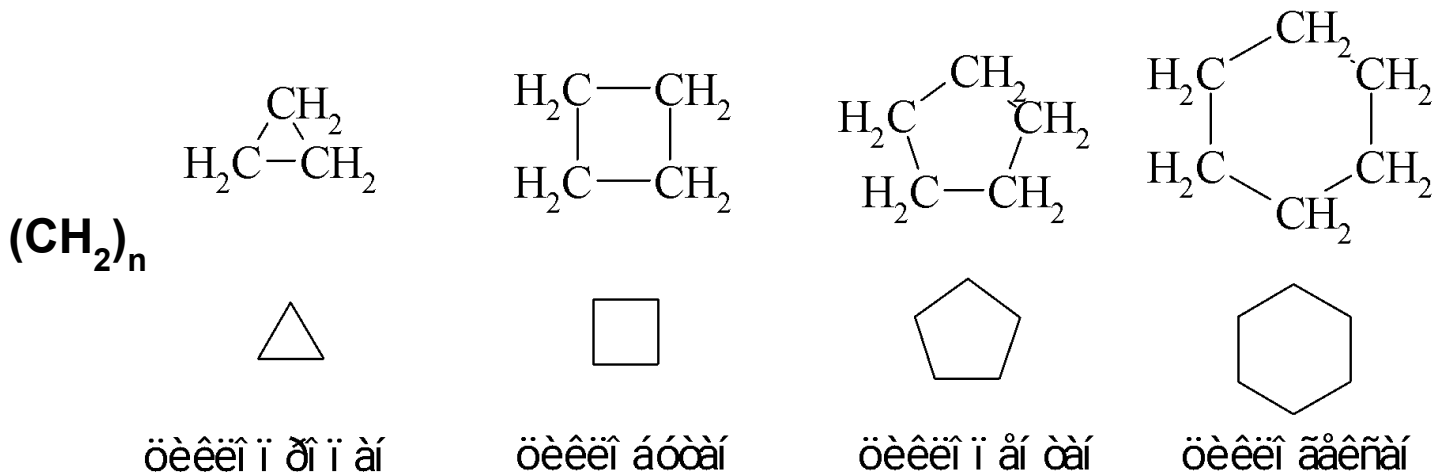


# ЦИКЛОАЛКАНЫ

Циклоалканы - углеводороды с циклическим скелетом, содержащие атомы углерода только в  $sp^3$ -гибридизации.



Виды изомерии:

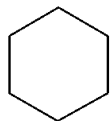
структурная (изомерия, связанная с различной величиной цикла, различным строением и положением в цикле боковых цепей),

пространственная (геометрическая или цис-, транс-изомерия),

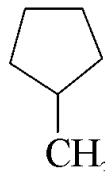
обусловленная различным расположением групп относительно плоскости кольца)

оптическая (энантиомерия).

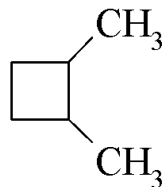
# Примеры структурных изомеров $C_6H_{12}$ :



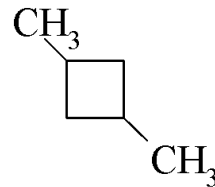
Циклогексан



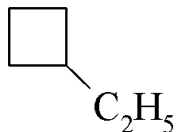
Метилциклопентан



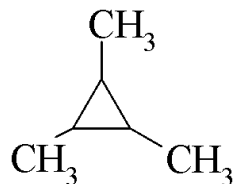
1,2-Диметил-циклобутан



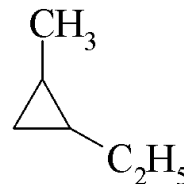
1,3-Диметил-циклобутан



Этилциклобутан



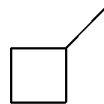
1,2,3-Триметил-циклопропан



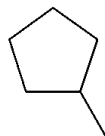
1-Метил-2-этил-циклопропан



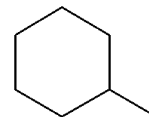
Метилциклопропан



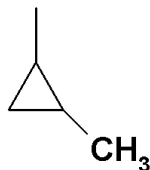
Метилциклобутан



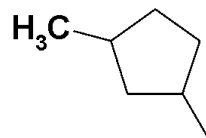
Метилциклопентан



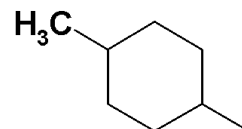
Метилциклогексан



1,2-Диметилциклопропан

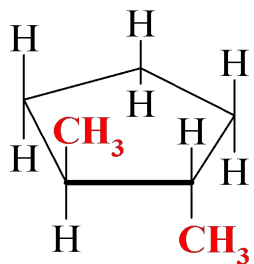


1,3-Диметилциклопентан

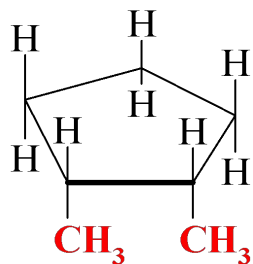


1,4-Диметилциклогексан

# Примеры геометрических изомеров:



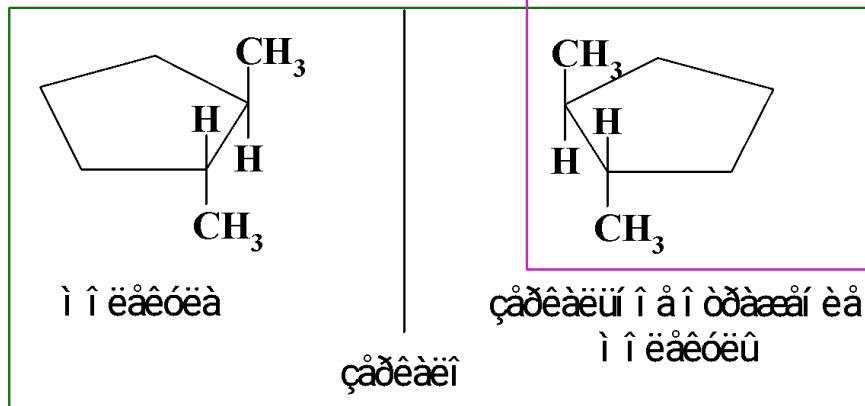
ò ðàí ñ-ôî ðî à



öèñ-ôî ðî à

энантиомеры

мезо-форма

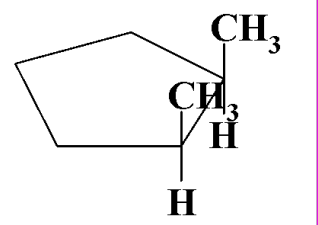


ì î èäéóèà

çäðèäèùí î á î òðàæáí èä

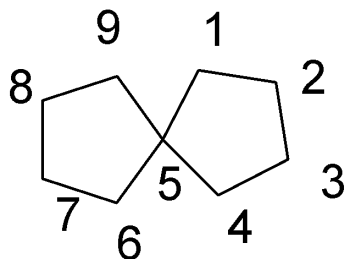
çäðèäèì

ì î èäéóèù

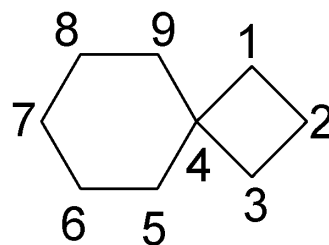


## Бициклические циклоалканы

Спироалканы – бициклические углеводороды, имеющие один общий (узловой) атом.

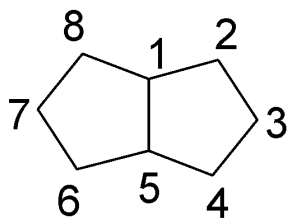


спиро[4,4]нонан

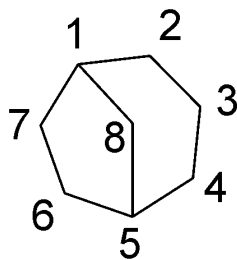


спиро[3,5]нонан

Бициклоалканы или мостиковые соединения - бициклические углеводороды, имеющие два общих (узловых) атома.



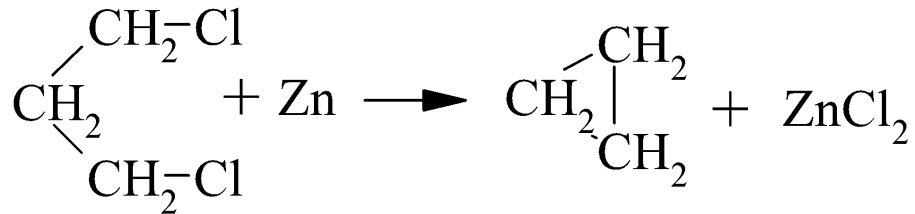
бицикло[3,3,0]октан



бицикло[3,2,1]октан

## Способы получения

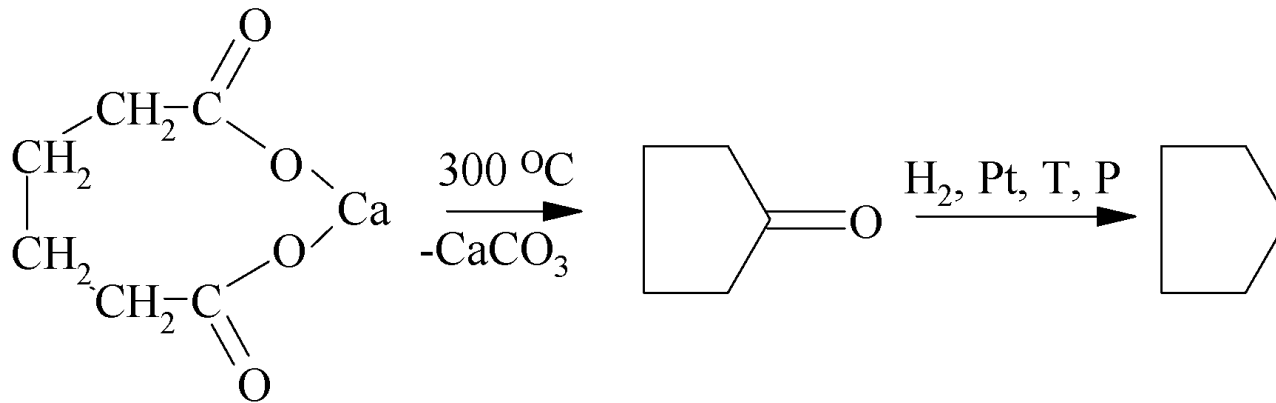
### Внутримолекулярная реакция Вюрца дигалогеналканов



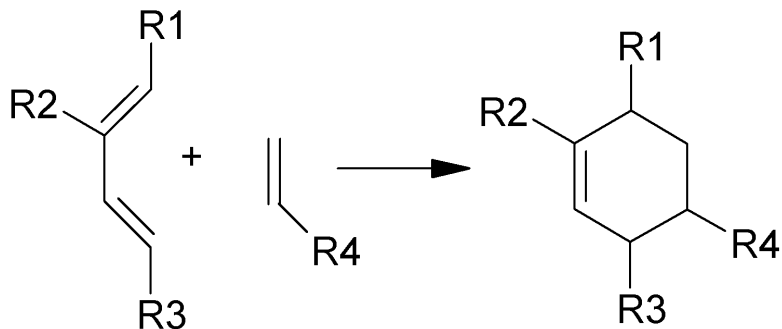
Эта реакция пригодна для получения циклоалканов с  $n$  от 3 до 6.

### Пиролиз солей дикарбоновых кислот

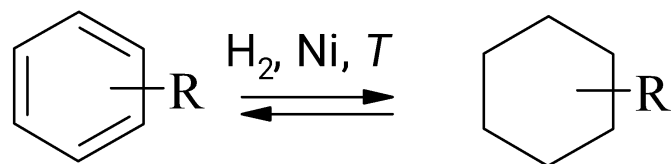
С помощью пиролиза кальциевых и бариевых солей дикарбоновых кислот могут быть получены циклические соединения с  $n = 5, 6, 7$ .



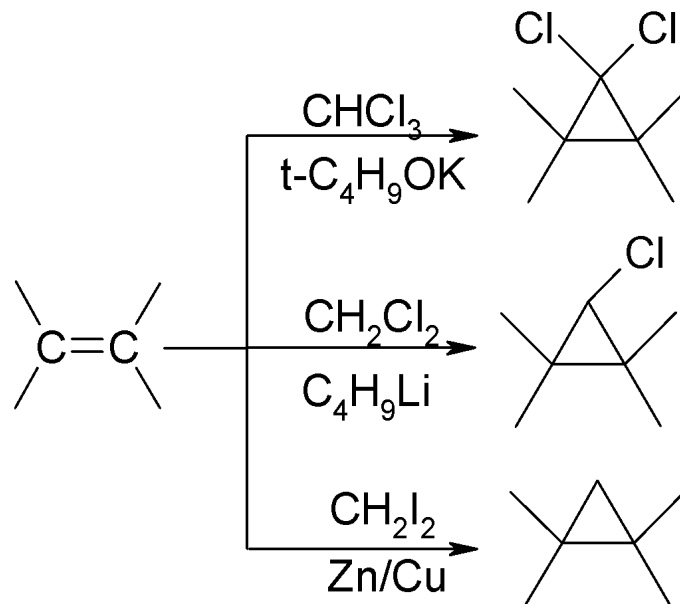
## Диеновый синтез



## Гидрирование ароматических углеводородов



## Циклопропанирование



## Строение циклоалканов

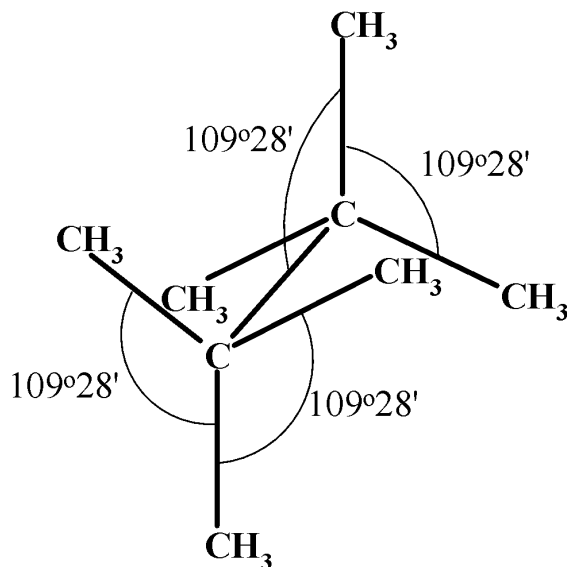
Размер цикла	Теплота сгорания на группу $\text{CH}_2$ , кДж/моль	Энергия напряжения на группу $\text{CH}_2$ , кДж/моль	Вид напряжения
Малые 3 4	697,1 685,9	38,5 27,3	Угловое напряжение
Нормальные 5 6 7	664,0 658,6 662,3	5,4 0,0 3,7	Угловое напряжение (невелико) и торсионное напряжение (невелико)
Средние 8 9 10 11	663,8 664,4 663,6 662,8	5,2 5,8 5,0 4,2	Угловое и торсионное напряжение, трансанулярные взаимодействия*
Большие 12 13 14	659,8 660,2 658,6	1,2 1,6 0,0	Напряжение отсутствует, сравнимы с н-алканами с длинными цепями
н-Алкан	658,6	0,0	Напряжение отсутствует,

\*Трансанулярное взаимодействие – отталкивание ковалентно несвязанных атомов, расположенных на противоположных сторонах цикла.

Угловое напряжение (напряжение Байера) вызвано отклонением валентных углов от нормального тетраэдрического угла  $109^{\circ}28'$ .

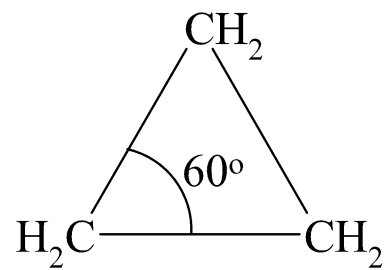
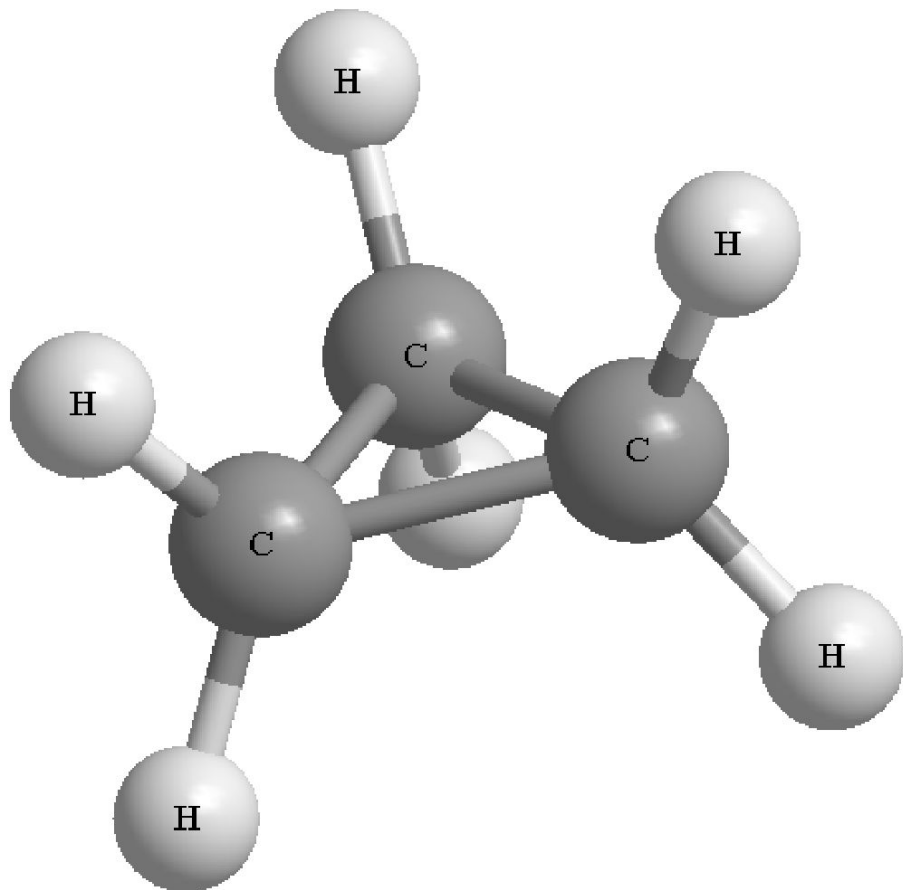
Торсионное напряжение (напряжение Питцера) вызвано отклонением положения С-Н связей от заторможенной конформации.

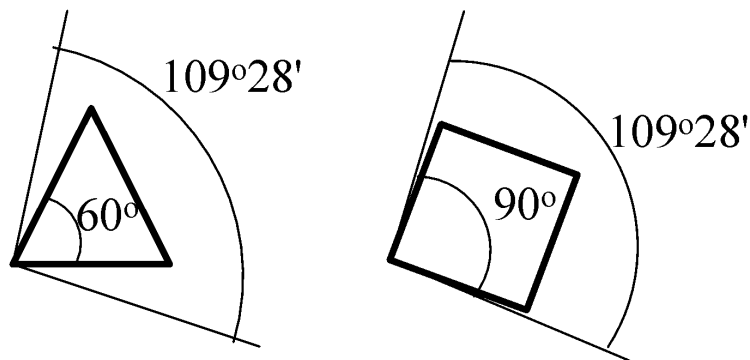
Трансанулярное напряжение (напряжение Прелога) вызвано взаимодействием несвязанных атомов и фрагментов молекулы через пространство



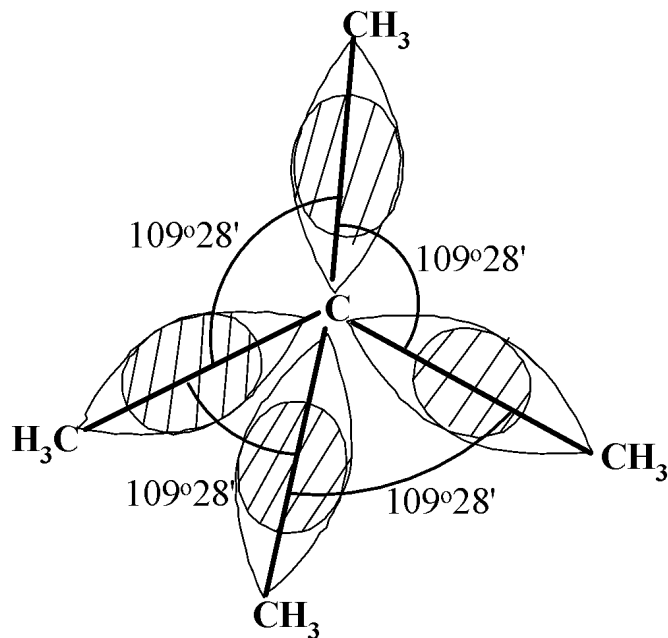


# Циклопропан

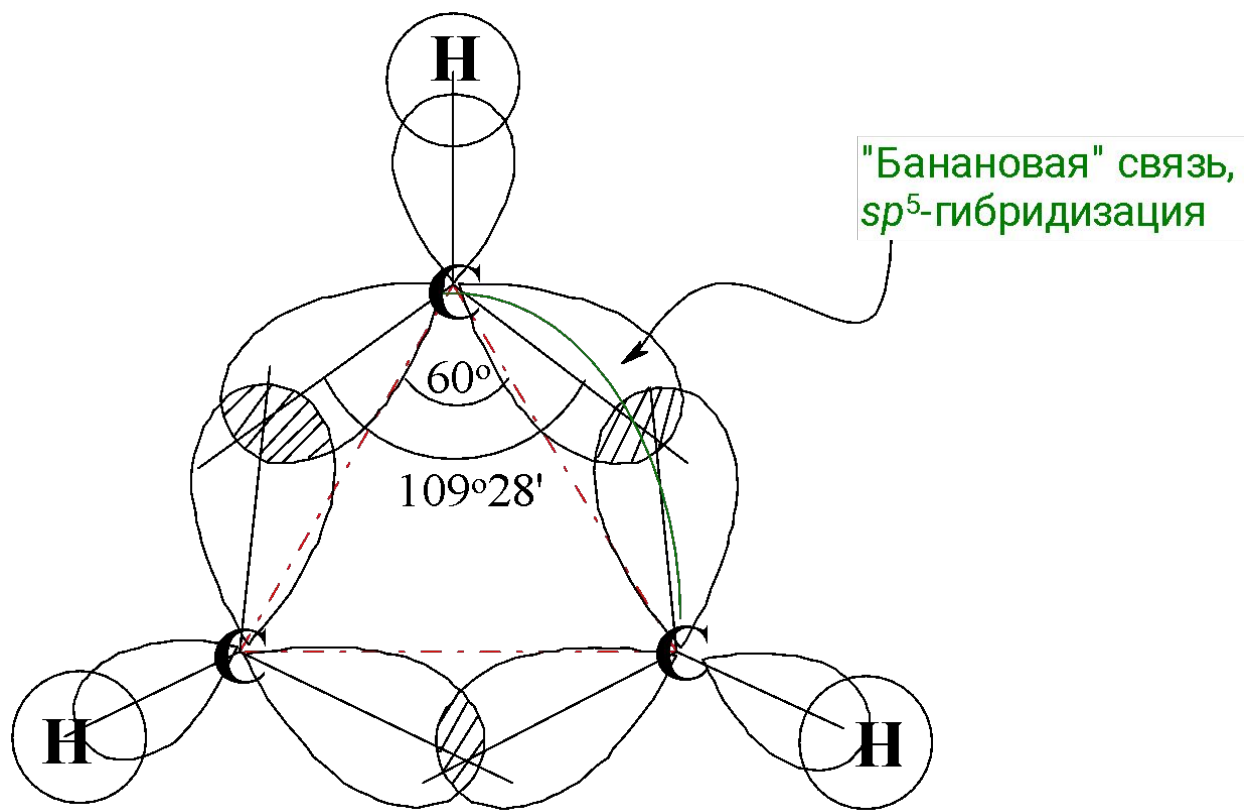




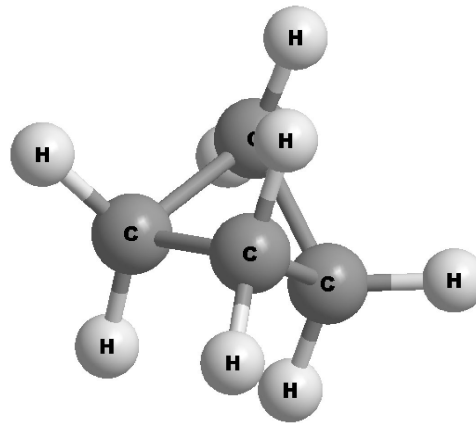
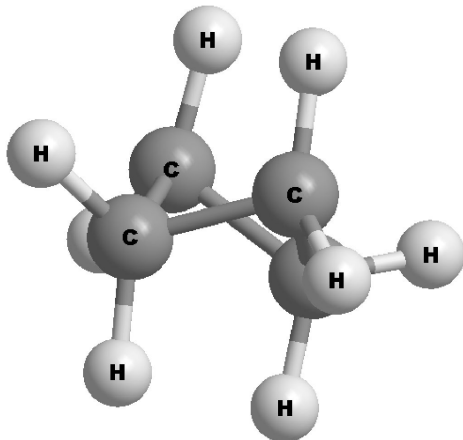
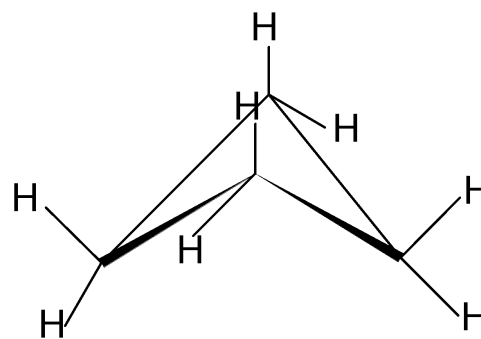
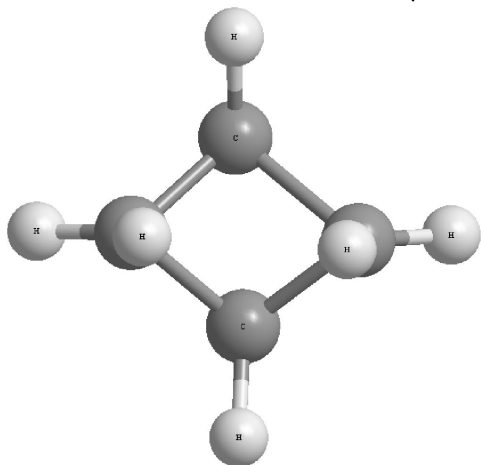
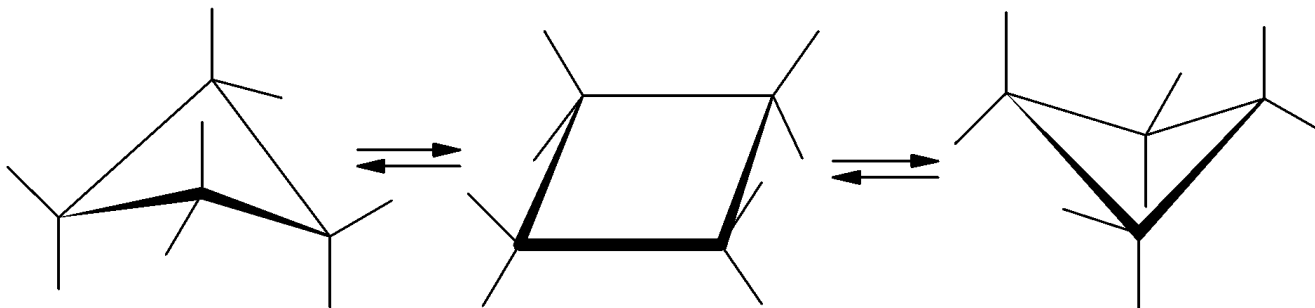
Чем больше отклонение от нормального угла  $109^{\circ}28'$ , тем более “напряженной” является молекула:  
 для циклопропана отклонение составляет  
 $1/2(109^{\circ}28' - 60^{\circ}) = 24^{\circ}44'$ ,  
 а для плоского циклобутана –  
 $1/2(109^{\circ}28' - 90^{\circ}) = 9^{\circ}44'$ .



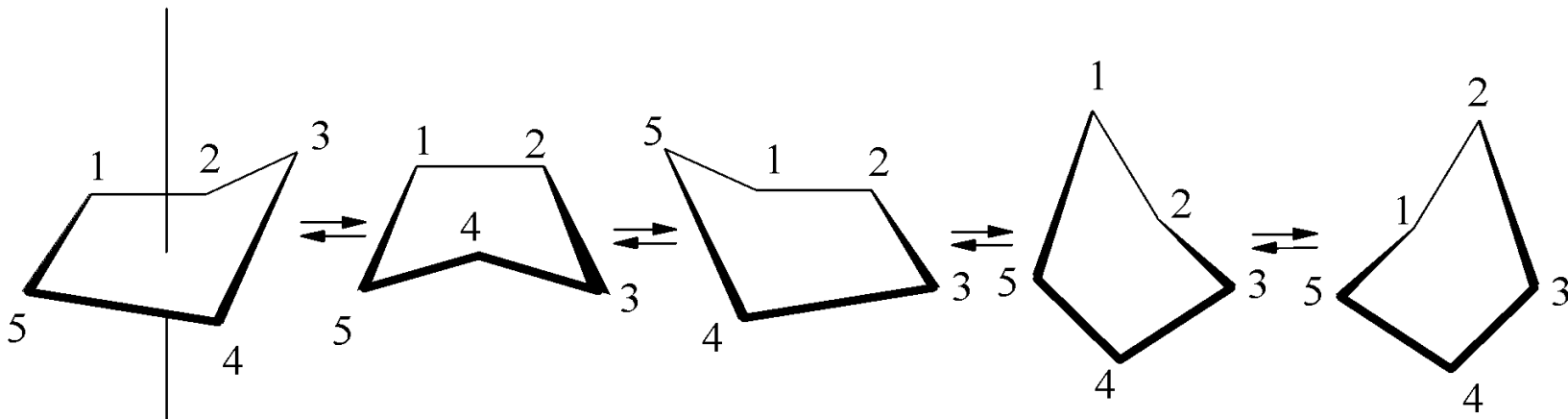
Молекула алкана.  
 Оси  $sp^3$ -гибридных облаков лежат на линии, соединяющей ядра атомов



# Циклобутан

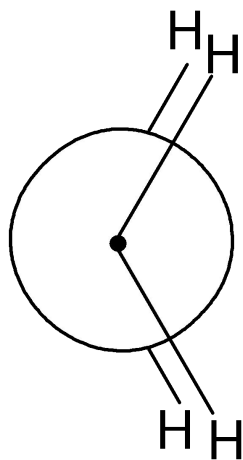
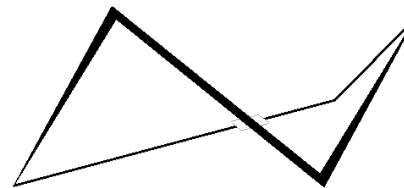
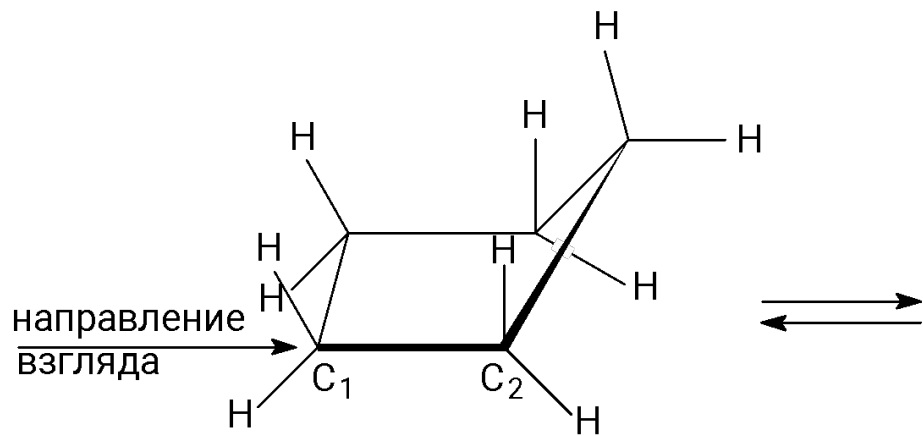


# Циклопентан

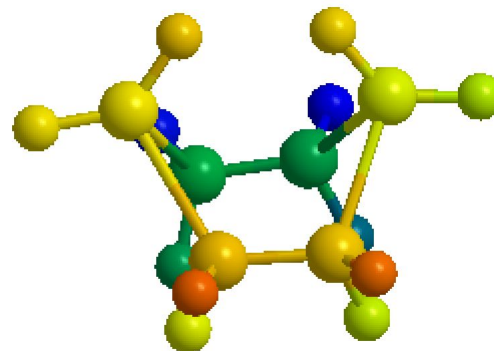
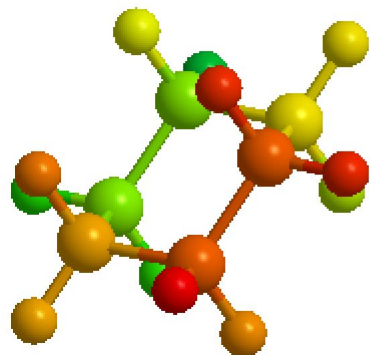
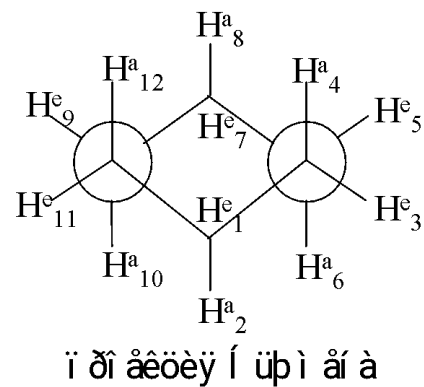
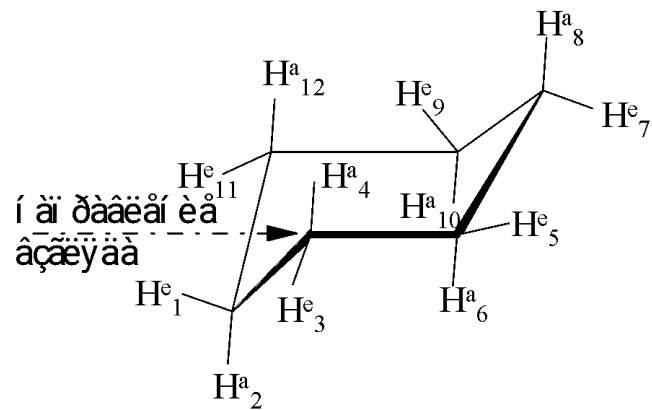


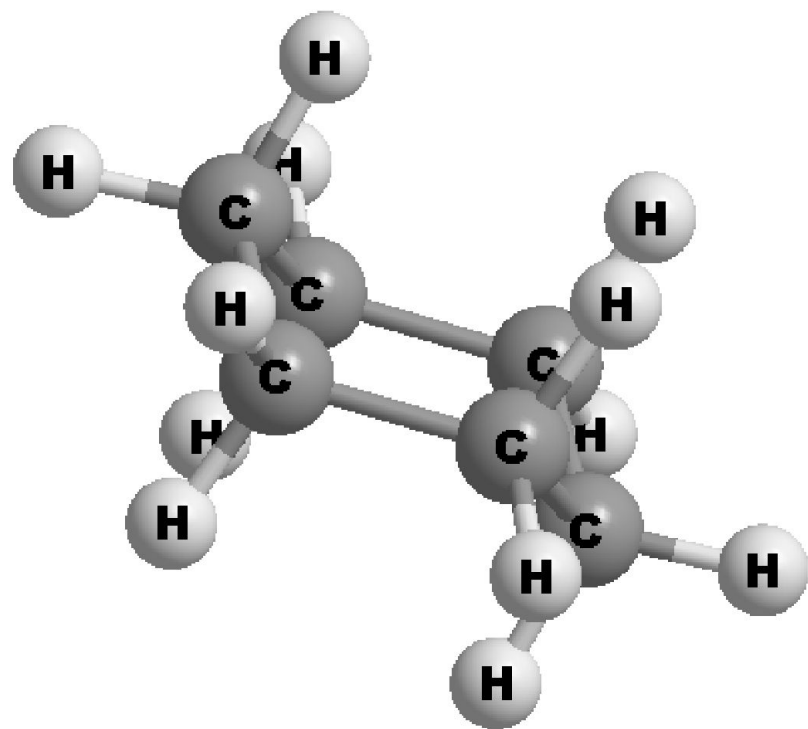
Конформация «твист»

Конформация «конверт»



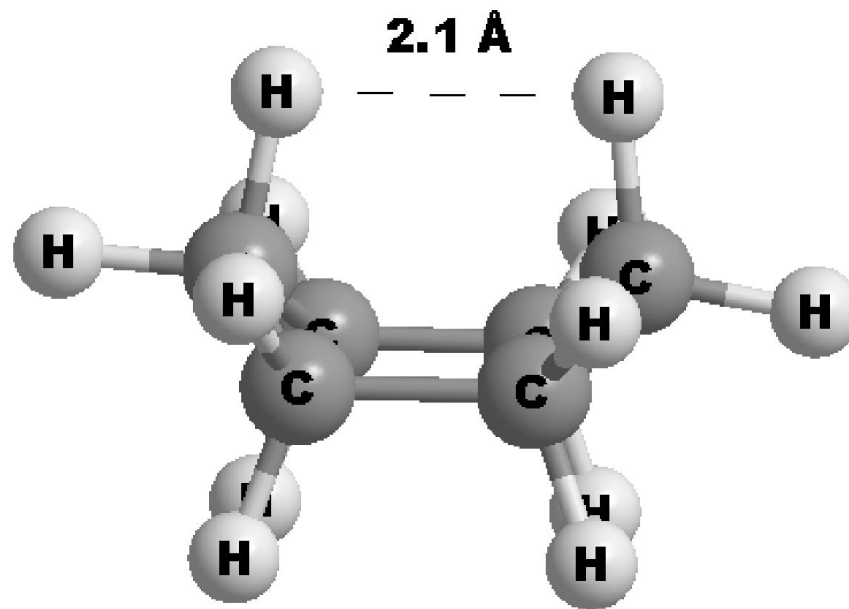
# Циклогексан



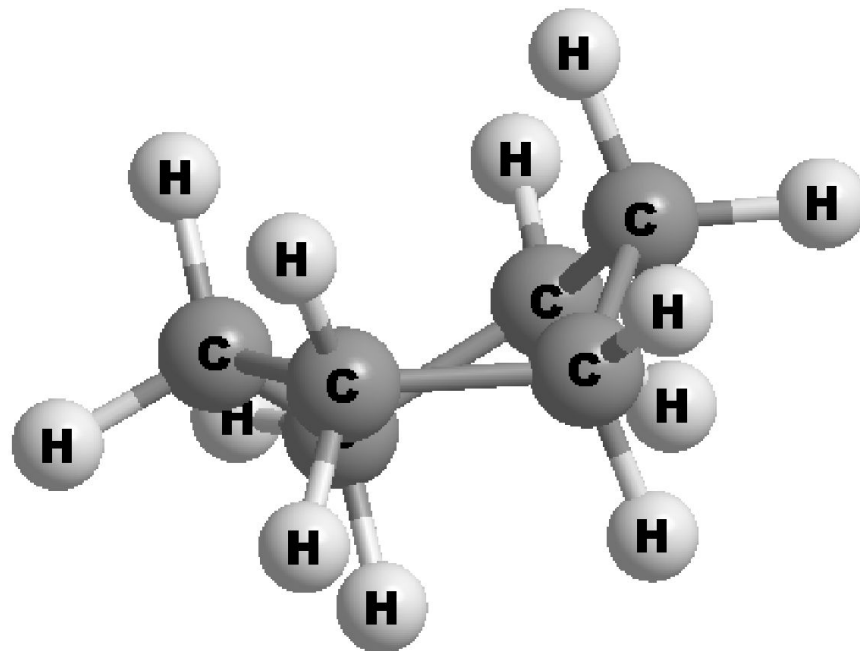


**Конформация циклогексана «кресло»**



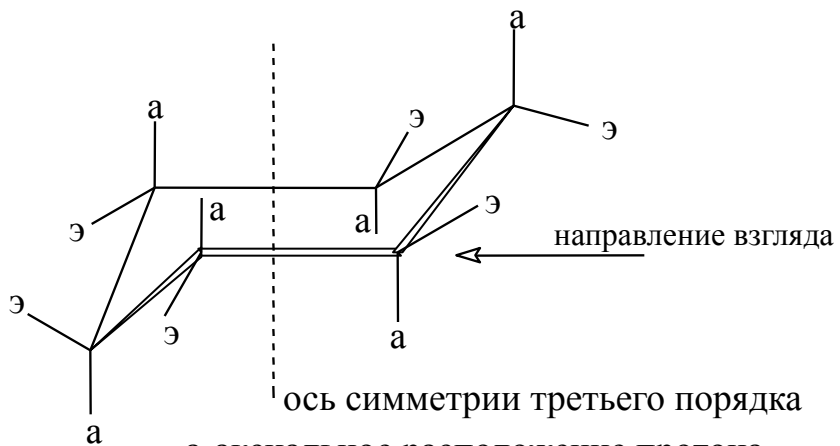


Конформация циклогексана «ванна»



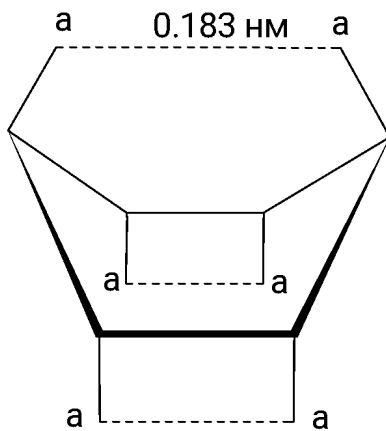
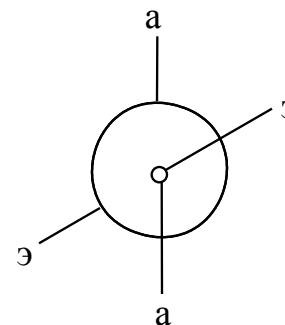
**Конформация циклогексана «твист»**

Аксиальные и экваториальные связи  
С–Н в циклогексане.

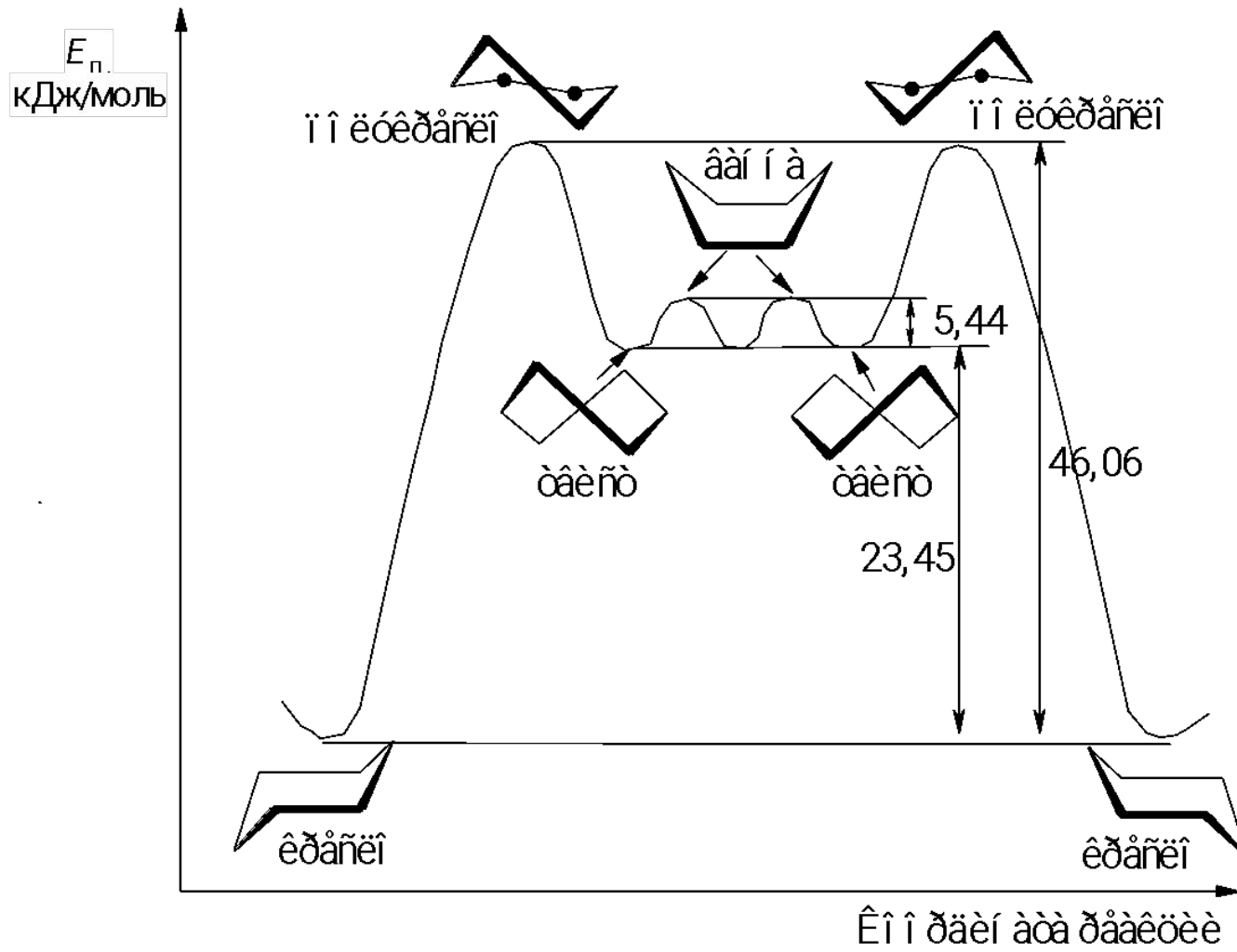


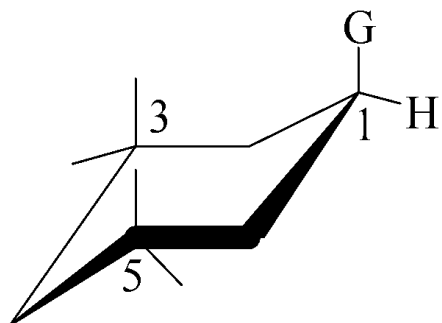
ось симметрии третьего порядка  
а-аксиальное расположение протона  
э-экваториальное расположение протона

Выгодное расположение  
С–Н связей

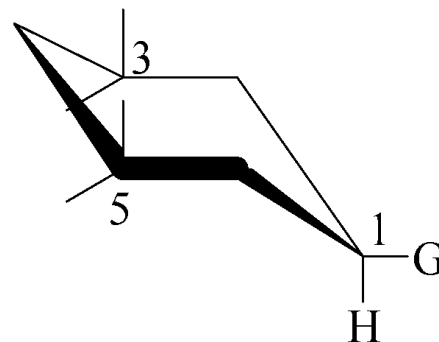


а-аксиальное расположение протона  
э-экваториальное расположение протона





axial substituent

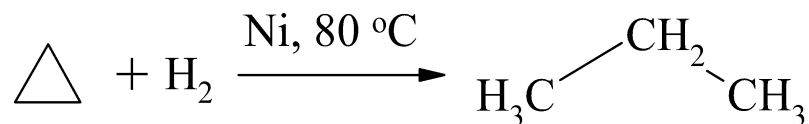


equatorial substituent

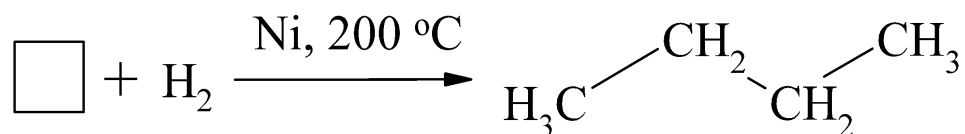
## Химические свойства

### Гидрирование.

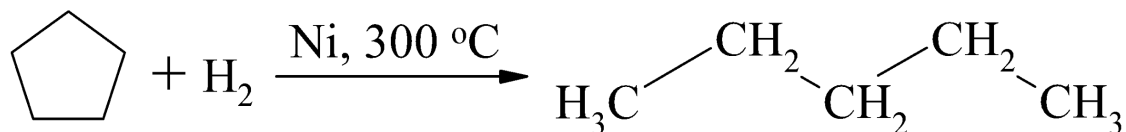
Циклопропан реагирует с водородом в присутствии катализатора (Ni,  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с разрывом кольца.



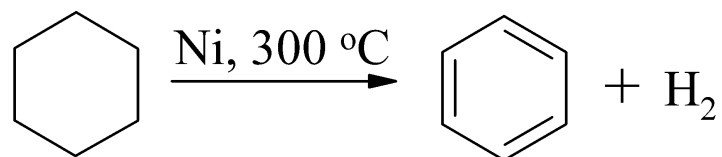
Циклобутан гидрируется с разрывом цикла, но при более высокой температуре 200 °С.



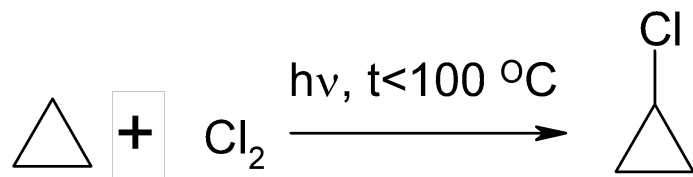
Пятичленный цикл разрывается только при значительно более высокой температуре 300 °С.



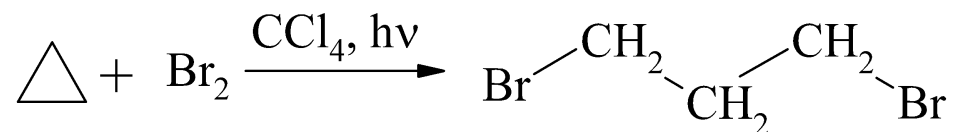
Циклогексан в этих условиях дегидрируется, кольцо сохраняется.



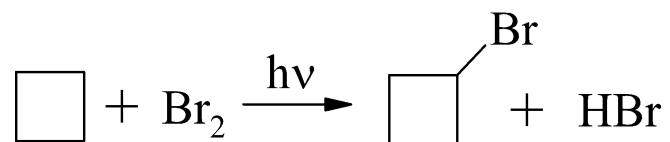
## Галогенирование.



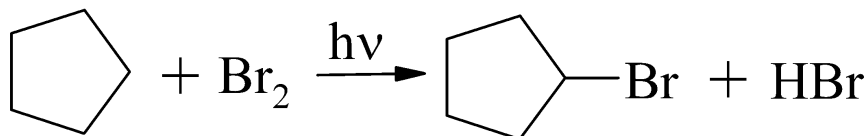
Реакция с бромом идет по-разному в зависимости от размера цикла.



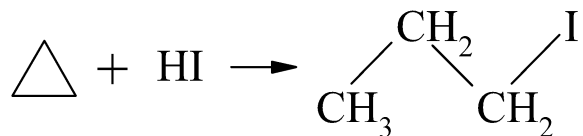
Циклобутан не взаимодействует с бромом подобным образом.



Циклопентан и циклогексан реагируют с галогенами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) по механизму радикального замещения  $S_R$ .



Гидрогалогенирование. Циклопропан взаимодействует с иодоводородом, как ненасыщенное соединение - присоединяет галогеноводород, при этом происходит раскрытие цикла.



Остальные циклопарафины с галогеноводородами не реагируют.