

第五章 脂环烃

内容提要

脂环烃的分类及命名

脂环烃的结构与稳定性

脂环烃的性质

脂环烃的构象

脂环烃的来源

环烷烃的通式 C_nH_{2n} 与烯烃同，
但分子中没有双键而有闭合的碳环。

§ 1、脂环烃的分类及命名

一、分类



根据
碳环数

单环



$n=3,4$ 小环

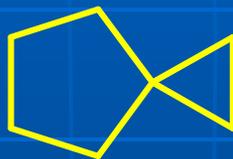
$n=5--7$ 普通环

$n=8--12$ 中环

多环

螺环(spiro)化合物, 两环共用一个碳原子

例



桥环(bicyclic或tricyclic)化合物,
两环共用两个或以上碳原子

例



二、命名

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

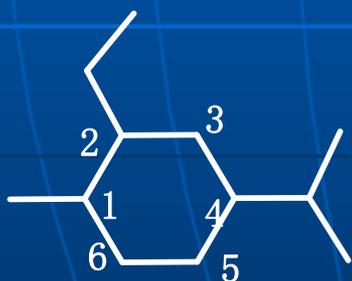
单环烃

其命名与开链烃相似，只在名称前面加个“环”字
环上碳原子的编号应使双键或取代基的位次尽量小

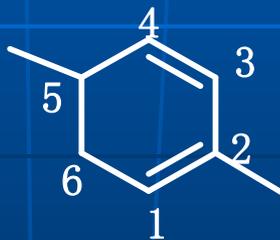
环上有两个或以上取代基时，碳环的编号原则：

(1) 使取代基的位次之和最小（最低系列原则） (2) 当有选择时，应让顺序规则中较小的基团位次尽可能小。

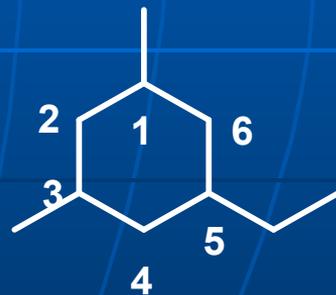
例如



1-甲基-2-乙基-4-异丙基环己烷



2,5-二甲基-1,3-环己二烯



1,3-二甲基-4-乙基环己烷

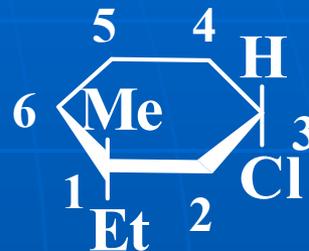
当环上带有两个或以上取代基时，若分子有手性，则取代基的空间取向用**R—S**表示；若分子无手性，则取代基的空间相对取向用**顺—反**表示。例如：



顺-1,2-二甲基环丙烷

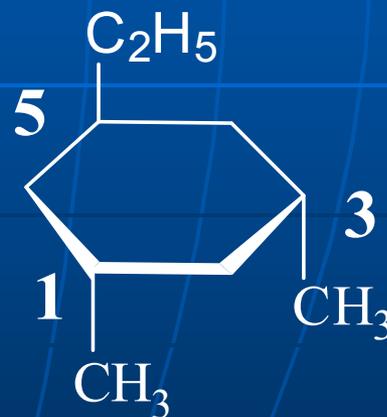


(1R,2R)-1,2-二甲基环丙烷



(1R,3S)-1-甲基-1-乙基-3-氯环己烷

环上带有三个或更多基团是，若用顺、反表示构型，通常选**1**位上的基团为参照，表示出与其他基团的顺反关系，用**r-1**放在名称的最前面。例如：

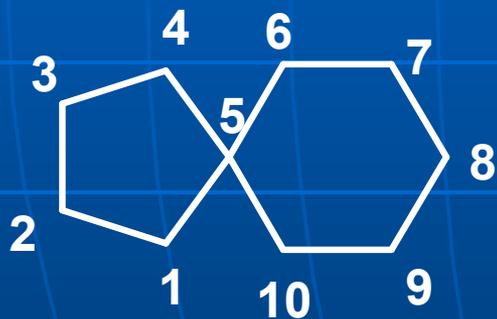


r-1, 顺-1,3-二甲基-5-乙基环己烷

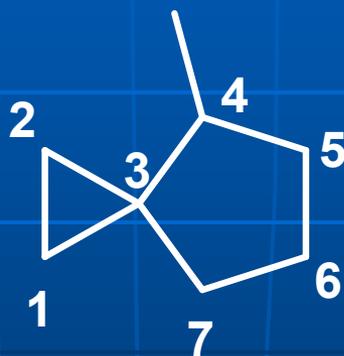
螺环化合物

以螺、二螺等为词头，后面方括号中由小至大注明除螺原子外的环碳原子数。

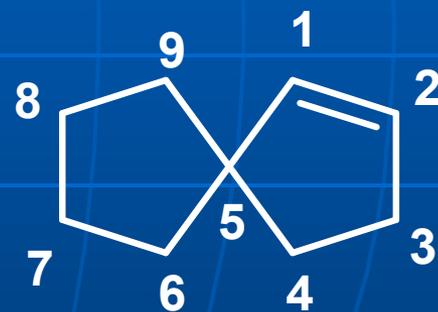
编号时从邻近螺原子的碳开始，由小环至大环，并尽量使环上的双键或取代基的位次最小：



螺[4.5]癸烷



4-甲基螺[2.4]庚烷



螺[4.4]-1-壬烯

桥环化合物

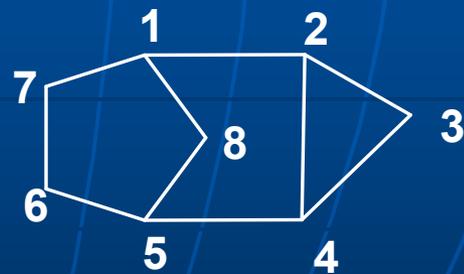
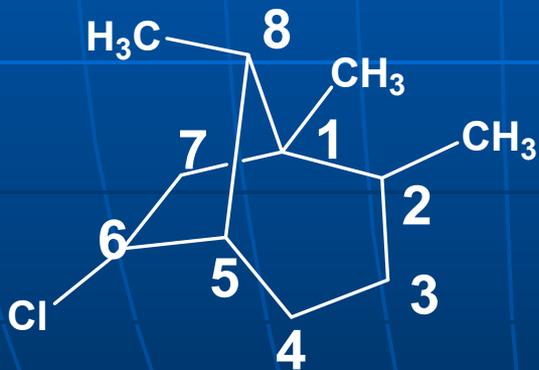
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

根据环的数目用二环、三环等作词头，根据母体烃中碳原子的总数称为某烷

在环字后头的方括号中由长至短表明各道桥的碳原子数（不包括桥头碳）

环碳原子的编号：从桥头碳开始，先沿最长的桥到另一桥头碳，再沿次长的桥编，最短的桥上的碳原子最后编。

如有选择，尽量使双键或取代基的位次最小



§ 2、脂环烃的结构与稳定性

1、Baeyer 张力学说

根据环的稳定性与环的大小有关，1885年提出：

要点：

- (1)、C 原子的四面体角约为 109.5°
- (2)、环化物的几何内角偏离这个角度，便会产生角张力
- (3)、脂环烃的不稳定性源于这种角张力，因此分子几何内角偏离 109.5° 越多，角张力越大，分子越不稳定



几何内角	60	90	108	120	128.5
------	----	----	-----	-----	-------

偏离的角度	49.5	19.5	1.5	10.5	19
-------	------	------	-----	------	----

稳定性	<	<	最稳定	>	>
-----	---	---	-----	---	---

理论与事实的符合情况：

≤5元环 符合

≥6元环 当时在合成上受挫，Baeyer认为是这些化合物不稳定造成的，故也符合。

2、脂环烃的稳定性—燃烧热证据

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程 访问：www.kaoyancas.net



每个CH₂的燃烧热
(kJ/mol)

n

3

696

4

686

5

663

6

658

7

662

8

663

9

664

11

14

658

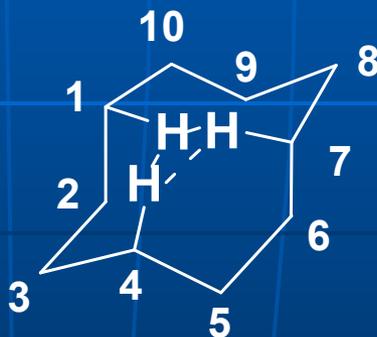
15

657

中环



燃烧热越大，
化合物越不稳定



1,4,7
2,6,9
环内氢拥挤

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

开链

658.6

以上实验结果表明：

- 3, 4, 5元环与Baeyer 的预言一致；
- 6, >14元的环化物，出乎意料的稳定
- 7-11元环也不稳定，但无线性关系，
- 都背离Baeyer 的预言

Baeyer 错在何处？ 几何内角的计算是基于分子的共平面性，事实上不是共平面

折曲的环



碟式



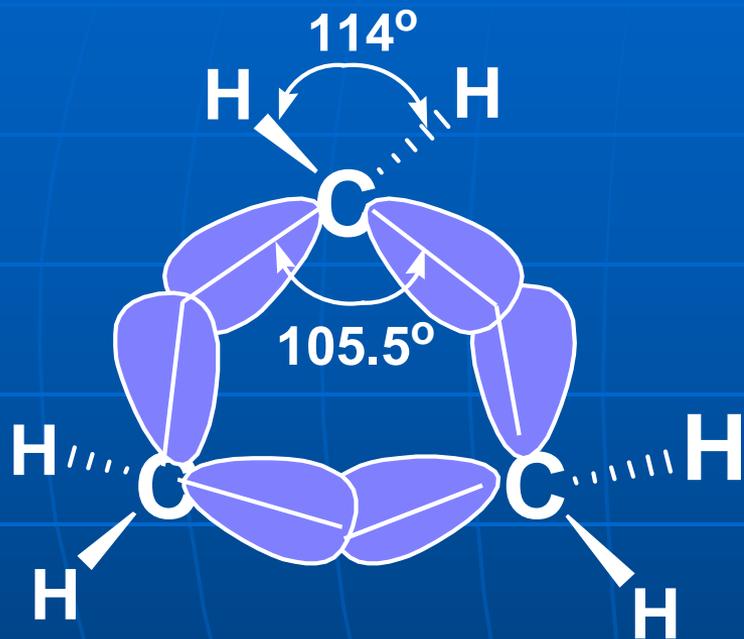
信封式



椅式



环丙烷的结构



香蕉键，电子云交叠不好
不稳定，易反应

另一种解释：C-H 键 sp^2 杂化
C-C 键 sp^{4-5} 杂化，P成分高
易极化，破坏（具有双键性）

§ 3、脂环烃的性质

一、物理性质（略）

二、化学性质

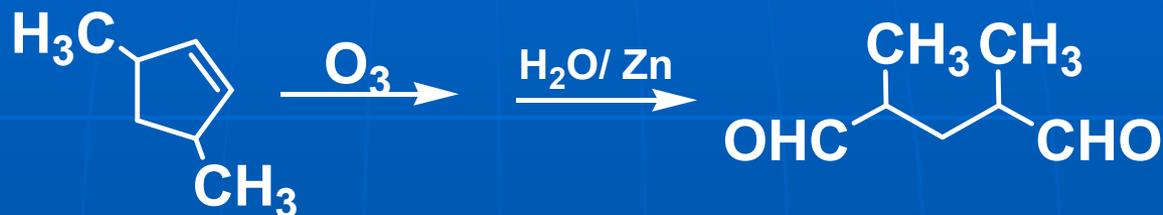
与开链烃相似的性质：

1、环烷烃的游离基取代反应



环烯烃的加成和氧化反应

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



环烷烃的特殊反应---小环的开环加成反应:

1、加 H_2



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

反应难度随环的增大而加大---环的稳定性: 5元环 > 4元环 > 3元环

2、加Br₂

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



3、加HBr



环丁烷常温下与X₂和HX不发生加成反应
(北大上认为可反应?)

开环加成的位置选择性：

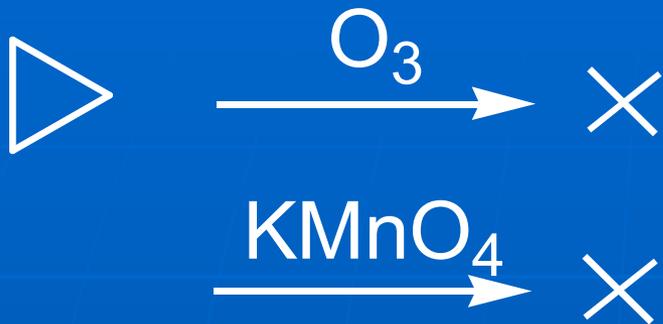
(1) + HX—在取代最多的碳与取代基最少的碳之间开环

---产物符合马氏规则



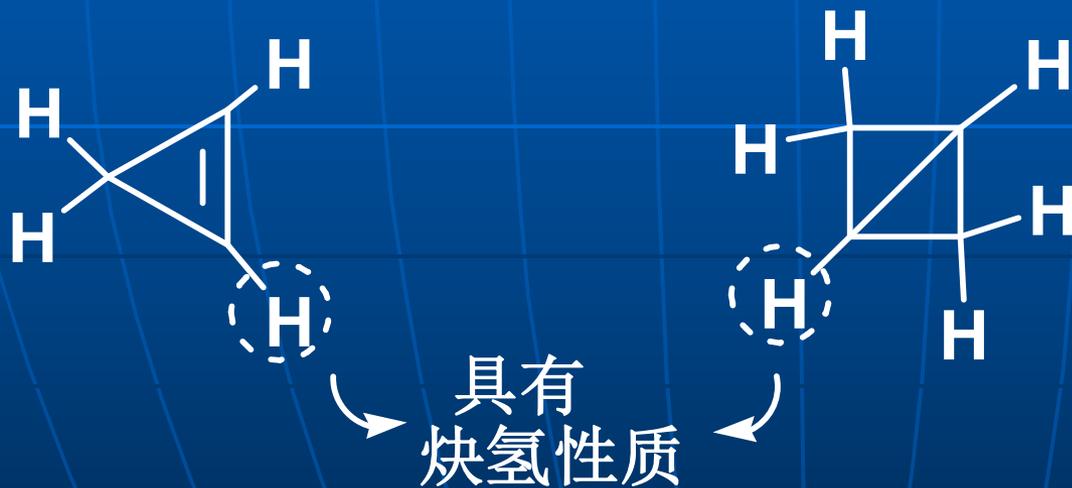
(2) + H₂---生成有支链的烷烃





可用于区别烯烃
与环丙烷衍生物

结论：环丙烷---是烷，又象烯



C—C键
具有双键性质

§ 4、脂环烃的立体异构

一、脂环烃的顺反异构



由于环的限制
C-C 键不能自由旋转



二、脂环烃的构象

1、环己烷的构象



椅式



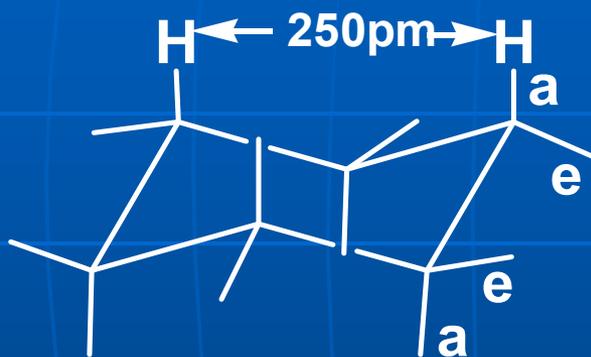
船式

六个C 都是 sp^3 杂化，不在一个平面时，仍然能保持键角约 $109^\circ 28'$ ，主要有两种构象

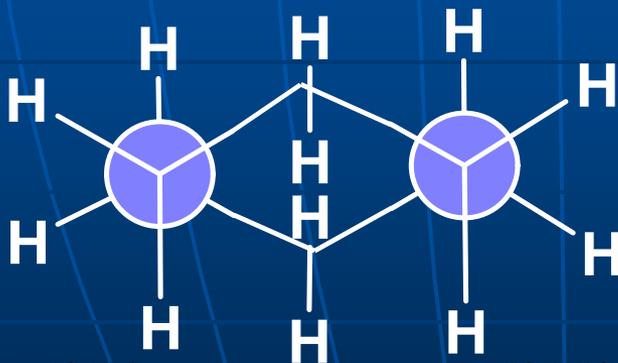
椅式构象



C 1, 3, 5 在一个平面内
2, 4, 6 在另一平面内
都垂直于分子的
对称轴A, 相距50pm



所有C-H 键分两组：一组平行于对称轴，称为a 键(axial)
另一组与对称轴成 109° 角，称为e 键(equatorial)



相邻两个碳原子
都处于顺位交叉式

椅式构象

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

键角 $109^{\circ}28'$ —无角张力

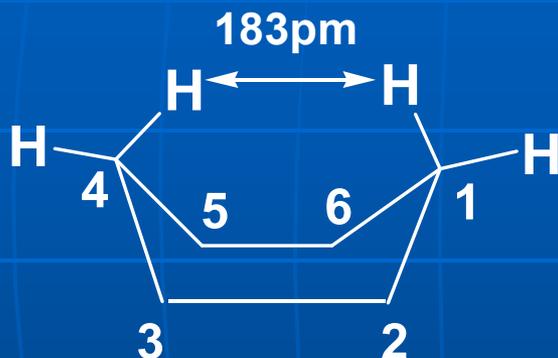
交叉式构象—无键扭转张力

直立H最短距离 $250\text{pm} > 240\text{pm}$

最稳定构象

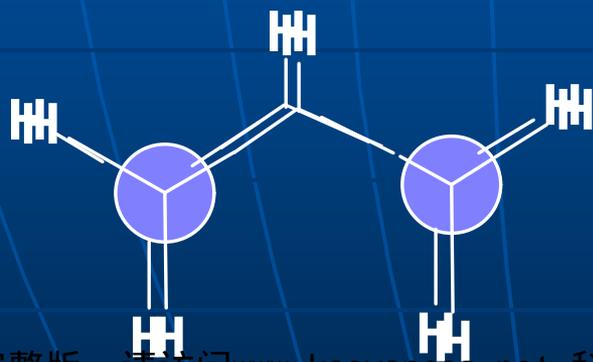
—无非键张力

船式构象



C 2, 3, 5, 6 共平面
C 1, 4 在平面同侧
船头-船尾 H 斥力较大

C_1-C_2 , C_3-C_4 , C_4-C_5 ,
 C_6-C_1 之间是邻位交叉构象



但 C_2-C_3 , C_5-C_6 之间
是全重叠式构象

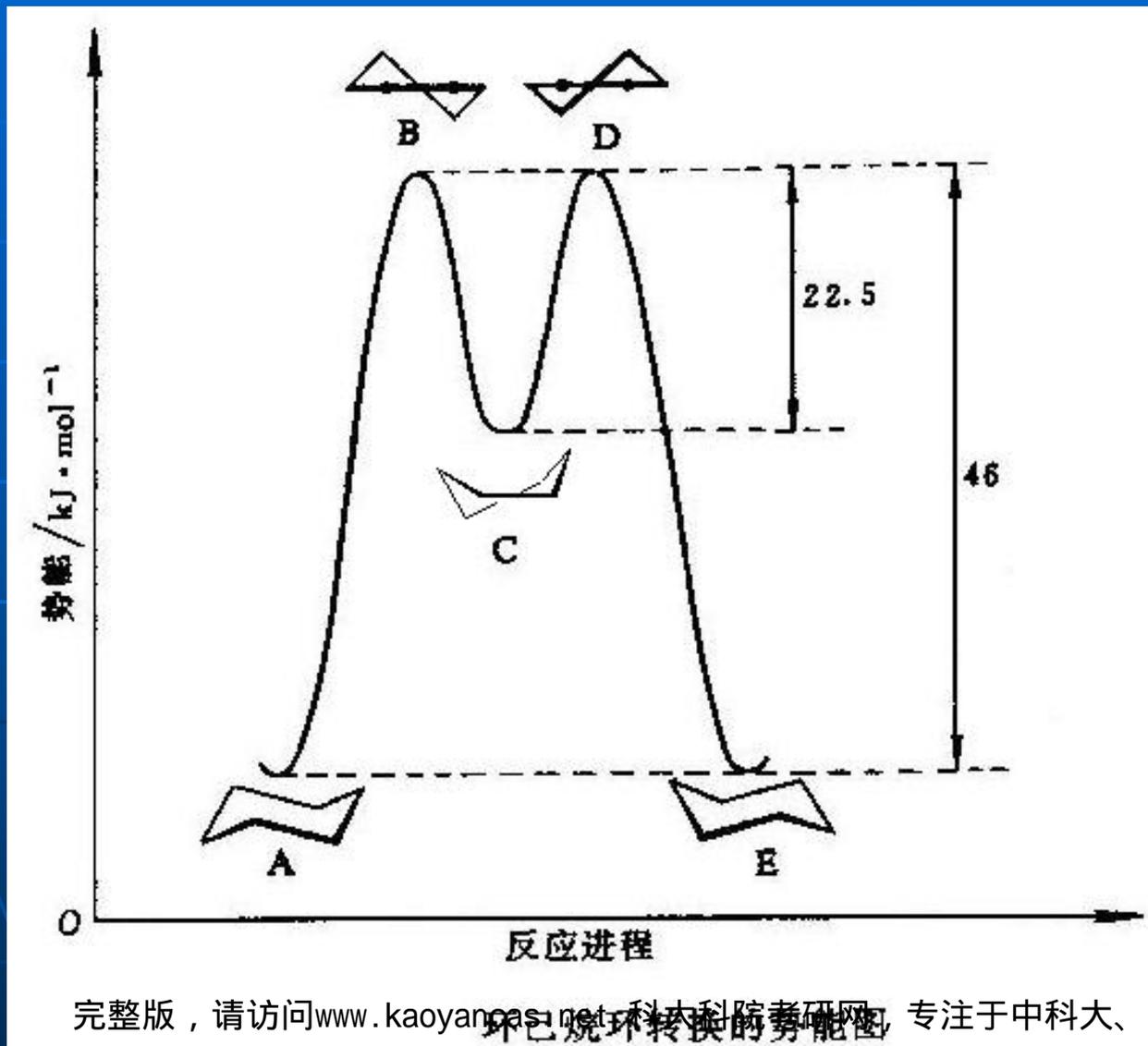
船式构象既存在（船头—船尾氢之间的）非键张力
也存在部分重叠式构象产生的键扭转张力，
不如椅式构象稳定（ $\Delta E = 29\text{kJ/mol}$ ）

常温下，环己烷绝大部分处于椅式构象
船式构象仅占1/1000

通过C-C键的旋转，椅式构象可以转变为船式构象，
然后再转变为另一种椅式构象：



分子常温热运动的动能足以这些转变之间的能垒。
整个转变经历的主要中间构象及其能量变化图如下：

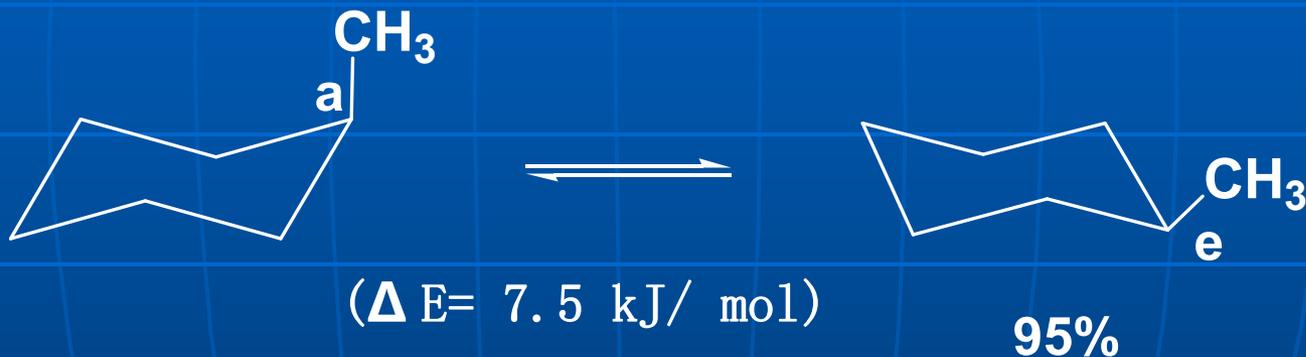


2、取代环己烷的构象

1)、一元取代

由于取代基在a键时存在较大的1, 3 非键合斥力，故取代基处于e键较稳定

例



体积更大的特丁基



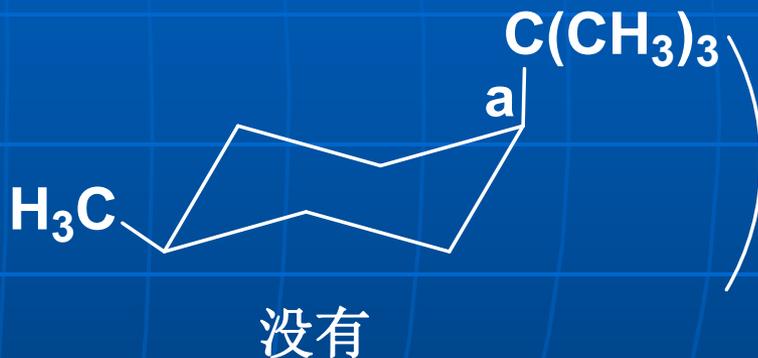
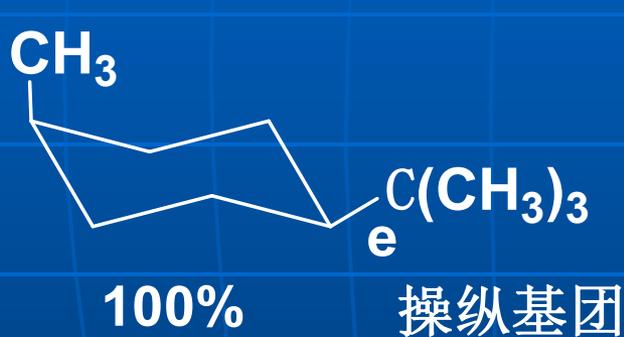
100%

2)、多取代环己烷

a、尽可能多的取代基处于e键的构象较稳定

b、环上有不同取代基时，大的取代基在e键的构象较稳定

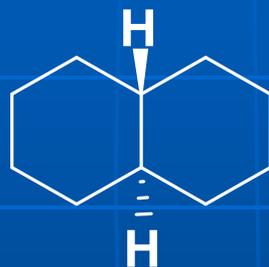
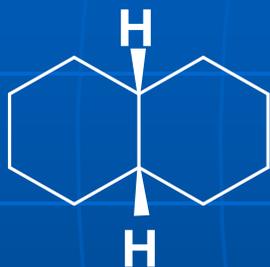
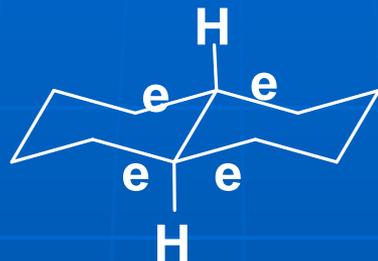
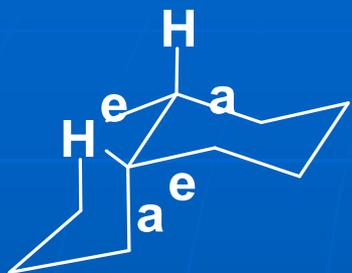
例



3、十氢萘的构型异构

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

两种异构体：由两个椅式构象的环己烷经不同方式稠合而成



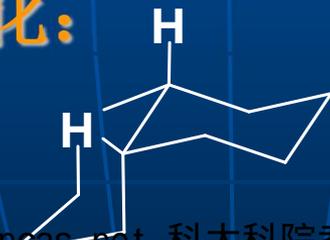
两个氢处于环的同侧
——顺式稠合

两个氢处于环的异侧
——反式稠合

一个环可视为另一环的
两个取代基：反式中，
两个取代基都是e 键；
而顺式中，则一个e 键，
另一个是a 键——

反式比顺式稳定

两个异构体不能通过C-C键的旋转而互相转变
但可通过断键而异构化：



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

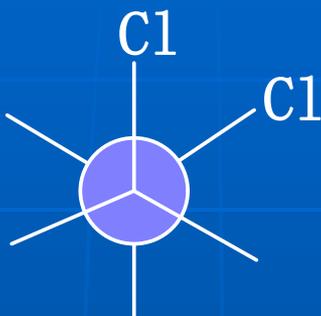
三、构象分析的应用

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1. 构象不同对偶极矩的影响



$$\mu = 0$$

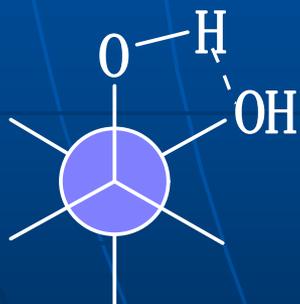


$$\mu > 0$$

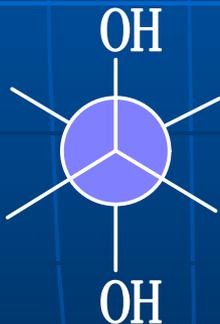
$$30^{\circ}\text{C} \quad \mu = 1.13\text{D}$$

$$270^{\circ}\text{C} \quad \mu = 1.55\text{D}$$

升高温度使较不稳定的
邻位交叉式构象比例增大
故偶极矩增大



$$\mu > 0$$



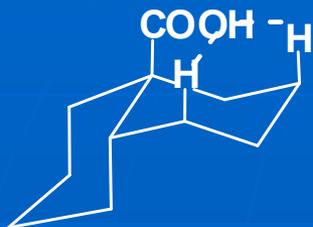
$$\mu = 0$$

$$30^{\circ}\text{C} \quad \mu = 2.30\text{D}$$

氢键缔合对构象分布的影响

2. 构象不同对电离度的影响

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



$pK_a = 8.17$

顺式

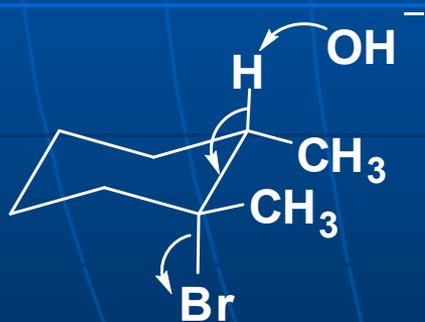


$pK_a = 8.58$

反式

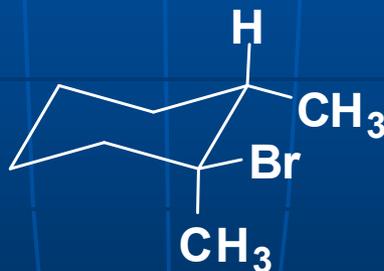
反式中更多a-H
妨碍质子的电离

3. 构象不同对反应速度的影响



反式共平面消除

快(K_1)



顺式消除

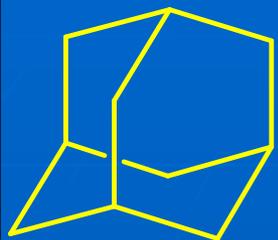
慢(K_2)

$$\frac{K_1}{K_2} = 12$$

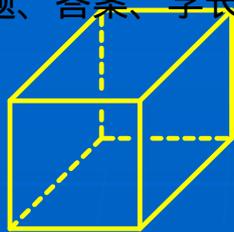
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

§ 5、脂环烃的来源（略）

已合成的一些桥环和多环化合物简介：

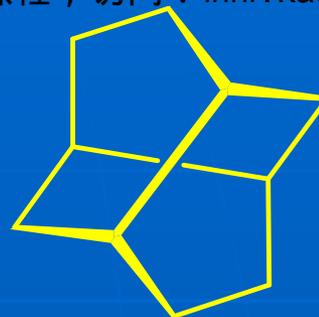


金刚烷



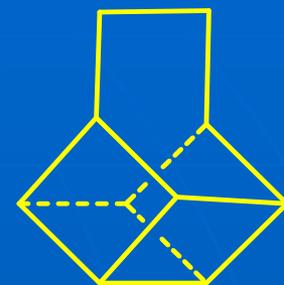
立方烷

mp 130°C



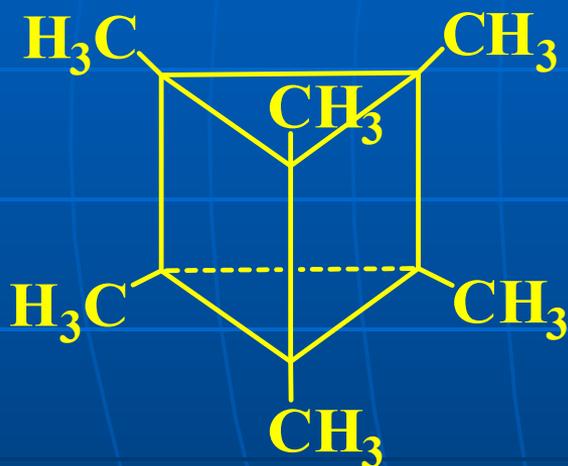
扭烷 mp 164°C

Twistane



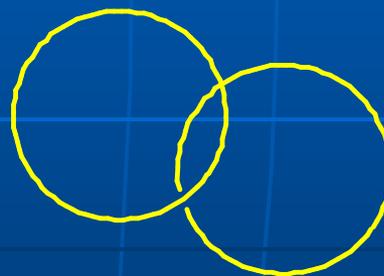
篮烷

Basketane



六甲基菱烷 mp 91°C

Hexamethyl prismane



链环烷



结烷

The End

Thanks for Your Attentions