Лекція 8. Аліциклічні сполуки

Мета: розглянути основних представників циклічних сполук аліфатичного ряду; ознайомитись із будовою аліциклічних сполук, їх ізомерією та номенклатурою, основними джерелами й методами синтезу циклоалканів та циклоалкенів; засвоїти їх фізичні та хімічні властивості.

План

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

Основні терміни та поняття: циклоалкани, циклоолефіни, спірани, конденсовані цикли, теорія Байєра, реакція циклоприєднання, правило Вудворда-Хофмана, фероцен, азулен, перегрупування Фаворського, найлон.

1. Будова. Класифікація. Номенклатура. Ізомерія.

До аліциклічних сполук відносяться органічні речовини, в молекулах яких є цикли, що утворені тільки атомами Карбону і за своїми властивостями подібні до речовин із 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.

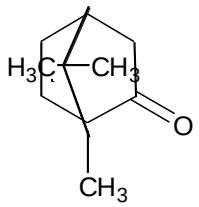
Ненасичені аліциклічні сполуки (циклоолефіни, циклоацетилени) − вуглеводні, в молекулах яких між карбоновими атомами в циклі, крім одинарних зв'язків, є кратні (подвійний, потрійний) зв'язки, яких може бути як один, так і декілька.

Загальна формула циклоалканів: $\mathbf{C_nH_{2n}}$; циклоолефінів: $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$.

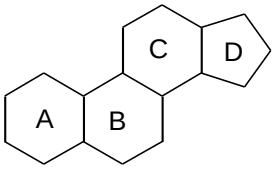
Окрім моноциклічних сполук, існують **бі-** і **поліциклічні** сполуки. Залежно від того, як вони з'єднані між собою, їх поділяють на:

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

У природі сполуки мають представників аліфатичного й аліциклічного характеру, які поділяються 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.

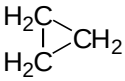


поліядерні аліцикли



циклопентанопергідрофенантрен (стероїди)

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



циклопропан

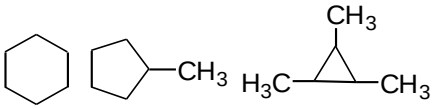
циклобутан

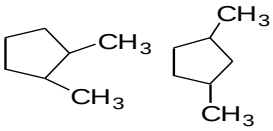
Існує багато аліциклічних сполук, молекули яких містять кілька конденсованих циклів. У назві таких сполук вказують кількість циклів і кількість усіх атомів Карбону, які входять у цикли, а в дужках зазначають число атомів Карбону, розміщених між спільними вуглецевими атомами. Нумерацію атомів Карбону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

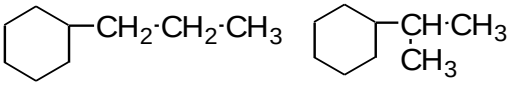
При наявності замісників у циклі в назві вказують номери атомів Карбону, біля яких розміщені замісники. Нумерацію в циклі здійснюють так, щоб атоми Карбону, біля яких знаходяться замісники, отримали найменше цифрове значення.

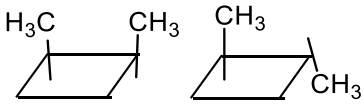
Часто аліциклічні сполуки зображують у вигляді простих геометричних фігур: циклопропан − трикутником, циклобутан − квадратом, циклопентан – п’ятикутником, циклогексан − шестикутником.

Можливі кілька видів ізомерії:

1. за величиною циклу; 

2. за положенням замісників у циклі; 

3. у бічних ланцюгах; 

4. геометрична. 

Характерна відсутність вільного обертання однієї частини молекули відносно іншої навколо С=С зв’язку.

Теорія напруження в циклах (Теорія Байєра):

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

Стійкість (міцність) циклу визначається ступенем його напруження, яка обумовлена валентними кутами, залежить від відхилення зв'язків цих атомів від нормального напряму.

У циклопропану валентний кут становить 60^0; циклобутану – 90^0; циклопентану – 108^0; циклогексану −1200.

Отже, величина відхилення становить:

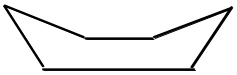
циклопропан: $(109^0 28' - 60^0)/2 = 24^0 44'$.

циклопентан: $(109^0 28' - 108^0)/2 = 0^0 44'$.

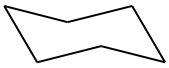
циклогексан: $(109^0 28' - 120^0)/2 = -5^0 16'$.

Чим більше таке відхилення, тим меншу міцність має цикл.

За Байєром, ступенем напруженості циклів є половина різниці між тетраедричним кутом і валентним кутом атома Карбону в циклі. Тому три- і чотиричленні цикли нестійкі та розриваються, а циклопентану – стійкі. Найбільш ненапружене кільце циклогексану; у ньому кільце утворене без будь-якої напруги. Циклогексан має валентний кут $109^0 28'$ і дві основні конформації:



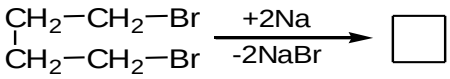
Ванна



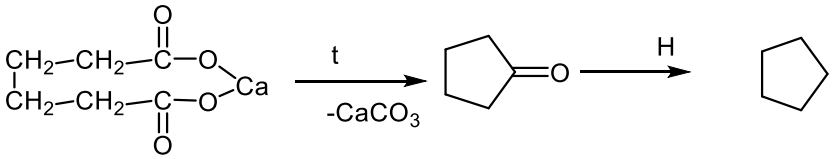
Крісло

2. Методи добування.

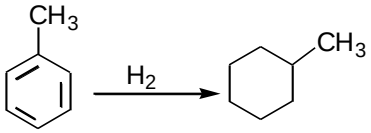
1. Три-, чотири- і п'ятичленні цикли можуть бути одержані з дигалогенопохідних алканів дією Na або Zn у спиртовому розчині.



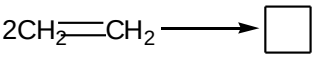
2. Суха перегонка торієвих або кальцієвих солей вищих жирних карбонових кислот:



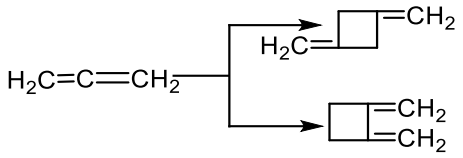
3. Гідрування аренів: бензолу та його гомологів.



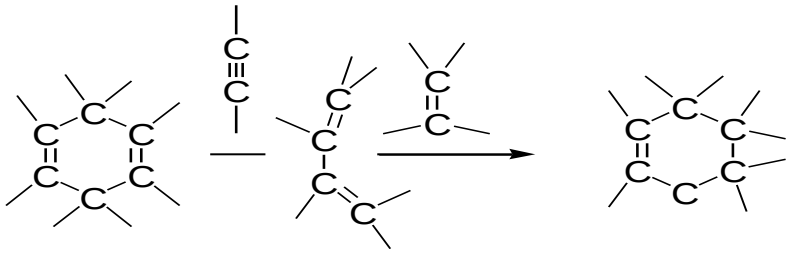
4. Поліконденсація (димеризація, тримеризація).



5. З аленових похідних.



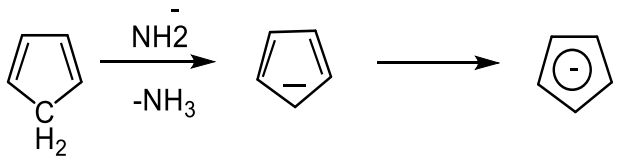
6. Реакція Дільса-Альдера:



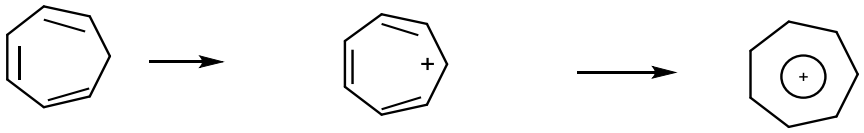
Реакції циклоприєднання та перегрупування базуються на принципі збереження симетрії (**правило Вудворда-Хофмана**). Відповідно до теорії Вудворда-Хофмана реакції, в яких одночасно утворюються й одночасно розрихлюються зв'язки, розглядаються як результат взаємодії вищих займаних молекулярних орбіталей (ВЗМО) одного реагенту з нищими вакантними молекулярними орбіталями (НВМО) іншого реагенту, якщо знаки перекриваючих орбіталей співпадають, то реакція можлива за симетрією.

Фероцен та азулен.

1. Фероцен.



2. Азулен.



Азулен входить до складу важливих біологічно активних речовин.

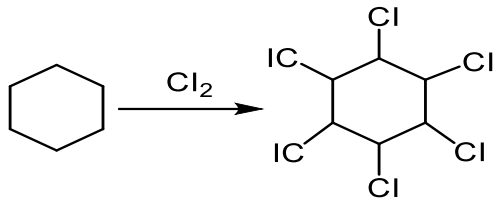
3. Хімічні властивості.

За хімічними властивостями для циклоалканів із напруженим зв'язком характерна реакція приєднання (циклопропан, циклобутан). Для циклопентану та циклогексану – реакція заміщення:

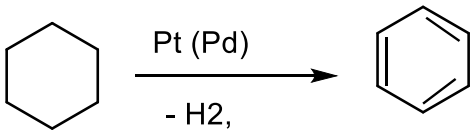
1. Гідрування:

Гідрування супроводжується розривом циклу. Якщо не використовується kat, циклопропан розкривається при 120^0, циклобутан – при 180^0, циклогексан взагалі не розкривається.

2. Галогенування:



3. Дегідрування (kat: Pt, Pd):



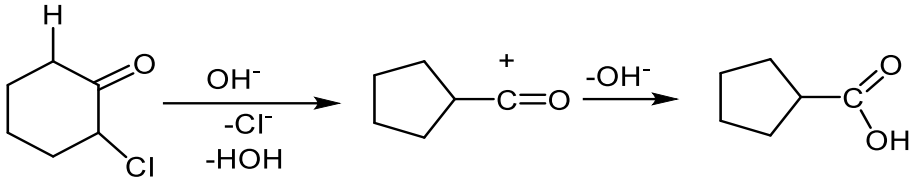
Хімічні властивості циклоолефінів:

1. Електрофільне приєднання:

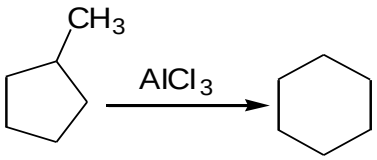
Можливе утворення геометричних ізомерів (молекула розташована не в одній площині) − **цис-, транс-**. Кількість залежить від замісників.

2. Перегрупування (звуження та розкриття циклів):

а) перегрупування Фаворського:



б) ізомеризація:

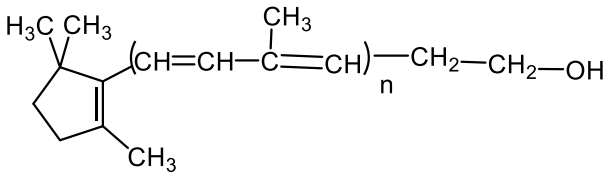


4. Знаходження в природі. Застосування.

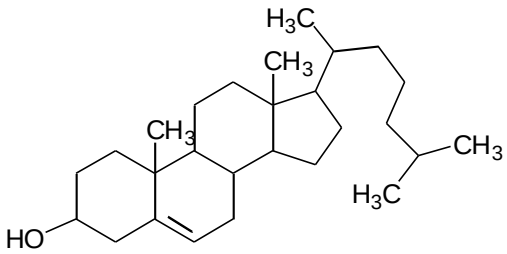
Циклопропан використовують у медичній практиці як речовини для інгаляційного наркозу, циклопентанове кільце входить до складу простагландинів. Циклогексан – як розчинник для одержання капролактаму та адипінової кислоти, як екстрагент у фармацевтичній промисловості.

Входять до складу ефірних масел, каротиноїдів, стероїдів, простоциклінів, лейкотрієнів тощо.

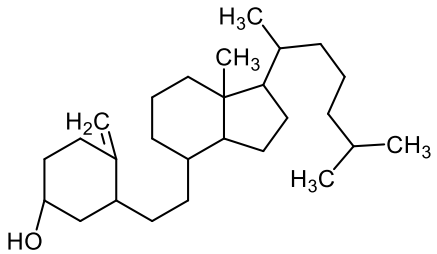
− вітамін А:



− стероїди (холестерол):



− провітамін D:



− жіночі гормони:

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

Питання для самоконтролю

1. Яку ізомерію розрізняють в аліциклічних сполуках?
2. Наведіть класифікацію аліциклічних сполук.
3. Поясніть, які цикли відзначаються найбільшою хімічною стійкістю.
4. Де містяться аліциклічні сполуки?
5. Як застосовують аліциклічні сполуки?
6. Наведіть іншу назву циклоалканів.
7. Який циклоалкан має найвищу енергію напруження циклу?
8. У якого циклоалкану енергія напруження є мінімальною?
9. Де використовується циклопропан?
10. Назвіть і охарактеризуйте реакції, за допомогою яких отримують циклоолефіни?

Тести

1. Укажіть загальну формулу, яка відображає склад циклоалканів:

а) C_nH_{2n-2};
б) C_nH_{2n+2};
в) C_nH_{2n};
г) C_nH_{2n-6}

2. Скільки структурних ізомерів циклоалканів відповідає молекулярній формулі C_5H_{10}?

а) три;
б) чотири;
в) п’ять;
г) шість.

3. Скільки просторових ізомерів має 1,2-диметилциклопропан?

а) чотири;
б) три;
в) два;
г) просторових ізомерів немає.

4. З якими реагентами взаємодіють: а) циклопропан; б) циклогексан?

I. Br_2; II. Br_2 (вода); III. HCl; IV. $KMnO_4$ (водн. р-н).

а) а − I, б – I;
б) а − III, IV, б − II, III, IV;
в) а − I, II, III, IV, б − I, II;
г) а − I, II, III; б − I.

5. Які сполуки утворюються в реакції хлорування: а) циклопропану;
б) циклогексану?

а) а − 1,2-дихлоропропан; б − 1,6-дихлоргексан;
б) а − 1,3-дихлоропропан; б − 1,6-дихлоргексан;
в) а − хлорциклопропан; б – хлорциклогексан;
г) а – 1,3-дихлоропропан; б – хлорциклогексан.

6. Які сполуки утворюються при дії металевого натрію на такі речовини: а) 1,4-дихлоропентан; б) 2,4-дибромо-3-метилпентан?

а) а − циклопентан; б – метилциклобутан;
б) а − метилциклобутан; б − 1,2,3-триметилциклопропан;
в) а − етилциклопропан; б − 1,3-диметилциклобутан;
г) а – метил циклобутан; б − 1,2-диметилциклопропан.

7. При переробці нафти виділяють головним чином циклоалкани:

а) C_5-C_7;
б) C_3-C_8;
в) C_5-C_{10};
г) C_1- C_3.

8. Хімічні властивості циклоалканів сильно залежать від:

а) розміру циклу;
б) кількості замісників;
в) замісників;
г) кольору.

9. Циклоалкани подібні за фізичними властивостями до відповідних:

а) алканів;
б) алкенів;
в) алкінів;
г) кислот.

10. Циклоолефіни в органічному синтезі:

а) напівпродукти;
б) продукти;
в) реагенти;
г) побічні продукти.