

А. П. Кривенько, Н. О. Василькова, А. Л. Иванова

Иллюстрации к лекциям
по дисциплине «Органическая химия». Раздел «Циклоалканы»

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»

А. П. Кривенько, Н. О. Василькова, А. Л. Иванова

Иллюстрации к лекциям
по дисциплине «Органическая химия». Раздел «Циклоалканы»

Учебное наглядное пособие
(Электронный ресурс)

Для студентов Института химии

Саратов

2018

УДК 547.1

ББК 24.2

К 82

Кривенько А.П., Василькова О.В., Иванова А.Л.

Кривенько А.П.

К 82 Иллюстрации к лекциям по дисциплине «Органическая химия». Раздел «Циклоалканы» : учебное наглядное пособие для студентов Института химии// А.П. Кривенько, Н.О. Василькова, А.Л. Иванова. Саратов, электронный ресурс, 2018 – 38с

В пособии в иллюстрационной наглядной форме представлен материал к разделу «Циклоалканы» в курсе лекций по дисциплине «Органическая химия» по направлению подготовки «Химия», квалификация бакалавр. Приведены данные по классификации, номенклатуре, методам синтеза, реакциям, строению алициклических соединений.

Рекомендуют к печати:

Кафедра органической и биоорганической химии Института химии
Саратовского государственного университета

Доктор химических наук, профессор Сорокин В.В.

УДК 547.1

ББК 24.2

Оглавление

| | |
|---|----|
| Предисловие | 5 |
| 1. Циклоалканы. Классификация, номенклатура | 6 |
| 2. Изомерия | 9 |
| 2.1. Структурная изомерия | 9 |
| 2.2. Пространственная (стерео)изомерия | 9 |
| 3. Источники циклоалканов и способы их получения | 11 |
| 3.1. Внутримолекулярная реакция Вюрца (дегалогенирование) | 11 |
| 3.2. Дегалогенирование по Перкину | 11 |
| 3.3. Пиролиз солей дикарбоновых кислот (метод Пириа) | 11 |
| 3.4. Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация (Дикман) | 11 |
| 3.5. Ацилоиновая конденсация (Прелог) | 12 |
| 3.6. Специфические способы получения | 12 |
| 4. Реакции циклоалканов | 14 |
| 4.1. Примеры реакций (галогенирование, гидрогалогенирование, гидрогенолиз, окисление) | 14 |
| 4.2. Реакции с расширением и сужением цикла | 15 |
| 5. Устойчивость циклов и их строение | 18 |
| 5.1. Теория напряжения А. Байера | 18 |
| 5.2. Факторы, определяющие устойчивость алициклов | 18 |
| 5.3. Конформация циклогексана, замещенных циклогексанов. Стереохимия диметилциклоексанов | 21 |
| 5.4. Циклогептан, средние циклы | 27 |
| 5.4.1. Примеры трансаннулярных реакций (Прелог, Шенкер) | 27 |

| | |
|---|----|
| 6. Конденсированные и мостиковые бициклические циклоалканы | 30 |
| 6.1. Стереохимия декалина | 30 |
| 6.2. Бициклические терпены. Стереохимия соединений группы борнана | 30 |
| Тестовые задания | 33 |
| Список использованных источников | 33 |

Предисловие

В пособии обобщен и систематизирован иллюстрационный материал по разделу «Циклоалканы» в курсе лекций по дисциплине «Органическая химия», изложенный в графической форме, способствующий формированию прочных знаний, четких пространственных представлений. Представлены сведения о классификации, номенклатуре, структурной и пространственной изомерии, конформационных особенностях, свойствах и реакциях циклоалканов в зависимости от размера цикла и типа сочленения колец. Рассмотрены реакции с сужением, расширением, раскрытием циклов в том числе перегруппировки, трансаннулярные реакции, их механизмы. Графически представлены конформационные модели молекул моно-, би-трициклических систем, их стереоизомеров.

Материал соответствует разделам лекционного курса «Органическая химия». Пособие предназначено для студентов Института химии, обучающиеся по направлению «Химия» с квалификацией «бакалавр» (электронный ресурс)

1. Циклоалканы. Классификация, номенклатура

Циклоалканы (ИЮПАК)

Алициклические (алифатикоциклические, Бамбергер)

Полиметилены

Нафтены (Марковников)

Н.Д. Зелинский, Н.М. Кижнер, Б.М., Казанский, В.В. Марковников, Н.Я. Демьянов, С.С. Наметкин

Классификация

По размеру цикла

- C_3, C_4 малые циклы
- $C_5 - C_7$ обычные циклы
- $C_8 - C_{11}$ средние циклы
- C_{11} большие циклы (макроциклы)
- $>C_{40}$ (Ружичка)

По числу циклов

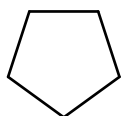
- Моноциклические



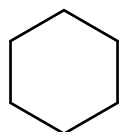
циклопропан (триметилен)



циклобутан (тетраметилен)



циклопентан (пентаметилен)

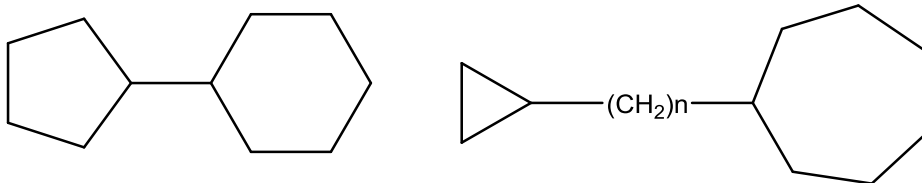


циклогексан (гексаметилен)

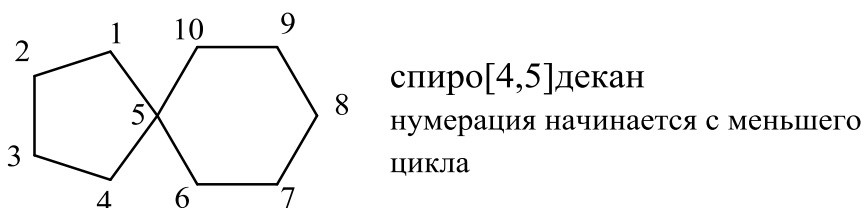
- бициклические и полициклические

По типу сочленения колец, взаимному расположению циклов

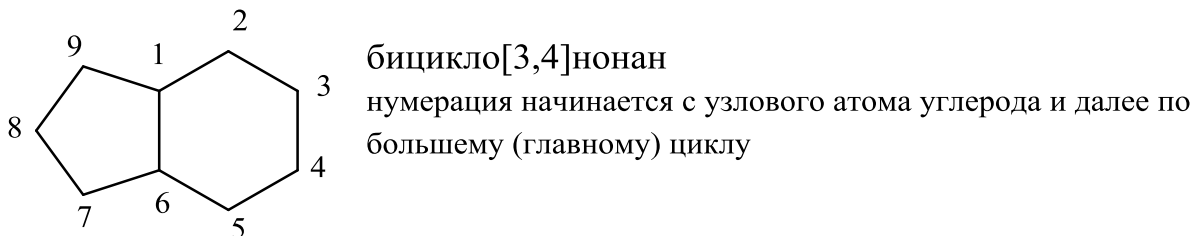
- соединения с изолированными циклами



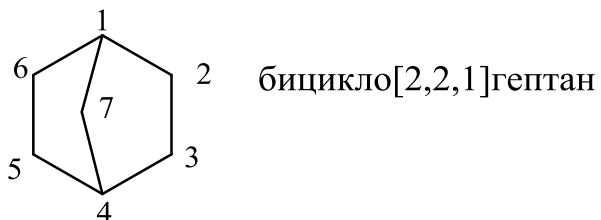
- спиросоединения (с одним общим атомом углерода)



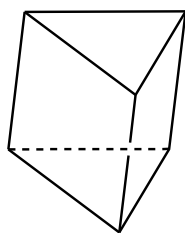
- соединения с конденсированными циклами (два общих атома углерода)



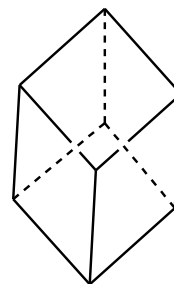
- мостиковые соединения (более двух общих атомов углерода)



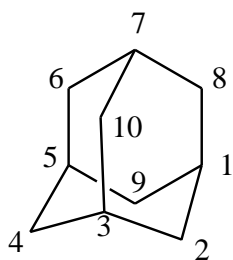
Соединения с высокой степенью конденсированности (полиэдрические, многоповерхностные)



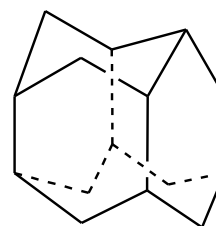
Призман



Кубан



Трицикло[3,3,1,1]декан
адамтан (адамант = алмаз)
выделен из нефти; $T_{пл} 2690C^{\circ}$

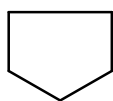


Конгрессан

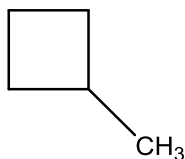
2. Изомерия

2.1. Структурная изомерия

- Изомерия ядер

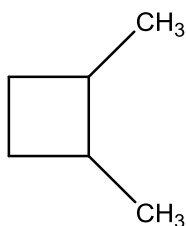


циклопентан

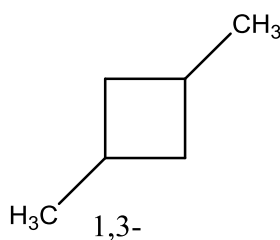


метилциклобутан

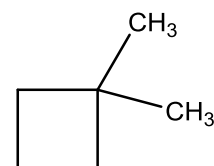
- Изомерия положения



1,2-диметилциклобутан

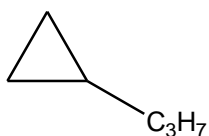


1,3-

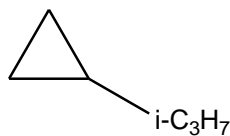


1,1(гем)-

- Изомерия углеводородного заместителя



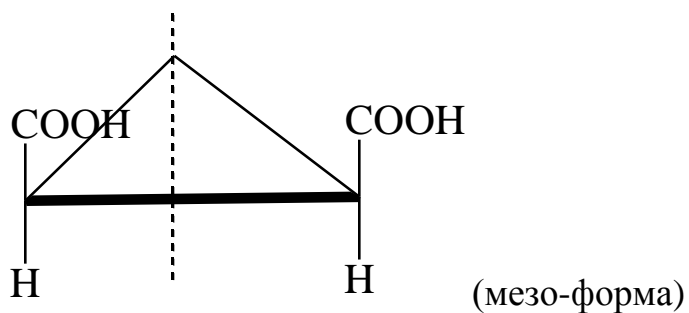
пропилциклопропан



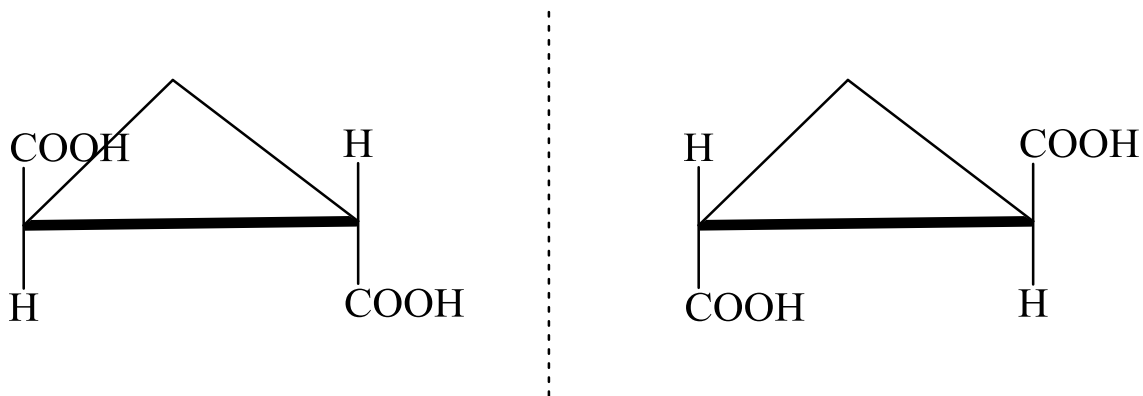
изопропилциклопропан

2.2. Пространственная (стерео)изомерия.

Изомерия циклопропандикарбоновой кислоты



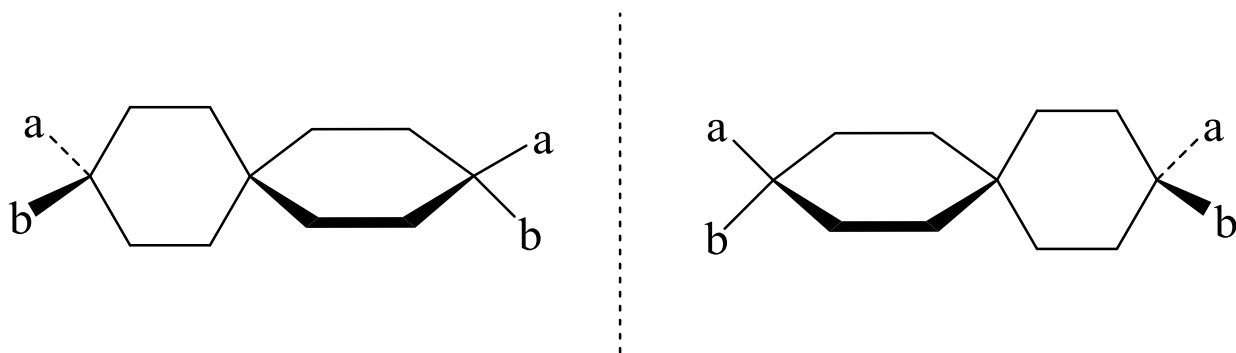
цис-циклопропандикарбо-новая кислота



оптические антиподы

транс-циклопропандикарбоновая кислота

Оптическая изомерия спранов



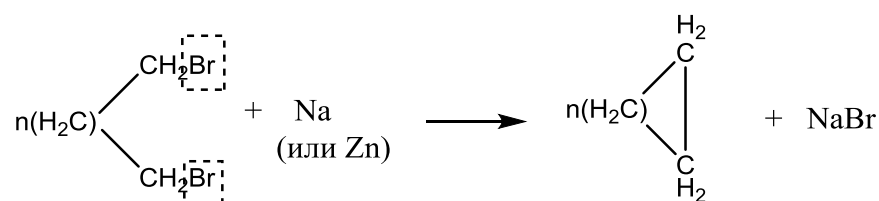
3. Источники циклоалканов и способы их получения

Циклоалканы входят в состав нефтей (в основном метил- и этилциклопентаны, -циклогексаны; адамантан)

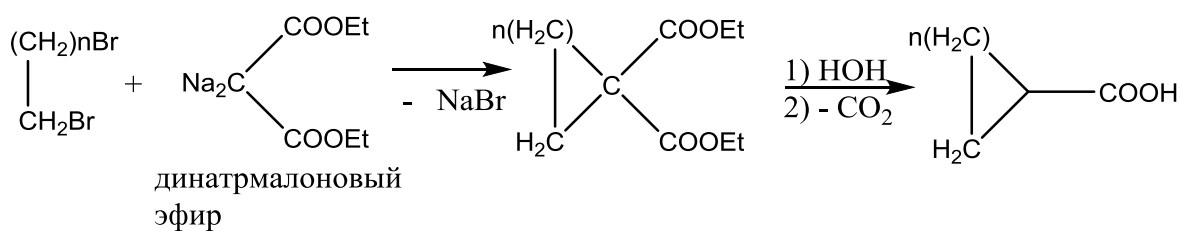
Способы получения

Из нециклических соединений (реакции циклизации)

3.1. Внутримолекулярная реакция Вюрца (дегалогенирование)

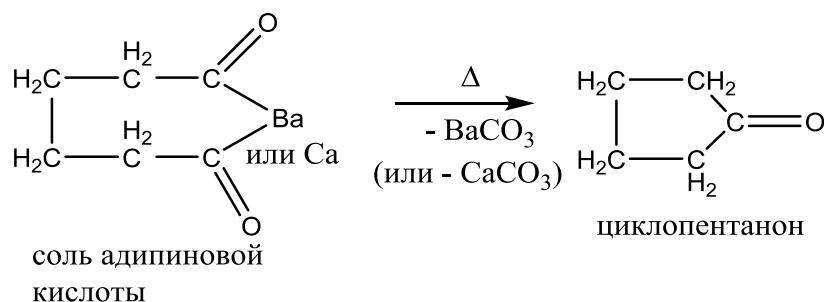


3.2. Дегалогенирование по Перкину

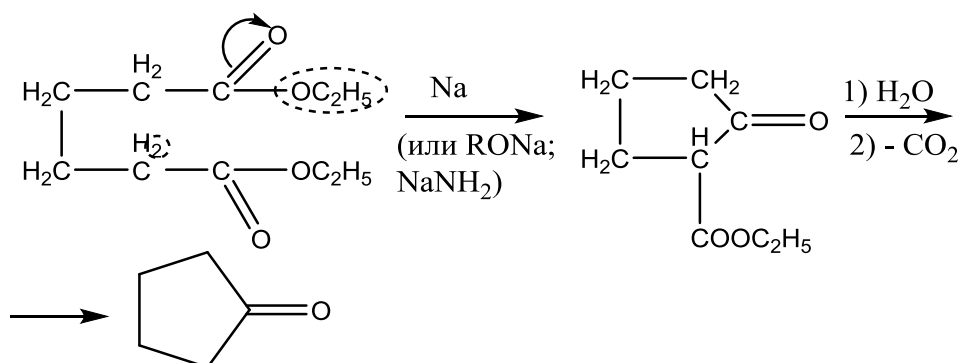


$n = 1-4$

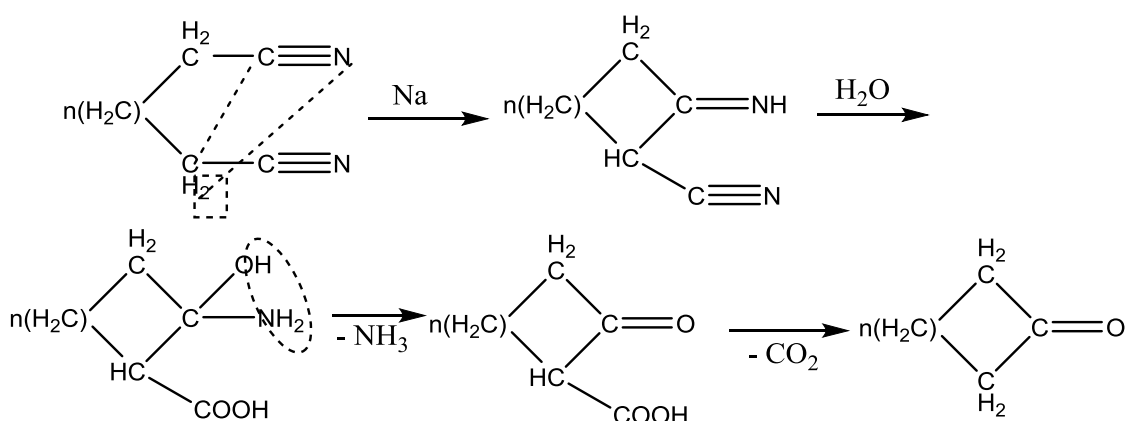
3.3. Пиролиз солей дикарбоновых кислот (метод Пириа)



3.4. Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация (Дикман)

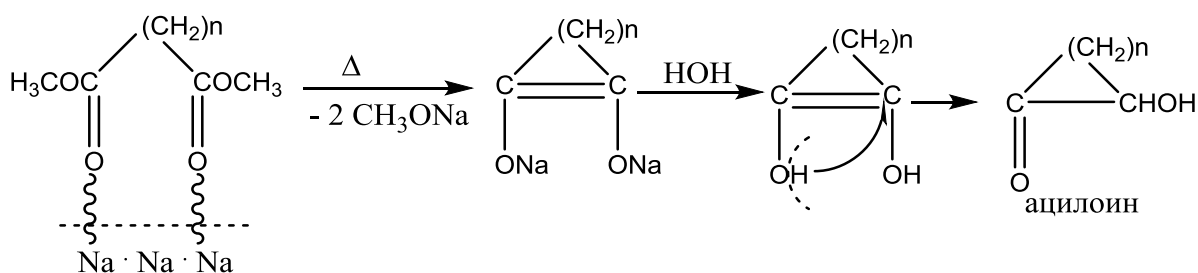


Аналогичная реакция для динитрилов кислот (Торп)



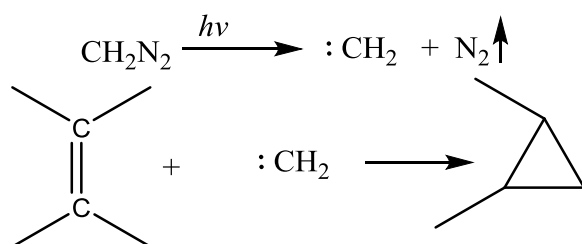
По Дикману и Торпу наиболее легко образуются циклы C₅, C₆

3.5. Ацилоиновая конденсация (Прелог)

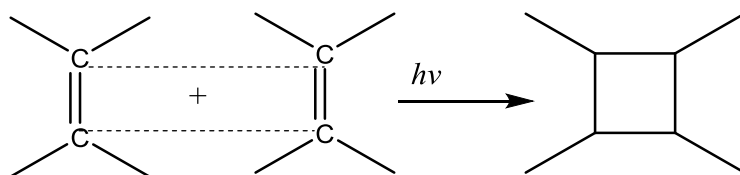


3.6. Специфические способы получения

- Присоединение карбенов к алкенам (получение циклопропанов)

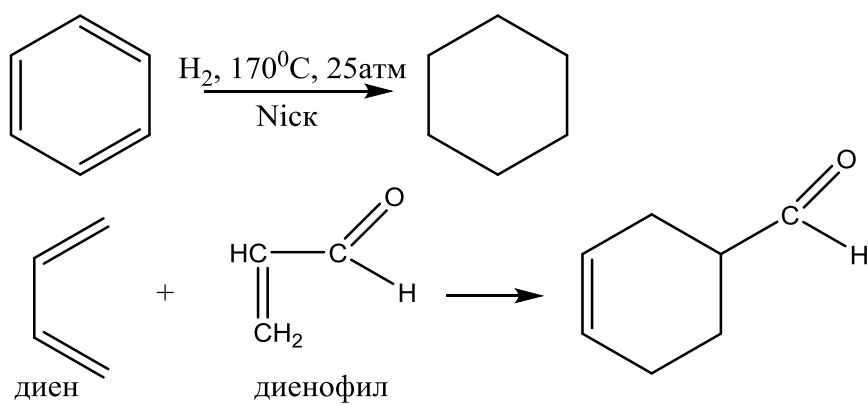


- Циклодимеризация алкенов (получение циклобутанов)



Перициклическая реакция (протекает через циклическое переходное состояние; интермедиаты не образуются)

Синтез циклогексанов



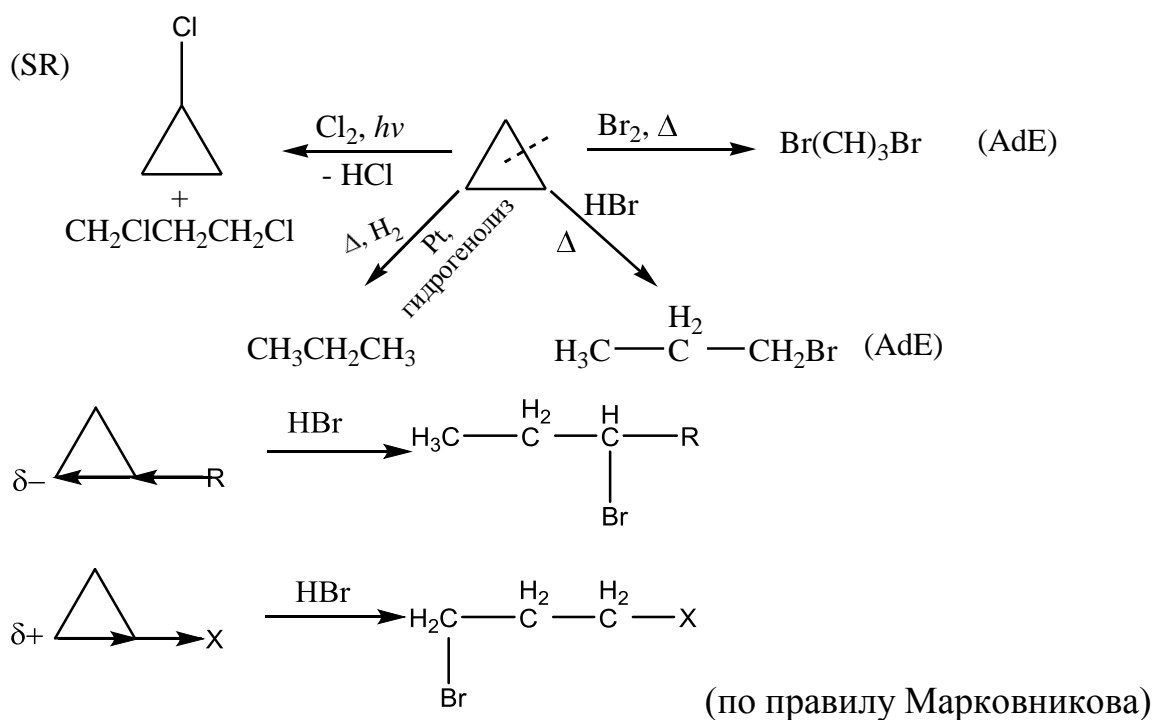
(Дильс, Альдер; диенвый синтез)

4. Реакции циклоалканов

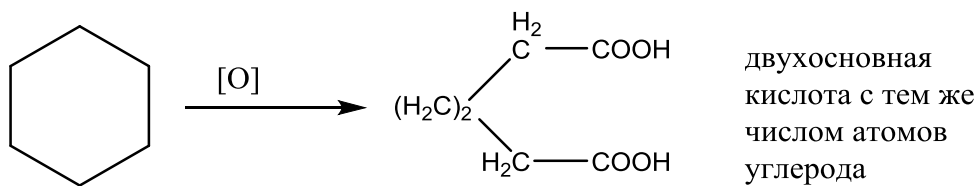
(зависят от размера цикла)

- Малые циклы (C_3 , C_4) склонны к реакциям присоединения с раскрытием цикла (близки к олефинам, реакции AdE)
- Циклы C_5 , C_6 подобны алканам (реакции SR)
- Для больших циклов характерны трансаннулярные реакции (реакции через пространство)

4.1. Примеры реакций (галогенирование, гидрогалогенирование, гидрогенолиз, окисление)



Окисление



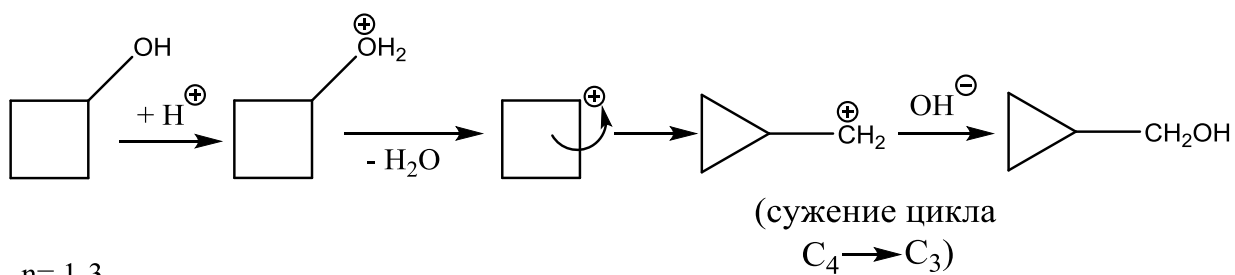
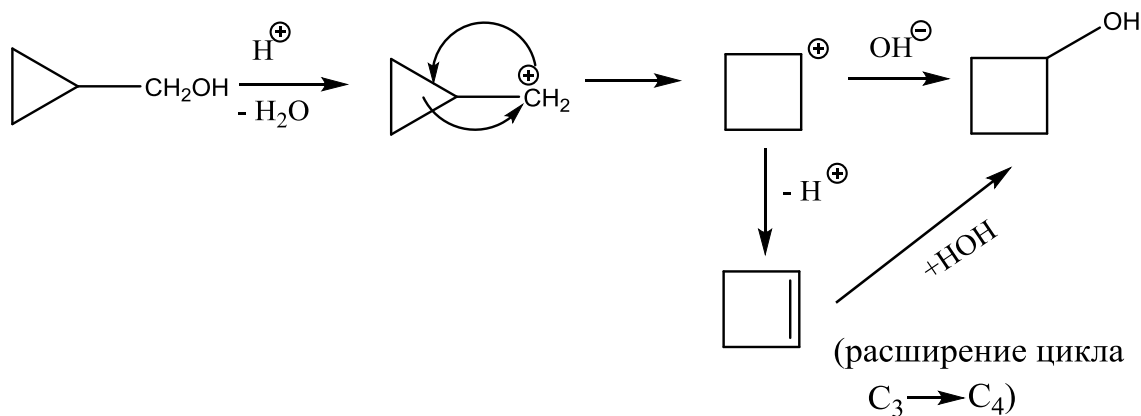
4.2. Реакции с расширением и сужением цикла

Циклоалканы C₃, C₄ склонны к расширению цикла

Циклоалканы C₅, C₆ – к сужению

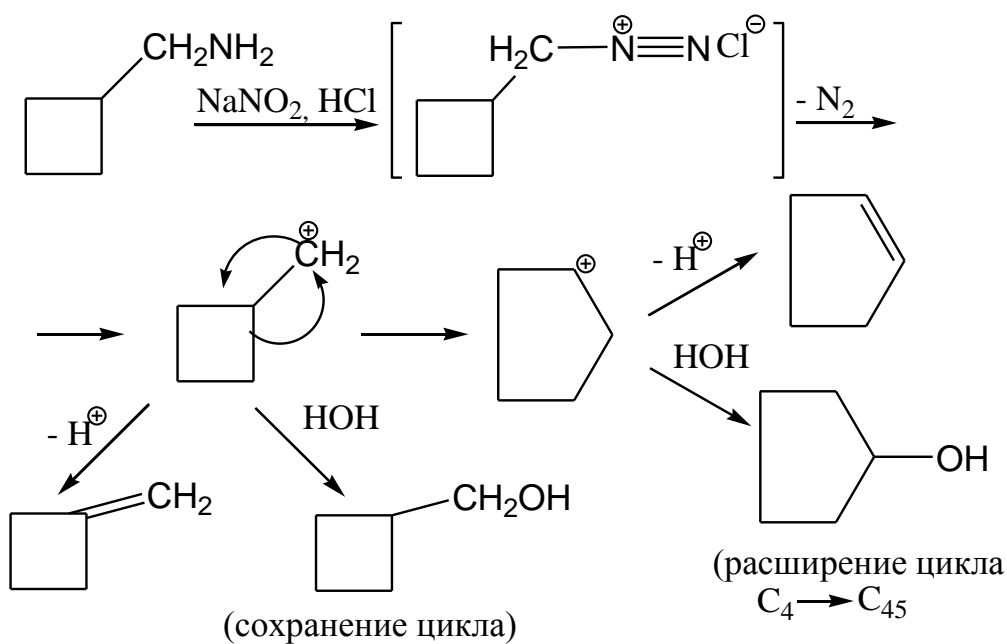
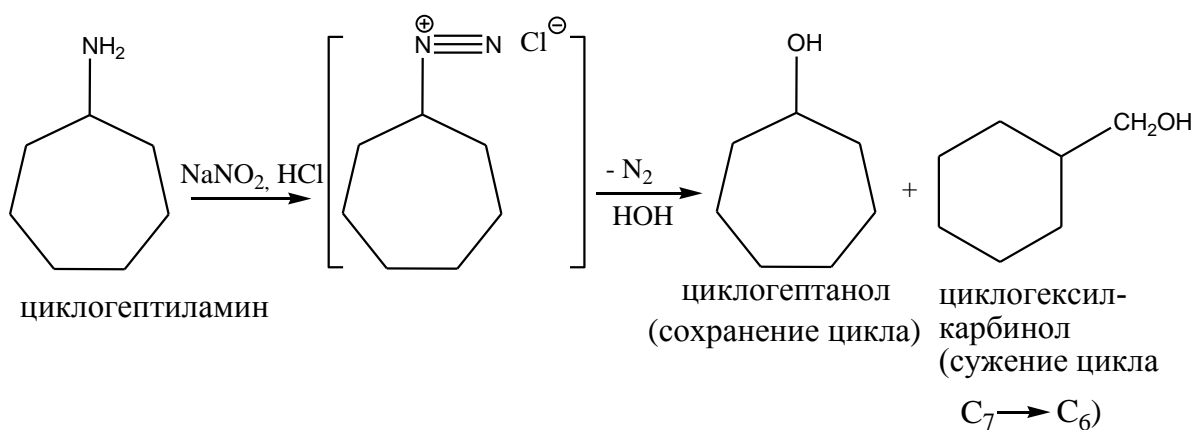
Примеры реакций

- Изомеризация при дегидратации спиртов



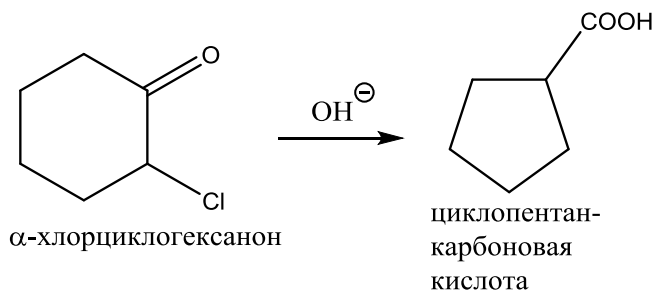
Я. Н. Демьянов, Н. М. Кижнер (изомеризация карбокатиона)

Дезаминирование аминов при действии HNO_2 (Я. Н. Демьянов)

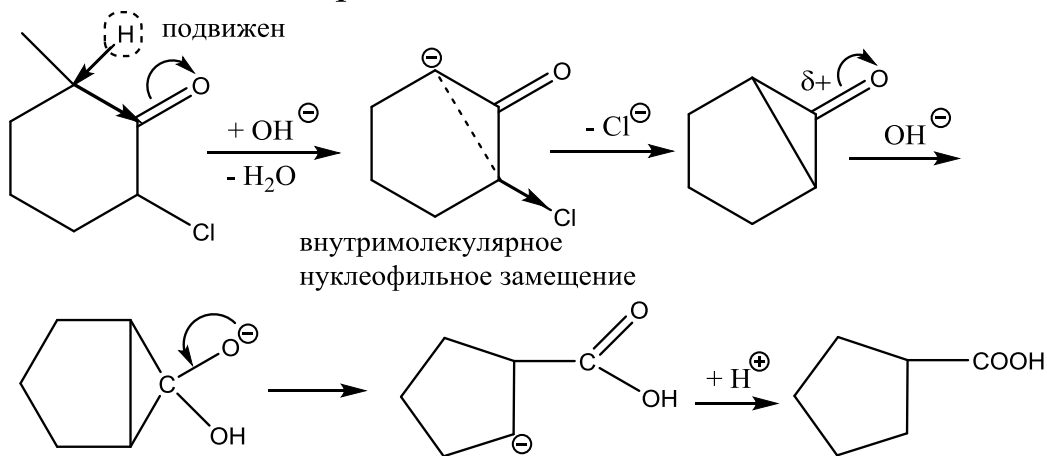


Перемещение связей в промежуточном карбокатионе

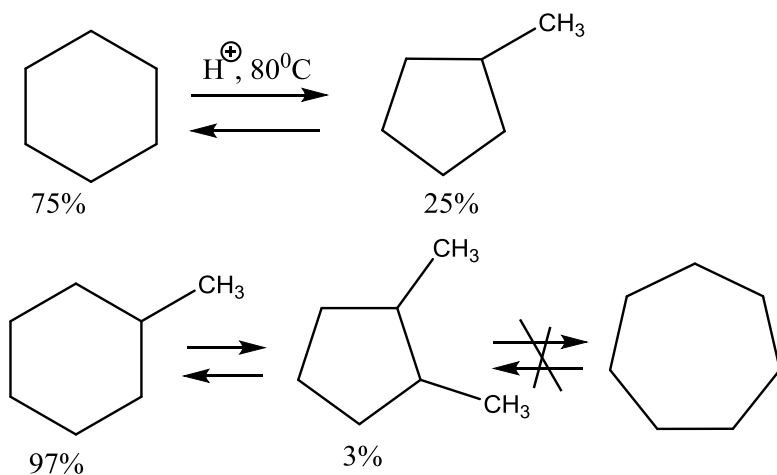
Перегруппировка Фаворского (циклический α -хлоркетон \rightarrow циклоалкан-карбоновая кислота; сужение цикла)



Механизм реакции



Изомеризация углеводородов

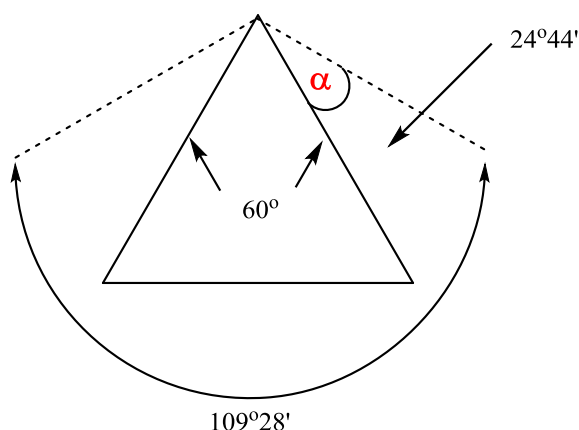


Пяти-, шестичленные циклы наиболее устойчивы

5. Устойчивость циклов и их строение

5.1. Теория напряжения А. Байера (1885г)

- Напряженность (неустойчивость) циклов определяется отклонением валентных углов от тетраэдрических ($109^{\circ}28'$)
- Мера напряженности (величина α) выражает отклонение одной валентной связи от нормальной.
- По Байеру все циклы плоские



для:

- циклопропана угол 60° , $\alpha = (109^{\circ}28' - 60^{\circ})/2 = 24^{\circ}44'$
- циклобутана угол 90° , $\alpha = 9^{\circ}44'$
- циклопентана угол 108° , $\alpha = 0^{\circ}44'$
- циклогексана угол 120° , $\alpha = -5^{\circ}16'$
- циклогептана угол $128^{\circ}34'$, $\alpha = -9^{\circ}33'$

5.2. Факторы, определяющие устойчивость алициклов

1. Угловое напряжение (Байеровское) (отклонение от нормального валентного угла, $109^{\circ}28'$)
2. Торсионное напряжение (Питцеровское) – отклонение от наиболее выгодной конформации

3. Взаимодействие несвязанных атомов из-за их сближения в пространстве (водородные связи, в-д-в взаимодействие). Прелоговское напряжение

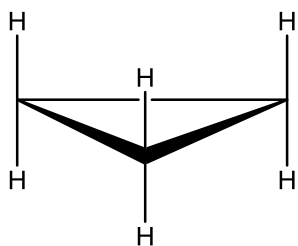
Теплоты сгорания циклоалканов

| n | $-\Delta H_c$, ккал/моль | n | $-\Delta H_c$, ккал/моль |
|---|---------------------------|----|---------------------------|
| 1 | 166.3 | 8 | 158.6 |
| 2 | 163.9 | 9 | 158.4 |
| 3 | 158.7 | 10 | 157.8 |
| 4 | 157.4 | 11 | 157.7 |
| 5 | 158.3 | 12 | 157.4 |
| 6 | 158.6 | 13 | 157.5 |
| 7 | 158.8 | 14 | 157.5 |

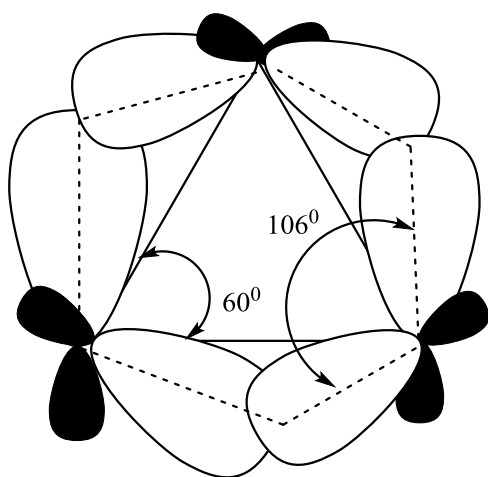
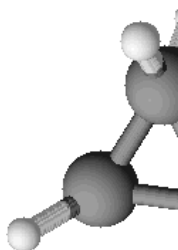
Конформации – пространственные структуры, переходящие друг в друга при вращении вокруг одинарной связи в процессе теплового движения без ее разрыва. Конфигурации могут превращаться друг в друга только с разрывом химических связей.

- Энергия конформации определяется возможностью отталкивания между близкорасположенными группами. Чем сильнее отталкивание, тем выше энергия. По этой причине – заслоненная конформация менее устойчива.
- Конформация кресла для циклогексана стабильнее конформации ванны.
- Конформации с объемными заместителями в экваториальном положении стабильнее, чем в аксиальном.
- Четырех и пятичленные циклы принимают не плоские конформации
- Соединение находится в наиболее устойчивой конформации большее время, чем в других

Циклопропан



- большое угловое напряжение по Байеру
- большое торсионное напряжение (все три конформации заслоненные) по Питцеру



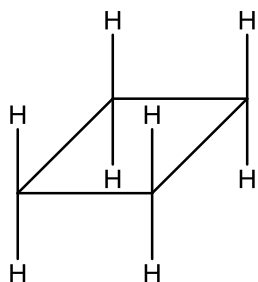
циклопропан и его «банановые

связи» (среднее между sp^2 и sp^3

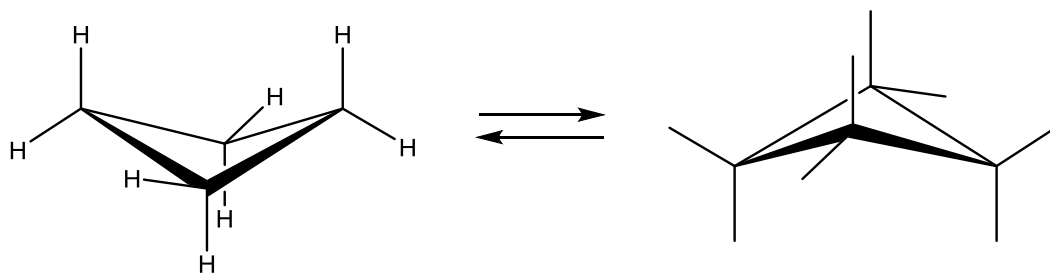
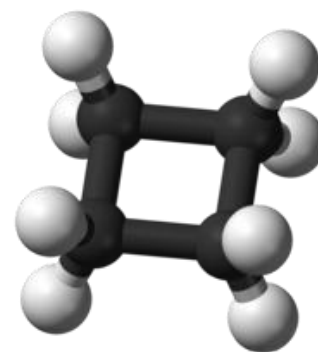
гибридизацией, ближе к sp^2 ; среднее между σ - и π -связями, ближе к π -)

пропен > циклопропан > пропан
падение активности

Циклобутан

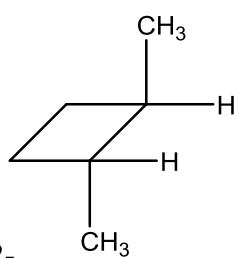


из-за большого углового и торсионного напряжения (заслоненные конформации) не является плоским, имеет «вспученную» форму (угол «вспучивания» 30°)

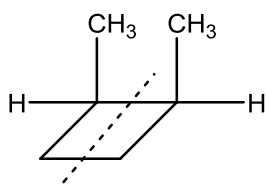


Атомы водорода занимают частично скошенное положение (но не заслоненное)

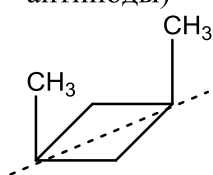
Изомерия циклобутанов



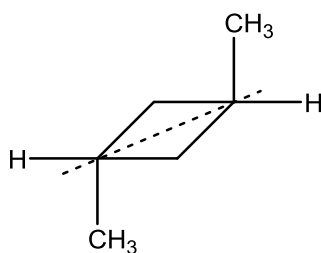
1,2-
транс-
(делится на
оптические
антиподы)



1,2-
цис-
(не делится на
оптические
антиподы)

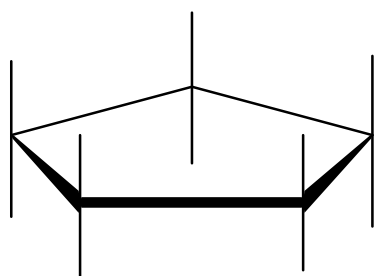


1,3-диметилцикло-
бутан
цис-
(не делится на
оптические
антиподы)

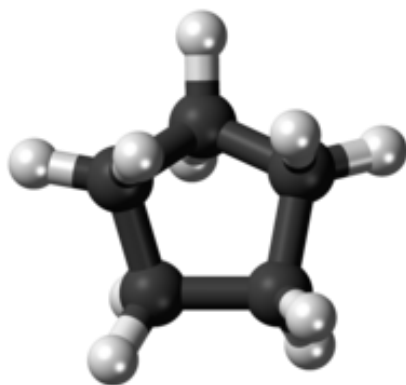
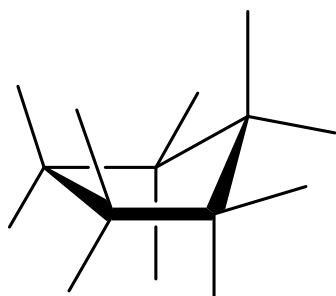


транс-
(не делится на
оптические
антиподы)

Циклопентан



- лишен углового напряжения
- сильное торсионное напряжение выводит
поочередно один атом из плоскости цикла
(форма конверта). Цикл находится в
волнообразном движении (псевдовращение)



5.3. Конформация циклогексана, замещенных циклогексанов. Stereoхимия диметилциклоексанов.

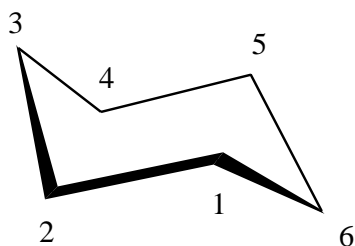
Для ди-замещенных циклогексанов конформации это экваториальное (e) или аксиальное (a) положение заместителей.

Конфигурации – это цис- или трансположение заместителей.

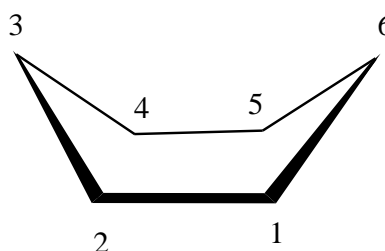
Например, a,a – 1,2-диметилциклоексан имеет транс- конформацию и a, a-конфигурацию

Циклогексан

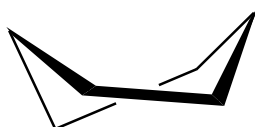
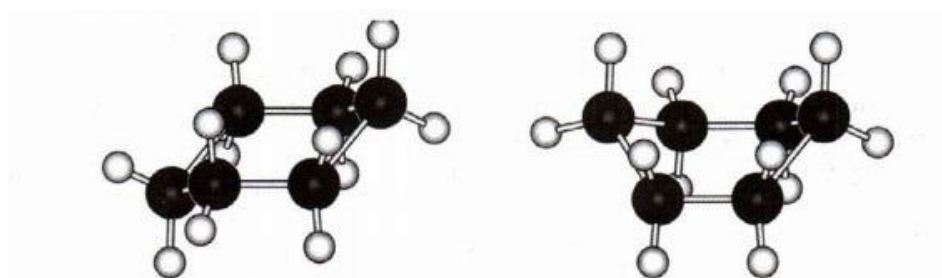
(неплоские конформации без углового напряжения)



Конформация «кресло»



Конформация «ванна»

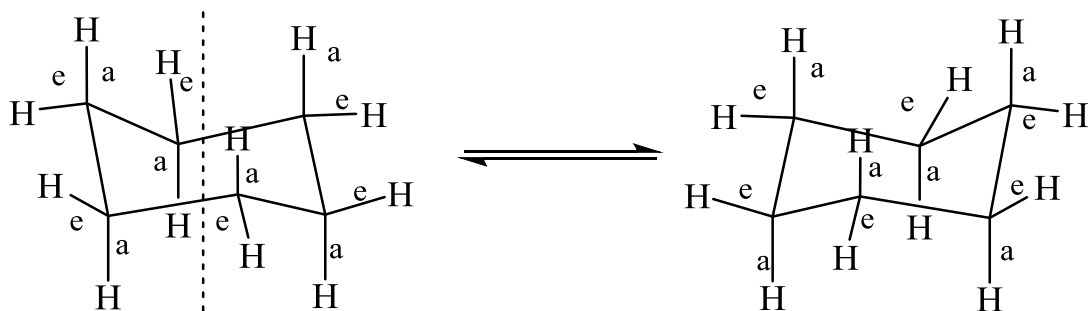


Твист-форма (искаженная ванна)

форма кресла > твист-форма > форма ванна →

падение устойчивости

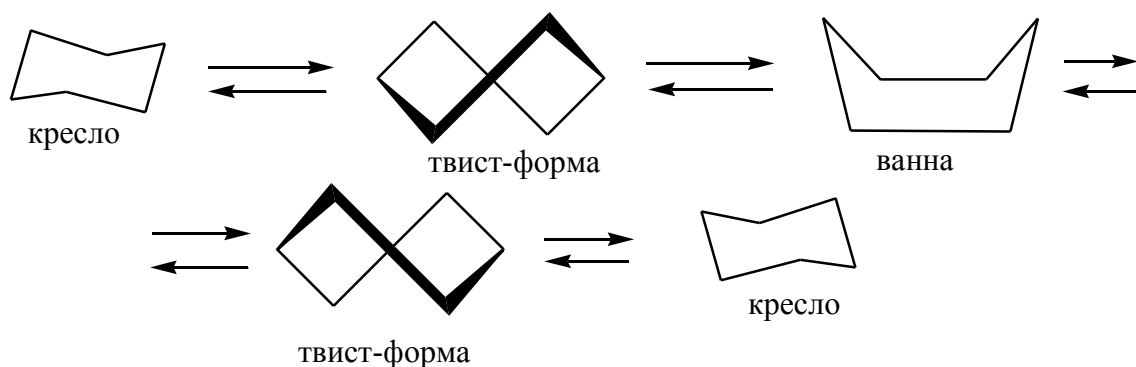
Конверсия циклогексана



- шесть связей направлены поочередно вверх и вниз от цикла параллельно оси симметрии третьего порядка, которая проходит через центр цикла - аксиальные связи (а-)
- шесть связей направлены от цикла почти перпендикулярно оси симметрии – экваториальные (е-)
- при конверсии (инверсии) цикла все а связи становятся е связями и наоборот

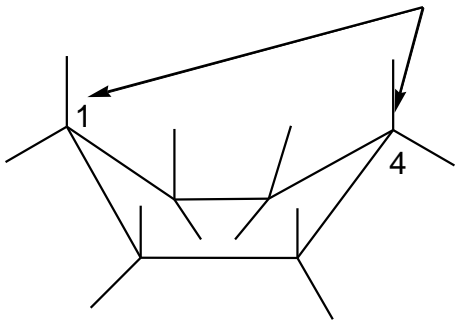
$$E(\text{ванны}) - E(\text{кресла}) = 28,87 \text{ кДж/моль}$$

Конверсия незамещенного циклогексана

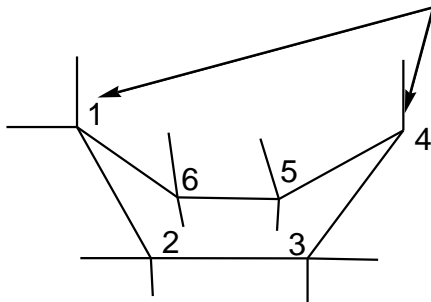
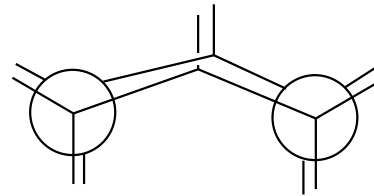


Конформация «ванна» (4 скошенные, 2 заслоненные конформации)

Конформация «кресло» (6 скошенных конформаций)



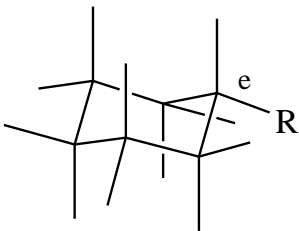
«флагштоковые» атомы водорода при атомах C_1-C_4 сближены на расстояние 1.83 Å, что значительно меньше суммы их в-д-в радиусов (2.5Å), и дестабилизируют форму «ванна». Энергия отталкивания 12 кДж/моль



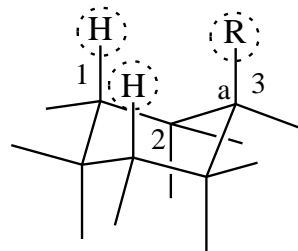
Заслоненные конформации при атомах C_2-C_3 и C_5-C_6

Замещенные циклогексаны

Монозамещенные циклогексаны



более выгодно *e* положение заместителя

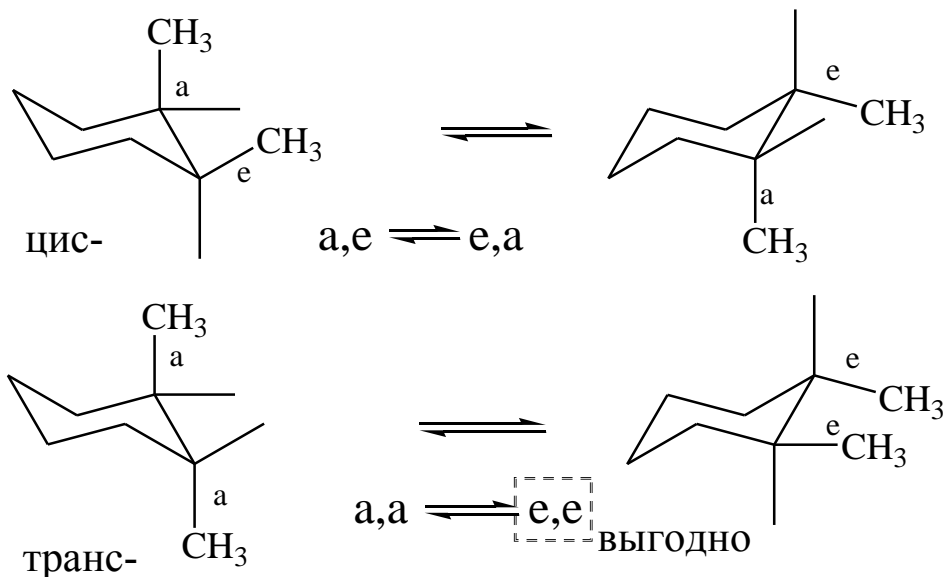


менее выгодно *a* положение заместителя из-за 1,3-син-диаксиального взаимодействия с атомами водорода (отталкивание)

Стереохимия диметилциклогексанов (1,2-; 1,3-; 1,4-)

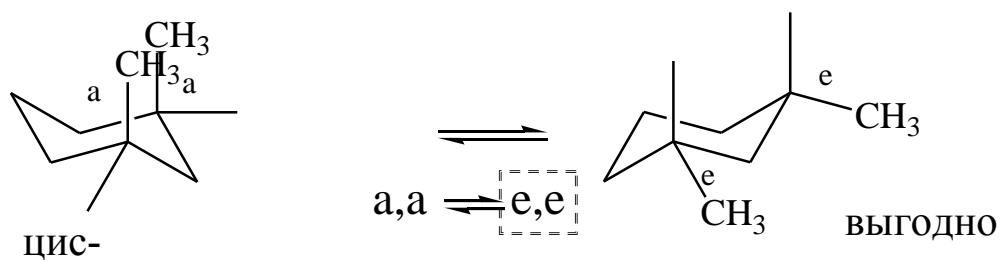
Геометрическая изомерия

1,2-диметилциклогексан

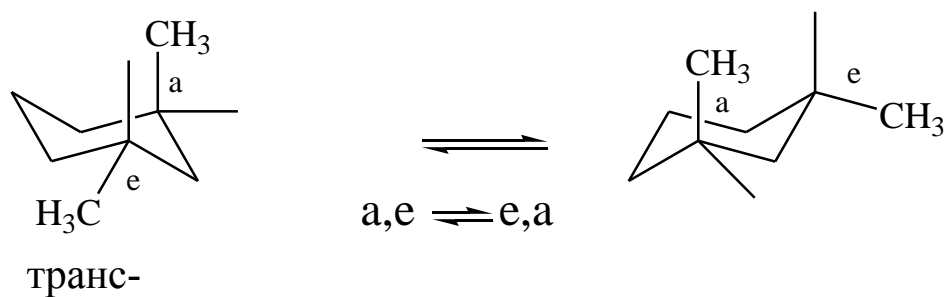


Преимущество на стороне конформера с большим числом заместителей в *e*-положении

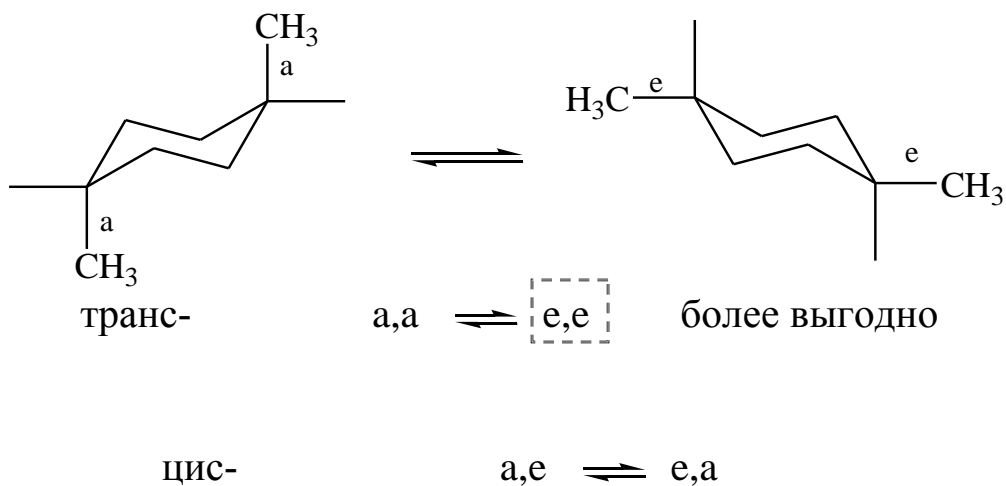
1,3-диметилциклогексан



(отталкивание заместителей из-за 1,3- синдиаксиального взаимодействия)



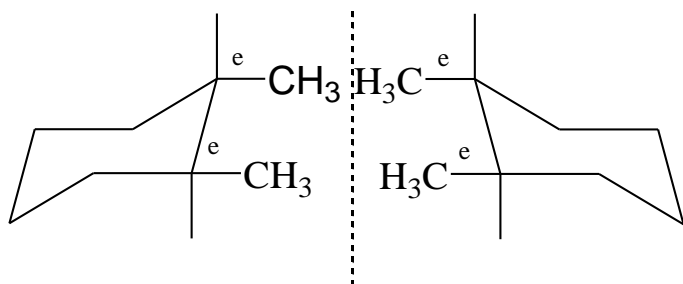
1,4-диметилциклогексан



Конформации диметилзамещенных циклогексанов и их устойчивость
 (различие в устойчивости цис- и транс-изомеров ~8 кДж/моль)

| Взаимное расположение заместителей | Конформации | | Более устойчивый изомер |
|------------------------------------|-------------|-----------|-------------------------|
| | цис- | транс- | |
| 1,2- | a,e; e,a | a,a ; e,e | транс- |
| 1,3- | a,a ; e,e | a,e; e,a | цис- |
| 1,4- | a,e; e,a | a,a ; e,e | транс- |

Оптическая изомерия диметилциклогексанов

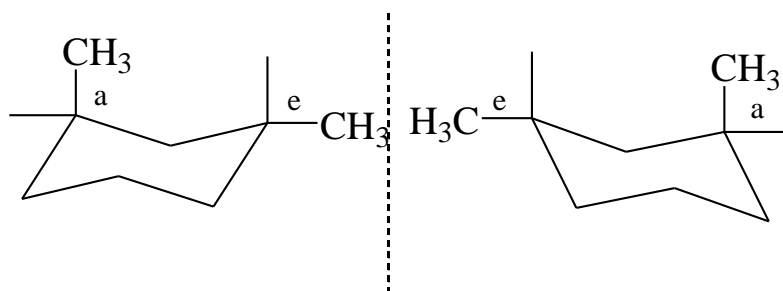


1,2-транс (оптически активен)

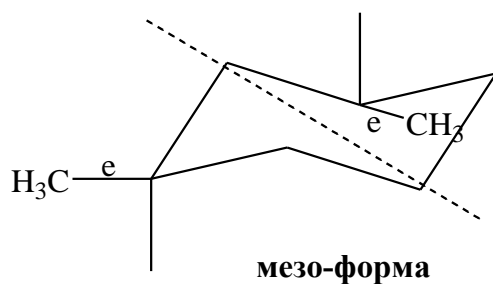
1,2-цис диметилциклогексан оптически неактивен из-за быстрой инверсии

$e, a \leftrightarrow a, e$

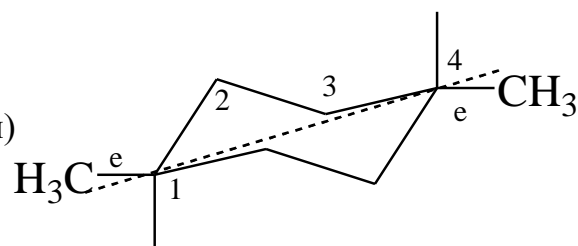
1,3-транс-
(e,a)



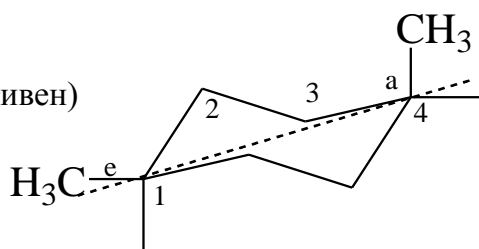
1,3-цис-
(e,e)



1,4-транс-
(оптически неактивен)



1,4-цис-
(оптически неактивен)



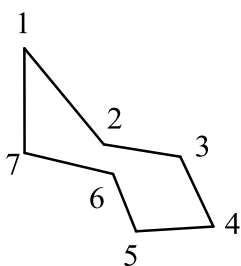
Плоскость симметрии проходит через атомы C_1 , C_4 и содержащие при них заместители

5.4. Циклогептан. Средние циклы

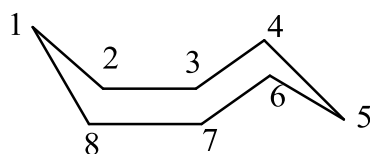
Число конформаций увеличивается с ростом размера цикла

Для циклогептана 4 конформации

Для циклооктана 7 конформаций



форма «кресло»
для циклогептана



форма «кресло-ванна»
для циклооктана

Для 8 – 11 членных циклов наблюдается напряжение из-за сближения групп CH_2 (отталкивание), находящихся на противоположных концах цикла (трансаннулярное взаимодействие – взаимодействие несвязанных атомов через пространство)

5.4.1. Примеры трансаннулярных реакций (Прелог, Шенкер, 1952г)

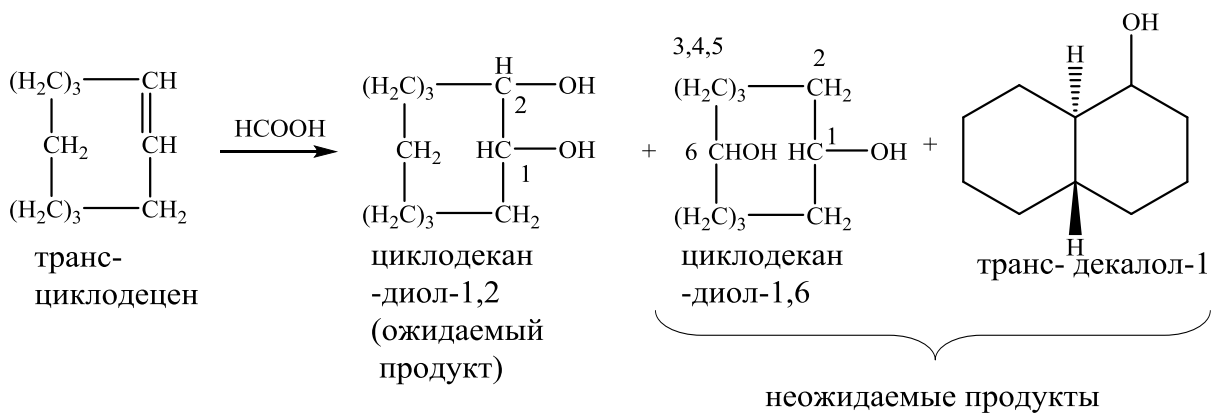
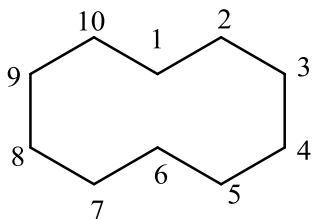
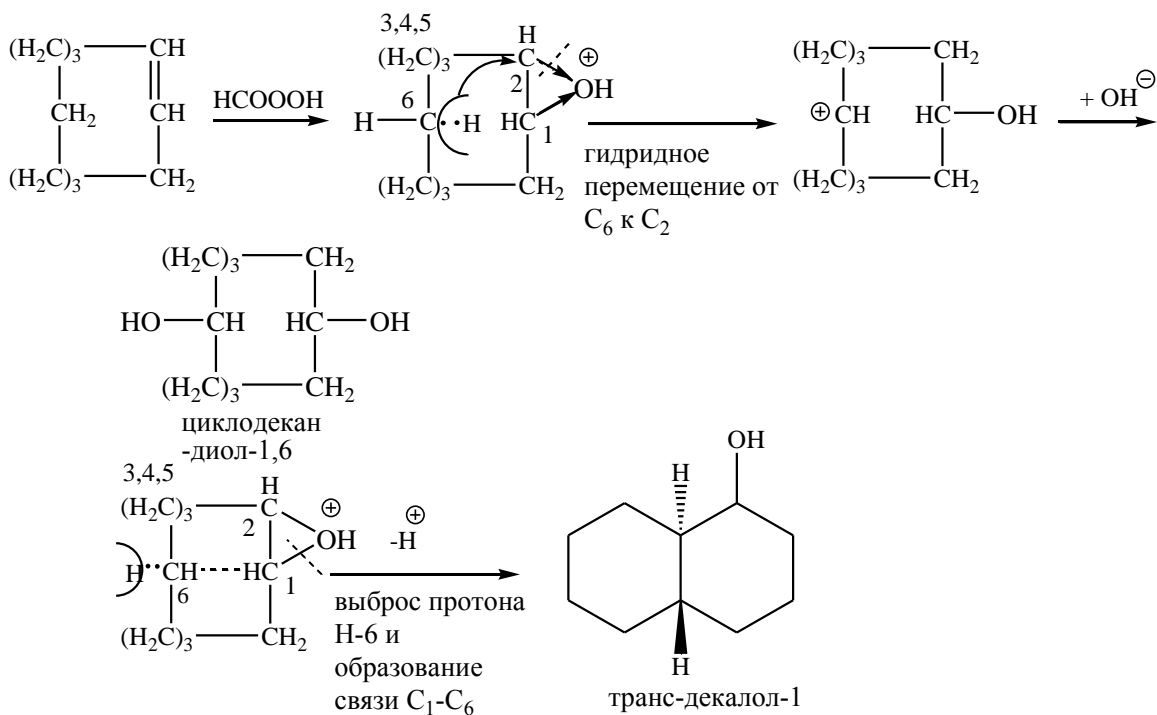
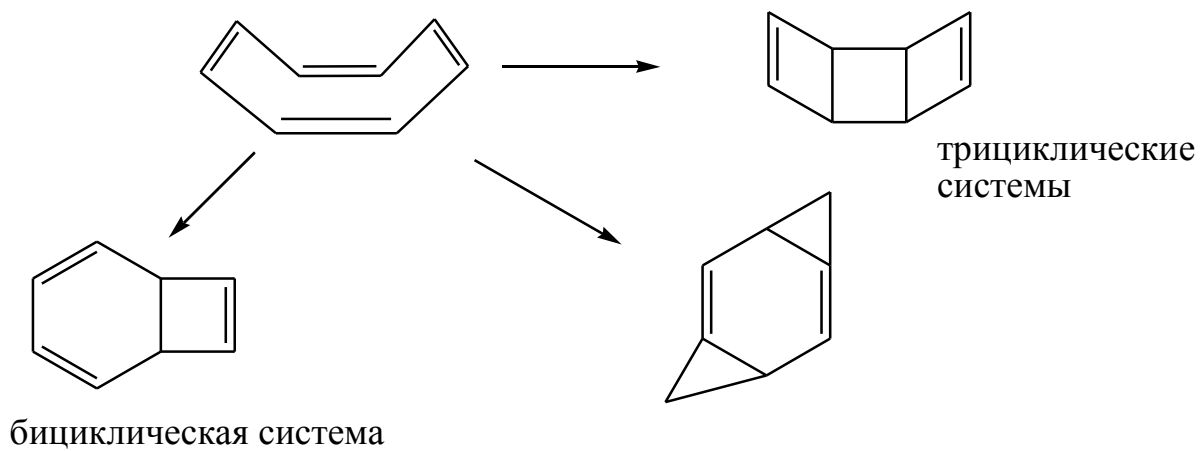


Схема образования продуктов реакции



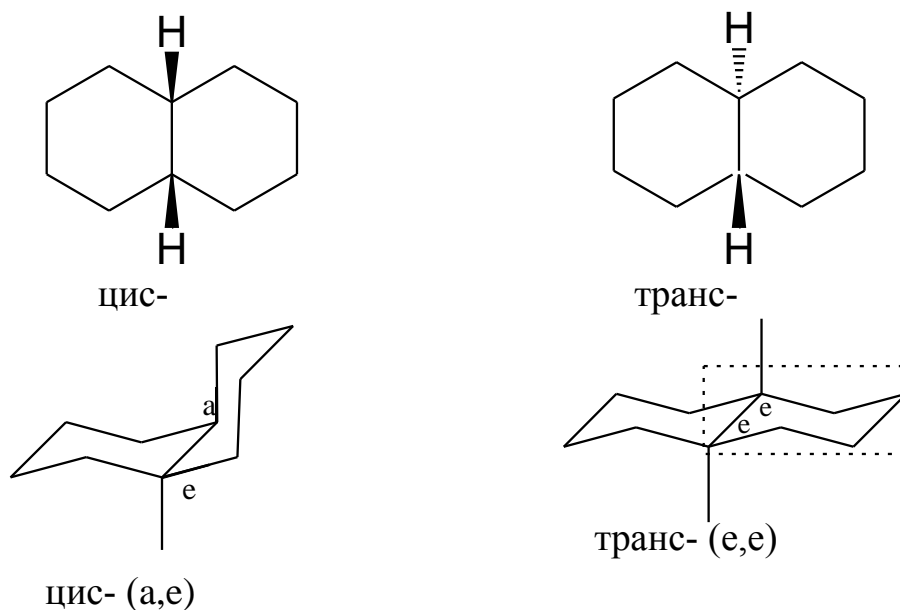
сближение атомов 1,6 и трансаннулярное взаимодействие

Изомеризация циклооктатетраена (ЦОТ) (валентная изомерия)

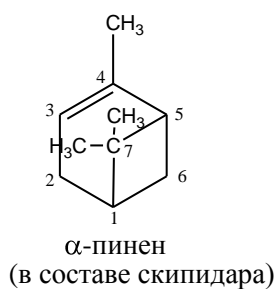
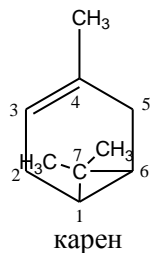
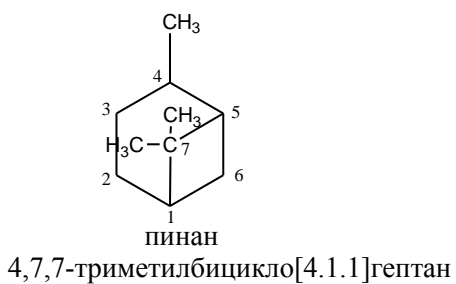
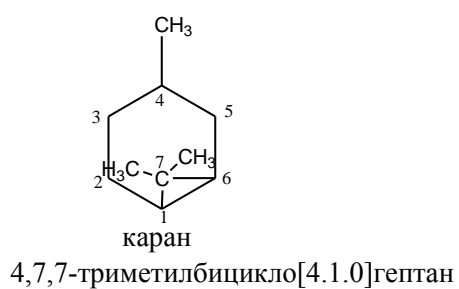


6. Конденсированные и мостиковые бициклические циклоалканы

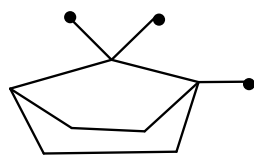
6.1. Стереохимия декалина



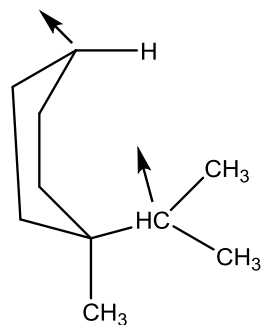
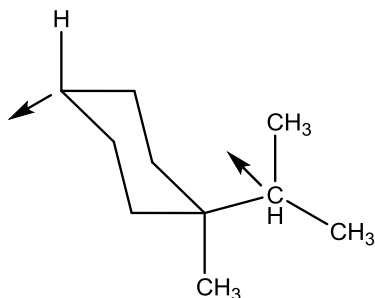
6.2. Бициклические терпены



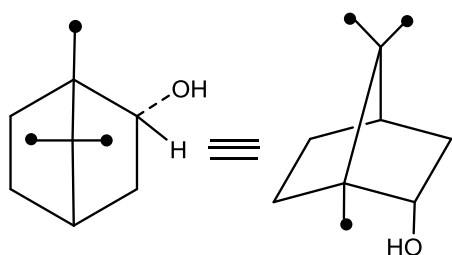
Стереохимия соединений группы камфана (борнана)



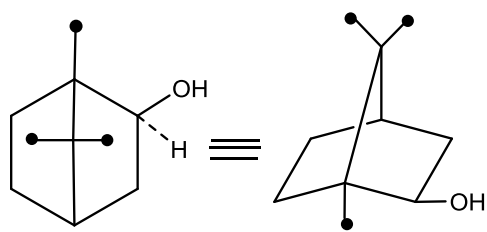
ванна



закрывание в трансположении неосуществимо (в форме "кресла" не возможна)

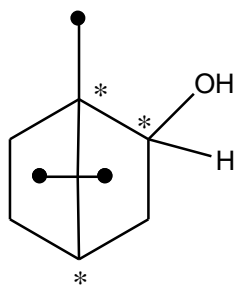


эндо, транс-изомер
(борнеол)

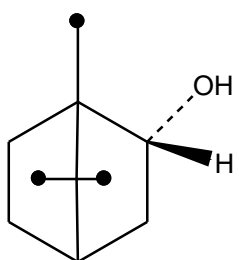


экзо, цис-изомер
(изоборнеол)

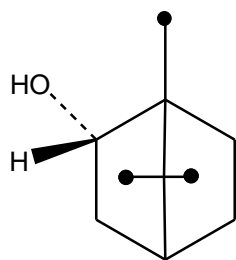
Оптическая изомерия борнеолов



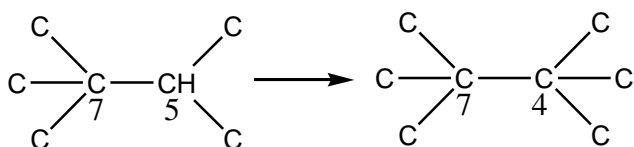
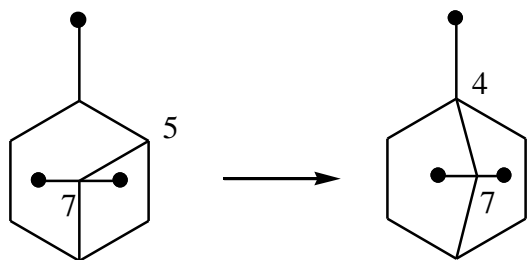
существуют 4 оптически активные формы (от цис – 2, от транс-2) и 2 рацемата (правило 2^n не работает)



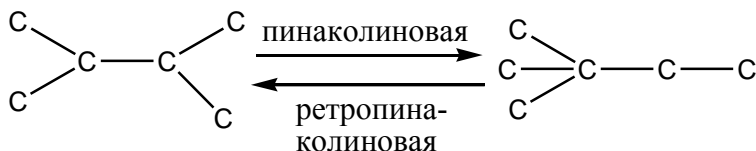
борнеол (транс-изомер)



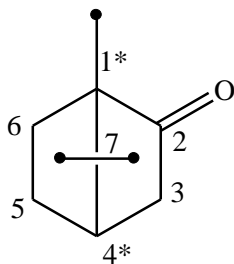
Перегруппировка в ряду бициклических терпенов



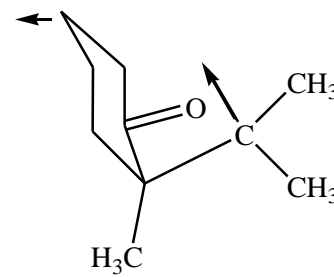
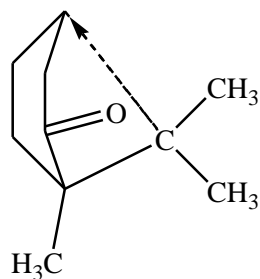
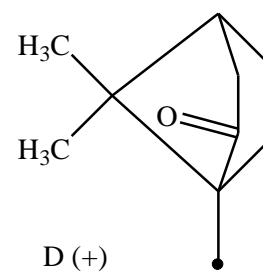
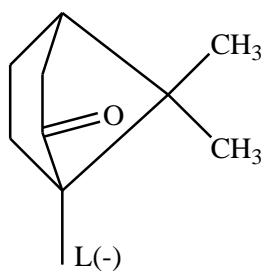
Ретропинаколиновая перегруппировка
(от несимметричного фрагмента к симметричному)



Соединения, существующие только в конформации «ванна»



Камфора
(пластификатор, средство
стимулирующее сердечную
деятельность)



цис-

замыкание
неосуществимо

Тестовые задания

1. Наиболее устойчивая конформация циклогексана
 - a) Ванна
 - b) Кресло

2. Наиболее легко образуются циклы
 - a) Пятичленные
 - b) Шестичленные
 - c) Трехчленные
 - d) 10-членные

3. Какой изомер 1,2-диметилциклобутана может существовать в форме оптических антиподов
 - a) 1,2-цис
 - b) 1,2-транс

4. При взаимодействии бромоводорода на метилциклопропан образуется
 - a) 2-бромбутан
 - b) 1-бромбутан

5. По радикальному механизму протекают реакции замещения
 - a) циклопропана
 - b) циклопентана
 - c) циклогексана

6. Заместитель в метилциклогексане занимает положение
 - a) экваториальное
 - b) аксиальное

7. Для 1,3-диметилциклогексана наиболее устойчивой является конформация
 - a) а, а
 - b) а, е
 - c) е, е

8. Увеличение легкости раскрытия цикла

- a) циклопентан
- b) циклопропан
- c) циклобутан

9. Уменьшение торсионного напряжения

- a) циклопропан
- b) циклопентан
- c) циклобутан
- d) циклогексан

10. Тип связи в циклопропане

- a) σ
- b) π
- c) банановые

11. Какую конформацию и конфигурацию может иметь 1,2-диметилциклогексан

- a) e, e
- b) a, a
- c) e, a

- a) цис-
- b) транс-

12. При конверсии цикла транс-1,2-диметилциклогексана образуются конформации

- a) различающиеся по устойчивости
- b) имеющие одинаковую устойчивость

Список использованных источников

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2004. Т. 3. 544 с.
2. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Учебник для вузов 4-е изд. М.: Химия, 2002. 848 с.
3. А. Э. Щербина, Л. Г. Матусевич. Органическая химия. Основной курс. - Москва: ООО "Научно-издательский центр ИНФРА-М" ; Минск : ООО "Новое знание", 2013. - 808 с. (ЭБС «ИНФРА-М»)
4. Каминский В.А. Органическая химия. Учебное пособие. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2004. 596 с.
5. Травень В.Ф. Органическая химия. Учебник для вузов. В 2 Т, М: ИНЦ Академкнига, 2008