

第六章

脂环烃

(Cycloalkane)

本章要点

- 一. 环烷烃的分类、命名和异构
- 二. 环烷烃的物理性质和化学反应
- 三. 环烷烃的稳定性
- 四. 环烷烃的构象
- 五. 多环烃的构象
- 六. 环烷烃的合成

一. 环烷烃的分类、命名和异构

概述：单环环烷烃通式： C_nH_{2n} 环烷烃的性质与烷烃相似。

1. 分类

单环体系

- 小环：3~4个碳原子。
- 普通环：5~7个碳原子。
- 中环：8~11个碳原子。
- 大环：12个以上碳原子。

多环体系

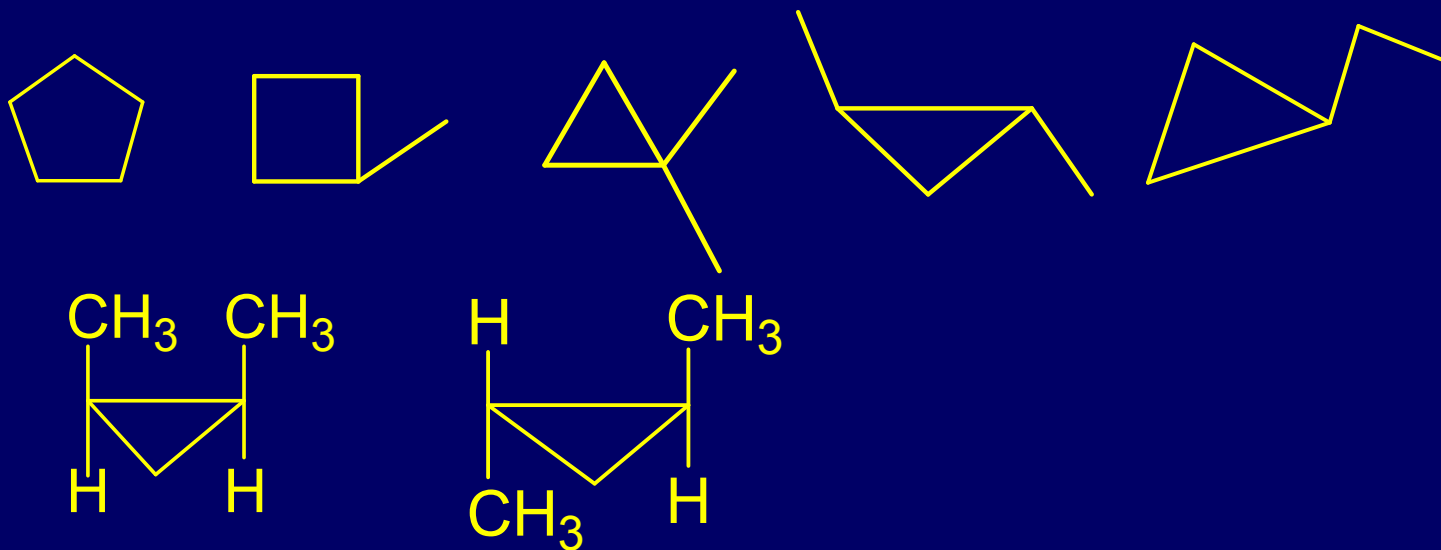
- 螺环：两个环公用一个碳原子，公用的碳叫螺碳。
- 桥环：两个环公用两个或两个以上碳原子。

2. 异构

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。

例: C_5H_{10} 的环烷烃异构



思考: C_6H_{12} 有多少个异构体?

3. 命名

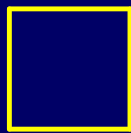
1). 单环烃

- 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，编号尽可能小。若有不同取代基，要用较小的数字，表示较小取代基的位置。
- ③. 书写同烷烃。
- ④. 对于顺反异构体：
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。

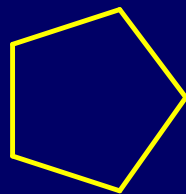
环烷烃



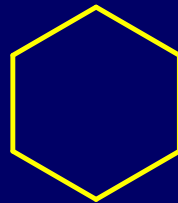
环丙烷



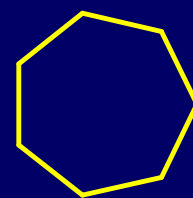
环丁烷



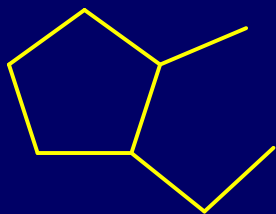
环戊烷



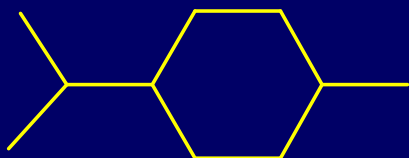
环己烷



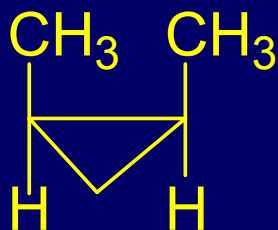
环庚烷



1-甲基-2-乙基环戊烷



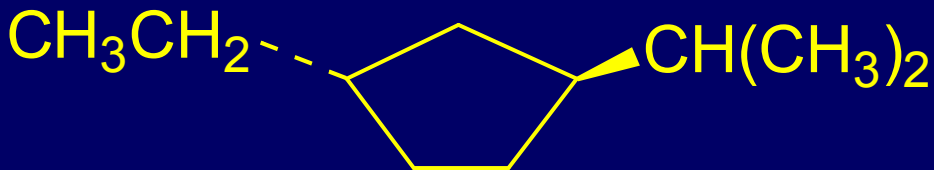
1-甲基-4-异丙基环己烷



顺-1,2-二甲基环丙烷

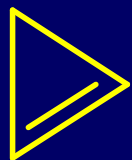


反-1,3-二甲基环戊烷

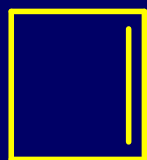


反-1-乙基-3-异丙基环戊烷

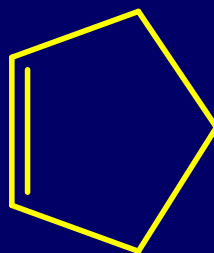
环烯烃



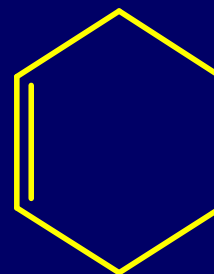
环丙烯



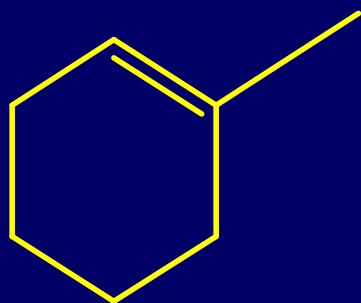
环丁烯



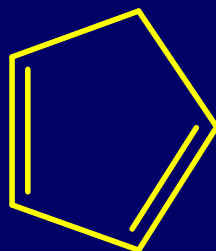
环戊烯



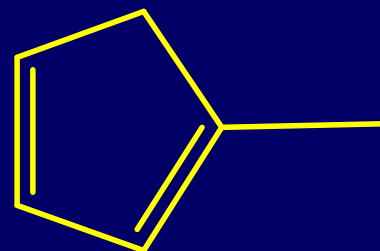
环己烯



1-甲基环己烯



1,3-环戊二烯



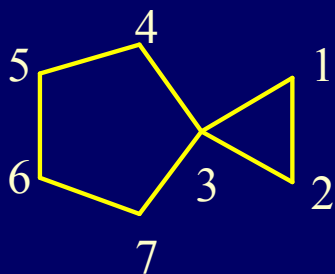
1-甲基-1,3-环戊二烯

2). 多环烃

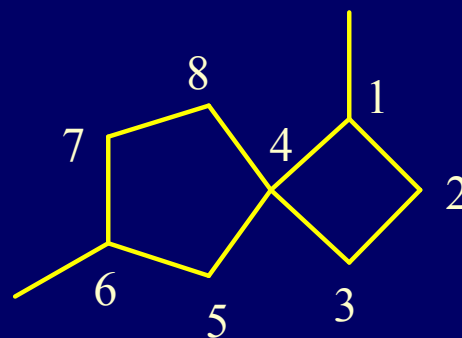
螺环烃:

脂环烃分子中两个碳环共有有一个碳原子的称为**螺环化合物**。

- ①. 确定母体：螺某烷（由螺环中总碳数确定）。
- ②. 编号：先小环后大环。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[2 . 4]庚烷

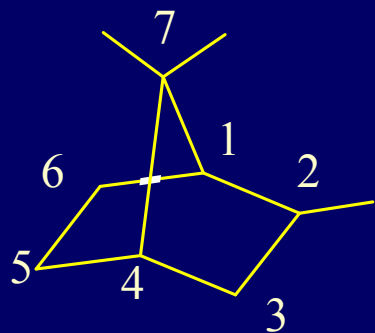


1,6-二甲基螺[3 . 4]辛烷

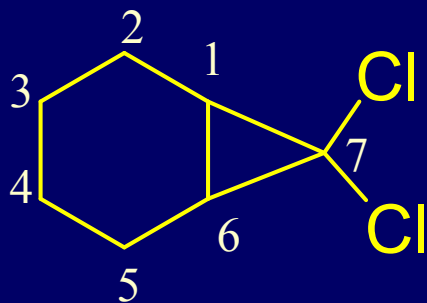
桥环烃：脂环烃分子中两个或两个以上碳环共有两个以上碳原子的称为**桥环化合物**。

- 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：



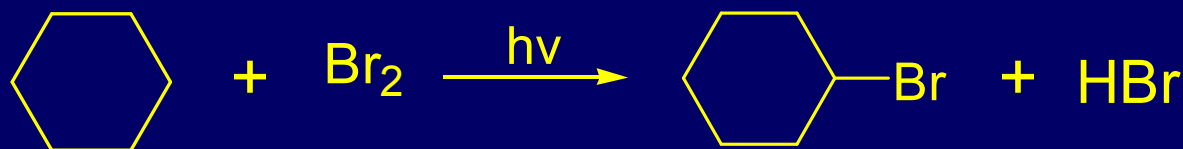
2,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷



7,7-二氯二环[4.1.0]庚烷

二. 环烷烃的性质

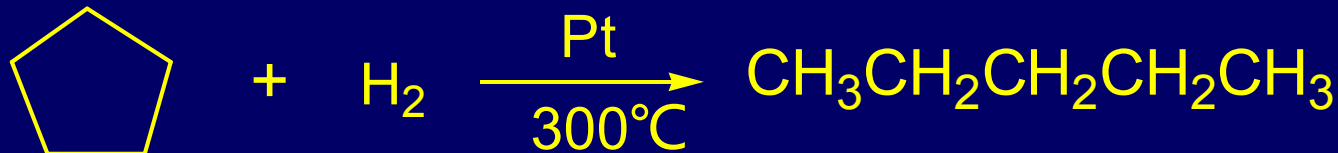
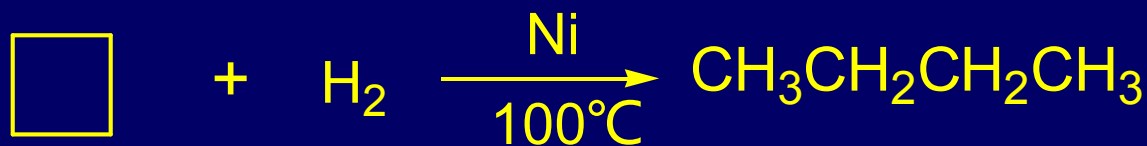
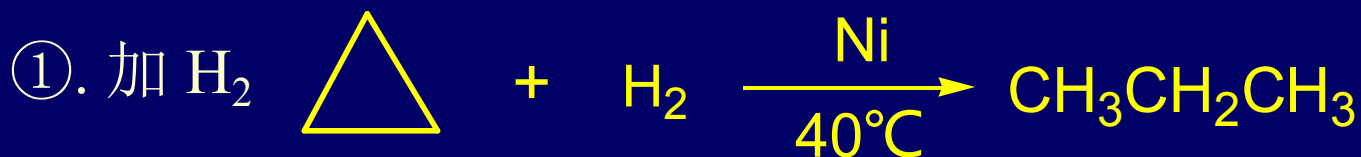
1). 取代反应



机理：自由基机理，取代反应一般在五、六元环上易发生。

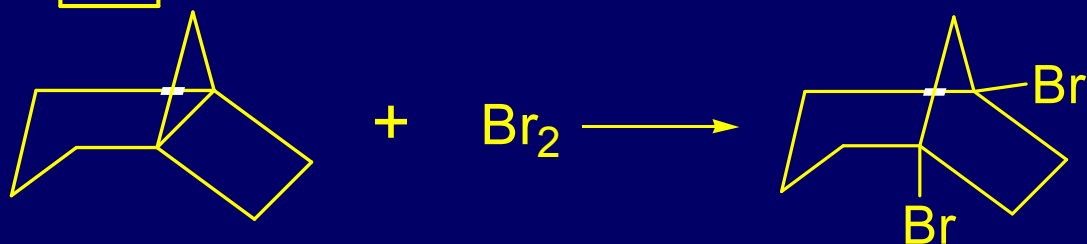
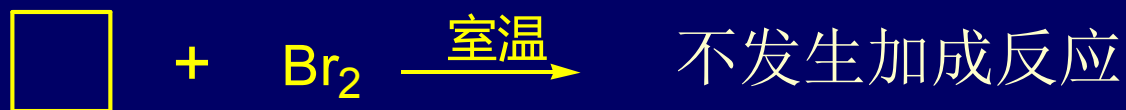
2). 加成反应

小环易发生加成反应。

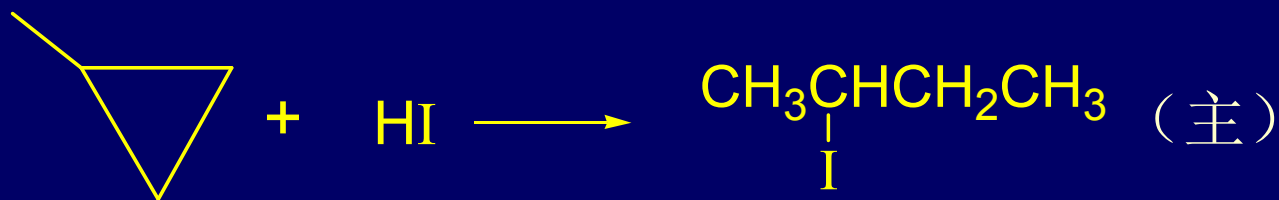
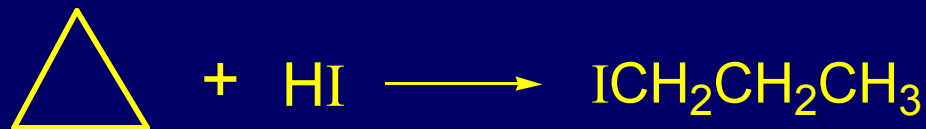


由上面反应条件可以看出，小环发生加成反应活性大。

②. 加 X₂



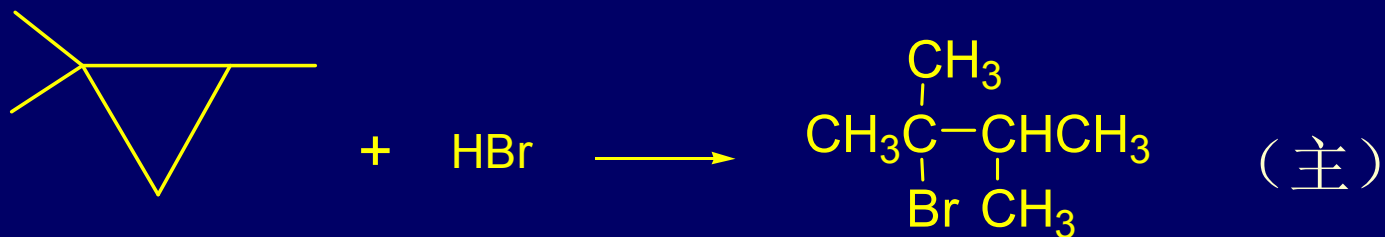
③. 加 HX



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。

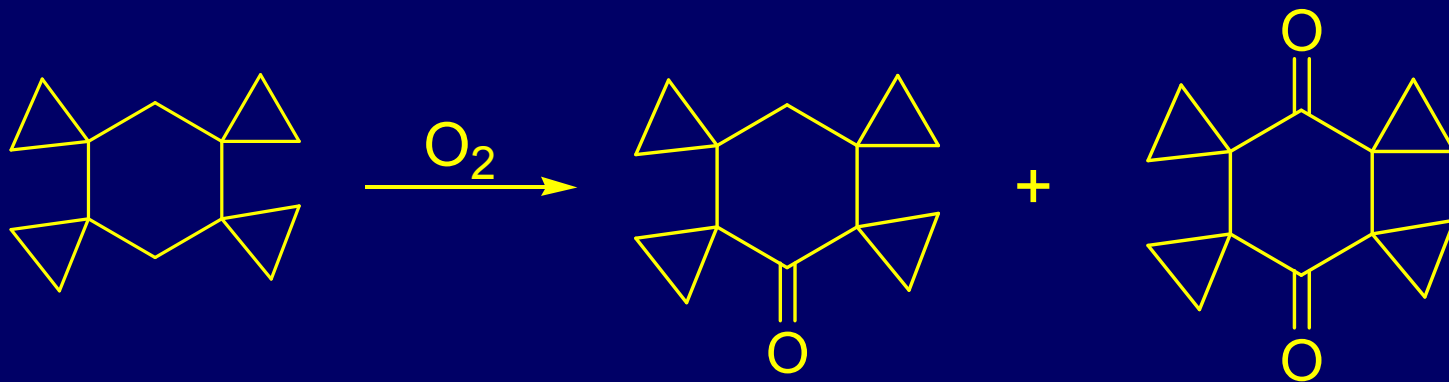
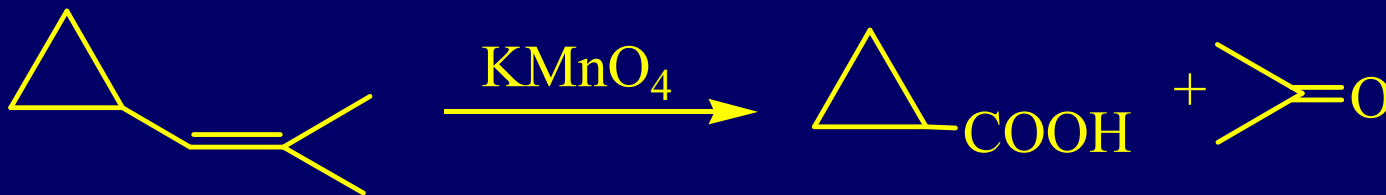
②. 氢加在含氢较多的碳原子上。



3). 氧化反应

环丙烷与烯烃既类似又有区别，它有抗氧化能力，不使 KMnO_4 水溶液褪色。

区别 { 环丙烷
不饱和烃



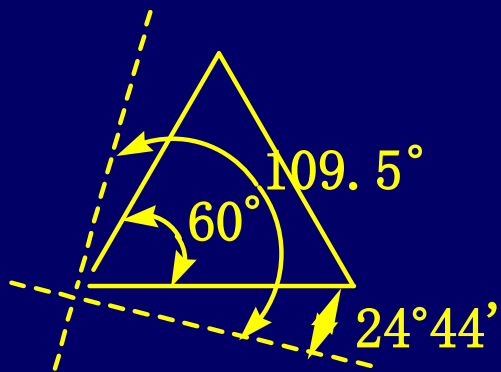
三. 环烷烃的稳定性

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？

1. 拜尔张力学说要点

- ①. 形成环的碳原子都在同一平面上，并排成正多边形。
- ②. 正常C-C键之间夹角为 109.5° ，环中C-C键之间夹角为了保持 109.5° ，环中的键角要扩张或压缩，从而产生张力。
- ③. 键角变形程度越大，张力越大。
- ④. 张力使环的稳定性降低，张力越大，环的反应性越大。



随着环的扩大，张力 ↓

环内键之间夹角

偏转角度



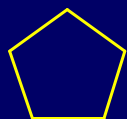
60°

$$\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 60^\circ) = 24^\circ 44'$$



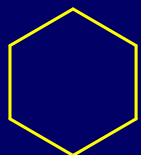
90°

$$\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 90^\circ) = 9^\circ 44'$$



108°

$$\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 108^\circ) = 0^\circ 44'$$



120°

$$\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 120^\circ) = -5^\circ 16'$$

环戊烷、环己烷偏转角度最小，也最稳定。

拜尔张力学说的不足之处:

由拜尔张力学说, 比六元环大的环都有偏角, 并且环越大, 偏角越大, 张力越大。这一推论不正确。这是由于张力学说前提不合理, 即环中碳原子在同一平面内不合理。

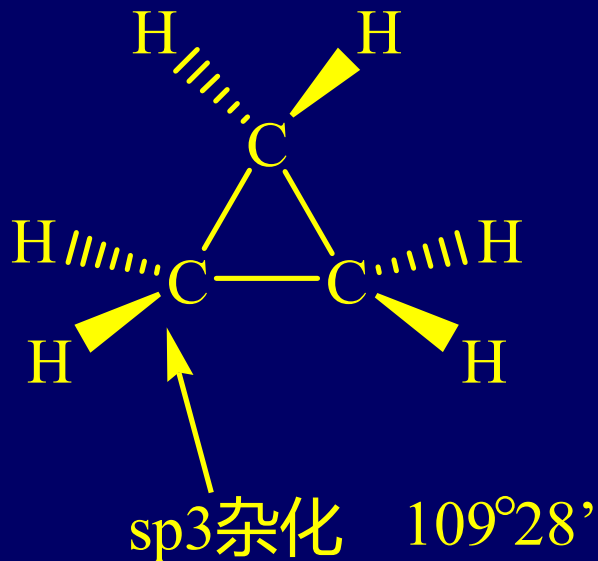
拜尔张力学说存在于小环中。

2. 燃烧热和环烷烃的稳定性

一些环烷烃的燃烧热

名称	分子燃烧热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-\text{CH}_2-$ 的平均燃 烧热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	每个 $-\text{CH}_2-$ 的 张力 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	整个环的张力 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
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

弯曲键

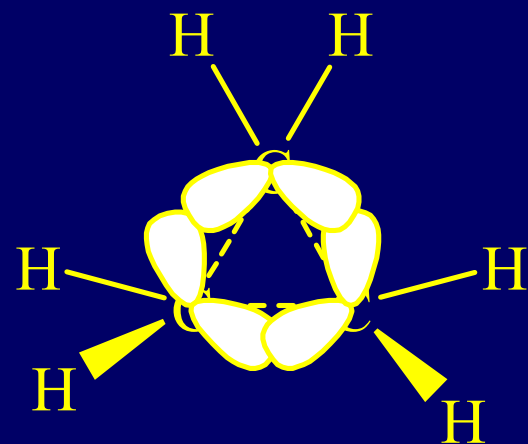


$$109^{\circ}28' - 60^{\circ} = 49.5^{\circ}$$

比正常的sp³杂化键角小 49.5°

$$\text{角张力} = 24.75^{\circ}$$

(推算)



$$\angle \text{C-C-C} = 105.5^{\circ}$$

$$\angle \text{H-C-H} = 114^{\circ}$$

$$105.5^{\circ} - 60^{\circ} = 45.5^{\circ}$$

$$\text{角张力} = 23^{\circ}$$

(实际)

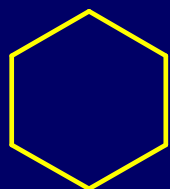
四. 环烷烃的构象

环己烷

1920年以后,开始出现证明环己烷分子碳原子不在同一平面上的实验事实.

1943年,O.Hassel用电子衍射法研究一取代环己烷的分子结构,发现椅式是环己烷最稳定的构象.

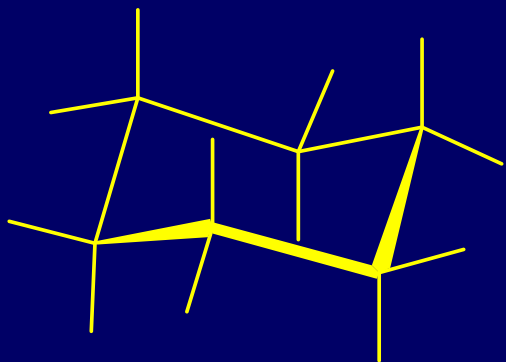
1950年,Hassel and Barton共同获得1969年诺贝尔化学奖.



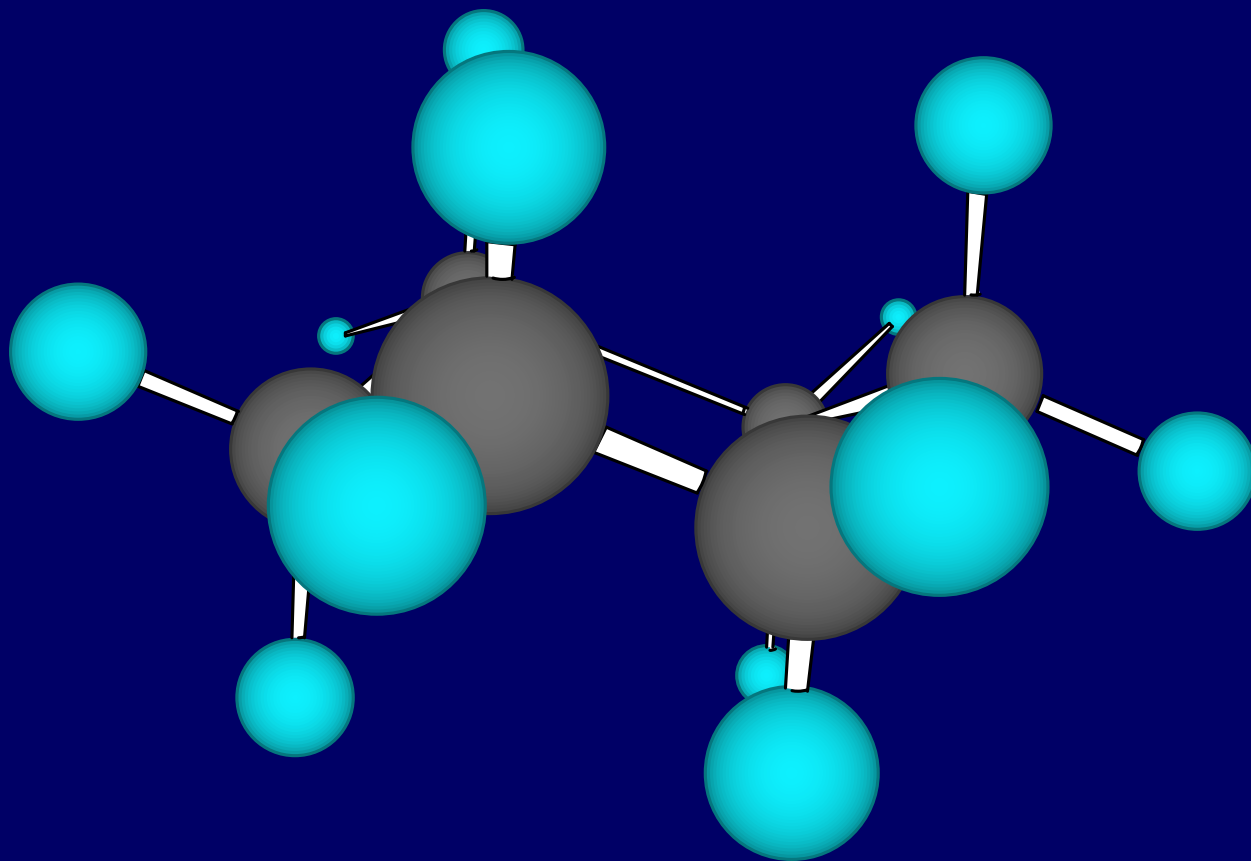
非平面结构

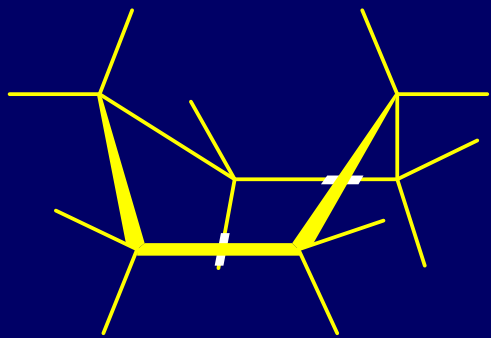
C原子都是 sp^3 杂化,与正常的四面体角 $109^\circ 28'$ 保持一致,没有角张力,环很稳定.

1. 环己烷的构象

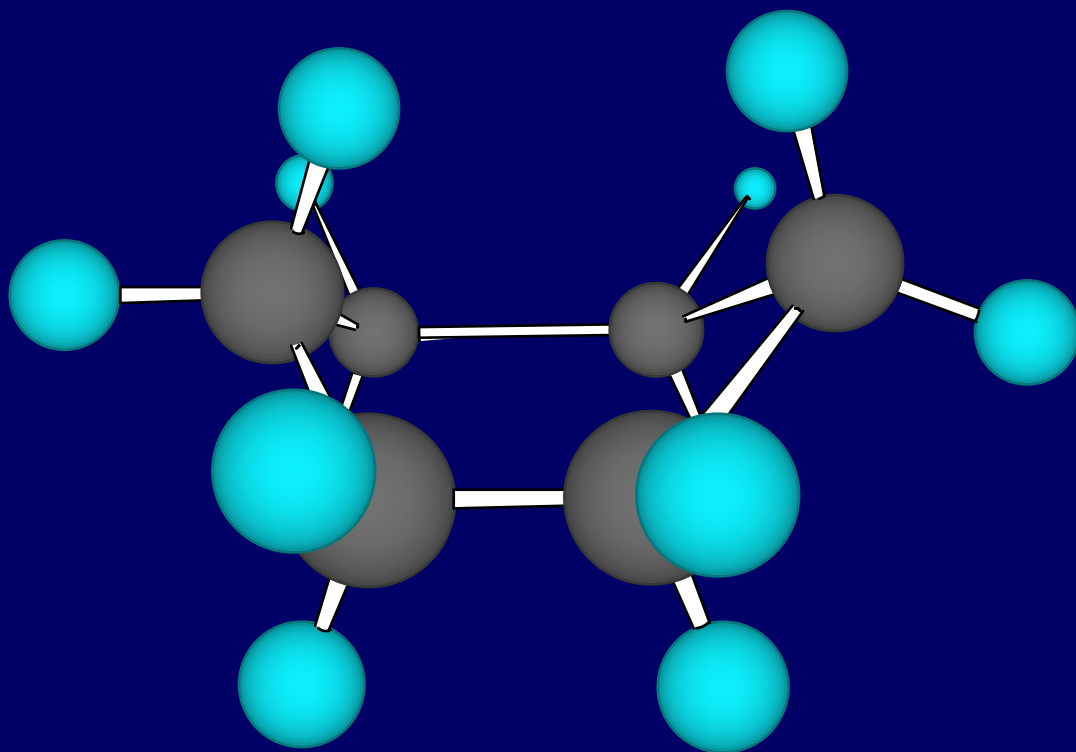


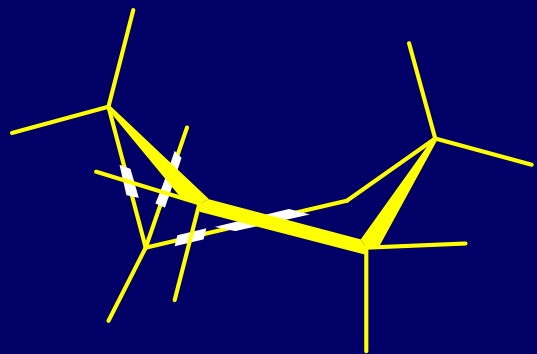
椅式构象



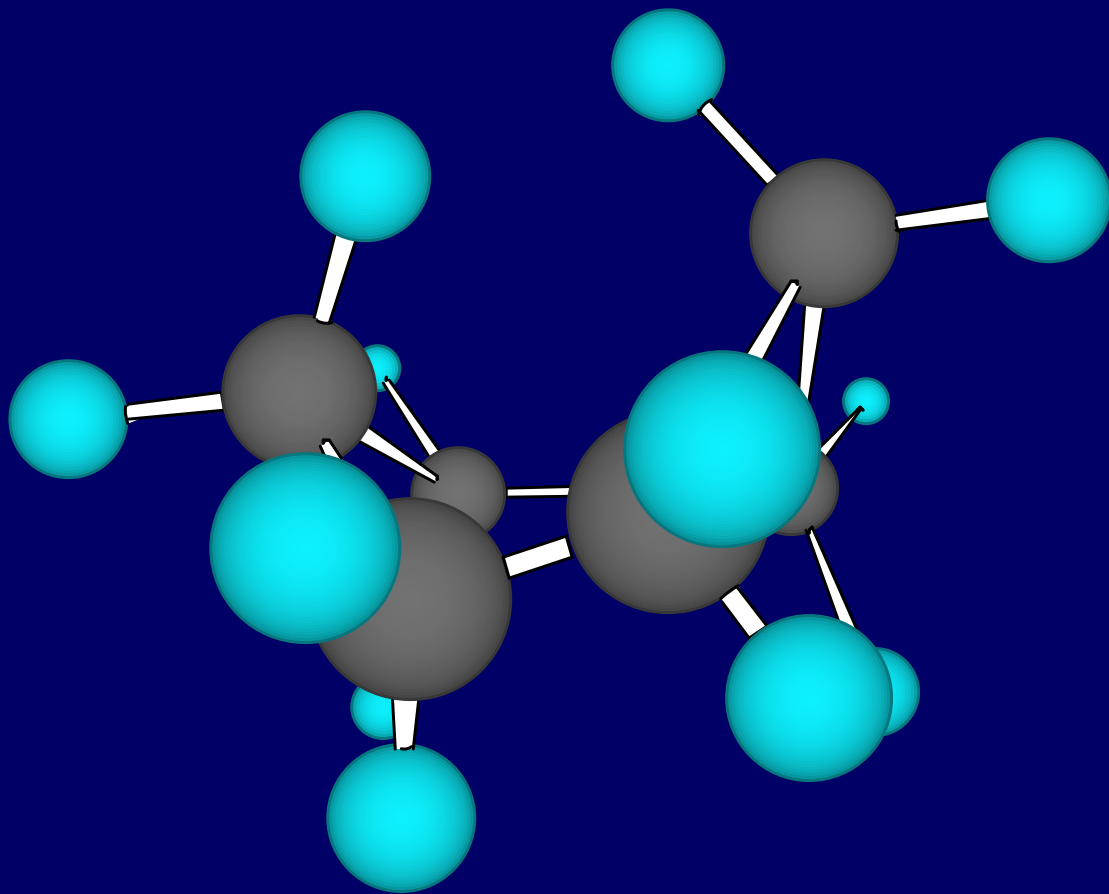


船式构象

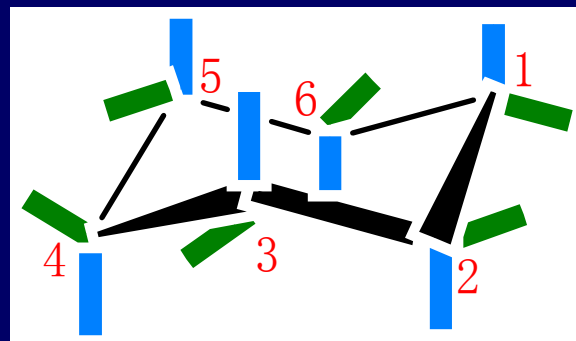
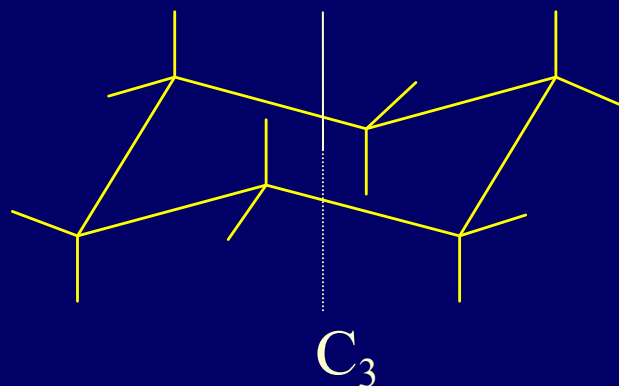




扭船式构象



1). 椅式构象



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 C_3 轴。

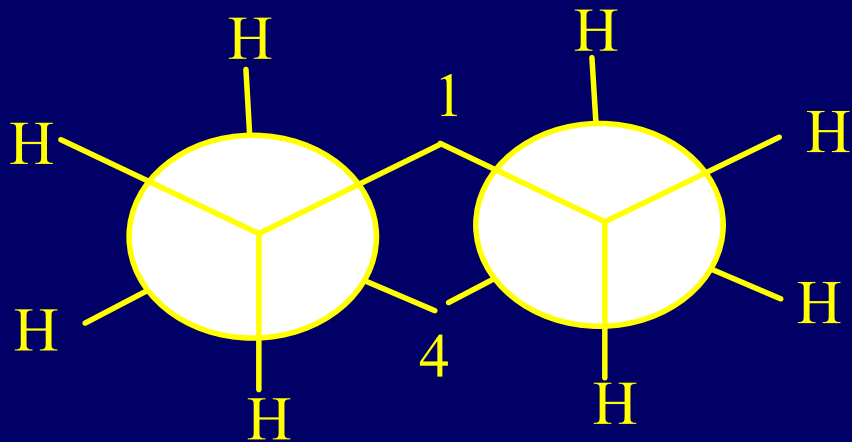
6个平伏键: 3个朝上, 3个朝下。都叫e键, 与直立键成 $109^{\circ}28'$ 。

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%。

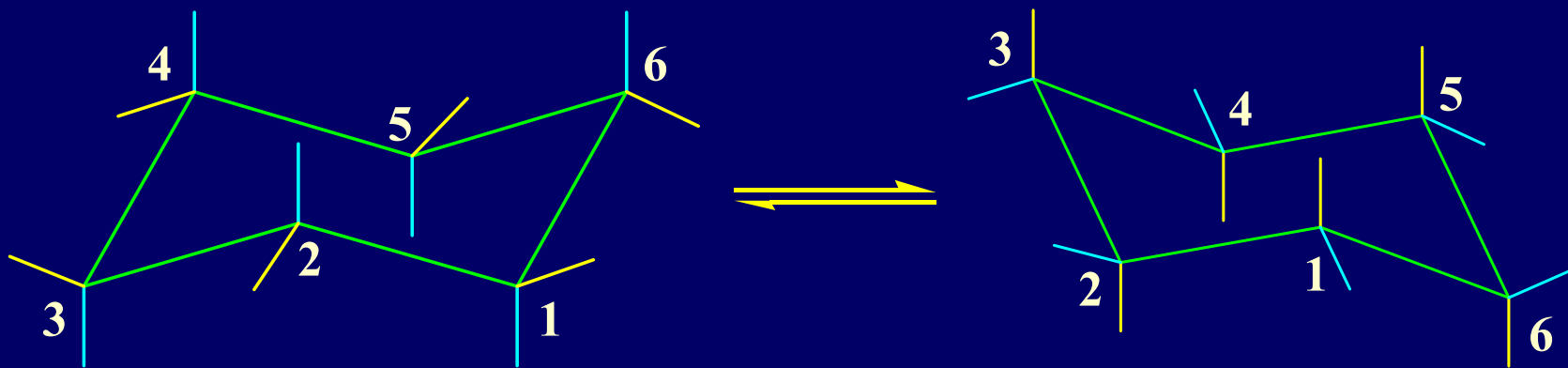
因为在椅式构象中, 相邻两个碳原子上C-H键都处于交叉式。四种张力能为零。

②. 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)。

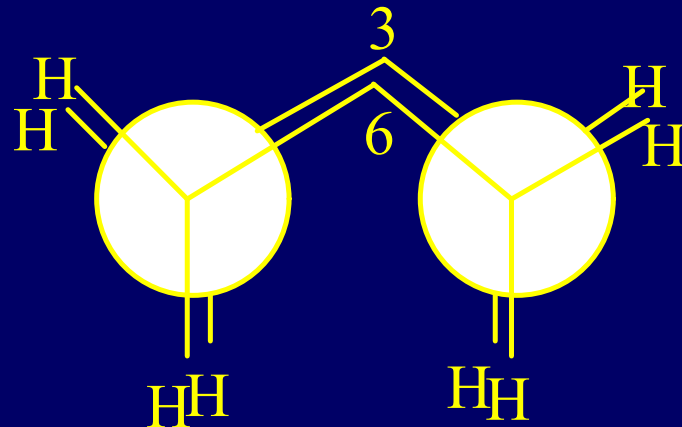
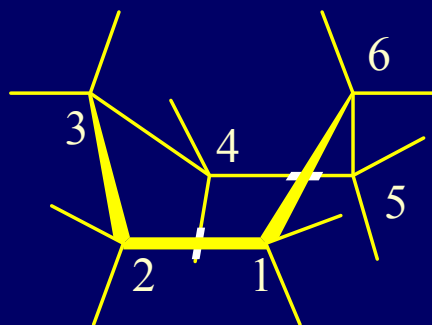


交叉式 (稳定)

③. 室温下环己烷分子由于热运动, 可从一个椅式经过环的翻转, 成为另一个椅式构象。



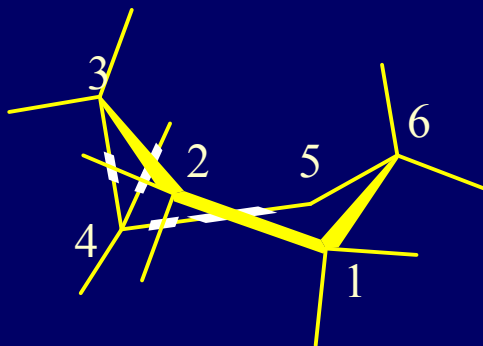
2). 船式构象



C_1 和 C_2 及 C_4 和 C_5 上的基团都处于重叠式

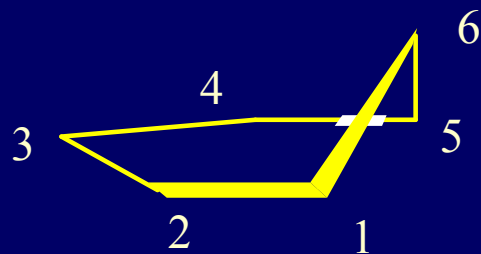
C_3 和 C_6 上的两个C-H离得较近，互相排斥，所以内能高，不稳定。

3). 扭船式构象



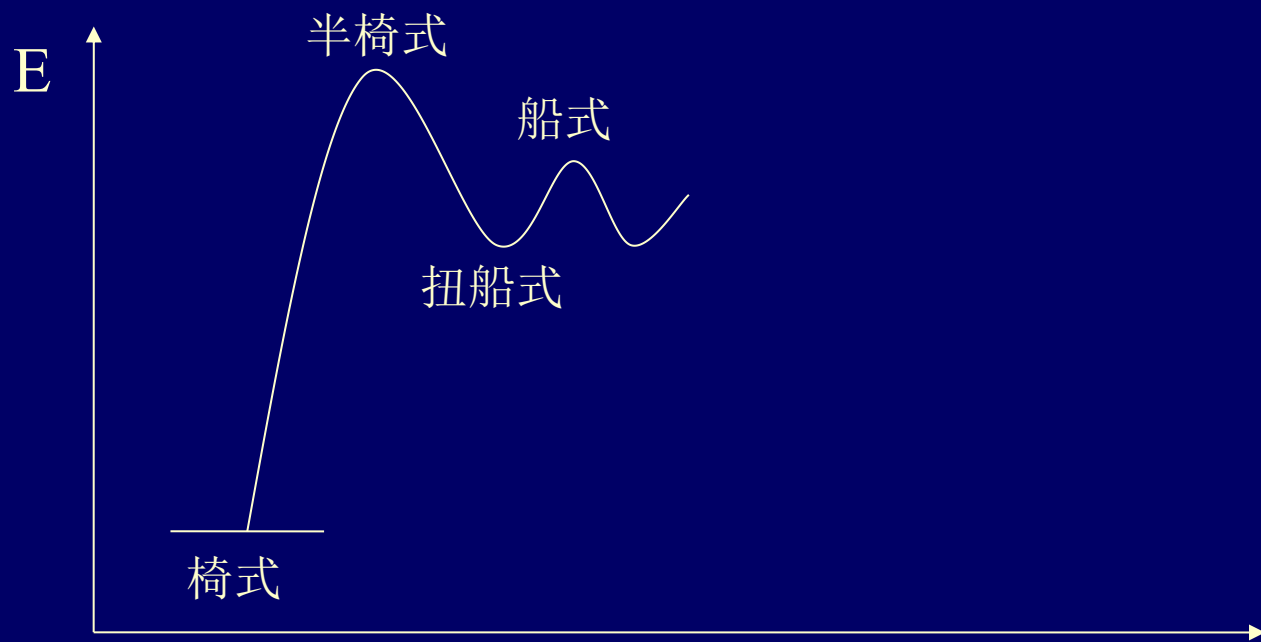
将船式构象扭动，使3、6两个碳错开， C_3 和 C_6 上的两个C-H斥力减小，因此扭船式能量低于船式，但比椅式高。

4). 半椅式



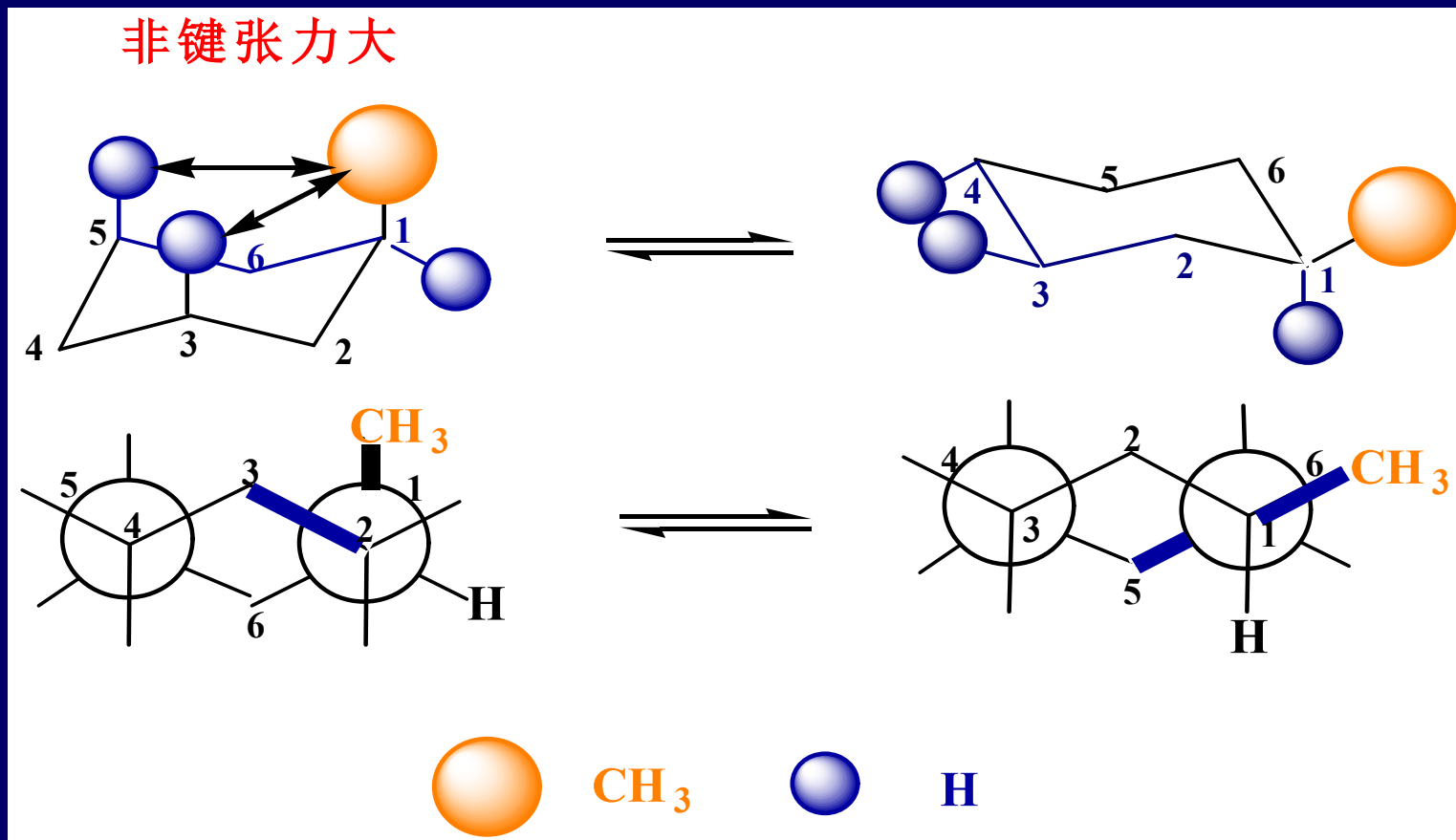
内能最高，5个碳原子在一个平面上。

5). 环己烷四种典型构象的能量关系图



2. 取代环己烷的构象

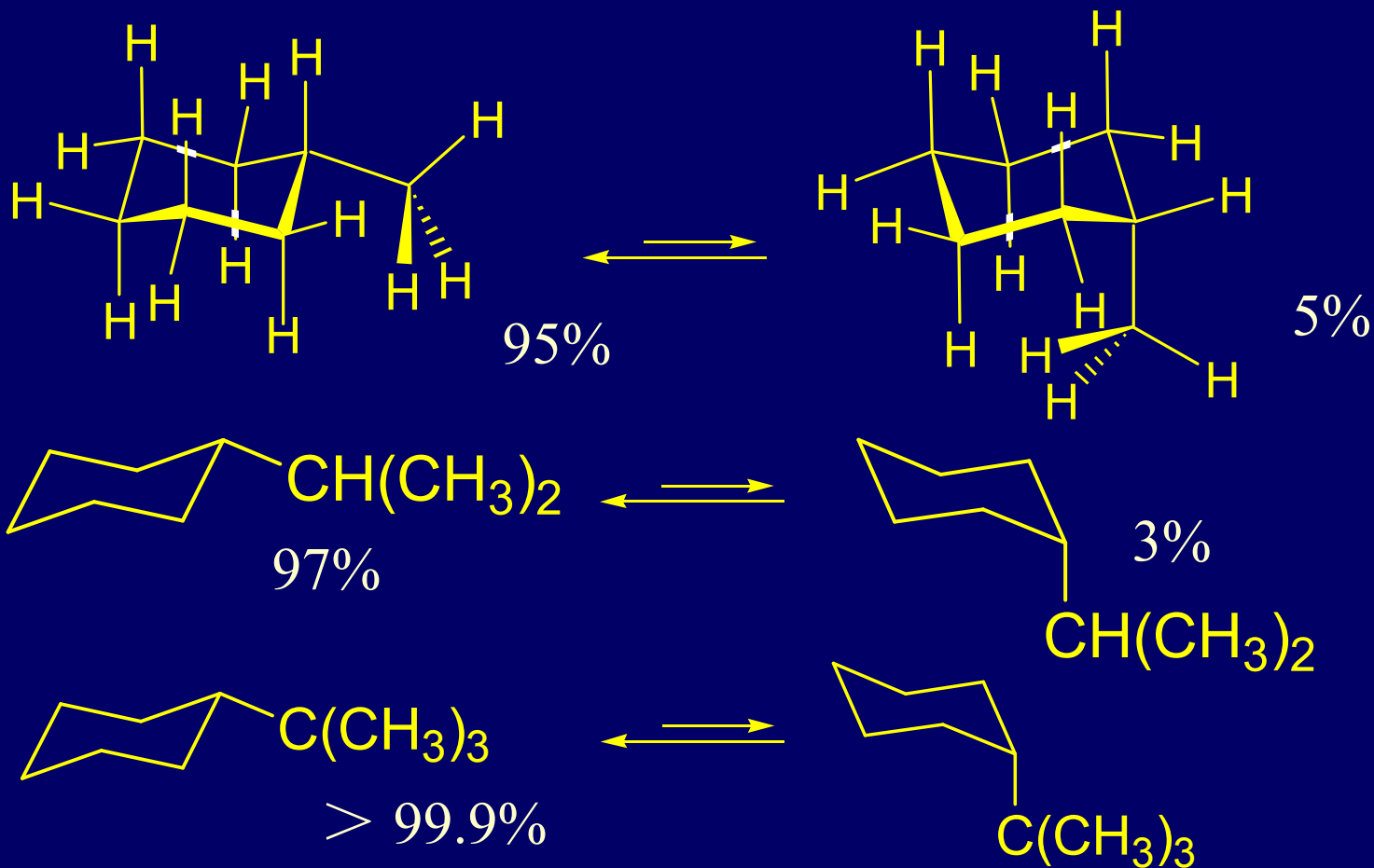
1). 一取代环己烷的构象



结论：取代基处于e 键稳定。

一取代环己烷最稳定构象是取代基在e键上。

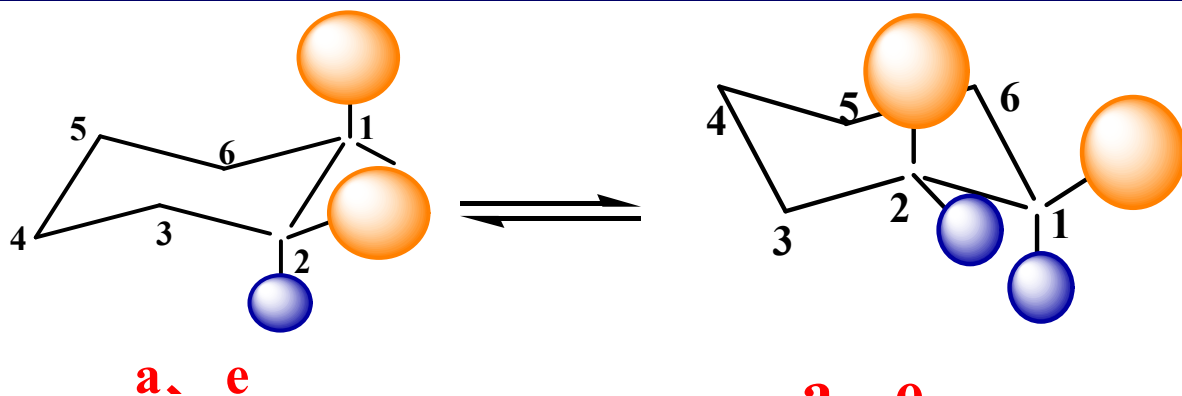
例：



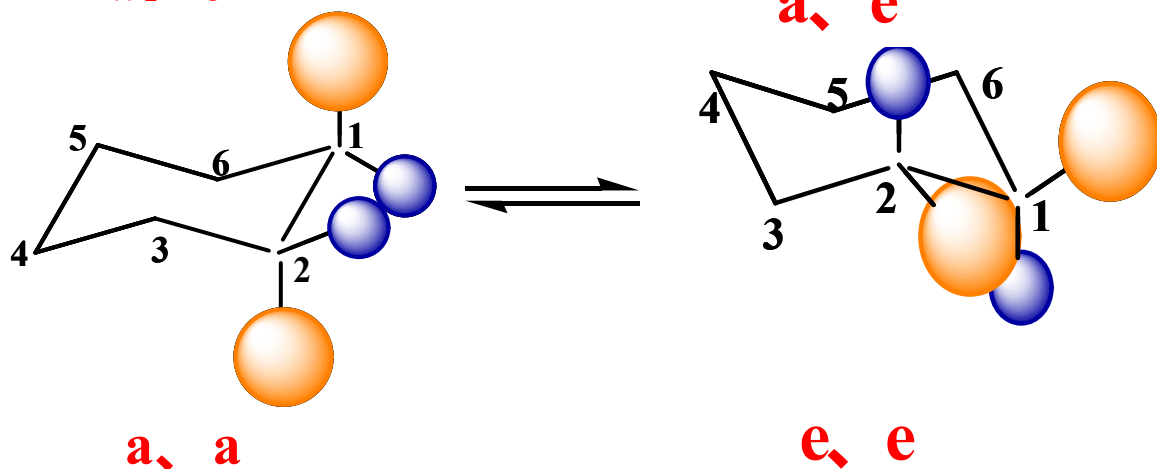
实验事实：取代基体积越大，e取代占的比例越大。

2). 二取代环己烷的构象

顺式：

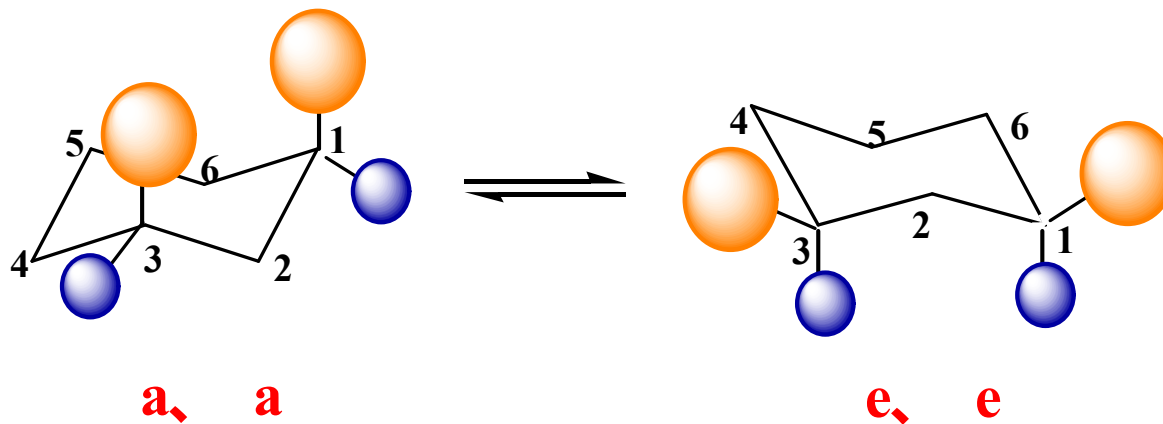


反式：

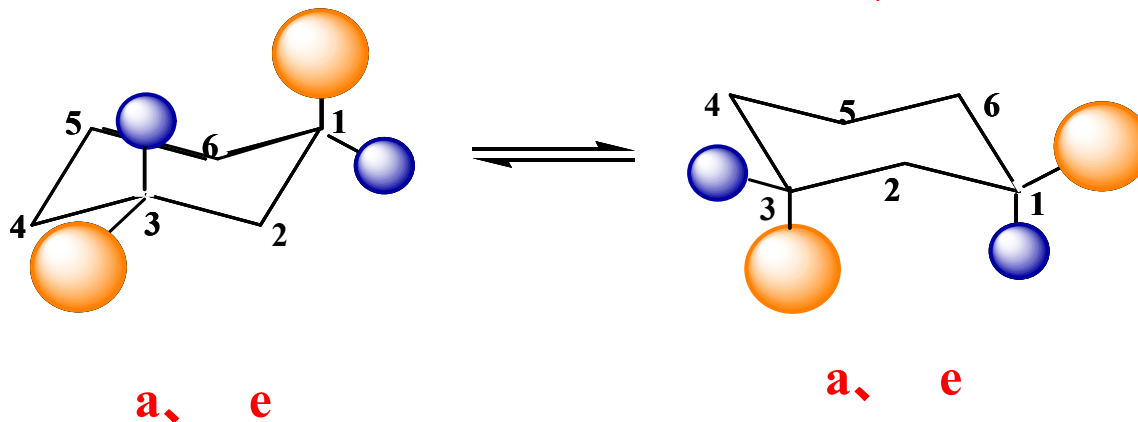


结论：稳定性 —— 反式 ee > 顺式。
处于e键的取代基越多越稳定。
当有两个不同的取代基时，大的取代基处于e键稳定。

顺式：

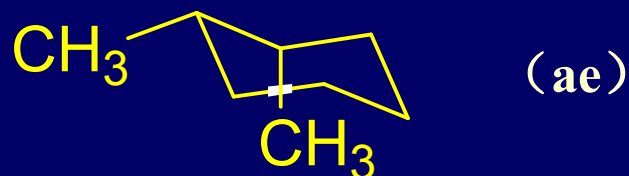
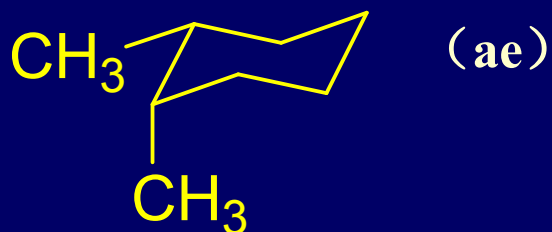


反式：

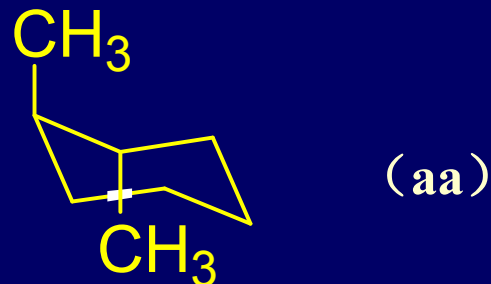
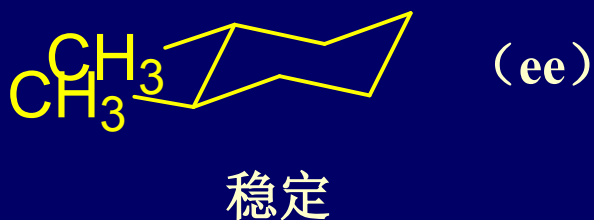


结论：稳定性 —— 顺式 $ee >$ 反式。

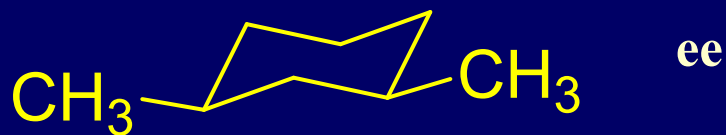
例1: 写出顺-1,2-二甲基环己烷的最稳定构象。



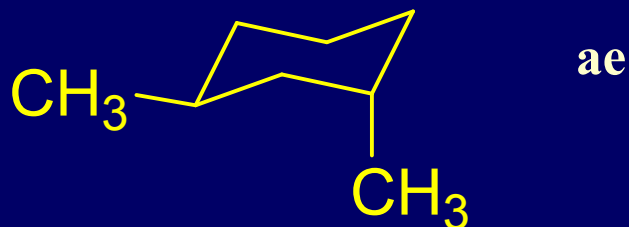
例2: 写出反-1,2-二甲基环己烷的最稳定构象。



例3: 写出顺-1,3-二甲基环己烷的最稳定构象。



例4: 写出反-1,3-二甲基环己烷的最稳定构象。

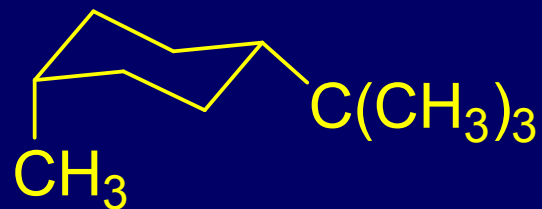


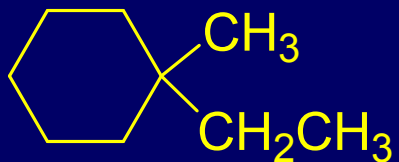
结论: ①. 多取代环己烷, e取代基最多的构象最稳定。

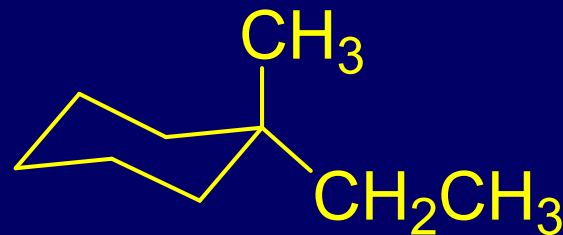
②. 多取代环己烷, 体积较大的取代基为e型的构象最稳定。

练习

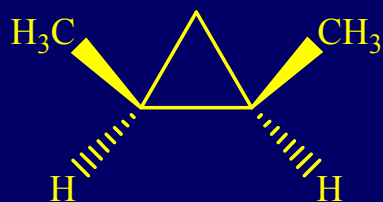
写出顺-1-甲基-4-叔丁基环己烷的最稳定构象。



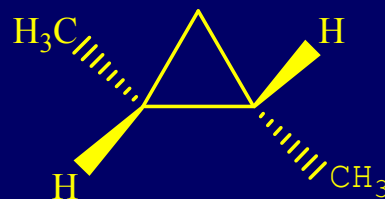
写出  最稳定构象。



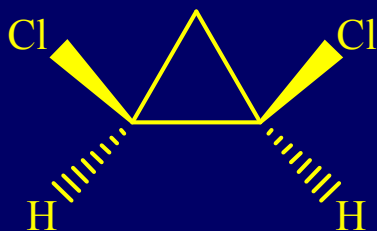
五.脂环化合物的顺反异构



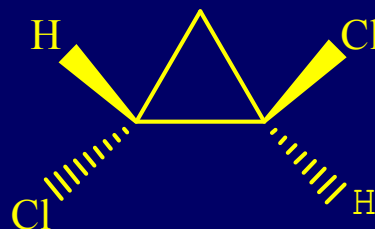
顺-1, 2-二甲基环丙烷
Z-1, 2-二甲基环丙烷



反-1, 2-二甲基环丙烷
E-1, 2-二甲基环丙烷

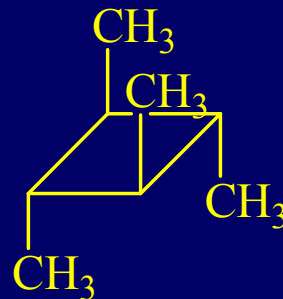
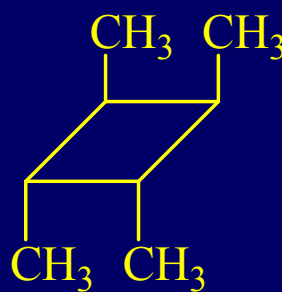
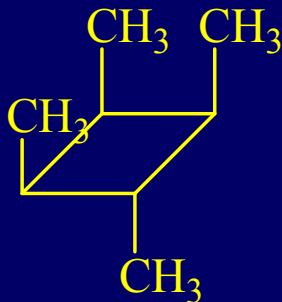
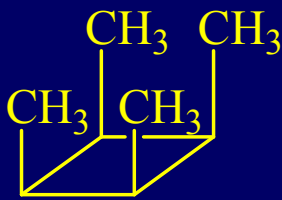


顺-1, 2-二氯环丙烷
Z-1, 2-二氯环丙烷



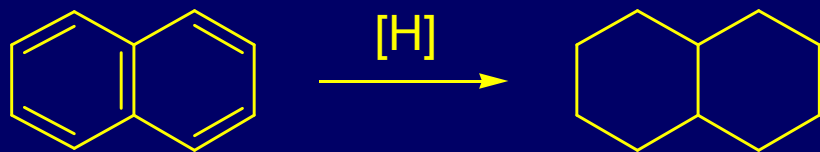
反-1, 2-二氯环丙烷
E-1, 2-二氯环丙烷

环的存在限制了环的碳碳单键不能自由旋转，导致顺反异构

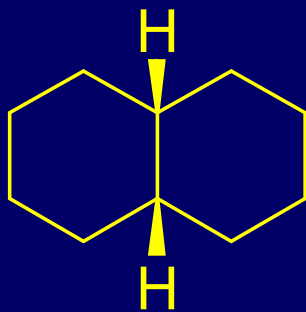


六. 多环烃的构象

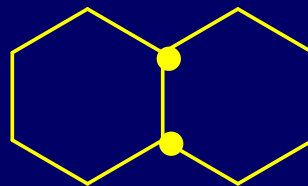
1. 十氢萘



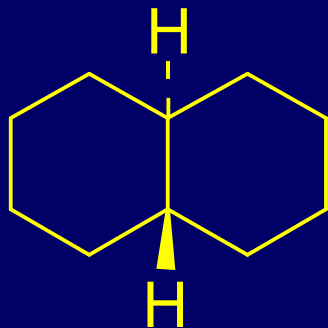
有两种异构体:



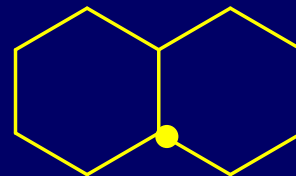
或



顺十氢萘

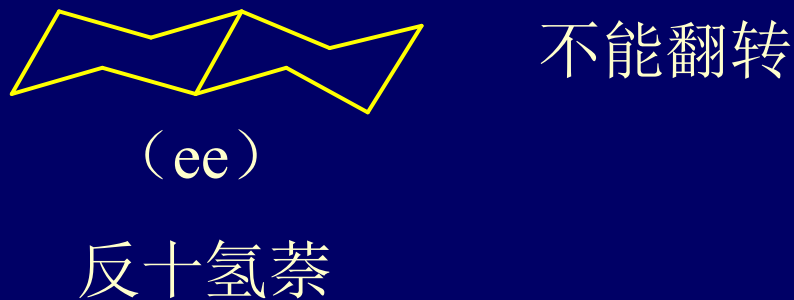
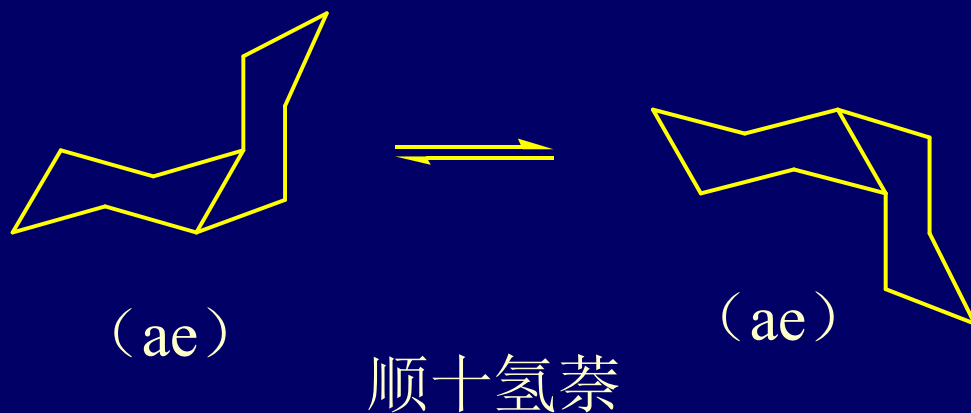


或



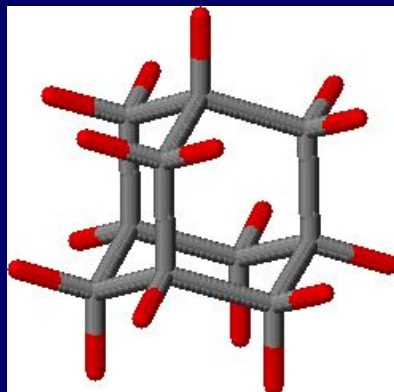
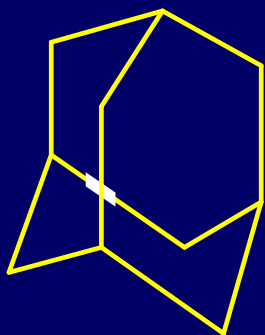
反十氢萘

稳定构象:

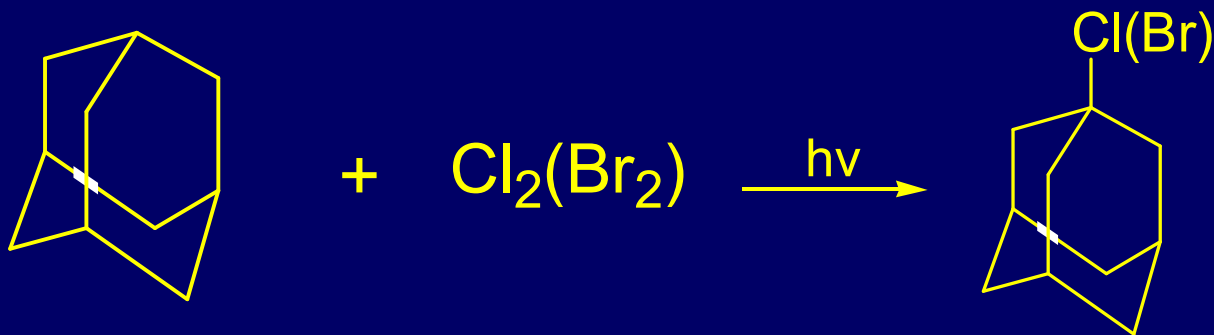


最稳定的构象是反式。

2. 金刚烷

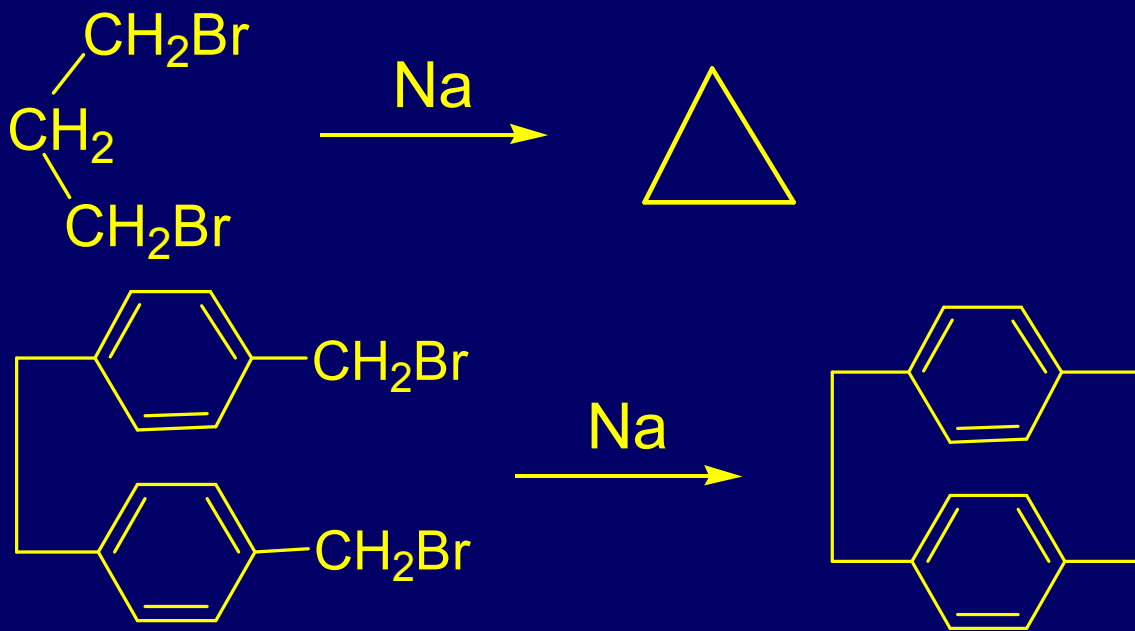


熔点高，引入一个取代基后，熔点大幅度降低。

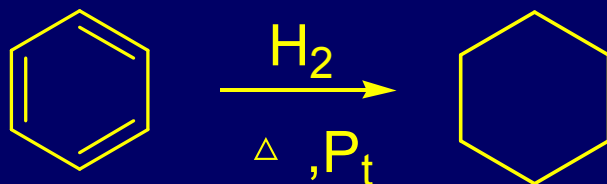


七. 环烷烃的合成

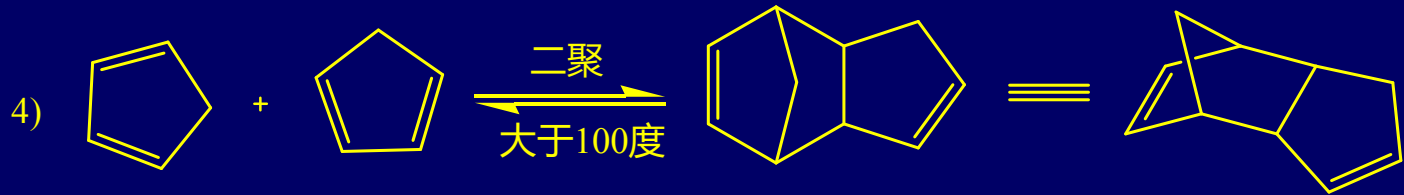
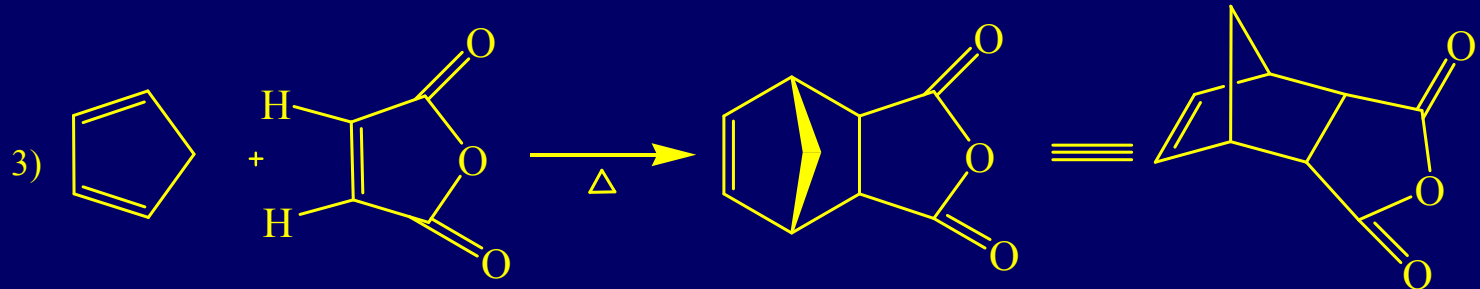
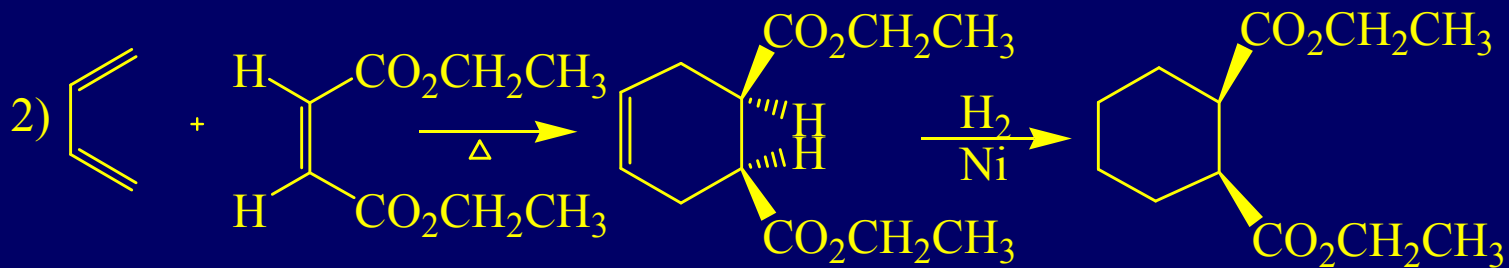
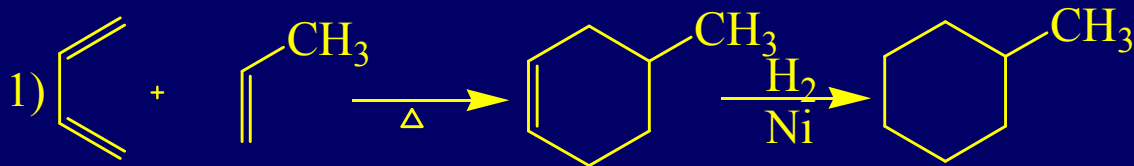
1. 武慈合成



2. 芳香化合物的催化氢化



3.狄尔斯-阿德尔反应 (Diels-Alder 反应) - 双烯合成六员环



P_{135} 1,(1)(2)(3)(4)
3,(1)(2)(4)
4