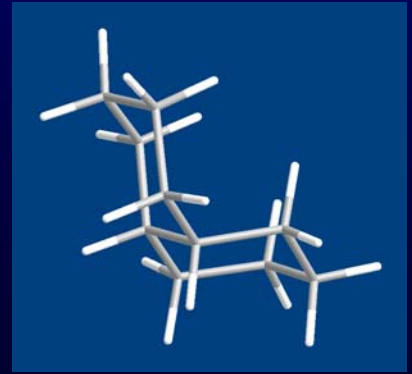
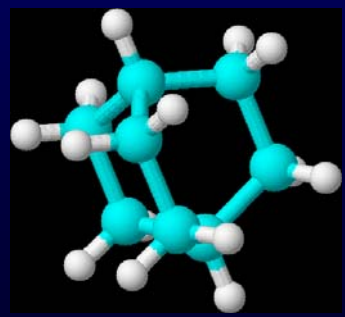
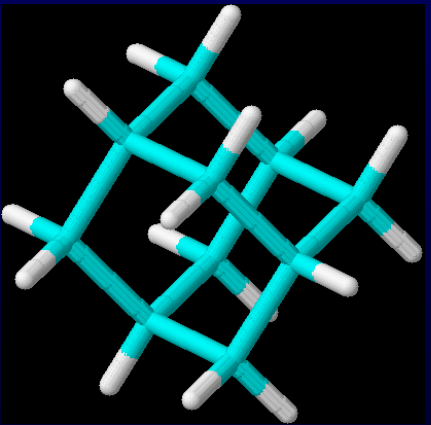
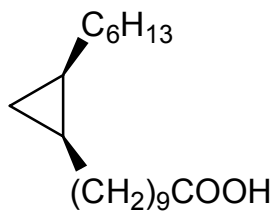


# ЦИКЛОАЛКАНЫ

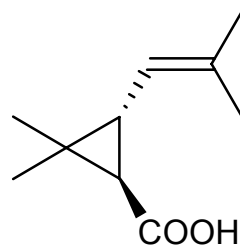
ЦИКЛОАЛКАНЫ - циклические углеводороды, не содержащие кратных связей



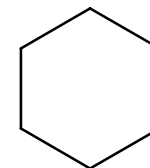
# Примеры циклоалканов



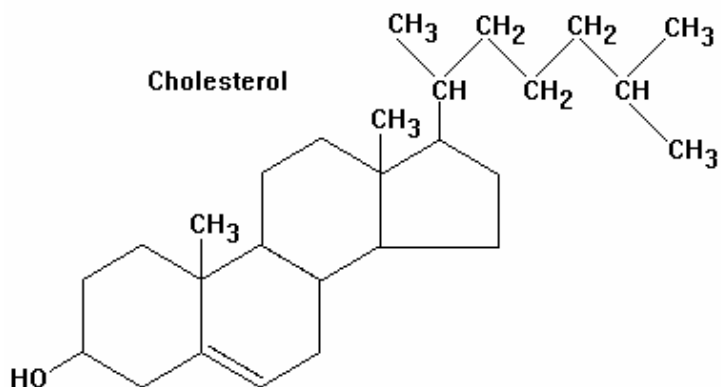
лактобацилловая  
кислота



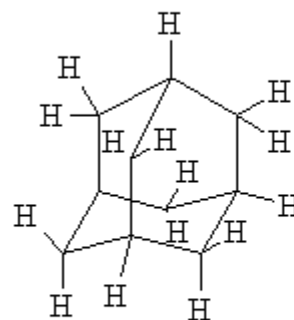
хризантемовая  
кислота



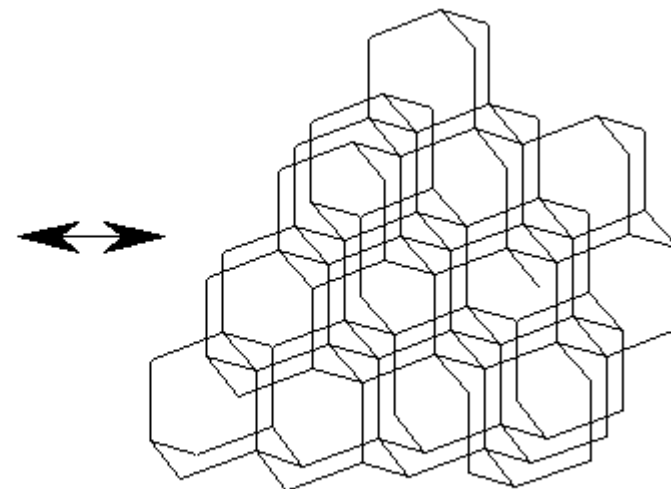
циклогексан



холестерин

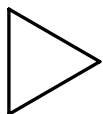


адамантан

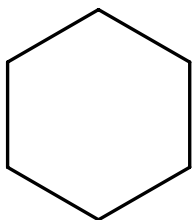


Фрагмент кристаллической решетки алмаза

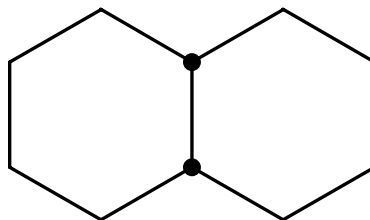
## Краткая характеристика



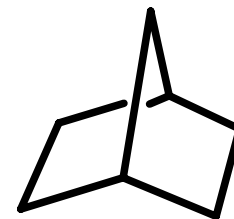
циклопропан



циклогексан



декалин



норборнан

### Ключевые отличия циклоалканов от алканов

#### Напряжение цикла

В циклоалканах атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии. Поэтому, идеальный угол при атоме углерода –  $109^\circ$ , но в малых циклах он недостижим. Ненапряженные циклоалканы имеют свойства аналогичные свойствам алканов.

#### Конформация циклоалканов

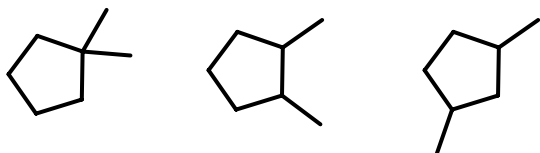
Циклоалканы имеют меньше степеней свободы по сравнению с алканами, поэтому конформации циклоалканов являются более жесткими

#### Би-, три- и полициклические системы

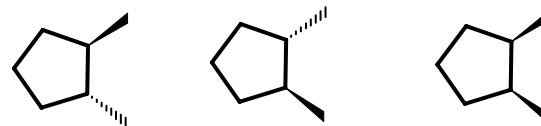
Наличие нескольких циклов обогащает вариативность структур, каждая из которых обладает уникальными свойствами

# Изомерия и классификация циклоалканов

изомерия: **структурная** и **стереоизомерия**.



структурные изомеры

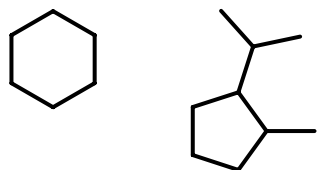


энантиомеры

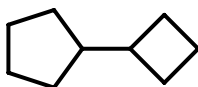
стереоизомеры

классификация:

**МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ**



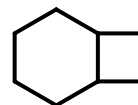
**связанные**



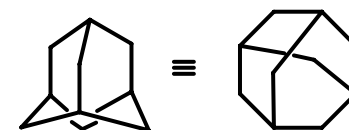
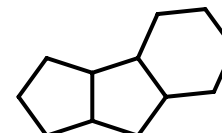
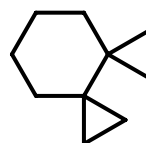
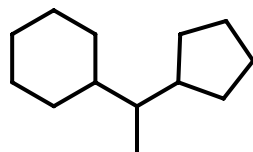
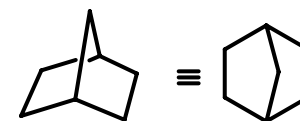
**спираны**



**конденсированные**



**мостиковые**



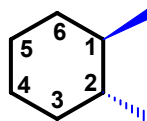
**БИЦИКЛИЧЕСКИЕ и  
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ**

# Номенклатура циклоалканов

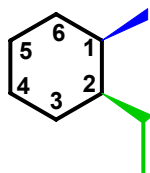
## МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ



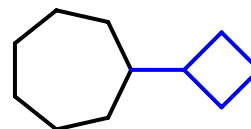
циклопентан  
cyclopentane



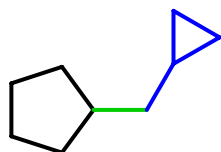
(1R,2R)-1,2-диметилциклогексан  
(1R,2R)-1,2-dimethylcyclohexane  
транс-1,2-диметилциклогексан



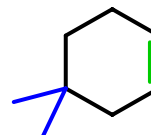
(1R,2R)-1-винил-2-метилциклогексан  
(1R,2R)-1-methyl-2-vinylcyclohexane



циклобутилциклогептан  
cyclobutylcycloheptane



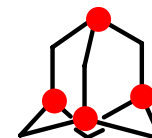
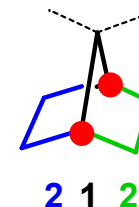
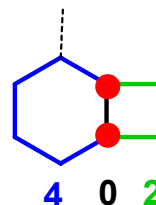
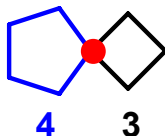
(циклопропилметил)циклопентан  
(cyclopropylmethyl)cyclopentane



4,4-диметил-1-циклогексен  
4,4-dimethylcyclohexene

## БИЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

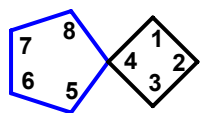
совокупность  
узловых атомов и  
мостиковых фрагментов



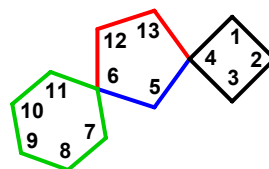
# Номенклатура циклоалканов

Спираны: приставка спиро- (без цикло-!); молекулу рассматривают как совокупность узлов и мостиков; в [ ] указывается число атомов С в каждом мостиковом фрагменте в порядке уменьшения

*нумерация*: от мостикового атома меньшего цикла в направлении более коротких мостиков



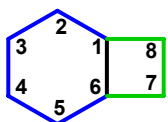
спиро[3,4]октан  
spiro[3,4]octane



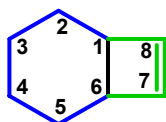
диспиро[3,1,5,2]тридекан  
dispiro[3,1,5,2]tridecane

Конденсированные системы: приставка бицикло- (трицикло- и т.д.); молекулу рассматривают как совокупность узлов и мостиков; в [ ] указывается число атомов С в каждом мостиковом фрагменте, причем связь С-С рассматривается как "нулевой мостик".

*нумерация*: от узлового атома в направлении большего цикла

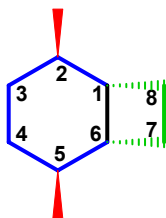


бицикло[4,2,0]октан  
bicyclo[4,2,0]octane



бицикло[4,2,0]окт-7-ен  
bicyclo[4,2,0]oct-7-ene

**ЭНДО** - внутрь  
**ЭКЗО** - наружу

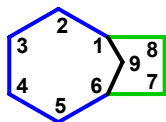


эндо-2,5-диметилбицикло[4,2,0]октан  
endo-2,5-dimethylbicyclo[4,2,0]octane

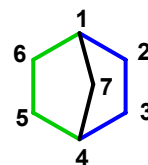
# Номенклатура циклоалканов

Мостиковые системы: приставка бицикло- (трицикло- и т.д.); молекулу также рассматривают как совокупность узлов и мостиков; в [ ] указывается число атомов С в каждом мостиковом фрагменте в порядке уменьшения.

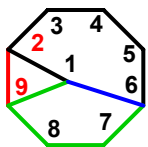
нумерация: от узлового атома в направлении большего цикла



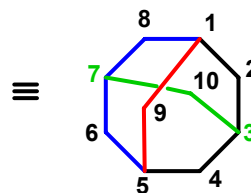
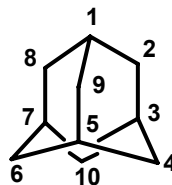
бицикло[4,2,1]нонан  
bicyclo[4,2,1]nonane



бицикло[2,2,1]гептан  
bicyclo[2,2,1]heptane  
НОРБОРНАН



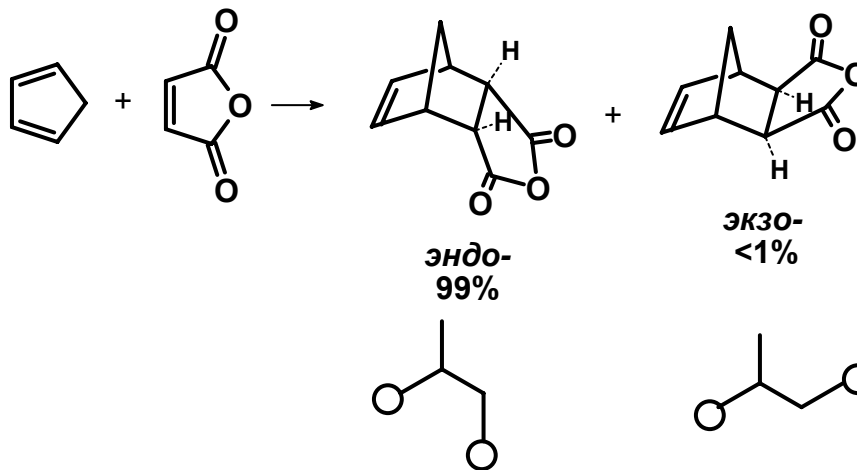
трицикло[4,3,0,0<sup>2,9</sup>]нонан  
tricyclo[4,3,0,0<sup>2,9</sup>]nonane



трицикло[3,3,1,1<sup>3,7</sup>]декан .  
tricyclo[3,3,1,1<sup>3,7</sup>]decane

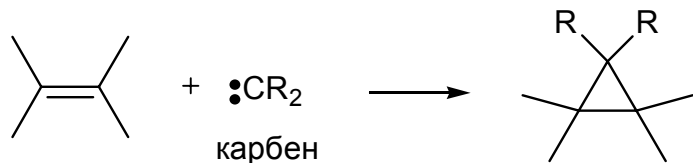
АДАМАНТАН

ЭНДО - внутрь  
ЭКЗО - наружу

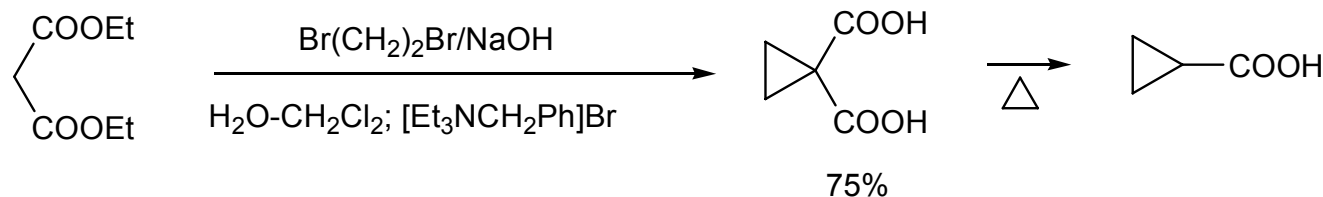


# Получение циклоалканов

## Производные циклопропана:

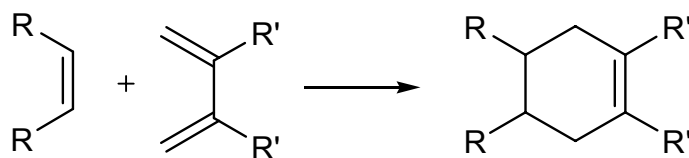


реакция циклопропанирования

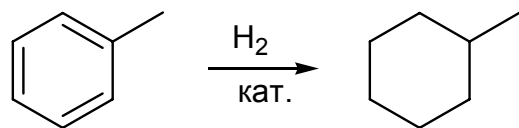


синтез с  
малоновым  
эфиром

## Производные циклогексана:



реакция Дильса-Альдера



гидрирование ароматических  
соединений



## Относительная устойчивость

Для алканов: прибавление каждой новой группы  $-\text{CH}_2-$  приводит к тому, что энергия образования возрастает на  $\sim 21$  кДж/моль – т.е. появляется

### ВОЗМОЖНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОЦЕНИТЬ УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИКЛОАЛКАНОВ ОТНОСИТЕЛЬНО АЛКАНОВ

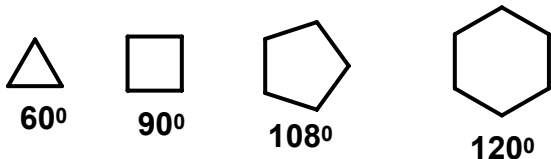
Удельная энергия образования и общая энергия напряжения циклоалканов (кДж/моль)

n	$\Delta H_f^0 / n$	Общая энергия напряжения
<b>3</b>	<b>17.6</b>	<b>113</b>
<b>4</b>	<b>7.1</b>	<b>109</b>
<b>5</b>	<b>- 15.5</b>	<b>25</b>
<b>6</b>	<b>- 20.7</b>	<b>0</b>
<b>7</b>	<b>- 16.7</b>	<b>25</b>
<b>8</b>	<b>- 15.5</b>	<b>42</b>
<b>9</b>	<b>- 14.7</b>	<b>52</b>
<b>10</b>	<b>- 15.5</b>	<b>54</b>
<b>11</b>	<b>- 16.3</b>	<b>46</b>
<b>12</b>	<b>- 19.2</b>	<b>17</b>
<b>15</b>	<b>- 20.0</b>	<b>8</b>
<b>16</b>	<b>- 20.0</b>	<b>9</b>



## Химическая связь в циклоалканах. Угловое напряжение.

$-(\text{CH}_2)_n-$   $sp^3$  – гибридизация: "идеальный" валентный угол C-C-C =  $109.5^\circ$



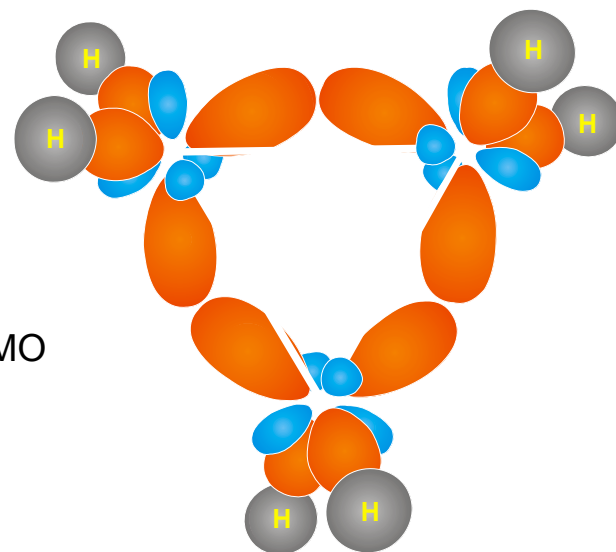
согласно устаревшей теории **БАЙЕРА**, молекулы циклоалканов являются плоскими, и их устойчивость определяется величиной отклонения угла C-C-C от тетраэдрического



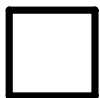
проявляется угловое напряжение (Байеровское напряжение) обусловленное отклонением валентных углов от  $109.5^\circ$

предложена модель т.н. "банановых связей":

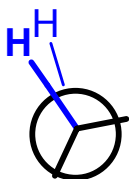
сохраняя представления о гибридизации, считают, что в эндоциклической гибридной МО доля s-AO = 17%, p-AO – 83%



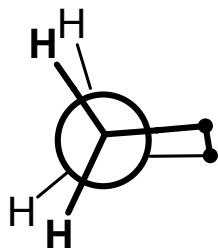
## Торсионное напряжение



- несколько стабильнее циклопропана (можно объяснить и по Байеру), но ненамного: проявляется т.н. торсионное напряжение



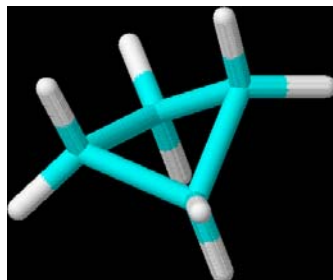
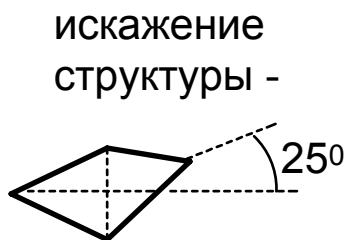
Энергия напряжения 2 заслоненных связей C-H составляет  $\sim 4$  кДж/моль



для каждой связи C-C: 2 заслоненных C-H

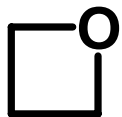
итого: 8 заслоненных C-H, или  $32 \sim$ кДж/моль – **торсионный** вклад в энергию напряжения.

реальная картина:

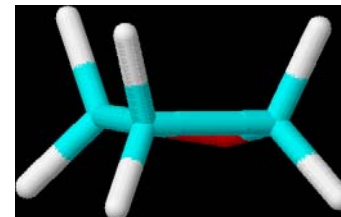


**незначительное** увеличение углового напряжения при **заметном** уменьшении торсионного напряжения

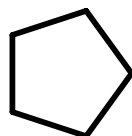
# Конформации циклоалканов



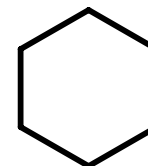
- всего 4 заслоненных взаимодействия С-Н молекула является практически плоской



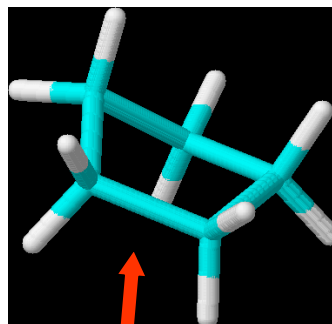
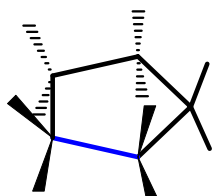
почему



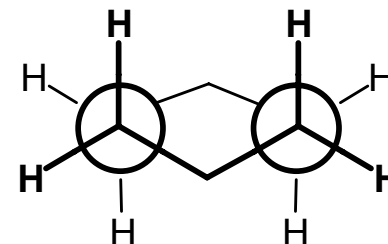
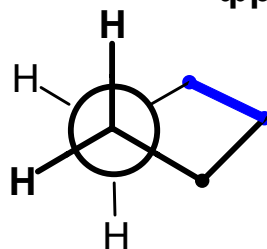
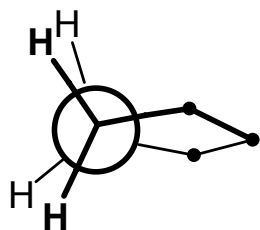
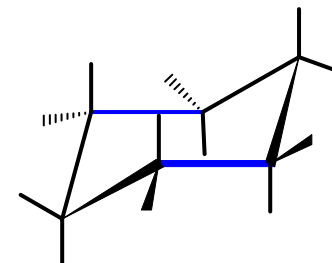
менее устойчив, чем



?

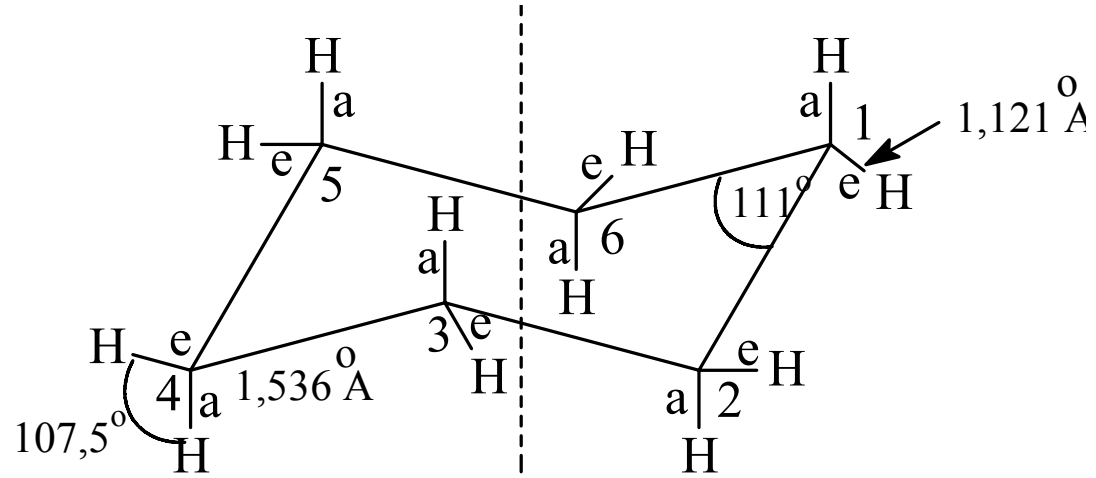
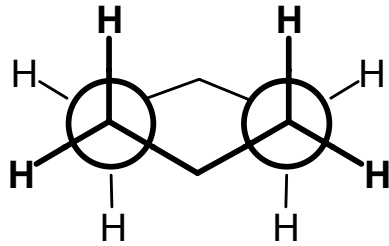
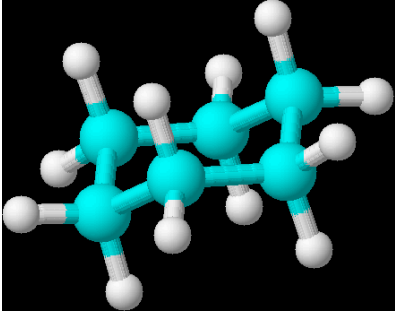


заслоненный фрагмент

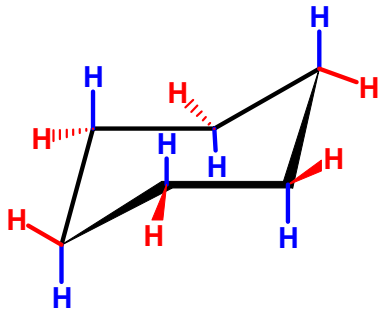


# Конформации циклоалканов

**ЦИКЛОГЕКСАН** – пожалуй, наиболее важный из циклоалканов.



находится в конформации  
**КРЕСЛА**

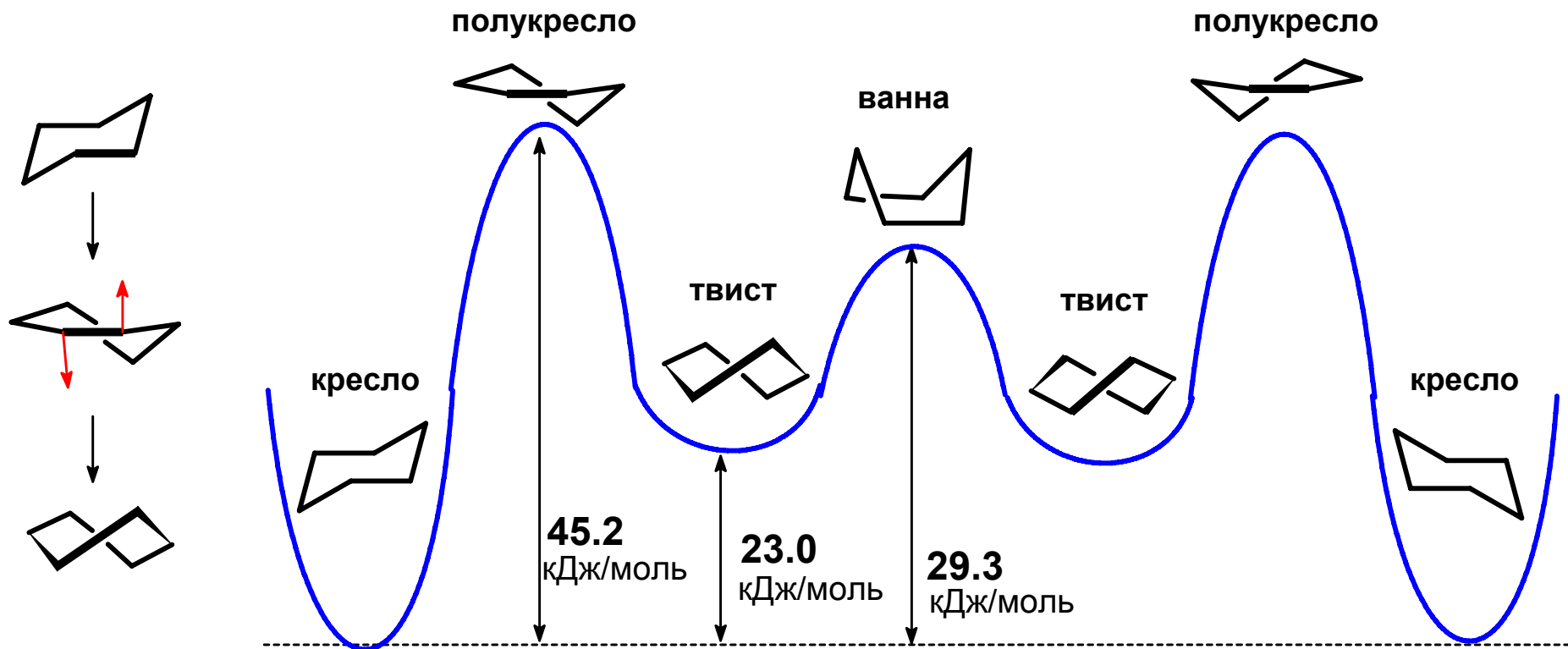


**H** — аксиальный  
**H** — экваториальный



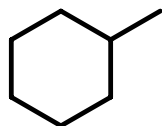
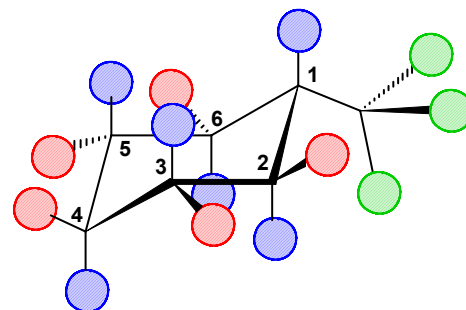
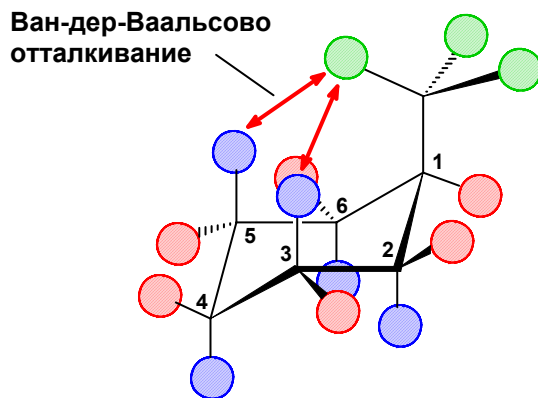
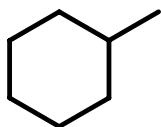
# Коформации циклоалканов

## конверсия циклогексана

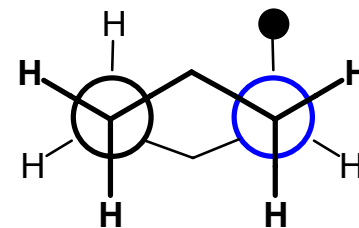
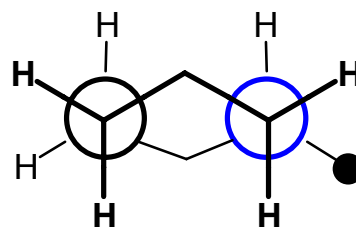
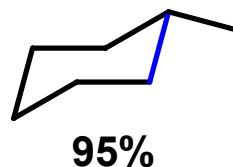


Частота инверсии – 100000/с при 25 °С

# Конформации циклоалканов



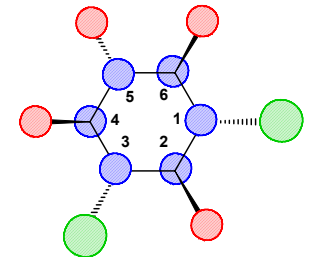
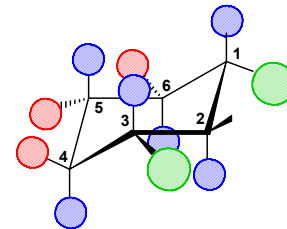
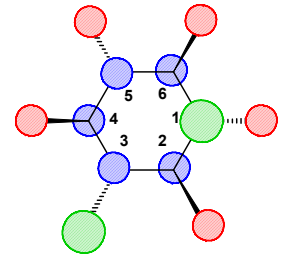
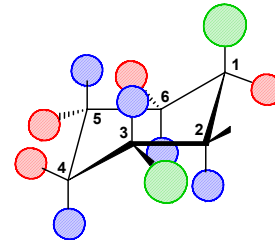
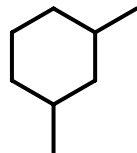
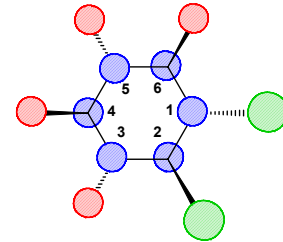
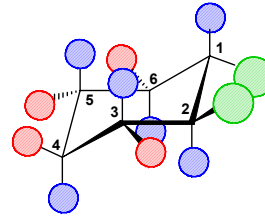
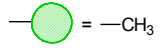
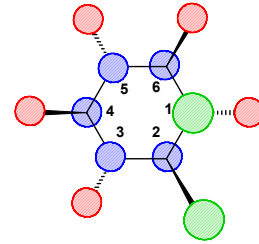
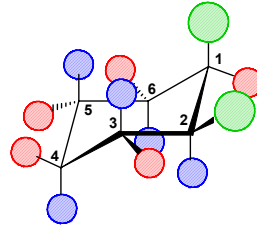
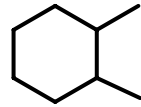
СОСТОИТ ИЗ:



Эти структуры - **конформеры** метилциклогексана. При температурах порядка  $-100^{\circ}\text{C}$  могут быть идентифицированы спектрально

Т.о., расположение заместителя в экваториальном положении является **энергетически более выгодным!**

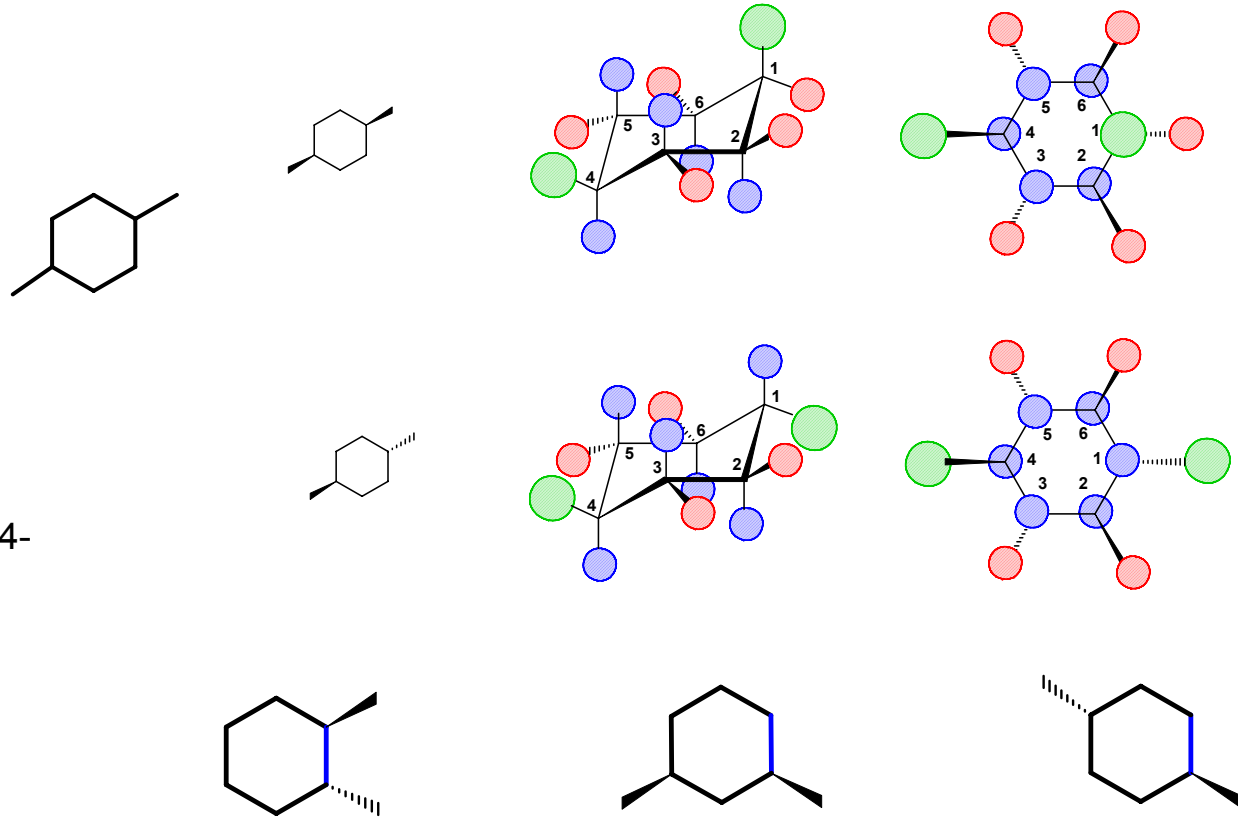
# Конформации циклоалканов



какой из стереоизомеров (цис- или транс-) более стабилен для 1,2-; 1,3-; 1,4-диметилциклогексана?

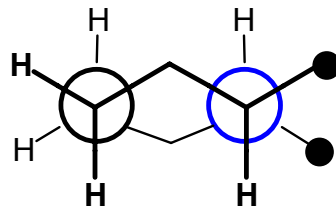


# Коформации циклоалканов

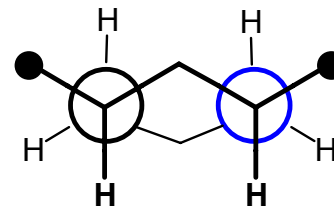


какой из стереоизомеров (цис- или транс-) более стабилен для 1,2-; 1,3-; 1,4-диметилциклогексана?

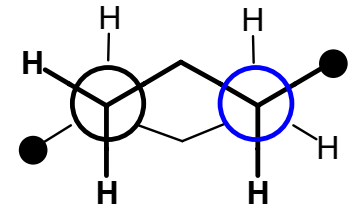
Можно изобразить и проще:



транс-



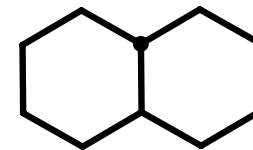
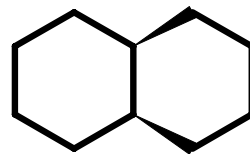
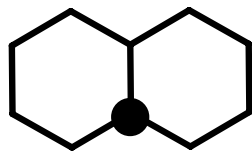
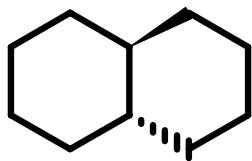
цис-



транс-

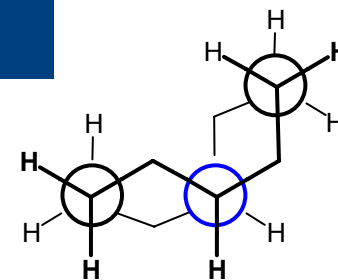
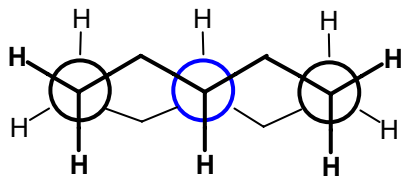
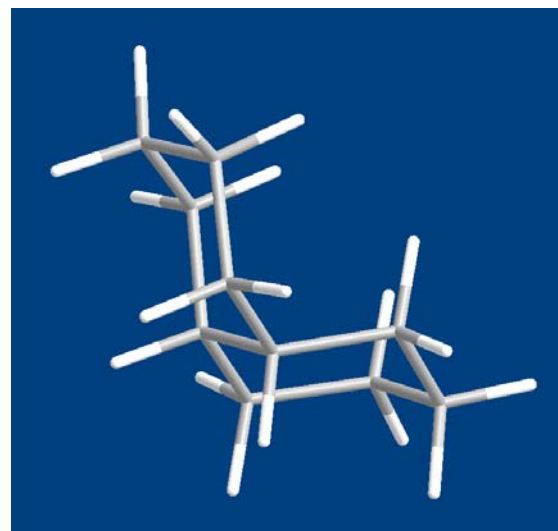
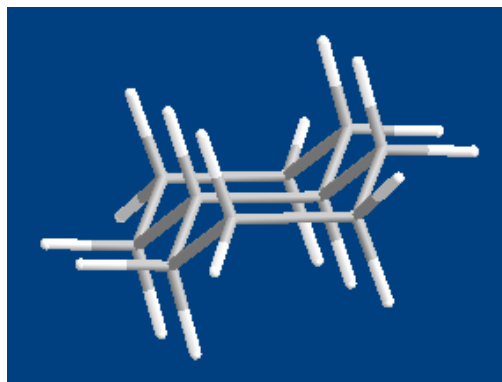
# Коформации циклоалканов

Декалин: может существовать в виде двух стереоизомеров – *транс*- и *цис*-.

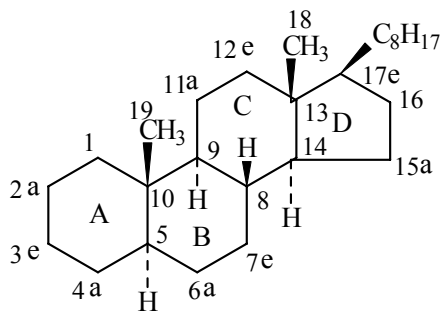


*транс*-

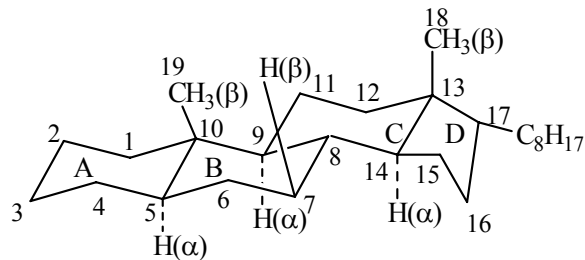
*цис*-



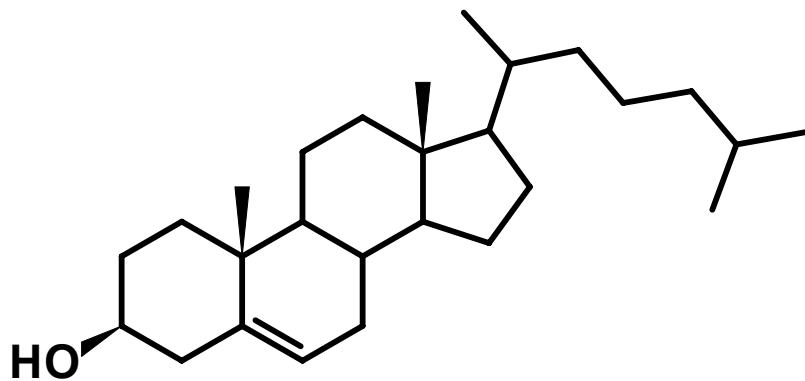
# Коформации циклоалканов



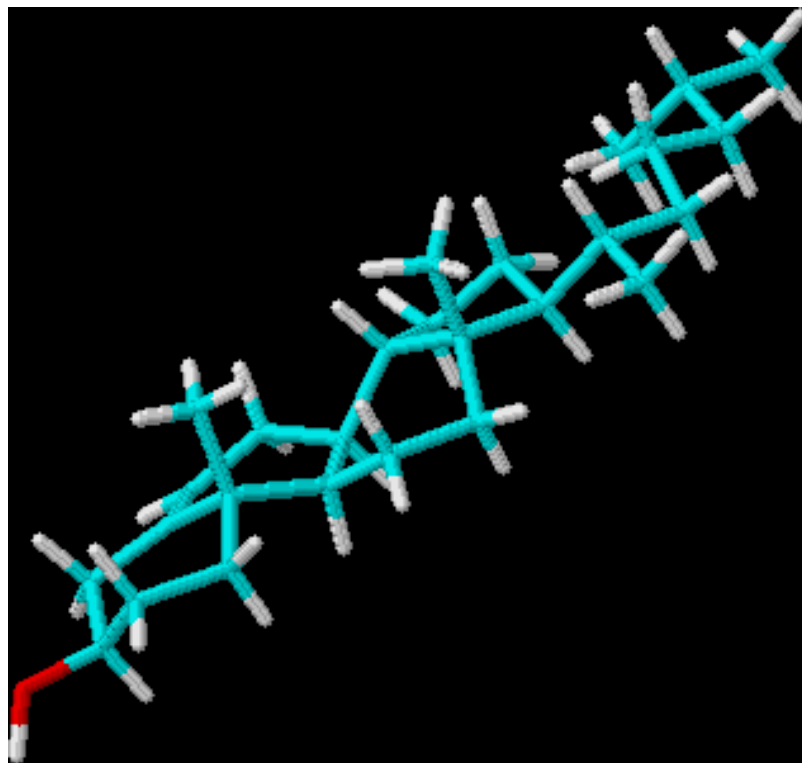
5-холестан



- структурная основа многих стероидов



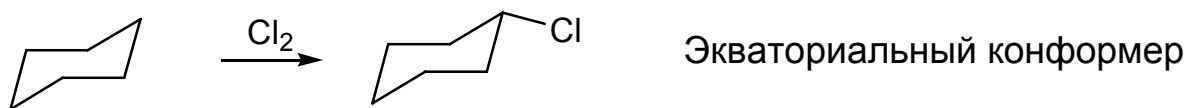
холестерин



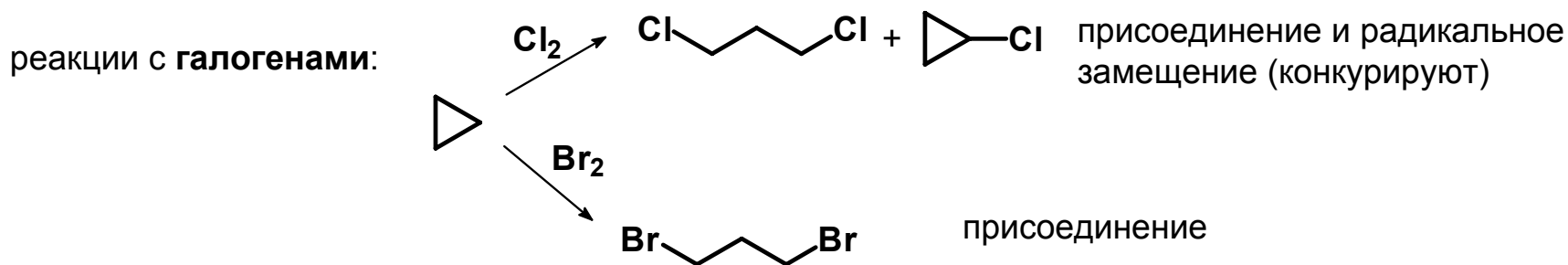
## Химические свойства циклоалканов

За исключением производных циклопропана и циклобутана, проявляют свойства, характерные для алканов – вступают в реакции радикального замещения.

Очевидное отличие заключается в том, что благодаря высокой симметрии некоторых циклоалканов образуется меньше изомерных продуктов реакции.

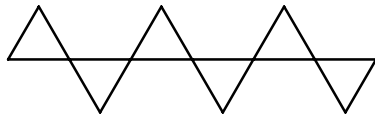
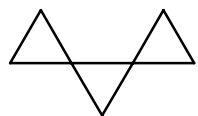


Проявляет свойства **ненасыщенного** соединения



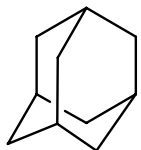
# РАЗНООБРАЗИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Интересные** и просто **красивые** соединения

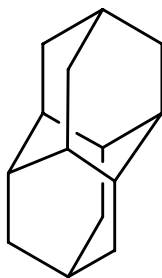


## триангуланы

Рассматривались как перспективные углеводородные топлива специального назначения.



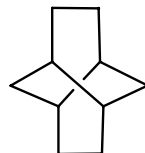
адамантан



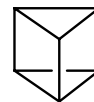
диадамантан



кубан



твистан



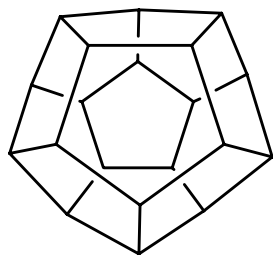
призман



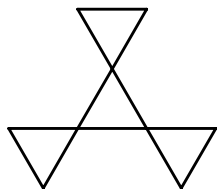
тетраэдран



1,1,1-пропеллан

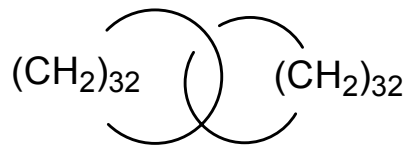


додекаэдран

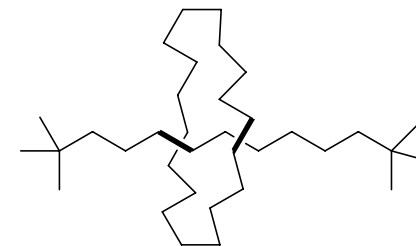


3-ротан

«соединения без связи»



пример  
катенана



«идея» ротаксана

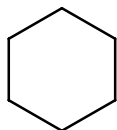
# Представители класса циклоалканов, имеющие практическое значение

## Циклопропан



Газ ( $T_{\text{кип}} -33\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Используется в медицине в качестве средства для ингаляционного наркоза (с минимальными побочными эффектами).

## Циклогексан



Жидкость ( $T_{\text{кип}} 81\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Получают гидрированием бензола и в процессе нефтепереработки. Используется в лабораторной практике в качестве растворителя. В промышленности находит применение в производстве капролактама и адипиновой кислоты.

## Нафтеновые углеводороды

Технический термин для обозначения циклоалканов, входящих в состав нефти.

## Программа

Циклоалканы, брутто-формула, представители класса.

Изомерия. Номенклатура.

Циклопропан, циклобутан, циклопентан и циклогексан: геометрия и электронное строение. Устойчивость циклов. Напряжение угловое и торсионное. Характер связей в циклопропане, «банановая» связь.

Конформация циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи.

Проекции Ньюмена для моно- и 1,2-, 1,3- и 1,4-дизамещенных циклогексанов.

Тетралин, цис- и транс-декалин, структура стероидов.

Физические свойства циклоалканов.

Получение циклоалканов: взаимодействием алкенов с карбенами и карбеноидными частицами (реакция Симмонса-Смита), взаимодействием  $\beta$ -дикарбонильных производных с 1,2-, 1,3- и 1,4-дигалогенидами, взаимодействием непредельных соединений с 1,3-диенами (реакция Дильса-Альдера), гидрированием бензола и его производных.

Химические свойства циклоалканов. Сравнение с алканами и алкенами.

Взаимодействие циклопропана с галогенами, галогенводородами и водородом (в присутствии катализатора).