

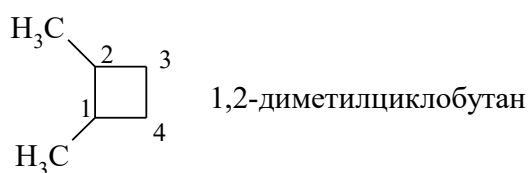
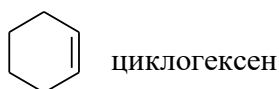
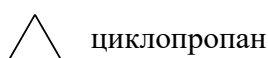
ЦИКЛОАЛКАНЫ

Моноциклические углеводороды классифицируют в зависимости от размера цикла:

| | |
|--|--|
| С ₃ , С ₄ – малые циклы С ₅ – С ₇ – обычные С ₈ – С ₁₁ – средние Начиная с С ₁₂ – макроциклы | Моноциклические углеводороды могут быть предельные (циклоалканы) и непредельные (например, циклоалкены). Общая формула моноциклических циклоалканов C_nH_{2n} , а циклоалкенов C_nH_{2n-2} |
|--|--|

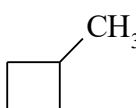

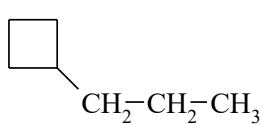
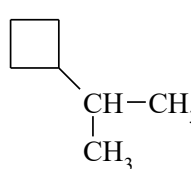
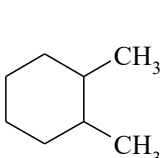
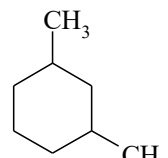
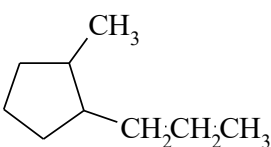
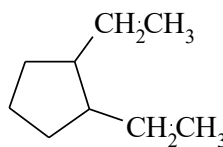
Номенклатура

К названию ациклического углеводорода с тем же числом атомов углерода добавляется приставка «цикло»:



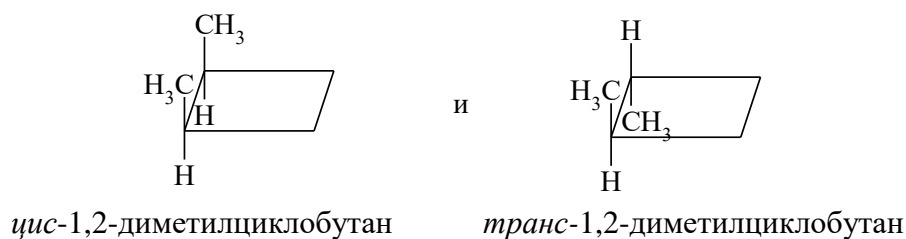
Изомерия

I. Структурная

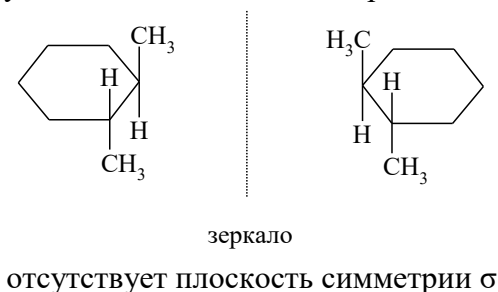
- 1). по величине цикла:  и 
- 2). по строению боковых цепей:  и 
- 3). по положению в цикле:  и 
- 4). по величине боковых цепей:  и 

II. Стереизомерия

- 1). Геометрическая (положение заместителей по отношению к плоскости цикла):

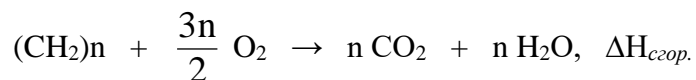


2). Оптическая (при отсутствии элементов симметрии 2-ого рода):



Строение циклоалканов и типы напряжения

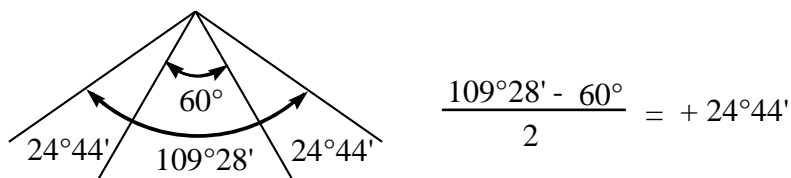
Об устойчивости циклов можно судить по теплотам сгорания $\Delta H_{сгор.}$ в расчёте на одну CH_2 – группу:

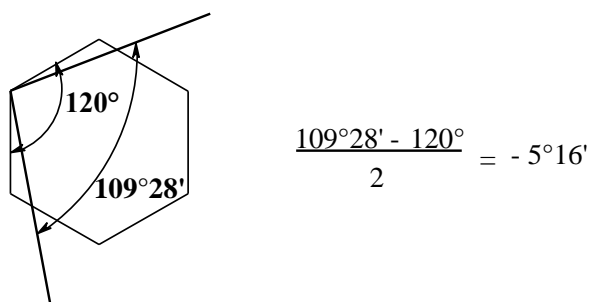
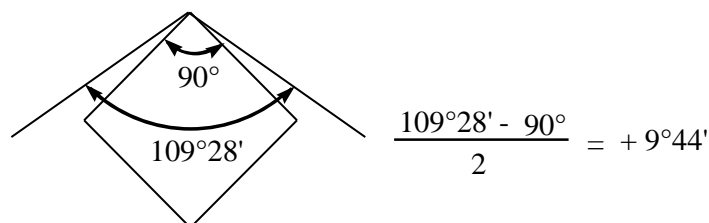


$$\Delta H'_{сгор.} = \frac{\Delta H_{сгор.}}{n}$$

| n | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | ... | 17 |
|---|---------|--------|--------|--------|--------|---------|-----|---------|
| $\Delta H'_{сгор.}$, ккал/моль | 168,9 | 164 | 158,7 | 157,4 | 158,3 | 158,6 | ... | 157-158 |
| Отклонение угла в плоском цикле от тетраэдричес- кого | +24°44' | +9°44' | +0°44' | -5°16' | -9°38' | -12°46' | ... | -24°40' |

Байер объяснял различную прочность циклов **угловым напряжением**, которое рассчитывается как половина разности между тетраэдрическим углом и углом в правильном многоугольнике:

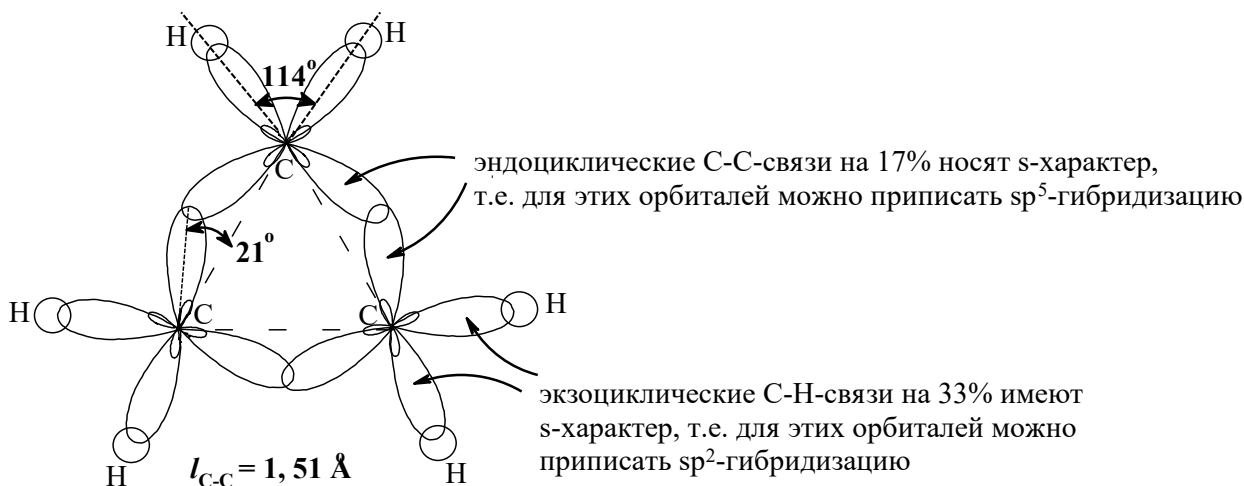




Таким образом, по Байеру трёх- и четырехчленные циклы должны быть неустойчивы, наиболее устойчивы 5- и 6-членные циклы, а вопрос о существовании макроциклов вообще ставился под сомнение. Однако это не так. Ошибка связана с тем, что Байер считал циклический остов плоским, но уже начиная с циклобутана остов не плоский. Поэтому подобный расчёт углового напряжения неверный.

Угловое напряжение характерно только для малых циклов.


1. Строение циклопропана

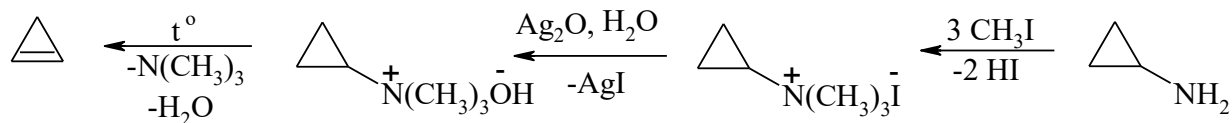


В циклопропане эндоциклические С-С-связи представляют собой **τ -связи (банановые связи)** [максимум области перекрывания орбиталей находится в стороне от линии, соединяющей ядра атомов].

Экзоциклические связи С-Н перпендикулярны плоскости кольца, угол между ними 114° . Банановые связи менее прочные, чем обычные σ С-С-связи, поэтому циклопропановый цикл легко раскрывается.

Помимо углового, в циклопропане присутствует **торсионное напряжение** (напряжение заслонённых связей, напряжение Прелога).

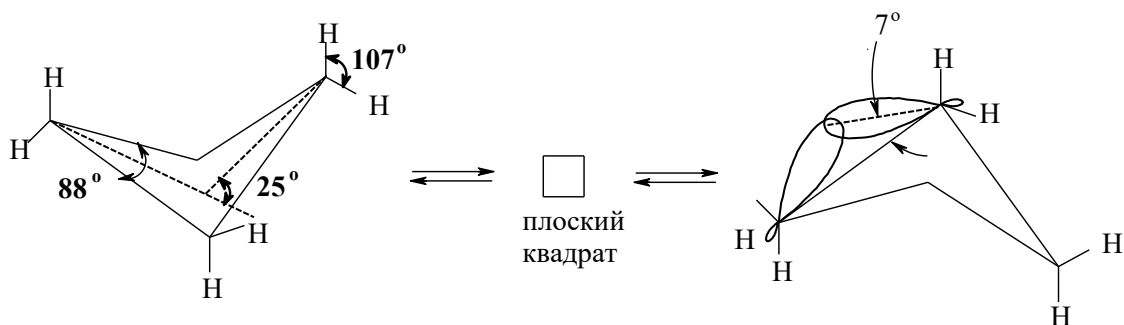
Ещё более напряженным является нестабильный циклопропен: , который можно получить по реакции Гофмана из гидроксида соответствующего четвертичного аммониевого основания:



2. Строение циклобутана

Общая энергия напряжения циклобутана близка к энергии напряжения циклопропана, при этом угловое напряжение в нём вносит меньший, а торсионное больший вклад по сравнению с циклопропаном.

Циклобутан существует в неплоской складчатой конформации, где одна CH_2 – группа отклонена на 25° от плоскости с тремя другими атомами углерода.



В циклобутане также присутствуют банановые связи, но отклонение от межъядерной оси меньше (7°), чем в циклопропане (21°).

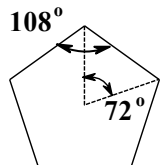
Складчатая форма является гибкой и легко превращается в другую складчатую форму через плоскую квадратную.



Оксетан плоский, т. к. исчезают четыре заслонённых взаимодействия.

3. Строение циклопентана

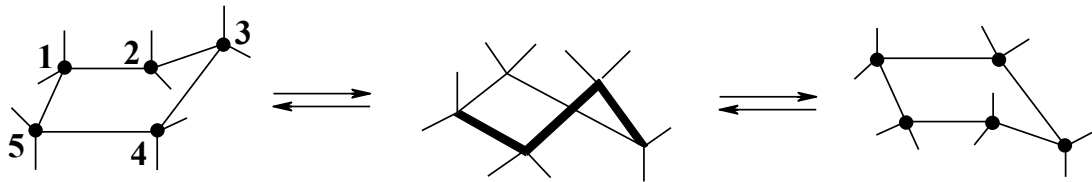
В гипотетическом плоском циклопентане валентные углы должны быть 108° , что очень близко к тетраэдрическому углу ($109^\circ 28'$).



$$\frac{360^\circ}{5} = 72^\circ$$

$$180 - 72 = 108^\circ$$

Однако в плоском циклопентане 10 пар заслонённых С-Н-связей, что вызывает значительное торсионное напряжение, поэтому он неплоский:



Конформация «конверт»

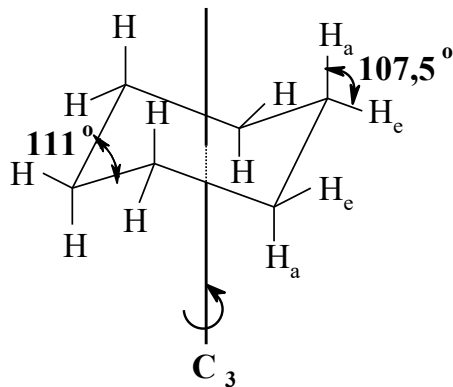
Атомы 1, 2, 4, 5 лежат в одной плоскости, угол CCC $104,5^\circ$, угол HCH 106° .

полукресло

конверт

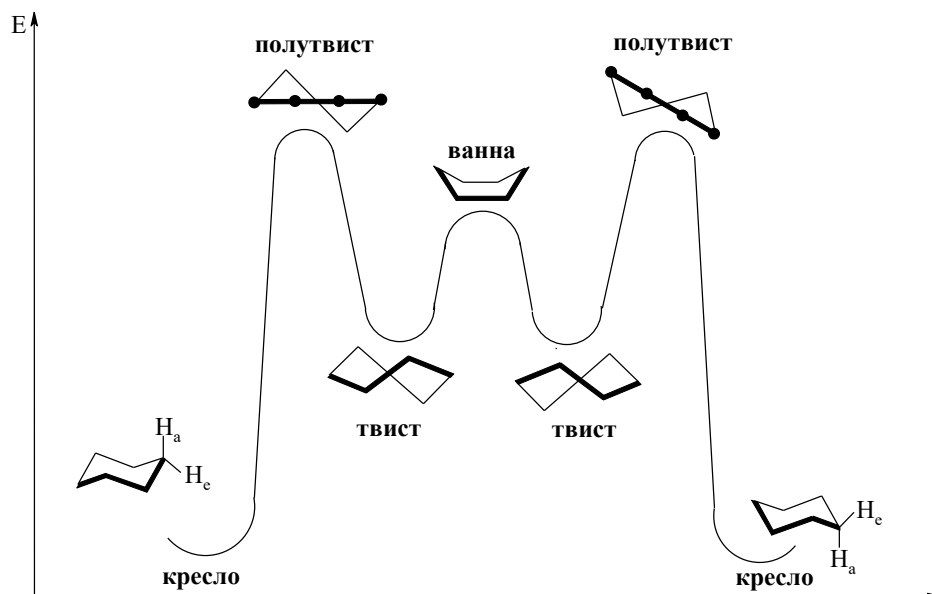
4. Строение циклогексана

Почти на 100% циклогексан существует в конформации кресла, которая полностью свободна от напряжения:

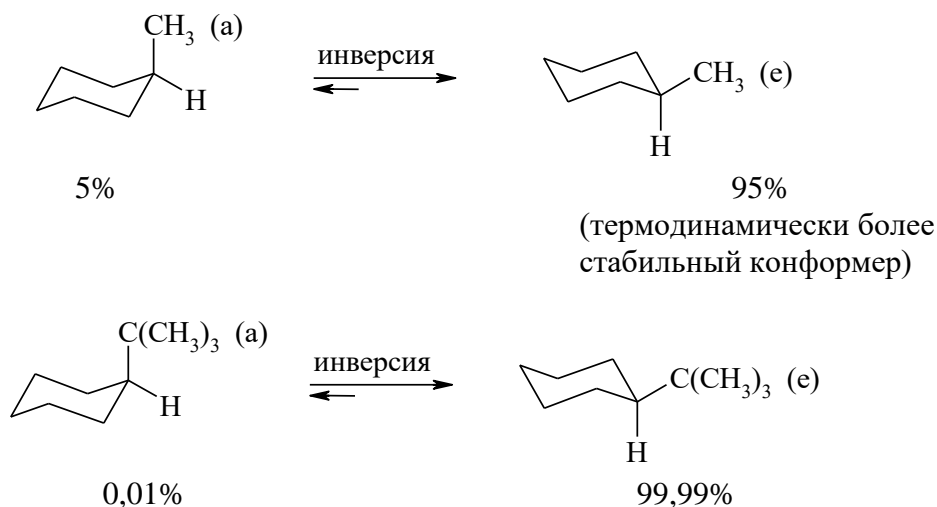


6 атомов водорода, расположенных параллельно оси C_3 , называют **аксиальными (a)**; 6 других атомов водорода, которые лежат вблизи воображаемой плоскости кольца под углом $107,5^\circ$ к аксиальным протонам, называют **экваториальными (e)**.

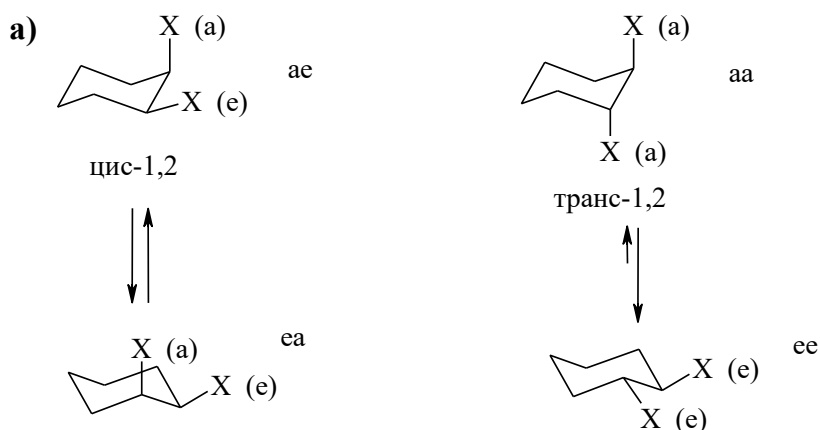
Согласованное вращение вокруг C-C -связей превращает одну конформацию кресла в другую, идентичную ей по энергии кресловидную конформацию, в которой все экваториальные атомы водорода становятся аксиальными и наоборот. Этот процесс называется **инверсией (конверсией)** цикла и протекает через ряд более напряжённых конформаций:



В монозамещённых циклогексанах заместитель почти всегда стремится занять экваториальное положение, а *tert*-бутильная группа $C(CH_3)_3$ всегда экваториальна:

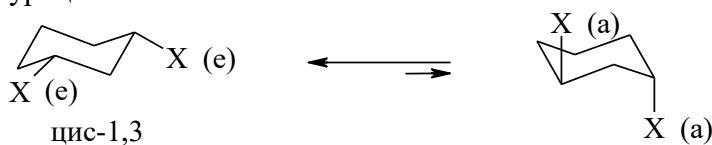


1,2-, 1,3- и 1,4-Дизамещённые циклогексаны могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Более стабильным обычно является тот изомер, который в результате инверсии может дать конформер с большим числом заместителей в экваториальном положении.

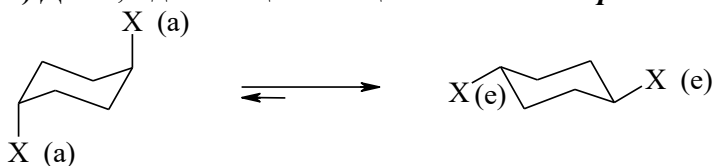


Таким образом, устойчивее *транс*-изомер (в *ee*-конформации).

б) Аналогично, для 1,3-дизамещённых циклогексанов устойчивее изомер с *цис*-конфигурацией:

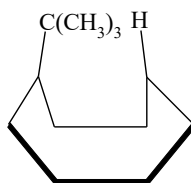


в) Для 1,4-дизамещённых циклогексанов *транс*-изомер устойчивее *цис*-:



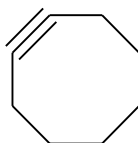
При переходе от циклогексана к циклононану напряжение в цикле увеличивается, а затем снова уменьшается, что связано с появлением **трансаннулярного напряжения**

(напряжения Прелога), которое заключается в пространственном (ван-дер-ваальсовом) взаимодействии между атомами кольца и заместителями расположенными напротив друг друга:



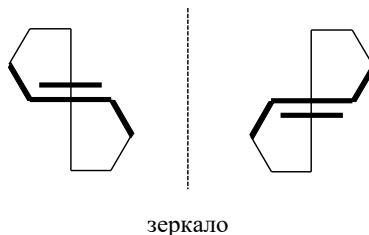
tert-бутилциклооктан

В цикле могут присутствовать кратные связи. Циклоалкины относительно стабильны, начиная с циклооктина:



Начиная с циклогептена, можно получить *цис*- и *транс*-изомеры.

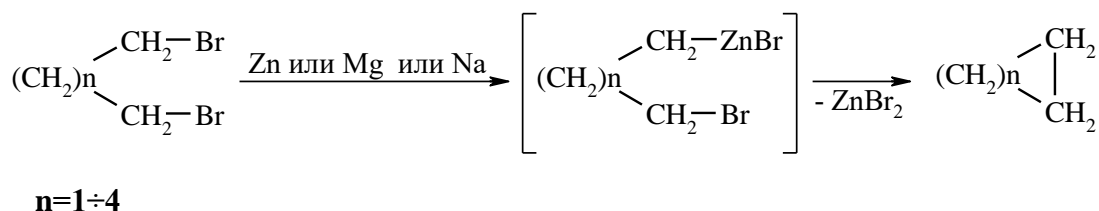
Транс-циклооктен можно разделить на оптические антиподы:



Получение

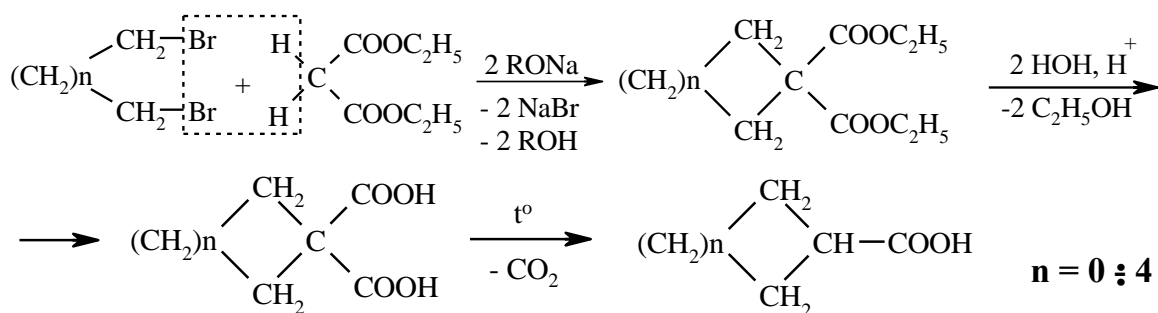
I. Циклопропаны и циклобутаны

1). дегалогенирование дигалогеналканов:

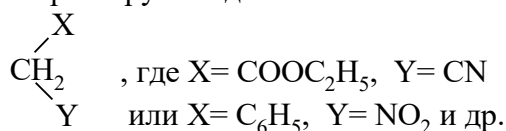


При $n > 2$ выходы низкие. Для получения циклоалканов с высоким выходом на первой стадии соединения обрабатывают магнием, а затем трифлатом серебра $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ (серебряная соль трифторметансульфокислоты).

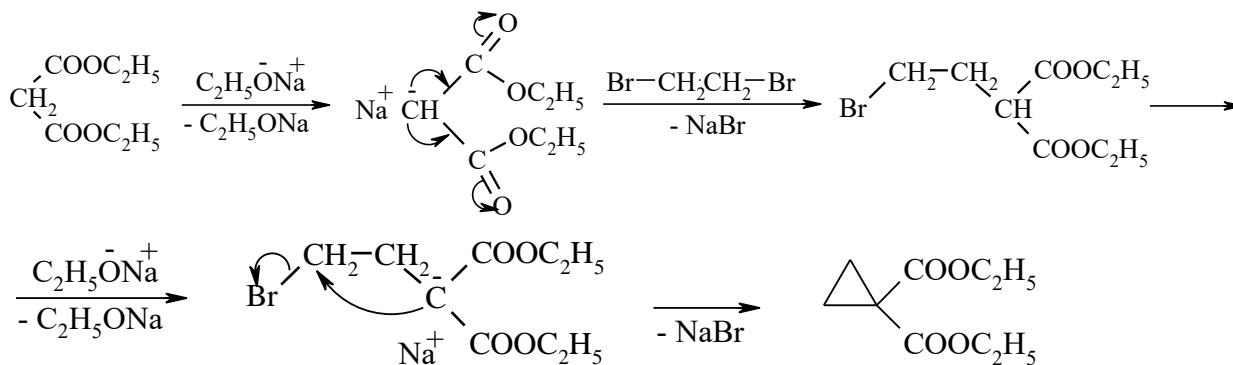
2). взаимодействие дигалогеналканов с малоновым эфиром:



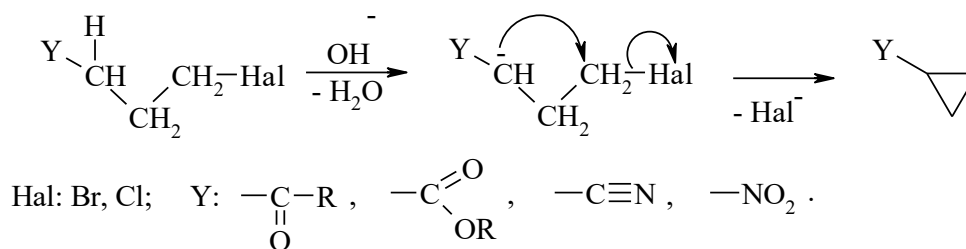
Аналогичным образом реагируют с дигалогеналканами и другие соединения типа



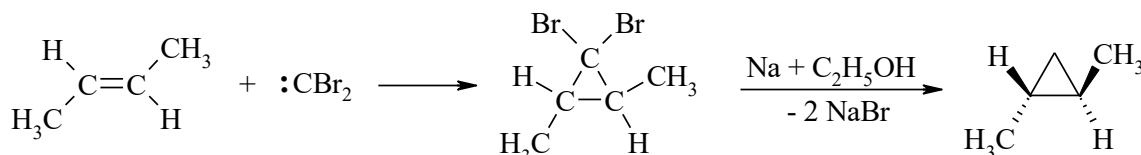
Механизм реакции:



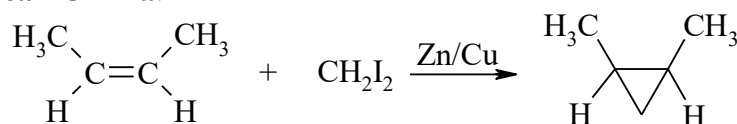
3). Дегидрогалогенирование соединений, содержащих акцепторные заместители в γ -положении по отношению к галогену:



4). Взаимодействие алкенов с карбенами (смотри алкены).

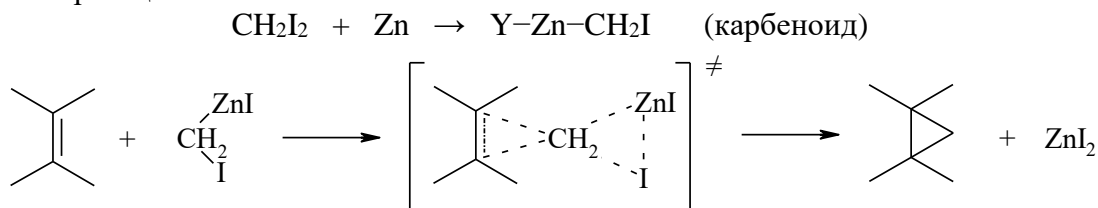


Реакция Симмонса - Смита:



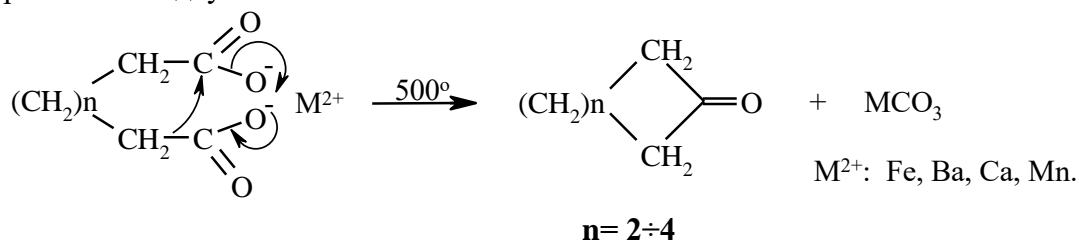
Процесс стереоспецифичен.

Механизм реакции:

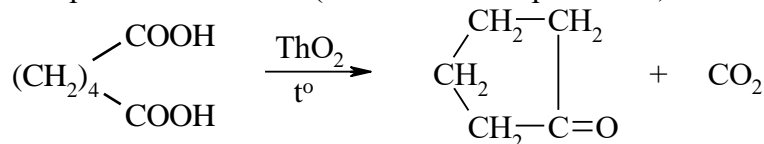


II. Циклопентаны и циклогексаны

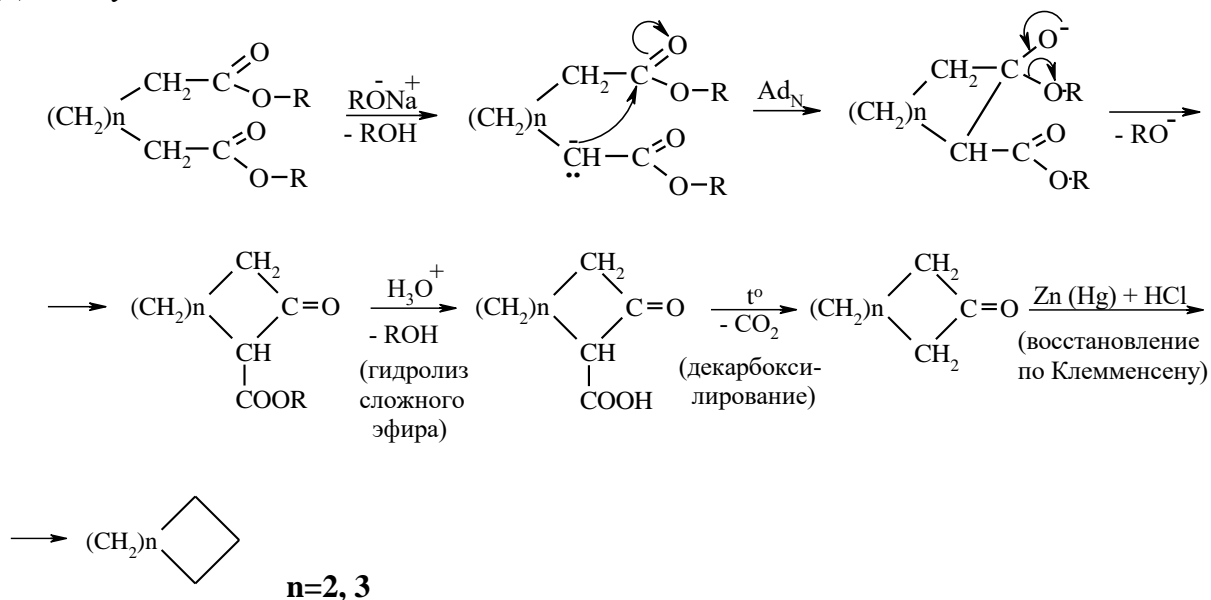
1). Пиролиз солей двухосновных кислот



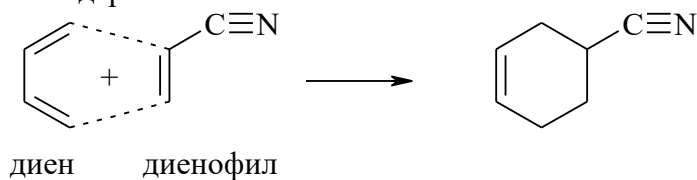
или самих дикарбоновых кислот (над оксидом тория ThO_2):



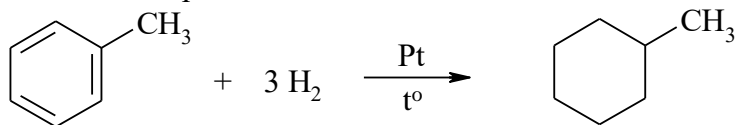
2). Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация эфиров дикарбоновых кислот *по Дикману*:



3). Реакция Дильса – Альдера:

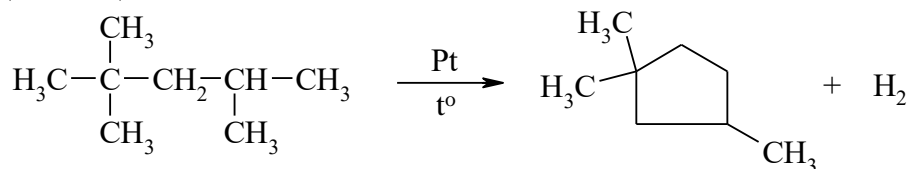


5). Гидрирование бензола и его производных:

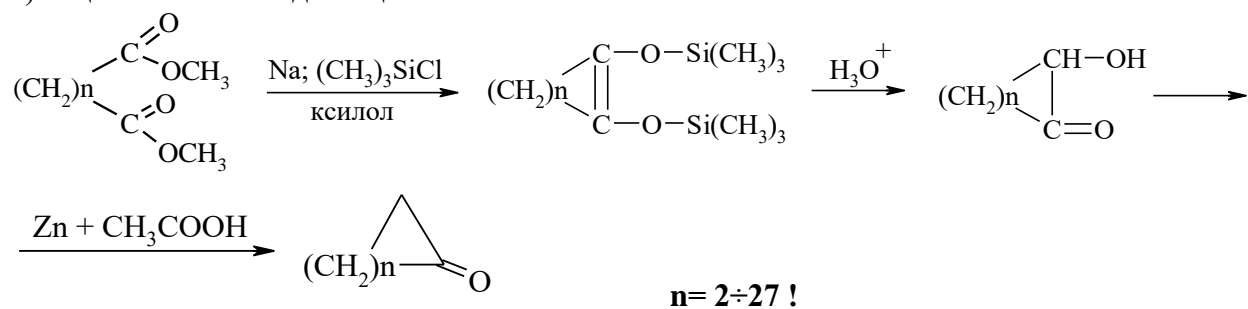


5). Из малонового эфира и дигалогеналканов.

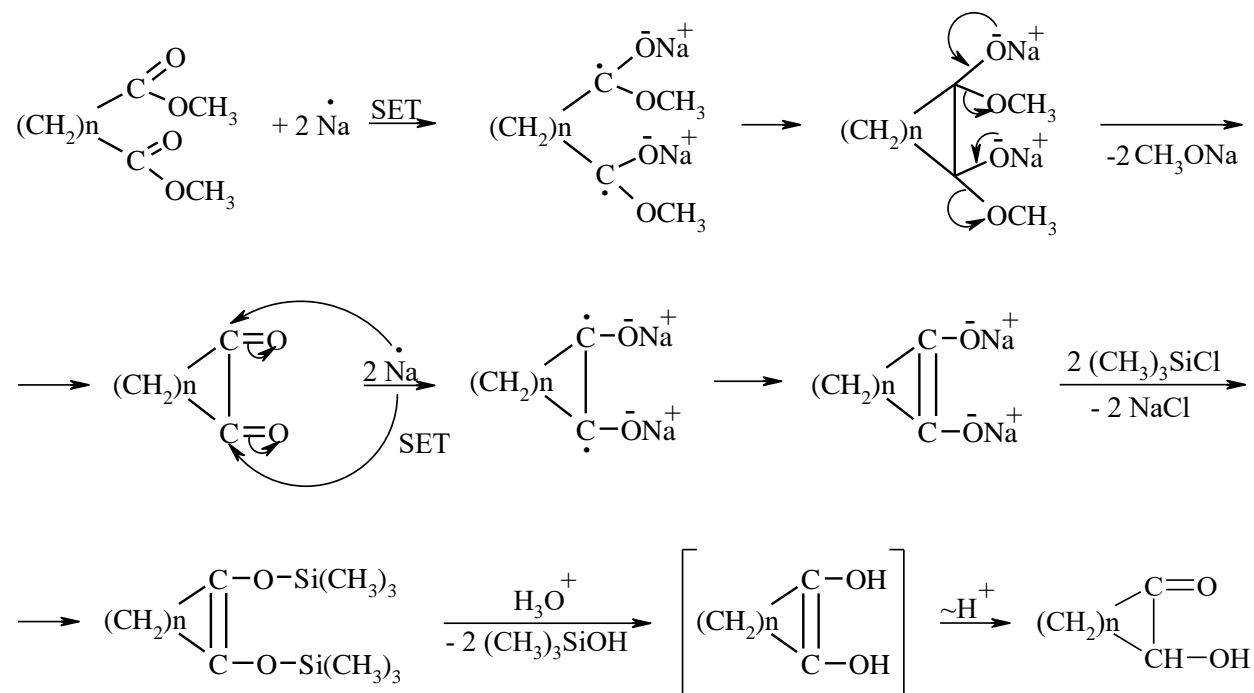
6). Дегидроциклизация алканов:



7). Ацилоиновая конденсация:



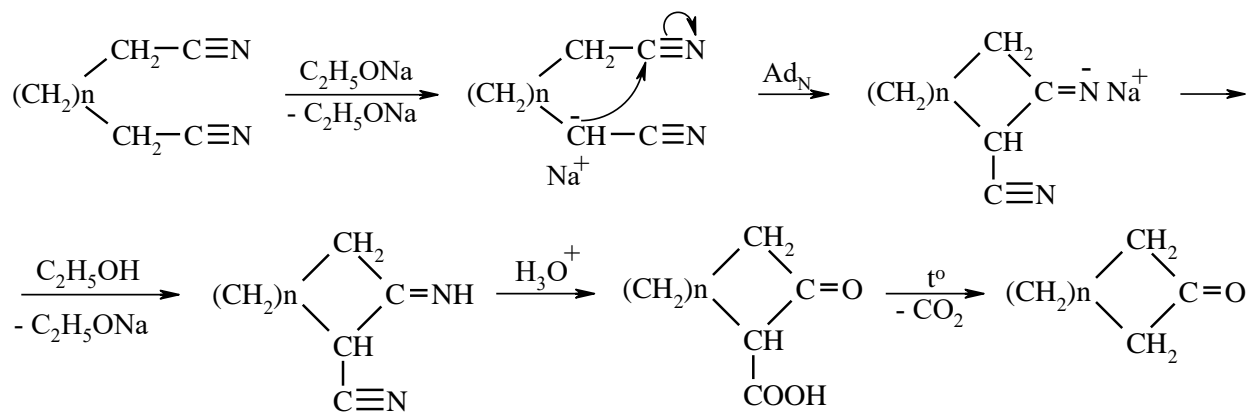
Механизм:



III. Средние циклы и макроциклы

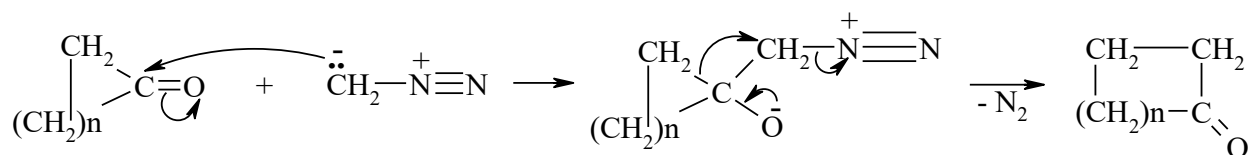
1). Ацилоиновая конденсация;

2). Внутримолекулярная циклизация динитрилов *по Торпу*:



$n = 2 \div 5, > 11$ (при $n = 6 \div 10$ выходы очень низкие).

3). Взаимодействие циклоалканонеров с диазометаном:



$n = 1, 2, 4, 5$ (циклогексанон [$n = 3$] получить нельзя).

Если в качестве катализатора использовать $\text{BF}_3 + \text{LiCl}$, то $n = 6 \div 12$.

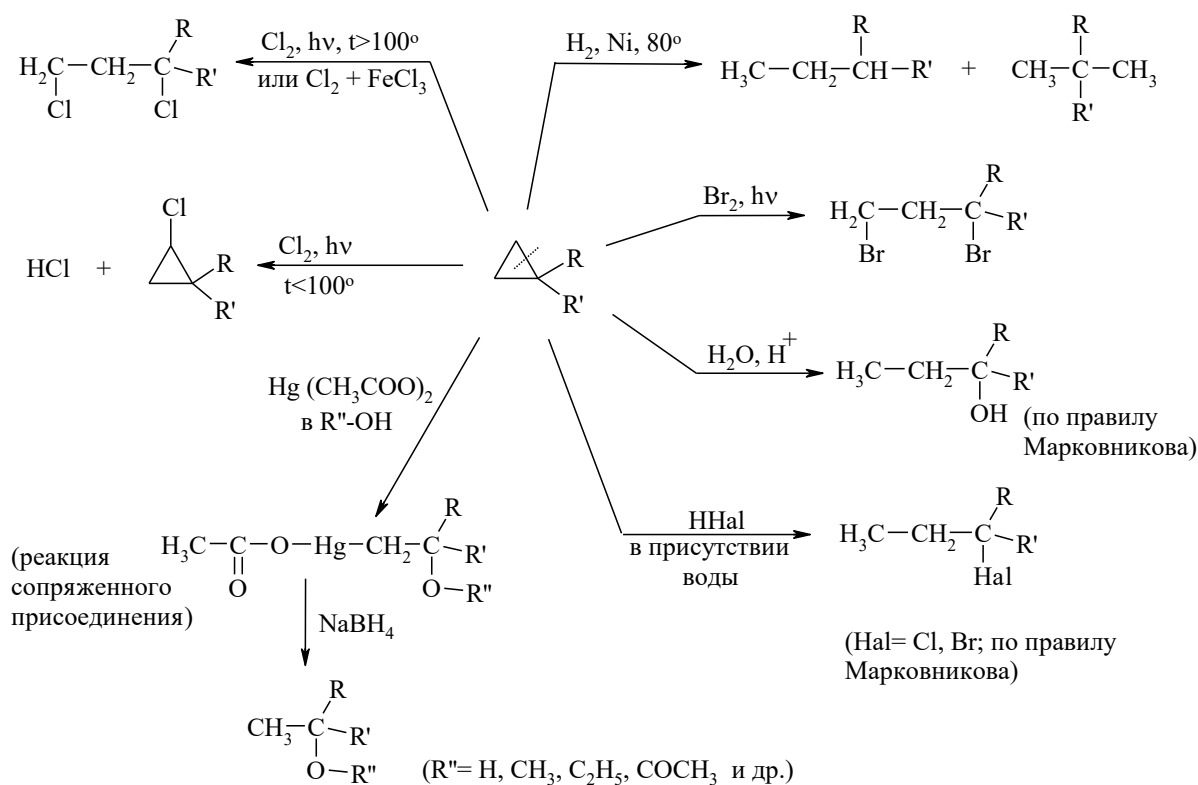
Физические свойства

$\text{C}_3 - \text{C}_4$ - газы; $\text{C}_5 - \text{C}_{11}$ - жидкости, начиная с C_{12} - твёрдые вещества; $\rho < 1$, плохо растворимы в воде, хорошо растворимы в неполярных растворителях; температуры плавления, кипения и плотность больше, чем у соответствующих алканов.

Химические свойства

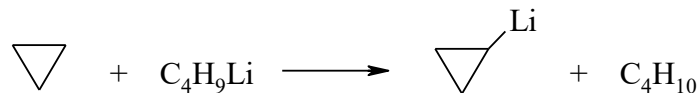
I. Свойства циклопропанов

Из-за высокой напряжённости циклопропан легко вступает в реакции присоединения с раскрытием цикла (хотя и труднее алкенов). Другие циклоалканы обычно подвергаются реакциям замещения (S_R) с сохранением цикла (за исключением гидрирования). Все циклоалканы, включая циклопропан, устойчивы к O_3 и KMnO_4 .

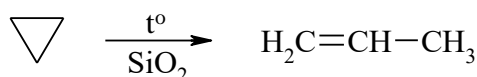


Чаще всего разрываются C-C-связи между наиболее и наименее замещёнными атомами углерода.

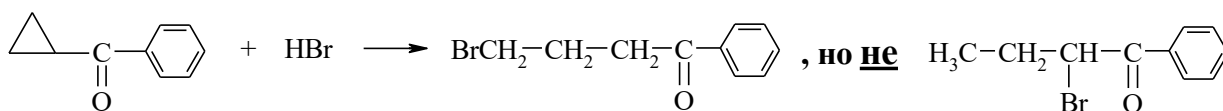
Циклопропаны более сильные C-H-кислоты, чем алканы:



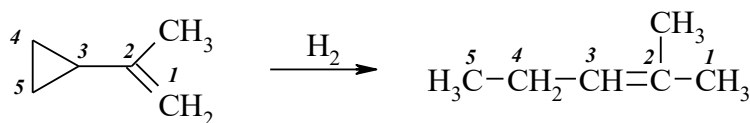
При нагревании в присутствии силикагеля циклопропаны изомеризуются в алкены:



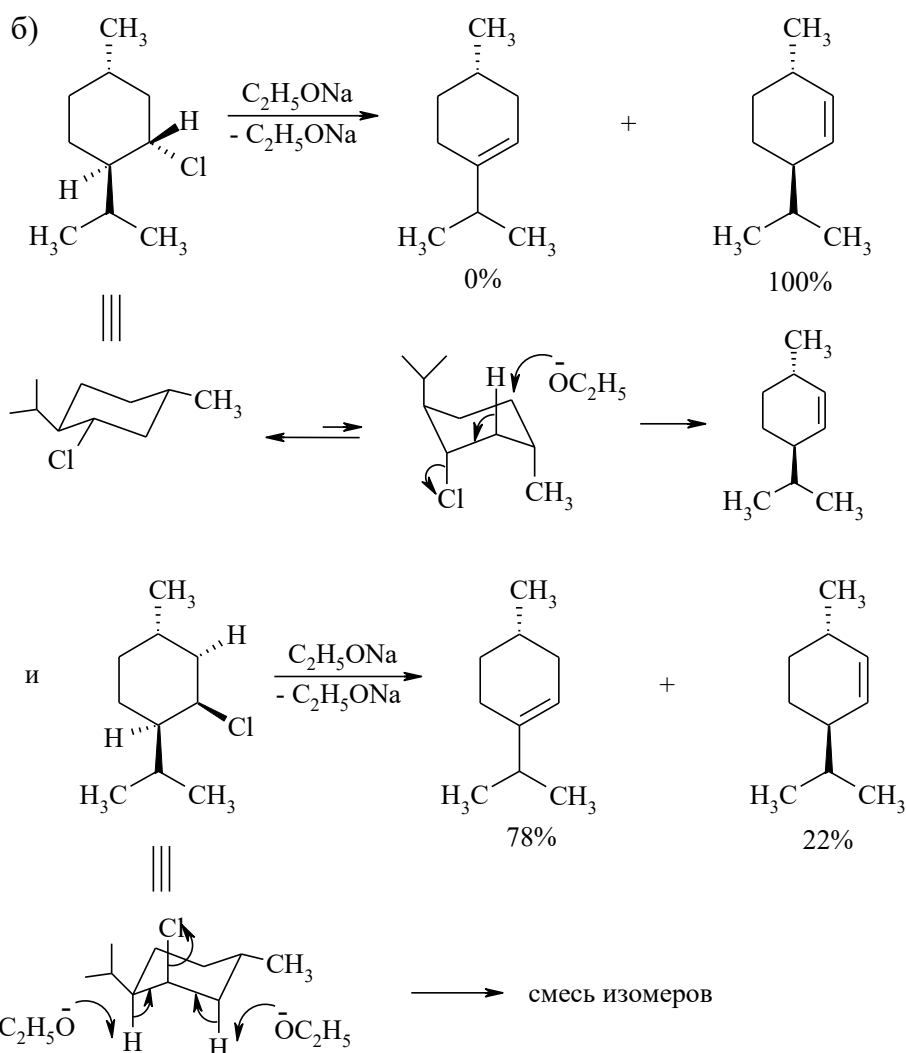
Если циклопропановый цикл находится в сопряжении с C=O группой, то присоединение HHal идёт против правила Марковникова:



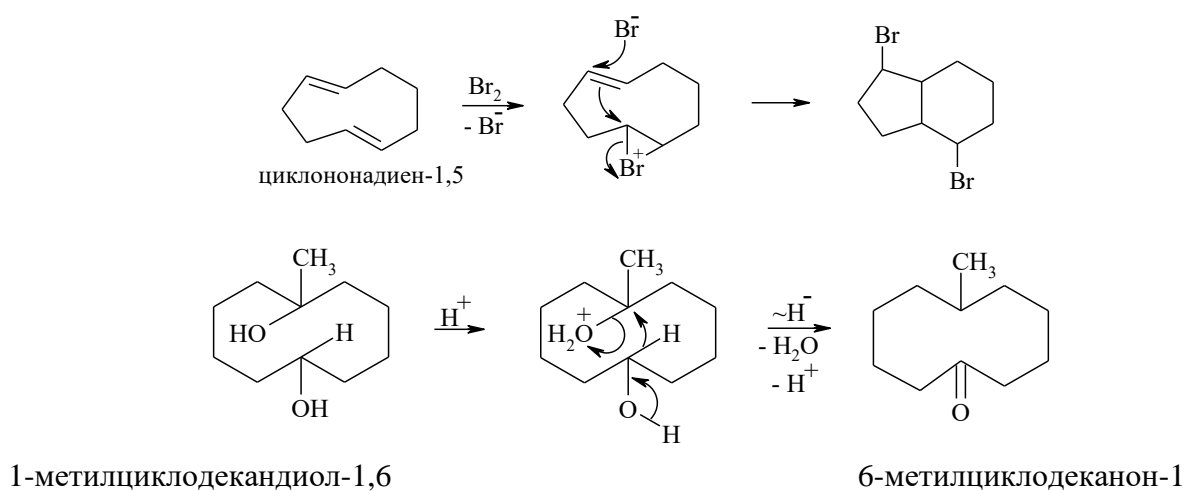
Гидрирование винилциклопропанов вследствие сопряжения протекает как 1,5-присоединение:



II. Свойства циклов с бóльшим числом атомов углерода



В случае средних циклов часто протекают **трансаннулярные реакции**, которые осуществляются с участием пространственно сближенных атомов, находящихся на противоположных сторонах цикла:

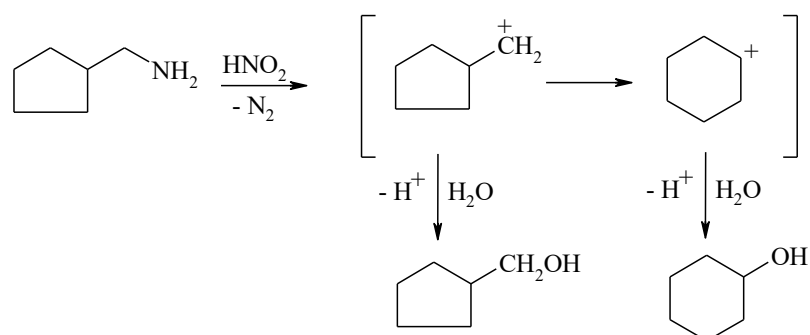
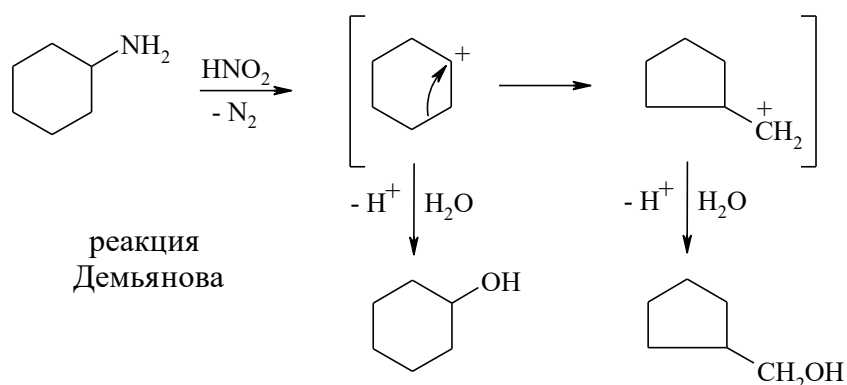


III. Реакции, сопровождающиеся расширением и сужением цикла

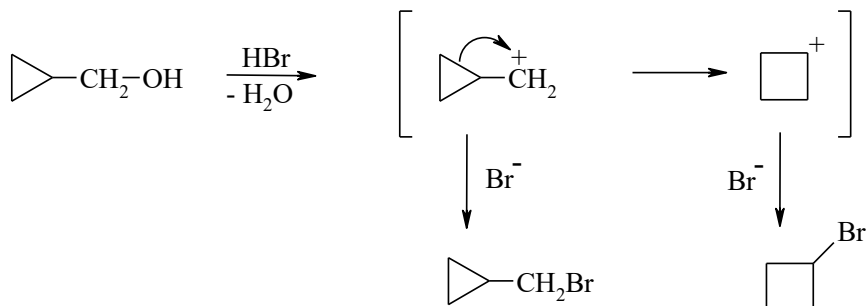
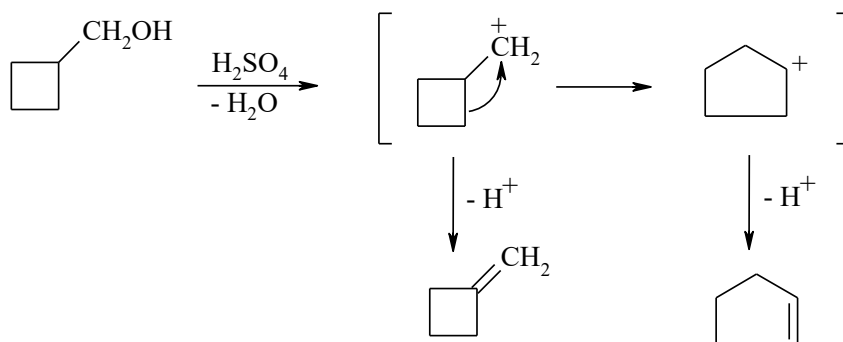
Перестройка циклов происходит тогда, когда в реагирующей молекуле возникает карбокатионный центр. При этом, когда он локализуется на эндоциклическом атоме

углерода, происходит сужение цикла, а когда на атоме углерода, соседнем с циклом – его расширение.

Сужение обычно наблюдается для $C_4 \rightarrow C_3$ и $C_6 \rightarrow C_5$, $C_5 \rightarrow C_4$ (редко, например, в перегруппировке Фаворского), а расширение для всех.

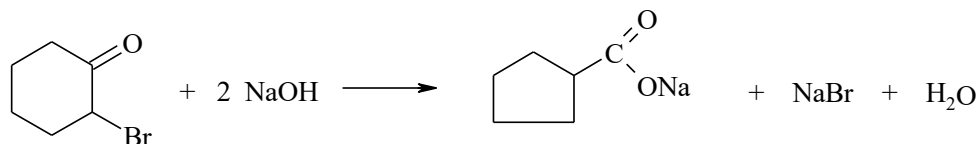


Аналогично:

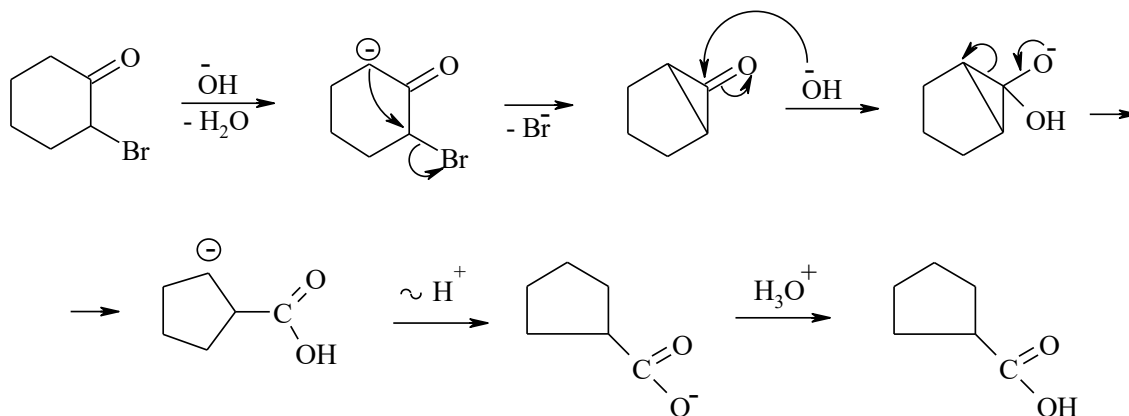


Сужение циклов происходит и при перегруппировке Фаворского. **Перегруппировка Фаворского** – превращение циклических α -галогенкетон под

действием щёлочей в циклоалканкарбоновые кислоты с меньшим на одно углеродное звено циклом:

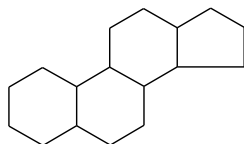


Механизм:

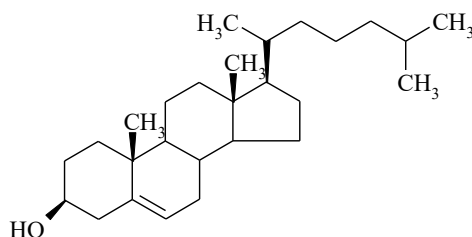


Отдельные представители циклоалканов

1). *Стероиды* – содержат фрагмент цикlopentanопергидрофенантрена:

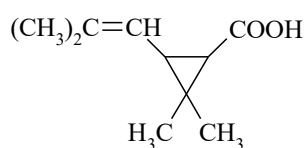


например, холестерин

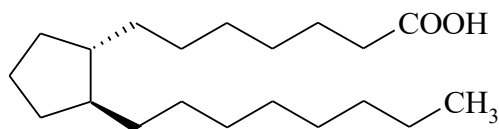


половые гормоны (эстрон, тестостерон), сердечные гликозиды.

2). *Пиретрины* – природные инсектициды, производные хризантемовой кислоты:

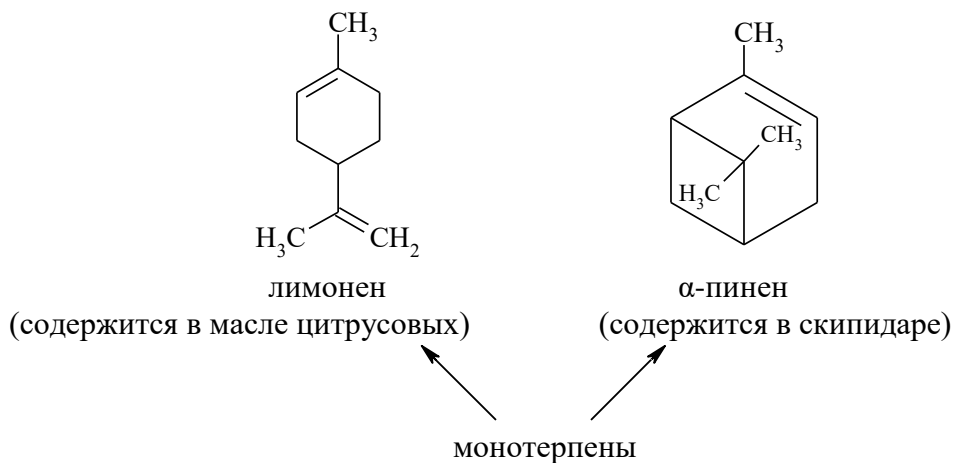


3). *Простагландины* – производные протановой кислоты:



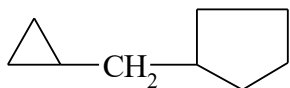
Действуют на половую систему, стимулируют роды, прекращают беременность и др.

4). Ряд **терпенов** имеют циклическое строение:

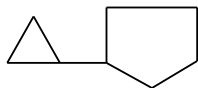


Полициклические соединения

1). **Изолированные:**

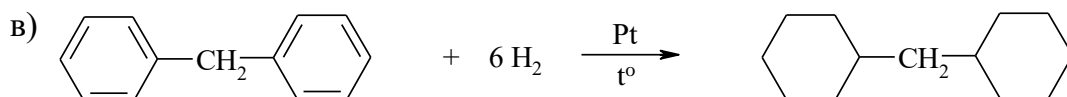
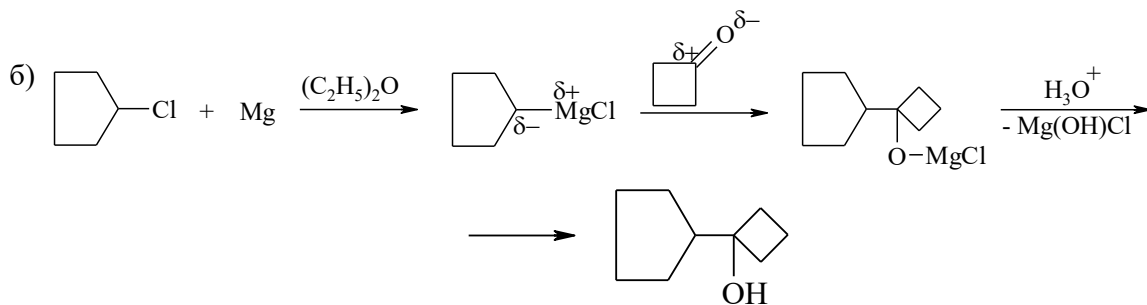
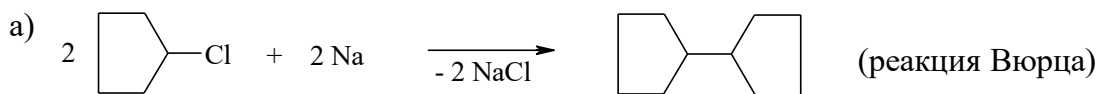


циклопропилциклопентилметан

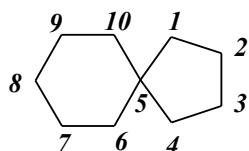


циклопропилциклопентан

Получение:

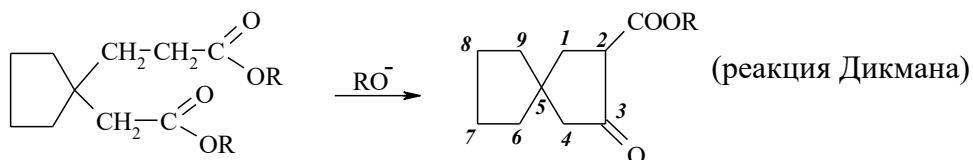


2). Циклы с одним общим атомом углерода (спиросоединения):



Приставка «спиро» соединяется с названием нормального алкана с тем же числом атомов углерода. В квадратных скобках в порядке возрастания ставят числа, указывая число атомов в каждом цикле. Нумерацию ведут так, чтобы общий атом углерода имел меньший номер.

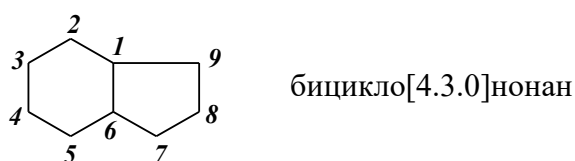
спиро[4.5]декан



алкил-3-оксоспиро[4.4]-нонан-2-карбоксилат

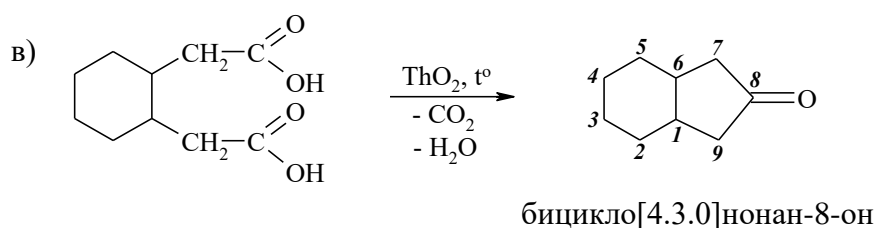
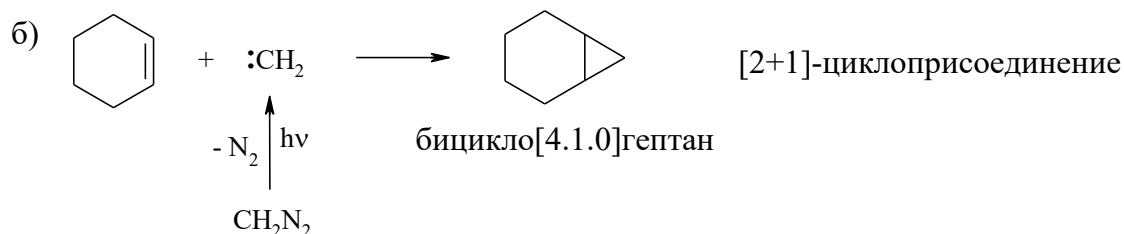
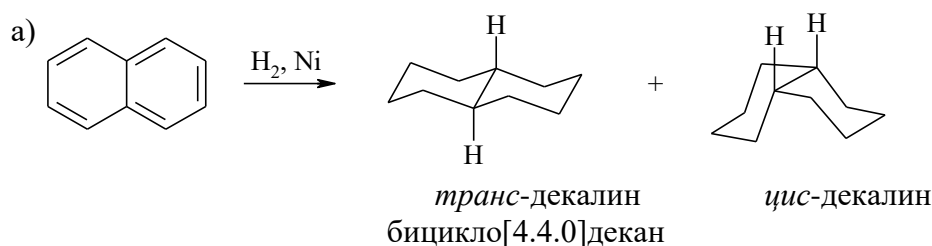
3). Циклы с двумя общими соседними атомами углерода (конденсированные циклические системы)

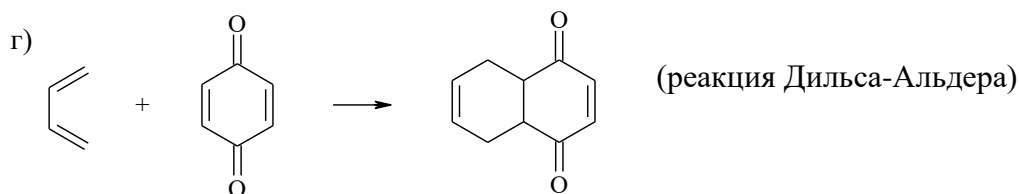
Приставка «бицикло» прибавляется к названию алкана с тем же числом атомов углерода. В квадратных скобках в порядке уменьшения ставят число атомов в каждом цикле. Нумерацию ведут с самого большого цикла.



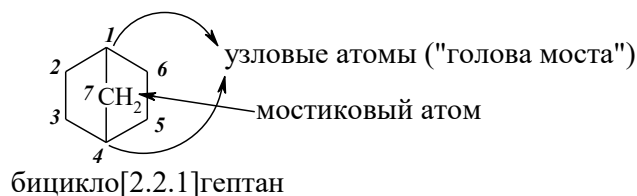
бицикло[4.3.0]нонан

Получение:

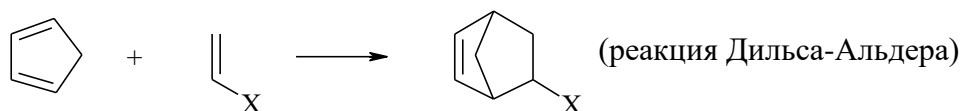




4). **Циклы с числом общих атомов углерода в цикле больше двух (мостиковые циклические системы):**



Приставка «бицикло» прибавляется к названию алкана с тем же числом атомов углерода. В квадратных скобках в порядке уменьшения ставят число атомов углерода в каждом цикле. Нумерацию ведут с самого большого цикла, а мостиковые атомы нумеруют последними.



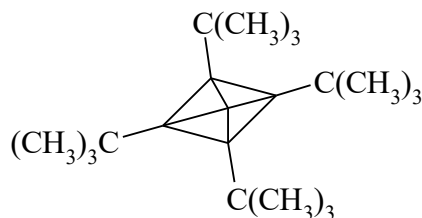
5). **Каркасные соединения (полиэдрические):**



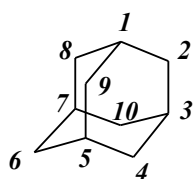
кубан



призман

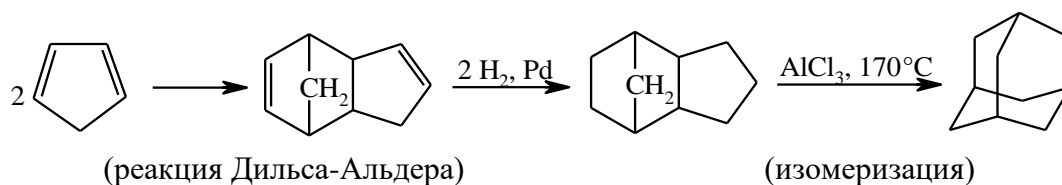


тетра-*трет*-бутилтетраэдран



адамантан (содержится в нефти, но очень мало)

Получение:



Адамантан содержит три циклогексановых кольца в конформации кресла, свободен от напряжений, структура является фрагментом кристаллической решётки алмаза.