

ЛЕКЦІЯ №14

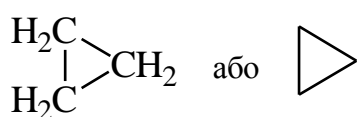
РОЗДІЛ 19. АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Аліциклічні (від *аліфатичні циклічні*) називаються такі вуглеводні, молекули яких містять один або декілька циклів неароматичного характеру. Здебільшого – це насичені сполуки. Їх ще називають циклоалканами (циклопарафінами) або циклоалкенами (циклоолефінами), залежно від відсутності чи наявності подвійного зв'язку. Також застосовують деякі історичні назви – поліметилени, нафтени.

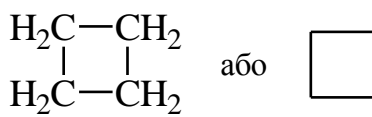
Класифікація, ізомерія та номенклатура

Аліциклічні сполуки поділяються залежно від величини циклів, їх кількості та способу сполучення циклів. Залежно від кількості циклів аліциклічні вуглеводні діляться на моно-, бі- та поліциклічні сполуки.

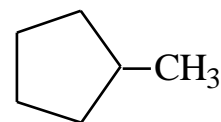
Найбільша група циклічних сполук – *моноциклічні*. Їх назва починається з префікса *цикло-*, а нумерацію проводять таким чином, щоб замісники отримали найменші номери. З метою спрощення написання формул циклічні сполуки умовно зображають у вигляді геометричних фігур (трикутник, п'ятикутник тощо):



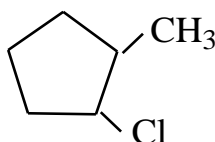
циклопропан



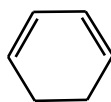
циклобутан



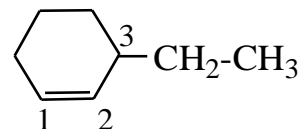
метилциклопентан



1-метил-2-хлороциклопентан



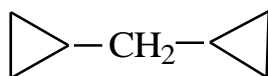
1,3-циклогексадієн



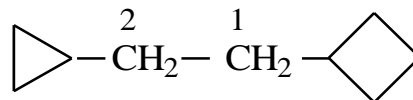
3-етилциклогексен-1

Велику групу циклоалканів складають біциклічні сполуки, які бувають із роз'єднаними циклами, з безпосередньо сполученими одинарними С–С або подвійними С=С зв'язками, спірановими і містковими.

1. У сполуках з *роз'єднаними циклами* між двома циклами існує як мінімум один атом карбону, який не входить до жодного кільця:

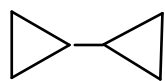


біциклопропілметан

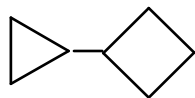


1-циклобутил-2-циклопропілметан

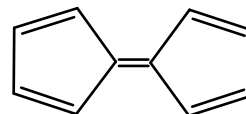
2. У сполуках з *безпосередньо сполученими циклами* останні з'єднані між собою одинарними або подвійними зв'язками. Кожен цикл має власну нумерацію, що починається від місця їх з'єднання:



1,1'-біциклопропіл

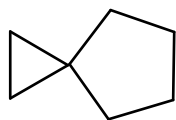


1,1'-циклопропілциклобутан

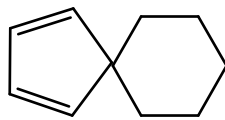


1,1'-біциклопентадієніліден

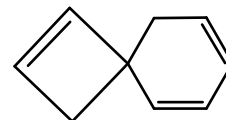
3. *Спіранові* сполуки містять спірановий (вузловий) атом карбону для двох циклів. Їх назва починається з префікса *спіро-*, а далі цифра в квадратних дужках указує на кількість атомів карбону спочатку меншого циклу, а потім після крапки – більшого циклу (вузловий атом у дужках не позначають). Повна нумерація починається з найближчого до вузлового атома карбону в меншому циклі й продовжується по периметру молекули. Коли в молекулі присутні ненасичені зв'язки, вибирають такий напрямок нумерації кілець, щоб кратні зв'язки отримали найменші номери:



спіро[2.4]гептан

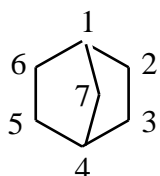


спіро[4.5]дека-1,3-дієн

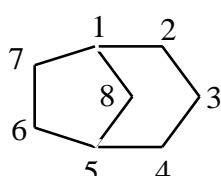


спіро[3.5]нона-1,5,7-трієн

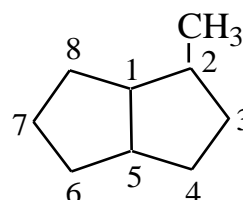
4. *Місткові* сполуки містять два вузлові атоми карбону. Їх назва починається з префікса *біцикло-*. Далі у квадратних дужках позначають цифрами кількість атомів карбону кожного циклу між вузловими атомами, які при цьому не враховуються, від більшого циклу до меншого. За дужками розташовують назву вуглеводню з урахуванням усіх атомів карбону. Якщо місток між вузловими атомами не містить атомів карбону, то в дужках пишуть 0 (нуль). Нумерацію починають з одного з вузлових атомів по найдовшому шляху до другого вузлового атома карбону, далі її продовжують по довшому із ще нумерованих шляхів до першого атома й закінчують найкоротшим шляхом:



біцикло[2.2.1]гептан
(норборнан)

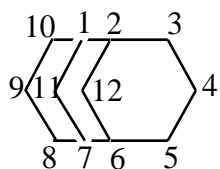


біцикло[3.2.1]октан



2-метилбіцикло-
[3.3.0]октан

Поліциклічні сполуки містять три, чотири й більше циклів, сполучених двома та більше містками:

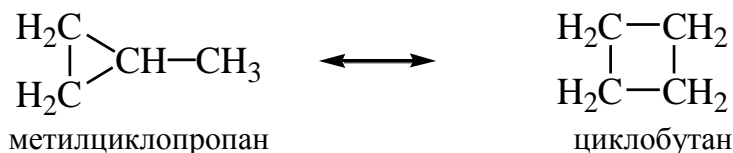


трицикло[5.3.1^{2,6}]додекан

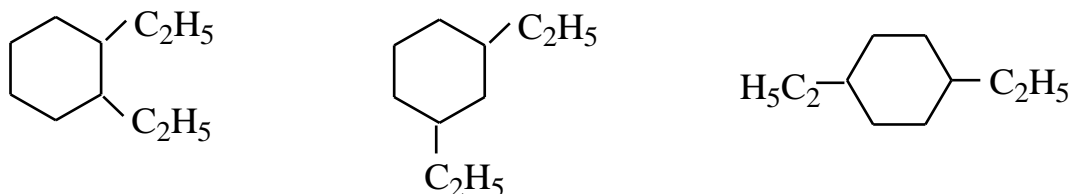
Для аліциклічних сполук характерні всі типи ізомерії.

Структурна ізомерія залежить від величини циклу, природи замісника, їх взаємного розташування й поділяється на такі види:

Ізомерія розміру циклу:



Ізомерія положення замісника:



орто-1,2-діетилциклогексан *мета*-1,3-діетилциклогексан *пара*-1,4-діетилциклогексан

Ізомерія бічних ланцюгів:



1-метил-2-пропілпентан

1-метил-2-ізопропілпентан

Ізомерія за кількістю атомів карбону в бічних замісниках:



1-метил-2-пропілциклобутан

1,2-діетилциклобутан

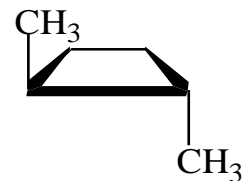
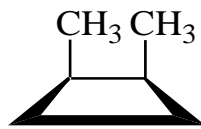
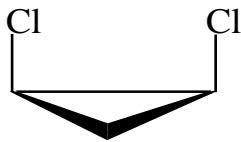
Ізомерія за положенням подвійного зв'язку:



вінілциклопропан

метиленциклобутан:

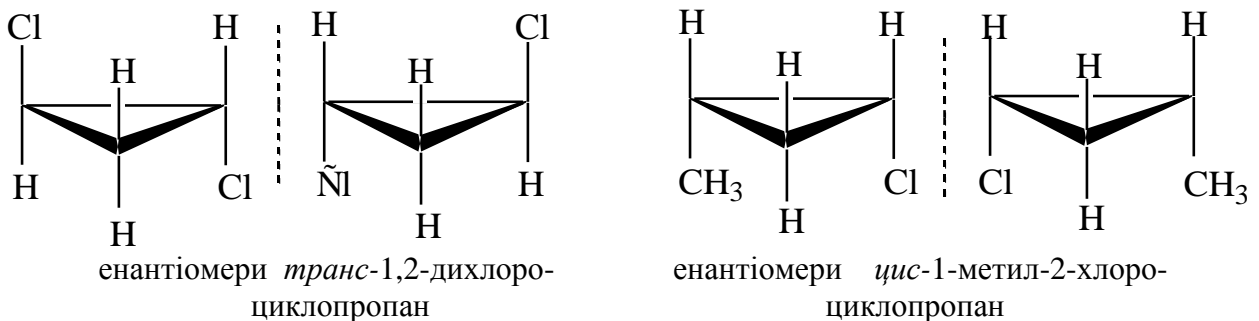
Геометрична ізомерія в циклоалканах виникає завдяки жорсткому розташуванню замісників у циклі, унаслідок чого вони не здатні змінювати своє положення відносно площини кільця:



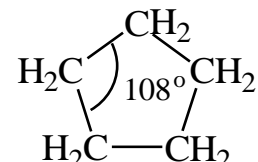
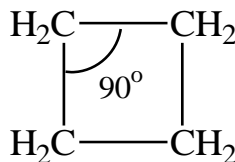
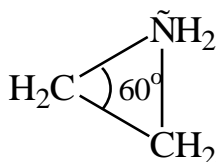
цис-1,2-дихлороциклопропан *цис*-1,2-диметилциклобутан *транс*-1,2-диметилциклобутан

Необхідно враховувати, що циклоалкани, як правило, мають не плоску, а просторову будову у вигляді певних конформацій.

Енантіометрія ациклічних сполук виникає за наявності хірального атома карбону й відсутності елементів симетрії, у першу чергу, площини симетрії. Так, циклопропан із двома однаковими замісниками в *транс*-1,2-положеннях або з двома різними як у *транс*-1,2-, так і *цис*-1,2-положеннях існує у вигляді енантіометрів:



Конформаційна ізомерія циклоалканів пов'язана з особливостями їх



будови. Як уже було зазначено, циклоалкани в дійсності не є плоскими, а існують у вигляді деяких просторових побудов (конформерів). Передумовою сучасного трактування будови циклічних сполук була теорія напруження А. Байєра (1885 р.), який виходив з їх плоскої будови й пояснював стійкість циклів відхилення їх валентних кутів від тетраедричного кута $109^{\circ}28'$ у метані. Отже, відхилення від цього кута є мірою стійкості циклу або мірою його реакційної здатності.

Однак теорія напруження не підтвердилась, оскільки ґрунтувалася на помилковій думці про плоску будову циклів. Так, шестичленні та вищі цикли виявилися не менш стійкими ніж п'ятичленні. Пізніше Г. Закс та Е. Мор припустили існування в циклах певних просторових неплоских побудов. Наприклад, для циклогексану такі

непланарні структури подібні до конформації крісла або ванни (човна).

Подальшим розвитком теоретичних уявлень будови циклоалканів була *теорія конформаційного аналізу К. Пітера* (1947 р.), яка обґрунтовувалася термодинамічними розрахунками енергетичного стану молекули. При цьому враховувалися не лише “байєрівські” кутові, але й “пітцерівські” торсійні напруження. Останні виникають унаслідок вимушеного відхилення від найвигідніших загальмованих (анти-) конформацій, що пов’язано із взаємним відштовхуванням або притяганням замісників, їх обертання навкола зв’язку.

Загалом на внутрішню енергію молекули, згідно з теорією конформаційного аналізу, впливають в основному чотири головні чинники:

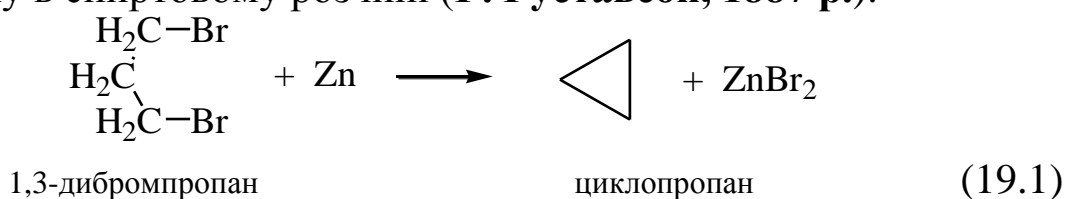
- “байєрівське” напруження (зумовлює зміну валентних кутів);
- “пітцерівське” напруження (зумовлює інверсію (зміну конформації));
- напруження внаслідок проявлення внутрішньомолекулярних вандерваальсівських сил відштовхування зближених у просторі замісників;
- напруження зв’язків (зумовлює зміну між’ядерних віддалей).

Отже, будь-яка молекула намагається набути такої конформації, для якої сума напружень усіх згаданих чинників, або енергія внутрішньомолекулярних взаємодій (енергія напруження), була б мінімальною.

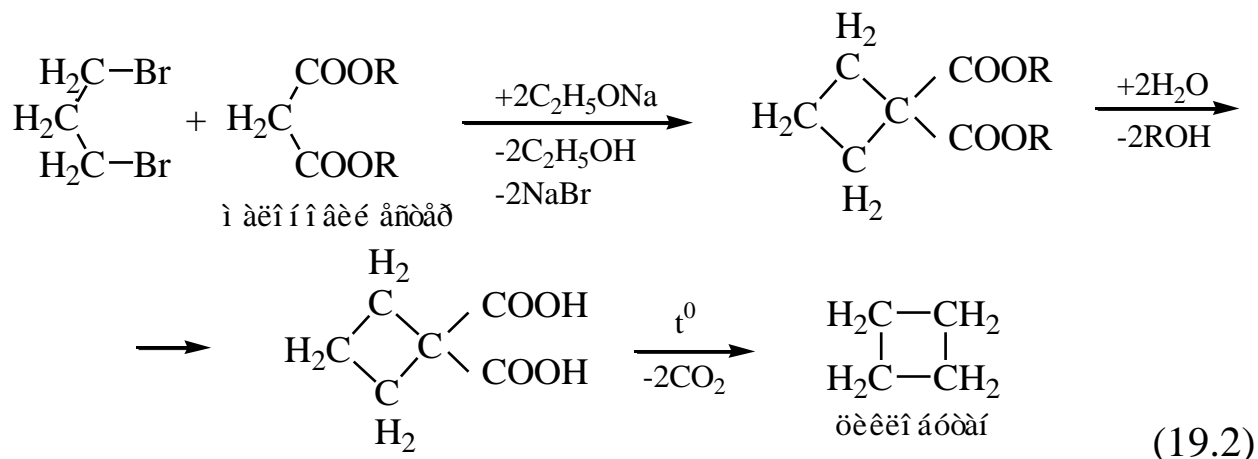
19.1 Циклоалкани

1. Методи одержання. Основним джерелом добування циклоалканів служить нафта (циклопарафінова), з якої їх виділяють за допомогою розгонки. Розглянемо головні лабораторні методи.

Відщеплення галогенів від α,ω -дигалогеналканів металами. цей метод є фактично внутрішньомолекулярною реакцією Вюрца. При дії таких металів, як K, Na, Mg, Zn, на α,ω -дигалогенпохідні утворюються циклоалкани. Найкращий вихід спостерігається для циклопропану й циклобутану в присутності пилеподібного цинку в спиртовому розчині (**Г. Густавсон, 1887 р.**):

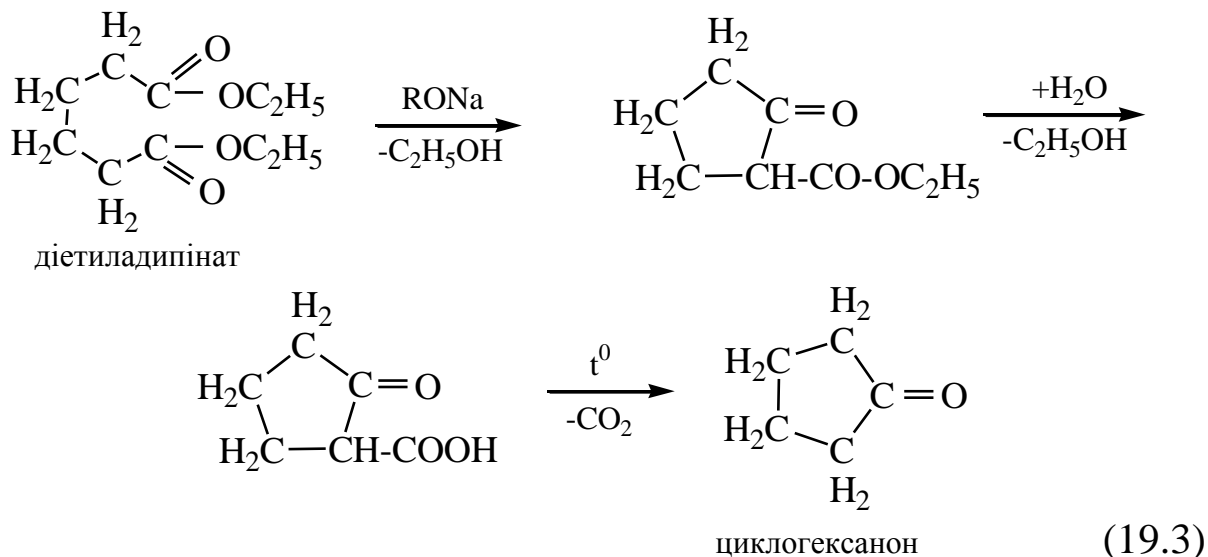


2. Одержання з натріймалонового естеру:

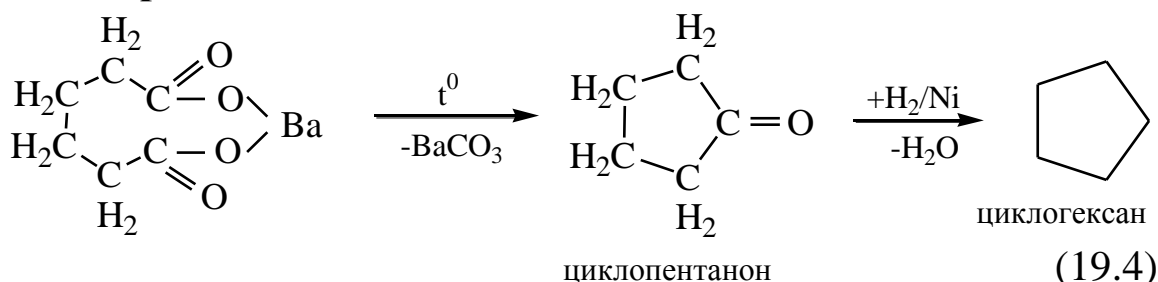


3. Естеровая конденсация за В. Дікманом (1894 р.)

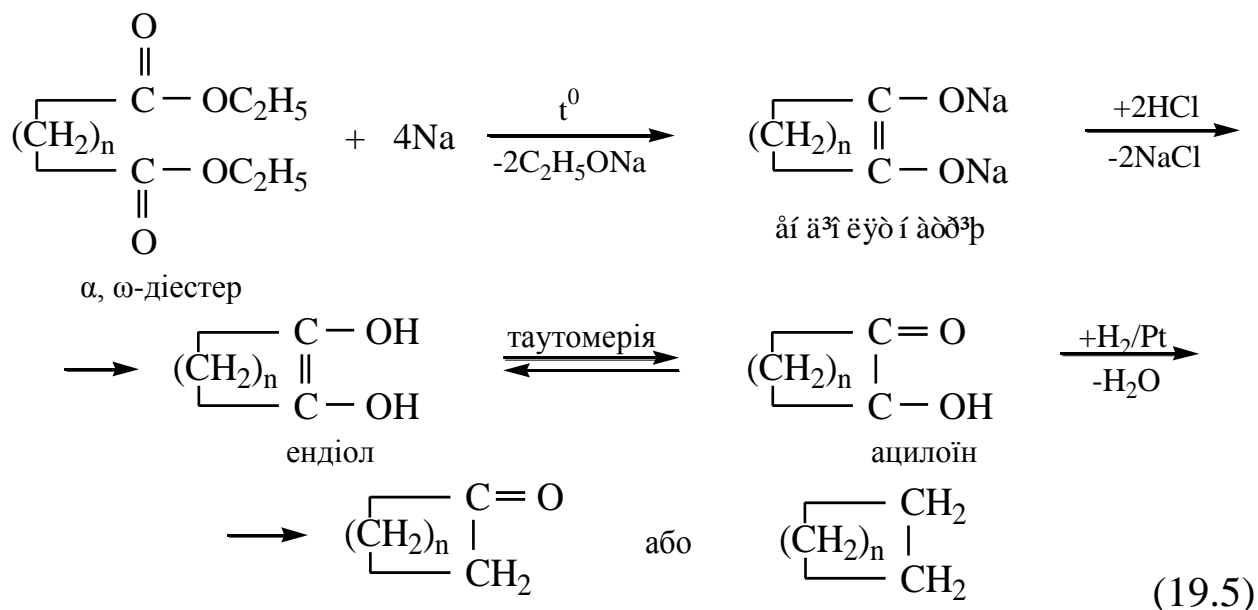
Під час застосування естерів двоосновних кислот отримують циклічні кетони внаслідок внутрішньомолекулярного утворення зв'язку С–С між α-метиловим і карбонільним атомами карбону:



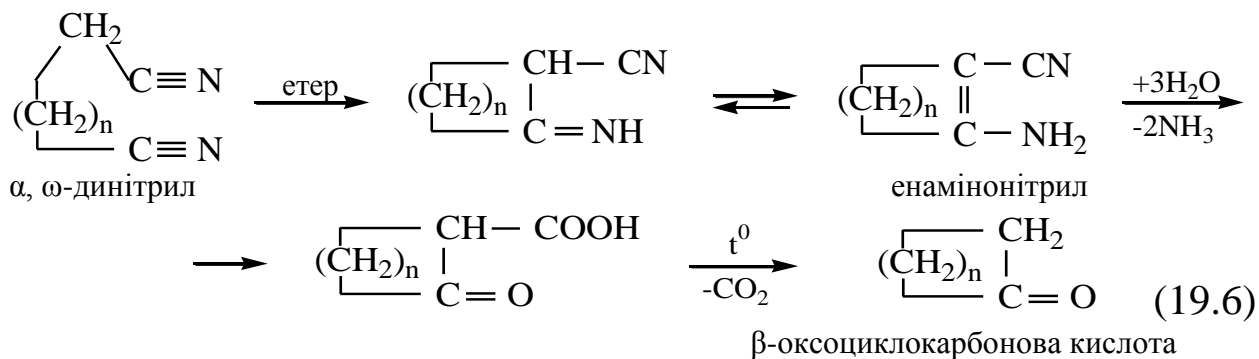
4. Піроліз солей двоосновних кислот.



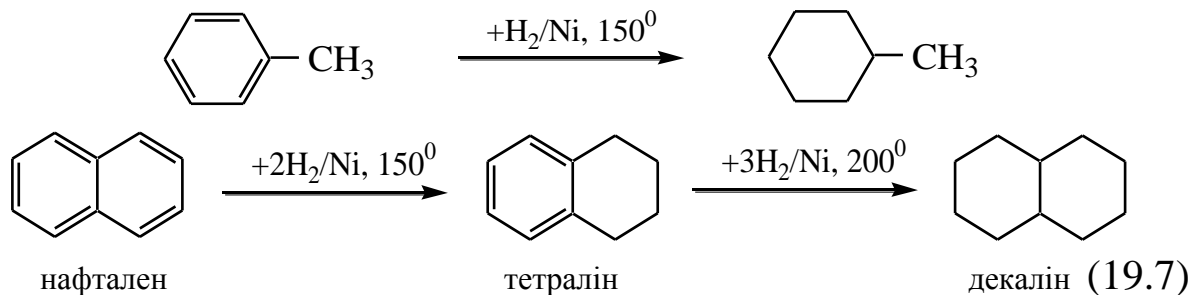
5. Ацилоїнова конденсація естерів α,ω-дикарбонових кислот. Реакція проходить за кип'ятіння в толуені або бензені відповідних α, ω-діестерів з натрієм і полягає у відновлювальній циклізації з утворенням ендіоляту, який після підкислення переходить в α-гідрокисетон (ацилоїн):



6. Конденсація α, ω -динітрилів. Під дією основи спочатку утворюється таутомерний енамінітрил, який у кислому середовищі легко переходить у β -оксоциклокарбонову кислоту:



7. Гідрування ароматичних сполук:



Фізичні та хімічні властивості

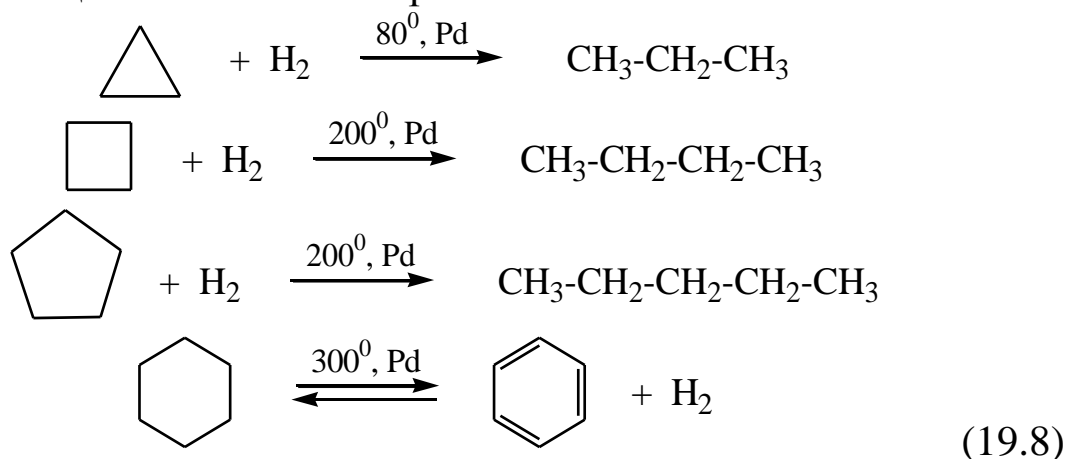
Моноциклоалкани C_3 – C_4 являють собою гази, починаючи із C_5 – рідини. Вони характеризуються дещо вищою температурою кипіння, ніж їх аліфатичні аналоги, мало полярні й практично нерозчинні у воді.

Хімічні властивості циклоalkanів значною мірою залежать від стійкості їх циклів. Так, циклопропан, який має найменш стійкий цикл, здатний до реакцій приєднання з розщепленням циклу й за властивостями нагадує алкен.

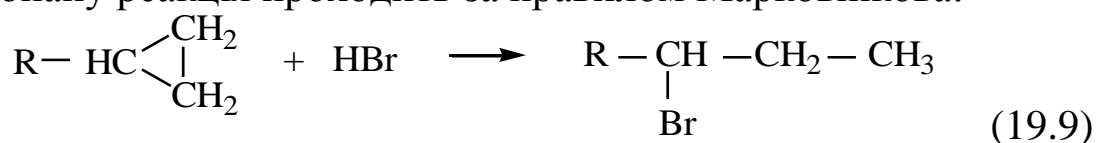
Квантово-механічні розрахунки свідчать, що в молекулі циклопропану реальний кут $C-C-C$ (α) між sp^3 -гібридними орбіталями складає не 60° , а 104° . Унаслідок цього, максимальне перекриття орбіталей відбувається не вздовж між'ядерної осі зв'язку $C-C$, а дещо поза нею (поза сторонами трикутника) з утворенням слабкішого “бананоподібного” зв'язку, який фактично є проміжним між σ - і π -зв'язками.

Найбільшу стійкість проявляють п'яти-, шестичленні та вищі цикли, для яких типові реакції заміщення, подібні до алканів. Вони не розщеплюються на холоді за дії бром, озону тощо.

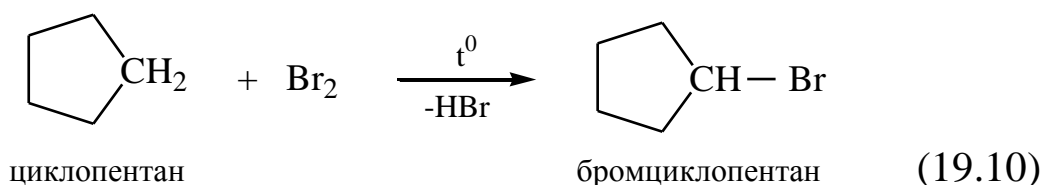
1. Гідрювання циклоalkanів (каталітичний гідрогеноліз). Остання реакція називається зворотним каталізом М. Зелінського:



2. Реакція приєднання. Під час дії галогеноводнів на похідні циклопропану реакція проходить за правилом Марковнікова:



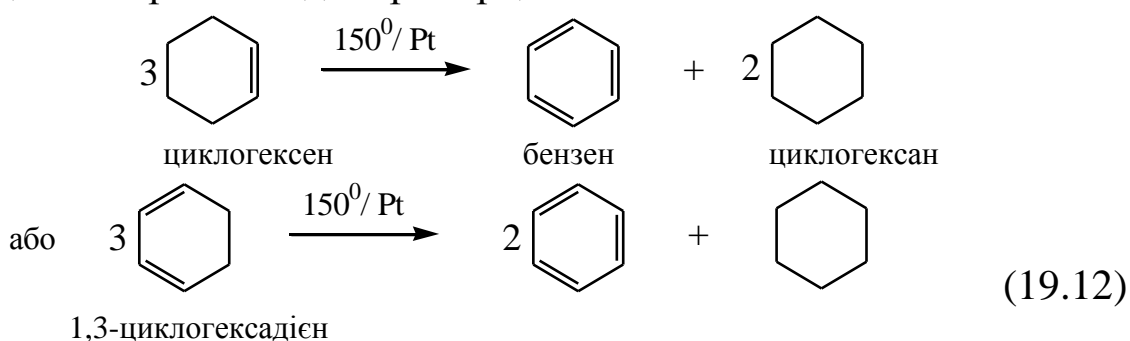
3. Реакція заміщення. У реакції заміщення беруть участь не тільки атоми водню циклу, але й інші замісники за механізмами нуклеофільного заміщення:



4. Окиснення. Наведена схема не враховує всієї різноманітності проміжних реакцій, що супроводжують окиснення циклогексану:

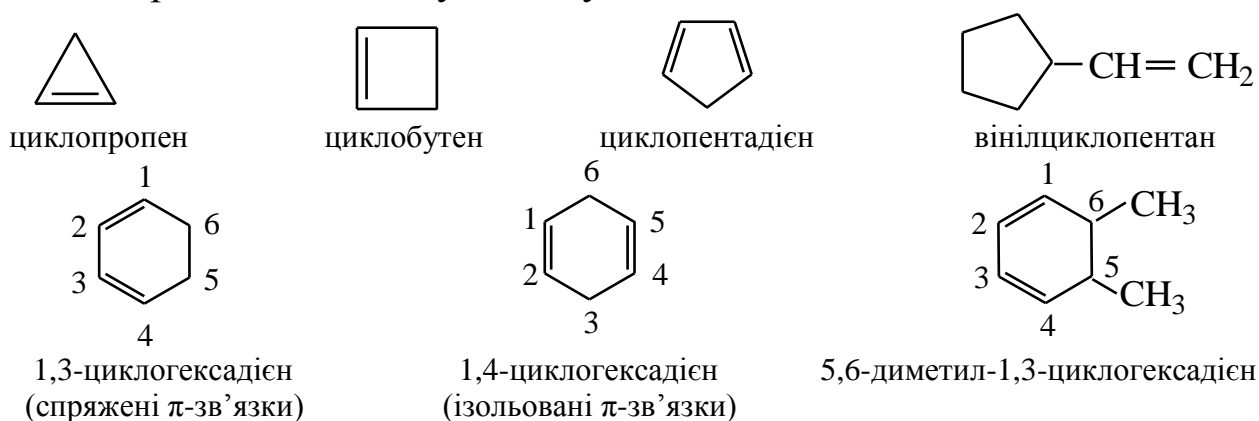


5. Незворотний каталіз Зелінського. Циклоалкани вступають у реакції незворотного диспропорціювання:



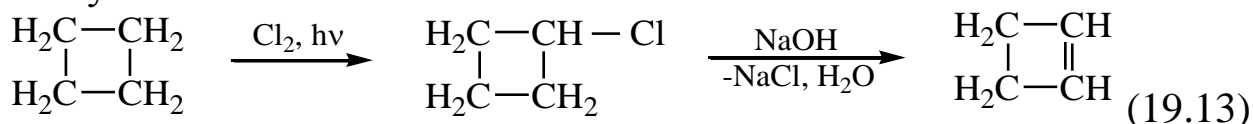
19.2 Ненасичені ациклічні вуглеводні-циклоалкени

Циклічні сполуки, які містять один або більше подвійних (потрійних) зв'язків, називаються *ненасиченими*. Цикли з потрійним зв'язком, починаючи з восьмичленного, як правило, стійкі. Подвійні зв'язки розташовані як у самому

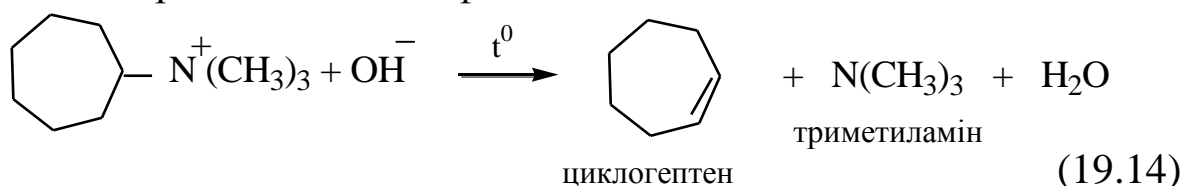


циклі, так і в бічному ланцюзі. Своїми властивостями циклоалкени принципово не відрізняються від аліфатичних ненасичених сполук. Головна відмінність їх полягає в підвищеній здатності ненасичених циклів до процесів ізомеризації під час реакцій.

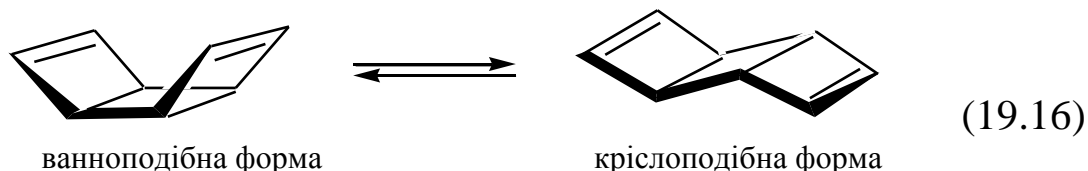
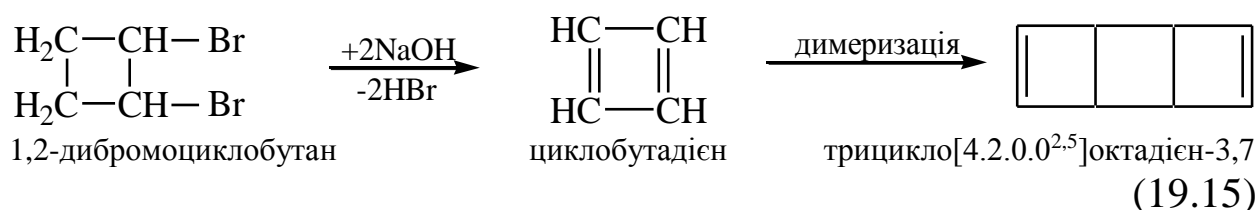
Добувають ненасичені циклічні сполуки за допомогою відомих методів для отримання як π -зв'язку в циклі (дегідратацією відновних спиртів, дегідрогалогенуванням спиртовим лугом, дієновим синтезом тощо), так і самого циклу з ненасичених аліфатичних сполук:



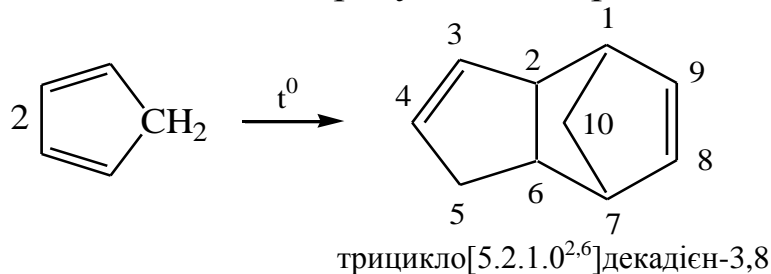
Циклоалкени одержують із гідроксидів четвертинного амонію за реакцією розщеплення Гофмана:



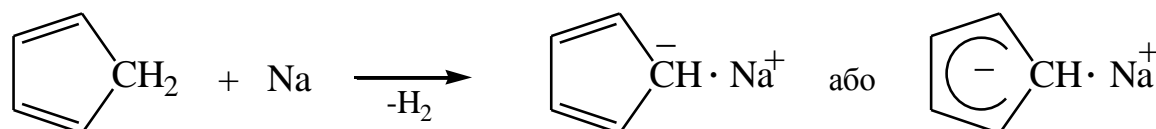
Завдяки високій реакційній здатності, заслуговують на увагу циклодієни. Під час дії спиртового розчину лугу на 1,2-дибромциклобутан утворюється нестійкий циклобутадієн. Такий циклічний дієн швидко димеризується до ненасиченої трициклічної сполуки, що існує у вигляді двох конформерів у формі ванни та крісла.



Циклопентадієн легко димеризується до трициклічної сполуки:

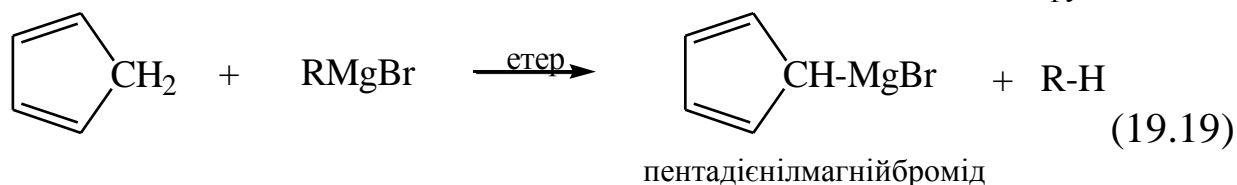
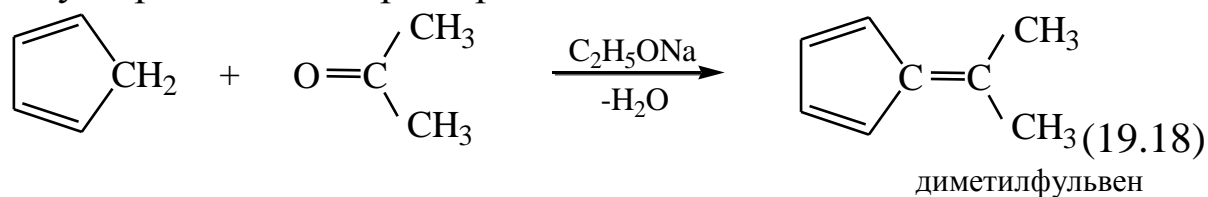


З лужними металами циклопентадієн утворює стабільний циклопентадієнільний аніон:



натрій циклопентадієніл (19.17)

Циклопентадієн вступає в реакції димеризації, дієнового синтезу, конденсації з альдегідами й кетонами з утворенням *фульвенів*, реагує з реактивами Грін'єра тощо:

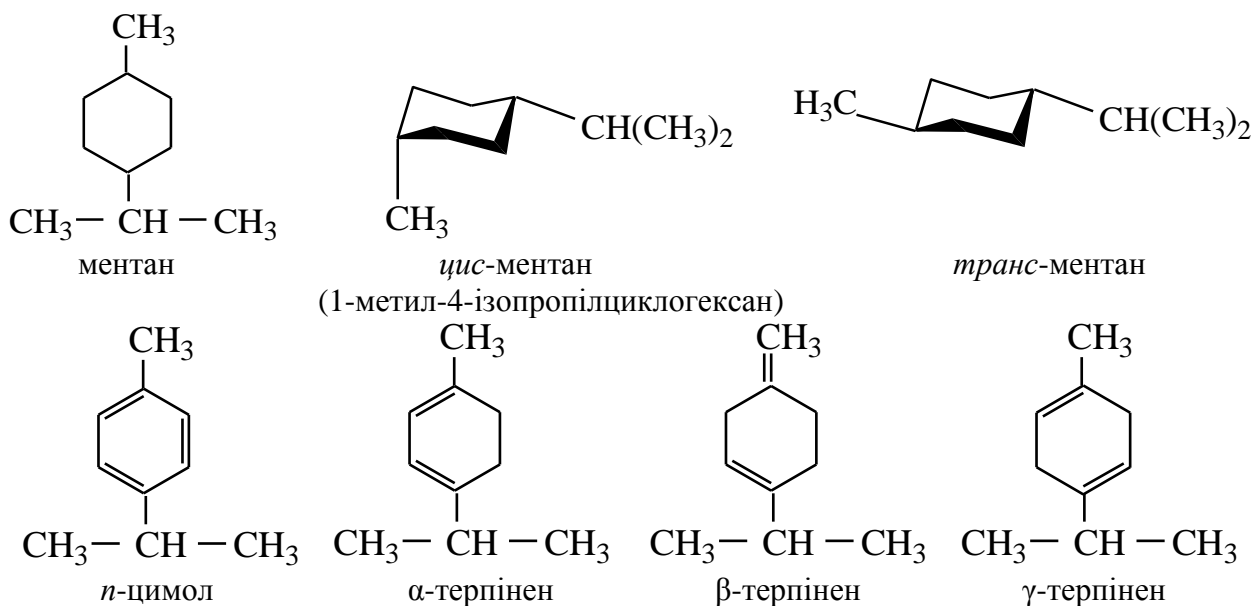


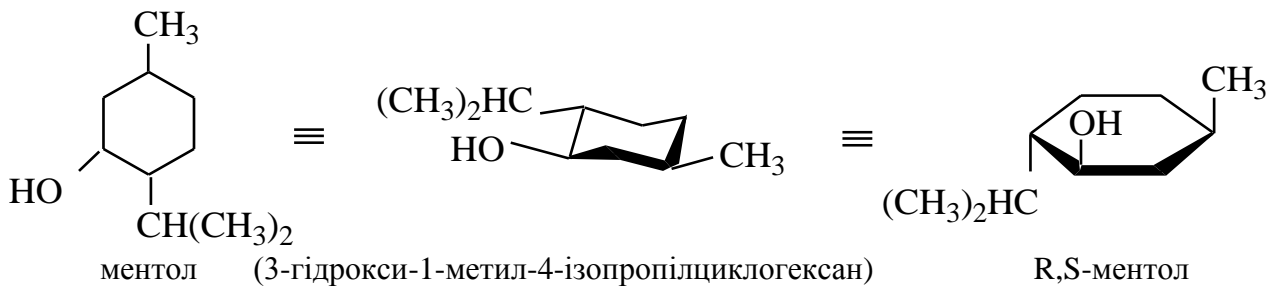
19.3 Терпени

Терпенами називають природні, здебільшого циклічні вуглеводні загальної формули $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, де $n=2-8$, а C_5H_8 являє собою ланку ізопрену, тому їх називають ще ізопреноїдами. Терпени поширені в природі у вигляді різноманітних естерних олій рослинного походження (трояндова, цитринова, м'ятна тощо), смол хвойних дерев. Оксигеновмісні похідні називають *терпеноїдами*.

Терпени ділять на моноциклічні, біциклічні, трициклічні та ін. Синтетичні терпени одержують багатьма методами. Наприклад, лімонен видобувають з ізопрену за допомогою дієнового синтезу.

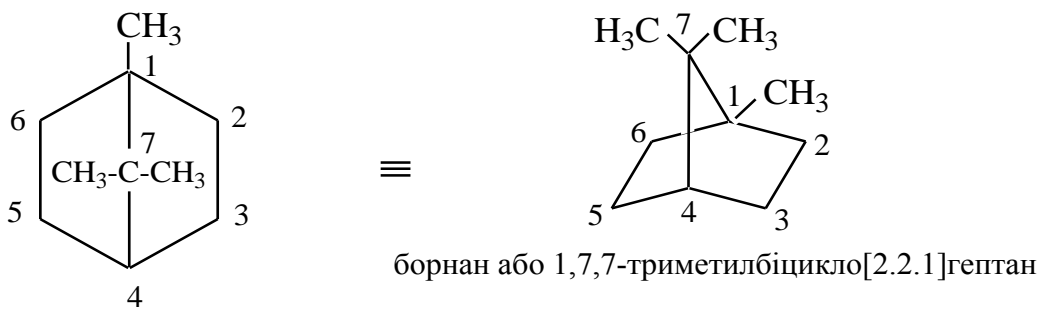
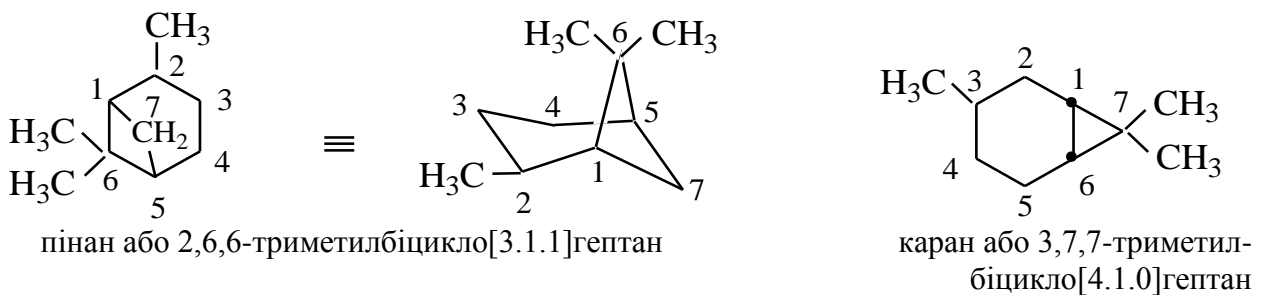
До моноциклічних відносять: ментан, лімонен, терпінени, ментол тощо.



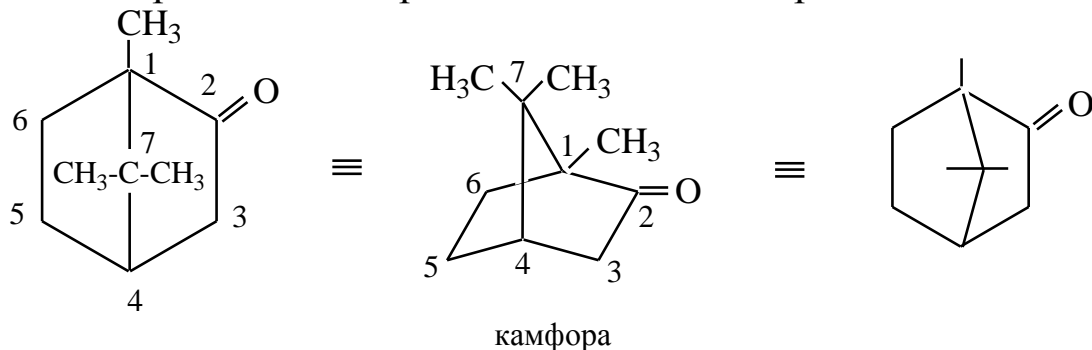


За хімічними властивостями терпени з двома подвійними зв'язками на зразок лімонену, терпіненив нагадують ненасичені сполуки й приєднують галогени, галогеноводні, гідратуються тощо.

Біциклічні місткові терпени поділяються на групи карану, пінану та борнану:

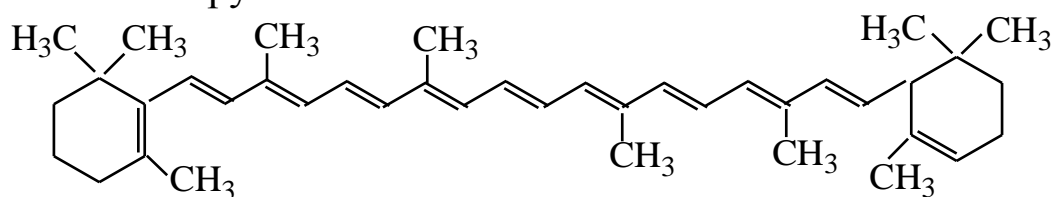


Одна з найважливіших похідних борнану – камфора, яка має широке практичне застосування. Її добувають з ефірної оливи камфорного лавра шляхом перегонки з водяною парою:



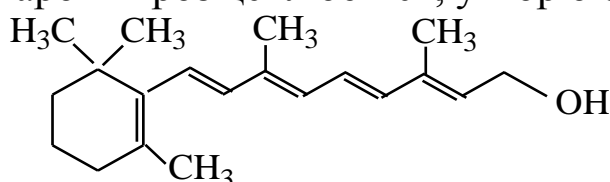
Камфору застосовують як пластифікатор для високомолекулярних сполук у виробництві целулоїду, целюлозної кіноплівки, а також у медицині для збудження серцевої діяльності.

З тетратерпенів заслуговують на увагу такі природні сполуки, як каротини, стероїди(холестерин), деякі вітаміни(А), гормони. Каротин уперше був виділений з моркви у вигляді кристалів червоного кольору.



α-каротин

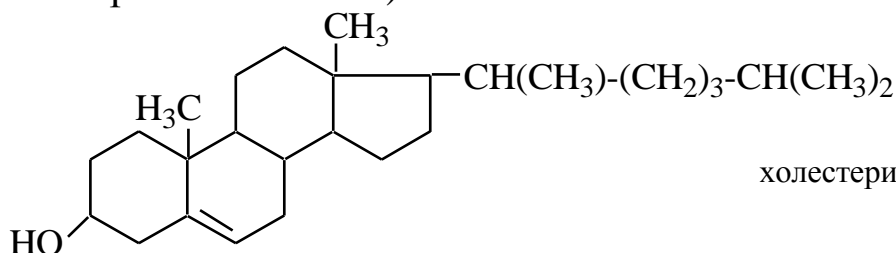
Він міститься не тільки в плодах, але й у коров'ячому молоці та маслі й має велике значення як складова частина їжі: потрапляючи в організм, каротин розщеплюється, утворюючи вітамін А:



вітамін А

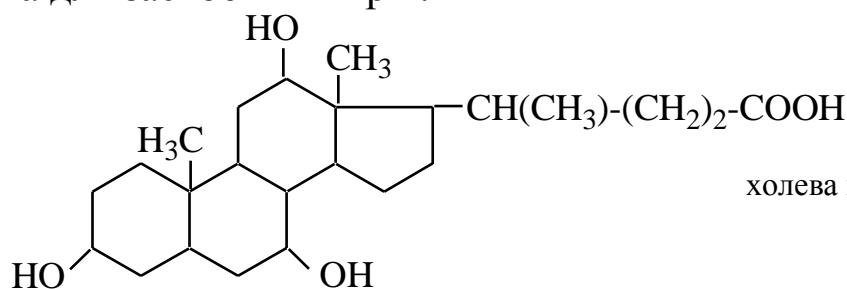
За зовнішнім виглядом вітамін А – кристали жовтого кольору з $T_{\text{топл.}}$ 63–64°C, розчинний у жирах. Міститься в коров'ячому маслі, молоці, жовтку яйця, риб'ячому жирі.

Загальним для будови стероїдів є тетрациклічний скелет циклопентанофенантрону. Ці сполуки діляться на класи: стерини, жовчні кислоти, статеві гормони та ін. Найважливішим зоостерином є холестерин (міститься в молоці, жовтках яєць, нирках, клітинах центральної нервової системи):



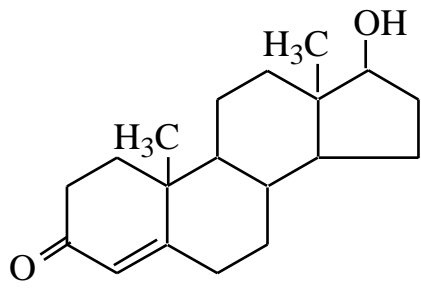
холестерин

Холева кислота знаходиться в жовчі, виробляється печінкою і необхідна для засвоєння жирів.

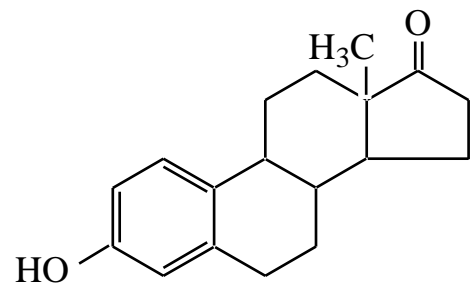


холева кислота

Статеві гормони виробляються залозами внутрішньої секреції людини й тварин і зумовлюють конституцію чоловічого та жіночого організмів:



тестостерон
(чоловічий гормон)



естрон
(жіночий гормон)