АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соединения, содержащие кольца из углеродных атомов, называются алициклическими.

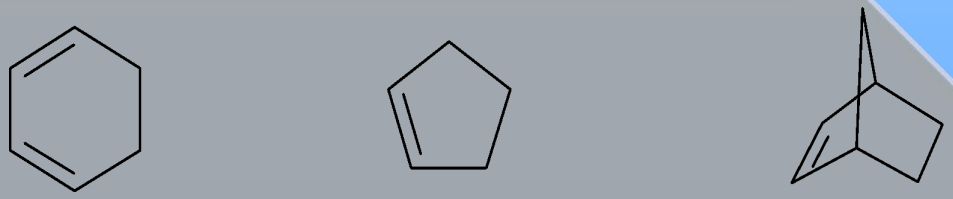
К ним не относят ароматические углеводороды ряда бензола

Классификация по насыщенности

Насыщенные

Циклогексан Норборнан

Ненасыщенные



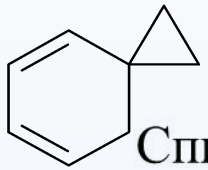
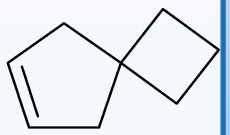
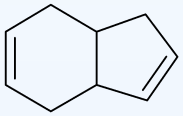
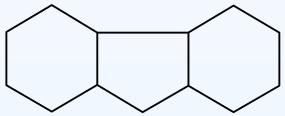
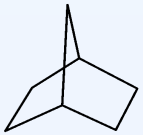
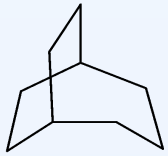
Циклогекса-1,3-диен Циклопентен Норборнен

Классификация по числу циклов и атомов в цикле

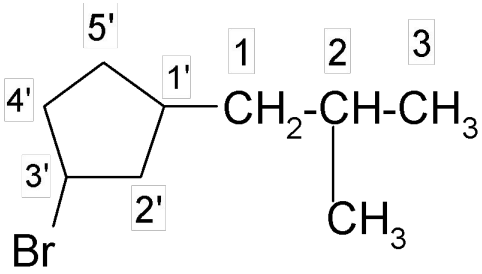
Моноциклические

- Малые циклы C_3- C_4
- Нормальные циклы C_5- C_6
- Средние циклы C_7- C_{11}
- Макроциклы $C_{12} – C_{12+n}$

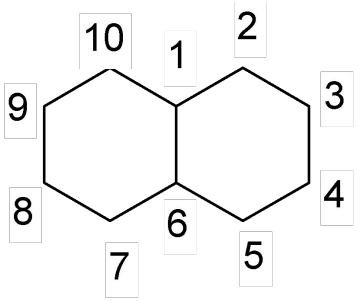
Би- и полициклические

-  Спироциклы 
-   Конденсированные
-  Мостиковые 

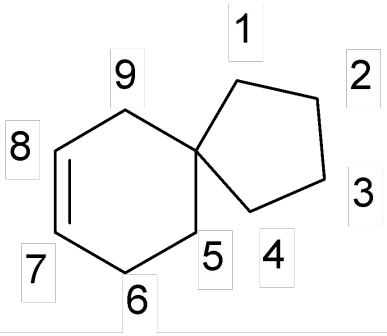
Номенклатура



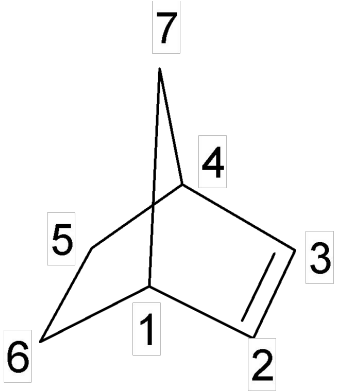
2-Метил-1-(3'-бромциклопентил)пропан



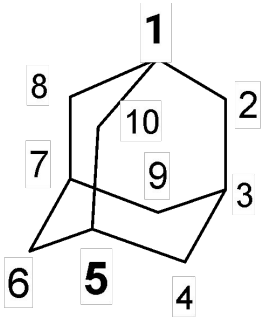
Бицикло[4.4.0]декан



Спиро[4,5]дец-7-ен



Бицикло[2.2.1]гепт-2-ен



Трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан

Все алициклы, начиная с четырехчленного, имеют **неплоское строение**

Причина – межатомные и межэлектронные взаимодействия в кольце, вызывающие **напряжение**.

Напряжение – **избыточная энергия**, от которой молекулярная система стремится избавиться.

НАПРЯЖЕНИЕ В ЦИКЛОАЛКАНАХ

	Энергия напряжения, кДж/моль
Циклопропан	37,7
Циклобутан	28,4
Циклопентан	5,0
Циклогексан	0
Циклогептан	3,7
Циклооктан	5,1
Циклононан	5,9
Циклодекан	5,0
Циклоундекан	4,2
Циклододекан	1,25
Циклотридекан	1,7
Циклотетрадекан	0
Циклопентадекан	0,4

Типы напряжений

Угловое

*(напряжение **Байера**)*

- Отталкивание молекулярных орбиталей в циклах с валентными углами меньше или больше тетраэдрического

Торсионное

*(напряжение **Питцера**)*

- Взаимное отталкивание противостоящих б-связей

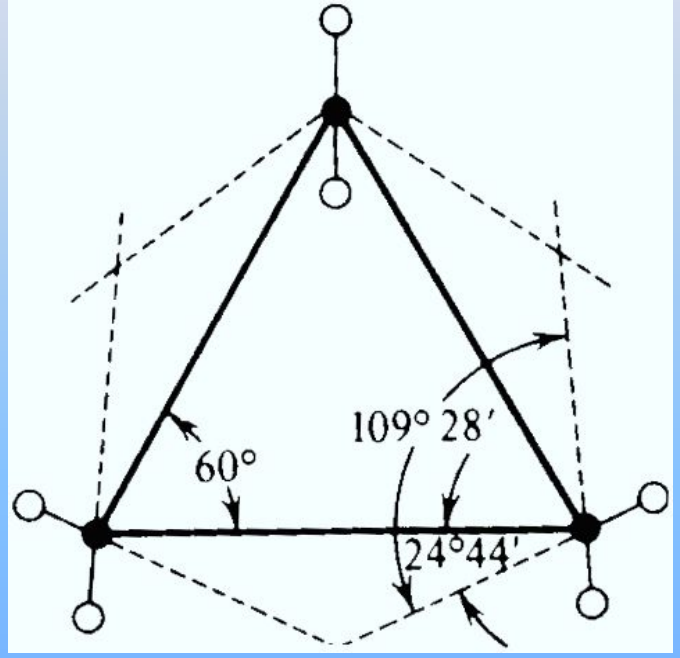
Трансаннулярное

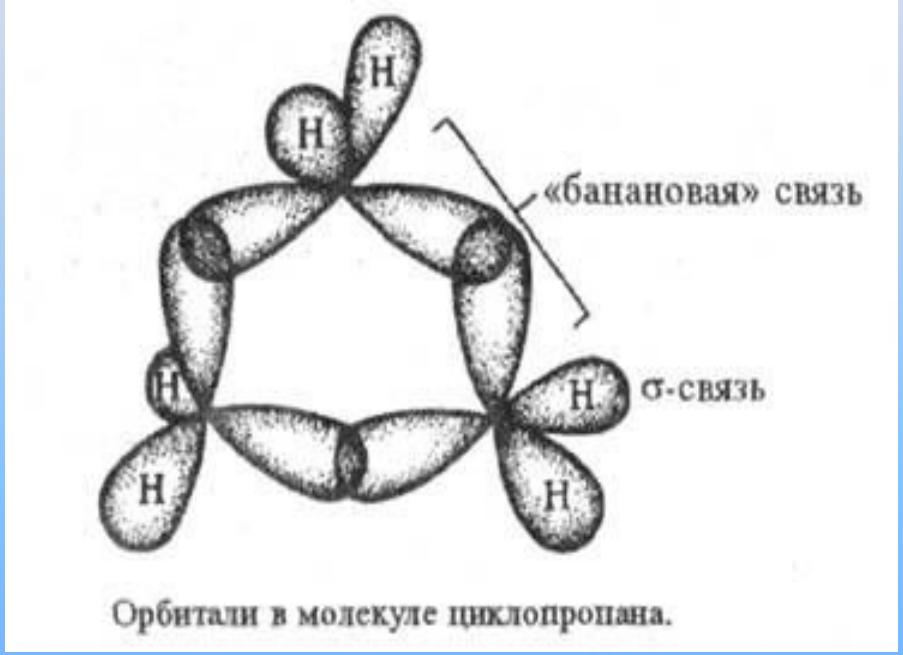
*(напряжение **Прелога**)*

- Отталкивание несвязанных атомов в цикле, сближенных в пространстве на расстояние меньше суммы их вандерваальсовских радиусов

Угловое напряжение:

- в **циклопропане** снимается за счет образования изогнутых банановых связей (орбитали перекрываются под углом)

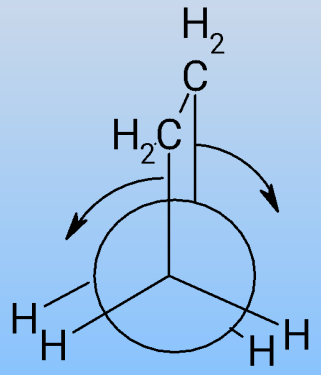




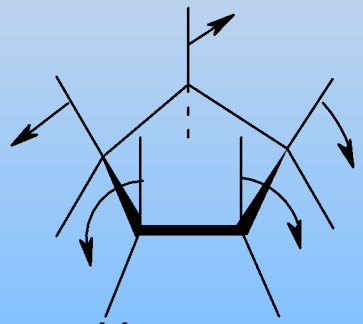
Орбитали в молекуле циклопропана.

Торсионное напряжение.

- обусловлено взаимным отталкиванием противостоящих б-связей в циклах;
- максимальное в заслоненной конформации при диэдральном угле НССН $\phi=0^0$, минимальное - при $\phi=60^0$.



Циклобутан

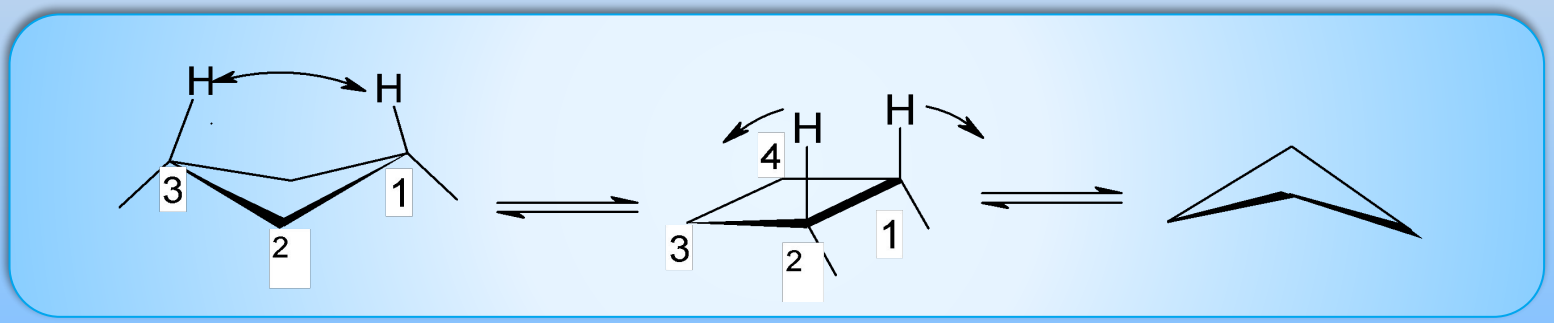


Циклопентан

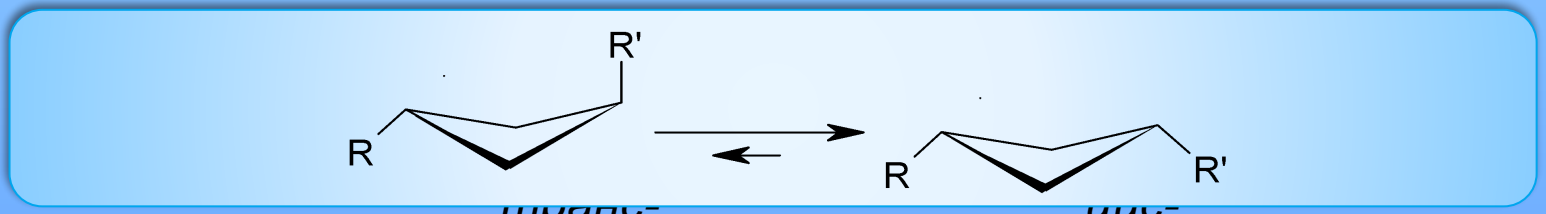
- Стремление связей выйти из заслоненного положения способствует выходу всех или нескольких С-атомов из плоскости цикла

Для циклобутана

- характерно угловое, торсионное и трансаннулярное напряжения;
- выделяют складчатую и плоскую формы, находящиеся в колебательном движении;
- барьер конформационных переходов – 6 кДж/моль;



- цис-изомер устойчивее транс-формы.



транс- *цис-*

R=R'=Br *ΔG= -0,4 ккал/моль*

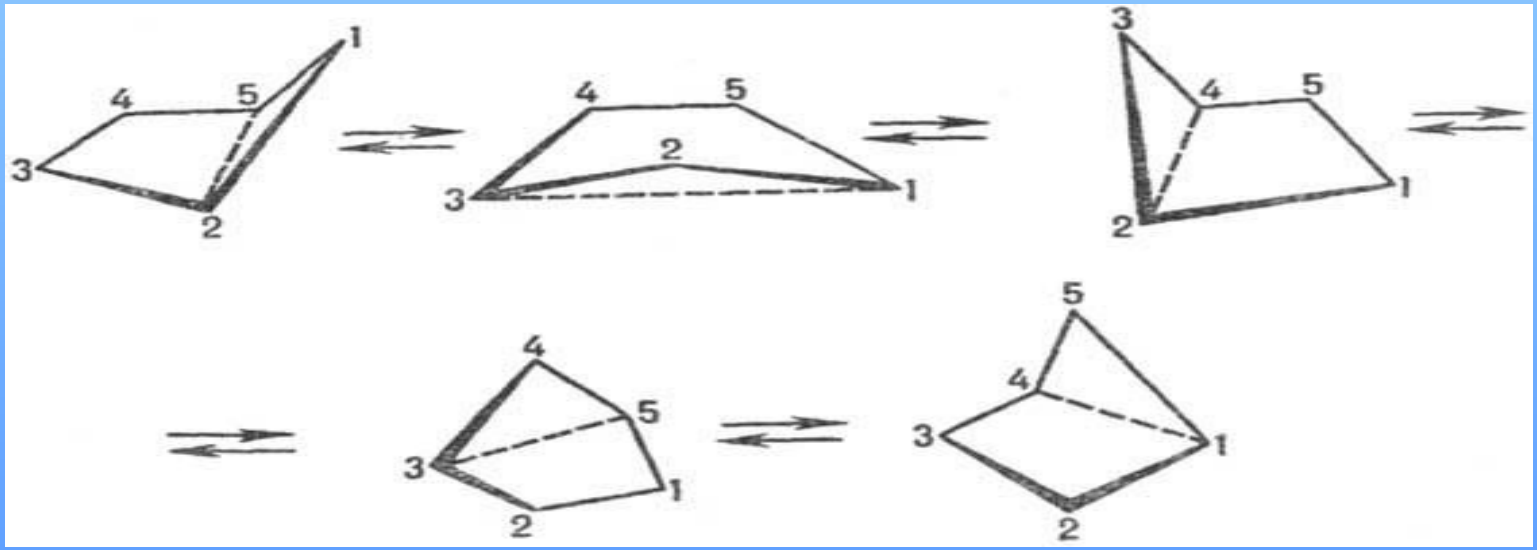
R=CH_3 ; R'=$COOCH_3$ *ΔG= -0,3 ккал/моль*

Для циклопентана

-характерно торсионное и несущественное угловое напряжение;

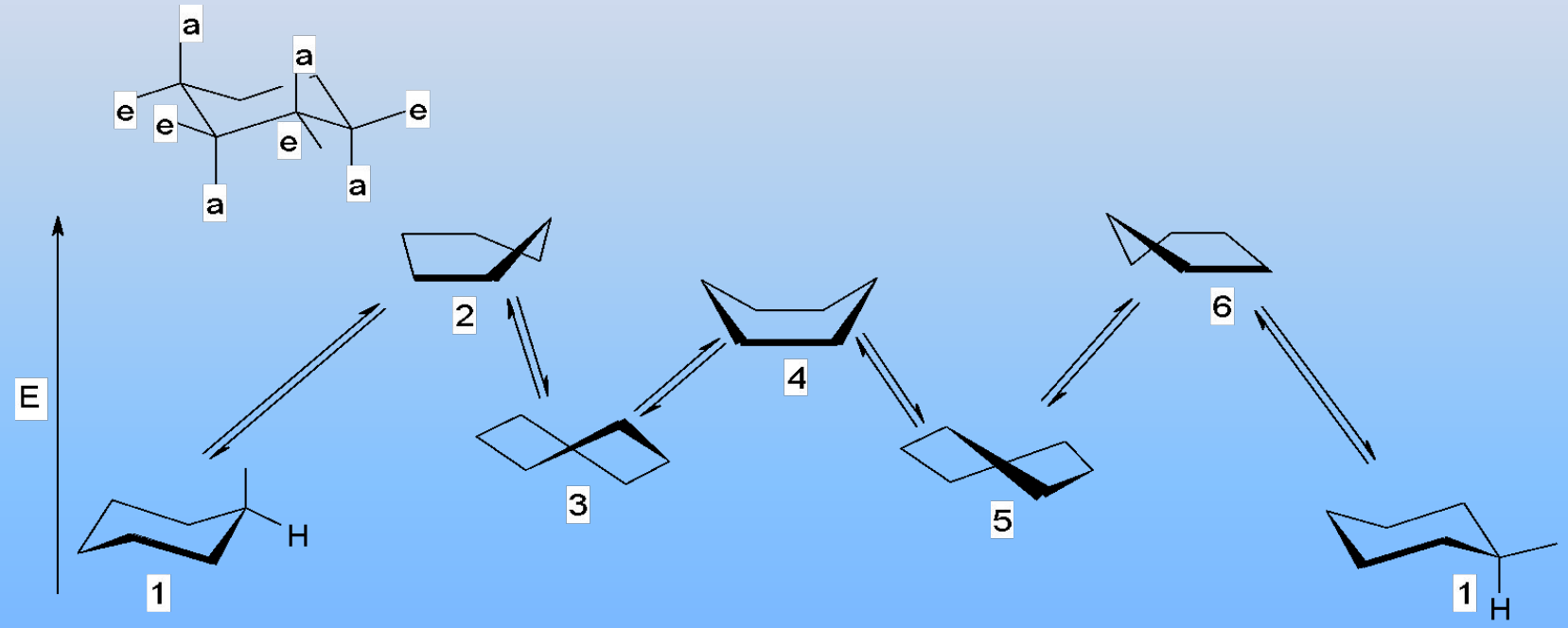
- различают форму конверта или полукресла ;

- волнообразное движение кольца в результате последовательного выведения из плоскости цикла каждого из пяти углеродных атомов называют псевдообращением.



Для циклогексана

-характерна инверсия конформаций “кресло – кресло”, при этом аксиальные связи становятся экваториальными и наоборот;

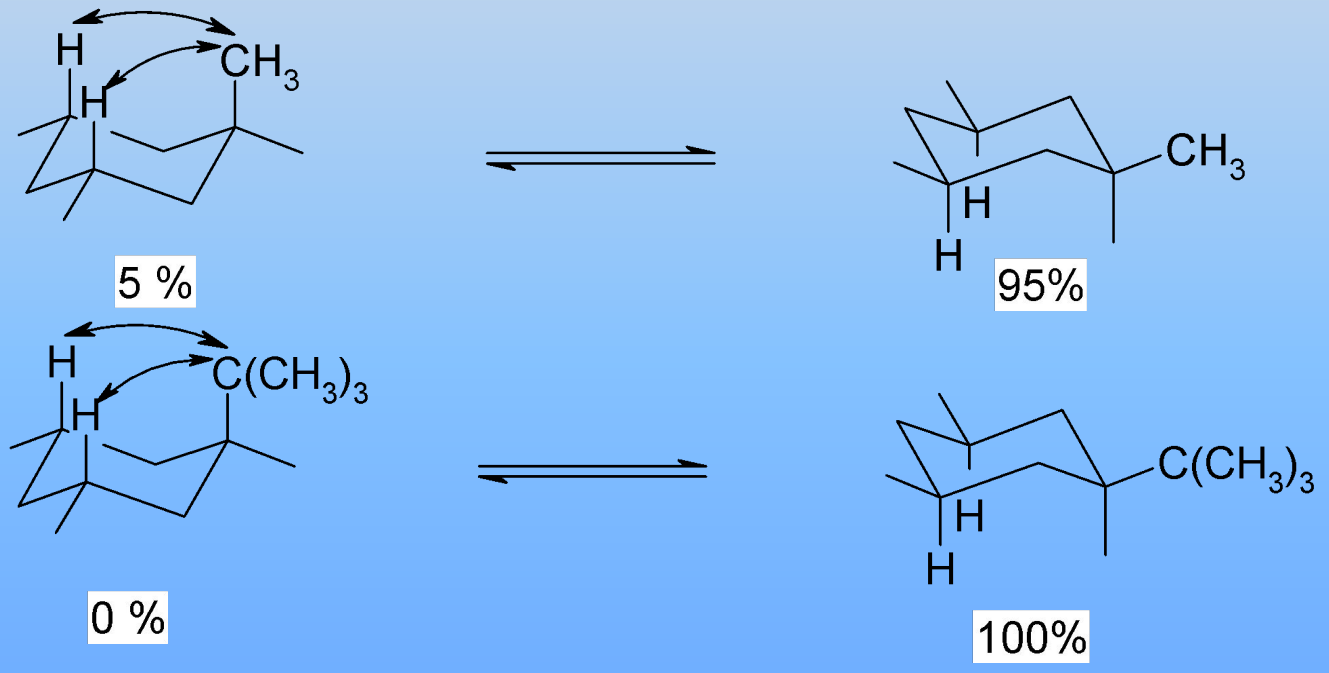


1- кресло; 2, 6-полукресло (ΔE=46 кДж/моль), 3,5- твист (ΔE=23.4 кДж/моль); 4-ванна (ΔE=28,9кДж/моль),

-в форме “кресло” напряжение отсутствует;

Для циклогексана

- пребывание заместителя в аксиальном положении невыгодно из-за вандерваальсовского напряжения з другими аксиальными заместителями, расположенными через один атом углерода (1,3-диаксиальное напряжение)



Для циклогептана

- выделяют четыре конформации;

«Кресло» *«Твист-кресло»* *«Твист-ванна»* *«Ванна»*

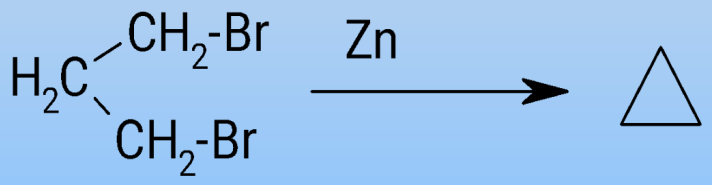
- наиболее стабильна форма – твист-кресло;

- барьер конформационного перехода – 11кДж/моль

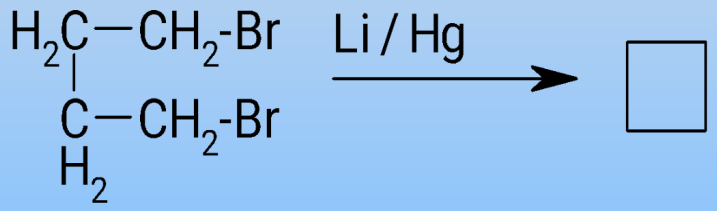
Методы получения циклоалканов

1. Внутримолекулярная реакция Вюрца.

- С хорошими выходами получают циклопропан, циклобутан, циклопентан.



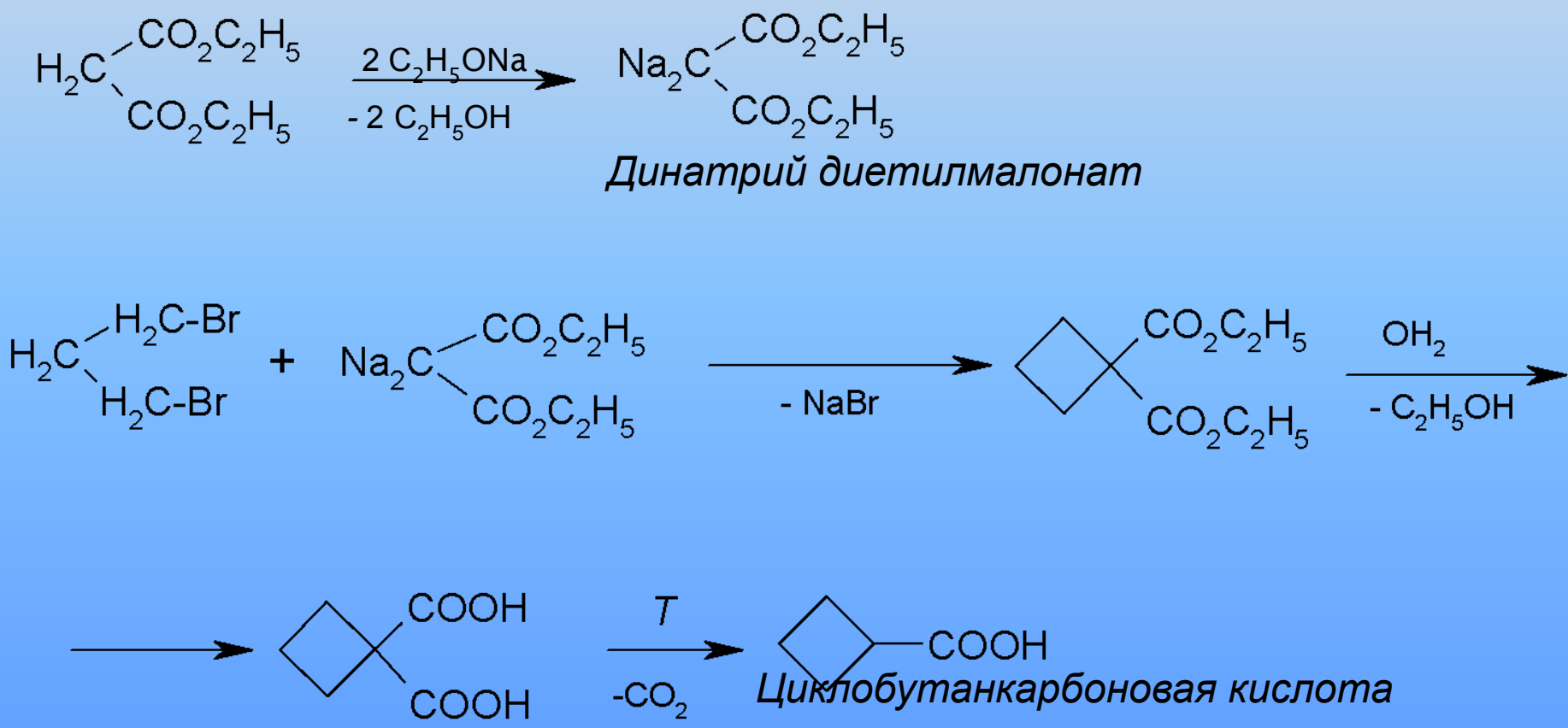
1,3-дибромпропан *циклопропан*



1,4-Дибромбутан *Циклобутан*

Методы получения циклоалканов

2. Реакция Перкина. Взаимодействие натрий малонового эфира с α,ω-дигалогеналканами.

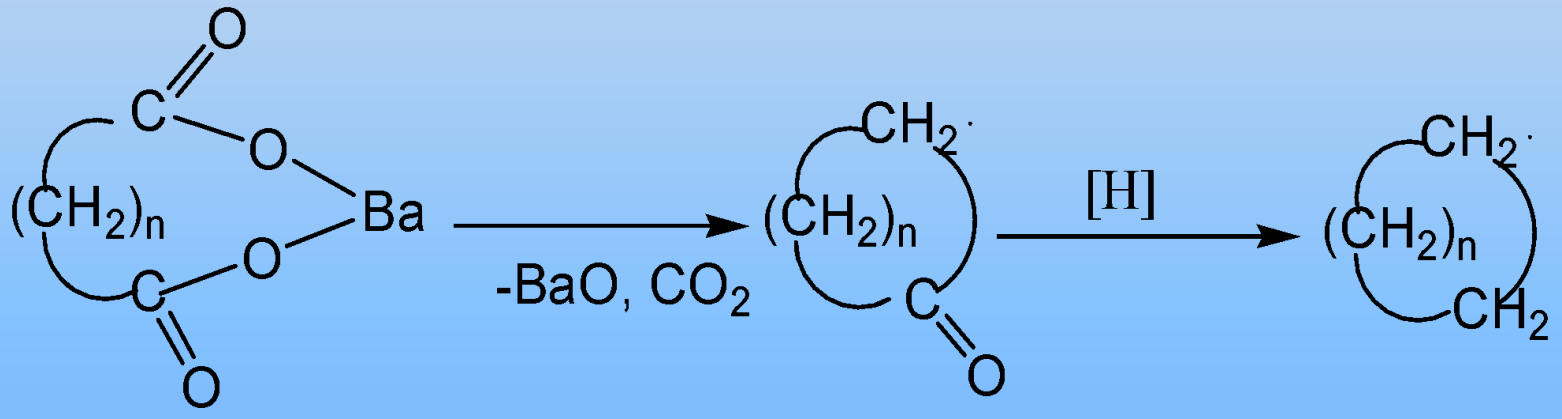


Динатрий диетилмалонат

Циклобутанкарбоновая кислота

Методы получения циклоалканов

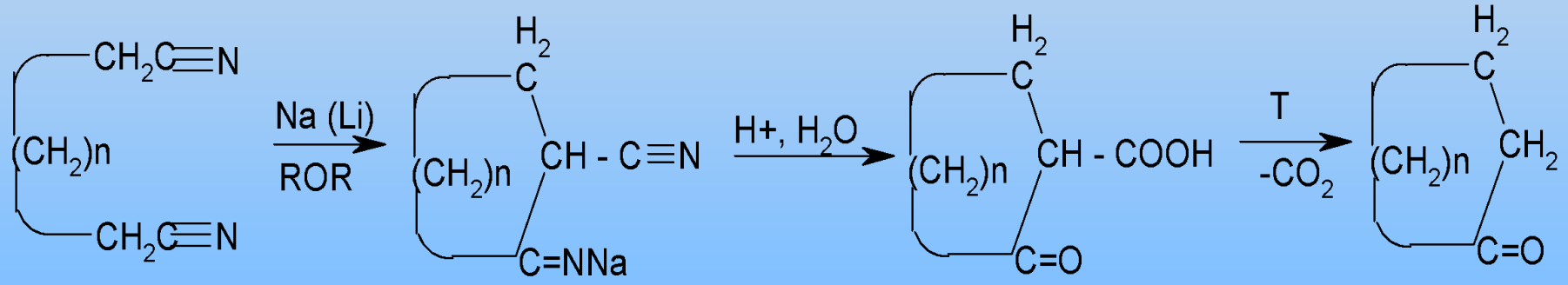
3. Метод Ружичка. Декарбоксилирование бариевых, ториевых или кальциевых солей дикарбоновых кислот. Метод используют для синтеза пяти-семичленных циклов(выход 20-50 %).



Выходы циклических кетонов C_9–C_{13} очень низкие (≈1%). Большие циклы образуются легче (выход ≈5-8%).

Методы получения циклоалканов

4. Циклизация динитрилов по Торпу-Циглеру. Метод удобен для синтеза циклических кетонов C_3 – C_8 и C_{14}-C_{32}, выход соединений C_9-C_{11} очень мал (1-2%).



α,ω-Динитрилы Циклические

Иминонитрилы

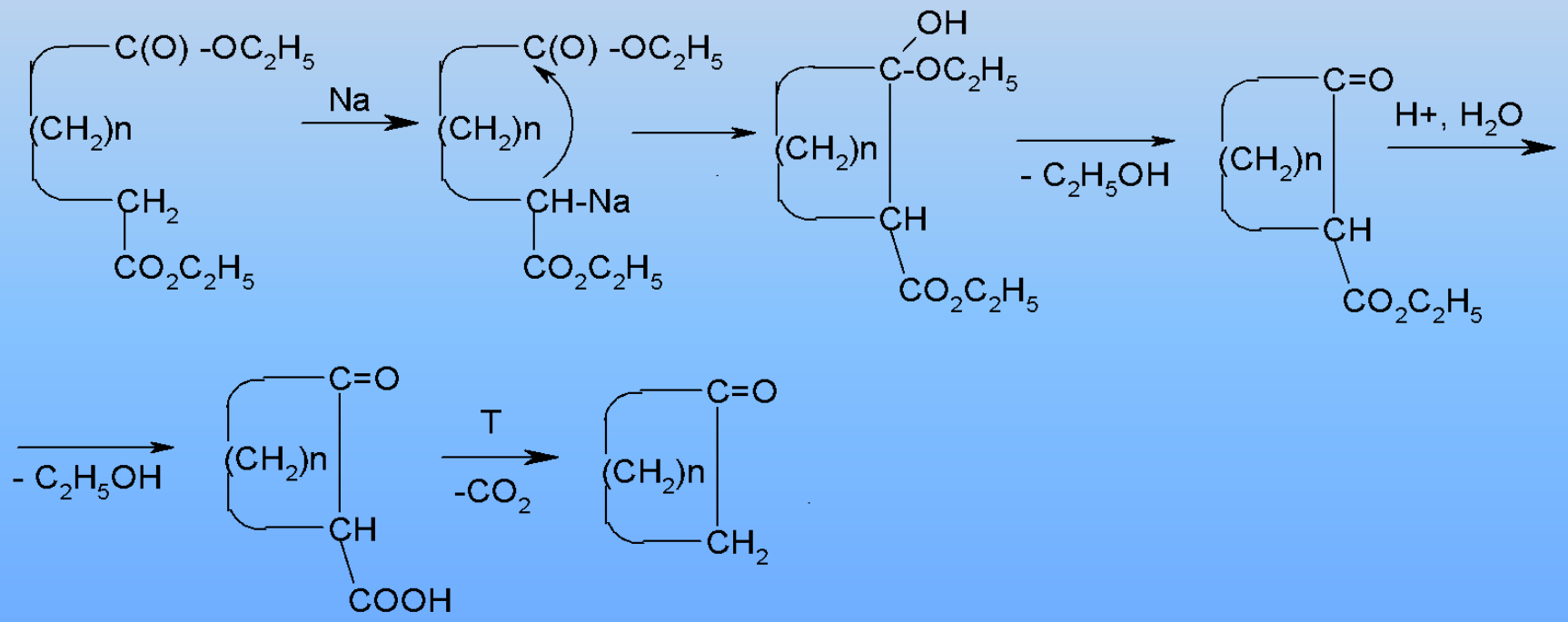
Циклические карбоновые кислоты

кетоны

Методы получения циклоалканов

5. Сложноэфирная внутримолекулярная конденсация Дикмана.

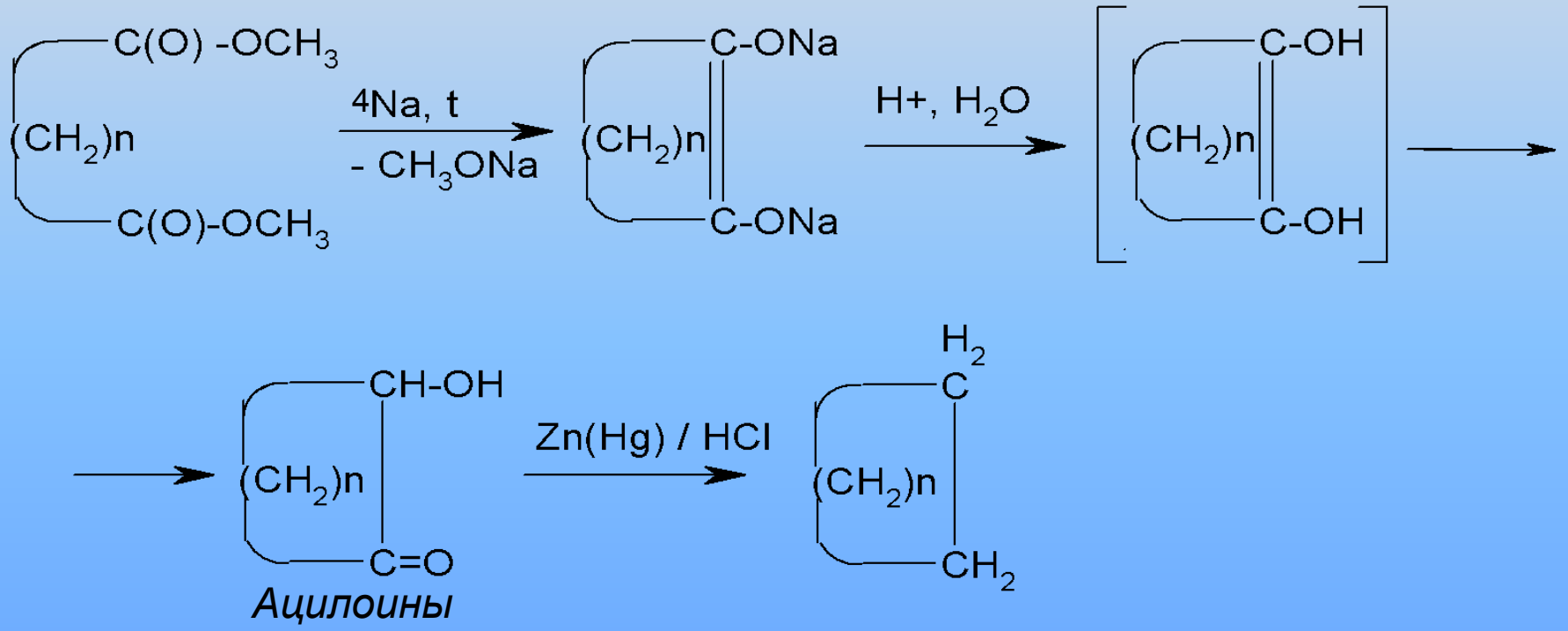
Эфиры α,ω-дикарбоновых кислот в присутствии Натрия или Натрий алкоголятов циклизуются в кетоэфиры, которые далее гидролизуют и декарбоксилируют до циклических кетонов:



Метод используют для синтеза пяти-семичленных циклов, умеренные выходы (24-48 %) получены для циклических кетонов C_{14}-C_{16}

Методы получения циклоалканов

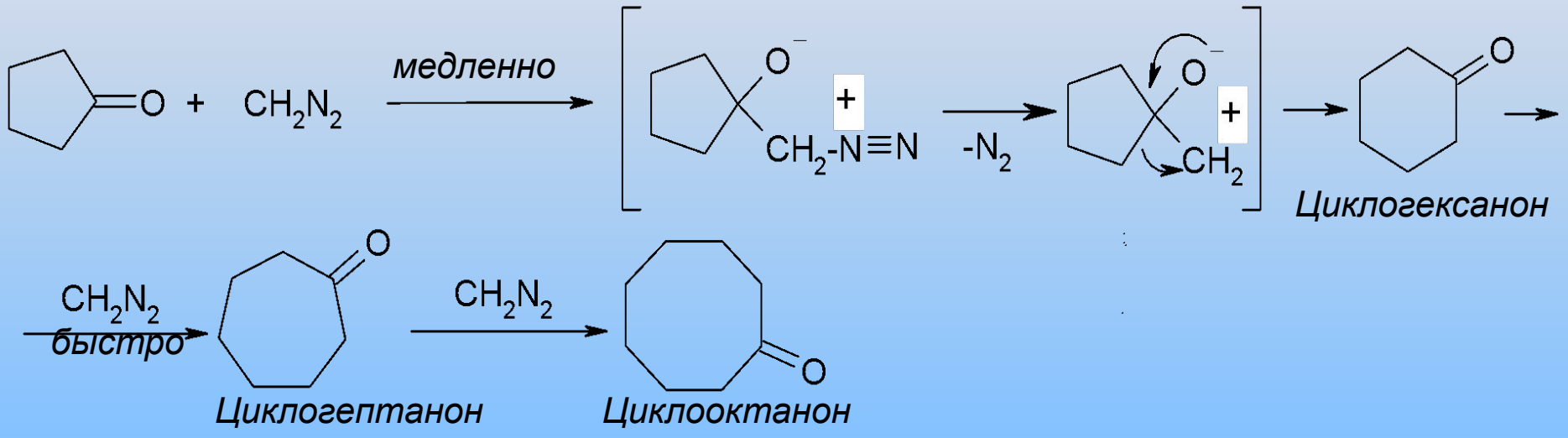
6. Ацилоиновая конденсация. Эфиры α,ω-дикарбоновых кислот в присутствии избытка Натрия (4 экв.) циклизуются в α-гидрокси-кетоны (ацилоины), которые далее восстанавливают в циклоалканы:



Метод используют для синтеза всего диапазона циклалканов

Методы получения циклоалканов

7. Разширение циклов в циклокетонах. Реакция внедрения метиленкарбена по циклической С-С связи:



Метод используют для синтеза циклоалканов C_5 – C_8.
Большие по размеру циклы (до C_{15}) получают в присутствии каталитической системы литий хлорид – этерат борфторида.

Химические свойства циклоалканов

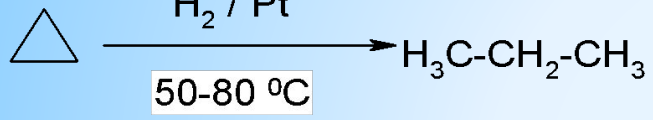
Циклопропан в химических процессах напоминает этилен, вступая в реакции присоединения с раскрытием цикла.

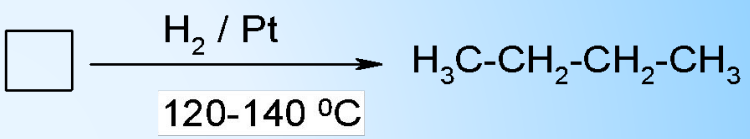
Для циклобутана и других гомологов характерны реакции радикального замещения с разрывом С-Н связей (нитрование, галогенирование, сульфохлорирование), исключение - процесс гидрирования с раскрытием цикла.

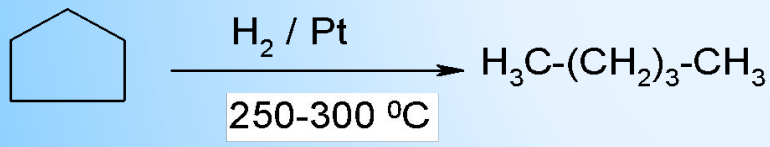
Все циклоалканы устойчивы к действию окислителей и окисляются лишь в жестких условиях

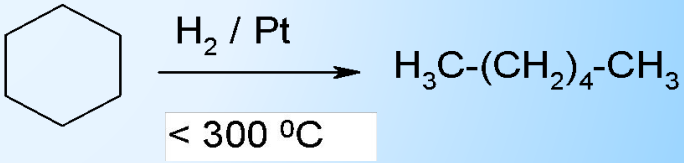
Химические свойства циклоалканов

1. Гидрирование каталитическое:

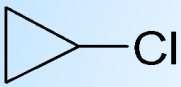


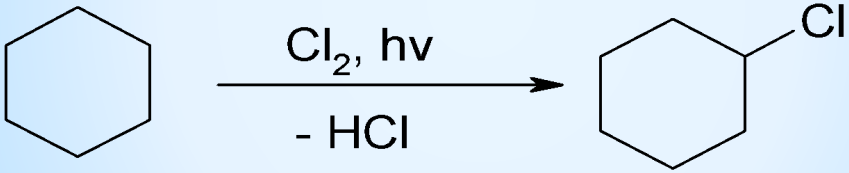






2. Галогенирование

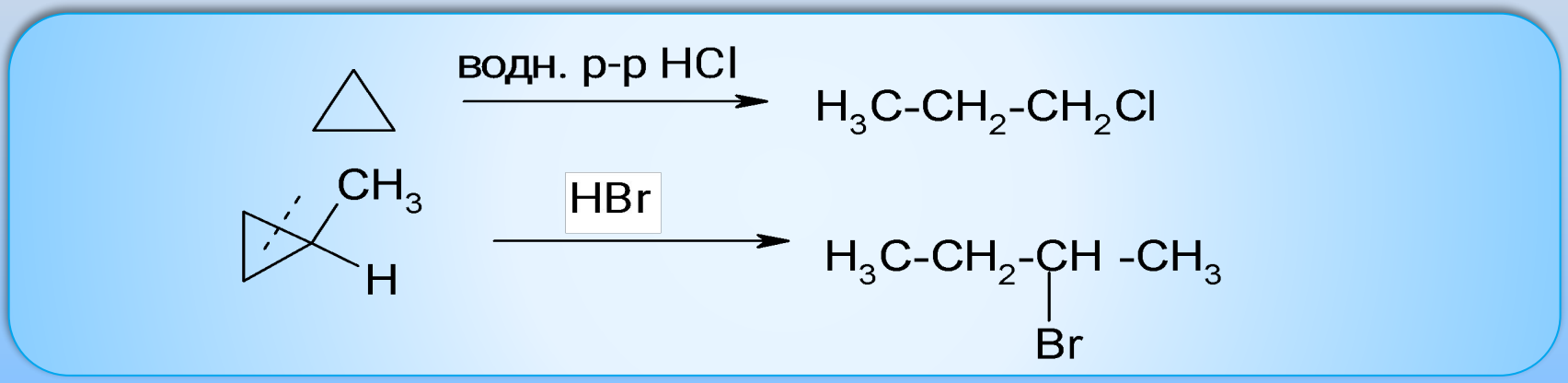




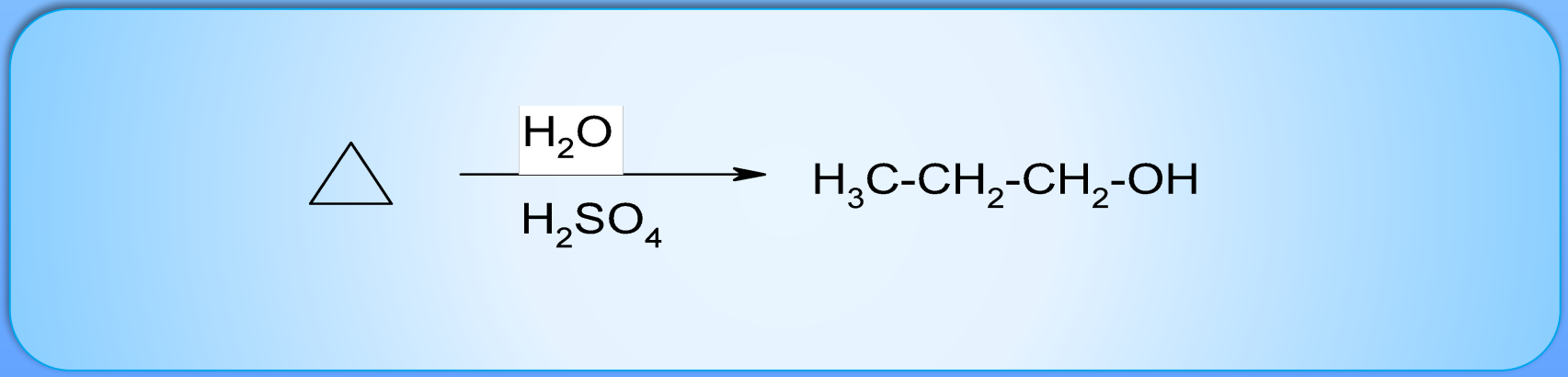
Химические свойства циклоалканов

3.Гидрогалогенирование циклопропана.

Для замещенных циклопропанов процесс протекает формально по правилу Марковникова

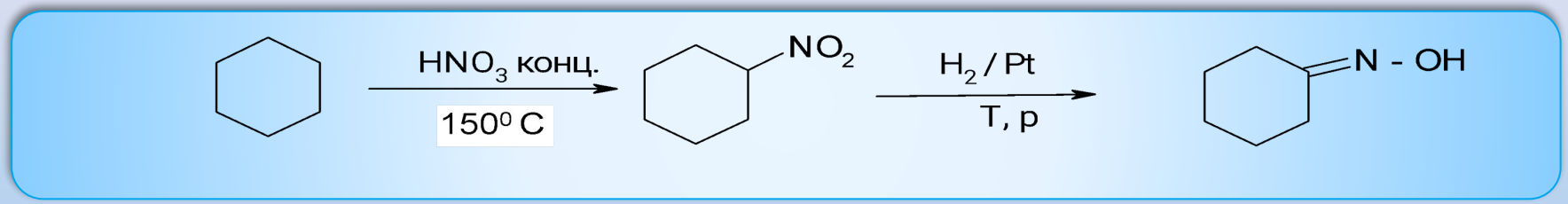


- 4. Гидратация циклопропана.

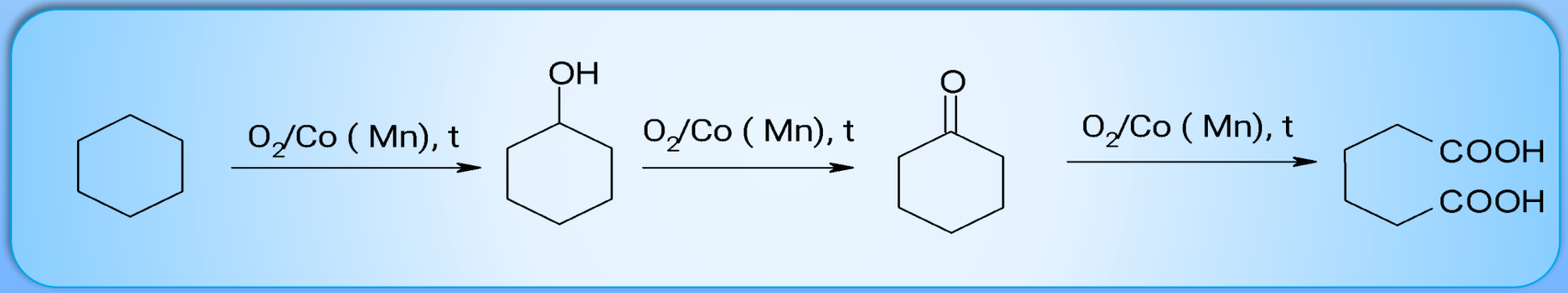


Химические свойства циклоалканов

- 5. Нитрование (парофазное).

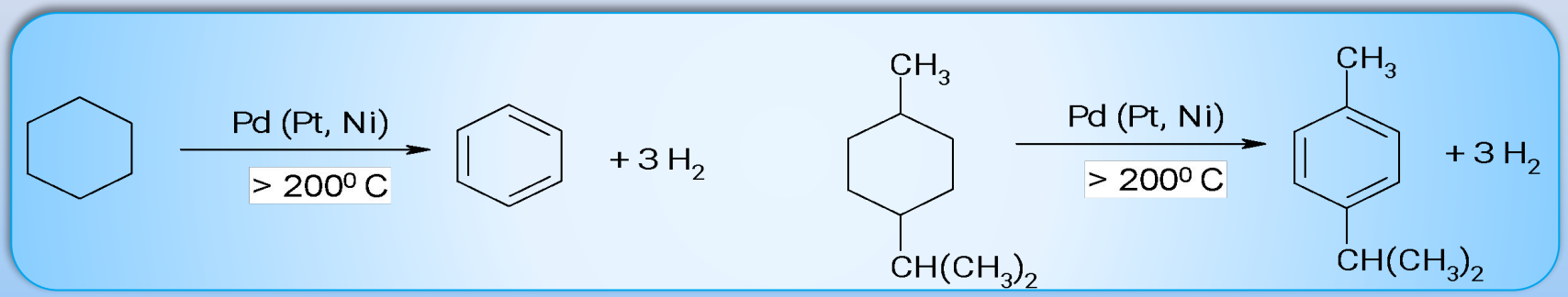
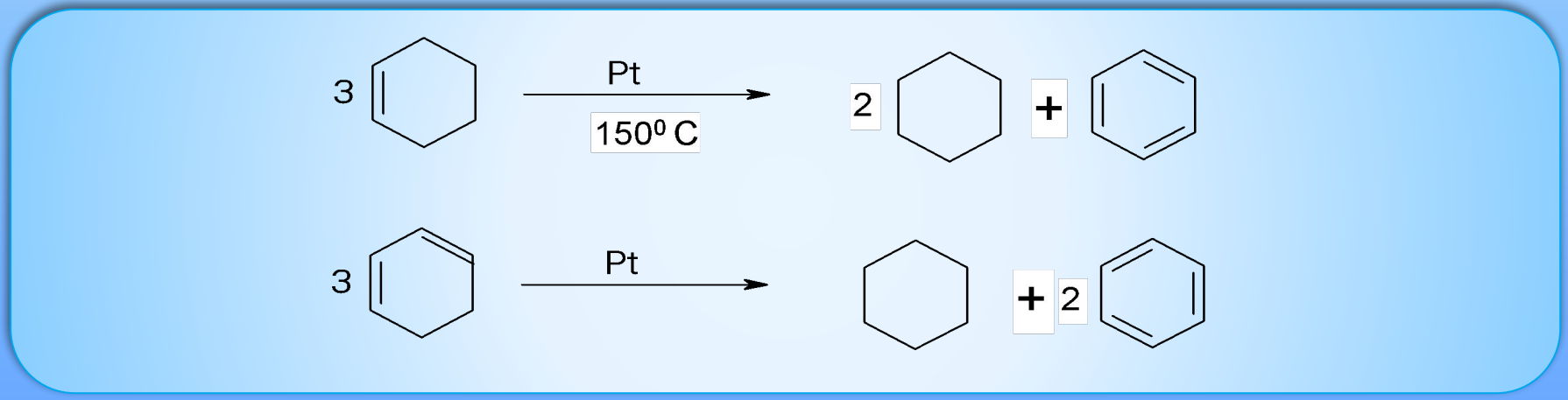


- 6. Окисление циклогексана .



Химические свойства циклоалканов

7. Дегидрирование циклогексана (обратимый катализ Зелинского).



8. Необратимый катализ Зелинского