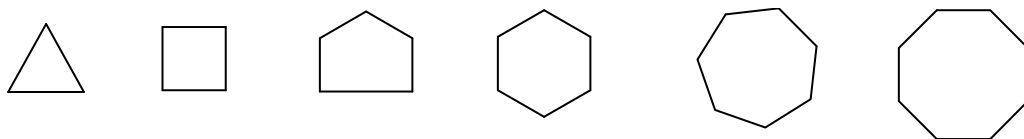


第五章 脂环烃

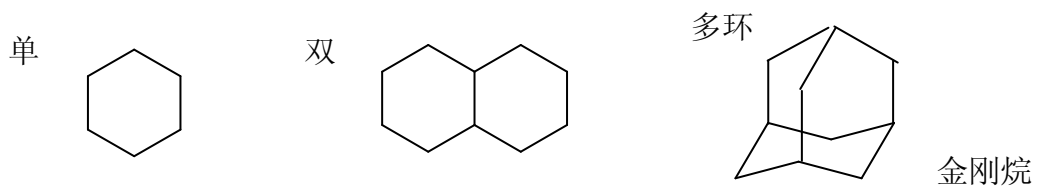
性质：类似于开链的碳氢化合物。结构：成环。

(一) 分类

1. 按碳原子数分：



2. 按碳环数目分：

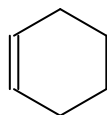


3. 按饱和程度分：

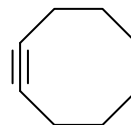
环烷烃



环烯烃

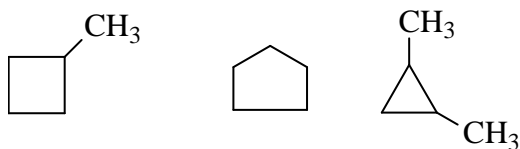


环炔烃

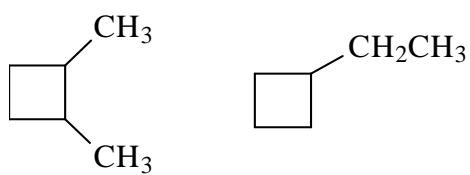


4. 异构：

成环碳原子数不同



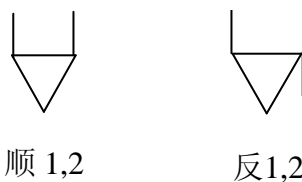
取代基不同



取代位置不同

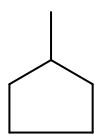


取代基空间异构

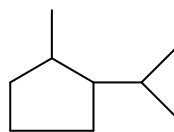


(二) 命名

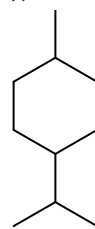
1. 单环：在成环烷烃名称前加一个“环”字，环上的支链作为取代基：取代基位次尽可能小、优先基团后列出、编号从小的基团开始。



1-甲基环戊烷

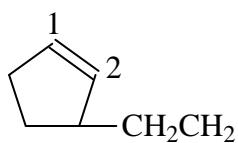


1-甲基-2-异丙基环戊烷

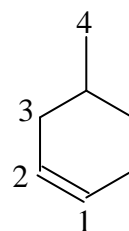


1-甲基-4-异丙基环己烷

环烯或环炔，要把 1, 2 位次留给双键或三键



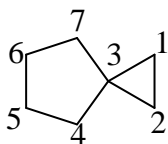
3-乙基环戊烷



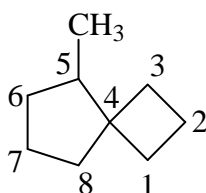
4-甲基环己烷

2. 多环烃——二环

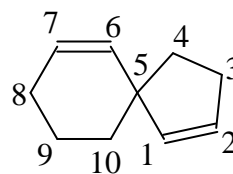
- (1) 螺环——两个碳环共用一个碳原子，共有的碳原子叫螺原子。以成环碳原子数称为“某”烷，前面加“螺”字。在后面的方括号中标出除螺原子以外的碳原子数，先小后大。编号时，由较小环中与螺原子相连的碳原子开始，经过螺原子而到较大的碳原子。



螺[2, 4]庚烷



5-甲基-螺[3, 4]辛烷



螺[4, 5]-1, 6-癸二烯

使不饱和键
和取代基
位次最小

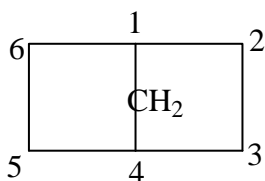
- (2) 桥环：两个碳环共有两个到两个以上碳原子

以二环为字头，按成环碳原子数称为某烷。

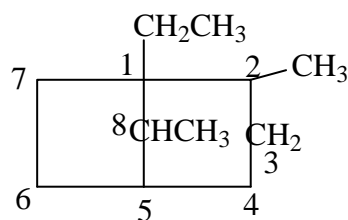
两环连接处的两个碳原子称为桥头碳原子。

在方括号中由大到小分别标明桥碳原子数（桥头碳不算在内）。

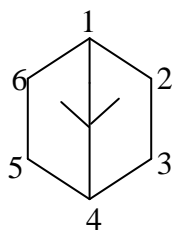
编号时从桥头碳开始，沿最长碳链、次长碳链……依次回到起点。



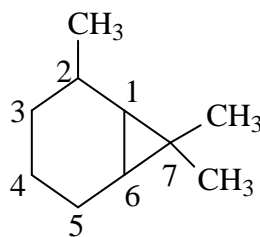
二环[3, 2, 1]



2, 8-二甲基-1-乙基二环[3, 2, 1]辛环

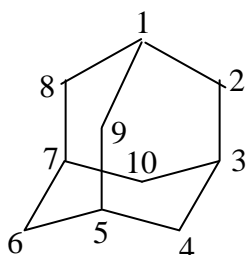


7,7-二甲基二环[2, 2, 1]庚烷



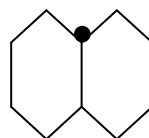
2, 7, 7-二甲基二环[4, 1, 0]庚烷

(3) 多环烃 P101



三环[3, 3, 1^{3,7}]癸烷

P74

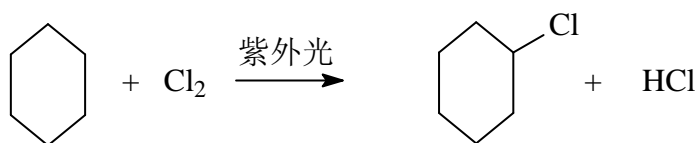


原点表示向上的氢

(三) 性质

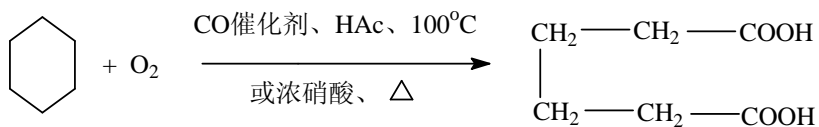
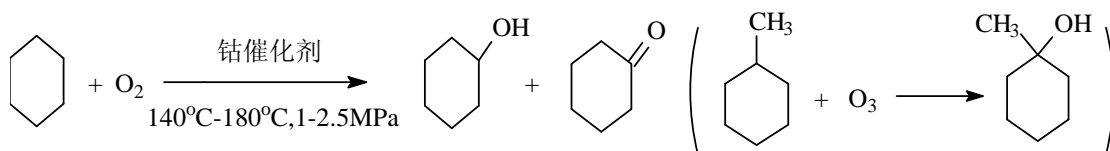
m. p b. p γ 大于同碳的开链烃，性质类似于脂肪烃，环烯烃可以被加成、氧化，小环可以开环加成。

1. 取代：

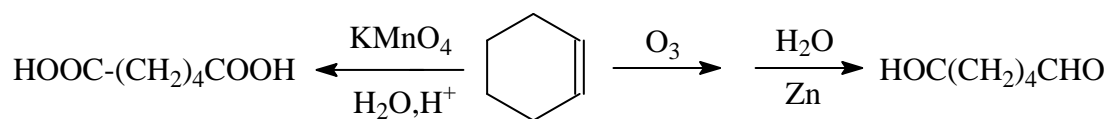


2. 氧化：

(1) 环烷烃不能与 KMnO_4 反应，可用于鉴别烯烃与环烷烃。但

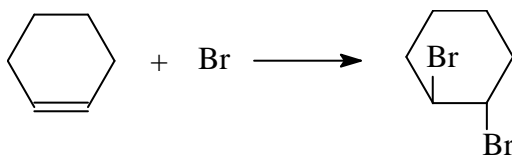


(2) 环烯烃：类似于烯烃



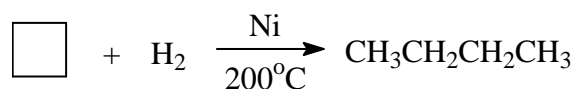
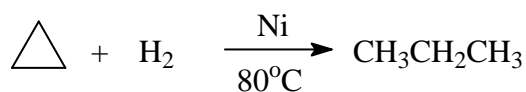
3. 加成：反式

(1)



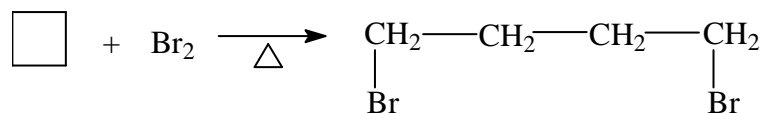
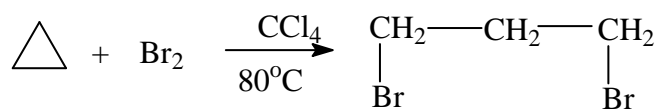
(2) 小环开环加成

a) 加氢



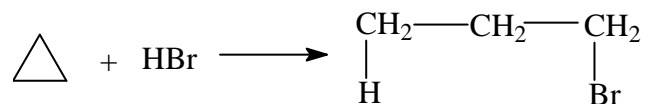
环越大越困难

b) 加 X_2

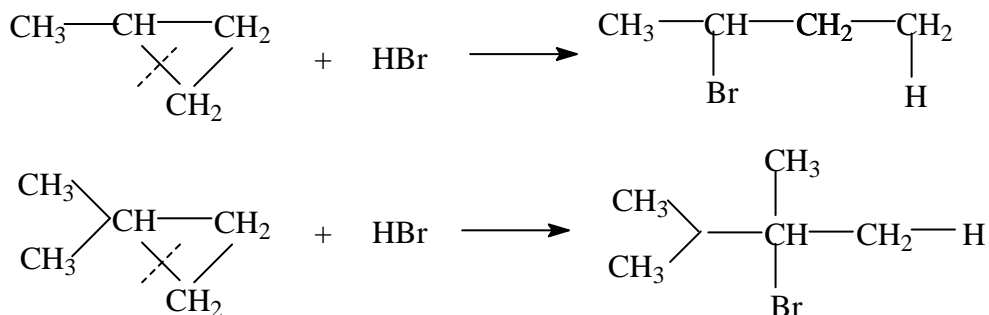


环戊烷以上难于加成，温度升高，则发生自由基取代。

c) 加 HX ，符合马氏规则



环的断裂发生在联接氢原子最多的和最少的两个碳原子之间。

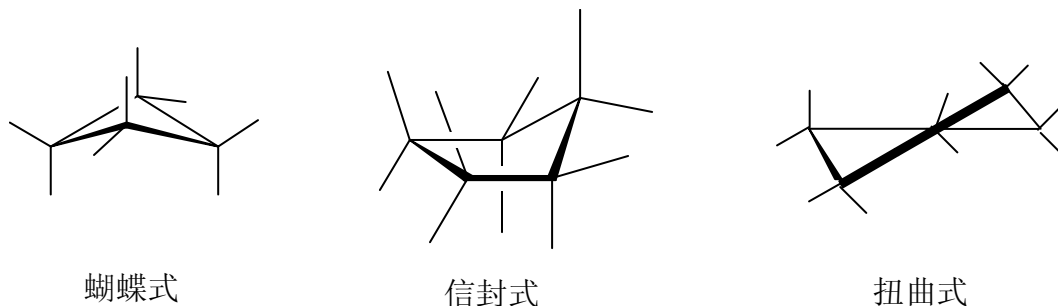


C4 以上则难于在室温下开环加 HX

(四) 环烃的结构

1 环的结构与稳定性

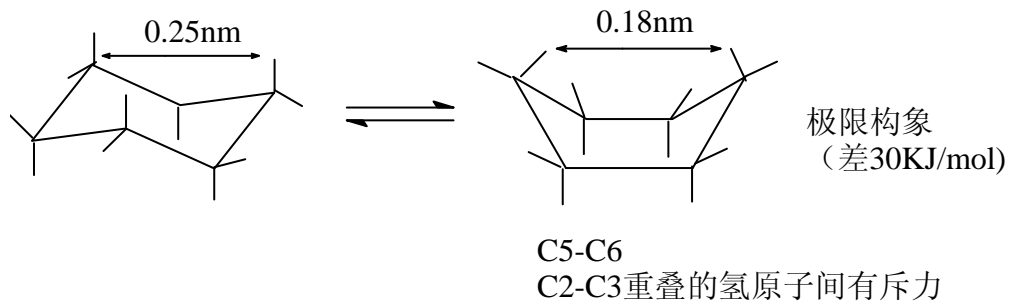
- (1) 燃烧热: P104 表 5-2。环越小, 越不稳定, 能量越高。
- (2) Baeyer 张力学说: 1885 年 环丙烷为例 ($109.5-60=49.5^\circ$)
 碳原子 sp^3 杂化 $109.5^\circ \rightarrow 60^\circ \rightarrow$ 分子内张力 \rightarrow 不稳定
 这种张力叫角张力。这样的环叫张力环。
 随环的增大, 张力逐渐减小, 如环丁烷为 $109.5-90=19.5$
 不足: 把环都看成平面结构, 无法解释六个碳原子以上的环烷烃的稳定性。
- (3) 现代结构理论:
 电子云交盖不好, 重叠程度小 \rightarrow 角张力 \rightarrow 不稳定 (P106 图 5-1)
 弯曲键 (香蕉键)
 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 键角 105.5° , $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 键角 114° (P106 图 5-2)。
 随环的增大, 弯曲程度小, 键角接近正常, 张力减小
- (4) 烷烃的非共平面结构 P107



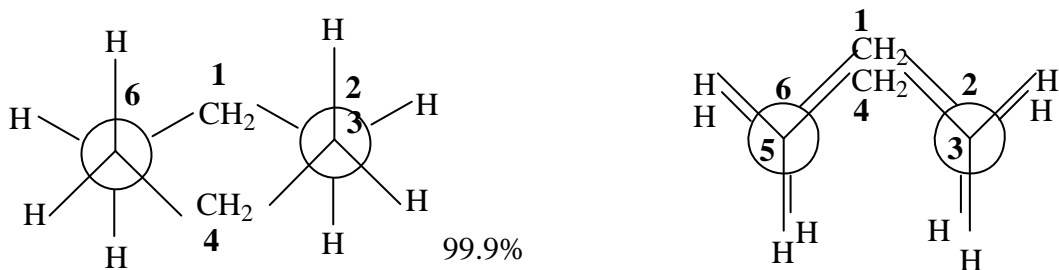
- (5) 大环无张力——燃烧热类似于开链烃, 但不易合成

2. 环己烷及其衍生物的构象:

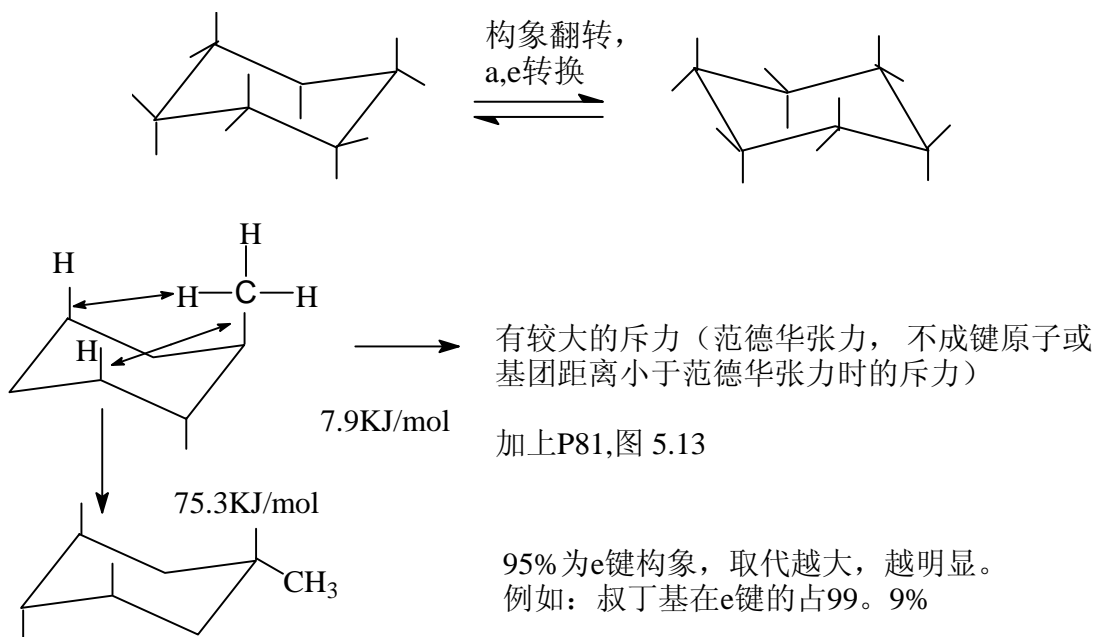
六碳环不共平面，无张力环，键角 109.5°

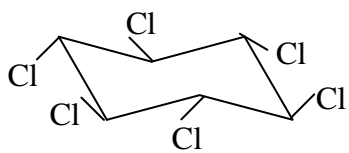


(1) 为什么椅式稳定? ①重叠式有扭转张力②直立键之间的键

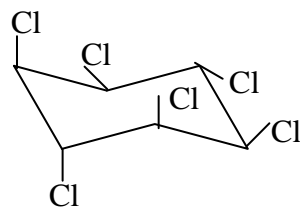


(2) 取代基在 e 键稳定





β -异构体, 易生成, 稳定



γ -异构体

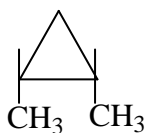
P125

杀虫效能高

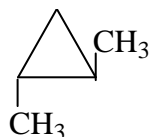
结论: ①环己烷多元取代物最稳定的构象是 e-取代基多的构想
 ②环上有不同取代基时, 大的取代基在 e 键时的构想最稳定

3. 脂环化合物的顺反异构

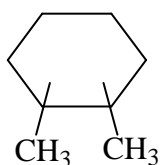
把环近似的看作平面, 取代既可以再环的同侧或异侧



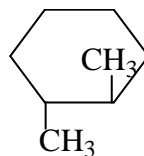
顺-1, 2--二甲基环丙烷



反-1, 2--二甲基环丙烷

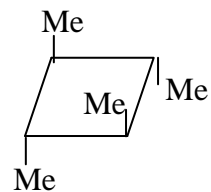
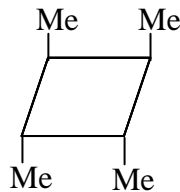
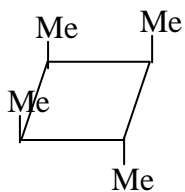
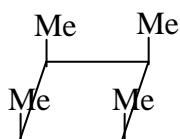


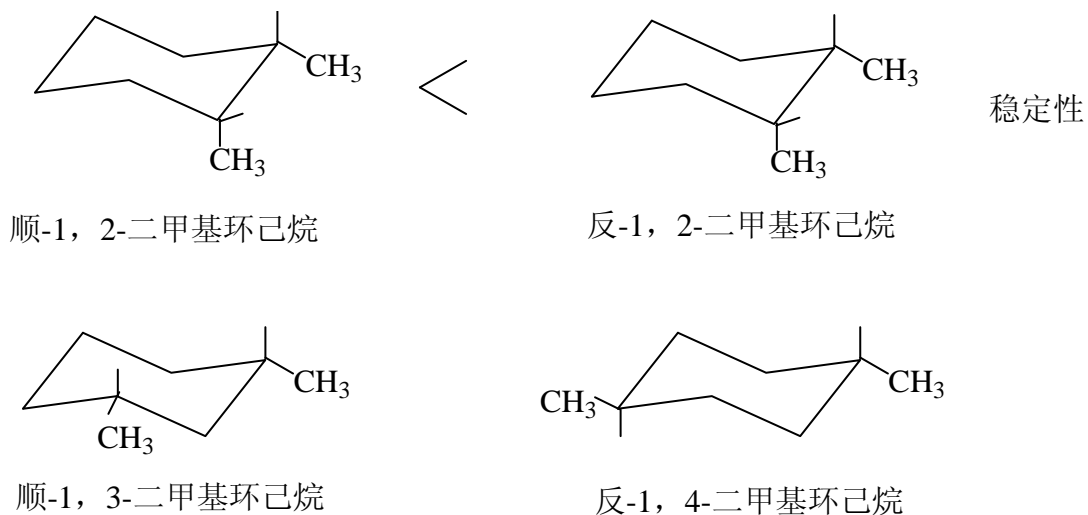
顺-1, 2--二甲基环烷



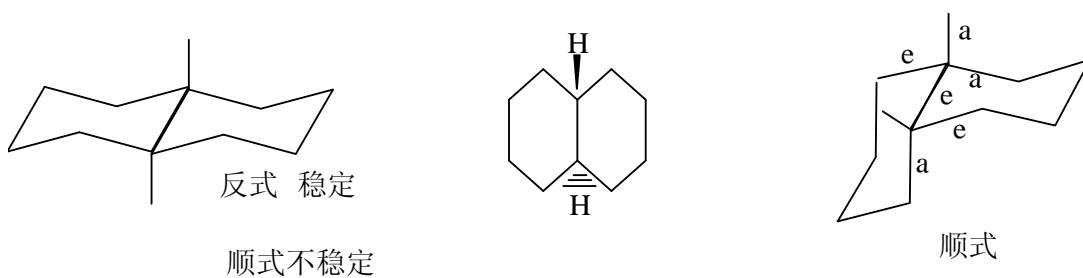
顺-1, 2--二甲基环己烷

取代基越多, 几何异构体也增多。





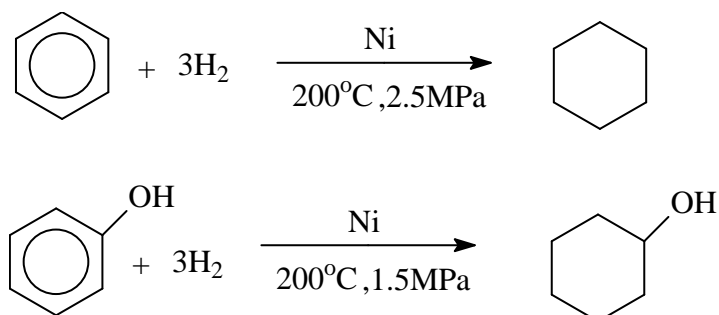
十氢化萘



(五) 脂环烃的主要来源与制法

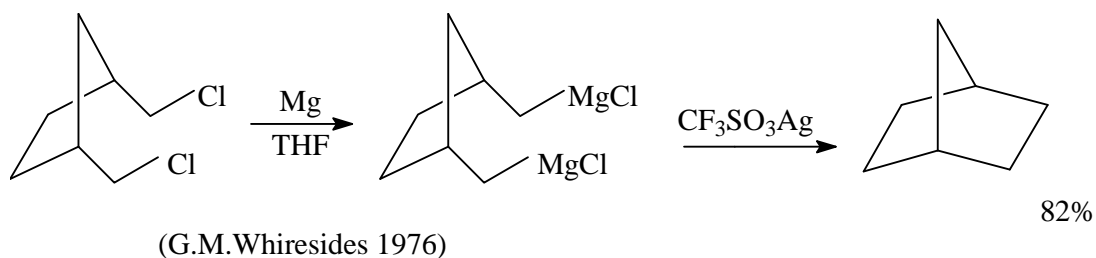
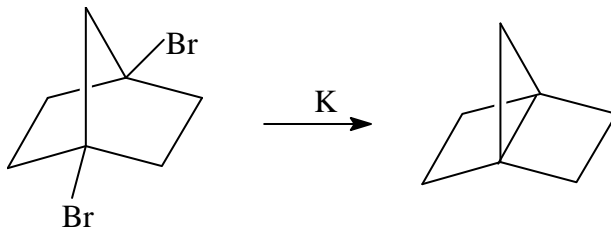
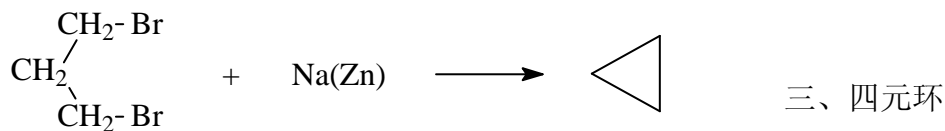
主要来源于石油

1. 芳香族化合物加氢

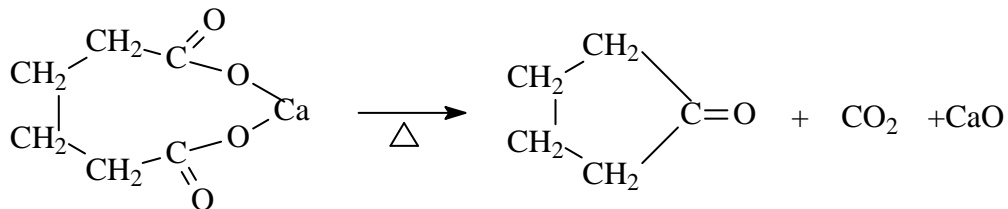


2. 分子内关环

① Würtz 反应



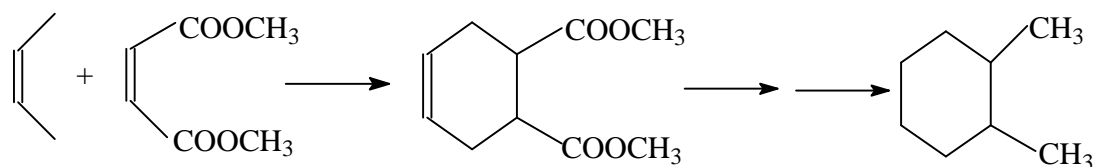
②脱羧



适用于五、六元环

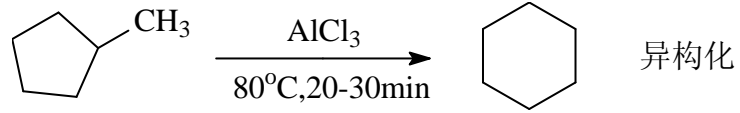
七元环及以上产率较低

③双烯合成



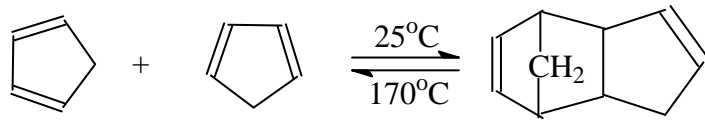
(六) 重要的脂环烃

1. 环己烷 (自阅)

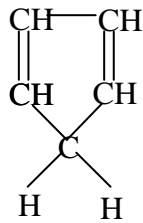
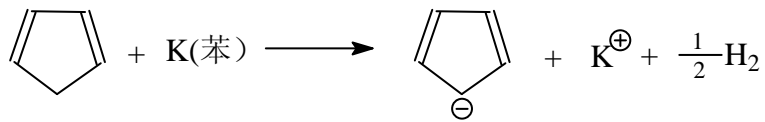


a 环戊二烯

(1) 二聚

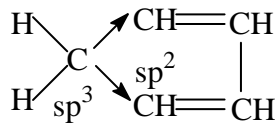


(2) 亚甲基上氢的活泼性



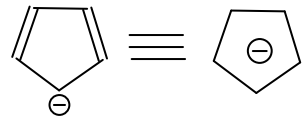
超共轭效应

(I)



诱导效应

(II)



芳香性

(III)