

Лекция 1. Классификация и основные
классы органических соединений.
Карбоциклические соединения.
Циклоалканы.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



Характеристики углеводороды	Общая формула	Первый гомолог	Вид гибридизации	Вид ковалентной связи	Длина связи С-С, нм	Угол между связями	Характерный тип реакций
Алканы	C_nH_{2n+2}	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	sp^3	$\sigma_{\text{C-C}}$ $\sigma_{\text{C-H}}$	0,154	$109^\circ 28'$	Замещение, разложение (крекинг)
Циклоалканы	C_nH_{2n}	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{C} \\ & / \quad \diagdown \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{H} \\ & \diagup \quad \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	sp^3	$\sigma_{\text{C-C}}$ $\sigma_{\text{C-H}}$	0,154	C_3, C_4 меньше 109°	Присоединение
						C_5, C_6 и т.д. $\approx 109^\circ 28'$	Замещение
Алкены	C_nH_{2n}	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	sp^2	$\sigma_{\text{C-C}}$ $\sigma_{\text{C-H}}$ $\pi_{\text{C-C}}$	0,134	120°	Присоединение
Алкины	C_nH_{2n-2}	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	sp	$\sigma_{\text{C-C}}$ $\sigma_{\text{C-H}}$ $2\pi_{\text{C-C}}$	0,120	180°	Присоединение
Арены	C_nH_{2n-6}	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & - & \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H}-\text{C} & & \text{C}-\text{H} \\ & \diagup & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	sp^2	$\sigma_{\text{C-C}}, \sigma_{\text{C-H}}$ π -электронное сопряжение в цикле	0,140	120°	Замещение

Циклические углеводороды



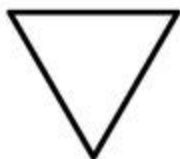
АЛИФАТИЧЕСКИЕ циклические УГЛЕВОДОРОДЫ (Циклоалканы)

- Общая формула

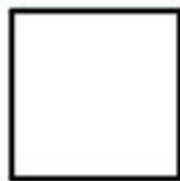


Классификация:

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



циклопропан

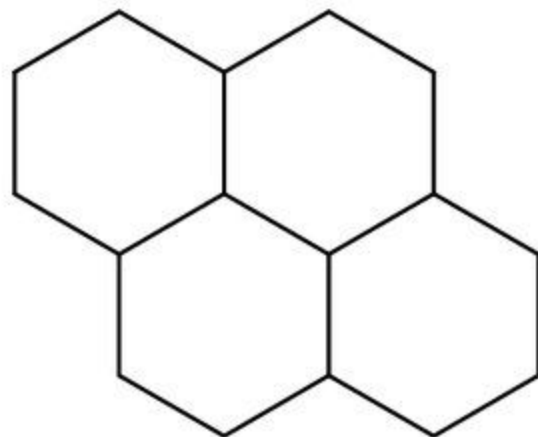
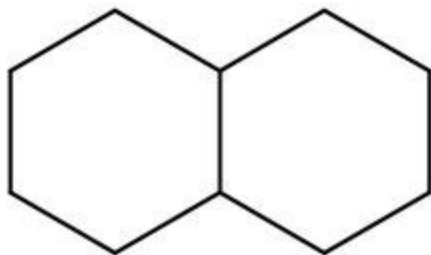


циклобутан



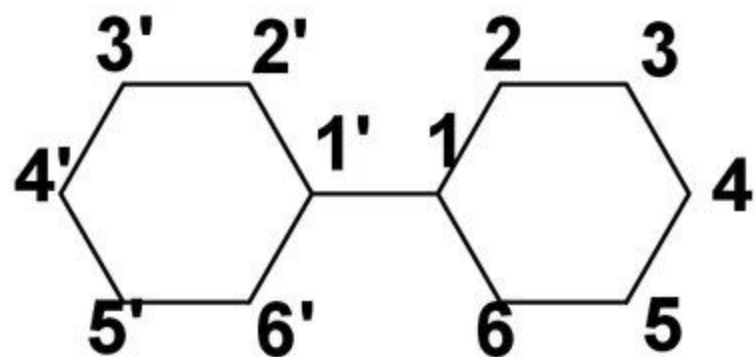
циклогексан

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

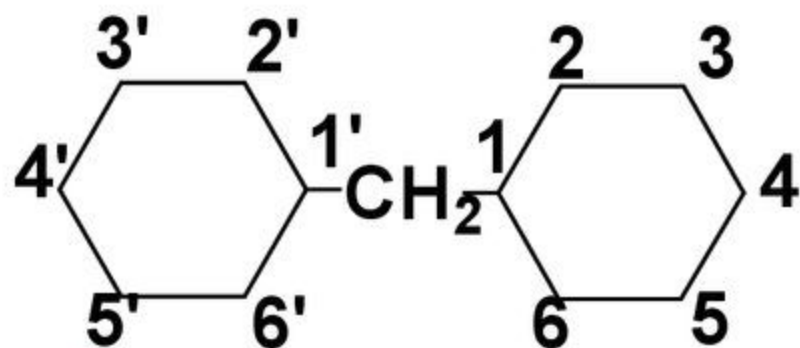


3) по наличию общих атомов в циклах :

а) с изолированными циклами:

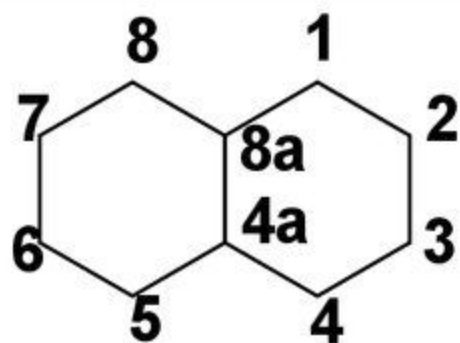


бициклогексил

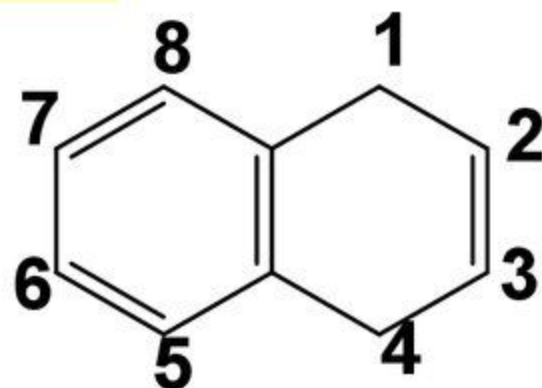


бициклогексилметан

б) КОНДЕНСИРОВАННЫЕ



**декагидронафталин
пергидронафталин**



1, 4-дигидронафталин

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

а) насыщенные



циклопентан

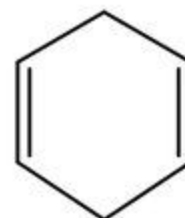


циклогексан

б) ненасыщенные



циклопентен



циклогексадиен-1,4

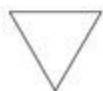
в) ароматические



бензол

Номенклатура циклоалканов

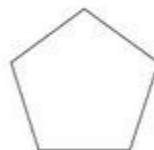
По систематической номенклатуре названия моноциклических циклоалканов образуются добавлением приставки **ЦИКЛО-** к названию алкана с тем же числом углеродных атомов



циклопропан



циклобутан

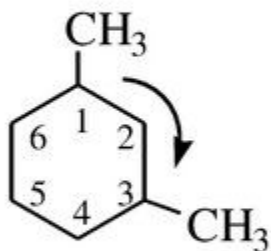


циклопентан

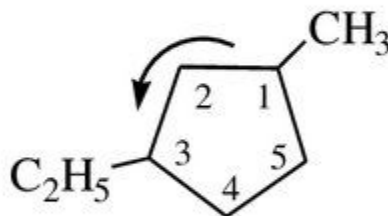


циклогексан

При наличии заместителей за главную принимается цепь углеродных атомов, образующая цикл, а положение заместителей определяется номером атома углерода цикла. Цикл нумеруется таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера



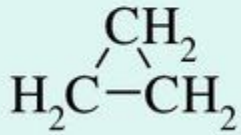
1,3-диметилциклогексан



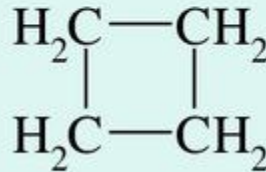
1-метил-3-этилциклопентан

ЦИКЛОАЛКАНЫ

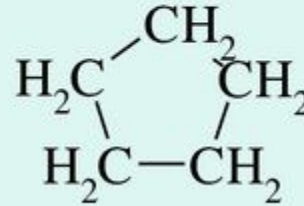
Циклоалканы - углеводороды с циклическим скелетом, содержащие атомы углерода только в sp^3 -гибридизации.



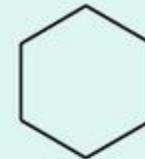
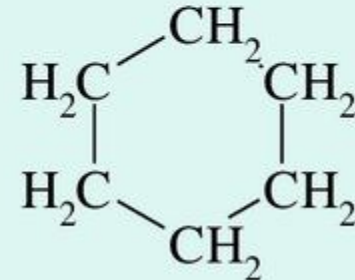
циклопропан



циклобутан



циклопентан



циклогексан

Виды изомерии:

структурная (изомерия, связанная с различной величиной цикла, различным строением и положением в цикле боковых цепей),

пространственная (геометрическая или цис-, транс-изомерия),

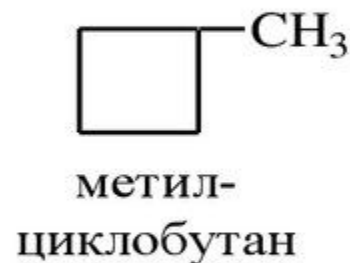
обусловленная различным расположением групп относительно плоскости кольца)

оптическая (энантиомерия).

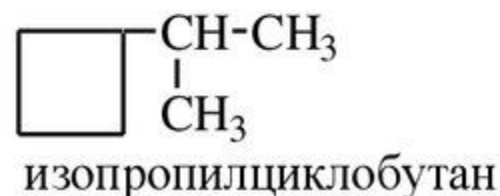
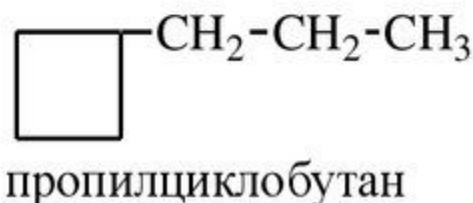
Изомерия циклоалканов

Структурная изомерия циклоалканов

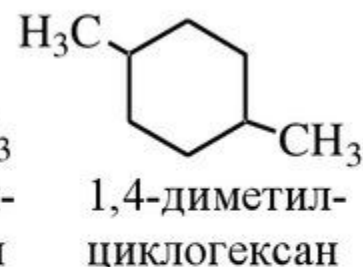
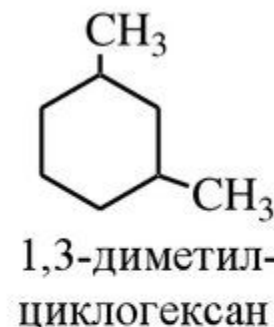
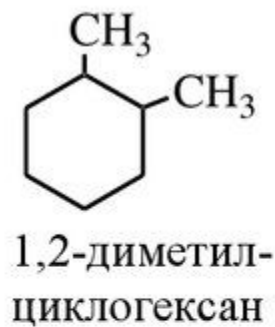
1. Величина цикла



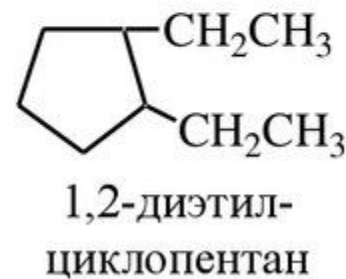
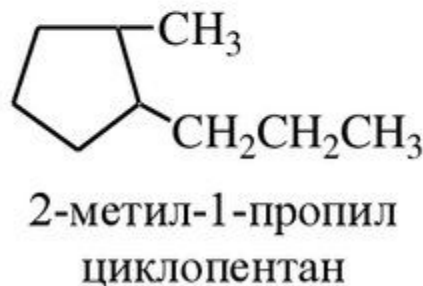
2. Строение радикала



3. Положение радикалов в цикле



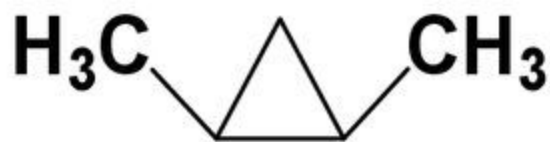
4. Величина боковых цепей



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

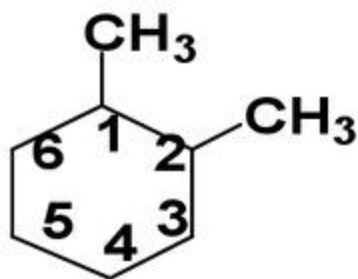


транс-1,2-
диметилциклопропан

Моноциклические алканы

Номенклатура

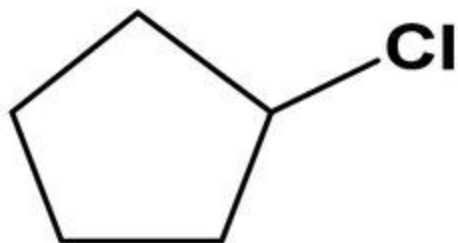
- Систематическая ИЮПАК: приставка цикло-



1,2-диметилциклогексан
Рациональная



1,4-диметилциклогексан



циклопентилхлорид

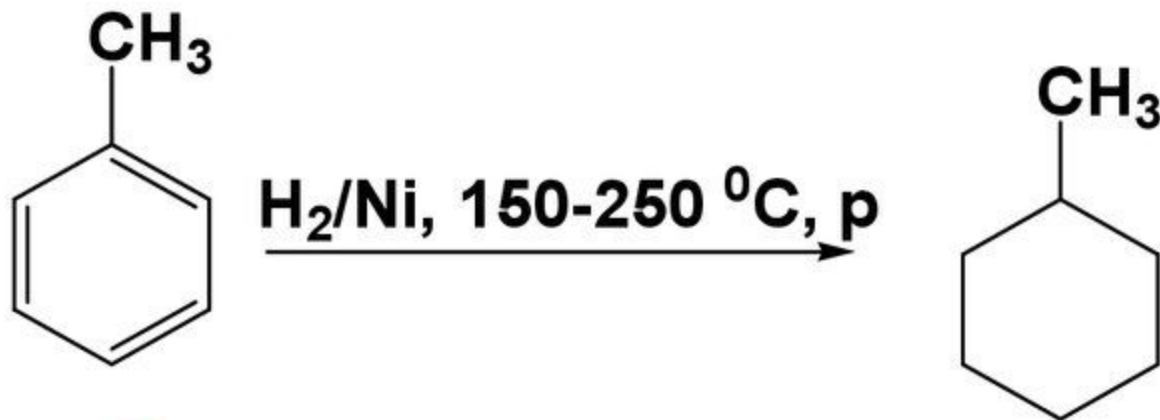
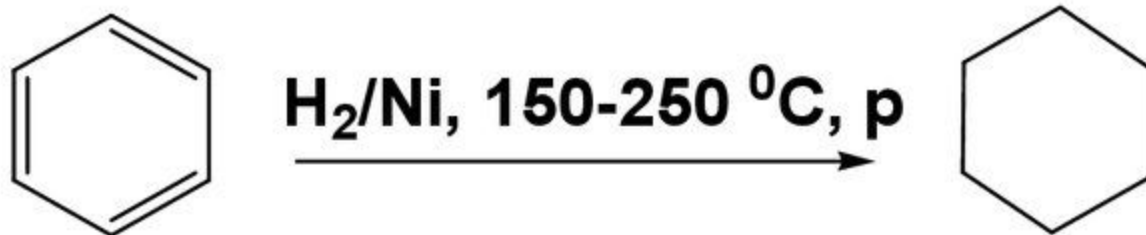


циклопропиловый
спирт

Способы получения:

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

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

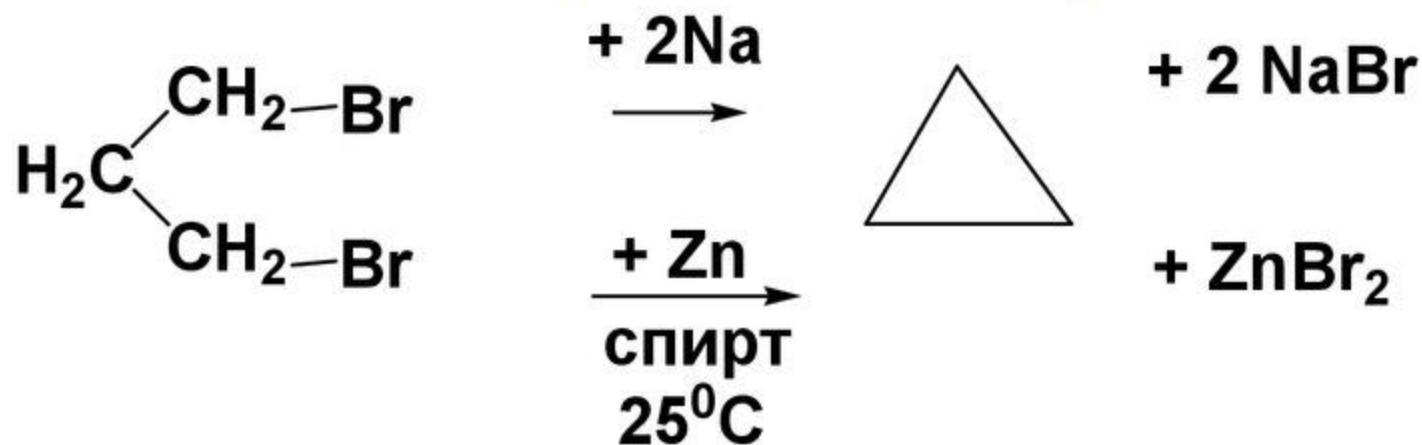


МЕТИЛБЕНЗОЛ

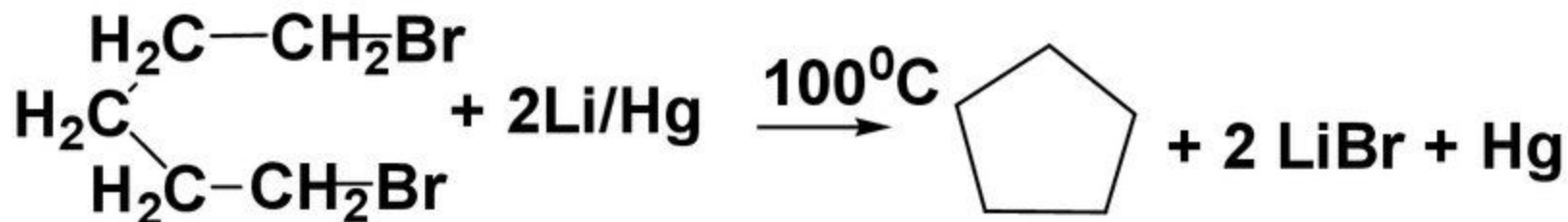
МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН

2) Дегалогенирование дигалогеналканов

3-членные циклы получают:



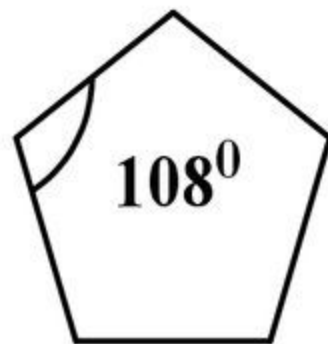
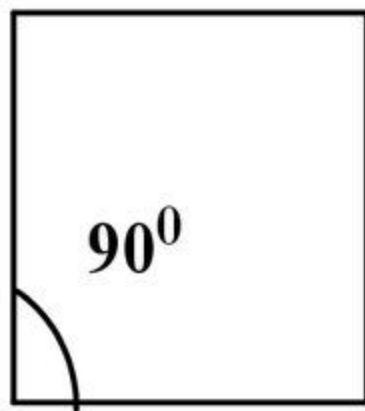
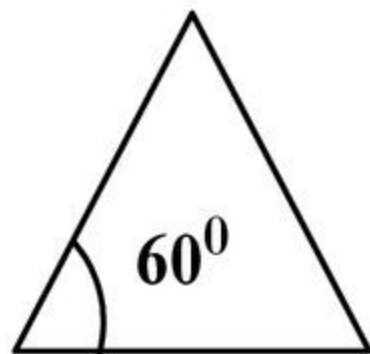
4- и 5-членные циклы получают:



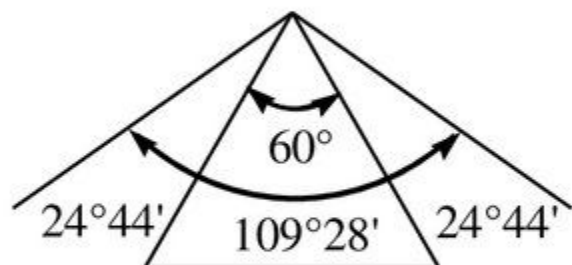
Особенности пространственного строения.

Устойчивость циклов:

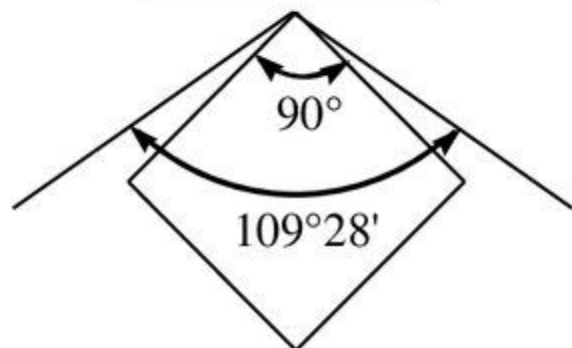
- 1) *Байеровское* напряжение как результат отклонение от угла 109°



ПРОЧНОСТЬ ЦИКЛОВ. ТЕОРИЯ НАПРЯЖЕНИЯ. СТРОЕНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ



$$\frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = + 24^{\circ}44'$$



$$\frac{109^{\circ}28' - 90^{\circ}}{2} = + 9^{\circ}44'$$

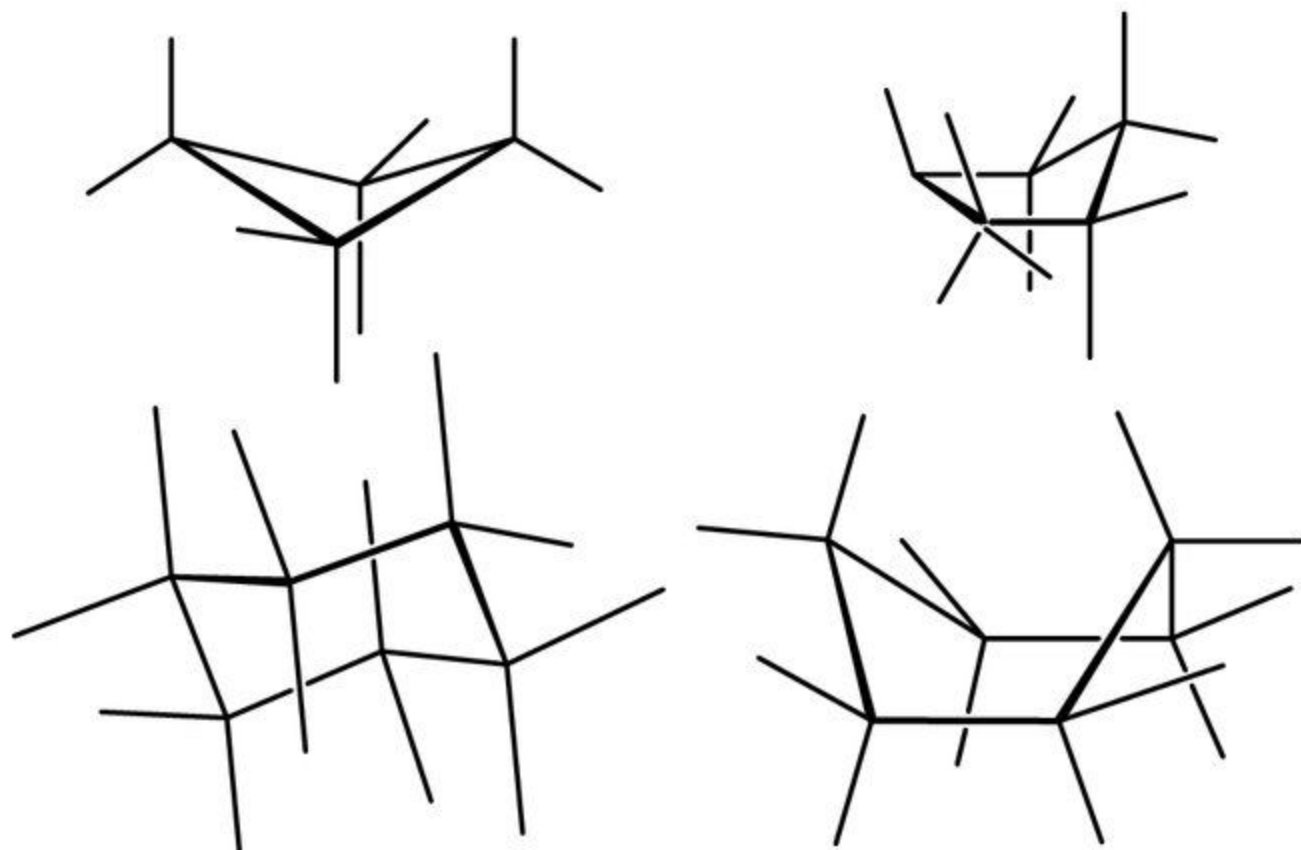
У следующих гомологов оно равно:

циклопентан	+ 0°44'	циклогептан	- 9°33'
циклогексан	- 5°16'	циклооктан	- 12°46'*

*знак «+» указывает, что тетраэдрический угол «сжат», знак «-» указывает на его увеличение.

- 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.

Физические свойства

Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Относительная плотность, d_4^{20}
Циклопропан	-127	-33	0,720 (при -80 °С)
Циклобутан	-90	13	0,703 (при 0 °С)
Циклопентан	-94	49	0,745
Циклогексан	6,5	81	0,778
Циклогептан	-12	118	0,810
Циклооктан	13,5	145	0,830

Циклоалканы $C_3 - C_4$ – газы,
 $C_5 - C_8$ – жидкости,
высшие циклоалканы – твердые вещества

Циклоалканы $C_5 - C_8$ обладают запахом бензина, горят коптящим пламенем, с воздухом образуют взрывоопасные смеси

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

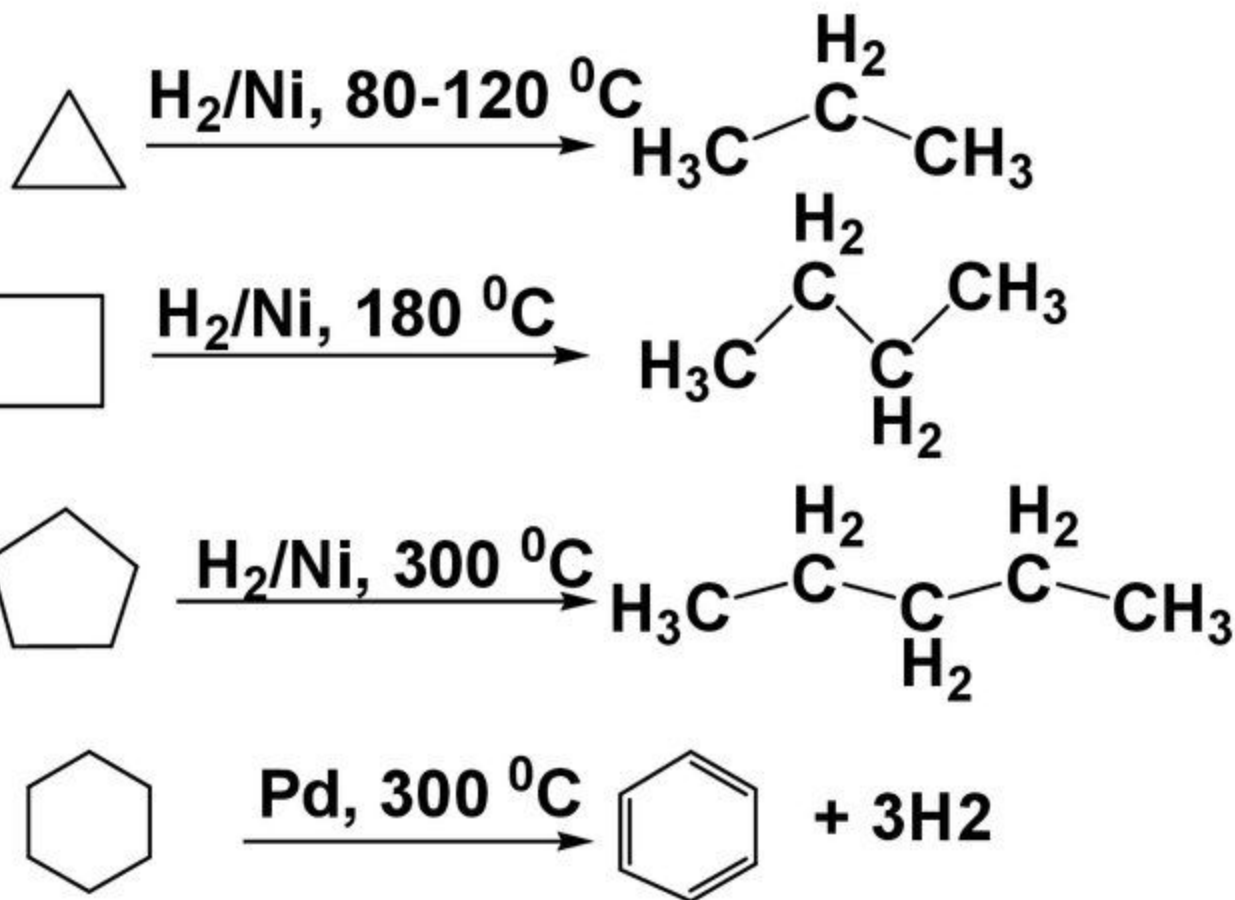
циклопропан > циклобутан >> циклопентан.

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.

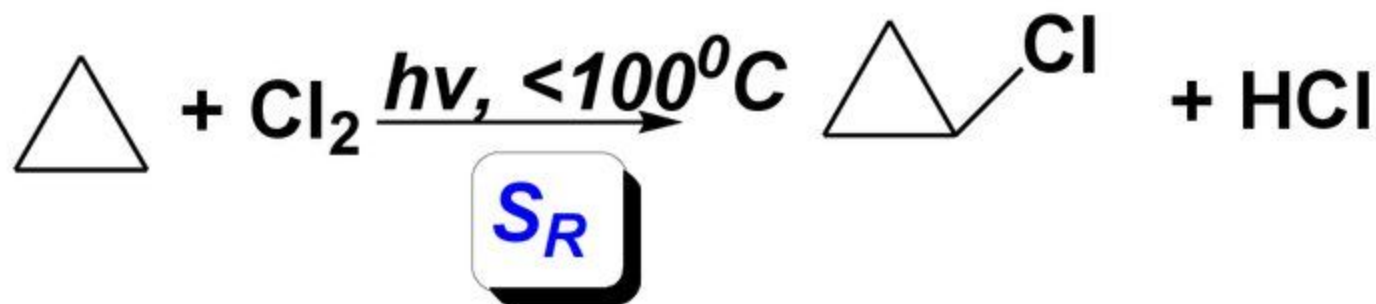
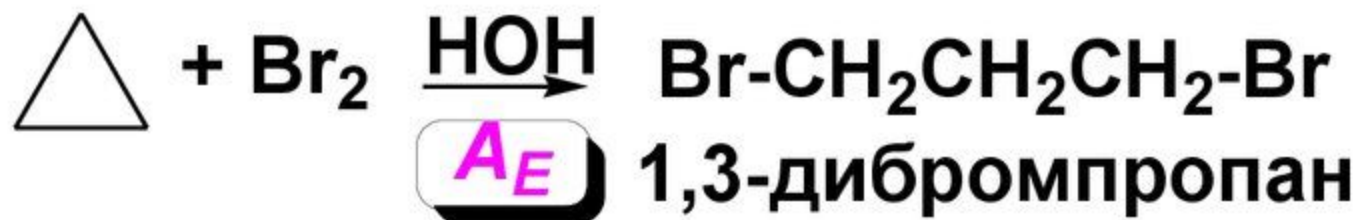
Поэтому для циклоалканов (C_5 и выше) вследствие их устойчивости характерны реакции, в которых сохраняется циклическая структура, т.е. **реакции замещения**.

Химические свойства циклоалканов

1. Присоединение водорода и дегидрирование

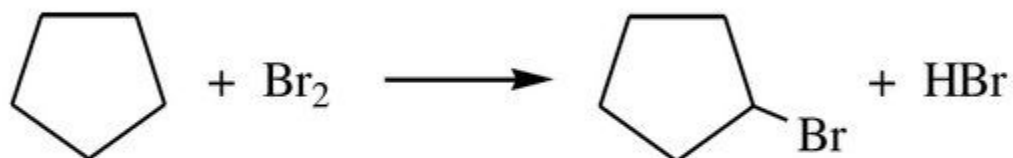


2. Галогенирование (A_E и S_R)

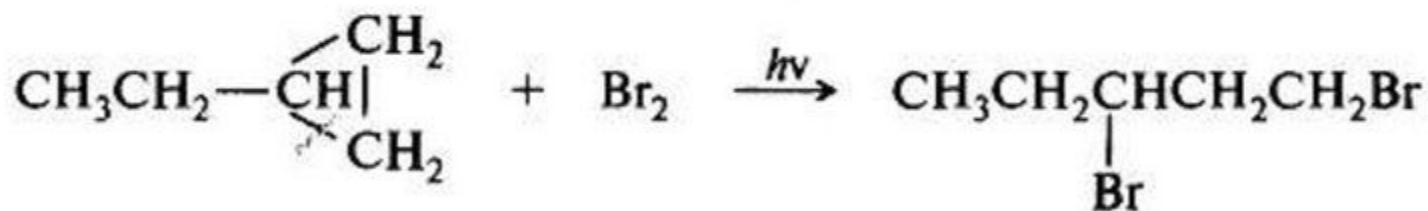
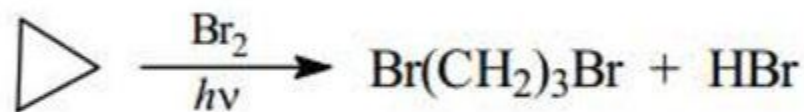
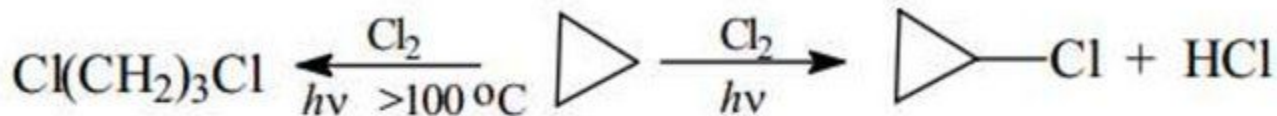


Галогенирование

При действии галогенов на циклоалканы с 5 и более атомами углерода в кольце происходит замещение атомов водорода (подобно алканам):



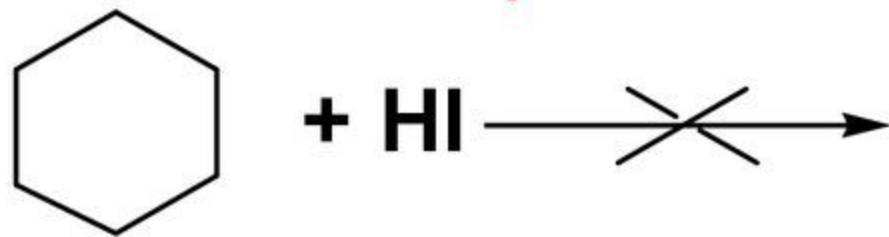
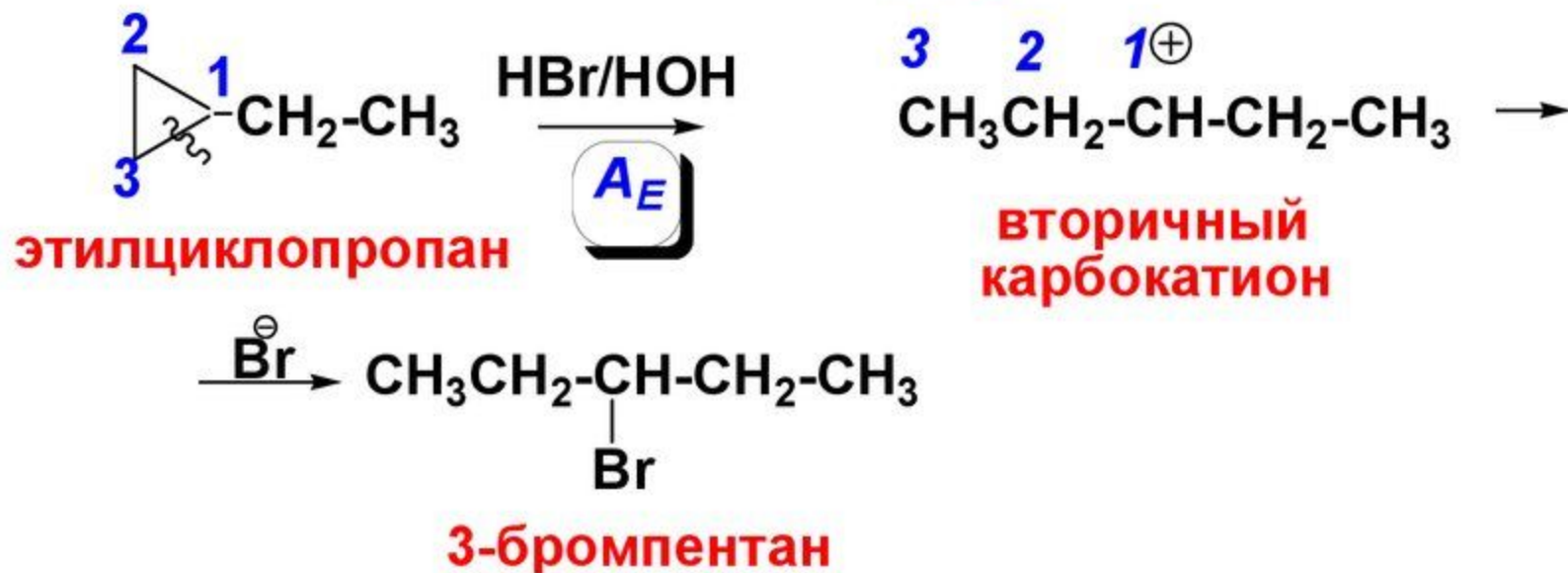
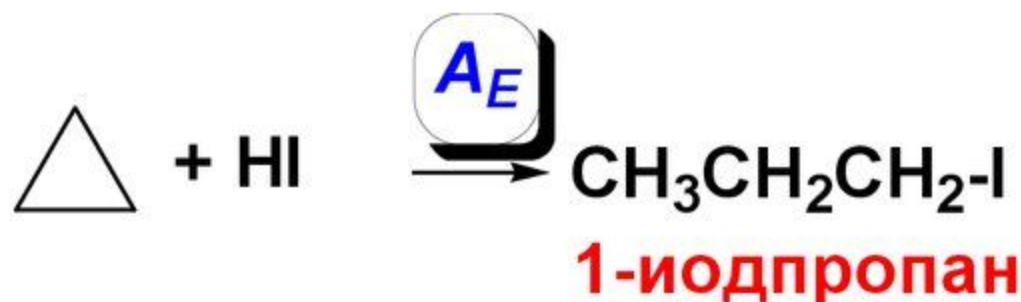
Циклопропан присоединяет бром с раскрытием кольца (подобно алкенам), направление реакции хлорирования зависит от условий:



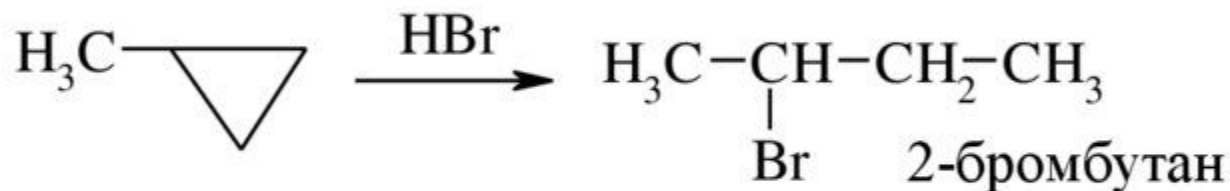
этилциклопропан

1,3-дибромопентан

3. Присоединение галогеноводородов (идет по правилу Марковникова)



Гидрогалогенирование



В водном растворе присоединение идет по правилу Марковникова.

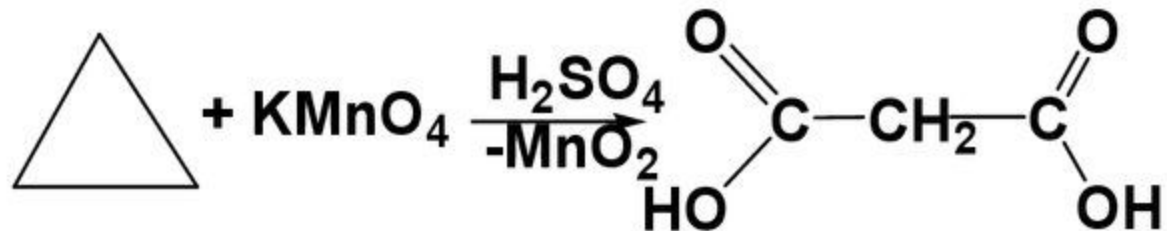
Сухой бромистый водород не расщепляет циклопропановое кольцо и при 300°C.

Циклобутан и высшие циклоалканы галогеноводородов не присоединяют

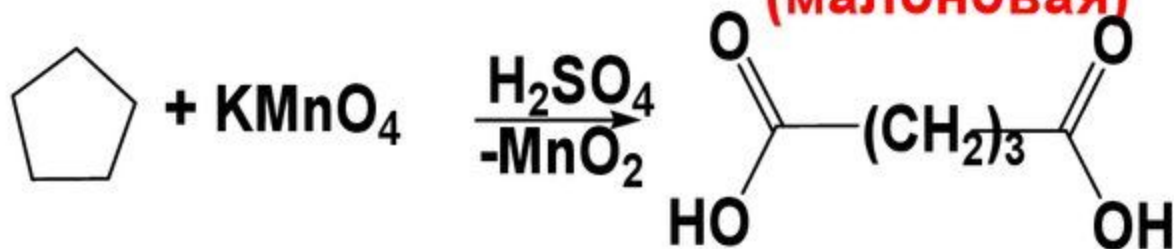
4. Мягкое окисление – реакция Вагнера (идет только с 3-членными циклами)



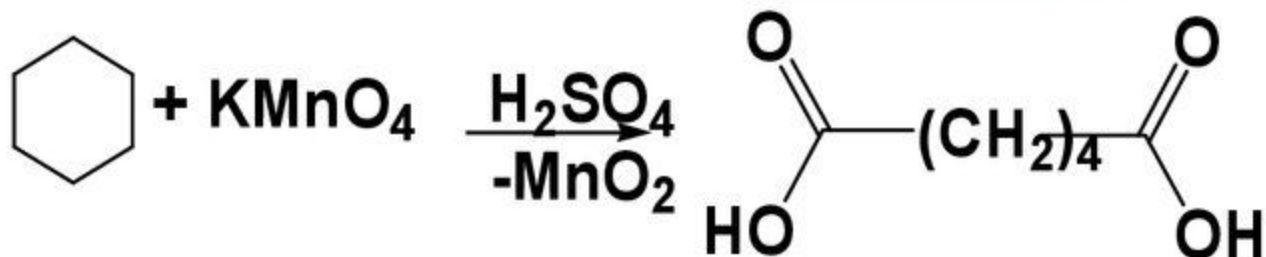
5. Жесткое окисление



**пропандиовая кислота
(малоновая)**

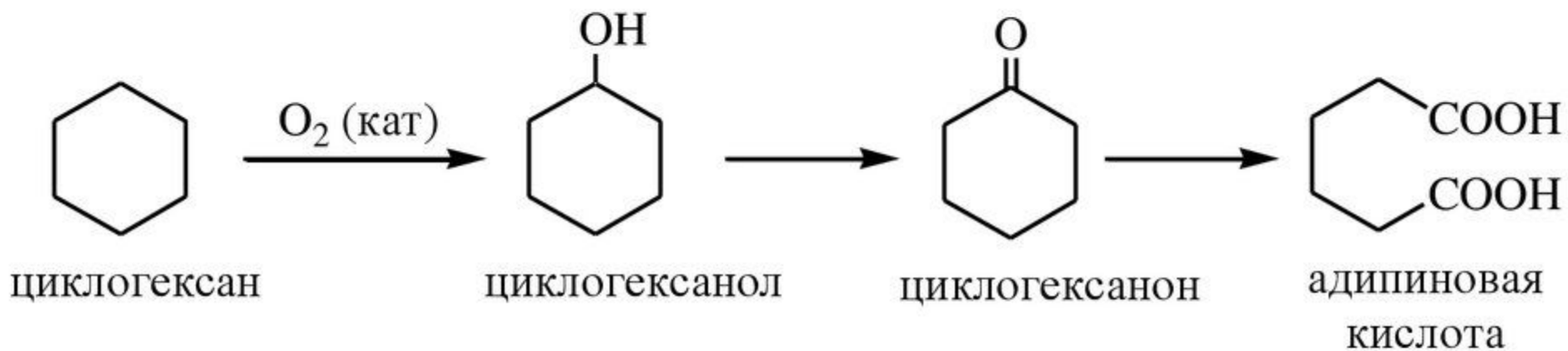
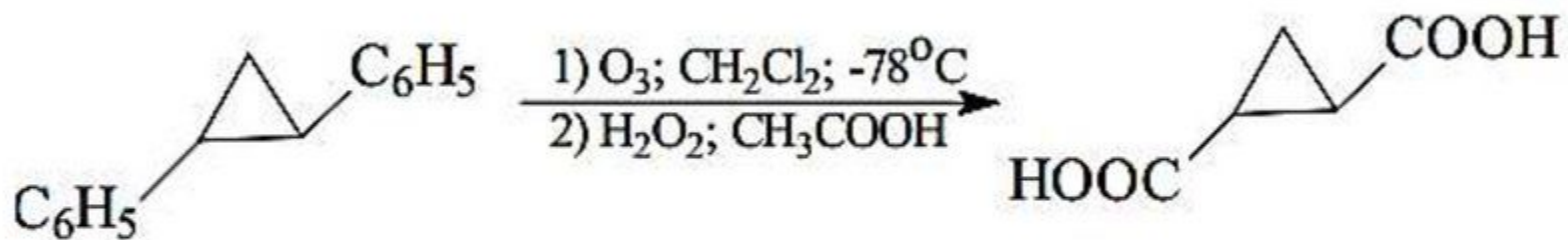


**пентандиовая кислота
(глутаровая)**

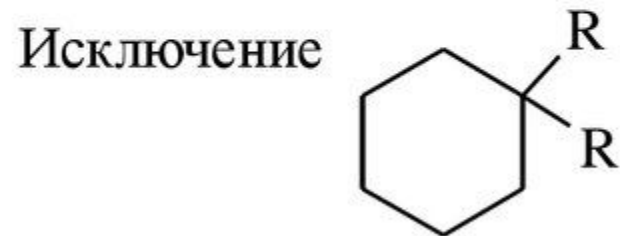
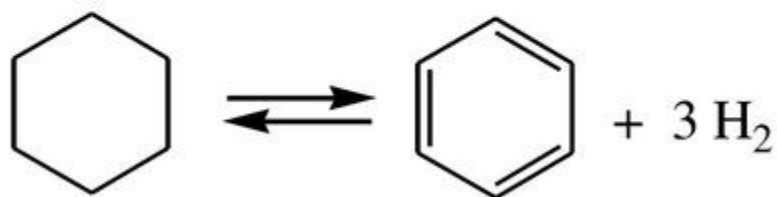


**гександиовая кислота
(адипиновая)**

Окисление

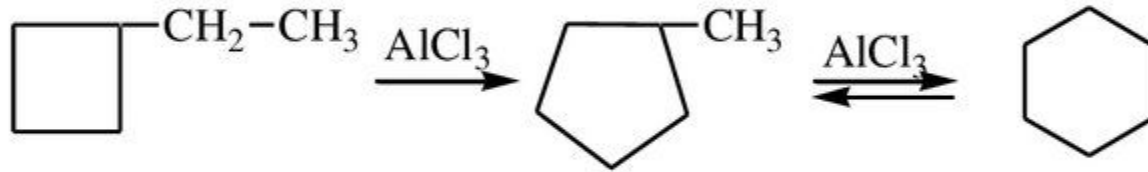


Ароматизация (катализаторы Pt, Pd, температура $300^\circ C$)

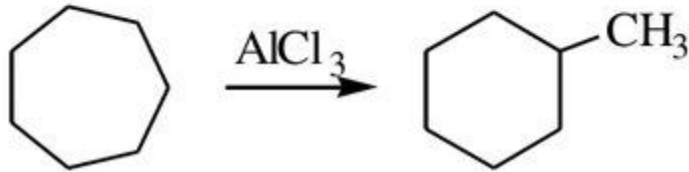


Изомеризация циклов

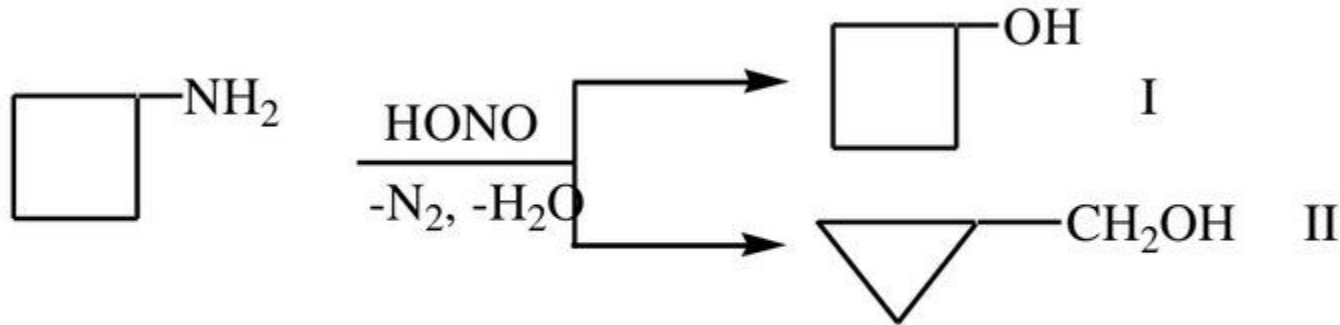
Расширение циклов



Сужение циклов



Перегруппировка Демьянова



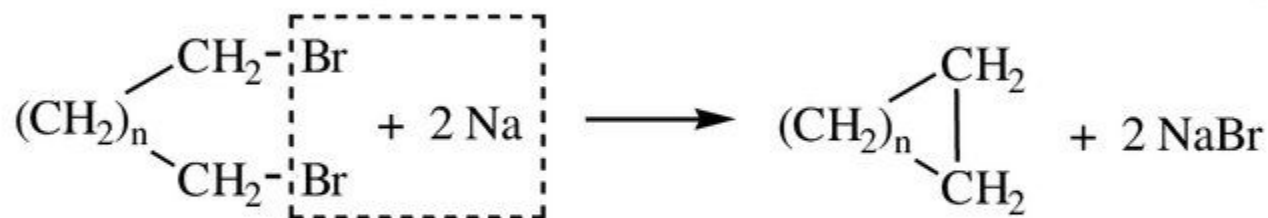
Применение

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.

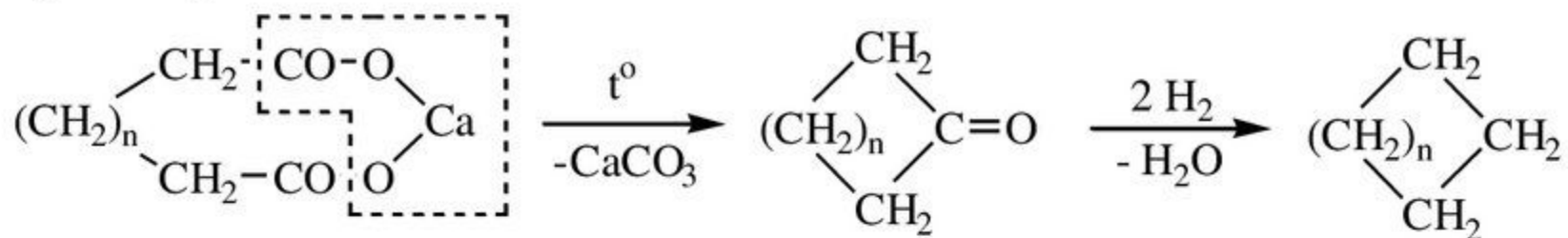
Способы получения циклоалканов

Общие способы

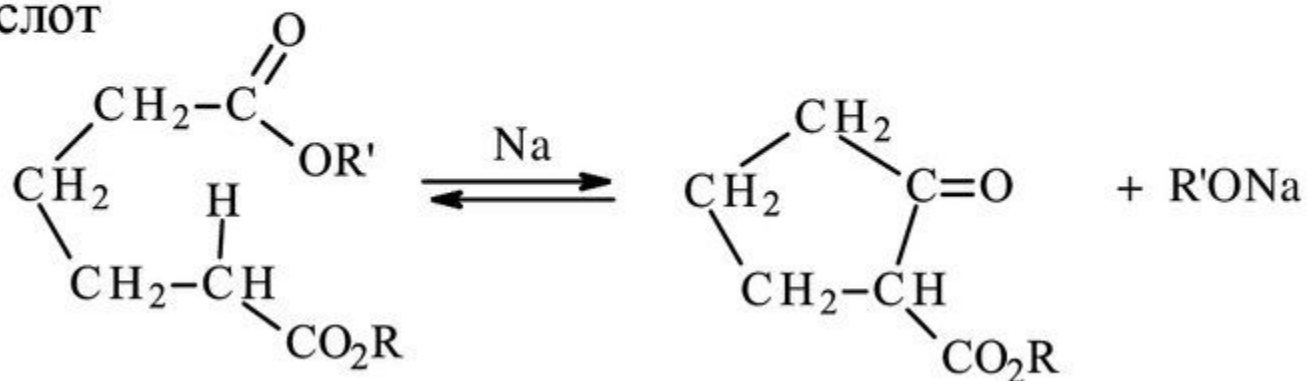
1. Дегалогенирование дигалогеналканов (Na, Mg, Zn)



2. Декарбоксилирование кальциевых, бариевых солей двухосновных карбоновых кислот и последующее восстановление промежуточного циклокетона



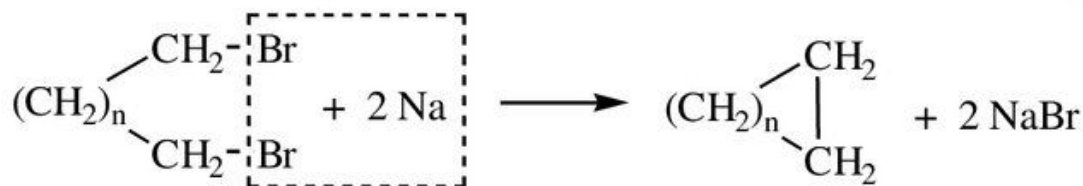
3. Реакция Дикмана – внутримолекулярная конденсация эфиров дикарбоновых кислот



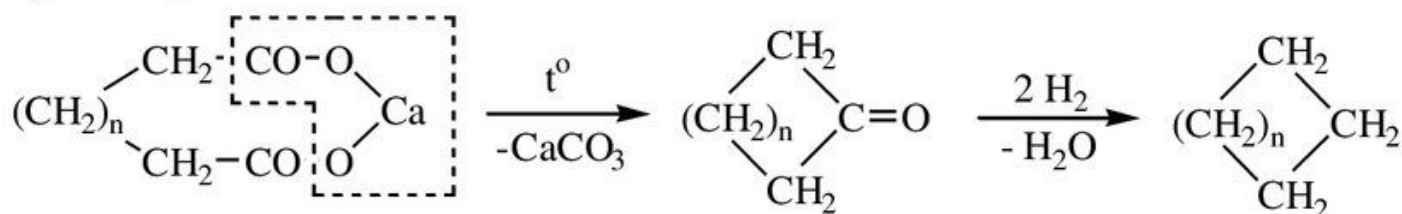
Способы получения циклоалканов

Общие способы

1. Дегалогенирование дигалогеналканов (Na, Mg, Zn)



2. Декарбоксилирование кальциевых, бариевых солей двухосновных карбоновых кислот и последующее восстановление промежуточного циклокетона



3. Реакция Дикмана – внутримолекулярная конденсация эфиров дикарбоновых кислот

