

Циклоалканы

© Грищенко Т.Н., 2010

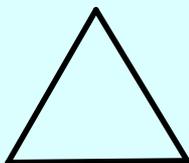
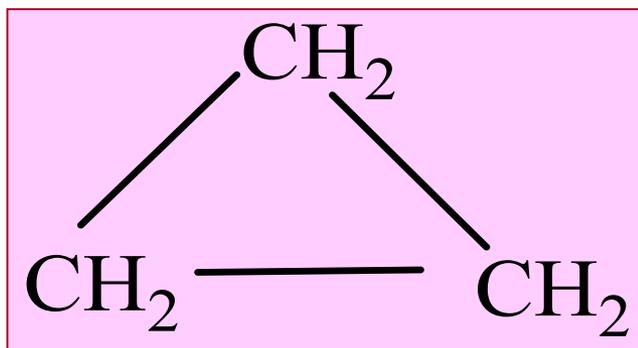
© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2010

Циклоалканы – насыщенные циклические углеводороды

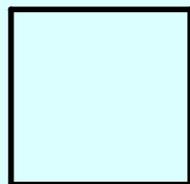


Являются структурными изомерами алкенов, имеют с ними общую формулу.

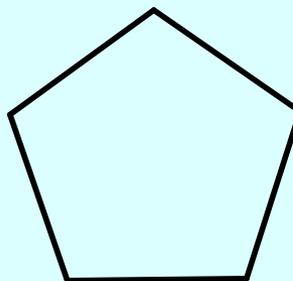
Простейшие циклоалканы



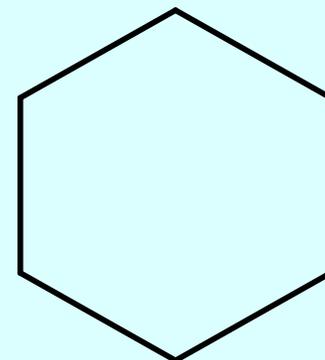
циклопропан



циклобутан



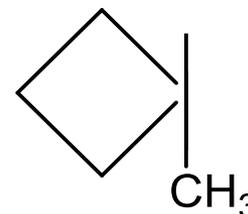
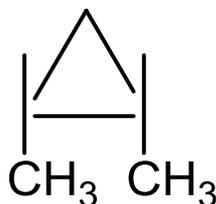
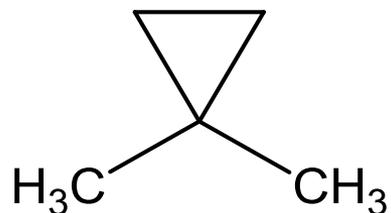
циклопентан



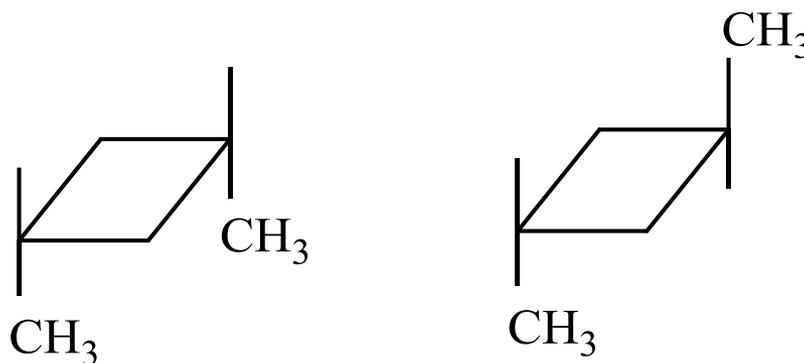
циклогексан

Изомерия циклоалканов

Структурные изомеры:



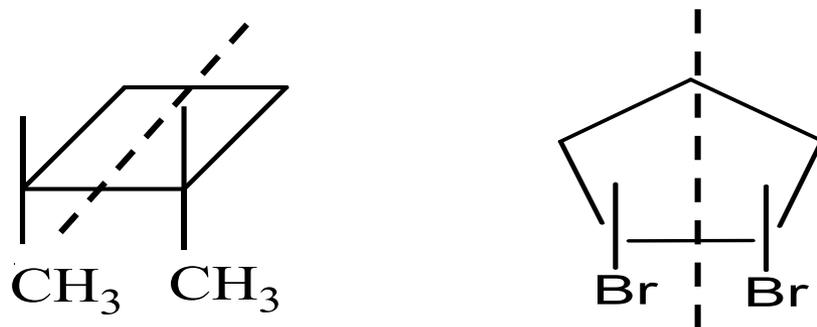
Геометрические изомеры:



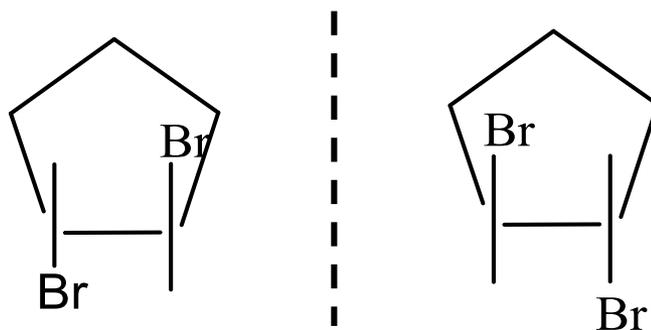
Причина геометрической изомерии – наличие плоскости цикла.

Оптическая изомерия циклоалканов

Цис-изомеры с одинаковыми заместителями являются мезоформами:

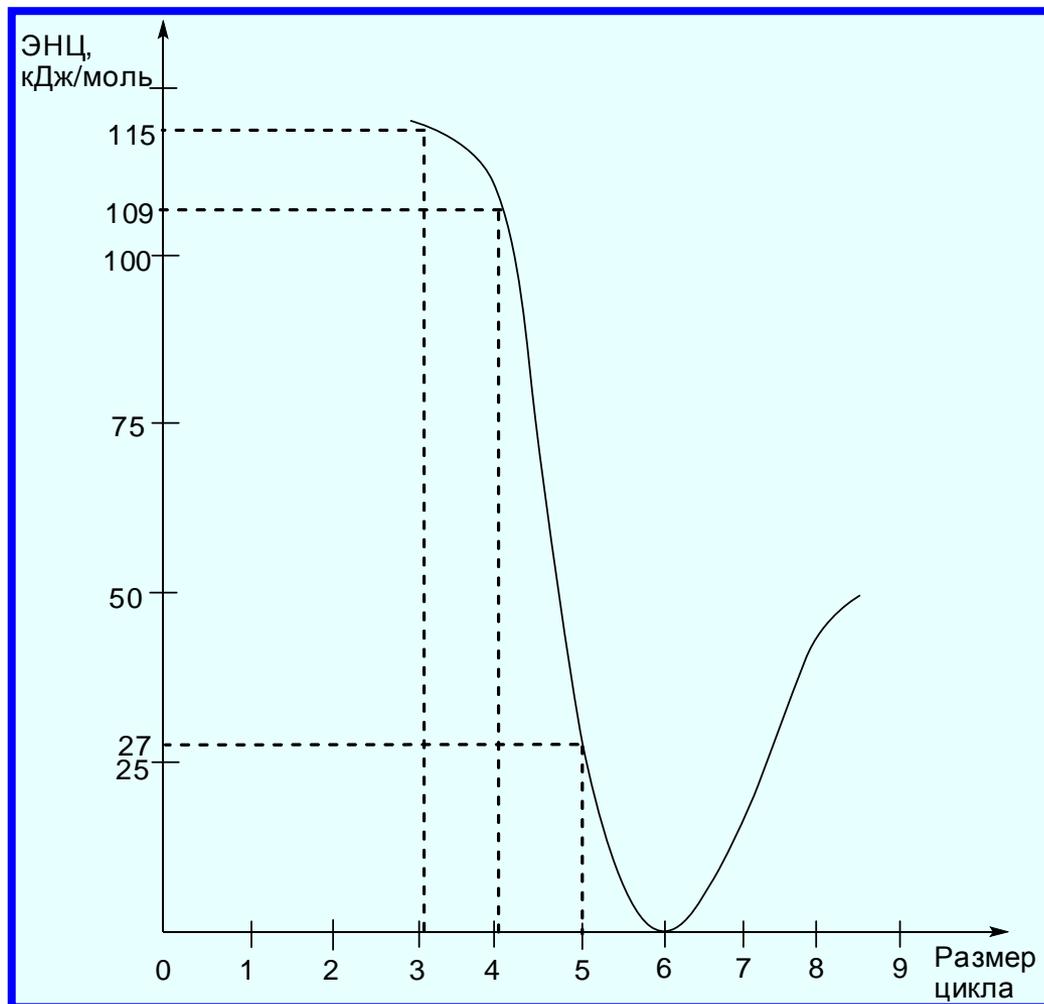


Транс-изомеры оптически активны:



зеркало

Циклоалканы имеют разную устойчивость в зависимости от размера цикла



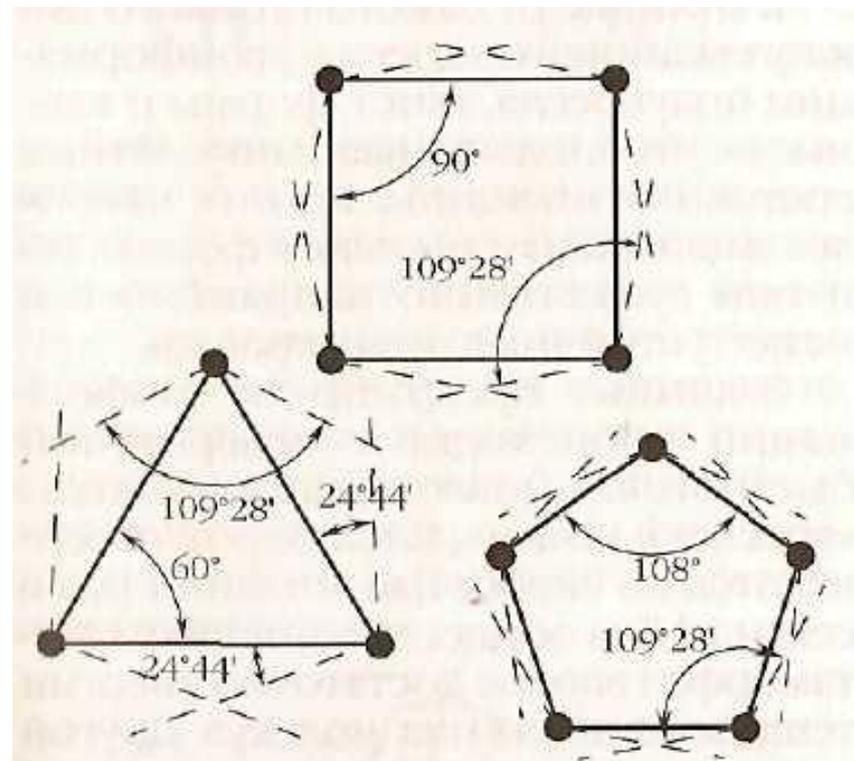
**ЭНЦ – энергия
напряжения
цикла.**

**Характеризует
устойчивость
циклоалкана.**

Энергия напряжения цикла (ЭНЦ) складывается из разных видов напряжений

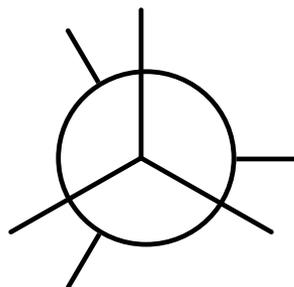
- Выдающийся немецкий учёный **Байер**, изучавший свойства алициклов, в 1885 г. разработал первую теорию строения молекул этих соединений. В основу теории напряжения была положена зависимость устойчивости алицикла от величин валентных углов внутри циклической молекулы. При этом углеводородные циклы считались плоскими правильными многоугольниками.
- Байер рассуждал так: величина валентного угла у «ненапряжённого» тетраэдрического атома углерода равна $109^{\circ} 28'$, а при образовании молекул циклоалканов происходит «насильственное» сжатие или расширение валентных углов. Байер назвал это **угловым напряжением** в цикле. Напряжения в циклах : для циклопропана $(109^{\circ} 28' - 60^{\circ}) : 2 = 24^{\circ} 22'$, для циклобутана $(109^{\circ} 28' - 90^{\circ}) : 2 = 9^{\circ} 44'$

1. Угловое напряжение:



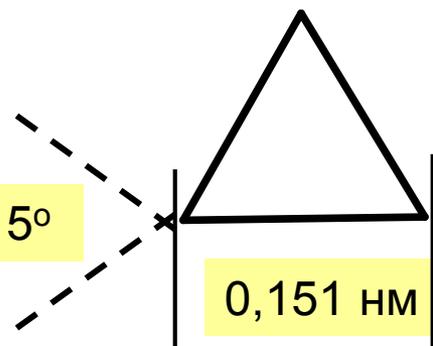
Энергия напряжения цикла (ЭНЦ)
складывается из разных видов напряжений

2. Торсионное напряжение – напряжение в заслоненных конформациях:

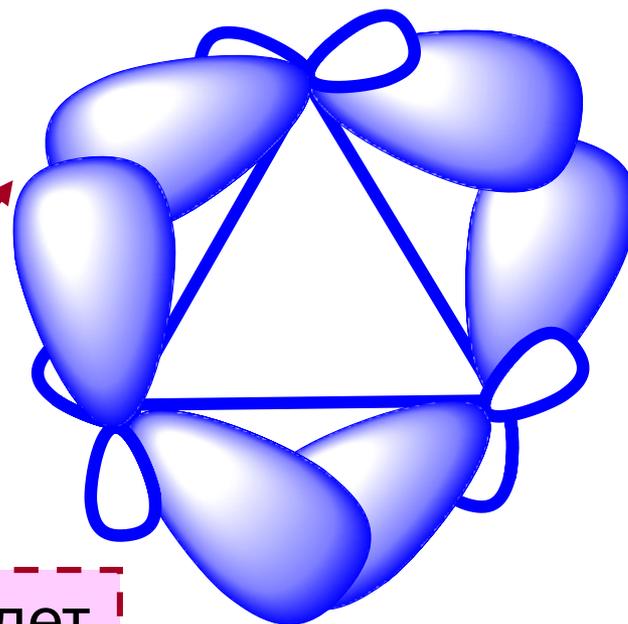


Однако!!! Молекулы циклов, за
исключением циклопропана, **неплоские!**
Поэтому напряжения в них меньше, чем
предполагал Байер.

Циклопропан

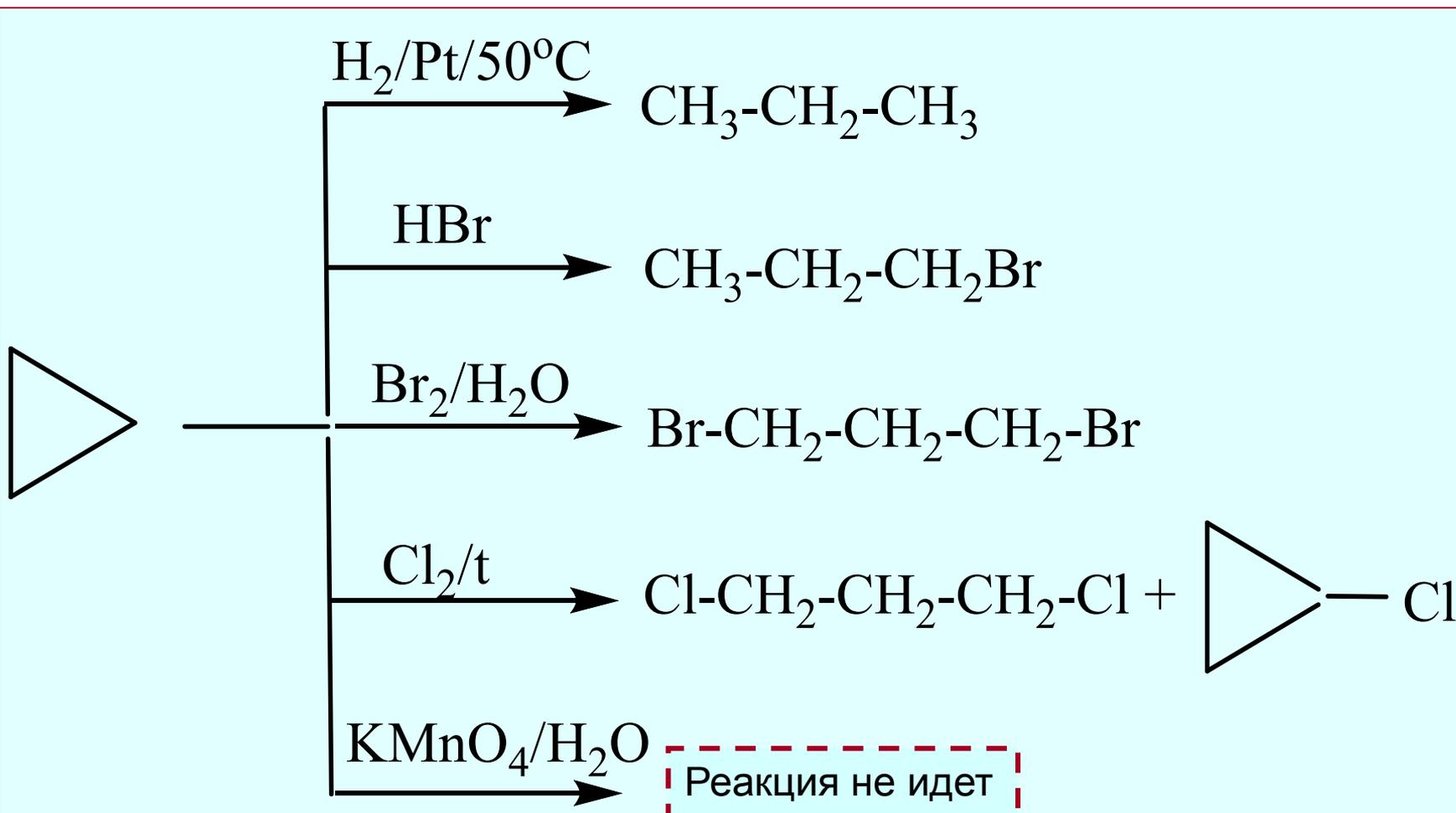


Длина связи и валентный угол указывают на особый характер связей – **«банановые»** связи:



Перекрывание орбиталей идет не вдоль линии, соединяющей ядра атомов.

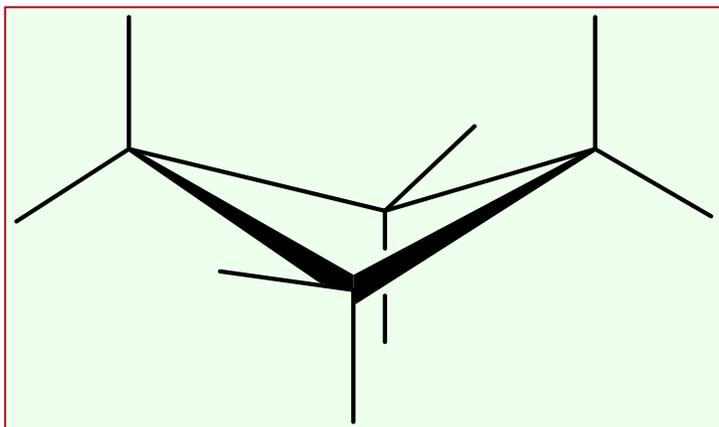
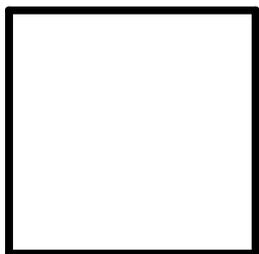
Химические свойства циклопропана



Химические свойства циклопропана

- Цикл очень неустойчив, поэтому во многих химических реакциях циклопропан ведет себя как алкен, вступая в реакции присоединения с раскрытием цикла.
- Однако, в эти реакции циклопропан вступает труднее, чем пропилен: не обесцвечивает водный раствор перманганата калия; в реакции с хлором дает продукт замещения вместе с продуктом присоединения.

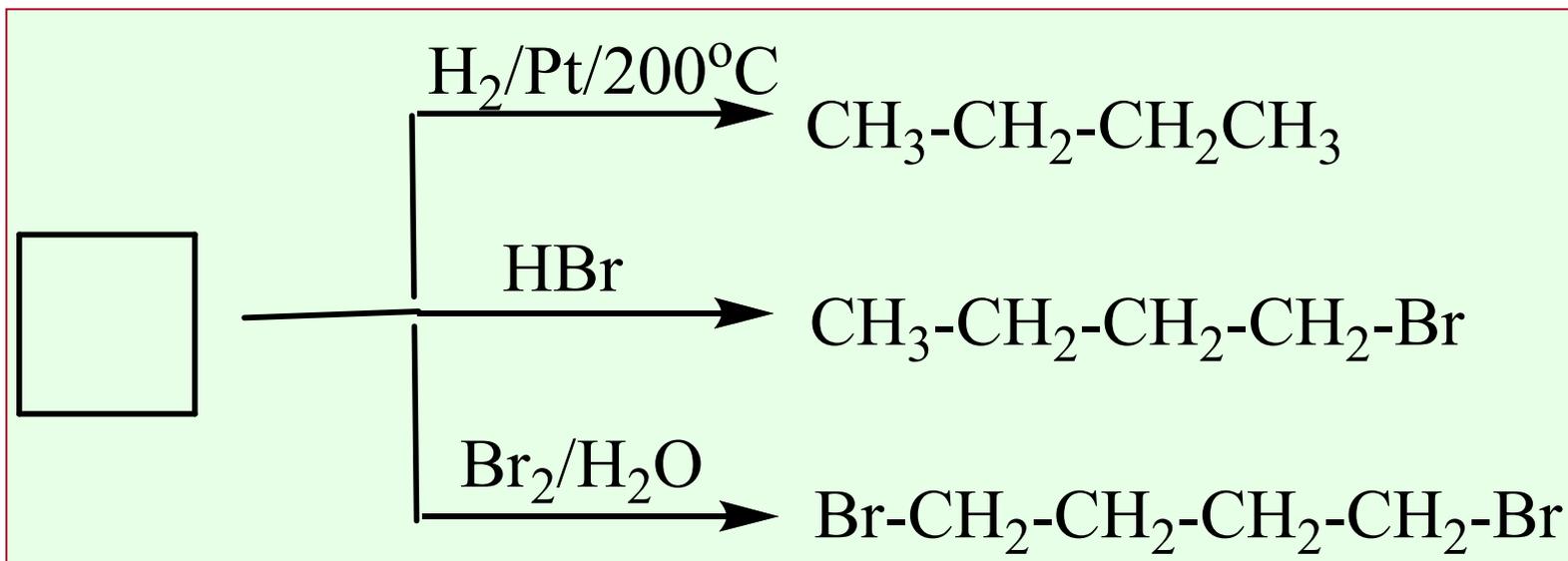
Циклобутан



Конформация циклобутана

- Цикл неплоский, что позволяет уменьшить угловое и торсионное напряжения.
- Более устойчивый по сравнению с циклопропаном.
- Вступает в реакции присоединения труднее, чем циклопропан.

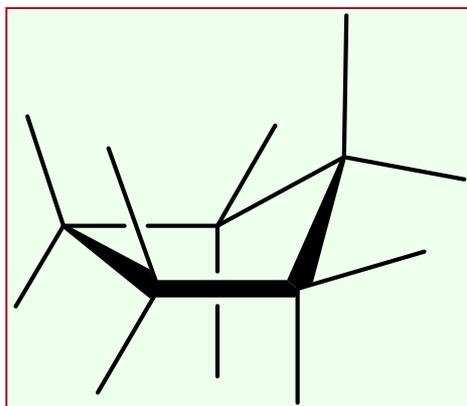
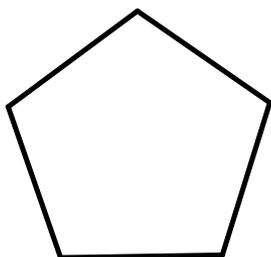
Химические свойства циклобутана



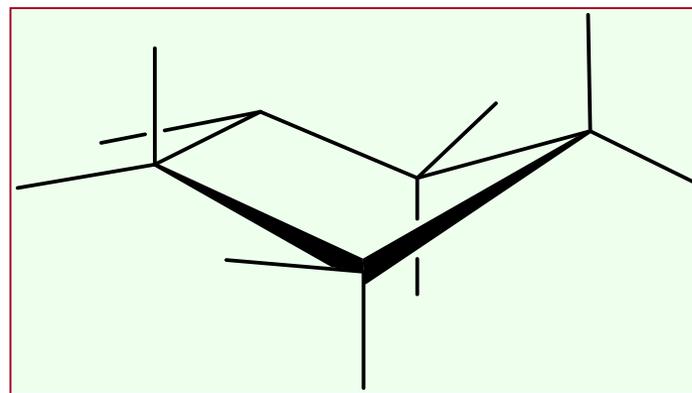
**Реакции присоединения идут в более жестких условиях,
чем аналогичные реакции циклопропана.**

Циклопентан

Конформации циклопентана:



конверт

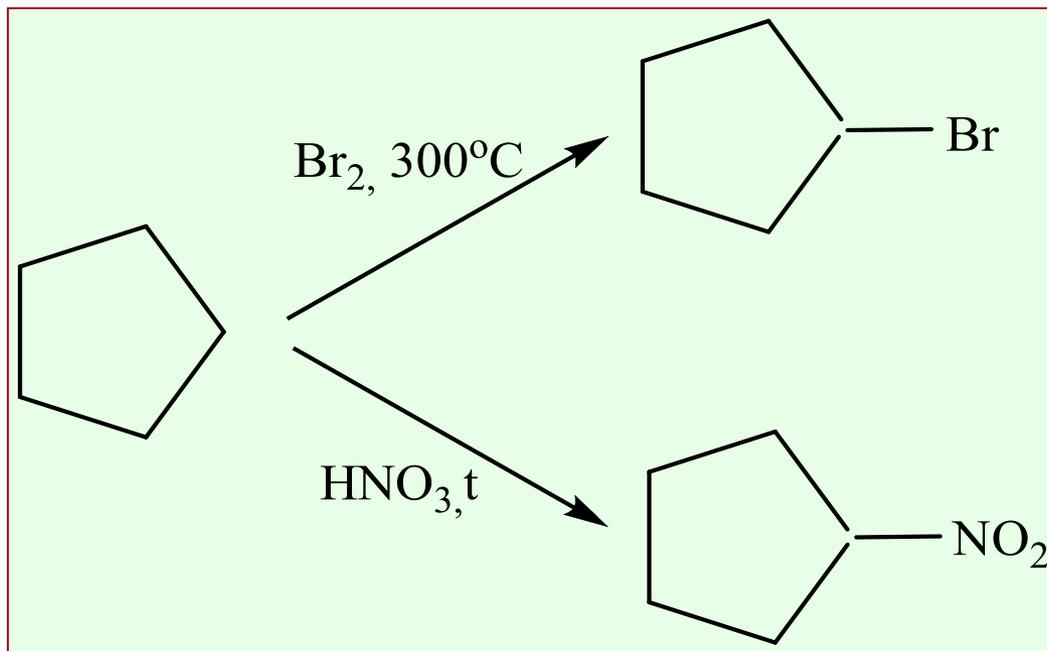


полукресло

Цикл устойчивый, напряжения в нем минимальные.

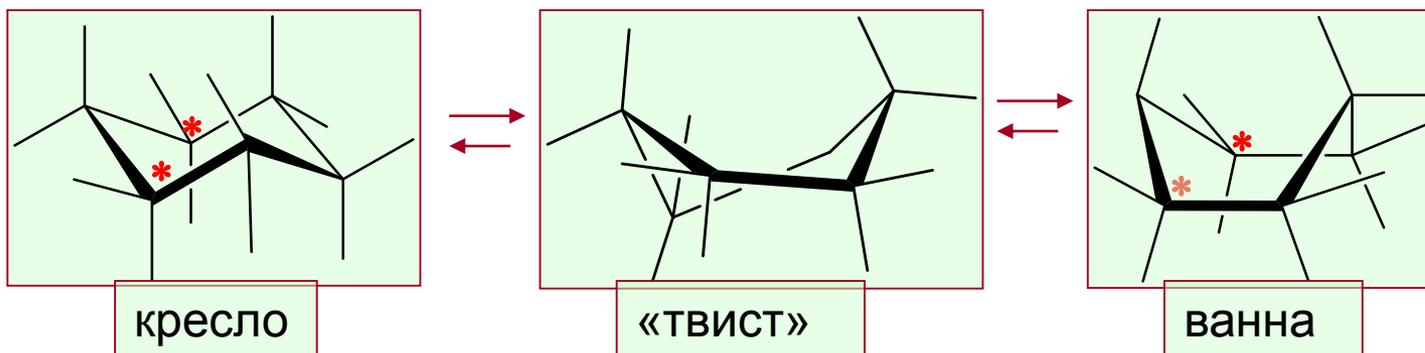
Химические свойства циклопентана

- Свойства циклопентана аналогичны свойствам алканов: он вступает в реакции свободнорадикального замещения:

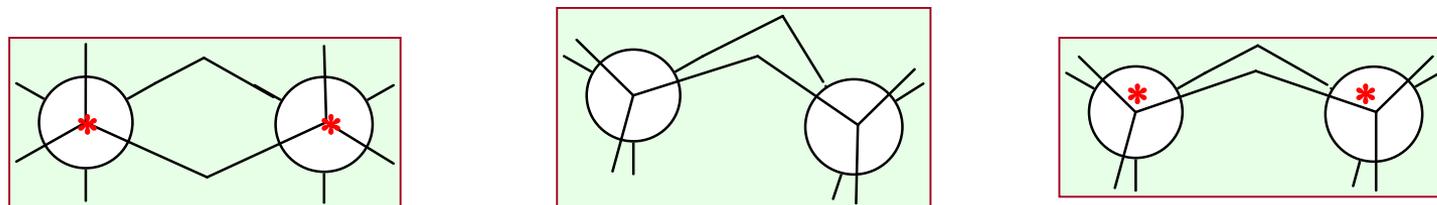


Циклогексан

Конформации циклогексана:



Проекции Ньюмена:

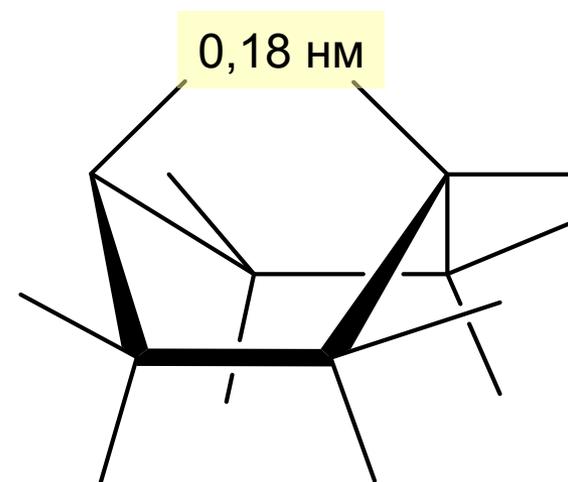
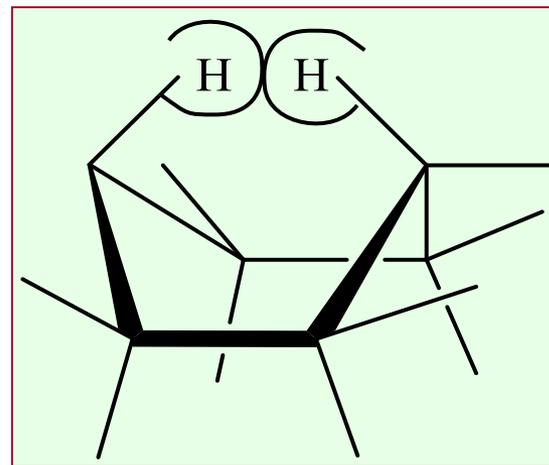


При комнатной температуре на 1000 молекул в форме «кресла» приходится одна молекула в форме «ванны».

Разница в энергии этих конформаций ~ 25 кДж/моль.

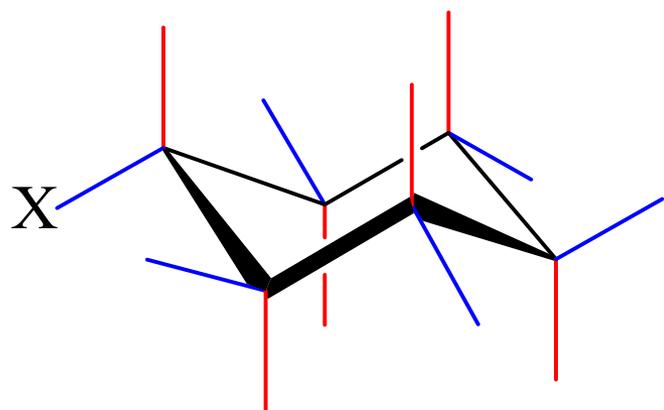
Причины неустойчивости конформации «ванна»

- 1. Торсионное напряжение, характерное для заслоненных конформаций.
- 2. Ван-дер-ваальсово напряжение. Возникает там, где сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов меньше расстояния, которое занимают эти атомы.
- Сумма радиусов «флагштоковых» атомов водорода – 0,24 нм, а расстояние между ними – 0,18 нм.



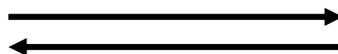
Аксиальные и экваториальные С-Н связи в циклогексане

— Аксиальные связи
— Экваториальные связи

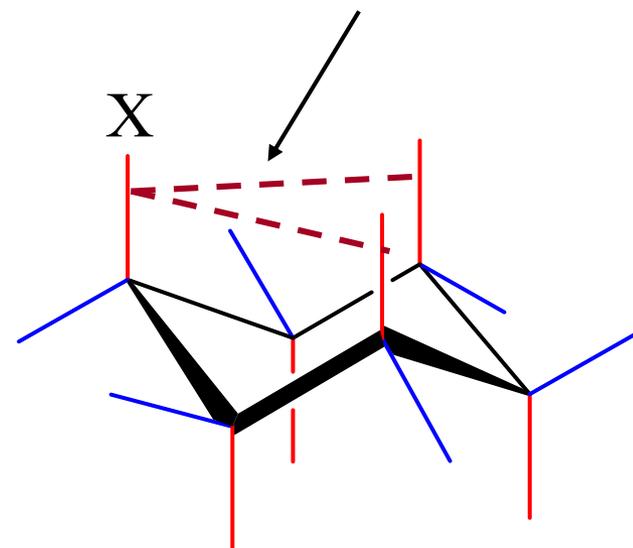


Экваториальная
конформация

конверсия кольца



1,3-диаксиальные отталкивания

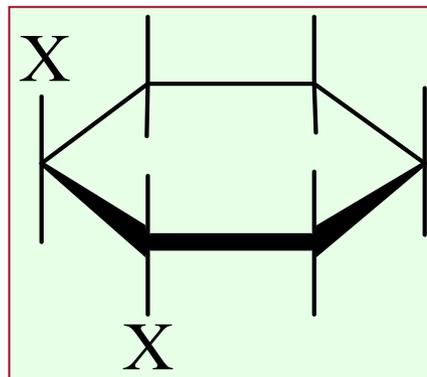
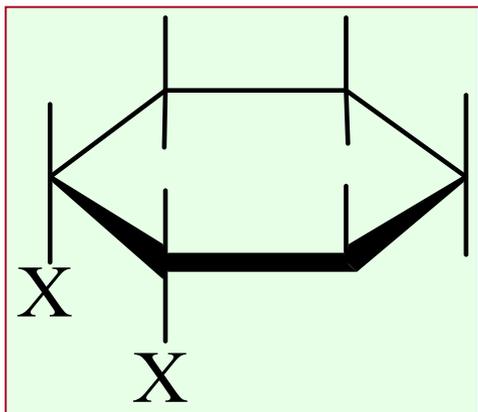


Аксиальная
конформация

Экваториальная конформация энергетически более выгодная, так как в ней отсутствуют 1,3-диаксиальные взаимодействия – дополнительные напряжения.

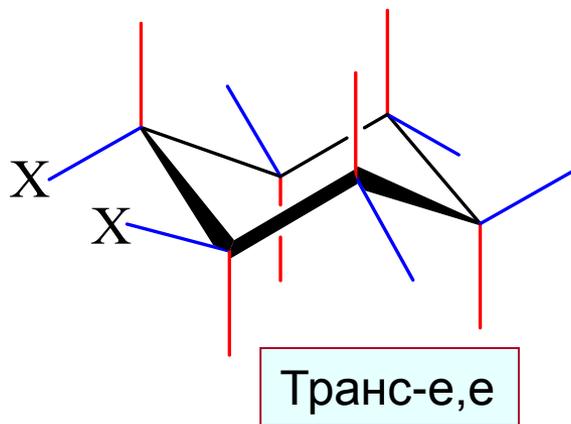
Стереοизомерия дизоамещенных производных циклогексана

Какой из двух геометрических изомеров устойчивее: цис- или транс-?

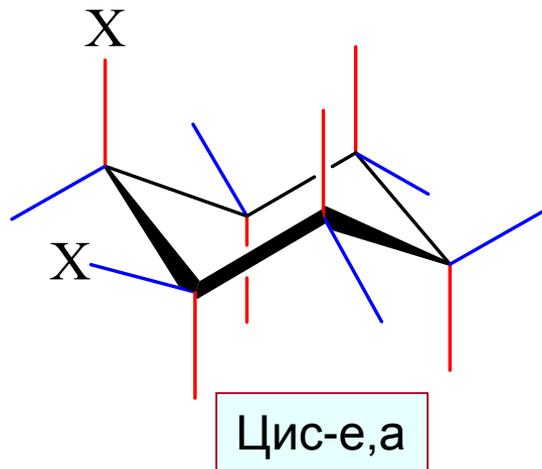
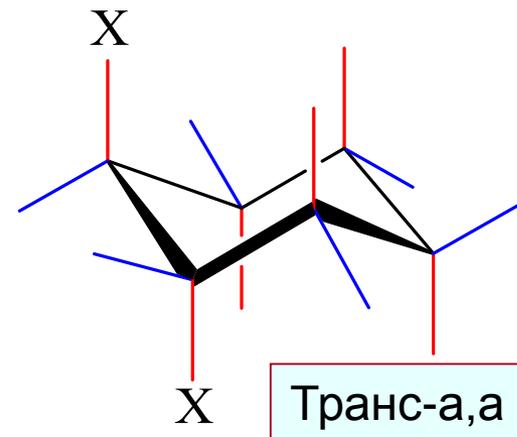
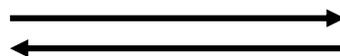


Для получения ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть конформации этих дизоамещенных производных

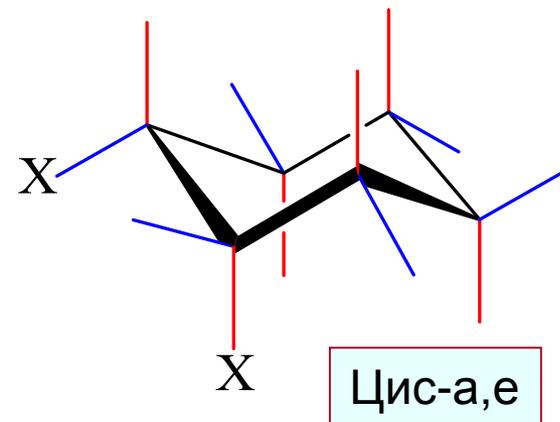
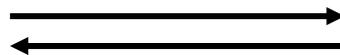
Конформационный анализ производных циклогексана



конверсия кольца



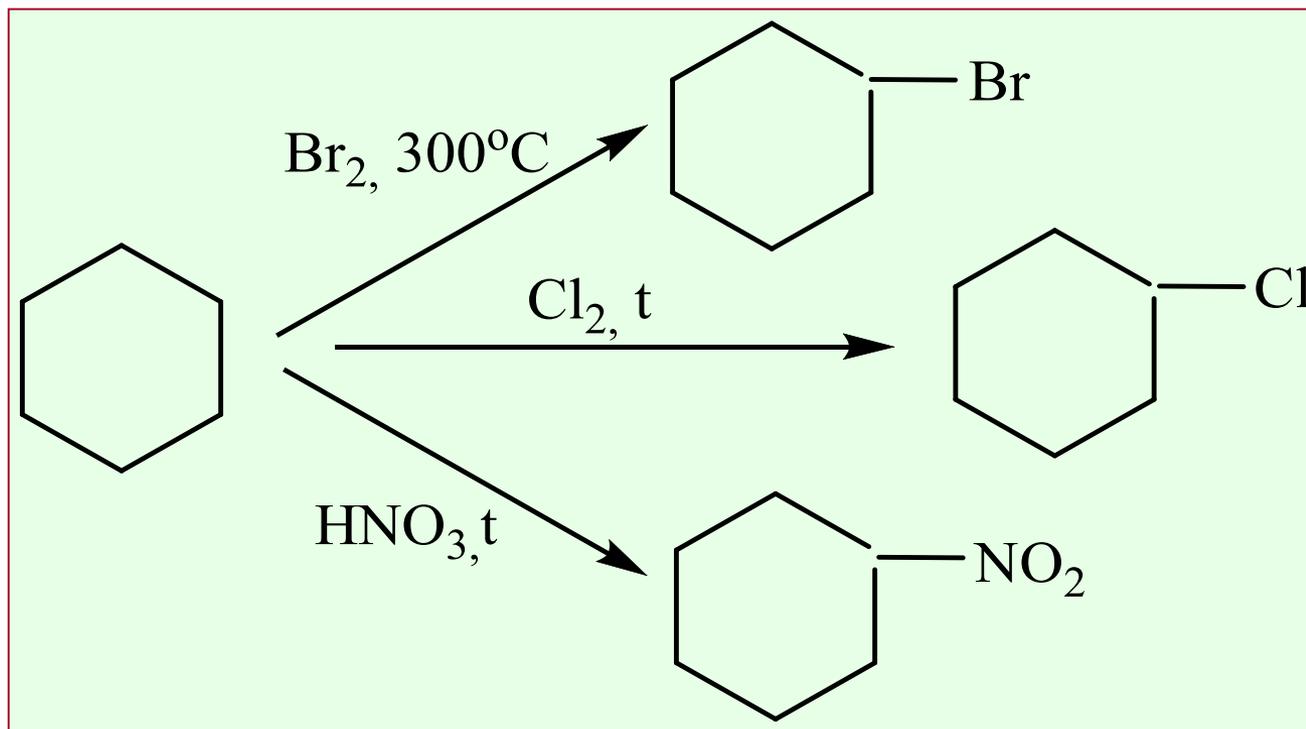
конверсия кольца



Устойчивее тот изомер, который дает более устойчивую конформацию!

Химические свойства циклогексана

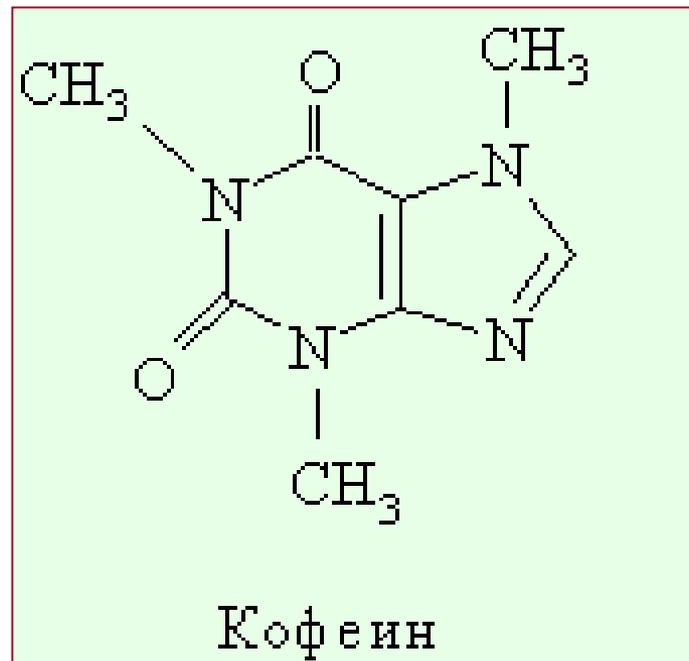
Цикл устойчивый,
вступает в реакции свободно-радикального замещения:



Циклогексановое кольцо в биологически активных соединениях



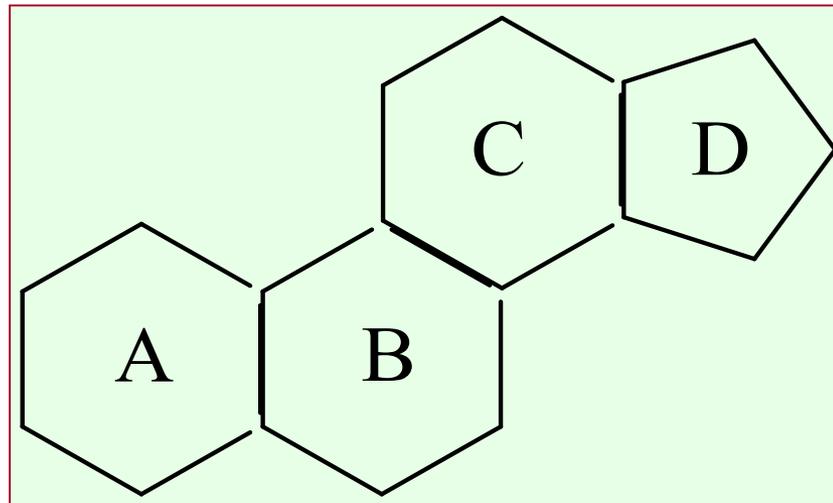
Источник: <http://images.yandex.ru>



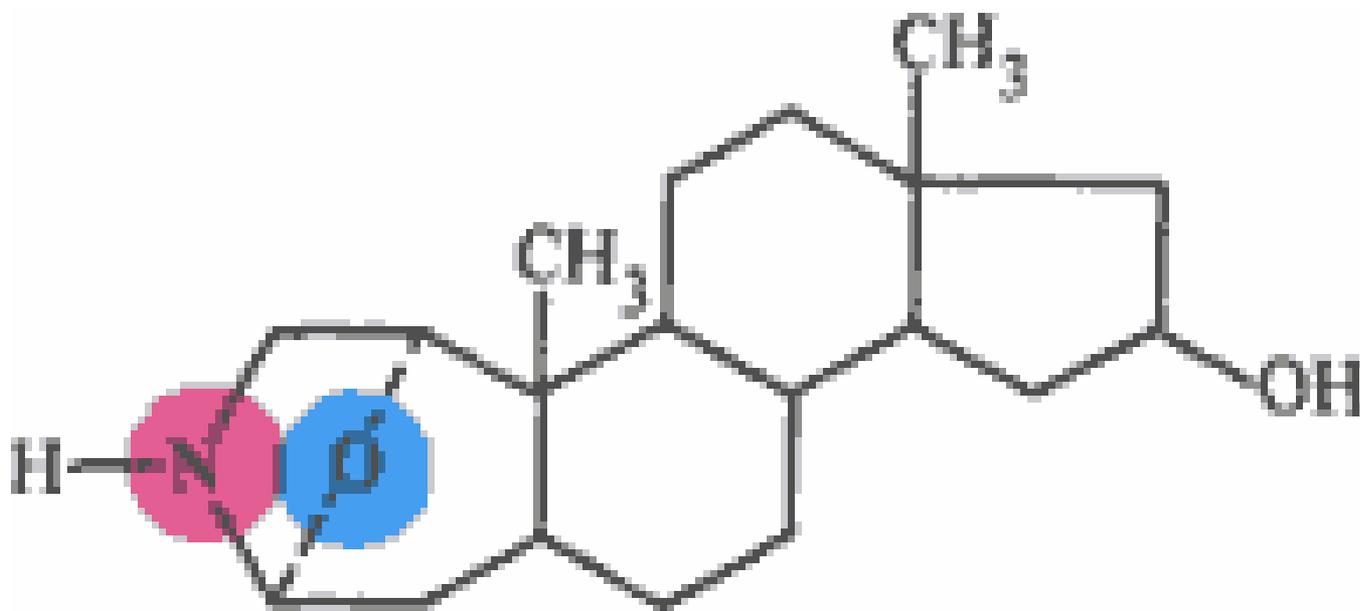
Алкалоиды – органические основания, вырабатываемые растениями и оказывающие сильное физиологическое действие на животные организмы

Стероиды

- В основе стероидов лежит полициклическая структура.
- Стероидная структура найдена в алкалоидах, составляет основу холестерина, гормонов надпочечников, половых гормонов.

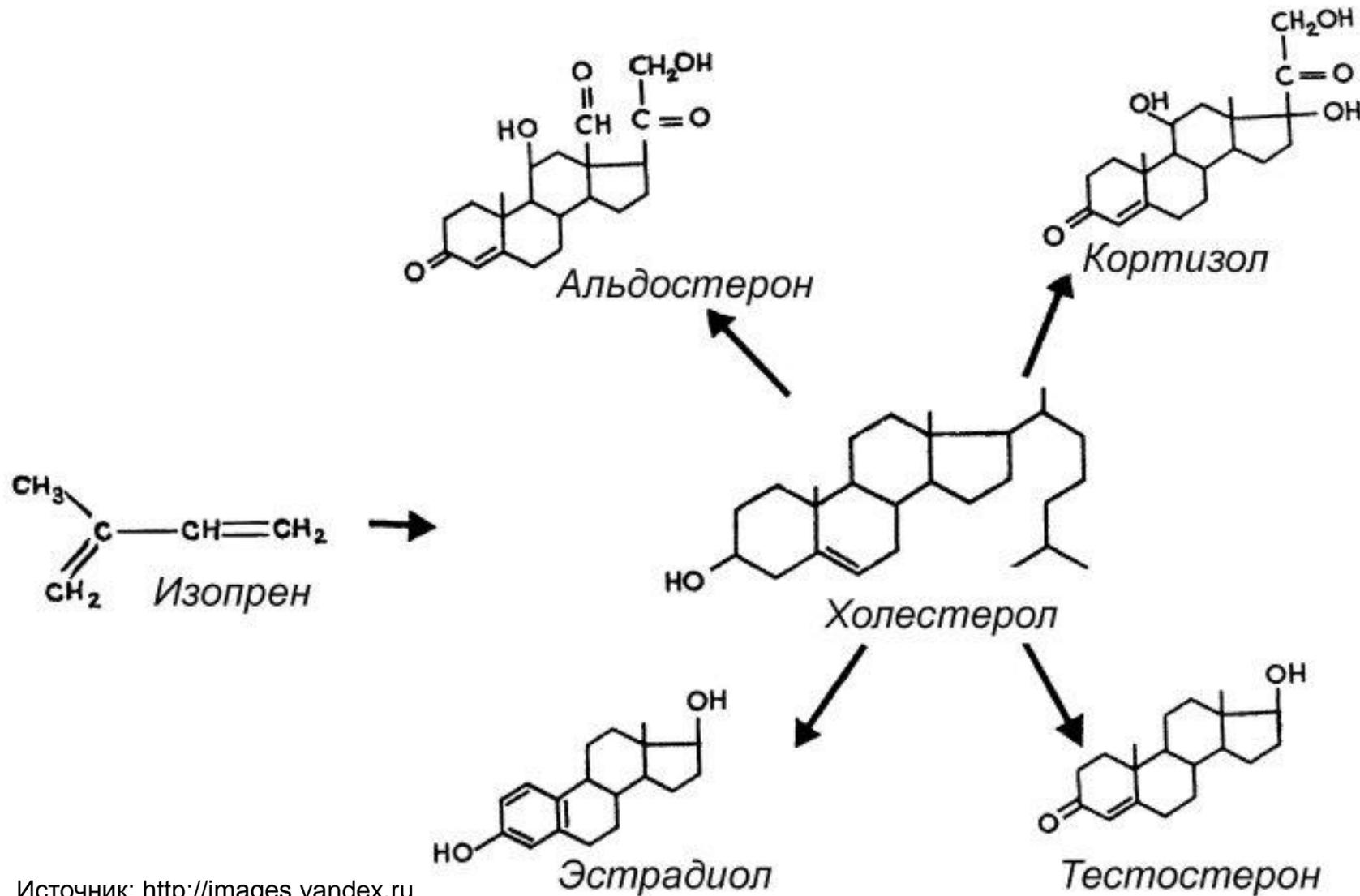


Алкалоид самандарин

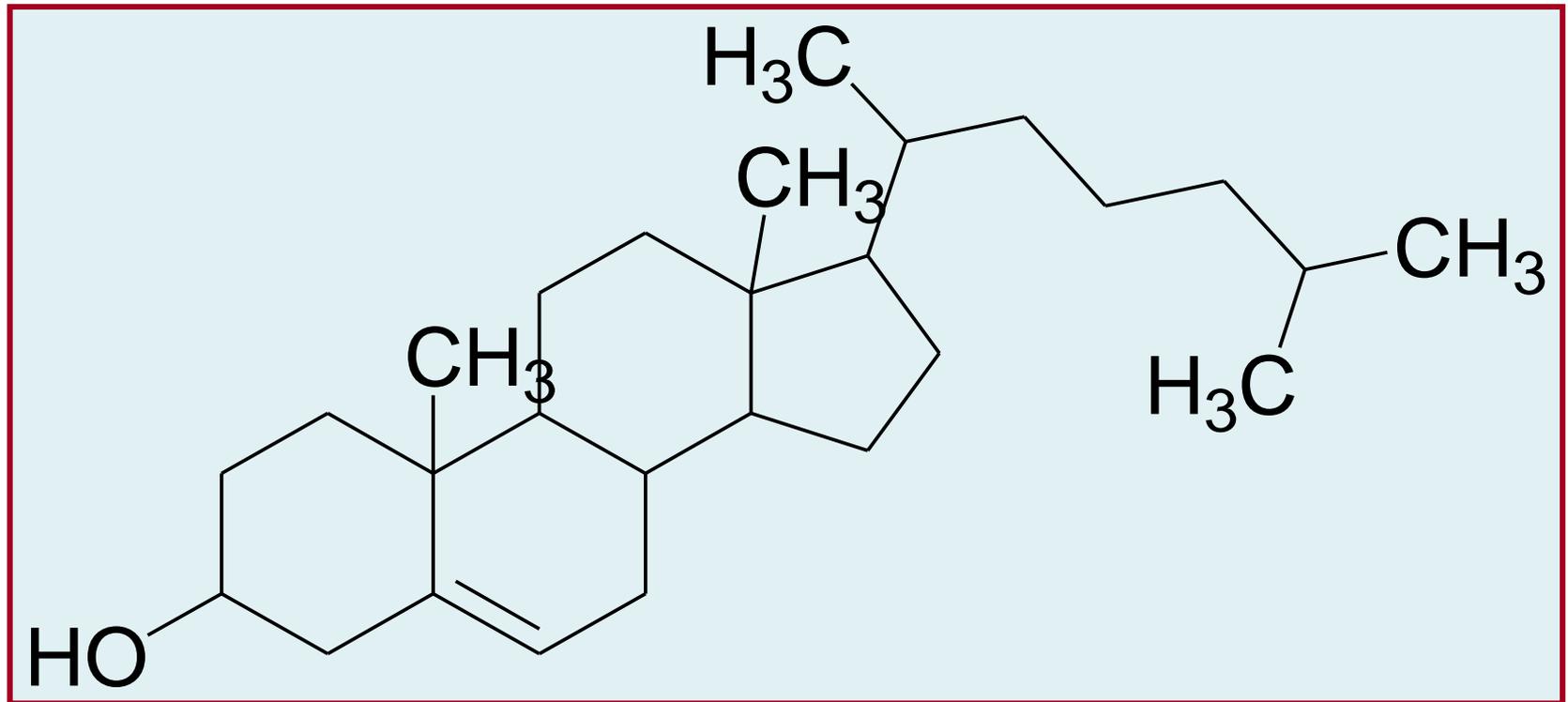


Источник: <http://images.yandex.ru>

Стероиды - изопреноиды

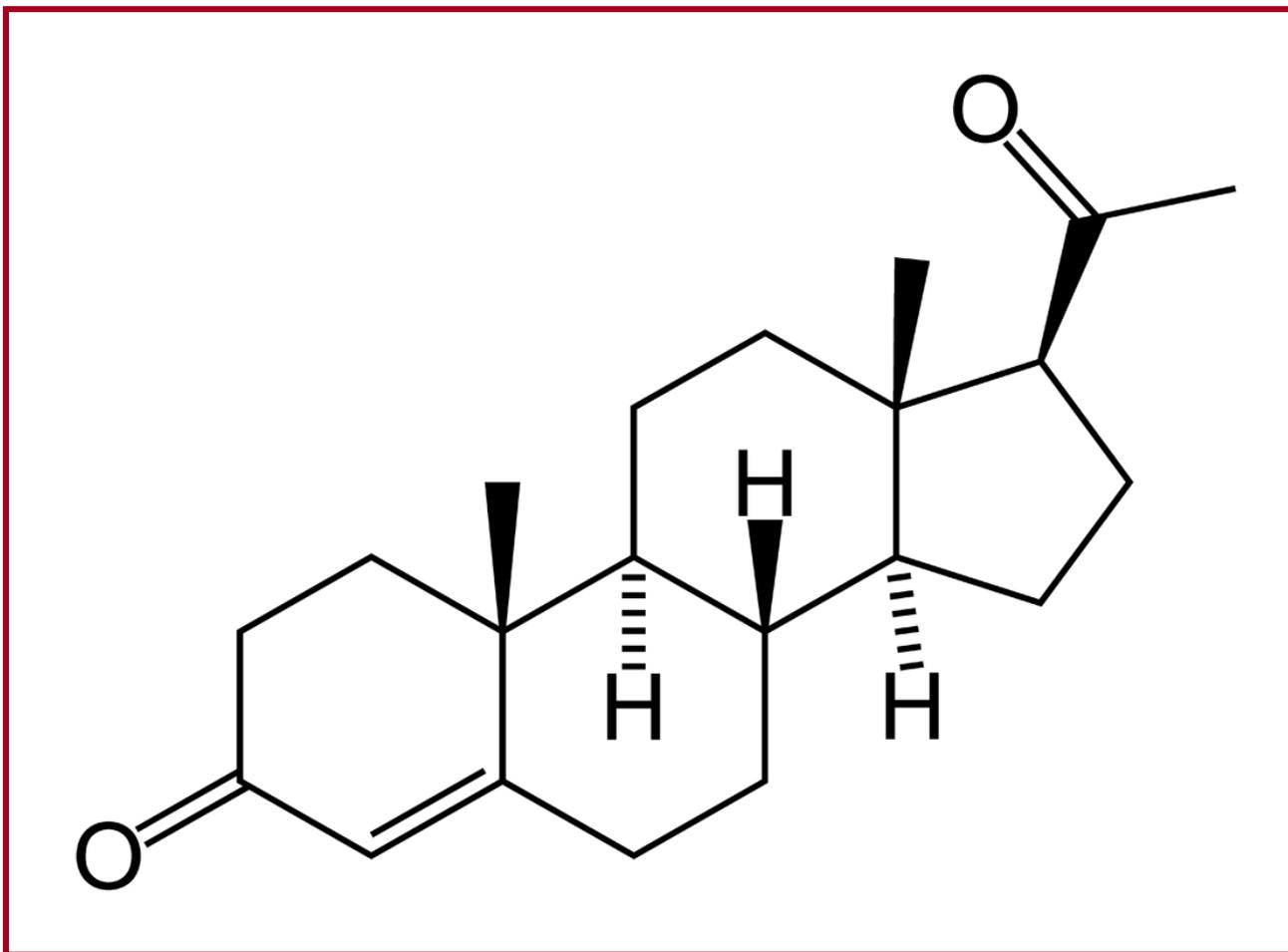


Холестерин



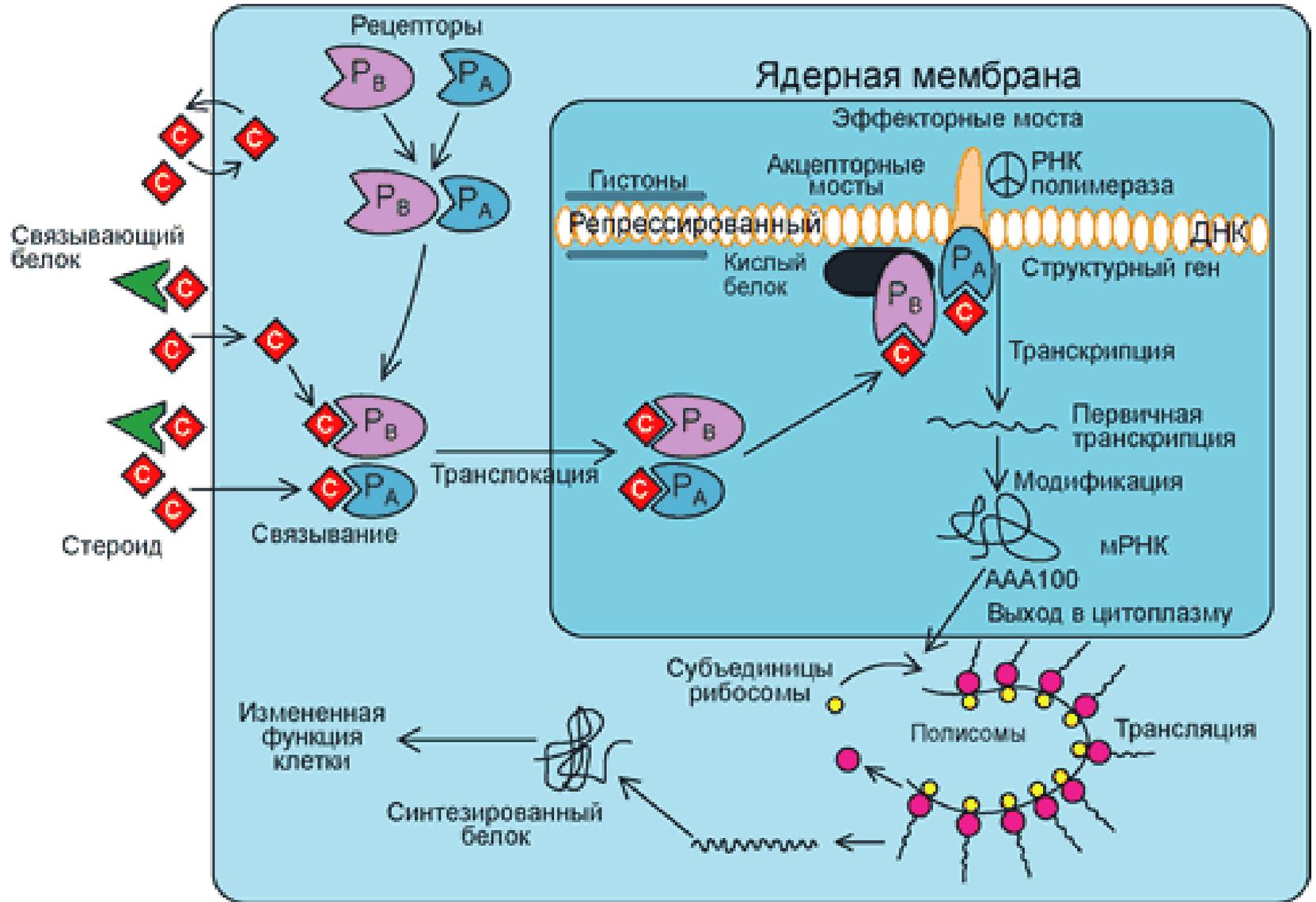
Источник: <http://images.yandex.ru>

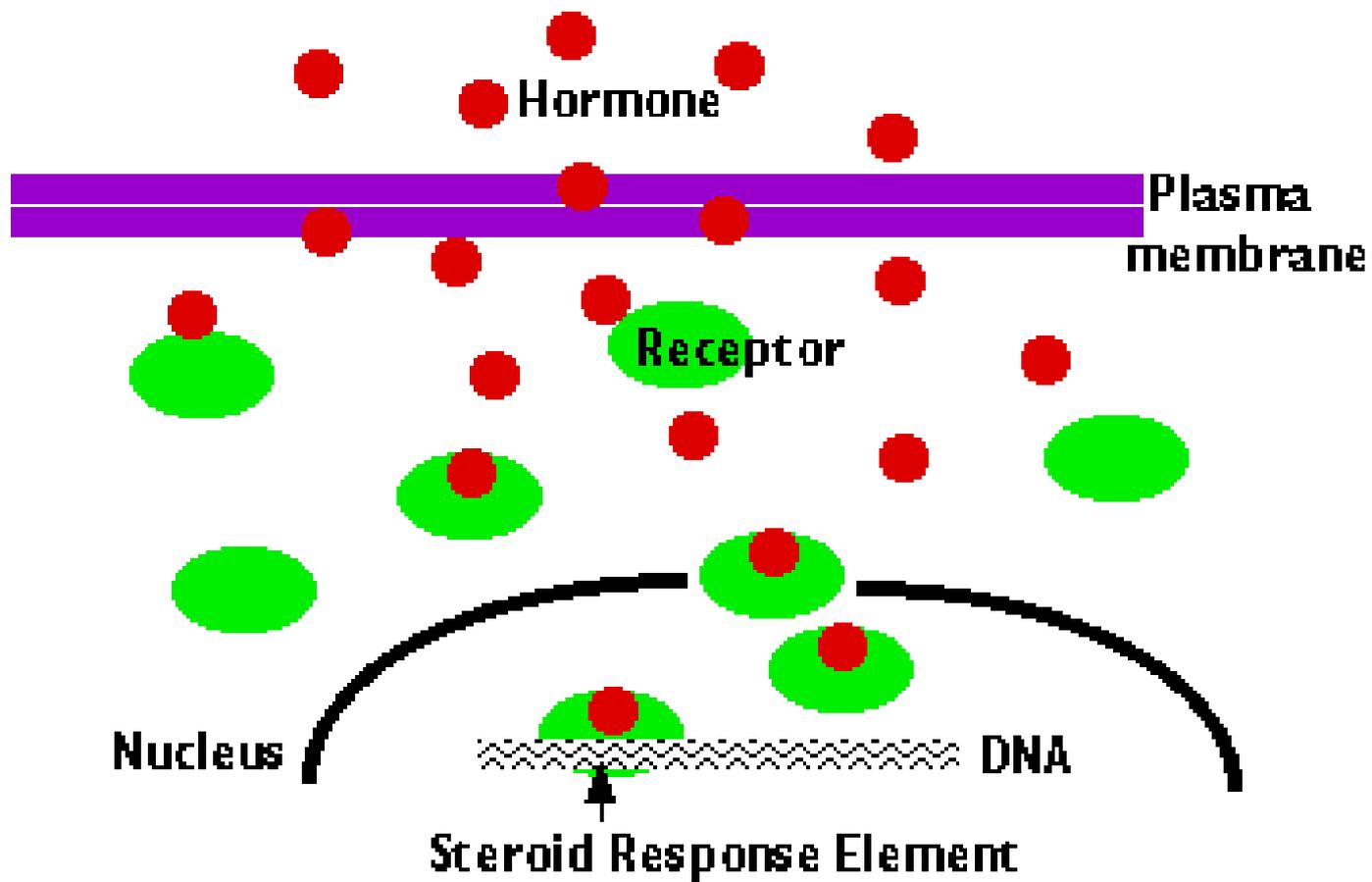
Прогестерон



Источник: <http://images.yandex.ru>

Клеточная мембрана







THE EFFECTS OF ANABOLIC STEROIDS



Anabolic steroid use. *Muscular Development*, September, 1994, pg. 122.