

# Циклоалканы

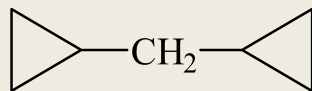


Подразделяются на:

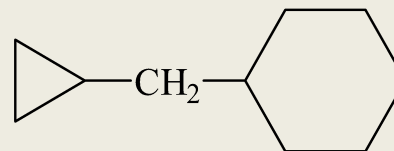
1. Малые циклы (3, 4 C): циклопропан, циклобутан;
2. Нормальные (5, 6 C - нафтены, назв. В.В. Морковникова): циклопентан и циклогексан;
3. Средние циклы (7-12 C);
4. Макроциклы (C > 13).

## Алициклические соединения с несколькими циклами

### а) изолированные циклы:

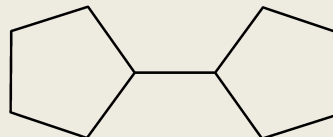


бициклопропилметан



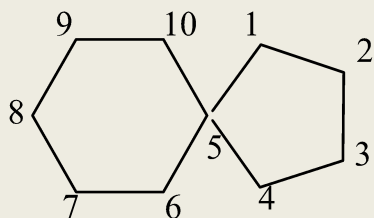
циклопропил-  
циклогексилметан

### б) циклы, соединенные простой C-C связью:



бициклопентил

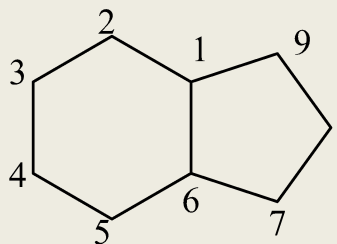
**в) спирановые системы (общий узловой атом):**



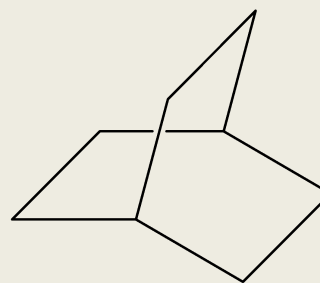
Спиро[4,5]декан [x,y] – число углеродных атомов от узлового атома углерода

Нумерация по меньшему циклу

**г) бициклоалканы или мостиковые соединения:**



8 Бицикло[4,3,0]нонан



Бицикло(2,2,2)октан



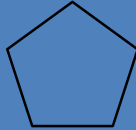
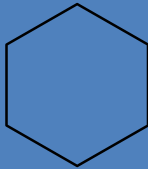
# Строение алициклов

Особенность алициклов в наличии напряжения  
(исчезает с  $C_{14}$  (циклотетрадекан)).

## Виды напряжений в циклах:

### 1. Угловое (Байер 1885г.)

Для плоских циклов углы составляют:

				
$\alpha$	$60^{\circ}$	$90^{\circ}$	$108^{\circ}$	$120^{\circ}$
$\Delta\alpha$	$-49^{\circ}$	$-19^{\circ}$	$-1^{\circ}$	$+11^{\circ}$

$\Delta\alpha$  – разница с тетраэдрическим углом  $109^{\circ}$




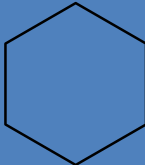
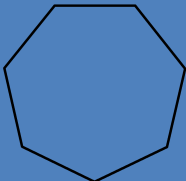
Из плоских циклов самый стабильный циклопентан (!)

2. Торсионное (torsion angle – угол кручения) – это отталкивание электронных оболочек атомов водорода

(рассматривали на алканах – заслоненная и заторможенная конформации)

**3. Взаимодействие** (Ван-дер-Ваальса) между пространственно сближенными атомами заместителей или цикла (транс-аннулярное взаимодействие)

*Определяется по теплоте сгорания, рассчитанной на одно  $\text{CH}_2$  - звено*

Вещество					
Теплота сгорания на одну $\text{CH}_2$ – группу (ккал/моль)	166,6	164	158,2	157,4	158,3

***Т.о. самый напряженный цикл – трехчленный.***

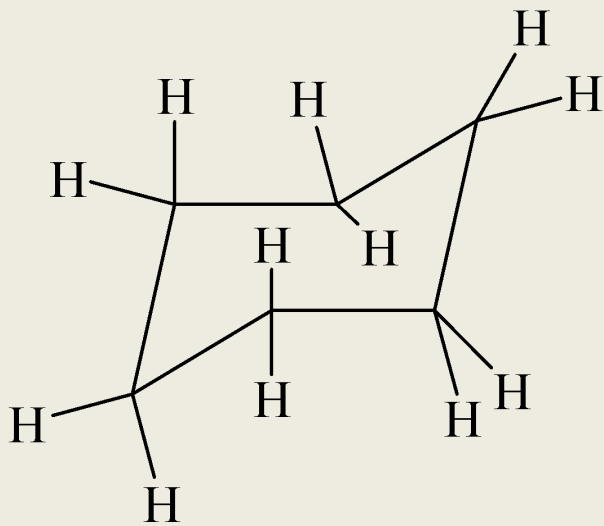
**1890 г Саксе – предположение:** циклогексан не обязательно плоский

**1919 г Мор обосновал это предположение:**

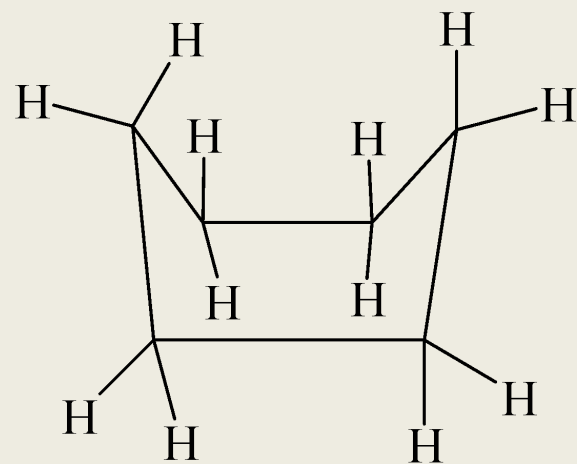
Реальный циклогексан неплоский.

Наиболее устойчивая форма – [кресло](#)

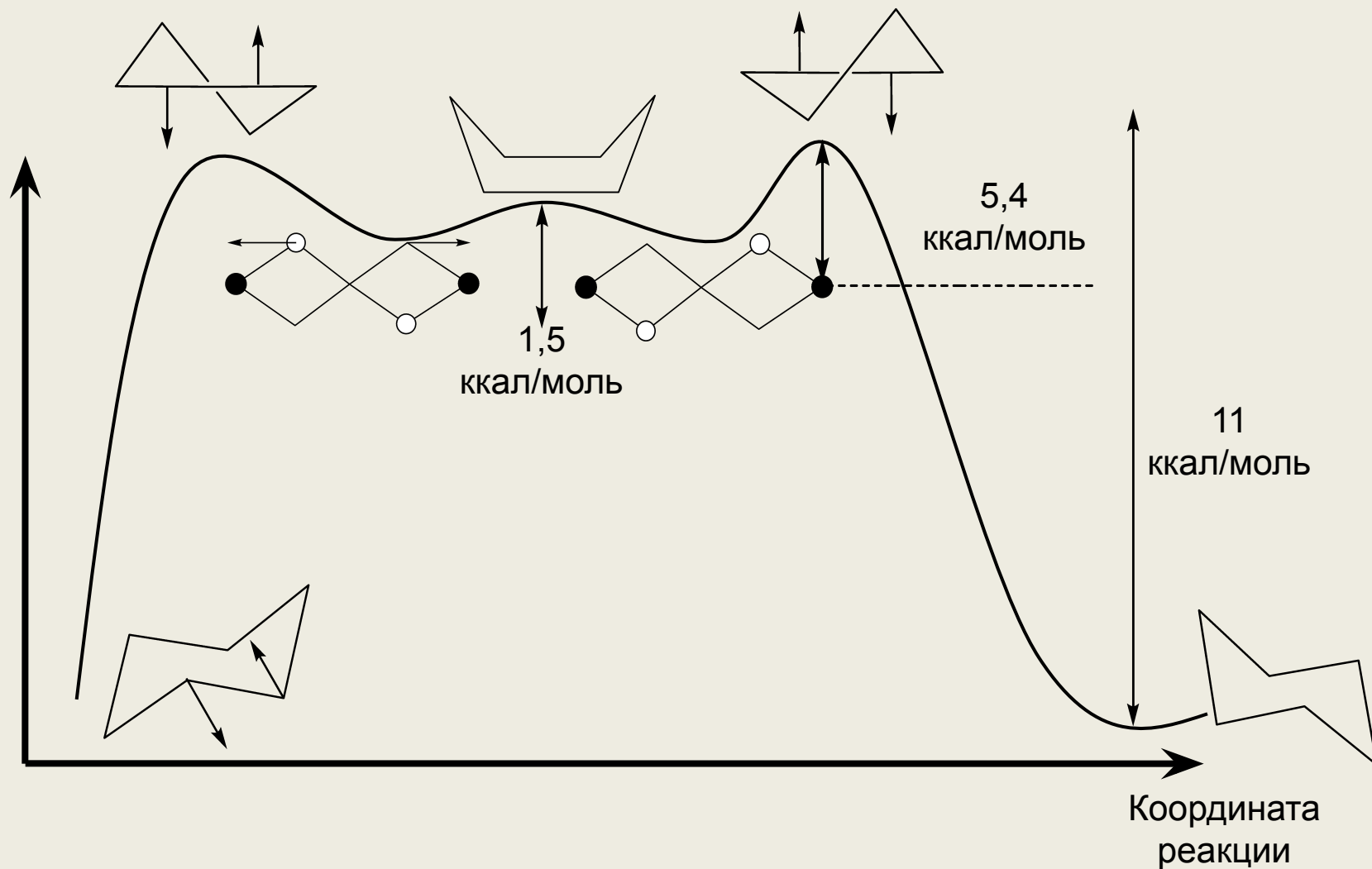
Четыре атома С находятся в одной плоскости, а два – выведены из плоскости вверх и вниз.



кресло



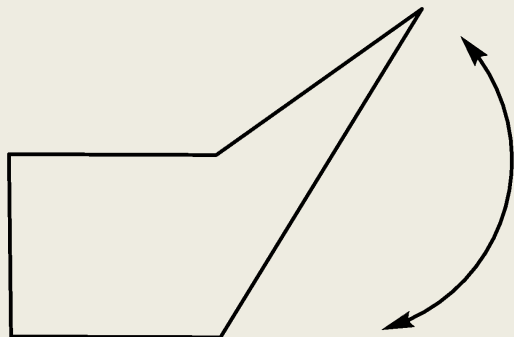
ванна



Равновесная смесь конформеров циклогексана при 20<sup>0</sup>С содержит **99,99%** **кресловидной конформации** (обе вместе). Барьеры переходов между различными конформациями циклогексана невелики. Поэтому взаимные превращения происходят очень быстро.

Напряжение циклопентана – это **торсионное** напряжение.

В плоском циклопентане все атомы Н – в заслоненном положении. Поэтому циклопентан неплоский. Он имеет форму конверта – *e-конформация* (*envelope*).



*Скошенная конформация*

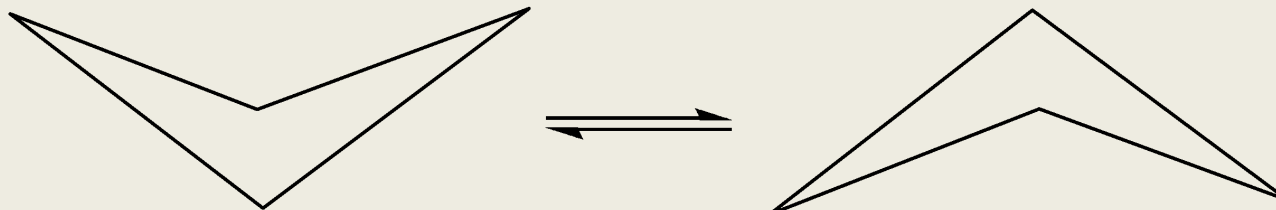
**Циклопентан** – подвижная молекула: один «конверт» переходит в другой: энергетический выигрыш при переходе от плоского циклопентана к конверту оценивается примерно в 5,2 ккал/моль.

При таких последовательных переходах **Е-Т-Е-...** пятичленный цикл как бы обегает волна.

Это явление называют *псевдовращением*.

# Циклобутаны

Молекула циклобутана неплоская, складчатая. Двугранный угол между плоскостями, составляющими складку равен  $145^{\circ}$ .



Конформеры легко переходят друг в друга.

В плоском циклобутане существенное **торсионное** напряжение: все атомы водорода в заслоненном положении.

Отсюда нестабильность.

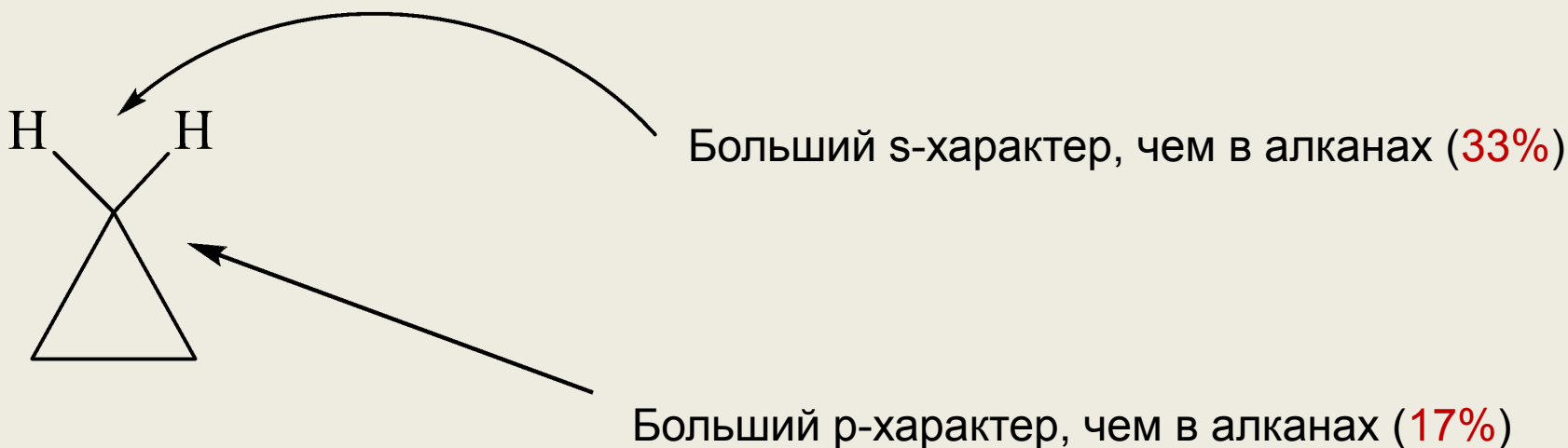
# Циклопропан

Циклопропан не может быть не плоским.

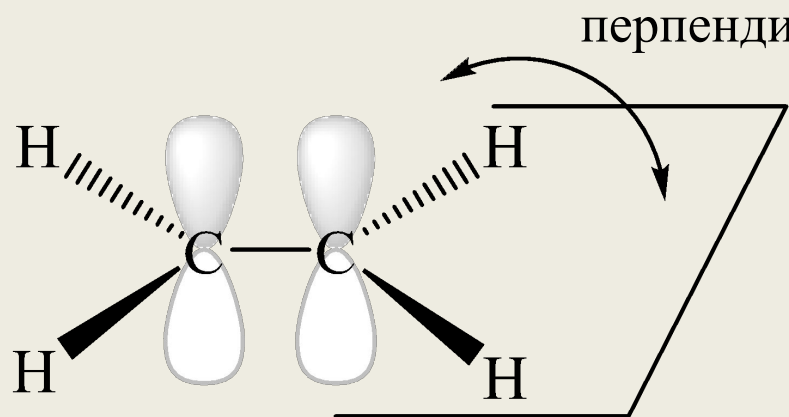
Углы ( $49^{\circ}$ ) сильно отклоняются от тетраэдрических, т.е. атомы углерода находятся не в  $sp^3$  валентном состоянии.



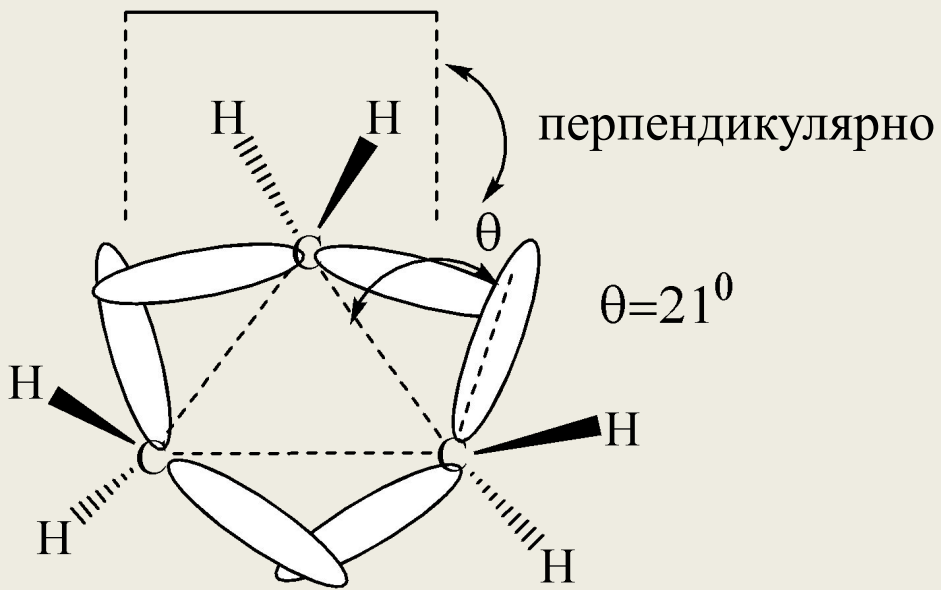
В циклопропане трехчленный цикл образуется за счет взаимодействия трех фрагментов  $\text{CH}_2$ , содержащих одну гибридную  $sp^3$ -связь и гибридованную  $sp^2$ -орбиталь.



Между строением циклопропана и этилена много аналогий:



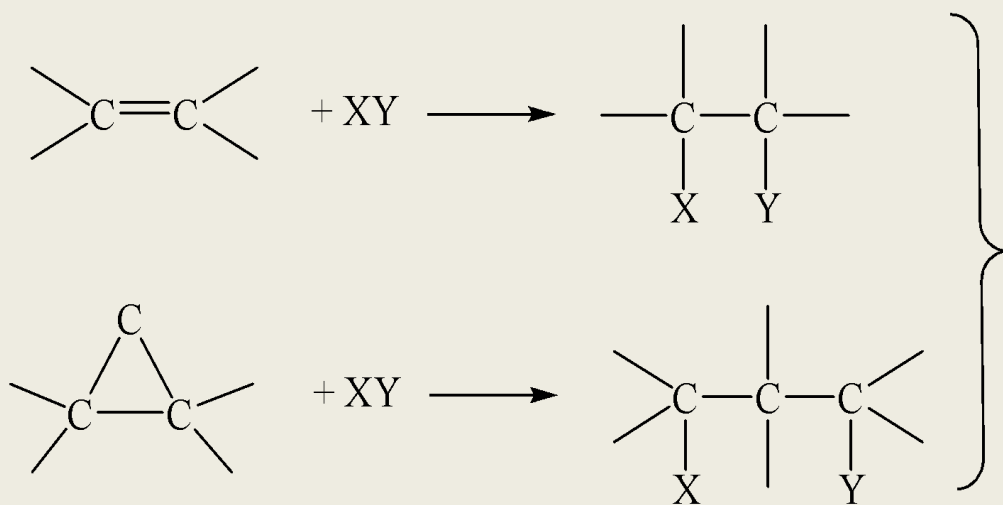
Перекрывание орбиталей  
вне прямой С-С  
(*τ-связи, банановые связи*)



**Циклопропан** – газ, температура кипения – 33<sup>0</sup>С. Используется иногда для ингаляционного наркоза (все углеводороды обладают наркотическим действием в той или иной степени).

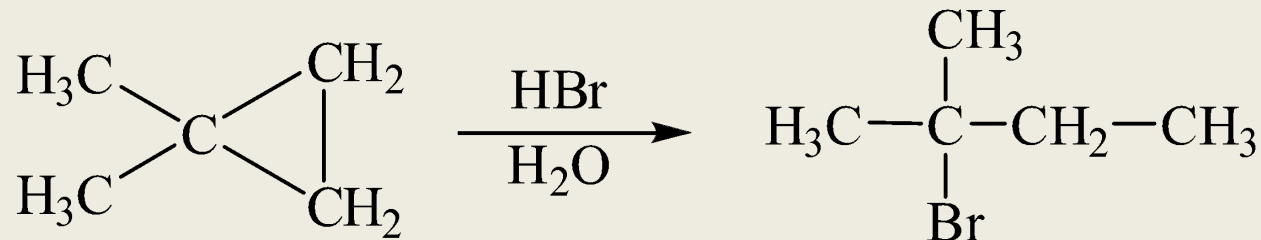
В химическом плане циклопропаны в ряде случаев похожи на алкены, в ряде случаев – отличны от них.

**а) Свойства циклопропанов, сходные со свойствами алкенов:**

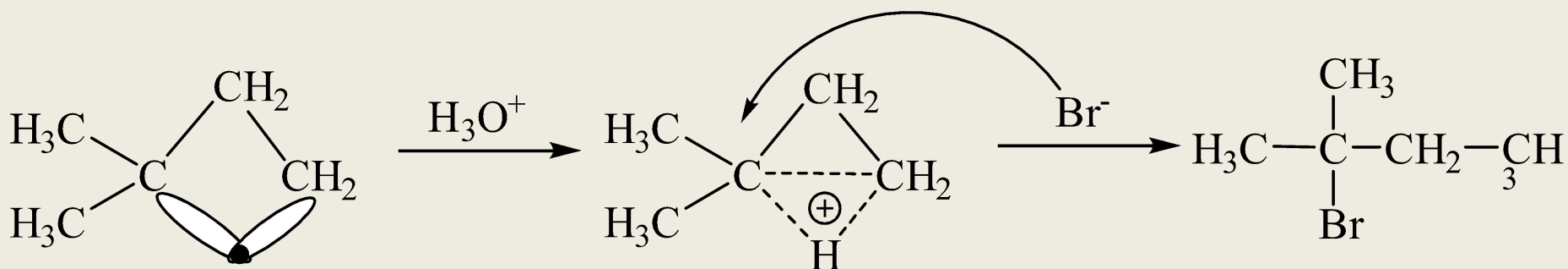


Формально – и там и там *присоединение*.  
Отличие состоит в том, что:  
- **в случае алкенов** атомы углерода остается связанными между собой;  
- **в случае циклопропанов** связь С-С полностью разрывается.

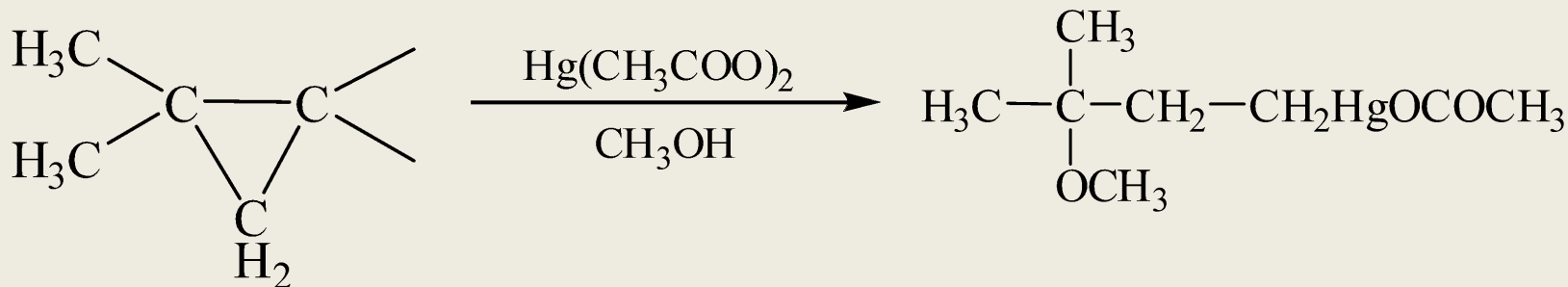
В водных растворах **HCl** и **HBr** присоединяются к циклопропанам по правилу Марковникова:



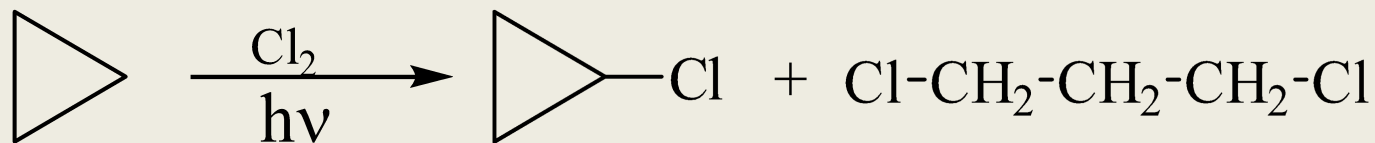
«Сухие» **HCl** и **HBr** не реагируют с циклопропанами. Реакция идет через протонированный циклопропан:



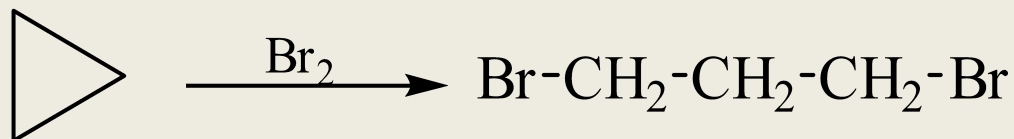
Аналогично идет сопряженное присоединение **ацетата ртути**:



Циклопропан реагирует *при облучении с хлором*, давая как продукты замещения, так и раскрытия цикла.

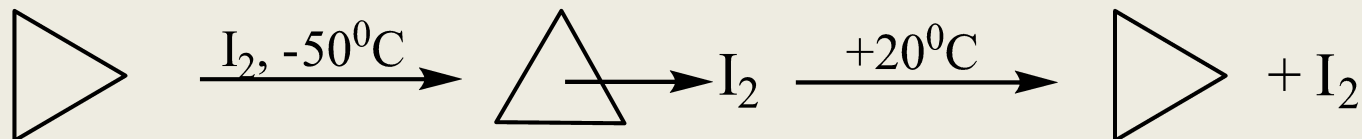


*С бромом* в этих условиях получается только 1,3-дибромпропан:



*В темноте реакция с бромом не идет.*

Реакция *с йодом* идет с образованием КПЗ:

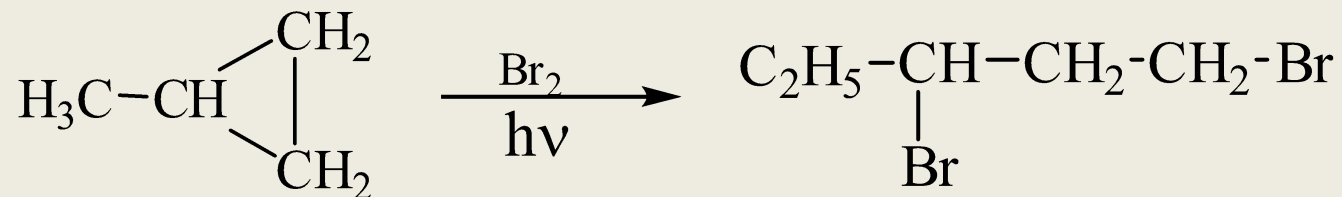


Но все же циклопропан менее активен в реакциях присоединения, чем алкены.

## б) Реакции, отличные от реакций алкенов

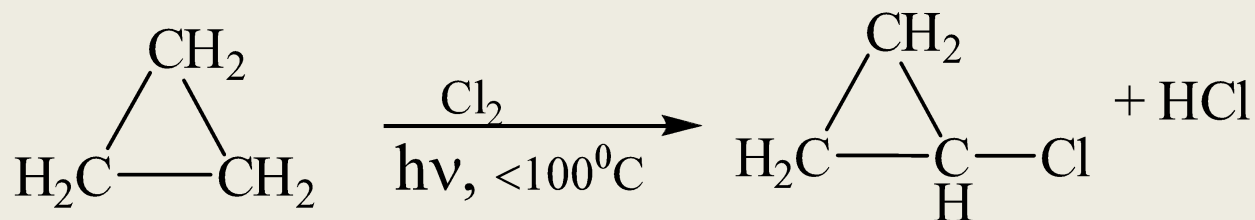
Циклопропаны устойчивы к действию «сухих» HCl и HBr.

Не реагируют они также с бромом и в темноте. При облучении реакция идет. Она приводит к сложной смеси дибромидов, в которой преобладает 1,3-изомер:



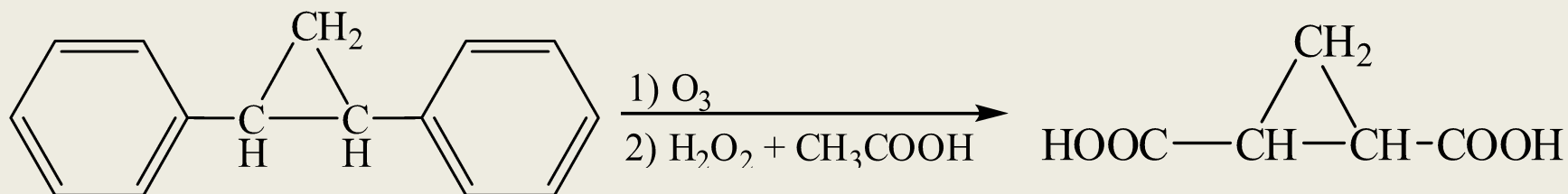
При этом разрывается преимущественно связь между наиболее и наименее замещенными углеродными атомами.

Действие хлора при облучении не приводит к раскрытию цикла, а к замещению:



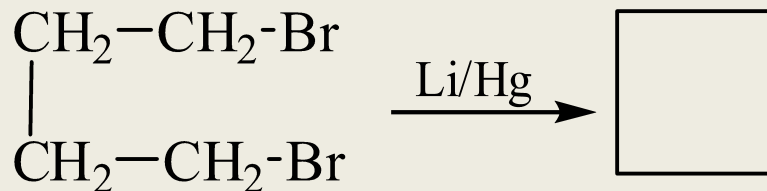
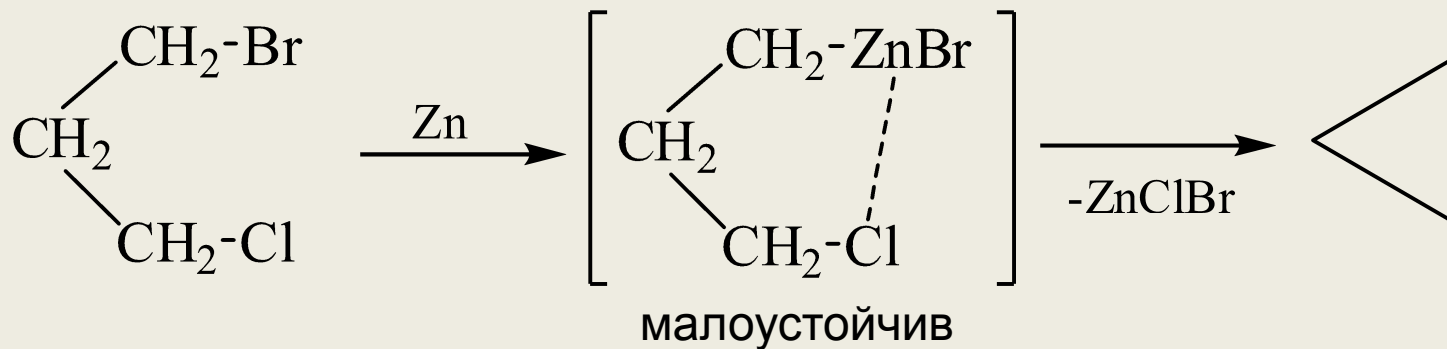
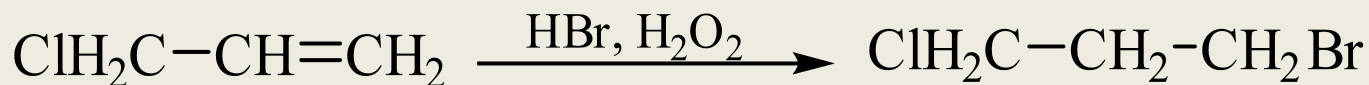
Важное отличие циклопропанов от алкенов состоит в том, что они устойчивы к действию  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{O}_3$ .

Причем циклопропановое кольцо не разрушается тогда, когда разрушается бензольное кольцо:



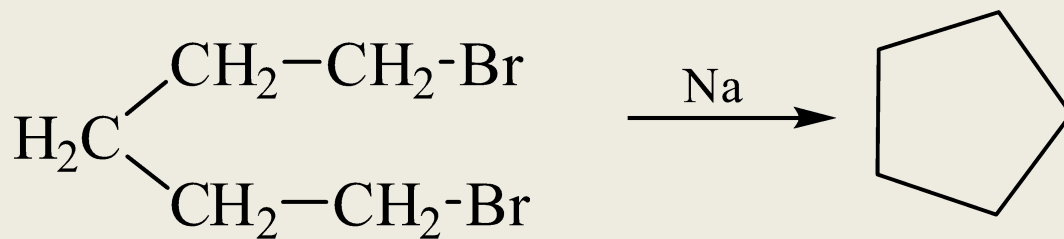
## Способы синтеза циклоалканов

### 1. Промышленные синтезы циклопропана:

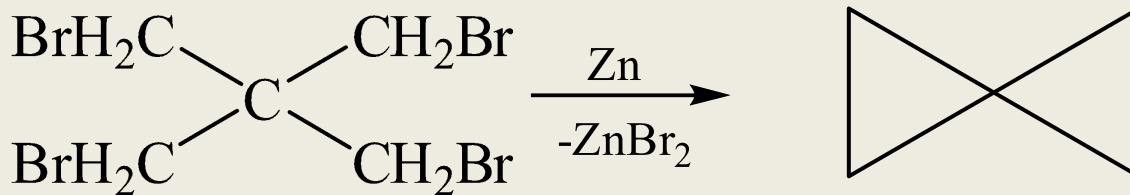




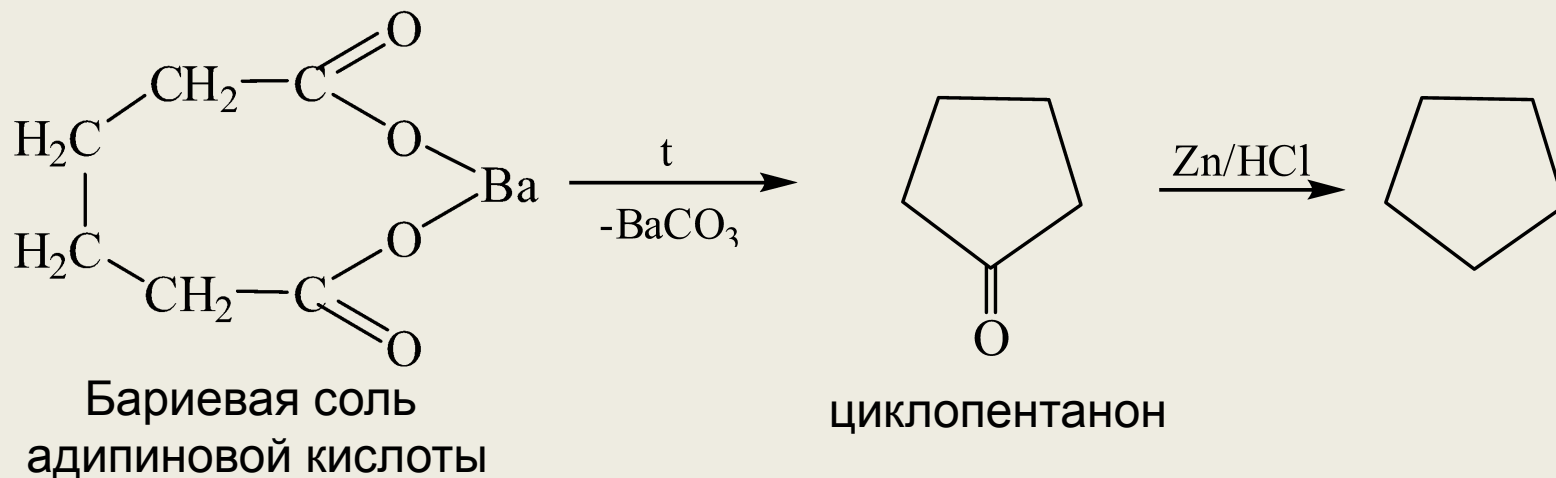
**Плохо:**



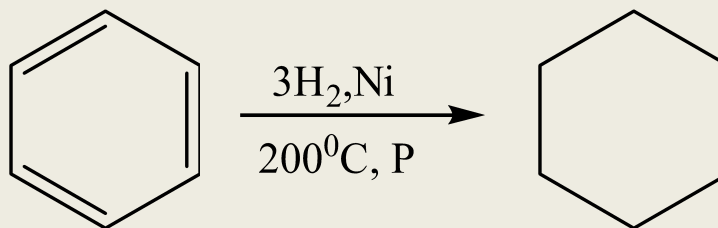
*Выход циклогексана еще меньше*



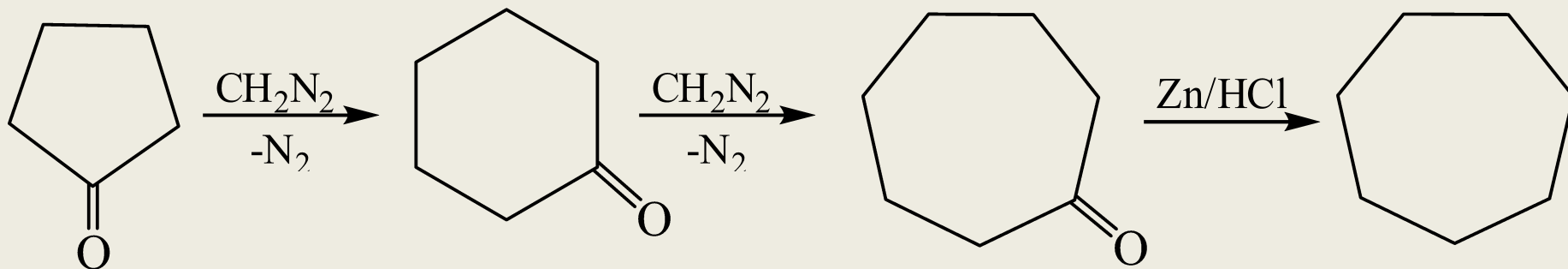
**2. Сухая перегонка бариевых или ториевых солей дикарбоновых кислот (5 - 7 членные циклы):**



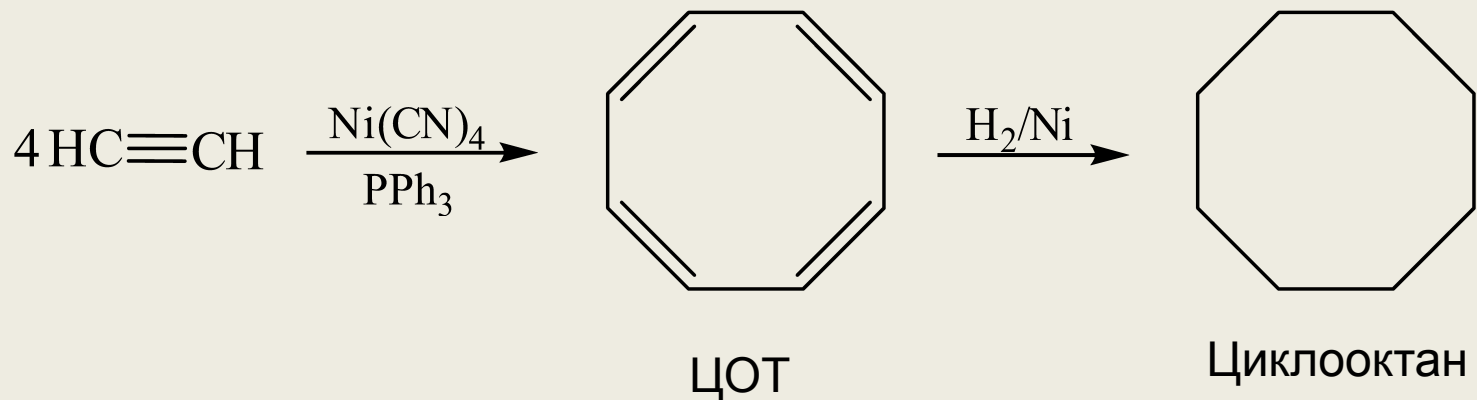
**3. Гидрирование бензола и его гомологов:**



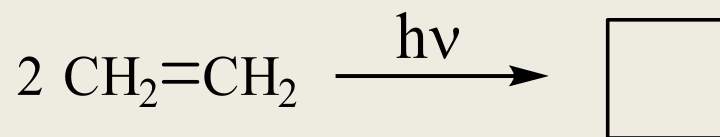
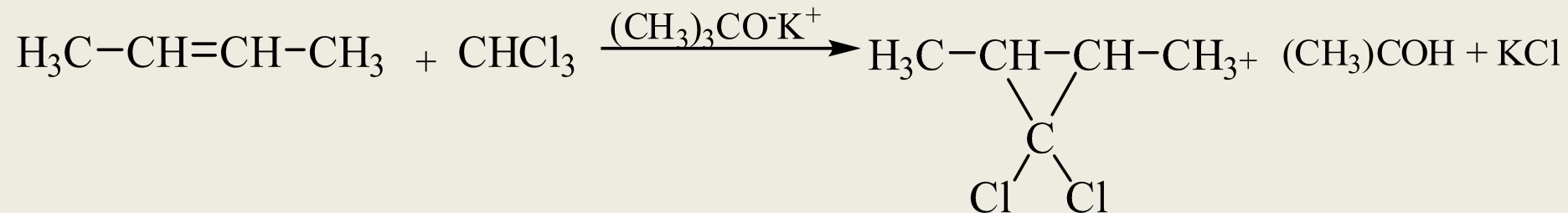
**4. Синтезы по расширению цикла с участием диазометана:**



**5. Синтез Вальтера Реппе:**



## 6. Перициклические реакции:



## 7. Фотохимические реакции:

