Циклические углеводороды

ЦИКЛИЧЕСКИЕ

ЦИКЛ СОСТОИТ ТОЛЬКО ИЗ АТОМОВ **C**

ЦИКЛ **СОСТОИТ** ИЗ АТОМОВ **C** и атомов других элементов: **N,O,S** и др.

КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ (АЛИФАТИЧЕСКИЕ)

НАСЫЩЕННЫЕ

НЕНАСЫЩЕННЫЕ

АРОМАТИЧЕСКИЕ

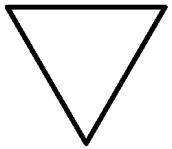
АЛИФАТИЧЕСКИЕ циклические УГЛЕВОДОРОДЫ (Циклоалканы)

- **Общая формула**

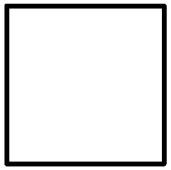
$$C_nH_{2n}$$

Классификация:

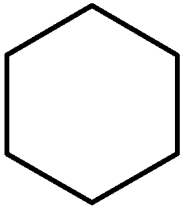
- 1) По числу атомов углерода в цикле: 3, 4, 5 и т.д.



циклопропан

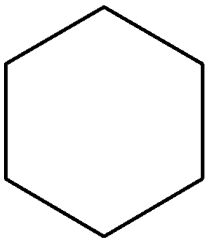


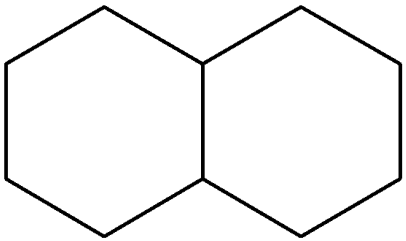
циклобутан

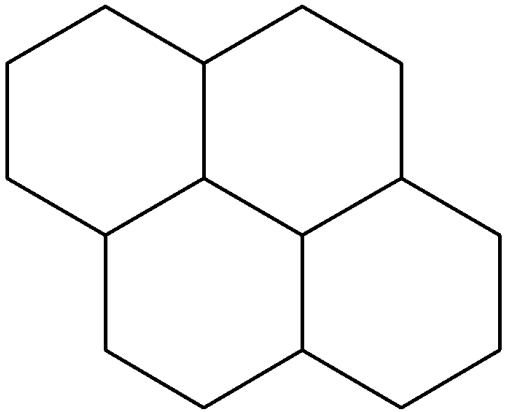


циклогексан

- 2) По количеству циклов: моно-, би-, три- и полициклические

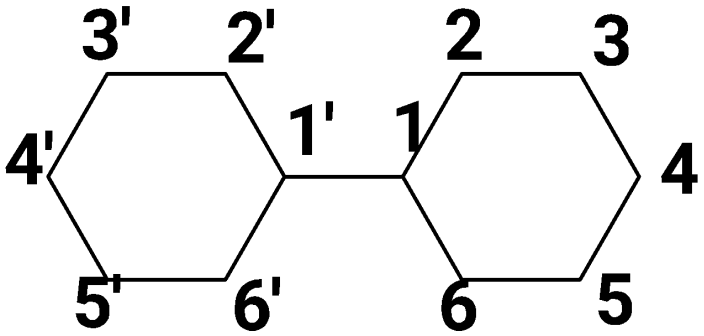




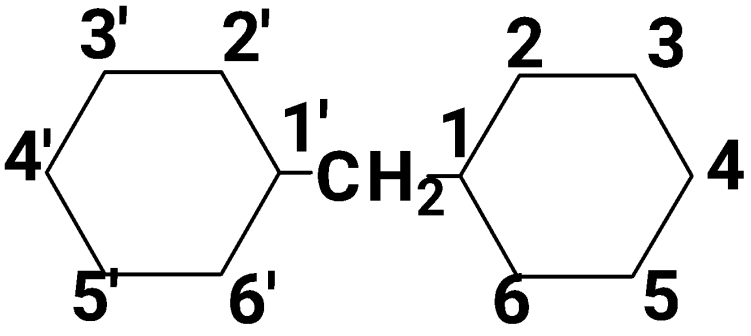


3) по наличию общих атомов в циклах :

а) с изолированными циклами:

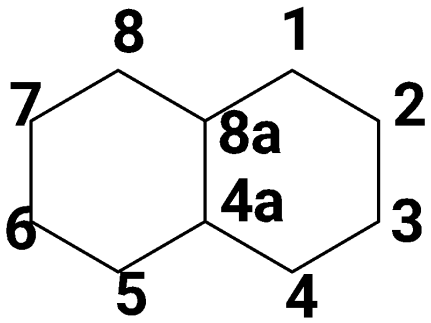


бициклогексил

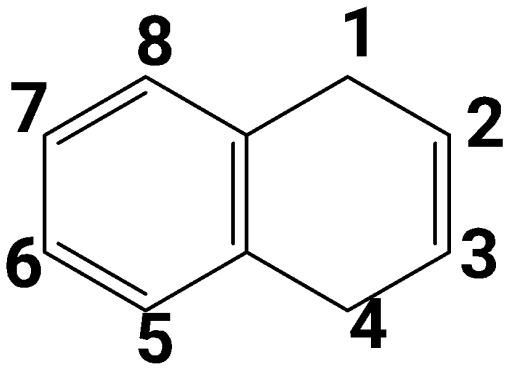


бициклогексилметан

б) КОНДЕНСИРОВАННЫЕ

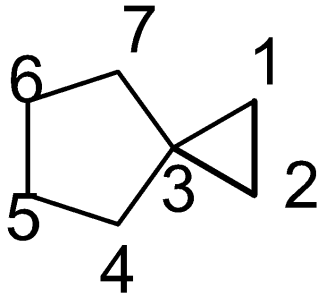


декагидронафталин
пергидронафталин

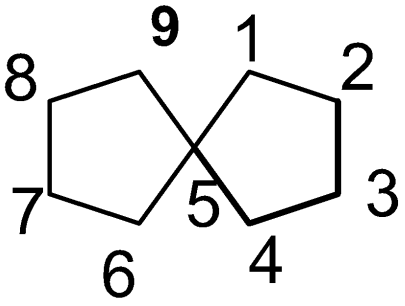


1, 4-дигидронафталин

Бициклические углеводороды следует различать по способу соединения (аннелирования) циклов. Если два цикла имеют лишь один общий атом углерода, соединения называют спироциклическими. Названия таких бициклов образуют, добавляя приставку «спиро» к названию соответствующему гомолога алкана. После приставки в квадратных скобках указывают две цифры, обозначающие число атомов углерода, расположенных по каждую сторону от узлового С-атома. Нумерацию атомов начинают с меньшего цикла, последним номером обозначают узловой атом.

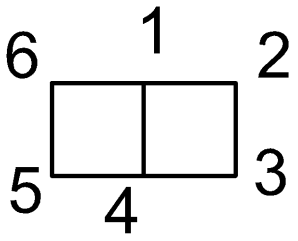


спиро[2.4]гептан

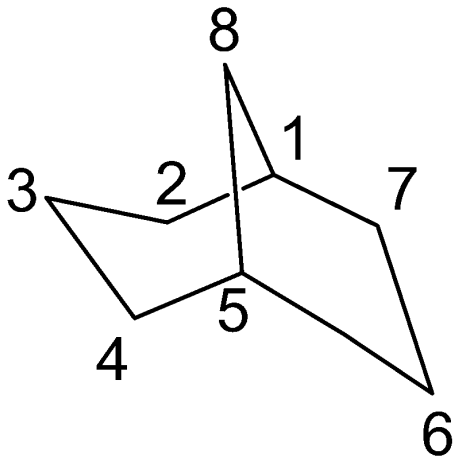


спиро[4.4]нонан

- **В другом способе аннелирования циклы имеют два общих атома углерода. Это – так называемые мостиковые циклоалканы. Названия таких соединений начинается с указания количества циклов приставками бицикло-, трицикло-, затем указываются три цифры, обозначающие число углеродных атомов каждого мостика, связанного с узловыми атомами. В конце пишется название соответствующего алкана. Нумеруют атомы, начиная с одного узлового и передвигаясь по большему (главному) циклу к другому узловому С-атому. Иногда указывают дополнительные координаты мостика.**



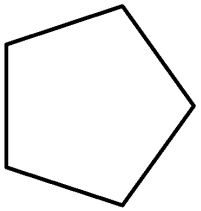
бицикло[2.2.0]гексан



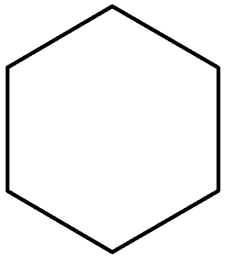
бицикло[3.2.1]октан

4) *По степени ненасыщенности* : цикл содержит одну, две или три двойных связи

а) насыщенные

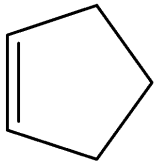


циклопентан

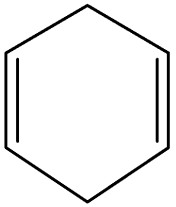


циклогексан

б)ненасыщенные

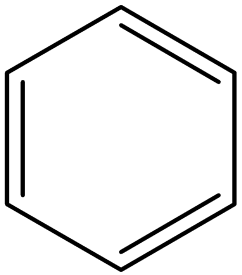


циклопентен



циклогексадиен-1,4

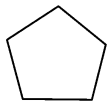
в) ароматические



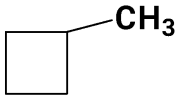
бензол

Для циклопарафинов, начиная с C_4H_8, характерны некоторые виды структурной изомерии, связанные:

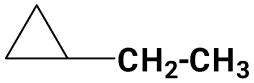
1) с числом углеродных атомов в кольце – например, (этилциклопропан), (метилциклобутан);



циклопентан

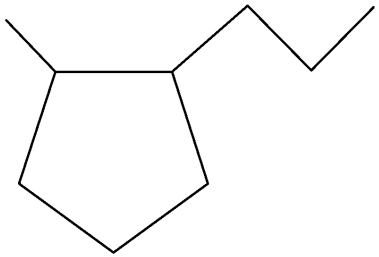


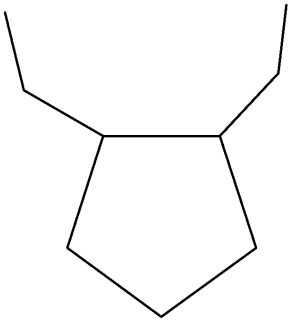
метилциклобутан



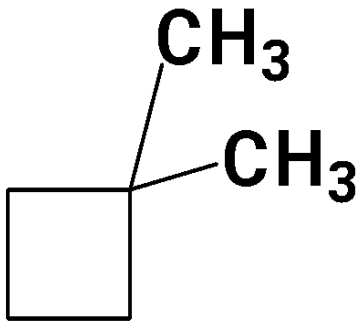
этилциклопропан

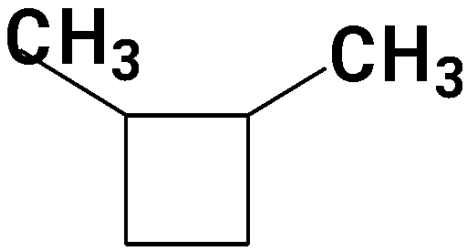
- 2) с числом углеродных атомов в заместителях – (1-метил-2-пропилциклопентан), (1,2-диэтилциклопентан)





3) с положением заместителя в кольце – (1,1-диметилциклобутан), (1,2-диметилциклобутан)

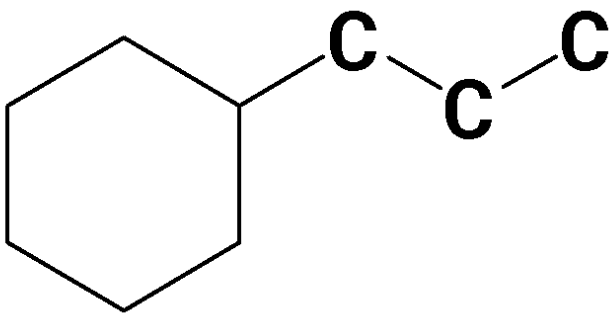


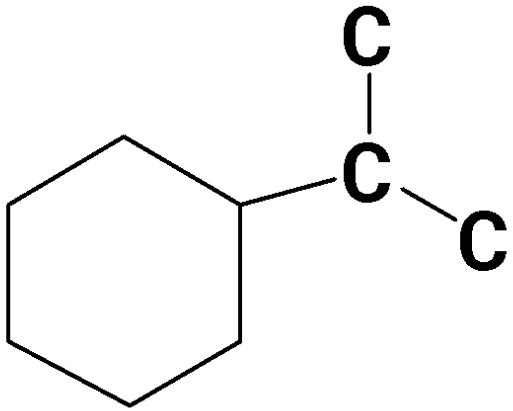


1,1-диметилциклобутан 1,2-диметилциклобутан

.

4) <u>Изомерией в боковой цепи:</u>





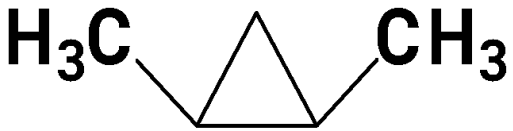
пропилциклогексан **изопропилциклогексан**

Для циклоалканов характерна также межклассовая изомерия с алкенами

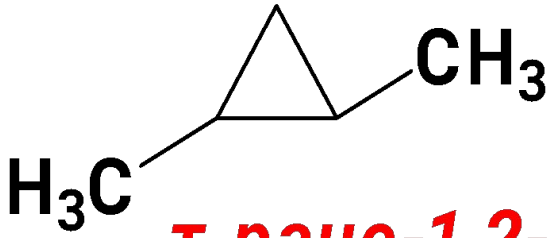
Пространственная изомерия:

При наличии двух заместителей в кольце у разных углеродных атомов возможна геометрическая цис-транс-изомерия:

***цис, транс*– изомерия -** **расположение боковых цепей по одну (*цис*-), или по разные (*транс*-) стороны от плоскости цикла**

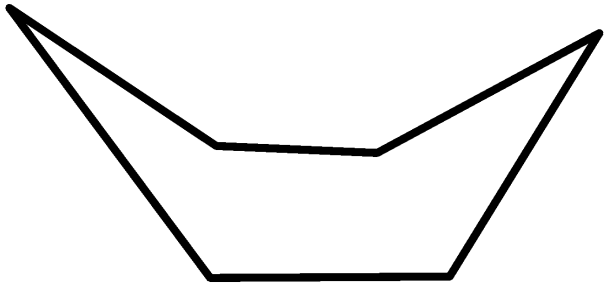


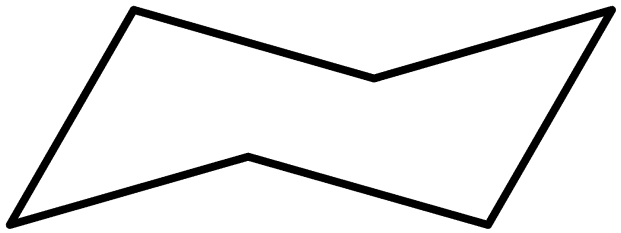
цис-1,2- **диметилциклопропан**



т ранс-1,2- **диметилциклопропан**

<u>конформационная</u> **– для неплоских циклов: циклобутан и выше**

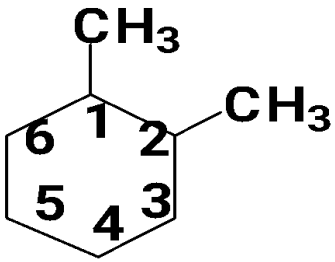




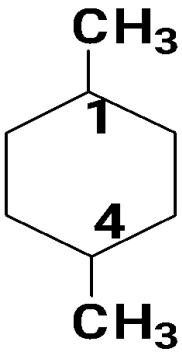
Начиная с C_5H_{10}, - оптическая изомерия. Оптическая изомерия проявляется в том случае, если молекула не имеет плоскости симметрии.

Моноциклические алканы
Номенклатура

- **Систематическая ИЮПАК**: приставка цикло-

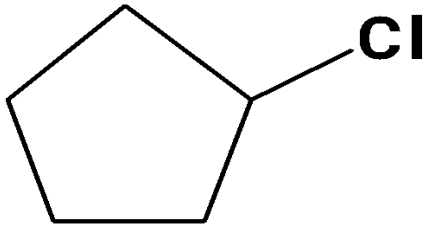


1,2-диметилциклогексан

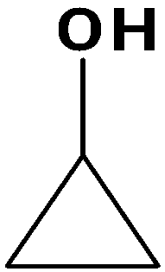


1,4-диметилциклогексан

Рациональная



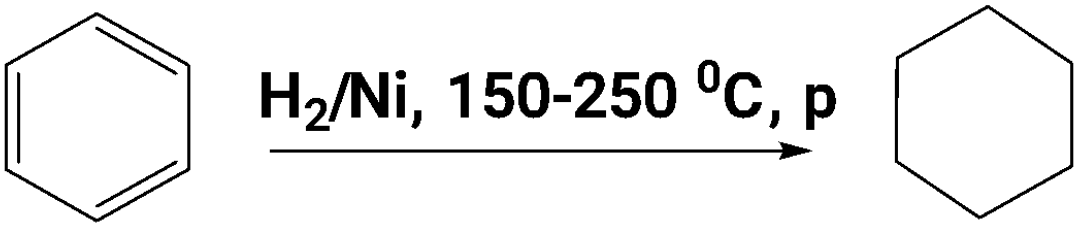
циклопент*ил*хлорид

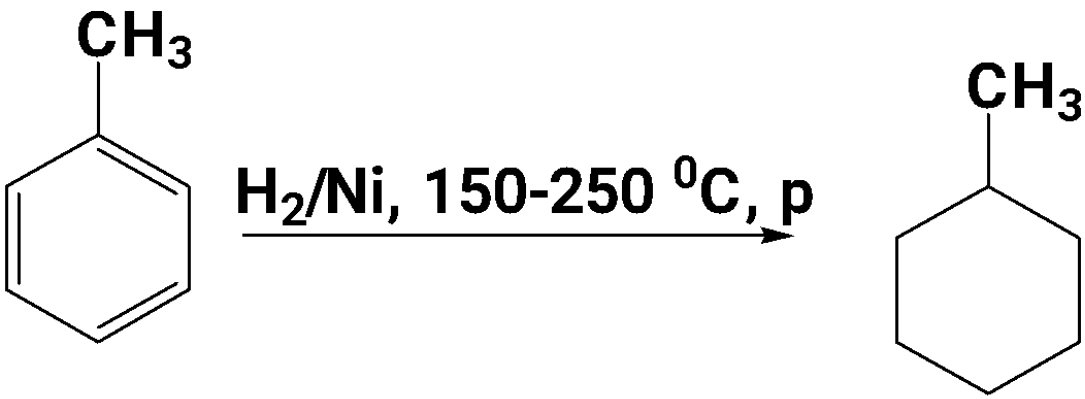


циклопроп*ил*овый спирт

Способы получения:

- **Циклоалканы содержатся в значительных количествах в нефтях некоторых месторождений (отсюда произошло одно из их названий – *нафтены*). При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы C_5H_{10} – C_7H_{14}**
- **1) Гидрирование ароматических соединений (используют бензол и его гомологи)**

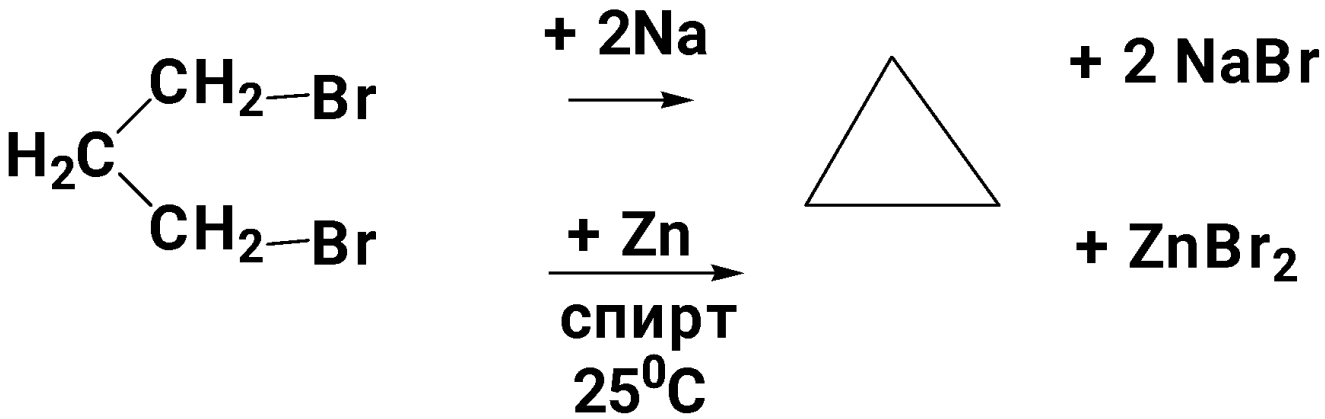




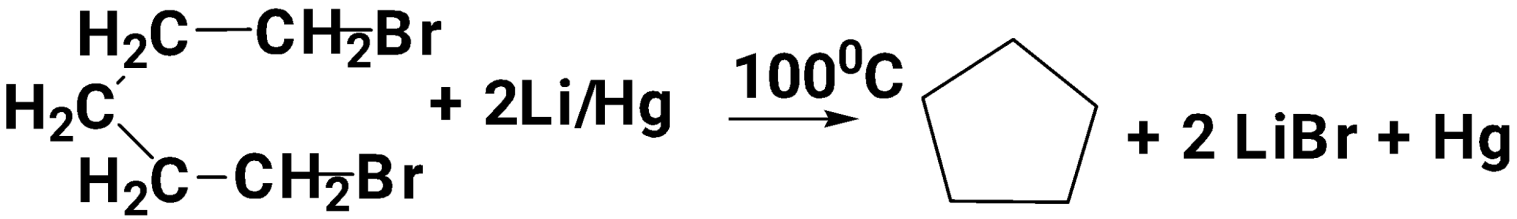
метилбензол **метилциклогексан**

2) Дегалогенирование дигалогеналканов

3-членные циклы получают:



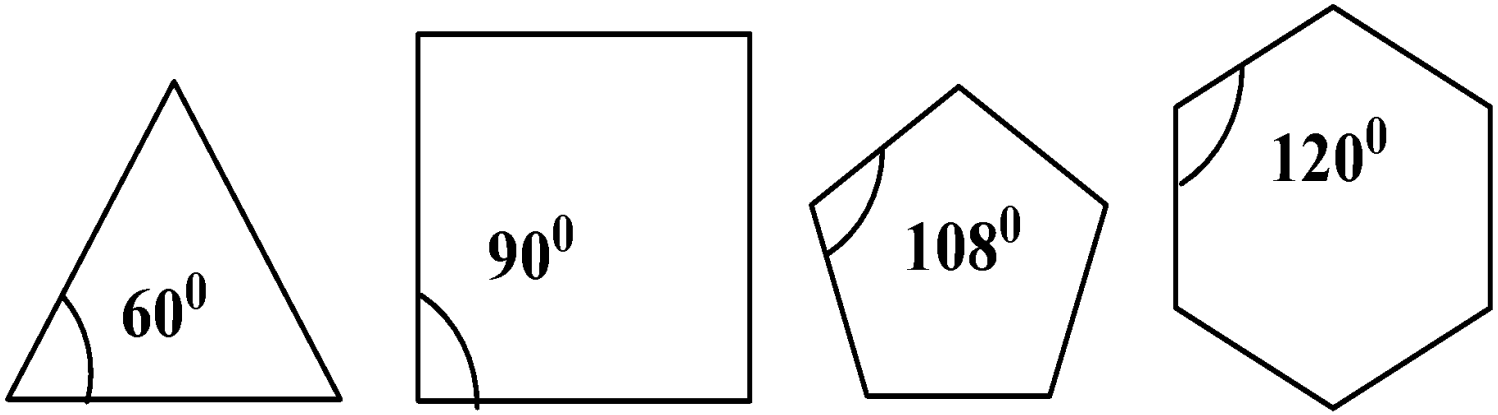
4- и 5-членные циклы получают:



Особенности пространственного строения.

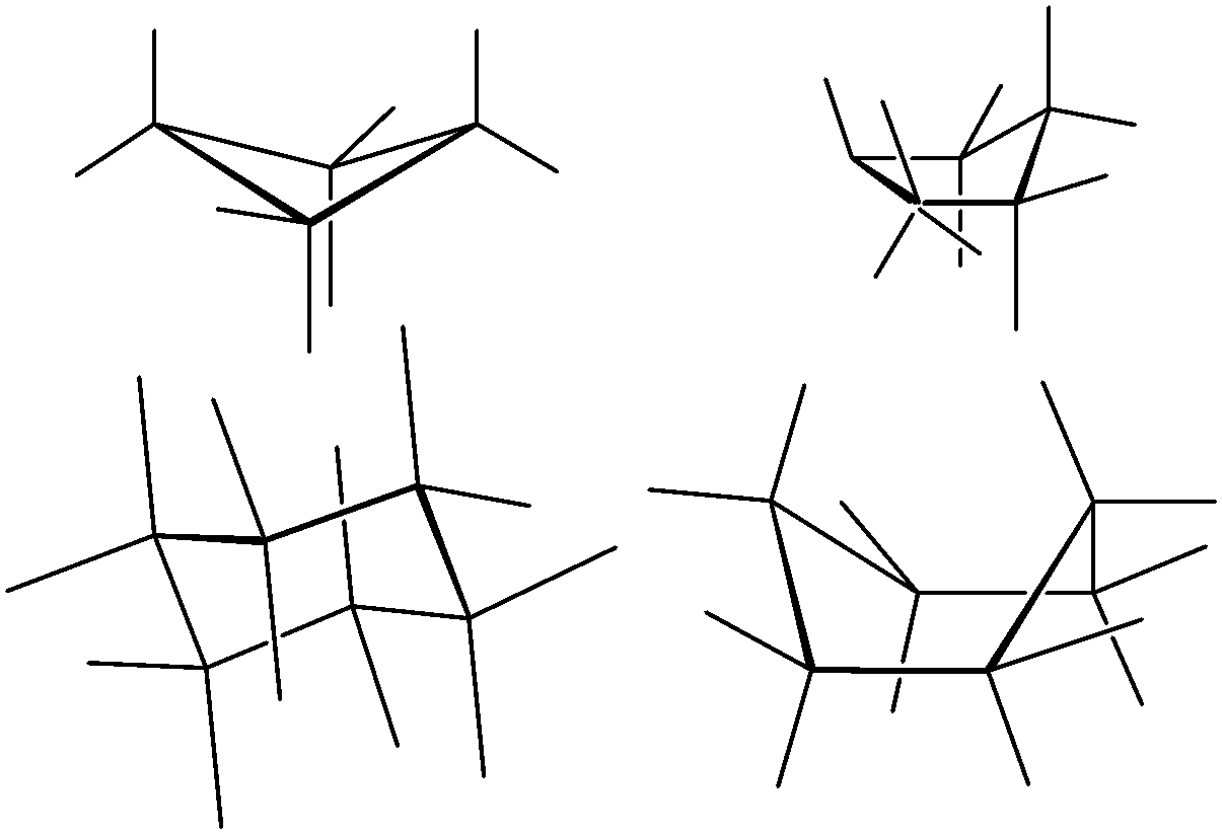
Устойчивость циклов:

- 1) *Байеровское* напряжение как результат отклонение от угла 109°



- **Для циклопропана межъядерные углы составляют 60º,, для циклобутана – 90º, а в циклопентане – 108º. Нормальный валентный угол для атома С – 109,5º. Поэтому при расположении в этих соединениях всех атомов углерода в одной плоскости уменьшение валентных углов составляет в циклопропане – 49,5º, в циклобутане – 19,5º, в циклопентане – 1,5º.**
- **Чем больше отклонение валентного угла от нормального, тем более напряжены и, следовательно, непрочны циклы. Однако в отличие от циклопропана циклобутан и циклопентан имеют неплоские циклы. Один из атомов углерода непрерывно выходит из плоскости.**

Циклобутан существует в виде неплоских «сложенных» конформаций. Циклопентан характеризуется конформацией «конверт», циклогексан – конформации кресла или ванны. Таким образом, обсуждаемые циклы находятся в колебательном движении, приводящем к уменьшению «заслоненности» атомов водорода у соседних углеродных атомов и снижению напряжения.



Физические свойства

- ***Физические свойства*** **циклоалканов закономерно изменяются с ростом их молекулярной массы. При нормальных условиях циклопропан и циклобутан – газы, циклоалканы C_5H_{10} – $C_{16}H_{32}$ – жидкости, начиная с $C_{17}H_{34}$, – твердые вещества. Температуры кипения циклоалканов выше, чем у соответвующих алканов. Это связано с более плотной упаковкой и более сильными межмолекулярными взаимодействиями циклических структур.**

Химические свойства циклоалканов

Химические свойства **циклоалканов сильно зависят от размера цикла, определяющего его устойчивость.**

Трех- и четырехчленные циклы (*малые циклы*), являясь насыщенными, тем не менее, резко отличаются от всех остальных предельных углеводородов. Валентные углы в циклопропане и циклобутане значительно меньше нормального тетраэдрического и это приводит к большой напряженности таких циклов и их стремлению к раскрытию под действием реагентов. Поэтому циклопропан, циклобутан и их производные вступают в *реакции присоединения*, проявляя характер ненасыщенных соединений. Легкость реакций присоединения уменьшается с уменьшением напряженности цикла в ряду:

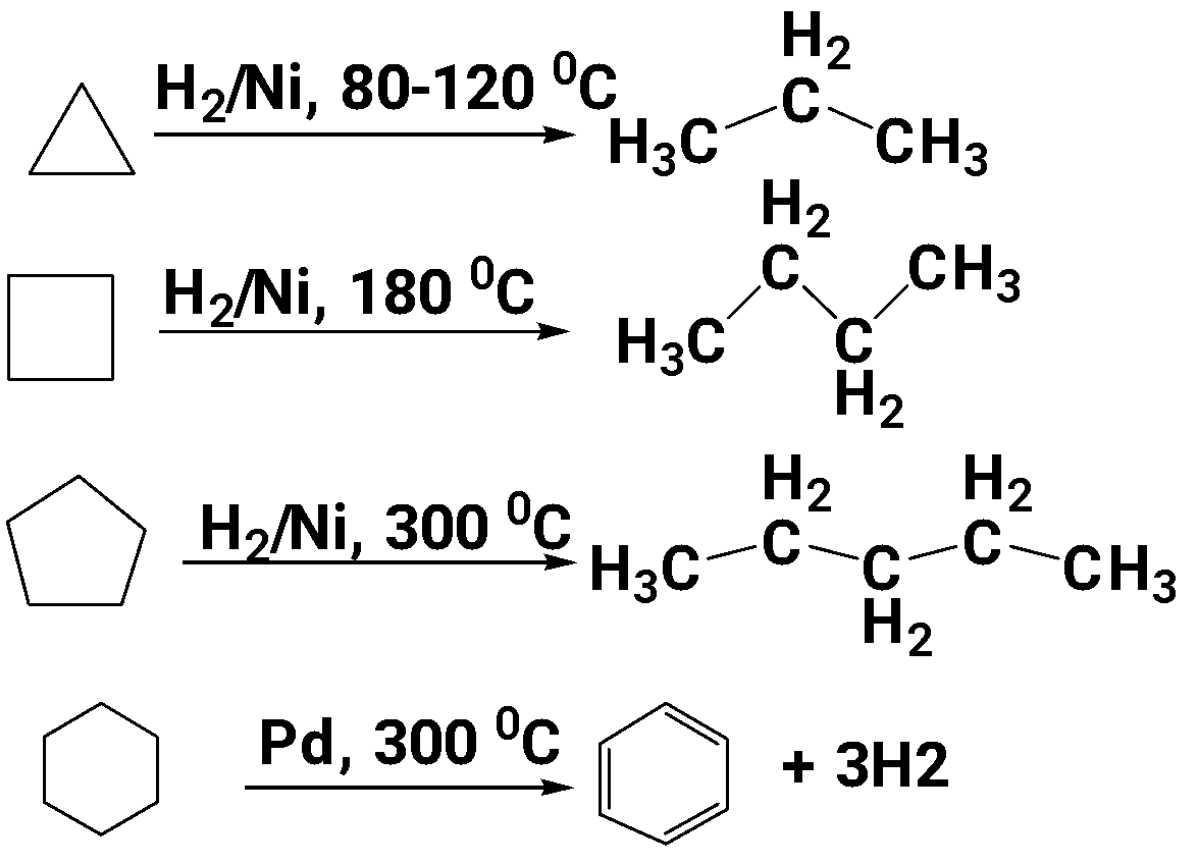
циклопропан > циклобутан >> циклопентан.

В других циклах (начиная с C_5) угловое напряжение снимается благодаря неплоскому строению молекул. Наиболее устойчивыми являются 6-членные циклы, в которых отсутствуют угловое и другие виды напряжения.

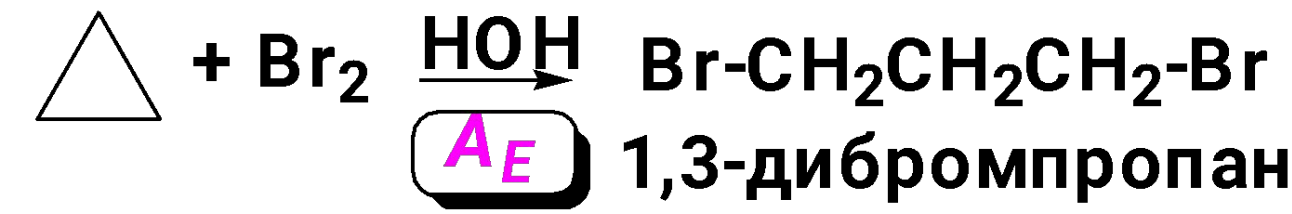
Поэтому для циклоалканов (C_5 и выше) вследствие их устойчивости характерны реакции, в которых сохраняется циклическая структура, т.е. *реакции замещения*.

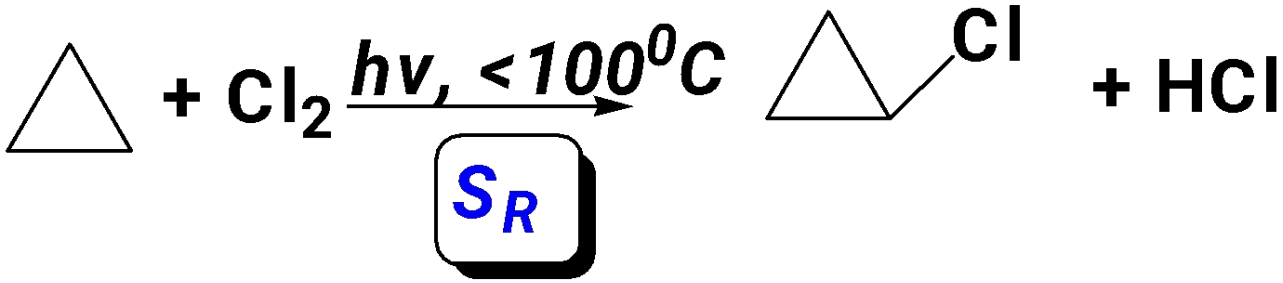
Химические свойства циклоалканов

1. Присоединение водорода и дегидрирование

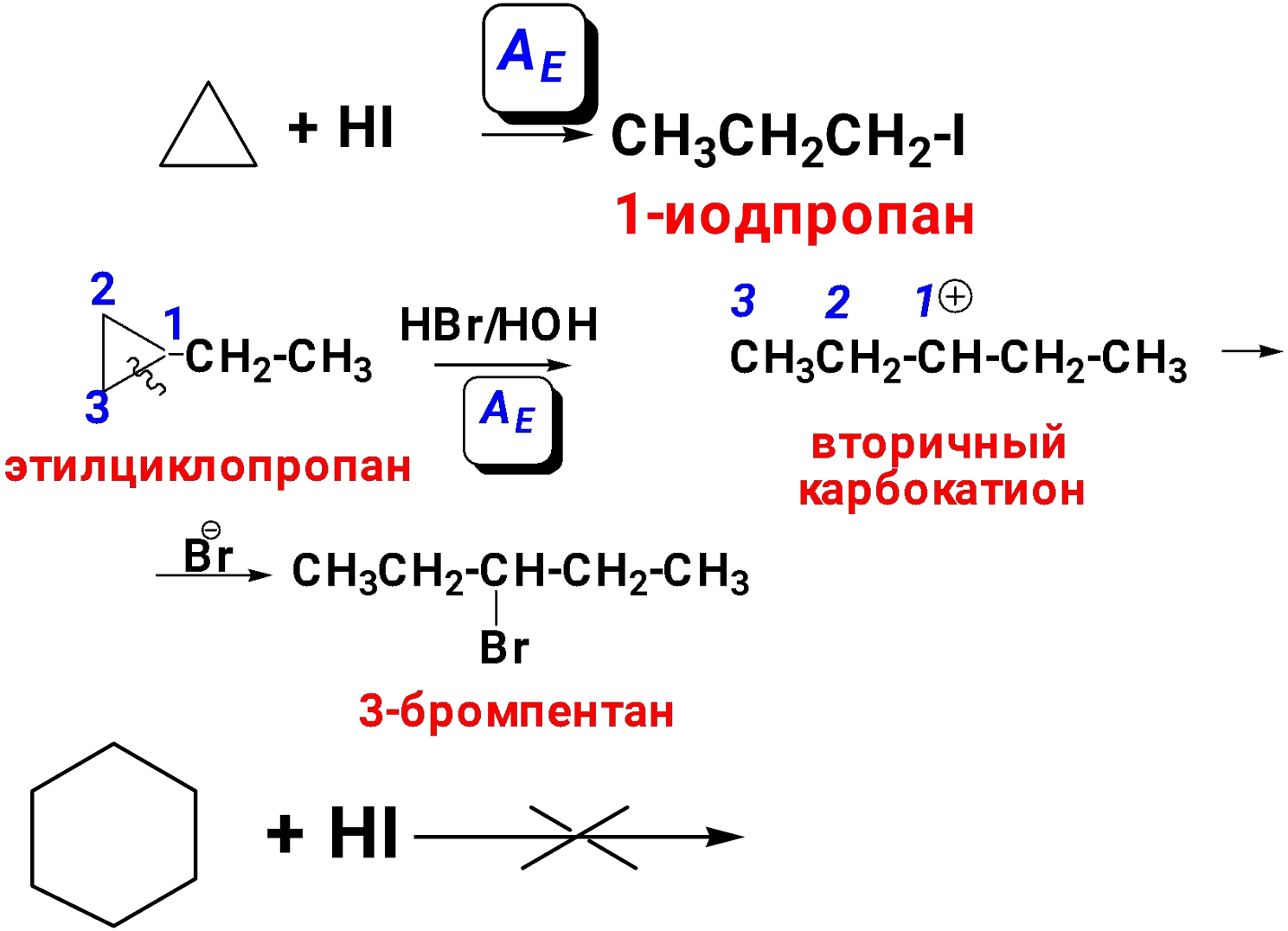


2. Галогенирование (A_E и S_R)

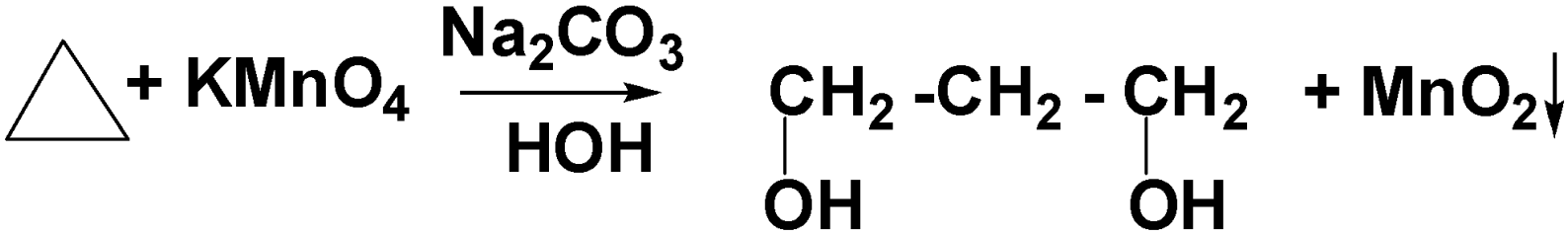




3. Присоединение галогеноводородов (идет по правилу Марковникова)

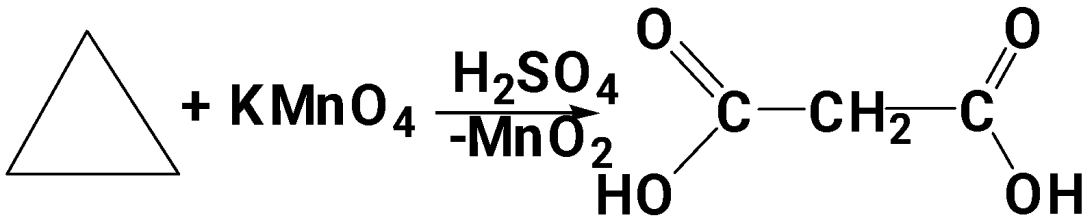


4. Мягкое окисление – реакция Вагнера (идет только с 3-членными циклами)

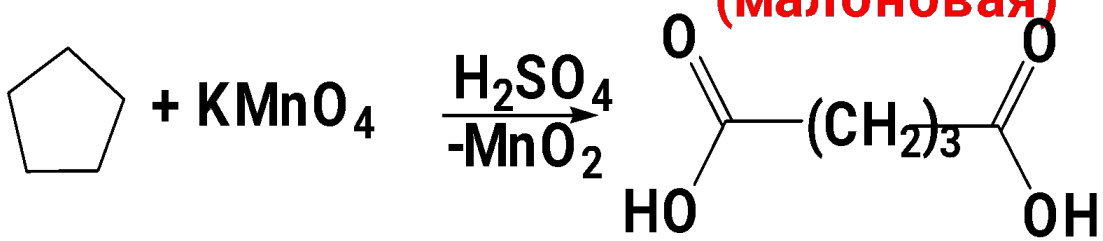


пропандиол-1,3

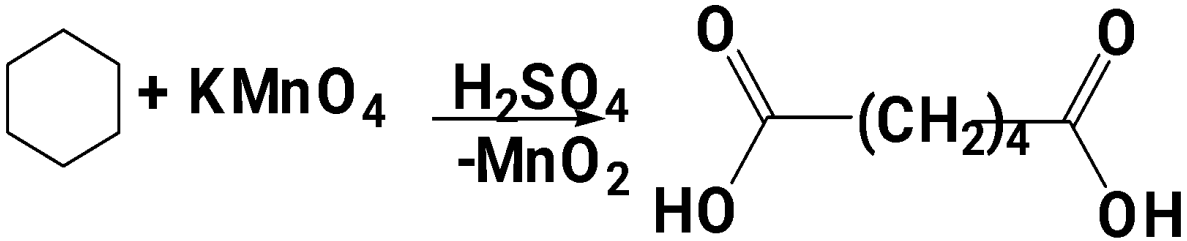
5. Жесткое окисление



пропандиовая кислота
(малоновая)



пентандиовая кислота
(глутаровая)



гександиовая кислота
(адипиновая)

Применение

Наибольшее практическое значение имеют циклогексан, этилциклогексан. Циклогексан используется для получения циклогексанола, циклогексанона, адипиновой кислоты, капролактама, а также в качестве растворителя. Циклопропан используется в медицинской практике в качестве ингаляционного анестезирующего средства.