

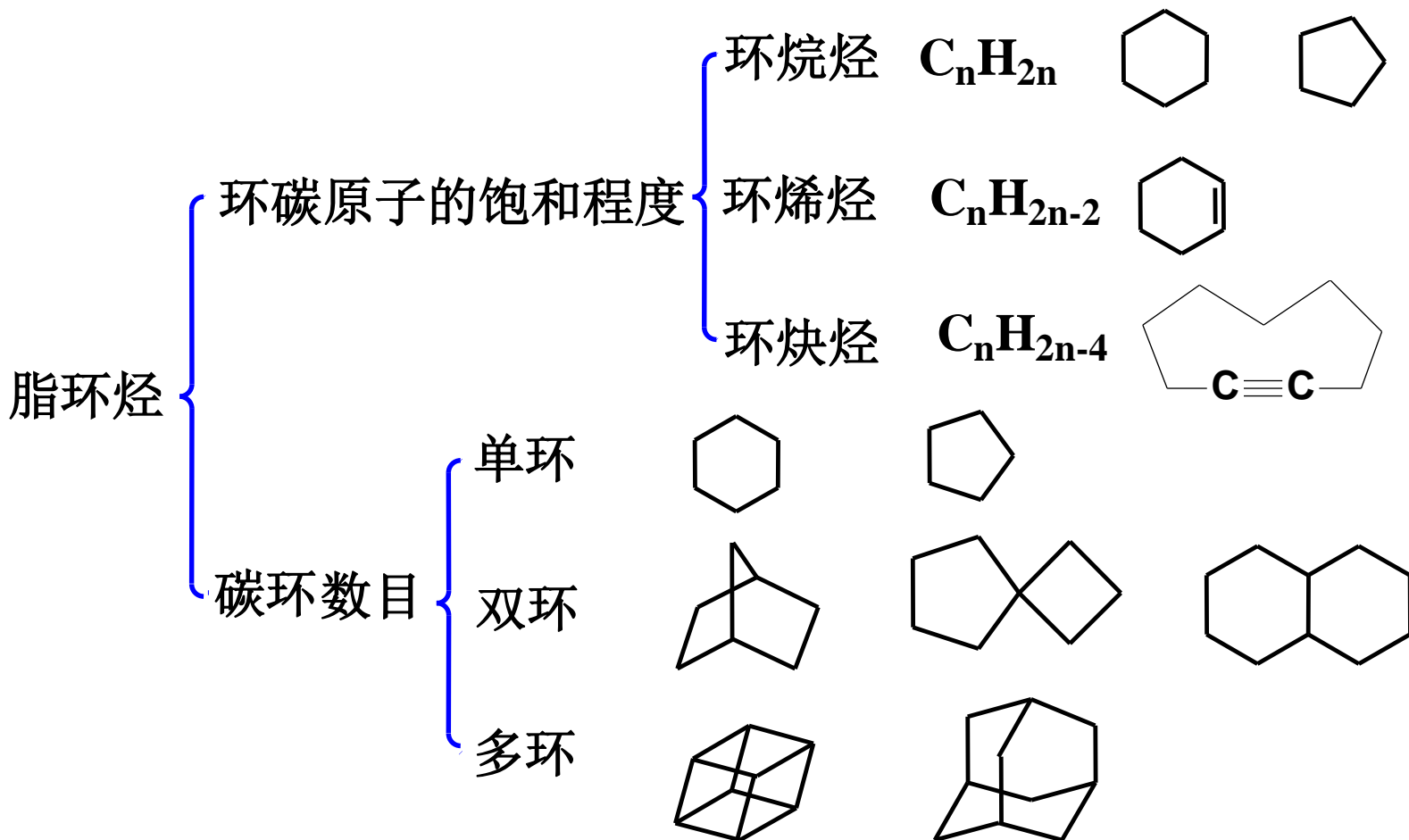
# 第三章 脂环烃

- 一、脂环烃的分类、异构和命名
- 二、脂环烃的化学性质
- 三、脂环烃的结构与稳定性
- 四、环己烷及其衍生物的构象
- 五、十氢化萘的构象
- 六、构象分析
- 七、脂环烃的制备

# 一、脂环烃的分类、异构和命名

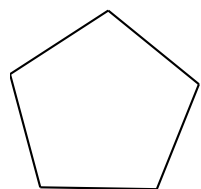
## 1、分类

脂环烃：碳架具有环状结构而性质和开链脂肪烃相似的烃类。

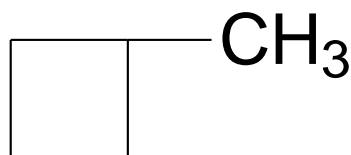


## 2、异构

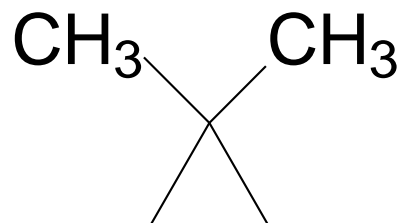
分子式为 $C_5H_{10}$ 环状化合物的同分异构体有碳架异构、顺反异构、旋光异构



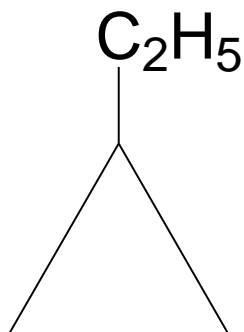
环戊烷



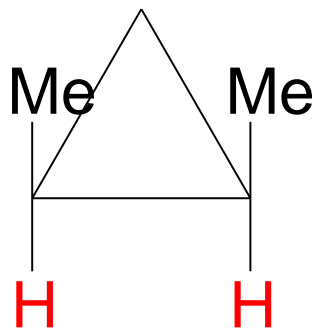
甲基环丁烷



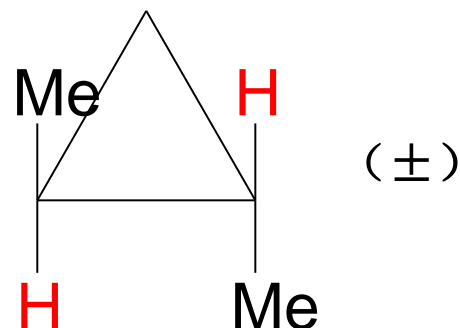
1,1-二甲基环丙烷



乙基环丙烷



顺-1,2-二甲基环丙烷



反-1,2-二甲基环丙烷

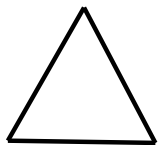
### 3、脂环烃的命名

1) 单环烃 分子的碳骨架中含有一个碳环的烃

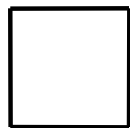
小环 (3,4)、普通环 (5,6)、中环 (7-11)、大环 (>11)

①按成环碳原子数目称为环某烷。环烷烃编号时，要使取代基的位次最小；

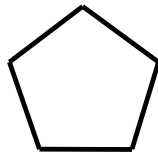
环烯烃和环炔烃要从不饱和键开始编号，在此基础上使取代基位次较小。



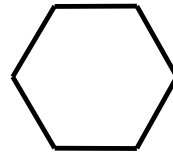
环丙烷



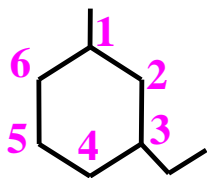
环丁烷



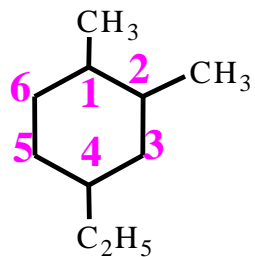
环戊烷



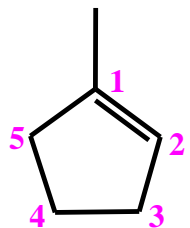
环己烷



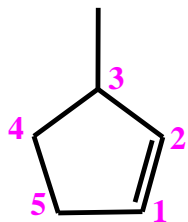
3-乙基-1-甲基环己烷



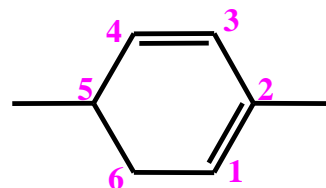
4-乙基-1,2-二甲基环己烷



1-甲基环戊烯

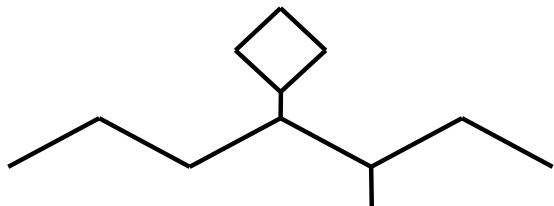


3-甲基环戊烯



2,5-二甲基环己-1,3-二烯

②长链作母体，环作取代基



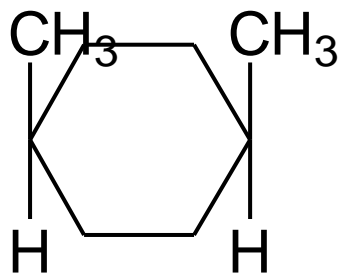
4-环丁基-3-甲基庚烷

### ③顺、反取代环烷烃

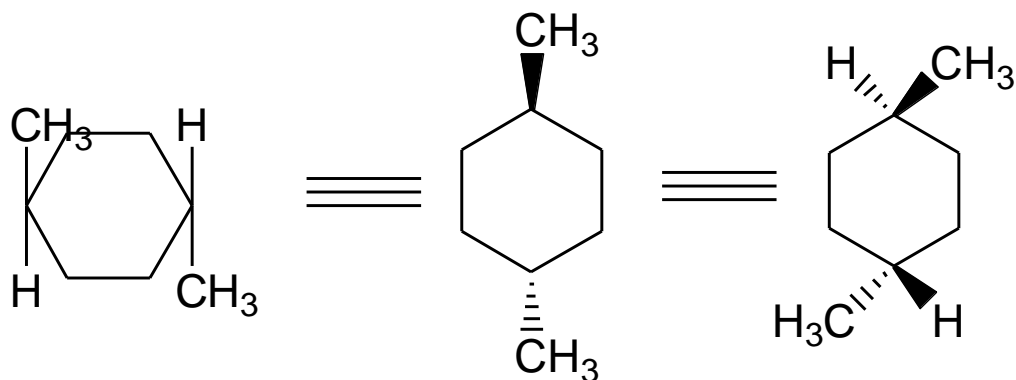
环烷中 $\sigma$ 键的自由旋转受到环骨架的限制，环上取代基在空间有两种不同的相对位置，存在顺反(几何)异构。

顺(cis): 两个取代基在环同侧；

反(trans): 两个取代基在环异侧。



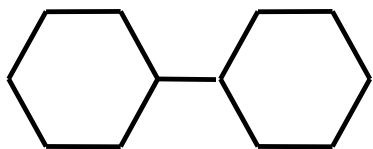
顺-1,4-二甲基环己烷



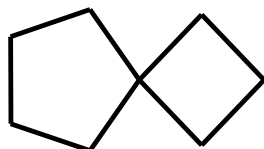
反-1,4-二甲基环己烷

随着环上取代基的增多，顺反异构体的数目也相应增多。

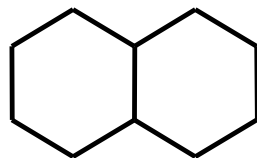
## 2) 双环烷烃 分子的碳骨架中含有两个碳环的烃。



联环



螺环



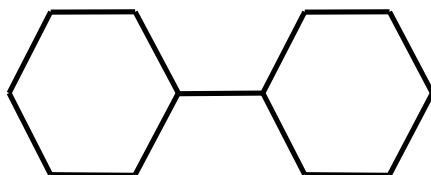
稠环



桥环

- ◆ 联环：无共用的环上原子。
- ◆ 螺环：两个环共用一个环上原子。
- ◆ 稠环：两个环共用二个相邻环上原子，也称骈（pián）环。
- ◆ 桥环：两个环共用二个以上的环上原子。

①联环烃命名：类似于单环烷烃。



环己基环己烷

## ②桥环烃命名 共用两个以上碳原子的双环烃

名称书写顺序:

取代基+母体 (二环[\*.\*.\*]某烷 (烯、炔))

命名法则:

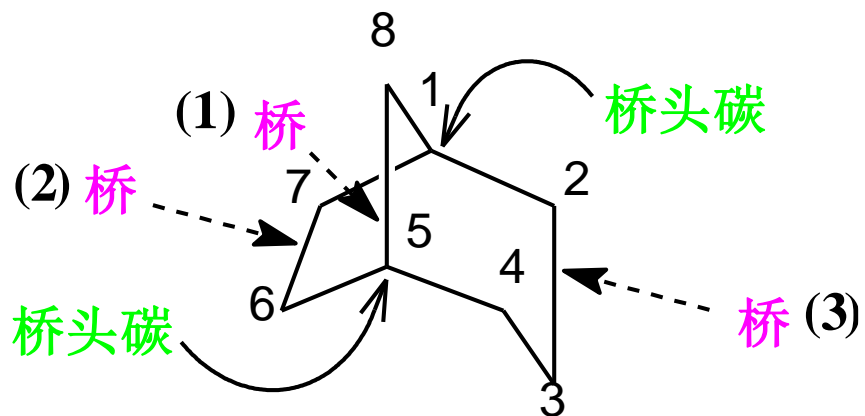
A、词头称二环, 表示含有两个环, 环数根据一个环状化合物转变成开链化合物时需断开的C-C键数来确定。

B、共有的碳原子称为桥头, 方括号中写上各桥头碳之间 (不包括桥头碳) 碳的个数, 由大到小排列。

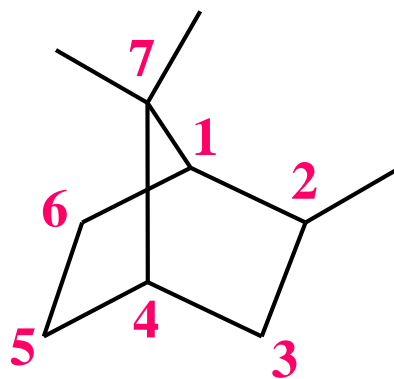
C、母体中碳的总数称某烷 (烯、炔)。

D、编号从一个桥头开始, 沿最长的桥到另一个桥头, 再沿次长的桥编, 最后编最短的桥, 在此编号的原则下使官能团或取代基编号最小;

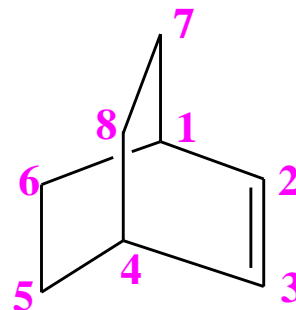




二环[3.2.1]辛烷



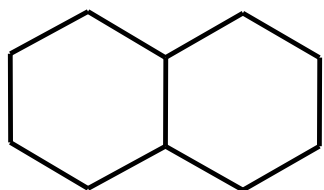
2,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷



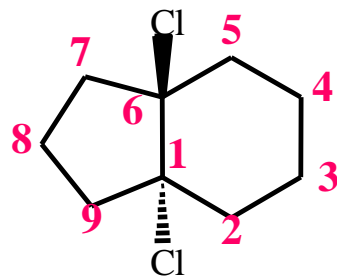
二环[2.2.2]-辛-2-烯

### ③稠环烷烃命名

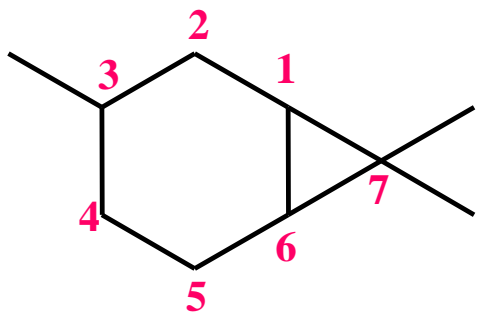
桥环的一个桥的原子数为零时即为稠环，稠环化合物是桥环化合物的特例，可类似桥环进行命名。



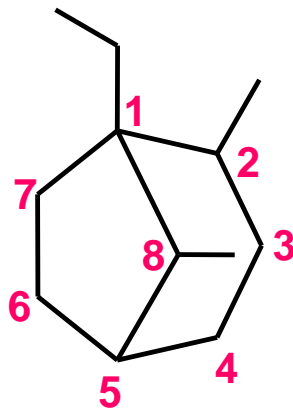
双环[4.4.0]癸烷



反-1,6-二氯二环[4.3.0]壬烷



3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚烷



1-乙基-2,8-二甲基-二环[3.2.1]辛烷

## ④螺环烃的命名

螺原子：两个碳环共用的一个碳原子。

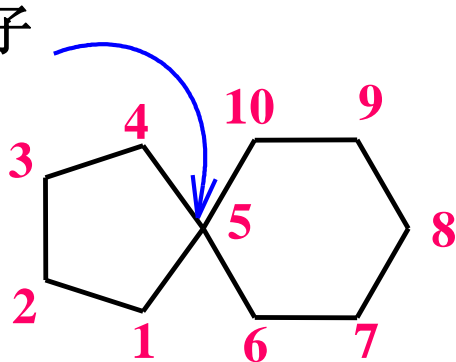
A. 命名时，在螺环化合物名称前加个螺字，表示类型。

B. 编号从螺原子旁边的碳开始，先沿较小的环编号，然后通过螺原子沿第二个环编号，在此基础上使取代基编号最小；

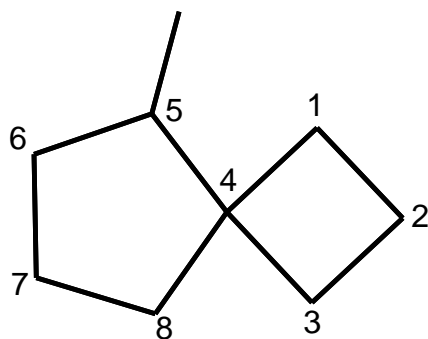
C. 方括号中写上各环中碳（不包括螺原子）的个数，由小到大排列；最后写上螺环烃碳原子总数的烷烃名称。

D. 名称书写顺序：取代基+母体（螺[\*.\*]某烷）

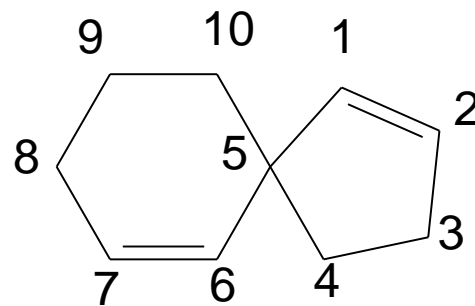
螺原子



螺[4.5]癸烷



5-甲基螺[3.4]辛烷



螺[4.5]-癸-1, 6-二烯

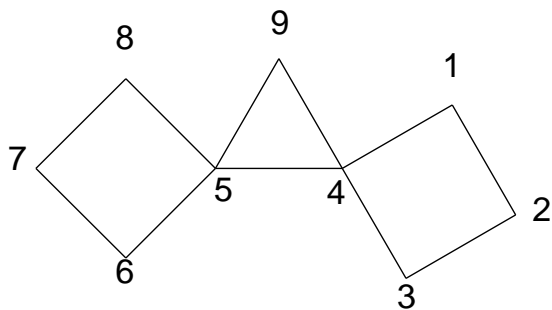
### 3) 多环烃命名

螺环烃:分子中如有二个或三个螺原子时

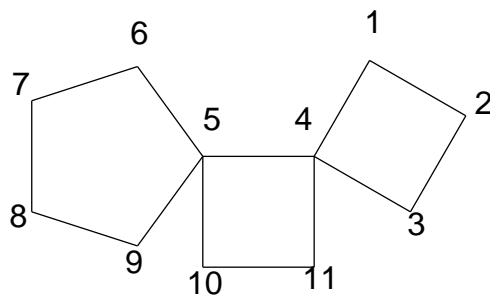
A、用二螺或三螺作词头;

B、编号时仍由小环的螺原子旁的一个碳原子开始,第二个环的碳原子编号时,先编其中碳原子少的链及第二个螺原子,然后再编第三个环内较短的链及第三个螺原子,依次类推;至末一环编完后,再沿倒数第二环,倒数第三环等各环内另一链的各碳原子向第一螺原子的方向依次编号。

C、各链内的原子数按编号时的先后顺序用阿拉伯数字放在括号内。



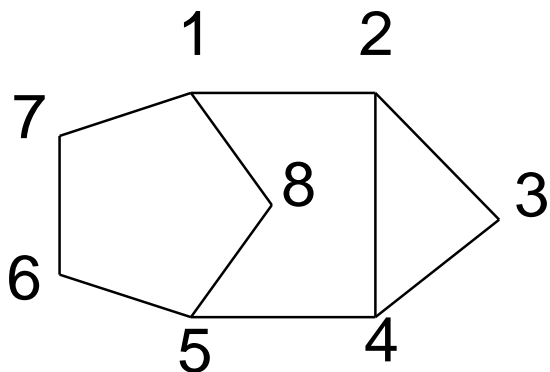
二螺[3. 0. 3. 1]壬烷



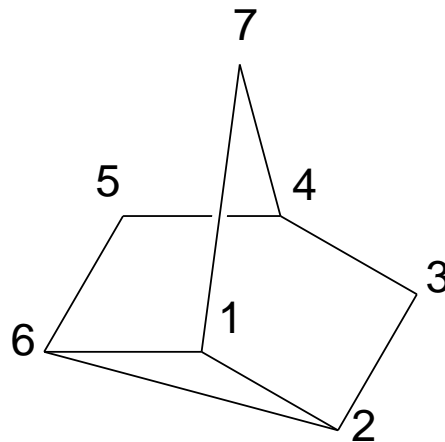
二螺[3. 0. 4. 2]十一烷

多环桥环烃的命名规则同二环桥环化合物。

没有通过桥头的碳链，用数字标明它的位置，用逗号隔开。



三环 [3. 2. 1. 0<sup>2,4</sup>] 辛烷

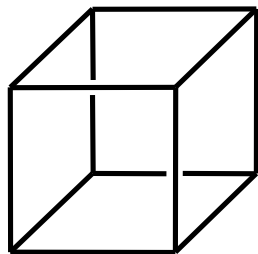


三环 [2. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] 庚烷

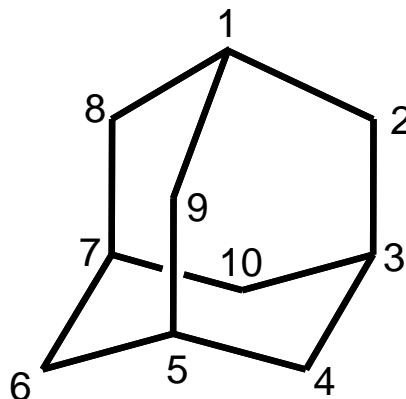
**选择主环：**主环应尽可能含较多的碳，且必须有两个碳作为主桥的桥头；

**选择主桥：**主桥应尽可能含较多的碳，且尽可能把主环对称地分开；

## 多环化合物

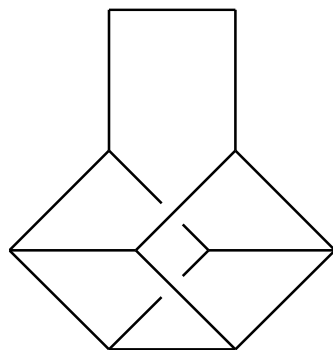


立方烷



金刚烷

三环[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]癸烷



篮烷

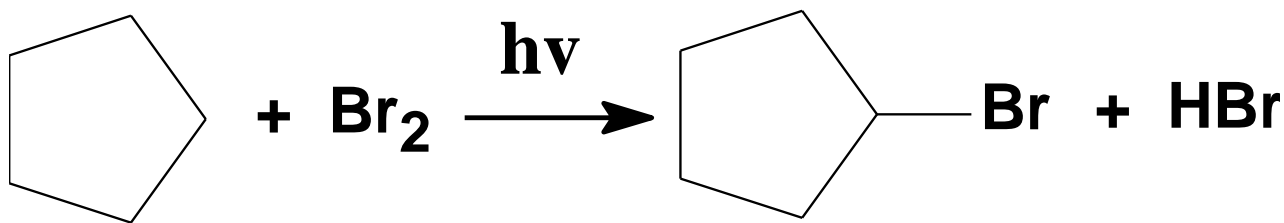
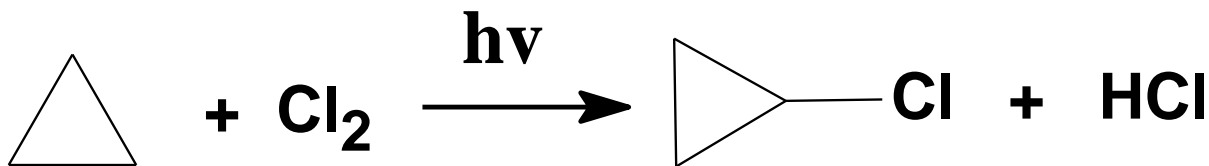
注意：螺环命名编号是从小环开始，而桥环命名编号是从大环开始，请注意区分。

## 二. 环烷烃化学性质

化学性质与开链烷烃相似，但也有一些特殊性。

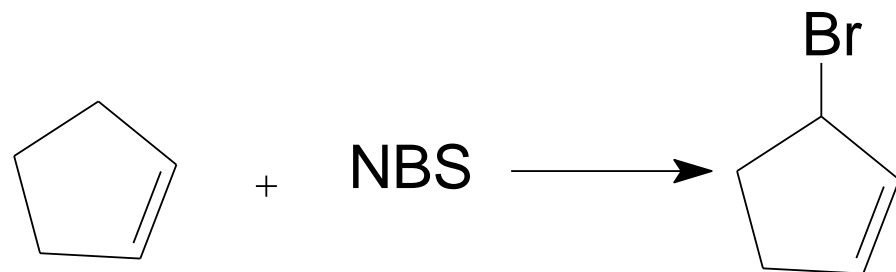
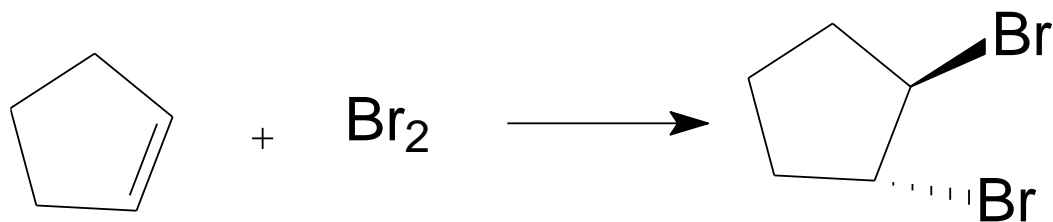
### 1. 相似处

环烷烃与烷烃类似，主要发生自由基取代反应。

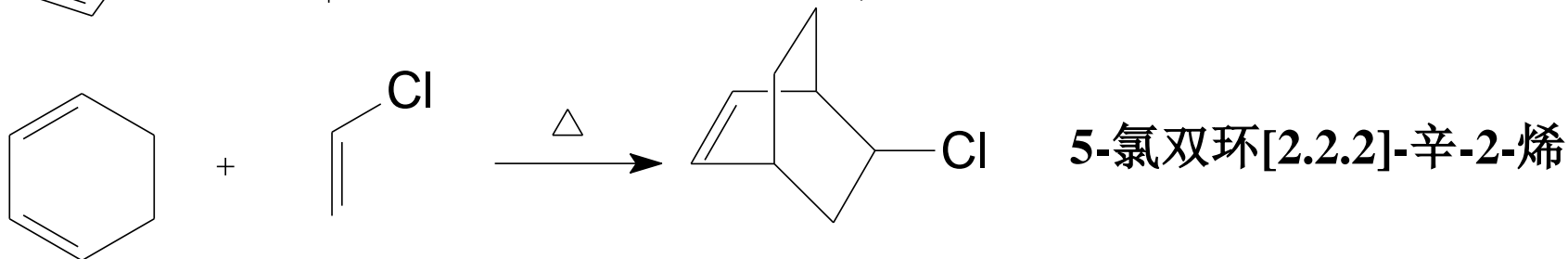
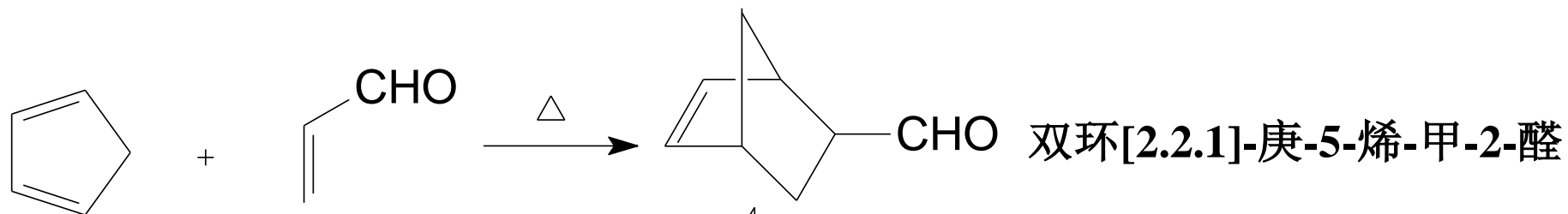


分子中只有一种氢被取代，产物单一，可用于合成。

中等和大环的烯能发生与开链烯烃类似的加成以及自由基取代反应。

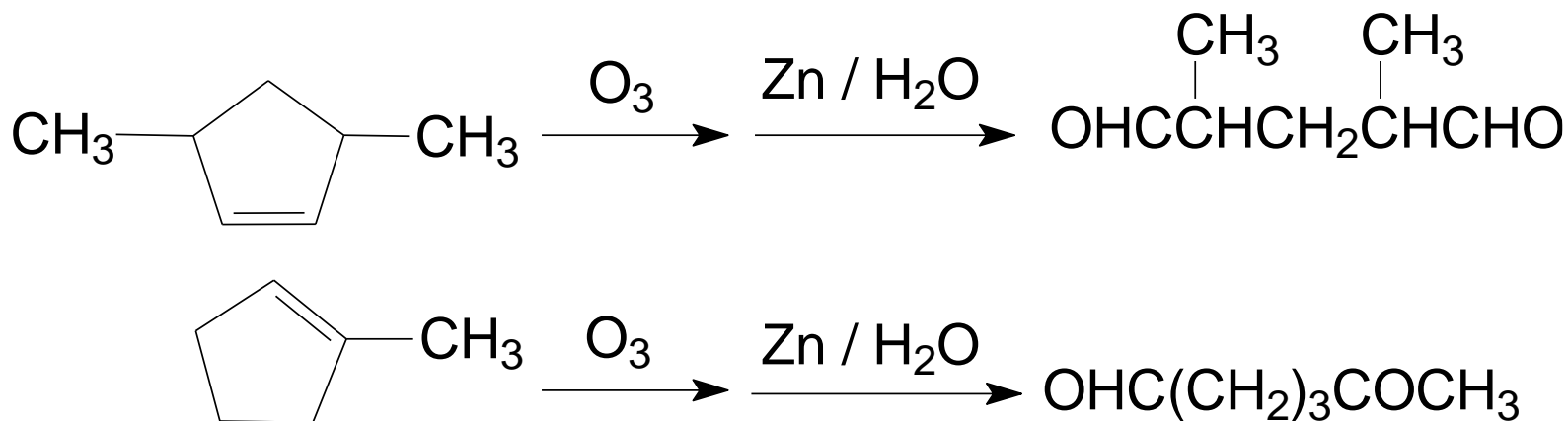


环状的共轭双烯也可以进行D-A反应，生成环状化合物



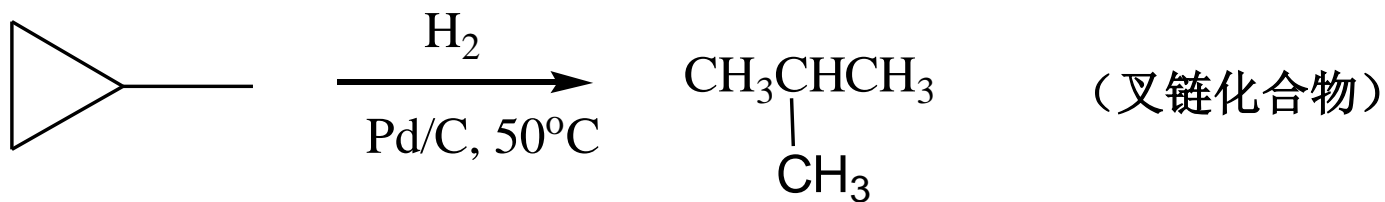
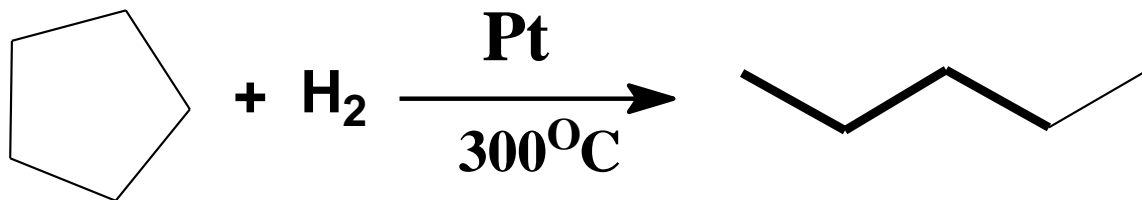
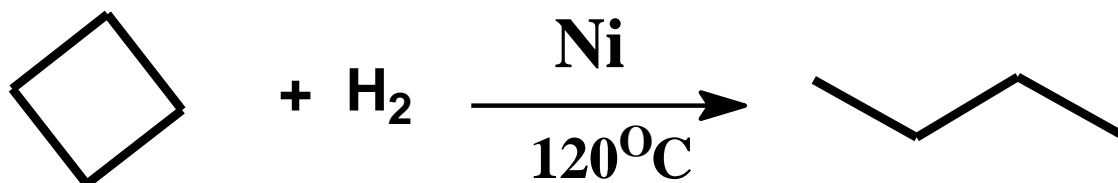
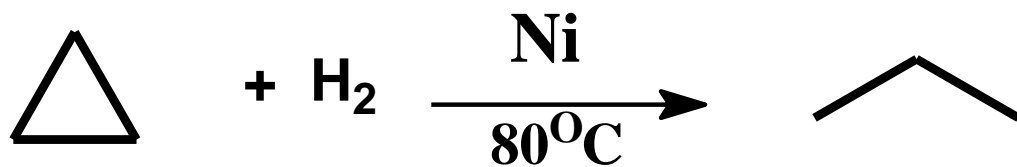


环烯可发生氧化，生成双官能团化合物。



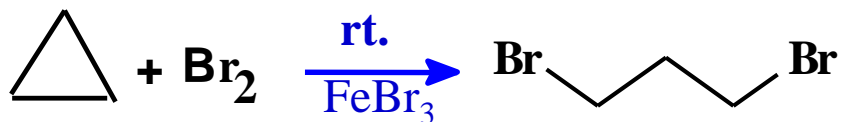
## 2、特殊性

三元、四元的小环化合物不稳定，易开环，具有和烯烃类似的性质。

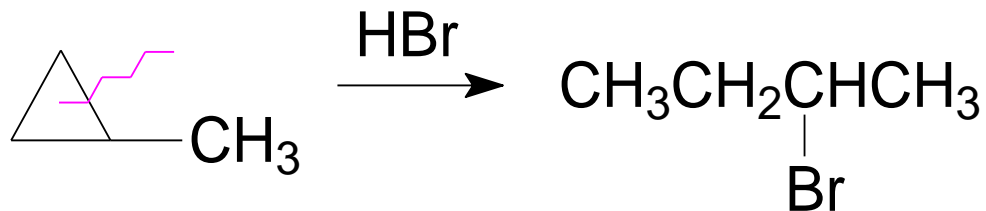
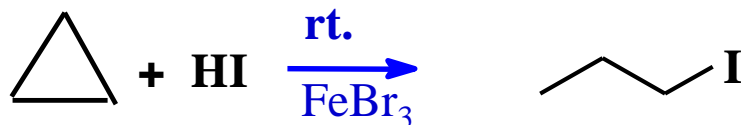


故环的稳定性顺序：五元环 > 四元环 > 三元环

加溴



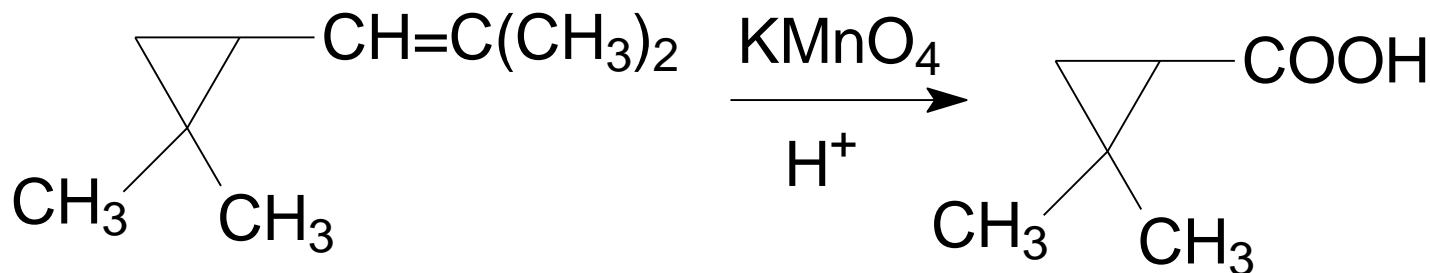
加氢碘酸



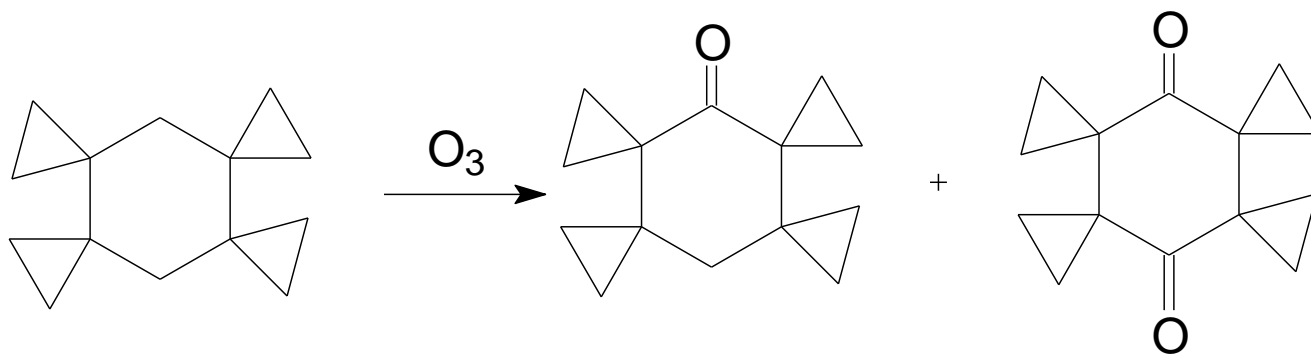
环丁烷比环丙烷稳定，在常温下不与HX或X<sub>2</sub>发生加成反应。

五元、六元环较稳定，不易开环。

环丙烷与烯烃即类似又有区别，它有抗氧化性，不使  $\text{KMnO}_4$  水溶液褪色，可用此性质区分环丙烷与烯烃。



环丙烷也不易臭氧化。



### 三. 环烷烃的结构与稳定性

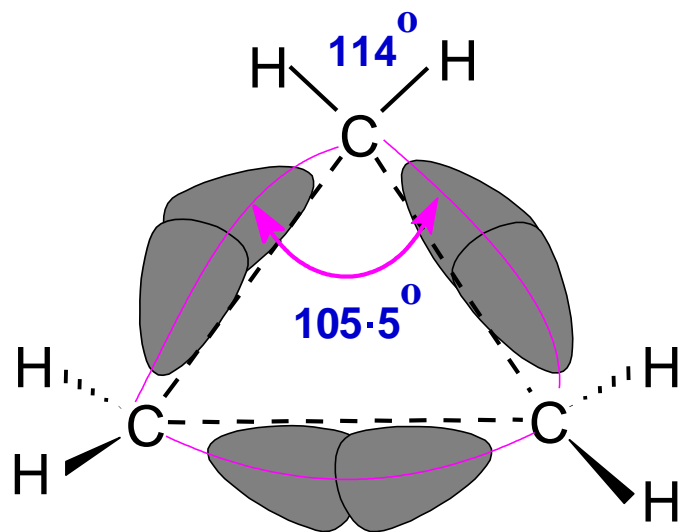
#### 1、环烷烃的结构

为什么小环化合物容易开环并且三元环比四元环更容易开环，而五元环、六元环相对稳定，五元以上的环不因环数增大而不稳定？

正常 $sp^3$ 杂化轨道之间的夹角为 $109^{\circ}28'$ 。(1885, Baeyer张力学说)

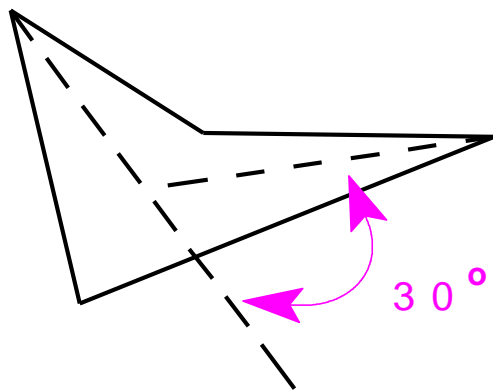
与正常键角偏差角度	<b><math>49.5^{\circ}</math></b>	<b><math>19.5^{\circ}</math></b>	<b><math>1.5^{\circ}</math></b>
环烷烃	三元环	四元环	五元环

## 环丙烷



近年来的研究表明，环丙烷 $sp^3$ 杂化的碳之间的碳碳 $\sigma$ 键的电子云重叠不在相连碳的轴线上，而在环外形成一个弯曲的键，使得碳碳 $\sigma$ 键象拉紧的弓一样而具有张力，具有此张力的环易开环，以恢复正常的键角，这种力就是**角张力**。

## 环丁烷

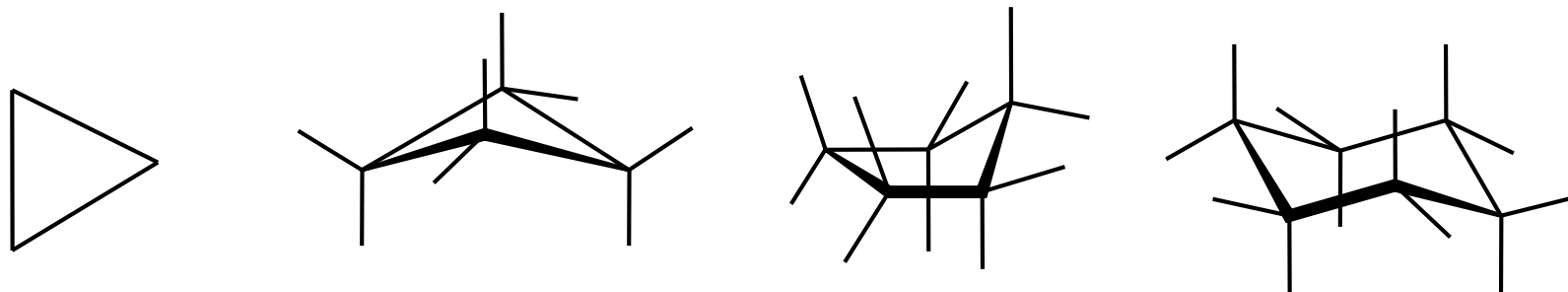


环丁烷的结构与环丙烷类似，分子中的原子轨道也是弯曲重叠，但弯曲程度不及环丙烷，**C-C-C键角约为111.5°**；角张力比环丙烷小，比环丙烷稍稳定。

电子衍射证明，环丁烷的四个碳不在同一平面上，两面之间的夹角约30°。

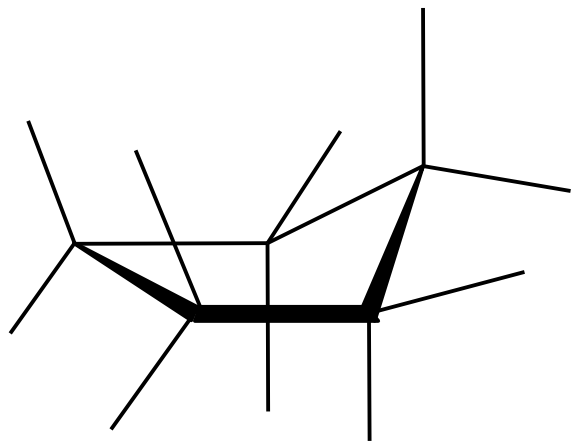
## 五元环以上的环烷烃

电子衍射表明，自环戊烷开始，由于成环的碳不在一平面内，C-C键间的夹角基本保持正常键角 $109^{\circ}28''$ ，得到最大程度的重叠，因而角张力很小，所以五元环以上的大环都是比较稳定的。

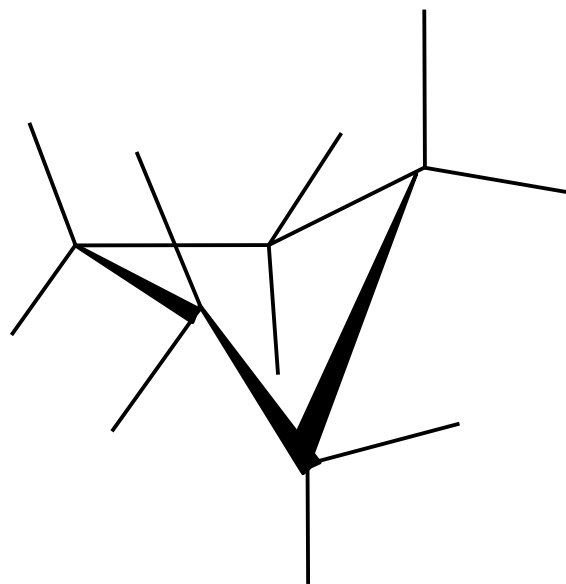




环戊烷的构象有两种，信封式和半椅式两种构象。信封式构象有一个碳原子，半椅式有两个碳原子位于环碳原子平面的外面（任意两个碳原子处于其余三个碳原子组成平面的外面）。信封式的构象比半椅式的稳定。



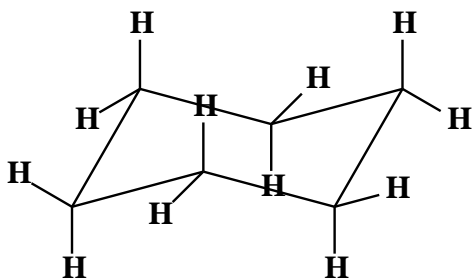
信封式(较稳定)



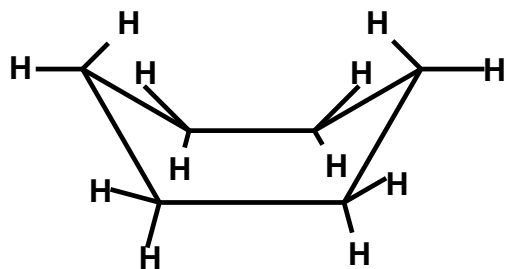
半椅式

环己烷有三种不同的空间排列方式：椅式、船式和扭船式。

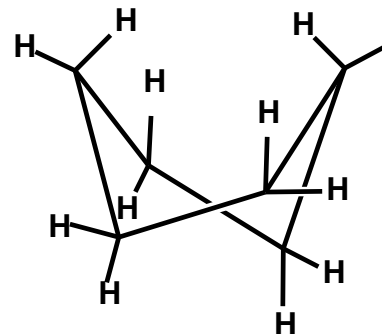
稳定性顺序：椅式 > 扭船式 > 船式



椅式



船式



扭船式

环烷烃的热化学实验—测定燃烧热的大小，也证明了不同环的稳定性不同。

**燃烧热**指一摩尔化合物完全燃烧生成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 时所放出的热量，它的大小反映出分子内能的高低。

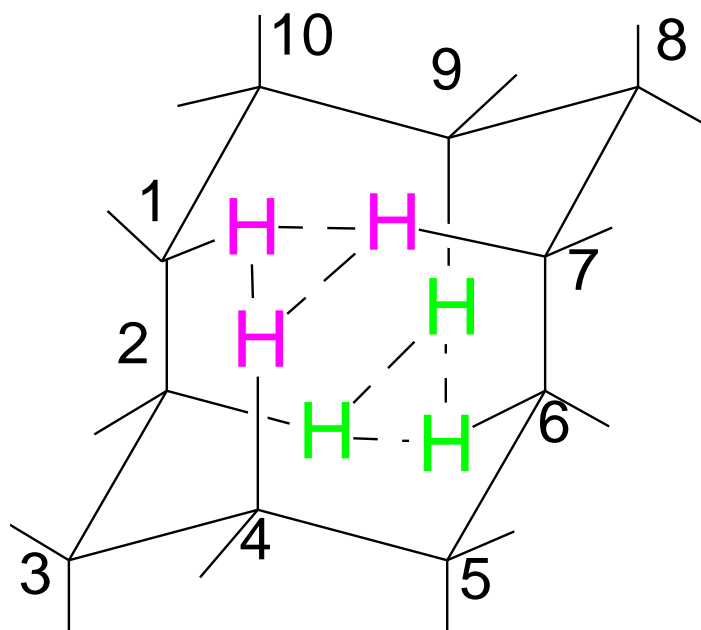
环烷烃的燃烧热和环张力数据见表5.1

由燃烧热数据可以看出，三元环、四元环的燃烧热远大于开链化合物的燃烧热，所以它们的内能较高，不稳定。

表5.1 环烷烃的燃烧热和环张力

名称	环大小	每个CH <sub>2</sub> 的燃烧热 (kJ/mol)	环张力 (kJ/mol)
环丙烷	3	697.5	115
环丁烷	4	686.2	110
环戊烷	5	664.0	27
环己烷	6	658.6	0
环庚烷	7	662.3	27
环辛烷	8	663.6	42
环壬烷	9	664.4	54
环癸烷	10	663.6	50
环十四烷	14	658.6	0
环十五烷	15	659.0	6
正烷烃		658.6	

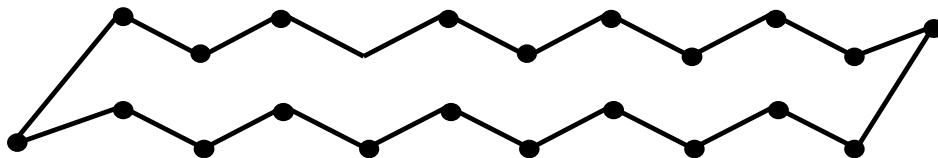
从环戊烷开始，直到中级环和大环，每个 $\text{CH}_2$ 的燃烧热差不多接近 $658.6\text{kJ/mol}$ ，说明它们的内能与开链的烷烃相近，是比较稳定的，不过中级环（7-11个碳的环）由于分子内氢较为拥挤，因此彼此间斥力较大，体系能量较高，稳定性比大环略差，因而合成时比较困难。



既然大环化合物稳定，为什么难于合成呢？

一个化合物难于合成并不意味着它是不稳定的。开链化合物闭合成环要求链的两端彼此接近到足以成键。环越大，合成它的链必须越长，链两端的基团碰在一起的几率就越小，往往得到分子间结合的产物。设想溶液浓度越低，分子间成键的机会越少，因此，人们往往在高度稀释的溶液中可成功合成大环化合物。

近年来制备的许多大环化合物经X-射线分析，分子呈皱折形，碳原子不在同一平面上，碳原子之间的键角接近正常键角，由两条平行碳链组成的无张力环。



环二十二碳烷

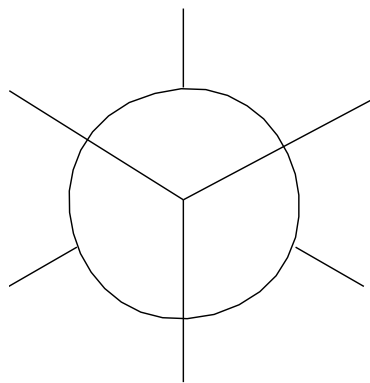
## 2、影响分子内能的张力

### (1) 角张力

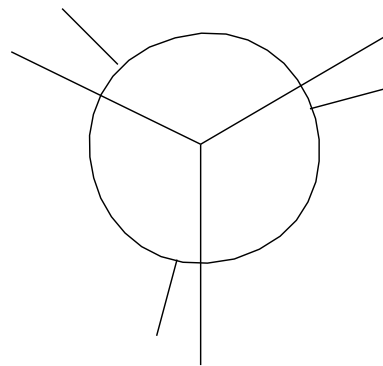
任何与正常键角的偏差都可造成张力，影响稳定性，这种影响称为角张力。

### (2) 扭转张力

在两个 $sp^3$ 杂化的碳原子之间，任何与稳定的构象交叉式的偏差都会使稳定性下降，此影响称为扭转张力。



交叉式



与交叉式有偏差，  
有扭转张力

### (3) 空间张力（范德华张力）

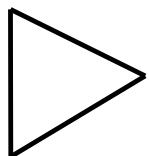
非成键原子或基团间，相距如大于范德华半径之和则将发生范德华引力；如小于范德华半径之和，则产生斥力，引起不稳定，此影响称为空间张力。

### (4) 偶极作用力

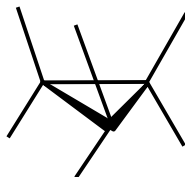
非成键原子或基团之间的偶极相吸与相斥，以及氢键都会影响稳定性。



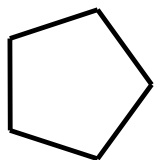
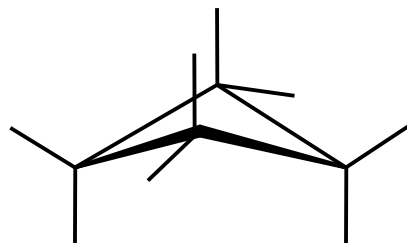
## 四、脂环烃的构象



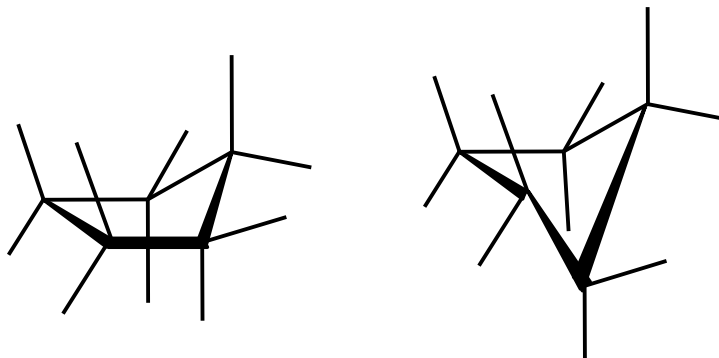
环丙烷



环丁烷



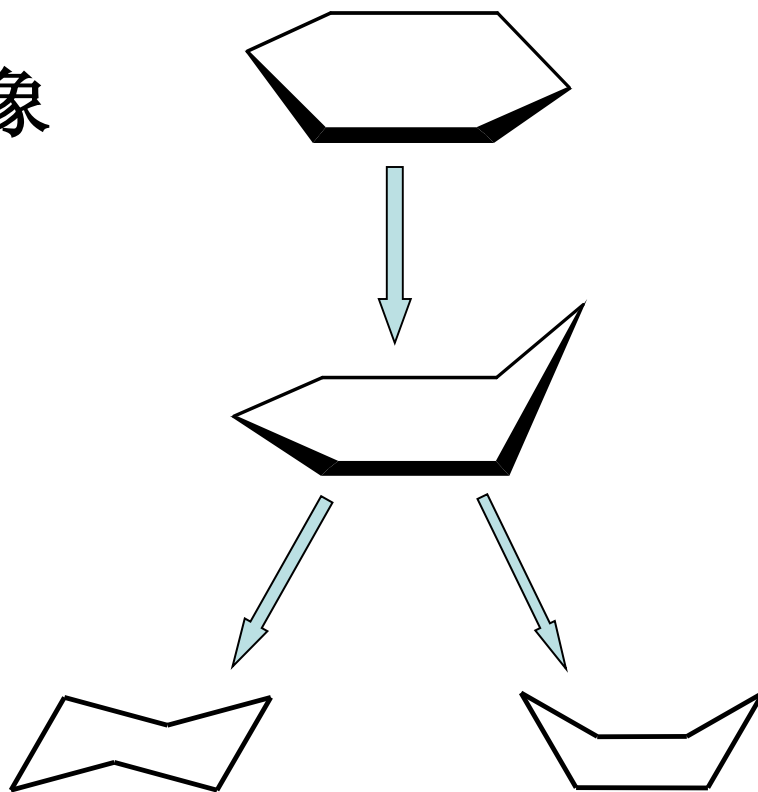
环戊烷



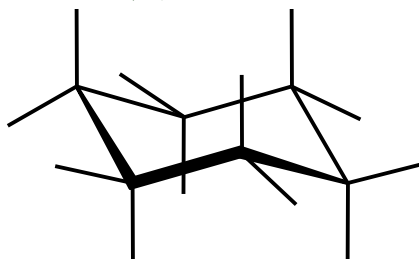
# 环己烷及其衍生物的构象

## 1. 环己烷的构象

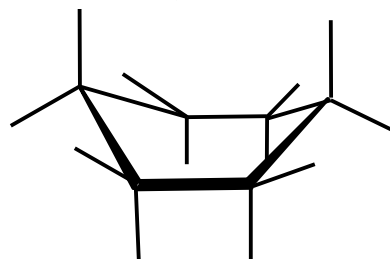
极端构象:



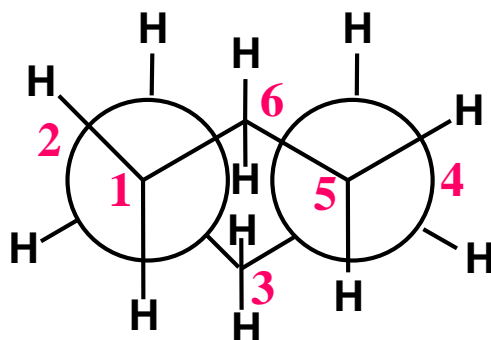
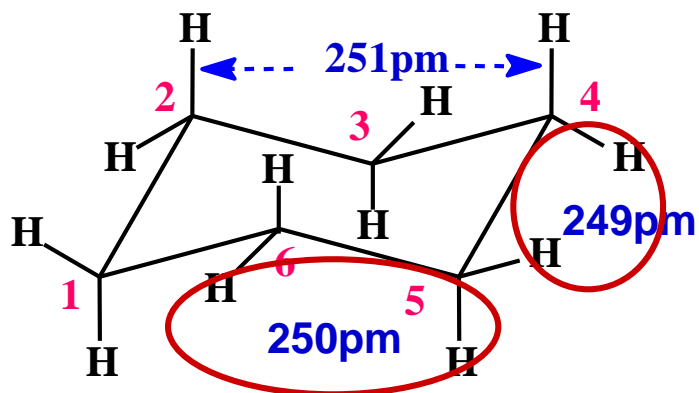
椅式



船式

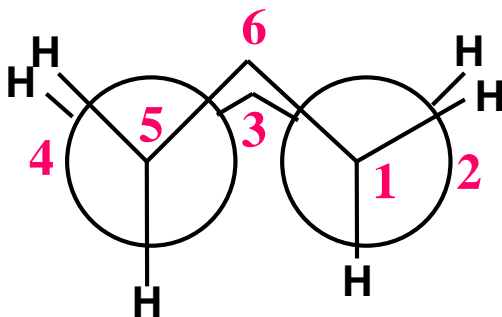
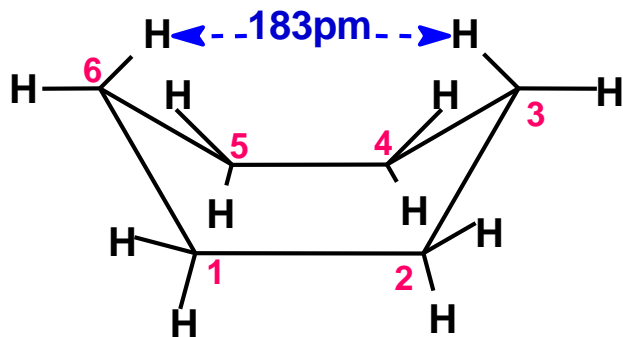


# 椅式构象



- 不存在：  
空间张力；  
偶极张力；  
扭转张力；  
角张力。

# 船式构象



- 存在：  
空间张力；  
扭转张力；

稳定性：环己烷椅式构象 > 环己烷船式构象

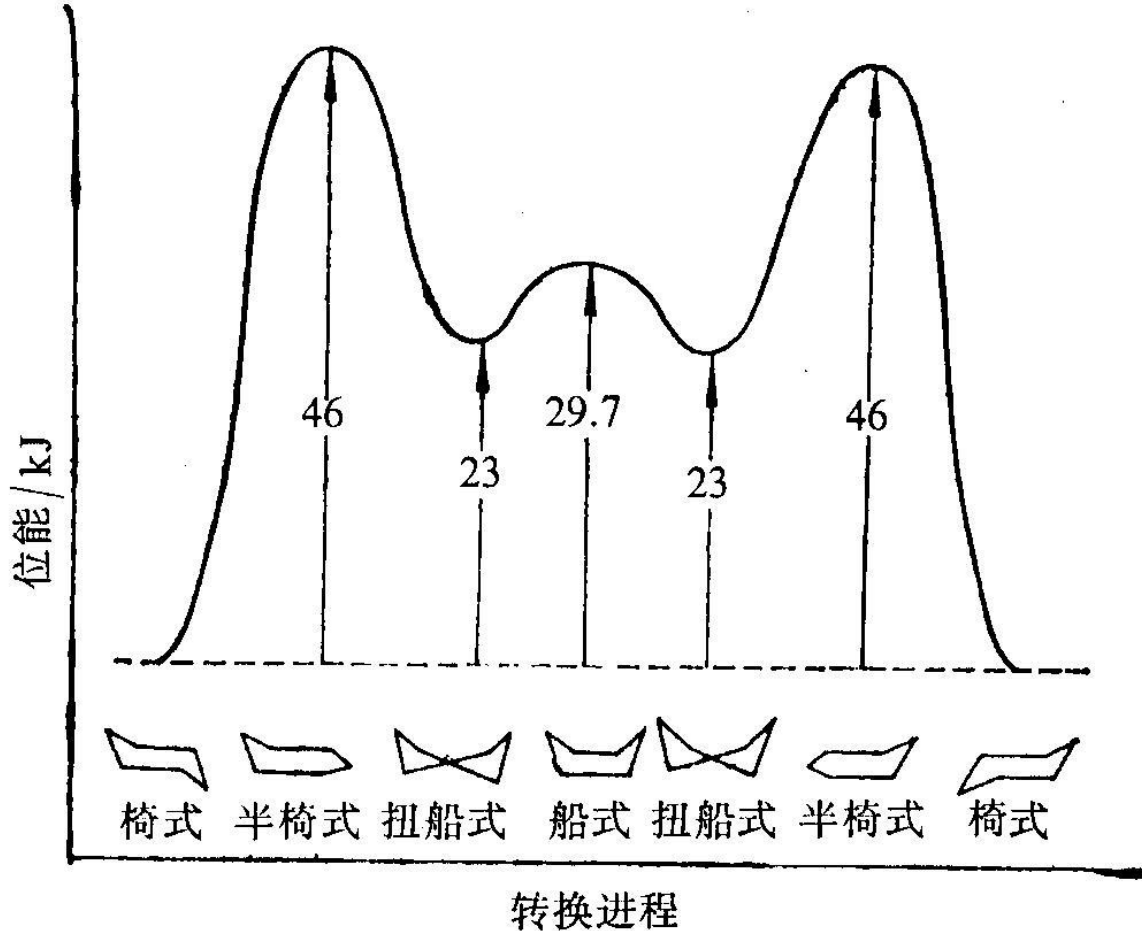
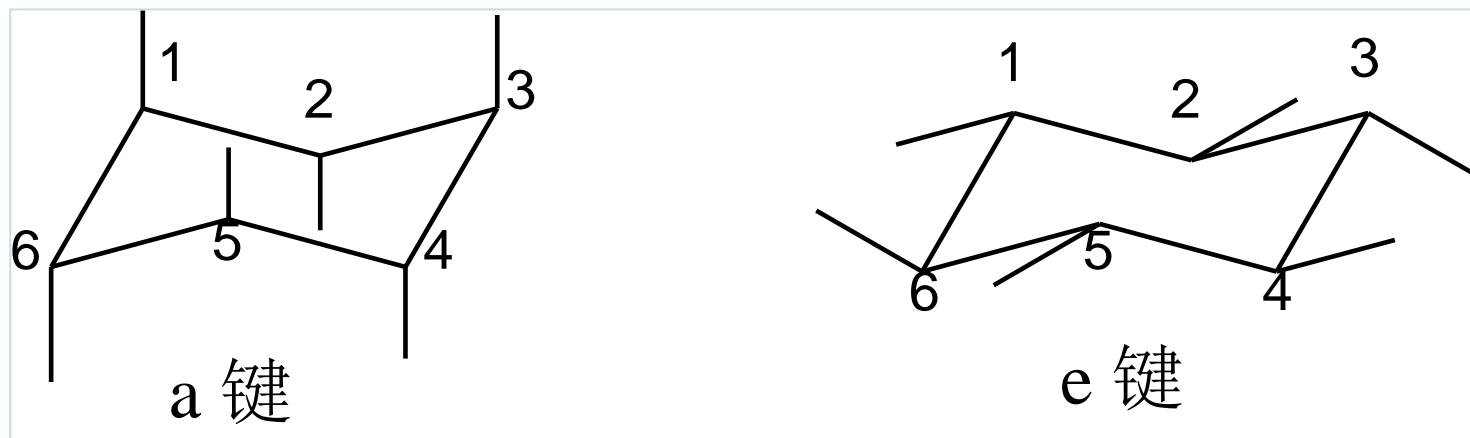


图 2-9 环己烷由椅式转换为船式过程中位能的变化

一种椅式翻转  
为另一种椅式  
的过程经历了  
半椅式、扭船  
式和船式构象。

室温下分子的热运动即可导致构象的迅速翻转，由一种椅式构象转化为另一种椅式构象，虽然经历了众多的中间构象，但椅式构象最稳定，所以整个平衡中，椅式构象为优势构象，占99.9%以上，它与扭船式的比值是10000:1。

## 椅式构象特点



**a键：直立键**  
**(axial bonds)**

**e键：平伏键**  
**(equatorial bonds)**

椅式构象中，**C1**，**C3**，**C5**三个碳在同一平面上，**C2**，**C4**，**C6**三个碳在同一平面上，两个平面之间间距**50pm**。

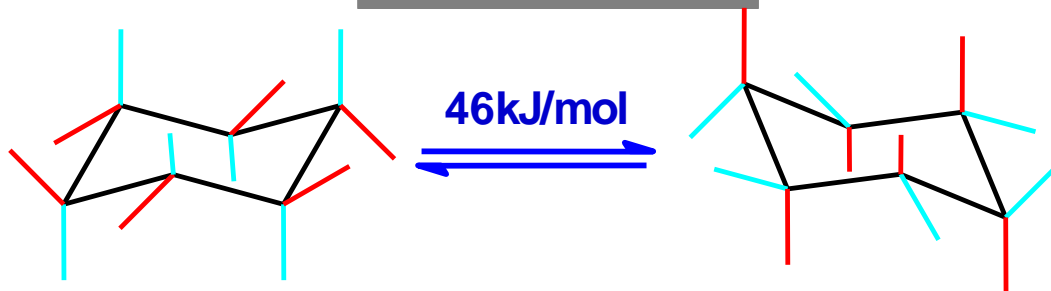
环己烷的12个C-H键分为两组：

一组与分子的中心轴平行，叫直立键或a键，

一组与直立键成 $109^{\circ}28''$ 的角，叫平伏键或e键；

- 6个C-H键在平面上方，6个C-H键在平面下方；
- 相邻碳上的a键或e键处于反位，相间的处于顺位；
- 与a键相连的氢之间距离比与e键相连的氢之间距离近；
- 每个碳上两个氢，一个在a键，一个在e键，可以通过环的翻转而互换。

# 构象翻转



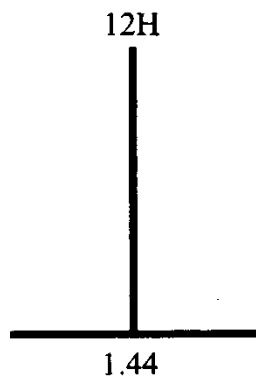
a 键可转换成 e 键，e 键也可转换成 a 键；

环上原子或基团的空间相对关系随之改变。

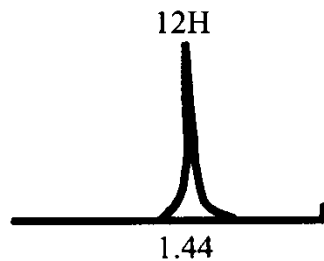
逆转证明：NMR显示环己烷中12个H的信号来证实。

常温下，只有一个信号， $\delta=1.44$ ； $-66.7^\circ\text{C}$ ，峰开始分裂；

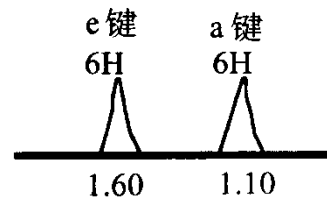
$-110^\circ\text{C}$ ，两组峰 $\delta=1.60$ （e键，6H）， $\delta=1.10$ （a键，6H）构象可以完全冻结。



迅速转换  
室温



聚 结  
 $-66.7^\circ\text{C}$



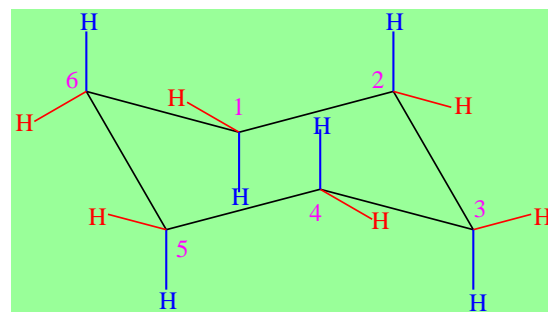
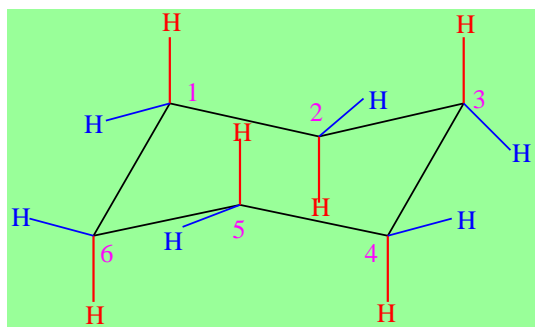
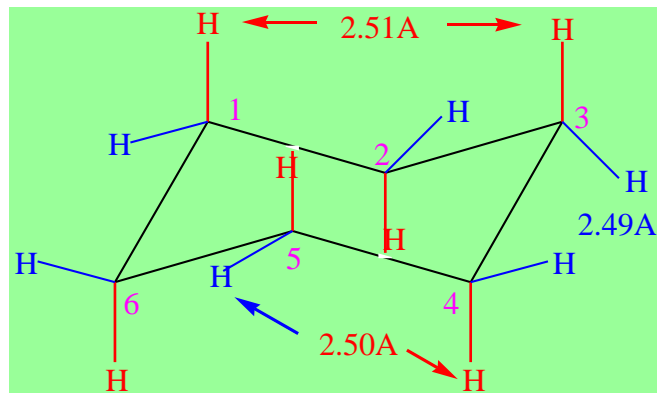
$-110^\circ\text{C}$

# 环己烷椅式构象 (Chair Form) 的特点

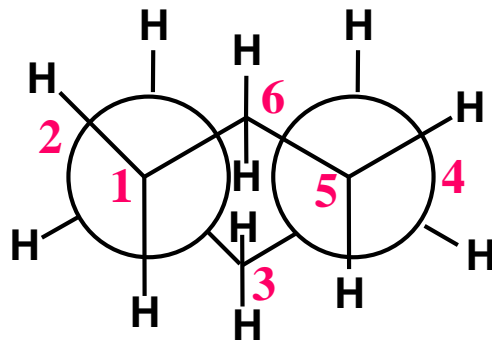
\*1. 有6个a (axial) 键，有6个e (equatorial) 键。  
(已为 $^1\text{H}$  NMR 证明)

\*2. 有 $C_3$ 对称轴。(过中心，垂直于1,3,5平面和2,4,6平面，两平面间距50pm)

\*3. 可以发生构象翻转。(K= $10^4$ - $10^5$ /秒)



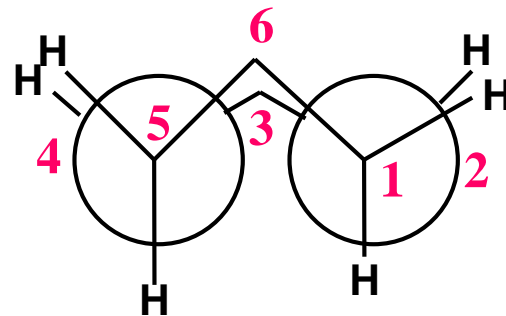
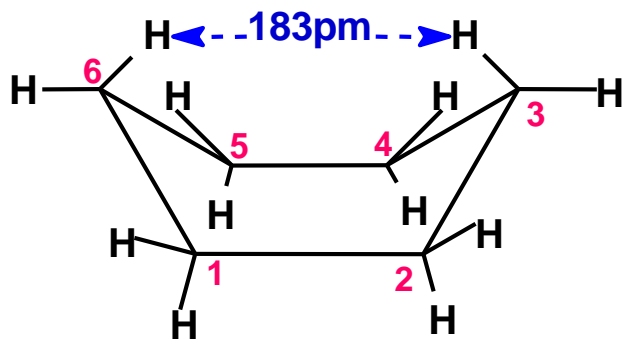
\*4. 环中相邻两个碳原子均为邻交叉。



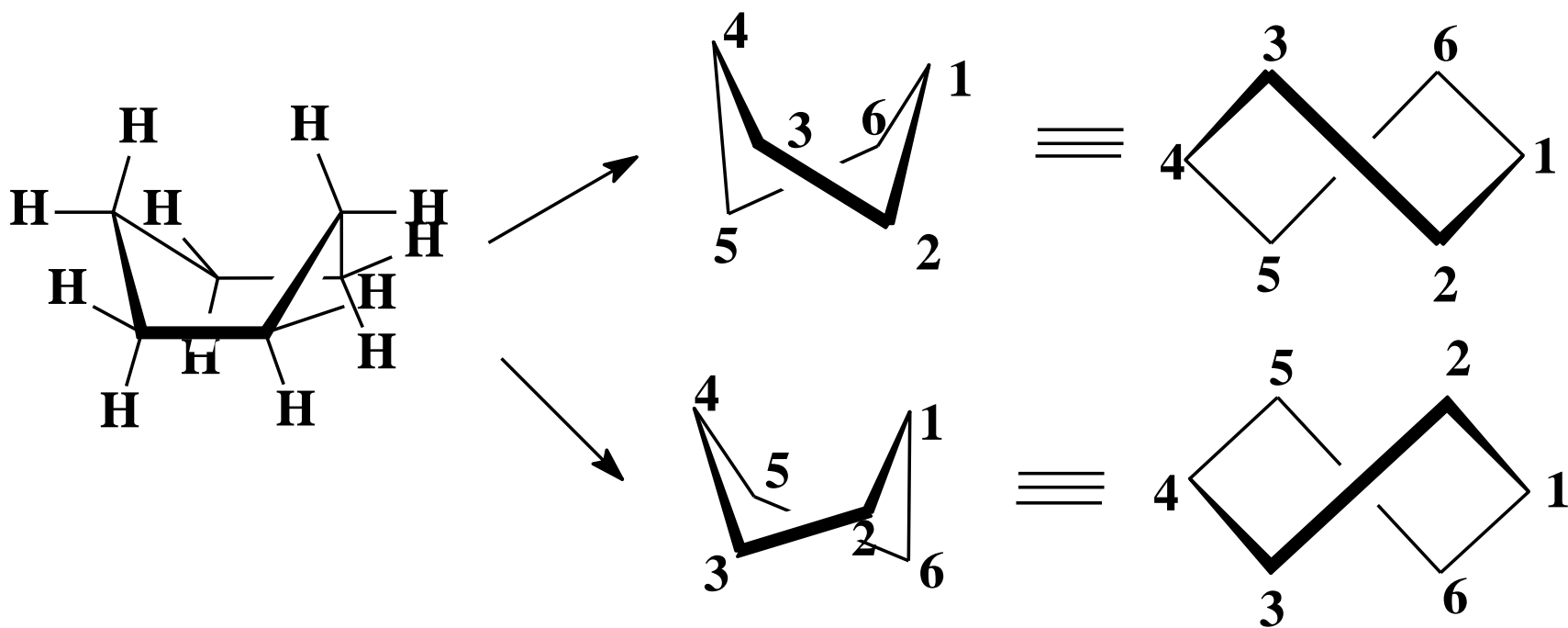


## 环己烷船式构象(Boat form)的特点

- 1,2,4,5四个碳原子在同一平面，3,6碳原子在这一平面的上方。
- 1,2和4,5 处于全重叠；  
1,6、5,6、2,3、3,4 处于邻位交叉。

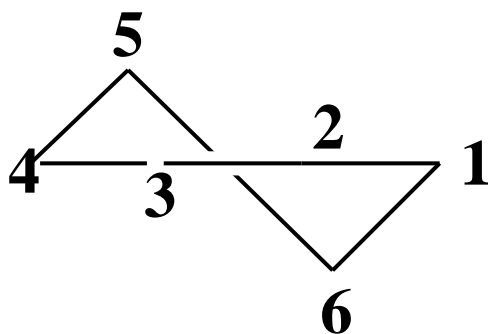


## 环己烷的扭船式(Twist Boat Form)构象特点

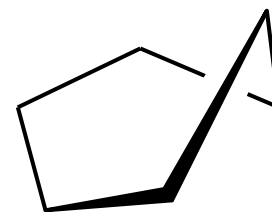


在扭船式构象中，所有的扭转角都是 $30^\circ$ 。

## 环己烷的半椅式构象



三个全重叠  
三个邻交叉

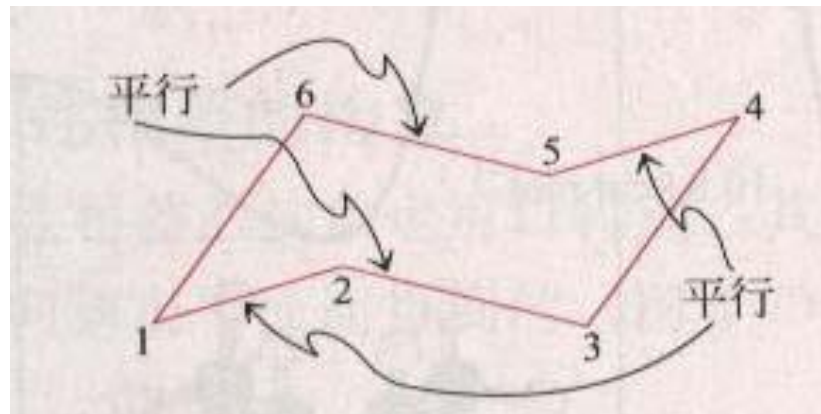


四个全重叠  
两个邻交叉

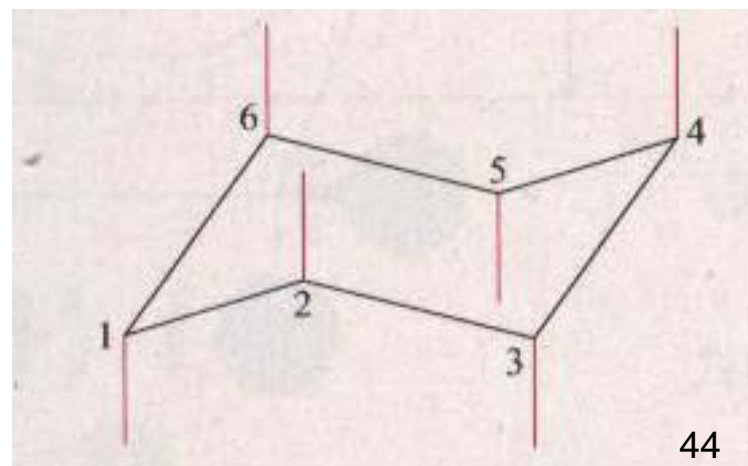
半椅式构象是用分子力学计算过渡态的几何形象时提出的。

# 如何画环己烷的椅式构象

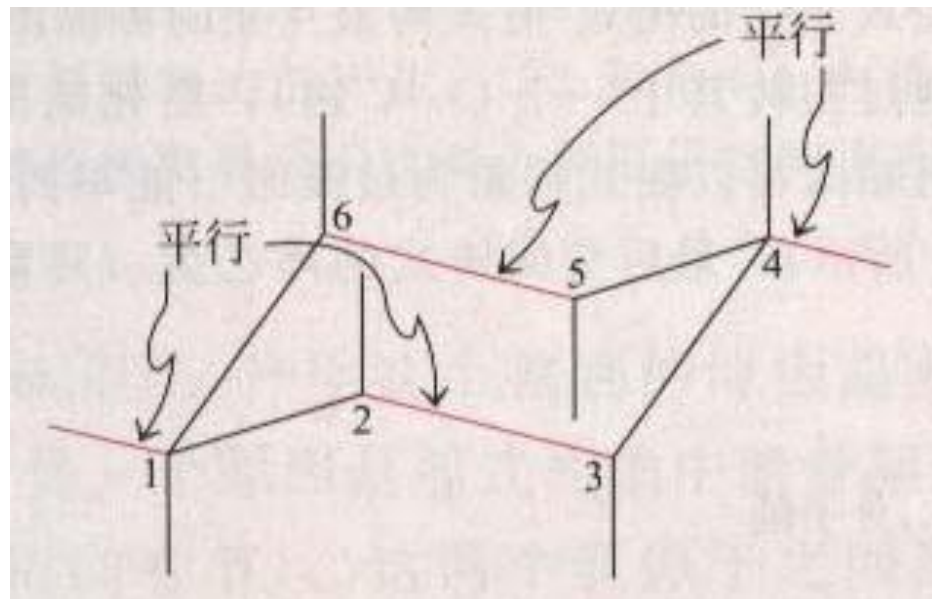
1、画环己烷的椅式构象时，将C2和C3原子置于C5和C6下方稍偏右处。左端位的C1指向下方，右端位C4指向上方。理想状态下，C1-C6键与C3-C4键，C2-C3键与C5-C6键，C1-C2键与C4-C5键是相互平行的。



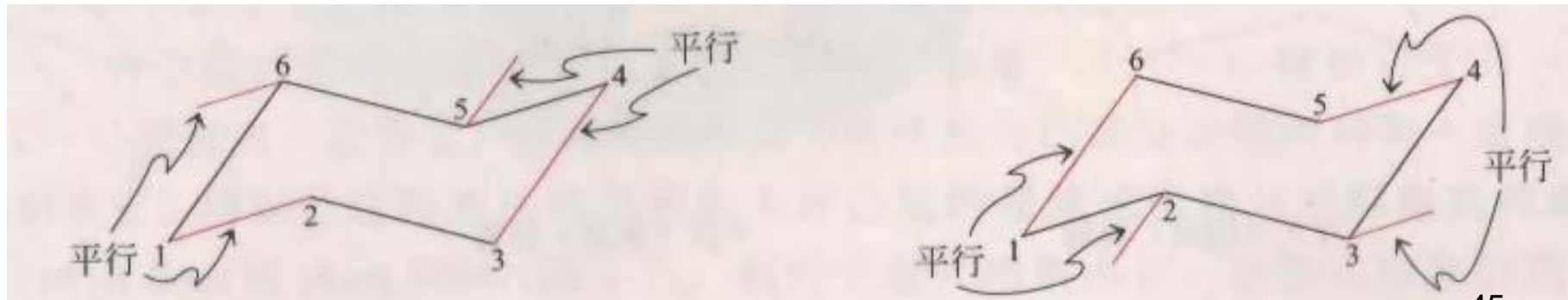
2、用垂直的线段表示直立键，C1，C3，C5上的键指向下方；C2，C4，C6上的键指向上方。即直立键依次交替指向上方或下方。



3、画出C1, C4上的平伏键, C1上的平伏键朝上, 与C2-C3形成的键平行, C4上的平伏键朝下, 与C5-6形成的键平行, 它们都与水平方向呈一个很小的角度。



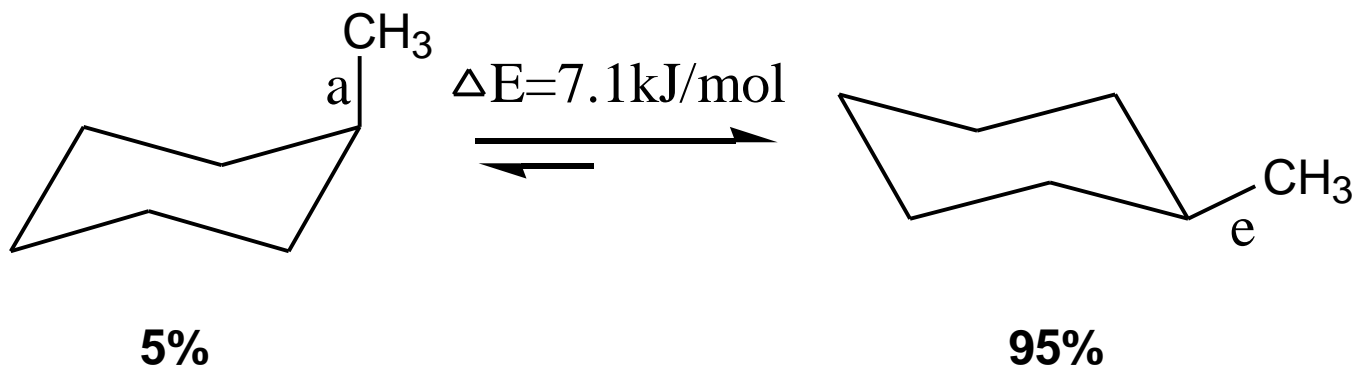
4、在C2, C3, C5, C6上画出剩下的平伏键, 使它们平行于隔开一个的C-C键。



## 2. 取代环己烷的构象

### 1) 一取代环己烷的构象

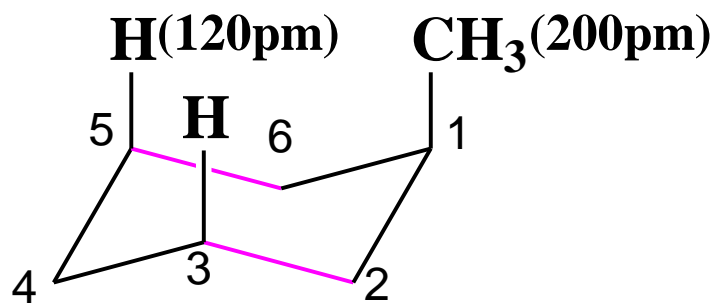
#### 1-甲基环己烷



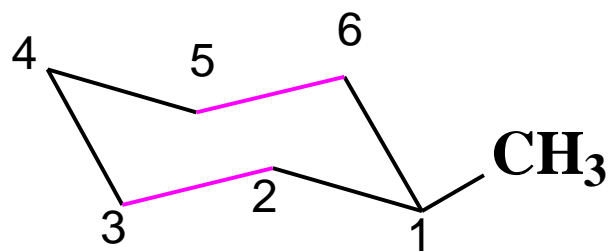
平衡有利于- $\text{CH}_3$ 处于e键的构象(优势构象)。

平伏键甲基环己烷比直立键稳定：**7.1 kJ/mol**

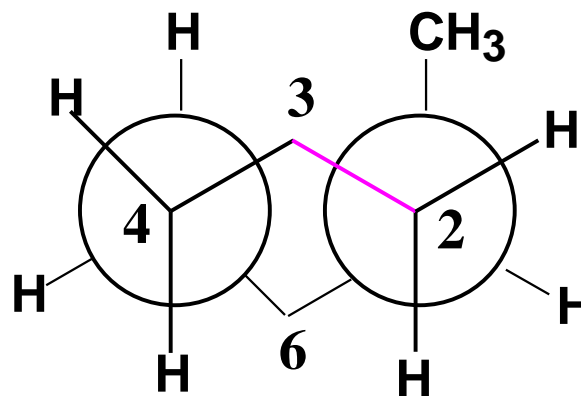
# [构象分析]



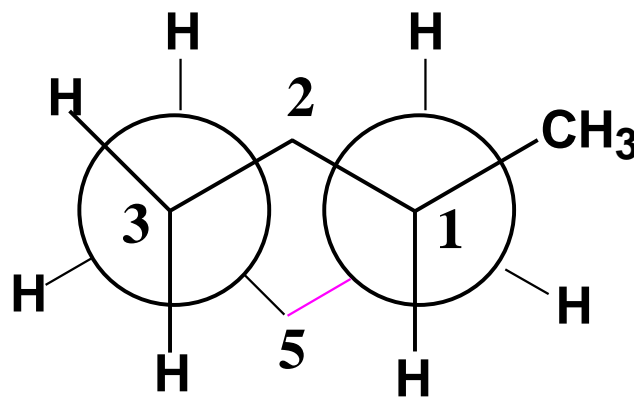
空间张力



无空间张力

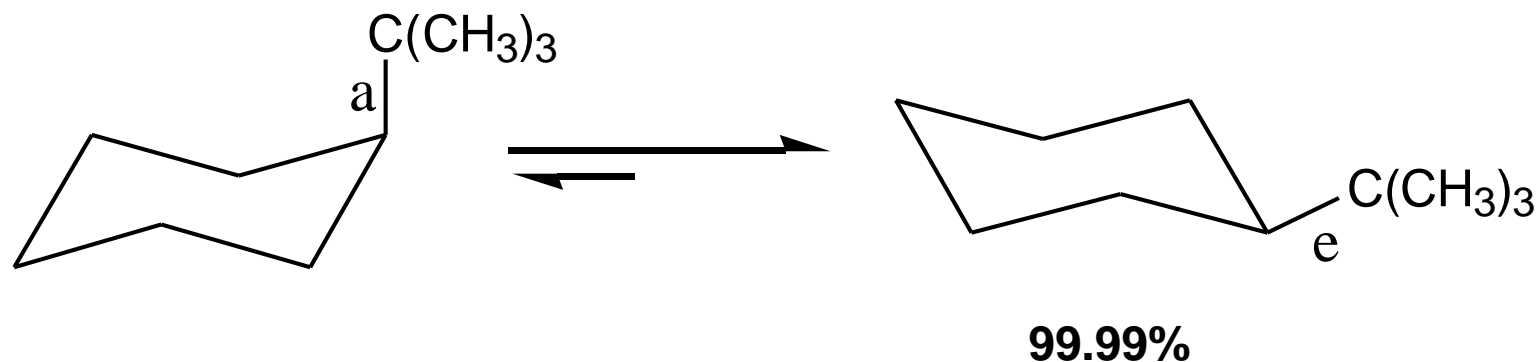
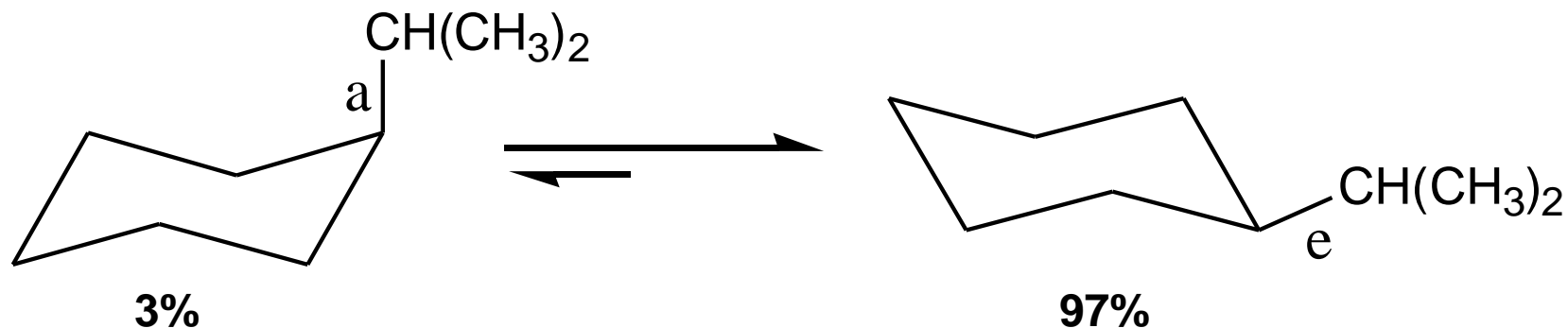


邻交叉型 (扭转张力)



对交叉型

## 取代基大小影响



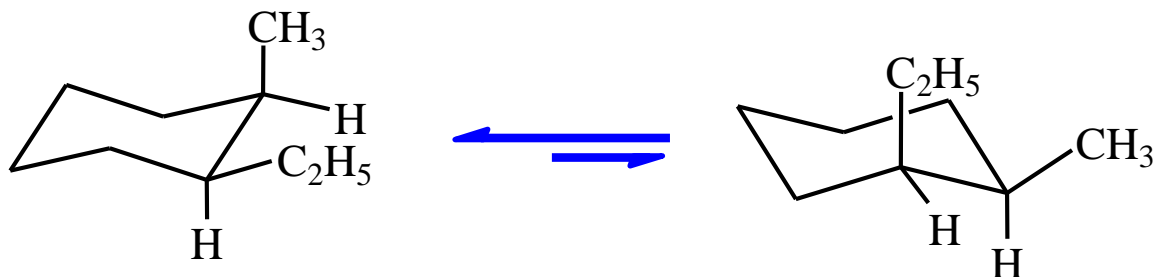
一取代环己烷，取代基处于e键的构象为优势构象；  
取代基的空间体积越大，优势越明显。



## 2) 二取代环己烷的构象

### 1,2-二取代环己烷

顺式取代

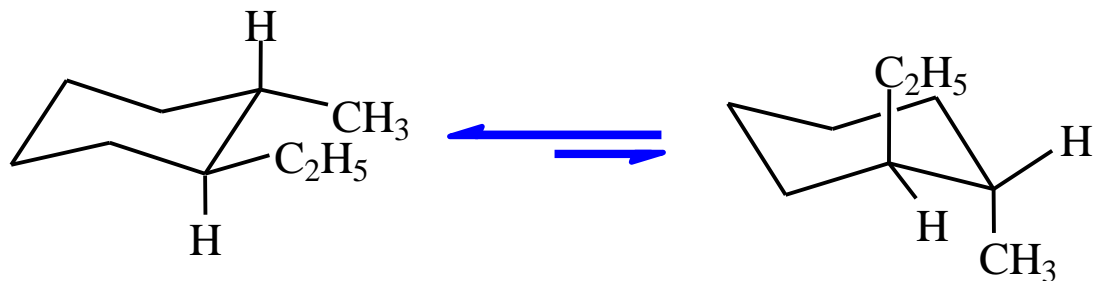


构象所占比例： 主

次

顺式取代以大基团处于平伏键构象为优势构象！

反式取代



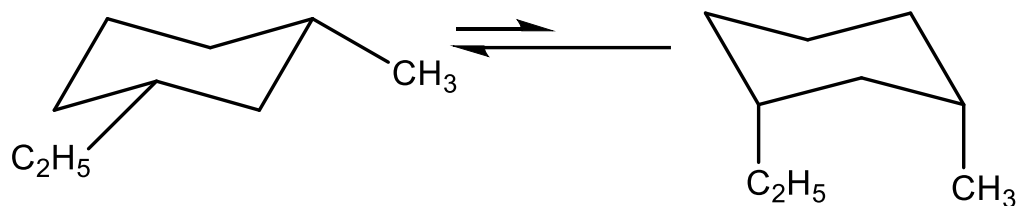
构象所占比例： 主

次

反式取代以两个基团都处于平伏键构象为优势构象！

# 1,3-二取代环己烷

## 顺式取代

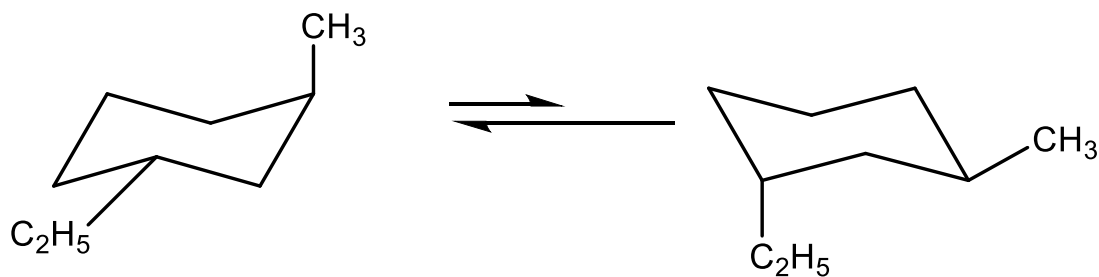


构象所占比例：主

次

顺式取代以两个基团都处于平伏键构象为优势构象！

## 反式取代

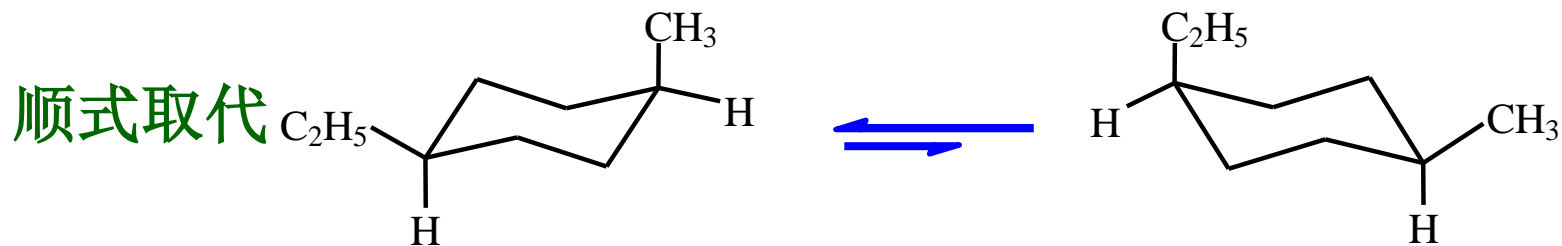


构象所占比例：主

次

反式取代以大基团处于平伏键构象为优势构象！

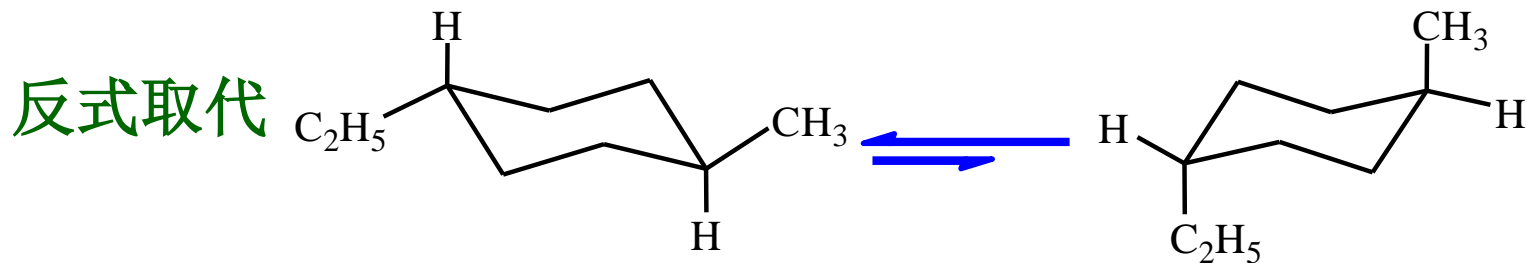
# 1,4-二取代环己烷



构象所占比例： 主

次

顺式取代以大基团处于平伏键构象为优势构象！



构象所占比例： 主

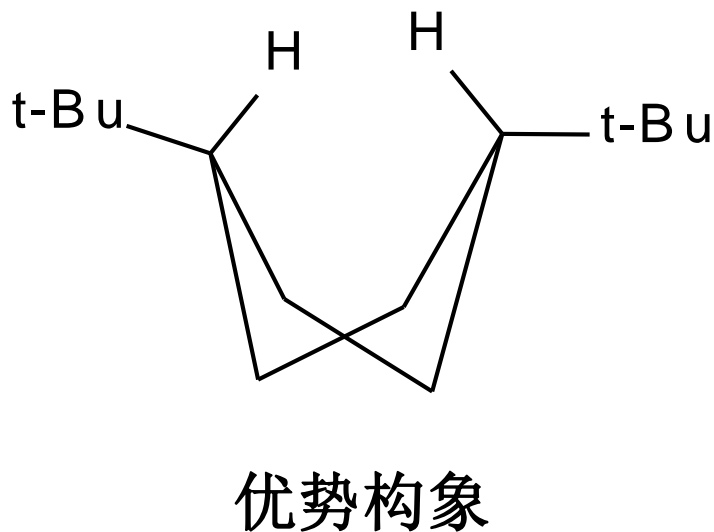
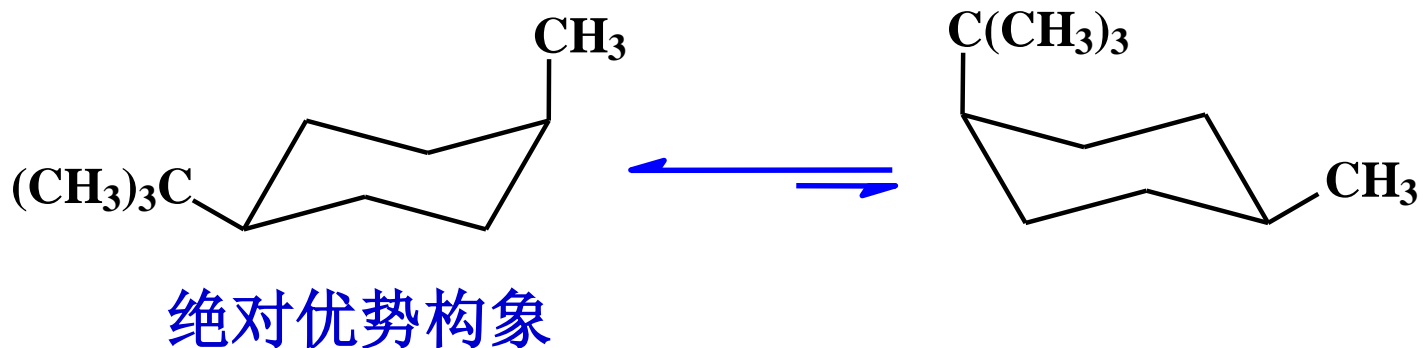
次

反式取代以两个基团都处于平伏键构象为优势构象！

## 环构象分析的一般规律:

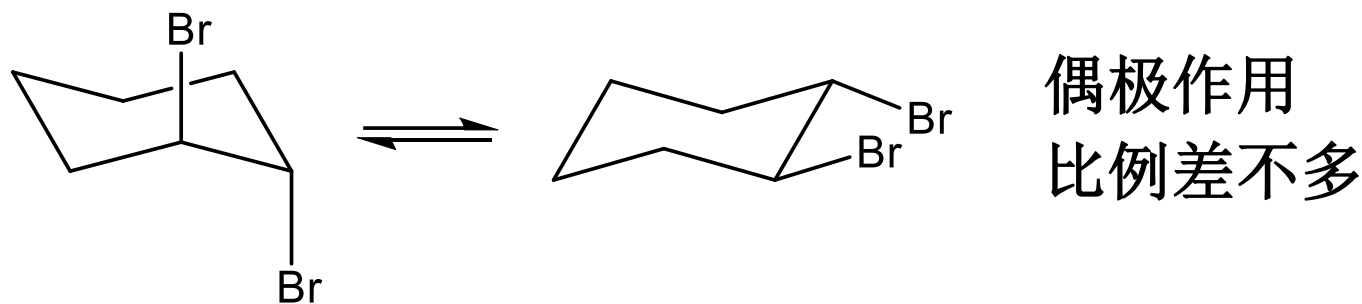
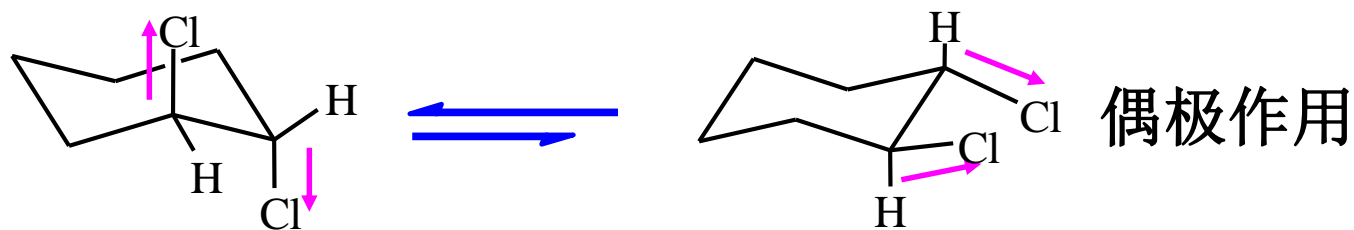
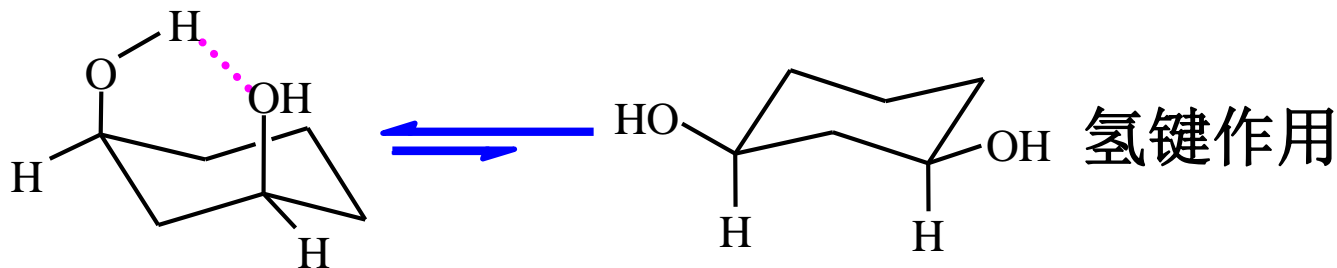
- A. 环己烷的烷基取代物最稳定的构象是e-取代基最多的构象;
- B. 环上有不同烷基时,体积大的取代基在e-键上的构象最稳定。

## 大体积取代基的特殊性



顺-1, 4-二叔丁基环己烷，两个取代基只能一个占a键，一个占e键，但这样造成的张力太大，就迫使环本身发生扭转，变成扭船式构象这样两个大的基团都占据近似的e键。

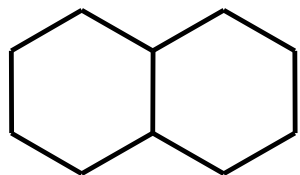
# 极性取代基间的相互作用



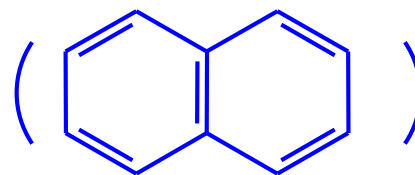
对于非烷基取代的1,2与1,3-二取代环己烷，在分析构象稳定性时，还要考虑两个极性基团间的相互作用！

## 五. 多脂环化合物构象

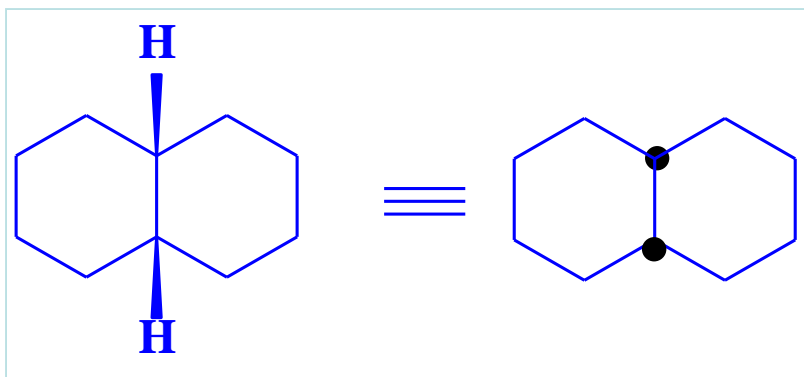
### 1、十氢化萘的构象



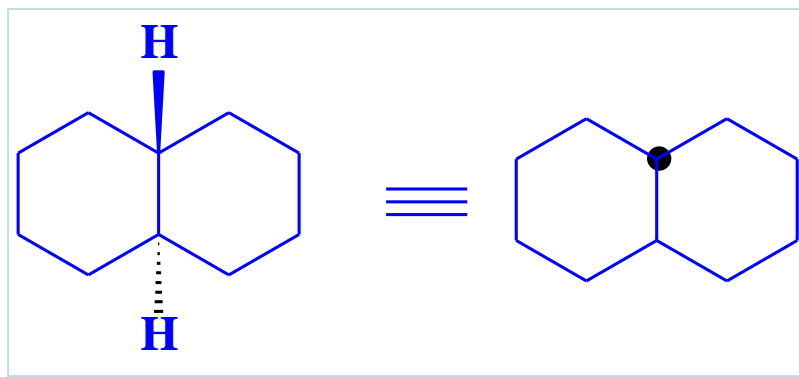
二环[4.4.0]癸烷



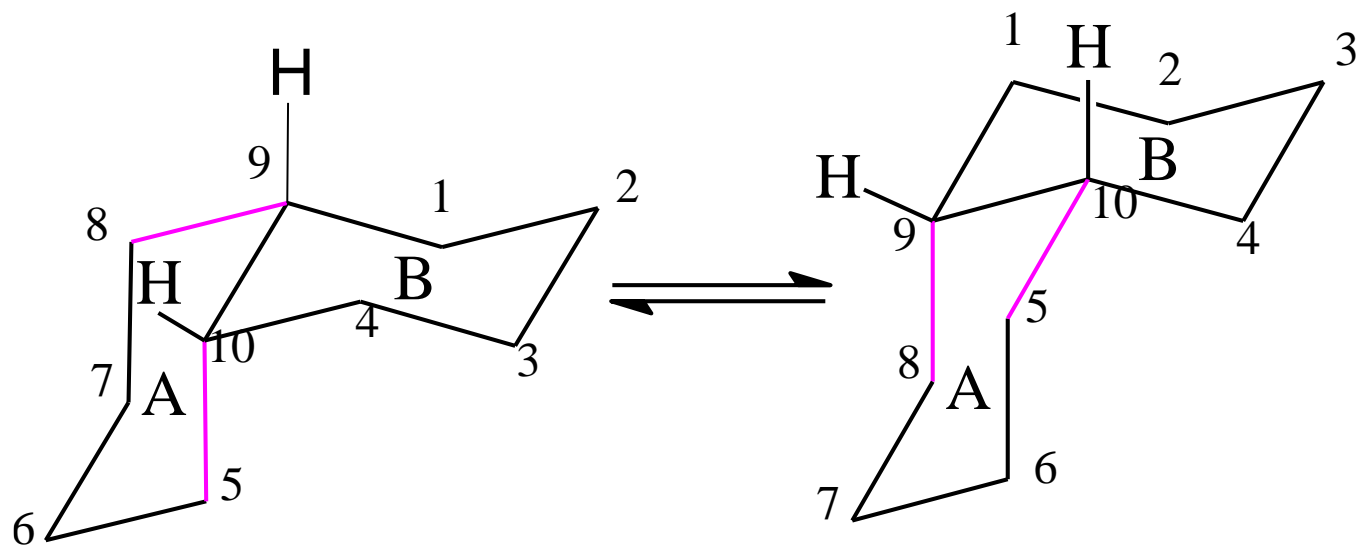
顺式



反式



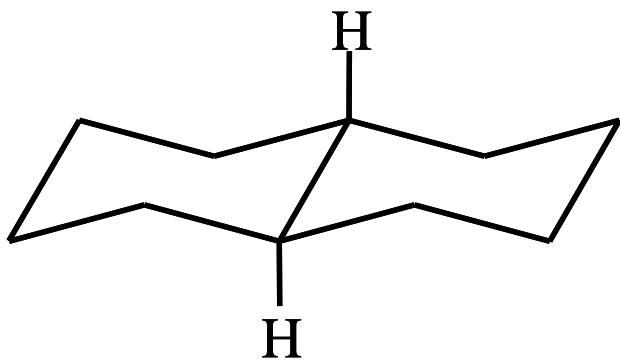
十氢萘分子中一个环可当作另一环的取代基，在顺式中，一个是e型，另一个是a型，



顺式十氢萘存在转环作用，有构象异构体；

顺式十氢萘是e, a稠合的，转环以后变成a, e稠合，不会造成环的破裂。



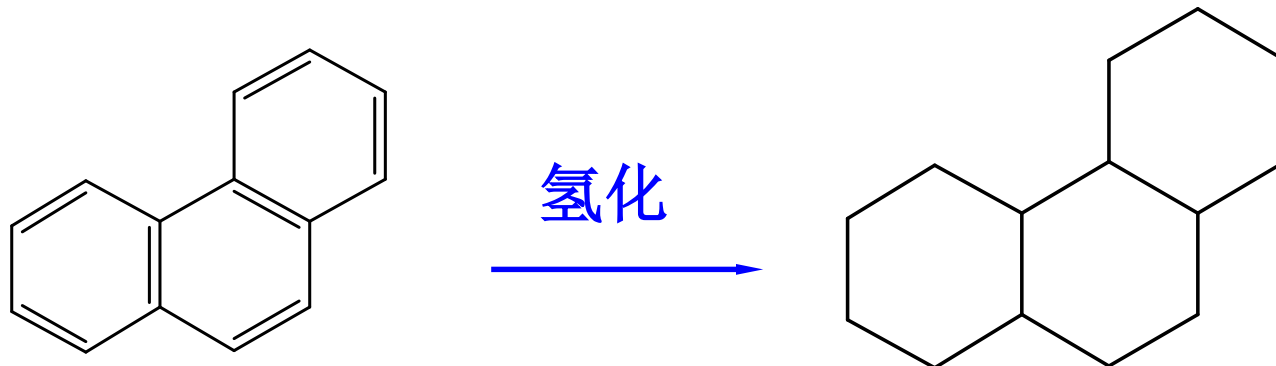


在反式中两个取代基都是e型, 故反式比顺式稳定;

反式无转环现象。

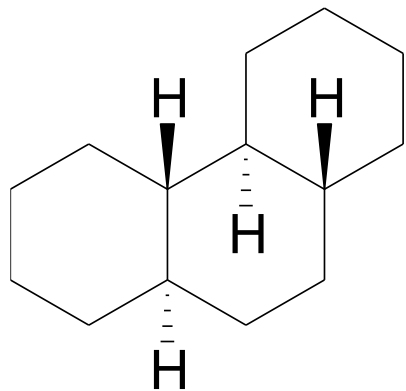
反式十氢萘是e, e稠合的, 其中一个环己烷若发生转环作用, e键变成a键, 由于相邻两个碳上的a键空间取向相反, 并互成 $180^\circ$ 这必然导致另一环己烷的破坏, 而环的破裂需要较高的能量, 在一般情况下不能实现, 所以反式十氢萘的a键和e键是相对固定的, 无转环现象。

## 2. 全氢化菲环体系构象

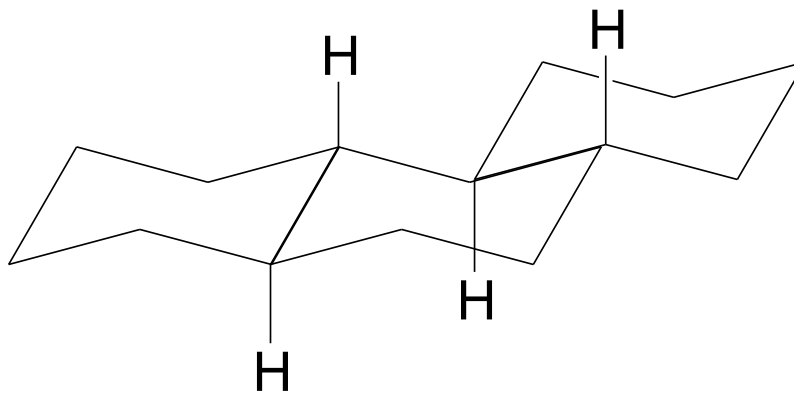


多环化合物中，椅式数目多的化合物是稳定的，推测多环化合物的稳定性时，依据**两个规律**：

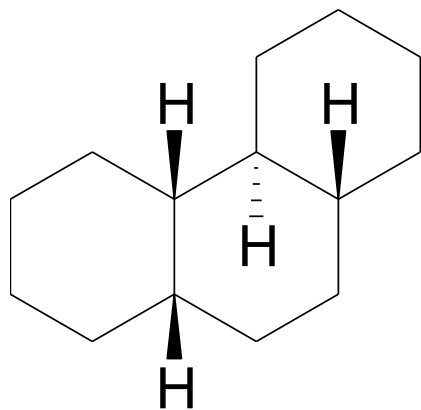
- 1、椅式构象比船式构象稳定；
- 2、取代基在e键多的构象稳定；



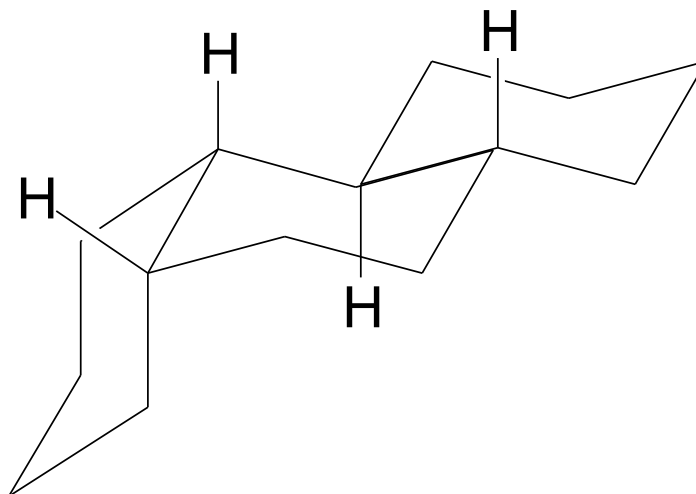
反，反，反-异构体



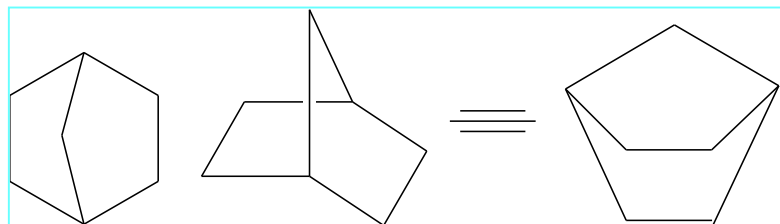
稳定



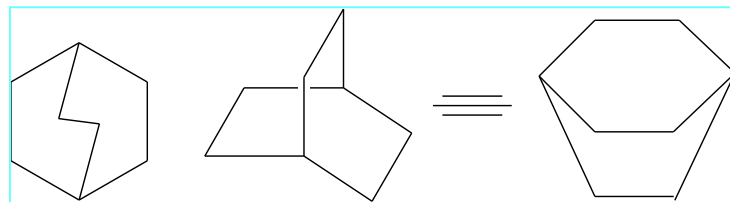
顺，反，反-异构体



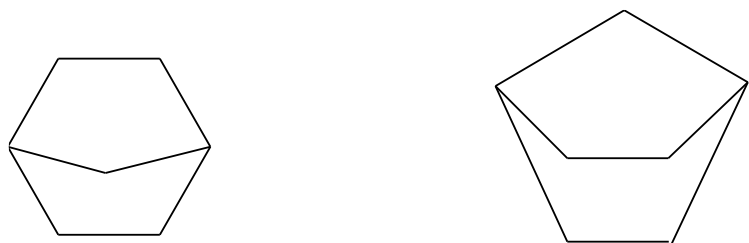
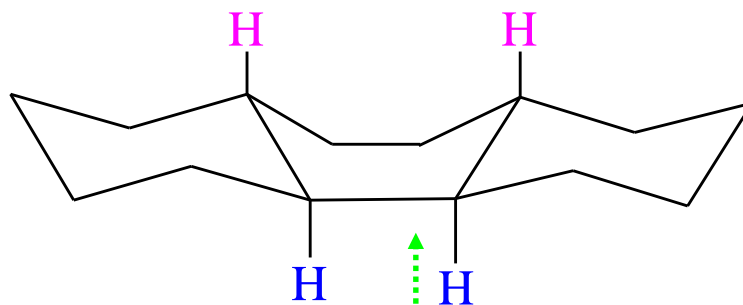
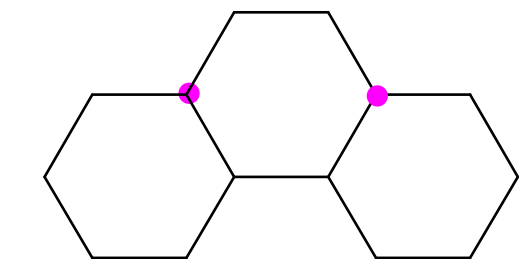
一般说来，在多环化合物中，椅式结构比船式结构稳定，但也不是绝对的，也存在例外。



二环[2.2.1]庚烷

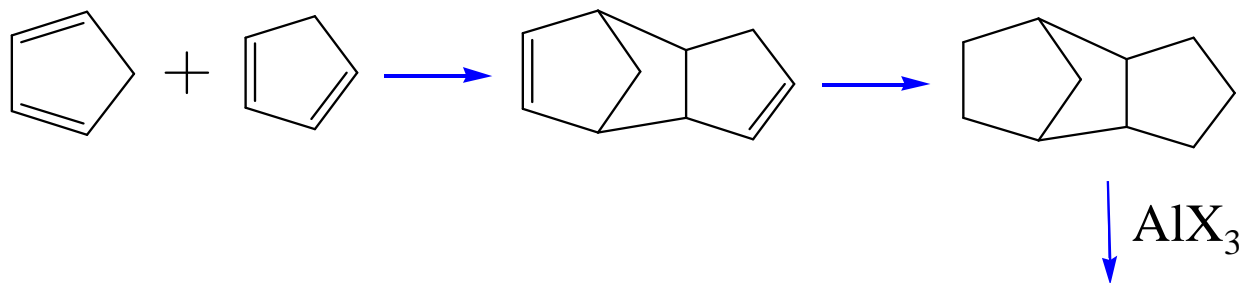


二环[2.2.2]辛烷

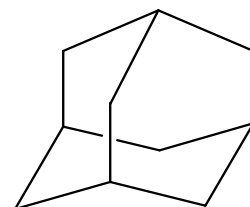


船式构象

### 3. 金刚烷构象

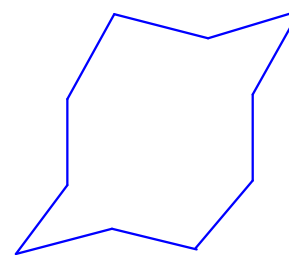
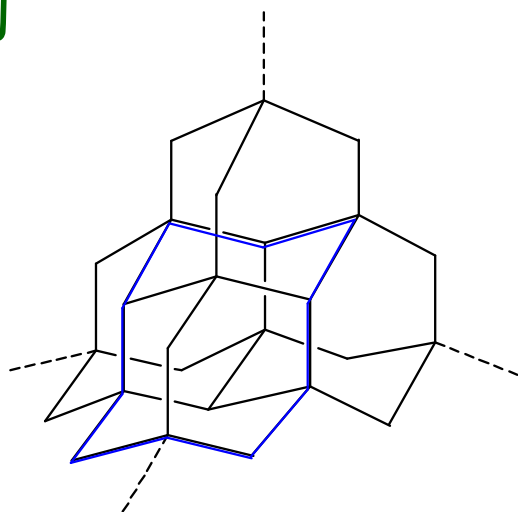


四个椅式六元环构成的立体笼状结构；具有特别稳定的性质。



金刚烷

金刚石结构



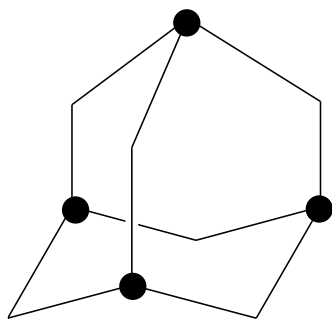
环癸烷

金刚烷是一种无色易升华的晶体，可溶于烃类溶剂；

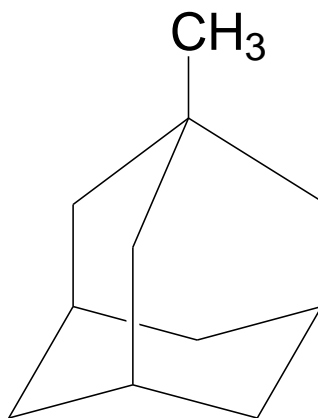
它是由4个椅式六元环形成的笼形结构的烃，其中四个圈出的碳各为三个六元环共用，四个六元环形成一个对称的笼形。

金刚烷是一个稳定的分子，结构与金刚石类似，由此得名。

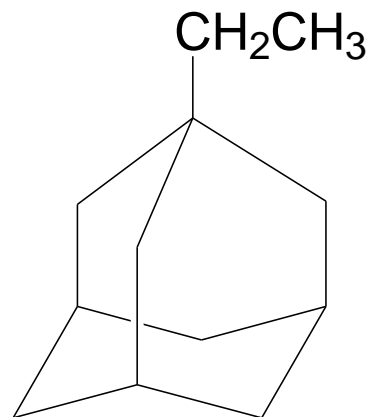
金刚烷由于结构高度对称，分子接近球形，有助于在晶格中紧密堆积，因此熔点特别高。如导入一个取代基，则熔点大幅度降低。



**m.p. 270°C**



**104°C**



**-52°C**

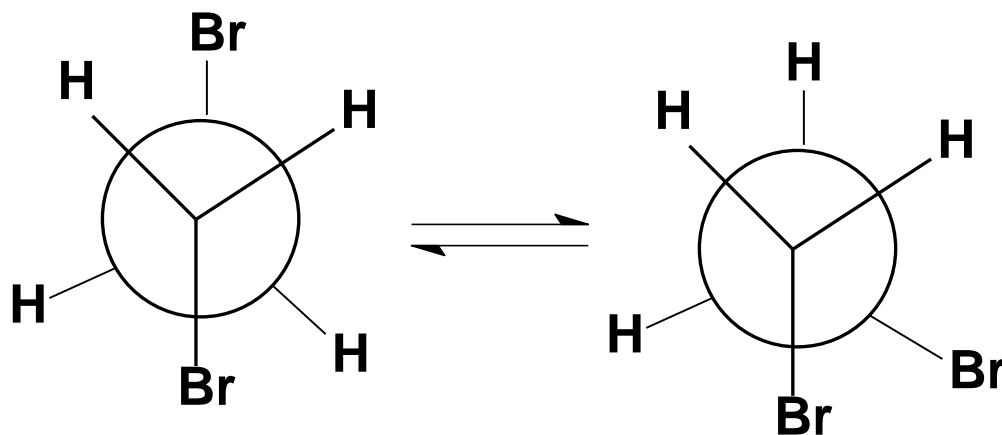
## 六、构象分析

根据构象来分析一个化合物物理性质和化学性质（稳定性、反应速度、历程等）叫作构象分析。

### 1、偶极距

偶极距是一个向量，一个分子的偶极距是各个键的偶极距的向量和，故与分子的结构对称性有关。

例：1, 2-二溴乙烷的对位交叉式，因为有对称中心，其偶极距为零；而邻位交叉式具有一定的偶极距。



实验测得1, 2-二溴乙烷的偶极距为1.14D (25°C)说明室温下该分子并非完全以对位交叉式存在，这两种构象的能量差为2.7-2.9 kJ/mol，故在室温下它们很容易互相转变。

偶极距与温度有关，温度越高，偶极距越大。

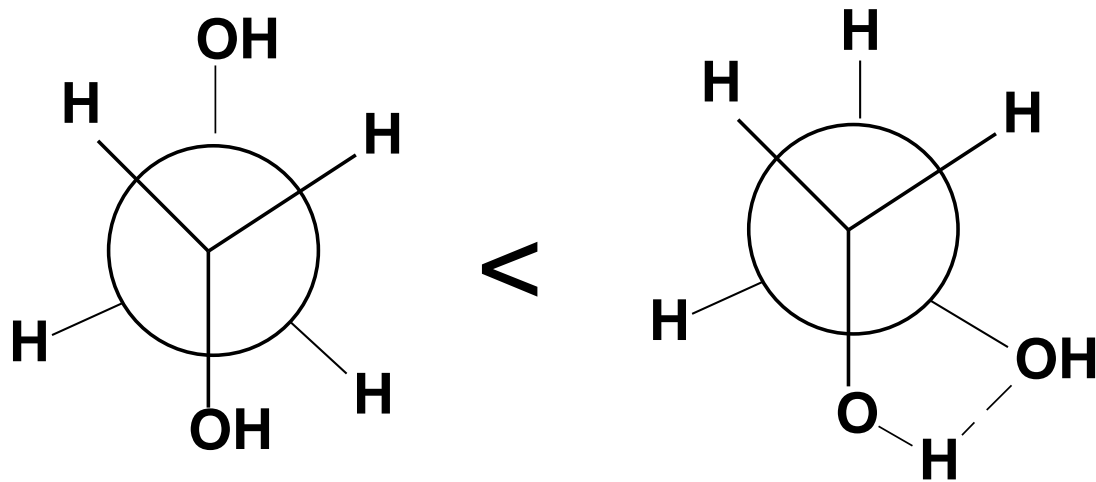
例：1,2-二氯乙烷  $m=1.13\text{D}$  (30 °C)

$m=1.55\text{D}$  (270 °C)



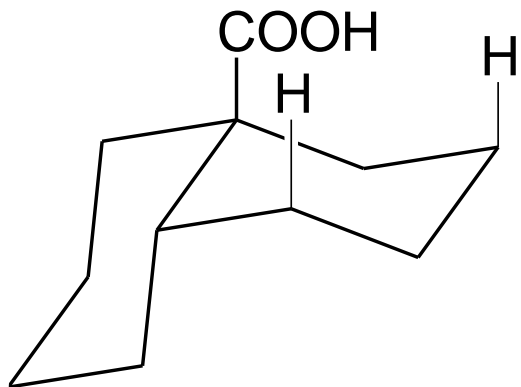
分子内氢键的存在常可以影响一种特殊构象的比例。

例：乙二醇的邻位交叉式由于两个相邻的羟基可以形成分子内氢键，故较稳定。实验测得乙二醇的偶极距为2.30D (30 °C) 说明邻位交叉式构象所占比例较高。

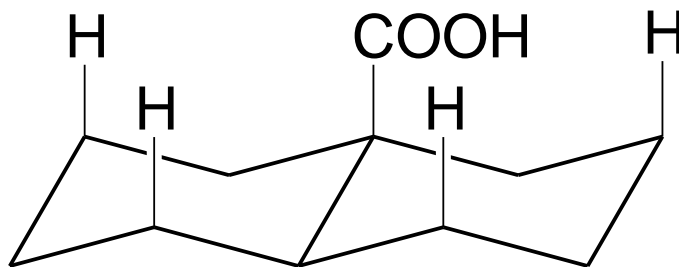


## 2、电离度

影响羧酸电离度的因素较多，如温度、电子效应、溶剂化作用、空间效应等。这些因素往往是相互影响的，要孤立的讨论较困难，但对同一类型的化合物在同一条件下进行比较，也可对某一因素所起的作用加以分析。



顺  $\text{pK}_a = 8.17$



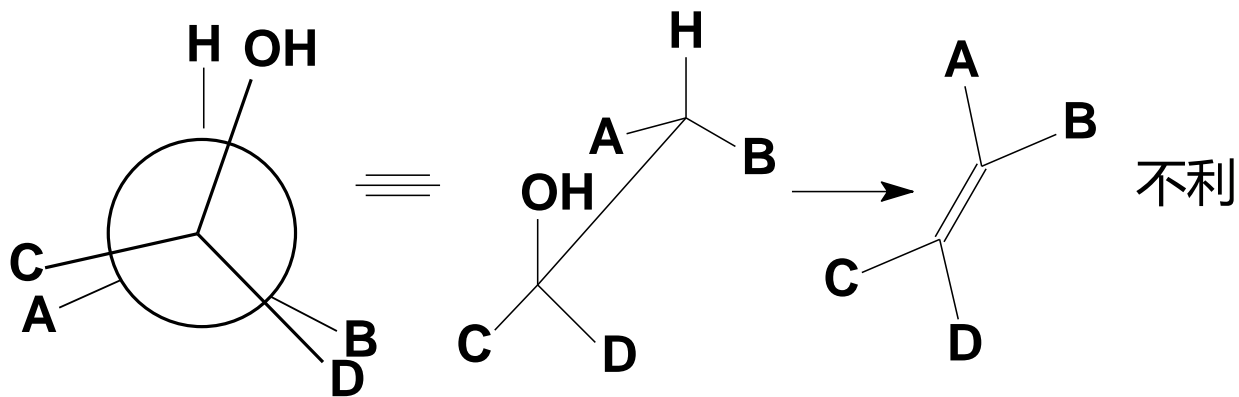
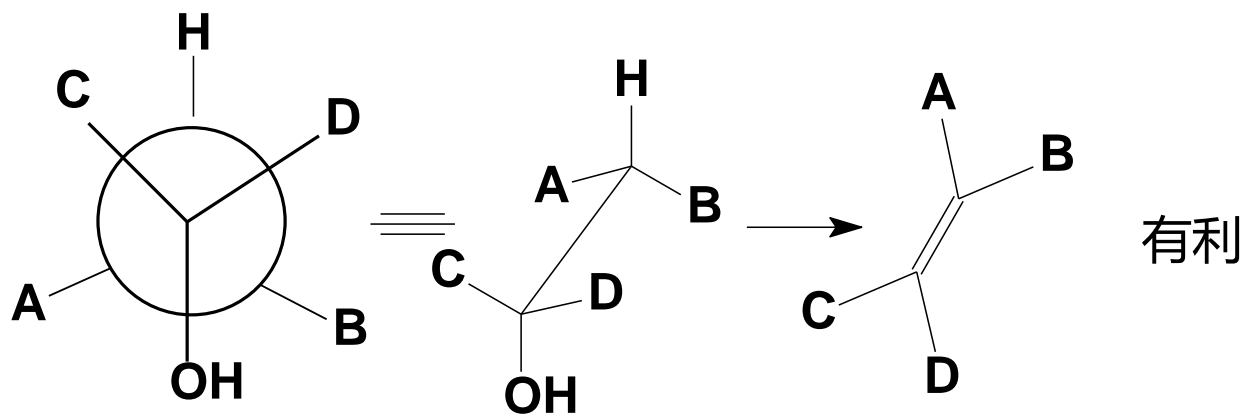
反  $\text{pK}_a = 8.58$

在顺式异构体中，**-COOH**只有两个“1, 3-干扰”，而反式异构体中有四个“1, 3-干扰”，其羟基所受的空间位阻较大，与水作用的阻力也较大，故酸性较小。

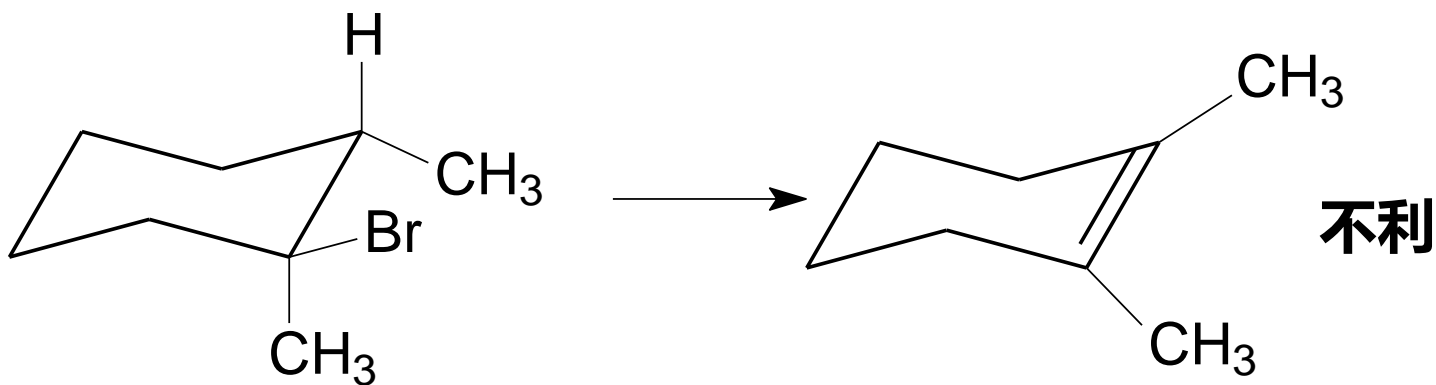
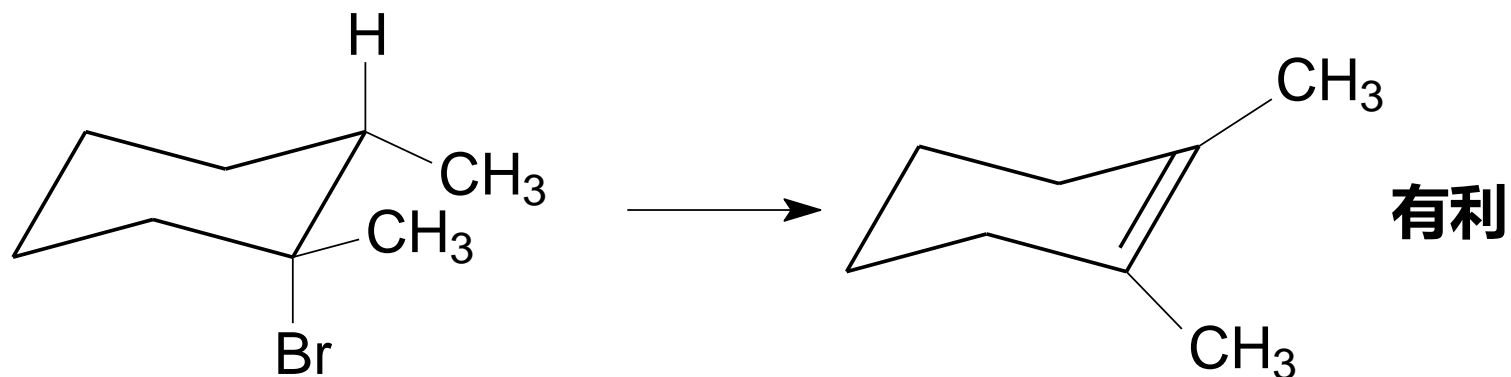
### 3. 反应速度

构象对反应速度的关系密切，不同构象的反应速度可有很大差别。

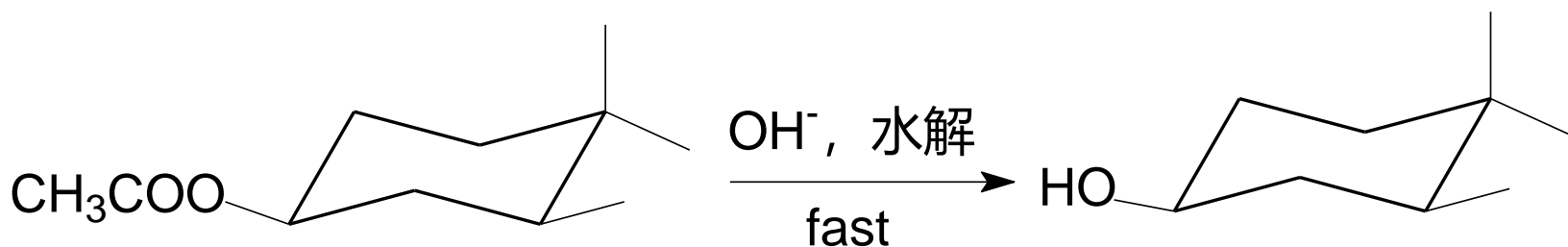
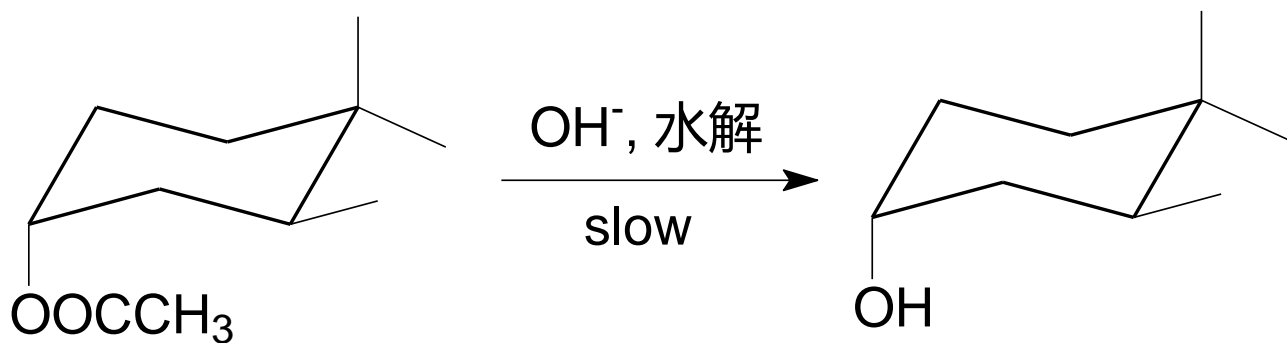
例如：



1, 2-二甲基-1-溴环己烷的两种构象异构体在溶液中脱HBr的速度不同，反式异构体比顺式的快12倍。



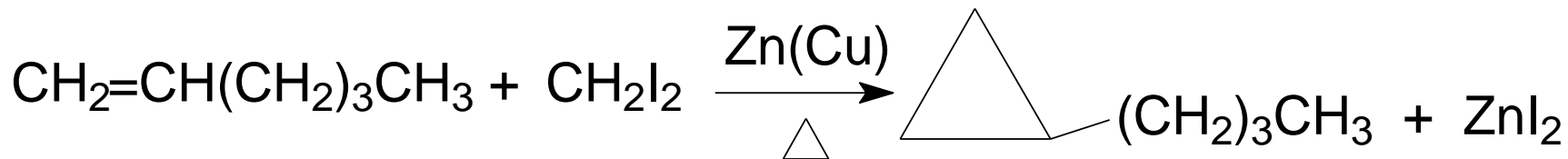
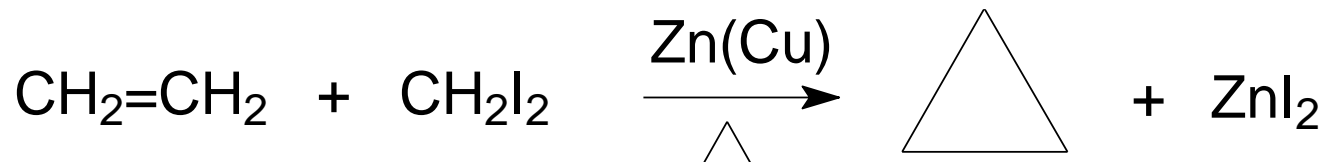
如果环己烷反应部位是直立型的，则对空间阻碍敏感的反应就会变慢。



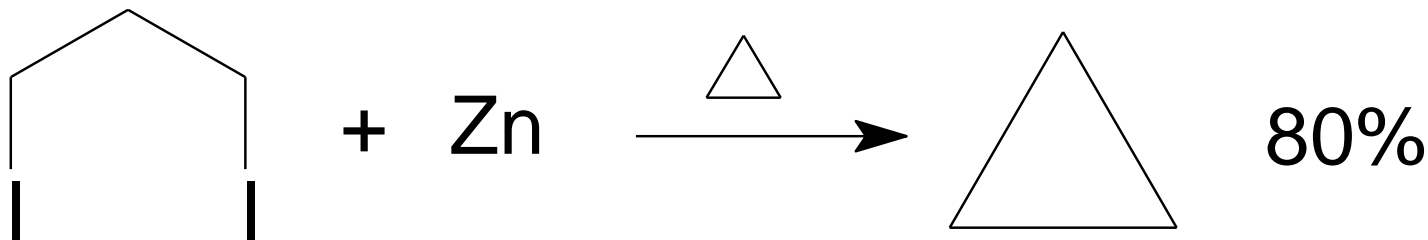
## 六. 脂环烃的制备

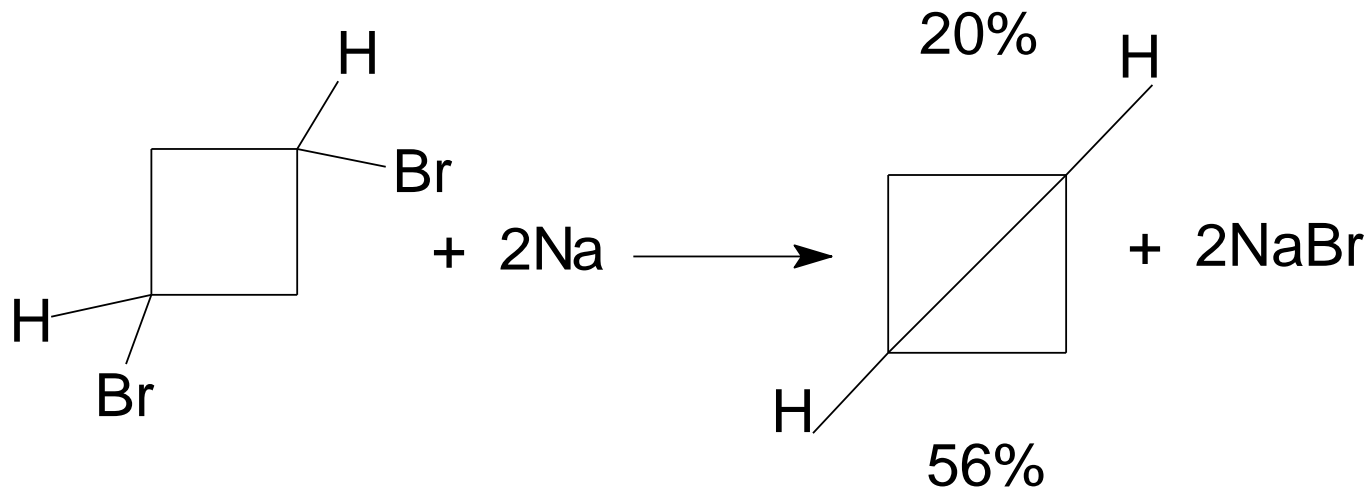
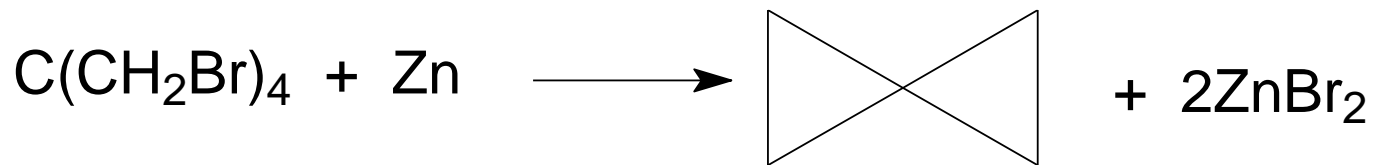
环丙烷及衍生物的制备有两种方法:

### 1、亚甲基插入法

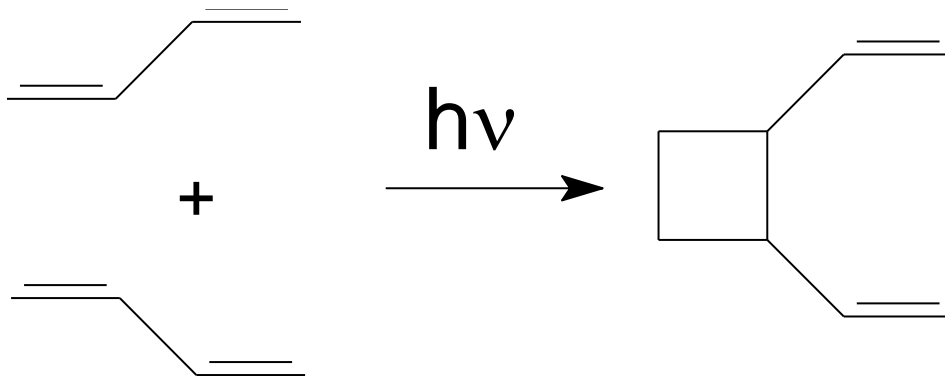


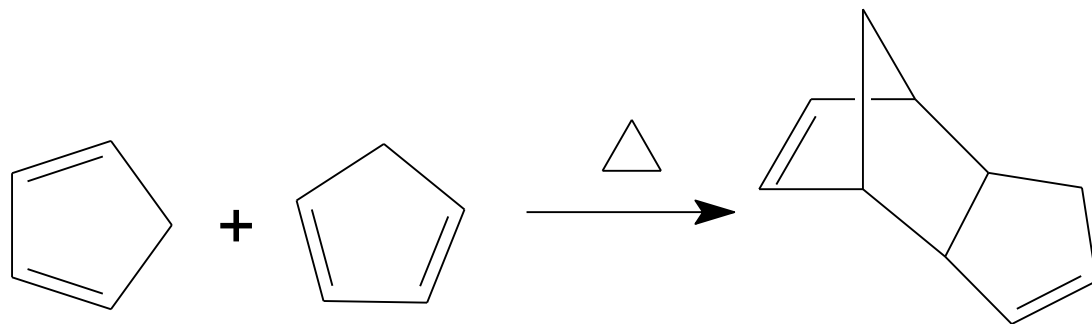
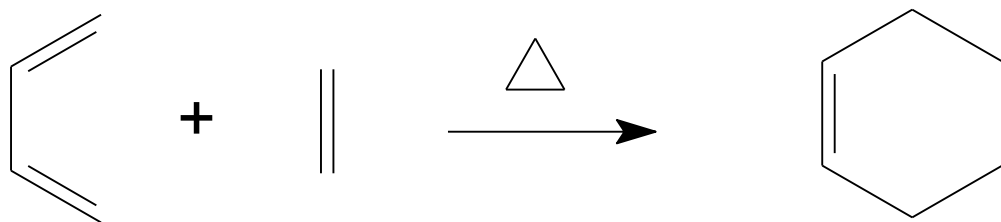
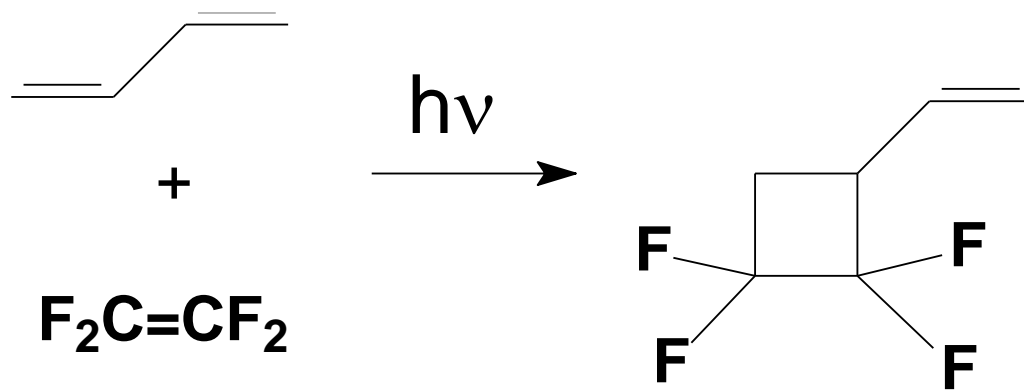
### 2、Baeyer闭环法: 用金属Zn或Na和1, 3-二卤代物反应





环丁烷和环己烷可用环加成方法制备（详见周环反应）







# 思考题

1、画出下列异构体的两个椅式构象

(a) 顺-1, 2-二甲基环己烷;

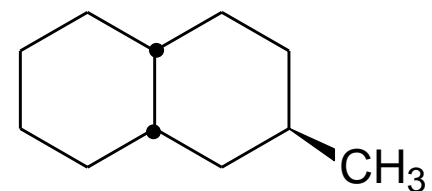
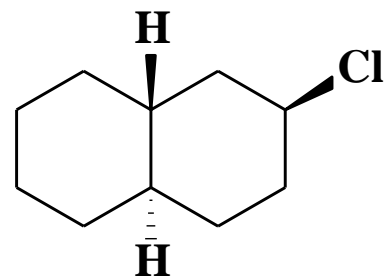
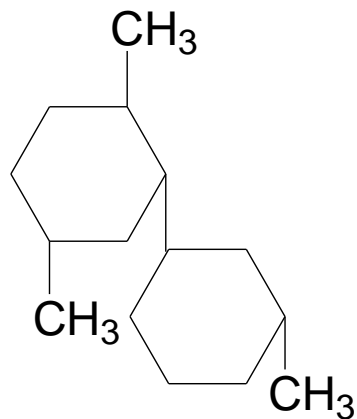
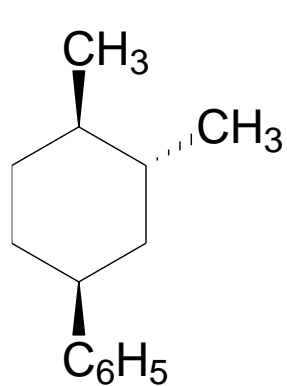
(b) 反-1, 2-二甲基环己烷;

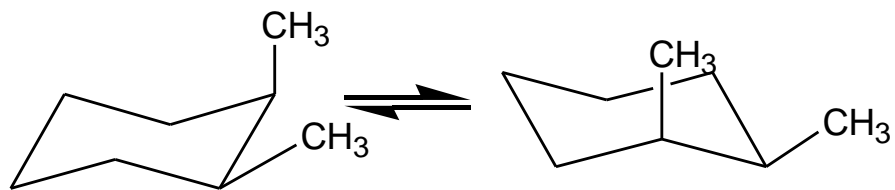
(c) 顺-1, 3-二甲基环己烷;

(d) 反-1, 3-二甲基环己烷;

它们当中的哪些异构体总是具有相同数目的直立键取代基和平伏键取代基？哪些存在双直立键取代和二平伏取代的混合物平衡？

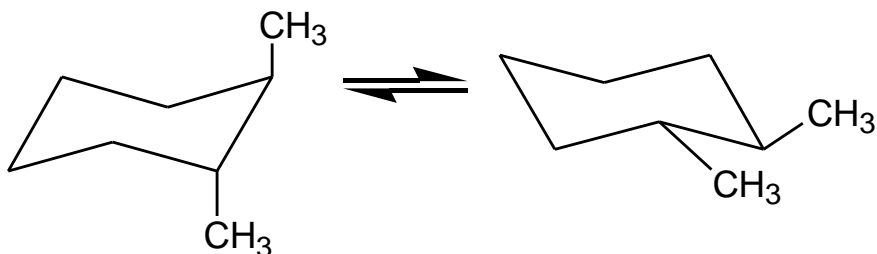
## 2. 试写出下列化合物的优势构象





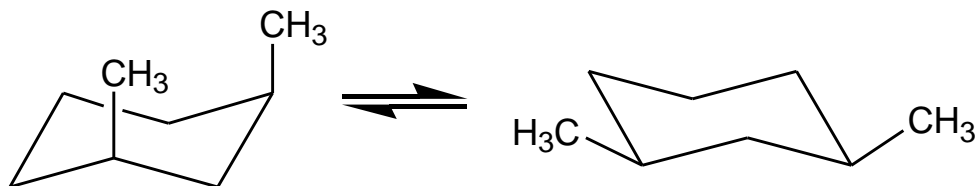
**顺-1,2-二甲基环己烷**

具有相同数目的直立键与平伏键取代基



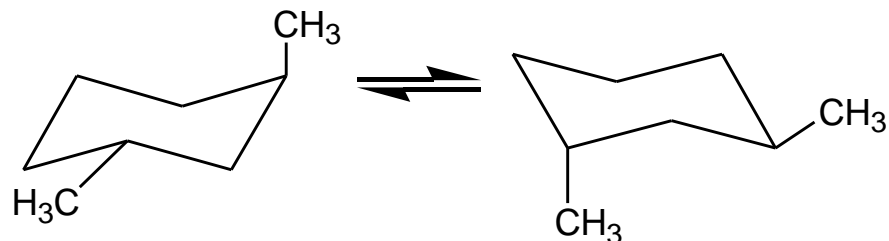
**反-1,2-二甲基环己烷**

具有双直立键与双平伏键取代基的平衡



**顺-1,3-二甲基环己烷**

具有双直立键与双平伏键取代基的平衡



**反-1,3-二甲基环己烷**

具有相同数目的直立键与平伏键取代基

