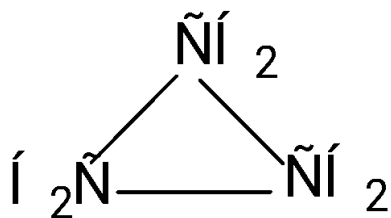
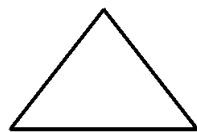


АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

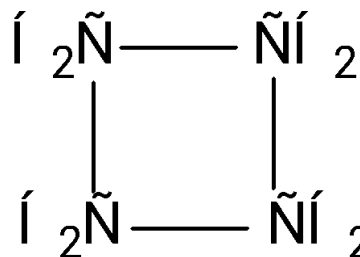
Аліцикличними (від "аліфатичні циклічні") називаються такі вуглеводні, молекули яких містять один або декілька циклів неароматичного характеру



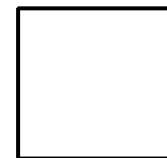
àáî



Öèêëî ï ðî ï àí



àáî

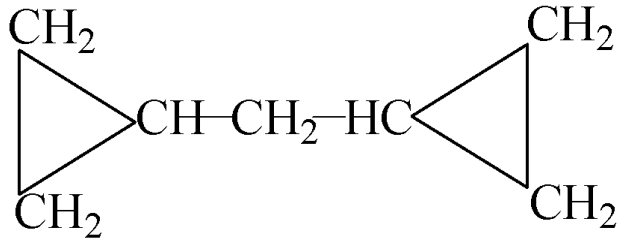


Öèêëî áóòàí

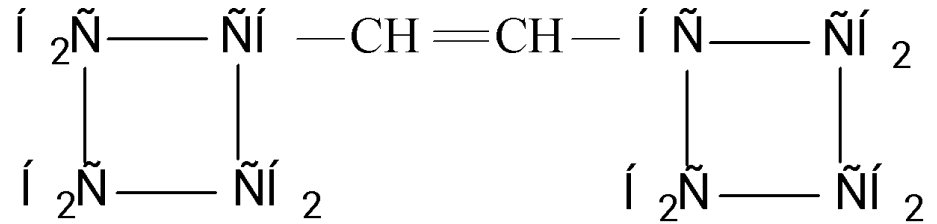
Аліциклічні вуглеводні ще називаються циклопарафінами, циклоалканами або, якщо вони містять в циклі 5-6 атомів вуглецю – нафтенами.

- За аналогією до вуглеводнів з відкритим ланцюгом, серед аліциклічних також можна виділити циклоалкани (немає кратних зв'язків), циклоалкени (один подвійний зв'язок), циклоалкіни (один потрійний зв'язок) тощо.
- Назви аліциклічних вуглеводнів утворюються додаванням до назви відповідного ациклічного вуглеводня префікса *цикло-*.
- За іншою класифікацією аліциклічні вуглеводні поділяються на моно-, бі-, три- та поліциклічні - залежно від числа циклів в їх молекулах.

1. Сполуки з роз'єднаними циклами

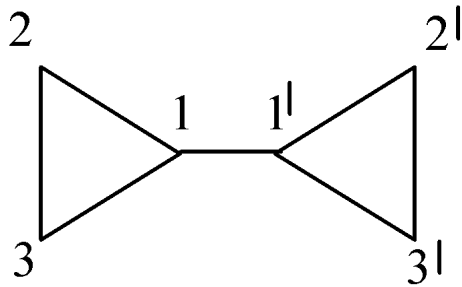


1,2-Біциклопропан

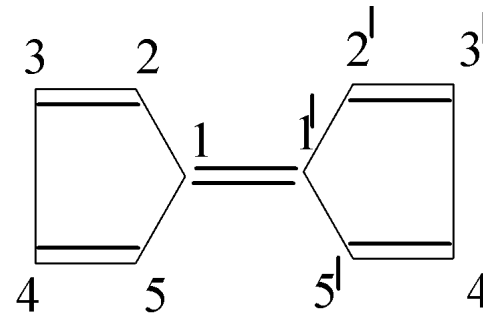


1,2-Біазіриден

2. Ансамблі кілець

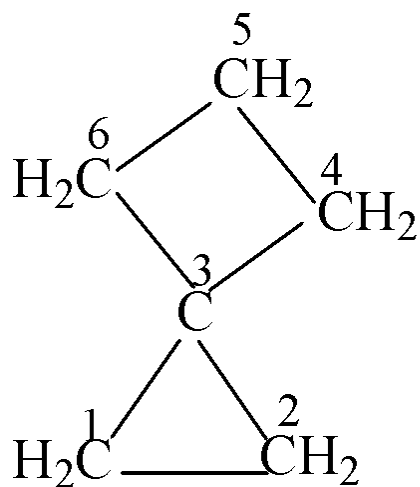


Циклопропілциклопропан 1,1'-Біциклопентадієніліден
(Біциклопропіл)

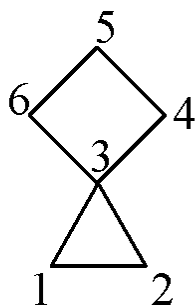


3. Спіранові вуглеводні

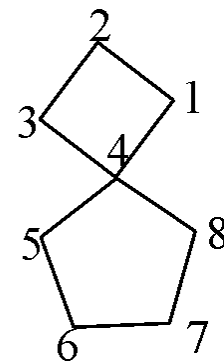
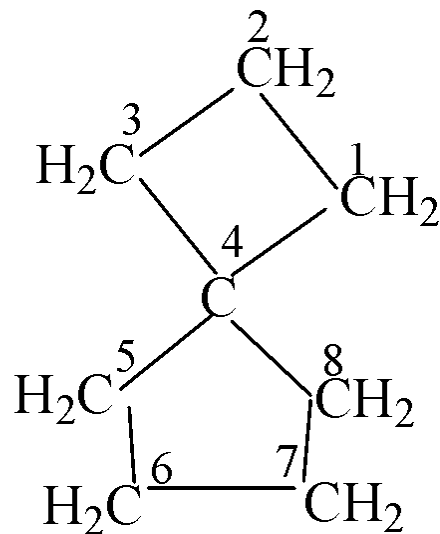
Мають один спільний атом вуглецю для двох циклів (так званий вузловий атом вуглецю).



àáî



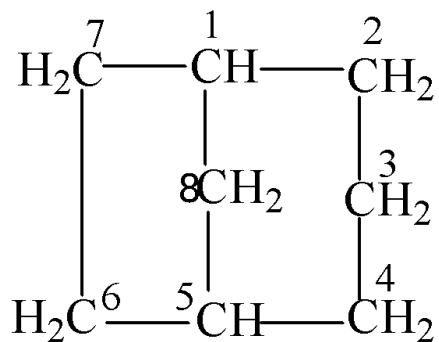
Спіро[2,3]гексан



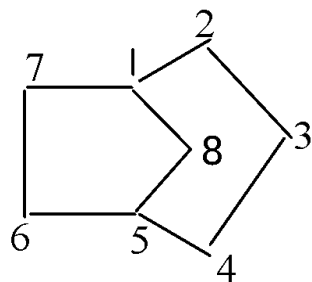
Спіро[3,4]октан

4. Місткові вуглеводні

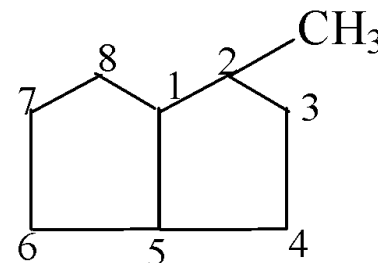
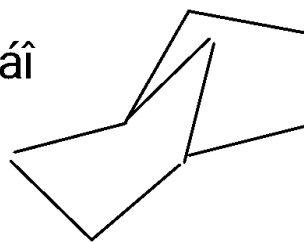
Це сполуки, які мають два або більше спільних (вузлових) атомів вуглецю



Біцикло[3,2,1]октан



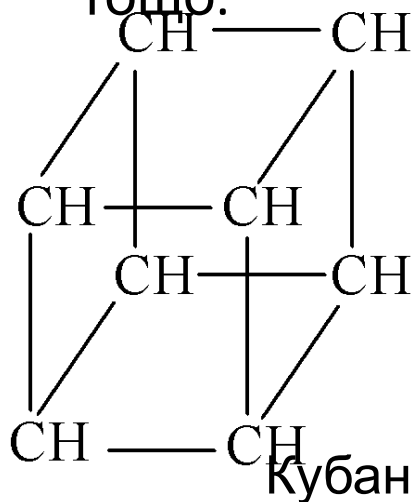
àáî



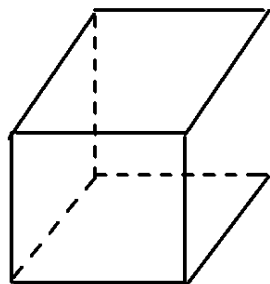
2-Метилбіцикло[3,3,0]октан

5. Поліциклічні вуглеводні містять три-, чотири- і більше циклів. Вони ще називаються поліедричними вуглеводнями. Прикладами таких сполук служать кубан, тетраедран, призма

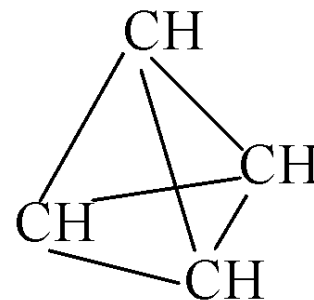
тощо.



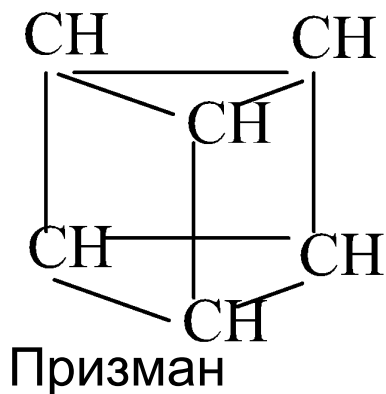
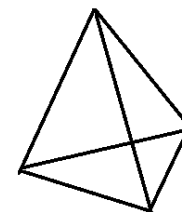
àáî



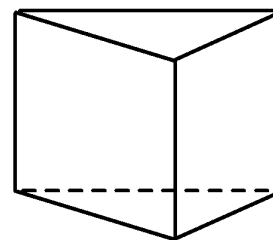
Тетраедран



àáî

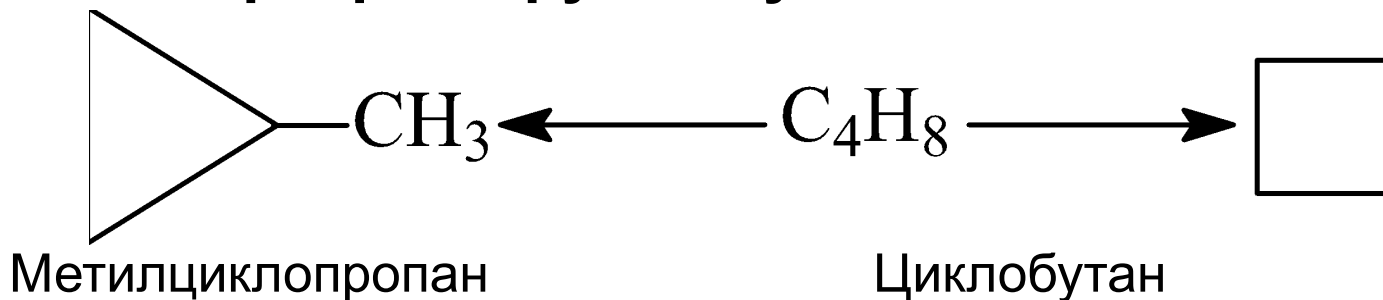


àáî

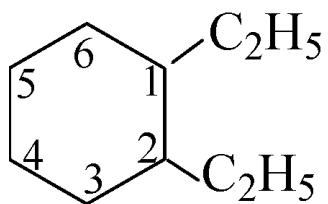


ІЗОМЕРІЯ АЛІЦИКЛІЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

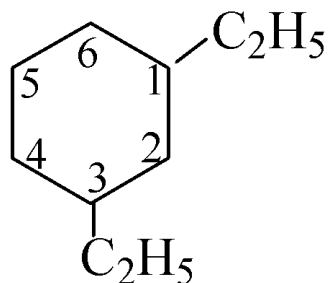
1. Ізомерія розміру циклу:



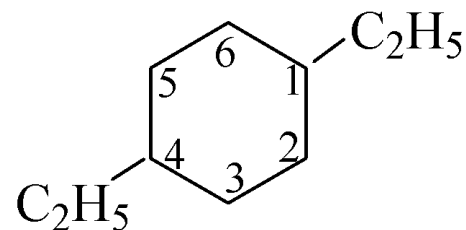
• 2. Ізомерія взаємного положення замісників у циклі:



1,2-Діетилциклогексан
Діетилциклогексан

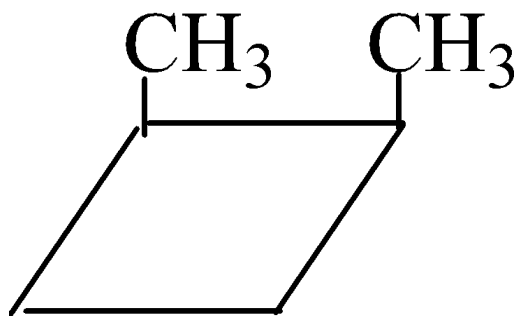


1,3-Діетилциклогексан

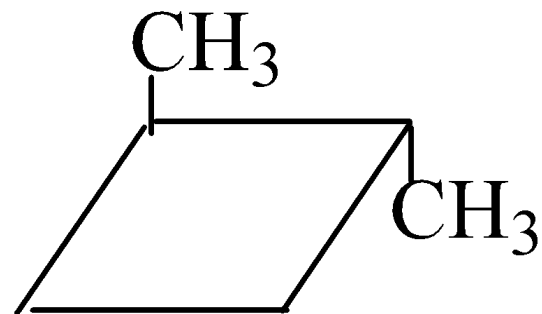


1,4-

3. Геометрична (цис-, транс-)ізомерія



Цис-1,2-диметил-
циклобутан

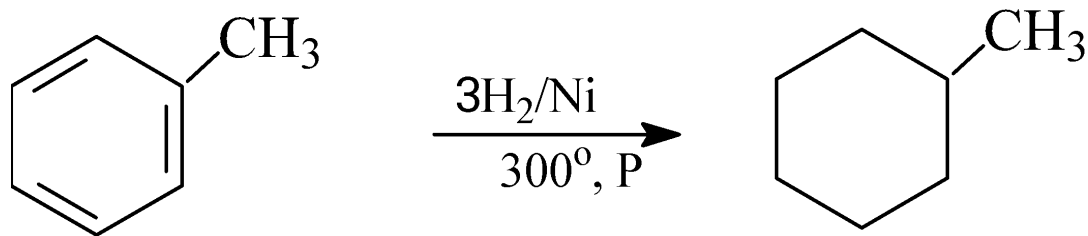


Транс-1,2-диметил-
циклобутан

СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

У промисловості більшість аліциклічних сполук отримують з нафти, шляхом фракційної перегонки.

Циклогексан та його похідні отримують гідруванням, відповідно, бензену, або його похідних

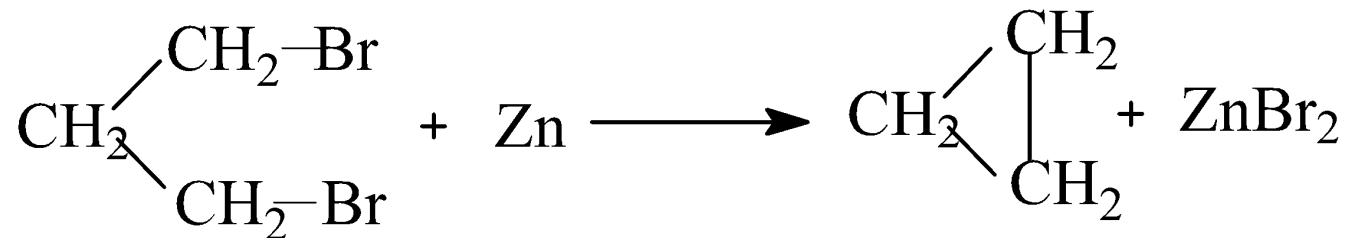


Толуен

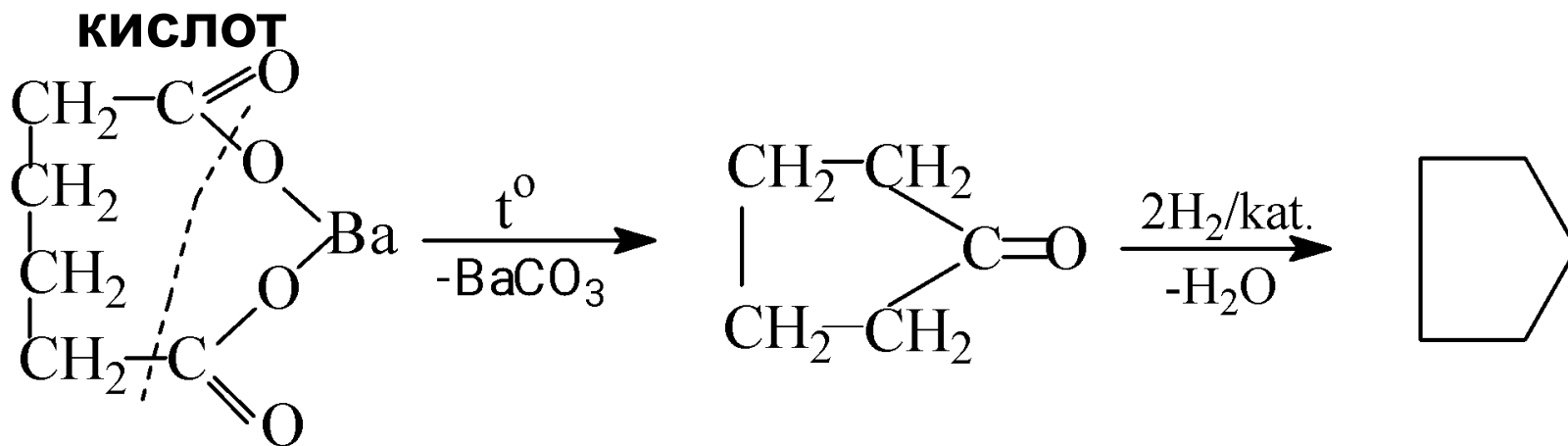
Метилциклогексан

До головних лабораторних методів одержання циклоалканів відносять такі:

- 1. Одержання з дигалогенопохідних



- 2. Термічне розкладання солей двоосновних

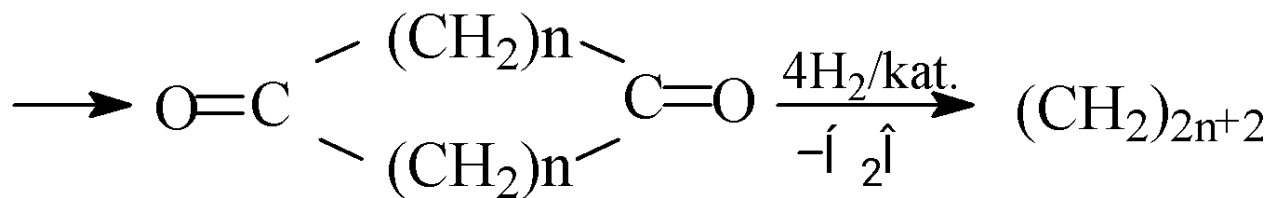
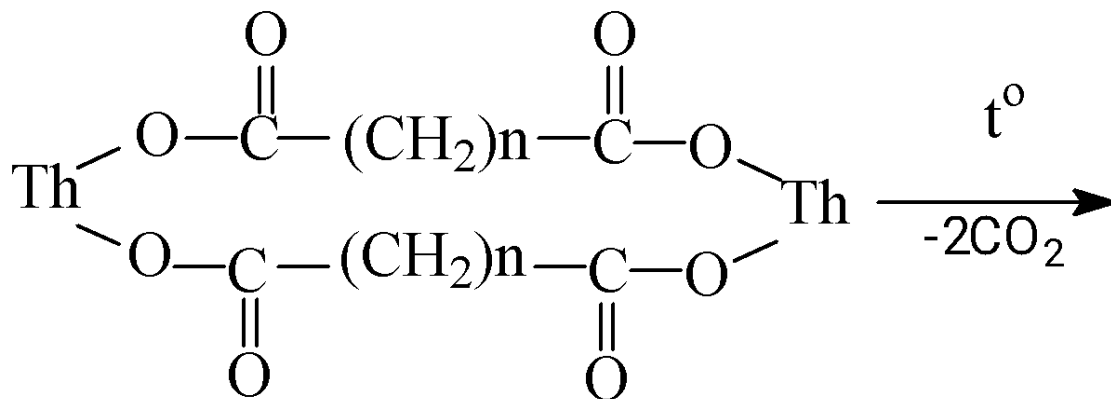
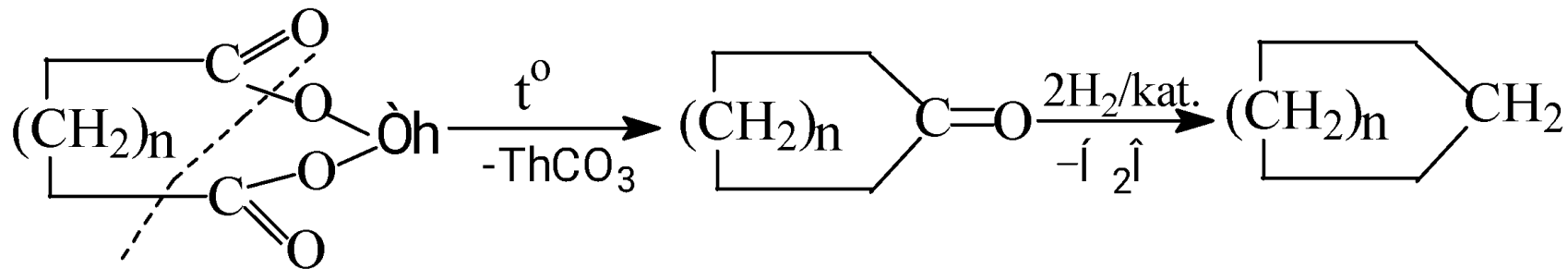


Барій адипінат

Циклопентанон

Циклопентан

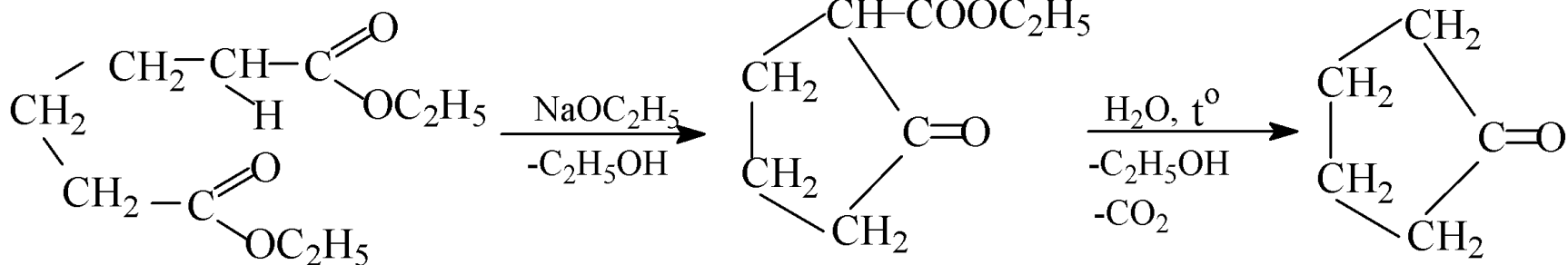
Для одержання макроциклічних вуглеводнів (що містять в молекулі більше 8 атомів вуглецю) найкращі виходи дають торієві солі двоосновних кислот (метод Ружички)



3. Естерна конденсація естерів двоосновних кислот (за Дікманом)

Метод ґрунтується на підвищеній активності атомів водню, що знаходяться біля атома вуглецю в α -положенні по відношенню до карбоксильної групи.

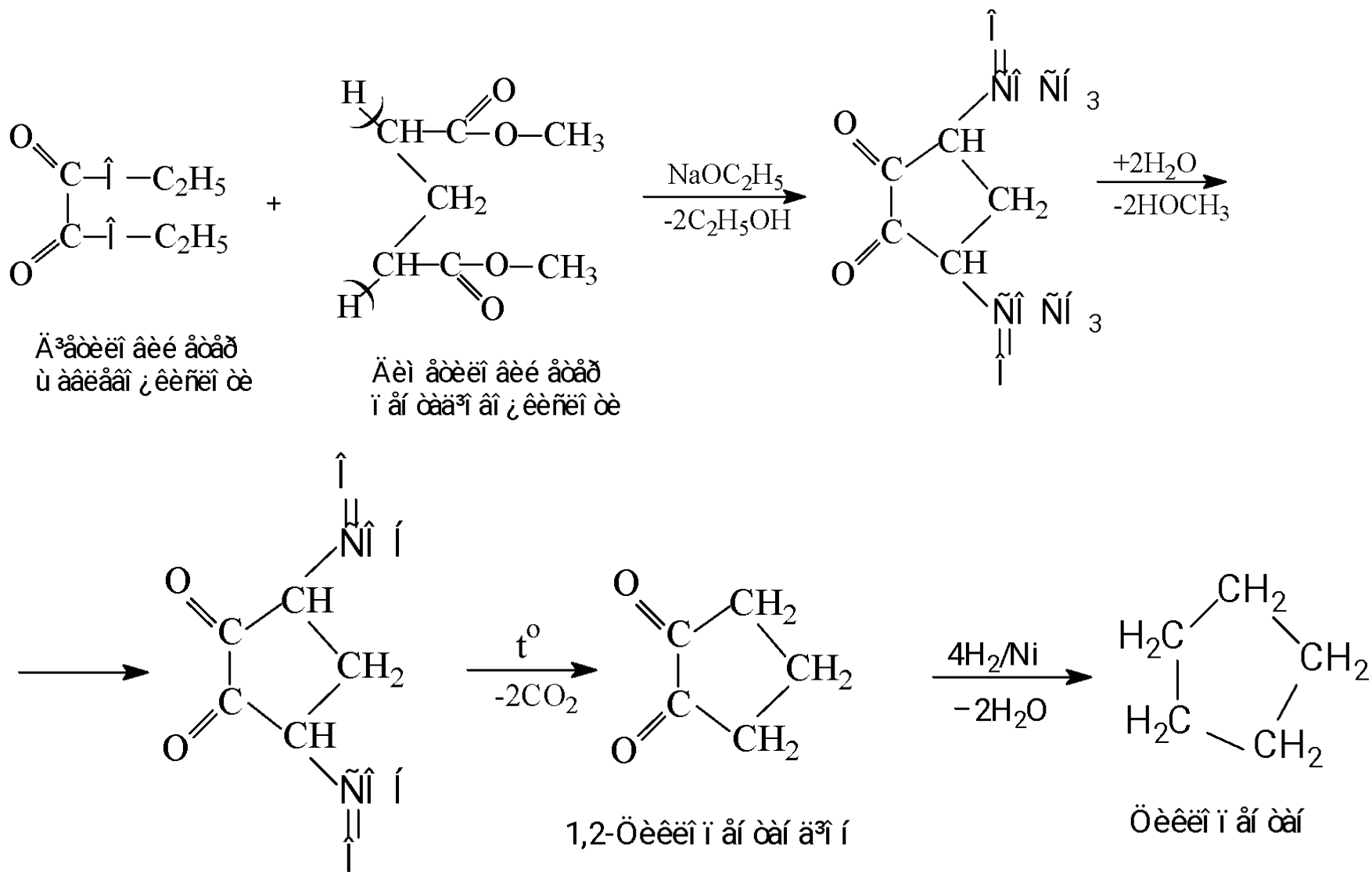
• 3.1. Внутрішньомолекулярна конденсація



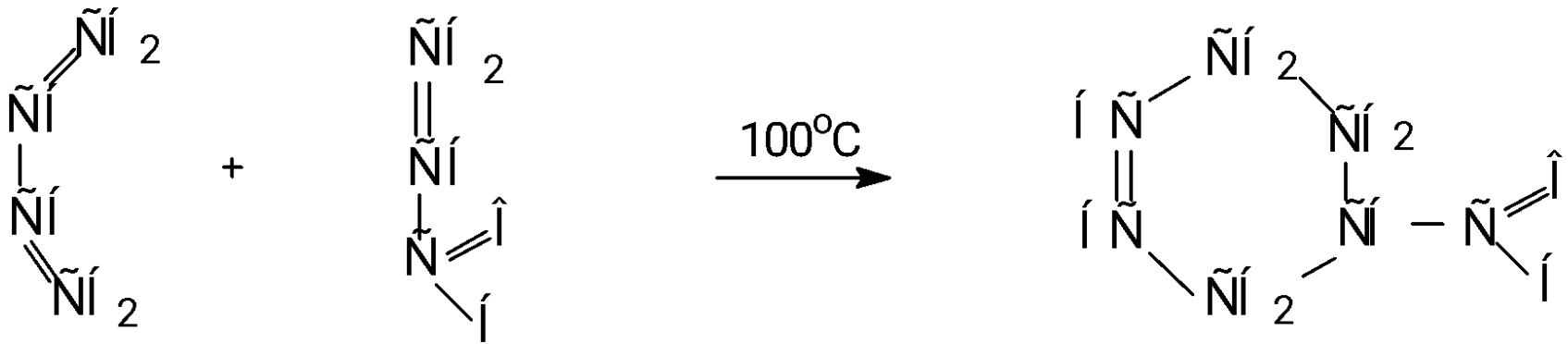
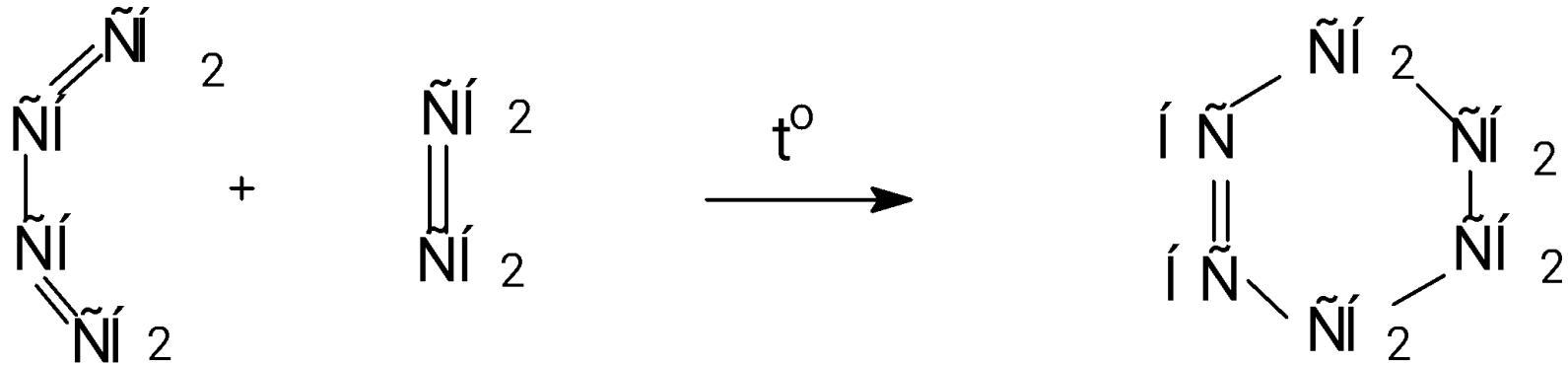
Діетиловий естер
адипінової кислоти

Циклопентанон

3.2. Міжмолекулярна конденсація



4. Дієновий синтез



ï ðí î áí àëü
 ä³óí î ô³ë

Òåòðàããäðî ááí çí éí èé
 àëüääãä (3-öèêêî ããê-
 ñáí èàðáàèüääãä)

ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Циклоалкани (C_3 - C_4) - це гази, (C_5 - C_{10}) - безбарвні рідини, котрі не розчиняються у воді.

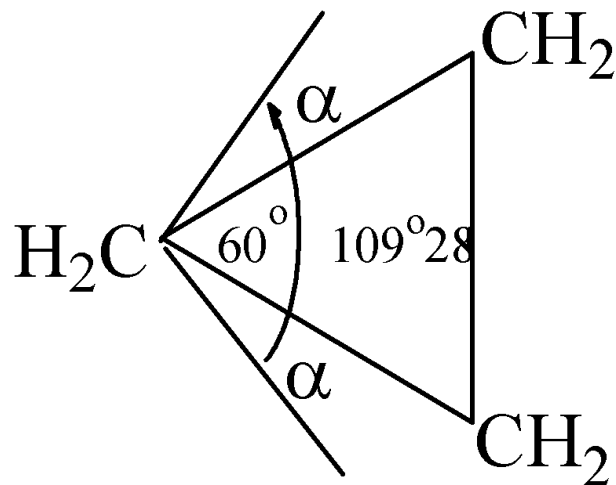
Хімічні властивості циклопарафінів в значній мірі залежать від розмірів їх циклів. Так циклопропан, який має найменший цикл, здатний до реакцій приєднання з розривом циклу і за своїми хімічними властивостями нагадує алкени. Для циклобутану також характерні реакції приєднання з розривом циклу, але їх протікання вимагає жорсткіших умов. Найбільшу стійкість мають п'яти- та шестичленні цикли. Останні не розщеплюються при дії на холоді бромом, озону, перманганату калію тощо і в цьому плані вони більше нагадують алкани.

В чому ж причина такої різної поведінки циклоалканів?

- Відносну стійкість циклоалканів Байєр пояснював напругою, що виникає в циклі при його утворенні (теорія напружень Байєра). При цьому він постулював, що всі цикли плоскі. В циклоалканах атоми вуглецю знаходяться в sp^3 -гібридному стані. Валентний кут, що характерний для цього стану становить $109^{\circ}28'$. При утворенні циклу відбувається деформація цього кута. При чому, чим більша деформація, тим більшим буде напруження в циклі і тим меншою буде його стабільність.

Розрахуємо величини відхилення валентних кутів від $109^{\circ}28'$ для різних циклоалканів. Позначимо кут відхилення через α .

- Для циклопропану, молекула якого є правильним трикутником з валентним кутом 60° відхилення валентного кута (α) від $109^{\circ}28'$ складає



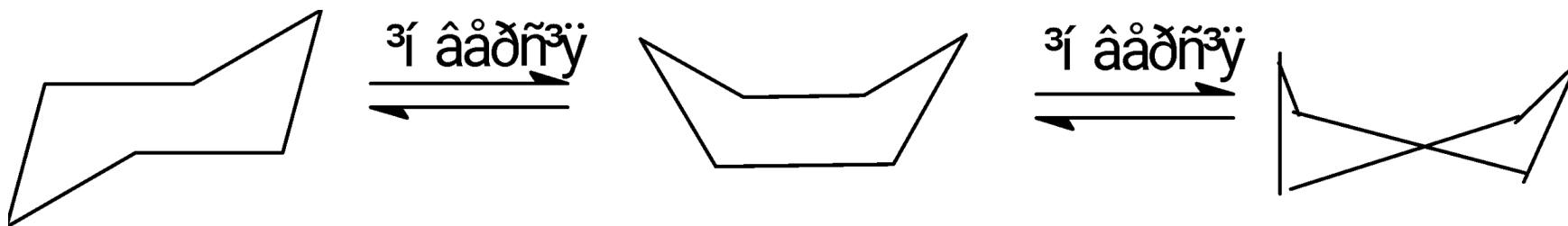
$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'$$

Для циклобутану

$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 90^{\circ}}{2} = 9^{\circ}44'$$

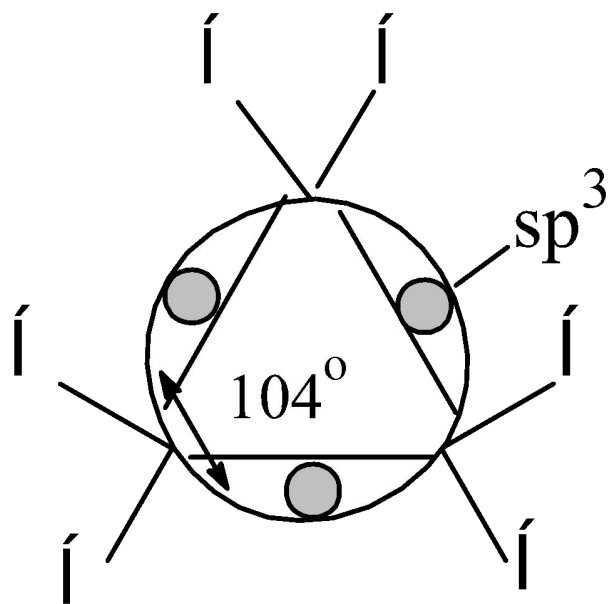
- Для циклопентану $\alpha = 0^{\circ}4'$, для циклогексану ($\alpha = -5^{\circ}16'$) і по мірі збільшення величини циклу її значення буде поступово зростати, а це означає, що стійкість циклів буде зменшуватися. Однак, ці розрахунки не підтвердилися експериментально. Було встановлено, що шести- і більше членні цикли не менш стійкі, ніж п'ятичленні.

Це пояснюється тим, що, атоми вуглецю в циклоалканах розташовані не в одній площині. Насправді, циклоалканам характерна конформаційна ізомерія і фрагменти молекули розташовані у просторі так, що всі валентні кути наближаються до величини $109^{\circ}28'$. Встановлено, наприклад, що циклогексан існує у вигляді декількох конформерів:



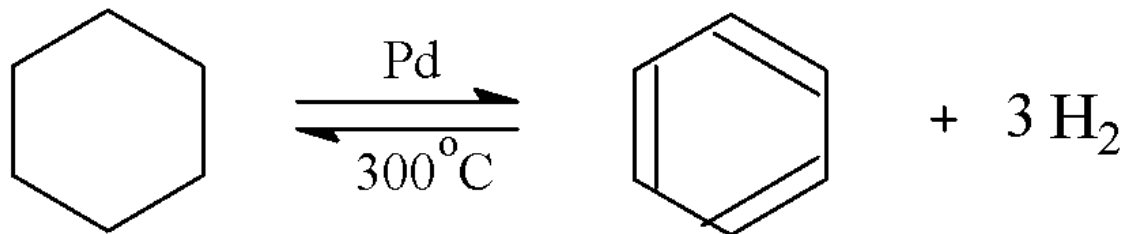
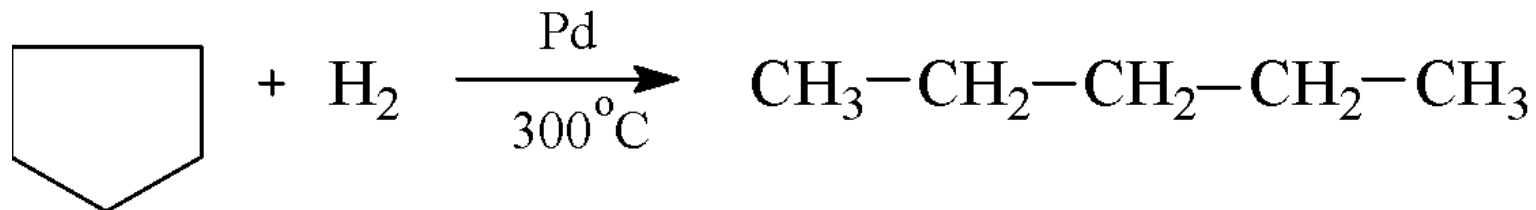
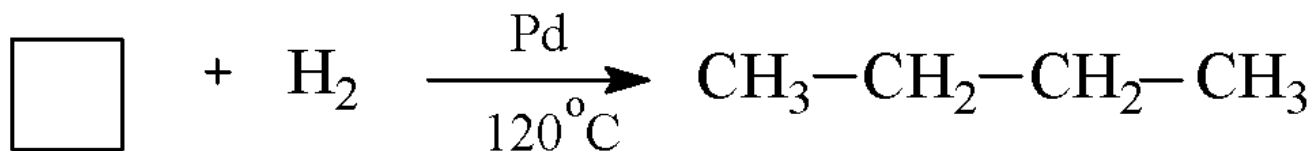
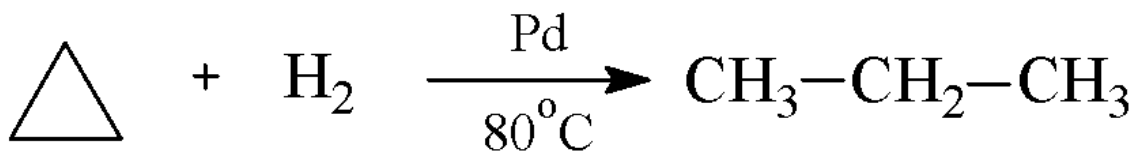
- Конформація конформація,
- "крісла" "ванни" або "човна" або "викривлена ванна"
-

Повернемося до циклопропану. Квантово-механічні розрахунки показали, що деформація валентних кутів на величину $24^{\circ}44'$ неможлива і що реальний кут між sp^3 -гібридними орбіталями атомів вуглецю складає не 60° , а 104° .



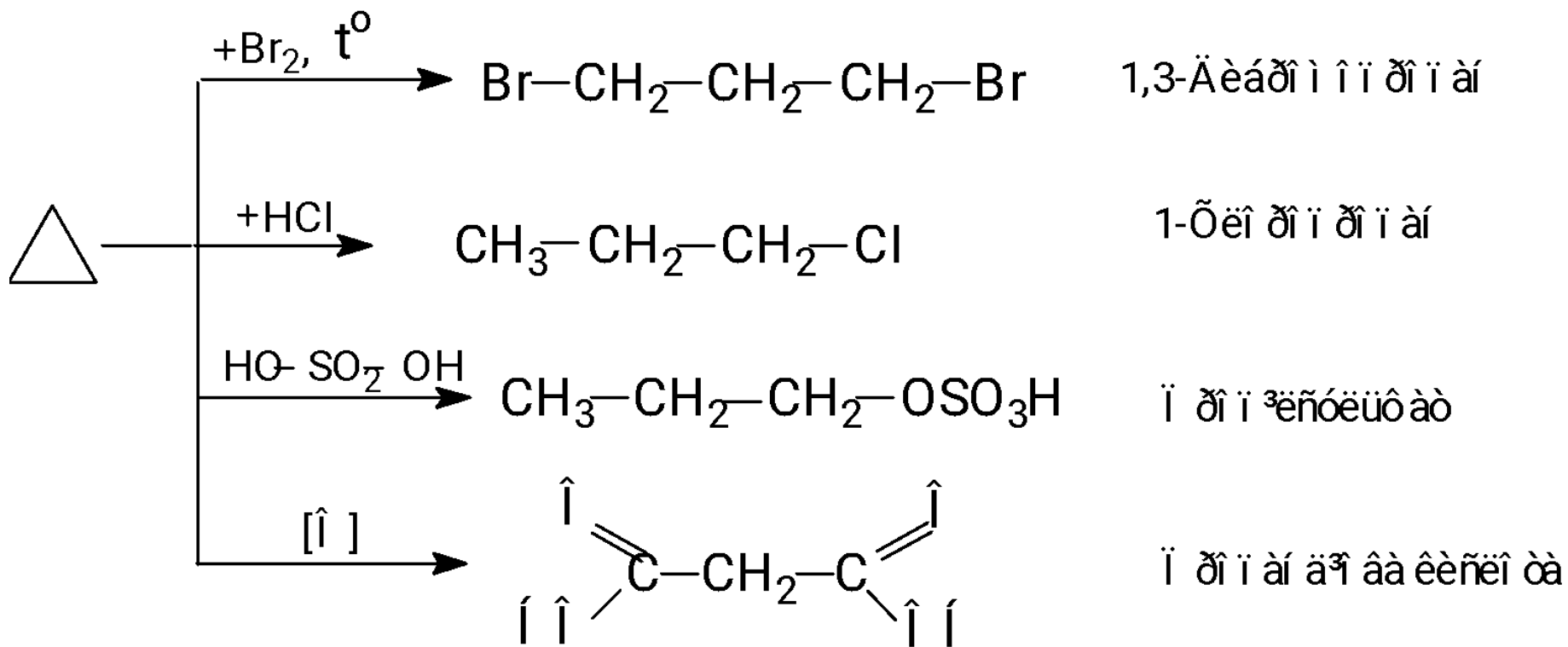
- Внаслідок цього максимальне перекриття орбіталей відбувається поза прямою, яка з'єднує ядра атомів, що веде до збільшення відштовхування цих ядер. Отже, в молекулі циклопропану існує специфічний зв'язок, що утворився шляхом перекриття sp^3 -гібридних орбіталей поза відрізком прямої, що з'єднує ядра атомів. Такий зв'язок називається "бананоподібним" і є проміжним між σ - і π -зв'язками.

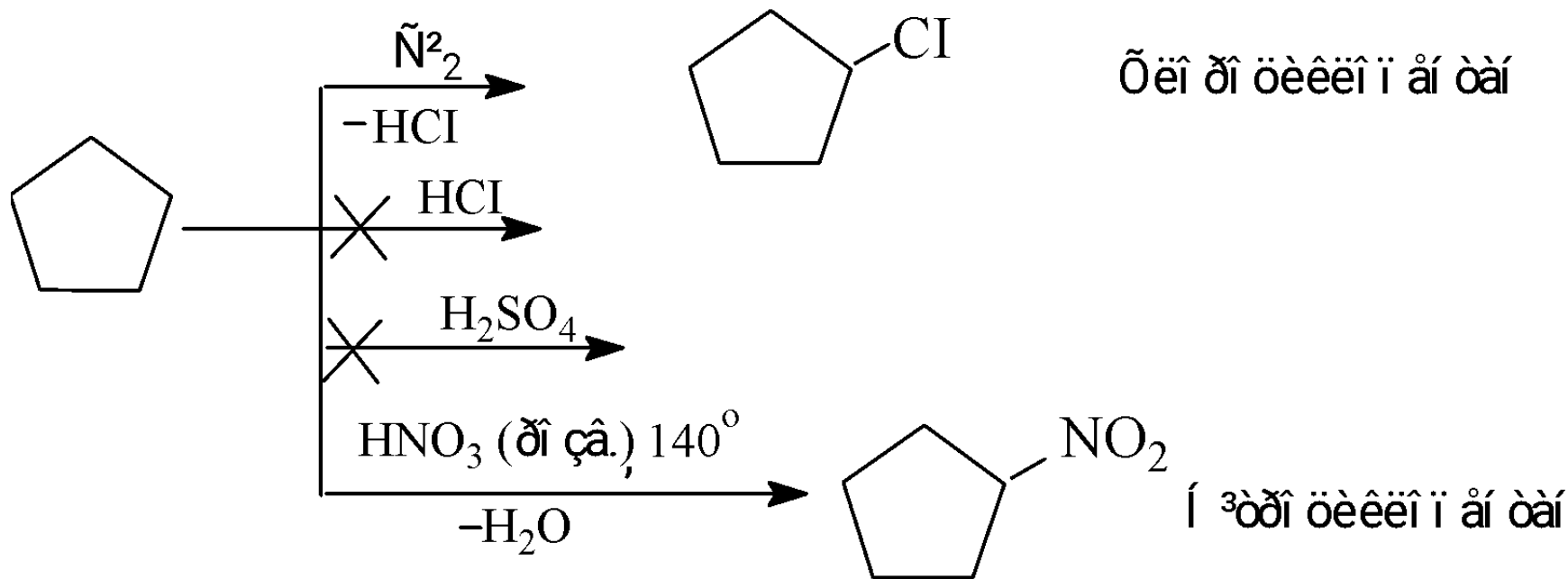
1. Гідрування



- Як видно зі схеми, циклопропан гідрується доволі легко, гідрування циклобутану вимагає жорсткіших умов, циклопентан розщеплюється воднем тільки при значно вищій температурі, а циклогексан за цих умов не приєднує, а відщеплює водень, перетворюючись на бензен.

2. Інші реакції циклопропану та циклопентану.

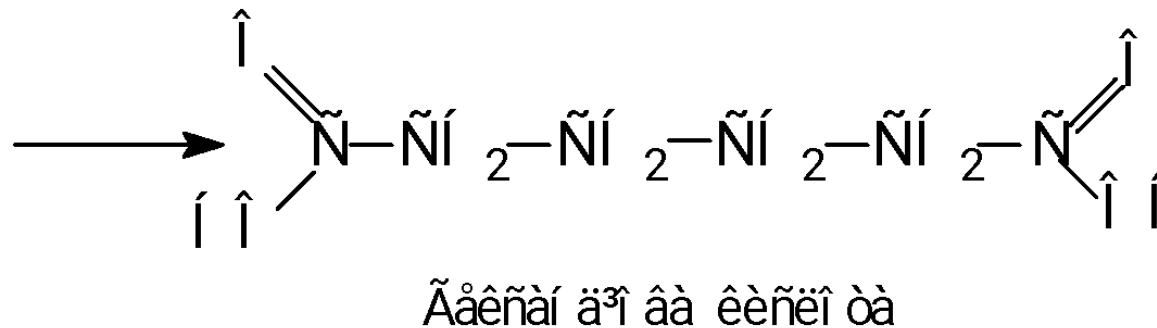
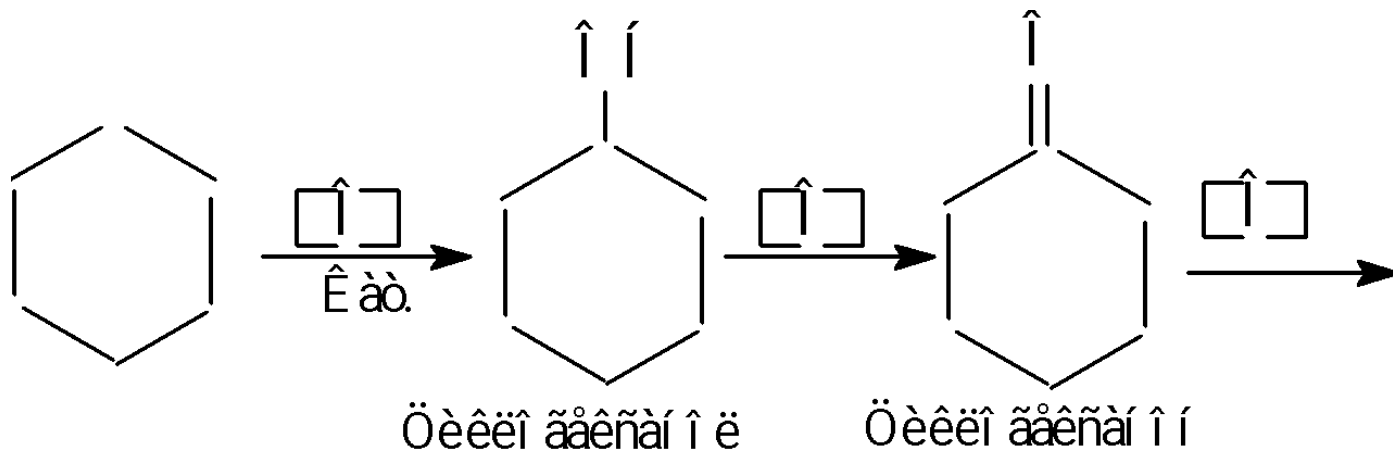




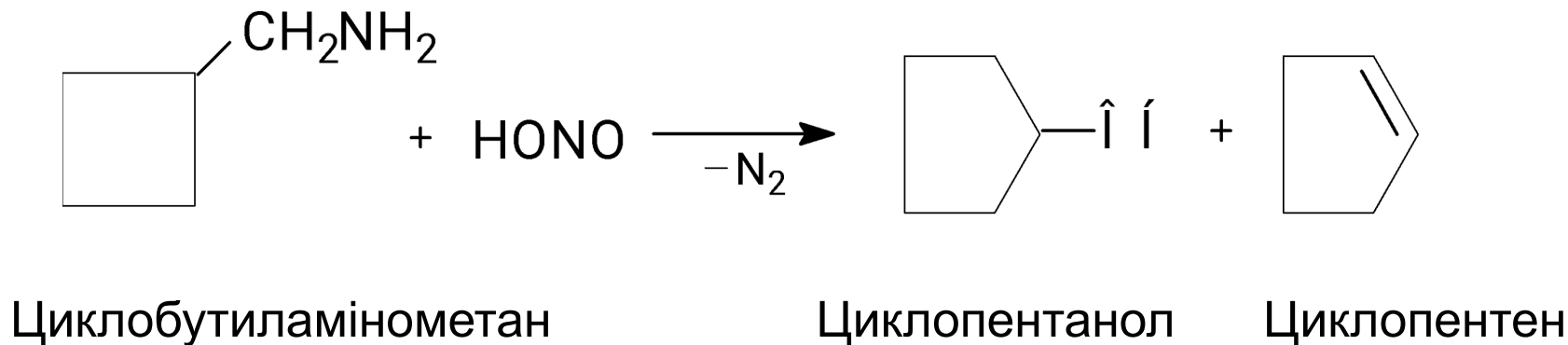
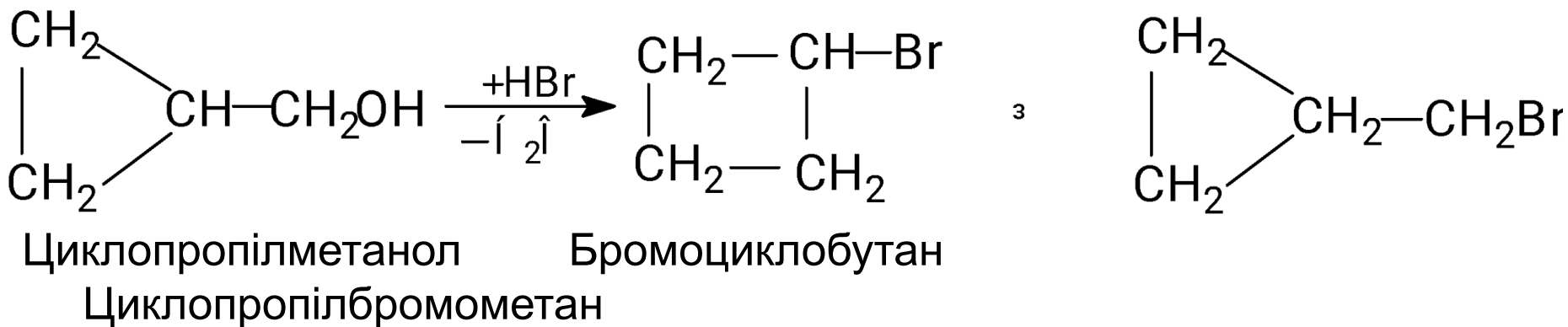
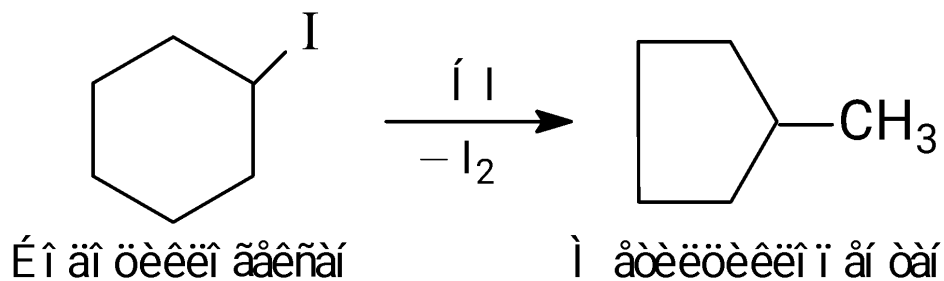
- Порівняння цих двох схем показує, що циклопропан легко вступає в реакції приєднання з розривом напруженого трьохчленного кільця, однак для циклопентану, що має ненапружений цикл, більшою мірою характерні реакції заміщення.

3. Окиснення

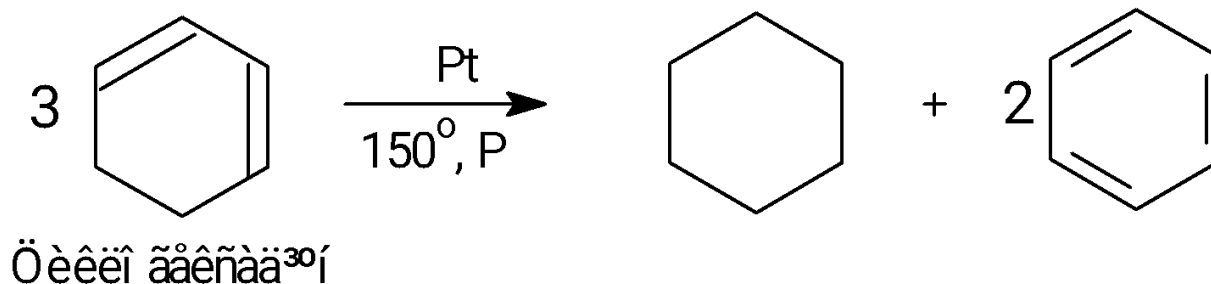
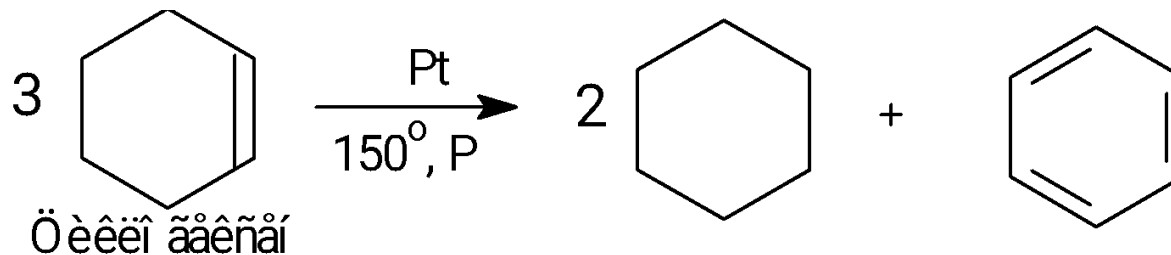
- Промислове значення має реакція окиснення циклогексану. Проміжні продукти даної реакції циклогексанол і циклогексанон можуть бути виділені як самостійні продукти.



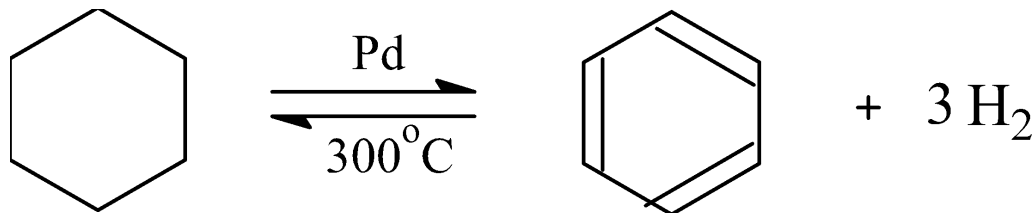
4. Ізомеризація циклів



5. Незворотний каталіз Зелінського

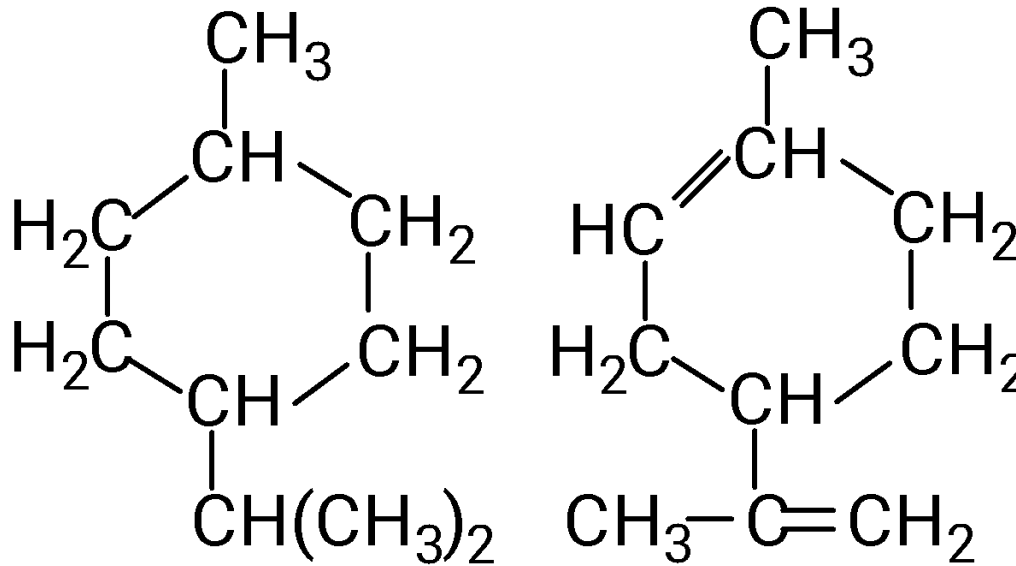


Зворотний каталіз Зелінського



Терпени

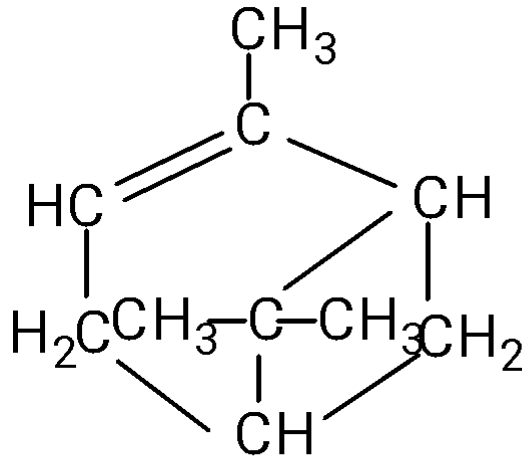
- Моноциклічні терпени



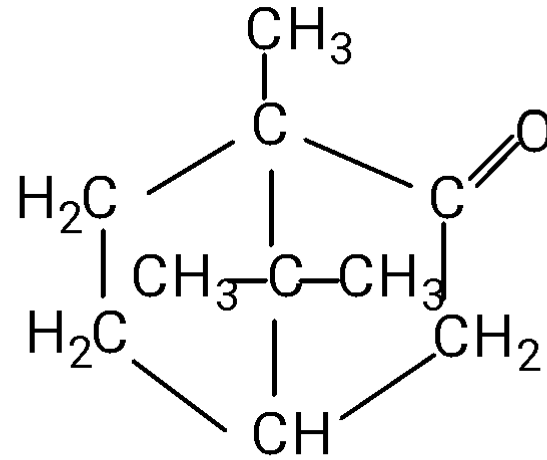
ì áí òàí

Ë³ î í áí

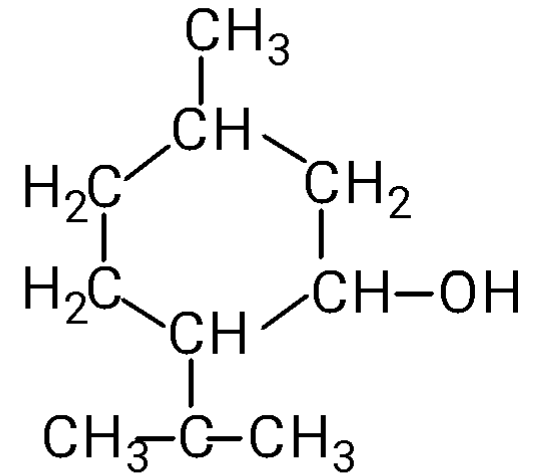
Біциклічні терпени:



α -і́ ³і́ ăí



Êàì ôî ðà



ì ăí òî ë