

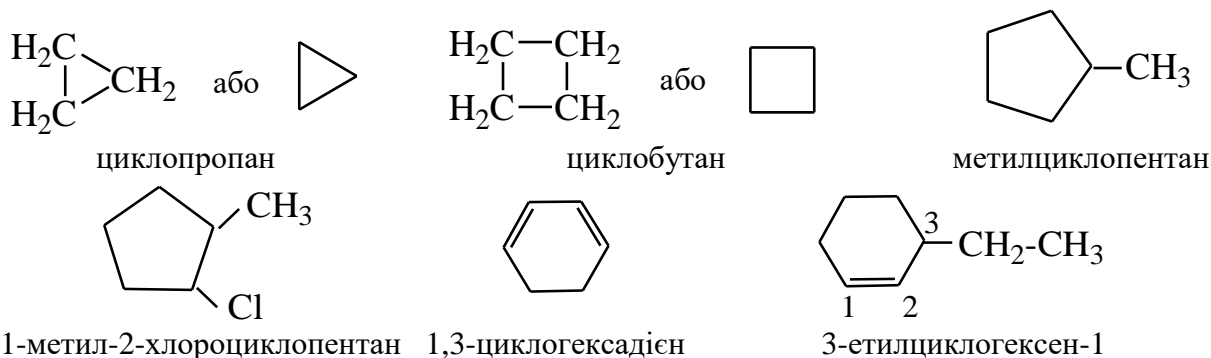
**Курта С.А. Органічна хімія**  
**ЛЕКЦІЯ №14**  
**РОЗДІЛ 19. АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ**

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**

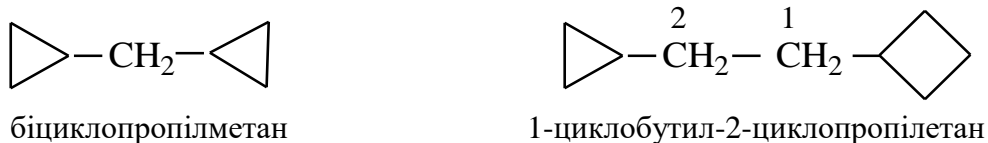
Аліциклічні сполуки поділяються залежно від величини циклів, їх кількості та способу сполучення циклів. Залежно від кількості циклів аліциклічні вуглеводні діляться на моно-, бі- та поліциклічні сполуки.

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):

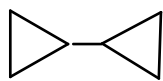


Велику групу циклоалканів складають біциклічні сполуки, які бувають із роз'єднаними циклами, з безпосередньо сполученими одинарними С–С або подвійними С=С зв'язками, спірановими і містковими.

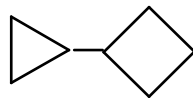
1. У сполуках з *роз'єднаними циклами* між двома циклами існує як мінімум один атом карбону, який не входить до жодного кільця:



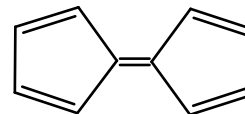
2. У сполуках з *безпосередньо сполученими циклами* останні з'єднані між собою одинарними або подвійними зв'язками. Кожен цикл має власну нумерацію, що починається від місця їх з'єднання:



1,1'-біциклопропіл

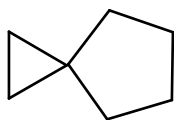


1,1'-циклопропілциклобутан

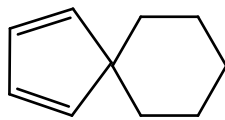


1,1'-біциклопентадієніліден

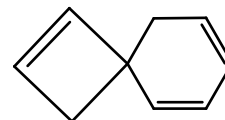
3. *Спіранові* сполуки містять спірановий (вузловий) атом карбону для двох циклів. Їх назва починається з префікса *спіро-*, а далі цифра в квадратних дужках указує на кількість атомів карбону спочатку меншого циклу, а потім після крапки – більшого циклу (вузловий атом у дужках не позначають). Повна 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

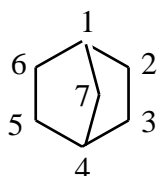


спіро[4.5]дека-1,3-дієн

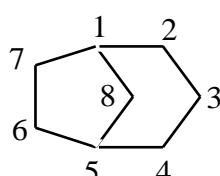


спіро[3.5]нона-1,5,7-трієн

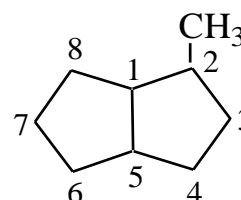
4. *Місткові* сполуки містять два вузлові атоми карбону. Їх назва починається з префікса *біцикло-*. Далі у квадратних дужках позначають цифрами кількість атомів карбону кожного циклу між вузловими атомами, які при цьому не враховуються, від більшого циклу до меншого. За дужками розташовують назву вуглеводню 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)

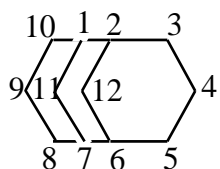


біцикло[3.2.1]октан



2-метилбіцикло-  
[3.3.0]октан

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

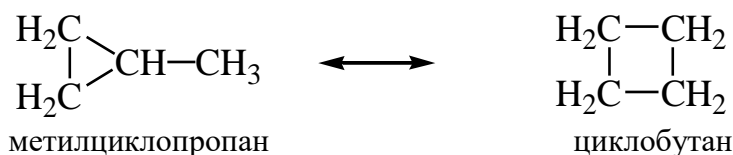


трицикло[5.3.1<sup>2,6</sup>]додекан

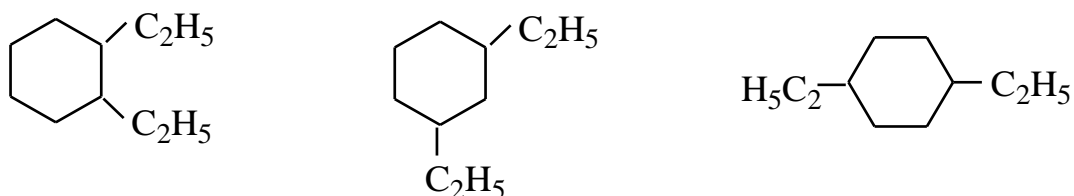
Для аліциклічних сполук характерні всі типи ізомерії.

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

*Ізомерія розміру циклу:*



*Ізомерія положення замісника:*

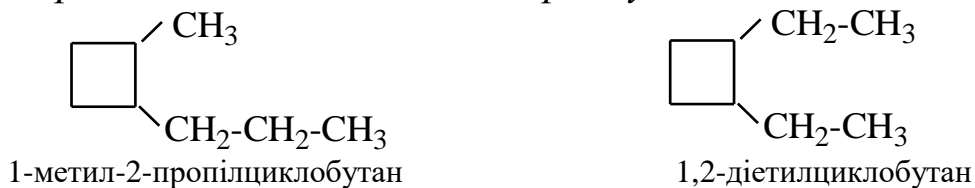


*орто*-1,2-діетилциклогексан    *мета*-1,3-діетилциклогексан    *пара*-1,4-діетилциклогексан

*Ізомерія бічних ланцюгів:*



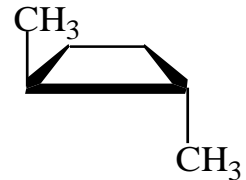
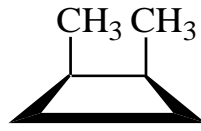
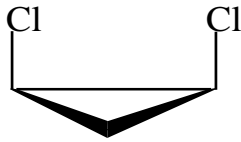
*Ізомерія за кількістю атомів карбону в бічних замісниках:*



*Ізомерія за положенням подвійного зв'язку:*



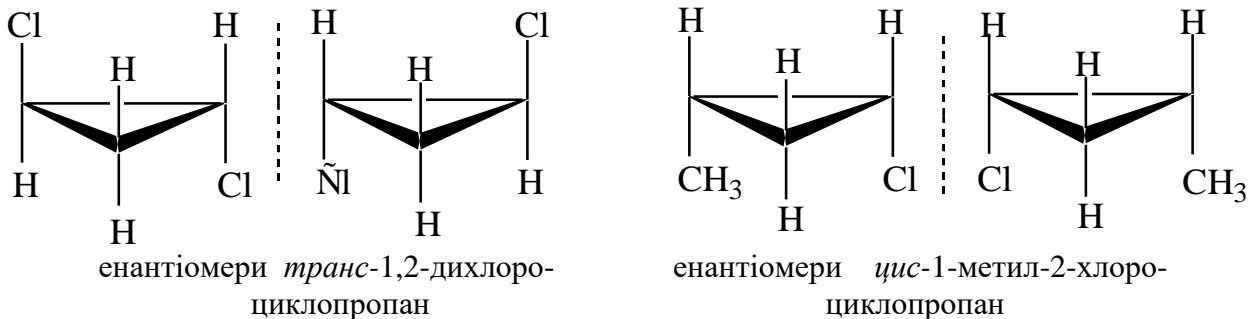
**Геометрична ізомерія** в циклоалканах виникає завдяки жорсткому розташуванню замісників у циклі, унаслідок чого вони не здатні змінювати своє положення відносно площини кільця:



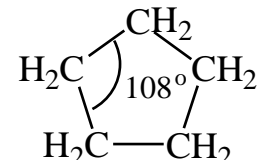
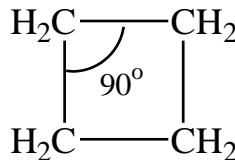
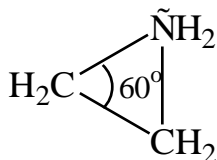
*цис*-1,2-дихлороциклопропан    *цис*-1,2-диметилциклобутан    *транс*-1,2-диметилциклобутан

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, шести-членні 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:

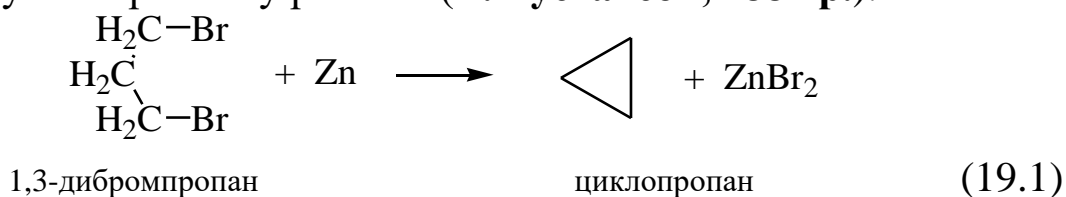
- “байєрівське” напруження (зумовлює зміну валентних кутів);
- “пітцерівське” напруження (зумовлює інверсію (зміну конформації));
- напруження внаслідок проявлення внутрішньомолекулярних вандерваальсівських сил відштовхування зближених у просторі замісників;
- напруження зв’язків (зумовлює зміну між’ядерних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

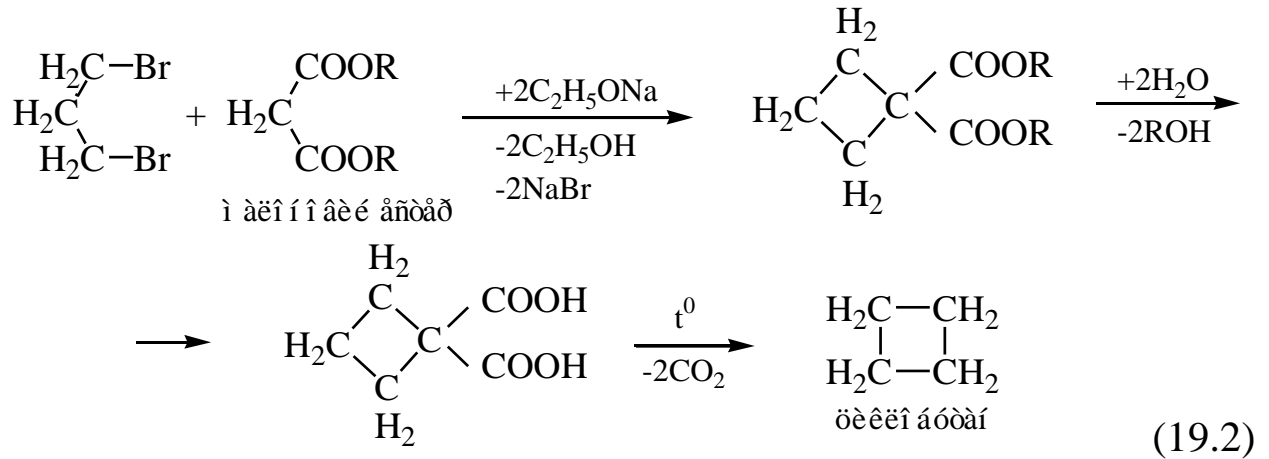
## 19.1 Циклоалкани

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

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

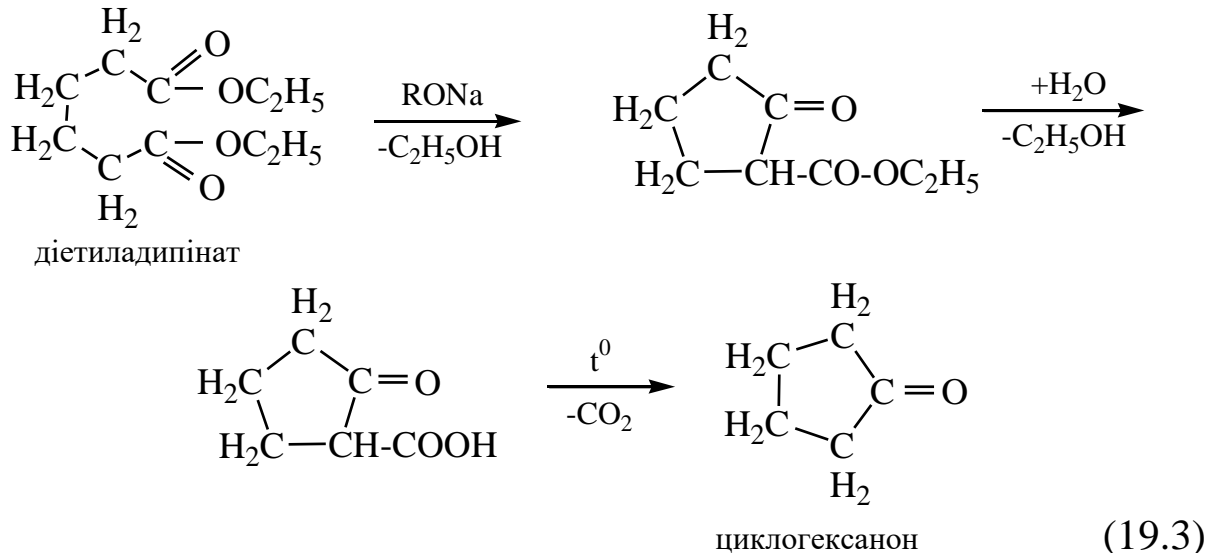


## 2. Одержання з натріймалонового естеру:

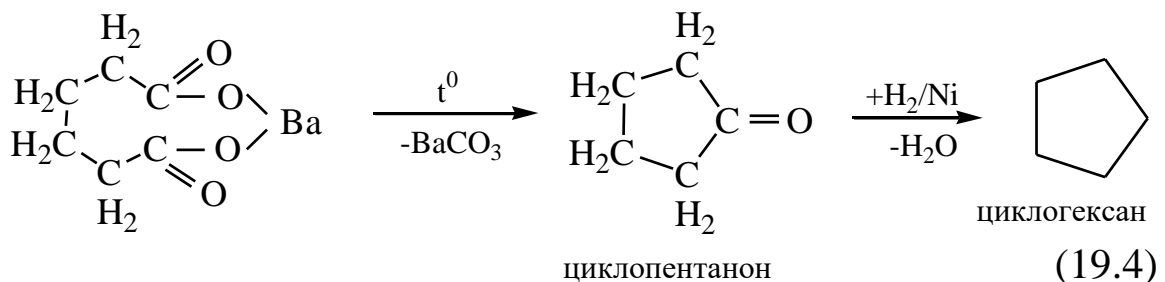


## 3. Естеровая конденсация за В. Дікманом (1894 р.)

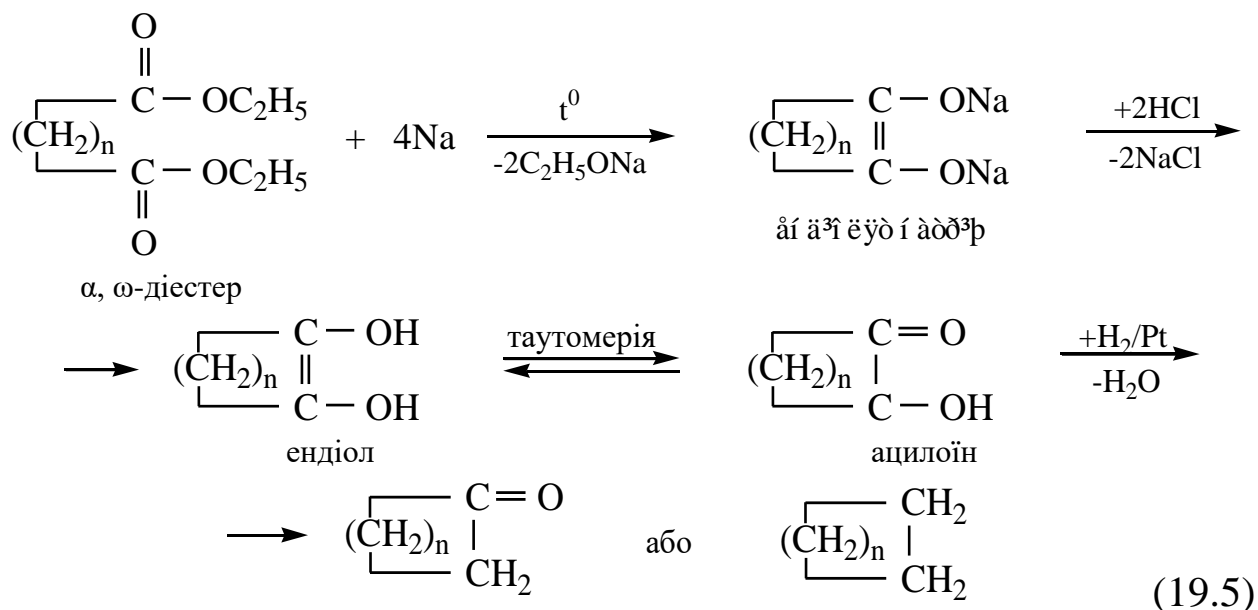
Під час застосування естерів двоосновних кислот отримують циклічні кетони внаслідок внутрішньомолекулярного утворення зв'язку С–С між α-метиловим і карбонільним атомами карбону:



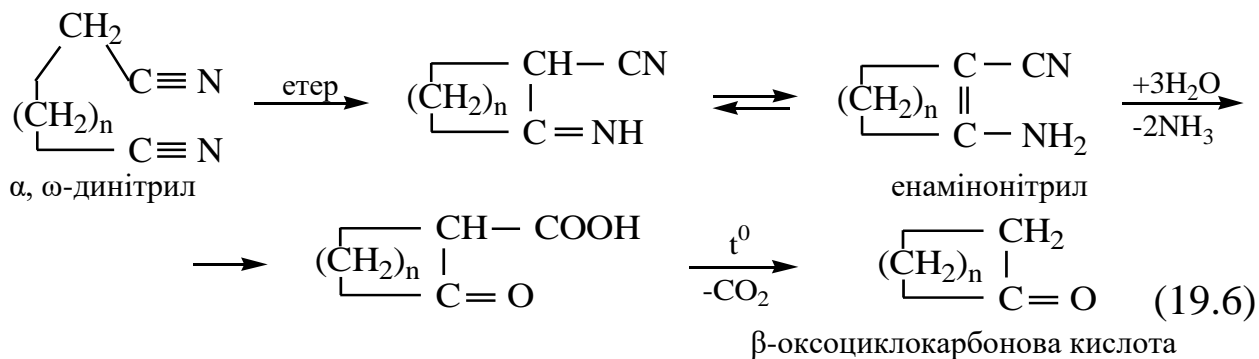
## 4. Піроліз солей двоосновних кислот.



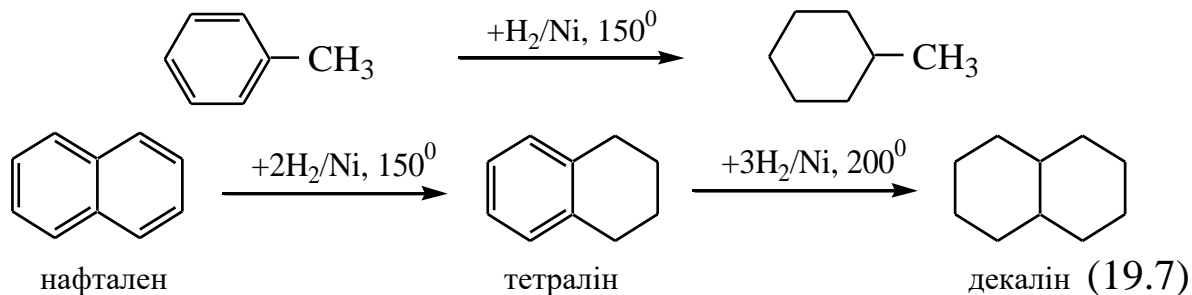
**5. Ацилоїнова конденсація естерів α,ω-дикарбонових кислот.** Реакція проходить за кип'ятіння в толуені або бензені відповідних α, ω-діестерів з натрієм і полягає у відновлювальній циклізації з утворенням ендіоляту, який після підкислення переходить в α-гідрокисетон (ацилоїн):



**6. Конденсація  $\alpha, \omega$ -динітрилів.** Під дією основи спочатку утворюється таутомерний енамінітрил, який у кислому середовищі легко переходить у  $\beta$ -оксоциклокарбонову кислоту:



### 7. Гідрування ароматичних сполук:



## Фізичні та хімічні властивості

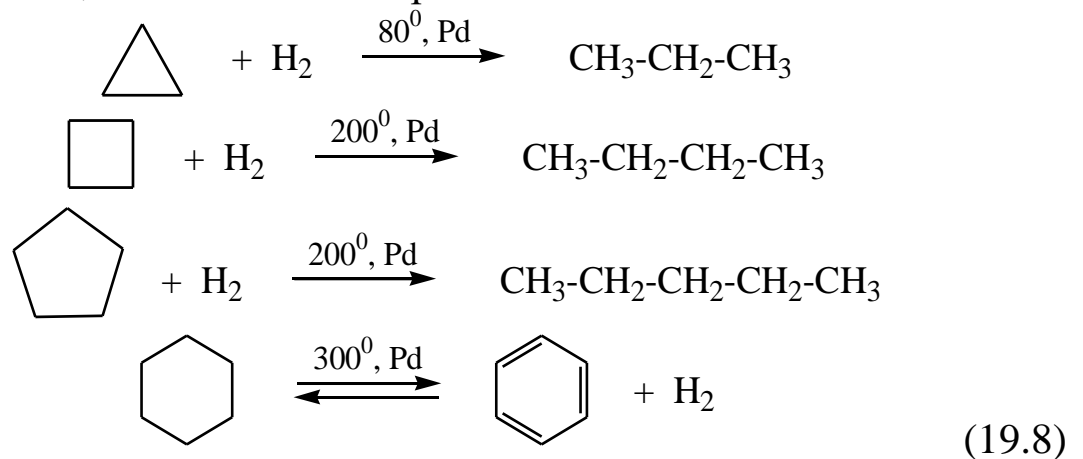
Моноциклоалкани  $C_3-C_4$  являють собою гази, починаючи із  $C_5$  – рідини. Вони характеризуються дещо вищою температурою кипіння, ніж їх аліфатичні аналоги, мало полярні й практично нерозчинні у воді.

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.

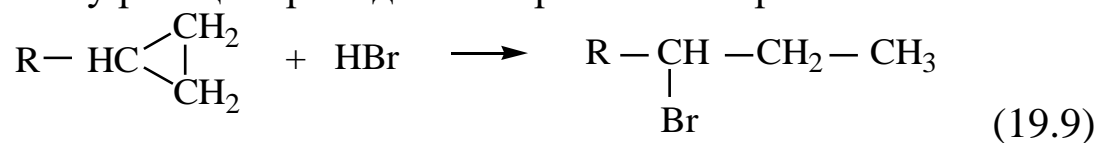
Квантово-механічні розрахунки свідчать, що в молекулі циклопропану реальний кут  $C-C-C$  ( $\alpha$ ) між  $sp^3$ -гібридними орбіталями складає не  $60^\circ$ , а  $104^\circ$ . Унаслідок цього, максимальне перекриття орбіталей відбувається не вздовж між'ядерної осі зв'язку  $C-C$ , а дещо поза нею (поза сторонами трикутника) з утворенням слабкішого "бананоподібного" зв'язку, який фактично є проміжним між  $\sigma$ - і  $\pi$ -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:

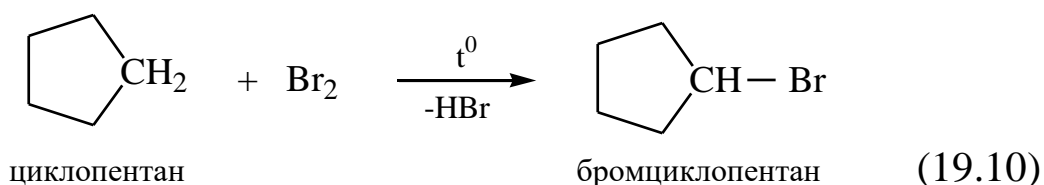


**2. Реакція приєднання.** Під час дії галогеноводнів на похідні циклопропану реакція проходить за правилом Марковнікова:



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

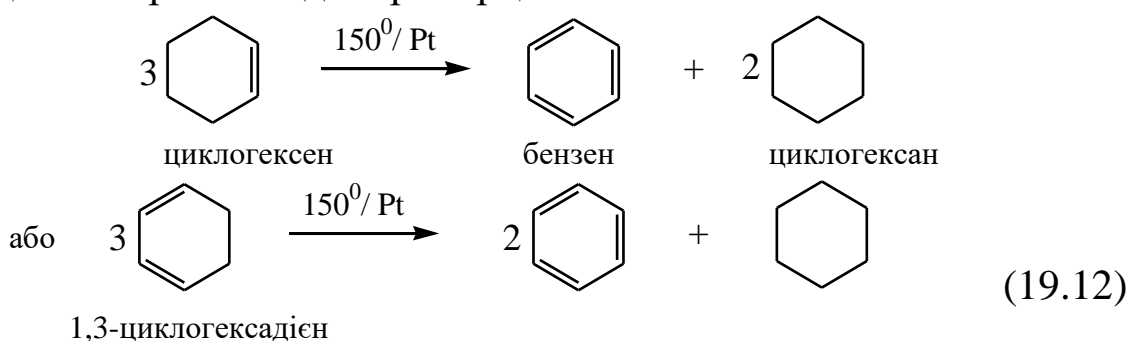




**4. Окиснення.** Наведена схема не враховує всієї різноманітності проміжних реакцій, що супроводжують окиснення циклогексану:

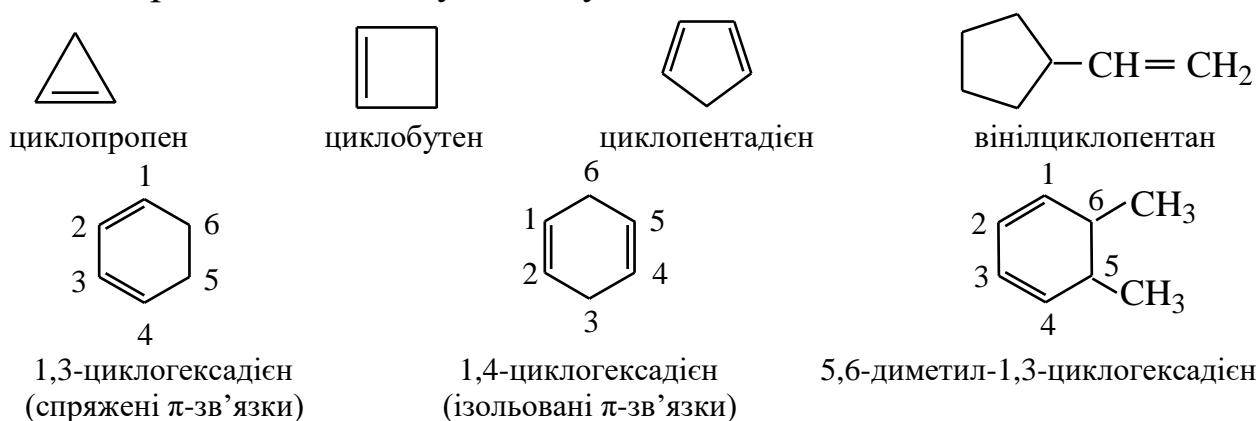


**5. Незворотний каталіз Зелінського.** Циклоалкани вступають у реакції незворотного диспропорціювання:



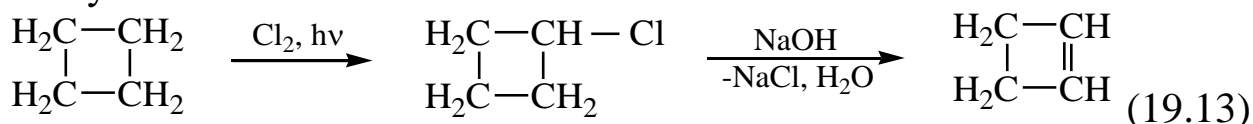
## 19.2 Ненасичені ациклічні вуглеводні-циклоалкени

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

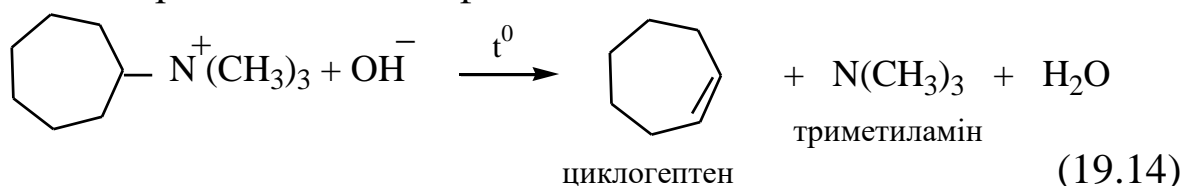


циклі, так і в бічному ланцюзі. Своїми властивостями циклоалкени принципово не відрізняються від аліфатичних ненасичених сполук. Головна відмінність їх полягає в підвищеній здатності ненасичених циклів до процесів ізомеризації під час реакцій.

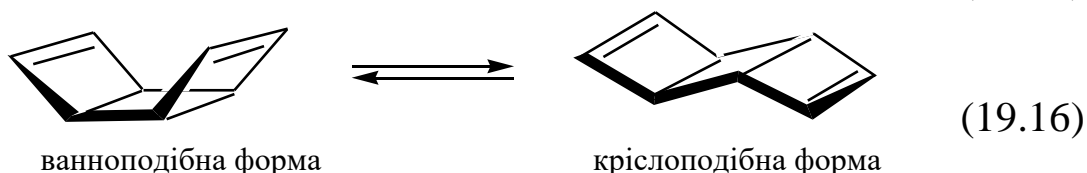
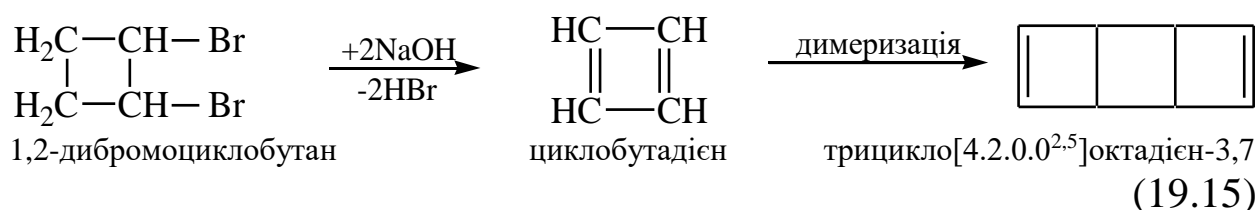
Добувають ненасичені циклічні сполуки за допомогою відомих методів для отримання як  $\pi$ -зв'язку в циклі (дегідратацією відновних спиртів, дегідрогалогенуванням спиртовим лугом, дієновим синтезом тощо), так і самого циклу з ненасичених аліфатичних сполук:



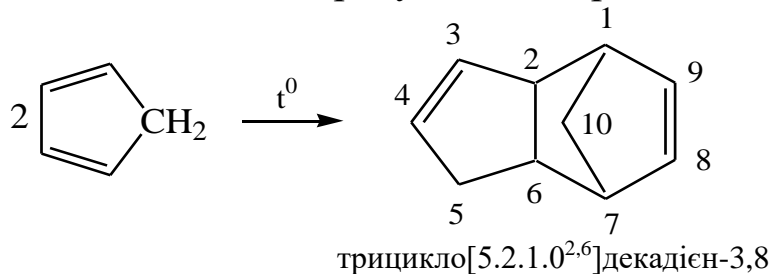
Циклоалкени одержують із гідроксидів четвертинного амонію за реакцією розщеплення Гофмана:



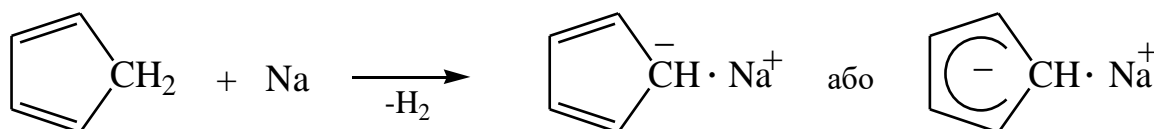
Завдяки високій реакційній здатності, заслуговують на увагу циклодієни. Під час дії спиртового розчину лугу на 1,2-дибромциклобутан утворюється нестійкий циклобутадієн. Такий циклічний дієн швидко димеризується до ненасиченої трициклічної сполуки, що існує у вигляді двох конформерів у формі ванни та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



Циклопентадієн легко димеризується до трициклічної сполуки:

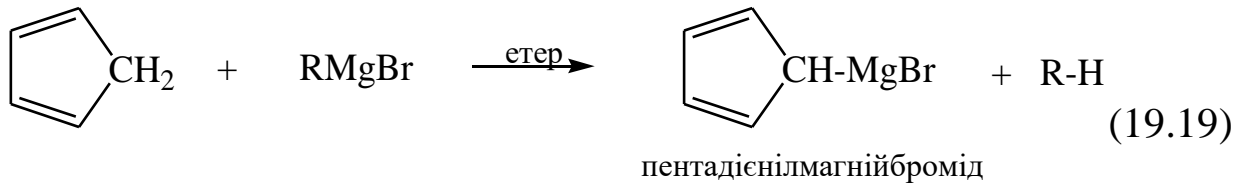
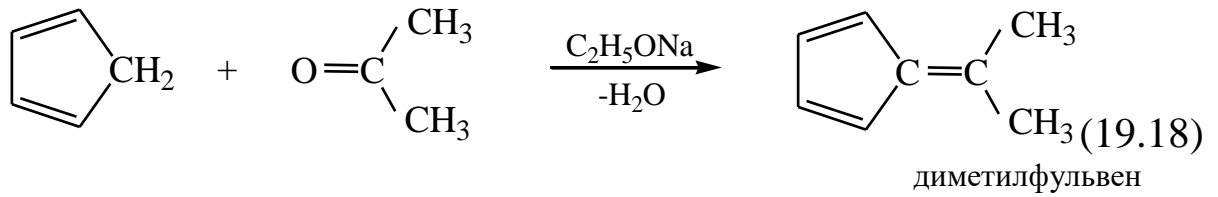


З лужними металами циклопентадієн утворює стабільний циклопентадієнільний аніон:



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:

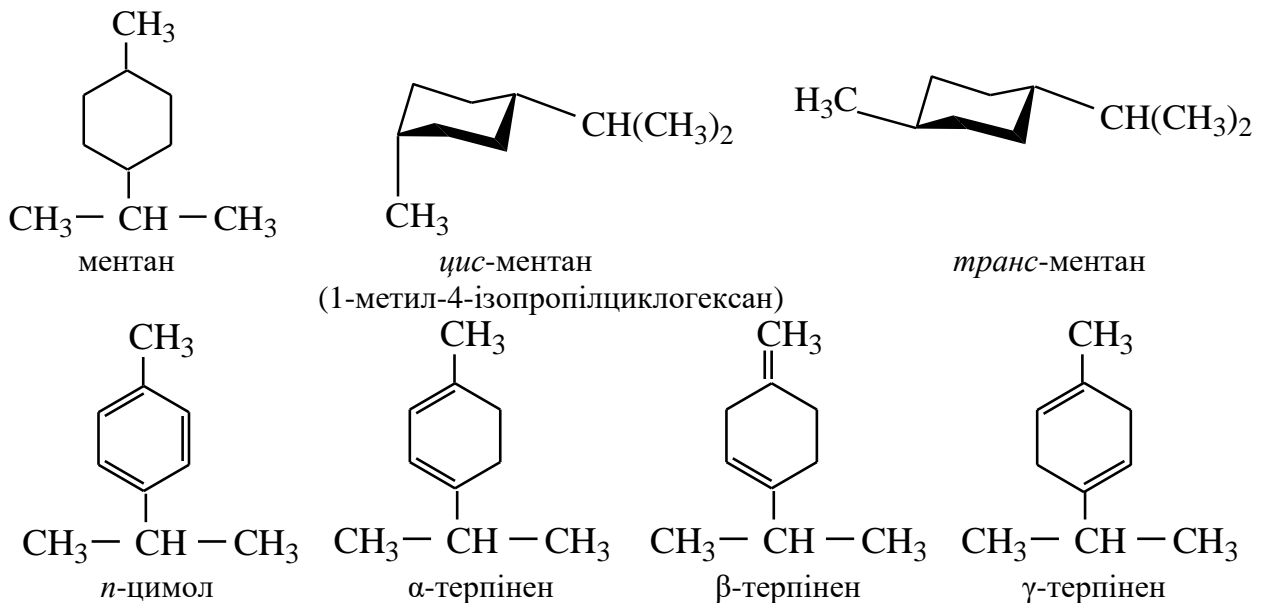


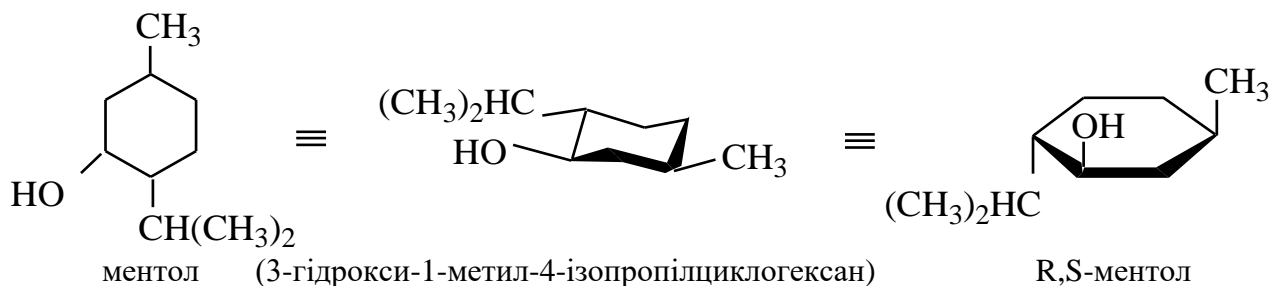
### 19.3 Терпени

*Терпенами* називають природні, здебільшого циклічні вуглеводні загальної формули  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ , де  $n=2-8$ , а  $\text{C}_5\text{H}_8$  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.

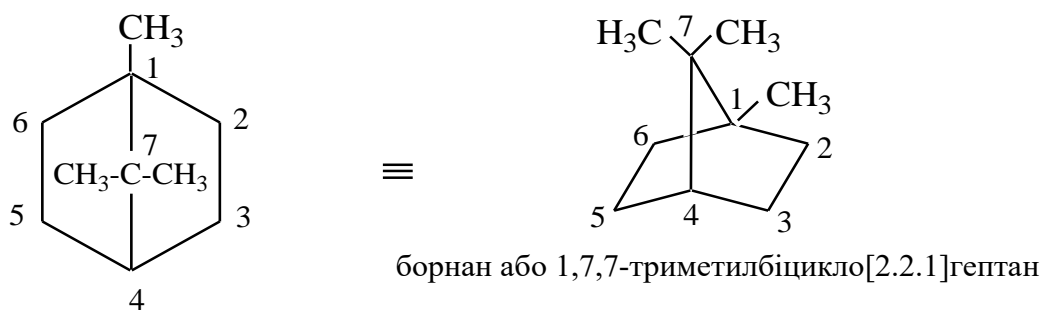
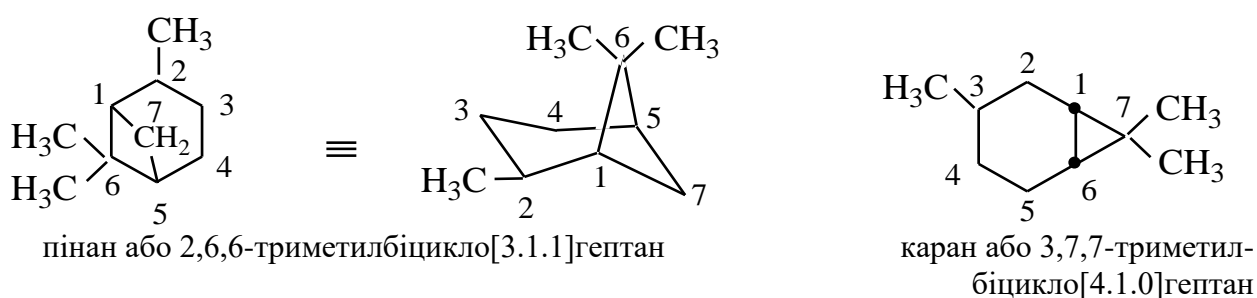
До моноциклічних відносять: ментан, лімонен, терпінени, ментол тощо.



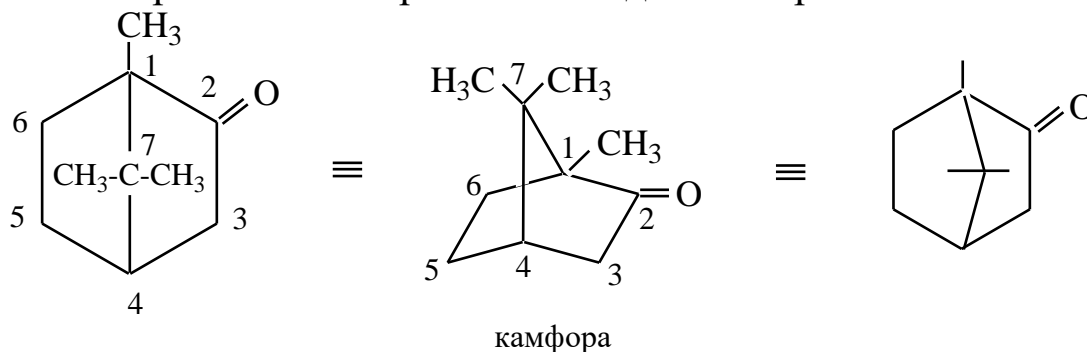


За хімічними властивостями терпени з двома подвійними зв'язками на зразок лімонену, терпіненив нагадують ненасичені сполуки й приєднують галогени, галогеноводні, гідратуються тощо.

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

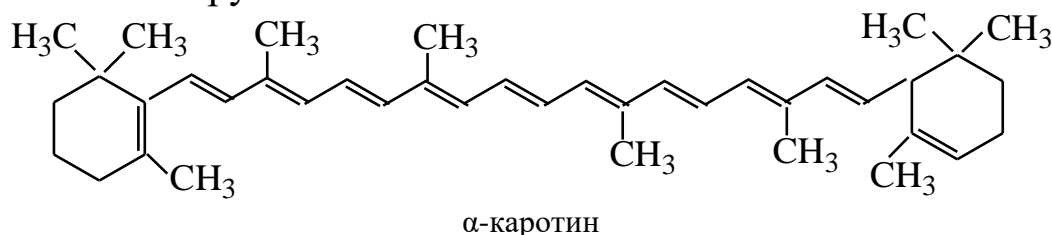


Одна з найважливіших похідних борнану – камфора, яка має широке практичне застосування. Її добувають з ефірної оливи камфорного лавра шляхом перегонки з водяною парою:

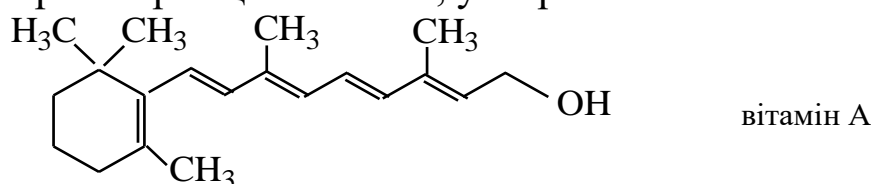


Камфору застосовують як пластифікатор для високомолекулярних сполук у виробництві целулоїду, целюлозної кіноплівки, а також у медицині для збудження серцевої діяльності.

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.

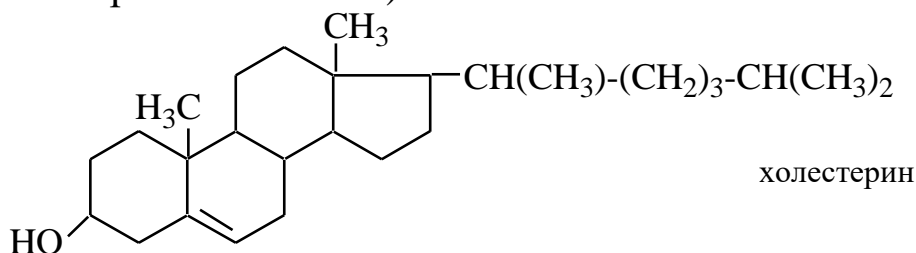


Він міститься не тільки в плодах, але й у коров'ячому молоці та маслі й має велике значення як складова частина їжі: потрапляючи в організм, каротин розщеплюється, утворюючи вітамін А:

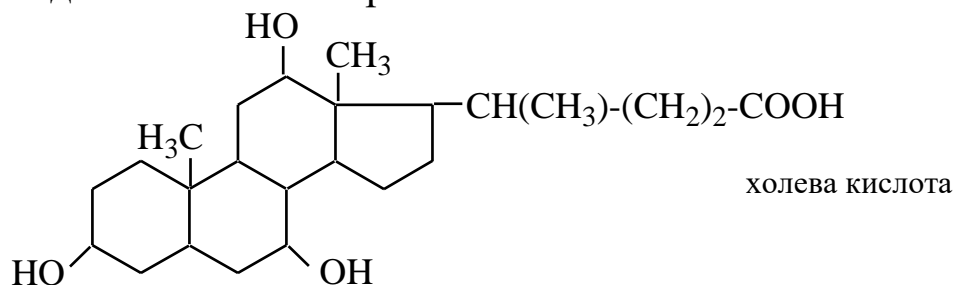


За зовнішнім виглядом вітамін А – кристали жовтого кольору з  $T_{\text{топл.}}$  63–64°C, розчинний у жирах. Міститься в коров'ячому маслі, молоці, жовтку яйця, риб'ячому жирі.

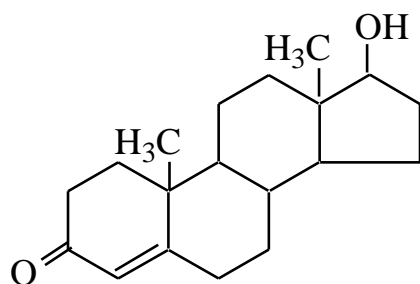
Загальним для будови стероїдів є тетрациклічний скелет циклопентанофенантрону. Ці сполуки діляться на класи: стерини, жовчні кислоти, статеві гормони та ін. Найважливішим зоостерином є холестерин (міститься в молоці, жовтках яєць, нирках, клітинах центральної нервової системи):



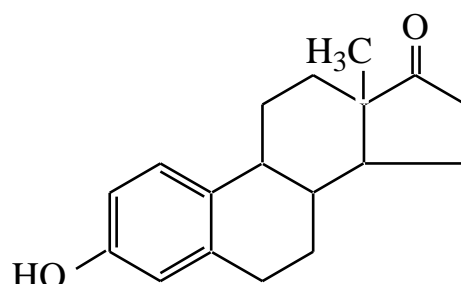
Холева кислота знаходиться в жовчі, виробляється печінкою і необхідна для засвоєння жирів.



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



тестостерон  
(чоловічий гормон)



естрон  
(жіночий гормон)

### Теоретичні й практичні завдання для самоконтролю

1. Циклопарафіни, технічні властивості, використання, синтези на основі парафінів.
2. Способи одержання нижчих і вищих циклопарафінів із газу й нафтопродуктів.
3. Смолисто-асфальтові сполуки нафти та аліцикли.
4. Хімічні властивості нафтоєвих, циклічних вуглеводнів нафти.
5. У чому суть і практичне значення процесу крекінгу? Які хімічні реакції характеризують його при синтезі циклоалканів?
6. Циклізація нафтопродуктів шляхом піролізу термічного й каталітичного крекінгу та реформінгу.
7. Назвіть геометричну форму та вкажіть значення валентного кута для чотирьох еквівалентних  $sp^3$ -орбіталей в аліциклах.
8. Які орбіталі беруть участь в утворенні  $\sigma$ -зв'язків у молекулах таких сполук: водню, гідроген хлориду, амоніаку, хлору, пропану?
9. Покажіть структури молекул циклопропану, циклобутану за допомогою октетних формул і вкажіть характер зв'язку.

### СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.

8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського