Циклоалканы

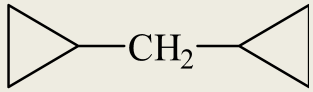
$$C_nH_{2n}$$

Подразделяются на:

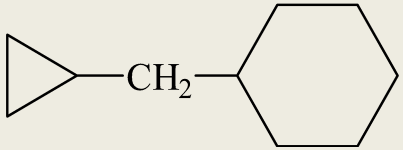
1.Малые циклы (3, 4 С): циклопропан, циклобутан;
2.Нормальные (5, 6 С - нафтены, назв. В.В. Морковникова): циклопентан и циклогексан;
3.Средние циклы (7-12 С);
4.Макроциклы (С > 13).

Алициклические соединения с несколькими циклами

а) изолированные циклы:

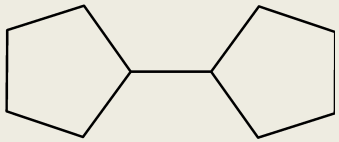


бициклопропилметан



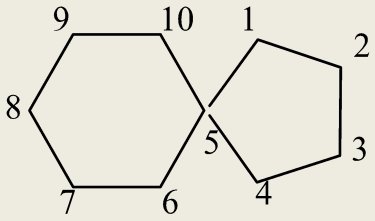
циклопропил-циклогексилметан

б) циклы, соединенные простой С-С связью:



бициклопентил

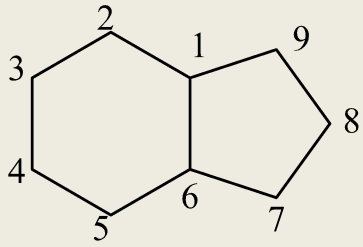
в) спирановые системы (общий узловой атом):



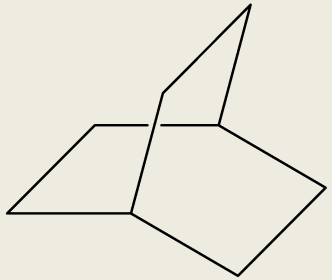
Спиро[4,5]декан [x,y] – число углеродных
атомов от узлового атома углерода

Нумерация по меньшему циклу

г) бициклоалканы или мостиковые соединения:



Бицикло[4,3,0] нонан



Бицикло(2,2,2)октан

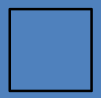
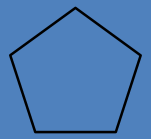
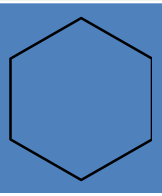
Строение алициклов

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

Виды напряжений в циклах:

1. *Угловое* (Байер 1885г.)

Для плоских циклов углы составляют:

				
α	60^0	90^0	108^0	120^0
Δα	-49^0	-19^0	-1^0	$+11^0$

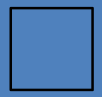
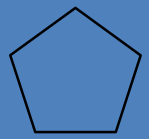
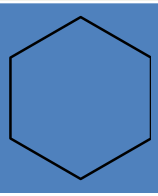
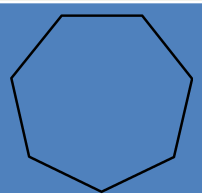
Δα – разница с тетраэдрическим углом 109^0
Из плоских циклов самый стабильный циклопентан (!)

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)

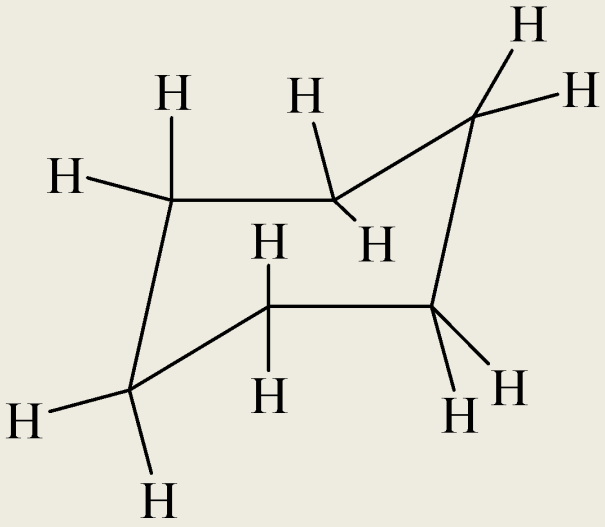
Определяется по теплоте сгорания, рассчитанной на одно CH_2 - звено

Вещество					
Теплота сгорания на одну CH_2 – группу (ккал/моль)	166,6	164	158,2	157,4	158,3

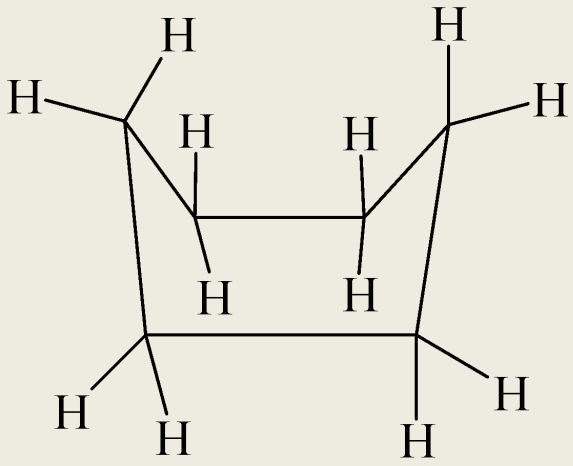
Т.о. самый напряженный цикл – трехчленный.

1890 г Саксе – предположение: циклогексан не обязательно плоский

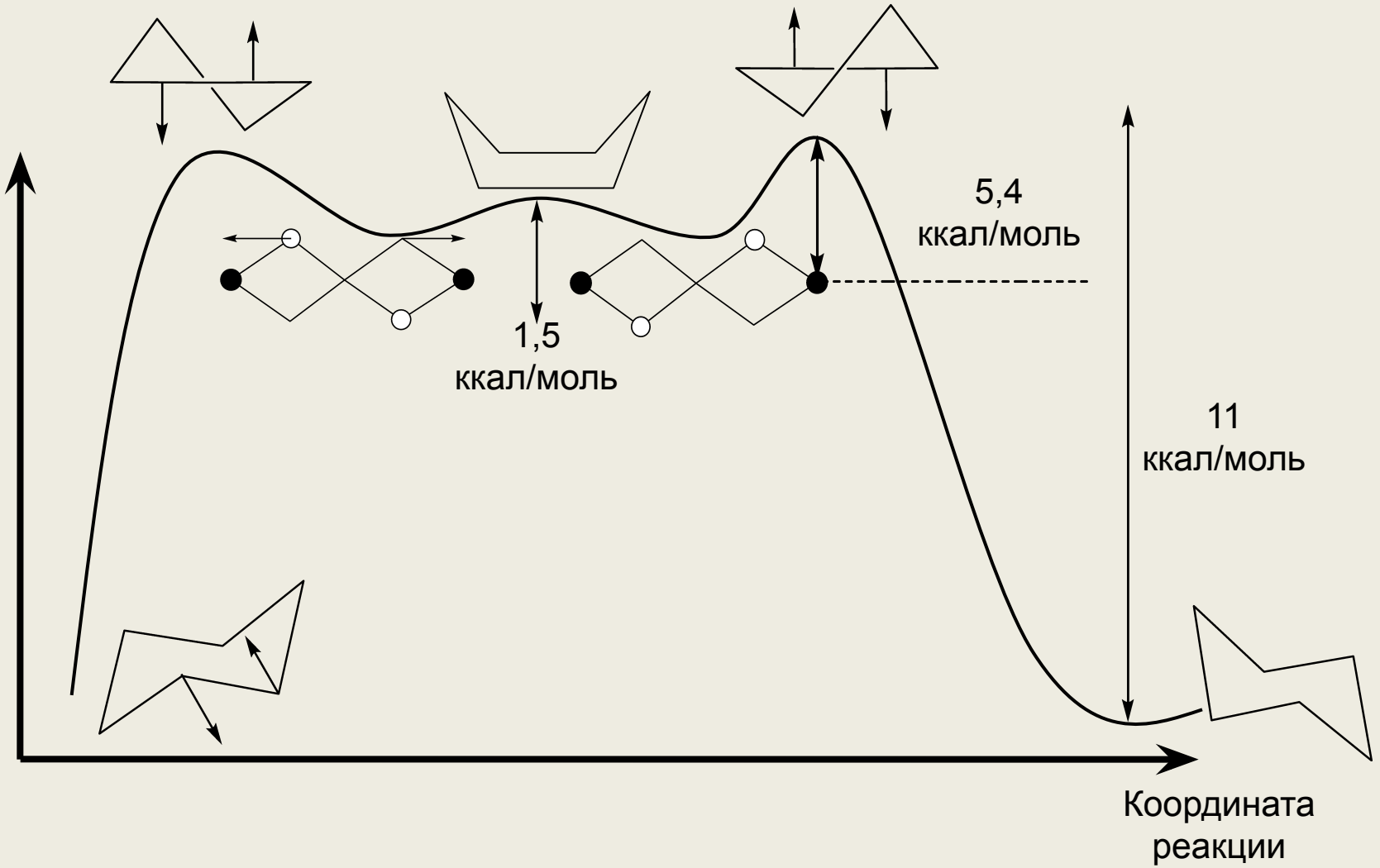
1919 г Мор обосновал это предположение:
Реальный циклогексан неплоский.
Наиболее устойчивая форма – кресло
Четыре атома С находятся в одной плоскости, а два – выведены из плоскости вверх и вниз.



кресло



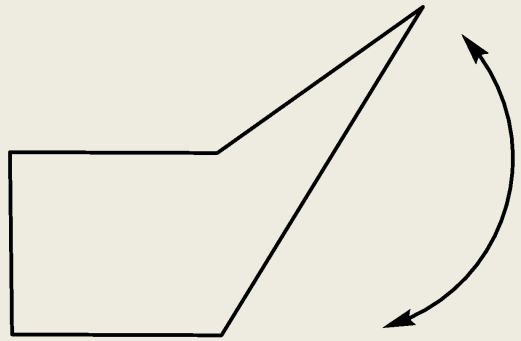
ванна



Равновесная смесь конформеров циклогексана при 20^0C содержит 99,99% ***<u>кресловидной конформации</u>*** (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 – *е-конформация (envelope).*



Скошенная конформация

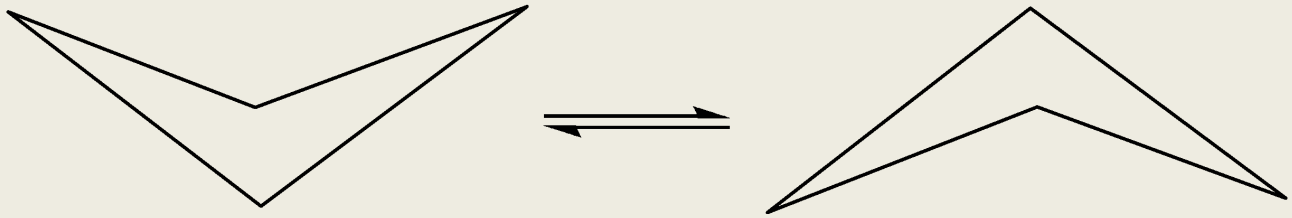
Циклопентан – подвижная молекула: один «конверт» переходит в другой: энергетический выигрыш при переходе от плоского циклопентана к конверту оценивается примерно в 5,2 ккал/моль.

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 145^0.

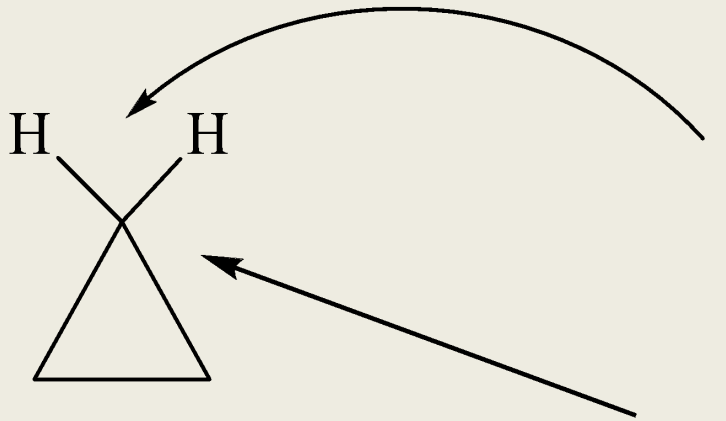


Конформеры легко переходят друг в друга.
В плоском циклобутане существенное **торсионное** напряжение: все атомы водорода в заслоненном положении.
Отсюда *нестабильность.*

Циклопропан

Циклопропан не может быть не плоским.
Углы (49^0) сильно отклоняются от тетраэдрических, т.е. атомы углерода находятся не в sp^3 валентном состоянии.

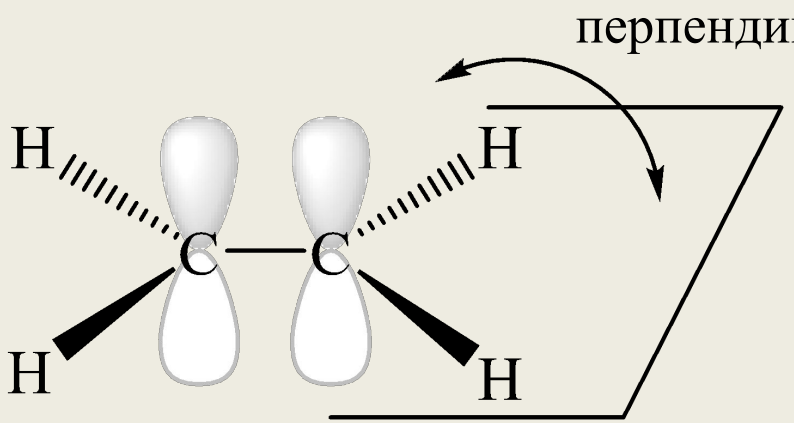
В *<u>циклопропане</u>* трехчленный цикл образуется за счет взаимодействия трех фрагментов CH_2, содержащих одну гибридную sp^3-связь и гибридизованную sp^2-орбиталь.



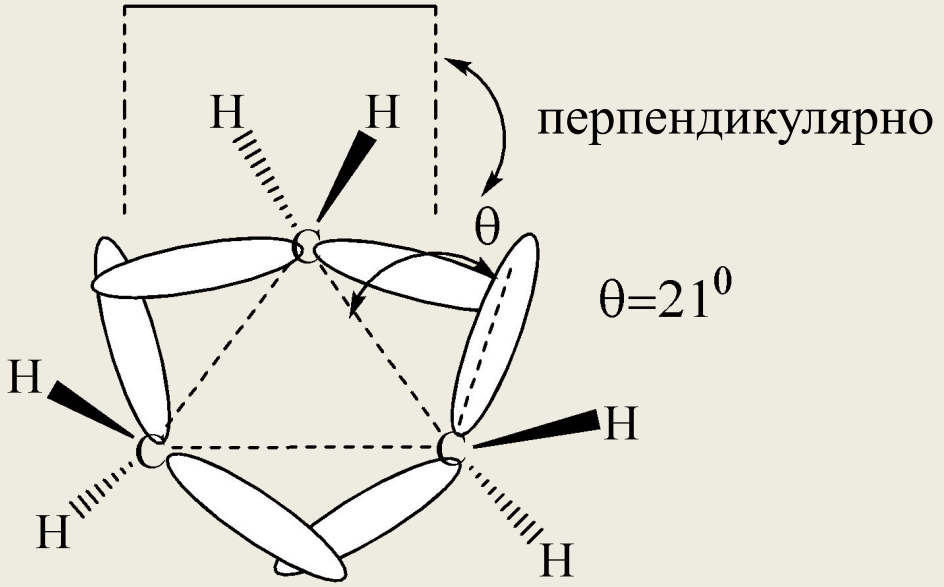
Больший s-характер, чем в алканах (33%)

Больший p-характер, чем в алканах (17%)

Между строением циклопропана и этилена много аналогий:



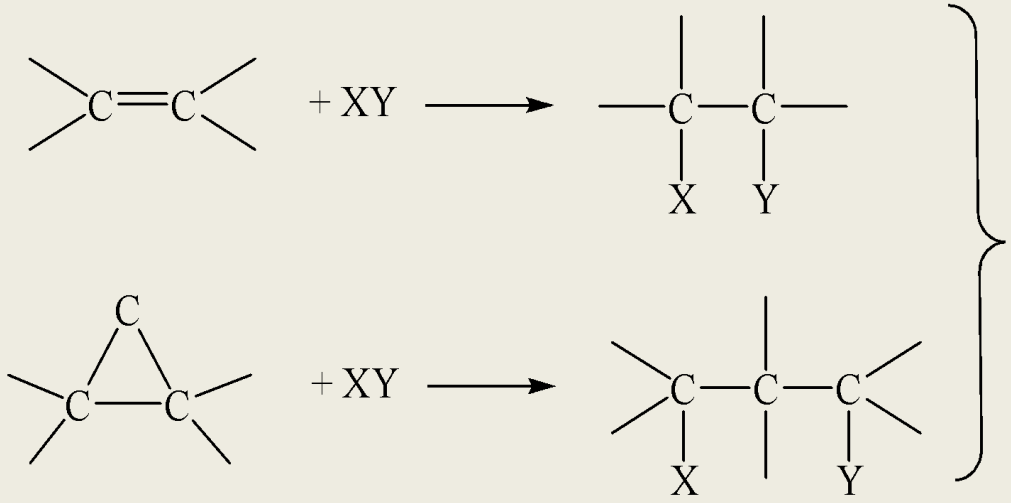
Перекрывание орбиталей
вне прямой С-С
(*τ-связи, банановые связи*)



Циклопропан – газ, температура кипения – 33^0C. 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:

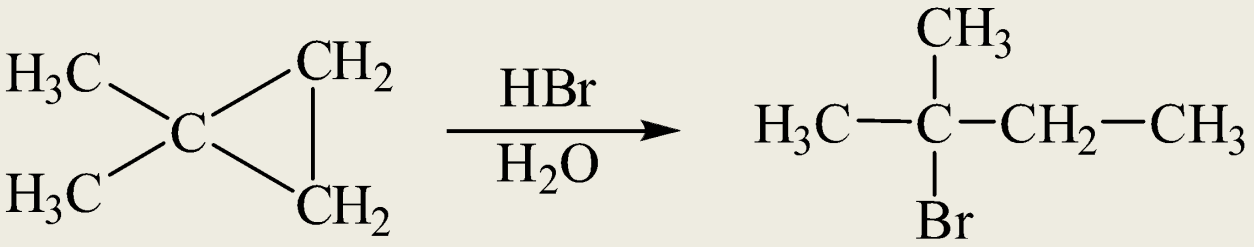


Формально – и там и там *присоединение.*

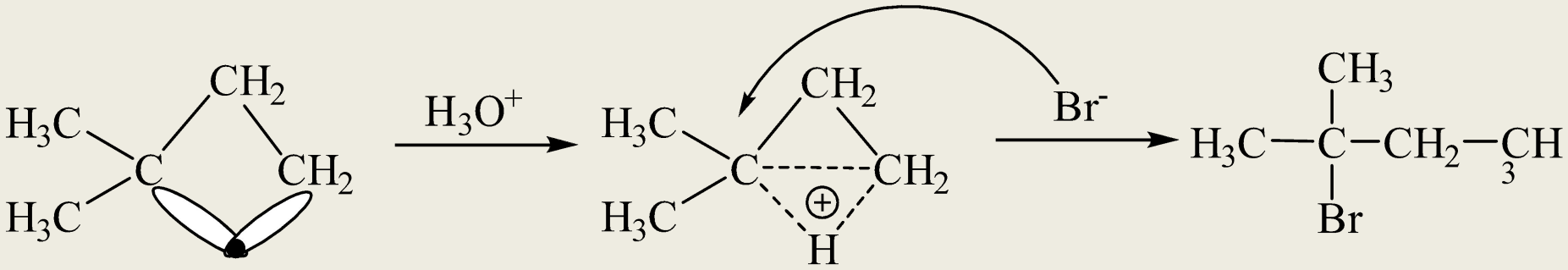
Отличие состоит в том, что:

- **в случае алкенов** атомы углерода остается связанными между собой;
- **в случае циклопропанов** связь С-С полностью разрывается.

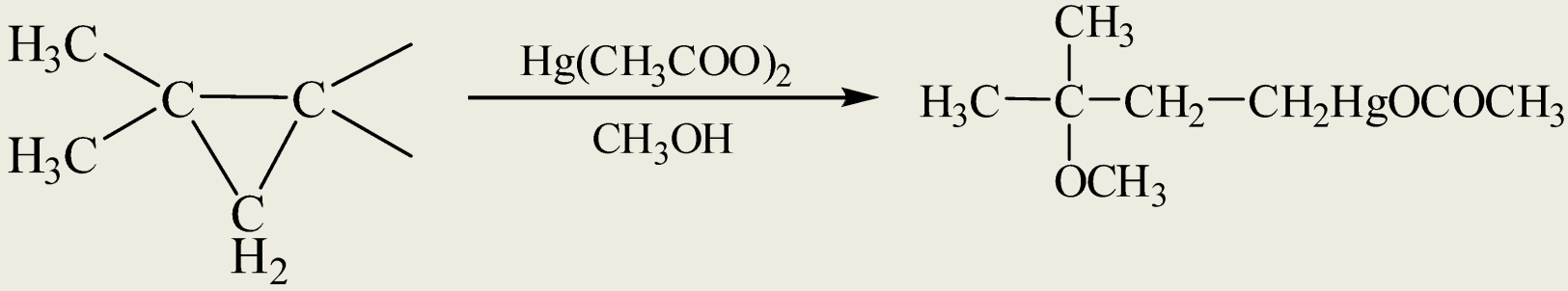
В водных растворах HCl и HBr присоединяются к циклопропанам по правилу Марковникова:



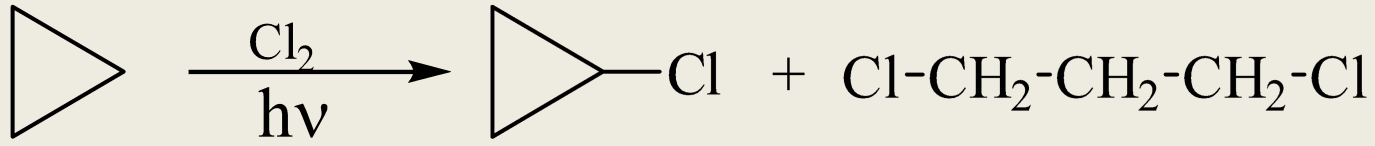
«Сухие» HCl и HBr не реагируют с циклопропанами. Реакция идет через протонированный циклопропан:



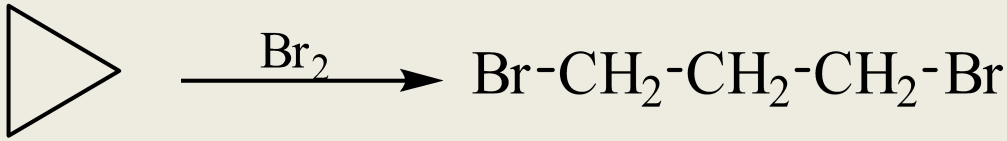
Аналогично идет сопряженное присоединение ацетата ртути:



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

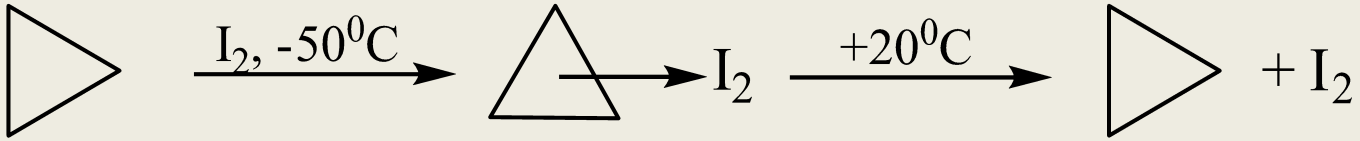


С бромом в этих условиях получается только 1,3-дибромпропан:



В темноте реакция с бромом не идет.

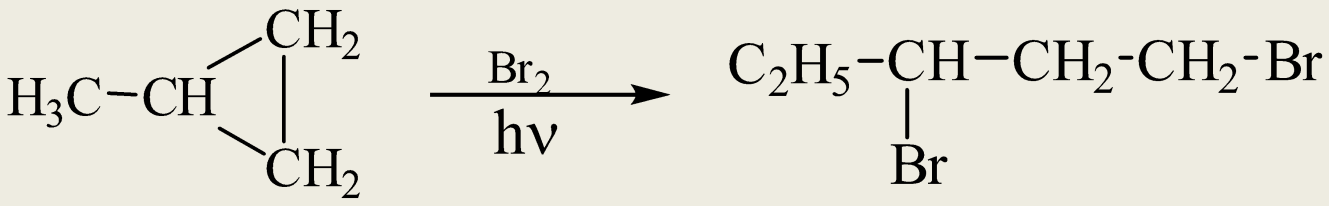
Реакция *с йодом* идет с образованием КПЗ:



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

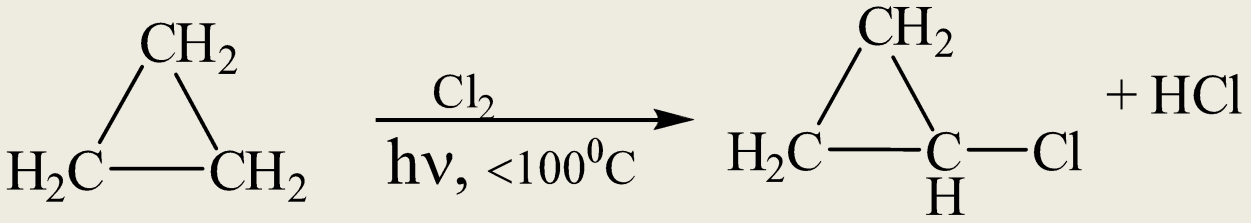
б) Реакции, отличные от реакций алкенов

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:



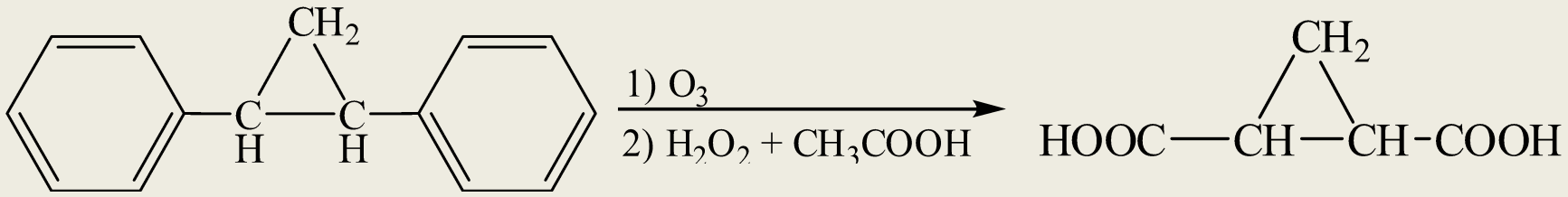
При этом разрывается преимущественно связь между наиболее и наименее замещенными углеродным атомами.

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



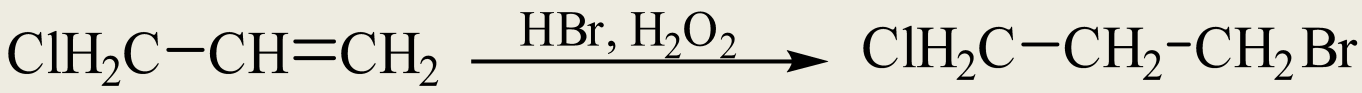
Важное отличие циклопропанов от алкенов состоит в том, что они устойчивы к действию $KMnO_4$ и O_3.

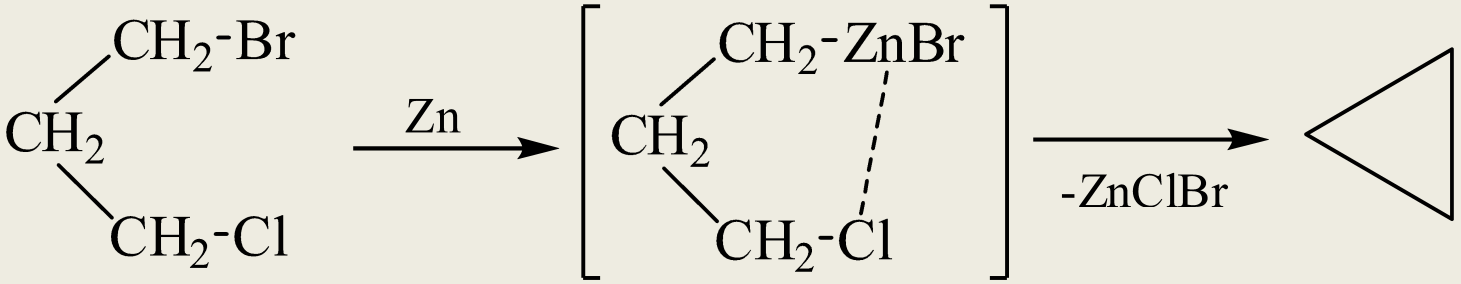
Причем циклопропановое кольцо не разрушается тогда, когда разрушается бензольное кольцо:



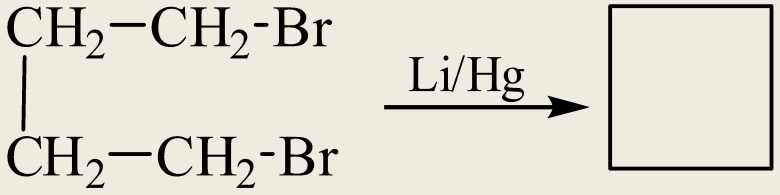
Способы синтеза циклоалканов

1. Промышленные синтезы циклопропана:

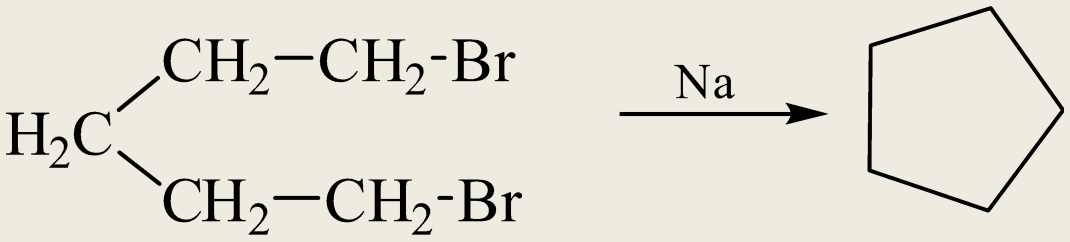




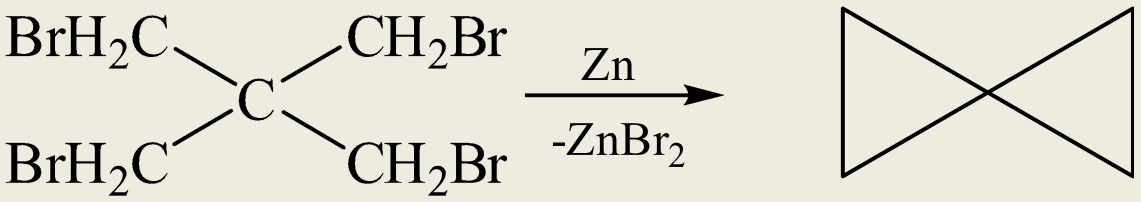
малоустойчив



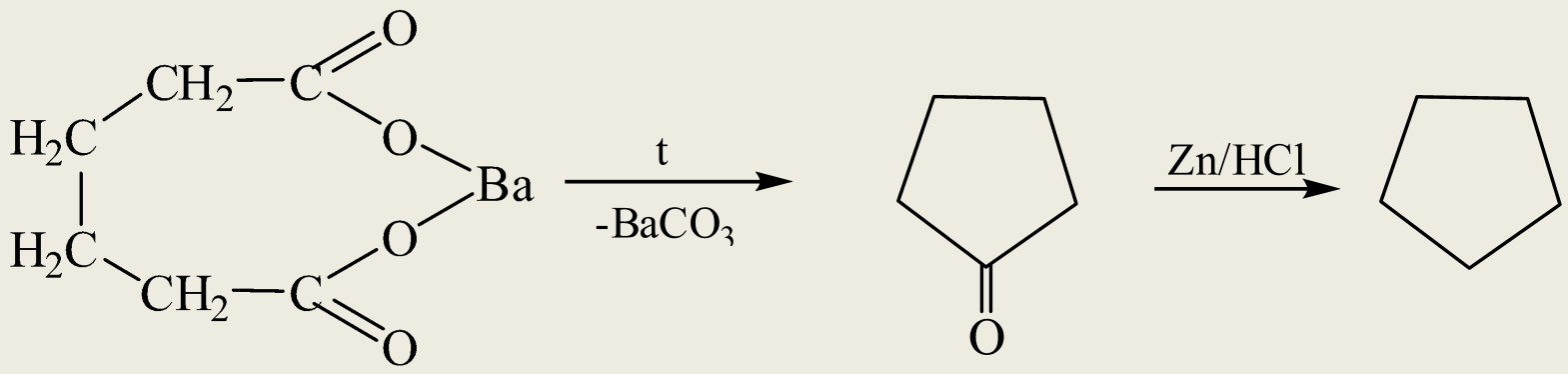
Плохо:



Выход циклогексана еще меньше



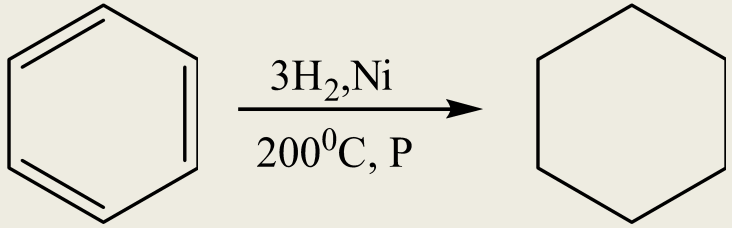
2. Сухая перегонка бариевых или ториевых солей дикарбоновых кислот (5 - 7 членные циклы):



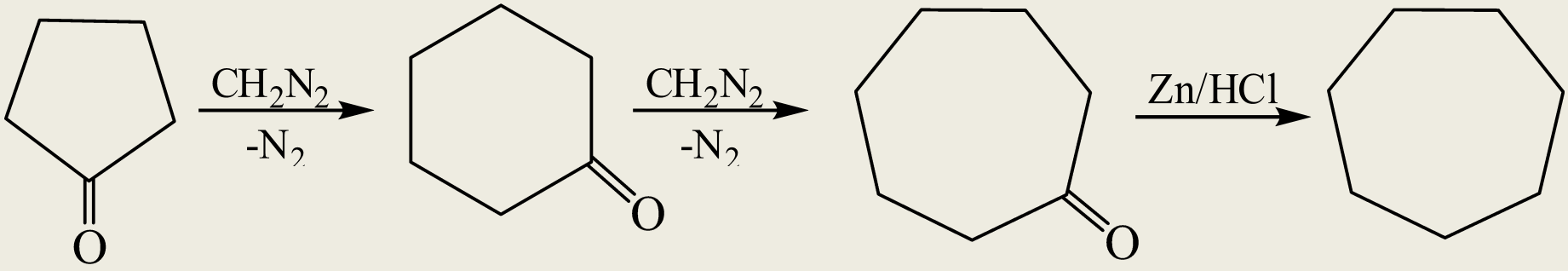
Бариевая соль адипиновой кислоты

циклопентанон

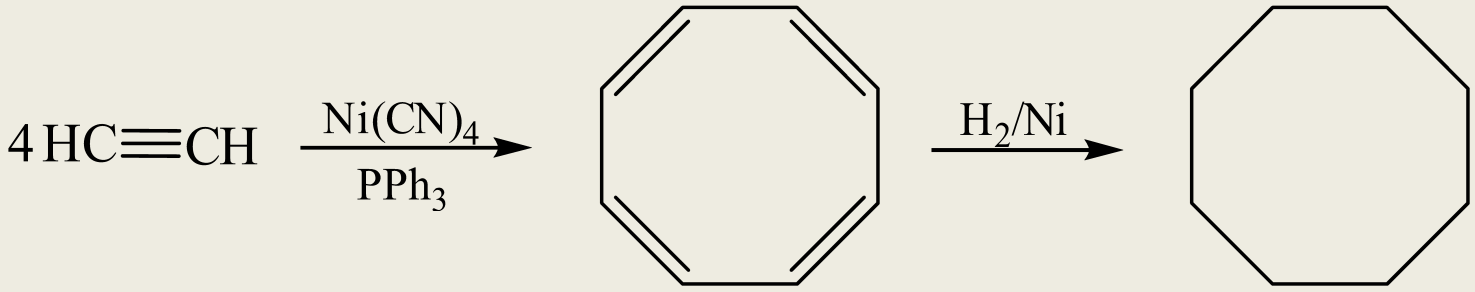
3. Гидрирование бензола и его гомологов:



4. Синтезы по расширению цикла с участием диазометана:



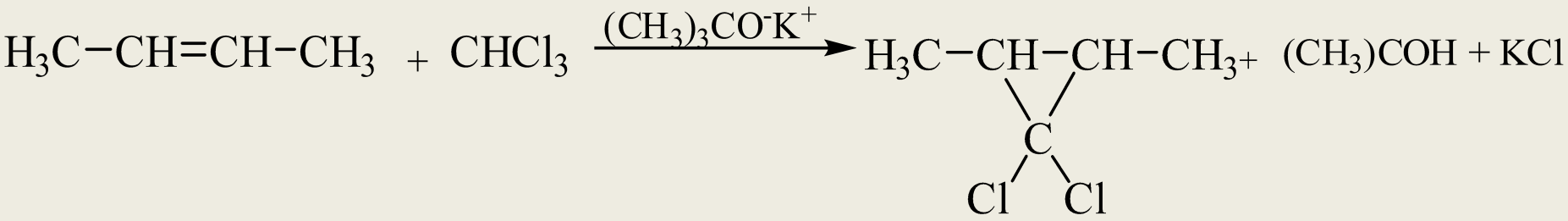
5. Синтез Вальтера Реппе:

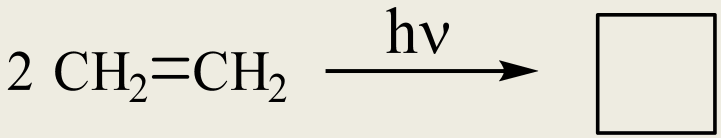
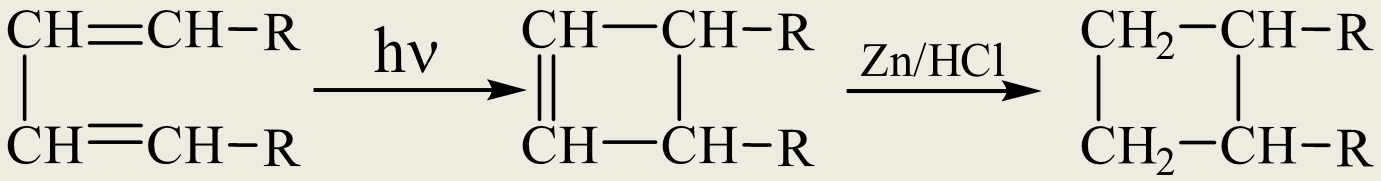


ЦОТ

Циклооктан

6. Перициклические реакции:





7. Фотохимические реакции: