

Лекція №9

Тема: Аліциклічні сполуки.

План

1. Будова. Класифікація. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи добування.
3. Хімічні властивості.
4. Знаходження в природі. Застосування.

1. Будова. До аліциклічних сполук відносяться органічні речовини, в молекулах яких є цикли, які утворені тільки атомами карбону і за своїми властивостями подібні до речовин з відкритим ланцюгом.

Розрізняють насичені та ненасичені аліциклічні сполуки.

Насиченими називають циклоалкани (циклопарафіни), в молекулах яких атоми карбону з'єднані σ -зв'язками; характерна sp^3 -гібридизація.

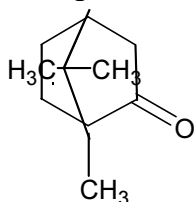
Ненасичені аліциклічні сполуки (циклоолефіни, циклоацетилени)-вуглеводні, в молекулах яких між вуглецевими атомами в циклі крім одинарних зв'язків існують кратні (подвійний, потрійний) зв'язки, яких може бути як один, так і декілька.

Загальна формула циклоалканів C_nH_{2n} , циклоолефінів C_nH_{2n-2} .

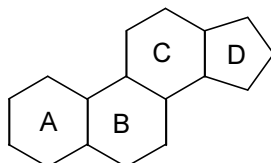
Класифікація. Крім моноциклічних сполук існують *бі-* і *поліциклічні* сполуки. В залежності від того як вони з'єднані між собою їх поділяють на:

- ізольовані;
- з'єднані σ -зв'язком;
- спиранові системи;
- трициклічні системи;
- біциклічні конденсовані системи.

В природі сполуки мають представників аліфатичного й аліциклічного характеру, які поділяють на два ланцюги: терпени, трисесвітерпени та політерпени. В основі кожного ланцюга лежить ізопрен. Особливе значення мають терпенові вуглеводні складу $C_{10}H_{16}$ ($n=2$)-дитерпеноїди.

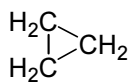


-поліядерні аліцикли:



циклопентанопергідрофенантрен (стероїди)

Номенклатура. За міжнародною номенклатурою назви аліциклічних вуглеводнів утворюють додаванням префіксу *цикло-* до назви відповідного насиченого вуглеводню:



Циклопропан



Циклобутан

Існує багато аліциклічних сполук, молекули яких містять кілька конденсованих циклів. У назві таких сполук вказують кількість циклів і кількість всіх атомів вуглецю, які входять у цикли, а в дужках зазначають число атомів карбону. Розміщених між спільними вуглецевими атомами. Нумерацію атомів вуглецю у циклі починають від розгалуження і продовжують по найдовшому вуглецевому ланцюгу.

При наявності замісників у циклі в назві вказують номери атомів вуглецю, біля яких розміщені замісники. Нумерацію в циклі здійснюють так, щоб атоми вуглецю, біля яких знаходяться замісники, отримали найменше цифрове значення.

Часто аліциклічні сполуки зображують у вигляді простих геометричних фігур: циклопропан-трикутником, циклобутан-квадратом, циклопентан-п'ятикутником, циклогексан-шестикутником.

Ізомерія. Можливі кілька видів ізомерії:

- за величиною циклу;
- за положенням замісників у циклі;
- в бокових ланцюгах;
- геометрична.

Характерна відсутність вільного обертання однієї частини молекули відносно другої навколо C=C зв'язку.

Теорія напруження в циклах (Теорія Баера):

Стійкість циклів аліциклічних сполук неоднакова, вона залежить від кількості атомів карбону.

Стійкість (міцність) цикла визначається ступенем його напруги, яка обумовлена валентними кутами, залежить від відхилення зв'язків цих атомів від нормального напрямку.

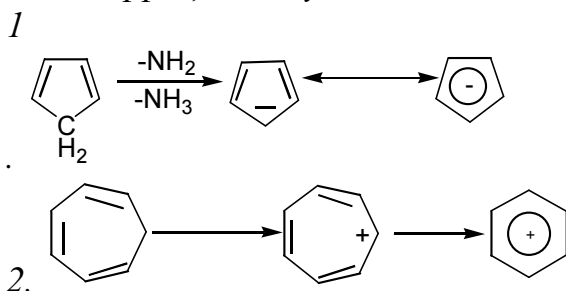
У циклопропана валентний кут становить	60°
циклобутана-	90°
циклопентана -	108°
циклогексана-	120°

Отже величина відхилення становить:

Циклопропан:	$(109^\circ 28' - 60^\circ) / 2 = 24^\circ 44'$
Циклобутан:	$(109^\circ 28' - 90^\circ) / 2 = 9^\circ 44'$
Циклопентан:	$(109^\circ 28' - 108^\circ) / 2 = 0^\circ 44'$
Циклогексан:	$(109^\circ 28' - 120^\circ) / 2 = -5^\circ 16'$

нищими вакантними молекулярними орбітальми іншого реагенту, якщо знаки перекриваючих орбіталей співпадають, то реакція можлива за симетрією.

Ферроцен й азулен:

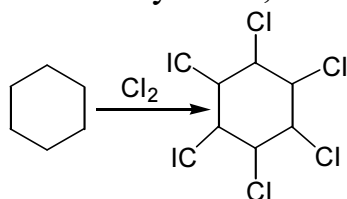


Азулен входить до складу важливих біологічних речовин.

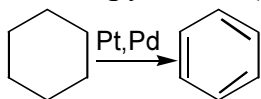
3.Хімічні властивості. За хімічними властивостями циклоалканам з напруженим зв'язком характерна реакція приєднання (циклопропан, циклобутан). Для циклопентану та циклогексану характерна реакція заміщення :

1.гідрування;

2.галогенування;



3.дегідрування (kat: Pt, Pd);

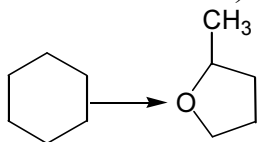


Гідрування супроводжується розривом циклу. Якщо не використовується kat, циклопропан розкривається при 120°, циклобутан при- 180°, циклогексан взагалі не розкривається.

Хімічні властивості циклоолефінів:

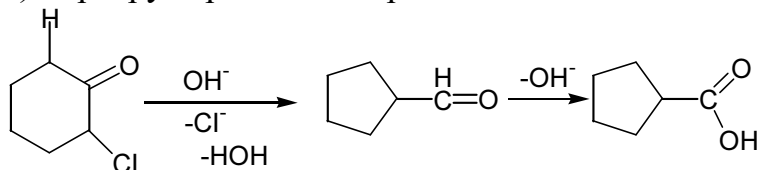
1.електрофільне приєднання;

Можливе утворення геометричних ізомерів (молекула розташована не в одній площині)- *цис-*, *транс-*. Кількість залежить від замісників.

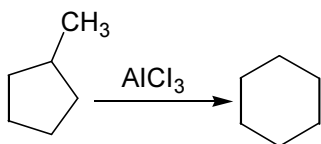


2.перегрупування (зуження та розкриття циклів):

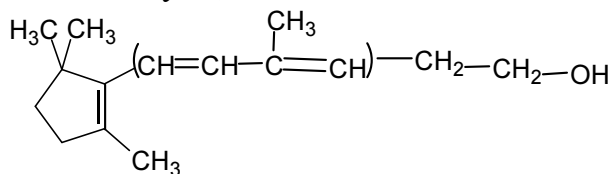
а) перегрупування Фаворського



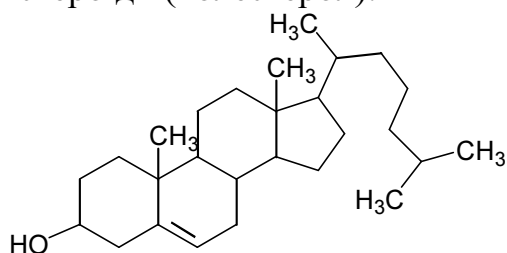
б) ізомеризація.



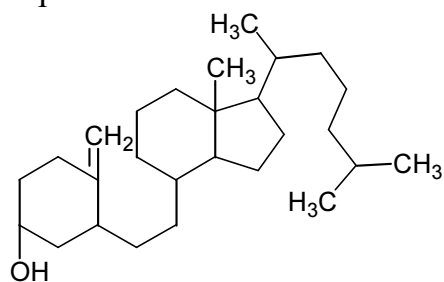
4. Знаходження в природі. Застосування. Синтез полімерів, капрону та нейлону, знаходження в ефірних маслах, входять до складу α, β, γ -каротіну та вітаміну А;



-стероїди (холестерол):



-провітамін D:



-жіночі гормони:

-простогландіни (простанова кислота C_{20} та гіббереліни-продукти життєдіяльності грибів, стимулятори росту).

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991