

ЦИКЛОАЛКАНЫ



ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

В 1885 году Адольф Фон Байер выдвинул теорию для подтверждения определённых аспектов химии циклических элементов. Основываясь на том, что связи с атомом углерода принимают форму тетраэдра с углами между связями $109,5^\circ$, связи в циклоалканах с числом атомов углерода меньше чем 5 и больше чем 6 должны находиться под воздействием большого напряжения и такие молекулы не могут существовать в нормальных условиях.

В молекуле циклобутана (C_4H_8) и циклопропана (C_3H_6) углы между связями атомов сильно отличаются от $109,5^\circ$, углы между связями в циклобутане составляют 60° и 90° в циклопропане. Таким образом, связи в молекулах циклобутана и циклопропана должны находиться под напряжением, поэтому молекулы циклобутана и циклопропана реагируют с веществами, которые разрывают кольцо, поскольку такие реакции снимают напряжение со связей.

КОНФОРМАЦИИ - ГЕОМЕТРИЯ

| ЦИКЛОПРОПАН C_3H_6

Атомы углерода в молекуле циклопропана находятся практически в одной плоскости, углы между связями C-C составляют 60 градусов, поэтому связи находятся под большим напряжением. Молекула циклопропана легко подвергается гидрированию в присутствии катализатора образуя пропан уже при $50^\circ C$.

| ЦИКЛОБУТАН C_4H_8

Угловое напряжение, действующее на связи в молекуле циклобутана меньше, чем в циклопропане, поскольку углы между связями составляют 90 градусов. Электронные облака атомов перекрываются сильнее чем в циклопропане, образуя крутящий момент на связях С-С, что также делает молекулу активной. Циклобутан подвергается гидрированию в присутствии катализатора, но при более высоких температурах, чем циклопентан, около 50°C.

| ЦИКЛОПЕНТАН C_5H_{10}

В молекуле циклопентана все связи перекрываются друг с другом, поэтому молекула вынуждена изменить свою форму, тем самым уменьшая торсионные напряжения и немного увеличивая угловые. В молекуле циклопентана угловое напряжение очень мало, поскольку углы между связями близки к 109 градусам. Циклопентан слабо реагирует с другими молекулами. Гидрирование циклопентана производится при более высоких температурах, от 300°C.

| ЦИКЛОГЕКСАН C_6H_{12}

В циклогексане углы между связями составляют 120 градусов, что приводит к большому угловому напряжению, а перекрытие связей образует большое торсионное напряжение. В связи с этим молекула циклогексана принимает форму кресла, таким образом снижая угол между связями углерода до 111,4 градусов, сводя к минимуму угловое напряжение, другие формы молекулы менее стабильны, например, форма ванны, в таком виде встречаются только около 2% молекул.

Связь с шестью атомами водорода имеет расположение параллельное оси симметрии, данные атомы водорода называются аксиальными, другие шесть атомов, расположенные практически параллельно с плоскостью углеродов, называются экваториальными. Наиболее стабильны соединения, в которых заместители находятся в экваториальном положении.

РЕАКЦИИ

Циклоалканы в реакциях схожи со своими гомологами насыщенных углеводородов, но циклопропан и циклобутан являются исключениями из общего правила и в реакциях присоединения ведут себя как алкены, разрывая связь С-С для образования новой связи.

Циклопропан + $H_2 \rightarrow C_3H_8$ (пропан)

Циклопропан + $Br_2 \rightarrow C_3H_6Br_2$ (1,3-дибромпропан)

Циклопропан + $XH \rightarrow C_3H_7X$ (X-галоген пропана)

Поскольку напряжения в циклобутане меньше, чем в циклопропане, молекула циклобутана реагирует хуже, так, например, в нормальных условиях циклобутан не реагирует в водных растворах серной кислоты и не производится реакции присоединения. Галогенирование происходит при более высоких температурах и в присутствии катализатора. Превращение в бутан происходит в присутствии никеля при температуре $200^\circ C$. При больших температурах в циклобутане разрывается связь C-C и образуется бутен.

Циклопентан и циклогексан не производят реакции присоединения, в реакциях замещения ведут себя также, как соответствующие алканы. С катализаторами Cl_3Al происходят реакции изомеризации, в которых кольцо разрывается и соединяется, например, изомеры диметилциклопентан и метилциклогексан, или циклогексан и метилциклопентан.

ПОЛУЧЕНИЕ

Наиболее используемые в индустрии циклоалканы - это метилциклопентан, 1,2-диметилциклопентан, циклогексан и метилциклогексан. Основной источник циклоалканов - нефть. Реакции образования циклоалканов из алифатических соединений называются циклизацией и в основном используется для циклопропана и циклобутана. Так, углеводород с галогенами на концевых углеродах в реакции с порошком цинка образует циклоалкан:

$Br-CH_2-CH_2-CH_2-Br + Zn \rightarrow C_3H_6$ (циклопропан) + Br_2Zn

ЦИКЛОГЕКСАН

Циклогексан представляет собой бесцветную жидкость, со специфическим запахом. Циклогексан нерастворим в воде, растворяется в спиртах, ацетонах и бензенах. Температура кипения - $80,7^\circ C$. Циклогексан занимает 43 место по объёму химического производства, из циклогексана синтезируют нейлон. Основной источник циклогексана - нефть, в процессе дистилляции нефти

могут выделить две основных массы - одна с циклогексаном и другая - бензол и метилциклогексан.

Масса с циклогексаном подвергается каталитическому риформингу, в результате образуется смесь бензола, пентана, метилпентана и диметилпентана. В процессе дистилляции удаляются более летучий пентан и менее летучий диметилпентан.

Полученные смеси бензола с метилпентаном и бензола с метилциклогексаном смешиваются и подвергаются каталитическому гидрированию, в котором метилпентан изомеризуется, а бензол гидрируется в циклогексан.

Из циклогексана, посредством каталитического окисления получают циклогексанол и циклогексанон, которые используются в качестве сырья для производится нейлона, резины, полиэстера и полиуретана. В меньшей степени, циклогексанол и циклогексанон используют в качестве органических растворителей.

УДК: ГРНТИ:

Автор статьи: Телятников Захар Александрович

Дата написания статьи: 26.05.2017

Дата редакции статьи: 01.01.1970

Адрес статьи в интернете: http://k-tree.ru/articles/himiya/organicheskaya_himiya/cicloalkany

Дата формирования документа: 24.01.2018 10:19

*Все материалы данного файла являются объектами авторского права (в том числе дизайн).
Запрещается копирование, распространение (в том числе путем копирования на другие сайты и ресурсы в Интернете) или любое иное использование информации и объектов без предварительного согласия правообладателя.*