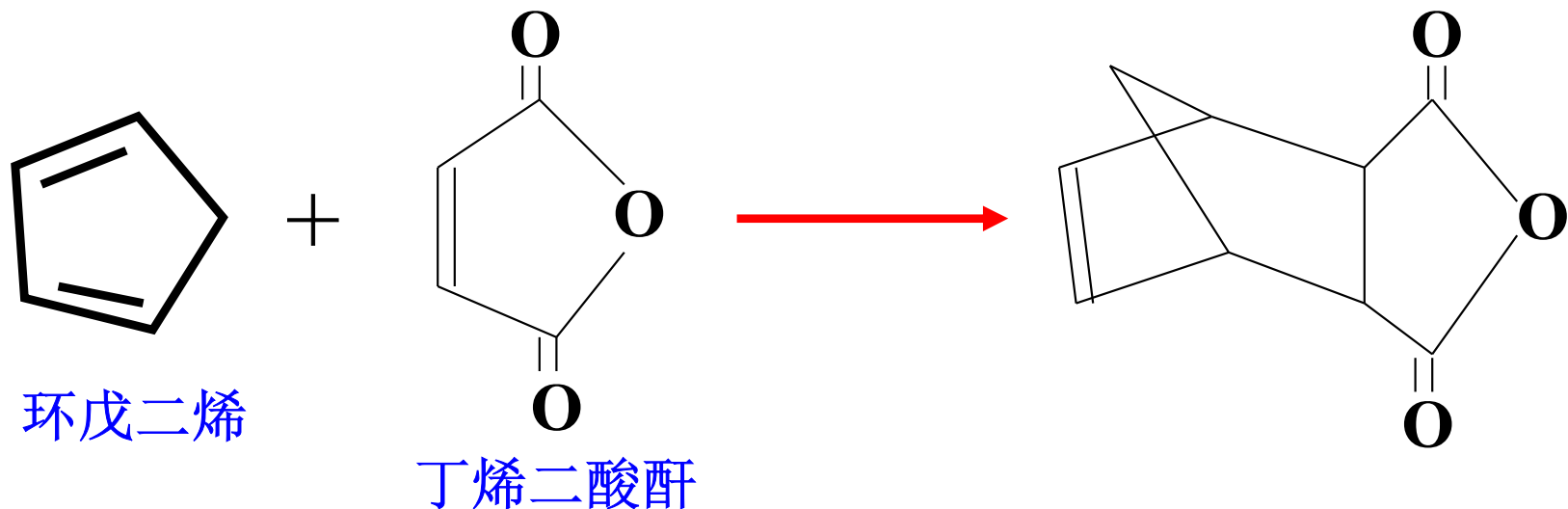
顺-环己烯-4,5-二甲酸二甲酯



反-丁烯二酸二甲酯

反-环己烯-4,5-二甲酸二甲酯

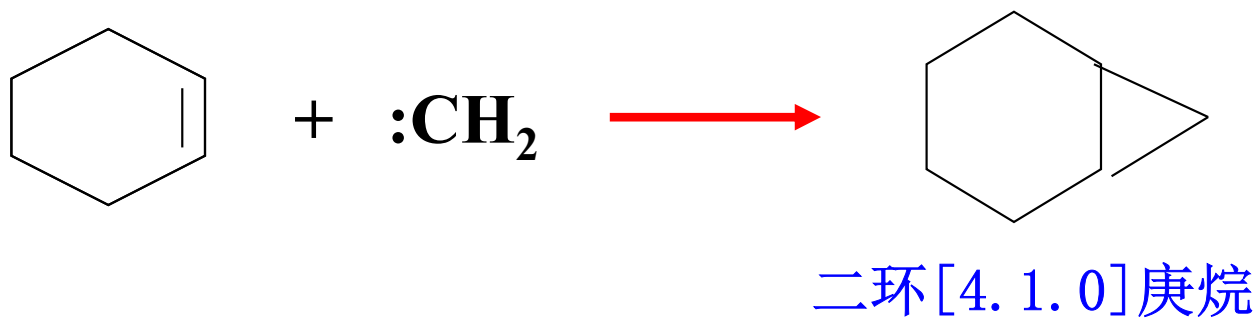
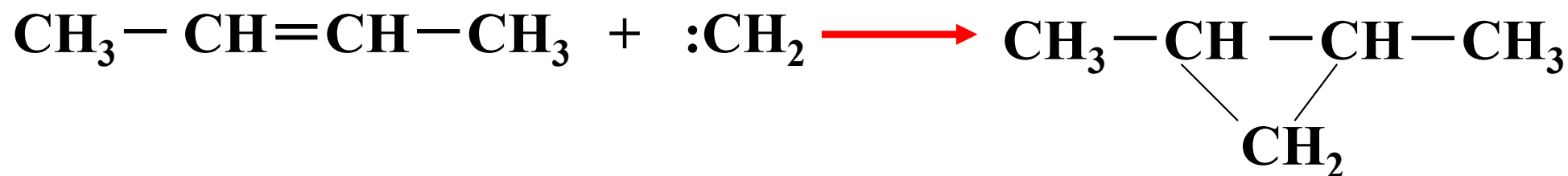
具有立体专一性



环戊二烯

丁烯二酸酐

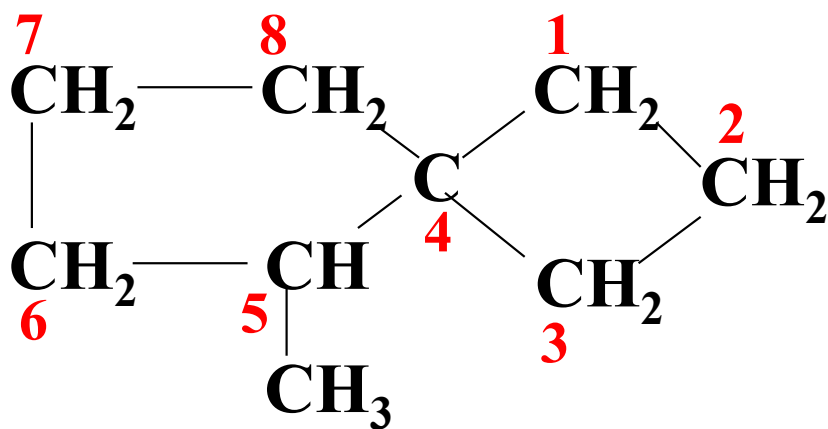
三、卡宾(碳烯)合成法



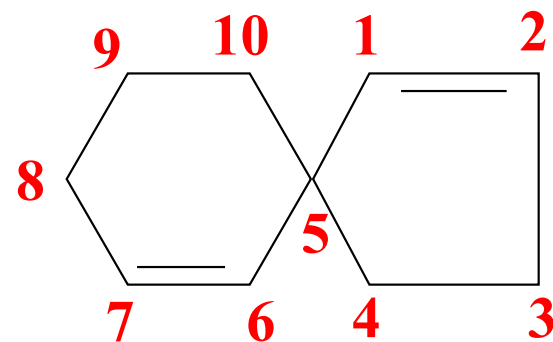
2. 螺环烃的命名

① 螺环烃编号方法——从邻接于螺原子的一个碳原子开始，由小环到大环。

② 螺环烃命名方法——用螺做词头，然后在方括号中写出每个环的碳原子数（不包括螺碳）从小环到大环。



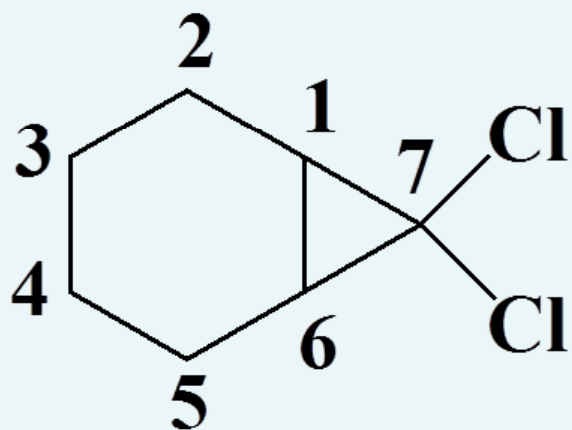
5-甲基螺[3.4]辛烷



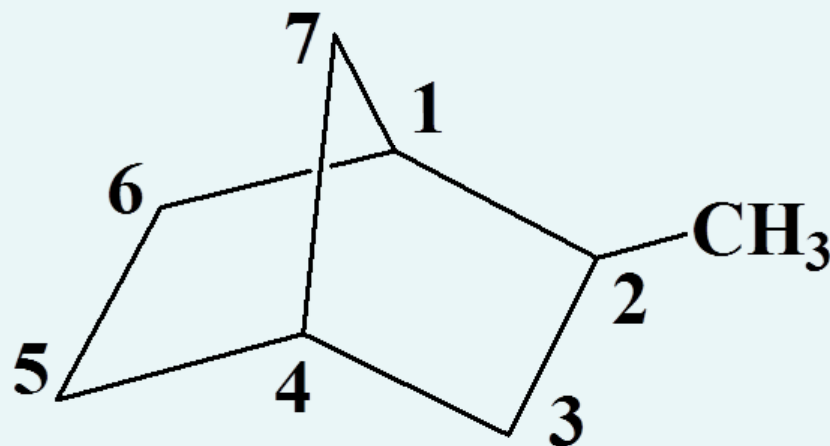
螺[4.5]癸-1,6-二烯

3) 桥环化合物

a. **结构特点**：共两个或两个以上的碳原子的多环烃为桥环，其特点是，两环必在两碳原子上相会，形成两个叔碳原子了，称为**桥头原子**，连接两桥头原子的碳链称为**桥或臂**。



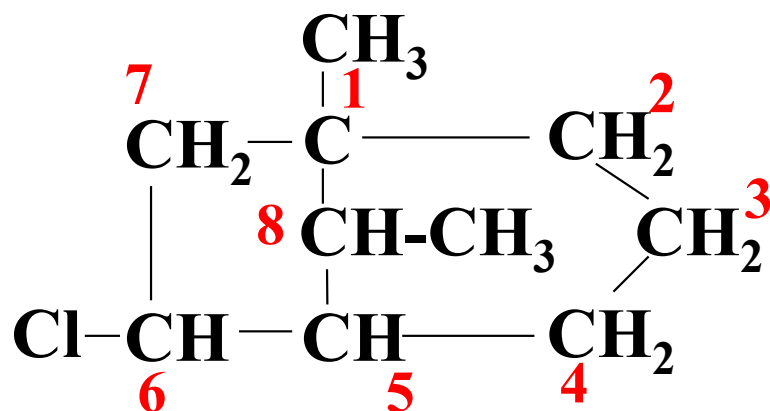
1、6为桥头，
2、3、4、5为桥，
7为另一桥。



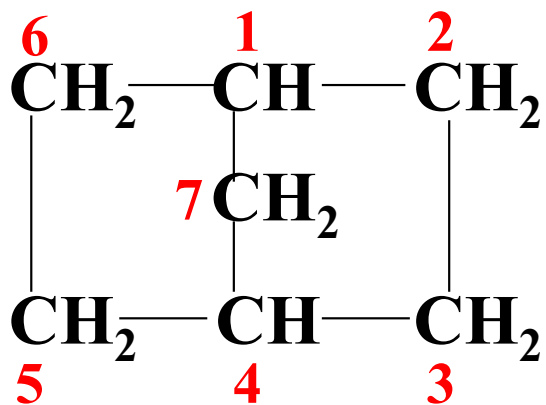
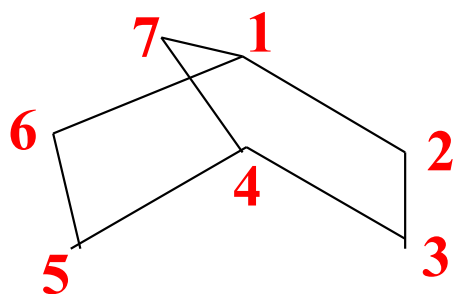
1、4为桥头。 2、3为桥，
5、6为桥，7为另一桥。

3. 桥环烃的命名

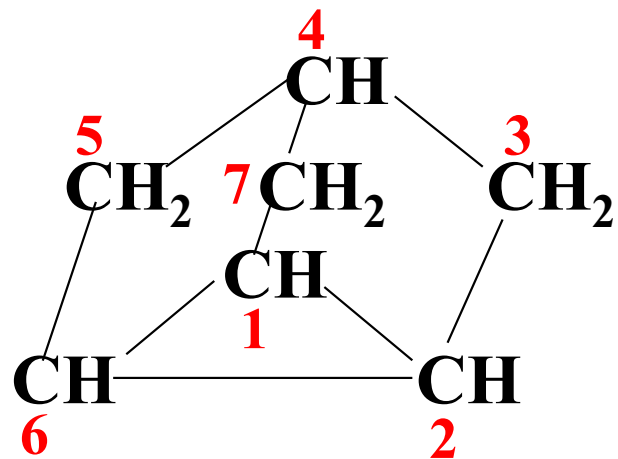
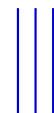
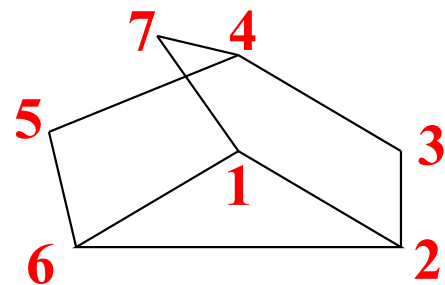
- ① 桥环烃编号方法——从桥头碳开始，由大桥到小桥顺序编号。
- ② 桥环烃命名方法——参与成环的总碳数为母体，用某环作词头，词头与母体之间用方括号，并写上每条桥的碳数（先大桥后小桥）。



1, 8-二甲基-6-氯二环[3. 2. 1]辛烷



二环[2.2.1]庚烷



三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷



小 结

§ 5-1 分类与命名

§ 5-2 脂环烃的结构

§ 5-3 脂环烃的立体化学

§ 5-4 脂环烃的化学性质

§ 5-5 脂环烃的制备