

ЛЕКЦИЯ 6. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ЦИКЛОАЛКАНЫ, НАФТЕНЫ)



- **Классификация и номенклатура**
- **Типы напряжений в циклах**
- **Циклопропаны и циклопропены**
- **Циклобутаны, циклобутены, циклобутадиен**
- **Циклопентаны, циклопентены и циклопентадиен**
- **Циклооктаны и циклооктатетраен**
- **Конформации и свойства циклогексана**
- **Стероиды**
- **Полициклические кольцевые системы**
- **Правило Бредта**

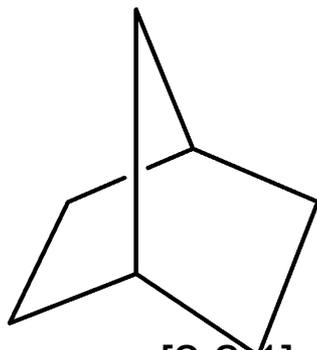
Классификация и номенклатура



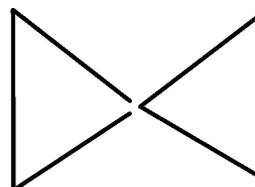
- **Циклоалкан** — это углеводород с циклическим скелетом, содержащий атомы углерода только в sp^3 -гибризованном состоянии
- Соединение, в котором один и тот же атом принадлежит двум кольцам, называется спиросоединением
- Система называется конденсированной, в которой общими для обоих колец являются соседние атомы
- Система называется мостиковой, если общие для обоих колец атомы не являются соседними, а рассматриваемые атомы называются мостиковыми
- Кольца, содержащие гетероатомы (атомы, отличные от углерода), называются гетероциклами



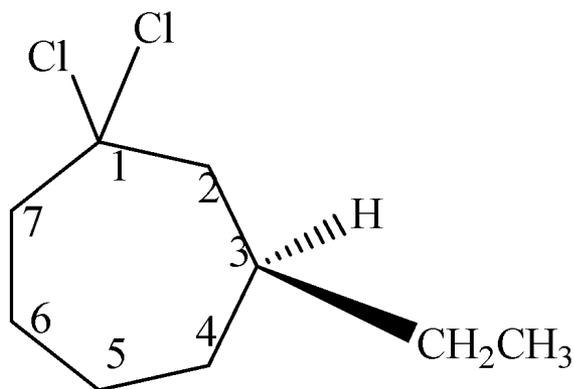
Примеры циклических систем



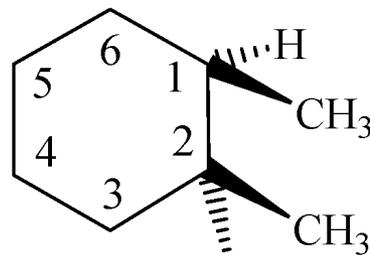
бицикло[2,2,1]гептан



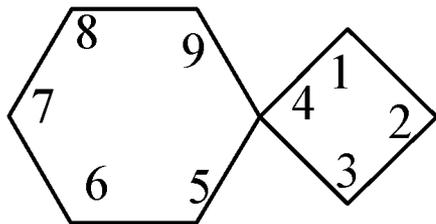
спиропентан



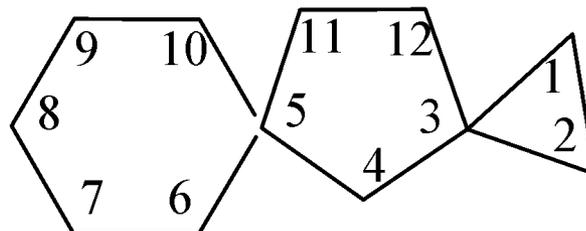
(3S)-1,1-дихлор-3-этил-циклогептан
диметилциклогексан



(1R,2S)-1,1-



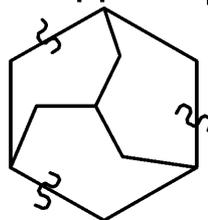
спиро [3,5]нонан



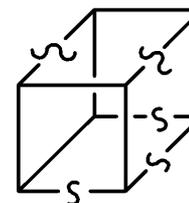
диспиро [2,1,5,2] додекан *



трициклононан



трициклодекан



пентациклооктан



По предложению Брауна, Илиела и Прелога в зависимости от размера цикла циклоалканы подразделяют следующим образом. Малые циклы: 3- и 4-членные. Нормальные циклы: от 5- до 7-членных. Средние циклы: от 8- до 11-членных. Большие (макро-) циклы: от 12- и более членные.

* Цифры, указывающие число С-атомов в отдельных участках циклов, приводят в последовательности нумерации атомов цикла

Теплота сгорания циклоалканов в расчете на одну метиленовую группу



Циклоалкан	Теплота сгорания, кДж/моль	Избыток энергии по сравнению с циклогексаном, кДж/моль
Циклопропан	697,1	38,5
Циклобутан	686	27,4
Циклопентан	664	5,4
Циклогексан	658,6	0
Циклогептан	662,3	3,7

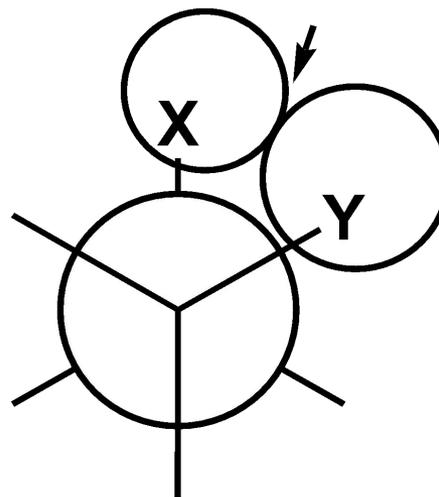
Типы напряжений в циклах



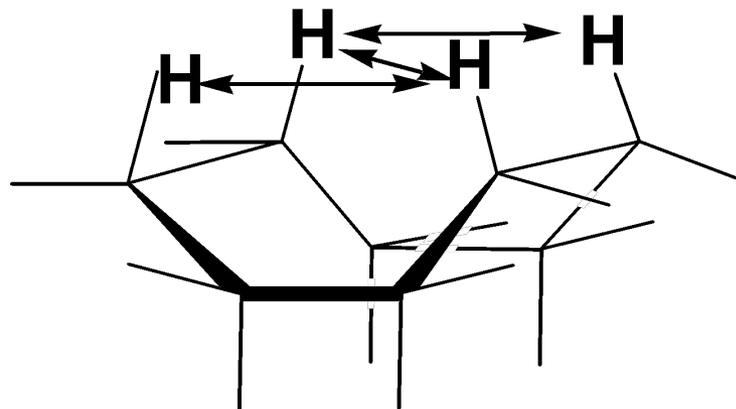
- Напряжения, вызванные отклонением от $109,5^\circ$, **называются угловым напряжением (иногда напряжением малых углов) или напряжением Байера в кольце**
- Когда соседние атомы не находятся в идеальной заторможенной конформации, энергия возрастает. Поскольку это взаимодействие определяется взаимным расположением связей, а не характером атомов, можно ожидать, что заместители будут взаимодействовать между собой, находясь на расстоянии большем, чем сумма их вандерваальсовых радиусов. Этот эффект называют **«напряжением противостоящих связей», «торсионным напряжением» или «напряжением Питцера»**. Его максимальная величина для двух соседних заслоненных связей равна приблизительно 1 ккал/моль и составляет третью часть от величины барьера вращения в этане.



- Взаимное отталкивание двух групп, подходящих слишком близко друг к другу (на расстояние, сравнимое с суммой их вандерваальсовых радиусов, **называется вандерваальсовым напряжением**



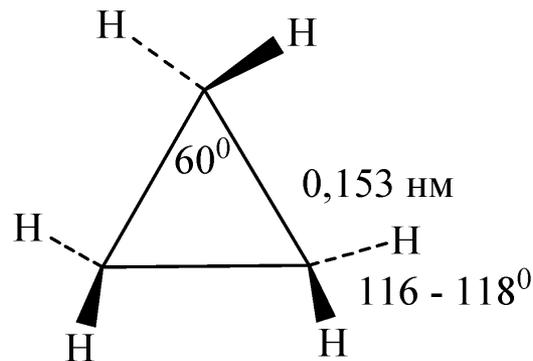
- Атомы, находящиеся на противоположных сторонах кольца среднего размера могут быть настолько сближены, что становится возможным вандерваальсово отталкивание. Напряжение, вызываемое таким необычным расположением заместителей, называется **трансаннулярным напряжением** или **напряжением Прелога**.



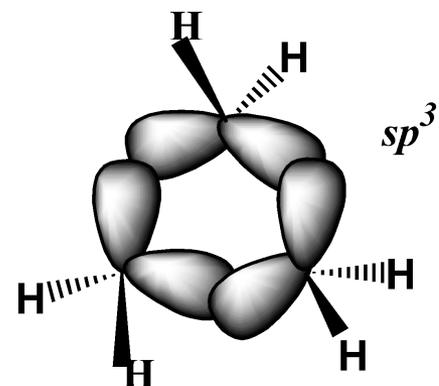
Циклопропаны и циклопропены



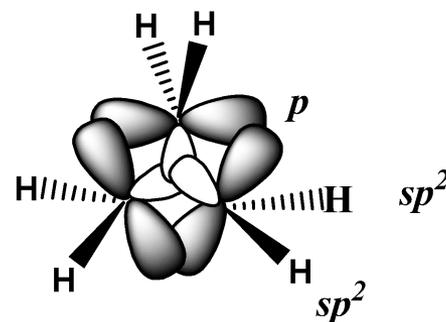
- Строение циклопропана



- Банановые связи в циклопропане



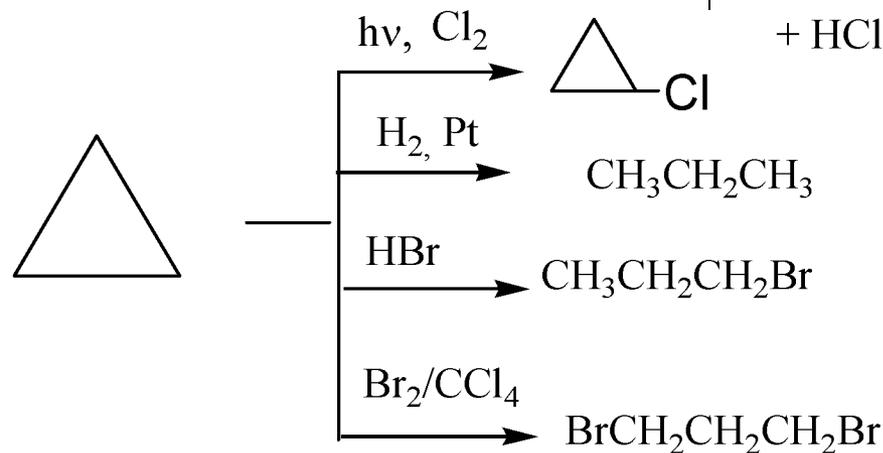
- Образование связей в молекуле циклопропана с участием sp^2 -гибридизованных орбиталей



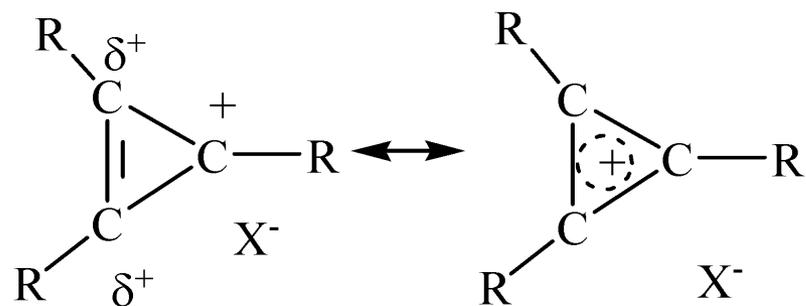
Свойства циклопропана



- В реакциях циклопропаны проявляют двойственную природу т. е. реагируют как алканы — с замещением атома водорода и как алкены — с присоединением (раскрытием трехчленного цикла):

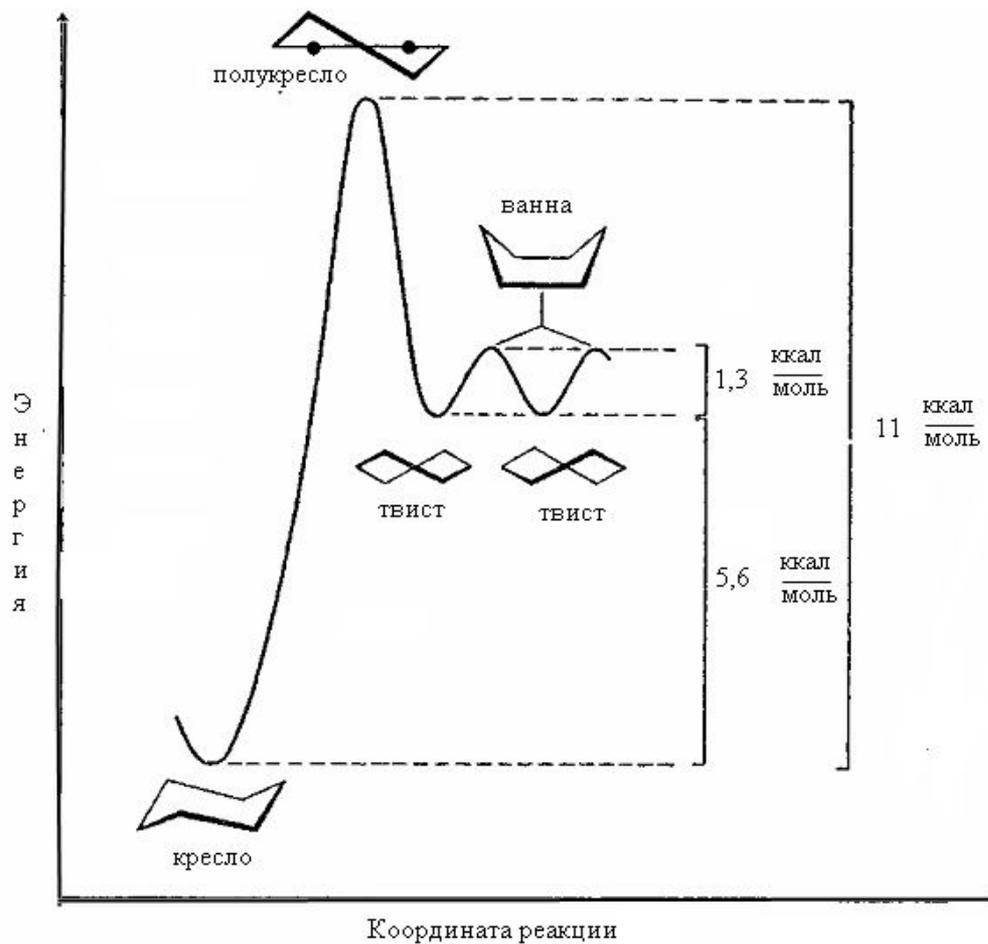


- Своеобразным свойством циклопропанов является образование стабилизированного карбокатиона — катиона циклопропенилия:





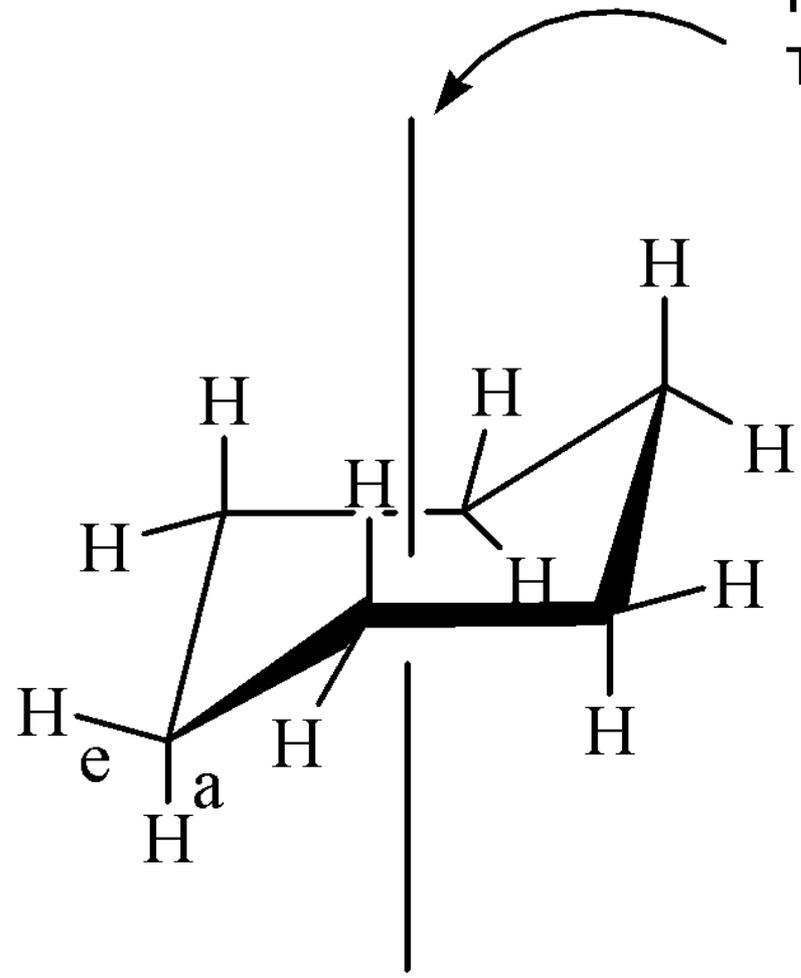
Конформации и свойства циклогексана

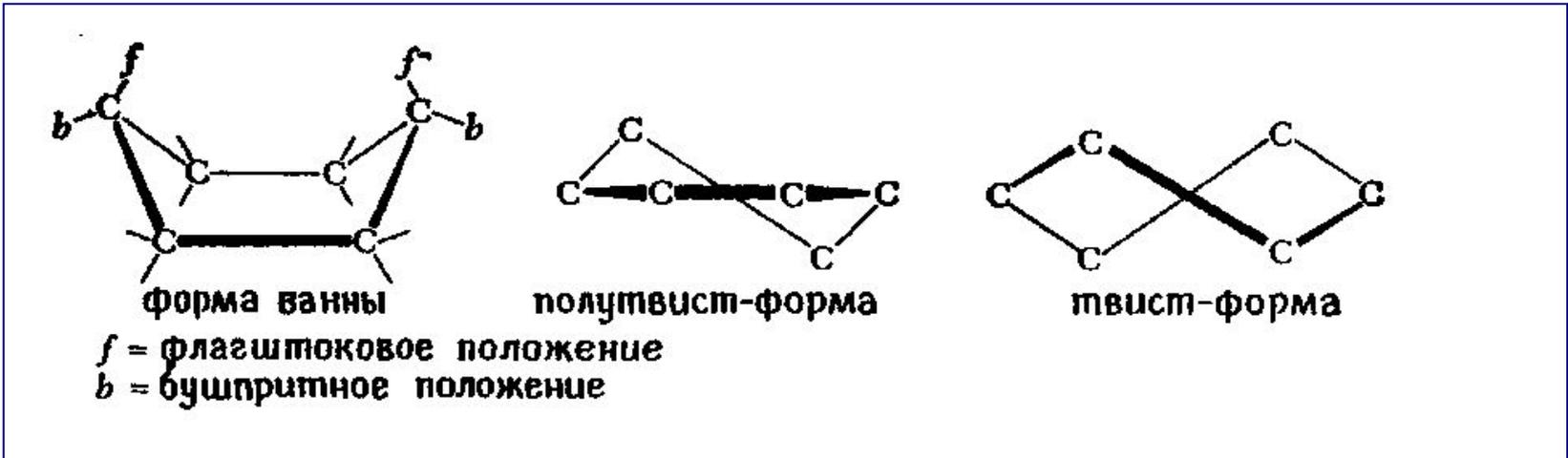
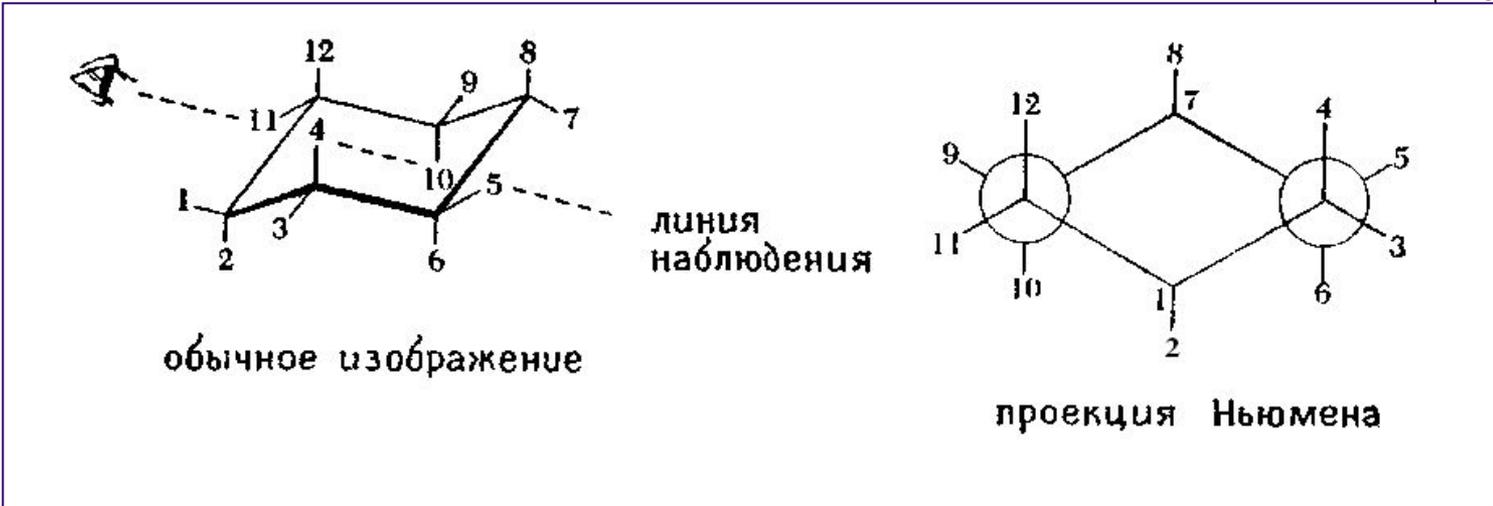
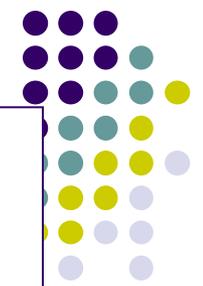


Энергетический профиль инверсии циклогексана

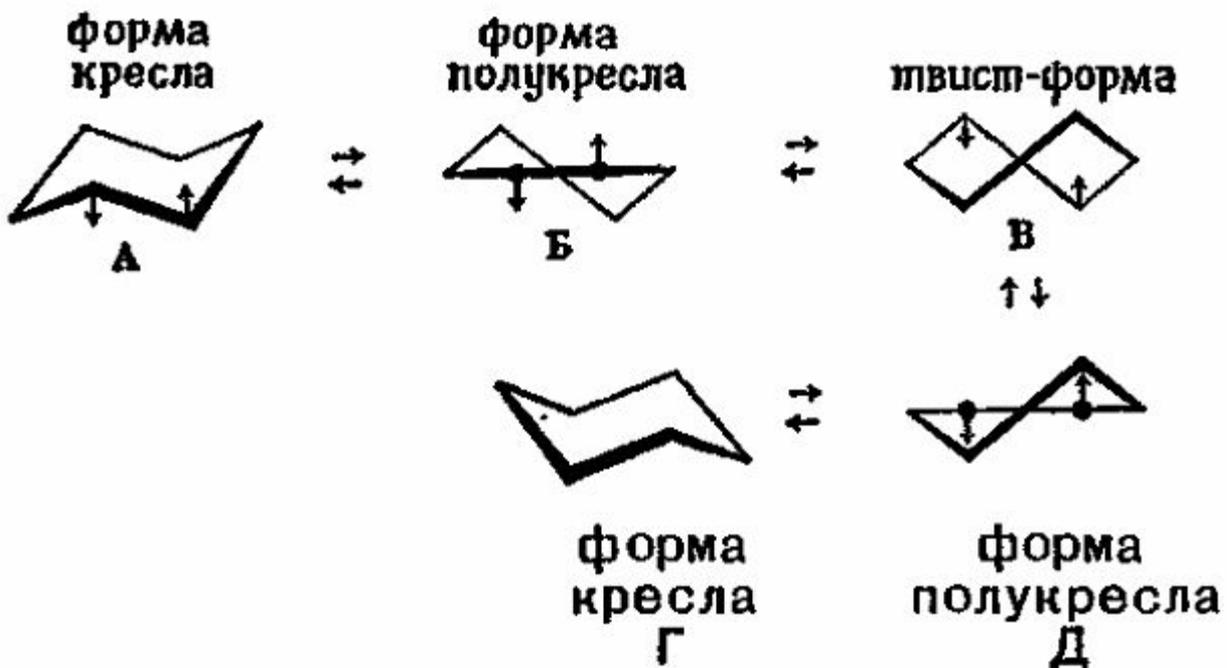
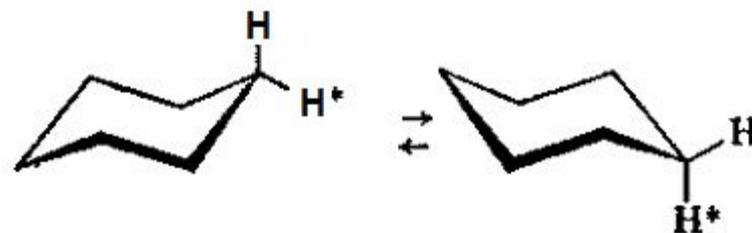


простая ось симметрии
третьего порядка





Инверсия циклогексанового кольца.



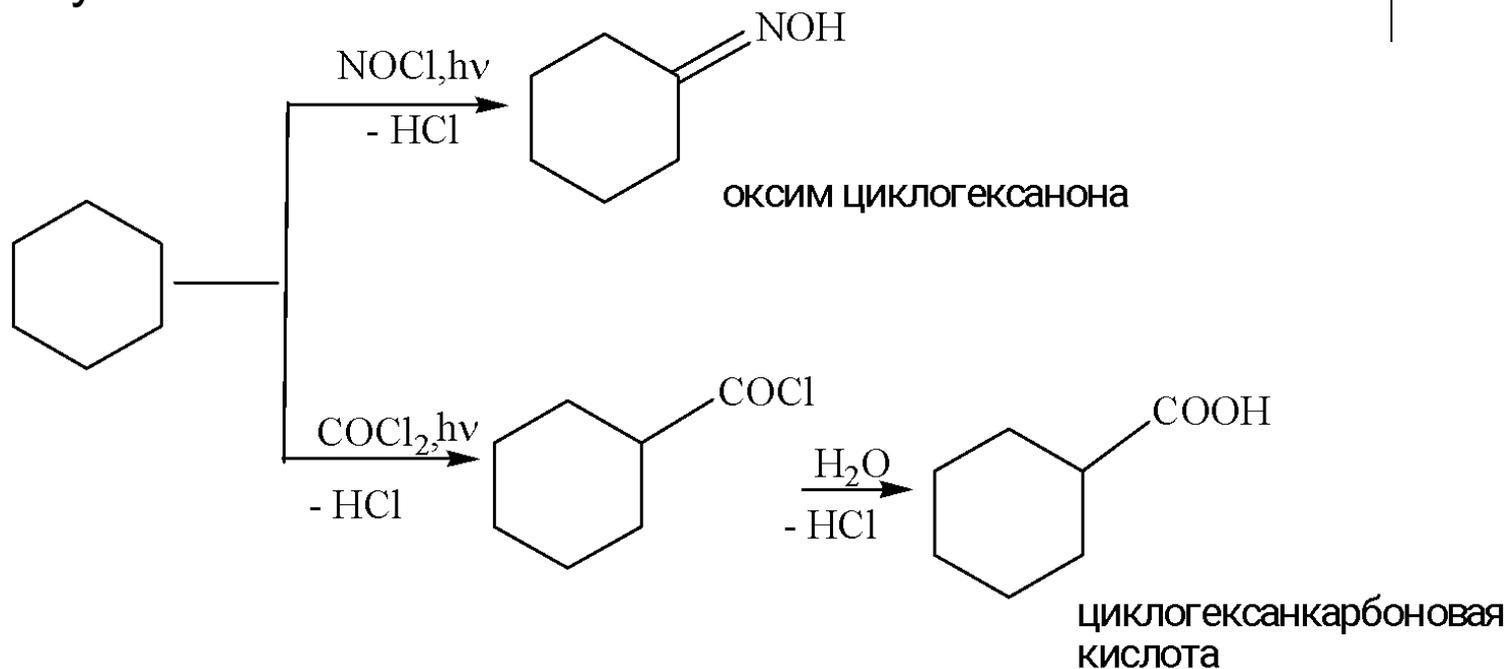


Из трех подвижных форм наиболее важную роль, по-видимому, играет твист-форма, поскольку она обладает более низкой энергией по сравнению с формой ванны и полутвист-формой. Форма ванны является переходной между различными твист-формами, а полутвист-форма — переходной между формой кресла и твист-формой. Кроме того, через полутвист-конформацию идет важный процесс взаимопревращения кресло — кресло (*конверсия*), в результате которого все аксиальные (а) связи становятся экваториальными (е) (в то же время цис, транс-соотношения остаются неизменными).

В общем случае установлено, что: а) конформации кресла устойчивее, чем твист-конформации, и б) из кресловидных конформации наиболее устойчива конформации, в которой большие группы находятся в экваториальных положениях.

Известны также исключения из обоих этих обобщений.

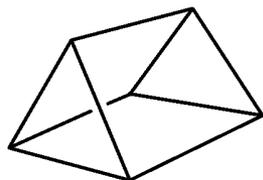
- Циклогексан по своим химическим свойствам аналогичен алканам. Его можно галогенировать, нитровать, окислять. Каталитическое дегидрирование циклогексана приводит к бензолу



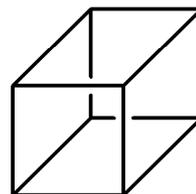
- Циклогексен и циклогексадиены дают все характерные превращения алкенов и алкадиенов

Полициклические кольцевые системы

Напряженные полициклические алканы



"призман"
тетрацикло[2,2,0,0^{3,5}] гексан



"кубан"
пентацикло [4,2,0^{2,5},0^{3,5}] октан