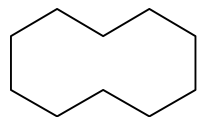


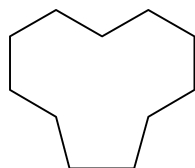
# Циклические углеводороды (цикланы)

## 1. Моноциклические углеводороды:

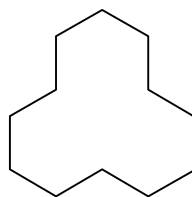
- малые циклы (C3, C4);
- обычные циклы (C5-C7);
- средние циклы (C8-C11);
- макроциклы (C12 и больше)



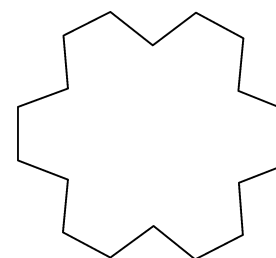
C10



C11

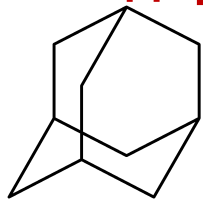


C12

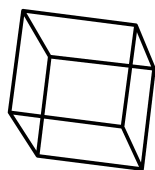


C14

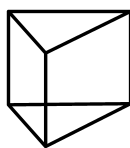
## 2. Полициклические мостиковые углеводороды



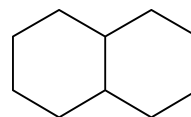
Адамантан



Кубан

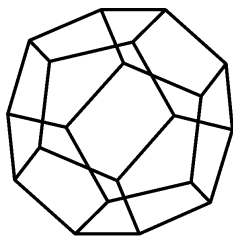
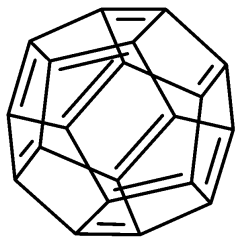


Призман

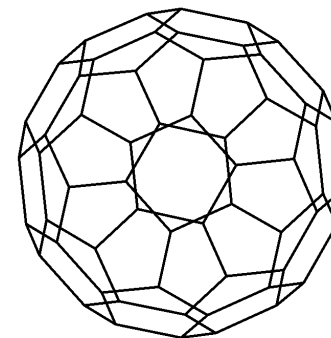
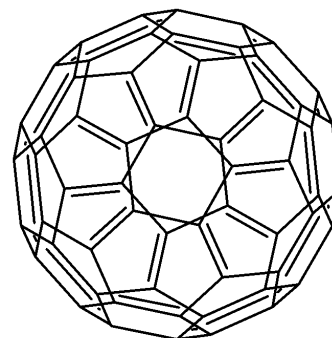


Пергидронафталин

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

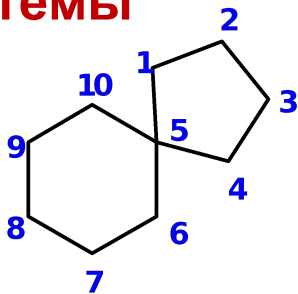


[5]фуллерен-  
 $C_{20}$



[5,6]фуллерен-  
 $C_{60}$

### 3. Spirocyclic systems



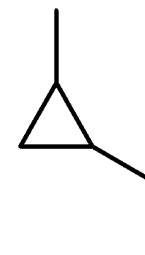
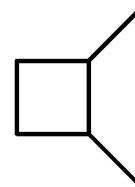
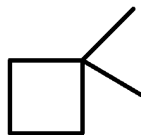
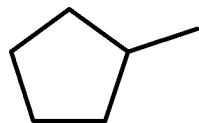
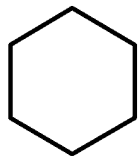
Спиро[4,5]декан

# Изомерия

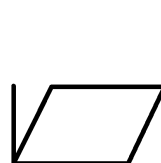
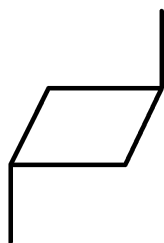
- Структурная

- а) размер цикла

- б) для дизамещенных цикланов - положение заместителей



- стереоизомерия

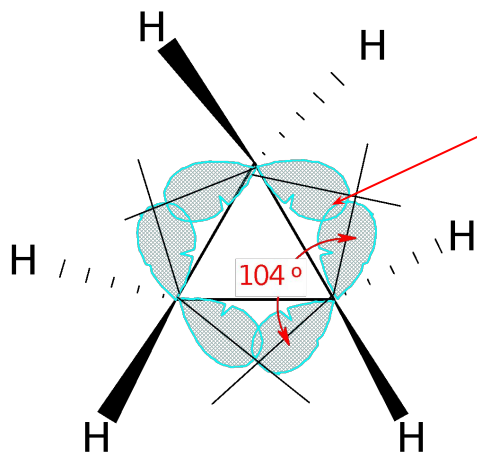
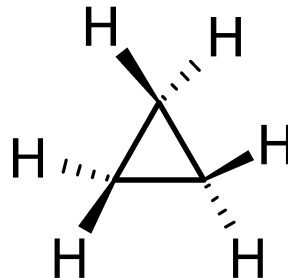


Транс-1,3-диметилциклобутан

Цис-1,3-диметилциклобутан

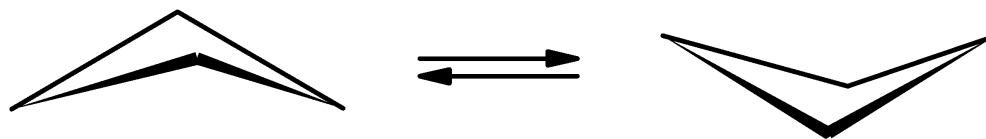
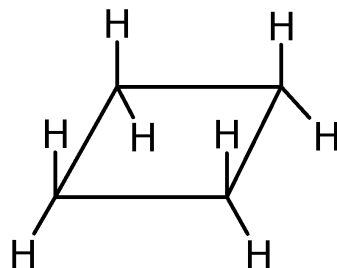
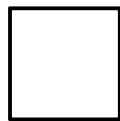
# Устойчивость циклов. Конформационное строение

Циклопропан

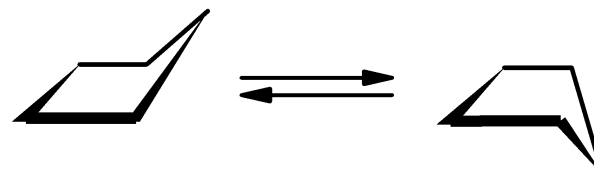
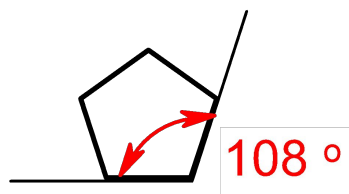
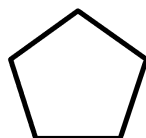


**«банановая» связь**

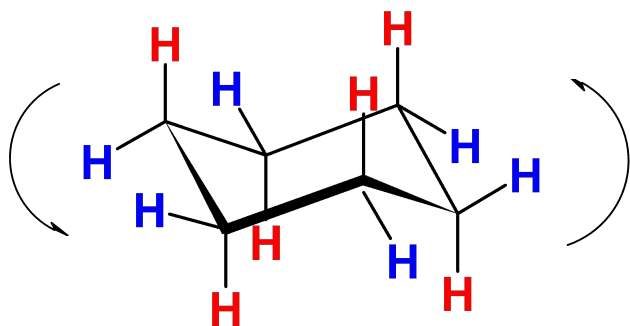
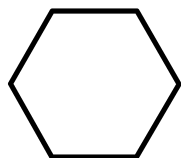
# Циклобутан



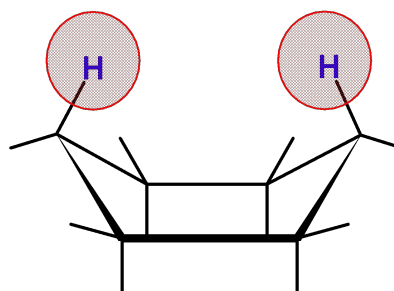
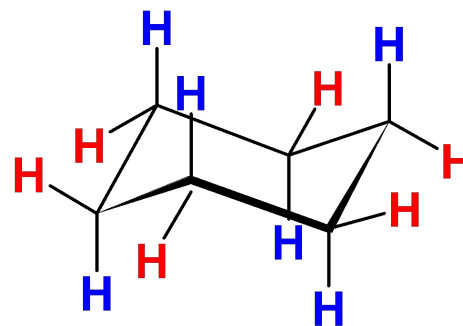
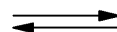
# Циклопентан



# Циклогексан



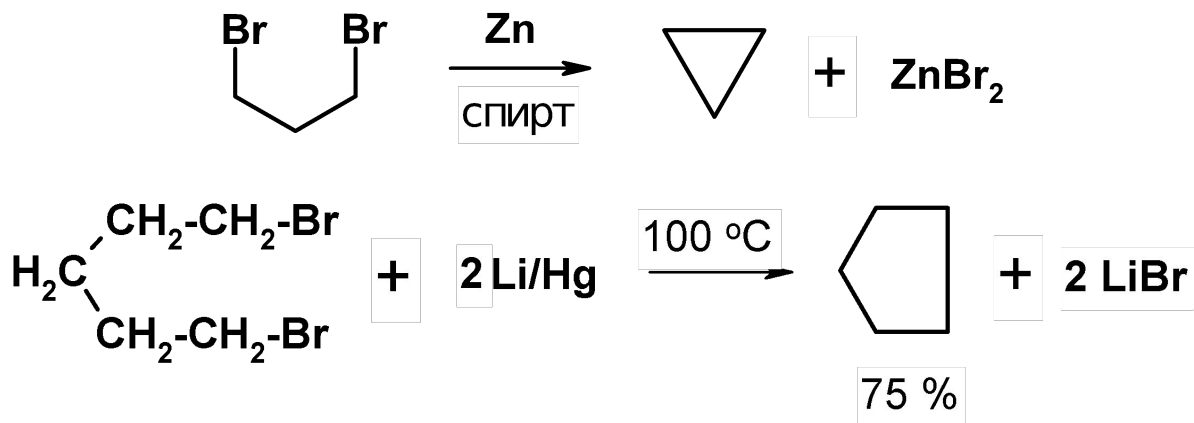
конформация  
«кресло»



конформация  
«ванна»

# Способы получения

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



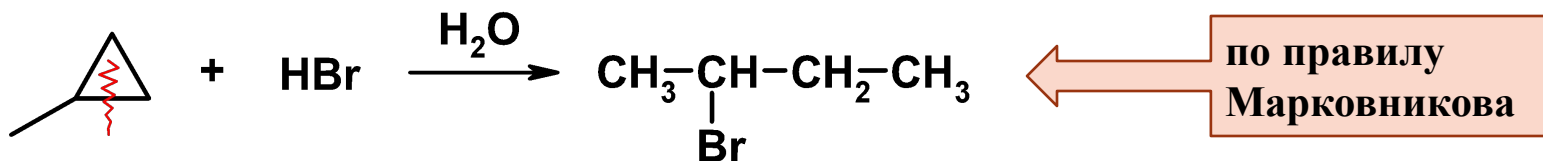
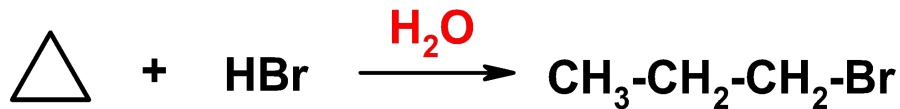
4. *Из функциональных производных циклических углеводородов*



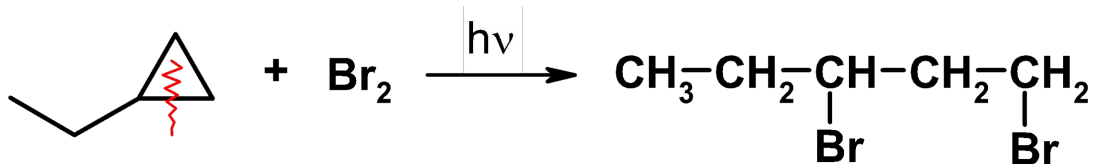
# Химические свойства цикланов

## Реакции малых циклов

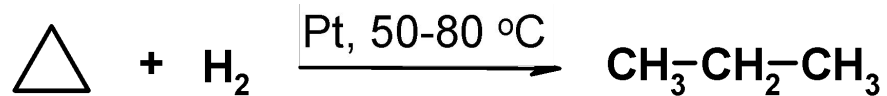
### 1. Гидрогалогенирование (+ HHal)



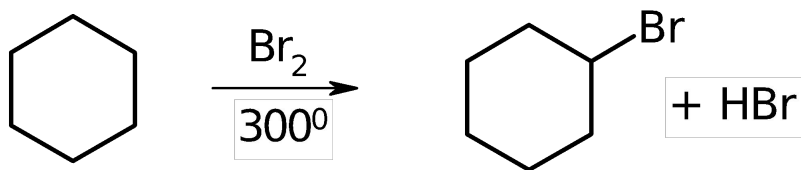
### 2. Галогенирование (Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>)



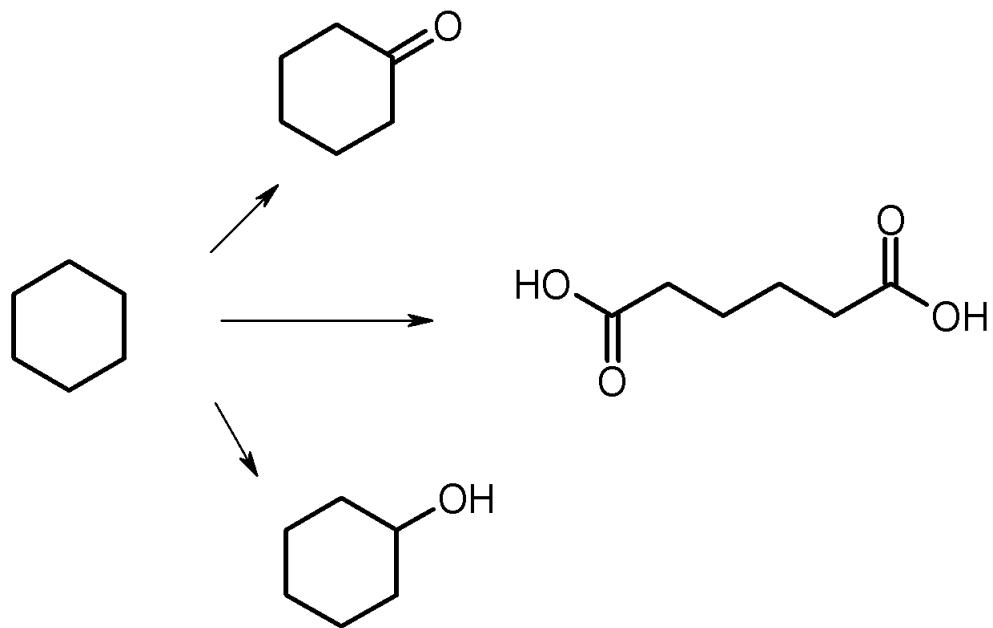
### 3. Гидрирование



### Реакции обычных циклов (C5-C7)



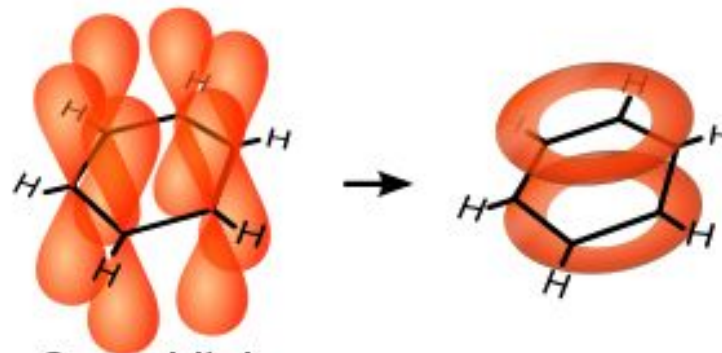
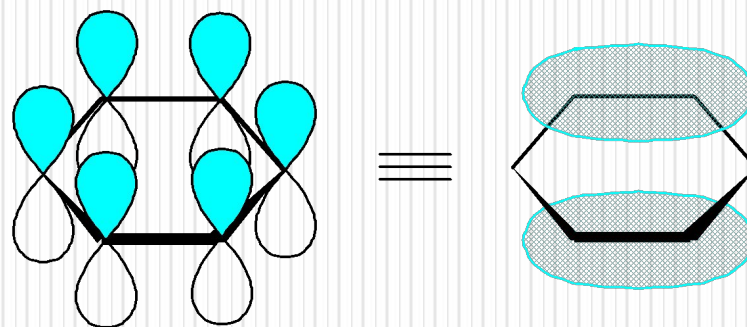
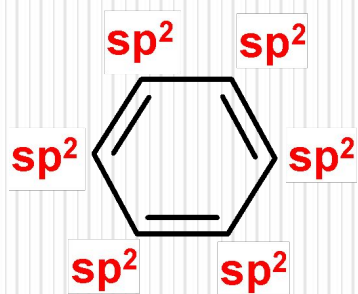
# Окисление «нормальных» циклов



# Ароматические углеводороды



# Бензол. Строение и свойства

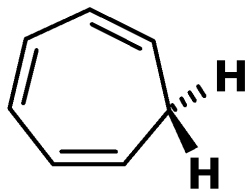


6  $p$ -орбиталей

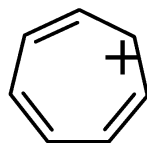
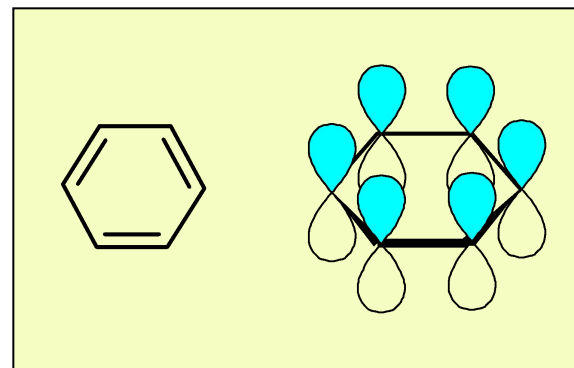
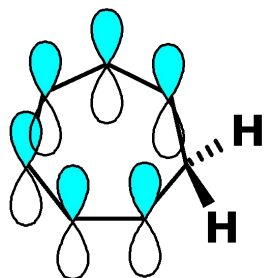
делокализованная  
система

# Критерии ароматичности

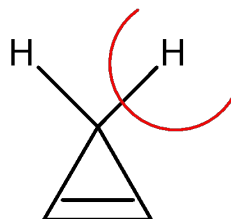
1. Молекула должна содержать цикл
2. Цикл должен быть плоским
3. В цикле должна существовать замкнутая система сопряжения
4. Число электронов в замкнутой системе сопряжения должно определяться по *правилу Хюккеля*:  
 $4n + 2$ , где  $n$  – простое целое число (1, 2, 3 и т.д.)



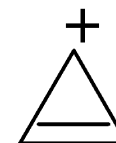
циклогептатриен



циклогептатриенильный катион  
(катион тропиля)



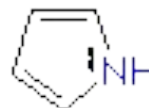
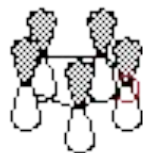
- H<sup>-</sup>  
(гидрид-ион)



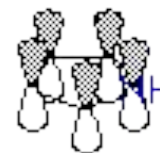
циклопропенильный катион

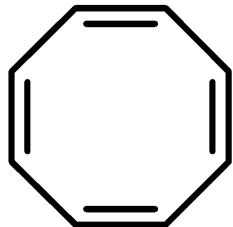


фуран

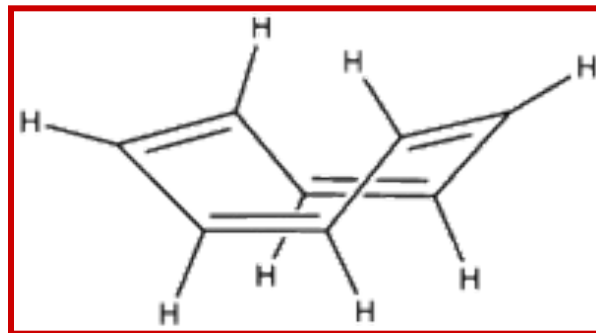


пиррол





**циклооктатетраен**



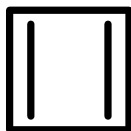
**Неароматический углеводород**



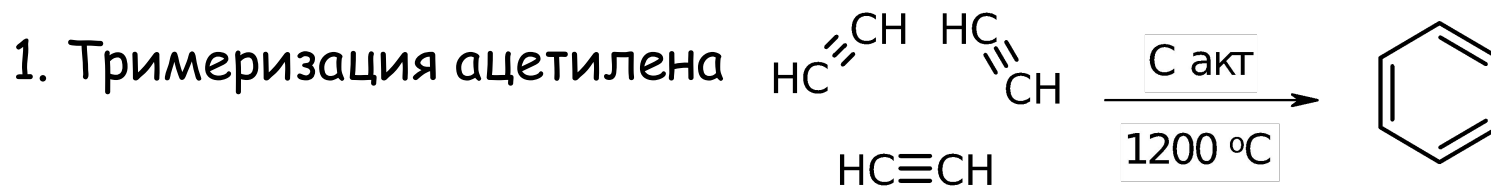


## Антиароматичность

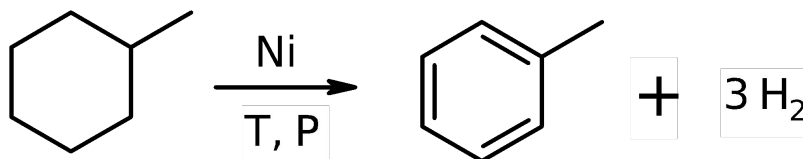
1. Молекула должна содержать цикл
2. Цикл должен быть плоским
3. В цикле должна существовать замкнутая система сопряжения
4. Число электронов в замкнутой системе сопряжения должно определяться как  $4n$ , где  $n$  – простое целое число (1, 2, 3 и т.д.)



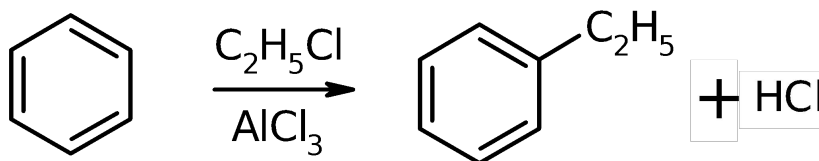
## ● Способы получения



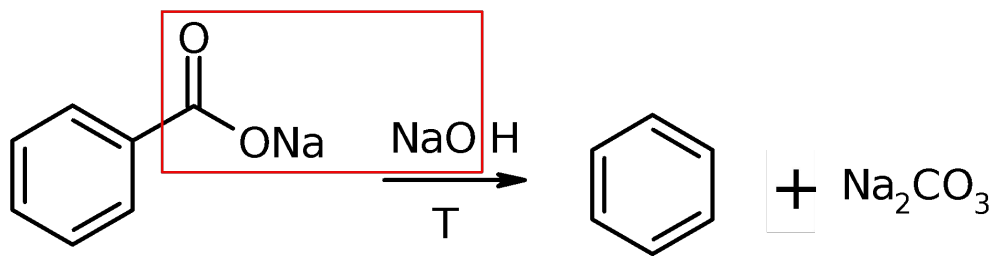
2. Каталитическое дегидрирование циклогексана и алкилциклогексанов



3. Алкилирование бензола (синтез алкилбензолов)



4. Декарбоксилирование солей бензойных кислот



# ● Химические свойства аренов

## 1. Реакции замещения

- электрофильное замещение  $S_E$ ;
- нуклеофильное замещение  $S_NAr$

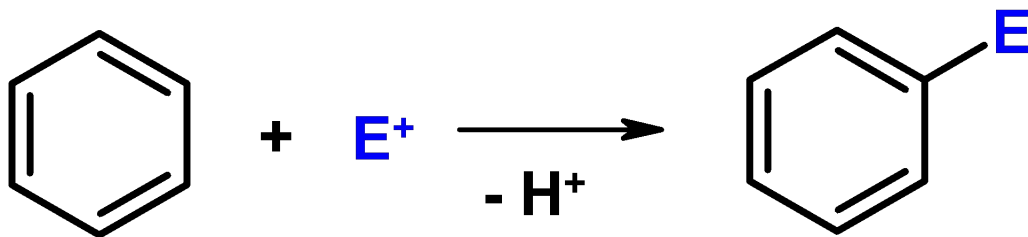
## 2. Реакции с участием боковой цепи:

- насыщенный радикал;
- ненасыщенный радикал.

## 3. Реакции, приводящие к нарушению ароматической системы:

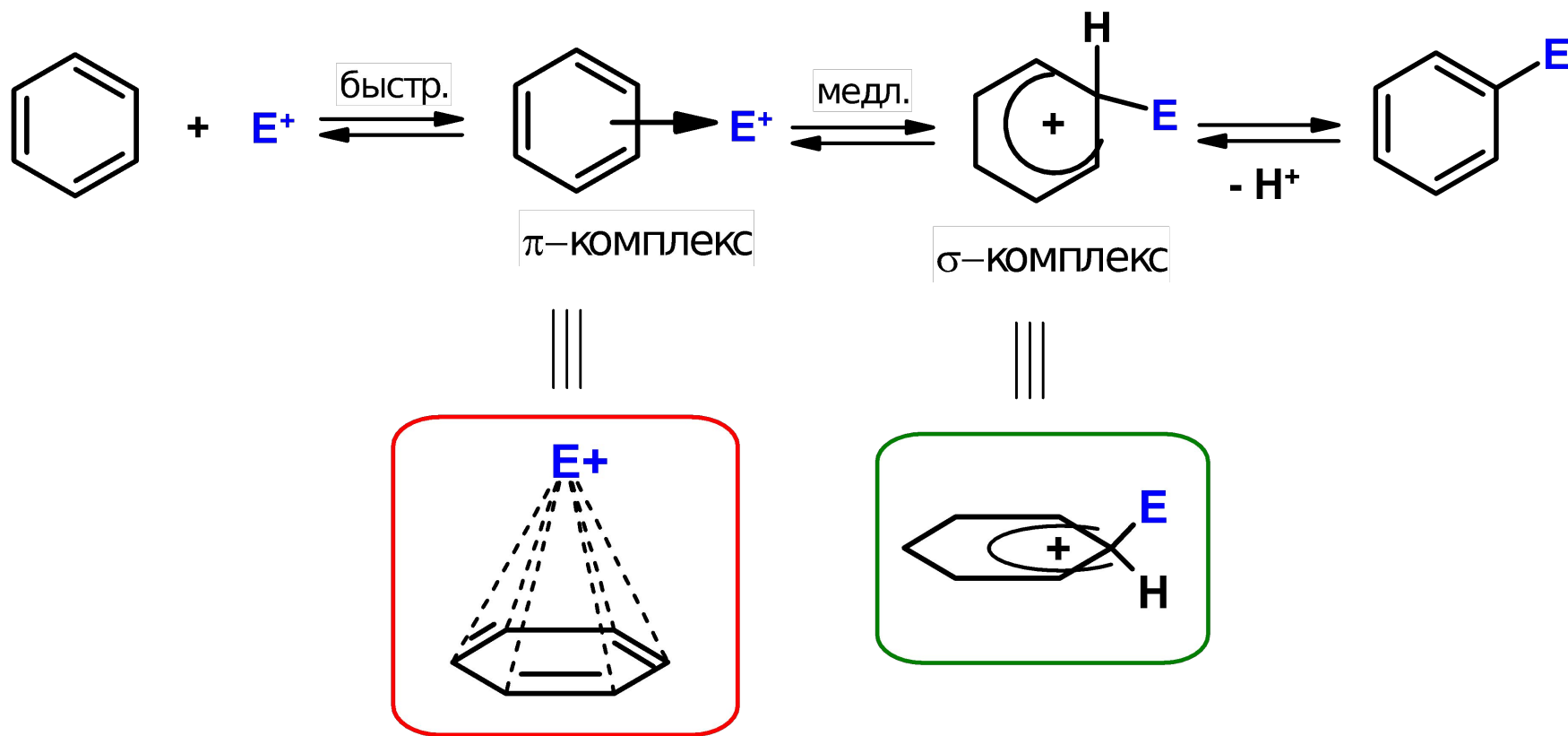
- окисление;
- восстановление;
- галогенирование

Реакции электрофильного замещения  
в аренах ( $S_EAr$ )

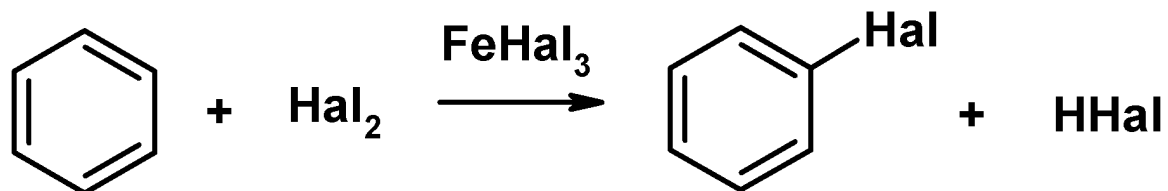


- нитрование;
- галогенирование;
- сульфирование;
- алкилирование (по Фриделю-Крафтсу, по Бальсону);
- ацилирование по Фриделю-Крафтсу.

# Механизм реакции $S_E$



## Галогенирование аренов

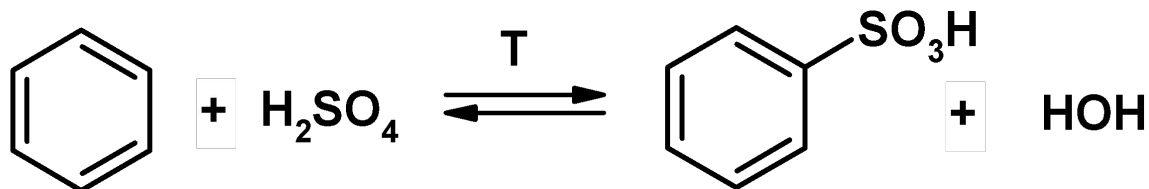


Hal = Br, Cl

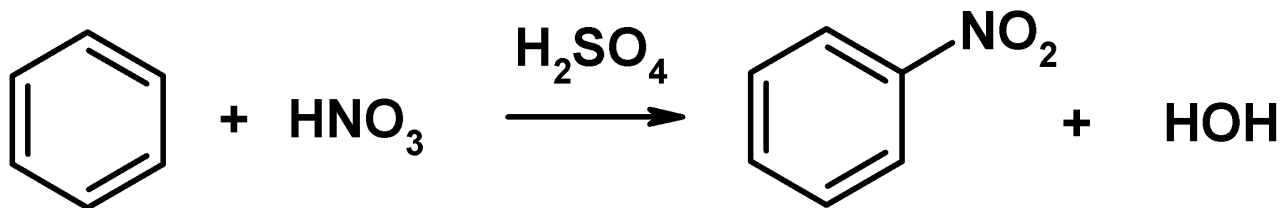


Протекает в присутствии катализатора – кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ )

## Сульфирование аренов

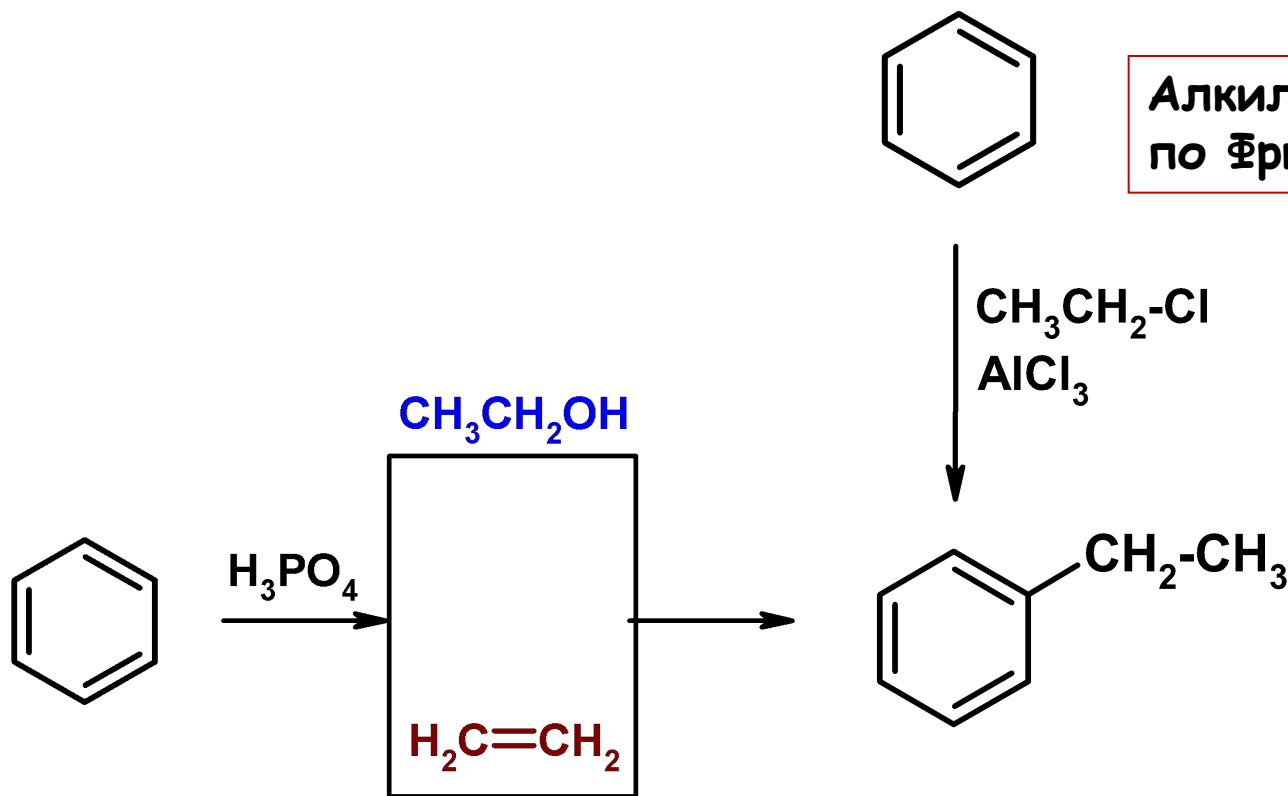


## Нитрование ароматических углеводородов





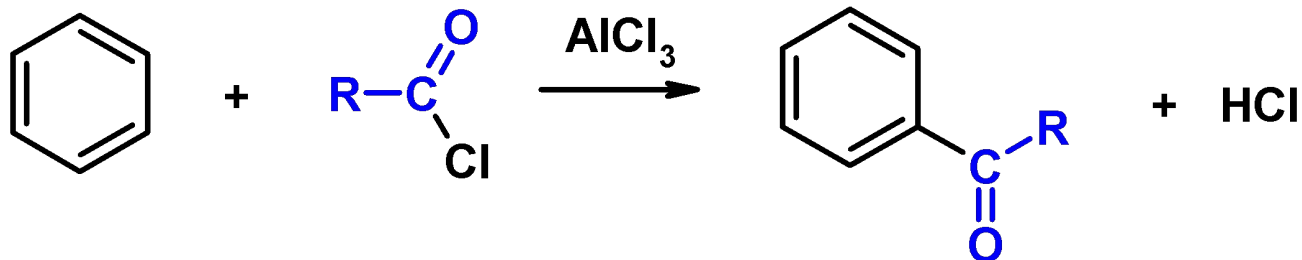
# Алкилирование аренов



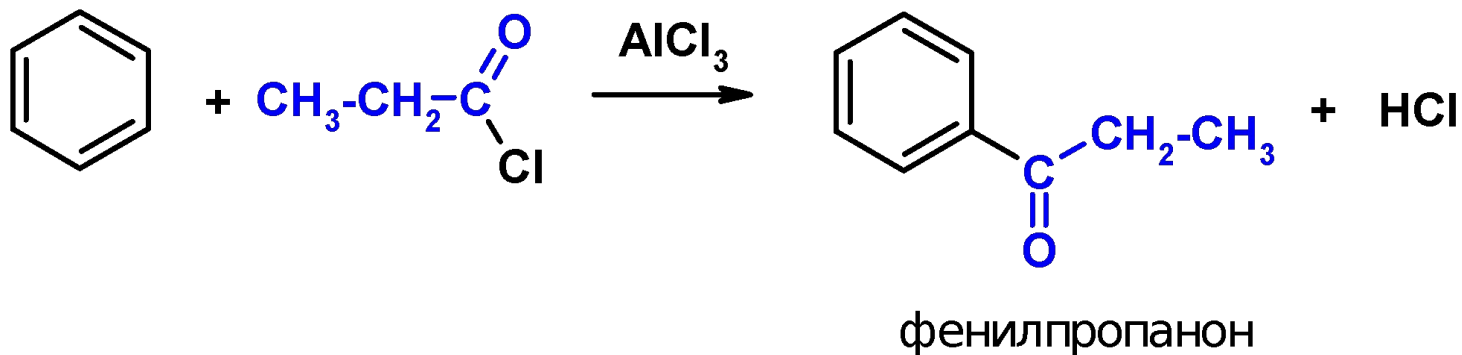
Алкилирование  
по Фриделю-Крафтсу

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 ( $\delta^-$ ).

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

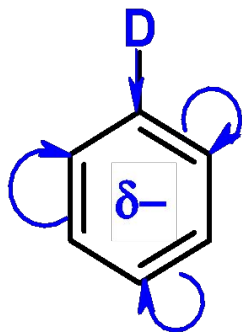
Доноры с  $+I$  эффектом:

алкильные радикалы  
( $\text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-$  и т.д.)

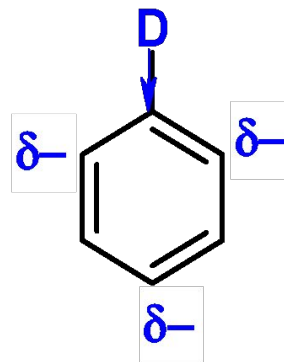
Доноры с  $+M$  эффектом:

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

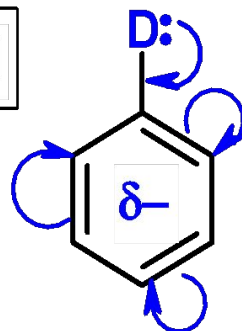
+ I



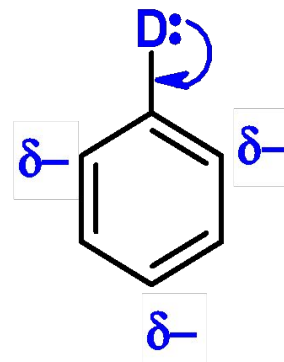
ИЛИ



+ M



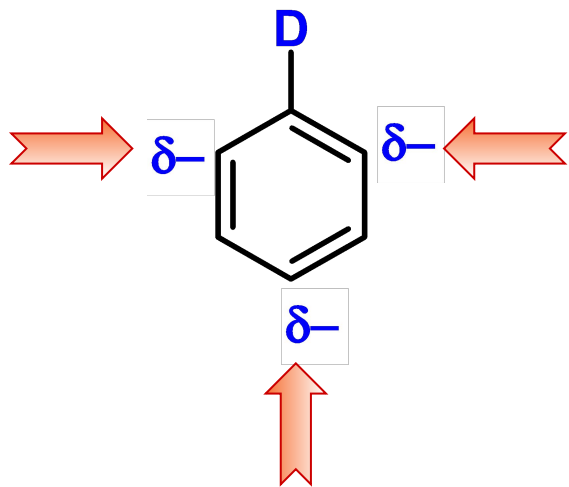
ИЛИ



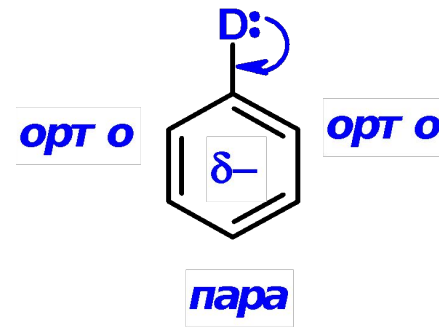
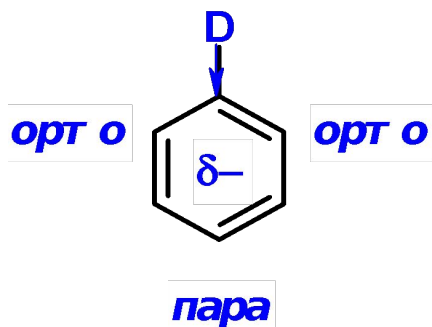
### Заместители-доноры

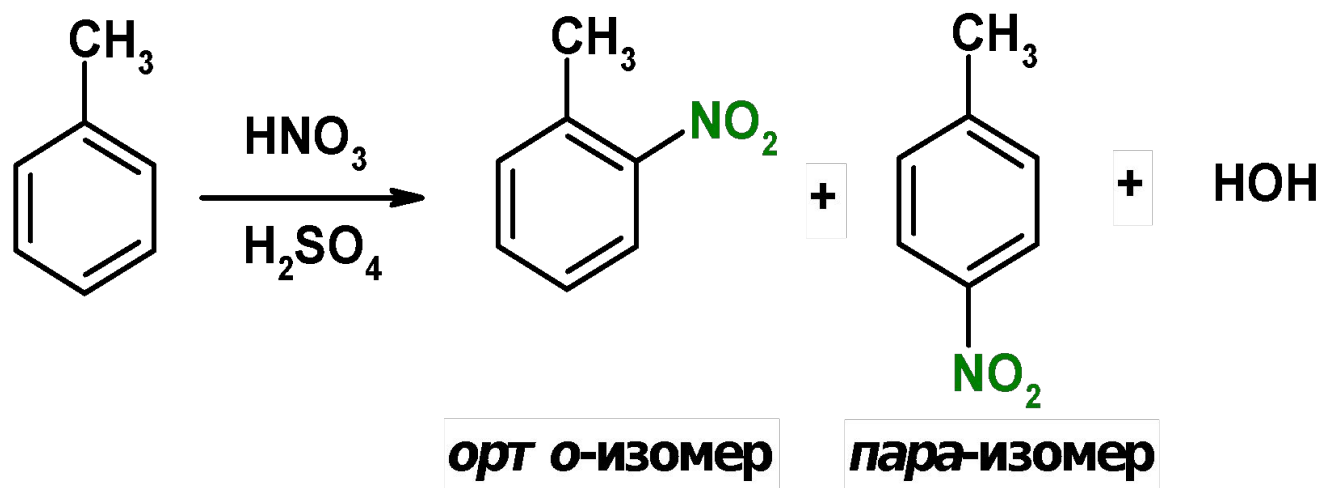
повышают электронную плотность в бензольном кольце и  
**ускоряют** реакцию электрофильного замещения ( $S_E$ )

# 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 ( $\delta^-$ )





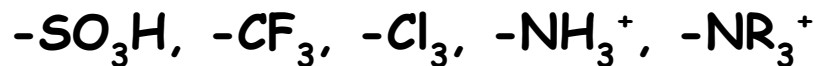
При электрофильном замещении в аренах,  
содержащих донорные заместители,  
образуются **два** продукта

# Заместители-акцепторы (А)

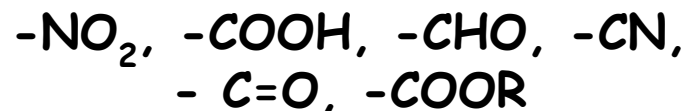
Заместители-акцепторы забирают электроны из бензольного кольца, тем самым понижая в нем электронную плотность ( $\delta+$ ).

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

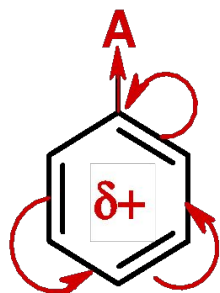
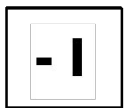
Акцепторы с  $-I$  эффектом:



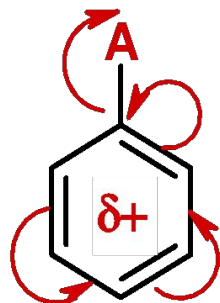
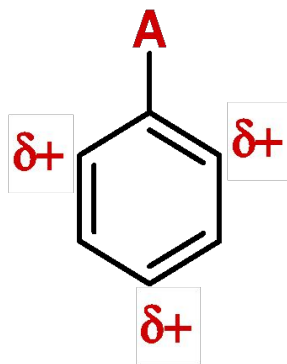
Акцепторы с  $-M$  эффектом:



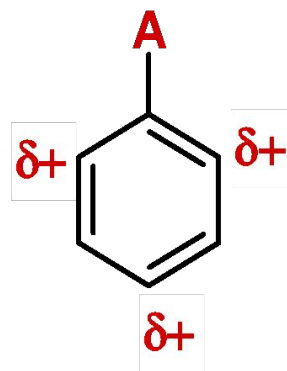




ИЛИ

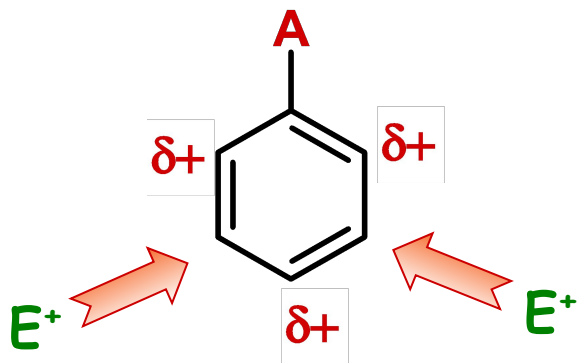


ИЛИ



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

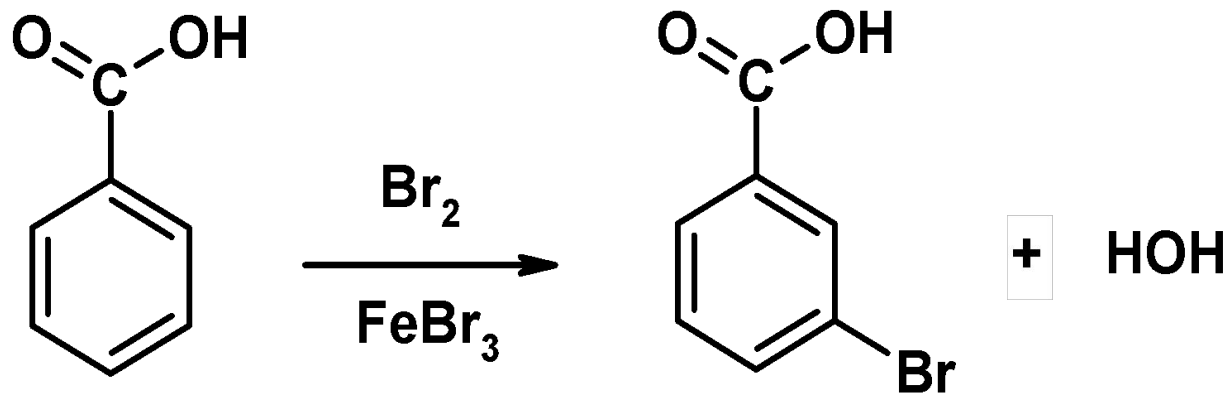
# направление реакции



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 а-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  $S_E!$

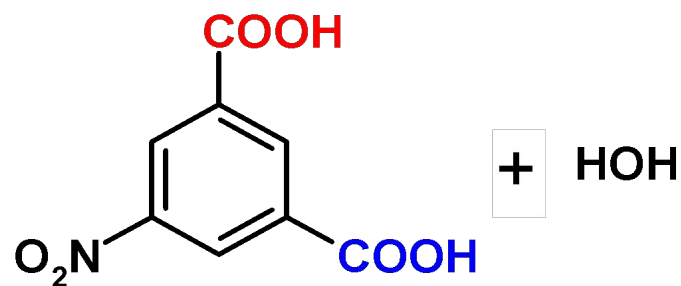
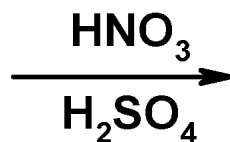
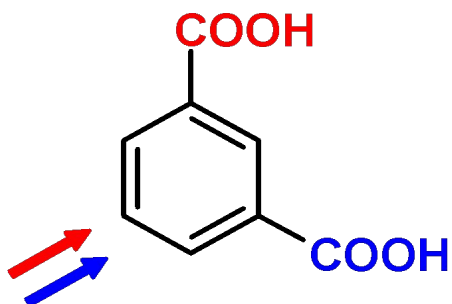
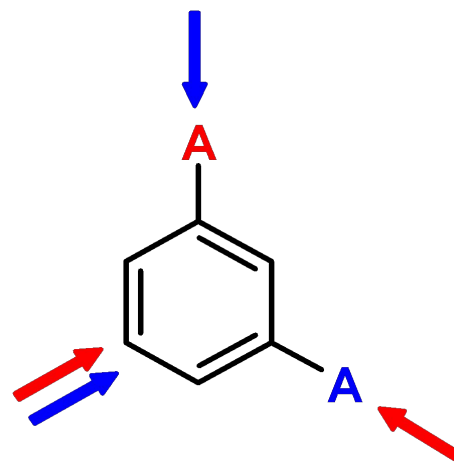
# Согласованная ориентация заместителей

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

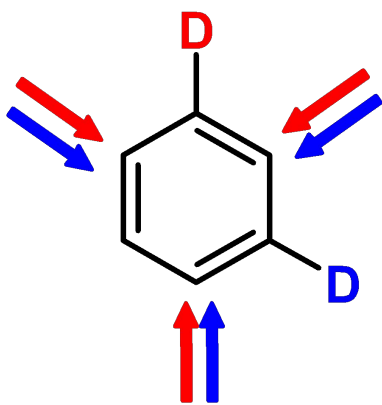


Акцетор + Акцетор

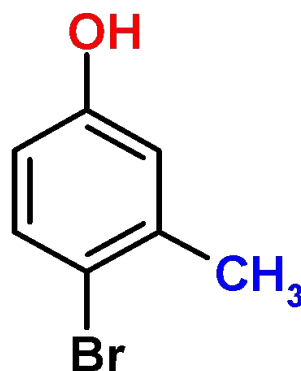
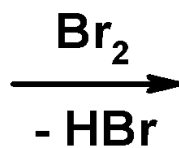
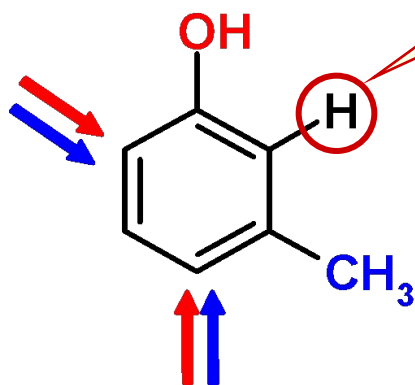




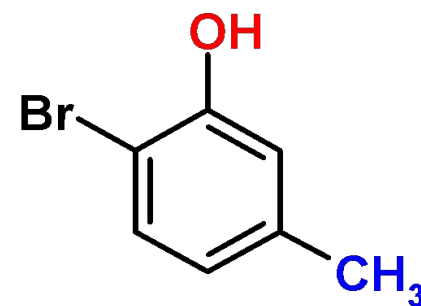
Донор + Донор



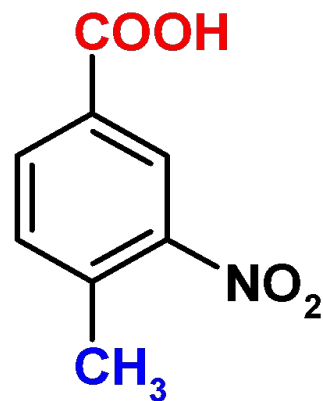
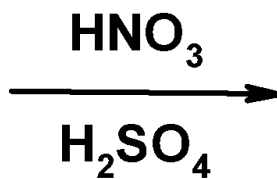
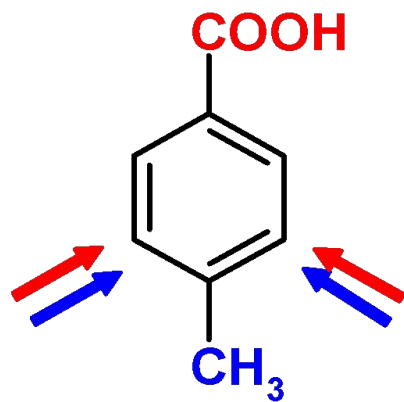
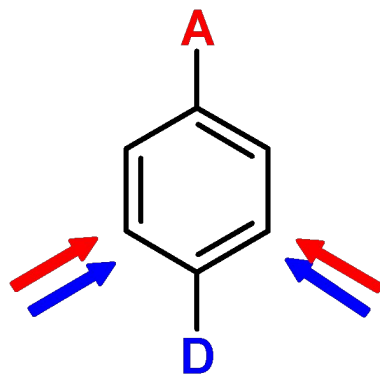
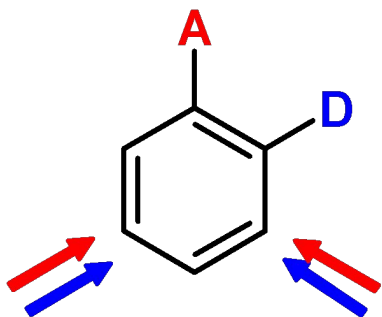
С трудом замещается атом водорода, расположенный между двумя заместителями в мета-положении!



+



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

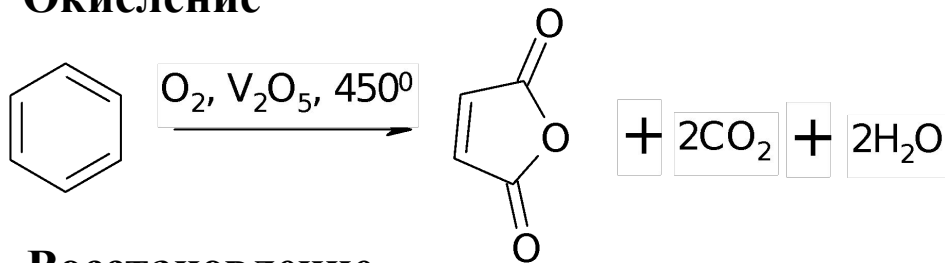


+ HOH

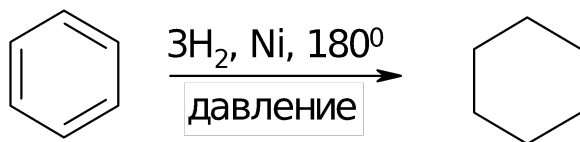


# Реакции бензола, сопровождающиеся нарушением ароматической системы

## Окисление



## Восстановление



## Присоединение хлора

