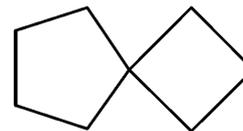
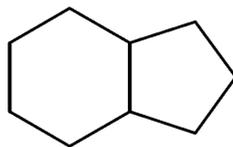


ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



ЦИКЛОАЛКАНЫ

- **Циклоалканы** – предельные углеводороды, имеющие замкнутую цепь атомов углерода.
- Циклоалканы классифицируют по нескольким структурным признакам:
 - по числу атомов углерода в цикле
 - по числу циклов в молекуле
 - по способу соединения циклов, если их в молекуле несколько



- Общая формула ряда моноциклических циклоалканов C_nH_{2n} .

Номенклатура циклоалканов

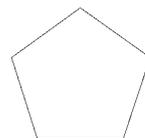
По систематической номенклатуре названия моноциклических циклоалканов образуются добавлением приставки **ЦИКЛО-** к названию алкана с тем же числом углеродных атомов



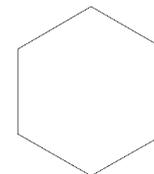
циклопропан



циклобутан

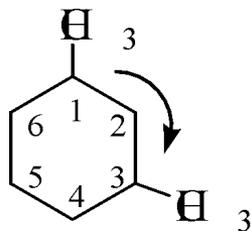


циклопентан

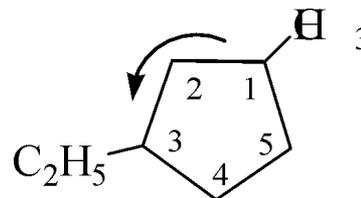


циклогекса

При наличии заместителей за главную принимается цепь углеродных атомов, образующая цикл, а положение заместителей определяется номером атома углерода цикла. Цикл нумеруется таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера



1,3-диметилциклогексан

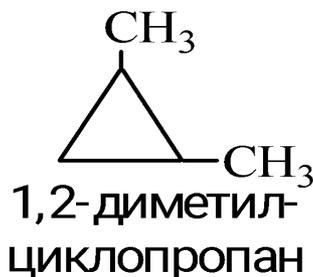


1-метил-3-этилциклопентан

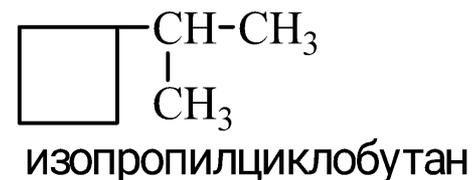
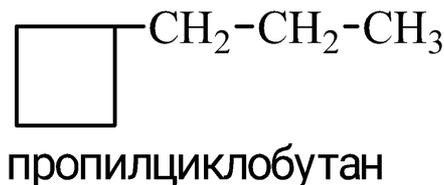
Изомерия циклоалканов

Структурная изомерия циклоалканов

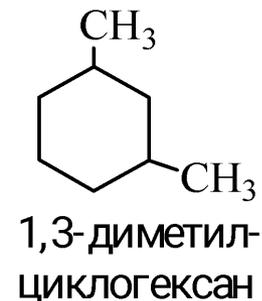
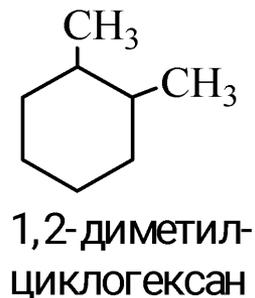
1. Величина цикла



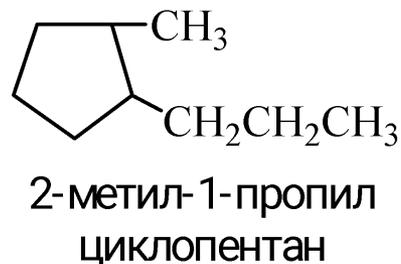
2. Строение радикала



3. Положение радикалов в цикле

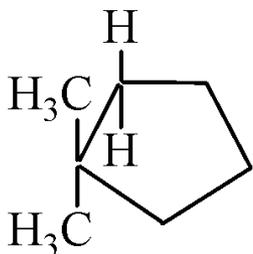


4. Величина боковых цепей

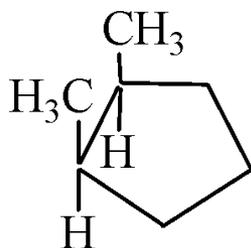


Пространственная изомерия циклоалканов

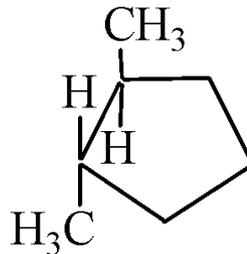
1. Геометрическая изомерия (E,Z)



1,1-диметилциклопентан,
цис-, транс-изомеров нет



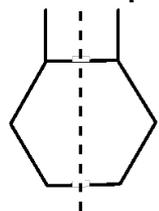
1,2-диметилциклопентан,
цис-изомер
т.пл. -54°C ,
т.кип. 99.5°C



транс-изомер
т.пл. -118°C
т.кип. 92°C

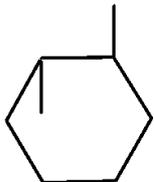
2. Оптическая изомерия

Плоскость
симметрии



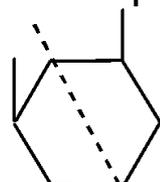
1,2-цис

Зеркало



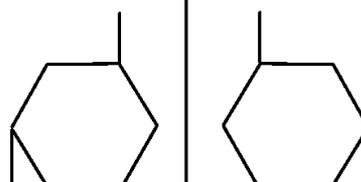
1,2-транс

Плоскость
симметрии



1,3-цис

Зеркало

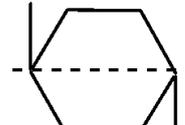


1,3-транс

Плоскость
симметрии



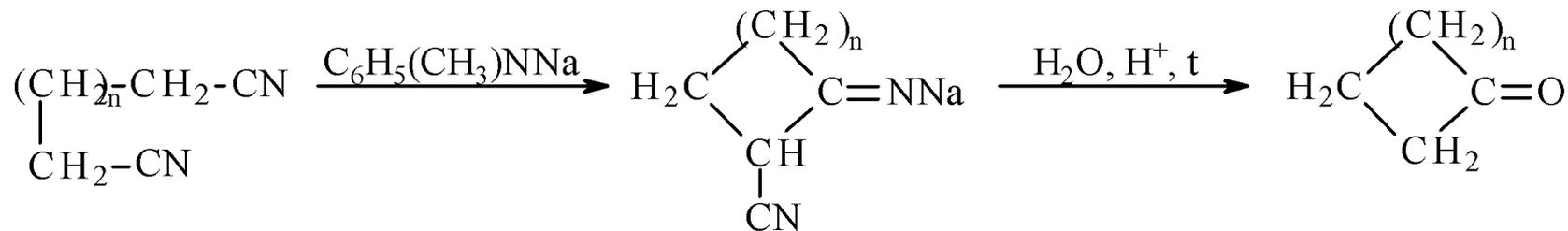
1,4-цис



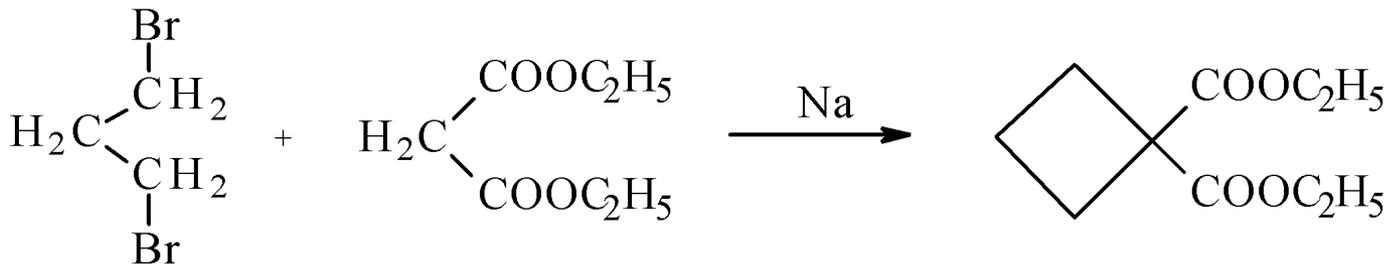
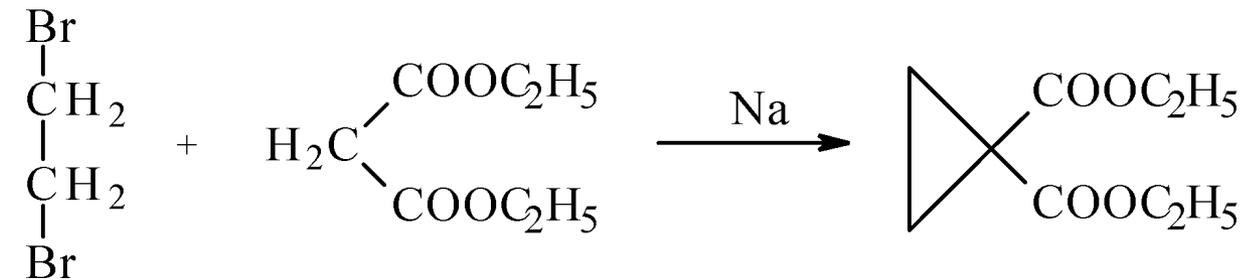
1,4-транс

3. Конформационная изомерия рассматривается далее

4. Реакция Торпа-Циглера – внутримолекулярная конденсация нитрилов дикарбоновых кислот

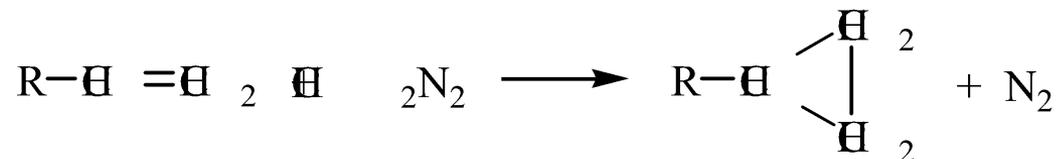


5. Синтез на основе малонового эфира (реакция Перкина)



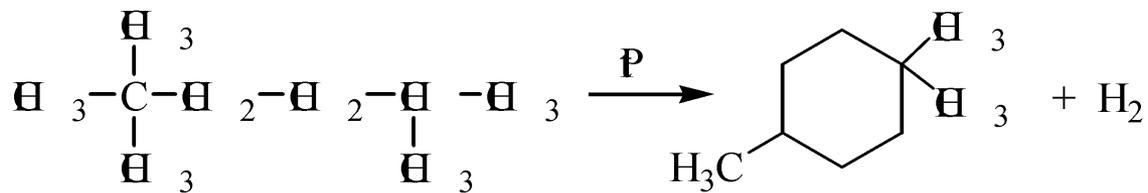
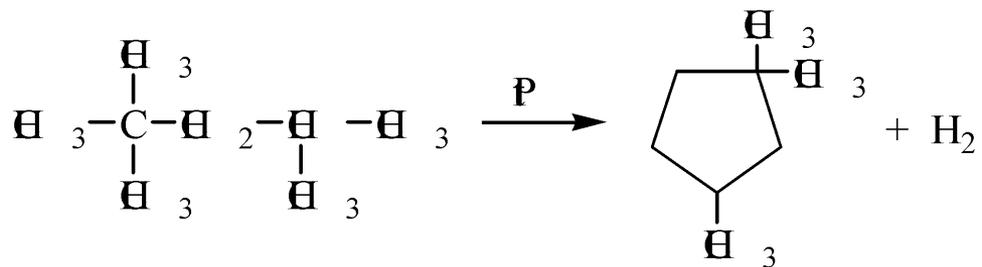
Специальные способы

Циклопропаны



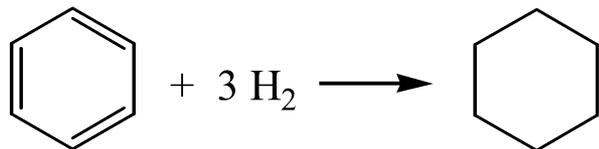
Образование циклопентанов и циклогексанов

Дегидроциклизация соответствующих алканов

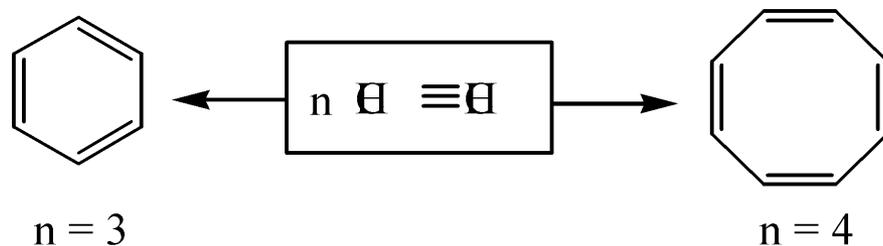


Каталитическое гидрирование бензола и его производных

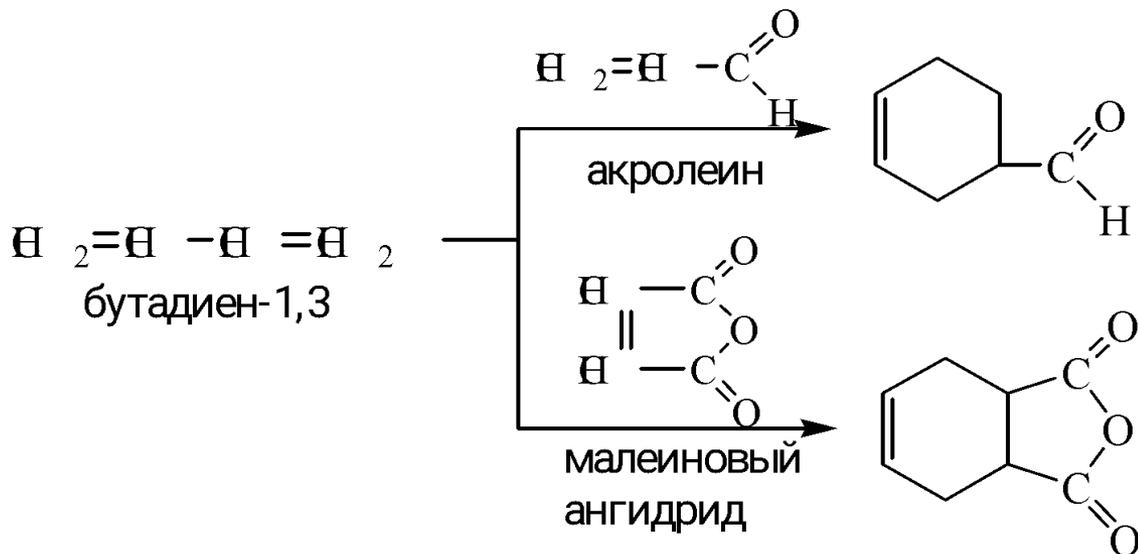
(катализаторы – Ni, Pt, Pd)



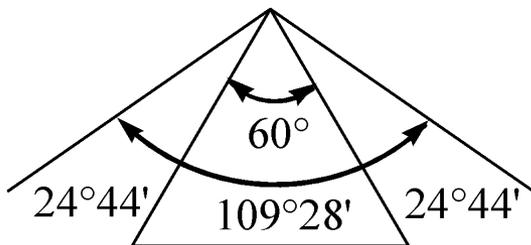
Циклотри- и циклотетрамеризация ацетилена (6- и 8-членные циклы)



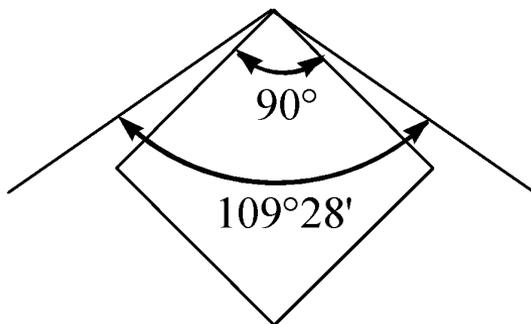
Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера)



ПРОЧНОСТЬ ЦИКЛОВ. ТЕОРИЯ НАПРЯЖЕНИЯ. СТРОЕНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ



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



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

У следующих гомологов оно равно:

циклопентан	+ 0°44'	циклогептан	- 9°33'
циклогексан	- 5°16'	циклооктан	- 12°46'*

* знак «+» указывает, что тетраэдрический угол «сжат», знак «-» указывает на его увеличение.

Теплоты сгорания циклоалканов

Циклоалкан	Размер кольца	Теплота сгорания, ккал/моль	Теплота сгорания на одну CH_2 -группу, ккал/моль	Общая энергия напряжения, ккал/моль
Циклопропан	3	499,8	166,6	27,6
Циклобутан	4	655,9	164,0	26,4
Циклопентан	5	793,5	158,7	6,5
Циклогексан	6	944,5	157,4	0
Циклогептан	7	1108	158,3	6,3
Циклооктан	8	1269	158,6	9,6
Циклононан	9	1429	158,8	12,6
Циклодекан	10	1586	158,6	12,0
Циклоундекан	11	1742	158,4	11,0
Циклододекан	12	1891	157,6	2,4
Циклотридекан	13	2051	157,8	5,2
Циклотетрадекан	14	2204	157,4	0
н-алкан			157,4	0

На основании таблицы можно выделить:

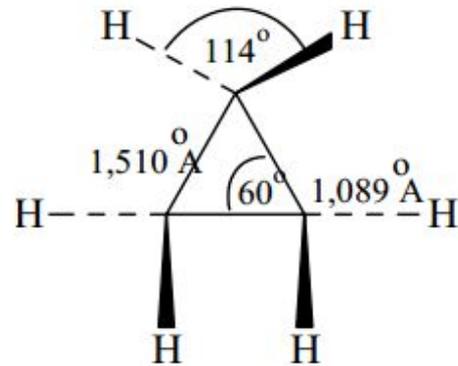
- 1) малые циклы C_3H_6 и C_4H_8 ,
- 2) нормальные циклы C_5H_{10} , C_6H_{12} и C_7H_{14} ,
- 3) средние циклы $\text{C}_8\text{H}_{16} - \text{C}_{11}\text{H}_{22}$
- 4) макроциклы

Общая энергия напряжения является суммой трех основных составляющих:

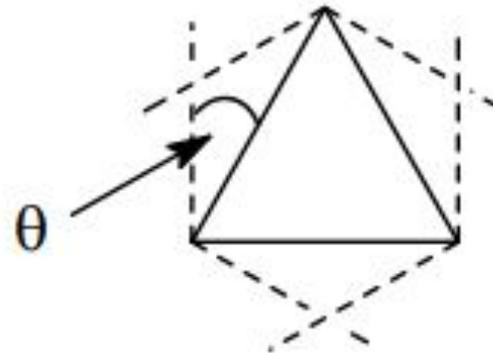
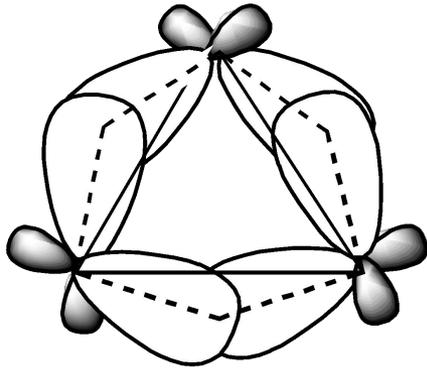
- **Угловое напряжение** (напряжение углерод-углеродных связей, напряжение Байера) вызвано растяжением или сжатием валентных углов и отклонением их от тетраэдрического $109^{\circ}29'$.
- **Торсионное напряжение** (напряжение заслоненных С-Н связей, напряжение Питцера) по своей природе аналогично отталкиванию атомов водорода в заслоненной конформации этана и других алканов для двух соседних С-Н связей. Энергия этого взаимодействия оценивается приблизительно 1 ккал/моль.
- **Трансаннулярное напряжение** (напряжение Прелога) обусловлено взаимодействием в пространстве двух или большего числа атомов водорода при атомах углерода на противоположных концах цикла. Его следует принимать во внимание, главным образом, для средних циклов C_8 - C_{11} .

Конформации молекул циклоалканов

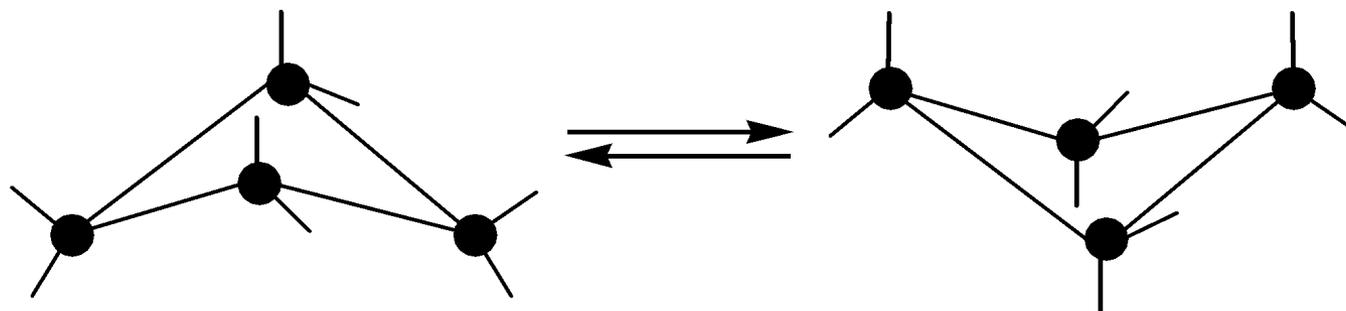
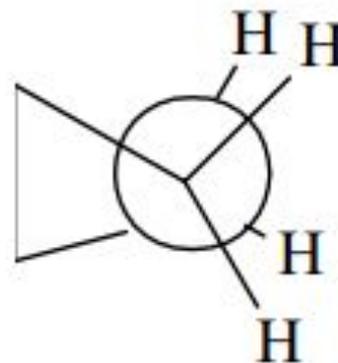
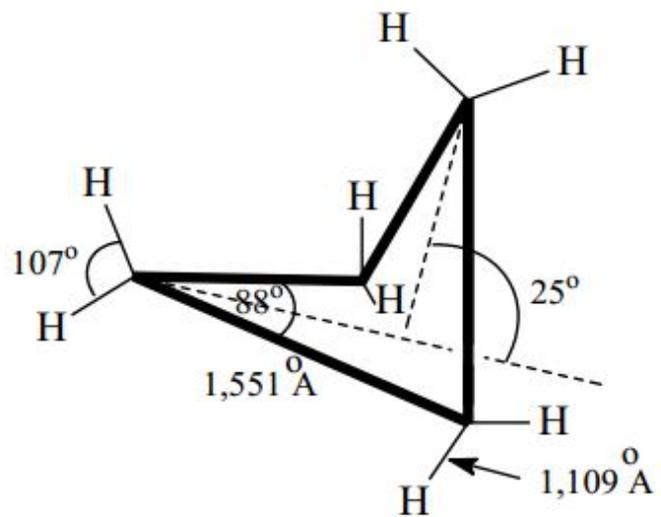
Циклопропан



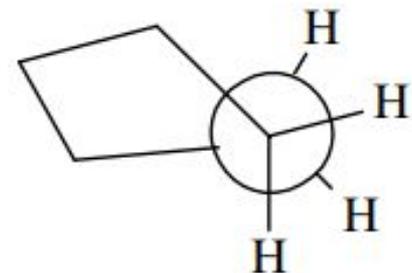
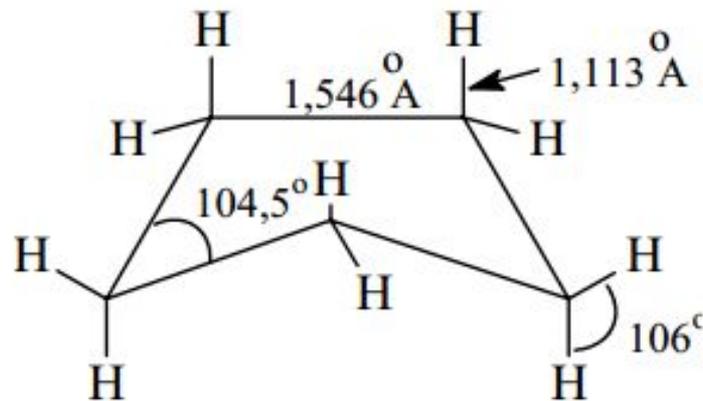
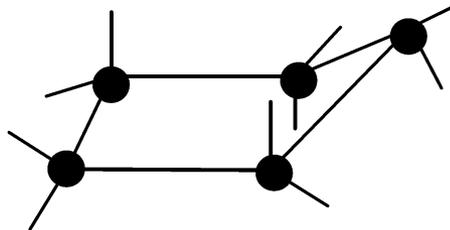
Циклопропан: «банановые связи»



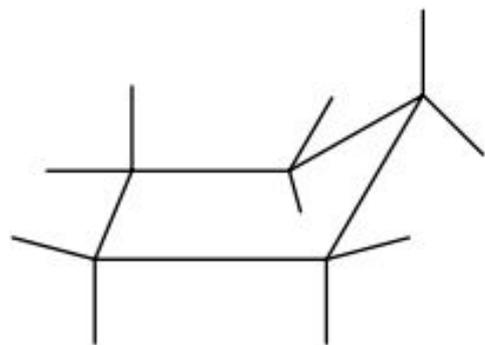
Циклобутан



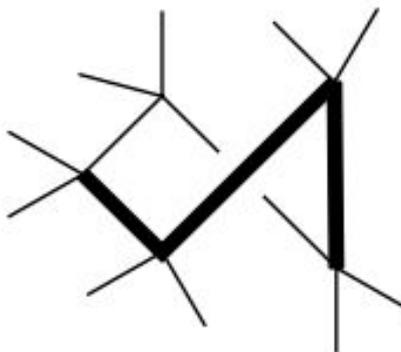
Циклопентан



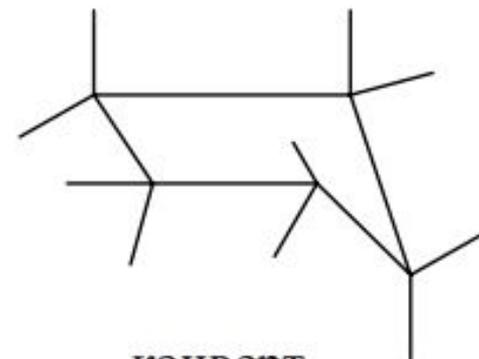
проекция Ньюмена



конверт

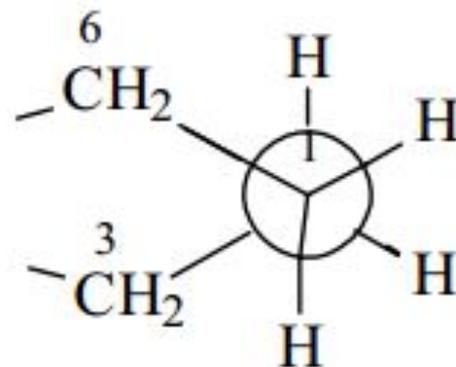
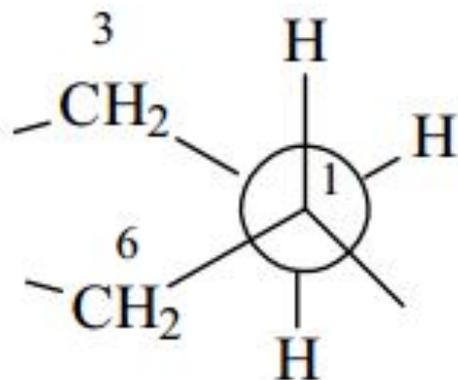
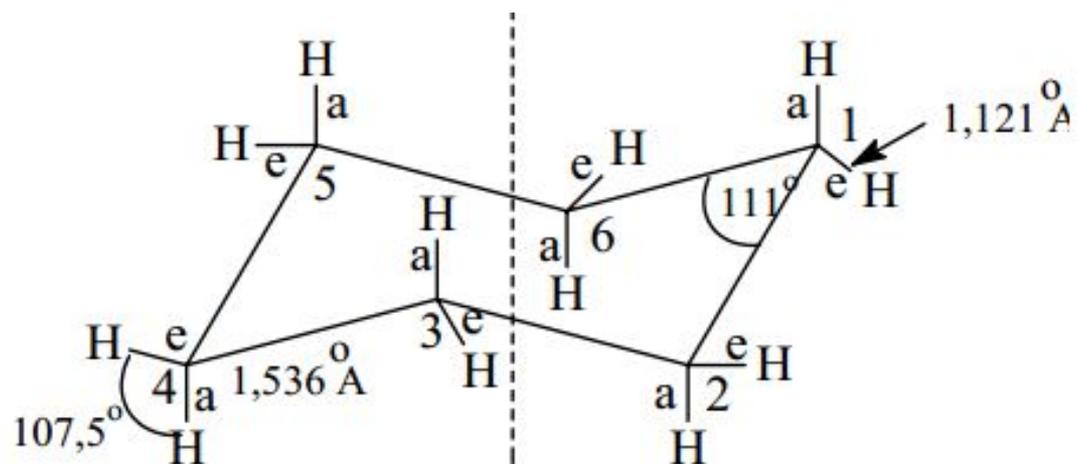


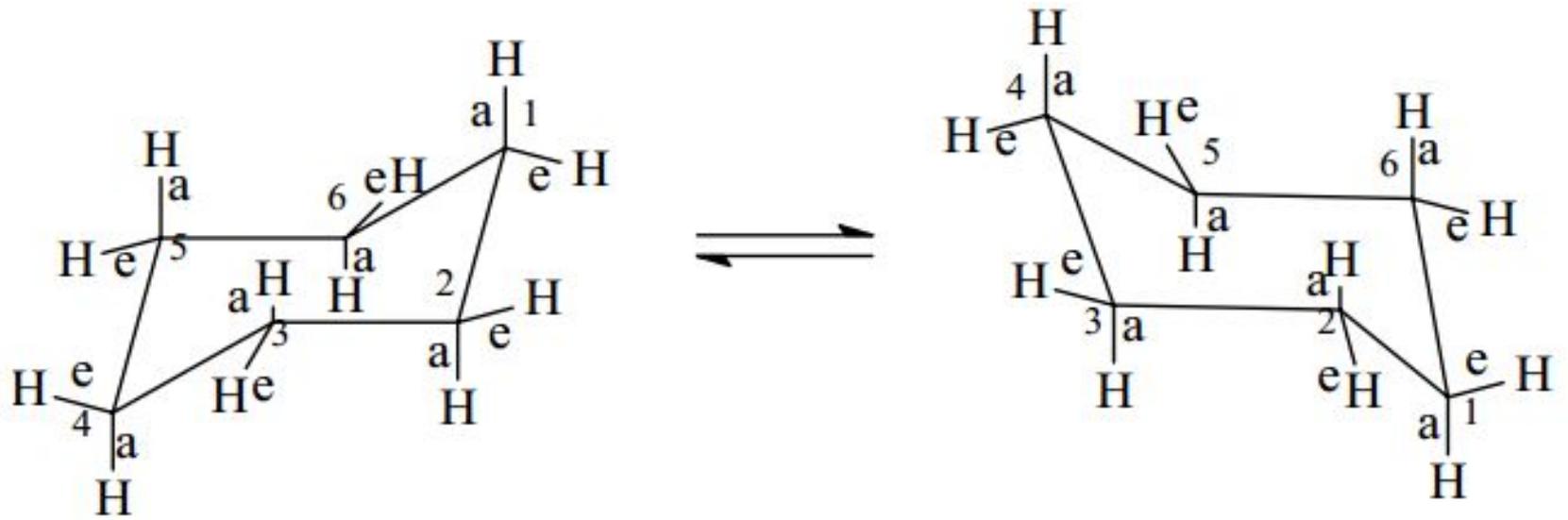
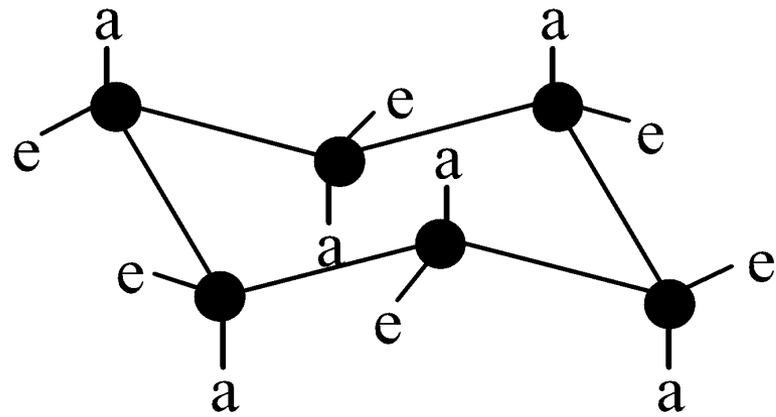
полукресло



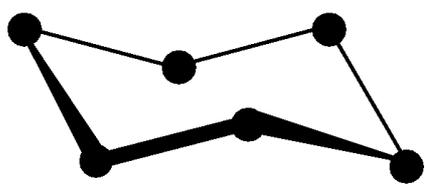
конверт

Циклогексан

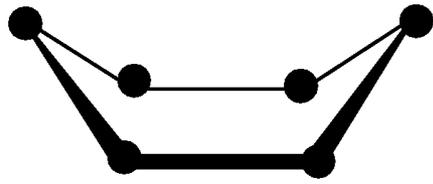




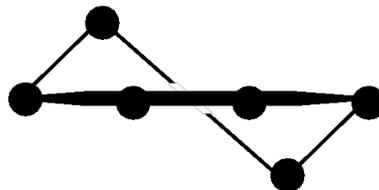
Конформации молекулы циклогексана



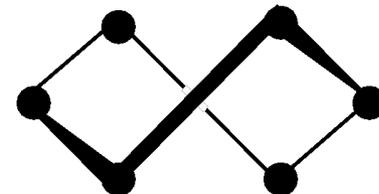
a



б

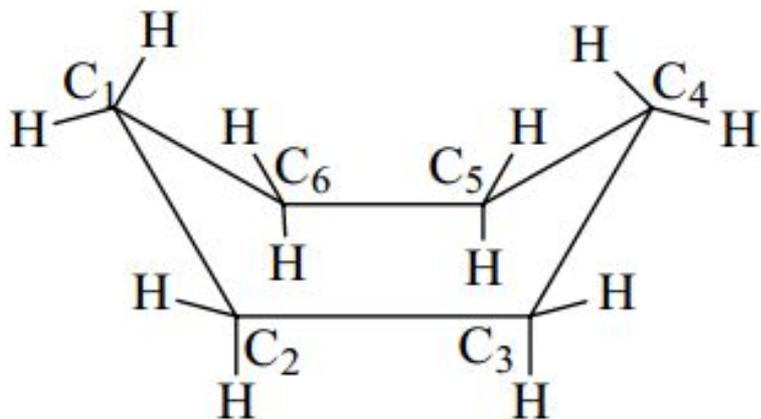


в

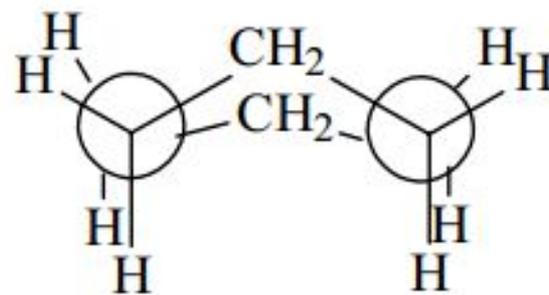


г

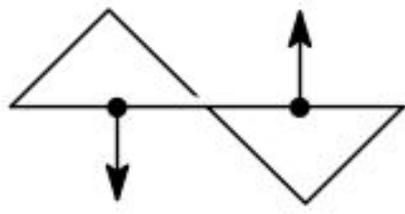
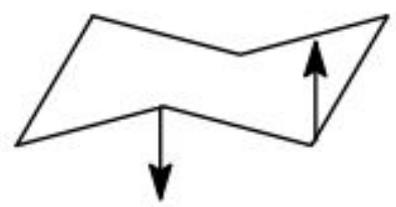
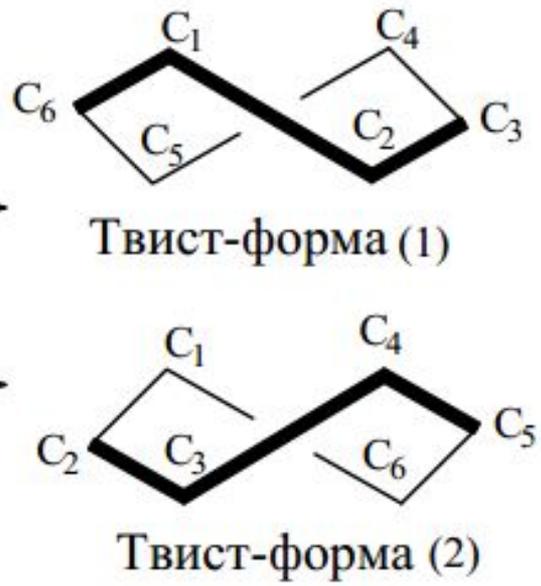
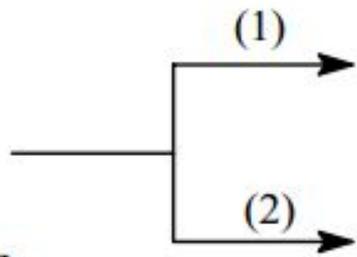
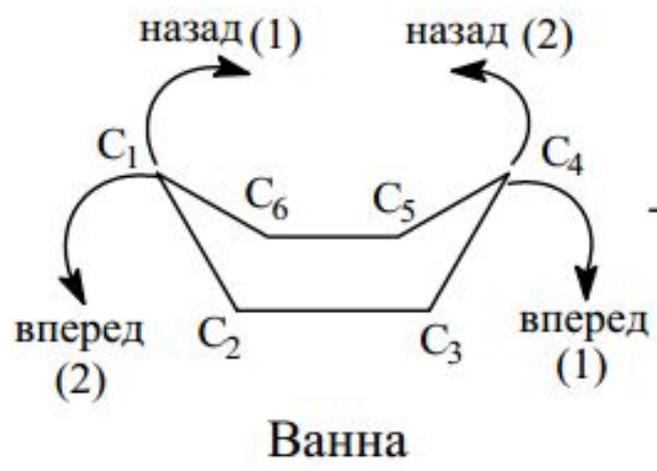
a – форма «кресло», *б* – форма «ванна», *в* – форма «полутвист», *г* – форма «твист»



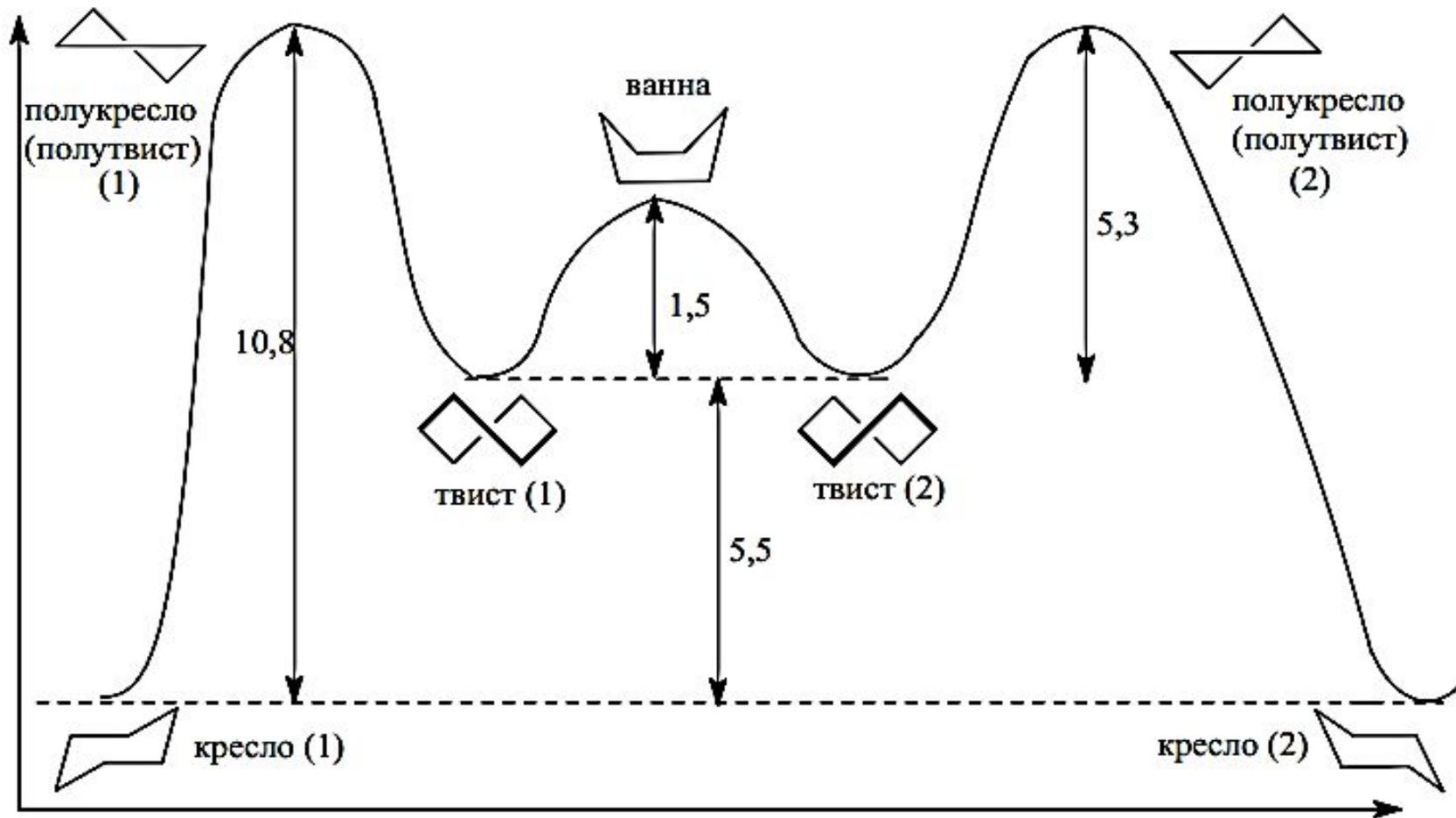
Конформация ванны



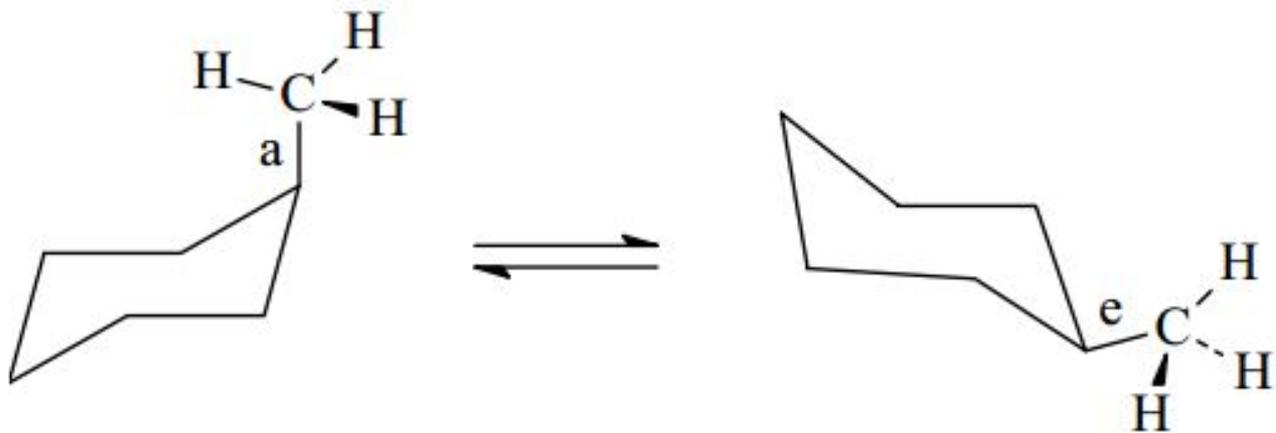
Проекция Ньюмена для
формы ванны



Энергетическая диаграмма конформационных переходов в циклогексане



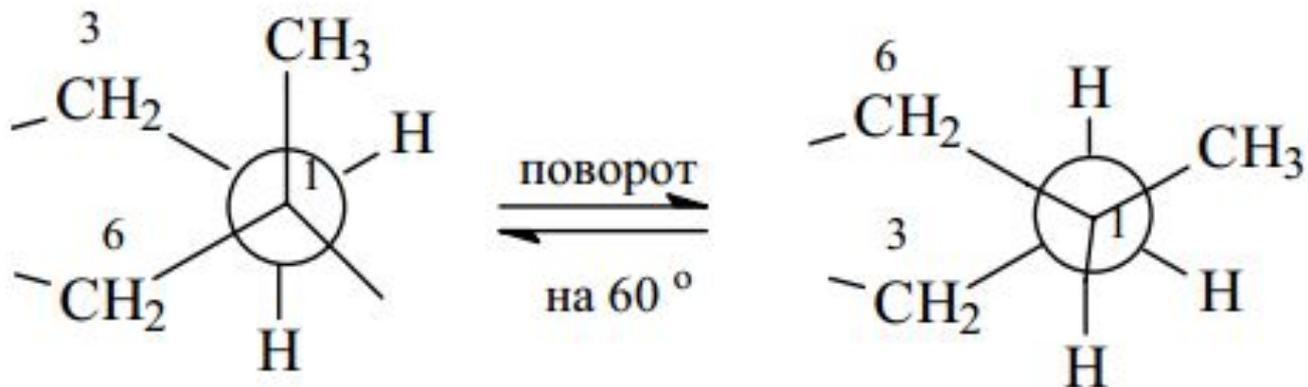
Монозамещенные циклогексаны



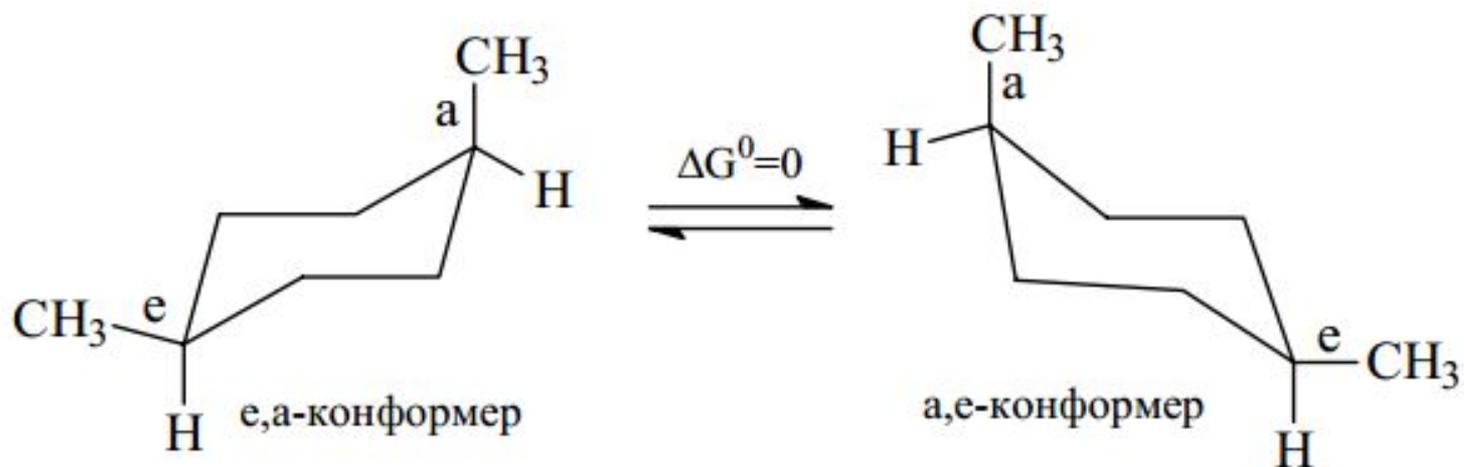
аксиальный конформер (5%)

экваториальный конформер (95%)

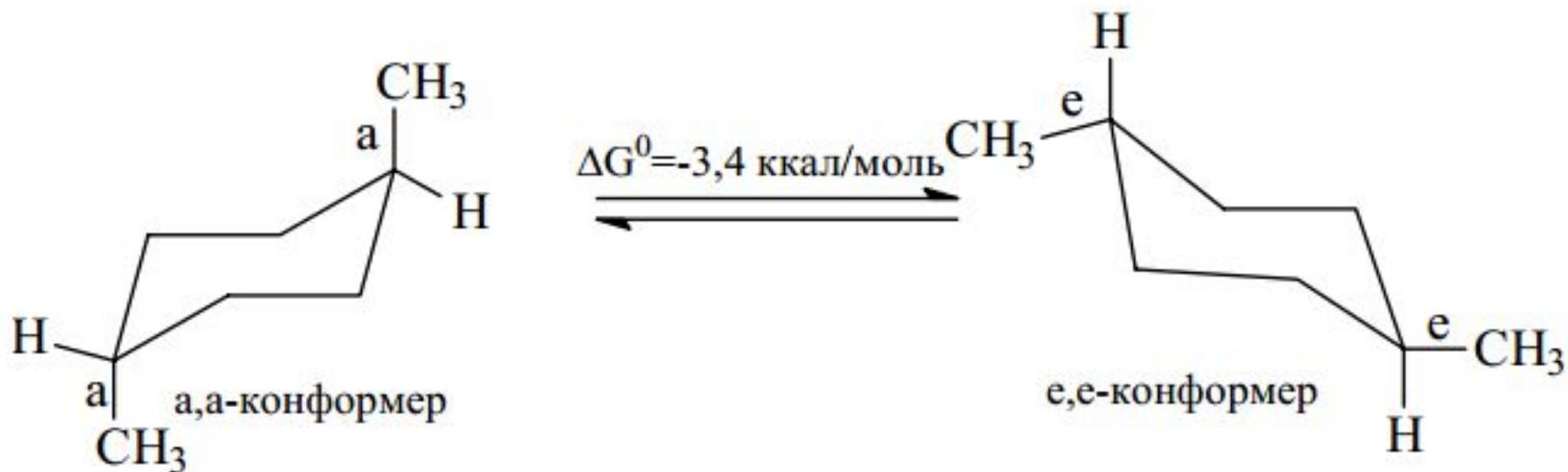
$K = \text{экваториальный/аксиальный} = 20; \Delta G^0 = -1,8 \text{ ккал/моль}$



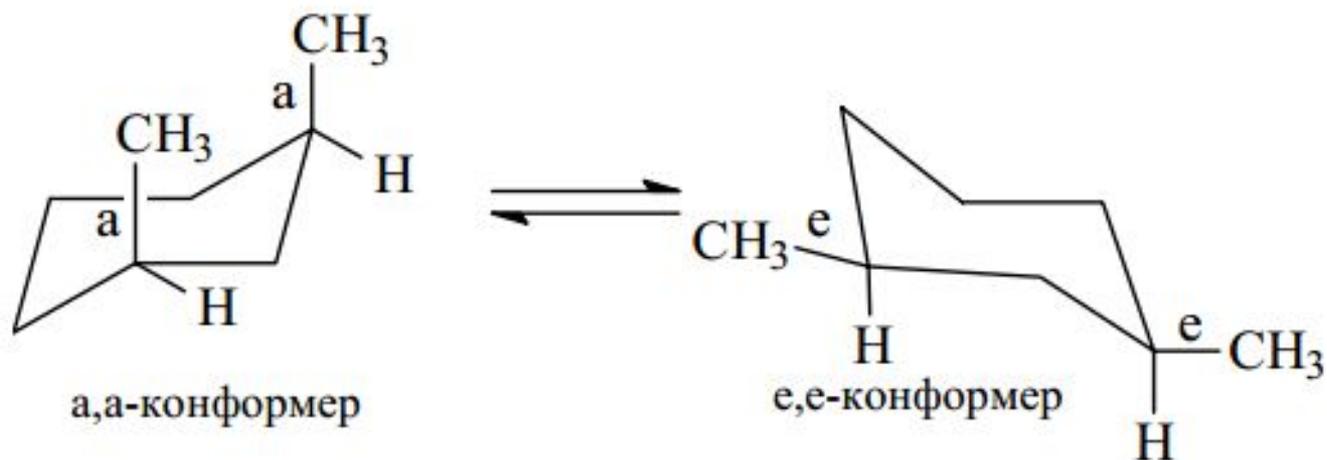
Дизамещенные циклогексаны



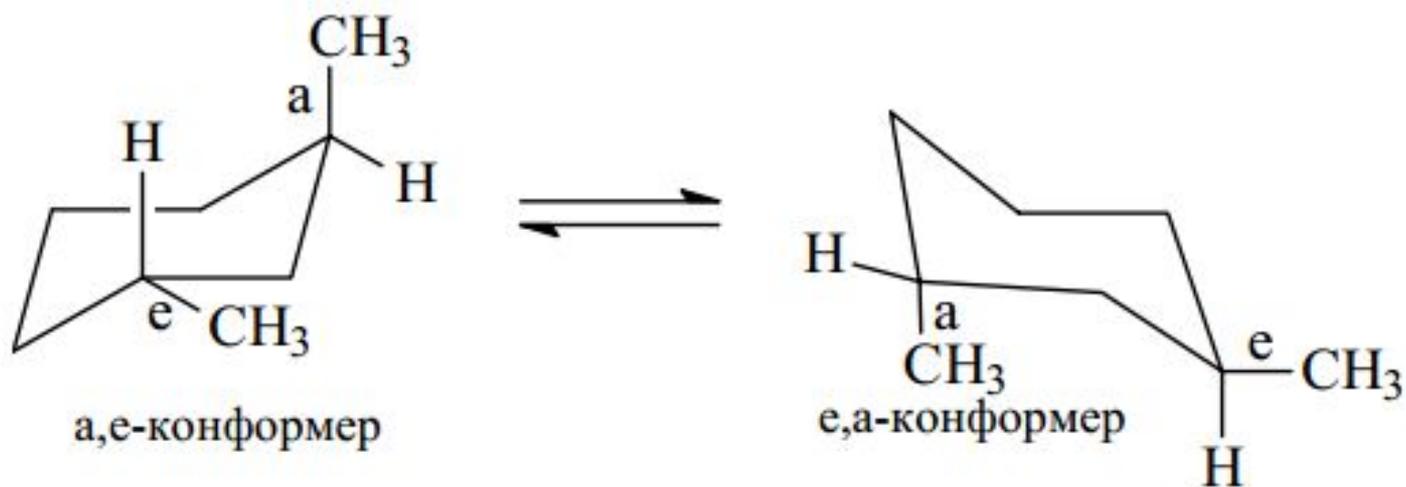
цис-1,4-диметилциклогексан



транс-1,4-диметилциклогексан

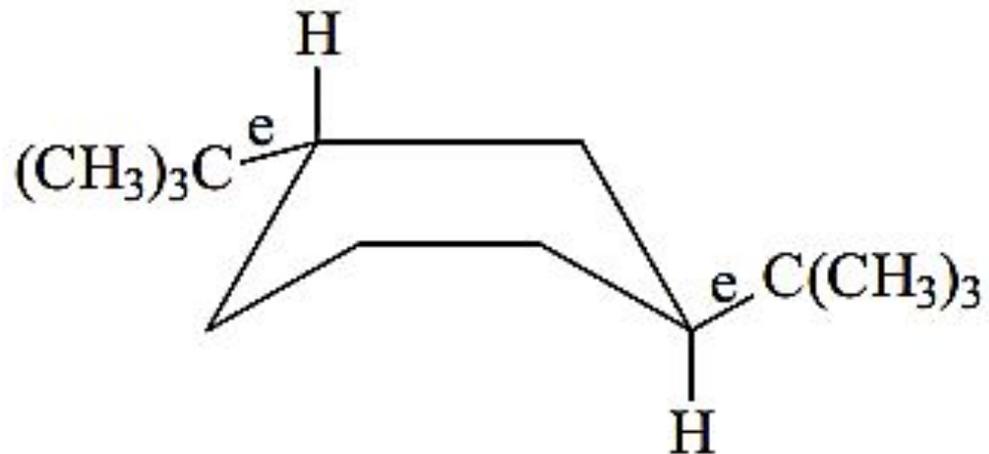


цис-1,3-диметилдигексан



транс-1,3-диметилциклогексан

Транс-1,3-ди-третбутилциклогексан:
происходит стабилизация конформации ванны



Физические свойства

Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Относительная плотность, d_4^{20}
Циклопропан	-127	-33	0,720 (при -80 °С)
Циклобутан	-90	13	0,703 (при 0 °С)
Циклопентан	-94	49	0,745
Циклогексан	6,5	81	0,778
Циклогептан	-12	118	0,810
Циклооктан	13,5	145	0,830

Циклоалканы $C_3 - C_4$ – газы,
 $C_5 - C_8$ – жидкости,
высшие циклоалканы – твердые вещества

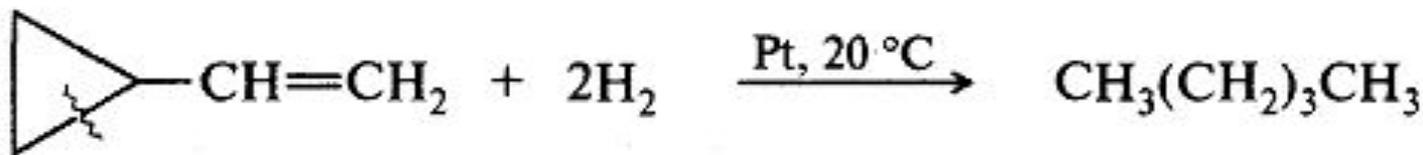
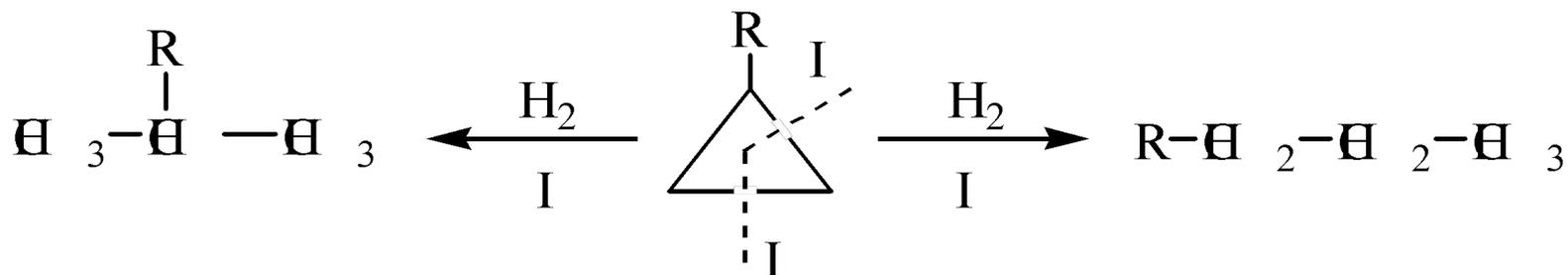
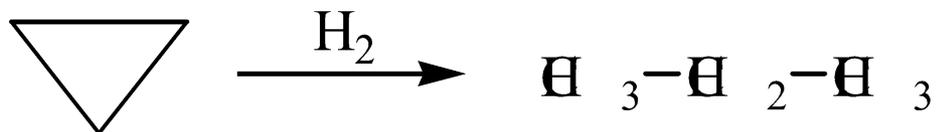
Циклоалканы $C_5 - C_8$ обладают запахом бензина, горят коптящим пламенем, с воздухом образуют взрывоопасные смеси

Химические свойства циклоалканов

Направления химических превращений циклоалканов:

- Раскрытие кольца (реакции присоединения подобно алкенам).
- Замещение атомов водорода при углеродных атомах кольца, окисление, дегидрирование (подобно ациклическим аналогам).
- Превращения, обусловленные наличием цикла (изомеризация циклов: сужение, расширение).

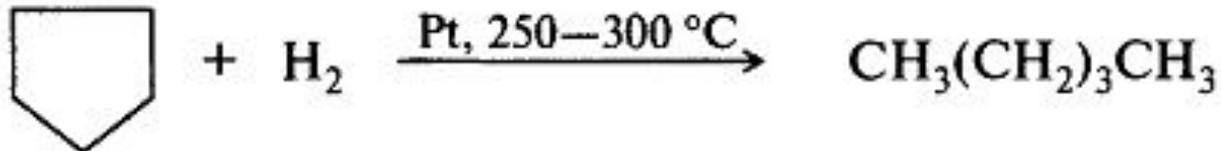
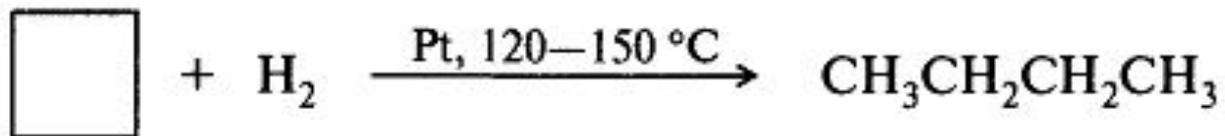
Присоединение водорода с разрывом С-С связи (каталитический гидронолиз)



винилциклопропан

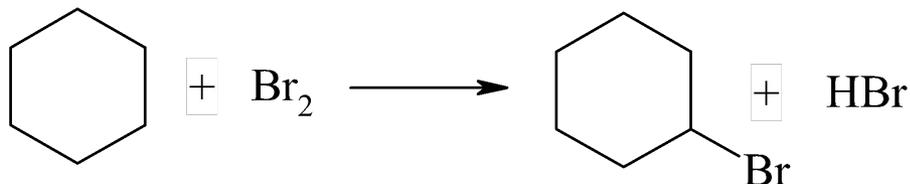
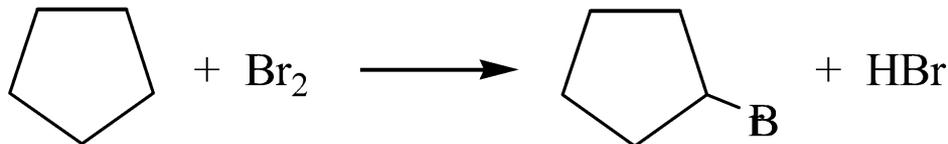
пентан

Скорость гидрирования циклоалканов падает в ряду
циклопропан > циклобутан >> циклопентан >> циклогексан

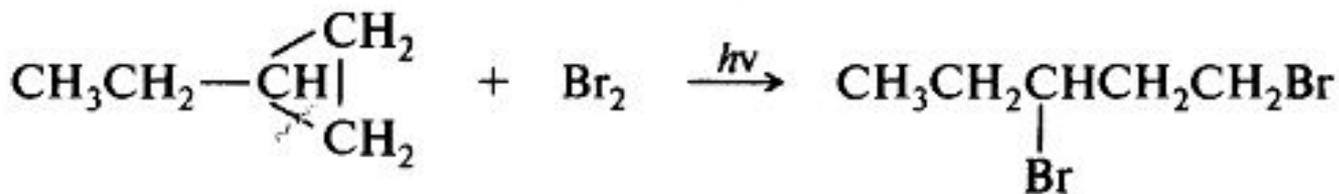
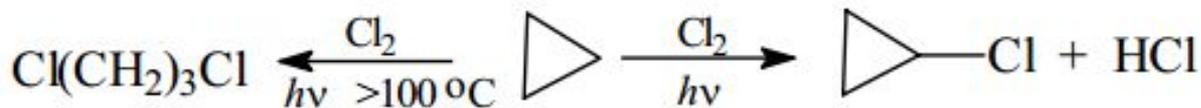


Галогенирование

При действии галогенов на циклоалканы с 5 и более атомами углерода в кольце происходит замещение атомов водорода (подобно алканам):



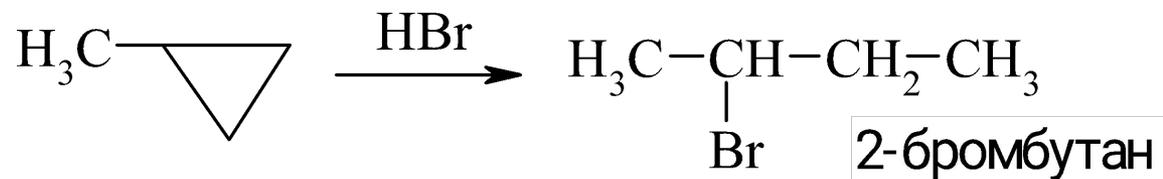
Циклопропан присоединяет бром с раскрытием кольца (подобно алкенам), направление реакции хлорирования зависит от условий:



этилциклопропан

1,3-дибромопентан

Гидрогалогенирование

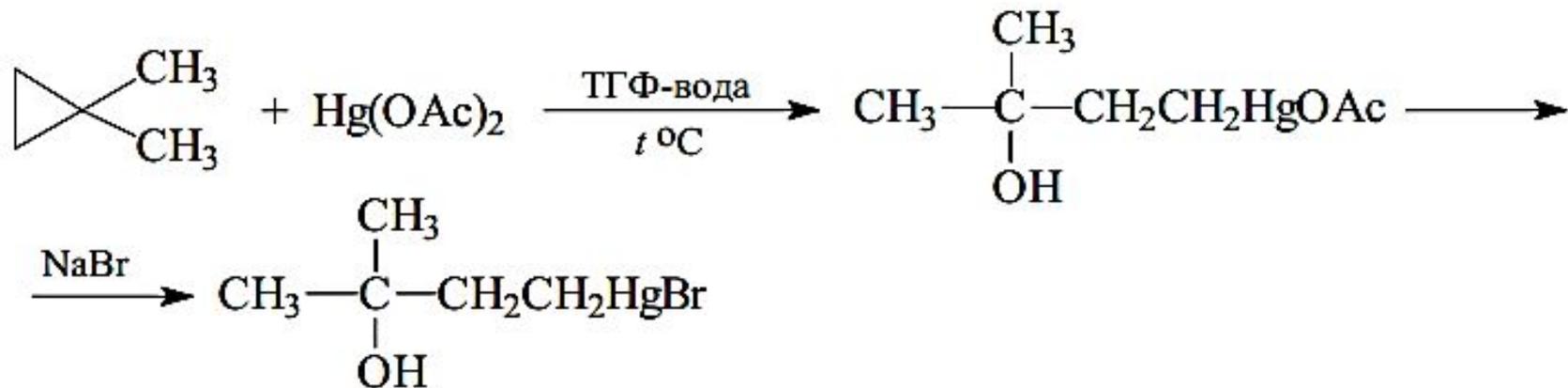


В водном растворе присоединение идет по правилу Марковникова.

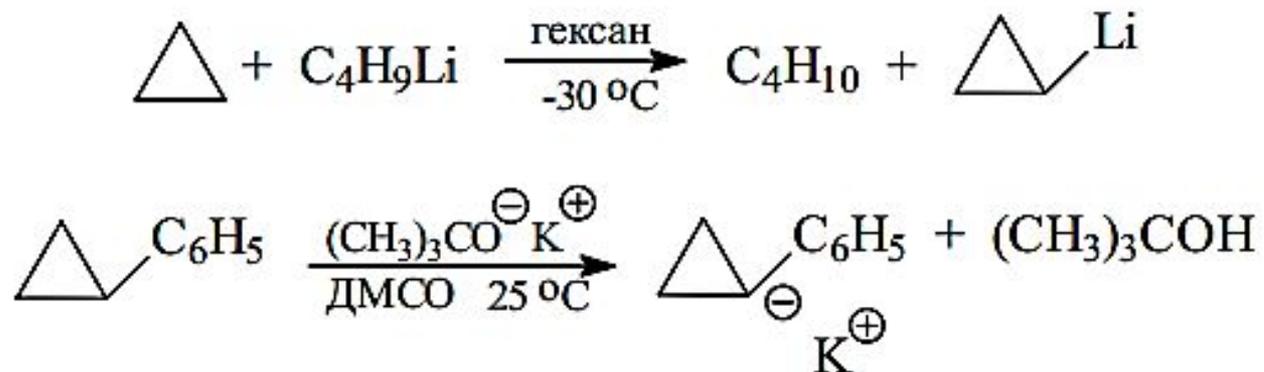
Сухой бромистый водород не расщепляет циклопропановое кольцо и при 300°C.

Циклобутан и высшие циклоалканы галогеноводородов не присоединяют

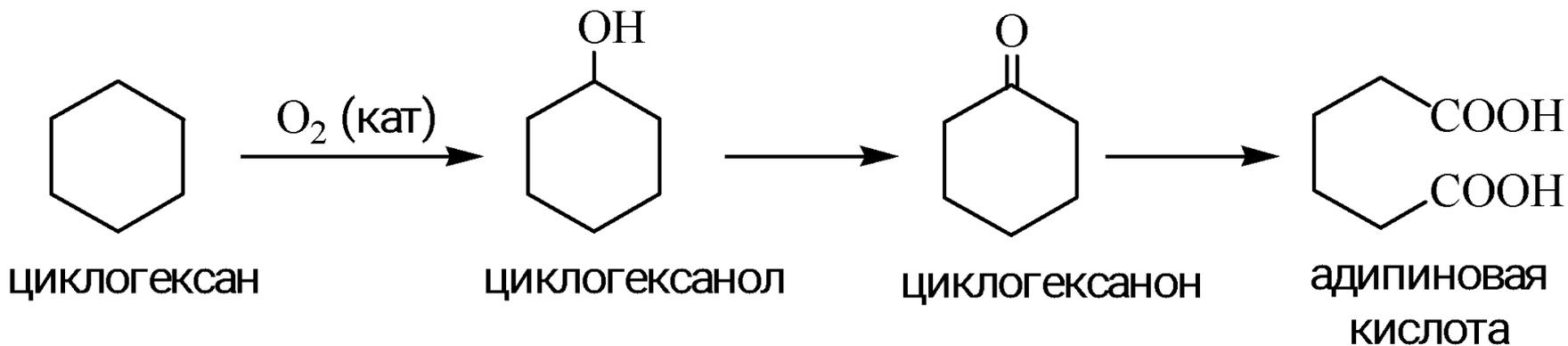
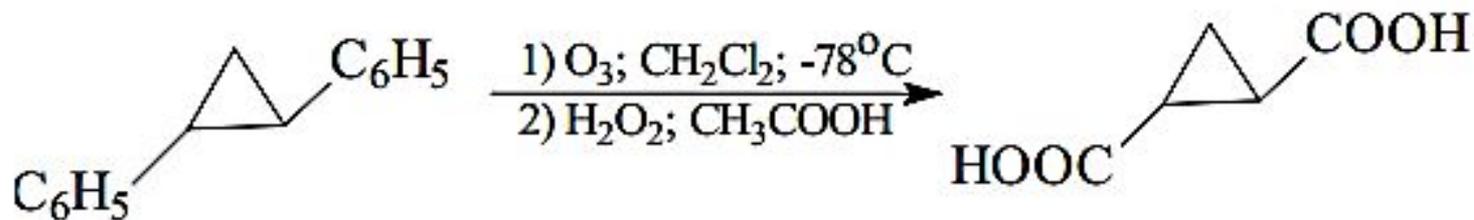
Взаимодействие с солями ртути



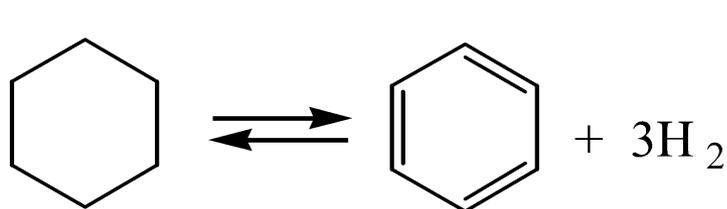
С-Н-кислотные свойства



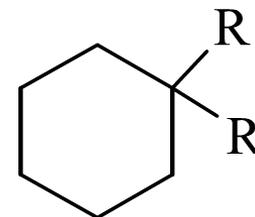
Окисление



Ароматизация (катализаторы Pt, Pd, температура $300^\circ C$)

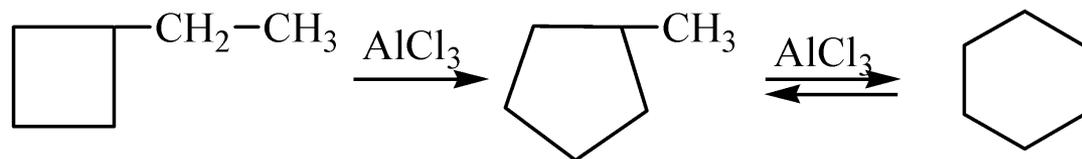


Исключение

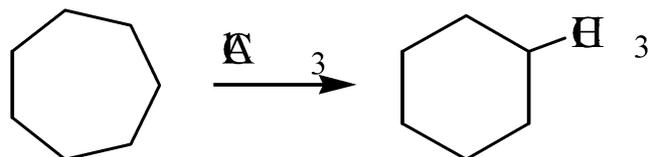


Изомеризация циклов

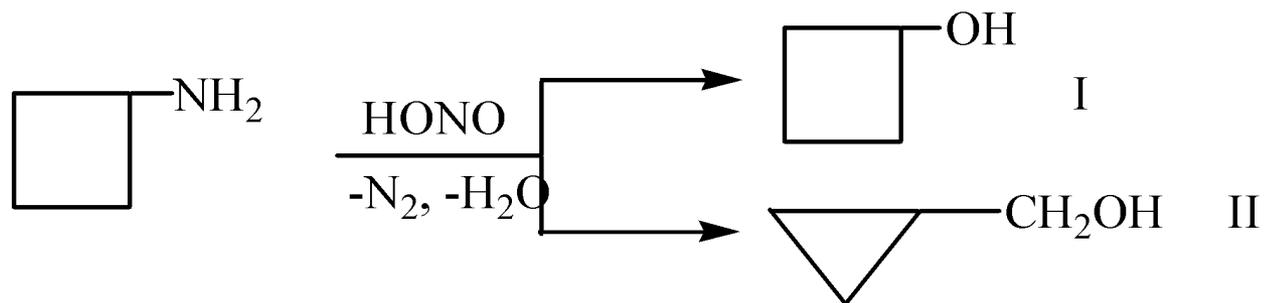
Расширение циклов

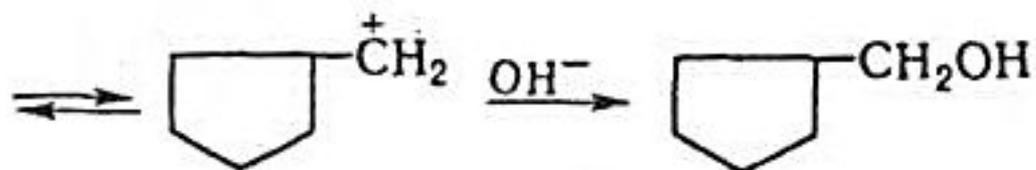
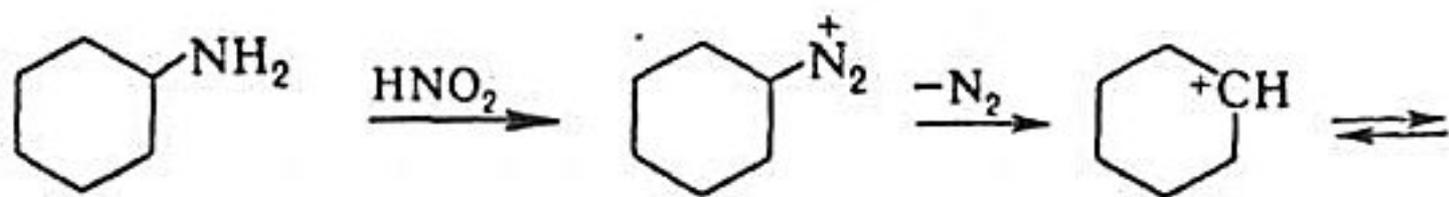
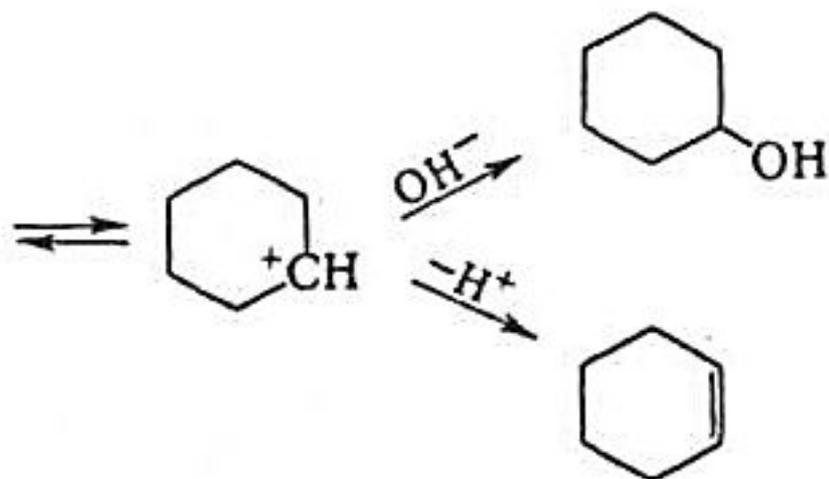
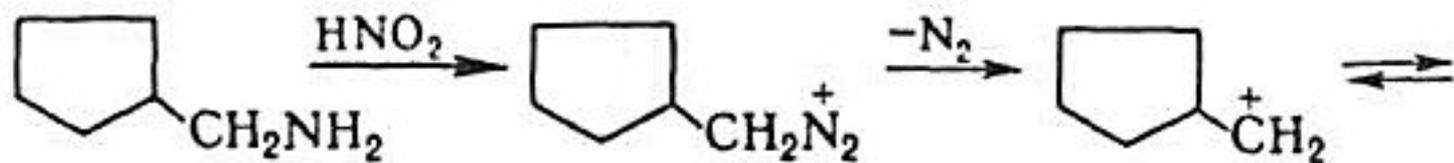


Сужение циклов

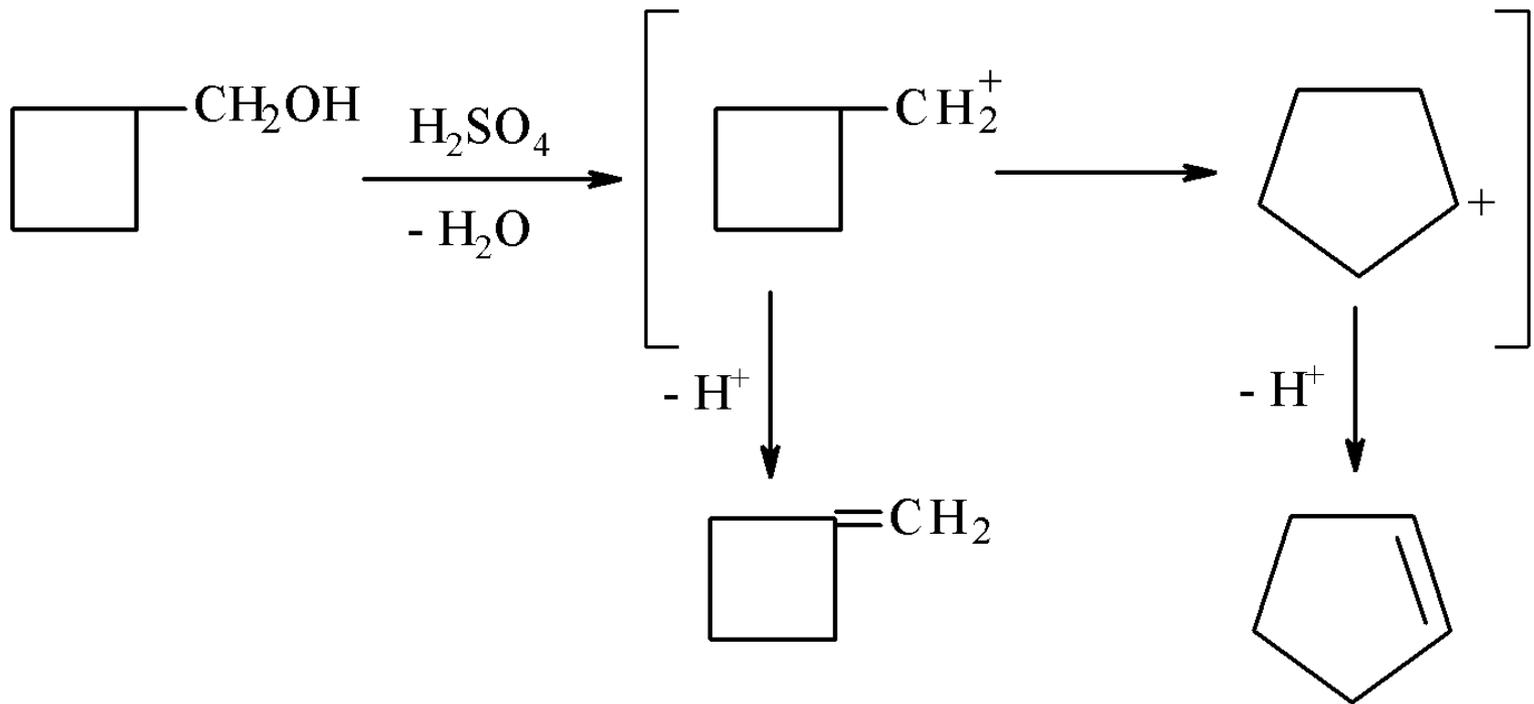


Перегруппировка Демьянова



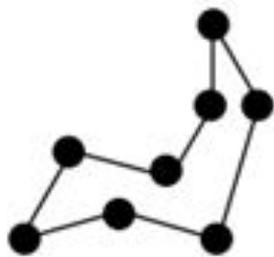


Дегидратация циклобутилкарбинола

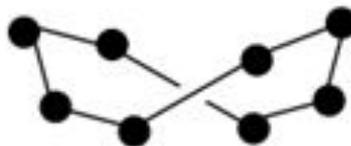


Средние циклы

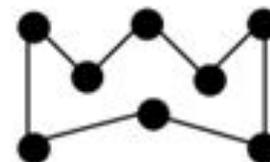
Конформации средних циклов Циклооктан



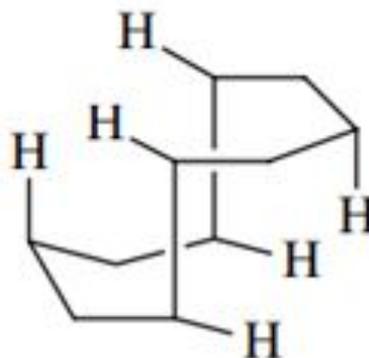
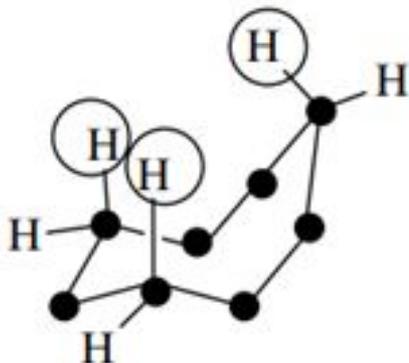
ванна-кресло



ванна-ванна

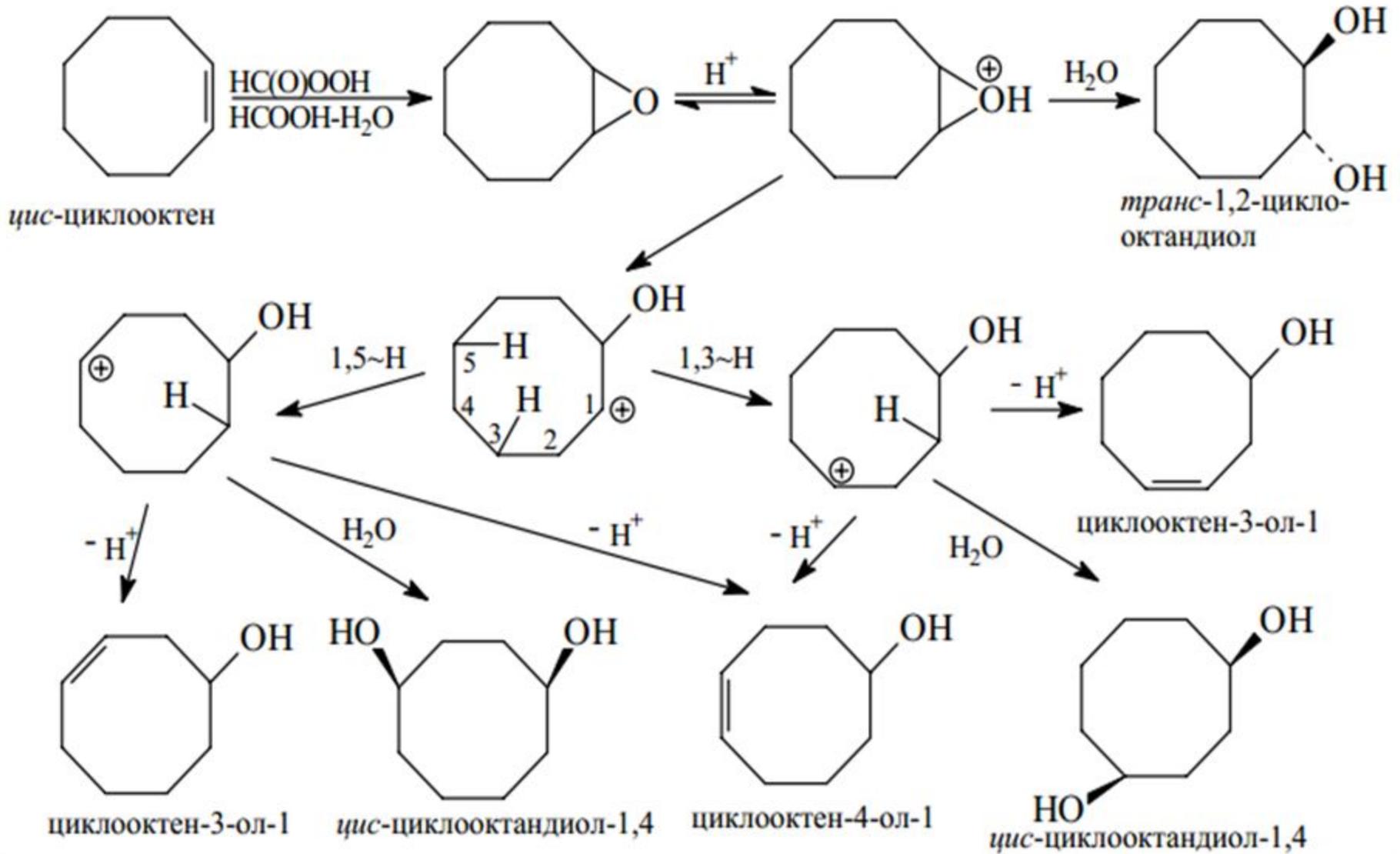


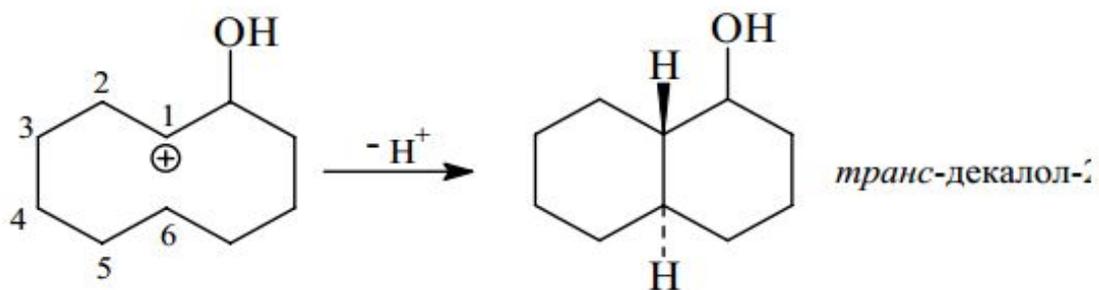
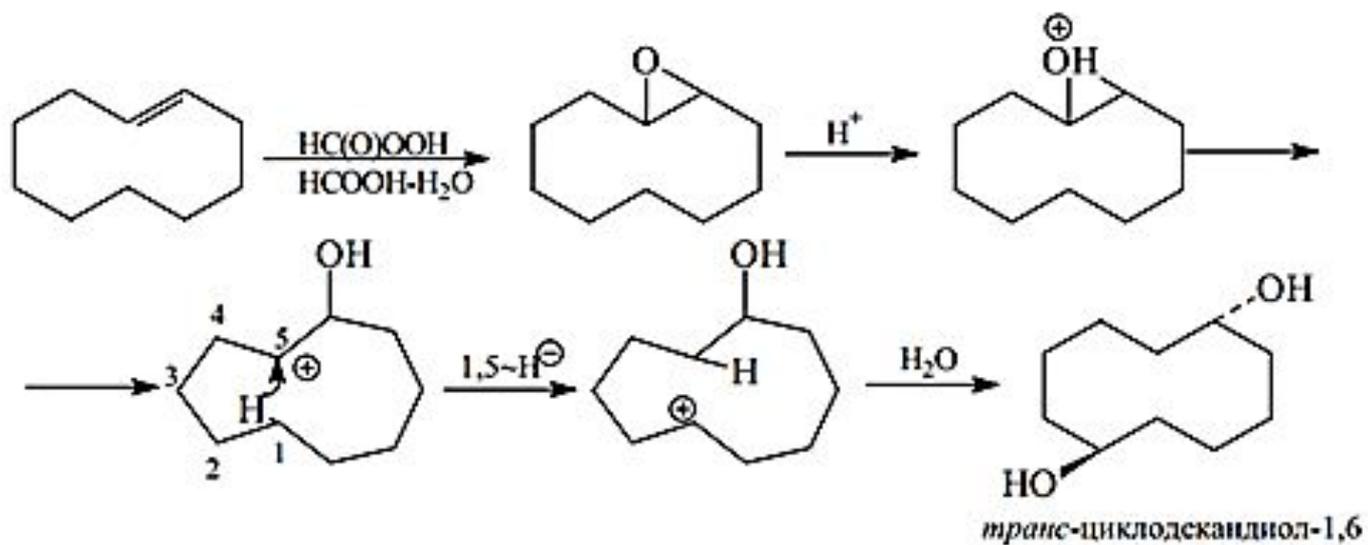
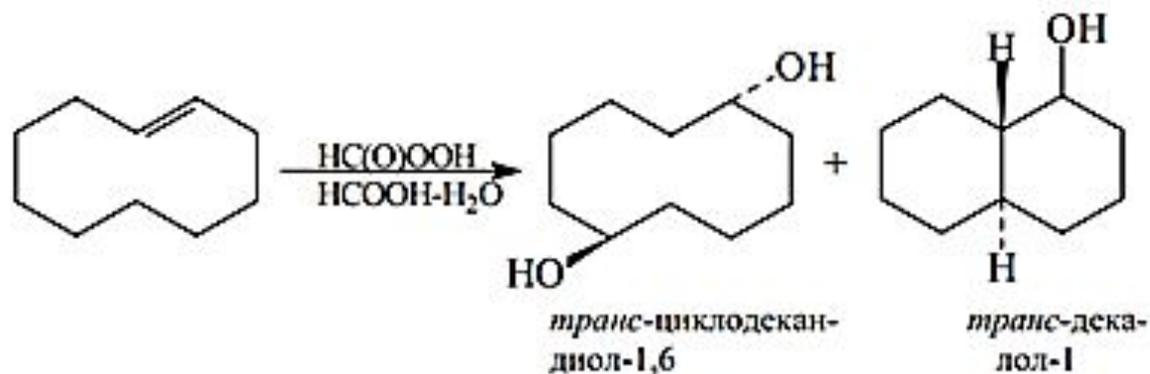
корона

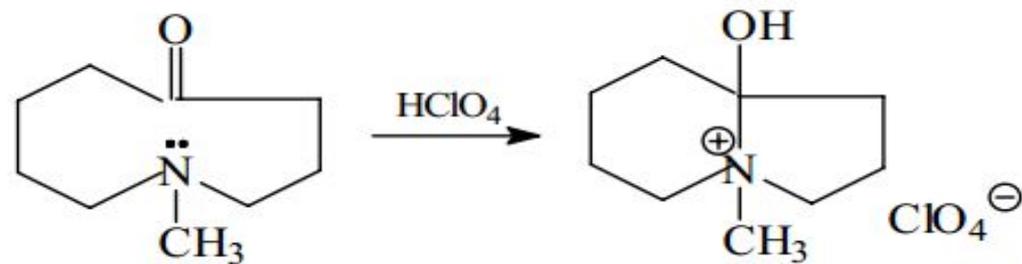
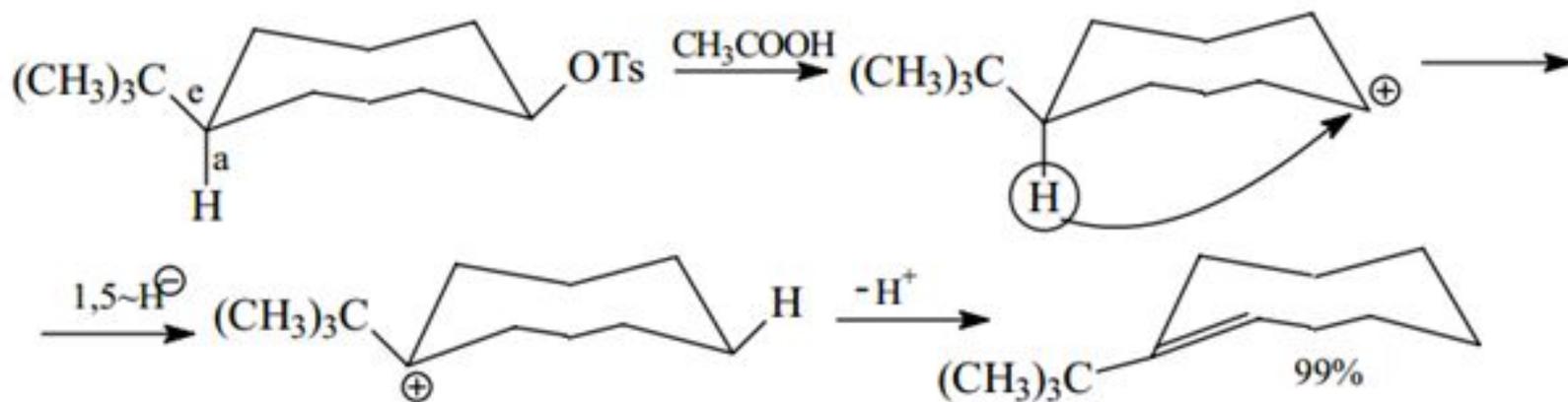
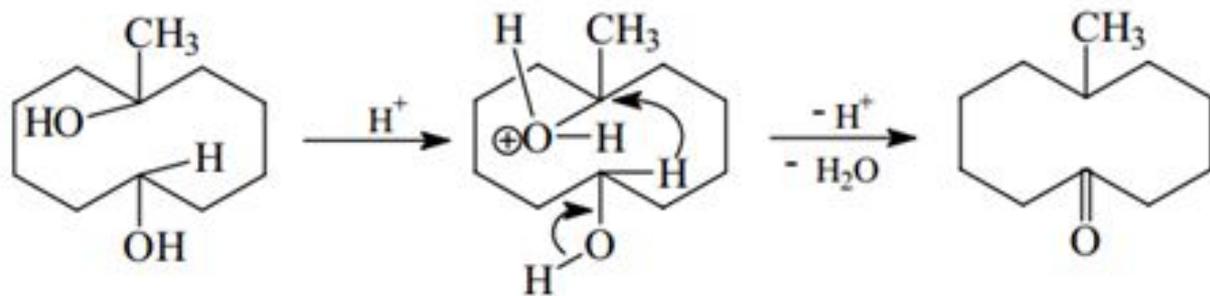


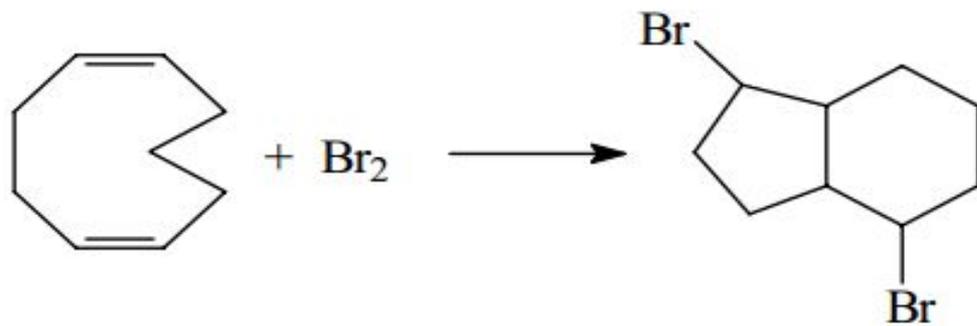
циклодекан
(ванна-кресло-ванна)

Химические свойства соединений со средним размером циклов

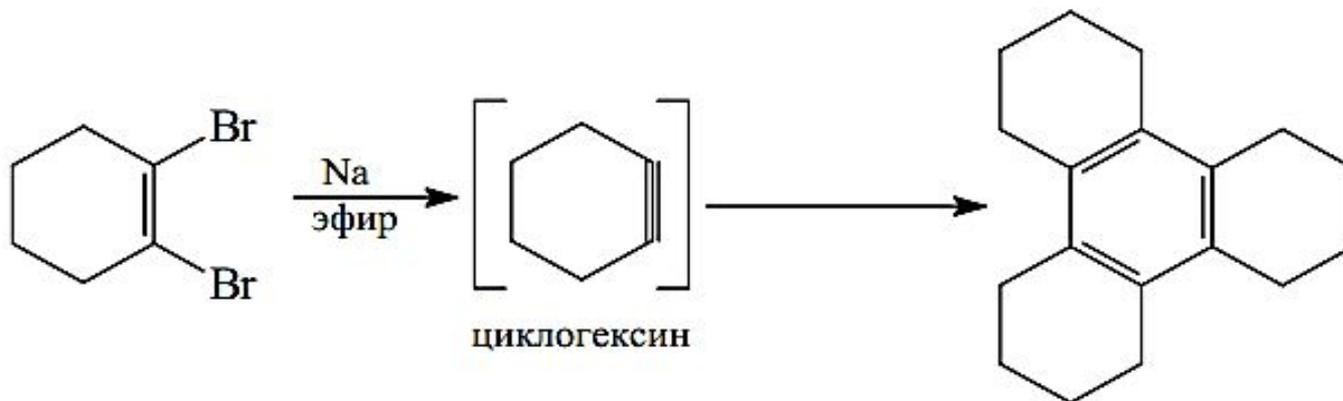
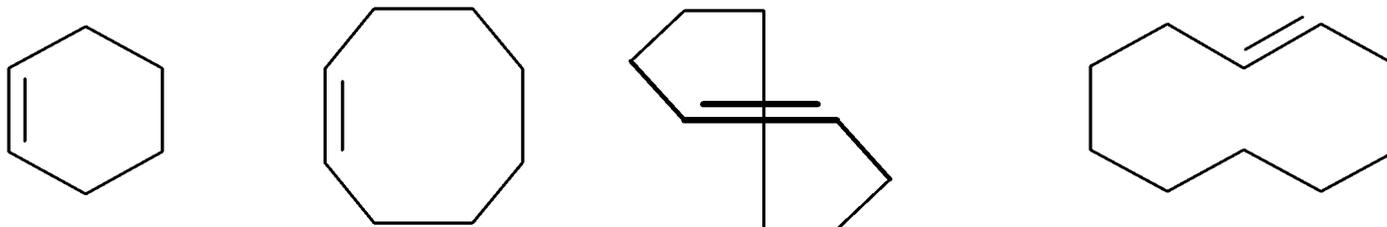




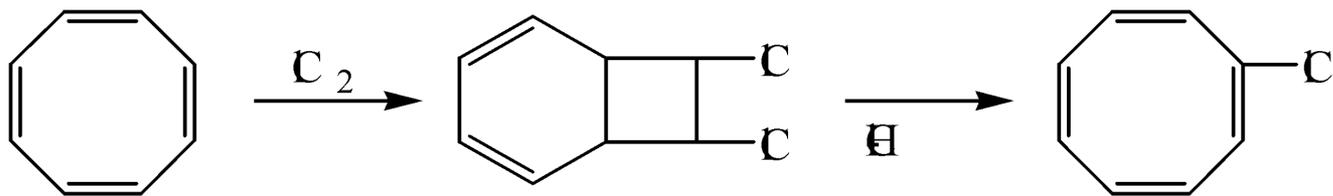




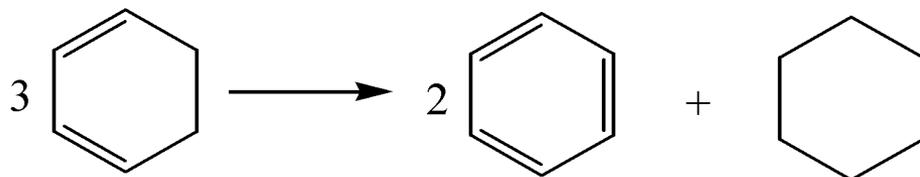
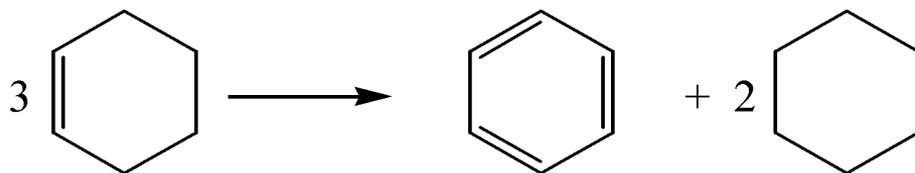
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



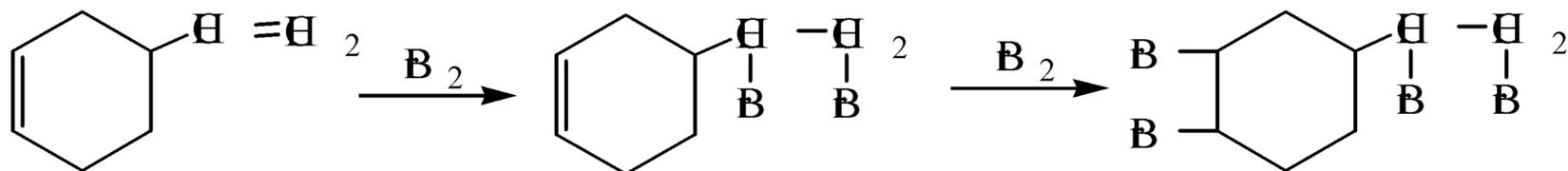
Реакции изомеризации циклов



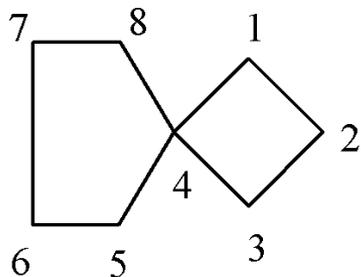
Ароматизация



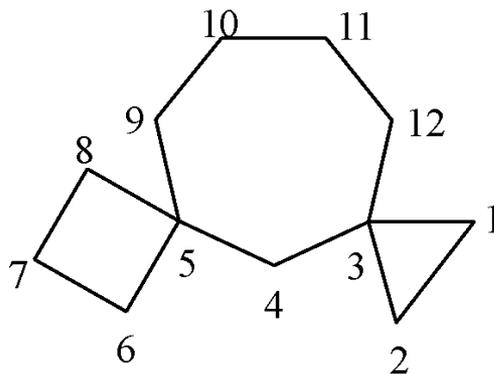
Большая химическая активность кратной связи, находящейся вне кольца (в боковой цепи) по сравнению с циклической



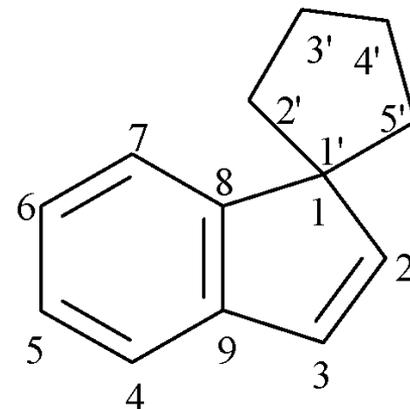
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



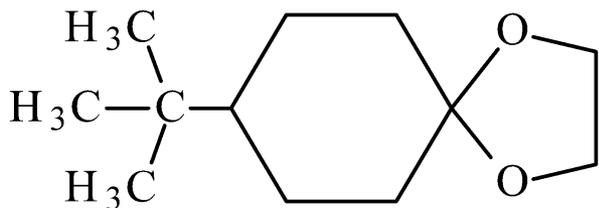
спиро[3,4]октан



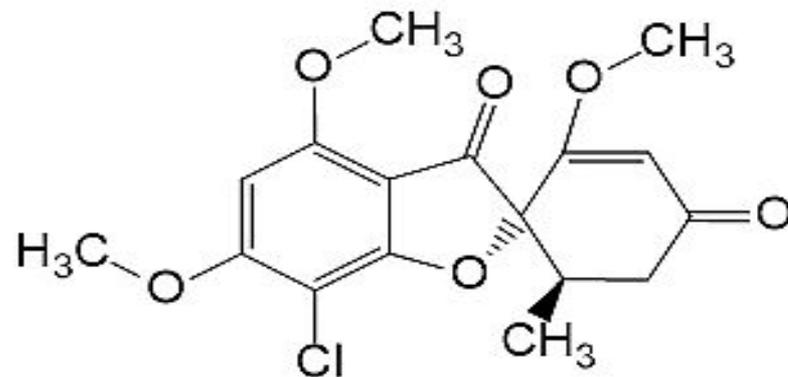
диспиро[2,1,3,4]додекан



спиро[инден-1,1'-циклопентан]

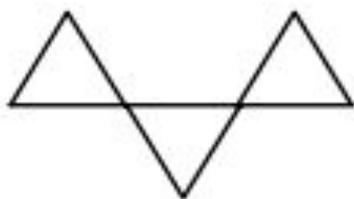
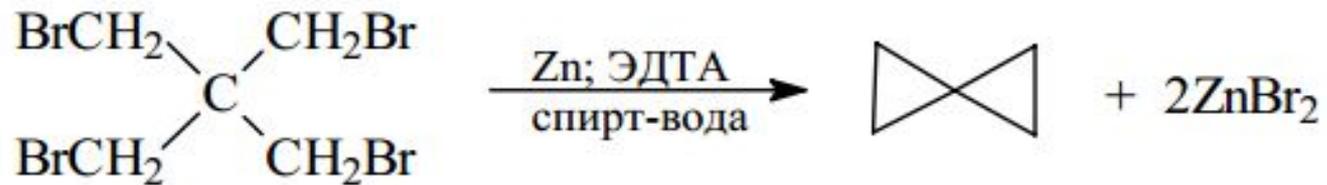


Кипреналь

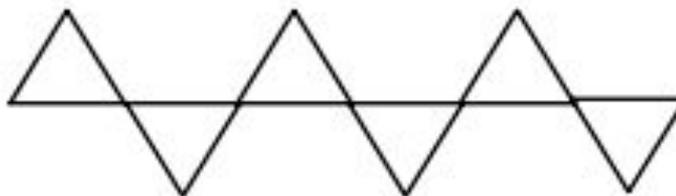


Гризеофульвин – противогрибковое средство

Получение спиросоединений

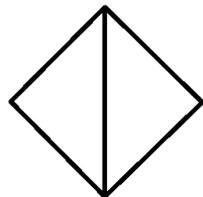


[3]-триангулан

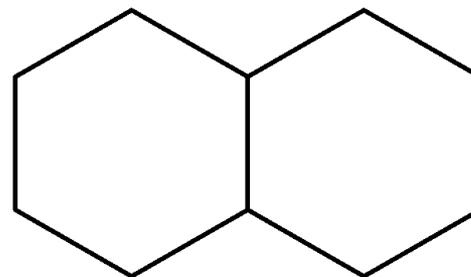


[6]-триангулан

МОСТИКОВЫЕ СИСТЕМЫ



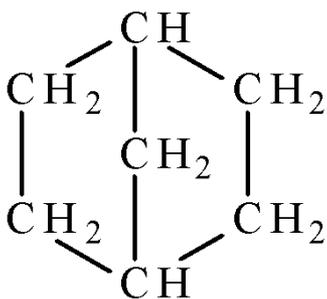
бицикло-[1,1,0]-бутан



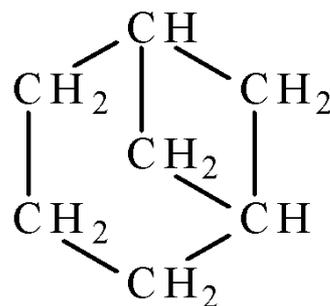
бицикло-[4,4,0]-декан

декалин

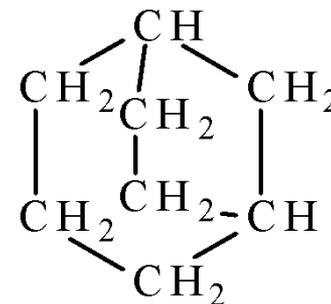
декагидронафталин



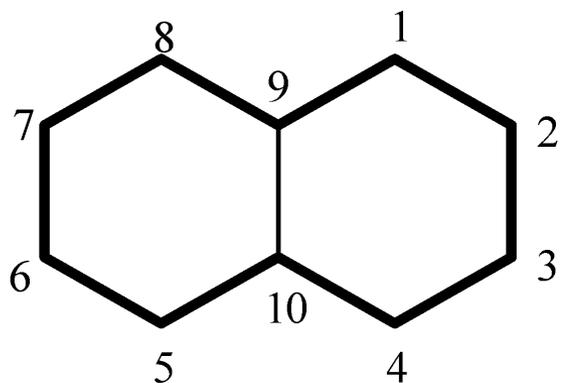
бицикло-[2,2,1]-гептан



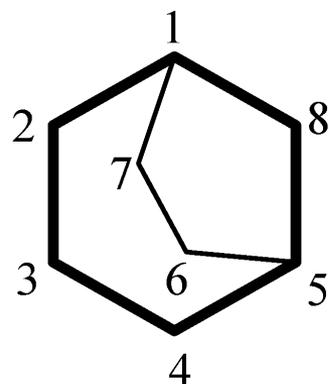
бицикло-[3,1,1]-гептан



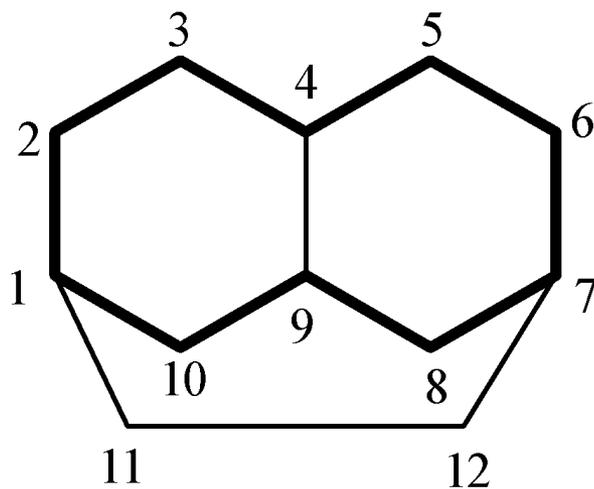
бицикло-[3,2,1]-октан



бицикло-[4,4,0]-декан

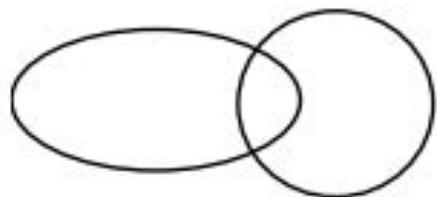


бицикло-[3,2,1]-октан

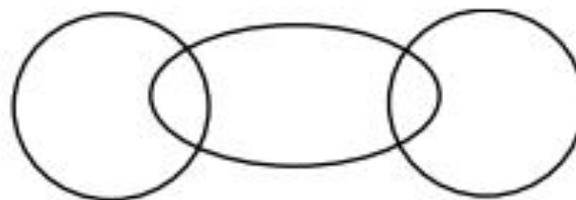


трицикло-[5,3,2,0^{4,9}]-додекан

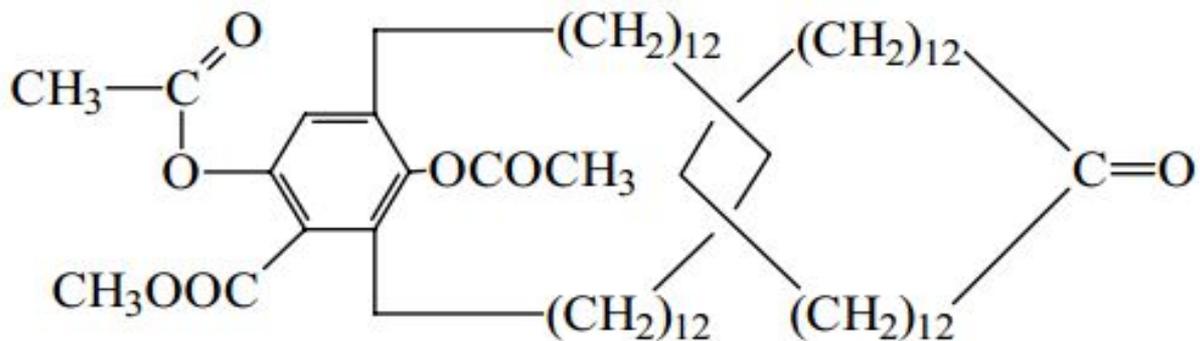
КАТЕНАНЫ



[2]катенан



[3]катенан



РОТАКСАНЫ

