

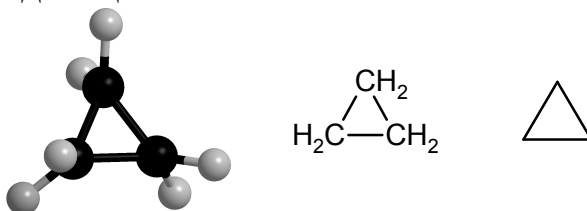
Тема 4: Циклоалканы

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные связи, пространственная изомерия производных циклогексана. Типы напряжений в циклах.
2. Химические свойства. Химические свойства циклобутана, циклопентана и циклогексана.
3. Способы получения и практическое использование

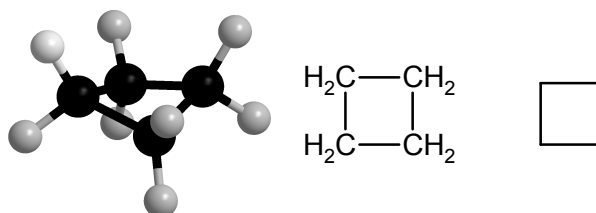
1. Общая характеристика

Циклоалканы (циклопарафины, нафтены, цикланы, полиметилены) – предельные углеводороды с замкнутой (циклической) углеродной цепью.

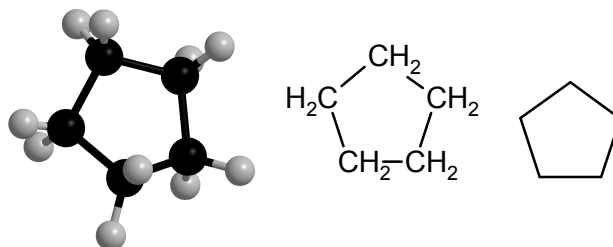
Молекулы циклоалканов содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие алканы. Например, бутан имеет формулу C_4H_{10} , а циклобутан – C_4H_8 . Поэтому общая формула циклоалканов C_nH_{2n} . Структурные формулы циклоалканов обычно изображаются сокращенно в виде правильных многоугольников с числом углов, соответствующих числу атомов углерода в цикле.



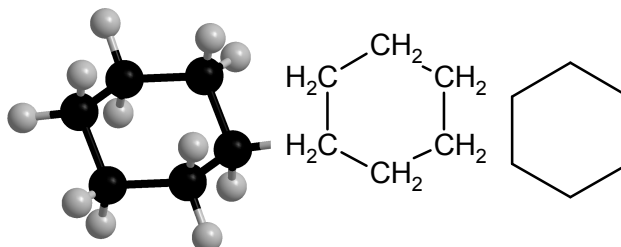
циклопропан



циклобутан



циклопентан



циклогексан

Атомы углерода в циклоалканах, как и в алканах, находятся в sp^3 -гибридизованном состоянии и все их валентности полностью насыщены.

Простейший циклоалкан – циклопропан C_3H_6 – представляет собой плоский трехчленный карбоцикл. Остальные циклы имеют неплоское строение вследствие стремления атомов углерода к образованию тетраэдрических валентных углов.



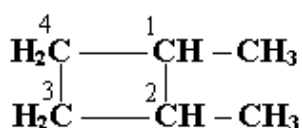
Циклопентан

Циклогексан

Циклооктан

Номенклатура

По правилам международной номенклатуры в циклоалканах главной считается цепь углеродных атомов, образующих цикл. Название строится по названию этой замкнутой цепи с добавлением приставки "цикло" (циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и т.д.). При наличии в цикле заместителей нумерацию атомов углерода в кольце проводят так, чтобы ответвления получили возможно меньшие номера. Так, соединение



следует назвать 1,2-диметилциклобутан, а не 2,3-диметилциклобутан, или 3,4-диметилциклобутан.

Изомерия циклоалканов

Для циклоалканов характерны как структурная, так и пространственная изомерия.

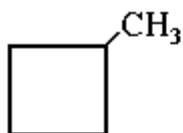
- **Структурная изомерия**

1. Изомерия углеродного скелета:

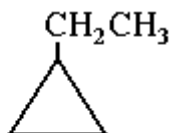
а) кольца



Циклопентан

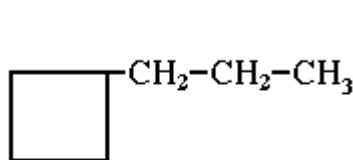


Метил-
циклобутан

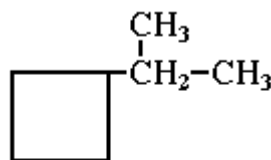


Этил-
циклопропан

б) боковых цепей

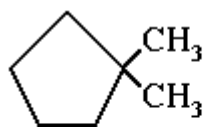


н-Пропил-
циклобутан

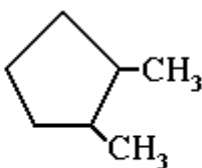


Изопропил-
циклобутан

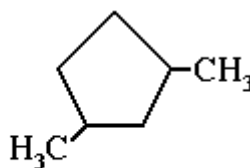
2. Изомерия положения заместителей в кольце:



1,1-Диметил-
циклопентан

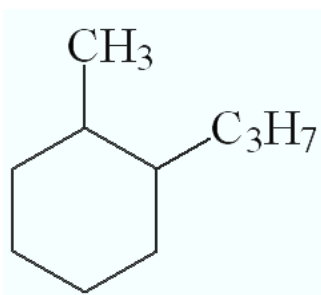


1,2-Диметил-
циклопентан

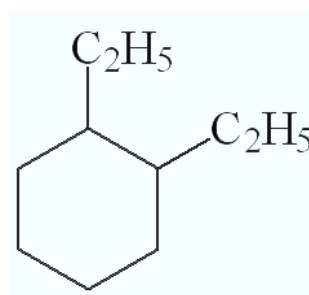


1,3-Диметил-
циклопентан

3. Изомерия числа углеродных атомов в заместителе (метамерия):

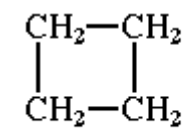


1-метил-2-пропилциклогексан

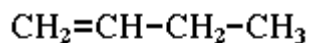


1,2-диэтилциклогексан

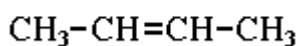
4. Межклассовая изомерия с алкенами:



Циклобутан



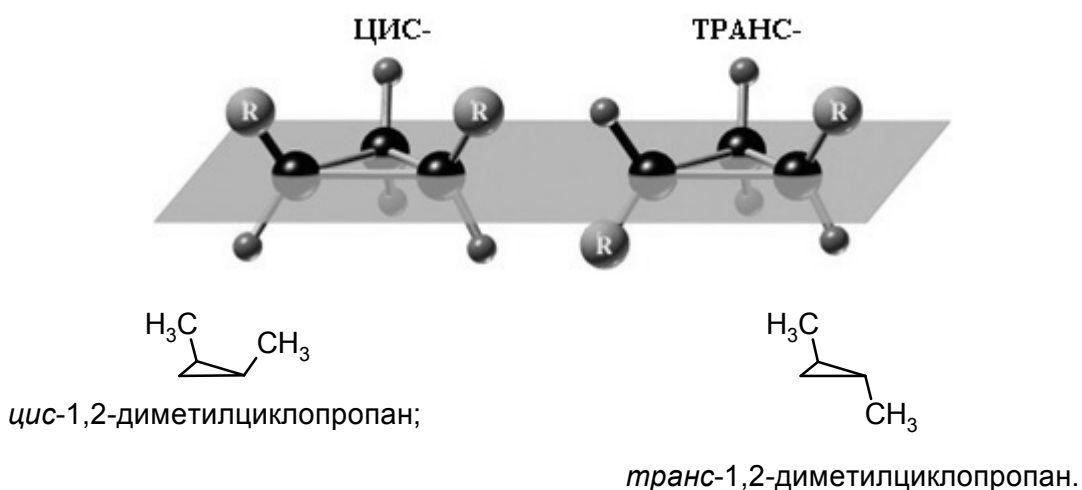
Бутен-1



Бутен-2

• Пространственная изомерия

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



2. **Оптическая (зеркальная) изомерия некоторых ди- (и более) замещенных циклов.** Например, транс-1,2-диметилциклопропан может существовать в виде двух оптических изомеров, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение.

КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

Многие циклы, за исключением трехчленного, не имеют плоскостного строения. В пространстве они могут принимать различные формы. Это связано с тем, что соседние CH_2 -группы, образующие цикл, вынуждены отталкиваться друг от друга, уменьшая этим угловое напряжение в молекуле. (Под угловым напряжением понимают отклонение валентного угла в цикле от тетраэдрического ($109^\circ 28'$)).

Такое отталкивание приводит к тому, что молекула становится **неплоской**, образуя различные формы в пространстве. Например,

- **циклобутан** чаще изгибается по диагонали на угол до 160° (место изгиба показано пунктиром).
- **Циклопентан** также имеет неплоское строение. Место отклонения от плоскости не остается постоянным, а перемещается поочередно по его пяти углам, напоминая волнообразное движение.
- Молекула **циклогексана** в пространстве изогнута так, что для циклогексана существуют две основные формы без углового напряжения - "ванна" и "кресло".

Каждая из форм этих соединений является пространственным (поворотным) изомером.

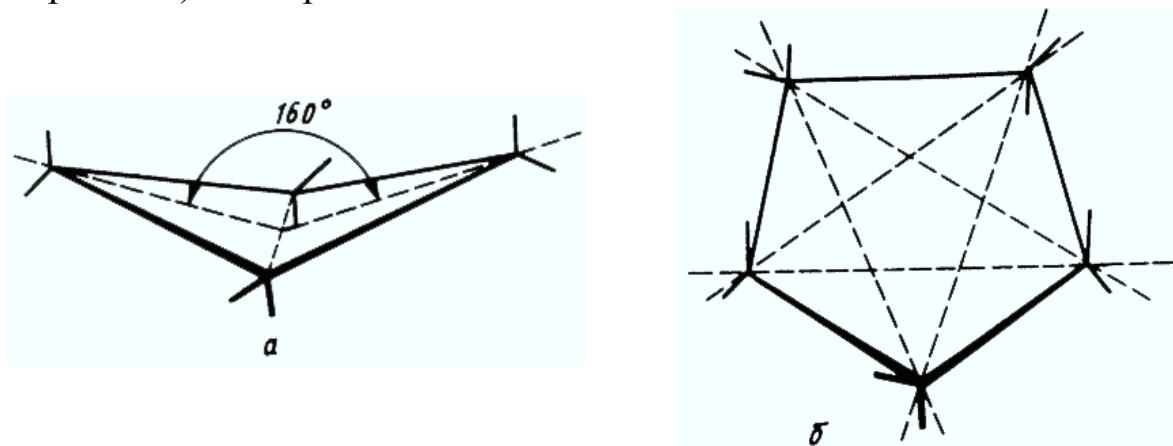


Рисунок 1 – Конформационные формы молекул циклобутана (а) и циклопентана (б)

Чтобы перейти от одной конформации к другой, требуется минимум энергии. Поэтому выделение их в свободном виде практически невозможно. Однако эти изомеры имеют **неодинаковую устойчивость** и некоторые из них оказываются энергетически более выгодными. Так, установлено, что **более устойчивой формой** в циклогексане является форма "кресло" (рис.2).

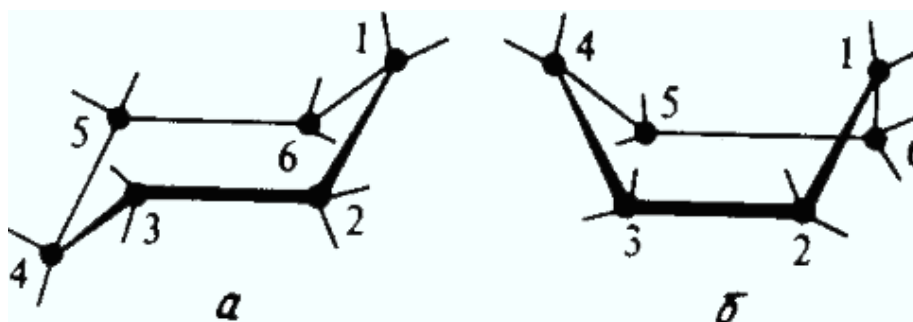


Рисунок 2 – Две конформационные формы молекулы циклогексана: а - форма "кресла"; б- форма "ванны"

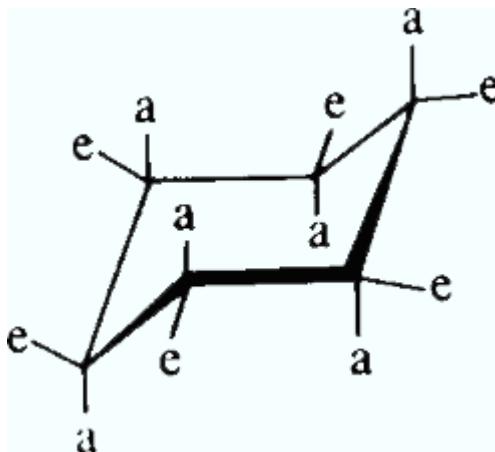


Рисунок 3 – Два типа связей в молекуле циклогексана (форма "кресло")

В молекуле с формой "кресло" каждый углеродный атом имеет два типа связей: одну **экваториальную (e)** и одну **аксиальную (a)** (рис.). **Аксиальные связи** направлены перпендикулярно плоскости циклогексанового кольца, а **экваториальные** лежат в этой плоскости и направлены радиально от нее. Такое расположение связей в форме "кресло" делает ее выгоднее "ванны", так как в последнем случае водородные атомы в положениях 1 и 4 оказываются в "заслоненном" положении, что повышает энергию этой конформации. В производных циклогексана возможен взаимный переход аксиальных и экваториальных связей (рис.4).

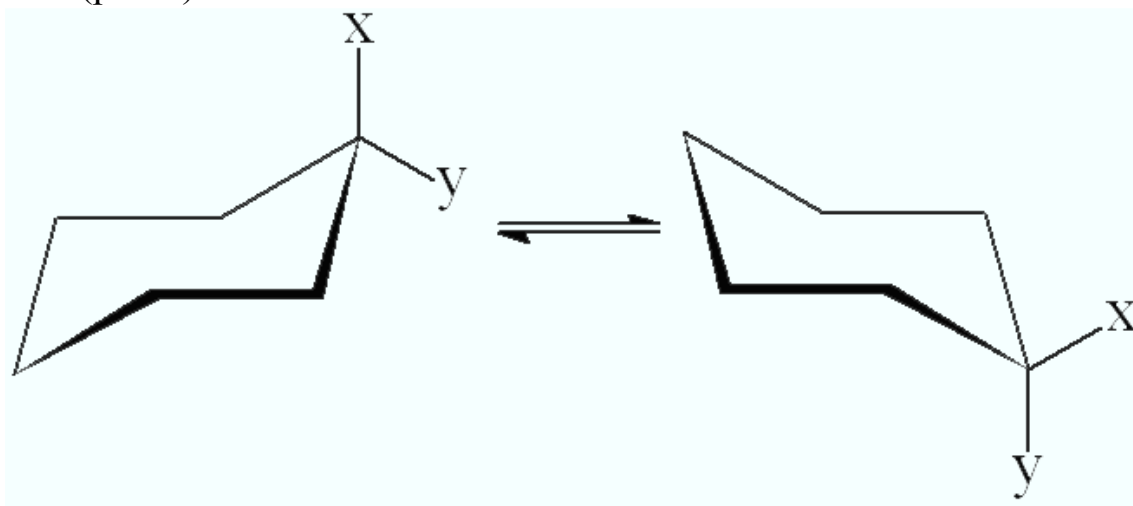


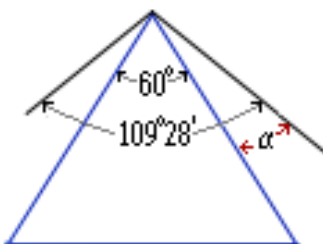
Рисунок 4 – Взаимный переход аксиальных и экваториальных связей в молекуле циклогексана

Физические свойства циклоалканов закономерно изменяются с ростом их молекулярной массы. При нормальных условиях циклопропан и циклобутан – газы, циклоалканы $C_5 - C_{16}$ – жидкости, начиная с C_{17} , – твердые вещества. Температуры кипения циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов. Это связано с более плотной упаковкой и более сильными межмолекулярными взаимодействиями циклических структур.

2. Химические свойства

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 угла $109^{\circ}28'$, свойственного sp^3 -гибризованному атому углерода.

Угловое напряжение в циклопропане



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

Это приводит к большой напряженности таких циклов и их стремлению к 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.

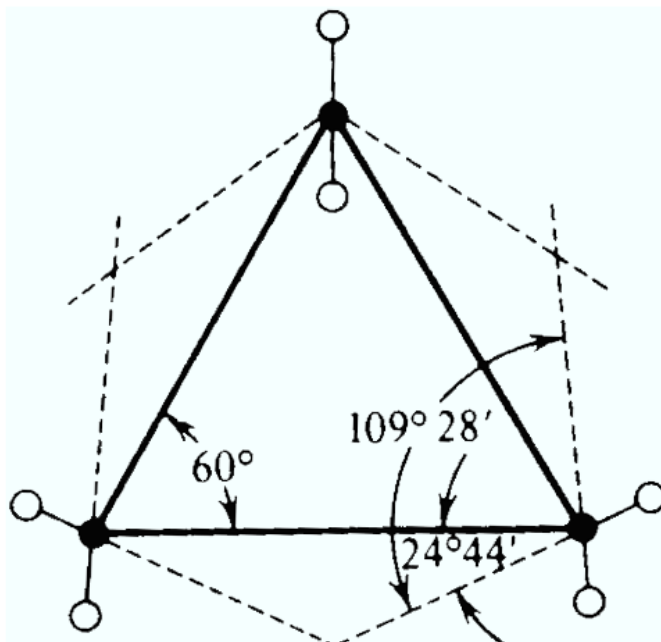


Рисунок5 – Отклонение валентных углов в молекуле циклопропана от нормального (109°28')

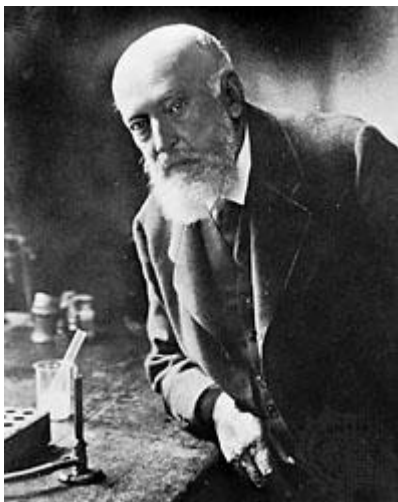
На связь между устойчивостью цикла и его строением обратил внимание немецкий химик А. **Байер (1885)**. В своей теории он исходил из предположения, что все циклы являются плоскими, а за меру устойчивости цикла принял любое отклонение валентных углов от "нормального" угла 109°28'. Такое отклонение, по мнению Байера, создает в молекуле напряжение, которое, в свою очередь, понижает ее устойчивость. Например, у циклопропана, который можно представить в виде правильного треугольника, направление валентных связей должно отклоняться от тетраэдрического угла (в расчете на одну связь) на угол :

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

Такой расчет дал отклонение валентного угла от нормального для циклобутана +9°44', цикlopентана 0°44', циклогексана -5°16' и т.д. Таким образом, согласно теории Байера трех- и четырехчленные циклы должны быть неустойчивы, а пятичленный – устойчив. Это согласуется с экспериментом. Однако теория не могла объяснить причину устойчивости циклогексана, отклонение у которого составляет 5°16'.

Адольф фон Байер

Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer



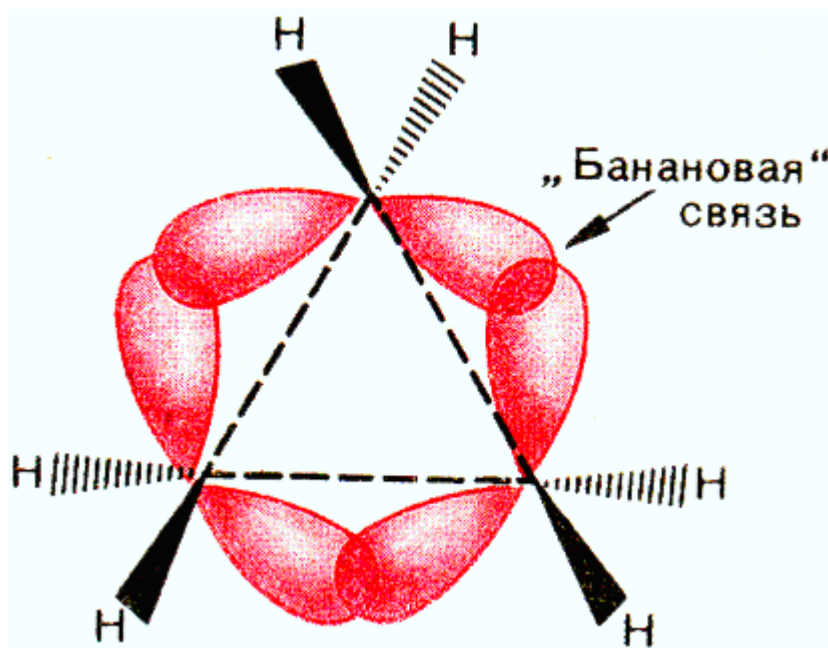
С 1858 в течение двух лет он вместе с Кекуле работал в Гентском университете в Бельгии, а затем возвратился в Берлин, где читал лекции по химии в Берлинской высшей технической школе. В 1872 Байер переехал в Страсбург и занял место профессора химии в Страсбургском университете. В 1875, после смерти Юстуса фон Либиха, Байер стал преемником этого известного химика-органика, заняв должность профессора химии в Мюнхенском университете.

В 1885 г., в день 50-летия Байера, в знак признания его заслуг перед Германией учёному был пожалован наследственный титул, давший право ставить частицу «фон» перед фамилией. В 1905 Байеру была присуждена Нобелевская премия по химии «за заслуги в развитии органической химии и химической промышленности благодаря работам по органическим красителям и гидроароматическим соединениям». С 1911 Общество немецких химиков присуждает премию и памятную медаль имени Адольфа фон Байера (нем. *Adolf-von-Baeyer-Preis*).

В 1885 Байер выдвинул теорию напряжения, устанавливающую зависимость прочности углеводородных циклов от величины углов между связями углерод-углерод. Ввёл в структурную теорию понятие о цис-транс-изомерии (1888); в 1896 обнаружил цис-транс-изомерию в ряду терпенов.

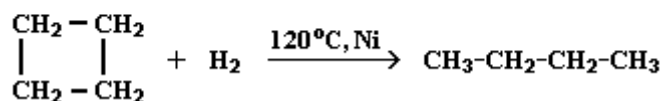
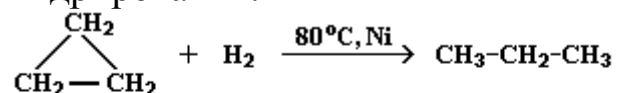
Для циклопропана межъядерные углы составляют 60° , как в равностороннем треугольнике, для циклобутана – 90° , как в квадрате, а в циклопентане – 108° , как в правильном пятиугольнике. Нормальный валентный угол для атома углерода – $109,5^\circ$. Поэтому при расположении в названных соединениях всех атомов 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". Таким образом, обсуждаемые циклы находятся в колебательном движении, приводящем к уменьшению "заслоненности" атомов водорода у соседних углеродных атомов и снижению напряжения." Только позже было установлено, что циклы (за исключением трехчленного) не находятся в одной плоскости, а принимают в пространстве определенную форму (конформацию). Это приводит к повышению устойчивости цикла. Кроме того, в некоторых циклоалканах (например, в циклопропане) перекрывание орбиталей при образовании (σ -связи происходит не по оси С-С, а в области, несколько сдвинутой наружу цикла (за счет взаимного отталкивания орбиталей).

В результате этого угловое напряжение в молекуле уменьшается (так, угол между связями С-С в циклопропане увеличивается от 60 до 104°). Такое перекрывание несколько приближается к боковому перекрыванию, характерному для образования π -связей. Образовавшиеся σ -связи с расположением максимальной электронной плотности вне прямой между ядрами связываемых атомов называют "банановыми". По свойствам они напоминают π -связи. И действительно, циклопропан способен вступать в реакции присоединения (с разрывом цикла).

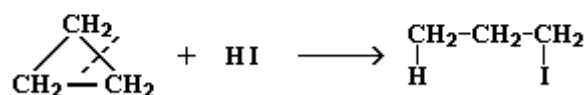
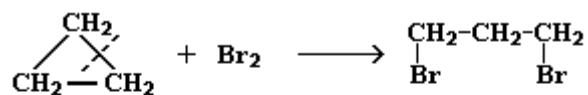


Но одновременно снижается прочность углерод-углеродных связей в цикле, так как области перекрывания орбиталей в этом случае становятся намного меньше, чем при образовании σ -связей в алканах. В циклобутане σ -связи также изогнуты относительно оси С-С, но это отклонение гораздо меньше.

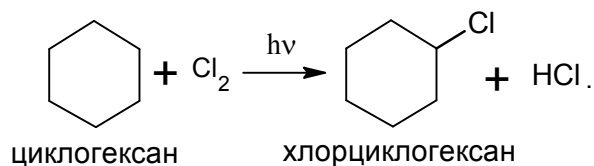
Малые циклы (C3 – C4) довольно легко вступают в реакции гидрирования:



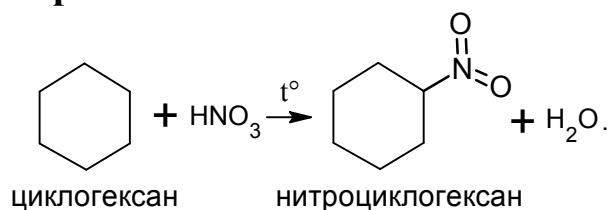
Циклопропан и его производные присоединяют галогены и галогеноводороды:



В других циклах (начиная с C5) угловое напряжение снимается благодаря неплоскому строению молекул. Поэтому для **циклоалканов (C5 и выше)** вследствие их устойчивости характерны реакции, в которых сохраняется циклическая структура, т.е. реакции замещения.

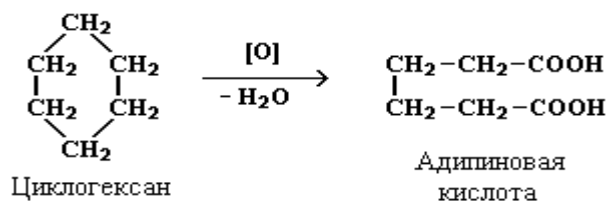


При действии разбавленной азотной кислоты при нагревании протекает реакция **нитрования**:

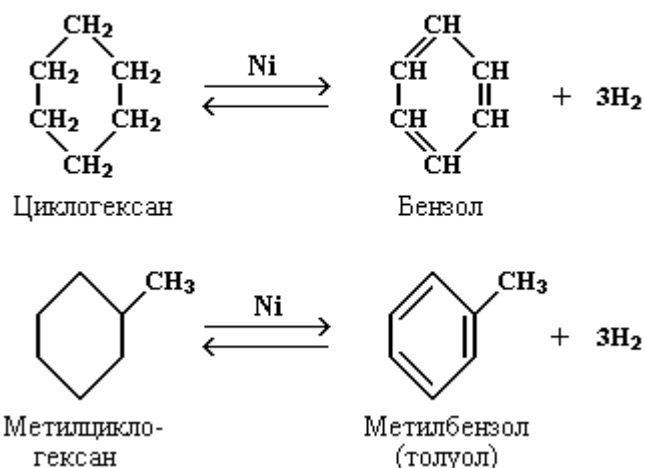


Эти соединения, подобно алканам, вступают также в реакции дегидрирования, окисления в присутствии катализатора и др.

Окисление циклогексана



Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных

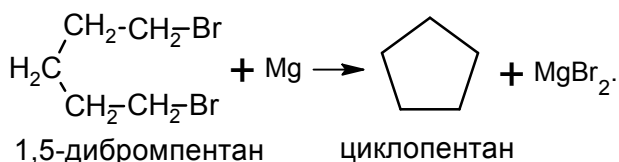
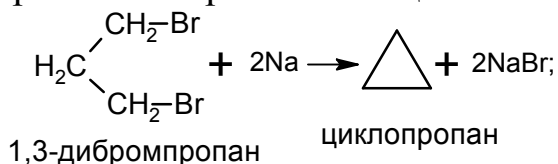


Столь резкое отличие в свойствах циклоалканов в зависимости от размеров цикла приводит к необходимости рассматривать не общий гомологический ряд циклоалканов, а отдельные их ряды по размерам цикла. Например, в гомологический ряд циклопропана входят: циклопропан C_3H_6 , метилциклопропан C_4H_8 , этилциклопропан C_5H_{10} и т.д.

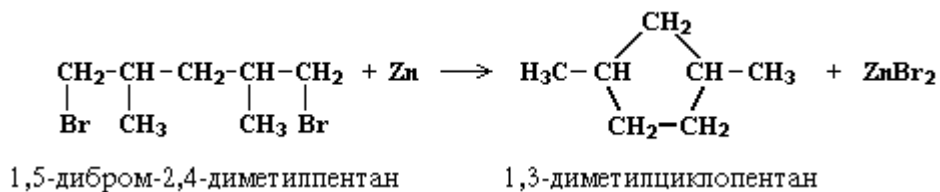
3. Получение циклоалканов

1. Циклоалканы содержатся в значительных количествах в нефтях некоторых месторождений (отсюда произошло одно из их названий – нафтенy). При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы $\text{C}_5 - \text{C}_7$.

2. Действие активных металлов на дигалогензамещенные алканы (реакция Вюрца) приводит к образованию различных циклоалканов:



Строение образующегося циклоалкана определяется структурой исходного дигалогеналкана. Этим путем можно получать циклоалканы заданного строения. Например, для синтеза 1,3-диметилциклопентана следует использовать 1,5-дигалоген-2,4-диметилпентан:



Существуют и другие методы получения циклоалканов. Так, например, циклогексан и его алкильные производные получают гидрированием бензола и его гомологов, являющихся продуктами нефтепереработки.

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.