

Циклоалканы

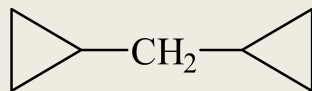


Подразделяются на:

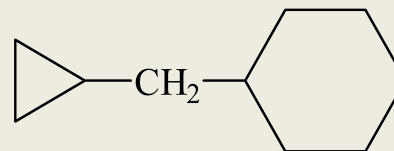
1. Малые циклы (3, 4 C): циклопропан, циклобутан;
2. Нормальные (5, 6 C - нафтены, назв. В.В. Морковникова): циклопентан и циклогексан;
3. Средние циклы (7-12 C);
4. Макроциклы (C > 13).

Алициклические соединения с несколькими циклами

а) изолированные циклы:

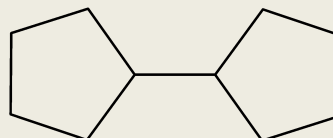


бициклопропилметан



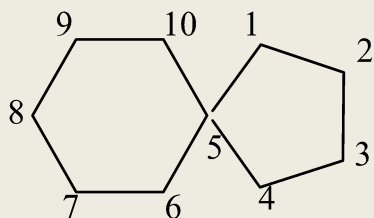
циклопропил-
циклогексилметан

б) циклы, соединенные простой C-C связью:



бициклопентил

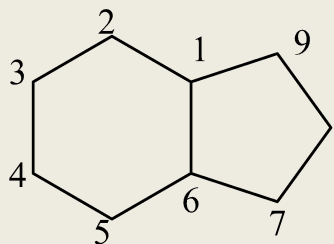
в) спирановые системы (общий узловой атом):



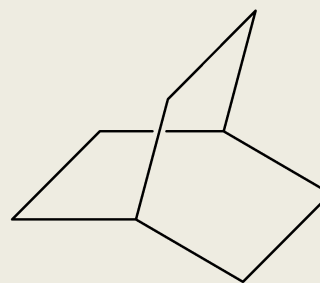
Спиро[4,5]декан [x,y] – число углеродных атомов от узлового атома углерода

Нумерация по меньшему циклу

г) бициклоалканы или мостиковые соединения:



8 Бицикло[4,3,0]нонан



Бицикло(2,2,2)октан



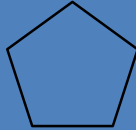
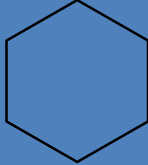
Строение алициклов

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

Виды напряжений в циклах:

1. Угловое (Байер 1885г.)

Для плоских циклов углы составляют:

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

$\Delta\alpha$ – разница с тетраэдрическим углом 109°




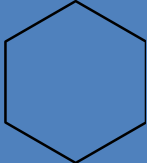
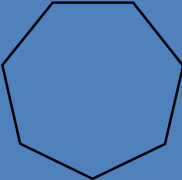
Из плоских циклов самый стабильный циклопентан (!)

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.

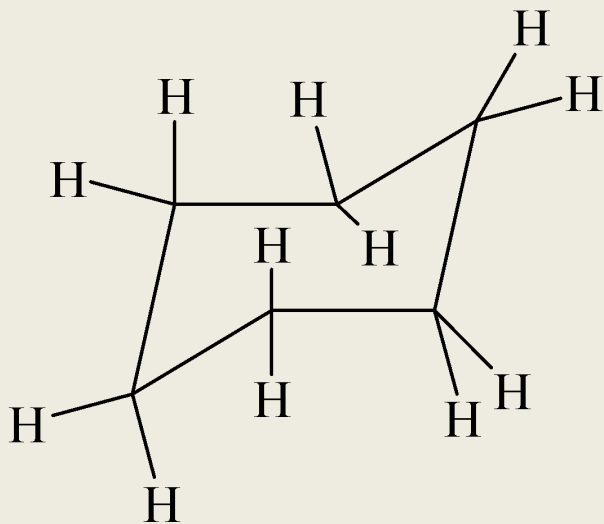
1890 г Саксе – предположение: циклогексан не обязательно плоский

1919 г Мор обосновал это предположение:

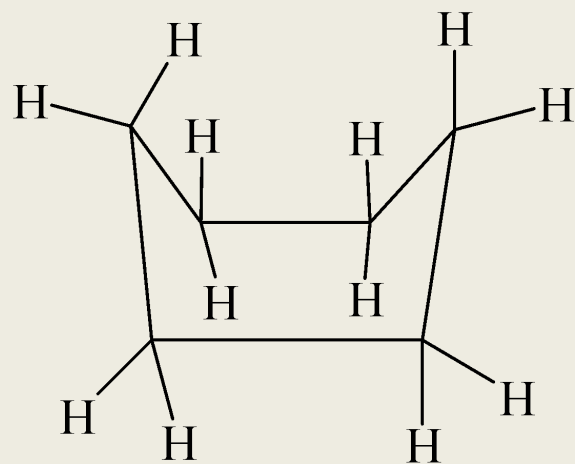
Реальный циклогексан неплоский.

Наиболее устойчивая форма – [кресло](#)

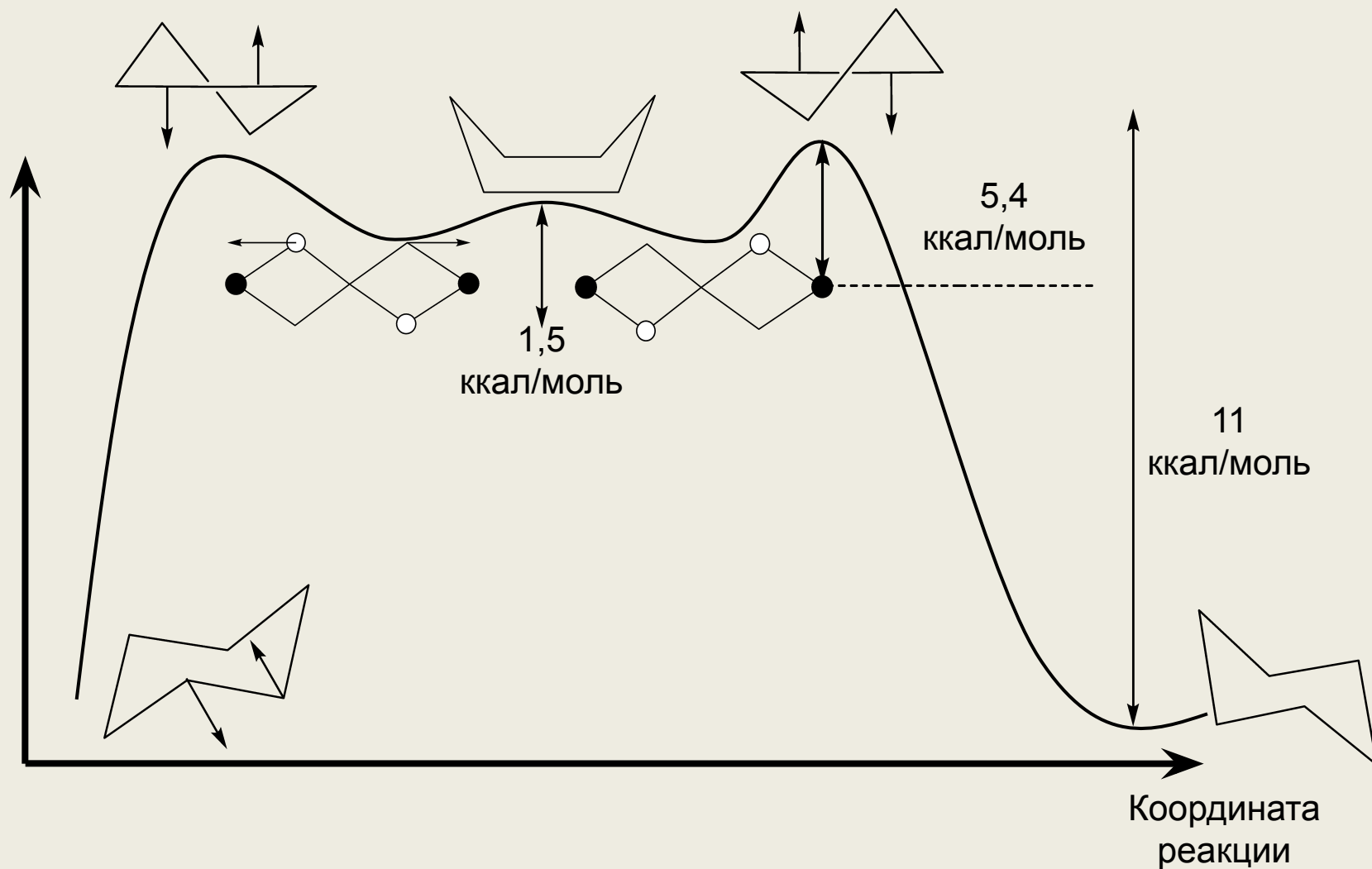
Четыре атома С находятся в одной плоскости, а два – выведены из плоскости вверх и вниз.



кресло



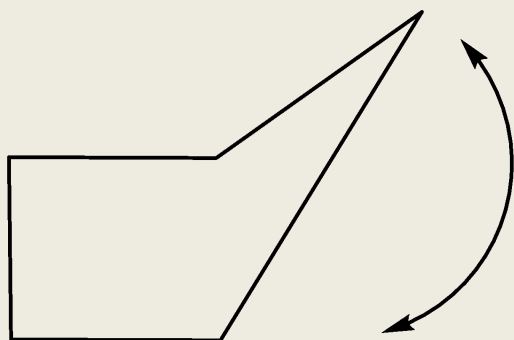
ванна



Равновесная смесь конформеров циклогексана при 20⁰С содержит **99,99%** **кресловидной конформации** (обе вместе). Барьеры переходов между различными конформациями циклогексана невелики. Поэтому взаимные превращения происходят очень быстро.

Напряжение цикlopентана – это **торсионное** напряжение.

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



Скошенная конформация

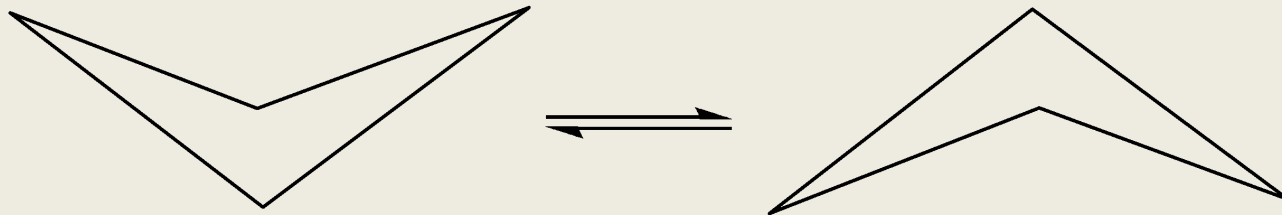
Цикlopентан – подвижная молекула: один «конверт» переходит в другой: энергетический выигрыш при переходе от плоского цикlopентана к конверту оценивается примерно в 5,2 ккал/моль.

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° .



Конформеры легко переходят друг в друга.

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

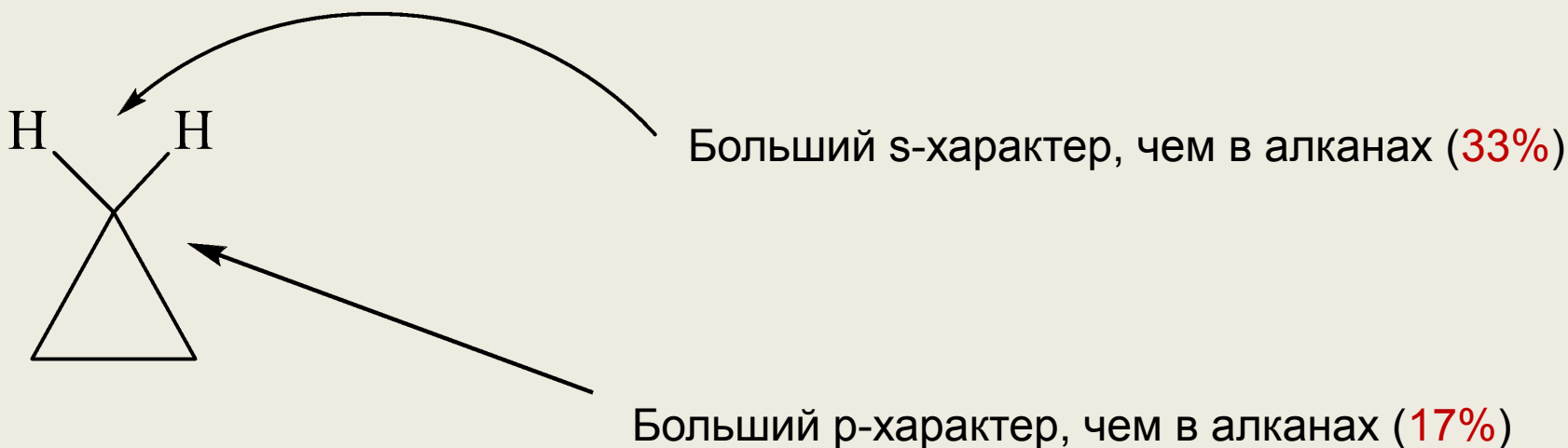
Отсюда нестабильность.

Циклопропан

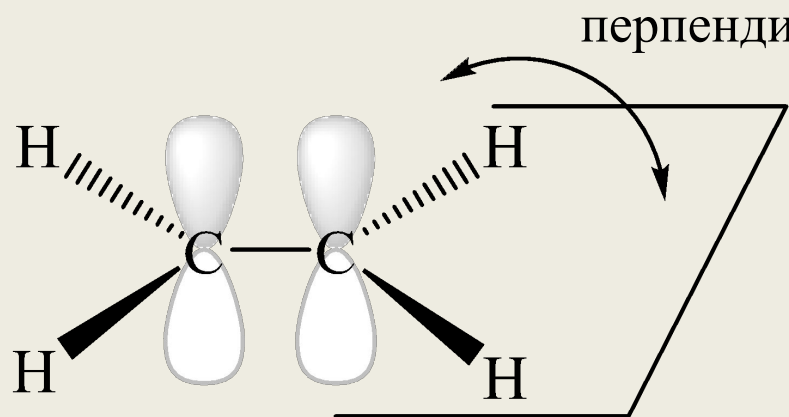
Циклопропан не может быть не плоским.

Углы (49°) сильно отклоняются от тетраэдрических, т.е. атомы углерода находятся не в sp^3 валентном состоянии.

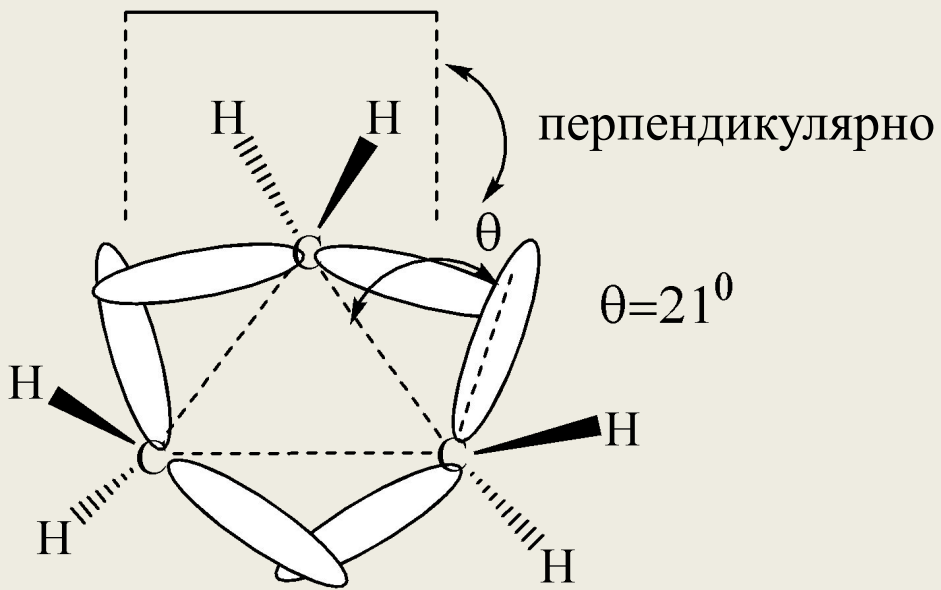
В циклопропане трехчленный цикл образуется за счет взаимодействия трех фрагментов CH_2 , содержащих одну гибридную sp^3 -связь и гибридованную sp^2 -орбиталь.



Между строением циклопропана и этилена много аналогий:



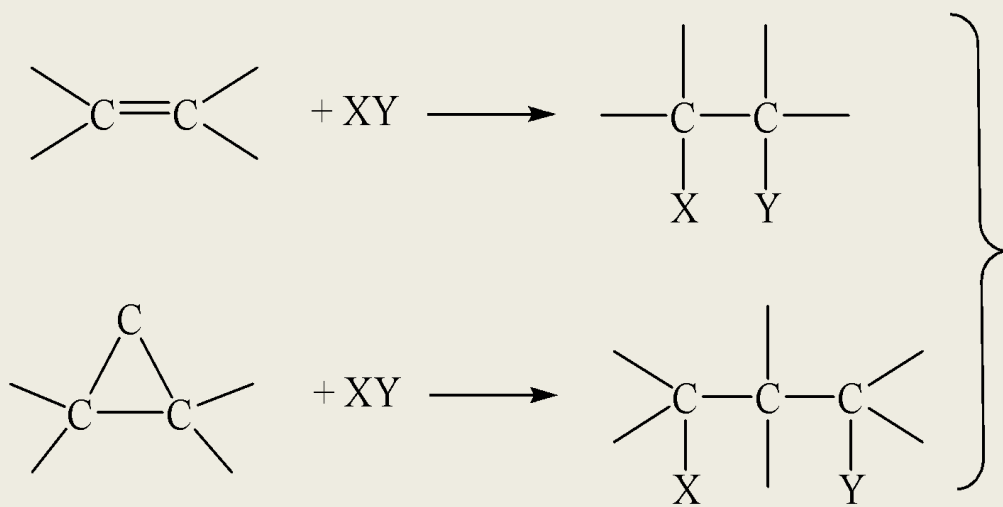
Перекрывание орбиталей
вне прямой С-С
(*τ-связи, банановые связи*)



Циклопропан – газ, температура кипения – 33⁰С. Используется иногда для ингаляционного наркоза (все углеводороды обладают наркотическим действием в той или иной степени).

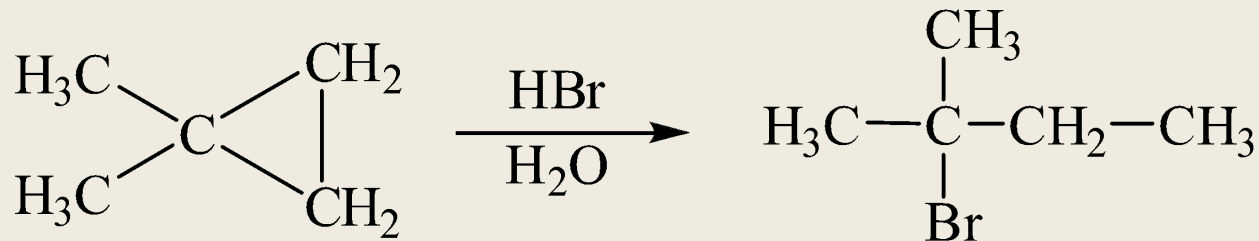
В химическом плане циклопропаны в ряде случаев похожи на алкены, в ряде случаев – отличны от них.

а) Свойства циклопропанов, сходные со свойствами алкенов:

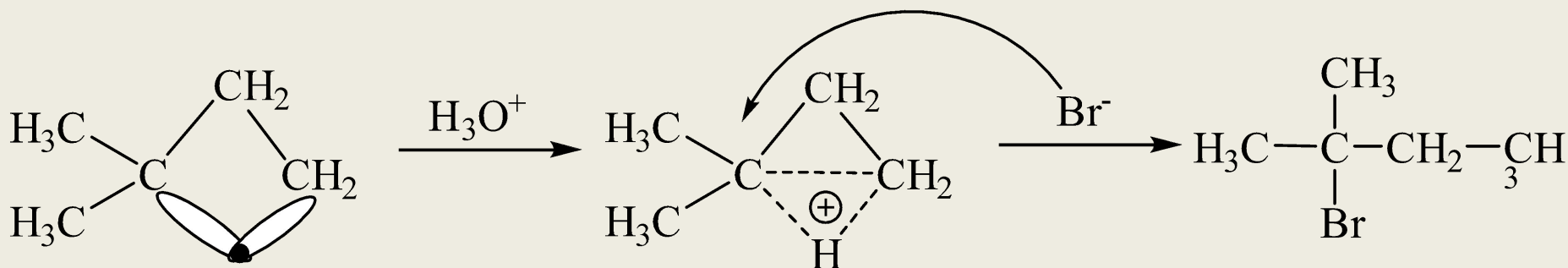


Формально – и там и там *присоединение*.
Отличие состоит в том, что:
- **в случае алкенов** атомы углерода остается связанными между собой;
- **в случае циклопропанов** связь С-С полностью разрывается.

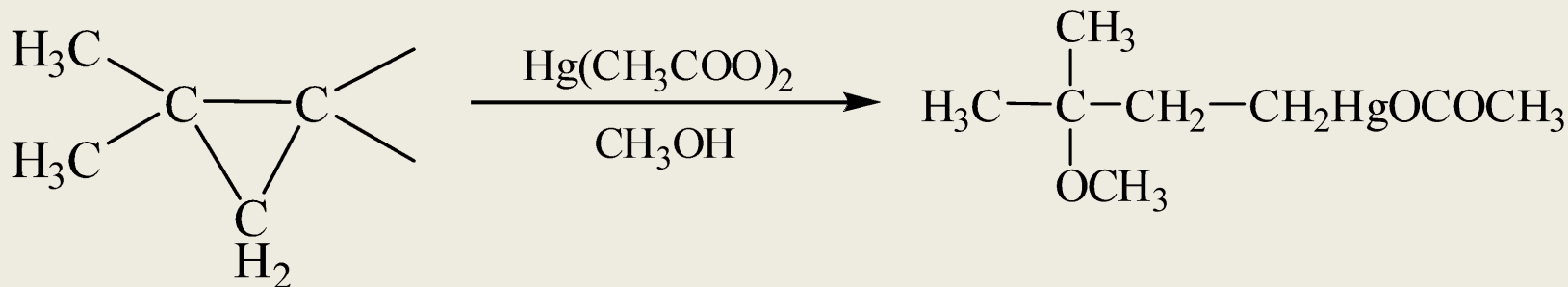
В водных растворах **HCl** и **HBr** присоединяются к циклопропанам по правилу Марковникова:



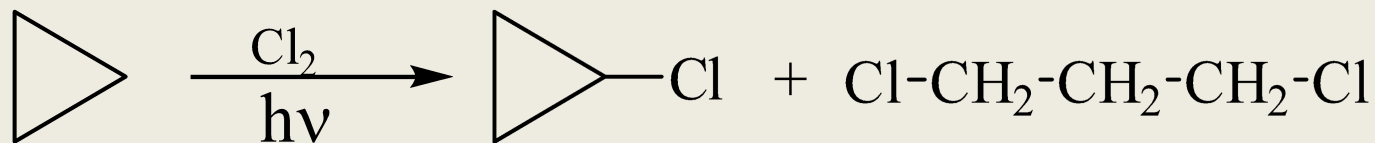
«Сухие» **HCl** и **HBr** не реагируют с циклопропанами. Реакция идет через протонированный циклопропан:



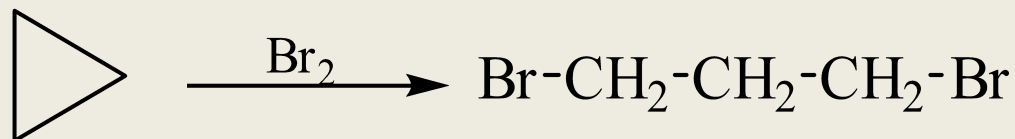
Аналогично идет сопряженное присоединение **ацетата ртути**:



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

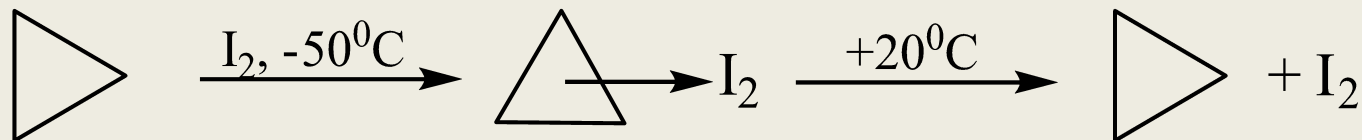


С бромом в этих условиях получается только 1,3-дибромпропан:



В темноте реакция с бромом не идет.

Реакция *с йодом* идет с образованием КПЗ:

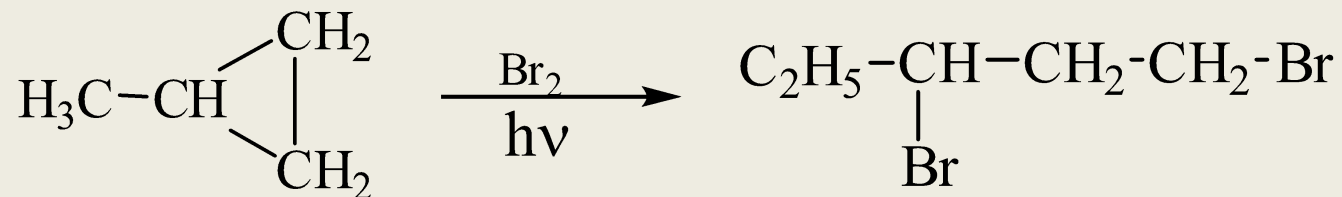


Но все же циклопропан менее активен в реакциях присоединения, чем алкены.

б) Реакции, отличные от реакций алкенов

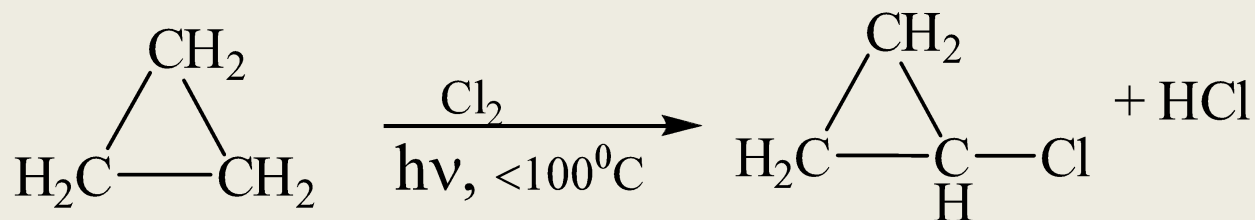
Циклопропаны устойчивы к действию «сухих» HCl и HBr.

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:



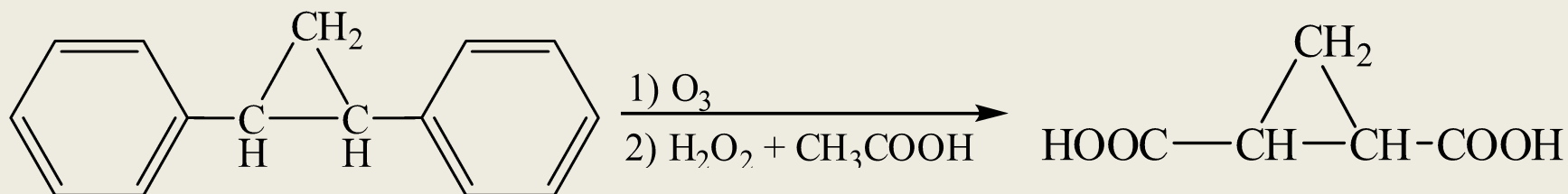
При этом разрывается преимущественно связь между наиболее и наименее замещенными углеродными атомами.

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



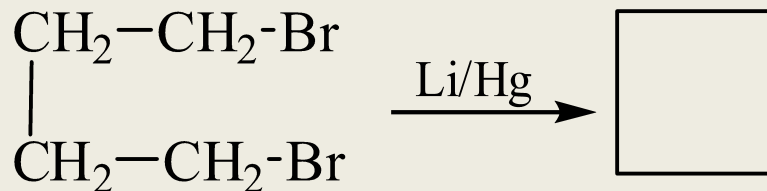
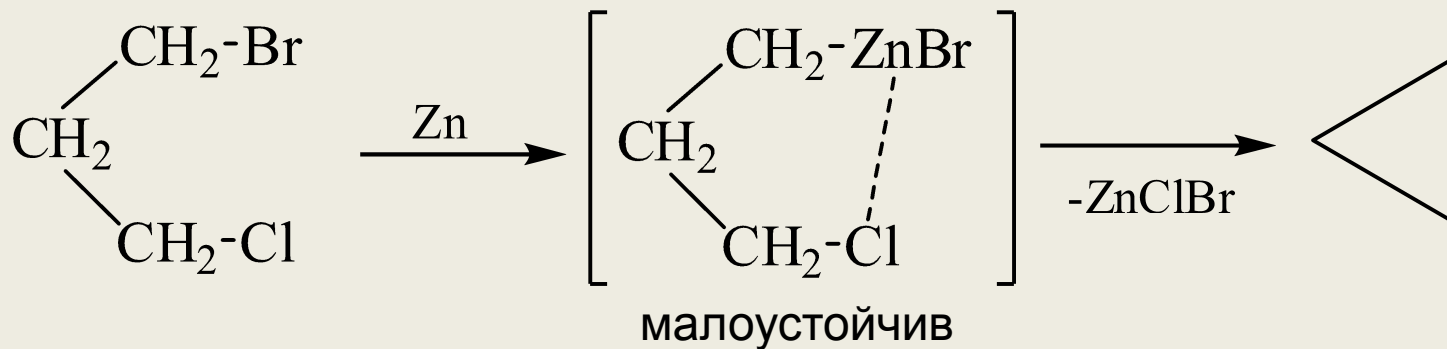
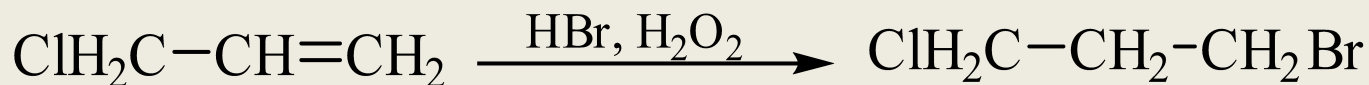
Важное отличие циклопропанов от алкенов состоит в том, что они устойчивы к действию KMnO_4 и O_3 .

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

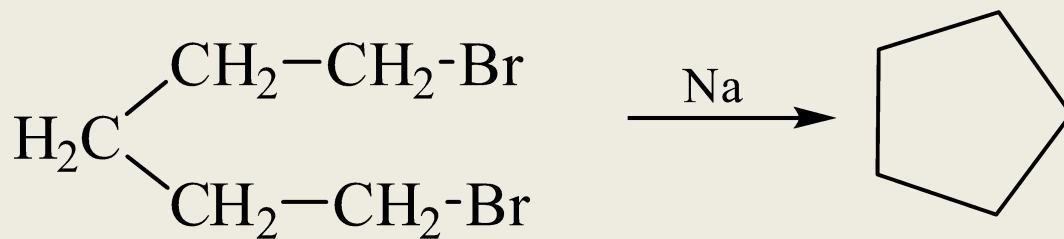


Способы синтеза циклоалканов

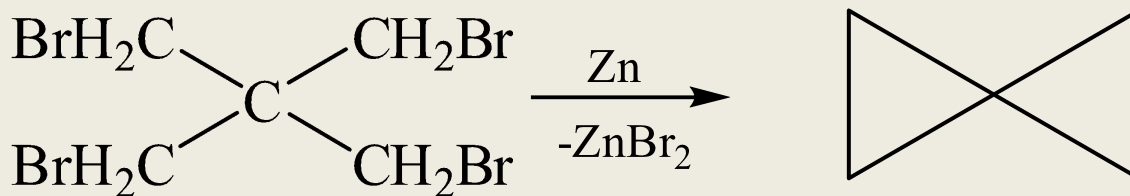
1. Промышленные синтезы циклопропана:



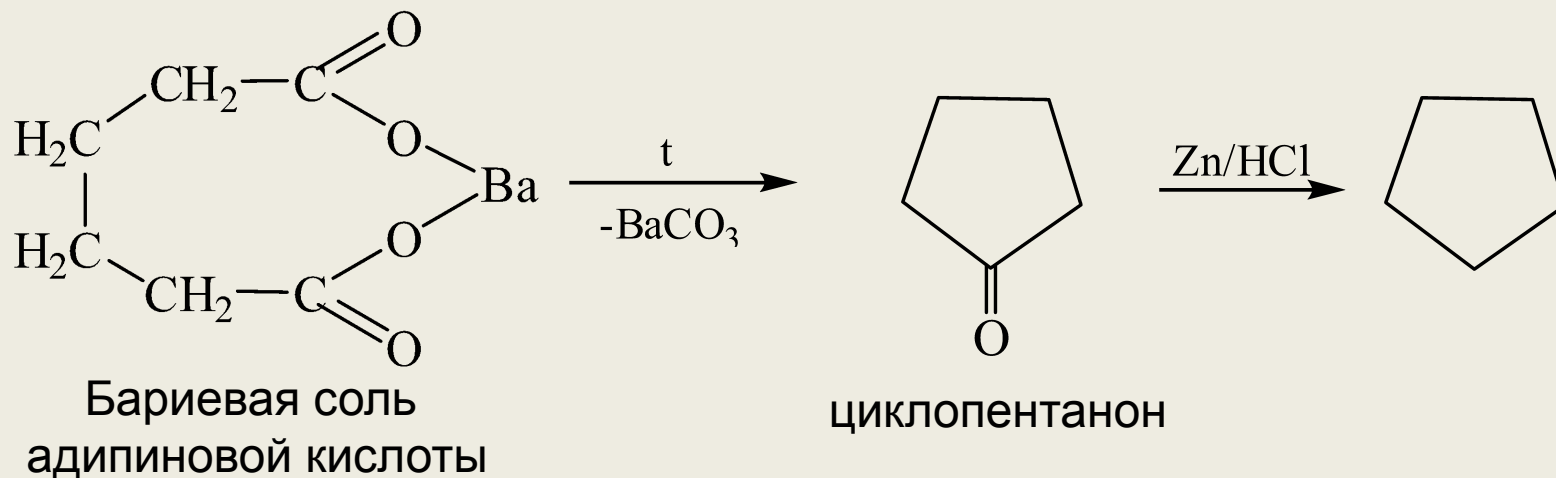
Плохо:



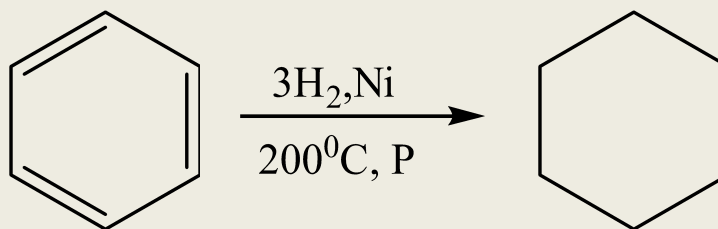
Выход циклогексана еще меньше



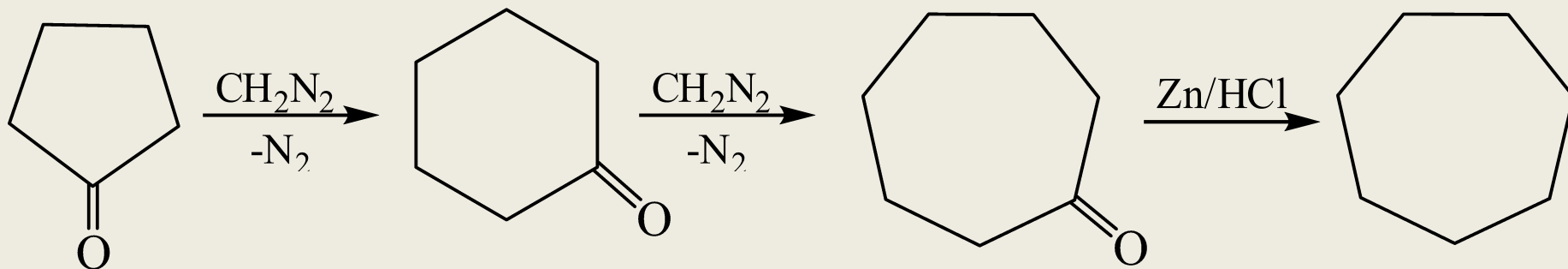
2. Сухая перегонка бариевых или ториевых солей дикарбоновых кислот (5 - 7 членные циклы):



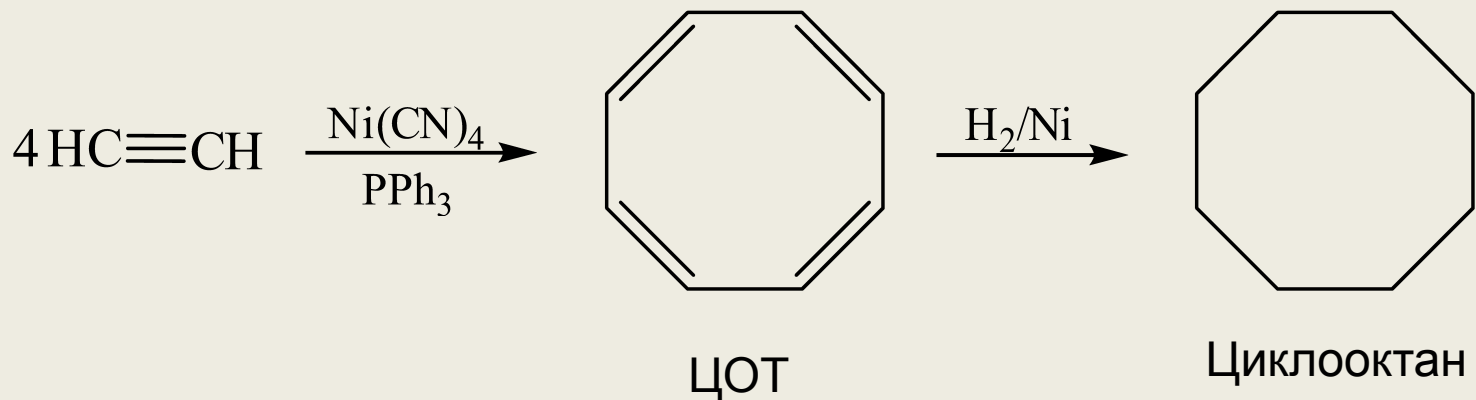
3. Гидрирование бензола и его гомологов:



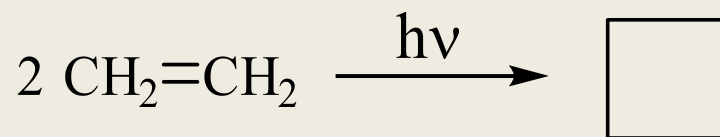
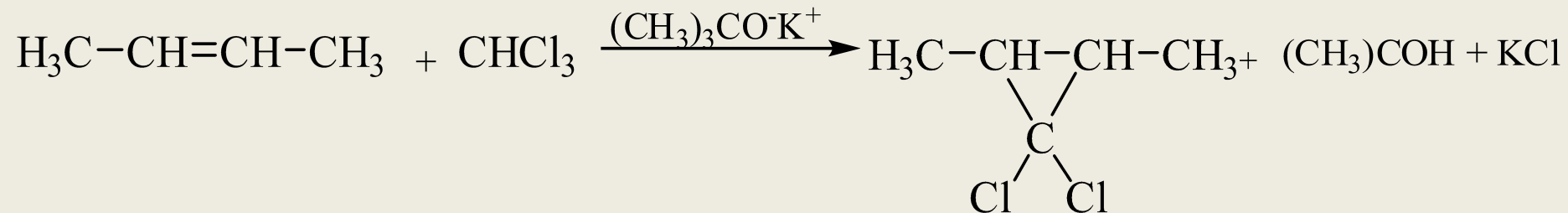
4. Синтезы по расширению цикла с участием диазометана:



5. Синтез Вальтера Реппе:



6. Перициклические реакции:



7. Фотохимические реакции:

