

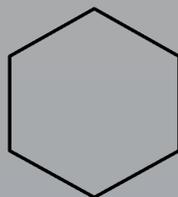
# АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соединения, содержащие кольца из углеродных атомов, называются **алициклическими**.

К ним не относят ароматические углеводороды ряда бензола

# Классификация по насыщенности

Насыщенные

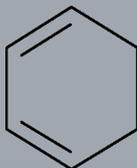


Циклогексан

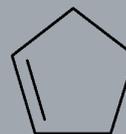


Норборнан

Ненасыщенные



Циклогекса-1,3-диен



Циклопентен



Норборнен

# Классификация по числу циклов и атомов в цикле

## Моноциклические

Малые циклы

$C_3 - C_4$

Нормальные циклы

$C_5 - C_6$

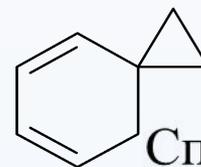
Средние циклы

$C_7 - C_{11}$

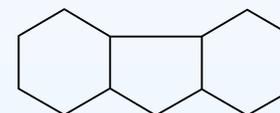
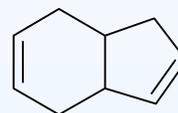
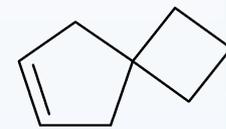
Макроциклы

$C_{12} - C_{12+n}$

## Би- и полициклические



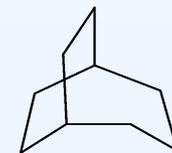
Спироциклы



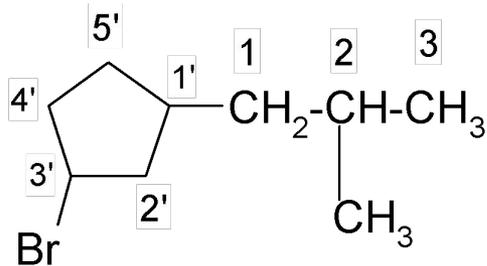
Конденсированные



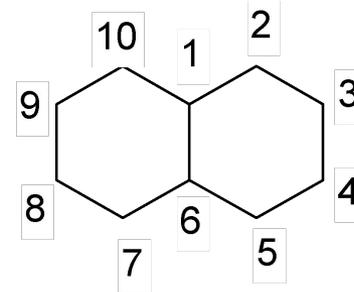
Мостиковые



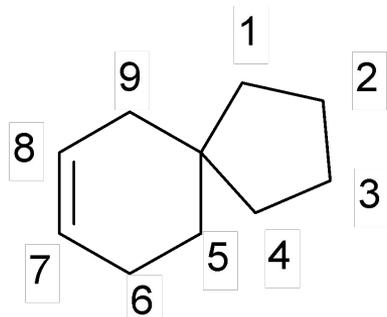
# Номенклатура



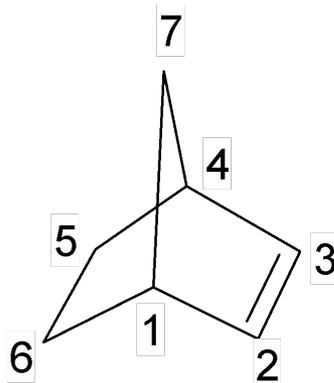
2-Метил-1-(3'-бромциклопентил)пропан



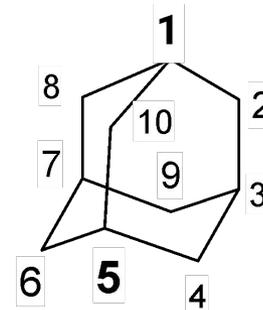
Бицикло[4.4.0]декан



Спиро[4,5]дец-7-ен



Бицикло[2.2.1]гепт-2-ен



Трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]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*)

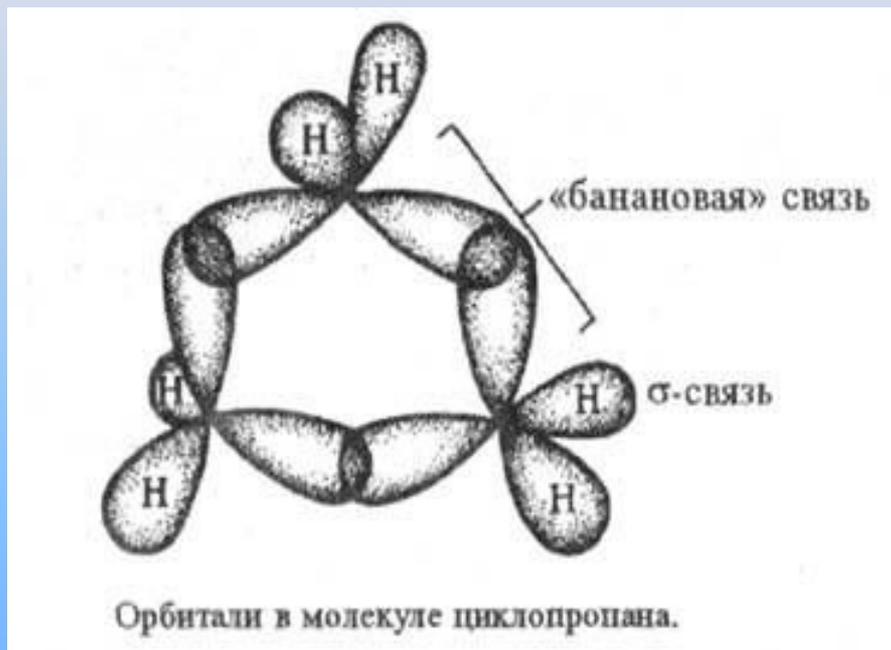
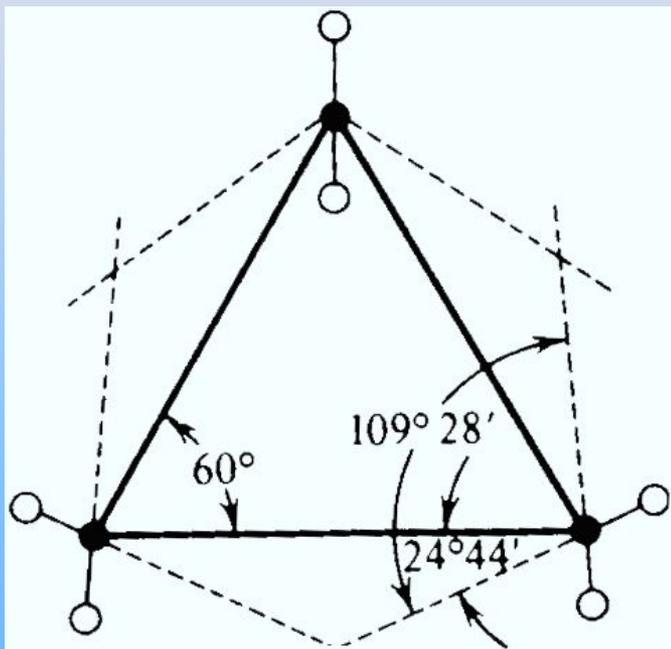
- Взаимное отталкивание противостоящих  $\sigma$ -связей

**Трансаннулярное**  
(напряжение  
*Прелога*)

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

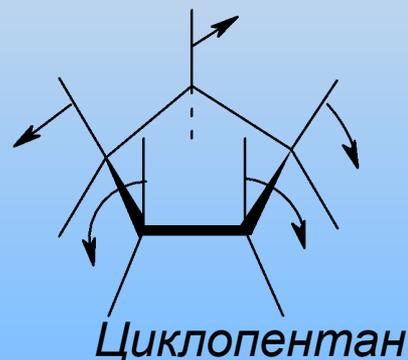
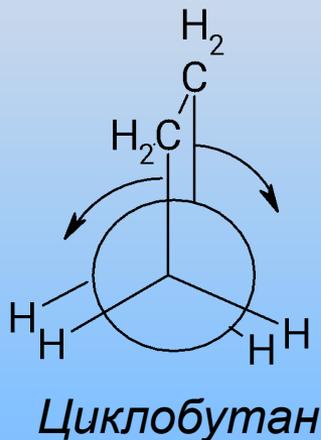
# Угловое напряжение:

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



# Торсионное напряжение.

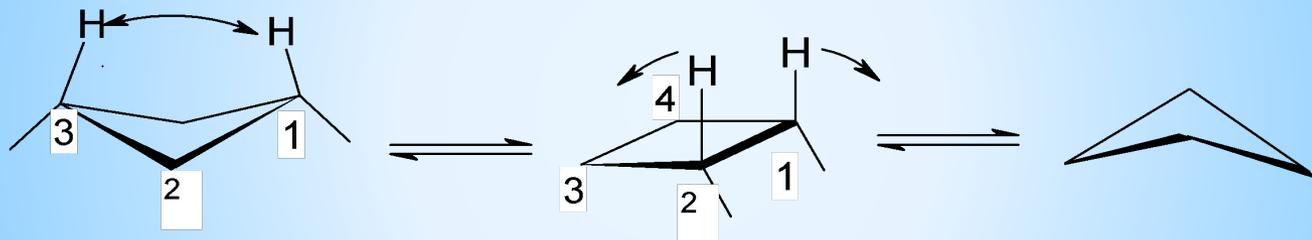
- обусловлено взаимным отталкиванием противостоящих  $\sigma$ -связей в циклах;
- максимальное в заслоненной конформации при диэдральном угле  $\text{HCCN}$   $\phi=0^\circ$ , минимальное - при  $\phi=60^\circ$ .



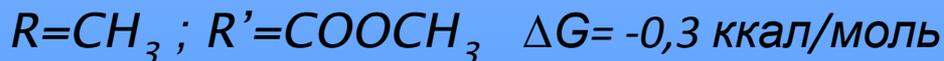
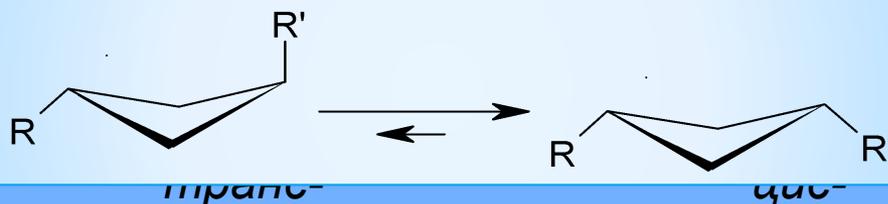
- Стремление связей выйти из заслоненного положения способствует выходу всех или нескольких С-атомов из плоскости цикла

## Для циклобутана

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

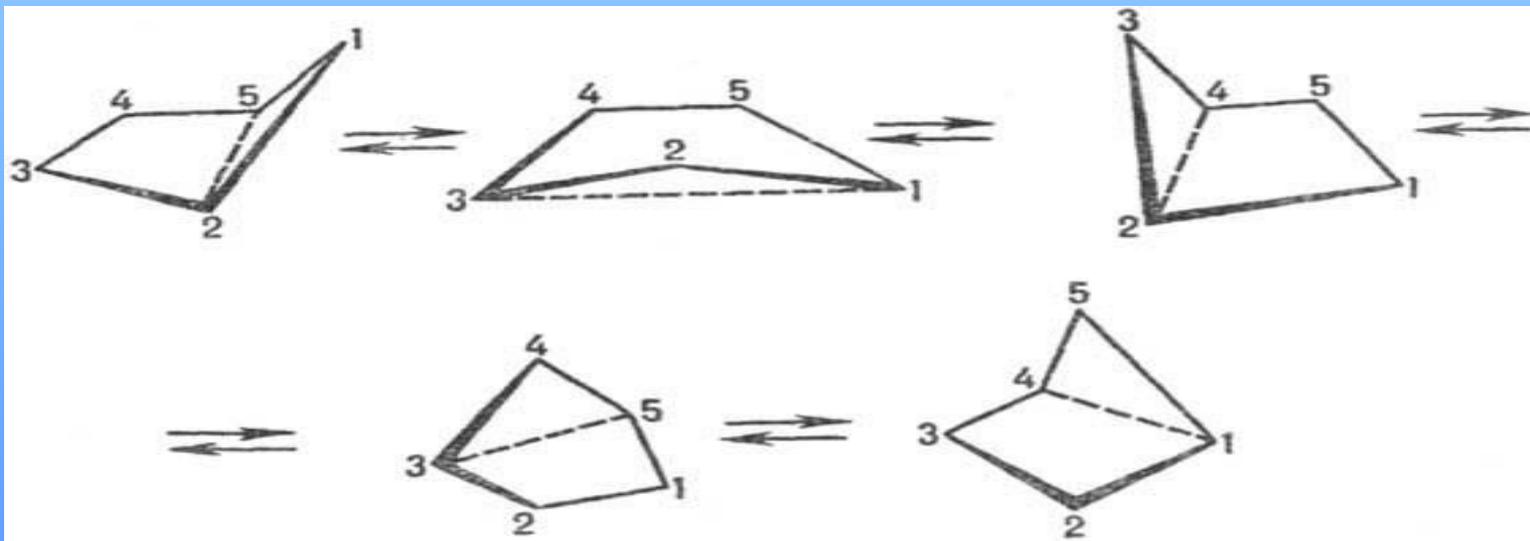


- цис-изомер устойчивее транс-формы.



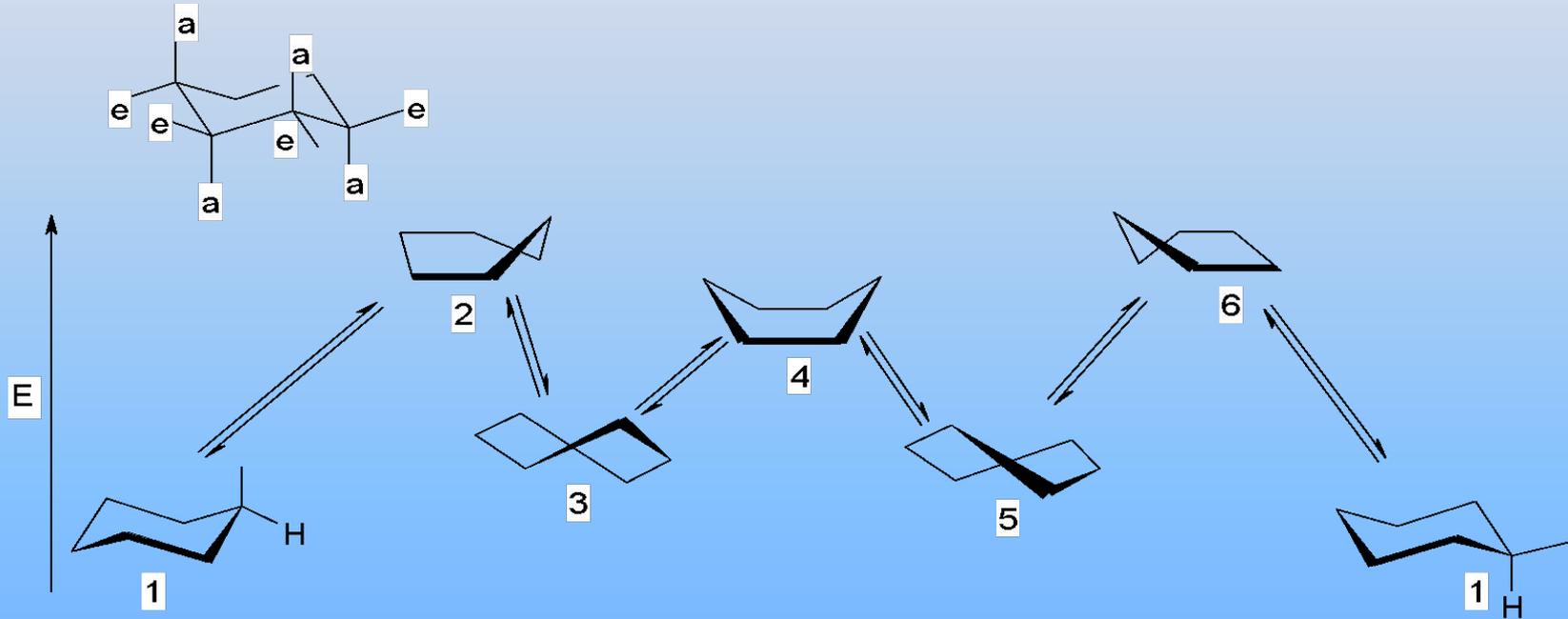
## Для циклопентана

- 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;

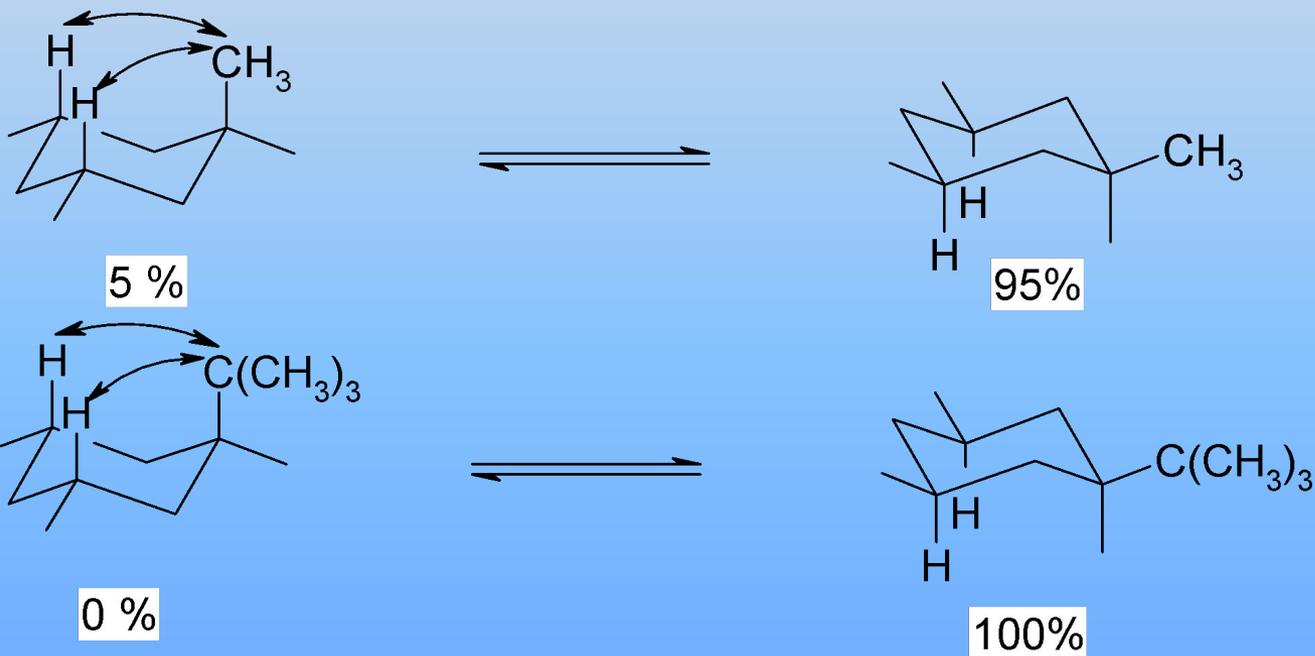


1- кресло; 2, 6-полукресло ( $\Delta E=46$  кДж/моль), 3,5- твист ( $\Delta E=23.4$  кДж/моль);  
4-ванна ( $\Delta E=28,9$ кДж/моль),

-в форме “кресло” напряжение отсутствует;

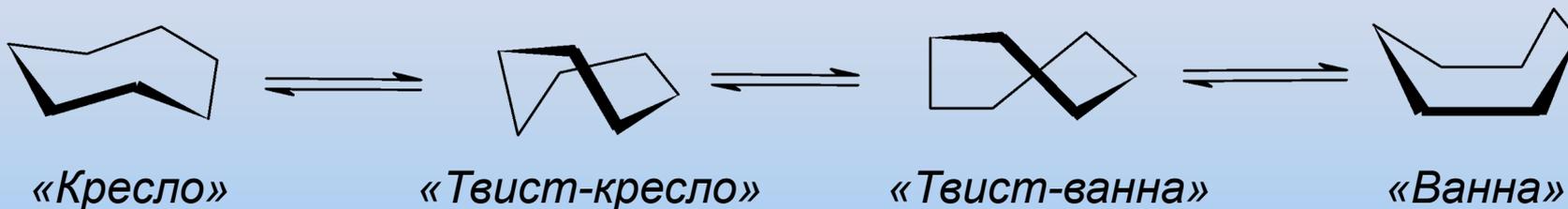
## Для циклогексана

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



## Для циклогептана

- выделяют четыре конформации;



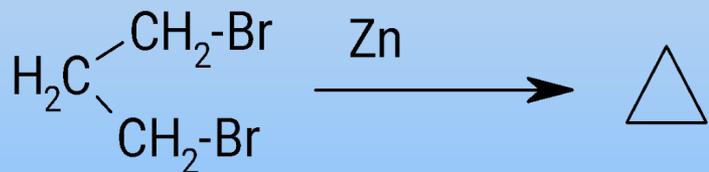
- наиболее стабильна форма – твист-кресло;

- барьер конформационного перехода – 11 кДж/моль

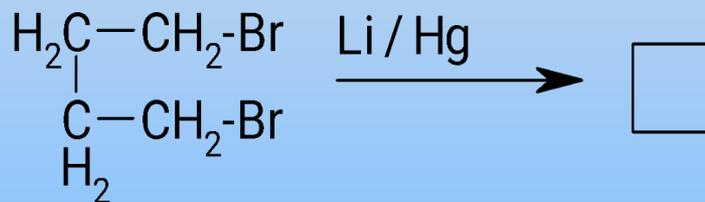
# Методы получения циклоалканов

## 1. Внутримолекулярная реакция Вюрца.

- С хорошими выходами получают циклопропан, циклобутан, циклопентан.



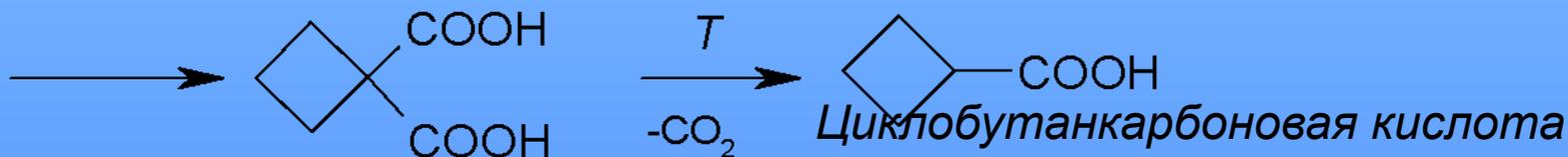
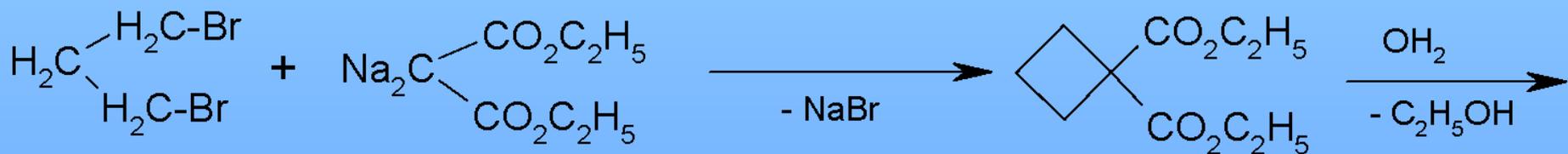
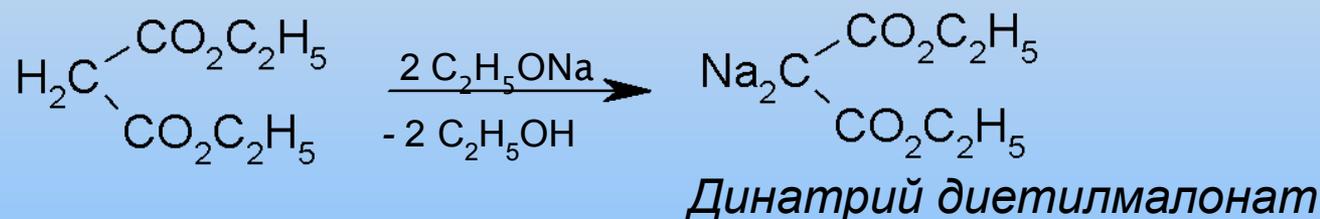
1,3-дибромпропан      циклопропан



1,4-Дибромбутан      Циклобутан

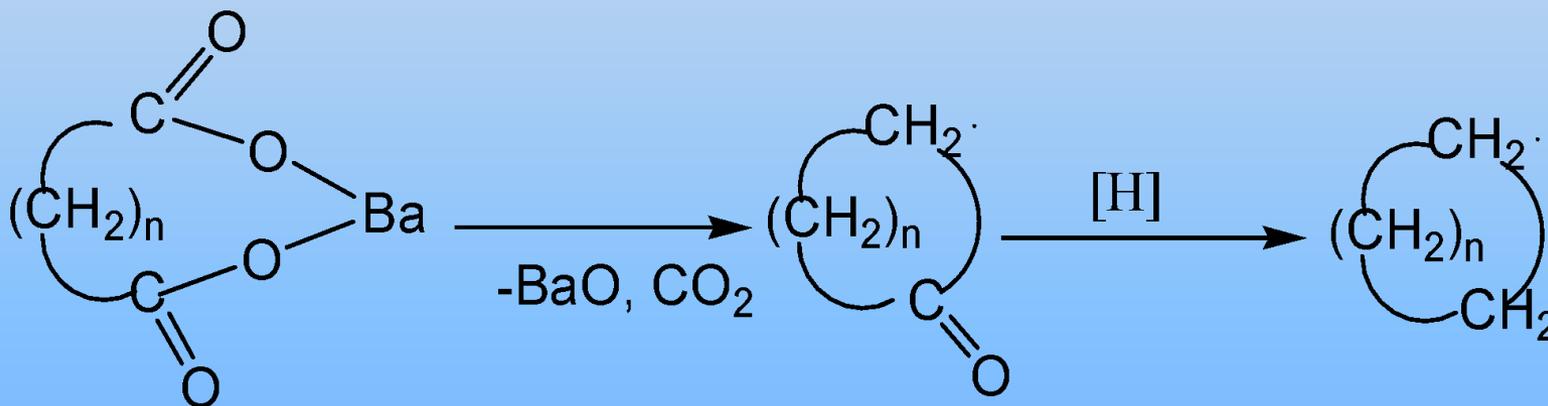
# Методы получения циклоалканов

2. Реакция Перкина. Взаимодействие натрий малонового эфира с  $\alpha,\omega$ -дигалогеналканами.



## Методы получения циклоалканов

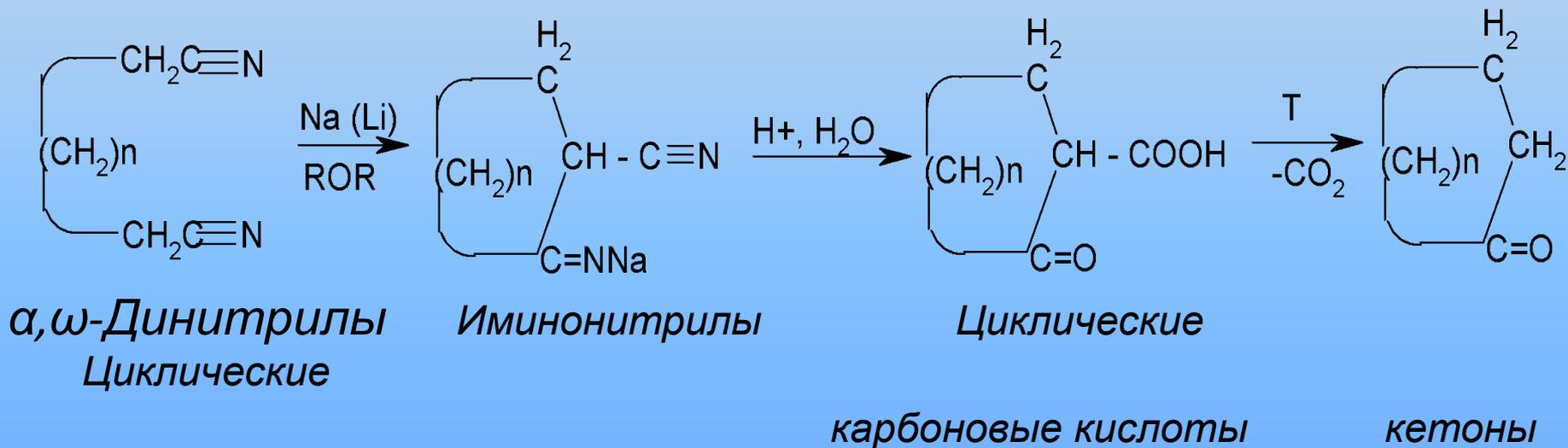
3. Метод Ружичка. Декарбоксилирование бариевых, ториевых или кальциевых солей дикарбоновых кислот. Метод используют для синтеза пяти-семичленных циклов( выход 20-50 %).



Выходы циклических кетонов  $\text{C}_9-\text{C}_{13}$  очень низкие ( $\approx 1\%$ ).  
Большие циклы образуются легче (выход  $\approx 5-8\%$ ).

# Методы получения циклоалканов

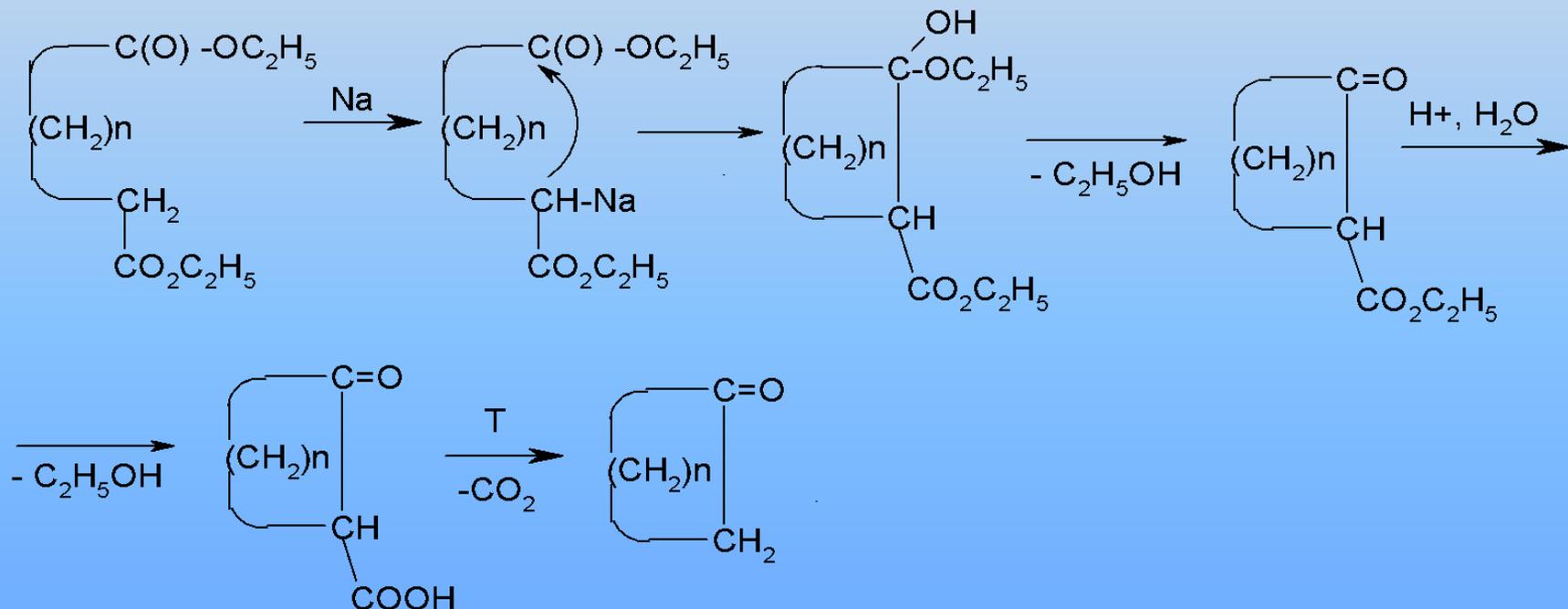
4. Циклизация динитрилов по Торпу-Циглеру. Метод удобен для синтеза циклических кетонов  $C_3 - C_8$  и  $C_{14} - C_{32}$ , выход соединений  $C_9 - C_{11}$  очень мал (1-2%).



# Методы получения циклоалканов

## 5. Сложноэфирная внутримолекулярная конденсация Дикмана.

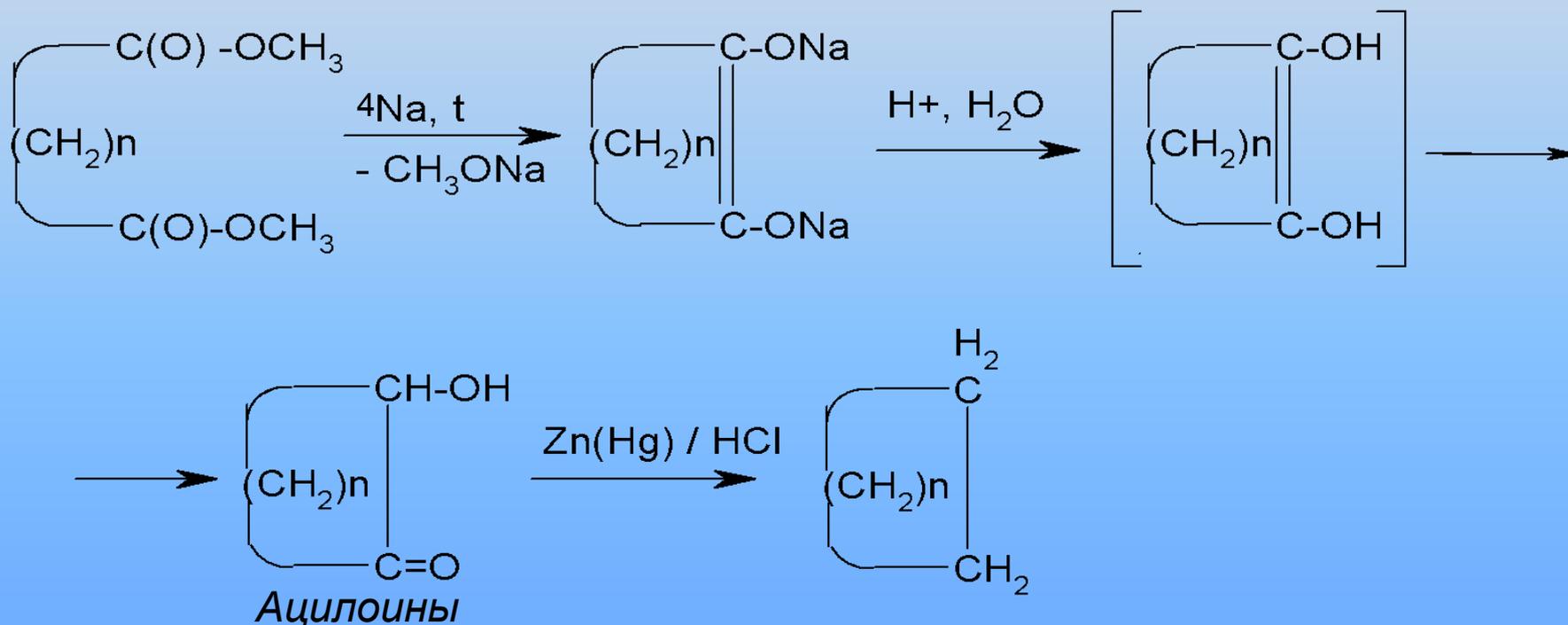
Эфиры  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот в присутствии Натрия или Натрий алкоголятов циклизуются в кетоэфиры, которые далее гидролизуют и декарбоксилируют до циклических кетонов:



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

# Методы получения циклоалканов

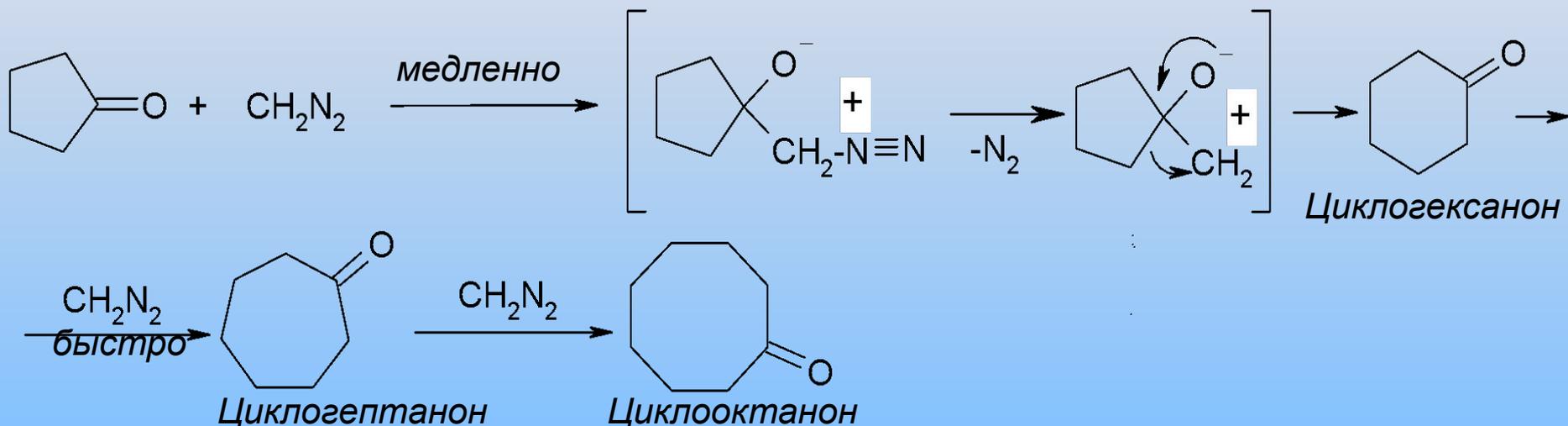
6. Ацилоиновая конденсация. Эфиры  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот в присутствии избытка Натрия (4 экв.) циклизируются в  $\alpha$ -гидрокси-кетоны (ацилоины), которые далее восстанавливают в циклоалканы:



Метод используют для синтеза всего диапазона циклоалканов

# Методы получения циклоалканов

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



Метод используют для синтеза циклоалканов  $\text{C}_5 - \text{C}_8$ .

Большие по размеру циклы (до  $\text{C}_{15}$ ) получают в присутствии каталитической системы литий хлорид – этерат борфторида.

# Химические свойства циклоалканов

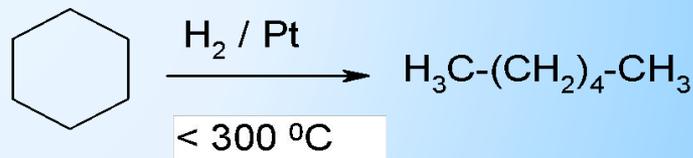
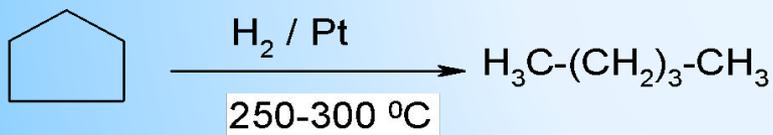
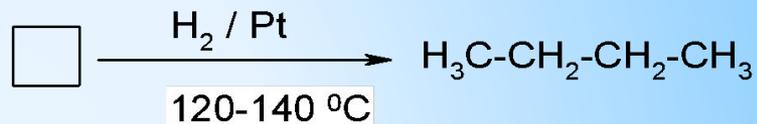
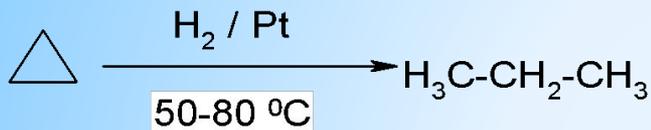
**Циклопропан** в химических процессах напоминает **этилен**, вступая в реакции **присоединения** с раскрытием цикла.

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

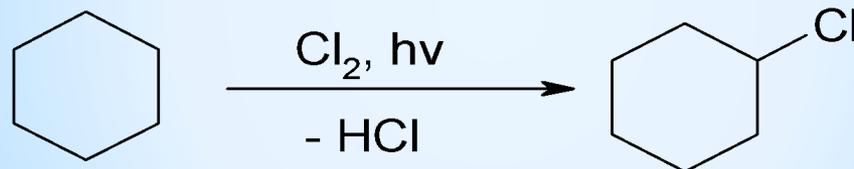
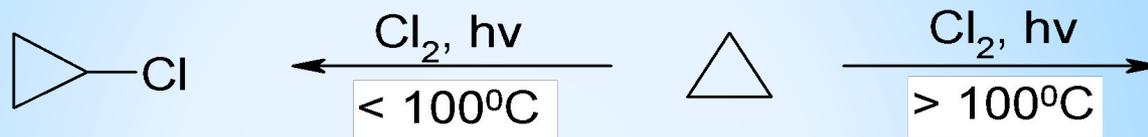
Все циклоалканы устойчивы к действию окислителей и окисляются лишь в жестких условиях

# Химические свойства циклоалканов

## 1. Гидрирование каталитическое:



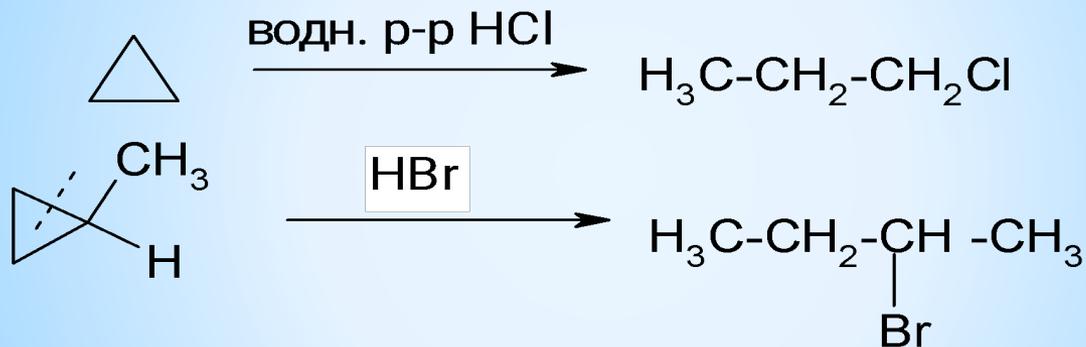
## 2. Галогенирование



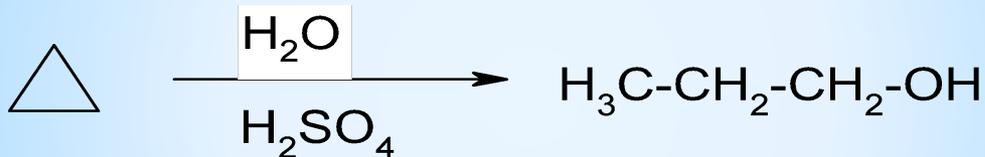
# Химические свойства циклоалканов

## 3. Гидрогалогенирование циклопропана.

Для замещенных циклопропанов процесс протекает формально по правилу Марковникова

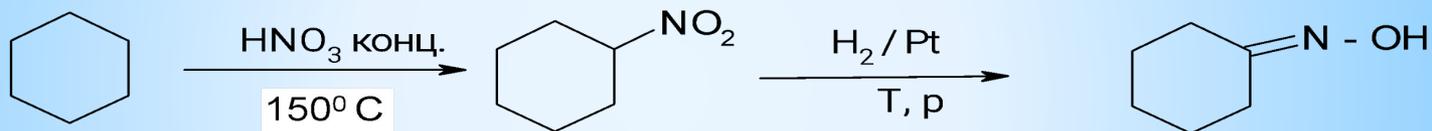


## 4. Гидратация циклопропана.

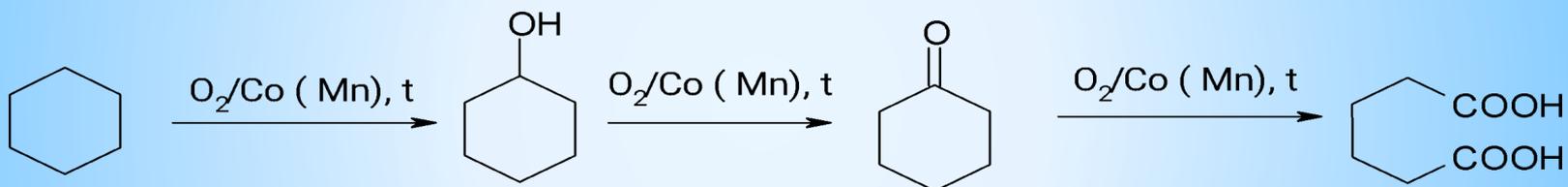


# Химические свойства циклоалканов

## 5. Нитрование (парофазное).

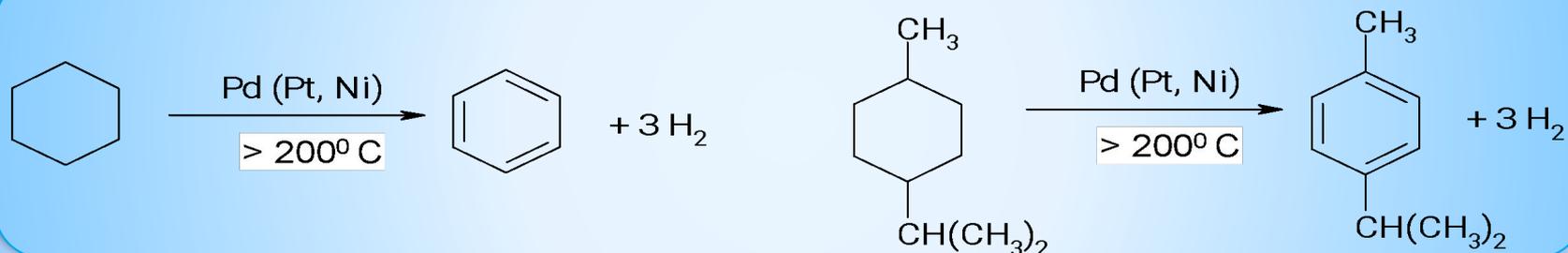


## 6. Окисление циклогексана .



# Химические свойства циклоалканов

- 7. Дегидрирование циклогексана (обратимый катализ Зелинского).



## 8. Необратимый катализ Зелинского

