

Циклические углеводороды

ЦИКЛИЧЕСКИЕ

ЦИКЛ СОСТОИТ ТОЛЬКО ИЗ
АТОМОВ **C**

ЦИКЛ СОСТОИТ ИЗ
АТОМОВ **C** и атомов
других элементов:
N, O, S и др.

КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ

**АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ
(АЛИФАТИЧЕСКИЕ)**

НАСЫЩЕННЫЕ

НЕНАСЫЩЕННЫЕ

АРОМАТИЧЕСКИЕ

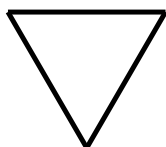
АЛИФАТИЧЕСКИЕ циклические УГЛЕВОДОРОДЫ (Циклоалканы)

- Общая формула

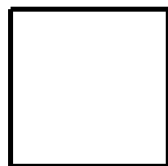


Классификация:

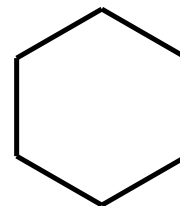
- 1) По числу атомов углерода в цикле:
3, 4, 5 и т.д.



циклопропан

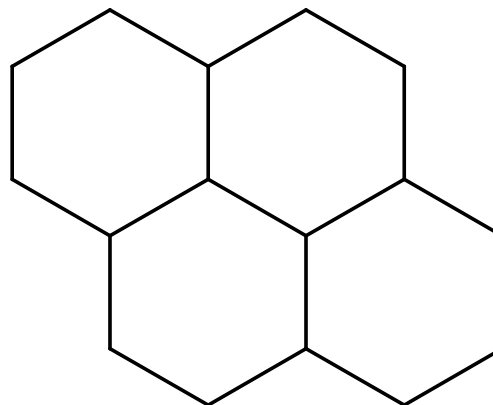
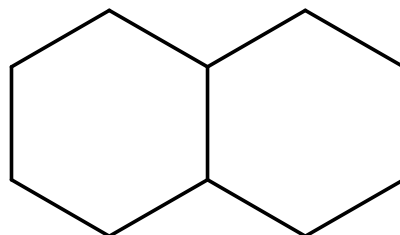
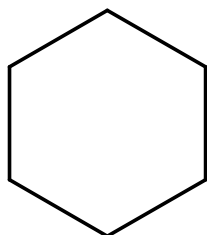


циклобутан



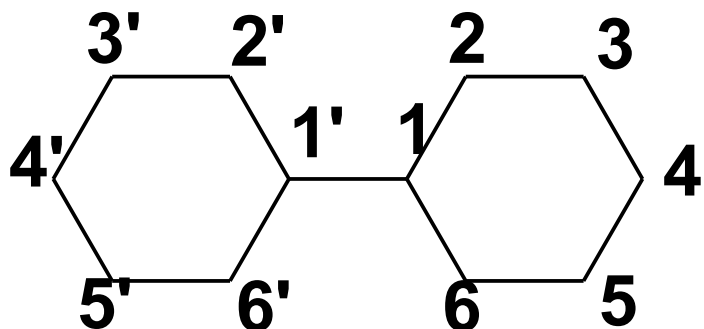
циклогексан

- 2) По количеству циклов: моно-, би-, три- и полициклические

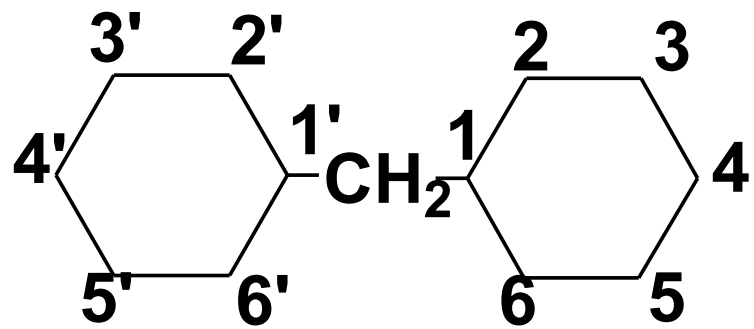


3) по наличию общих атомов в циклах :

а) с изолированными циклами:

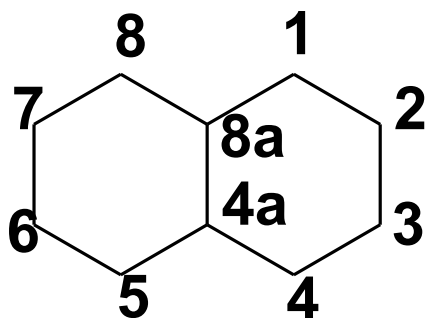


бициклогексил

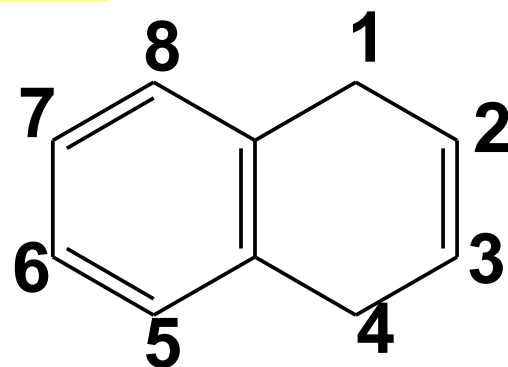


бициклогексилметан

б) КОНДЕНСИРОВАННЫЕ

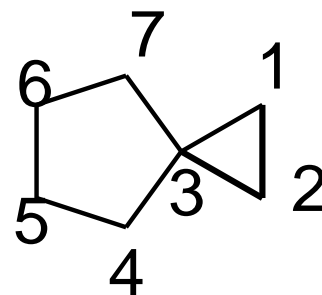


**декагидронафталин
пергидронафталин**

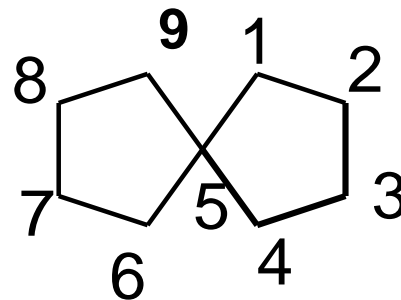


1, 4-дигидронафталин

Бициклические углеводороды следует различать по способу **соединения (аннелирования)** циклов. Если два цикла имеют лишь один общий атом углерода, соединения называют **спироциклическими**. Названия таких бициклов образуют, добавляя приставку «спиро» к названию соответствующему гомолога алкана. После приставки в квадратных скобках указывают две цифры, обозначающие число атомов углерода, расположенных по каждую сторону от узлового С-атома. Нумерацию атомов начинают с меньшего цикла, последним номером обозначают узловой атом.



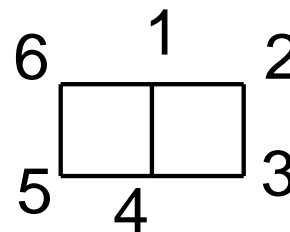
спиро[2.4]гептан



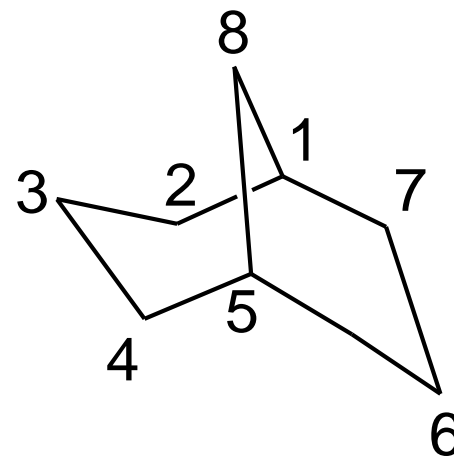
спиро[4.4]нонан

В другом способе аннелирования циклы имеют два общих атома углерода. Это – так называемые **МОСТИКОВЫЕ ЦИКЛОАЛКАНЫ**.

Названия таких соединений начинается с указания количества циклов приставками бицикло-, трицикло-, затем указываются три цифры, обозначающие число углеродных атомов каждого мостика, связанного с узловыми атомами. В конце пишется название соответствующего алкана. Нумеруют атомы, начиная с одного узлового и передвигаясь по большему (главному) циклу к другому узловому С-атому. Иногда указывают дополнительные координаты мостика.



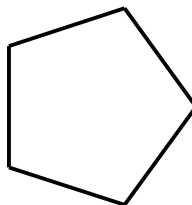
бицикло[2.2.0]гексан



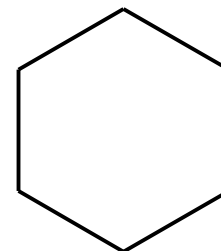
бицикло[3.2.1]октан

**4) По степени ненасыщенности :
цикл содержит
одну, две или три двойных связи**

а) насыщенные

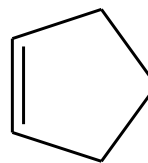


циклопентан

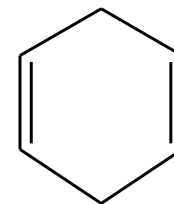


циклогексан

б) ненасыщенные

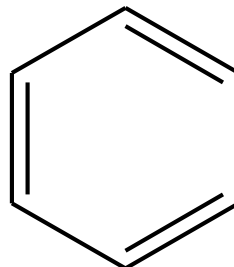


циклопентен



циклогексадиен-1,4

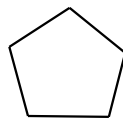
в) ароматические



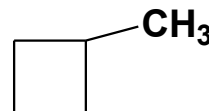
бензол

Для циклопарафинов, начиная с C_4H_8 , характерны некоторые виды структурной **изомерии**, связанные:

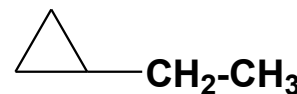
1) с числом углеродных атомов в кольце – например, (этилциклопропан), (метилциклобутан);



циклопентан

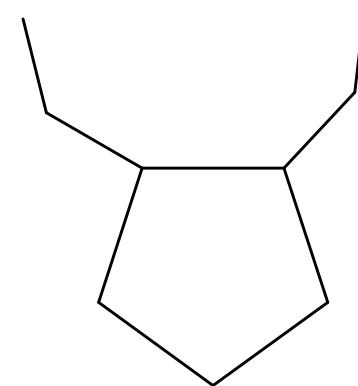
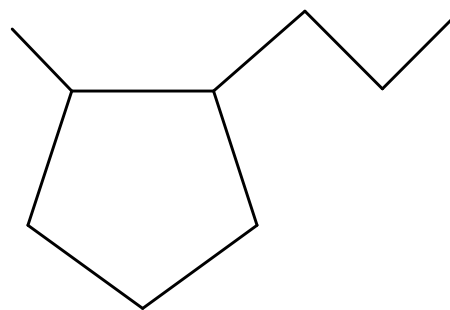


метилциклобутан

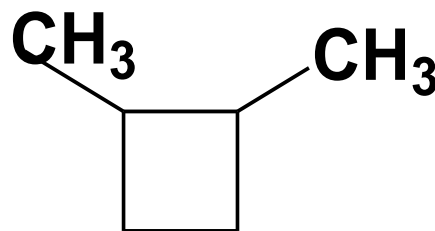
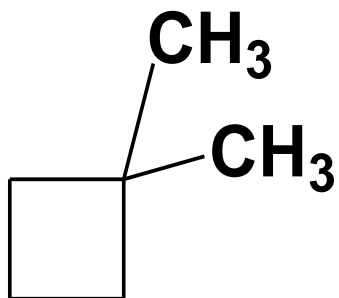


этилциклопропан

2) с числом углеродных атомов в заместителях – (1-метил-2-пропилциклопентан), (1,2-диэтилциклопентан)



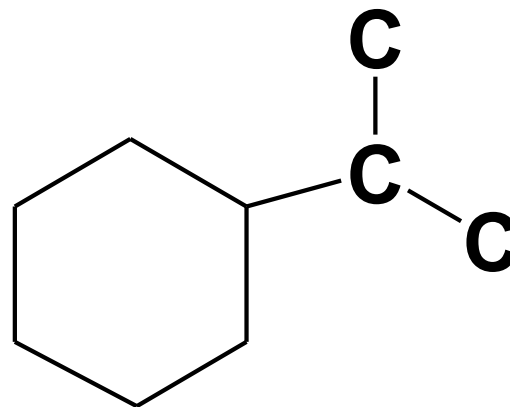
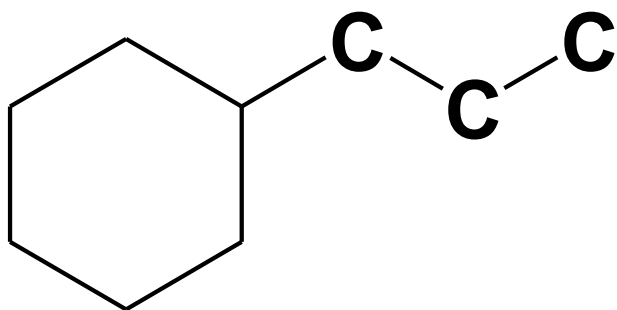
3) с положением заместителя в кольце – (1,1-диметилциклобутан), (1,2-диметилциклобутан)



1,1-диметилциклобутан 1,2-диметилциклобутан

.

4) Изомерией в боковой цепи:



пропилциклогексан изопропилциклогексан

**Для циклоалканов характерна также межклассовая
изомерия с алкенами**

Пространственная изомерия:

При наличии двух заместителей в кольце у разных углеродных атомов возможна геометрическая цис-транс-изомерия:

цис, транс – **изомерия** - расположение боковых цепей по одну (*цис*-), или по разные (*транс*-) стороны от плоскости цикла

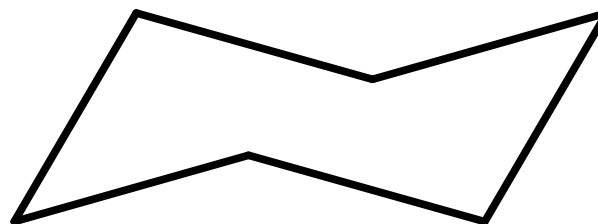
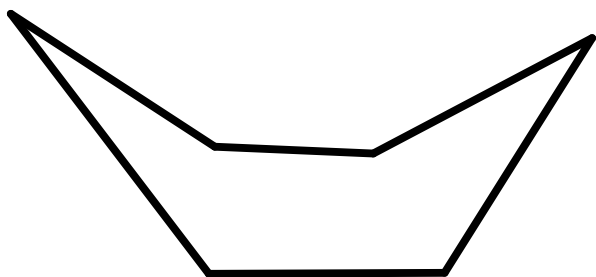


цис-1,2-
диметилциклопропан



транс-1,2-
диметилциклопропан

конформационная – для неплоских циклов: циклобутан и выше

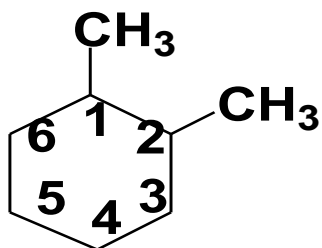


Начиная с C_5H_{10} , - оптическая изомерия. Оптическая изомерия проявляется в том случае, если молекула не имеет плоскости симметрии.

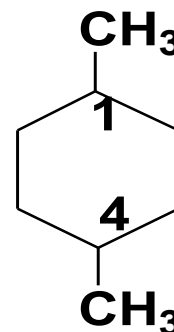
Моноциклические алканы

Номенклатура

- Систематическая ИЮПАК: приставка цикло-

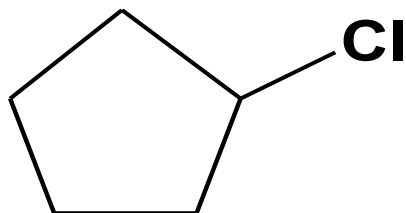


1,2-диметилциклогексан

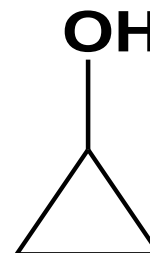


1,4-диметилциклогексан

Рациональная



циклопентилхлорид

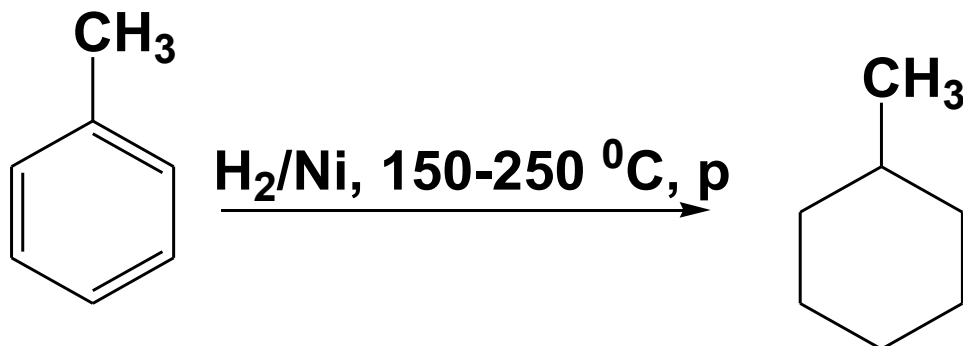
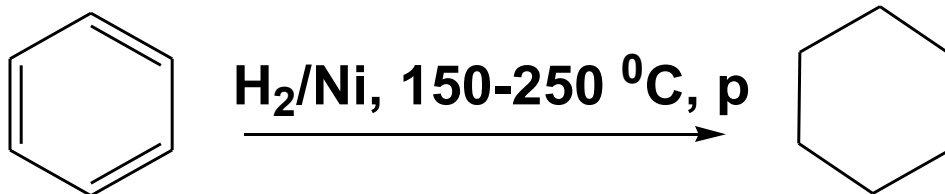


циклопропиловый спирт

Способы получения:

Циклоалканы содержатся в значительных количествах в нефтях некоторых месторождений (отсюда произошло одно из их названий – *нафтенy*). При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы C_5H_{10} – C_7H_{14}

1) Гидрирование ароматических соединений (используют бензол и его гомологи)

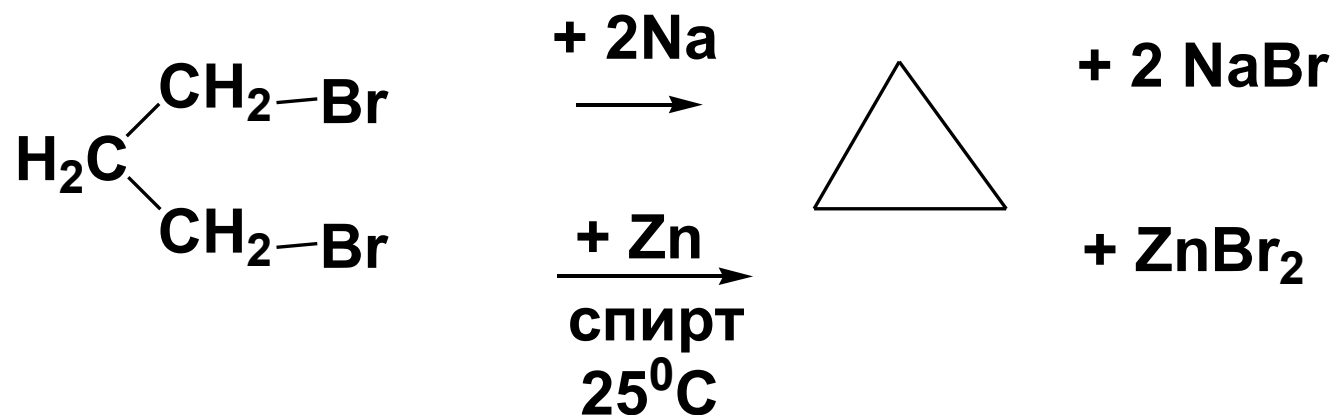


метилбензол

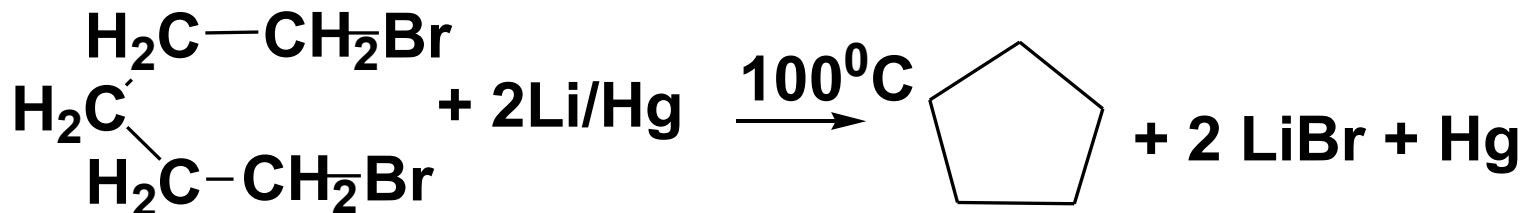
метилциклогексан

2) Дегалогенирование дигалогеналканов

3-членные циклы получают:



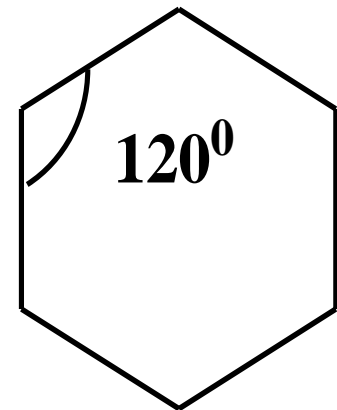
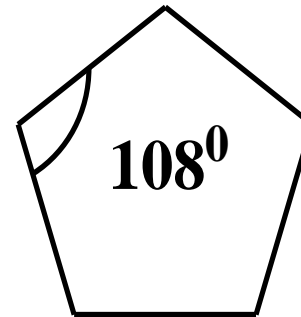
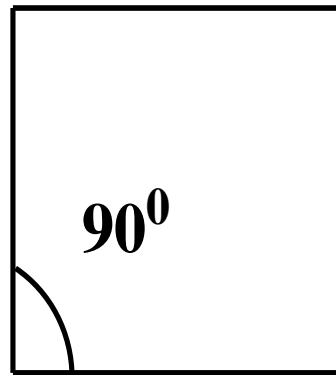
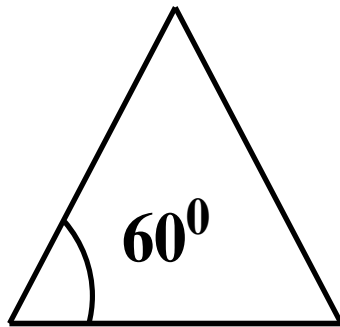
4- и 5-членные циклы получают:



Особенности пространственного строения.

Устойчивость циклов:

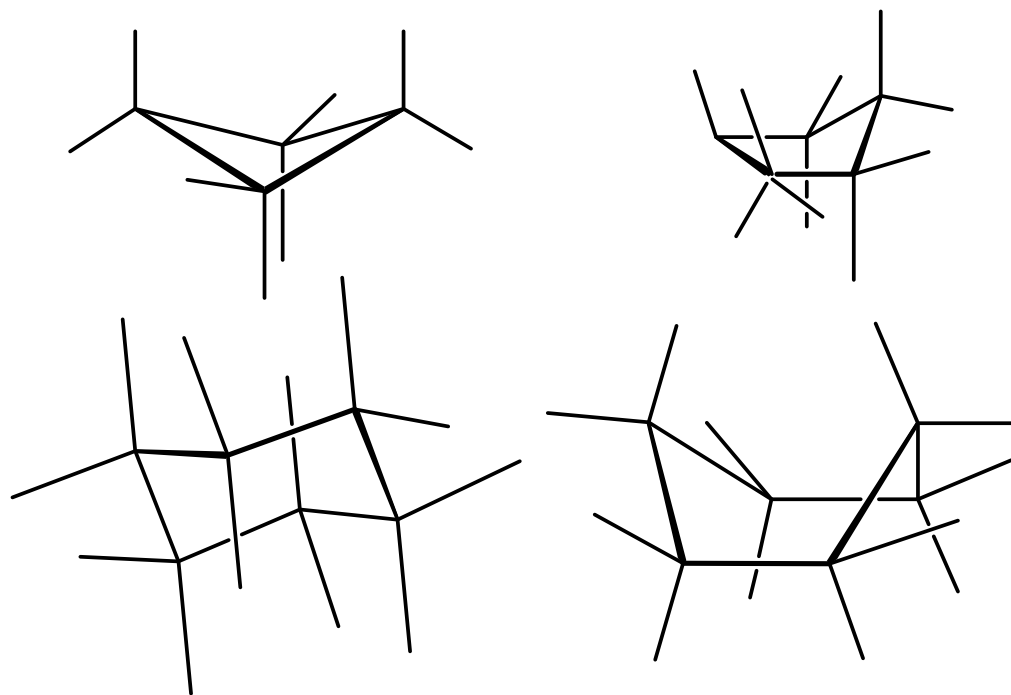
- 1) *Байеровское* напряжение как результат отклонение от угла 109°



Для циклопропана межъядерные углы составляют 60° , для циклобутана – 90° , а в циклопентане – 108° . Нормальный валентный угол для атома С – $109,5^\circ$. Поэтому при расположении в этих соединениях всех атомов углерода в одной плоскости уменьшение валентных углов составляет в циклопропане – $49,5^\circ$, в циклобутане – $19,5^\circ$, в циклопентане – $1,5^\circ$.

Чем больше отклонение валентного угла от нормального, тем более напряжены и, следовательно, непрочны циклы. Однако в отличие от циклопропана циклобутан и циклопентан имеют неплоские циклы. Один из атомов углерода непрерывно выходит из плоскости.

Циклобутан существует в виде неплоских «сложенных» конформаций. **Циклопентан** характеризуется конформацией «конверт», **циклогексан** – конформации кресла или ванны. Таким образом, обсуждаемые циклы находятся в колебательном движении, приводящем к уменьшению «заслоненности» атомов водорода у соседних углеродных атомов и снижению напряжения.



Физические свойства

- **Физические свойства** циклоалканов закономерно изменяются с ростом их молекулярной массы. При нормальных условиях циклопропан и циклобутан – газы, циклоалканы C_5H_{10} – $C_{16}H_{32}$ – жидкости, начиная с $C_{17}H_{34}$, – твердые вещества. Температуры кипения циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов. Это связано с более плотной упаковкой и более сильными межмолекулярными взаимодействиями циклических структур.

Химические свойства циклоалканов

Химические свойства циклоалканов сильно зависят от размера цикла, определяющего его устойчивость.

Трех- и четырехчленные циклы (*малые циклы*), являясь насыщенными, тем не менее, резко отличаются от всех остальных предельных углеводородов. Валентные углы в циклопропане и циклобутане значительно меньше нормального тетраэдрического и это приводит к большой напряженности таких циклов и их стремлению к раскрытию под действием реагентов.

Химические свойства циклоалканов

Поэтому циклопропан, циклобутан и их производные вступают в **реакции присоединения**, проявляя характер **ненасыщенных соединений**. Легкость реакций присоединения уменьшается с уменьшением напряженности цикла в ряду:

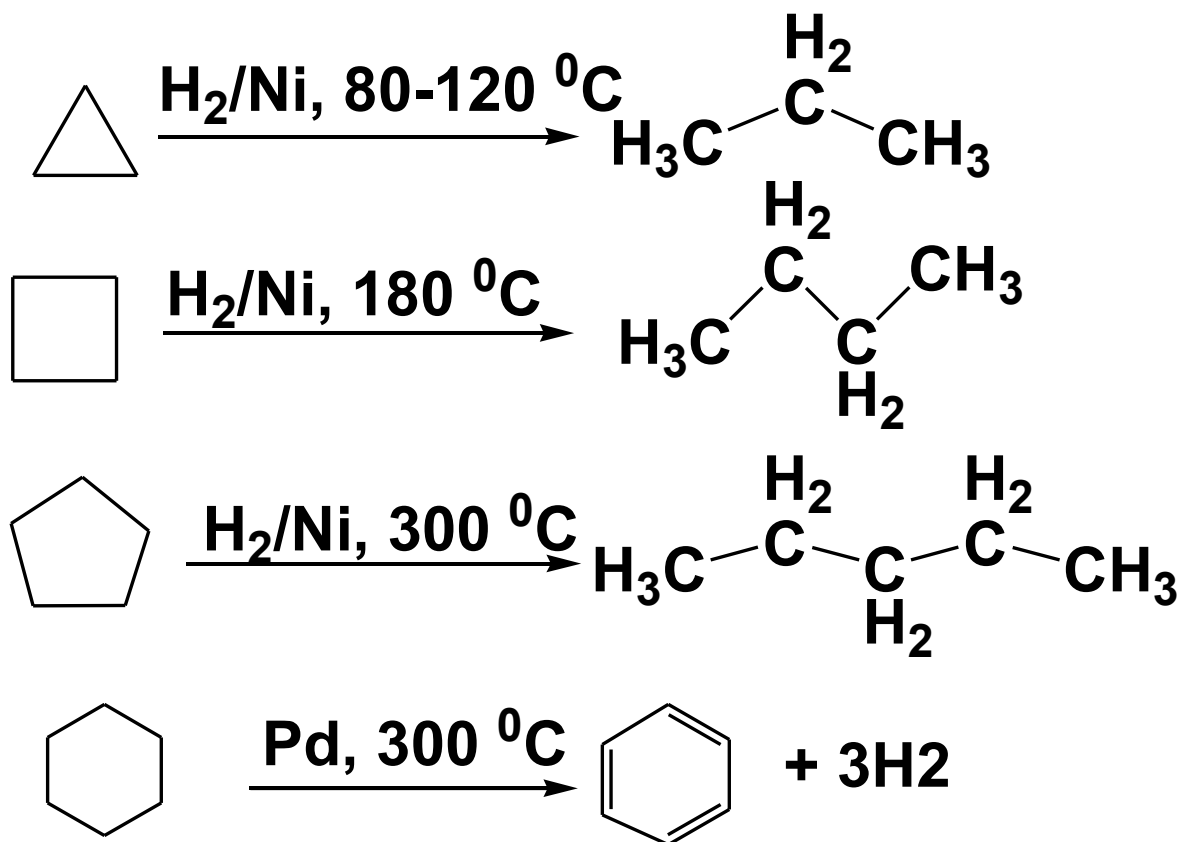
циклопропан > циклобутан >> циклопентан.

В других циклах (начиная с C_5) угловое напряжение снимается благодаря неплоскому строению молекул. Наиболее устойчивыми являются 6-членные циклы, в которых отсутствуют угловое и другие виды напряжения.

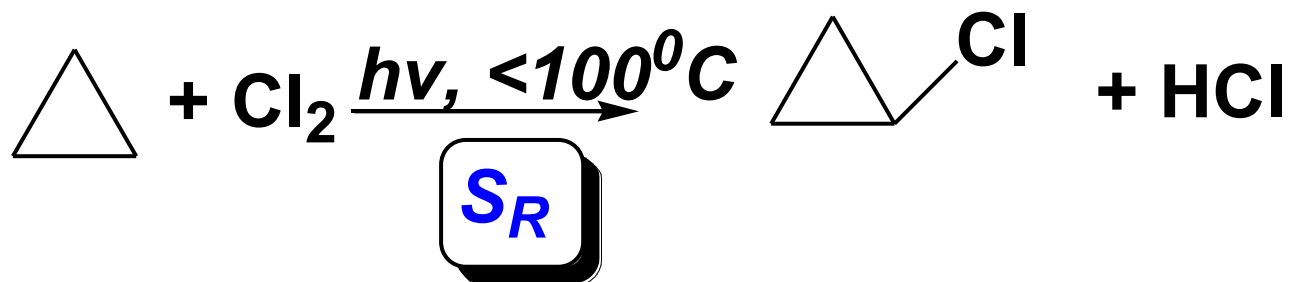
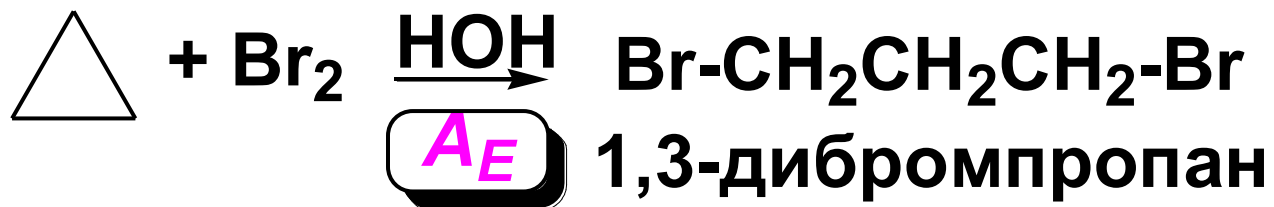
Поэтому для циклоалканов (C_5 и выше) вследствие их устойчивости характерны реакции, в которых сохраняется циклическая структура, т.е. *реакции замещения*.

Химические свойства циклоалканов

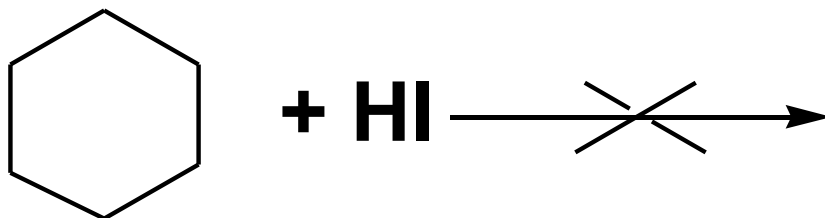
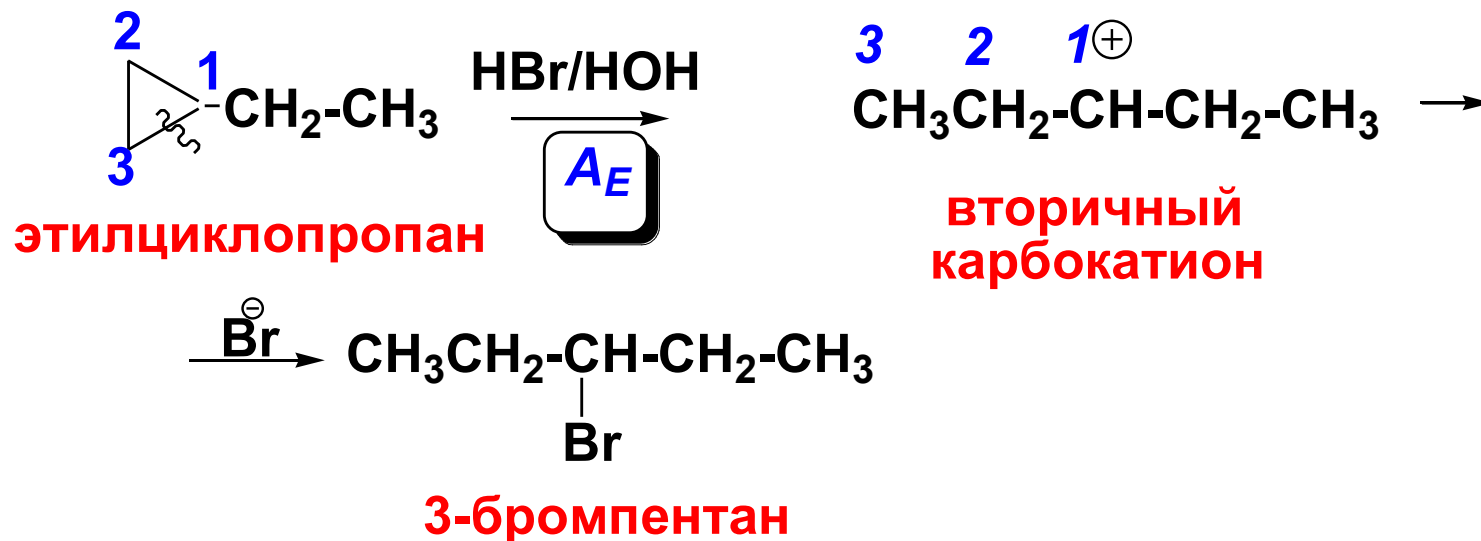
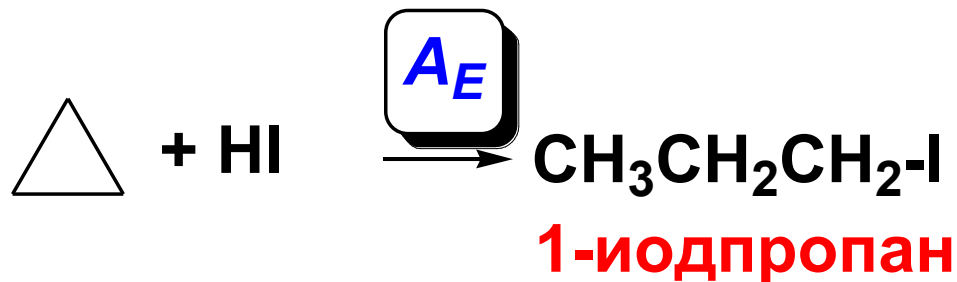
1. Присоединение водорода и дегидрирование



2. Галогенирование (A_E и S_R)

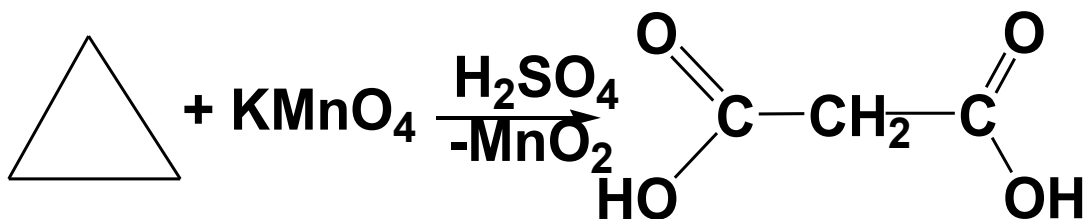


3. Присоединение галогеноводородов (идет по правилу Марковникова)

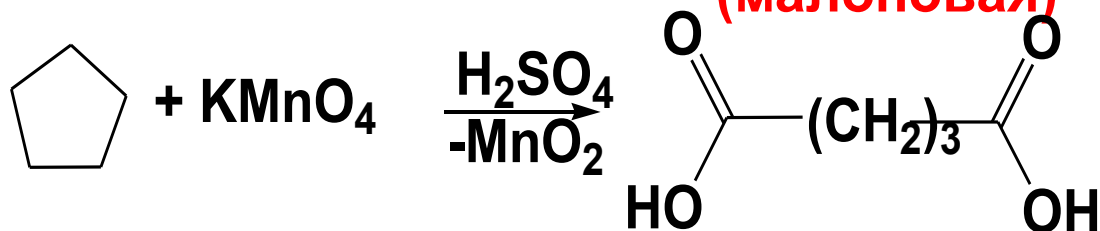


4. Мягкое окисление – реакция Вагнера (идет только с 3-членными циклами)

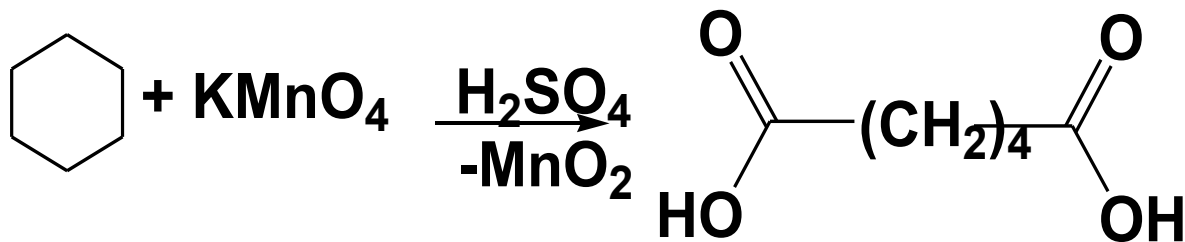
5. Жесткое окисление



пропандиовая кислота
(малоновая)



пентандиовая кислота
(глутаровая)



гександиовая кислота
(адипиновая)

Применение

Наибольшее практическое значение имеют циклогексан, этилциклогексан. Циклогексан используется для получения циклогексанола, циклогексанона, адипиновой кислоты, капролактама, а также в качестве растворителя. Циклопропан используется в медицинской практике в качестве ингаляционного анестезирующего средства.