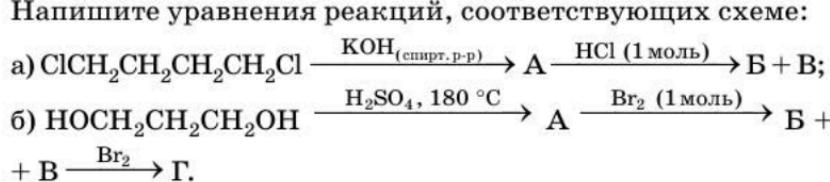


5



Назовите соединения А, Б, В, Г.

6

При полном сжигании 0,1 моль ациклического углеводорода образуется 5,4 г воды и 8,96 л (н. у.) углекислого газа. При взаимодействии этого углеводорода с эквимолярным количеством брома при 40 °С образуется преимущественно дибромалкен симметричного строения с атомами брома на концах цепи. Определите строение исходного углеводорода.

Ответ: бутадиен-1,3.

7

В соке тропических деревьев встречается полимер, элементарным звеном которого является *транс*-изопреновый фрагмент. Он называется *гуттаперчей*. Напишите уравнение реакции полимеризации изопрена с образованием гуттаперчи.

8

Автомобильная покрышка массой 20 кг состоит из каучука (42%), технического углерода (24%), серы (8%), ткани (5,5%), металлокорда (9%), проволоки (4%), других компонентов (7,5%). Рассчитайте массы каучука, серы, технического углерода, металла, которые можно выделить из 1000 старых покрышек. Какой объём сернистого газа выделяется при сгорании одной покрышки?

9

Выполните учебно-исследовательский проект по теме «Вторая жизнь брошенной покрышки». Воспользуйтесь материалами статей, опубликованных в Интернете, и доступными литературными источниками.

10

Подготовьте сообщение по теме «Чарльз Гудьир. Удаливый неудачник». Воспользуйтесь материалами статей, опубликованных в Интернете, и доступными литературными источниками.

§ 14 Циклоалканы

Циклоалканы представляют собой карбоциклические углеводороды.

Как вы уже знаете, карбоциклические соединения делятся на алициклические, циклы которых не содер-

жат замкнутой системы сопряжённых двойных связей, и ароматические — соединения, содержащие такую систему.

Строение

К алициклическим углеводородам относятся вещества многих классов: циклоалканы, циклоалкены, циклоалкадиены и т. д. Предметом нашего рассмотрения будут циклоалканы.



Циклоалканы — это циклические углеводороды, не содержащие в молекуле кратных связей и соответствующие общей формуле C_nH_{2n} .

Орбитали всех атомов углерода в циклоалканах находятся в sp^3 -гибридизации. Таким образом, можно предположить, что циклоалканы должны иметь насыщенный, предельный характер, однако это справедливо не во всех случаях.

На свойства циклоалкана существенное влияние оказывает устойчивость цикла, непосредственно связанная с его размером.

Углеродная цепь органического соединения более устойчива, если валентный угол при атомах углерода близок к тетраэдрическому ($109^\circ 28'$). В цикле, состоящем из трёх атомов углерода (равносторонний треугольник), валентный угол составляет 60° . Таким образом, отклонение каждой связи от нормального положения (угловое напряжение) составляет $(109 - 60) : 2 = 24,5^\circ$. Это приводит к низкой устойчивости циклопропана (рис. 27).

Реакционная способность циклобутана несколько ниже, так как угловое напряжение (если предположить, что циклобутан — плоский квадрат) составляет $(109 - 90) : 2 = 9,5^\circ$.

Циклоалканы с большим размером цикла (цикlopен-

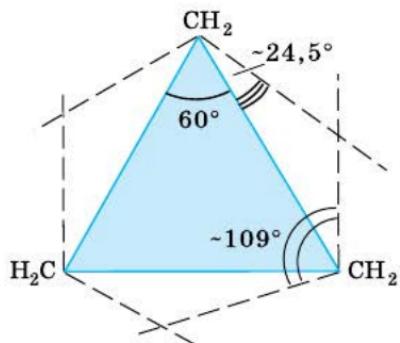


Рис. 27. Строение молекулы циклопропана

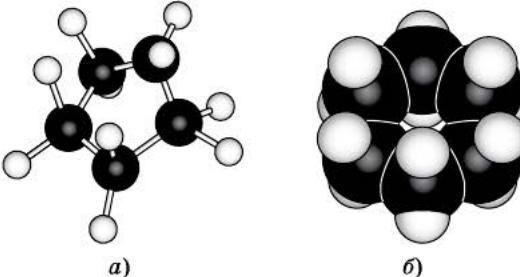


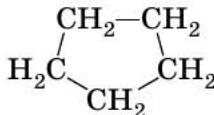
Рис. 28. Модели молекул циклоалканов: *а* — шаростержневая модель циклопентана; *б* — масштабная модель циклогексана (видны не все атомы водорода)

тан и циклогексан) образуют нежёсткие молекулы, поэтому угловые напряжения в них отсутствуют (рис. 28).

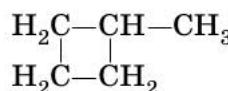
Изомерия и номенклатура циклоалканов

Для циклоалканов характерна структурная изомерия, связанная:

- с размером цикла

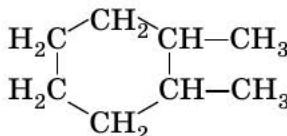


цикlopентан

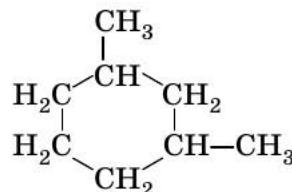


метилцикlobутан

- со взаимным расположением заместителей в кольце

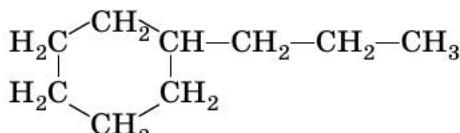


1,2-диметилциклогексан

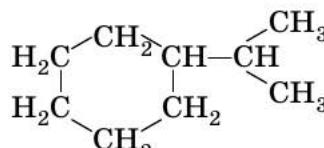


1,3-диметилциклогексан

- со строением заместителя



пропилциклогексан



изопропилциклогексан

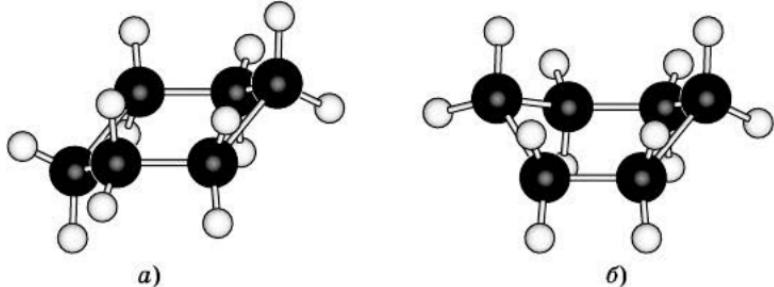
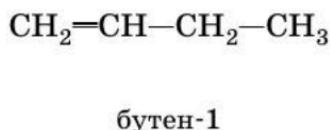
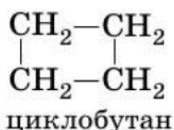


Рис. 29. Конформации циклогексана: «кресло» (а) и «ванна» (б)

Как следует из общей формулы, циклоалканы изомерны алкенам (*межклассовая изомерия*).



Для циклоалканов, содержащих два и более заместителя, возможна пространственная изомерия. Этот вид изомерии рассмотрен в § 7.

Если собрать шаростержневую модель молекулы циклогексана, то можно получить две различные структуры (рис. 29).

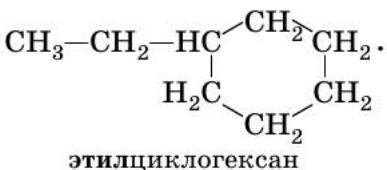
То, что они отличаются друг от друга, очевидно. Однако можно ли назвать их изомерами? Ответ на этот вопрос не столь очевиден. С одной стороны, химическое строение (в частности, взаимное расположение атомов в пространстве) соединений различно. С другой стороны, одна форма переходит в другую без разрыва каких-либо связей, а лишь за счёт разворота атомов относительно друг друга (молекула как бы выворачивается). Такие структуры носят название *конформеры*. Их существование определяется особым видом изомерии — *конформационной изомерией*.

→ Различные пространственные формы одного и того же вещества, образующиеся за счёт поворота групп атомов вокруг простых связей, называются **конформерами** или **конформациями**.

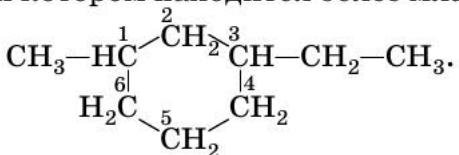


Конформации циклогексана получили удивительно меткие названия: «кресло» и «ванна» («лодка»).

Названия циклоалканов образуются добавлением к названию соответствующего алкана приставки **цикло-**. Названия заместителей перечисляются в префикссе:



Если заместителей несколько, то они перечисляются с добавлением номера атома углерода в цикле, при котором находится соответствующий заместитель. Нумерация атомов углерода в цикле начинается от атома, при котором находится старший заместитель, в сторону атома, при котором находится более младший:

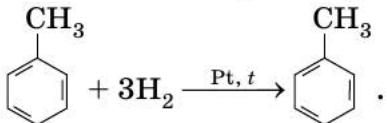


1-метил-3-этилциклогексан

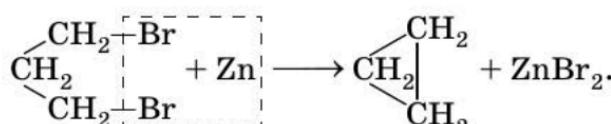
Получение

Выделение циклоалканов из нефти. В конце XIX в. химики установили, что в состав нефти входят циклопентан, циклогексан и их алкилзамещённые гомологи. Изучением строения и свойств этих соединений занимался выдающийся русский химик В. В. Марковников. Именно он назвал эти соединения нафтенами (от греч. *naphtha* — нефть). Особенно велико содержание нафтенов в бакинской нефти, откуда их можно выделить фракционной перегонкой (см. § 16).

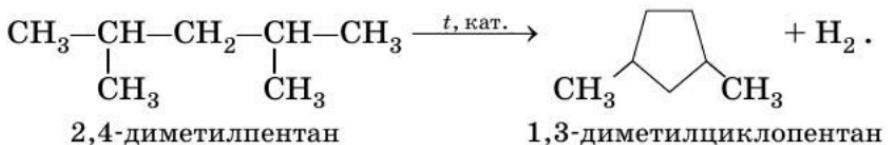
Гидрирование бензола. При каталитическом гидрировании бензола и его гомологов образуются соответственно циклогексан или его производные:



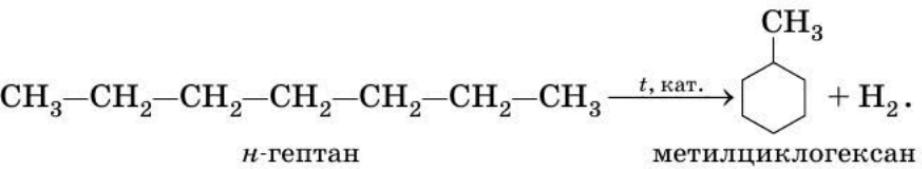
Дегалогенирование дигалогенпроизводных. Трёх- и четырёхчленные циклы получают действием цинка или магния на соответствующие дигалогенпроизводные:



Дегидроциклизация алканов. Алканы, содержащие пять и более атомов углерода в цепи, при нагревании в присутствии катализатора (платина, оксид хрома (III)) отщепляют два атома водорода с замыканием цикла. При этом из замещённых пентанов образуются соответствующие циклопентаны:



При дегидроциклизации углеводородов, содержащих шесть и более атомов углерода в главной цепи, всегда замыкается наиболее устойчивый шестичленный цикл:



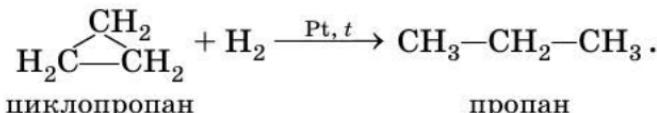
Подобные реакции протекают при проведении *риформинга* — одного из процессов переработки нефтепродуктов (см. § 16).

Химические свойства

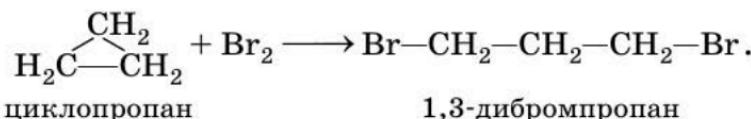
Реакции присоединения

Неустойчивостью малых циклов объясняется склонность циклопропана и циклобутана к реакциям присоединения, которые сопровождаются раскрытием цикла.

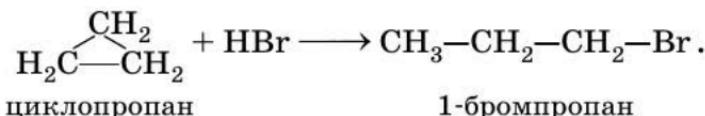
Гидрирование (при повышенной температуре):



Галогенирование (бромирование):



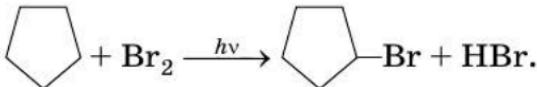
Гидрогалогенирование:



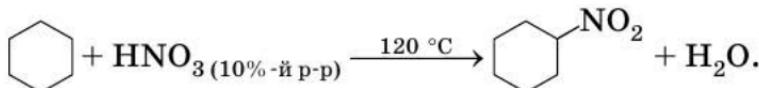
Реакции замещения

Для циклоалканов, молекулы которых содержат пять и более атомов углерода, характерны реакции замещения, которые протекают в тех же условиях, что и для алканов (по свободнорадикальному механизму).

Галогенирование (бромирование):

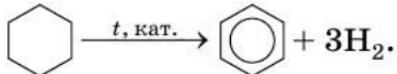


Нитрование:



Реакция дегидрирования

Характерной для циклогексана и его гомологов является способность к каталитическому дегидрированию с образованием ароматического цикла бензола (ароматизация):



Процессом ароматизации сопровождается риформинг нефтепродуктов, приводящий к получению бензина с высоким октановым числом (см. § 16).

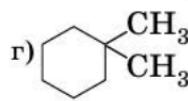
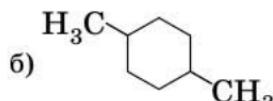
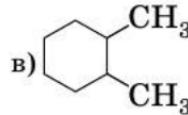
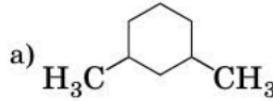
Применение циклоалканов

Наибольшее практическое значение имеют циклопентан и циклогексан. Например, циклогексан является ценным химическим сырьём для получения циклического спирта (циклогексанола), циклического кетона (циклогексанона), двухосновной карбоновой кислоты (адипиновая, или гександикарбоновая, кислота). Из циклогексанона синтезируют капролактам — мономер для получения одного из самых известных полимеров — *капрона*. Циклогексан используется также в качестве растворителя. Циклопропан применяли в медицинской практике в качестве ингаляционного анестезирующего средства.

?

.....

- 1 Напишите уравнения реакций бромирования:
 - а) циклопропана; б) циклогексана.
- 2 Напишите структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров:
 - а) 1-метил-3-этилциклогексана;
 - б) 1,2-диметилцикlobутана.
- 3 Напишите структурные формулы углеводородов разных классов, отвечающих формуле C_7H_{14} , и дайте их названия.
- 4 Определите строение углеводорода, если известно, что он в два раза тяжелее азота, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а при взаимодействии с водородом в присутствии платины образует смесь двух веществ.
Ответ: метилциклопропан.
- 5 Укажите формулу 1,3-диметилциклогексана.



- 6 Какой объём раствора гидроксида калия с массовой долей $KOH\ 11\%$ (плотность $1,1\ g/cm^3$) потребуется для нейтрализации бромоводорода, образующегося при монобромировании $8,4\ g$ циклогексана?