

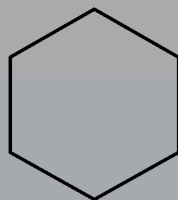
АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

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

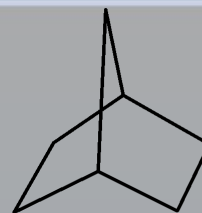
К ним не относят ароматические углеводороды ряда бензола

Классификация по насыщенности

Насыщенные

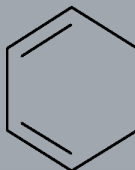


Циклогексан



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

$C_5 - C_6$

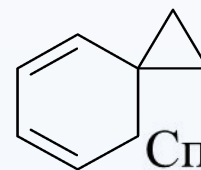
Средние циклы

$C_7 - C_{11}$

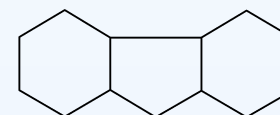
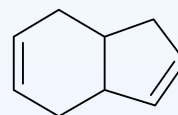
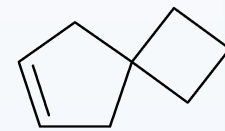
Макроциклы

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

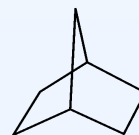
Би- и полициклические



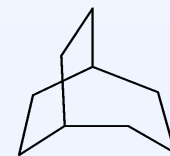
Спироциклы



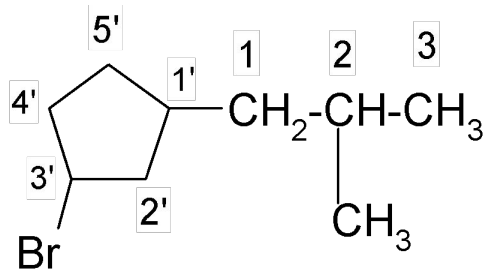
Конденсированные



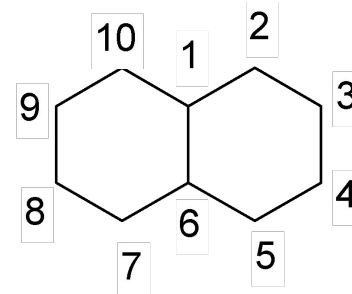
Мостиковые



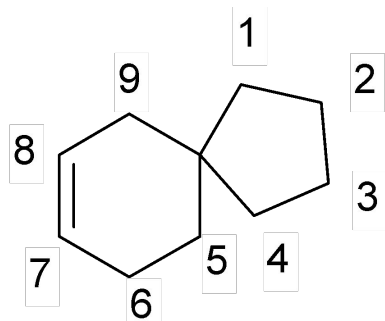
Номенклатура



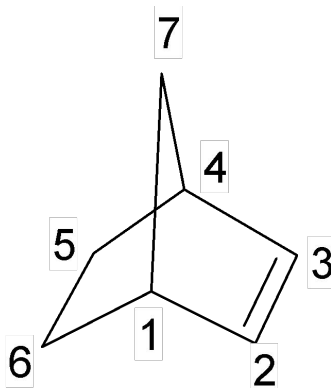
2-Метил-1-(3'-бромциклопентил)пропан



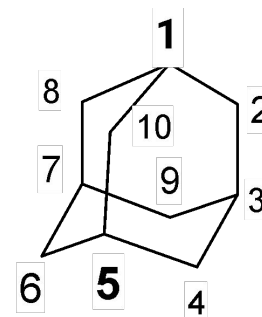
Бицикло[4.4.0]декан



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)

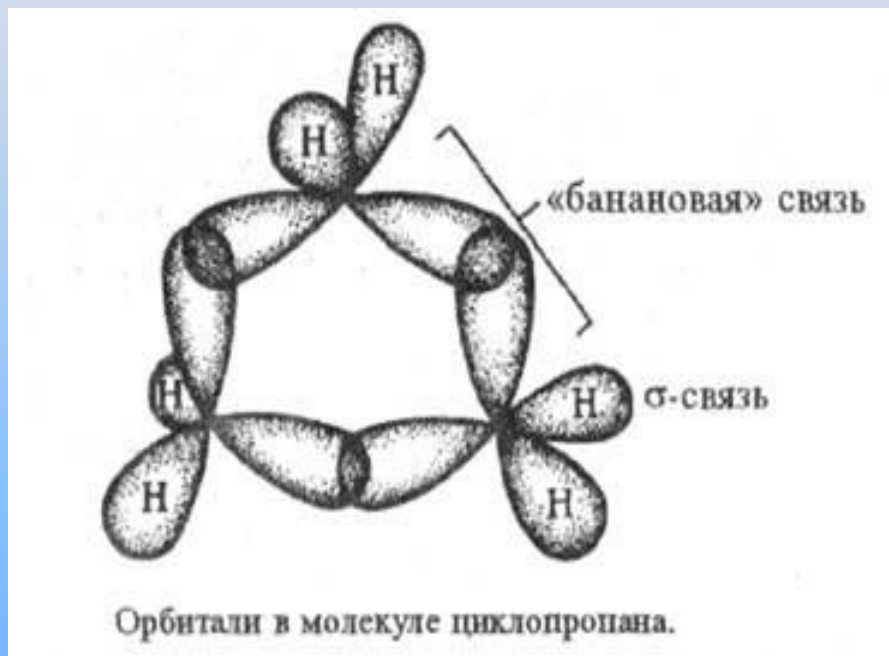
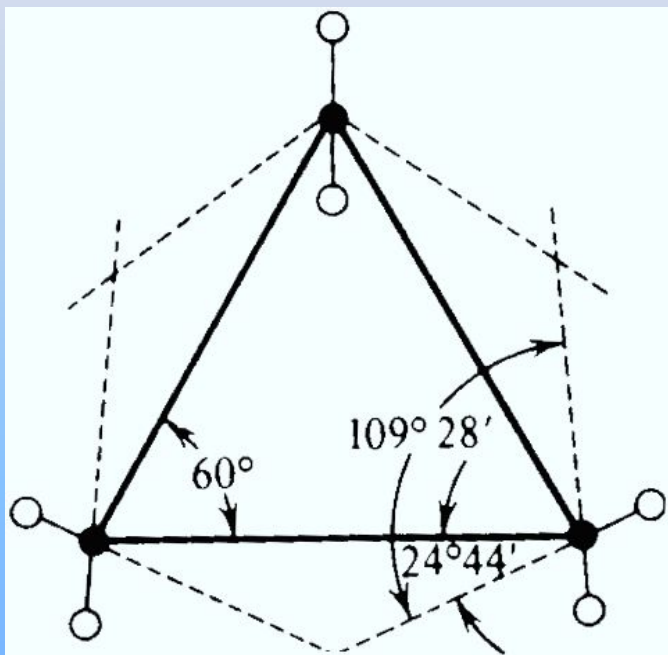
- Взаимное отталкивание противостоящих σ -связей

Трансаннулярное
(напряжение
Прелога)

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

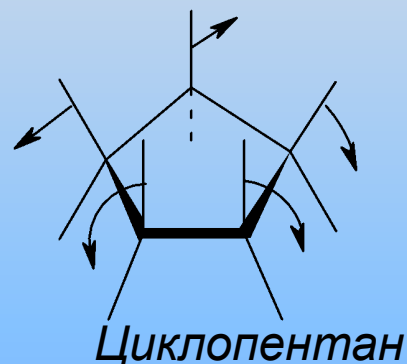
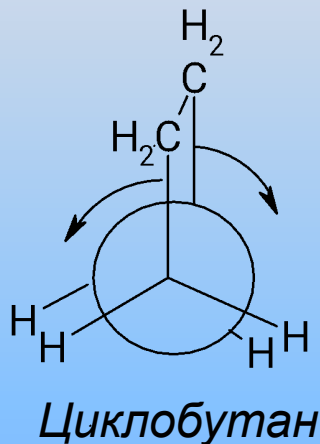
Угловое напряжение:

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



Торсионное напряжение.

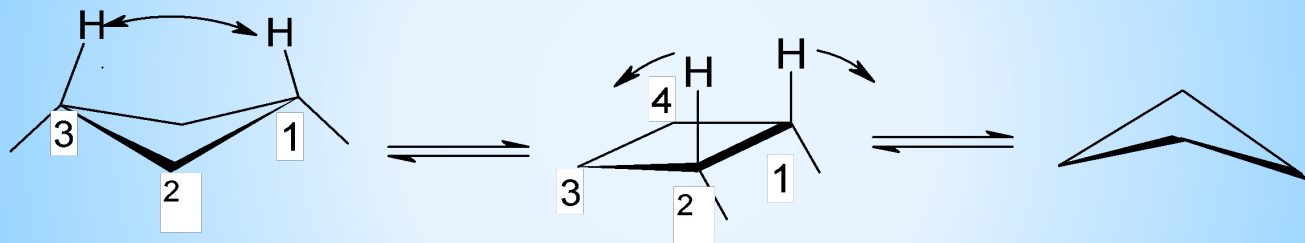
- обусловлено взаимным отталкиванием противостоящих σ -связей в циклах;
- максимальное в заслоненной конформации при диэдральном угле HCCN $\phi=0^\circ$, минимальное - при $\phi=60^\circ$.



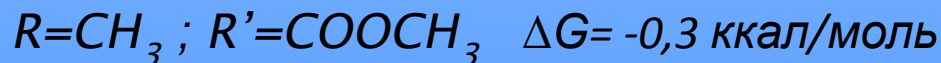
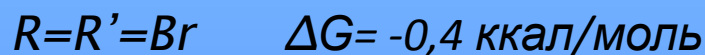
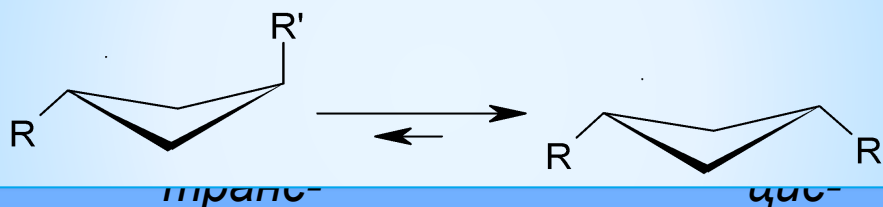
- Стремление связей выйти из заслоненного положения способствует выходу всех или нескольких С-атомов из плоскости цикла

Для циклобутана

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

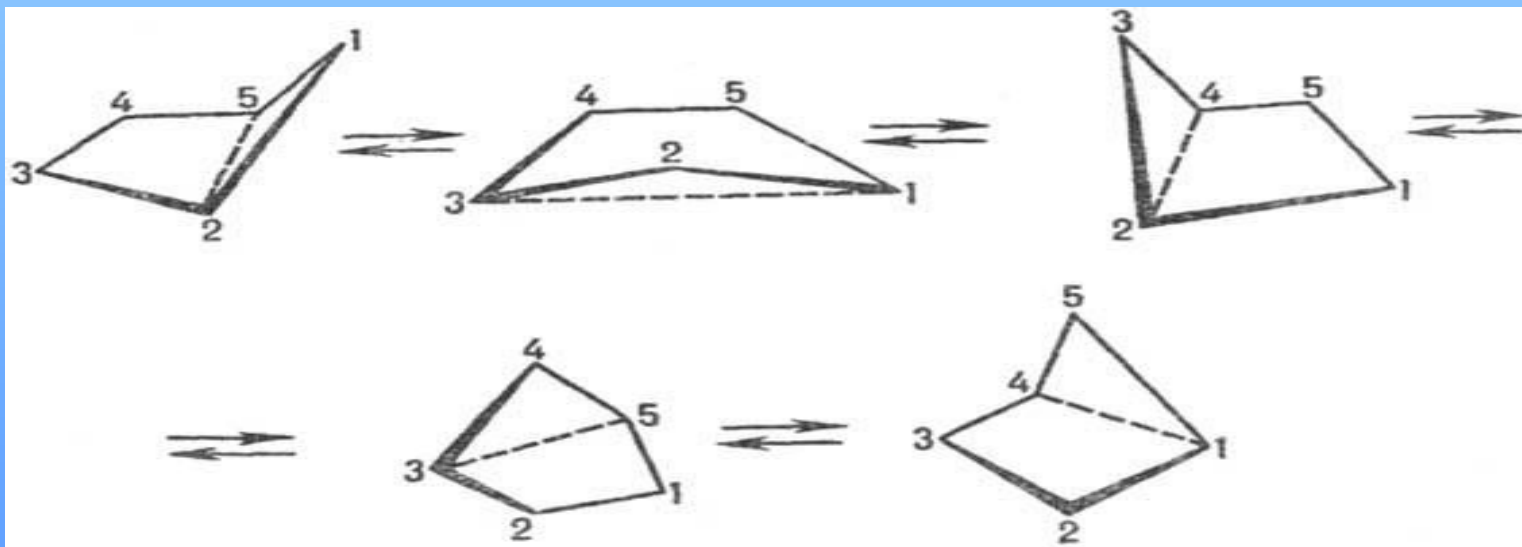


- цис-изомер устойчивее транс-формы.



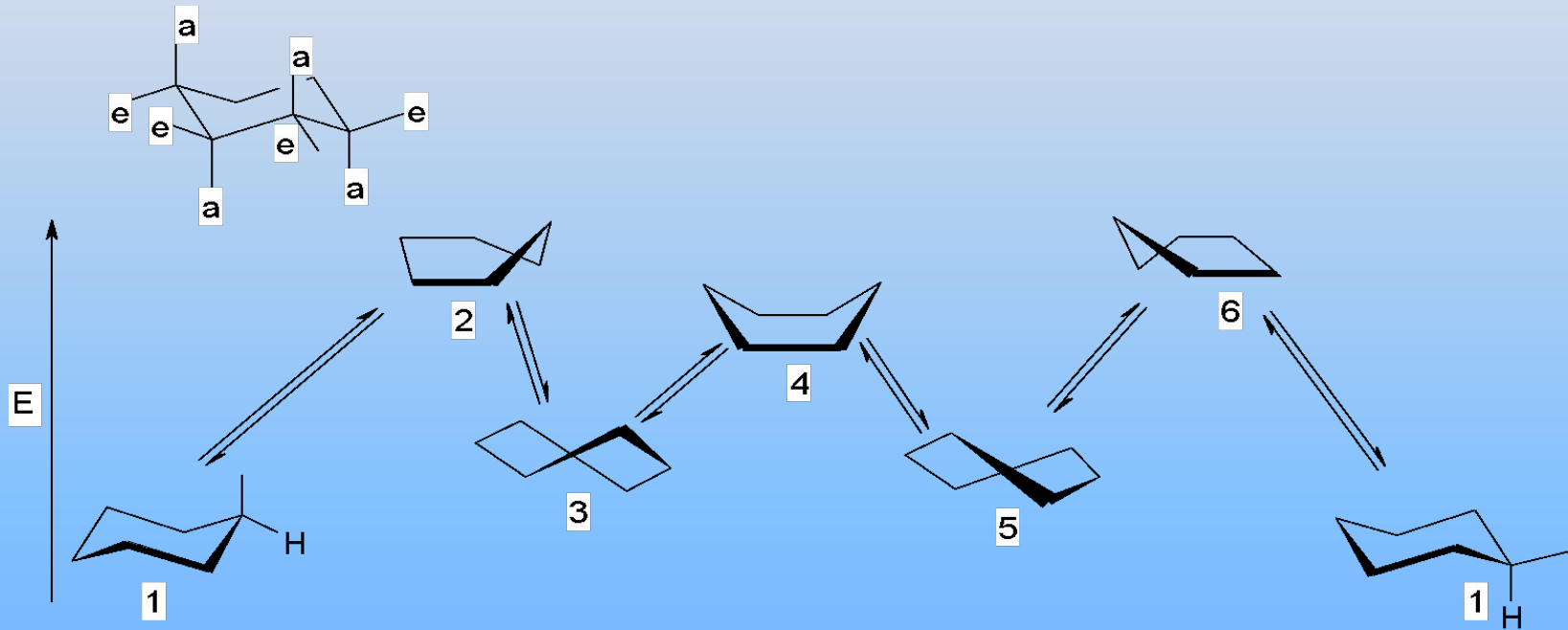
Для циклопентана

- 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;

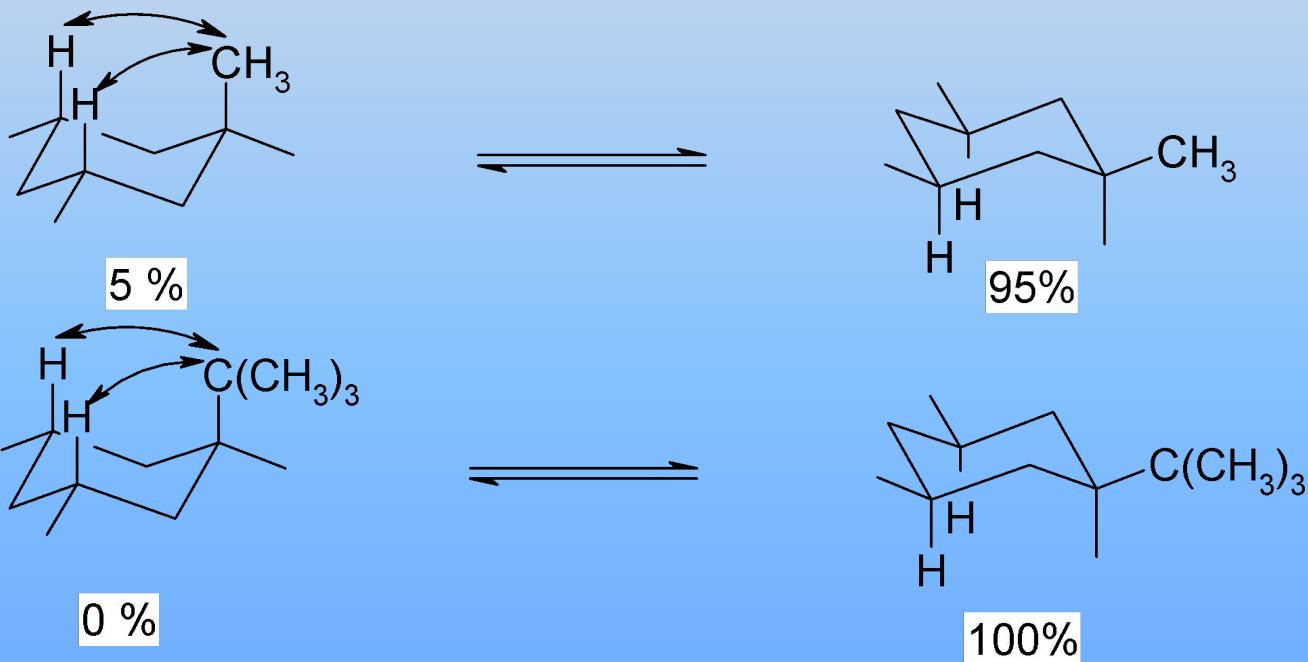


1- кресло; 2, 6-полукресло ($\Delta E=46$ кДж/моль), 3,5- твист ($\Delta E=23.4$ кДж/моль);
4-ванна ($\Delta E=28,9$ кДж/моль),

-в форме “кресло” напряжение отсутствует;

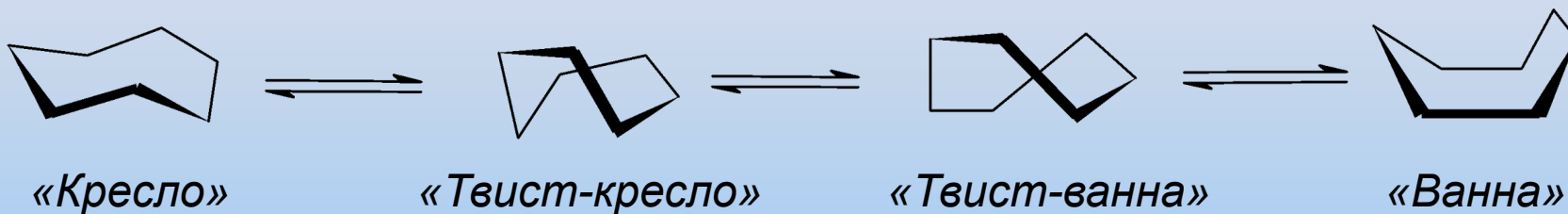
Для циклогексана

- 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;



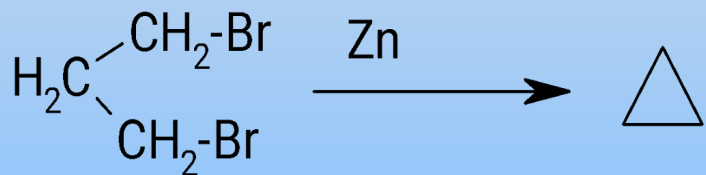
- наиболее стабильна форма – твист-кресло;

- барьер конформационного перехода – 11 кДж/моль

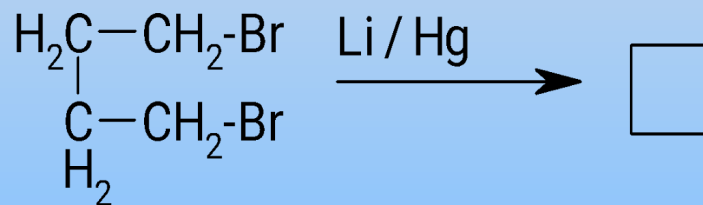
Методы получения циклоалканов

1. Внутримолекулярная реакция Вюрца.

- С хорошими выходами получают циклопропан, циклобутан, циклопентан.



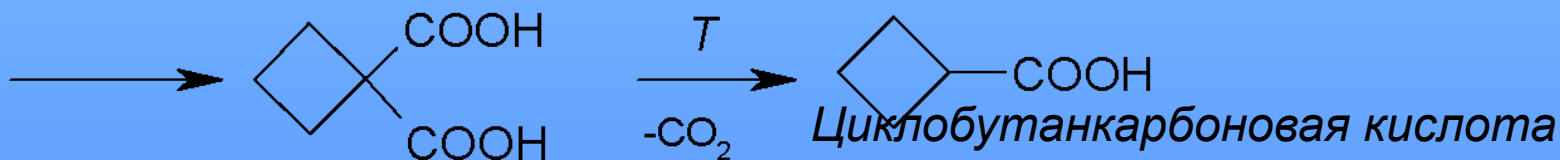
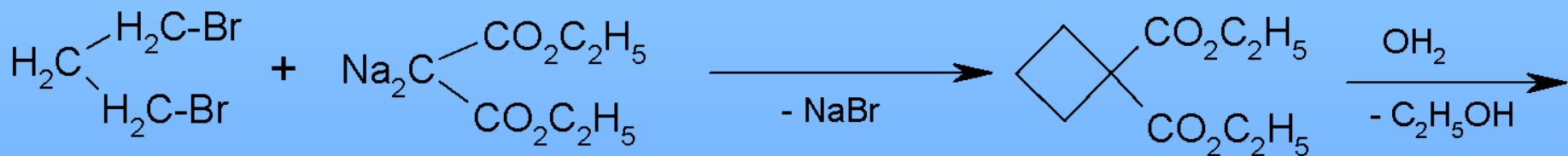
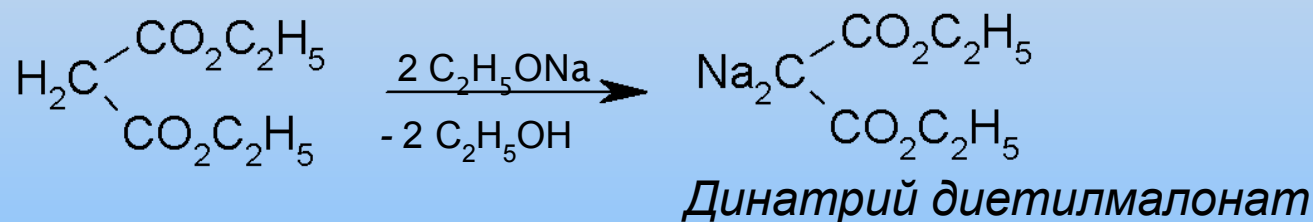
1,3-дибромпропан циклопропан



1,4-Дибромбутан Циклобутан

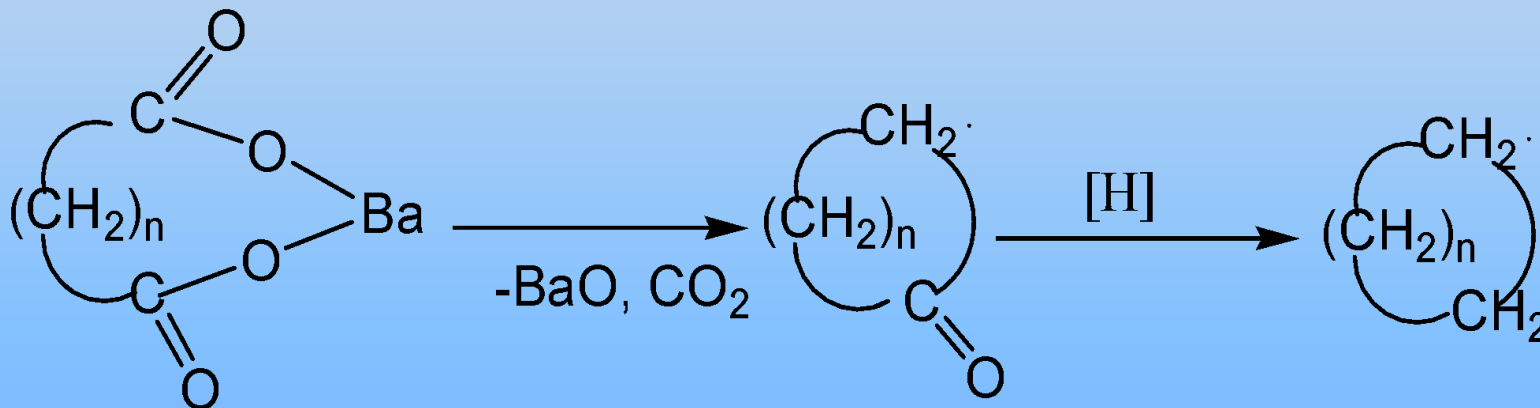
Методы получения циклоалканов

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



Методы получения циклоалканов

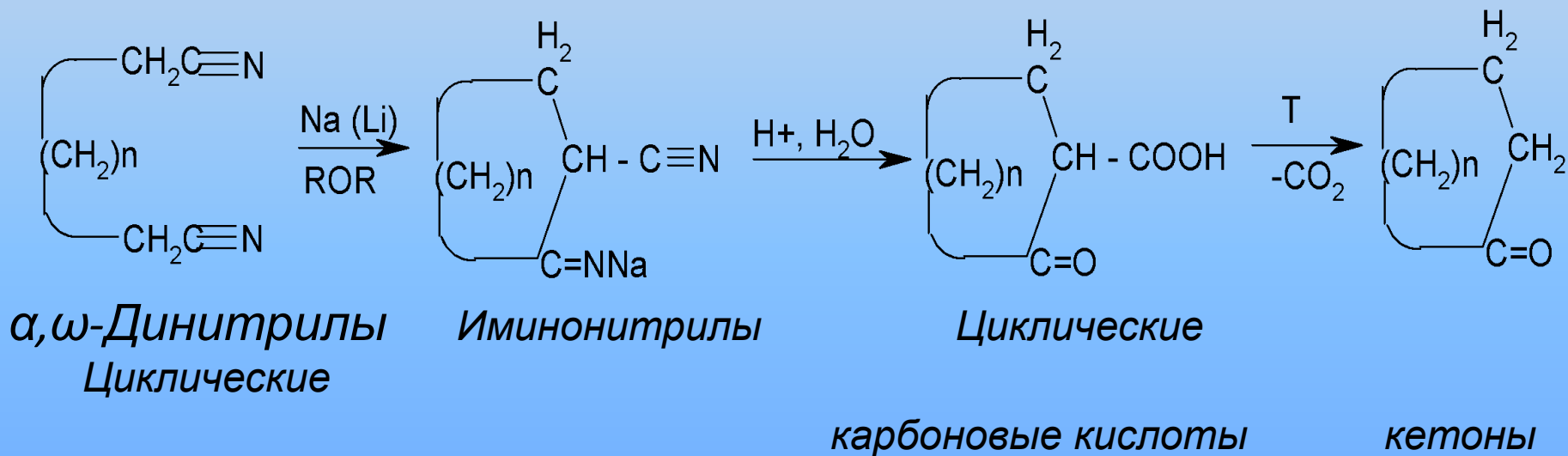
3. Метод Ружичка. Декарбоксилирование бариевых, ториевых или кальциевых солей дикарбоновых кислот. Метод используют для синтеза пяти-семичленных циклов(выход 20-50 %).



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

Методы получения циклоалканов

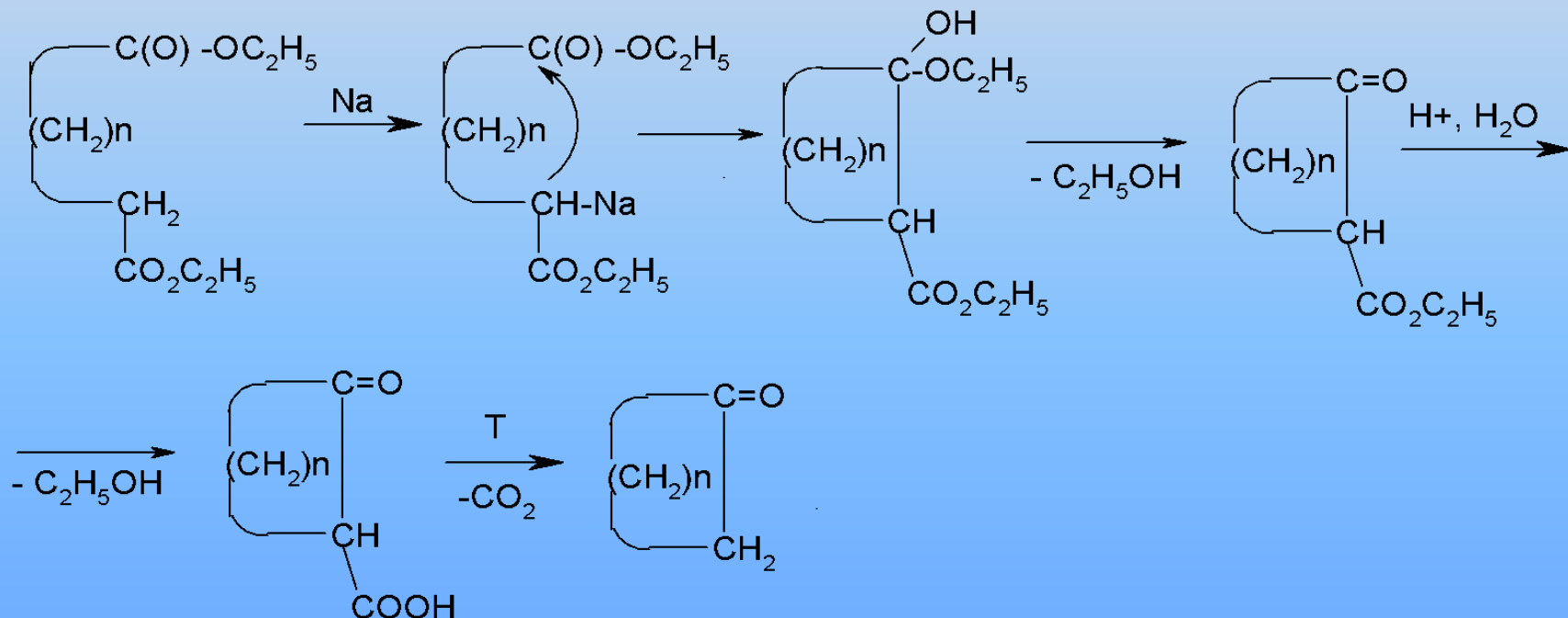
4. Циклизация динитрилов по Торпу-Циглеру. Метод удобен для синтеза циклических кетонов $C_3 - C_8$ и $C_{14} - C_{32}$, выход соединений $C_9 - C_{11}$ очень мал (1-2%).



Методы получения циклоалканов

5. Сложноэфирная внутримолекулярная конденсация Дикмана.

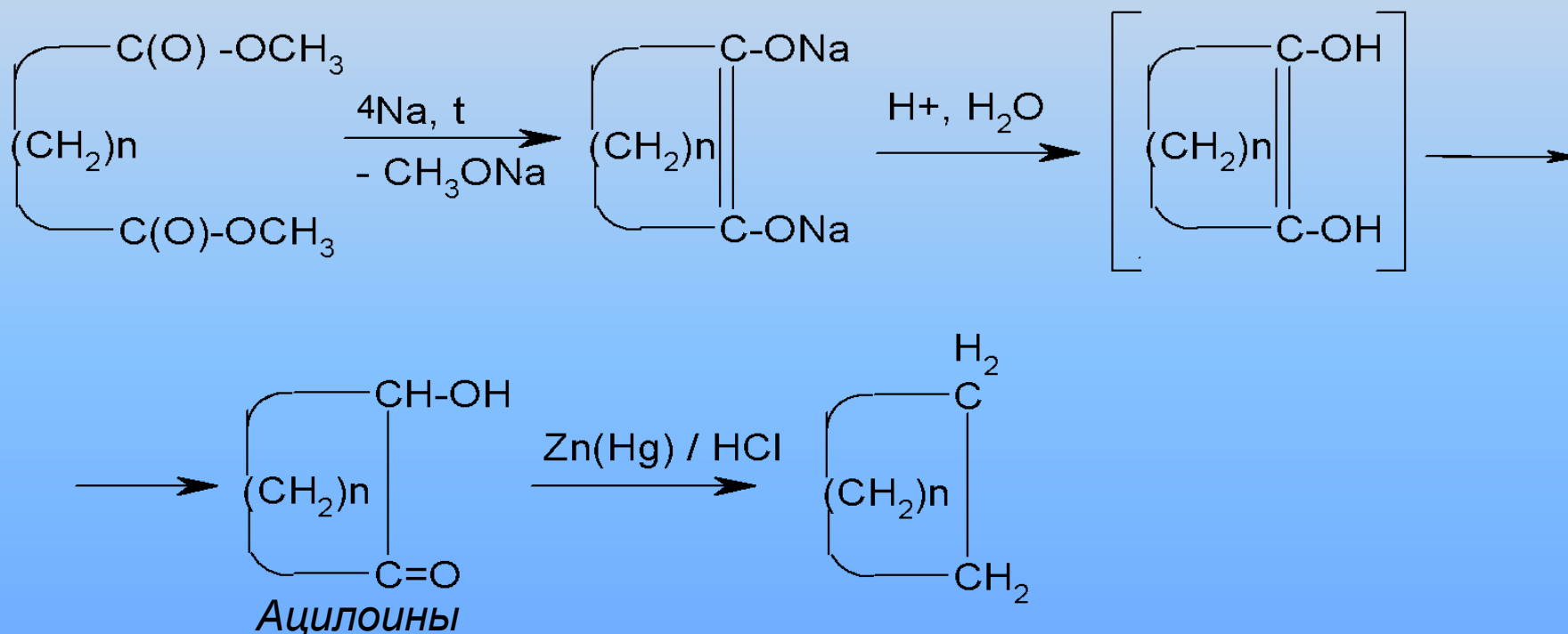
Эфиры α,ω -дикарбоновых кислот в присутствии Натрия или Натрий алкоголятов циклизуются в кетоэфиры, которые далее гидролизуют и декарбоксилируют до циклических кетонов:



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

Методы получения циклоалканов

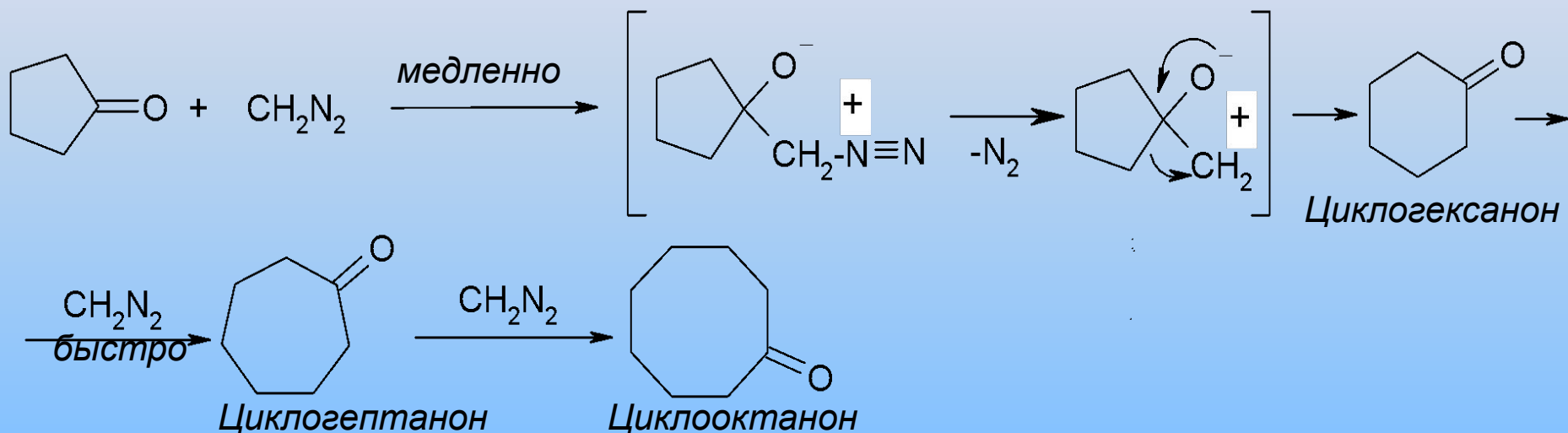
6. Ацилоиновая конденсация. Эфиры α,ω -дикарбоновых кислот в присутствии избытка Натрия (4 экв.) циклизируются в α -гидрокси-кетоны (ацилоины), которые далее восстанавливают в циклоалканы:



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 C_{15}) получают в присутствии каталитической системы литий хлорид – этерат борфторида.

Химические свойства циклоалканов

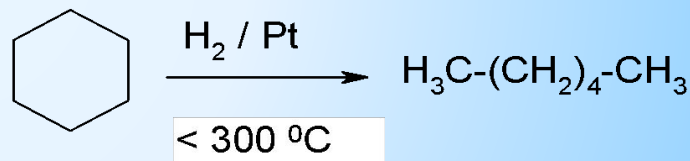
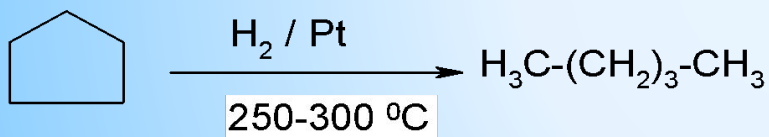
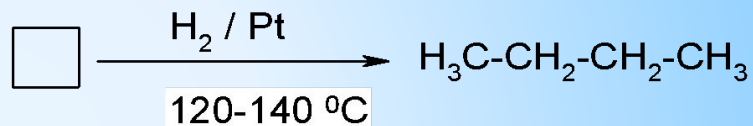
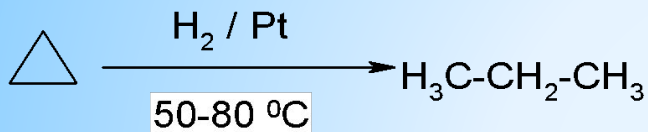
Циклопропан в химических процессах напоминает этилен, вступая в реакции присоединения с раскрытием цикла.

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

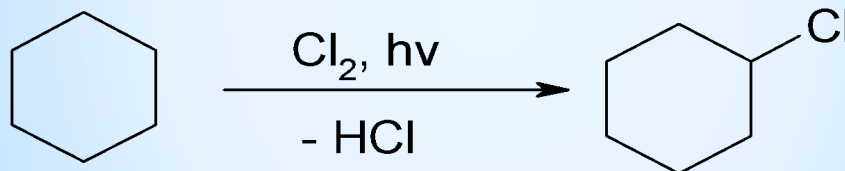
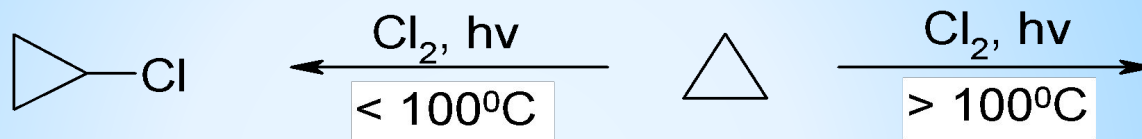
Все циклоалканы устойчивы к действию окислителей и окисляются лишь в жестких условиях

Химические свойства циклоалканов

1. Гидрирование каталитическое:



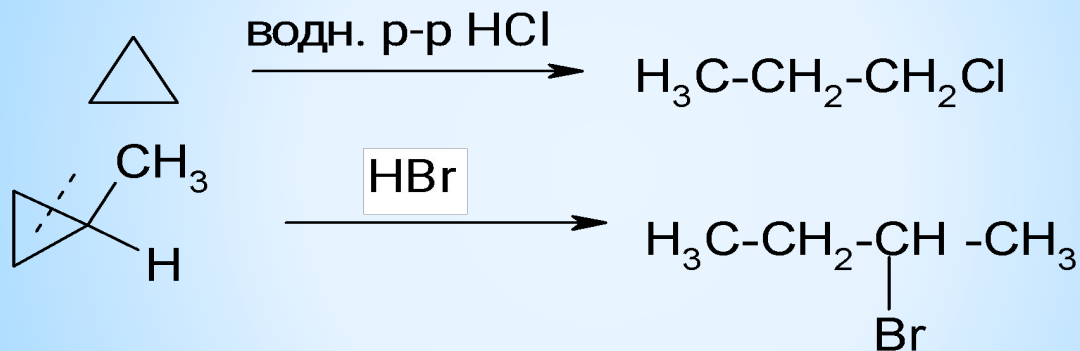
2. Галогенирование



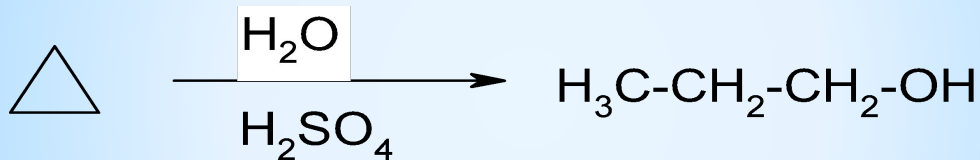
Химические свойства циклоалканов

3. Гидрогалогенирование циклопропана.

Для замещенных циклопропанов процесс протекает формально по правилу Марковникова

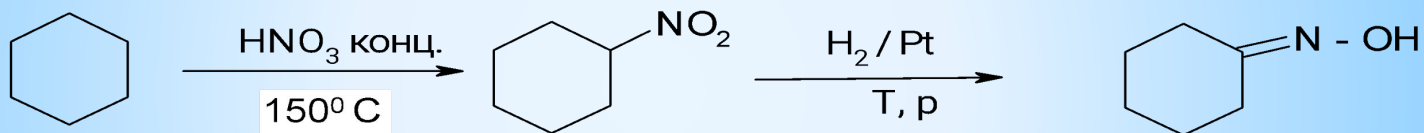


4. Гидратация циклопропана.

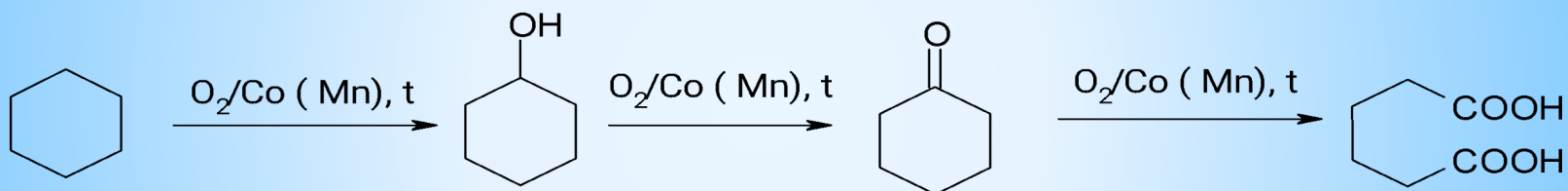


Химические свойства циклоалканов

5. Нитрование (парофазное).

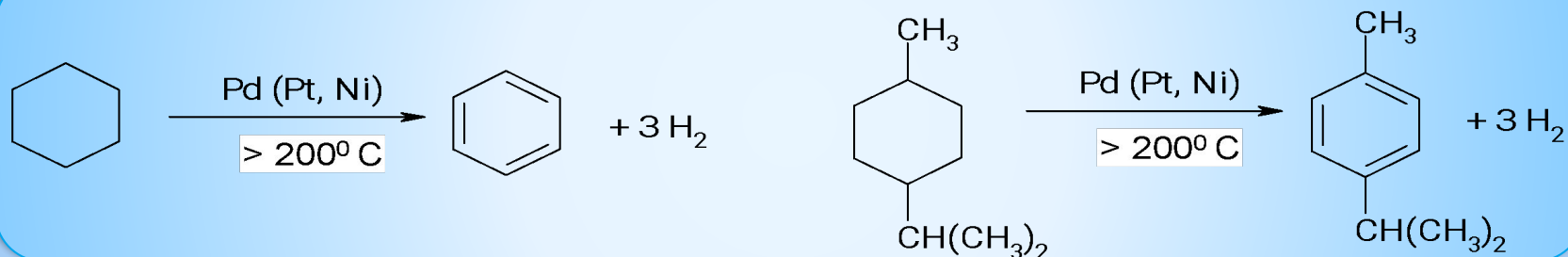


6. Окисление циклогексана .



Химические свойства циклоалканов

- 7. Дегидрирование циклогексана (обратимый катализ Зелинского).



8. Необратимый катализ Зелинского

