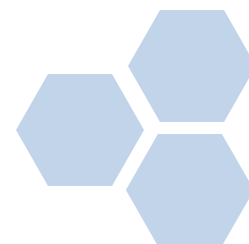




有机化学

健康管理学院 邓华明





第五章

脂环

学习目标

1. 掌握脂环烃的命名；
2. 掌握脂环烃的化学性质；
3. 理解环的大小与环张力、稳定性的关系。



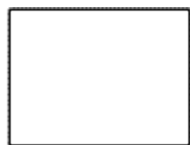


第一节 脂环烃的分类

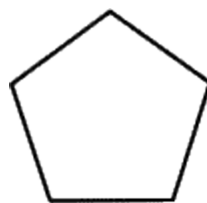
1、根据形成环的碳原子数分类：



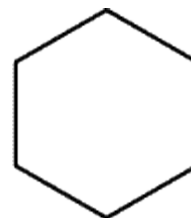
环丙烷



环丁烷

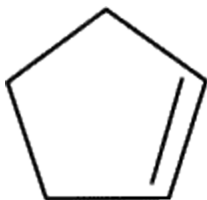


环戊烷

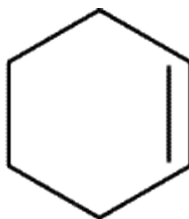


环己烷

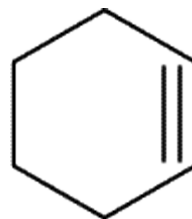
2、按分子中有无不饱和键分类：



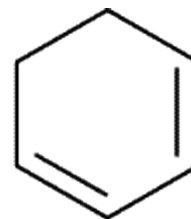
环戊烯



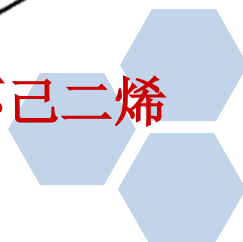
环己烯



环己炔

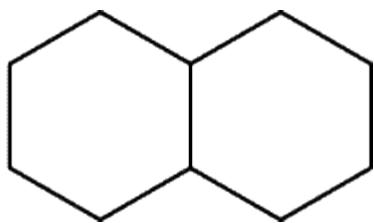


1,3 - 环己二烯





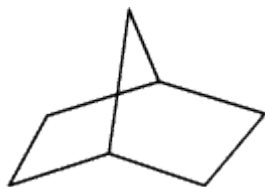
3、另外还有双环、多环脂环烃：



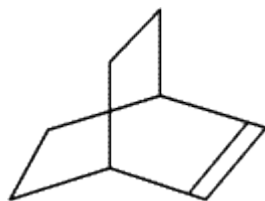
十氢化萘



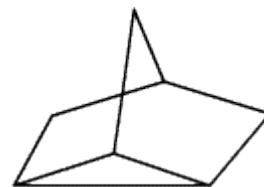
螺 [5,5] 十一烷



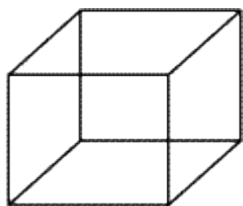
二环 [2,2,1] 庚烷



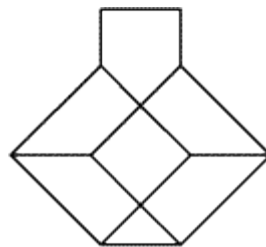
二环 [2,2,2] 辛-2-烯



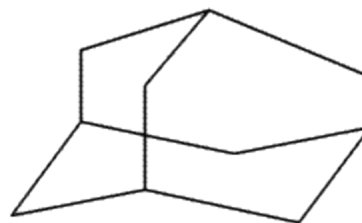
三环 [2,2,1,0^{2,6}] 庚烷



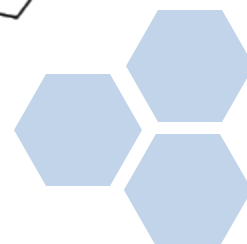
立方烷



篮 烷



金刚烷



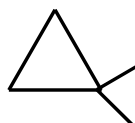
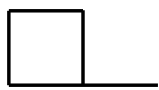


第二节 脂环烃的同分异构和命名

一、脂环烃的同分异构

脂环烃的异构有构造异构和顺反异构。如 C_5H_{10} 环烃的异构有

:



3-ethylcyclopropane



2-ethylcyclopropane

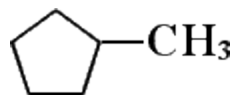




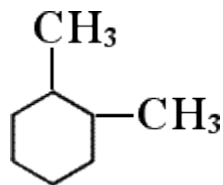
二、脂环烃的命名

简单环烃的命名与相应的脂肪烃基本相同，只是在名称前加一“环”字。当环上连有取代基时，则脂环烃是以环为母体，将成环碳原子编号。编号使取代基位置编号尽可能小。当环上有取代基及不饱和键时，不饱和键以最小的号数表示。

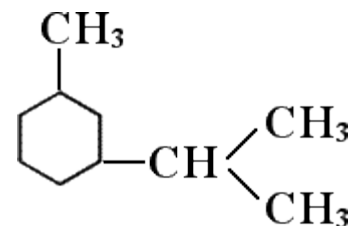
如：



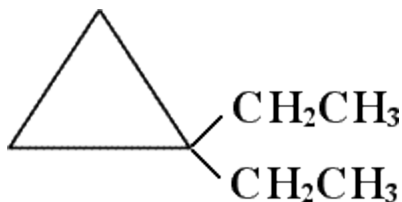
甲基环戊烷



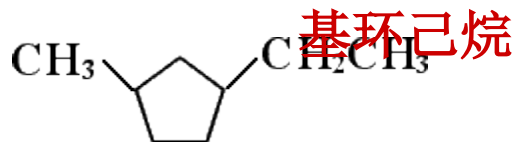
1,2-二甲基环己烷



1-甲基-3-异丙基环己烷

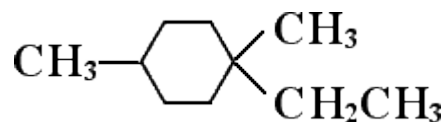


1,1-二乙基环丙烷



1-甲基-3-乙基环戊烷

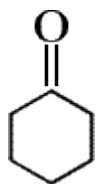




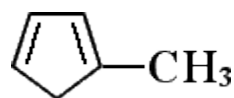
1,4-二甲基-1-乙



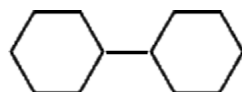
基环己烷
3,4-二甲基环己烯



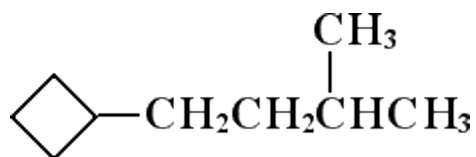
环己酮



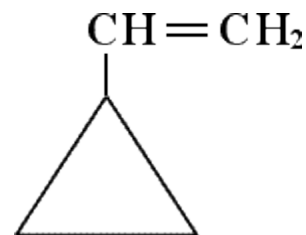
1-甲基-1,3-环
戊二烯



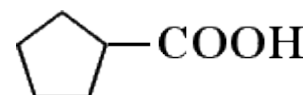
环己基环己烷



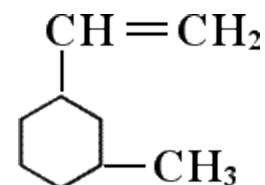
1-环丁基-3-甲基丁
烷



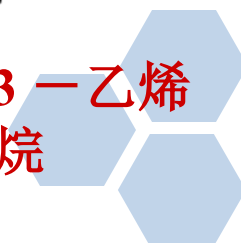
乙烯基环丙烷



环戊基甲酸



1-甲基-3-乙烯
基环己烷



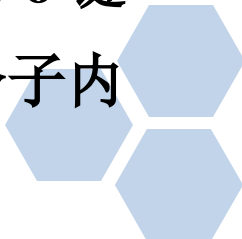


第三节环烷烃的结构与稳定性

根据烷烃碳原子的 sp^3 杂化， sp^3 杂化轨道之间的夹角为 109.5° 来判断形成环后键角的变化，确定其稳定性。

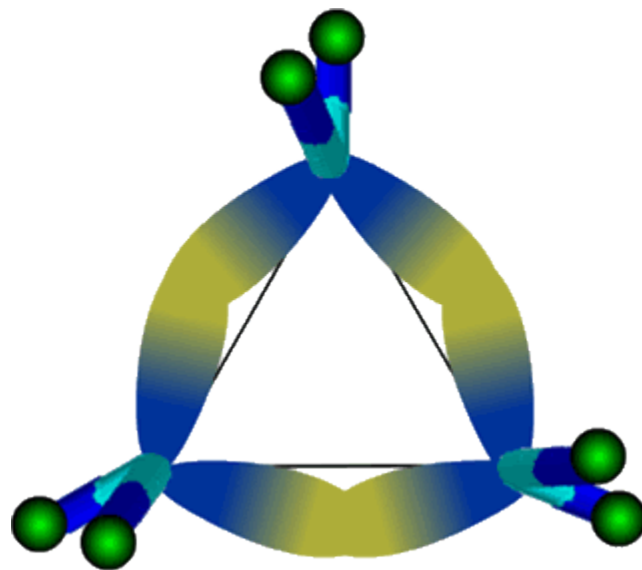
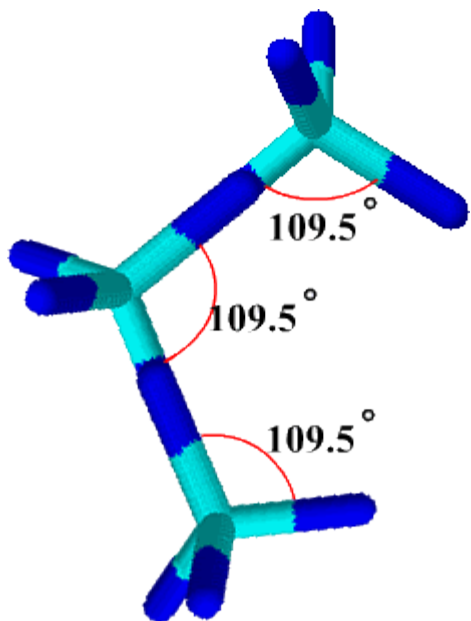
环丙烷分子中三个碳原子必然要在一个平面上，这样 C—C—C 键角就应该是 60° 。环烷烃中的碳也是 sp^3 杂化的，而正常的 sp^3 杂化轨道之间的夹角为 109.5° ，因此在环丙烷中碳原子核之间的连线与正常的 sp^3 杂化轨道之间角度偏差的结果是

C—C 之间的电子云不可能在原子核连线的方向上重叠，也就是没有达到最大程度的重叠，这样形成的键就没有正常的 σ 键稳定。所以环丙烷的稳定性比烷烃要差得多，通常叫做分子内存在着张力。



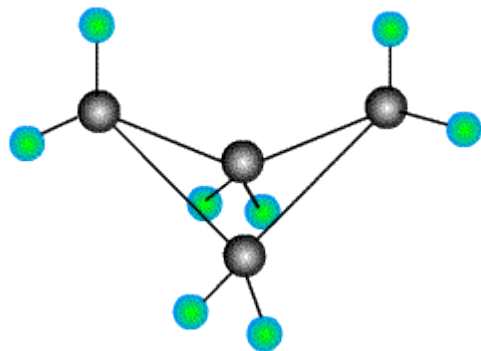


分子内这种张力是由于键角的偏差引起的，所以叫做角张力。环丁烷的情况与环丙烷相似，分子中也存在着张力，但比环丙烷稳定。

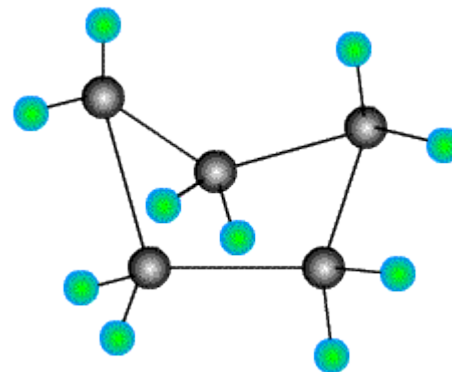




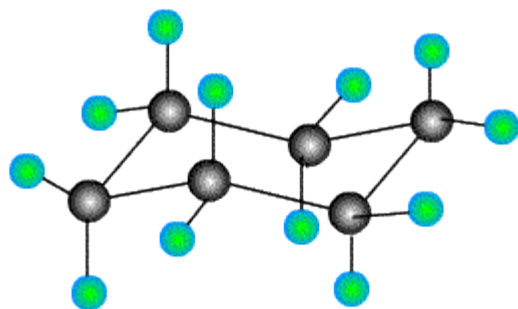
三元以上的环，成环的原子可以不在一个平面内。



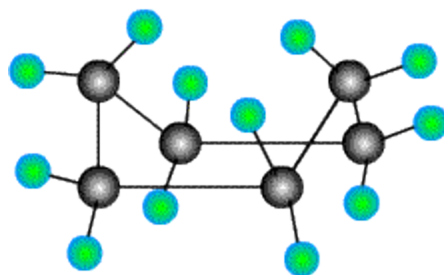
环丁烷



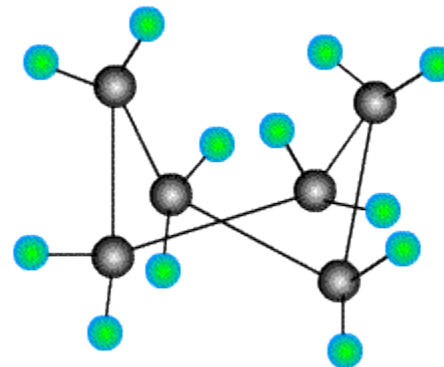
环戊烷



环己烷 (椅式)

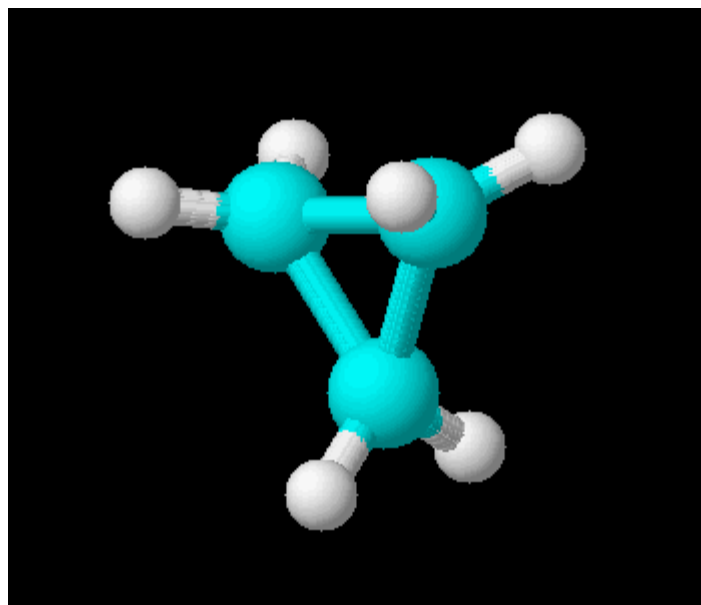


环己烷 (船式)

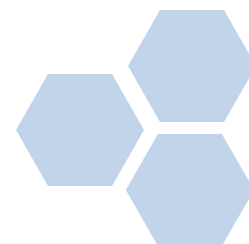


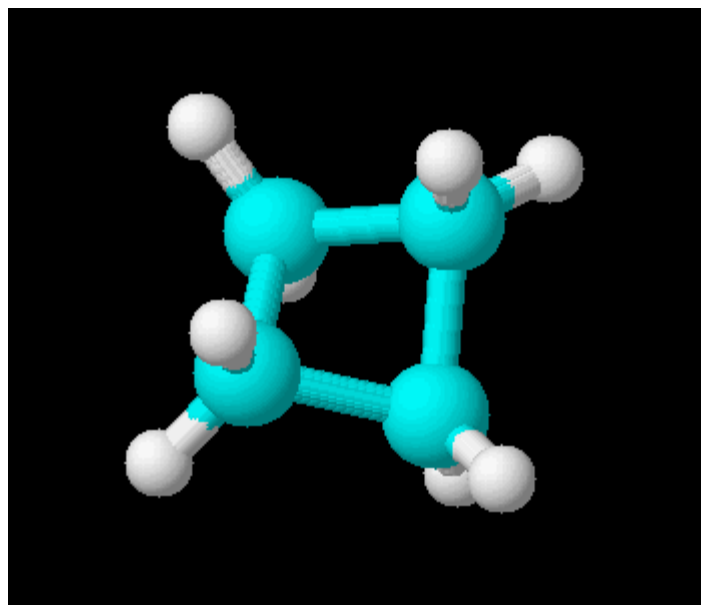
环己烷 (扭船式)



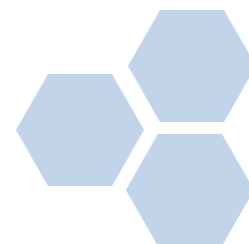


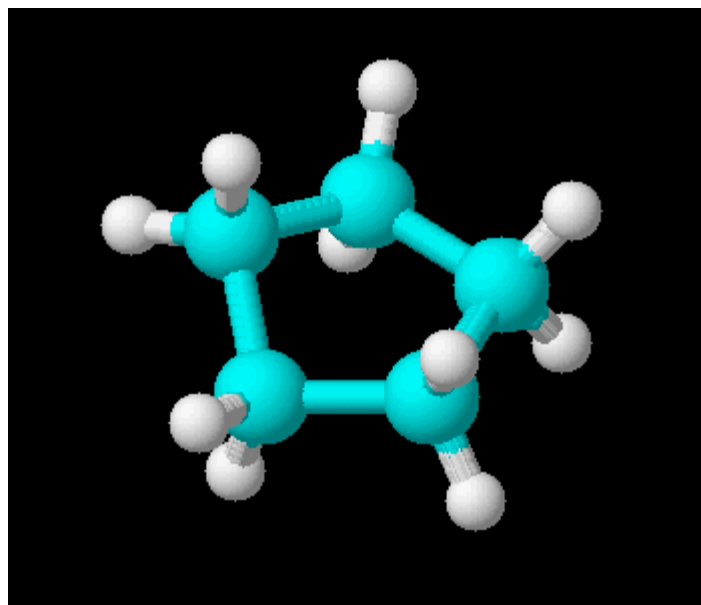
环丙烷的立体图



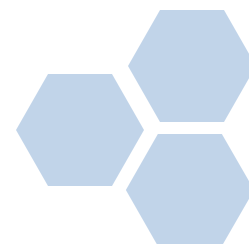


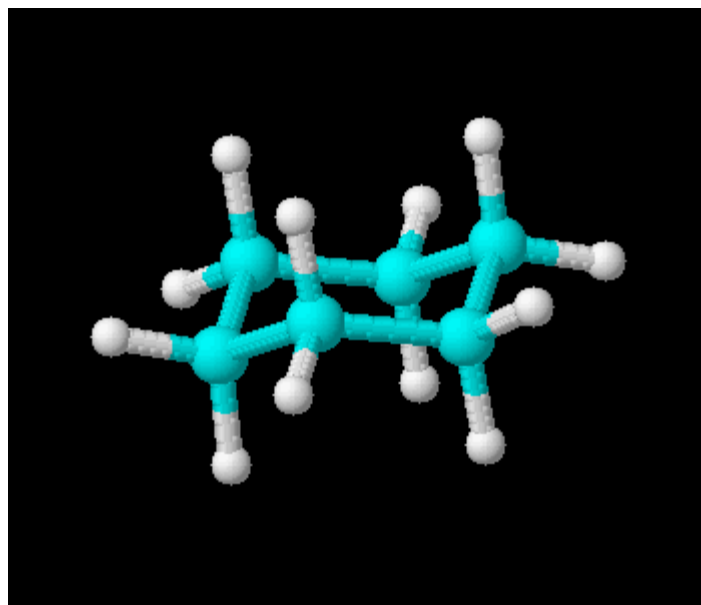
环丁烷的立体图



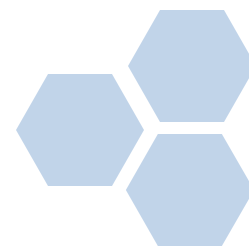


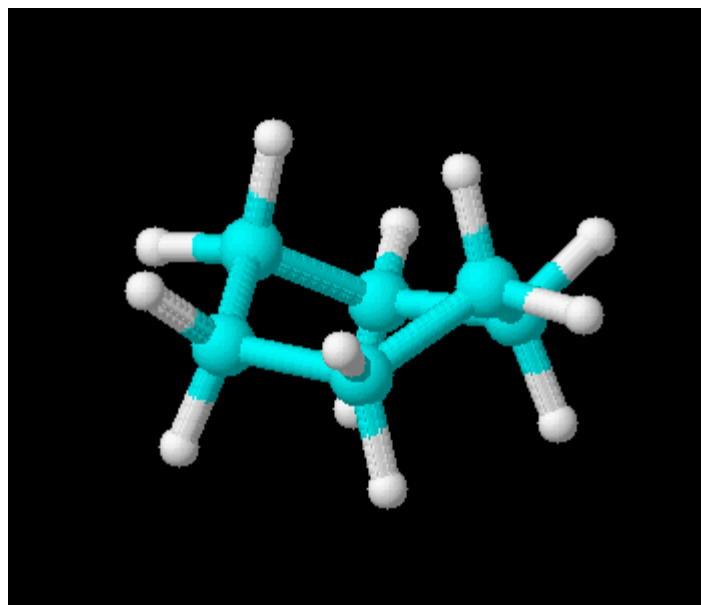
环戊烷的立体图



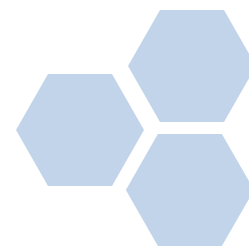


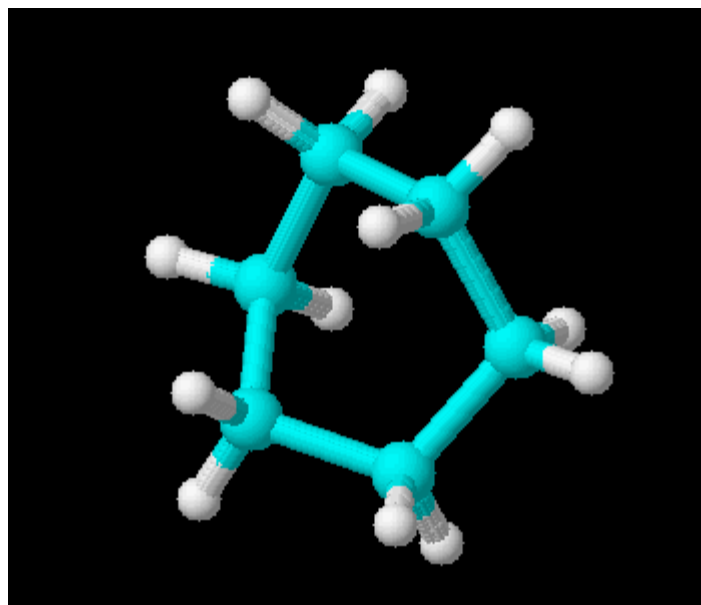
环己烷椅型的立体图



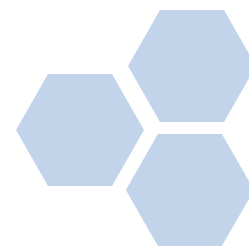


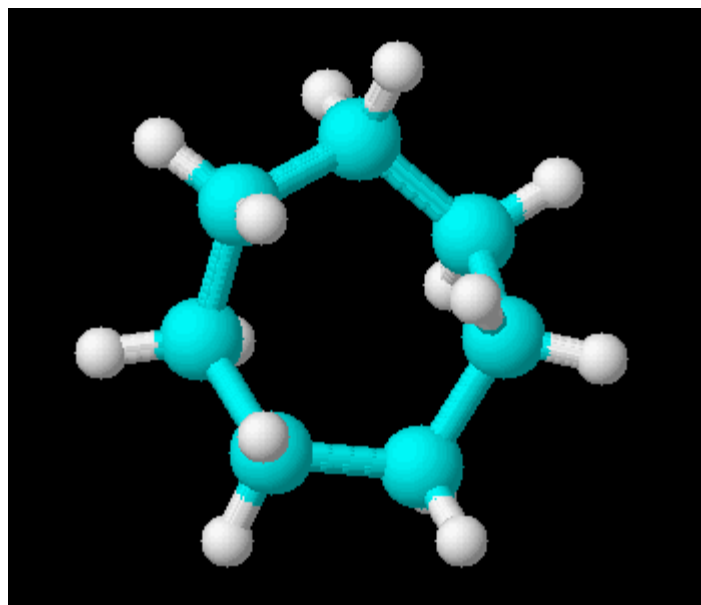
环己烷船型的立体图



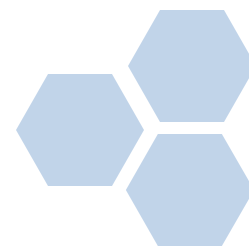


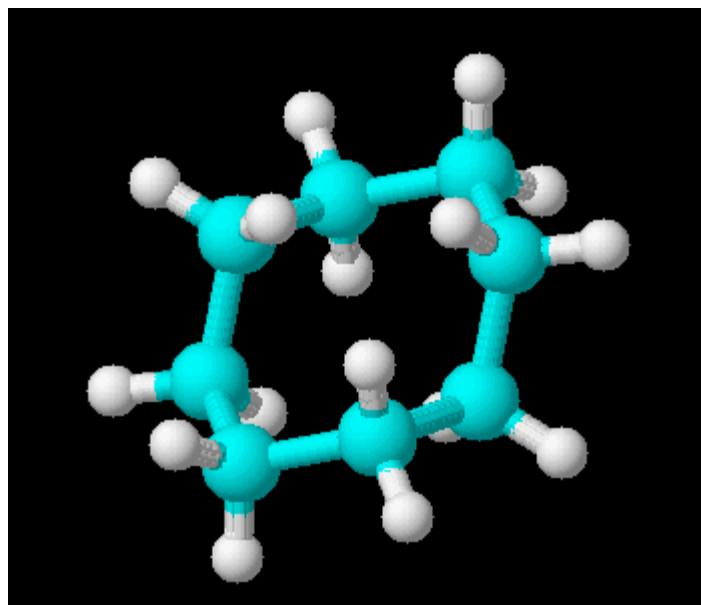
环己烷扭船型的立体图



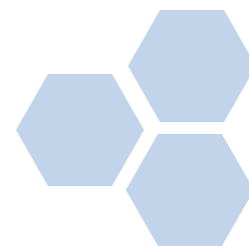


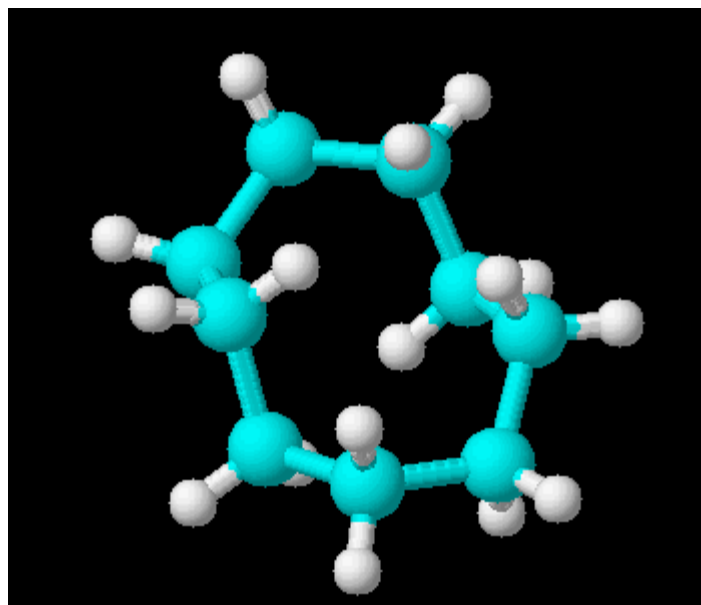
环庚烷的立体图



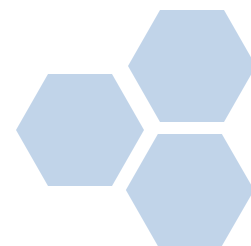


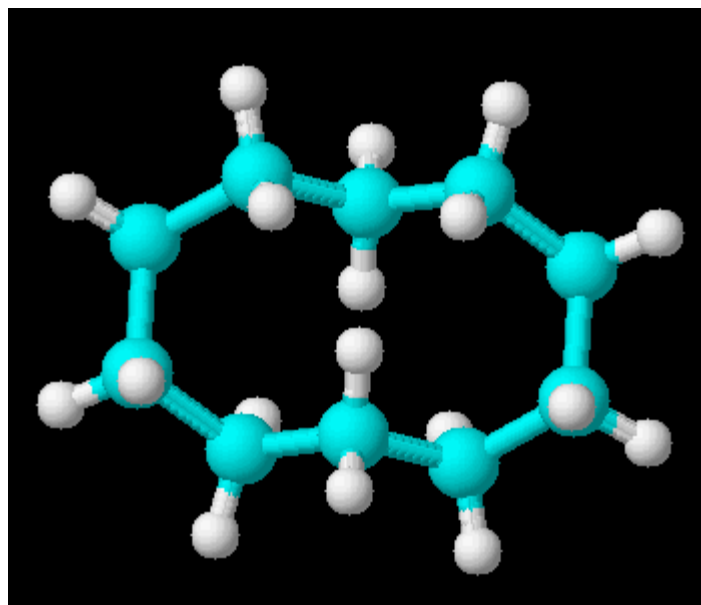
环辛烷的立体图



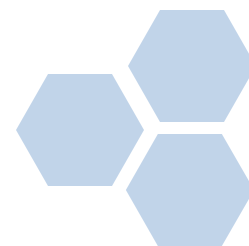


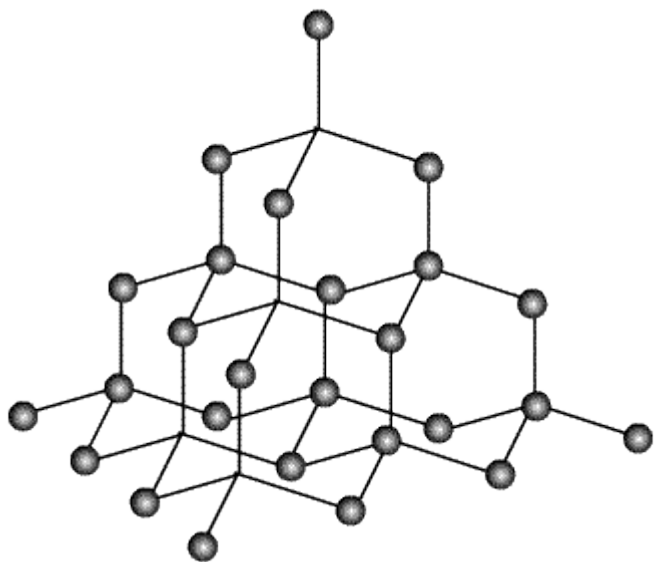
环壬烷的立体图



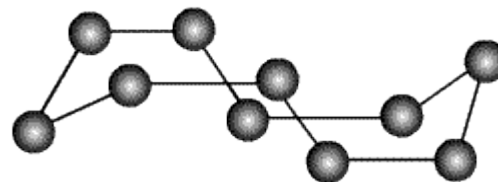


环癸烷的立体图



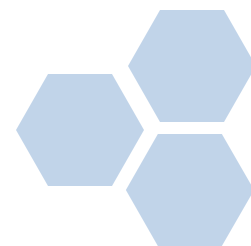


金刚烷



环癸烷

结论：小环（三元环、四元环）不稳定；
大环（五元环、六元环、… …）较稳定。





环烷烃的燃烧热与稳定性

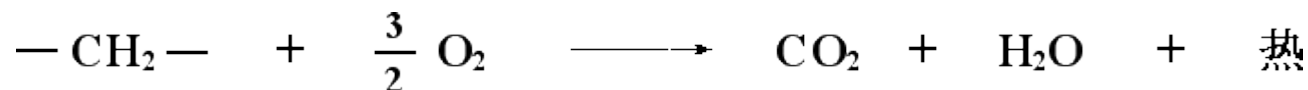
对大量化合物的数据的调查说明：一个脂肪烃的燃烧热，与得自假定每一个结构单元有一定特征燃烧热而进行计算的结果相当接近。对于一个亚甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）所贡献的燃烧热非常接近于 657.9kJ/mol 。

环的大小	每一个亚甲基的 燃烧热, kJ/mol	环的大小	每一个亚甲基的 燃烧热, kJ/mol
3	696.4	7	661.7
4	685.5	8	662.9
5	663.4	9	663.8
6	657.9	10	662.9
开链: 657.9kJ/mol			





我们注意到：环丙烷中的每一个亚甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）的燃烧热比开链数值的 657.9kJ/mol 大 38.5kJ ；环丁烷中的则比开链数值大 27.6kJ 。不管 $-\text{CH}_2-$ 基团在什么化合物中，它燃烧时都生成同样的产物： $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



如果环丙烷及环丁烷的每一个 $-\text{CH}_2-$ 基团释放出的能量大于开链化合物的每一个 $-\text{CH}_2-$ ，这意味着它们的每一个亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 含有较大的能量。因此环丙烷及环丁烷比开链化合物不稳定。

结论：小环（三元环、四元环）不稳定；

大环（五元环、六元环、… …）较稳定。





第四节 环烷烃的性质

一、物理性质

脂环烃的物理性质与开链烷烃相似。环丙烷和环丁烷在常温下是气体，环戊烷是液体，高级环烷烃是固体，如环三十烷的熔点为 56°C 。环烷烃的熔点、沸点和相对密度都比含同数碳原子的烷烃为高（表 5-1），原因是环烷烃排列比开链烷烃紧密一些。



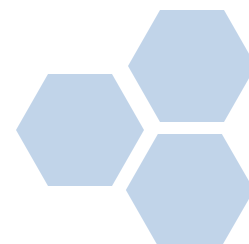
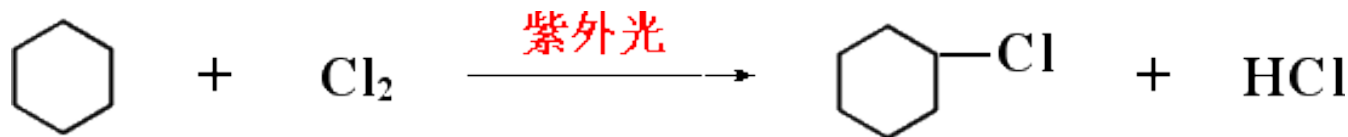
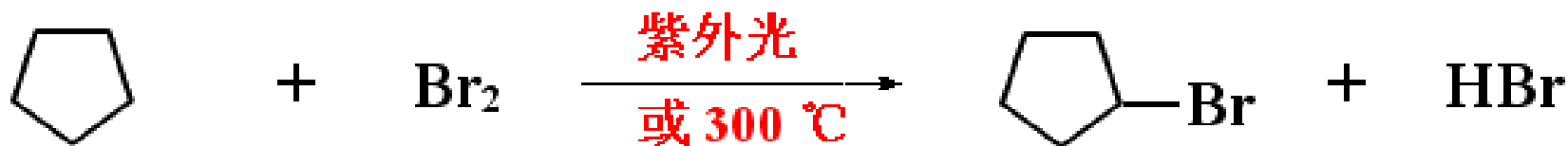


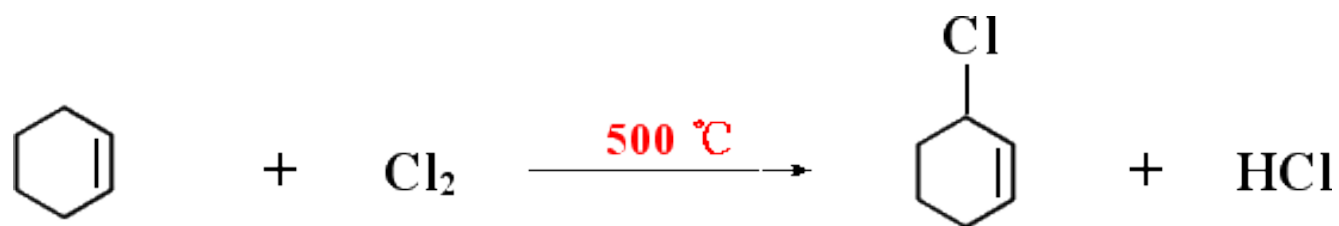
二、 化学性质

(一) 环烷烃的反应

1、取代反应

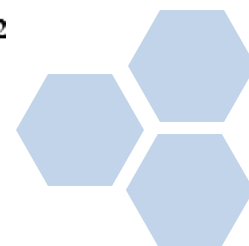
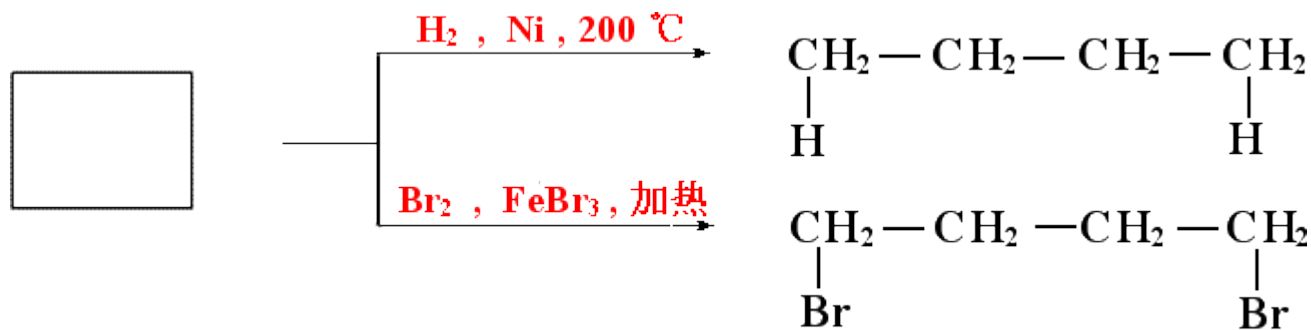
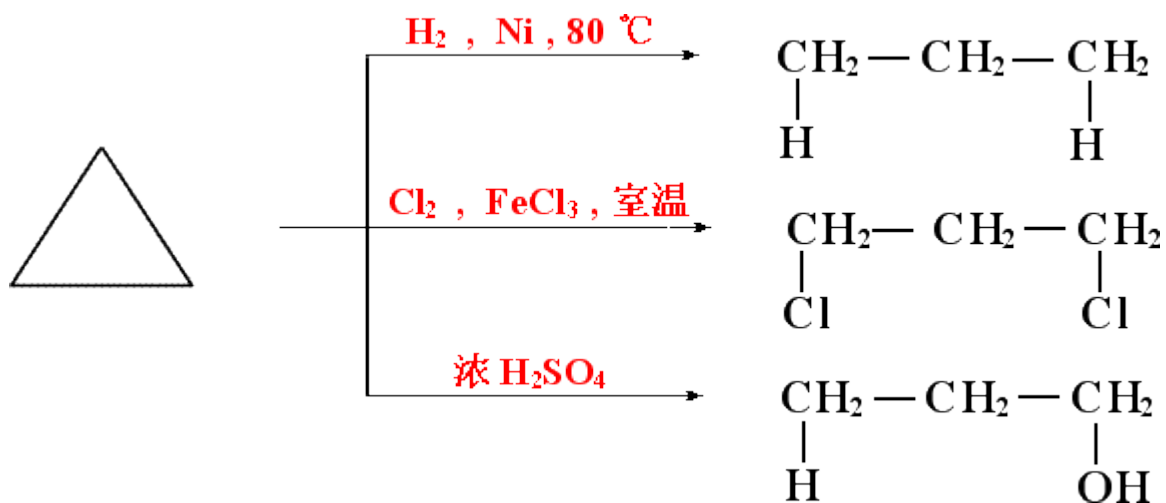
对于稳定的环烷烃，在高温或光照下发生取代反应。





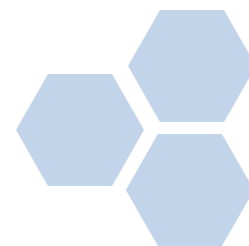
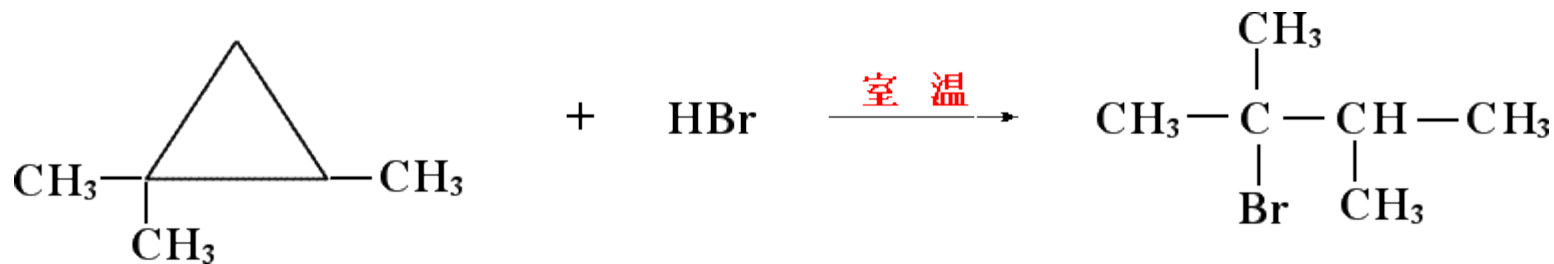
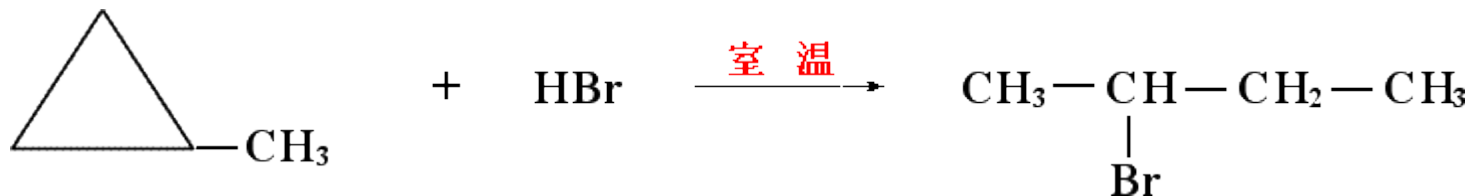


2、加成反应





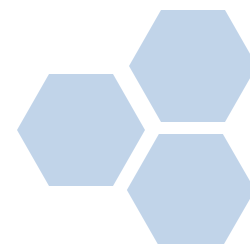
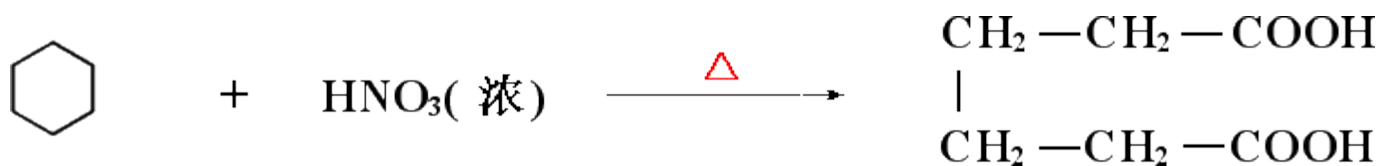
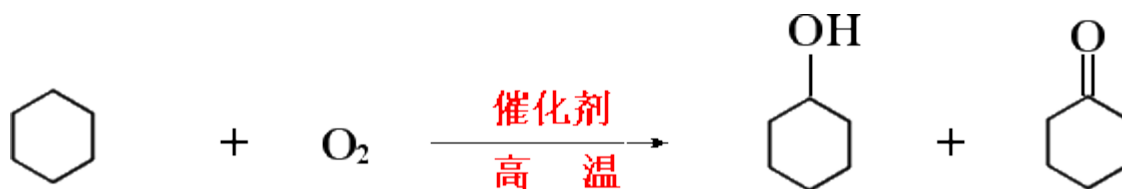
取代环烷烃的加成反应





3、氧化反应

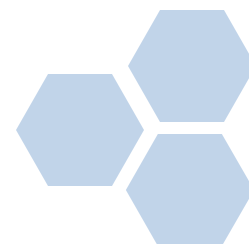
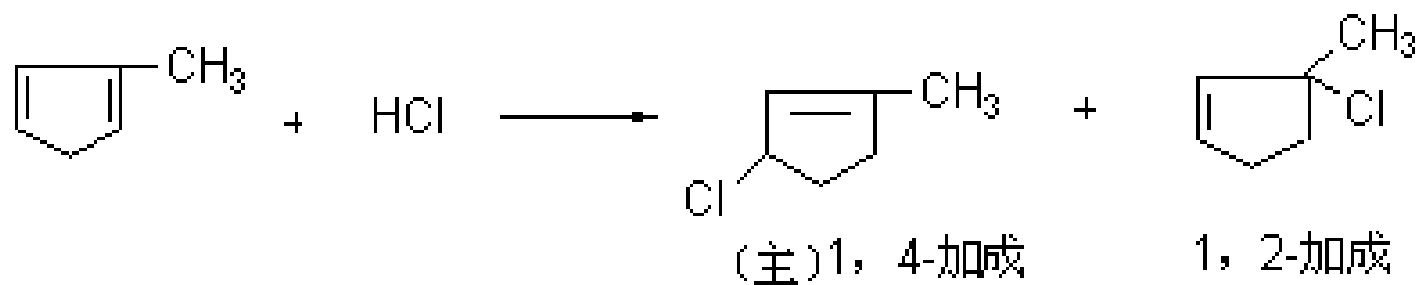
环状化合物与一般的氧化剂不反应，但在强烈条件下还是能发生反应的。





(二) 环烯烃和环二烯的反应

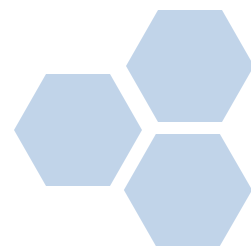
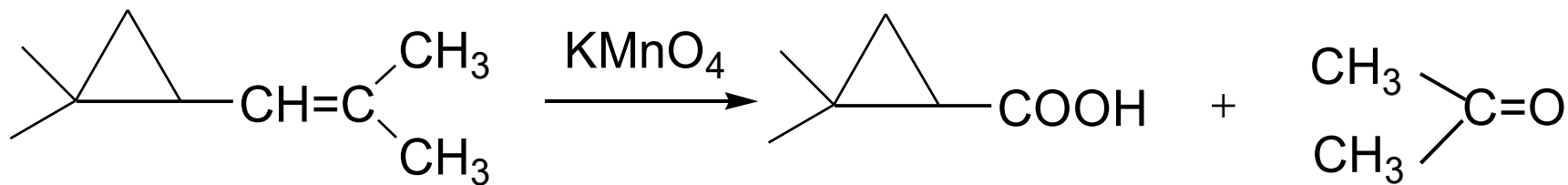
1. 环烯烃的加成反应





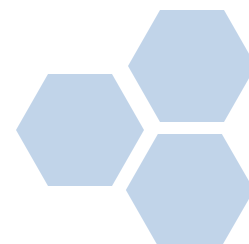
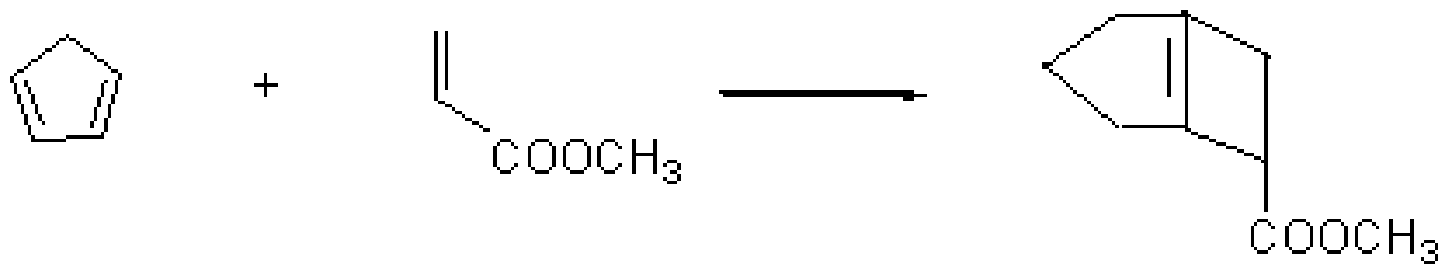
2. 氧化反应

双键很容易被高锰酸钾、臭氧等氧化剂氧化，可用高锰酸钾溶液来区别烯烃与环丙烷衍生物。





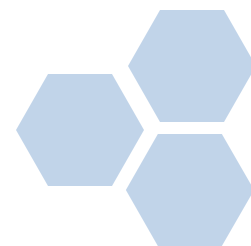
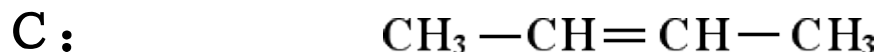
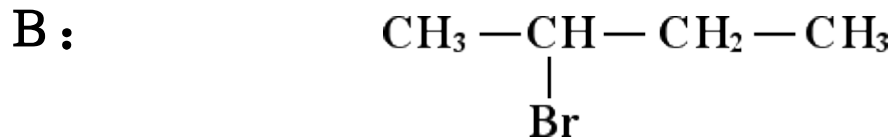
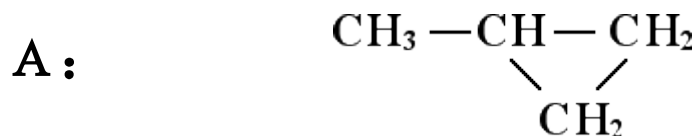
3. 双烯烃的双烯合成反应





【课堂练习】

从化合物 A 分子式为 C_4H_8 ，它能使溴溶液褪色，但不能使稀的高锰酸钾溶液褪色。一摩尔 A 与 1mol HBr 作用生成 B，B 也可以从 A 的同分异构体 C 与 HBr 作用得到，C 分子式也是 C_4H_8 ，能使溴溶液褪色，也能使稀的酸性高锰酸钾溶液褪色，推导出 A、B、C 的结构式。



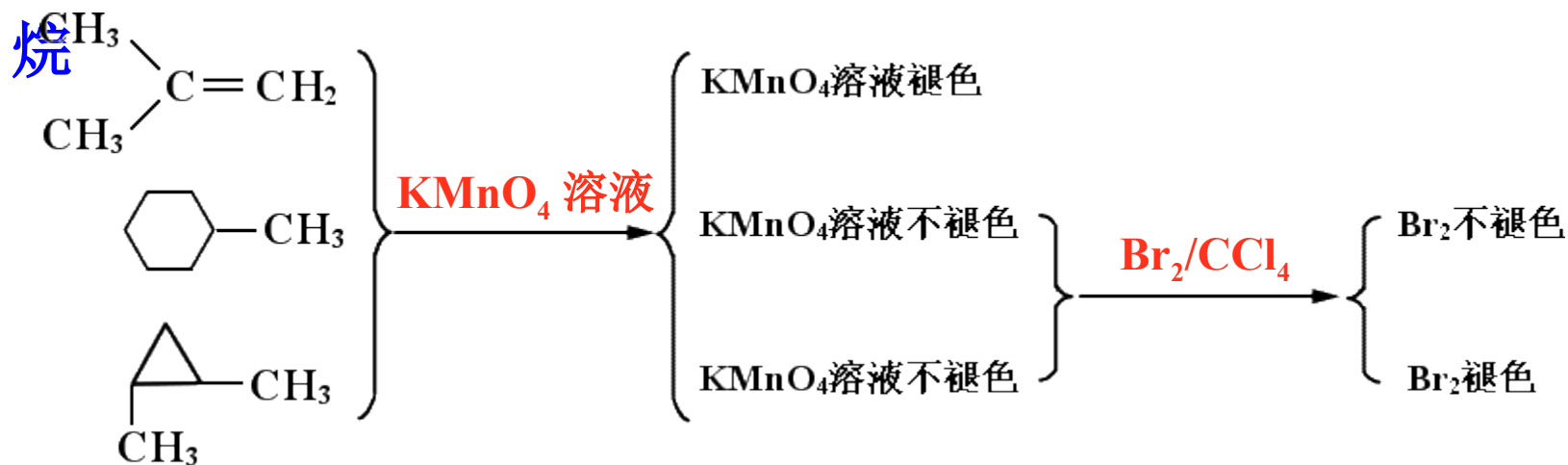


用化学方法鉴别下列化合物：

异丁烯

甲基环己烷

1,2-二甲基环丙烷





Thank you

