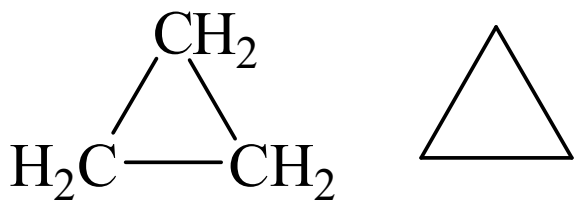
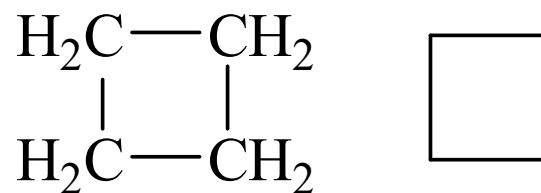


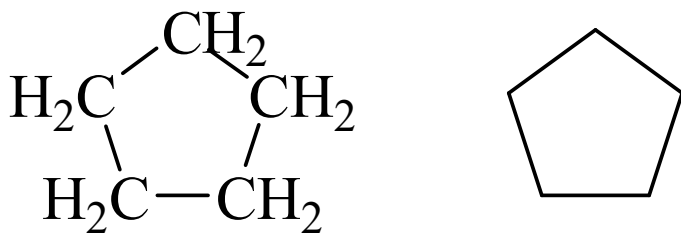
Циклоалканы



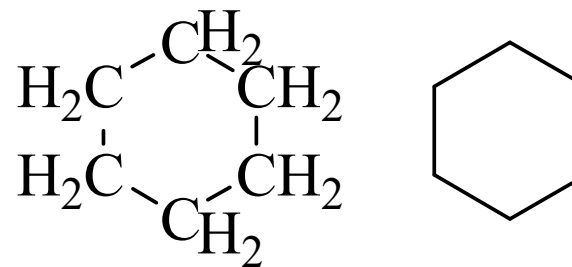
циклопропан



циклобутан

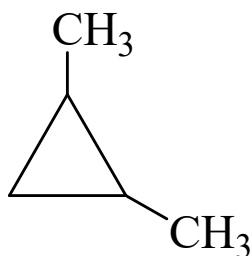


циклопентан

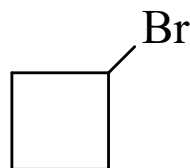


циклогексан

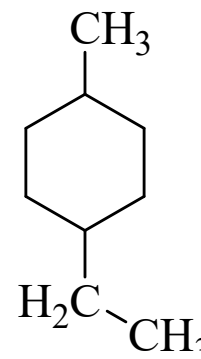
Номенклатура и изомерия циклоалканов



1,2-диметилциклопропан



бромциклобутан



1-метил-4-этилциклогексан

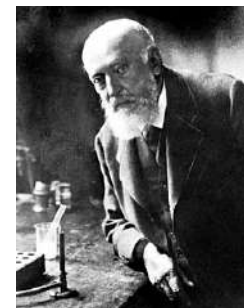
Физические свойства циклоалканов

Циклоалкан	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Циклопропан	-127	-33
Циклобутан	-80	13
Циклопентан	-94	49
Циклогексан	6.5	81

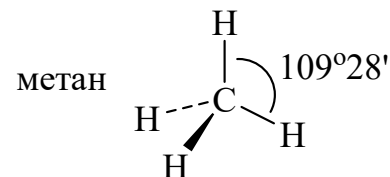
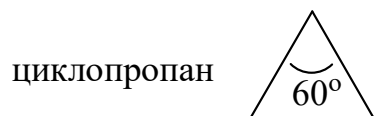
Строение циклоалканов

Теория напряжения Байера (1885 г.)

Байер считал, что молекулы циклоалканов – плоские.



Адольф Байер
(1835-1917),
Нобелевский
лауреат (1905)
немецкий
химик



Циклоалкан	Число атомов в цикле, n	Угол между связями, $\beta^\circ = 180(n-2)/n$	Отклонение угла $109^\circ 28' - \beta$	Следствия из теории Байера	Реальное протекание раскрытия цикла
циклопропан	3	60	$49^\circ 28'$	сильное напряжение, цикл легко раскрыть	легко
циклобутан	4	90	$19^\circ 28'$	среднее напряжение	легко
циклопентан	5	108	$1^\circ 28'$	устойчивый цикл	трудно
циклогексан	6	120	$-10^\circ 32'$	малое напряжение	трудно
циклогептан	7	$128^\circ 34'$	$-19^\circ 06'$	среднее напряжение	трудно

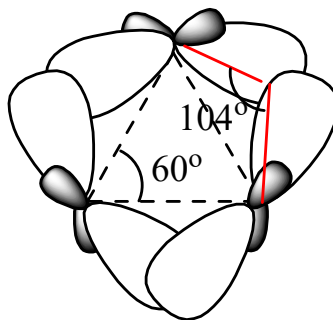
Вывод. Неверно предположение Байера, что молекулы циклоалканов – плоские!

В действительности они обладают неплоскими, пространственными конформациями!

Конформационный анализ циклоалканов

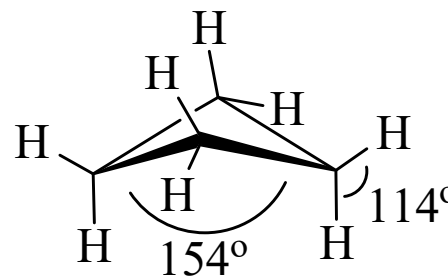
Конформеры – структурные формы молекулы, переходящие друг в друга в результате вращения вокруг простых σ -связей

Циклопропан –
плоская молекула
с углом связи 104°



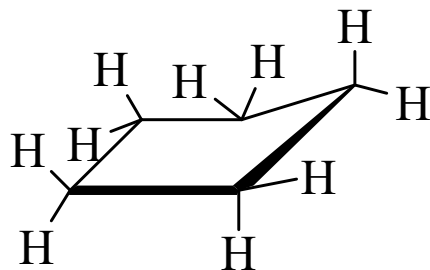
*"банановые" (τ) - связи,
не чистая sp^3 -гибридизация,
связь частично π -типа*

Циклобутан – неплоская молекула,
конформация "седло"



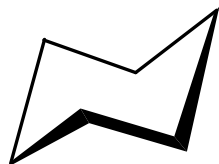
*угол складчатости
между двумя плоскостями*

Циклопентан – неплоская молекула, конформация "конверт"

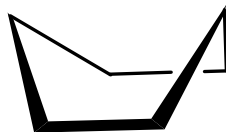


Циклоалканы

Циклогексан существует в виде нескольких конформаций



"кресло"

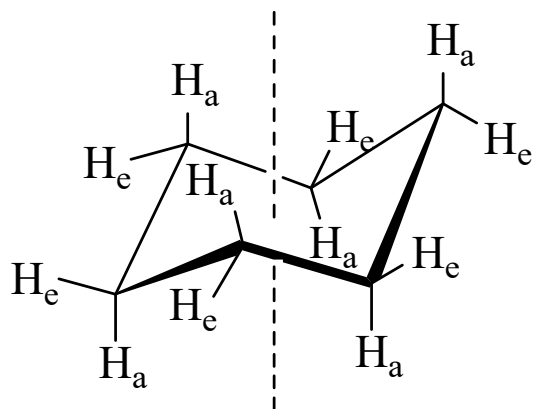


"ванна"



"твист"

Самая стабильная конформация "кресло"



*мысленная ось,
проходящая через
центр кольца*

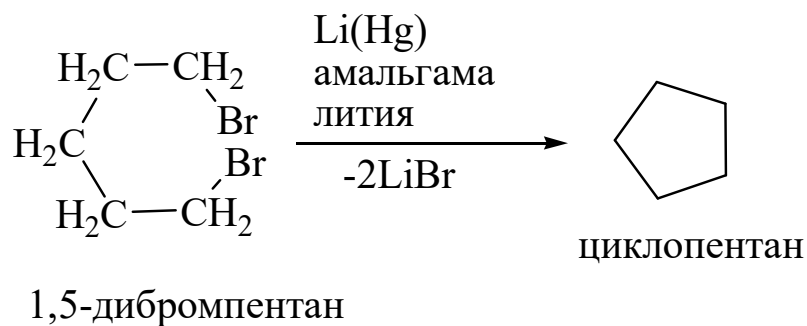
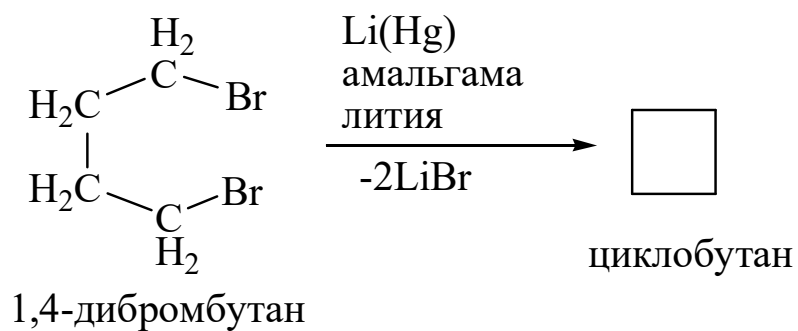
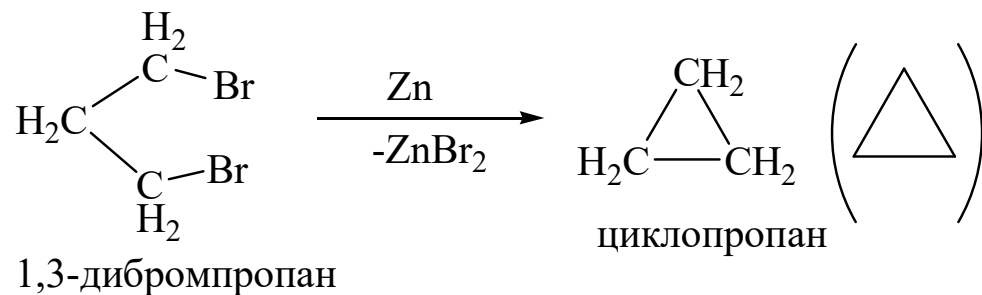
Неэквивалентность атомов водорода циклогексана:

H_a – аксиальные водородные атомы, связи которых с атомами углерода параллельны оси;

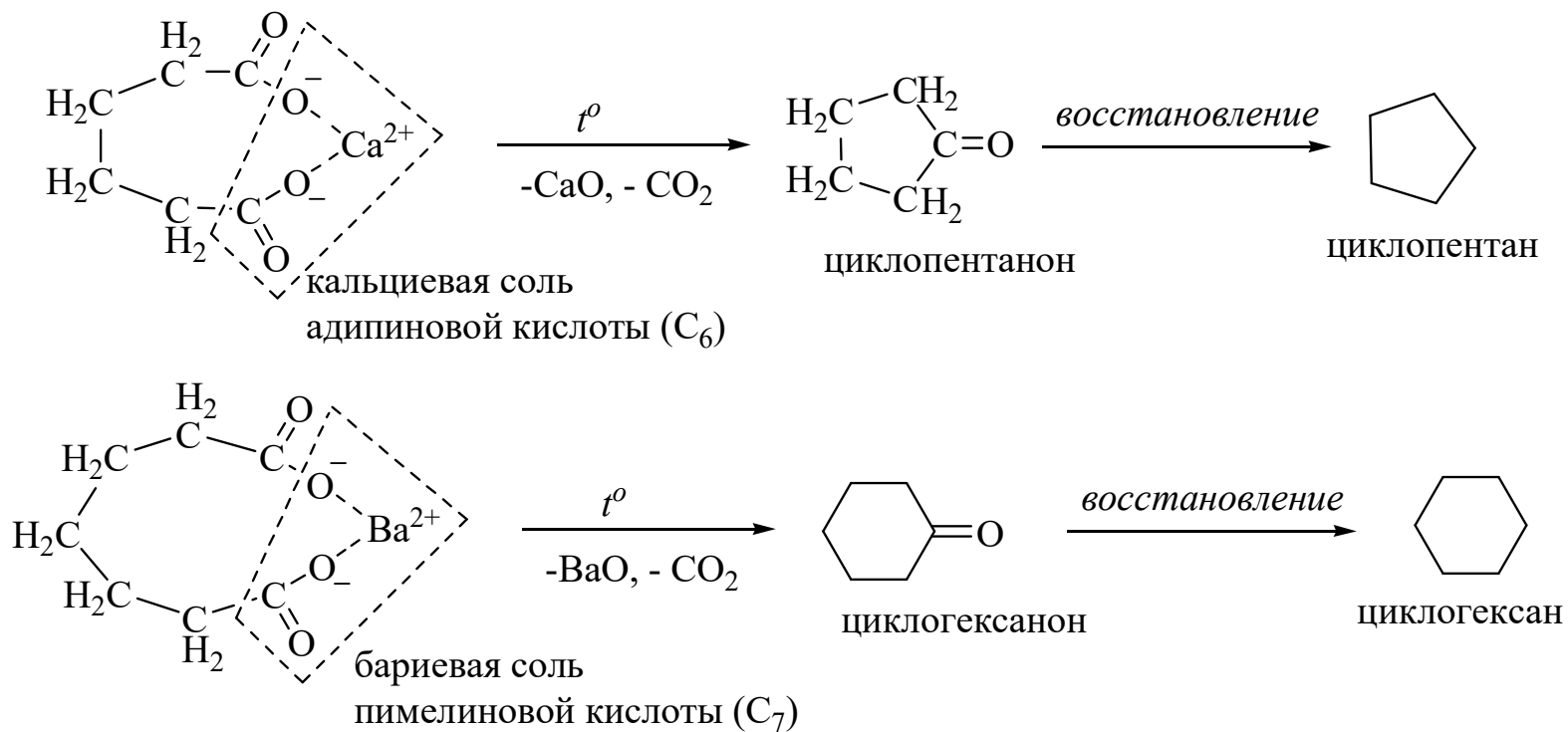
H_e – экваториальные водородные атомы, связи которых с атомами углерода перпендикулярны оси

Способы получения циклоалканов

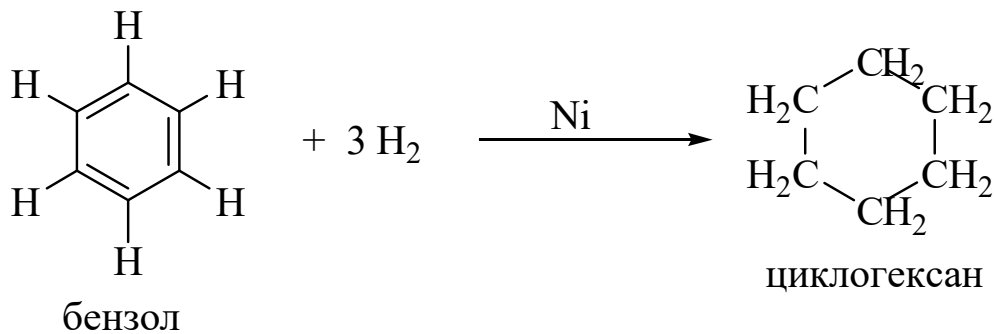
1. Металлоорганический синтез



2. Пиролиз солей карбоновых кислот



3. Гидрирование производных бензола

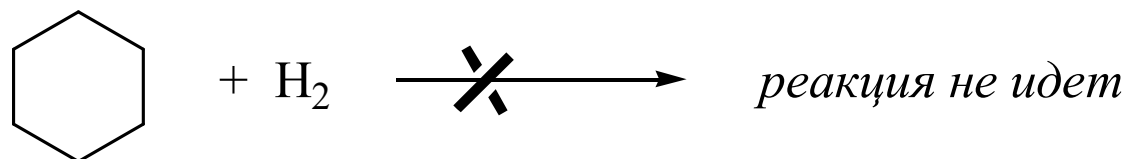
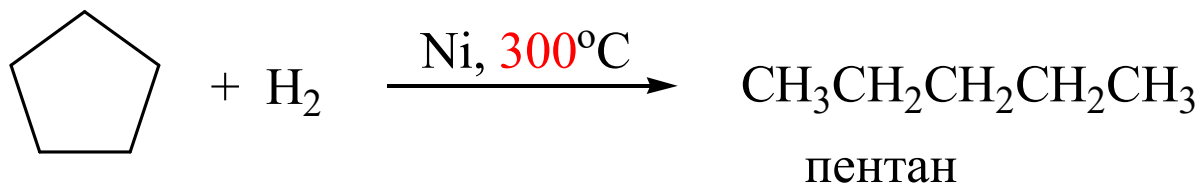
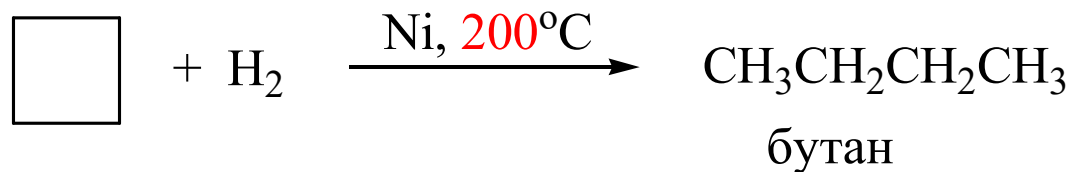
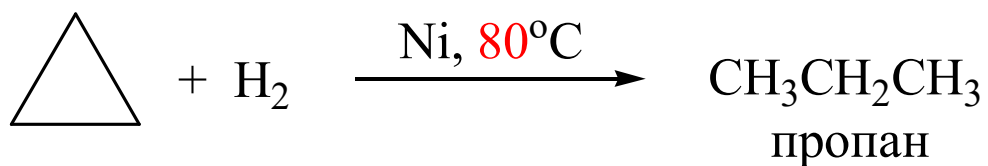


Циклоалканы

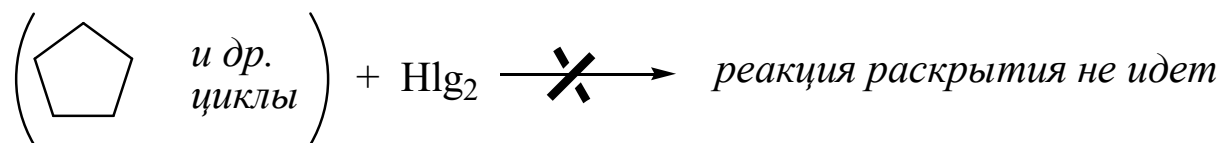
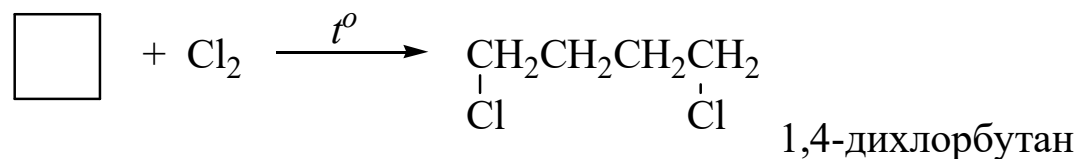
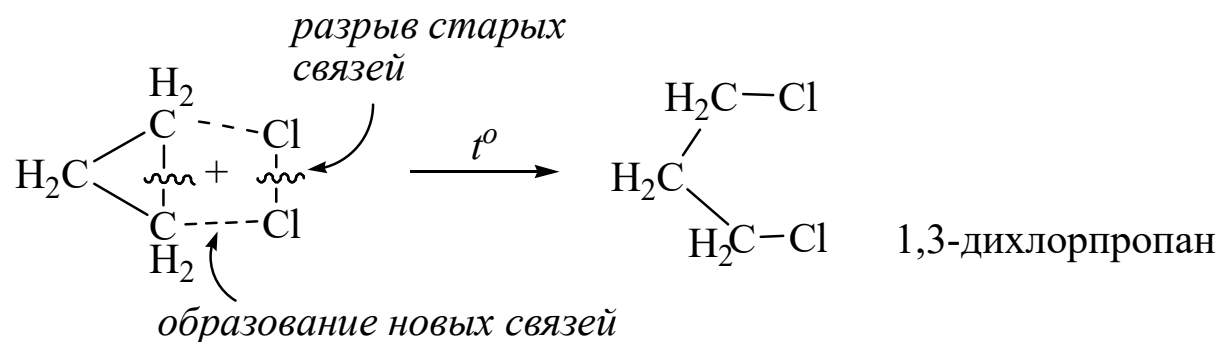
Химические свойства циклоалканов.

Реакции раскрытия цикла

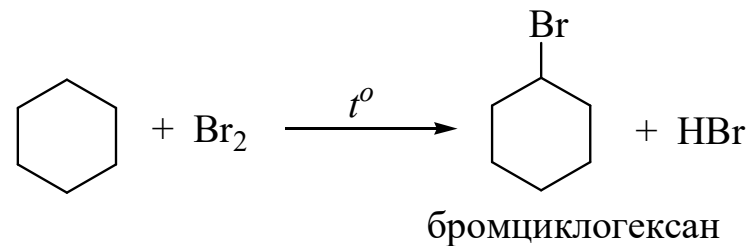
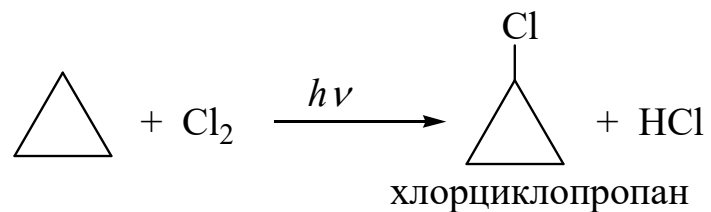
1. Гидрирование



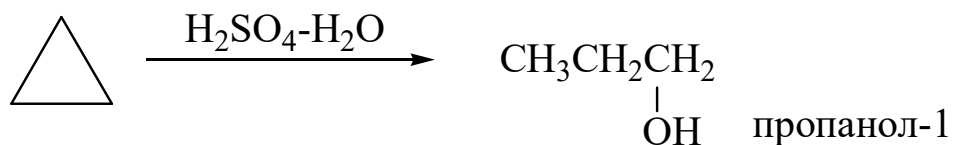
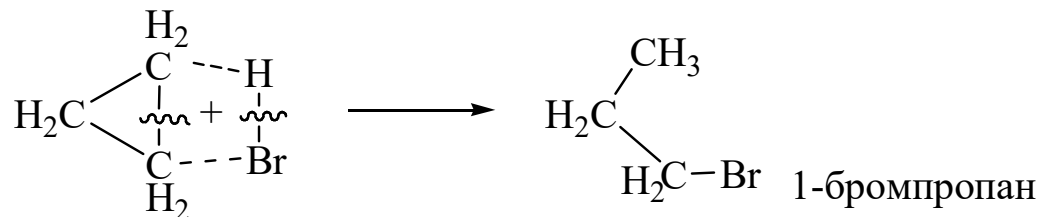
2. Галогенирование с раскрытием цикла



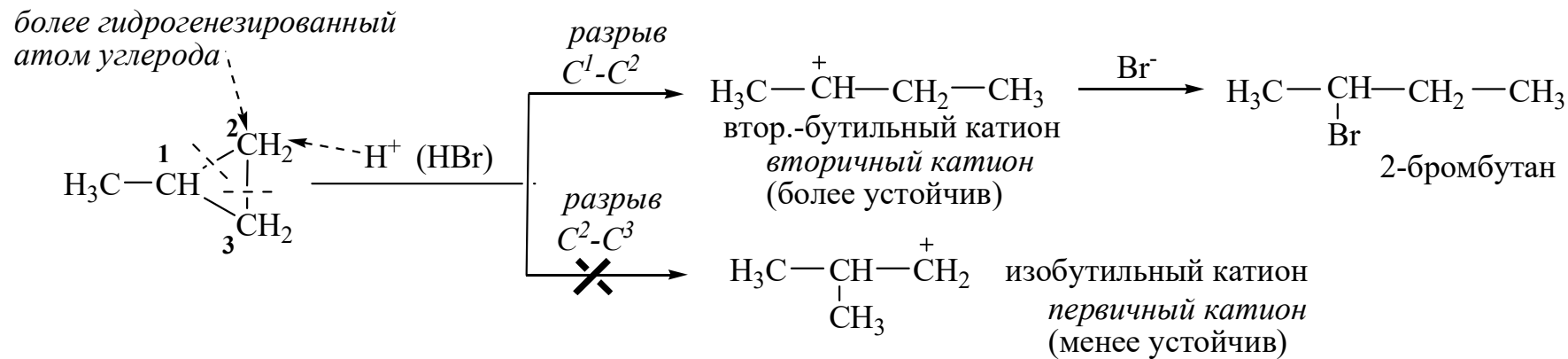
3. Свободнорадикальное галогенирование (замещение), как в алканах



4. Реакции циклопропана с кислотами



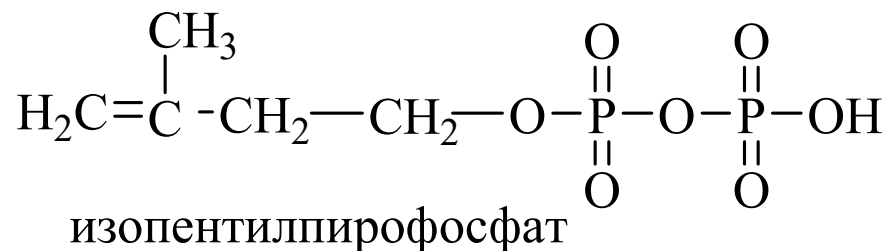
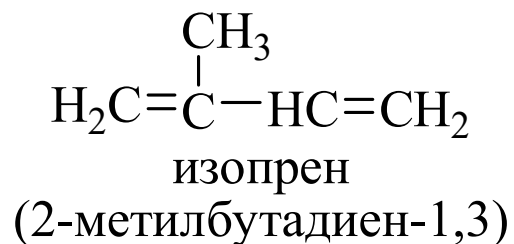
Реакция подчиняется правилу Марковникова



Терпены

Терпены – непредельные углеводороды растительного происхождения состава $(C_5H_8)_n$ ($n \geq 2$) формально построенные из изопреновых звеньев.

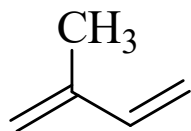
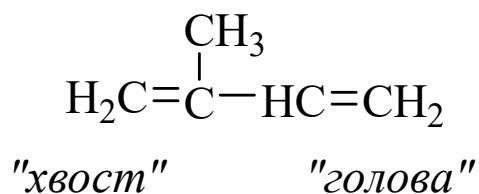
В природе терпены и терпеноиды образуются из изопентилпирофосфата.



Классификация терпенов по составу:

1. $C_{10}H_{16}$ – монотерпены;
2. $C_{15}H_{24}$ – сесквитерпены;
3. $C_{20}H_{32}$ – дитерпены;
4. $C_{30}H_{48}$ – тритерпены;
5. политерпены – каучук, гуттаперча.

Углеродный скелет терпенов построен из изопреновых звеньев связанных по типу «голова» к «хвосту»



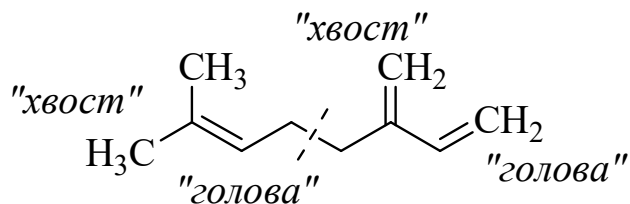
"хвост" "голова"

скелетная формула изопрена

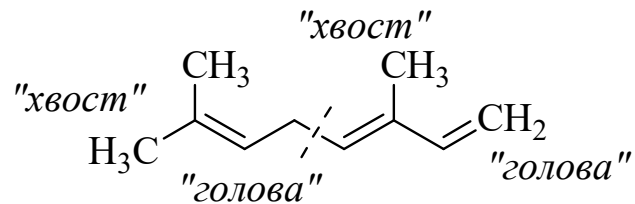


Классификация монотерпенов C₁₀H₁₆

1. Ациклические терпены – линейные нециклические углеводороды

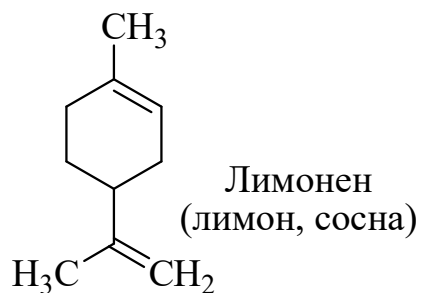


Мирцен (хмель, сосна)

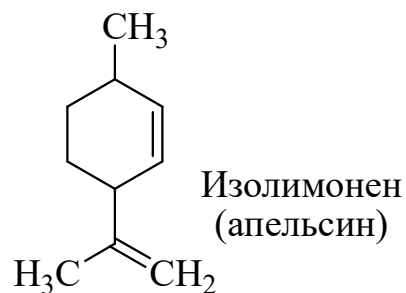


Оцимен (базилик)

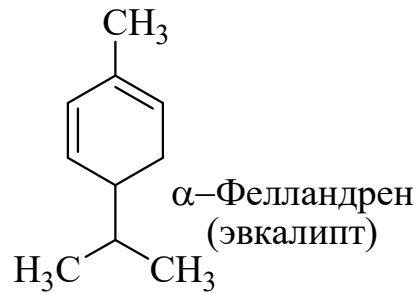
2. Моноциклические терпены



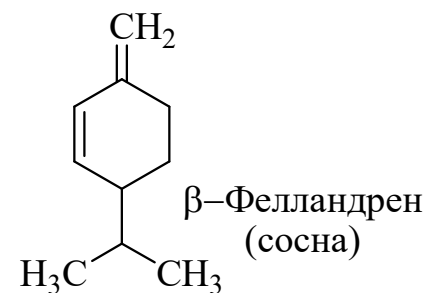
Лимонен
(лимон, сосна)



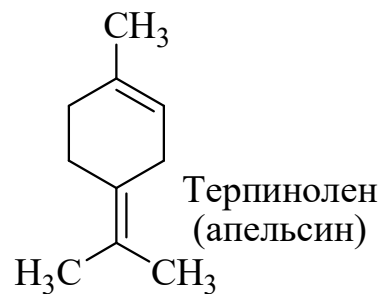
Изолимонен
(апельсин)



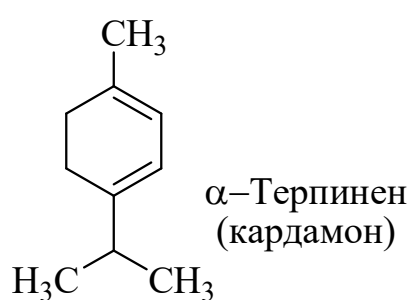
α-Фелландрен
(эвкалипт)



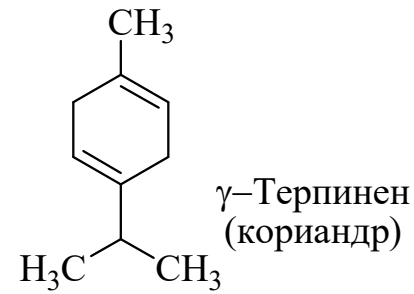
β-Фелландрен
(сосна)



Терпинолен
(апельсин)



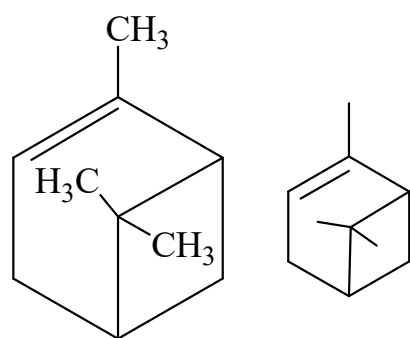
α-Терпинен
(кардамон)



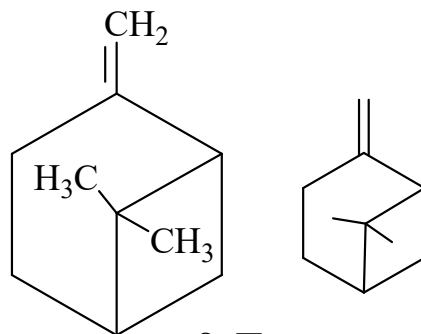
γ-Терпинен
(кориандр)

Циклоалканы

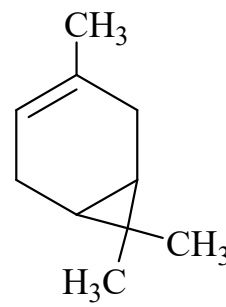
3. Бициклические терпены



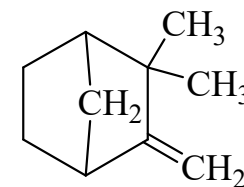
α -Пинен
(сосна)



β -Пинен
(сосна)

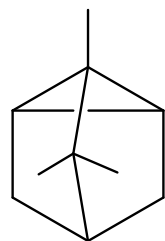


3-Карен
(сосна)



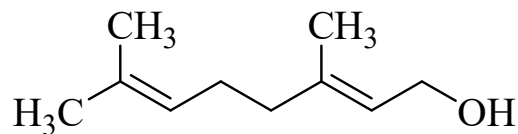
3-Камфен
(пихта)

4. Трициклические терпены

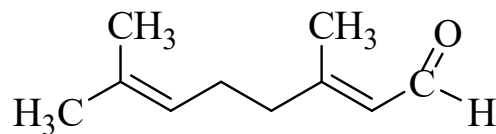


Трициклен
(сосна)

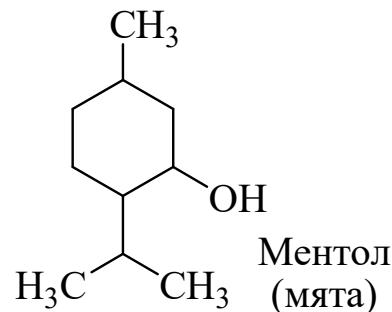
Терпеноиды – функциональные производные терпенов



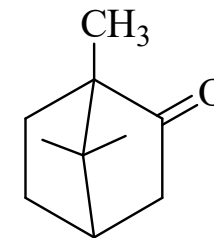
Гераниол
(герань)



Цитронеллаль
(лимон)



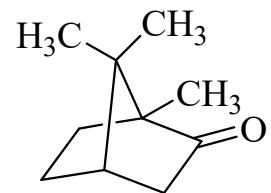
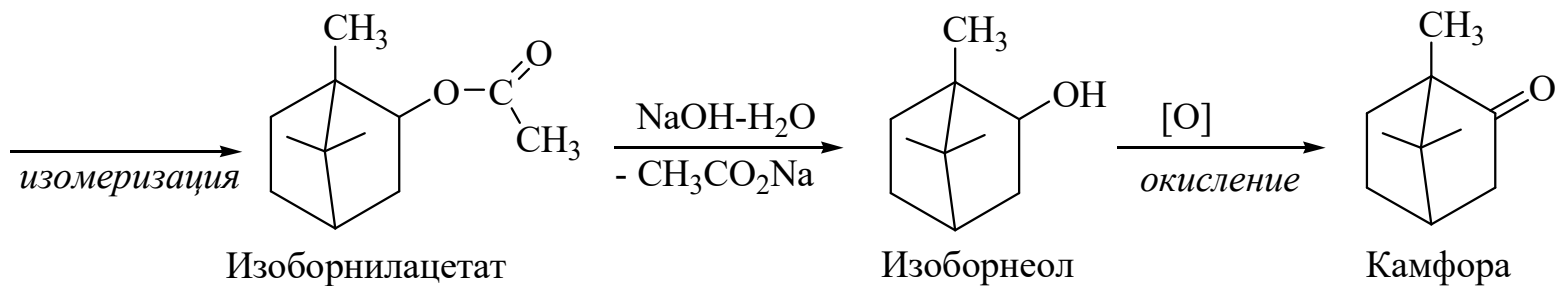
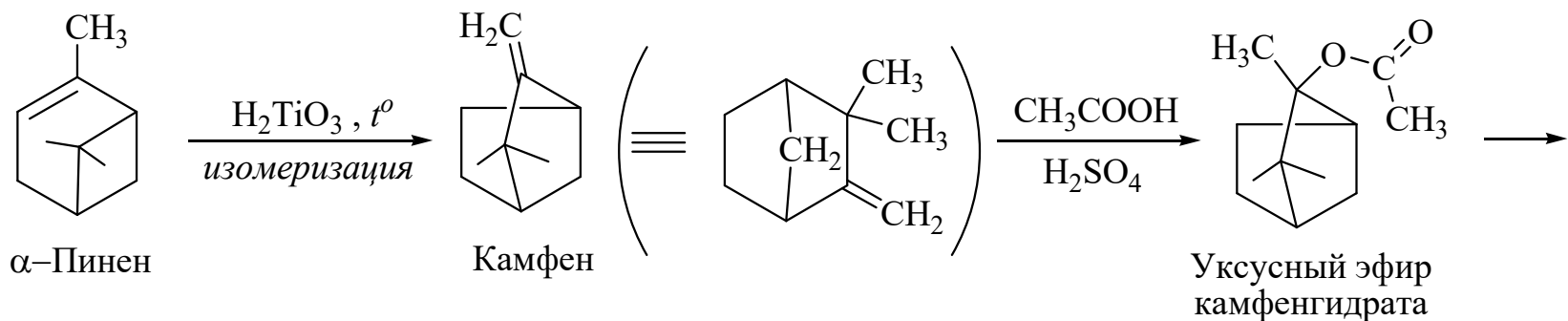
Ментол
(мята)



Камфора
(камфорное дерево)

Циклоалканы

Синтез камфоры из α -пинена



Пространственная структура камфоры

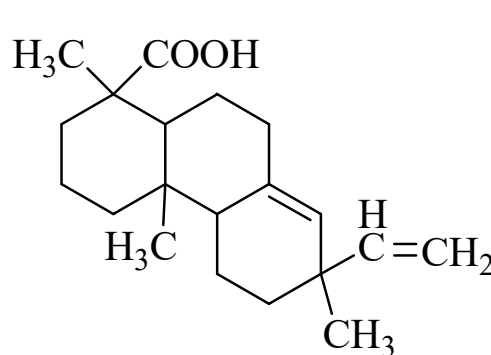
Живица, скипидар, канифоль



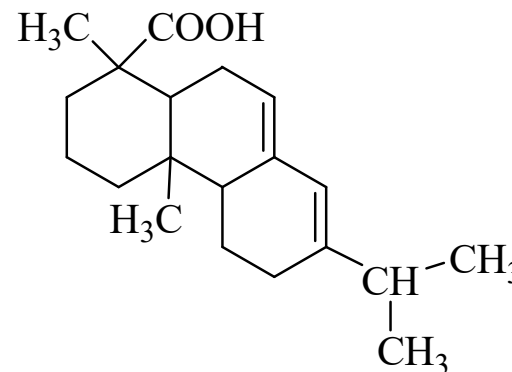
Состав живичного скипидара сосны:

α -пинен (60-70%),
 β -пинен (6-8%),
3-карен (13-20%),
лимонен (3-4%),
камфен (2%),
мирцен (2%)

Канифоль состоит из смоляных кислот:



Пимаровая кислота

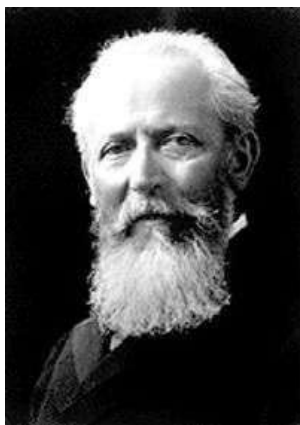


Абиетиновая кислота



Большой вклад в химию терпенов внес русский химик Вячеслав Евгеньевич Тищенко (1861-1941)

Нобелевские лауреаты по химии за исследования в области терпенов



Отто Валлах
(1847-1931),
Нобелевский
лауреат (1910)
немецкий
химик



Рихард Кун
(1900-1967),
Нобелевский
лауреат (1938)
немецкий
химик



Леопольд Ружичка
(1887-1976),
Нобелевский
лауреат (1939)
швейцарский
химик