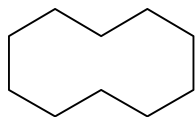


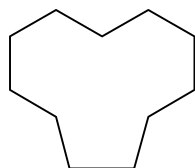
Циклические углеводороды (цикланы)

1. Моноциклические углеводороды:

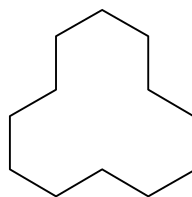
- малые циклы (C₃, C₄);
- обычные циклы (C₅-C₇);
- средние циклы (C₈-C₁₁);
- макроциклы (C₁₂ и больше)



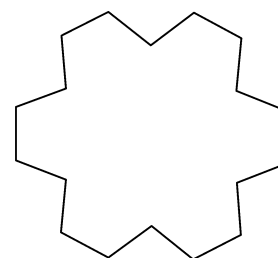
C₁₀



C₁₁

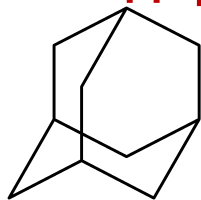


C₁₂

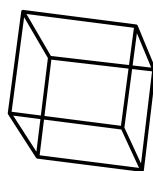


C₁₄

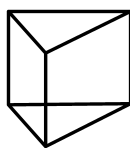
2. Полициклические мостиковые углеводороды



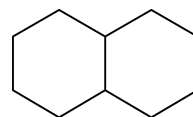
Адамантан



Кубан

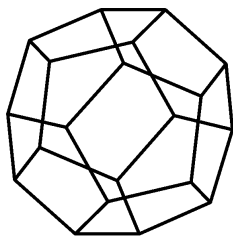
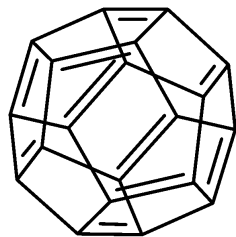


Призман

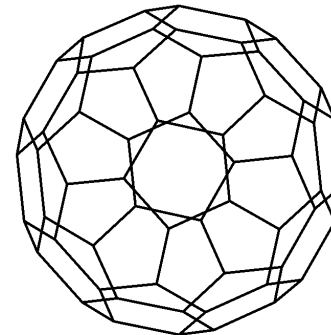
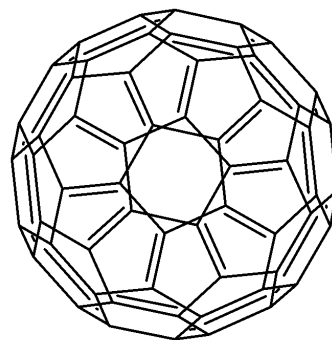


Пергидронафталин

Конденсированные системы –
два цикла имеют одну общую связь (два общих атома)

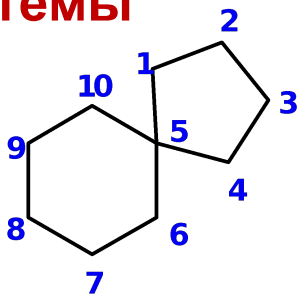


[5]фуллерен-
 C_{20}



[5,6]фуллерен-
 C_{60}

3. Spirocyclические системы



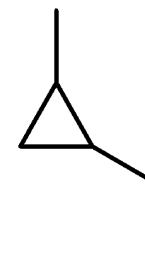
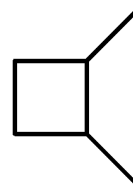
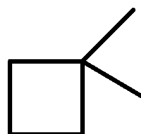
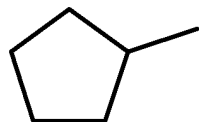
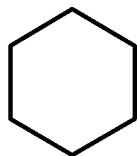
Спиро[4,5]декан

Изомерия

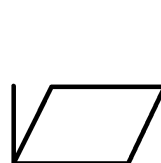
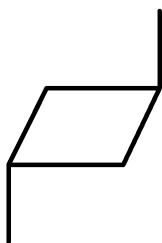
- Структурная

- а) размер цикла

- б) для дизамещенных цикланов - положение заместителей



- стереоизомерия

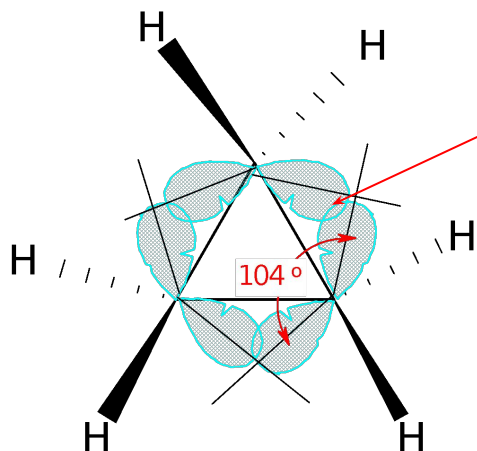
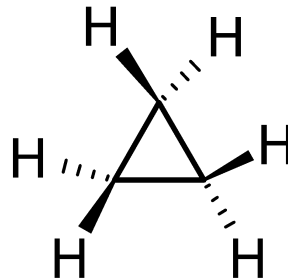


Транс-1,3-диметилциклобутан

Цис-1,3-диметилциклобутан

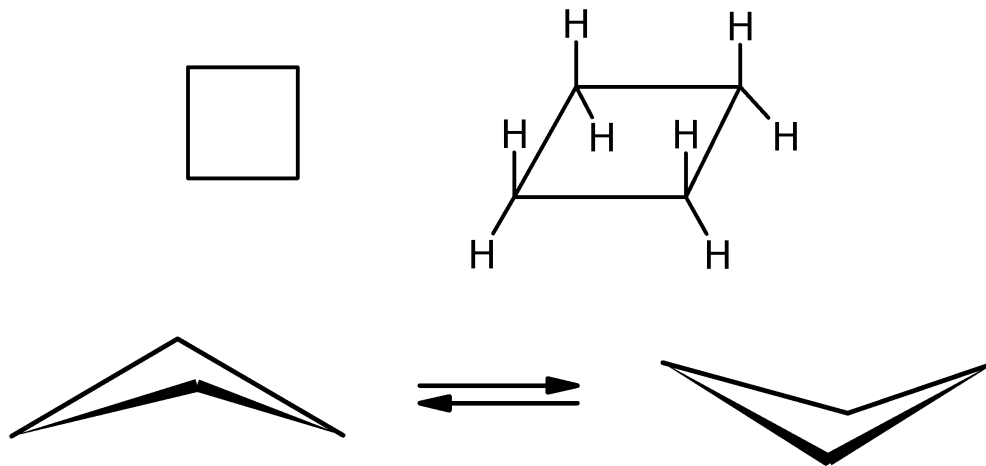
Устойчивость циклов. Конформационное строение

Циклопропан



«банановая» связь

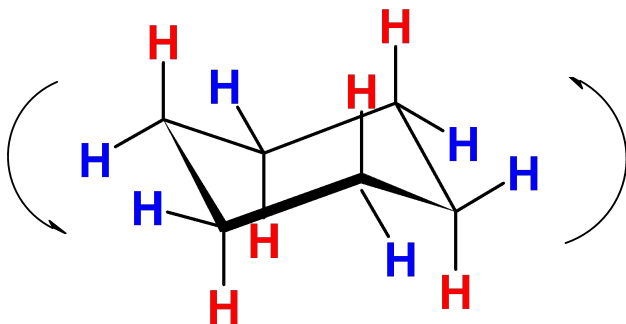
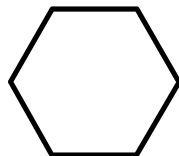
Циклобутан



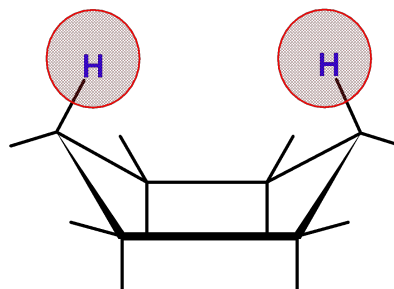
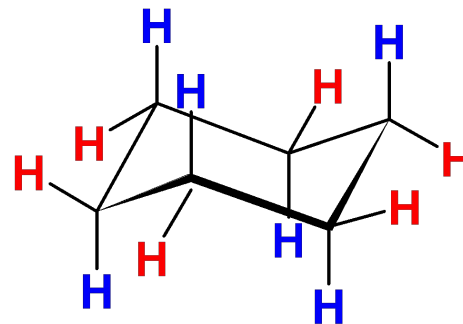
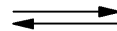
Циклопентан



Циклогексан



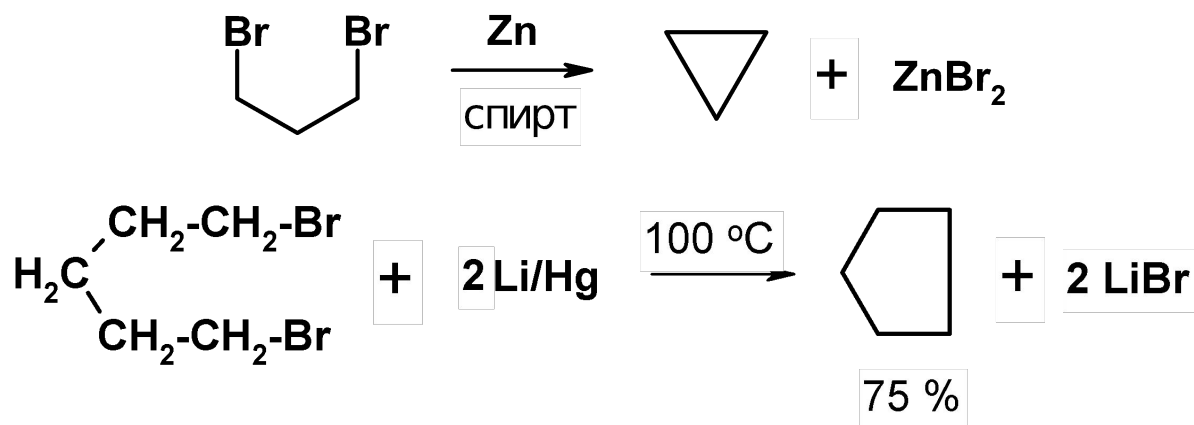
конформация
«кресло»



конформация
«ванна»

Способы получения

1. *Из углеводородов нефти* — циклопентан, циклогексан и их гомологи
2. *Каталитическое гидрирование* ароматических углеводородов
3. *Дегалогенирование дигалогеналканов*

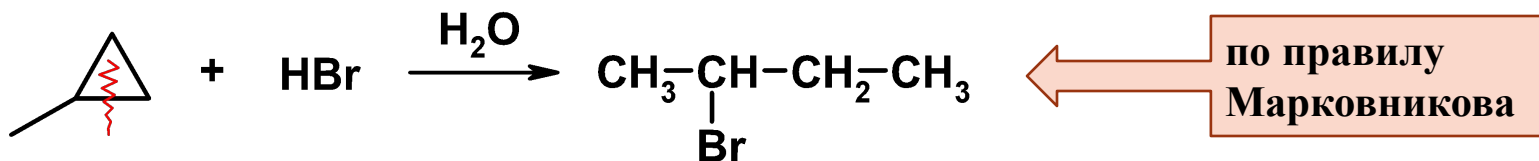
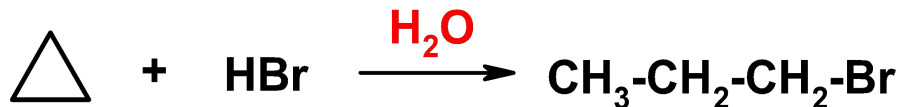


4. *Из функциональных производных циклических углеводородов*

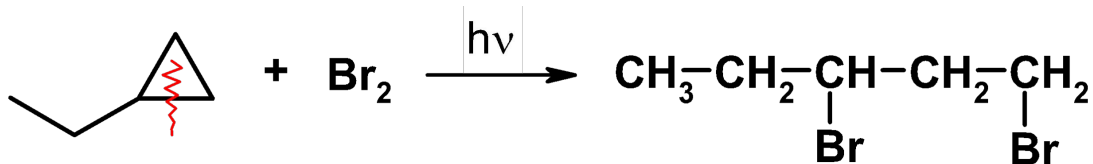
Химические свойства цикланов

Реакции малых циклов

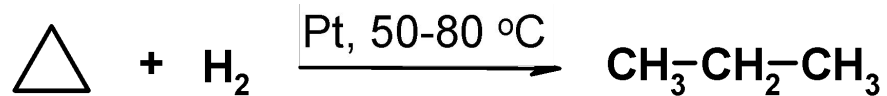
1. Гидрогалогенирование (+ HHal)



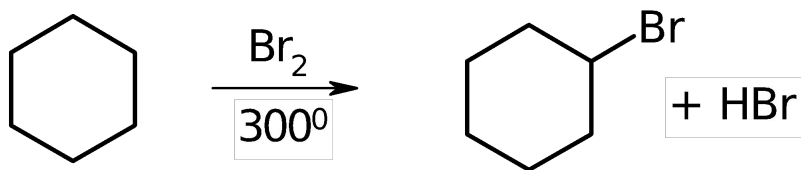
2. Галогенирование (Br₂, Cl₂)



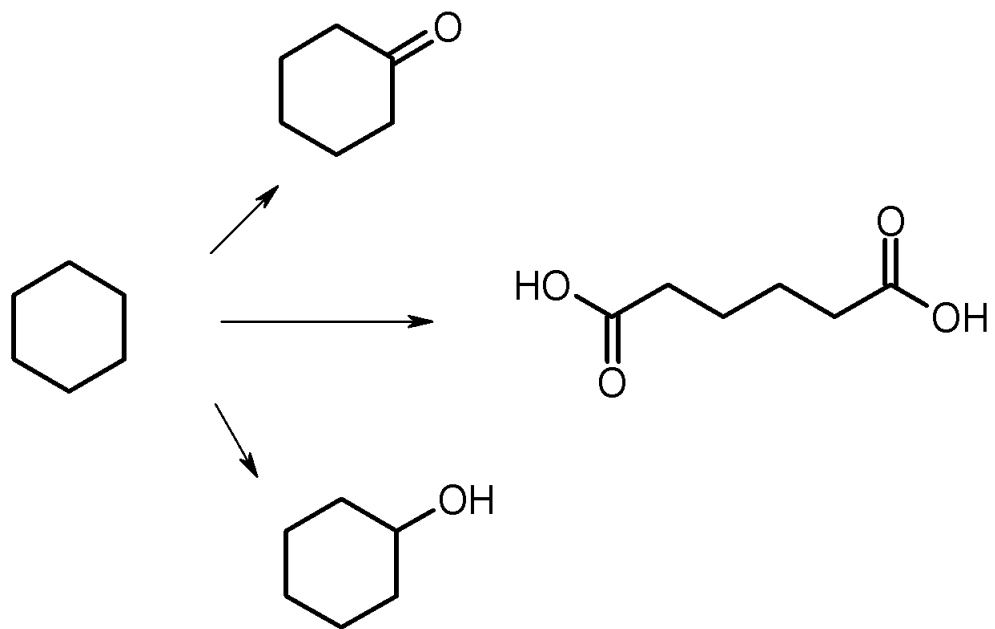
3. Гидрирование



Реакции обычных циклов (C5-C7)



Окисление «нормальных» циклов

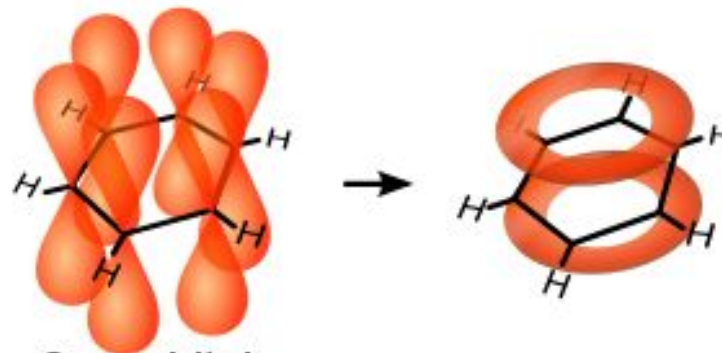
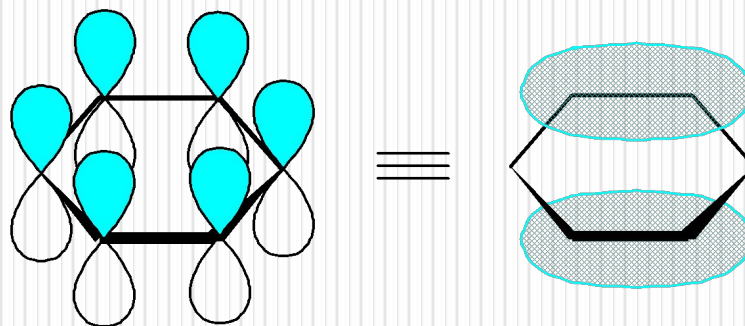
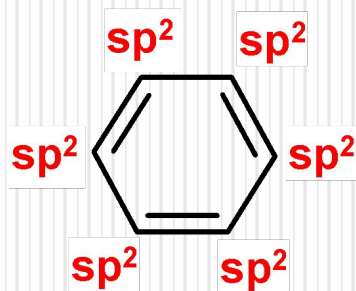


Ароматические углеводороды



Бензол.

Строение и свойства

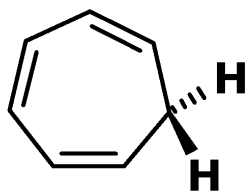


6 p-орбиталей

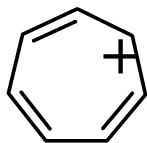
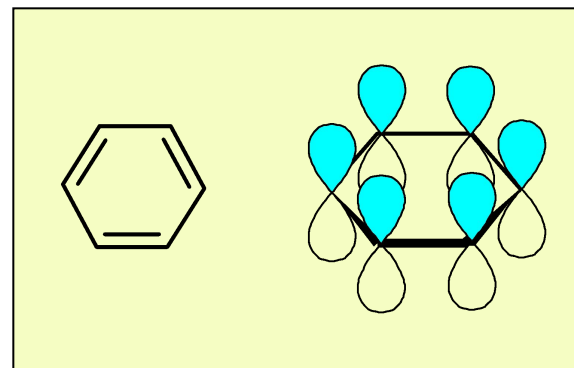
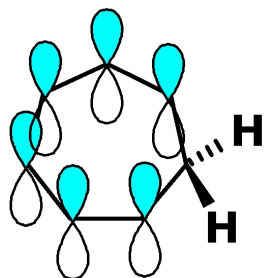
делокализованная
система

Критерии ароматичности

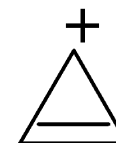
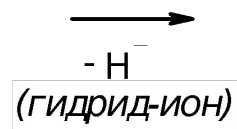
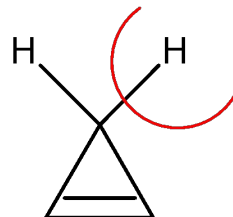
1. Молекула должна содержать цикл
2. Цикл должен быть плоским
3. В цикле должна существовать замкнутая система сопряжения
4. Число электронов в замкнутой системе сопряжения должно определяться по *правилу Хюккеля*:
 $4n + 2$, где n — простое целое число (1, 2, 3 и т.д.)



циклогептатриен



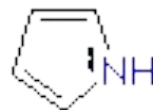
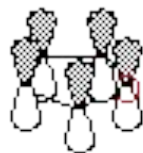
циклогептатриенильный
катион
(катион тропилия)



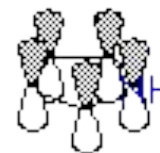
циклопропенильный
катион

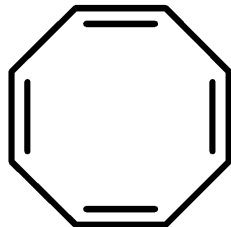


фуран

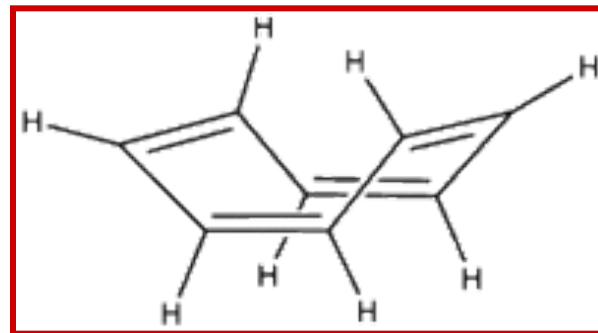


пиррол





циклооктатетраен

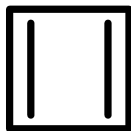


Неароматический углеводород

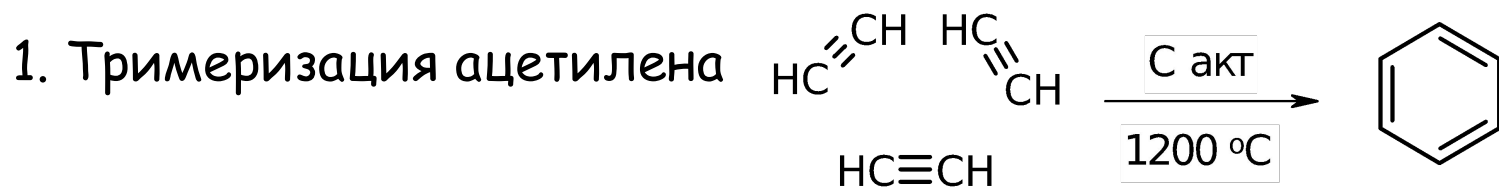


Антиароматичность

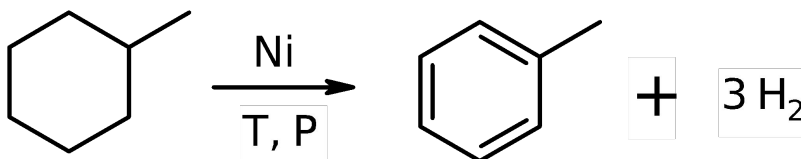
1. Молекула должна содержать цикл
2. Цикл должен быть плоским
3. В цикле должна существовать замкнутая система сопряжения
4. Число электронов в замкнутой системе сопряжения должно определяться как $4n$, где n – простое целое число (1, 2, 3 и т.д.)



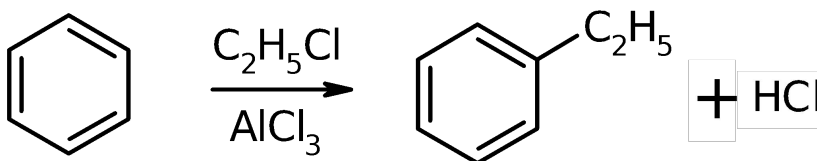
● Способы получения



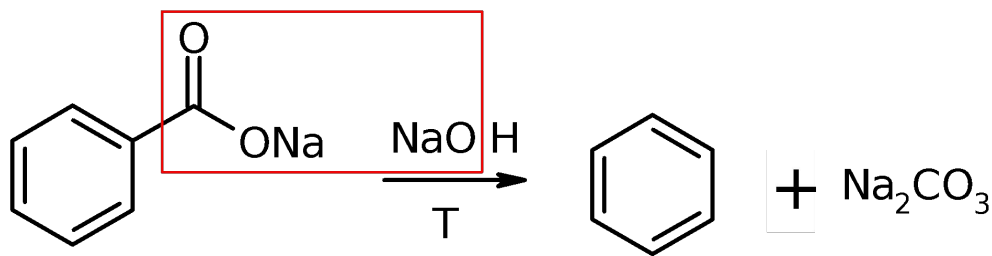
2. Каталитическое дегидрирование циклогексана и алкилциклогексанов



3. Алкилирование бензола (синтез алкилбензолов)



4. Декарбоксилирование солей бензойных кислот



● Химические свойства аренов

1. Реакции замещения

- электрофильное замещение S_E ;
- нуклеофильное замещение S_N^{Ar}

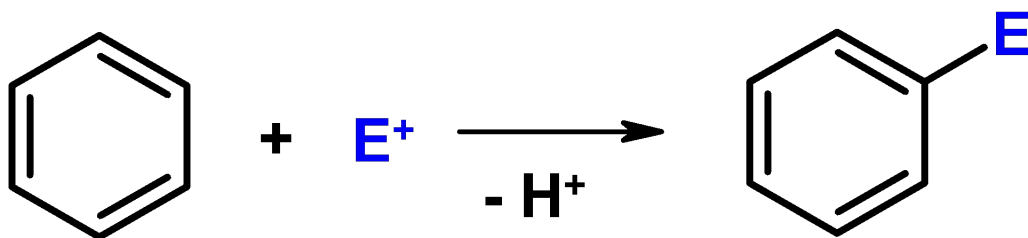
2. Реакции с участием боковой цепи:

- насыщенный радикал;
- ненасыщенный радикал.

3. Реакции, приводящие к нарушению ароматической системы:

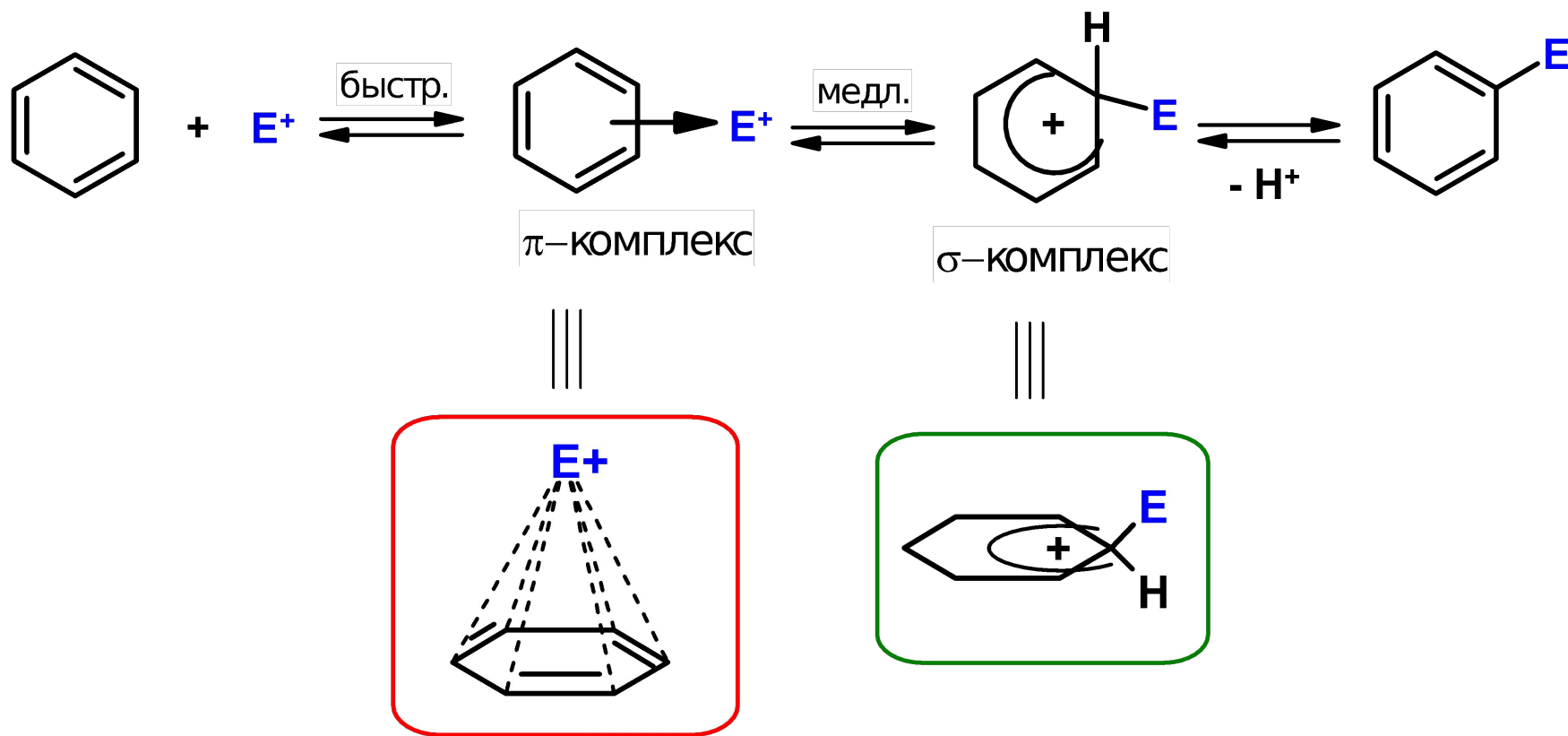
- окисление;
- восстановление;
- галогенирование

Реакции электрофильного замещения в аренах (S_EAr)

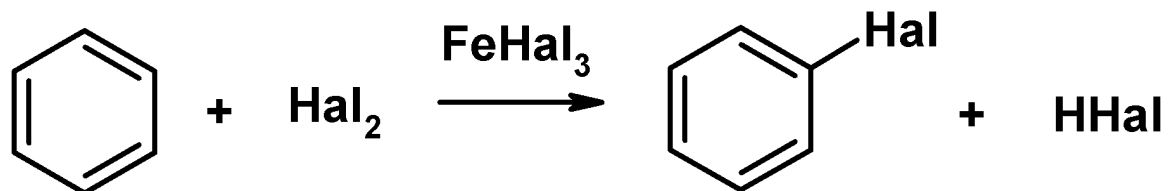


- нитрование;
- галогенирование;
- сульфирование;
- алкилирование (по Фриделю-Крафтсу, по Бальсону);
- ацилирование по Фриделю-Крафтсу.

Механизм реакции S_E



Галогенирование аренов

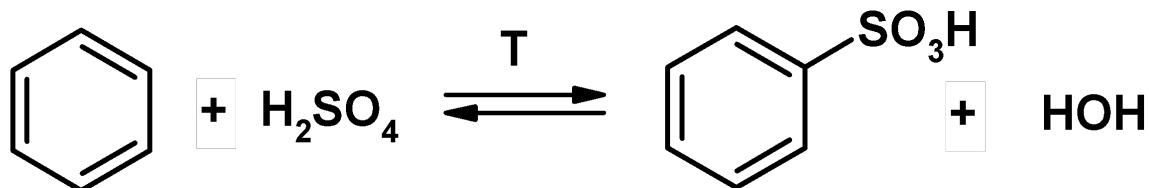


Hal = Br, Cl

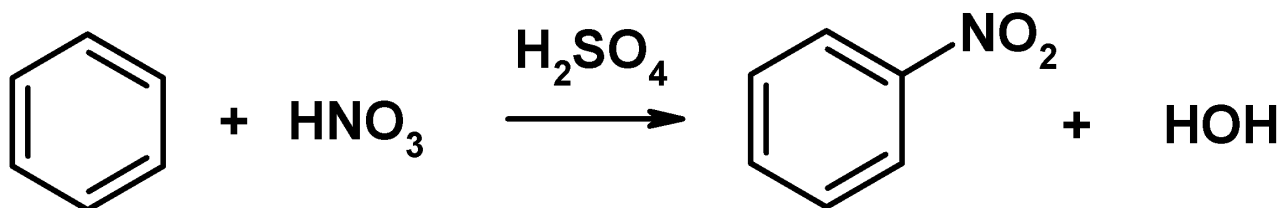


Протекает в присутствии
катализатора —
кислоты Льюиса
(AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 ,
 FeBr_3)

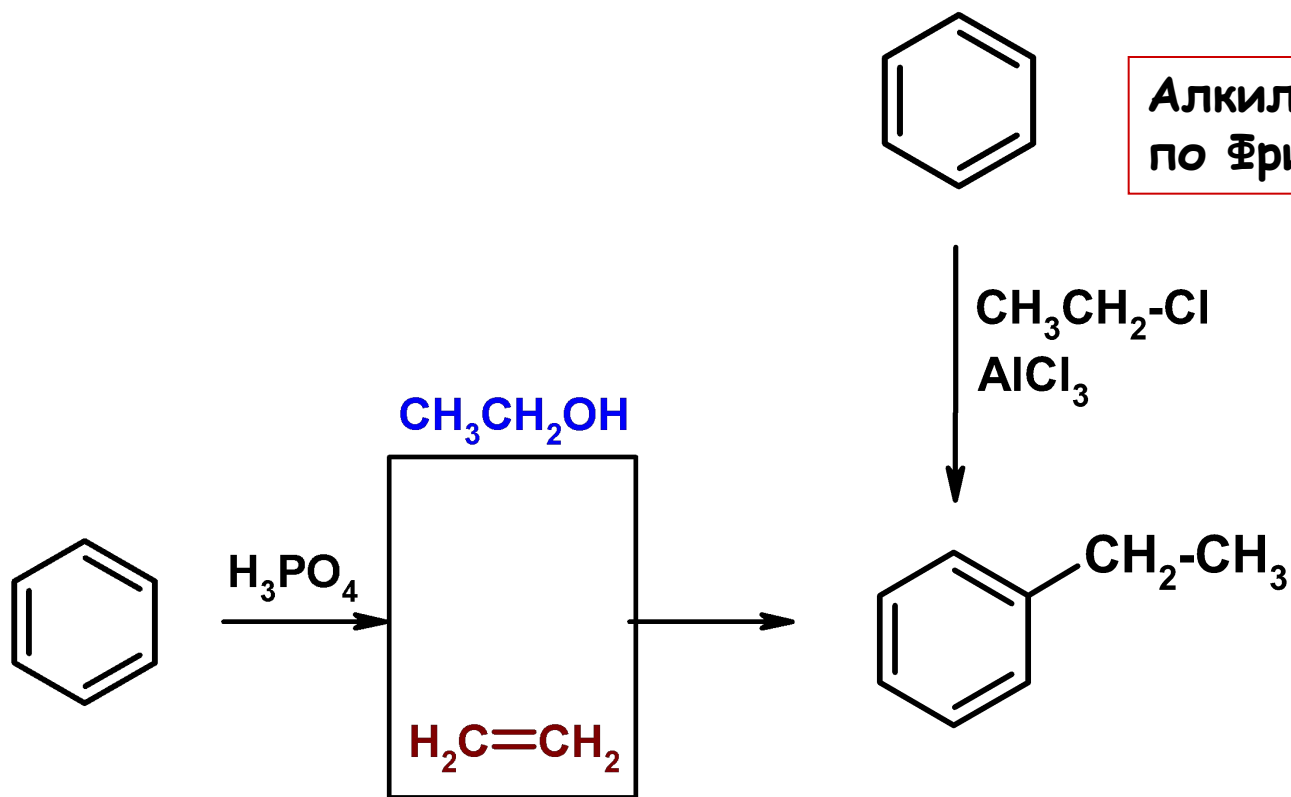
Сульфирование аренов



Нитрование ароматических углеводородов



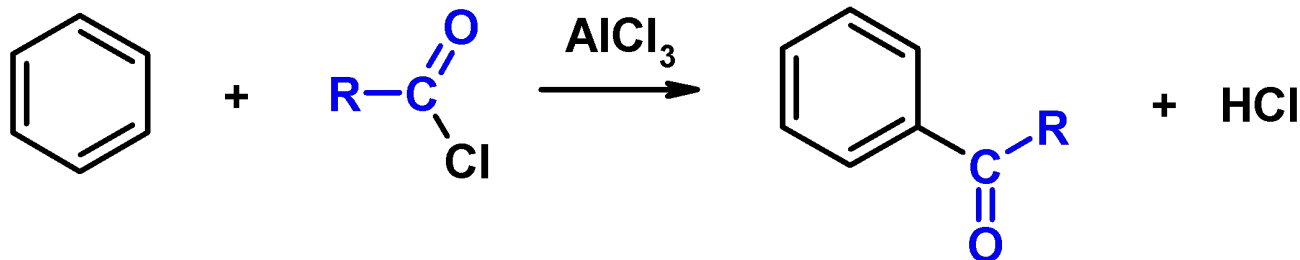
Алкилирование аренов



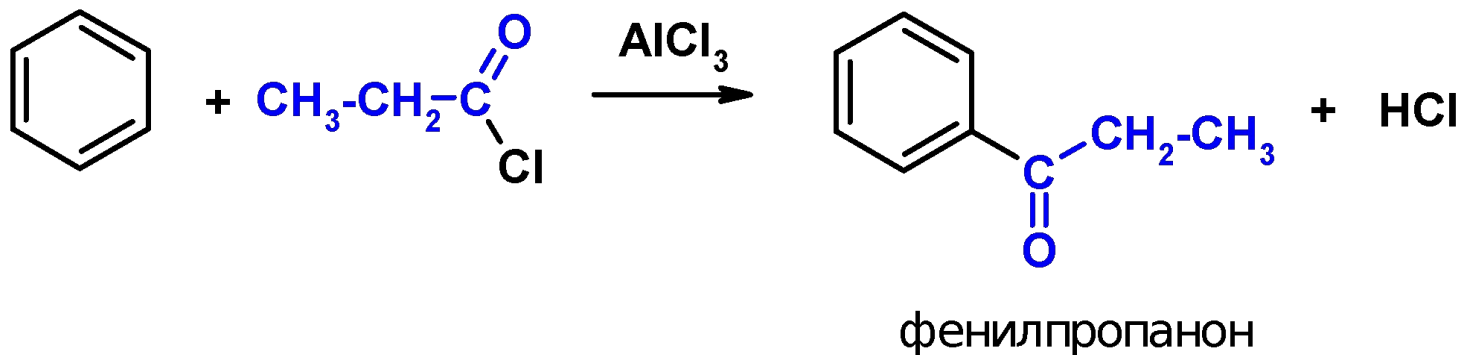
Алкилирование
по Фриделю-Крафтсу

Алкилирование по Бальсону

Ацилирование по Фриделю-Крафтсу



**синтез кетонов
ароматического ряда**



Ориентация в реакциях
электрофильного замещения.

Влияние заместителей
на скорость
и направление реакций SE

Заместители-доноры (D)

Заместители-доноры подают электроны в бензольное кольцо, тем самым повышая в нем электронную плотность (δ^-).

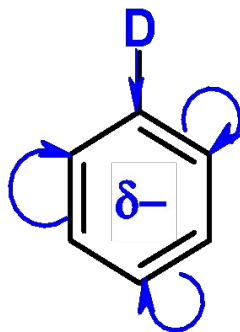
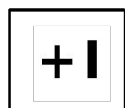
Электронодоноры могут подавать электроны за счет индуктивного ($+I$) и мезомерного ($+M$) эффектов

Доноры с $+I$ эффектом:

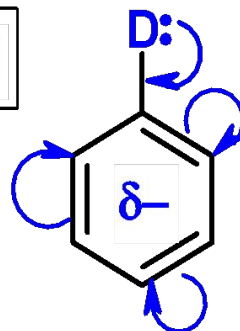
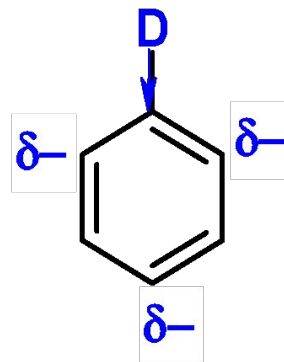
алкильные радикалы
(CH_3- , C_2H_5- и т.д.)

Доноры с $+M$ эффектом:

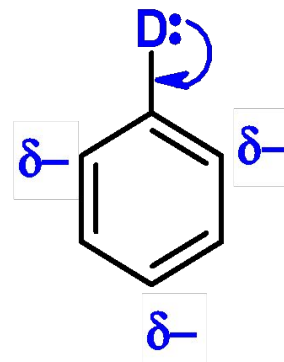
$-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$,
 $-\text{COO}^-$, $-\text{O}^-$, $-\text{S}^-$



ИЛИ

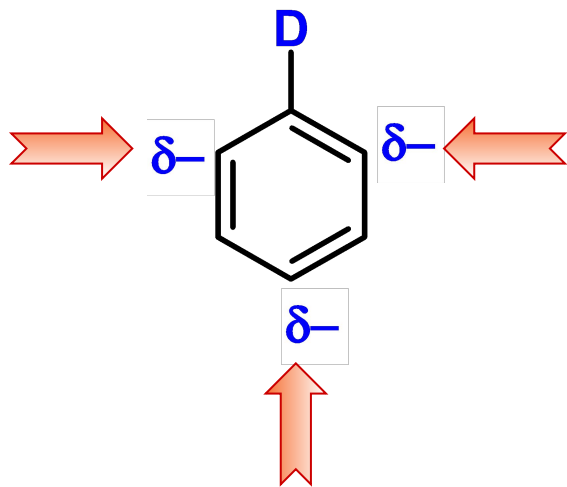


ИЛИ

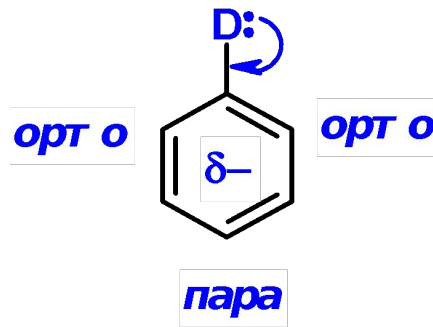
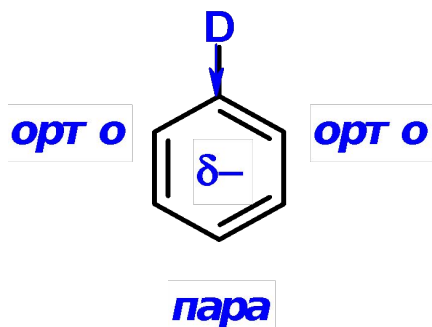


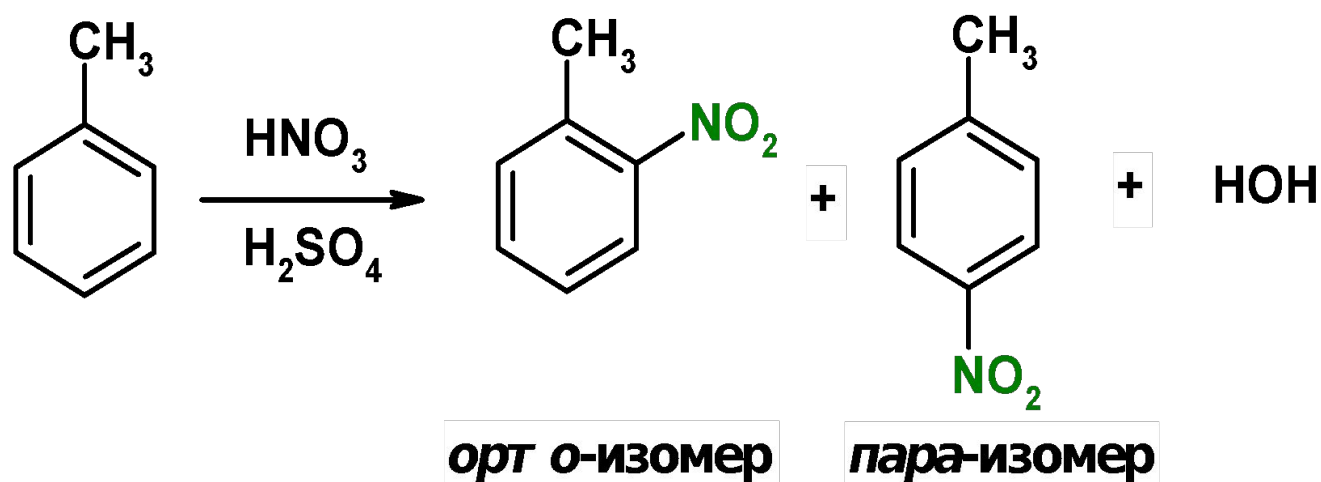
Заместители-доноры
повышают электронную плотность в бензольном кольце и
ускоряют реакцию электрофильного замещения (S_E)

направление реакции



Новый заместитель направляется в *орто*- и *пара*-положения к уже имеющемуся в молекуле заместителю, т.е. в те положения, в которых повышена электронная плотность (δ^-)





При электрофильном замещении в аренах,
содержащих донорные заместители,
образуются **два** продукта

Заместители-акцепторы (А)

Заместители-акцепторы забирают электроны из бензольного кольца, тем самым понижая в нем электронную плотность ($\delta+$).

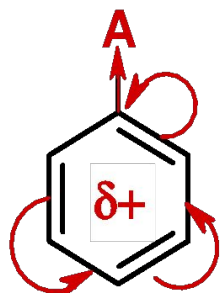
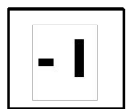
Электроноакцепторы могут забирать электроны за счет индуктивного ($-I$) и мезомерного ($-M$) эффектов

Акцепторы с $-I$ эффектом:

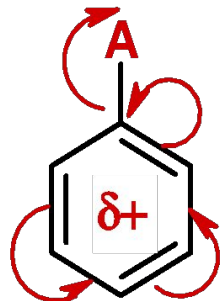
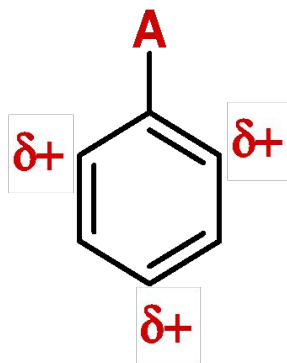
$-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{Cl}_3$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$

Акцепторы с $-M$ эффектом:

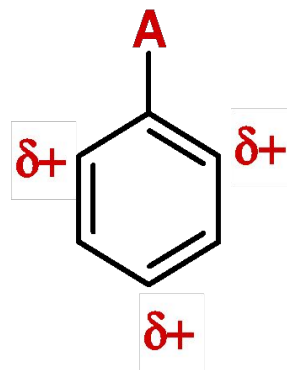
$-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$,
 $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOR}$



или

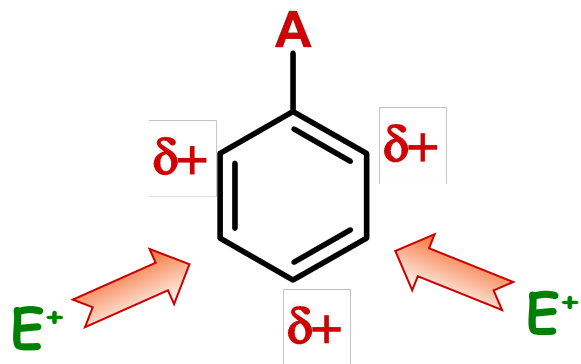


или



Заместители-акцепторы
понижают электронную плотность
в бензольном кольце и
замедляют реакцию
электрофильного замещения (S_E)

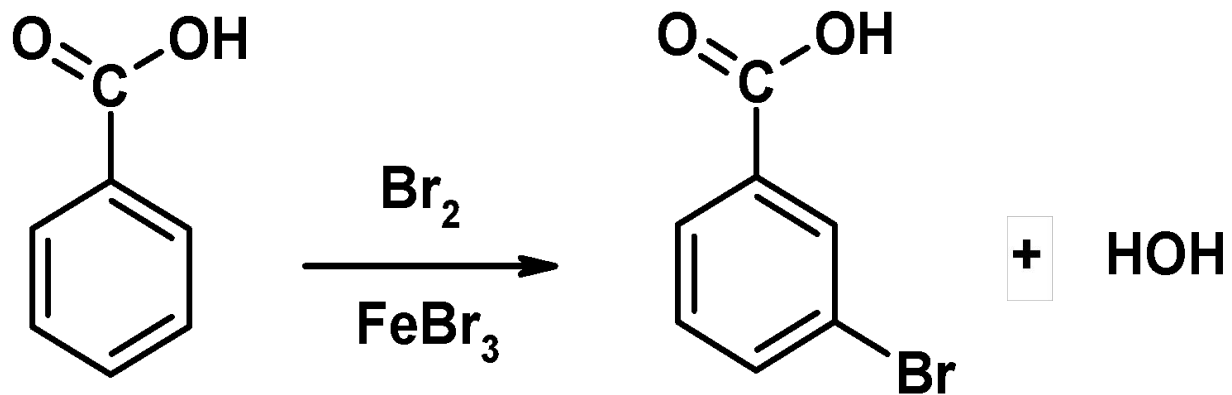
направление реакции



Так как в *орто*- и *пара*-положениях электронная плотность сильно понижена за счет акцепторного влияния заместителя, то атака электрофила (E^+) идет в **мета**-положения кольца по отношению к уже имеющемуся в молекуле заместителю



Бромирование бензойной кислоты



мет *a*-изомер

Галогены

$$|+M| \ll |-I|:$$

- за счет **сильного отрицательного индуктивного эффекта** понижают электронную плотность в кольце ($\delta+$),
- **замедляют** протекание реакции электрофильного замещения,
- но за счет **положительного мезомерного эффекта** ориентируют новый заместитель в **орто**- и **пара**-положения



Относят к заместителям 1-го рода, учитывая, что галогены затрудняют протекание реакции S_E !

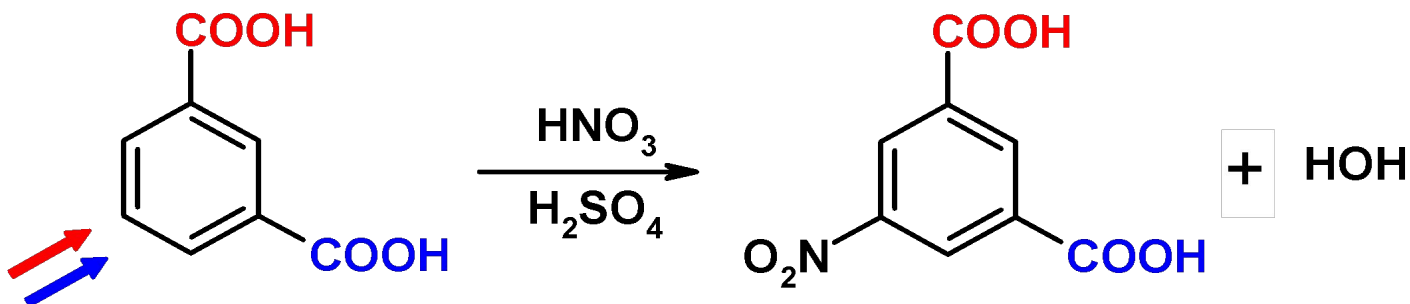
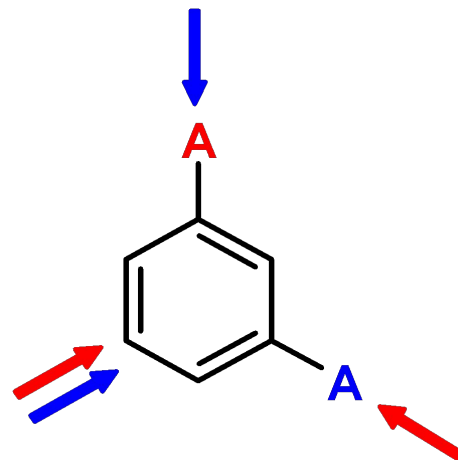
Согласованная ориентация заместителей

**Это способность заместителей в бензольном кольце
направлять новый заместитель
в одни и те же положения кольца**

1. Два заместителя **одного** рода находятся в **мета**-положении по отношению друг к другу

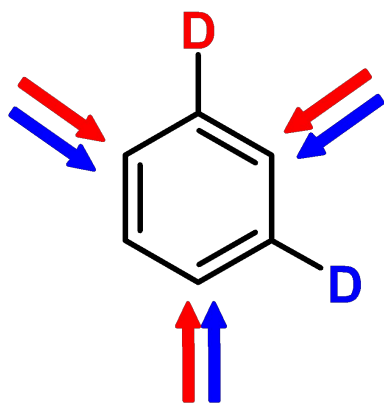


Акцетор + Акцептор

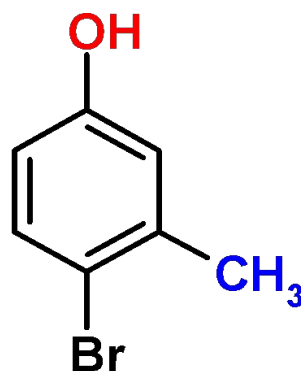
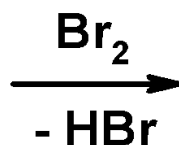
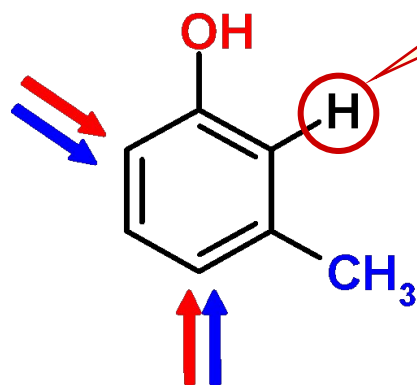




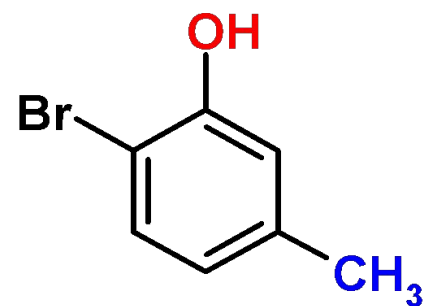
Донор + Донор



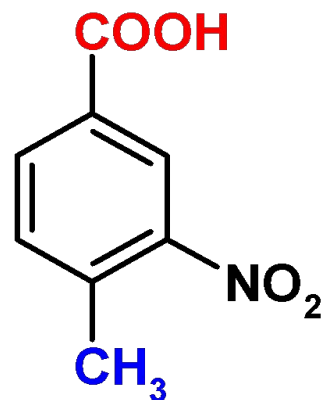
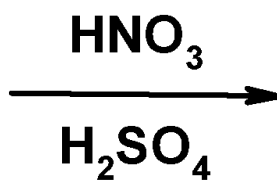
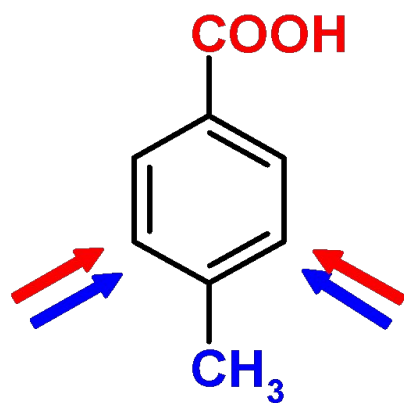
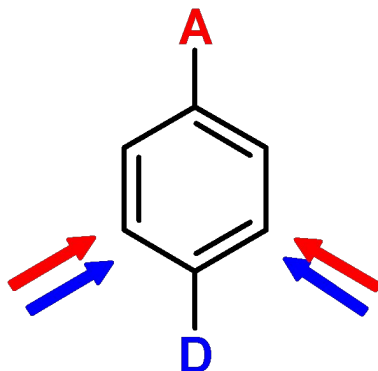
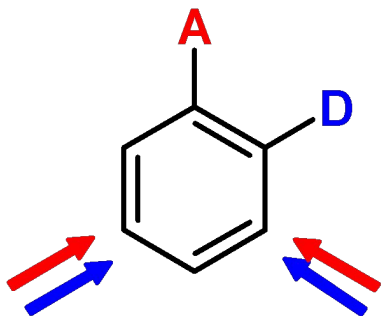
С трудом замещается атом водорода, расположенный между двумя заместителями в мета-положении!



+



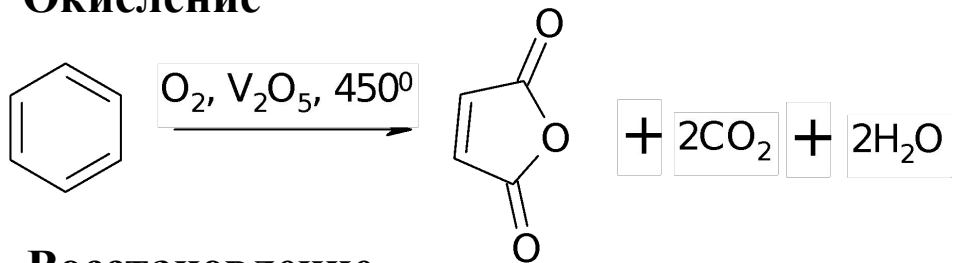
2. Заместители **разного** рода расположены в **орто**- или **пара**-положениях по отношению друг к другу



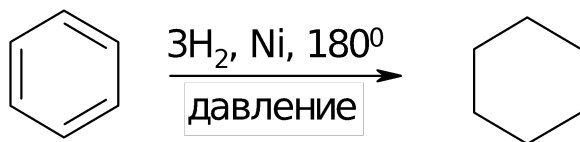
+ HOH

Реакции бензола, сопровождающиеся нарушением ароматической системы

Окисление



Восстановление



Присоединение хлора

