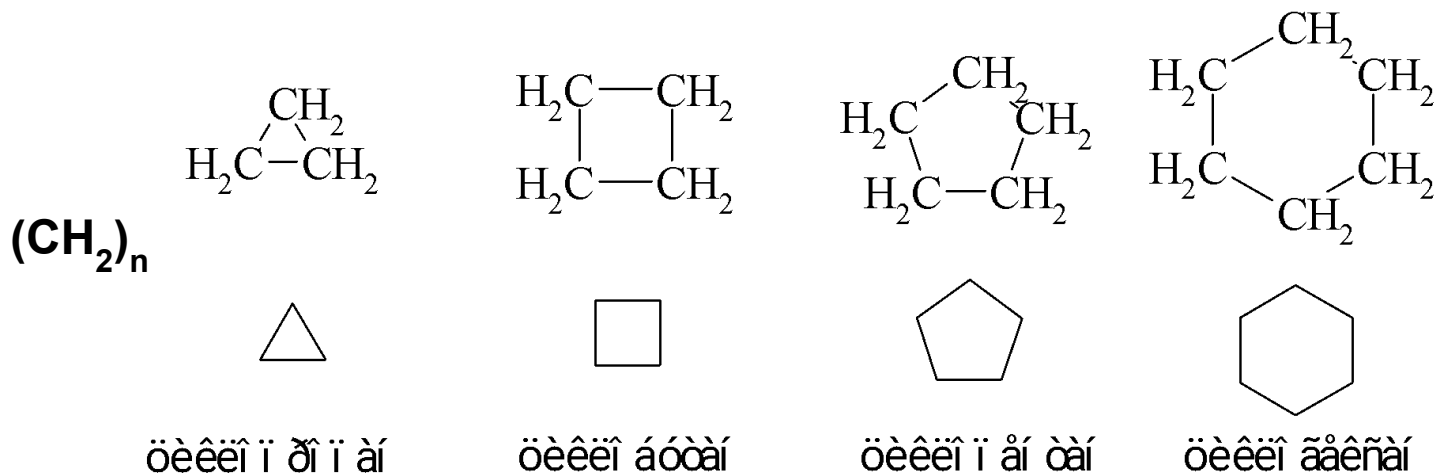


ЦИКЛОАЛКАНЫ

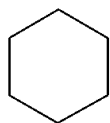
Циклоалканы - углеводороды с циклическим скелетом, содержащие атомы углерода только в sp^3 -гибридизации.



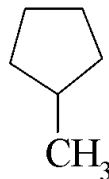
Виды изомерии:

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).

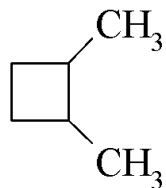
Примеры структурных изомеров C_6H_{12} :



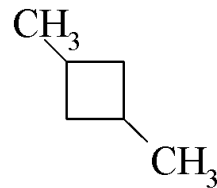
Циклогексан



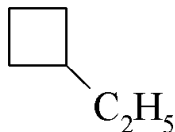
Метилциклопентан



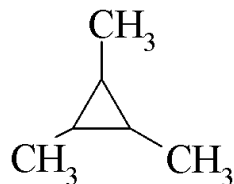
1,2-Диметил-
циклобутан



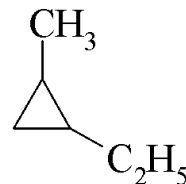
1,3-Диметил-
циклобутан



Этилциклобутан



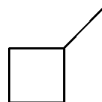
1,2,3-Триметил-
циклопропан



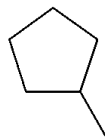
1-Метил-2-этил-
циклопропан



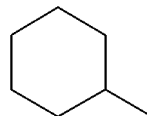
Метилциклопропан



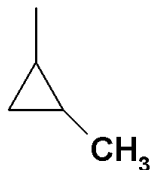
Метилциклобутан



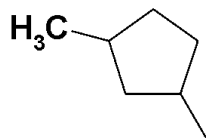
Метилциклопентан



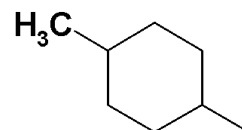
Метилциклогексан



1,2-Диметилциклопропан

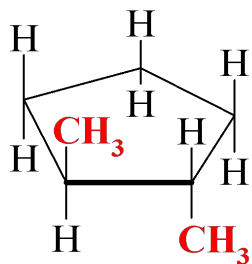


1,3-Диметилциклопентан

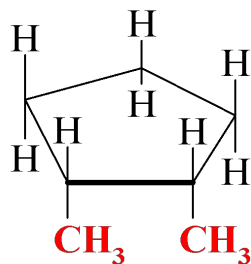


1,4-Диметилциклогексан

Примеры геометрических изомеров:



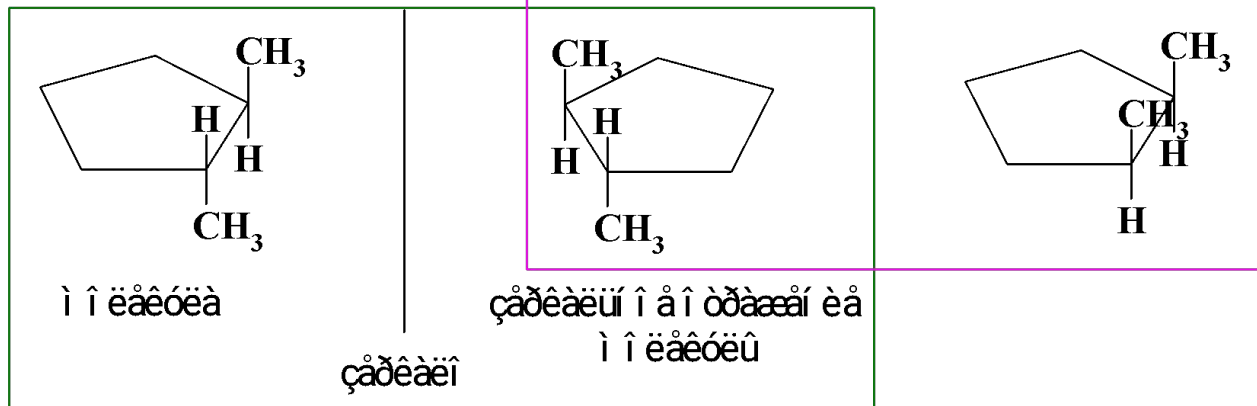
ò ðàí ñ-ôî ðî à



öèñ-ôî ðî à

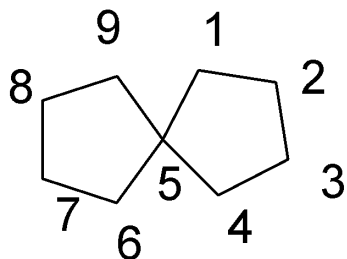
энантиомеры

мезо-форма

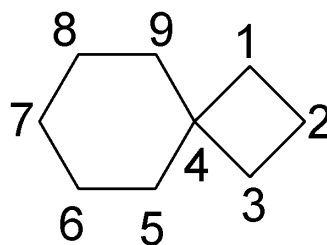


Бициклические циклоалканы

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

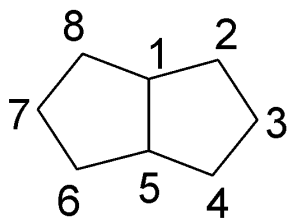


спиро[4,4]нонан

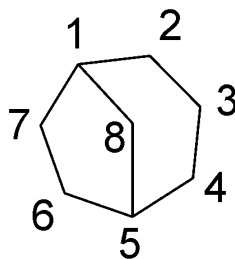


спиро[3,5]нонан

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



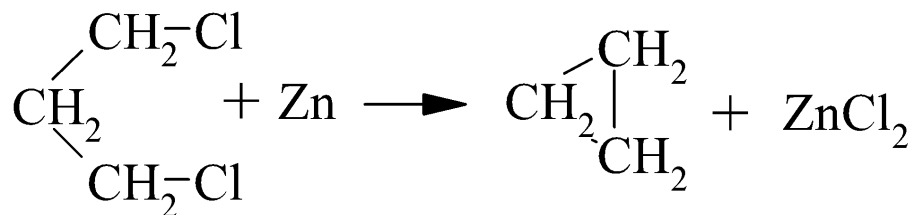
бицикло[3,3,0]октан



бицикло[3,2,1]октан

Способы получения

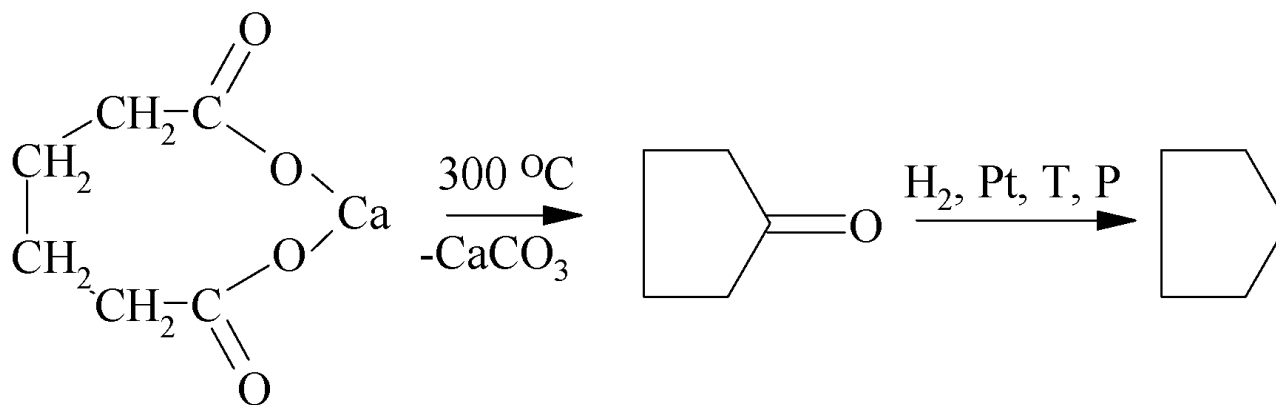
Внутримолекулярная реакция Вюрца дигалогеналканов



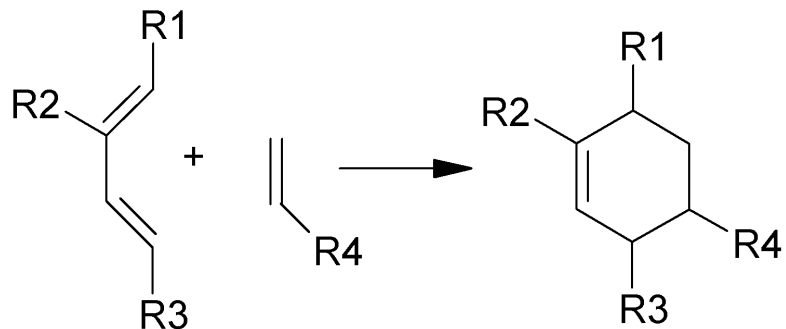
Эта реакция пригодна для получения циклоалканов с n от 3 до 6.

Пиролиз солей дикарбоновых кислот

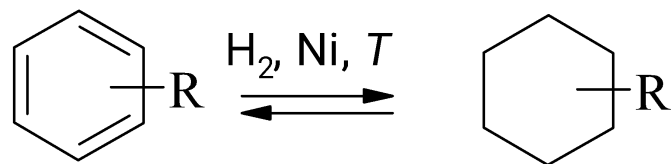
С помощью пиролиза кальциевых и бариевых солей дикарбоновых кислот могут быть получены циклические соединения с $n = 5, 6, 7$.



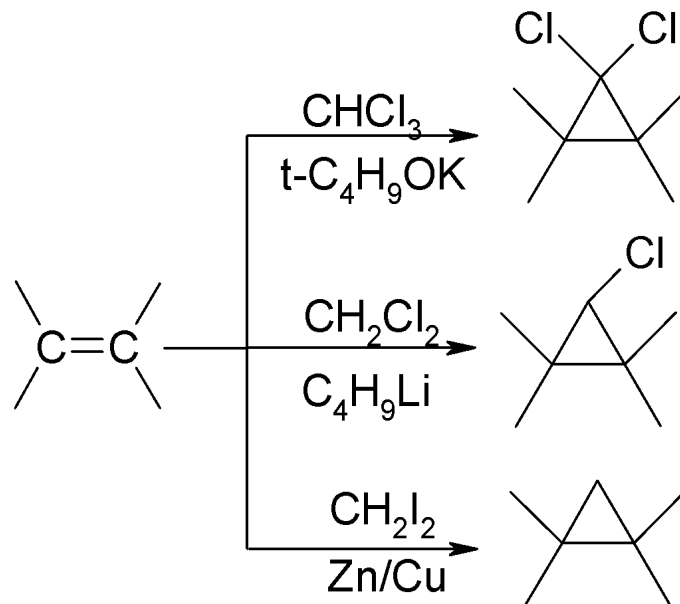
Диеновый синтез



Гидрирование ароматических углеводородов



Циклопропанирование



Строение циклоалканов

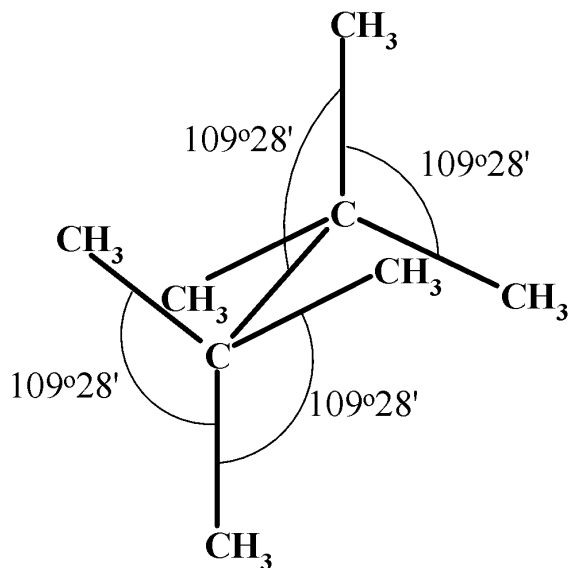
Размер цикла	Теплота сгорания на группу CH_2 , кДж/моль	Энергия напряжения на группу CH_2 , кДж/моль	Вид напряжения
Малые 3 4	697,1 685,9	38,5 27,3	Угловое напряжение
Нормальные 5 6 7	664,0 658,6 662,3	5,4 0,0 3,7	Угловое напряжение (невелико) и торсионное напряжение (невелико)
Средние 8 9 10 11	663,8 664,4 663,6 662,8	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.

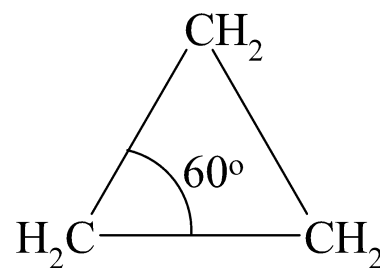
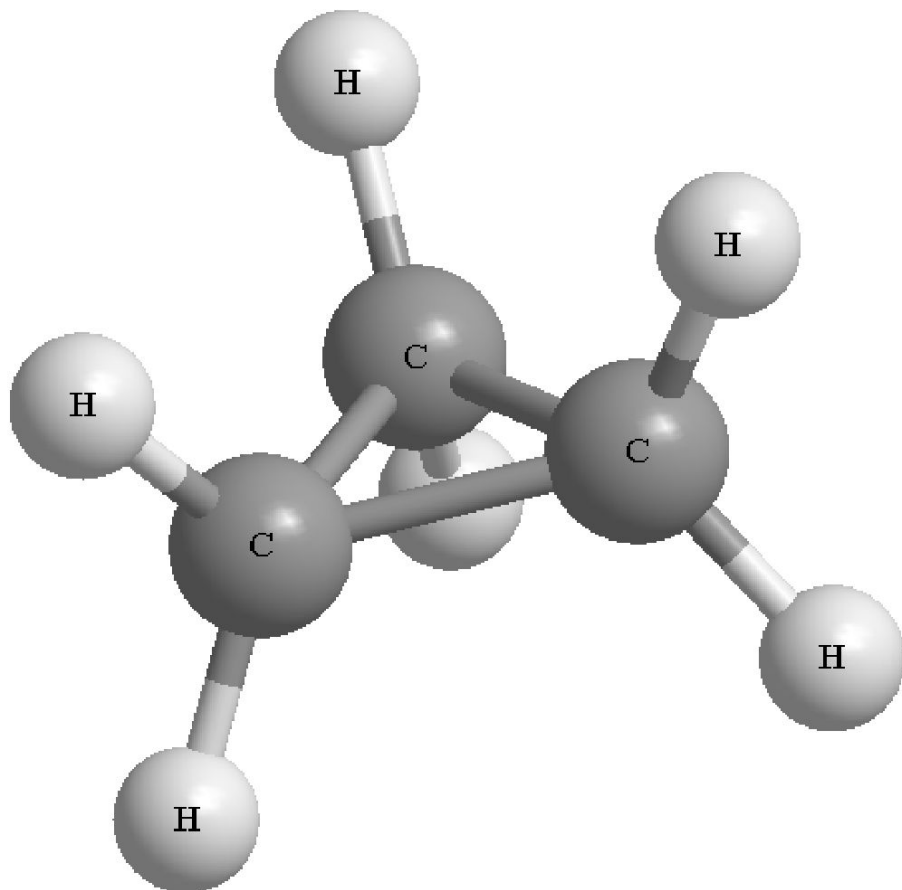
Угловое напряжение (напряжение Байера) вызвано отклонением валентных углов от нормального тетраэдрического угла $109^{\circ}28'$.

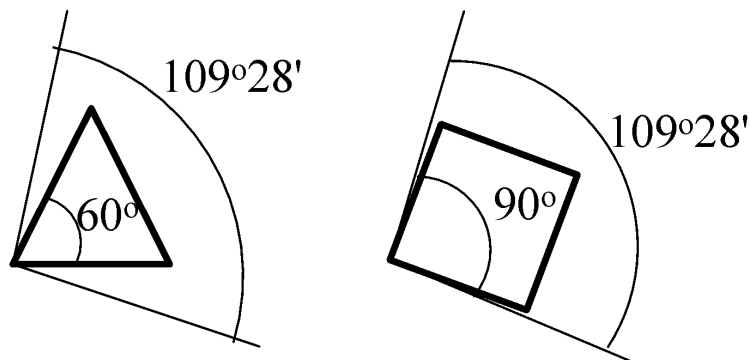
Торсионное напряжение (напряжение Питцера) вызвано отклонением положения С-Н связей от заторможенной конформации.

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

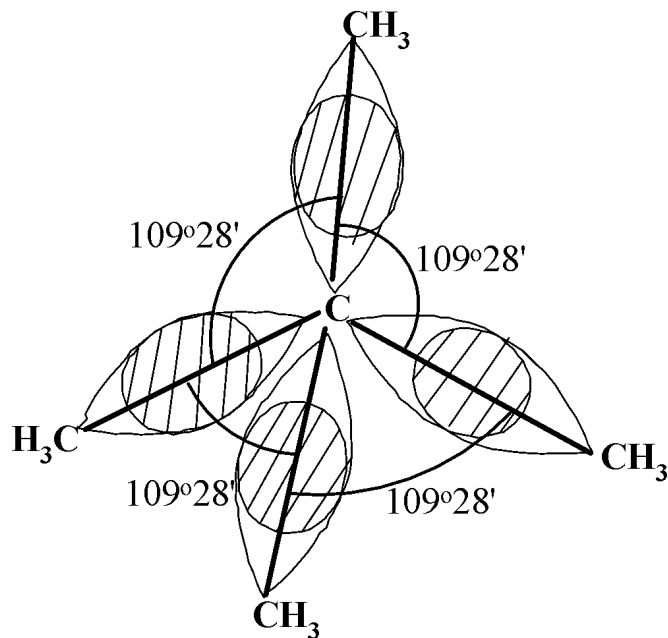


Циклопропан

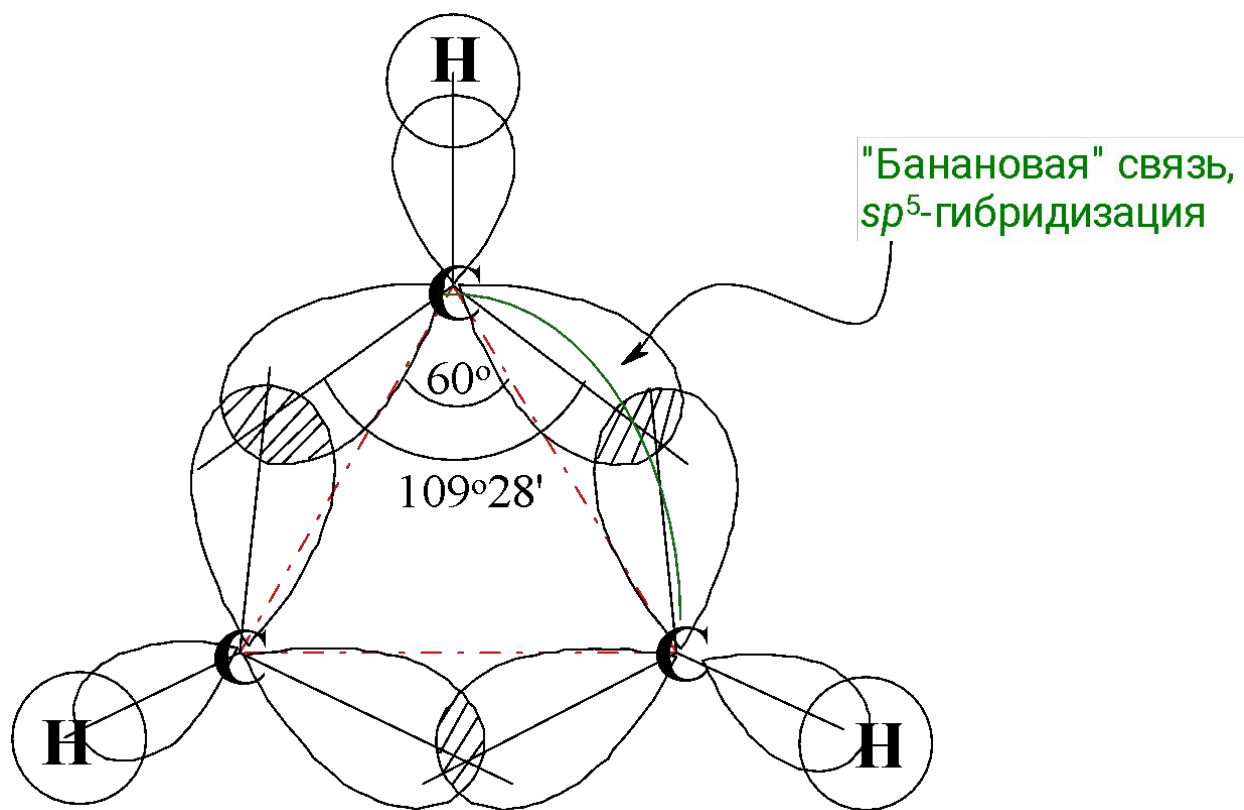




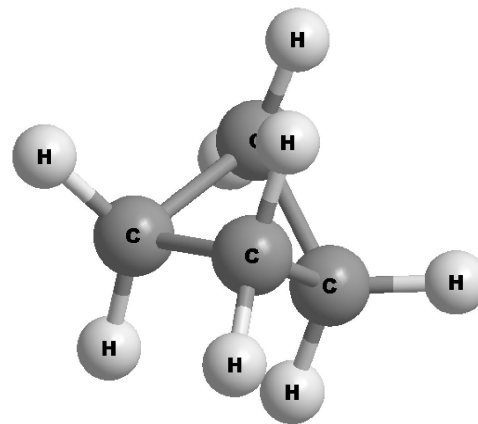
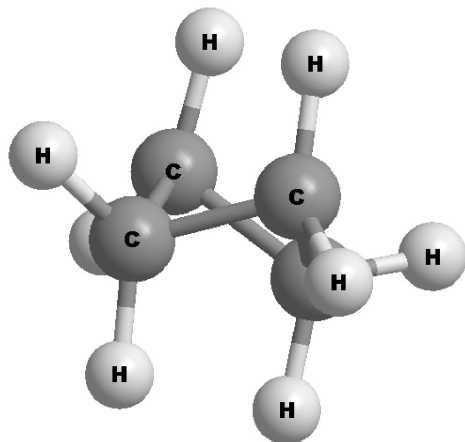
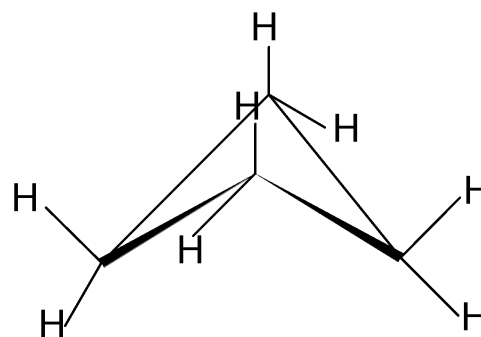
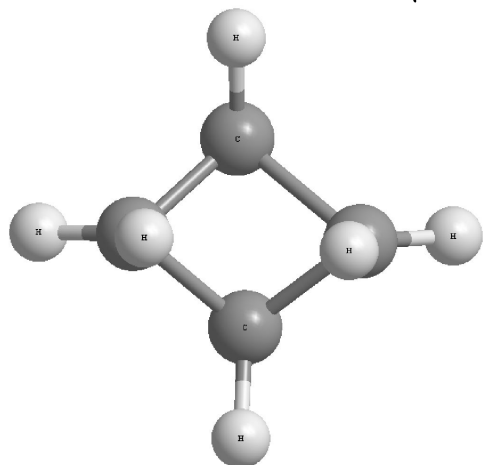
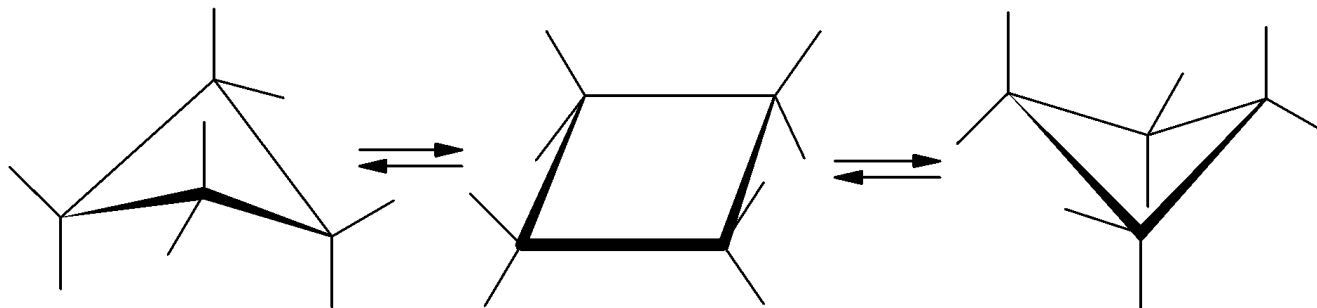
Чем больше отклонение от нормального угла $109^{\circ}28'$, тем более “напряженной” является молекула:
 для циклопропана отклонение составляет
 $1/2(109^{\circ}28' - 60^{\circ}) = 24^{\circ}44'$,
 а для плоского циклобутана –
 $1/2(109^{\circ}28' - 90^{\circ}) = 9^{\circ}44'$.



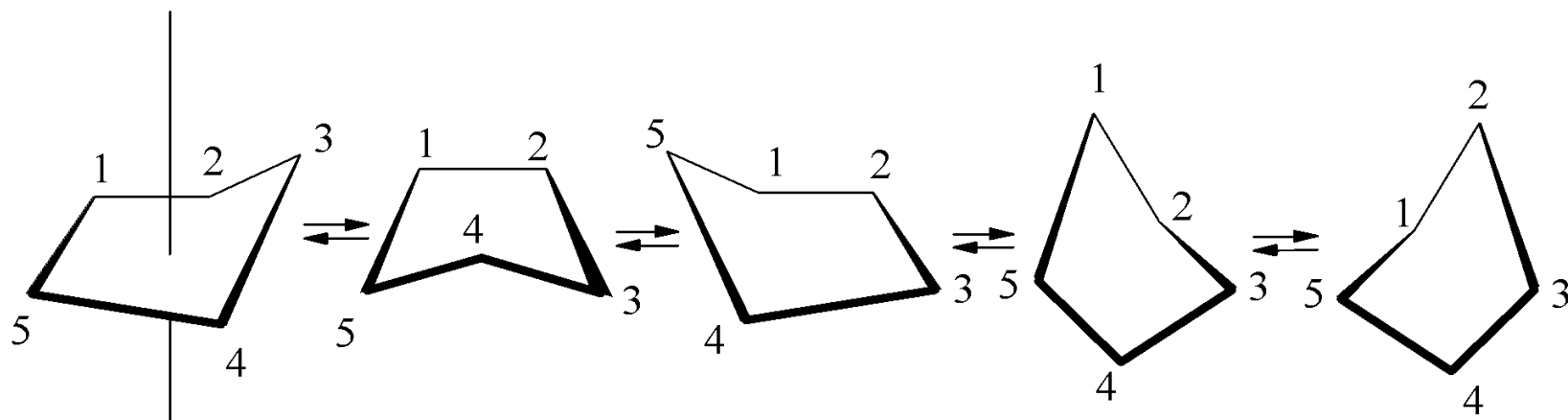
Молекула алкана.
 Оси sp^3 -гибридных облаков лежат на линии, соединяющей ядра атомов



Циклобутан

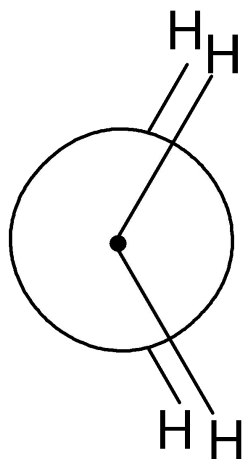
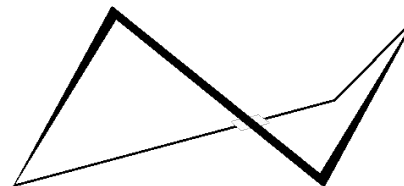
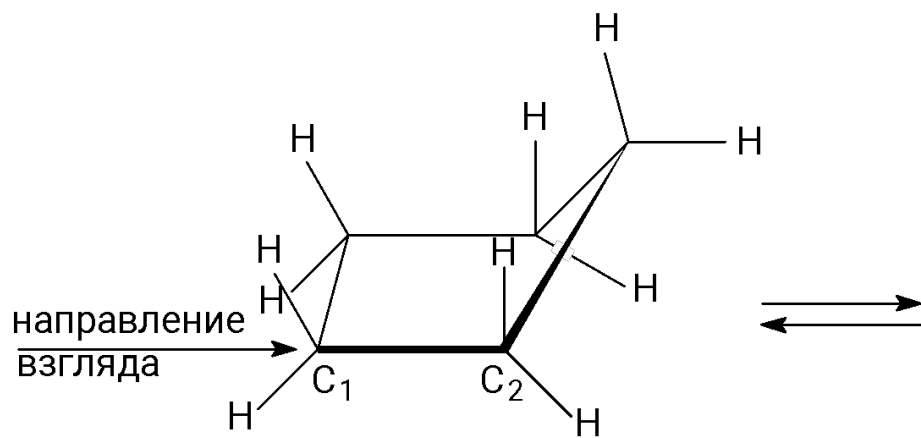


Циклопентан

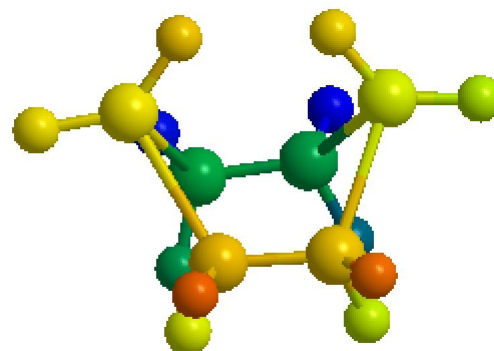
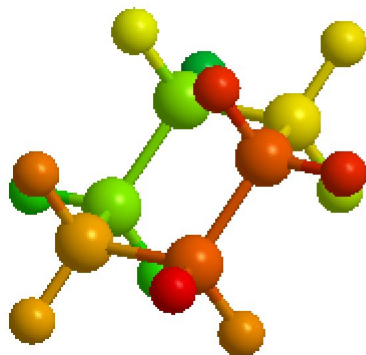
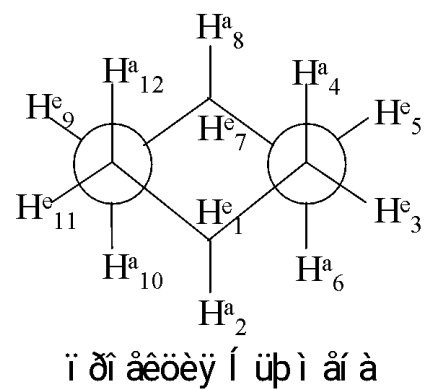
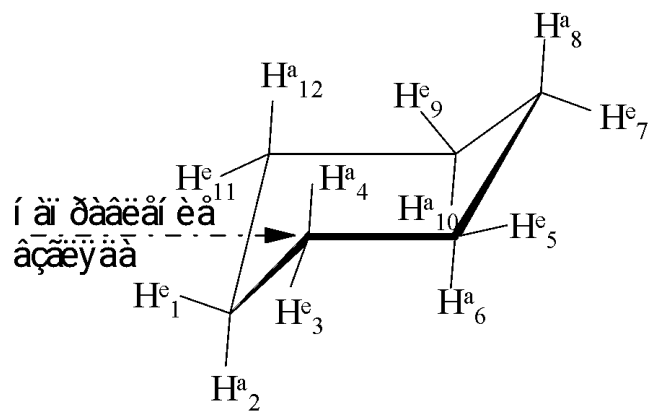


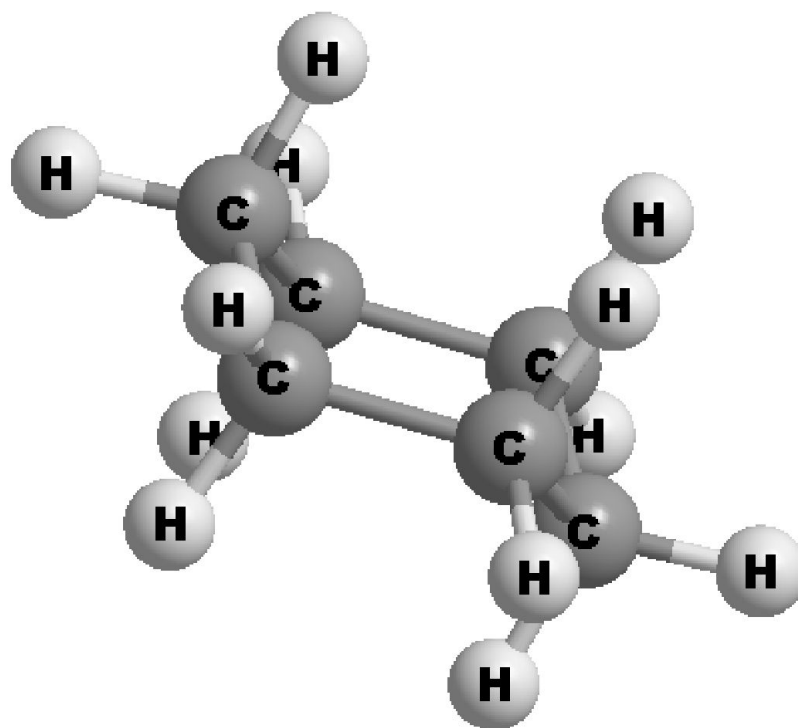
Конформация «ТВИСТ»

Конформация «КОНВЕРТ»

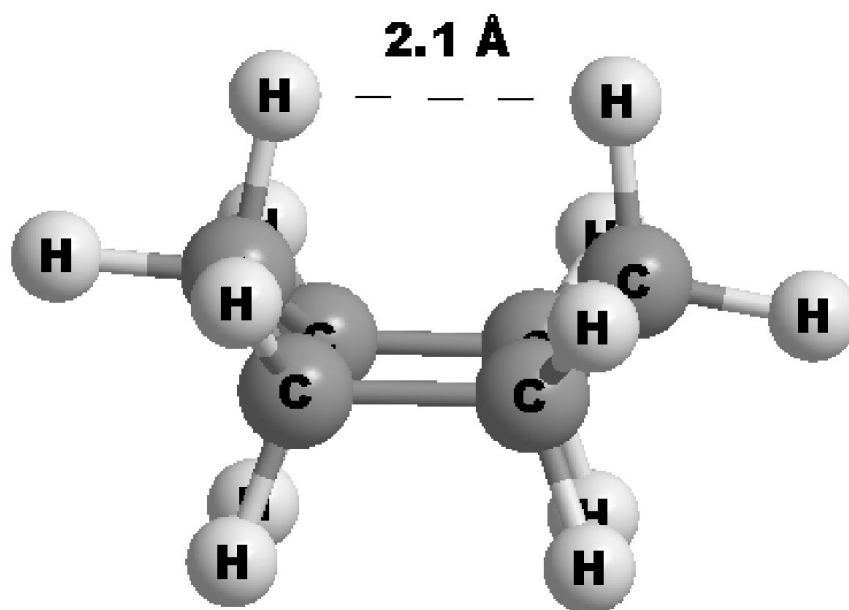


Циклогексан

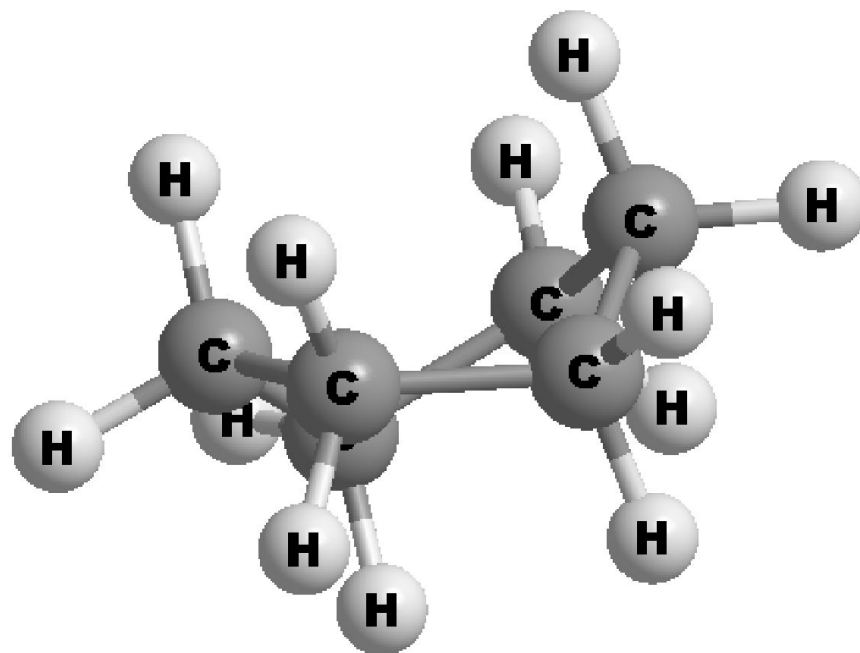




Конформация циклогексана «кресло»

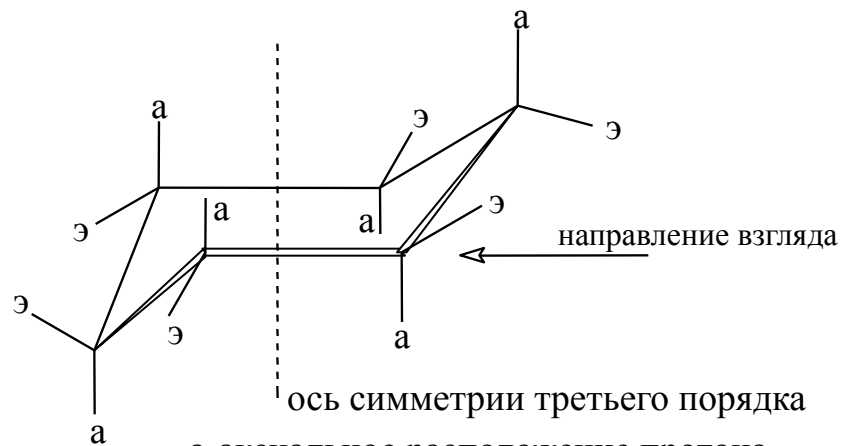


Конформация циклогексана «ванна»



Конформация циклогексана «твист»

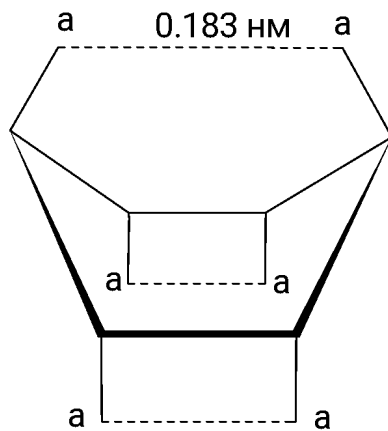
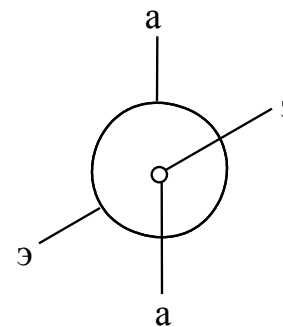
Аксиальные и экваториальные связи
C—H в циклогексане.



а-аксиальное расположение протона

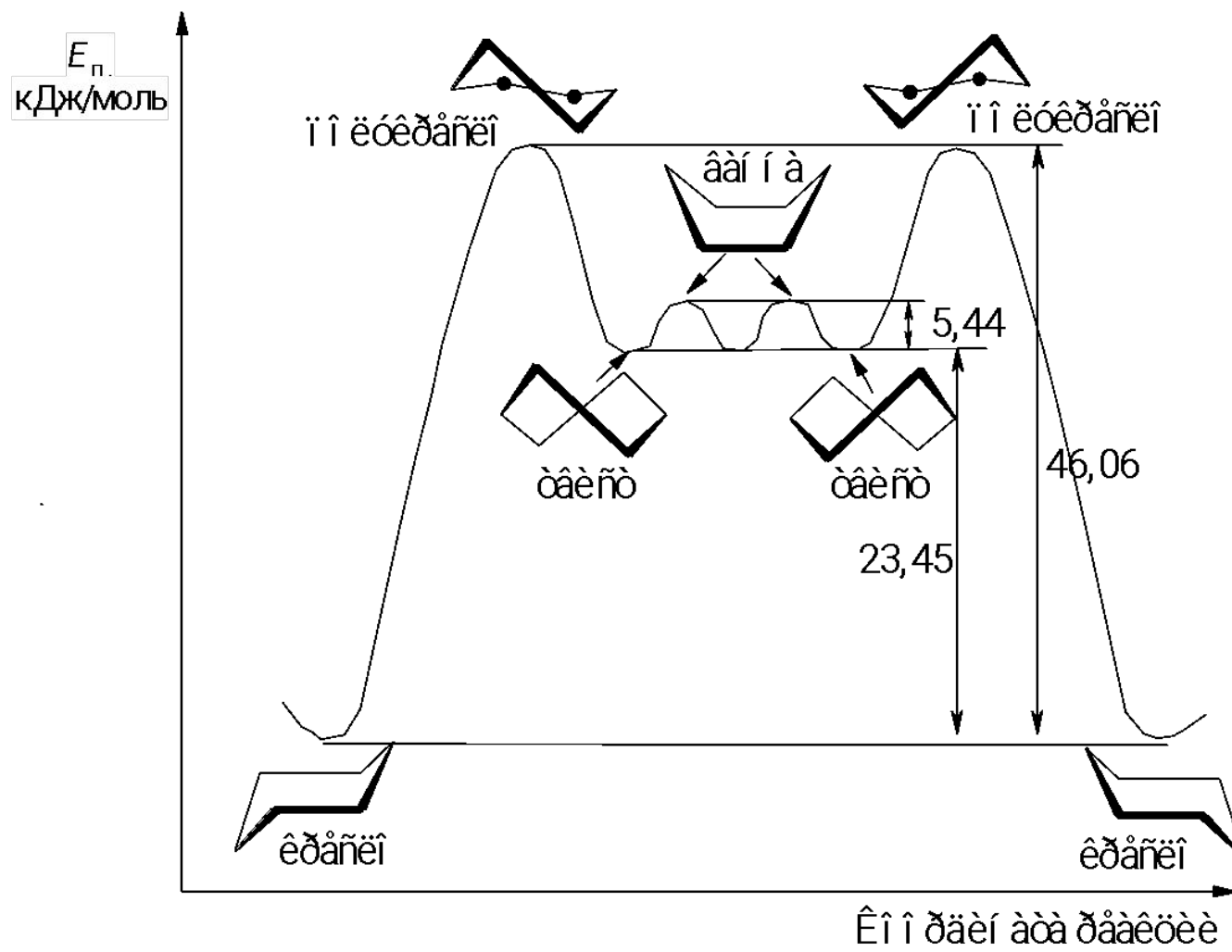
э-экваториальное расположение протона

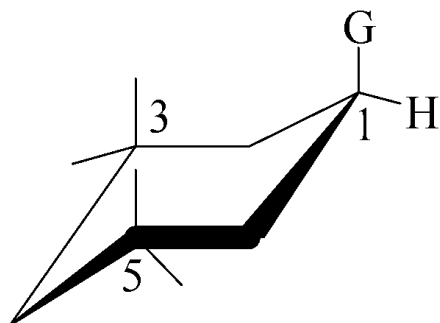
Выгодное расположение
C—H связей



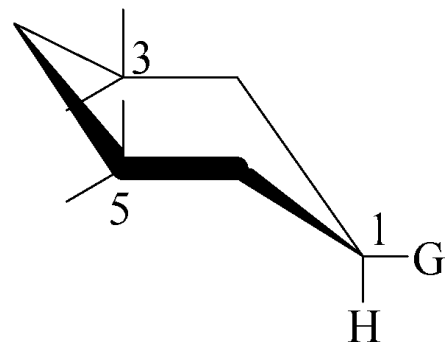
а-аксиальное расположение протона

э-экваториальное расположение протона





àêñèàëüí àŸ ôî ðì à

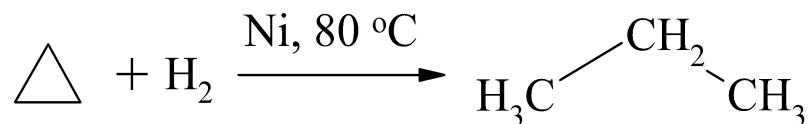


ýêâàòî ðèàëüí àŸ ôî ðì à

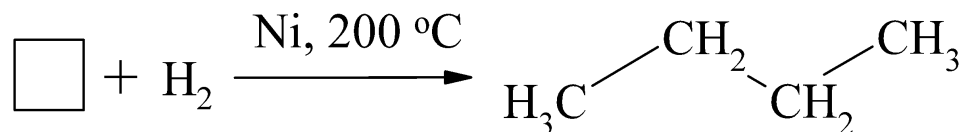
Химические свойства

Гидрирование.

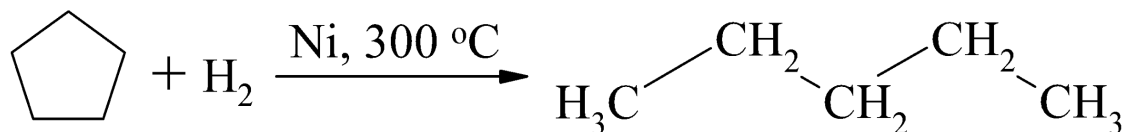
Циклопропан реагирует с водородом в присутствии катализатора (Ni, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) с разрывом кольца.



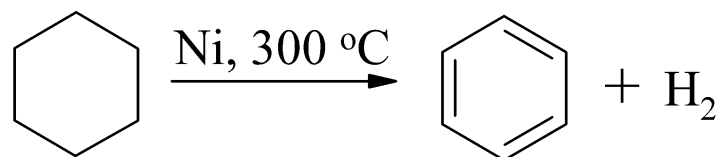
Циклобутан гидрируется с разрывом цикла, но при более высокой температуре 200 °С.



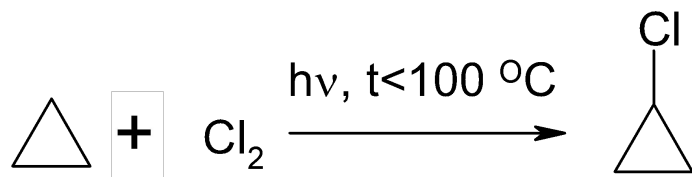
Пятичленный цикл разрывается только при значительно более высокой температуре 300 °С.



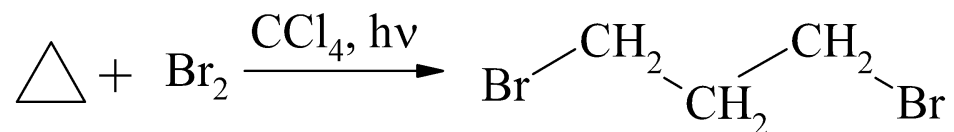
Циклогексан в этих условиях дегидрируется, кольцо сохраняется.



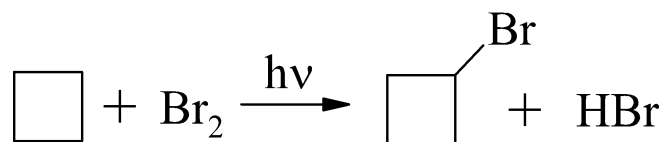
Галогенирование.



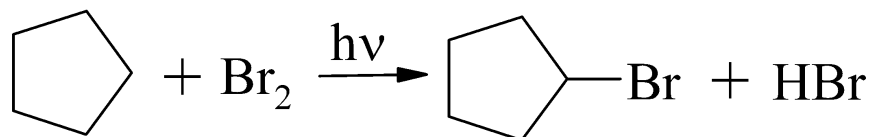
Реакция с бромом идет по-разному в зависимости от размера цикла.



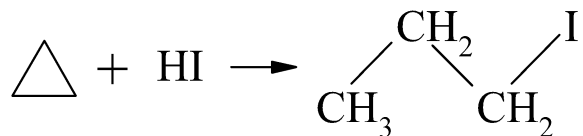
Циклобутан не взаимодействует с бромом подобным образом.



Циклопентан и циклогексан реагируют с галогенами (Cl₂, Br₂) 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.