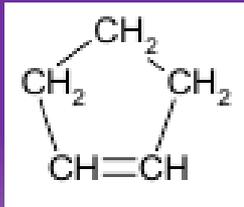
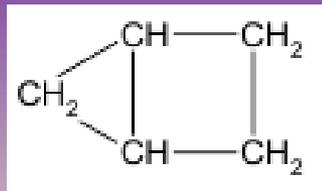


Органическая химия

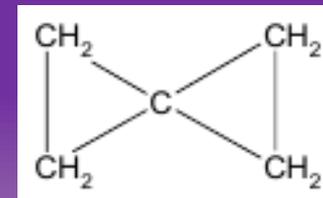
Циклоалканы



циклопентен



бициклопентан



спиропентан

УГЛЕВОДОРОДЫ



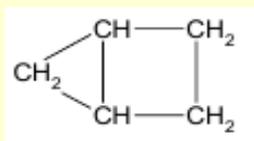
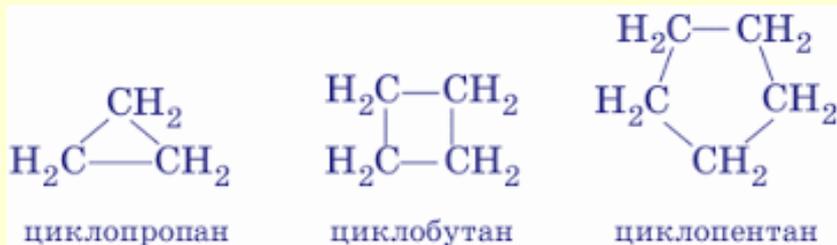
Циклоалканы

Циклические соединения

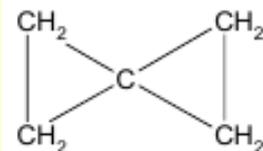
гомоциклические

Гомоциклические (греч. **ομοος** – одинаковый) соединения содержат в цикле атомы только одного химического элемента

Если это атомы углерода, то такие соединения называются **карбоциклическими** (лат. *carboneum* – углерод)



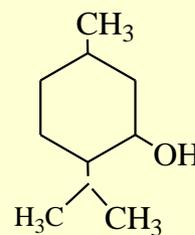
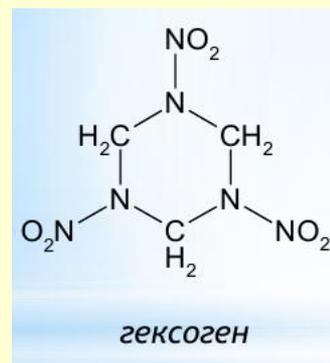
бициклопентан



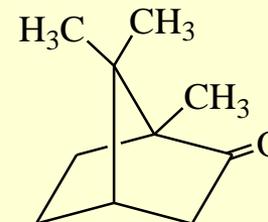
спиропентан

гетероциклические

Если в цикле присутствуют атомы разных элементов, то такие соединения называются (греч. **ητερος** – разный)



Ментол (мята)



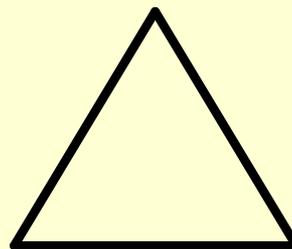
камфора

Циклоалканы

Предельные углеводороды с замкнутыми цепями (циклами) называют **циклоалканами (циклопарафинами)**

Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} , $n \geq 3$

Атом углерода в циклоалканах находится в состоянии sp^3 - гибридизации



Номенклатура

По международной номенклатуре названия циклоалканов строятся из названий соответствующих алканов с добавлением приставки *цикло-* (циклопропан, 1,3-диметилциклогексан)



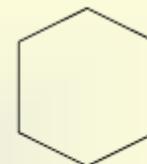
циклопропан



циклобутан

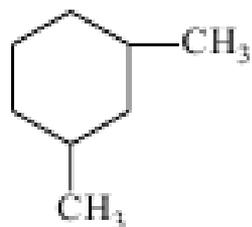
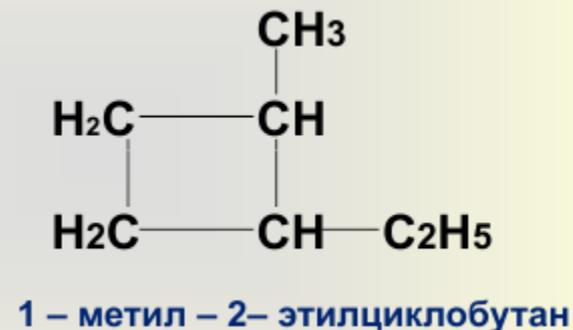


циклопентан

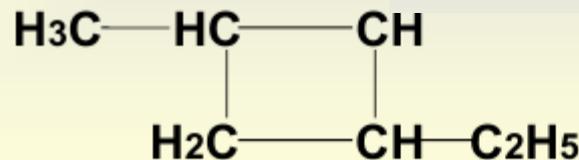


циклогексан

Замещённые циклоалканы называют и нумеруют так же, как и их ациклические (нециклические аналоги)



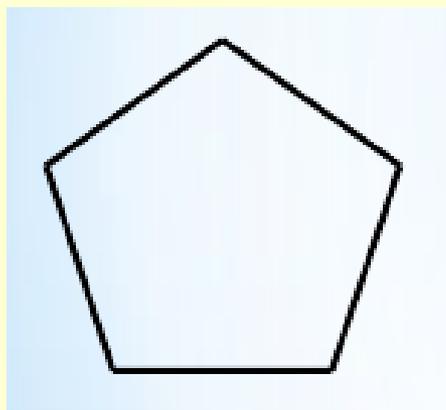
1,3-диметилциклогексан



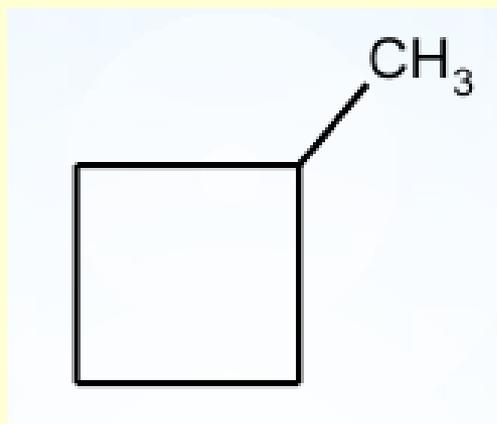
Изомерия циклоалканов

Структурная изомерия

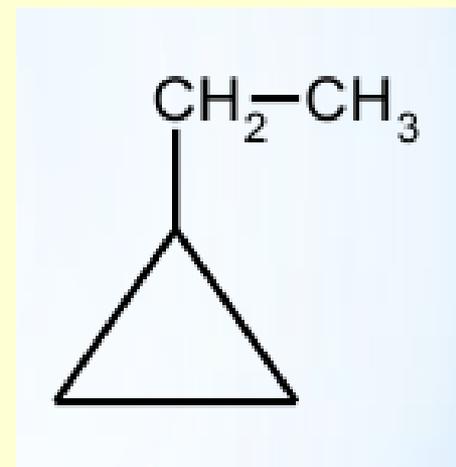
Изомерия углеродного скелета (размер цикла)



циклопентан



метилциклобутан

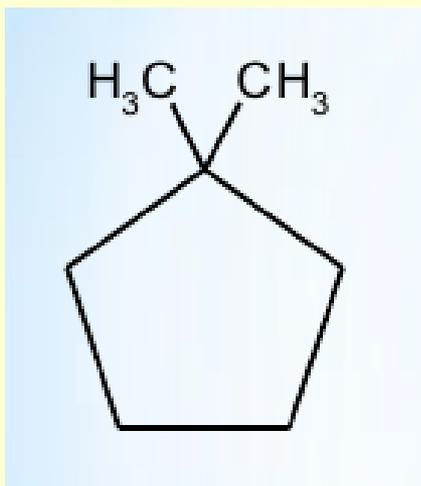


этилциклопропан

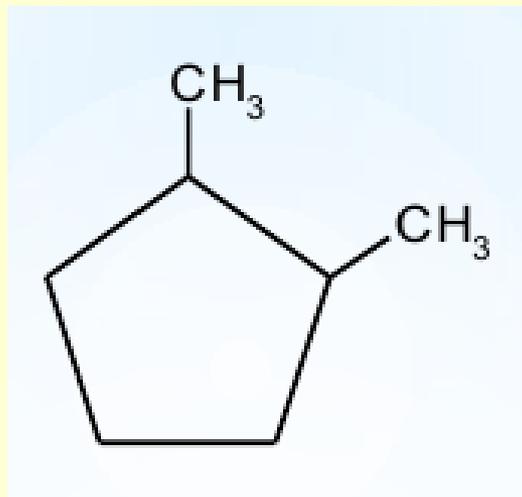
Изомерия циклоалканов

Структурная изомерия

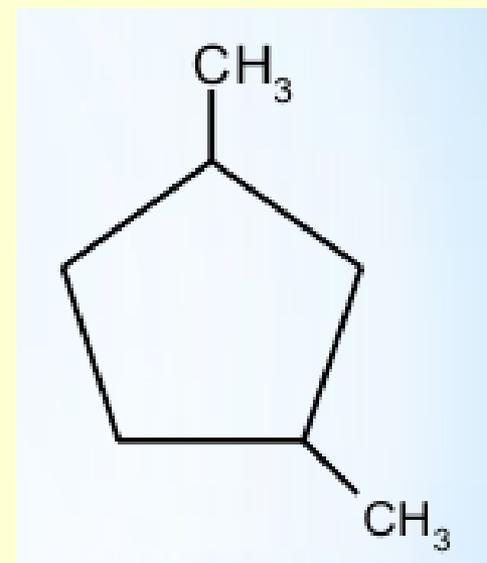
Изомерия положения заместителей в кольце



1,1-диметилциклопентан



1,2-диметилциклопентан

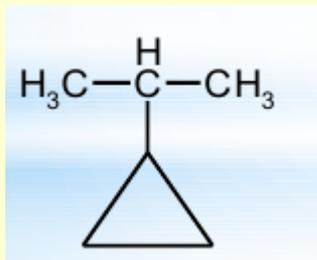


1,3-диметилциклопентан

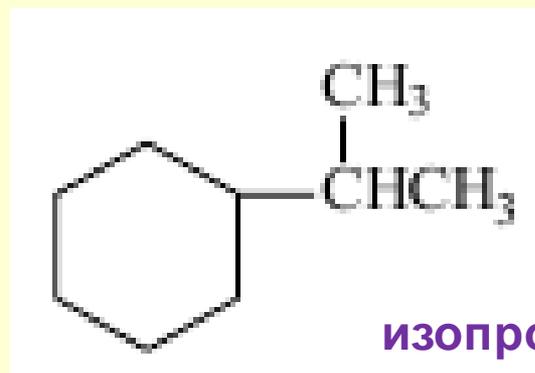
Изомерия циклоалканов

Структурная изомерия

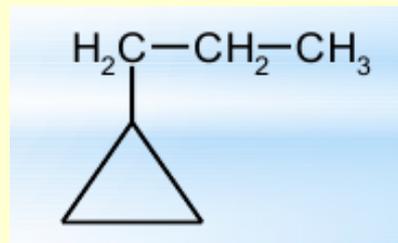
Изомерия боковых цепей (строения заместителя)



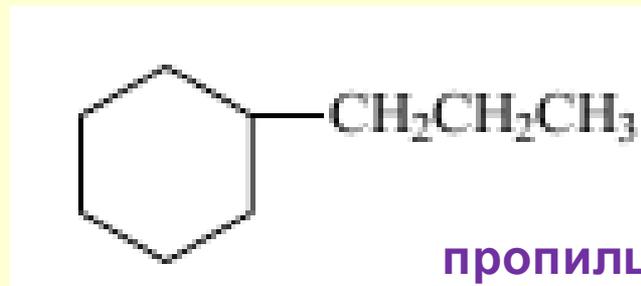
изопропилциклопропан



изопропилциклогексан



пропилциклопропан

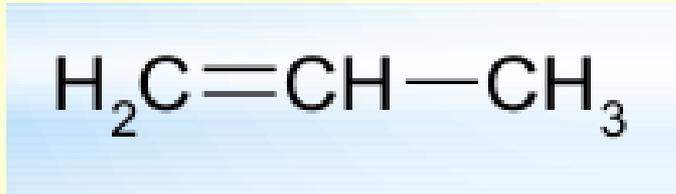


пропилциклогексан

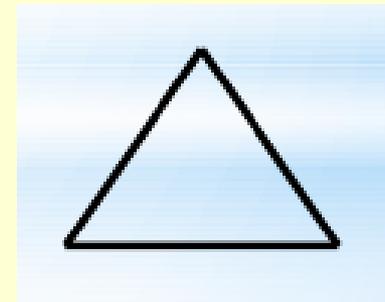
Изомерия циклоалканов

Межклассовая изомерия

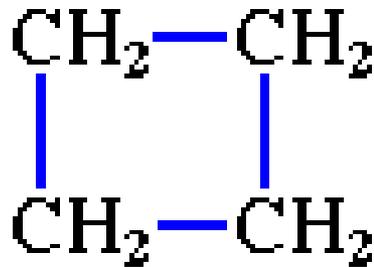
Циклоалканы изомерны аленам, м, имеющим такую же общую формулу – C_nH_{2n}



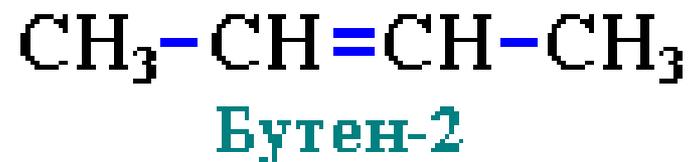
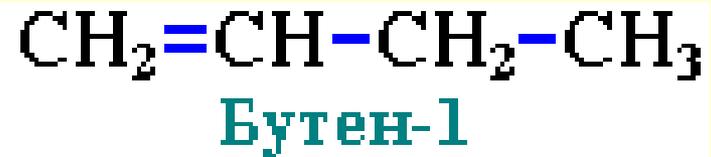
пропилен



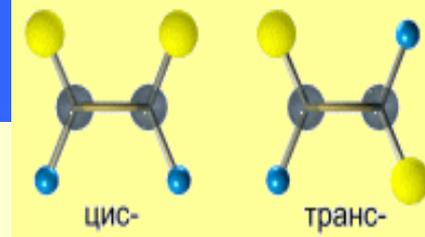
циклопропан



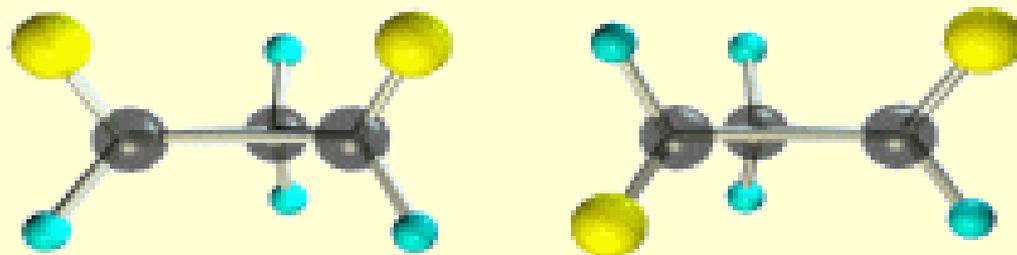
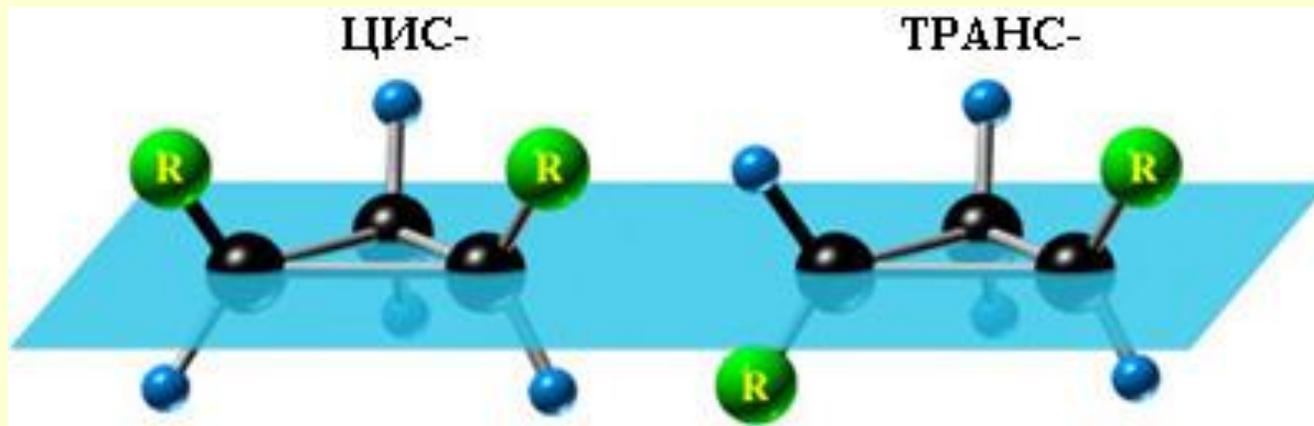
Циклобутан



Геометрическая изомерия

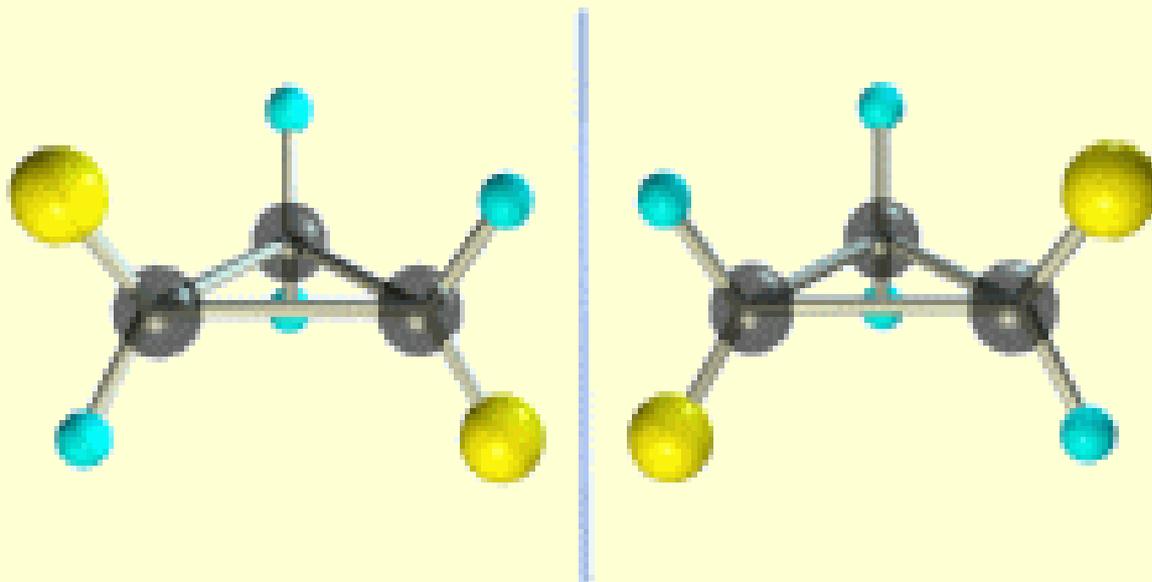
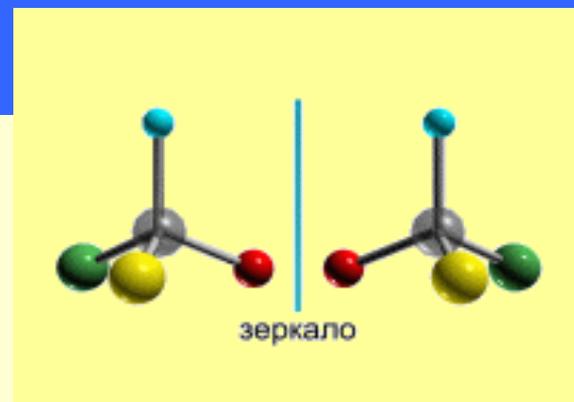


Цис-транс-изомерия, обусловленная различным взаимным расположением в пространстве заместителей относительно плоскости цикла. В *цис*-изомерах заместители находятся по одну сторону от плоскости кольца, в *транс*-изомерах – по разные

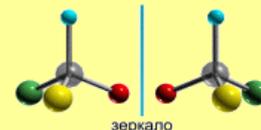


Геометрическая изомерия

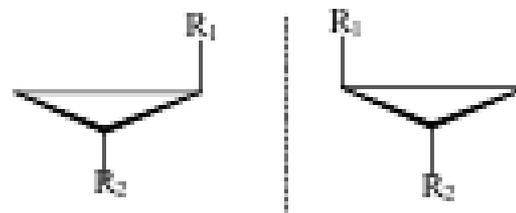
В циклах геометрическая и оптическая изомерия часто существуют одновременно, геометрические изомеры могут существовать в оптически активных формах



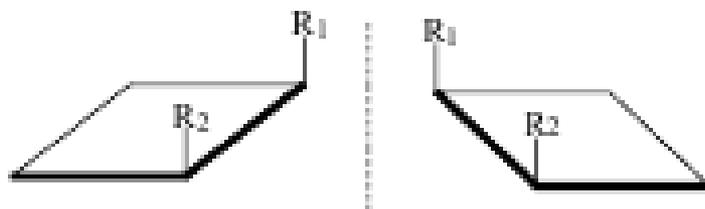
Геометрическая изомерия



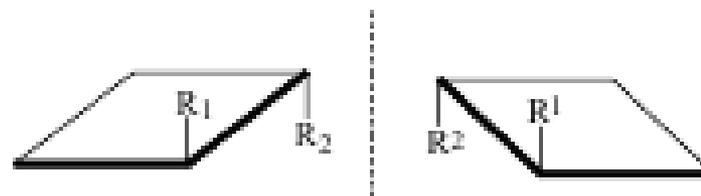
цис 1,2-диалкилциклопропан



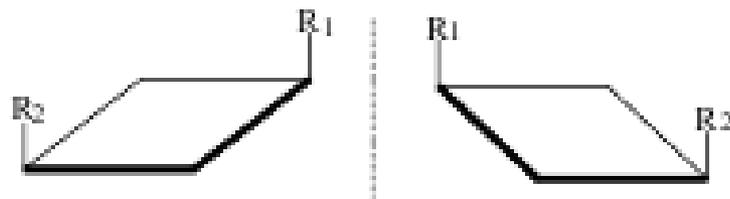
транс 1,2-диалкилциклопропан



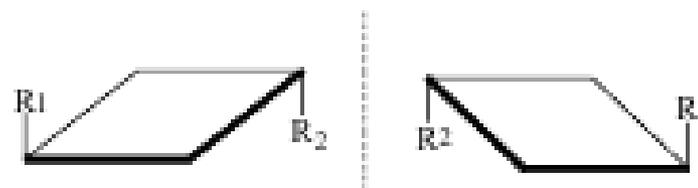
цис 1,2-диалкилциклобутан



цис 1,3-диалкилциклопропан

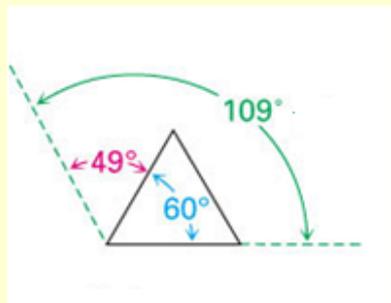


цис 1,3-диалкилциклобутан

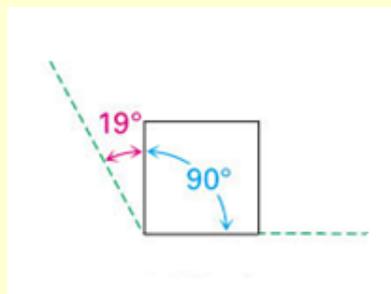


транс 1,3-диалкилциклопропан

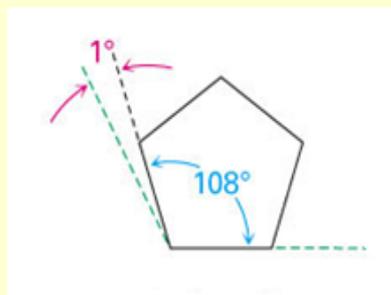
Конформационная изомерия



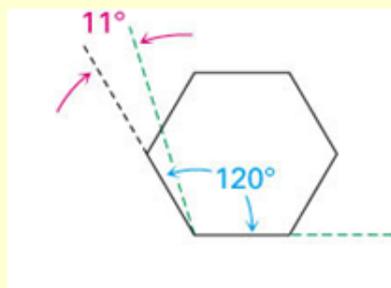
Циклопропан - межъядерные углы 60°
уменьшение валентных углов - $49^\circ 28'$



Циклобутан - межъядерные углы 90°
уменьшение валентных углов $19^\circ 28'$



Циклопентан - межъядерные углы 108°
уменьшение валентных углов $1^\circ 28'$



Циклогексан - межъядерные углы 120°
увеличение валентных углов $11^\circ 28'$

Теория напряжения Байера



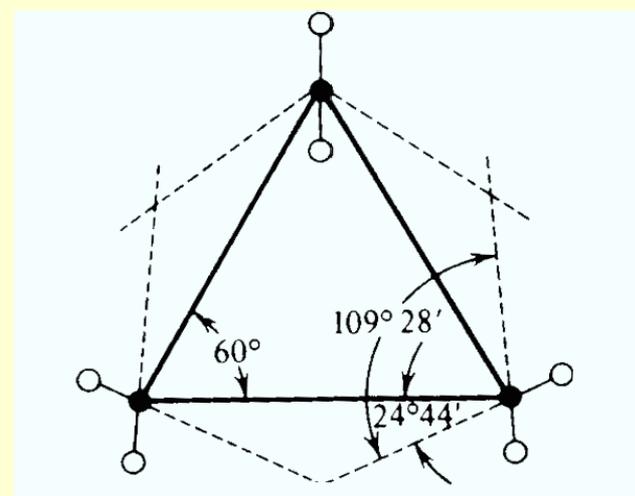
Адольф Байер
(1835-1917),
Нобелевский
лауреат (1905)
немецкий
химик

Выдающийся немецкий учёный **Байер**, изучавший свойства алициклов, в 1885 г. разработал первую теорию строения молекул этих соединений. В основу теории напряжения была положена зависимость устойчивости алицикла от величин валентных углов внутрициклической молекулы.

Байер рассуждал так: величина валентного угла у «ненапряжённого» тетраэдрического атома углерода равна $109^{\circ}28'$, а при образовании молекул циклоалканов происходит «насильственное» сжатие или расширение валентных углов. Байер назвал это угловым напряжением в цикле. Напряжения в циклах :

для циклопропана $(109^{\circ}28' - 60^{\circ})/2 = 24^{\circ}22'$

для циклобутана $(109^{\circ}28' - 90^{\circ})/2 = 9^{\circ}44'$



Теория напряжения Байера

Согласно полученным расчетам по Байеру, напряжение циклов уменьшается от трехчленного (наиболее напряженного и менее устойчивого) к пятичленному, а затем вновь возрастает.

Исходя из этого Байер сделал вывод, что **наиболее устойчивым должен быть циклопентан, затем циклогексан, а остальные циклы должны быть значительно менее устойчивыми.**

В настоящее время установлено, что:

- все циклы, за исключением трехчленного, не имеют плоскостного строения;

В циклических соединениях существуют следующие типы напряжений, повышающие внутреннюю энергию циклов:

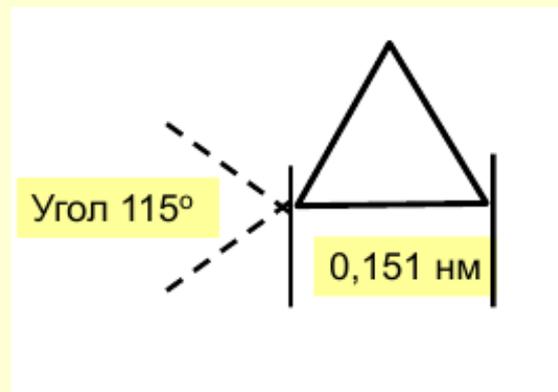
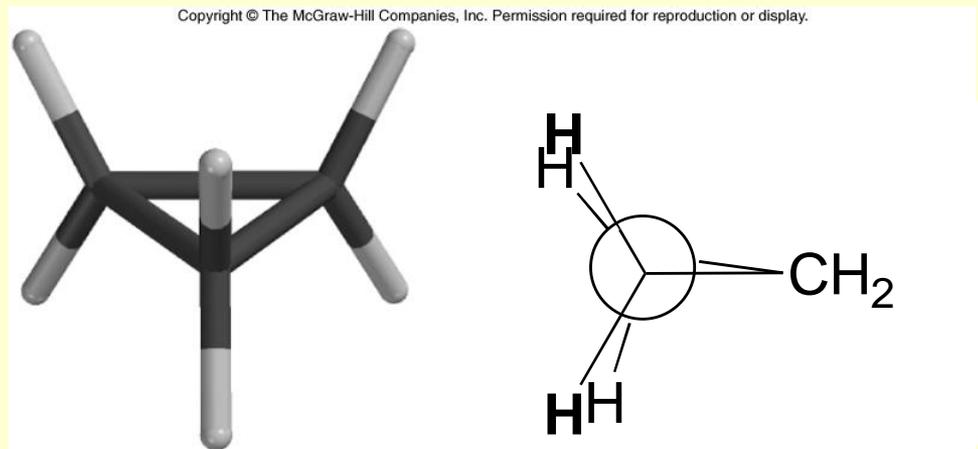
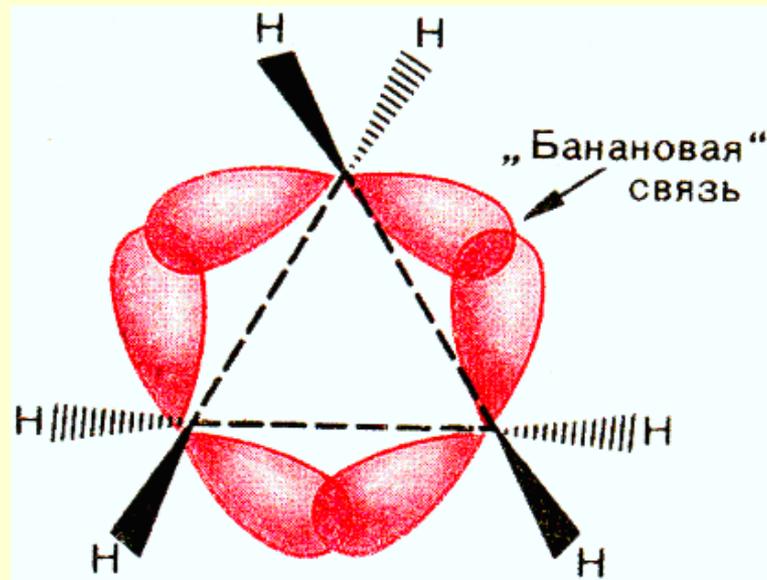
- **Напряжение угловое (ангулярное) или байеровское напряжение.** Этот тип напряжения обусловлен отклонением валентных углов от нормального валентного угла ($109^{\circ}28'$).

- **Напряжение заслонения или торсионное напряжение.** Этот тип напряжения, связанный с конформационным состоянием молекул, обусловлен отклонением атомов или групп атомов от наиболее выгодной заторможенной конформации.

- **Напряжение Ван-дер-Ваальса.** Этот тип напряжения возникает в результате взаимного отталкивания

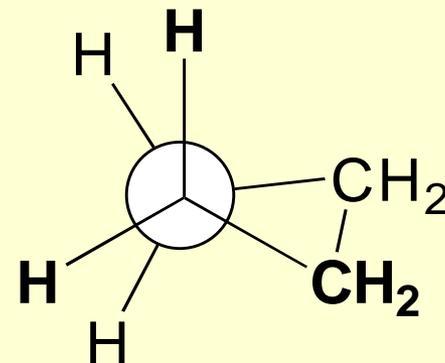
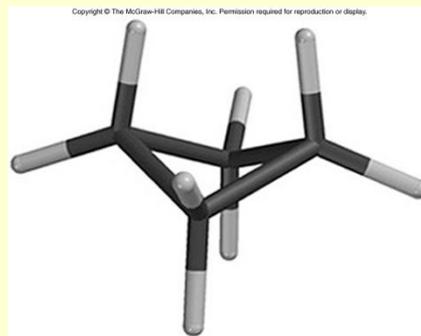
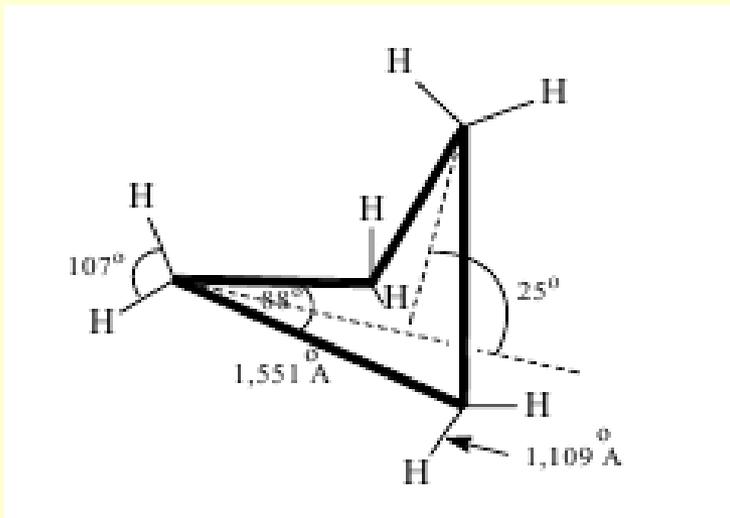
Циклопропан

Плоская молекула

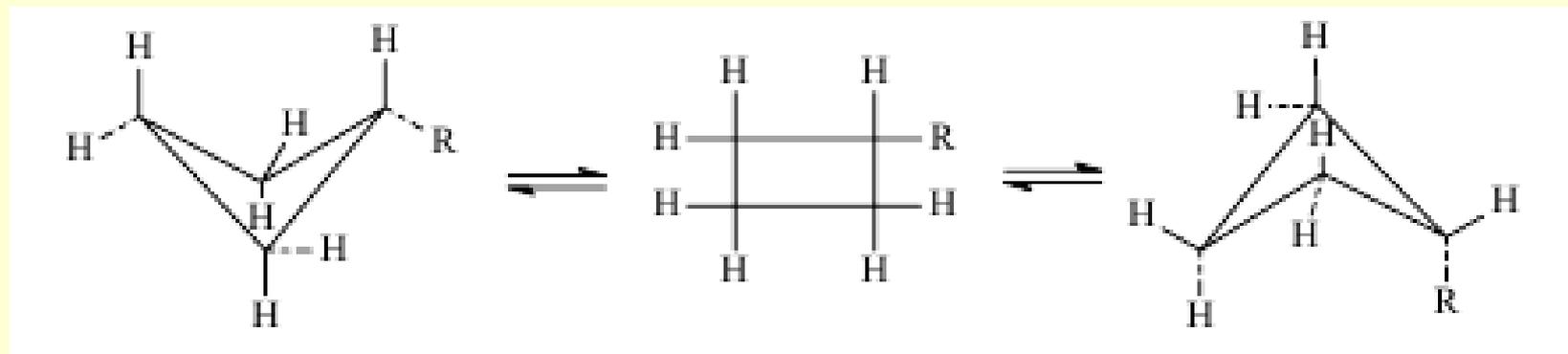


валентные углы между атомами углерода в циклопропановом цикле составляет **106°**

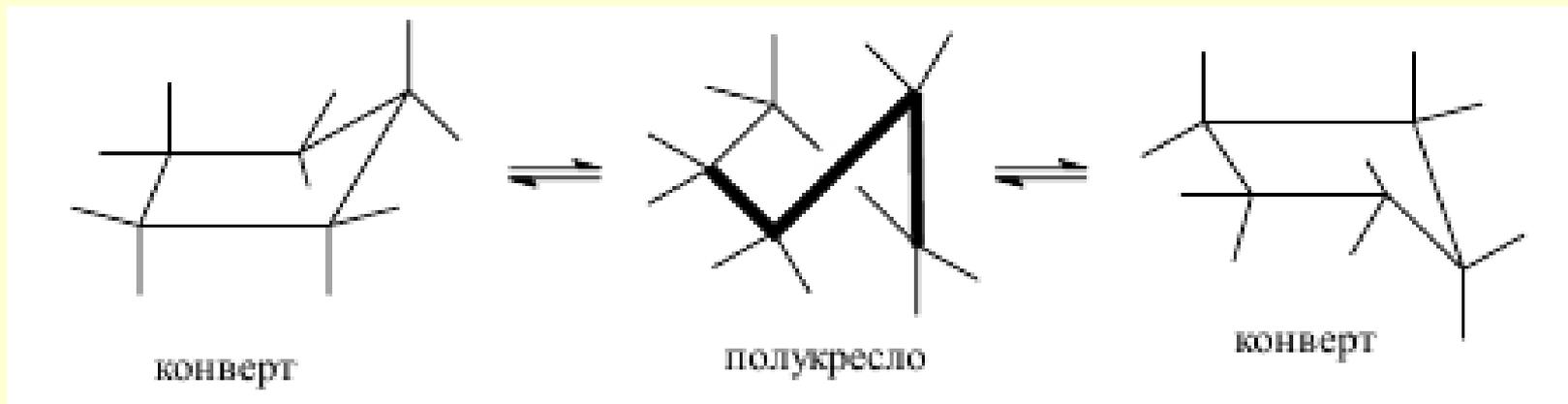
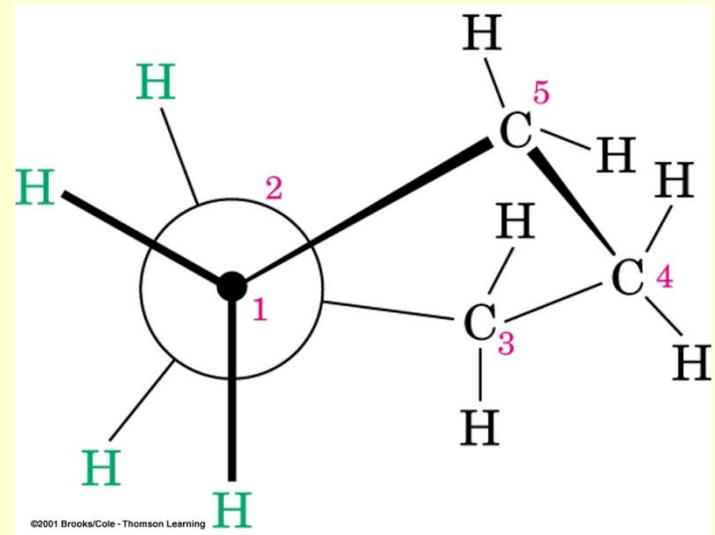
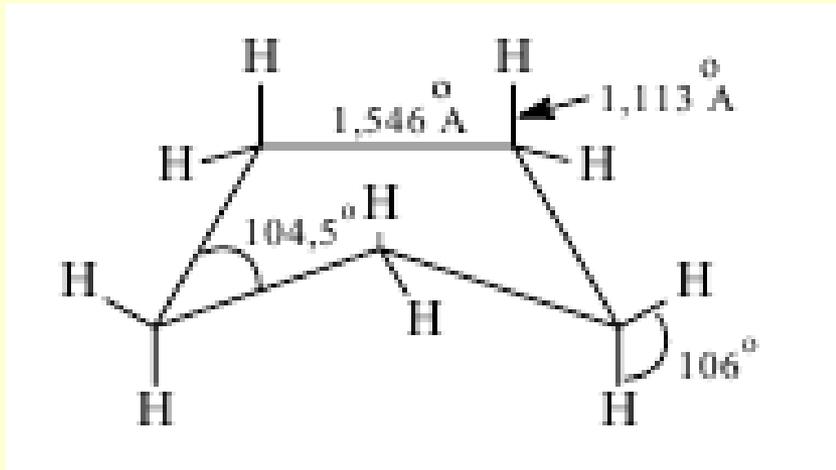
Циклобутан



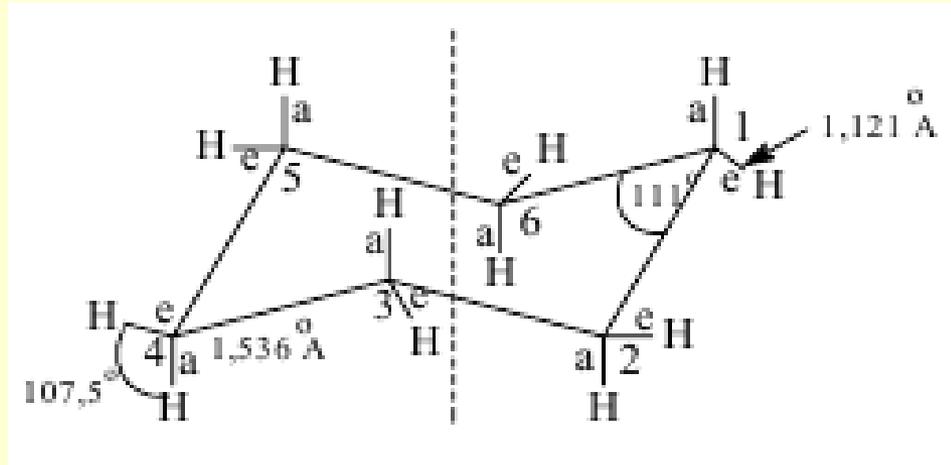
Цикл неплоский, что позволяет уменьшить угловое и торсионное напряжения



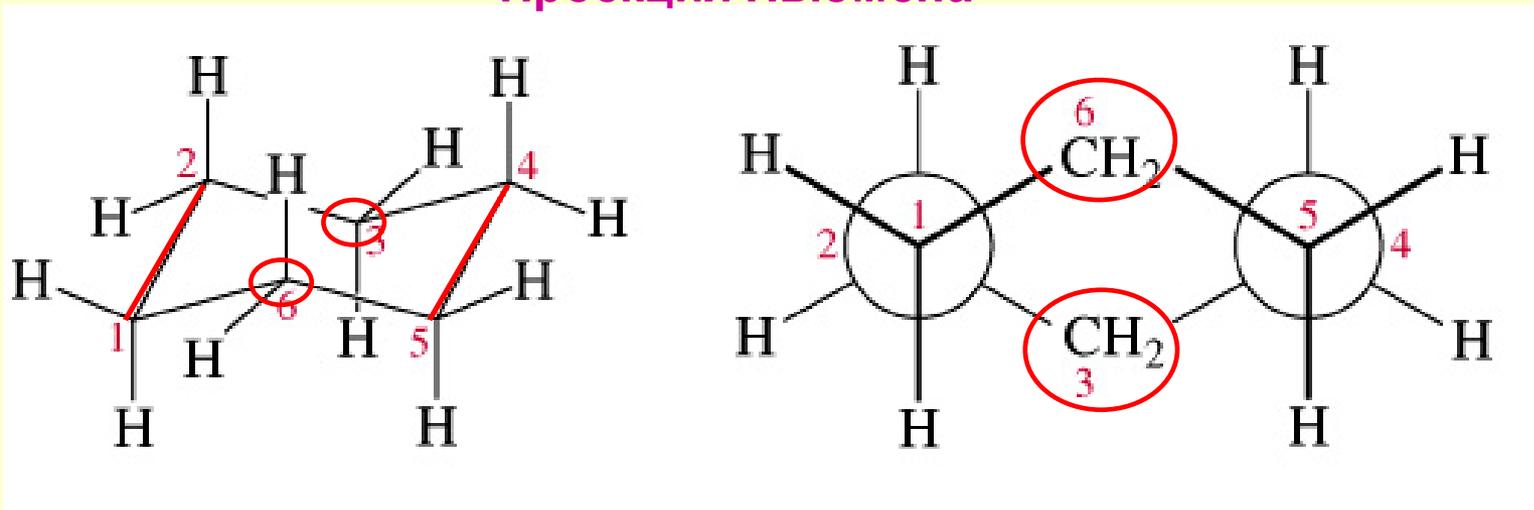
Циклопентан



Циклогексан

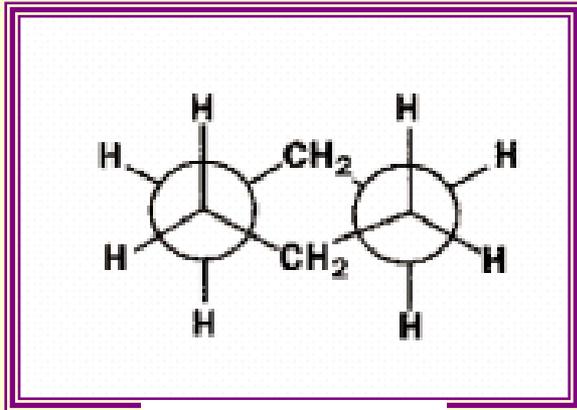
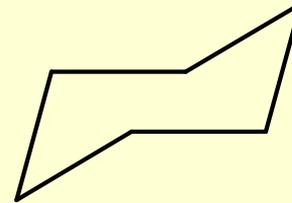
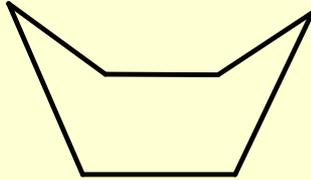


Проекция Ньюмена

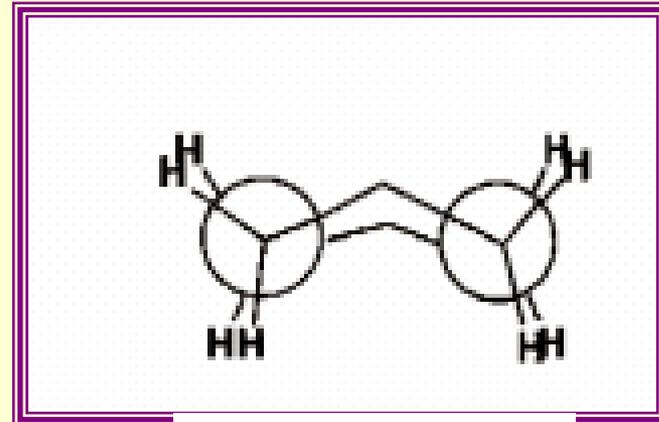


Циклогексан

Проекция Ньюмена

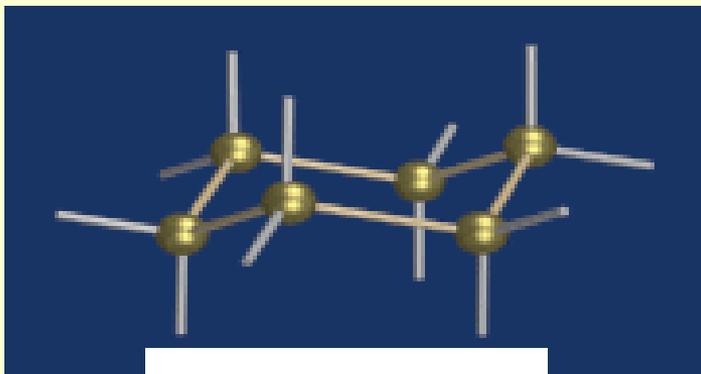


ванна

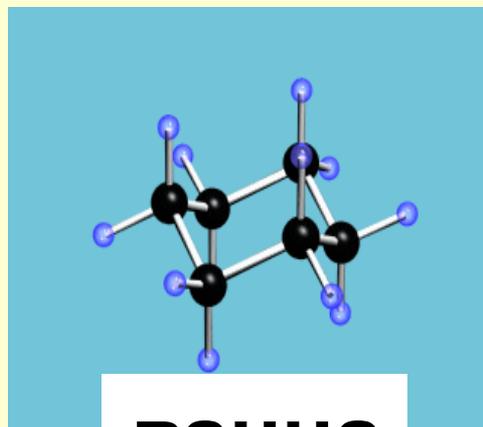


кресло

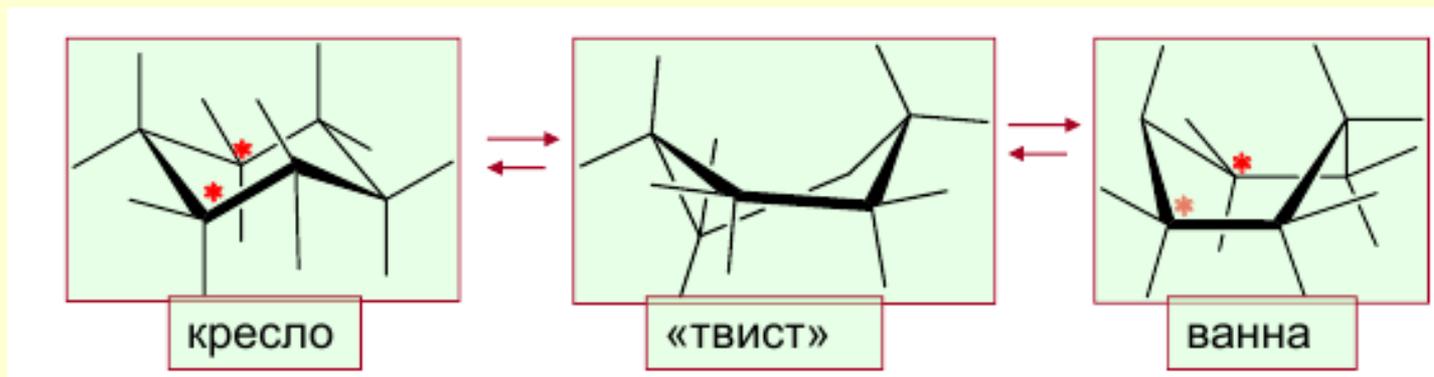
Циклогексан



кресло



ванна

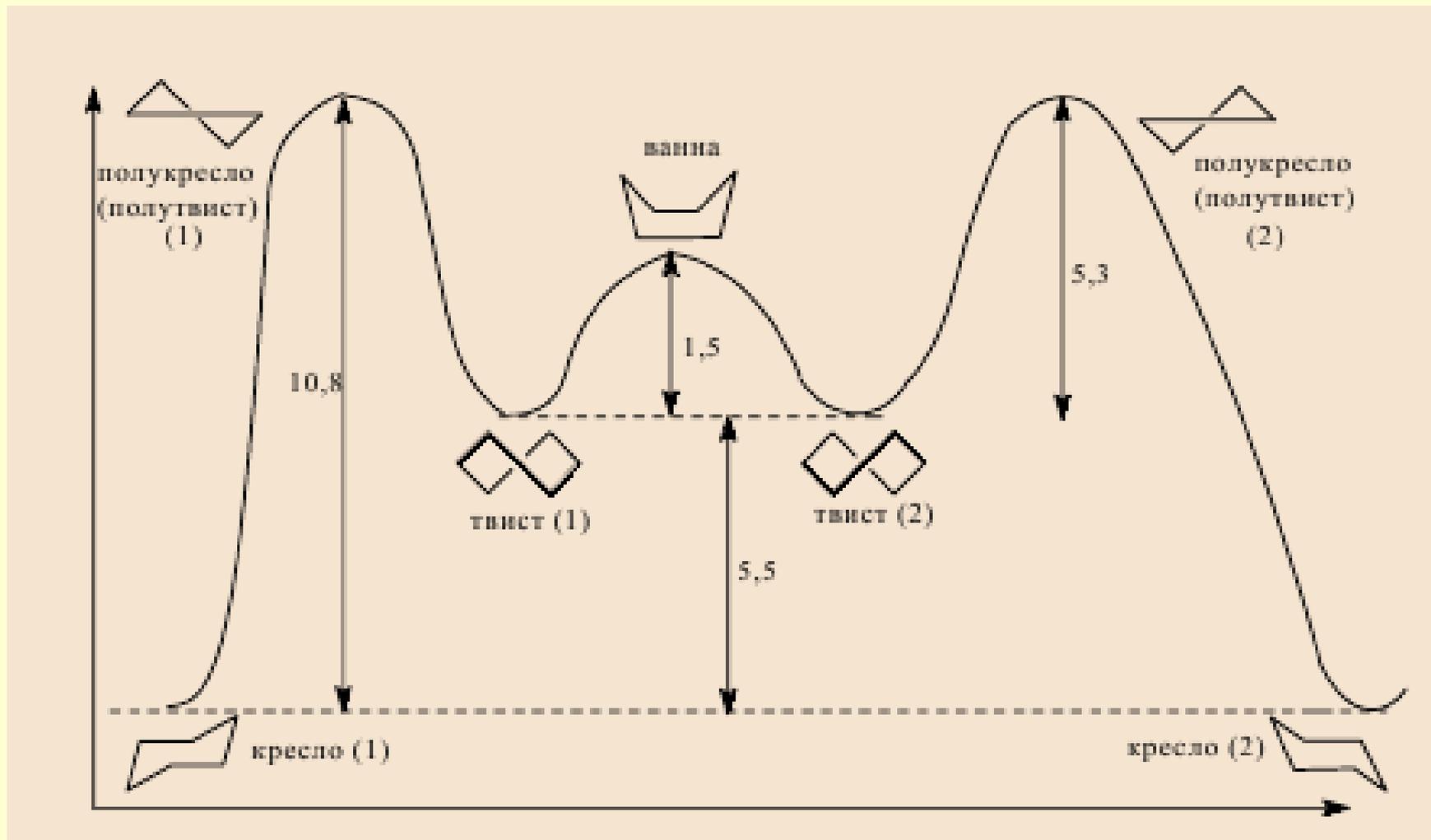


При комнатной температуре на 1000 молекул в форме «кресла» приходится одна молекула в форме «ванны».

Разница в энергии этих конформаций ~ 25 кДж/моль

Циклогексан

Энергетическая диаграмма конформационных переходов в циклогексане



Физические свойства

первые два члена ряда ($C_3 - C_4$) - газы
($C_5 - C_{11}$) - жидкости
начиная с C_{12} - твёрдые вещества

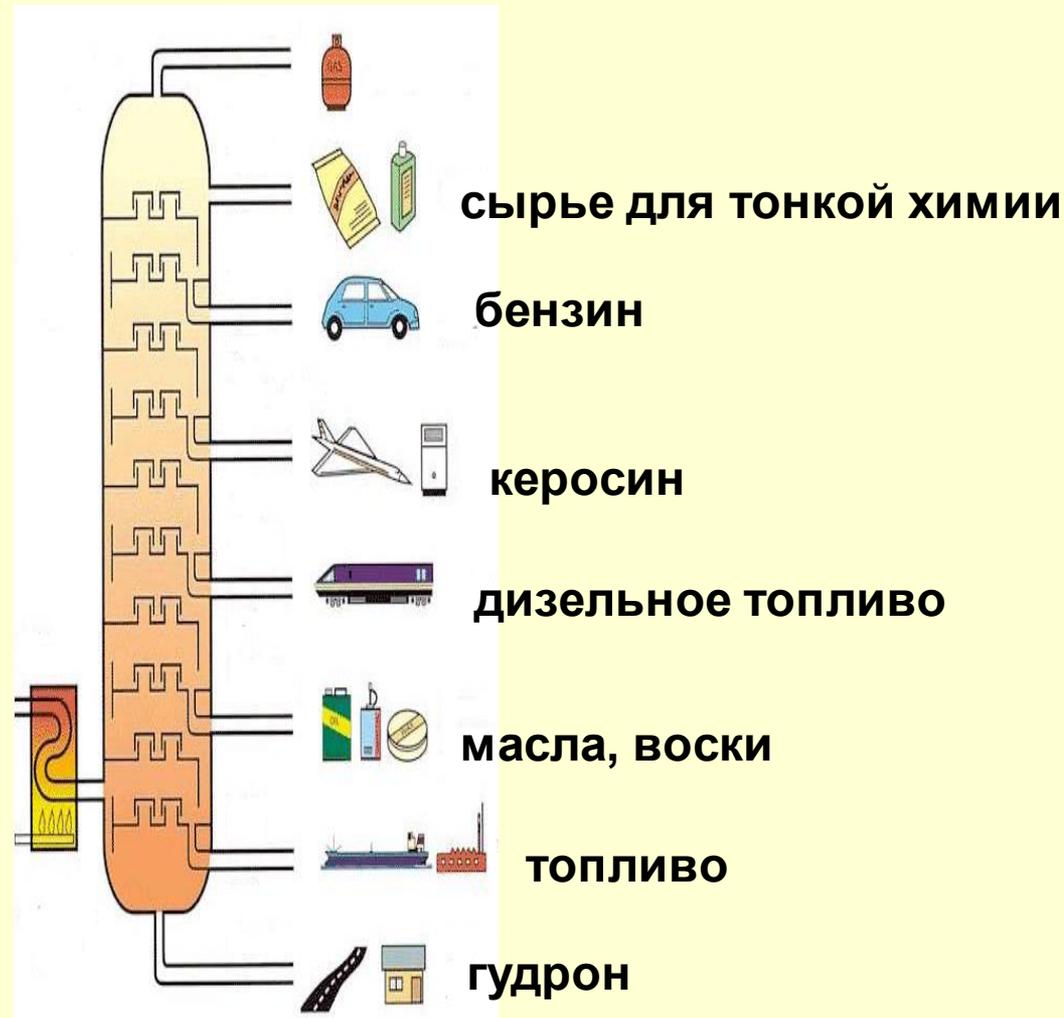
- Температуры кипения и плавления циклоалканов выше, чем у алканов

- Циклоалканы в воде практически не растворяются

<u>Циклоалкан</u>	<u>Т. пл., °C</u>	<u>Т. кип., °C</u>
<u>циклопропан</u>	-126.9	-32.7
<u>циклобутан</u>	-50	12
<u>циклопентан</u>	-93.9	49.3
<u>циклогексан</u>	6,5	80
<u>циклогептан</u>	-12	118.5
<u>циклооктан</u>	14.3	63 при 45 мм рт.ст.
<u>циклононан</u>	9.7	69 при 14 мм рт.ст.
<u>циклодекан</u>	10.8	201
<u>циклоундекан</u>	-7.2	91 при 12 мм рт.ст.
<u>циклододекан</u>	61.6	243
<u>циклотридекан</u>	23.5	128 при 20 мм рт.ст.

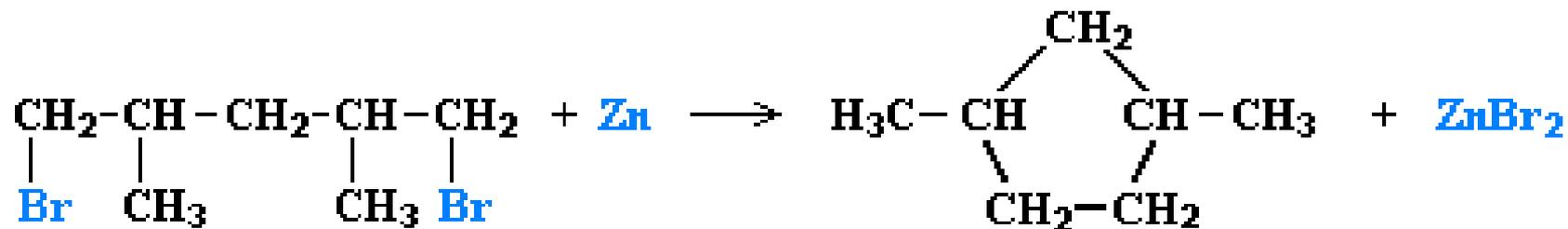
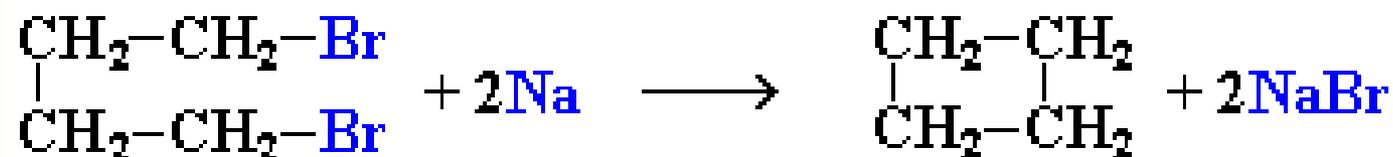
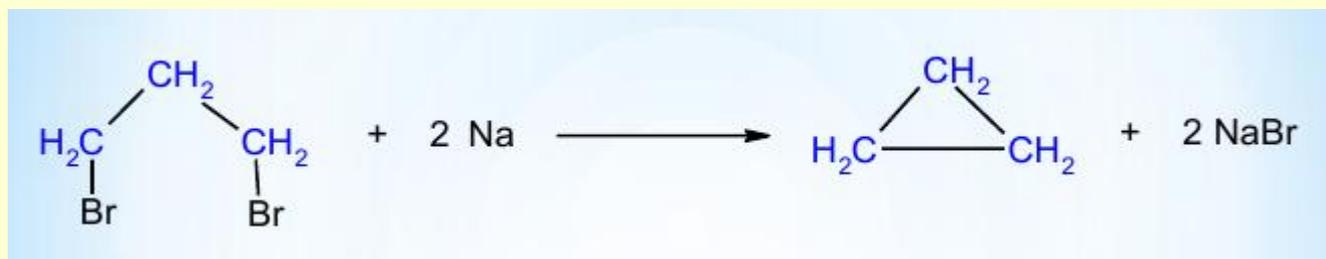
Получение

1. Циклоалканы $C_5 - C_7$ содержатся в значительных количествах в нефтях некоторых месторождений (отсюда произошло одно из их названий – *нафтенy*)



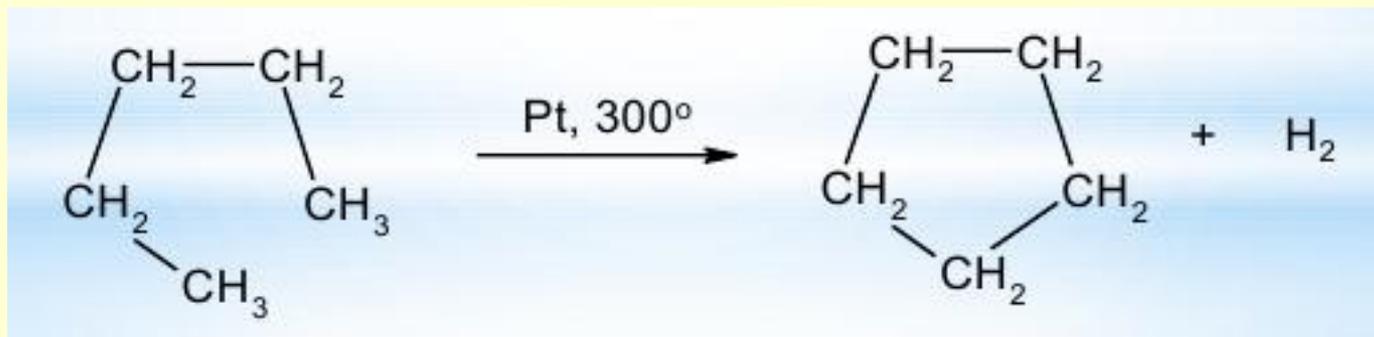
Получение

2. Внутримолекулярная реакция Вюрца (реакция Фройнда)



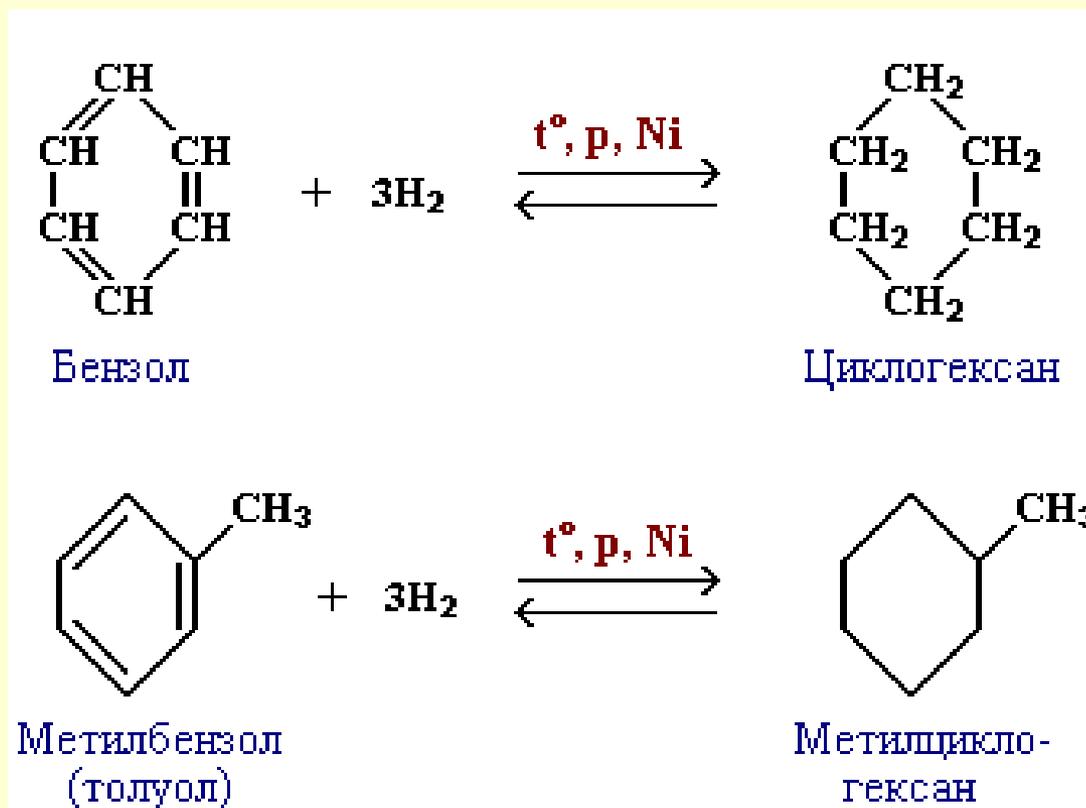
Получение

3. Дегидроциклизация алканов



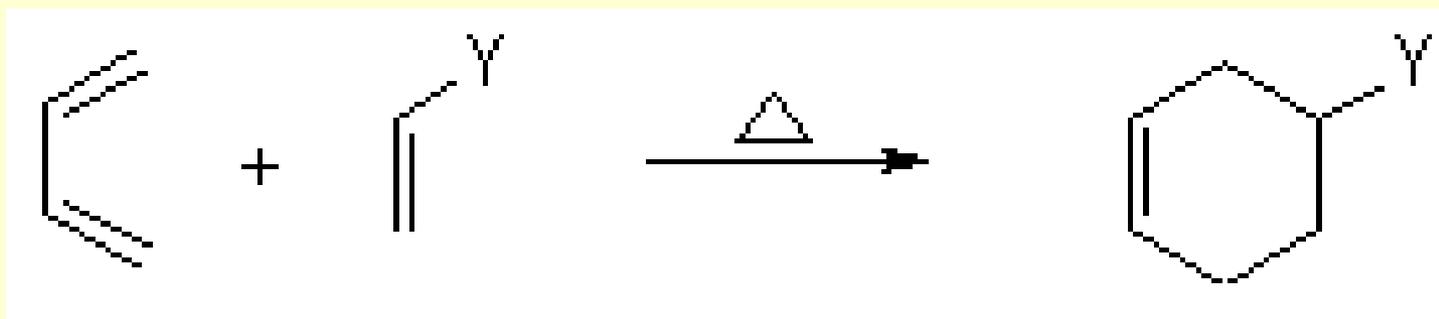
Получение

4. Гидрирование бензола и его гомологов



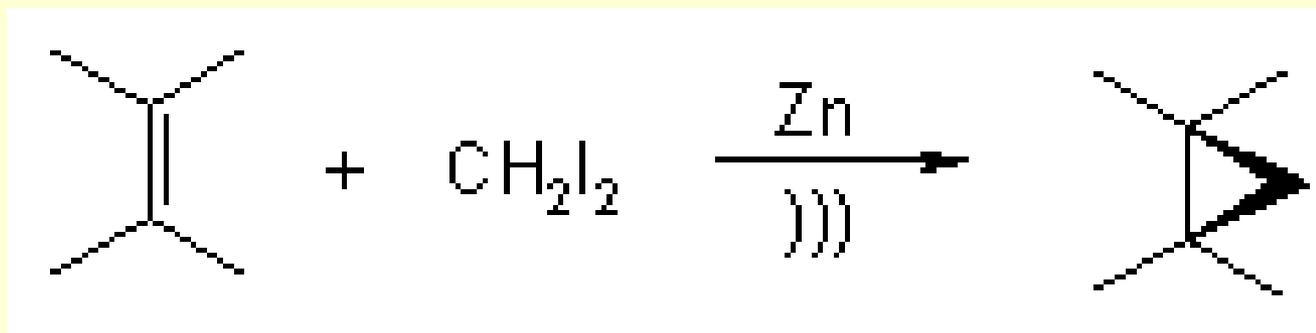
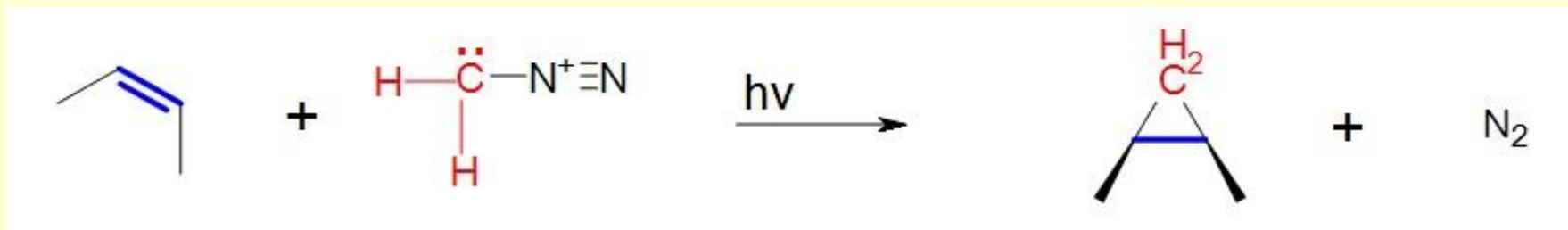
Получение

5. Реакция Дильса-Альдера



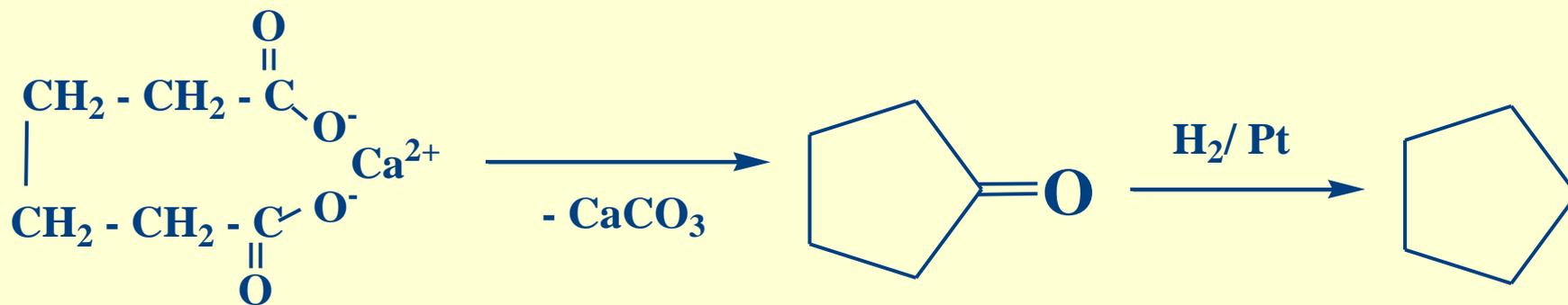
Получение

6. Синтез циклопропанового кольца



Получение

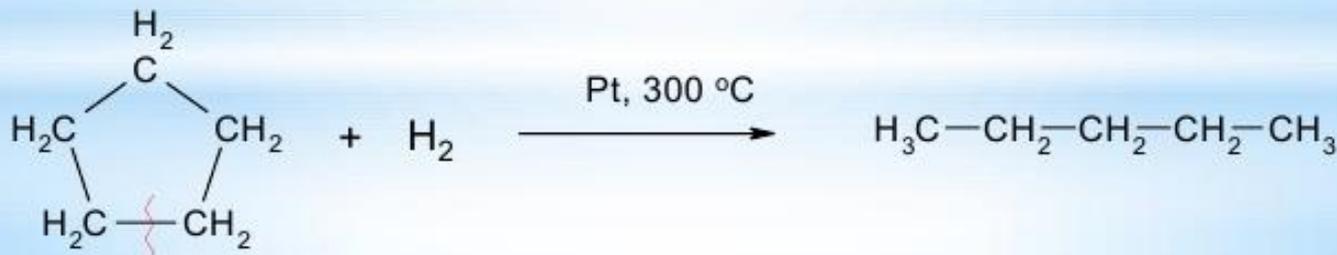
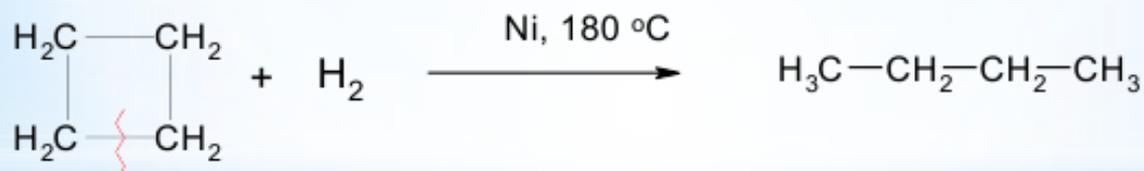
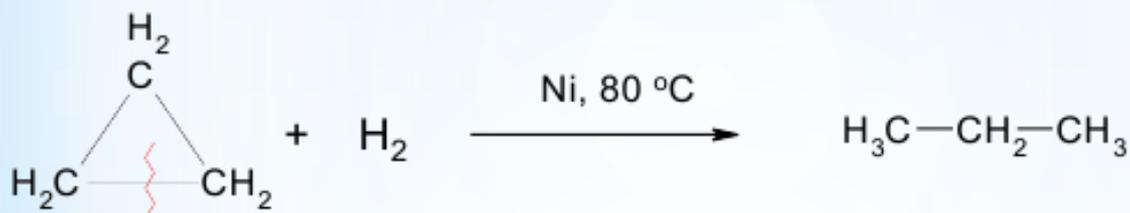
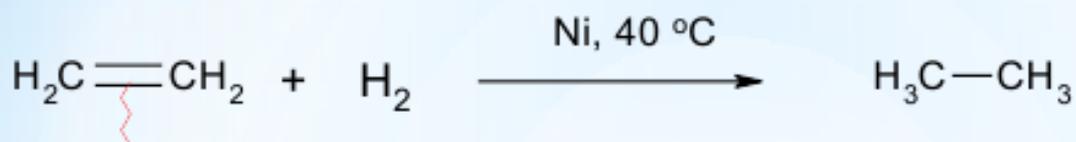
7. Из солей дикарбоновых кислот



Химические свойства

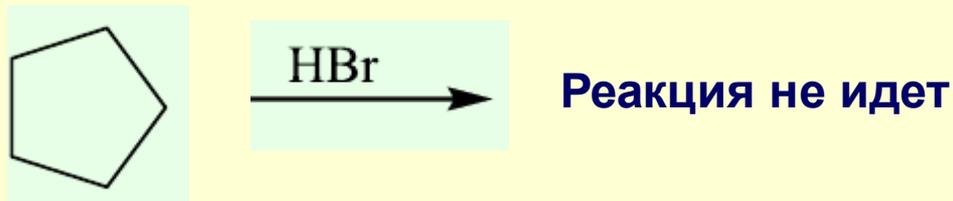
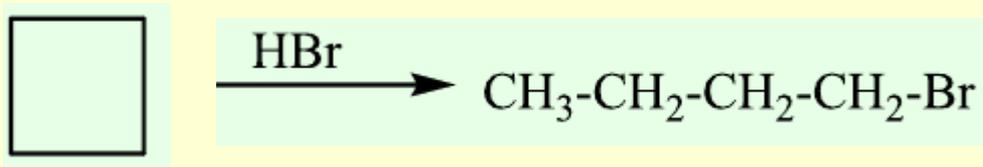
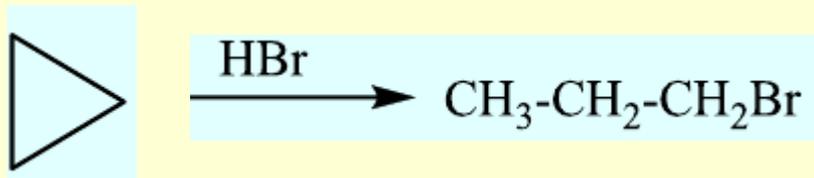
окисление
замещение
присоединение

1. Гидрирование – присоединение водорода

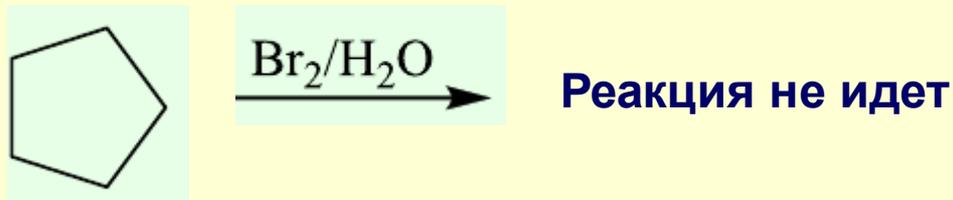
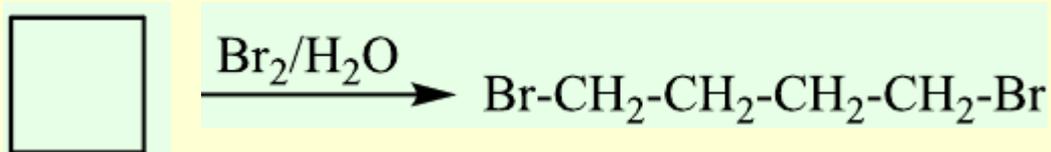
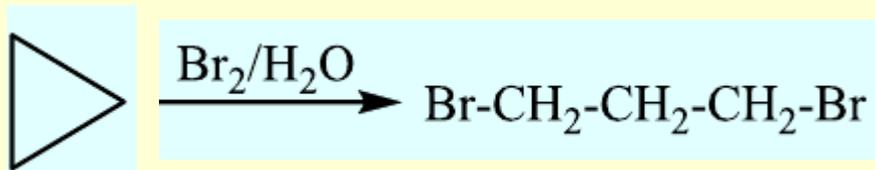


Циклогексен + H₂ \longrightarrow реакция не идет

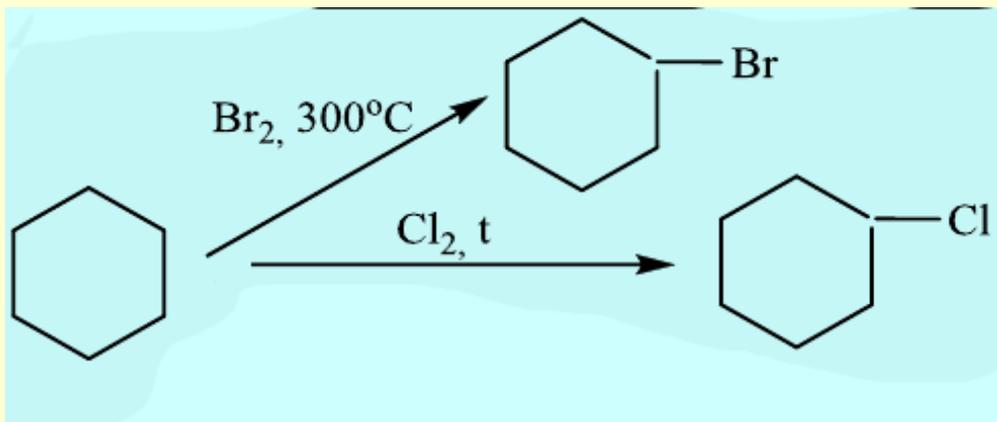
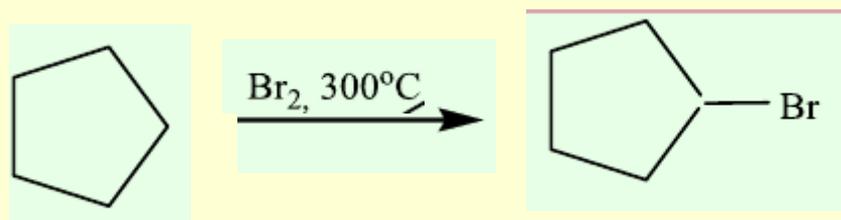
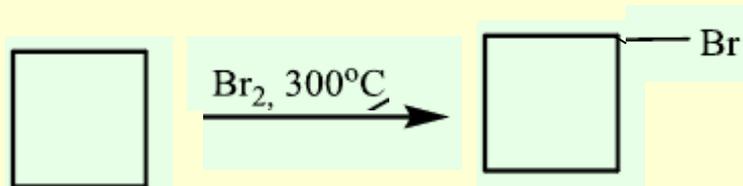
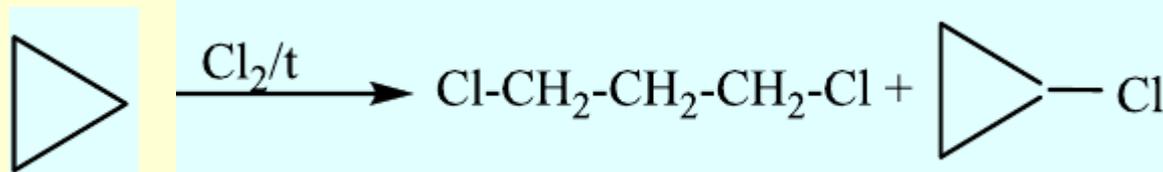
2. Присоединение галогенводородов



3. Присоединение галогенов



4. Присоединение галогенов



Химические свойства

5. Окисление

