

VIII тарау ЦИКЛОАЛКАНДАР (АЛИЦИКЛДЫ КӨМІРСУТЕКТЕР)

1. Анықтамасы, жалпы сипаттамасы, классификациясы

Молекула құрамында тек көміртек атомдарынан құралған (сакиналары) циклдары бар, ароматты қасиеттері жоқ көмірсутектерді циклоалкандар немесе алициклды көмірсутектер деп атайды.

Бұларды басқаша циклопарафиндер, нафтендер немесе полиметилен көмірсутектері (егер орынбасарлары жоқ болса) деп атайды. Олар C_nH_{2n} жалпы формуласымен сипатталады, $n=3,4,5,\dots$, т.с.с. бүтін сандар қатары. Циклоалкандарда көміртек атомдары σ -байланыстармен байланысқан және sp^3 -гибридтелген күйде. Құрамы C_nH_{2n} жалпы формуласымен сипатталғанымен, циклоалкандар гомологтар емес, себебі химиялық қасиеттері әртүрлі.

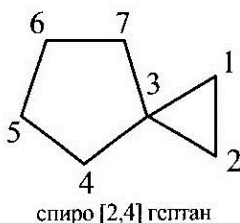
Циклоалкандар моноциклды және бициклды болып бөлінеді.

Моноциклды циклоалкандар циклдағы көміртек атомының санына қарай былайша бөлінеді:

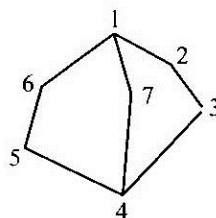
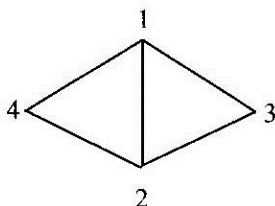
- 1) үш мүшелі;
- 2) төрт мүшелі;
- 3) бес мүшелі;
- 4) алты мүшелі.

Бициклды циклоалкандар келесідей бөлінеді:

1) спироалкандар (спирондар), егер екі циклдың бір ортақ көміртек атомы болса:

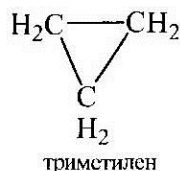
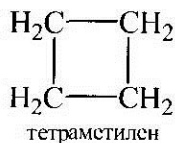


2) конденсацияланған циклоалкандар, бұлар екі циклдан тұратын және екі немесе одан да көп ортақ көміртек атомы бар алициклдар. Оларды бициклоалкандар немесе көпіршелі циклоалкандар деп атайды:

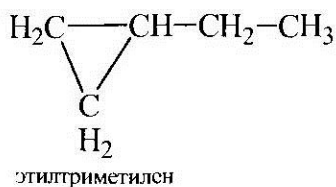


2. Номенклатурасы

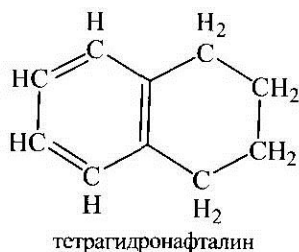
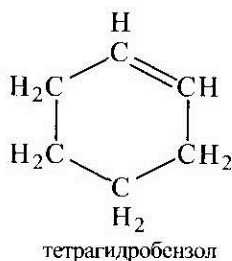
Рационал номенклатура бойынша қаныққан алициклды көмірсутектерді метилен CH_2 - тобының саны бойынша, метилен сөзінің алдына грек сан ссімідерін қосып атайды.



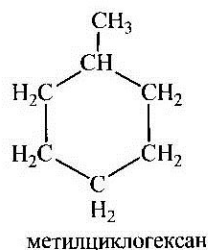
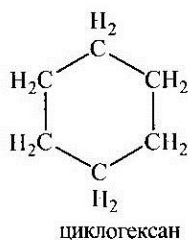
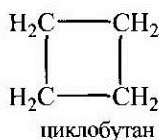
Орынбасарлар болса, оларды негізгі циклдың алдында атайды:



Кейде алты мүшелі жүйелерді ароматты көмірсутектердің (бензол, нафталин) аттарына **дигидро-**, **тетрагидро-** т.с.с. қосымшалар қосу арқылы атайды. Бұл қосымшалар ароматты көмірсутекке қосылған сутек атомының санын көрсетеді:

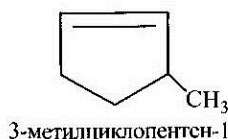
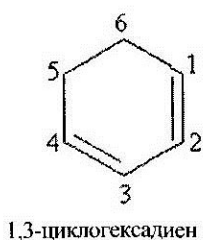


ИЮПАК номенклатурасы бойынша қаныққан циклды көмірсутектерді циклоалкандар деп атайды. Циклоалкандардың аттары сәйкес алканның алдына **цикло-** қосымшасы қосылып пайда болады:

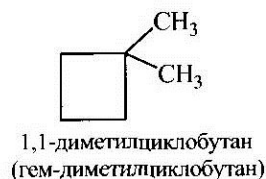
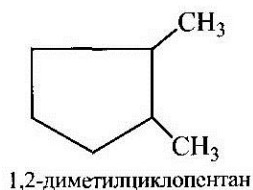


Циклоалкандардың бір валентті радикалдары **-ан** жұрнағының орнына **-ил** жұрнағы алмасып аталады: циклопропил, циклогексил, т.с.с..

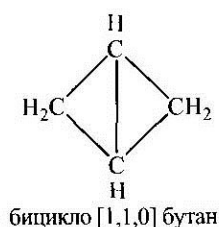
Қанықпаған циклды көмірсутектер сәйкес циклоалкандардың атындағы **-ан** жұрнағының орнына **-ен**, **-ин**, **-диен** т.с.с. жұрнақтар жалғанып аталады. Қос және үш байланыстардың орны сн аз цифрлармен нөмірленуі тиіс:



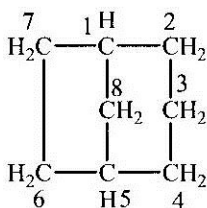
Егер циклдағы сутек атомдары алкил радикаларына орын басқан болса, олардың аттары циклдың атының алдына қойылады. Бірнеше радикал болса, олардың орны цифрлармен көрсетіледі. Бір көміртек атомында екі радикал болуы **гем-** қосымшасымен (гем – егіз, латын) белгіленеді:



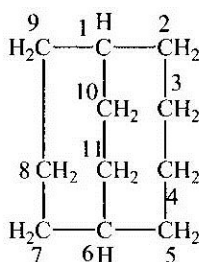
Бициклды алкандар аттары сәйкес алкандардың аттарының алдына **бицикло-** қосымшасы жалғануы арқылы түзіледі. Бициклды көмірсутектердің түйіндік деп аталатын (үшіншілік көміртек атомдары) көміртек атомдарының арасында үш көпірше болады. Әр көпіршедегі көміртек атомының саны бицикло- қосымшасынан кейін сынық жақшаның ішінде кему бағытында көрсетіледі. Ескеретін нәрсе, түйіндік көміртек атомдары саналмайды:



Бицикл жүйелерін түйіндік атомдардан бастап нөмірлейді. Сосын ең ұзын жолмен екінші түйіндік атомға қарай, одан кейін сң ұзын жолмен бірінші түйіндік атомға қарай нөмірленеді:

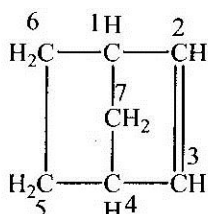


бицикло [3,2,1] октан



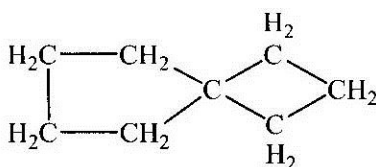
бицикло [4,3,2] ундекан

Қанықпаған бициклды көмірсутектер қанықпаған көмірсутектерге тән ережелер бойынша аталады. Нөмірлгенде, мүмкіндігінше, қанықпаған көміртек атомдары сң аз нөмір алуға тиіс:



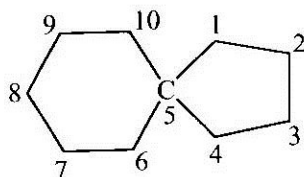
бицикло [2,2,1] гепт-2-ен

Егер бициклды көмірсутектердің ортақ бір ғана көміртек атомы болса, оларды **спирокөмірсутектер** (спирандар) деп атайды. Оларды атау үшін сәйкес алканның атының алдына **спиро-** қосымшасы жалғанып айтылады. Ортақ спироатоммен байланысқан көміртек атомдарының саны сынық жақшаның ішінде өсу ретімен көрсетіледі:



спиро [3,4] октан

Спирандарда көміртек атомдарын нөмірлегенде спироатомға ең жақын көміртектен бастап, бірінші кіші сақина бойынша, сосын спироатомның өзін қамтып, ары қарай екінші сақинаны нөмірлейді:

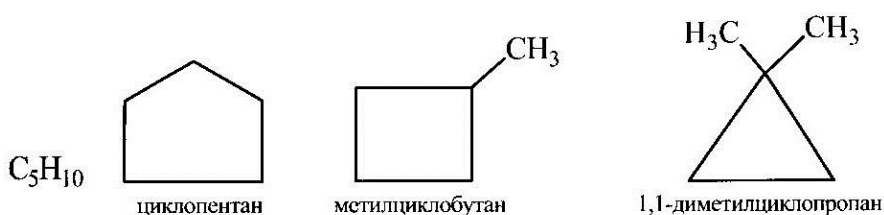


спиро [4,5] декан

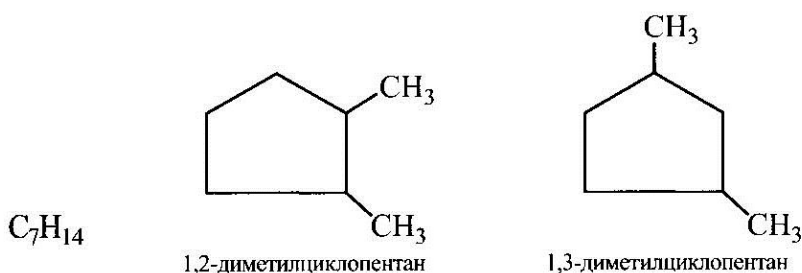
3. Изомериясы

Циклоалкандарда изомерияның келесі түрлері болады:

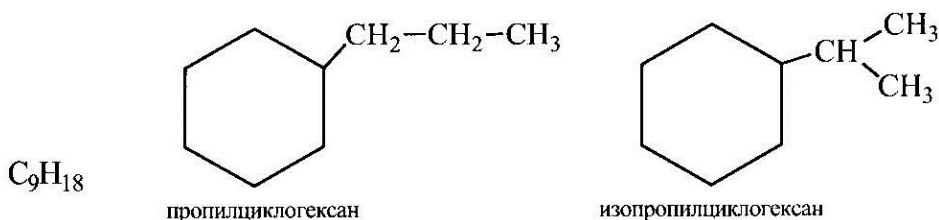
1) Циклдың үлкендігі бойынша изомерия. Мысалы:



2) Циклдағы орынбасарлардың орны бойынша изомерия:



3) Бүйірлік тізбектегі изомерия:



4) Циклдарда С-С байланысынан еркін айналу мүмкін болмағандықтан, әр түрлі көміртек атомдарында әр түрлі орынбасарлар болса *цис*-, *транс*-изомерлер болады. Орынбасарлар цикл жазықтығының бір жағында орналасса – *цис*-, ал екі жағында орналасса – *транс*-изомер деп аталады:



Ескеретін жай, циклоалкандарда *цис*-, *транс*-изомерлер бір-біріне оңай өте алмайды, ол үшін цикл үзілуі керек. *Цис*-, *транс*-изомерлердің физикалық және химиялық қасиеттері әр түрлі болады.

4. Циклдардың тұрақтылығы және кернеулігі

Циклоалкандарды зерттей келе, олардың тұрақтылығы, химиялық қасиеттері көбінесе циклдың өлшеміне байланысты екендігі анықталды. Алғашында кіші циклдардың (үш-, төрт мүшелі) тұрақсыздығы белгілі болды. Олардың энергиясының жоғарылығы, мысалы, бір CH_2 тобына шаққанда жану энергиясының көптігінен байқалды.

Айталық әр түрлі циклдар үшін жану энергиясының мәндері төмендегідей (кДж/моль):

Циклопропан - 695
Циклобутан - 686
Циклопентан - 661

Циклогексан - 657
Макроциклдар – 657- 660
Ациклды қосылыстар - 650

Циклоалкандардың тұрақтылығы мен олардың құрылысын байланыстыратын алғашқы теорияны А. Байер (1885 ж.) ұсынды. Байердің кернеулік теориясының негізіне көміртек атомының тетраэдрлік моделі (sp^3 -гибридтелген) алынды. Байердің теориясы бойынша: 1) циклды құрылымдардың бәрі жазық және дұрыс көпбұрыштар болуы тиіс; 2) валенттік бұрыштардың $109^\circ 28'$ -тан ауытқуы молекулада кернеу тудырады, яғни оның тұрақтылығын төмендетеді. Бұл ауытқу **кернеулік өлшемі** (α) деп аталады. Мысалы, циклопропан үшін (ішкі бұрышы 60°) былай есептеледі:

$$\alpha = \frac{109^\circ 29' - 60^\circ}{2} = 24^\circ 44'$$

Жалпы жағдайда n мүшелі цикл үшін бұл ауытқуды келесі формула бойынша есептеуге болады:

$$\alpha = 109^\circ 29' - \frac{180^\circ(n-2)}{2},$$

мұнда, $180^\circ(n-2)/n$ – n қабырғалы дұрыс көпбұрыштың ішкі бұрышы. Осылайша есептелген ауытқу мәндері алғашқы бірнеше цикл үшін төмендегідей:

Циклопропан + $24^\circ 44'$
Циклобутан + $9^\circ 44'$
Циклопентан + $0^\circ 44'$

Циклогексан $-5^\circ 16'$
Циклогептан $-9^\circ 33'$
Циклооктан $-12^\circ 51'$

Бұл ауытқу мәндері бойынша циклопентан ең тұрақты, одан кейінгі орында циклогексан болуы тиіс. Ары қарай тұрақтылық одан әрі кеміп, макроциклдар мүлдем тұрақсыз болуы керек еді. Шын мәнінде, Байердің болжамы бес мүшелі циклға дейін ғана дұрыс орындалады да, ары қарай шындыққа сәйкес келмейді: циклогексан циклопентанға қарағанда берігірек. Макроциклдарда да кернеуліктің жоғарылауы байқалмайды.

Бұл қарама-қайшылықтардың бір себебін Мор және Сакс (1919 ж.) көрсетті: циклдардың жазық болуы шарт емес, тек үш мүшелі цикл ғана жазық (үш нүкте әрқашан бір жазықтықта жатады). Сонымен бірге, бұрыштық кернеу – циклдарда болатын және тұрақтылыққа әсер ететін кернеулердің бірі ғана екен. Байердің бұрыштық кернеуінен басқа, алициклды қосылыстардың тұрақтылығына келесідей кернеулер әсер етеді:

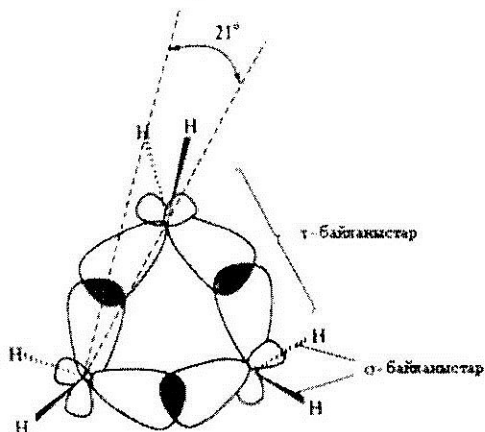
1) торсиондық (бұрушы) кернеу. Бұл кернеу ең тиімді болып табылатын «тежелген» конформациядан «бүркелген» күйге ауытқуға байланысты пайда болады («Алкандар, конформациялық талдау» қараңыз);

2) жақындасқан атомдардың бір-бірінен тебілуіне байланысты кернеу;

3) атомаралық қашықтықтың өзгеруіне байланысты кернеу.

Енді кейбір циклоалкандардың құрылысын қарастырып көрейік.

Циклопропан жоғарыда айтқанымыздай, ауытқу бұрышы ең көп ($24^\circ 44'$), ең кернеулі жүйе. Шын мәнінде, С-С байланыстарының арасындағы бұрыш 104° ($109^\circ 28'$). Зерттеулер көрсеткендей, бұл – циклопропанда көміртек атомдарының гибридтелуі өзгеруіне байланысты (sp^2 -ге жақын). Мұның нәтижесінде орбитальдердің кемірек бүркесуі (τ -байланыс, банан байланысы) кернеуліктің кемуімен артығымен орны толады (16-сурет).



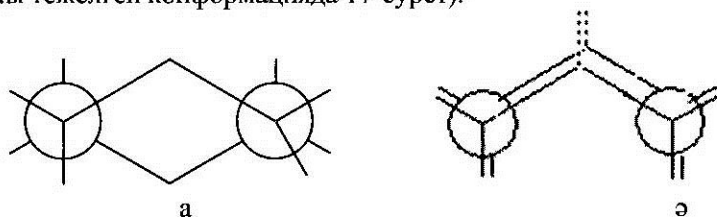
16-сурет. Циклопропан молекуласындағы σ - және τ -байланыстар

Циклобутан мен циклопентанда кернеулік төмендеу. Алайда, бұл циклдар жазық емес. Себебі, бір көміртек атомы ылғи жазықтықтан шығып кетіп тұрады. Сондықтан бұл сакиналар тербелмелі қозғалыста болып, нәтижесінде кернеулік төмендейді.

Циклогексан ең көп зерттелген алицикл. Циклогексанның моделін салған кезде бұрыштық кернеу жазық емес «орындық» («кресло») және «ақтау» («ванна») конформацияларында ең аз болатыны анықталды:

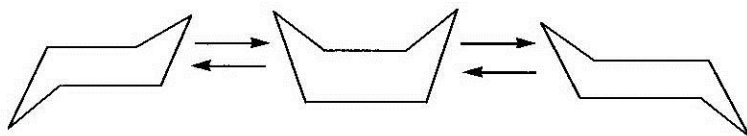


Алайда, Ньюменнің конформациялық талдау әдісімен қарастырсақ, «орындық» конформациясында торсиондық кернеу мүлдем жоқ екенін байқаймыз (барлық көміртек атомы тежелген конформацияда 17-сурет).



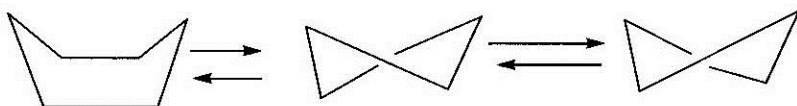
17-сурет. Циклогексанның «орындық» (а) және «ақтау» (ә) конформациялары

Ал «астау» конформациясында ол топтардың бәрі бүркелген конформацияда. «Астау» конформациясының кернеулігі 33 кДж/моль энергияға кем. Бұл энергия аса көп емес, сондықтан кәдімгі жағдайларда (20 °С) секундына 10^5 рет инверсияға ұшырайды:

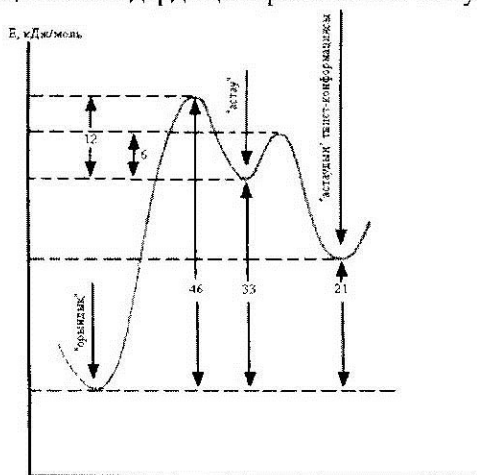


Инверсия «астау» конформациясы арқылы өтеді, бірақ циклогексан негізінен «орындық» конформациясында болады. Бұл кезде барлық экваториалды сутек атомдары аксиалдыға айналады және керісінше (ол туралы сәл кейінірек тоқталамыз).

Егер «астау» конформациясын бұрасақ, «твист»-конформацияға өтуге болады, оның кернеулігі «орындықтан» 21 кДж/моль-ге артық, яғни «астаудан» тиімдірек:

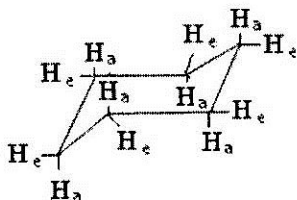


Бұл конформациялық айналымдардың энергетикасын 18-суреттен көресіздер:



18-сурет. Циклогексан молекуласында конформациялық айналымдардың энергетикасы

«Орындық» конформациясында циклогексанның 12 С-Н байланысын бағытталуы бойынша екі топқа бөлуге болады. Алты сутек атомы сақина жазықтығынан радиалды (молекуланың шетіне қарай) орналасқан. Оларды **экваториалды** сутек атомдары (He) немесе байланыстар (е-байланыс) деп атайды. Қалған алты С-Н байланысы сақина жазықтығына перпендикуляр (шамамен) орналасқан. Оларды **аксиалды** сутек атомдары (Ha) немесе байланыстар (а-байланыс) деп атайды. Олардың үшеуі жазықтықтың бір жағына (айталық, астына) бағытталған. Циклогексанның 6 көміртек атомының әрқайсысында бір экваториалды және бір аксиалды сутек атомы бар.



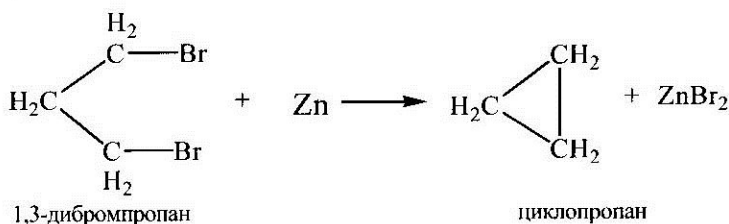
Циклогексан молекуласында үлкен орынбасарлар, әдетте, экваториалды орналасады, кеңістіктік қиындықтар азырақ.

Үлкен циклдар да жазық емес және валенттік бұрыштары ауытқусыз деуге болады. Сондықтан өте тұрақты. Алайда 8-11 мүшелі орташа циклдарда атомдардың жоғары тығыздығына байланысты ксернеу пайда болады. Оларда әрекеттесу химиялық байланыстар тізбегі бойында емес, тікелей цикл арқылы жүруі мүмкін.

5. Алу жолдары

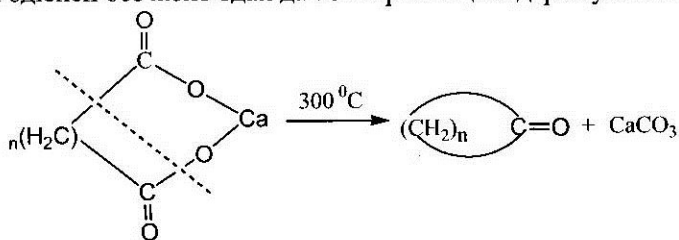
Циклоалкандар (циклопентан, циклогексан) табиғатта бірқатар мұнайлардың (Баку, Украина) басты құрамдас бөлігі. Циклоалкандарды мұнайдан алғаш тапқан В.В. Марковников, оларға нафтендер («naphtha» – мұнай, грек) деген ат берді. Сонымен бірге циклоалкандар өсімдіктердің эфирлік майларында кездеседі. Циклогексанның гомологы – 1-метил-4-изопропилциклогексан көптеген терпендердің (маңызды табиғи қосылыстар) негізі болып табылады.

1) **Неғұрлым жалпы алу әдісі, алкандардың дигалоген туындыларына металдармен әсер ету (Г.Г. Густавсон синтезі).** Бұл әдіспен үш, төрт, бес мүшелі циклдар алынады:



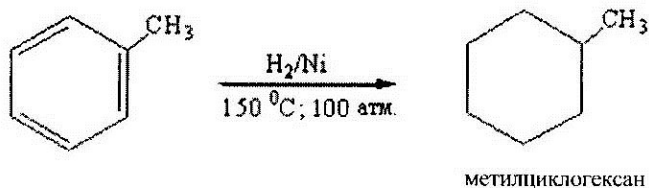
Осыған ұқсас реакция – натриймен де жүреді (Вюрцтың молекулаішілік реакциясы).

2) **Екі негізді қышқылдардың кальций немесе торий тұздарын пиролиздеу (Ружичка).** Бұл әдіспен бес және одан да көп мүшелі циклдар алуға болады:

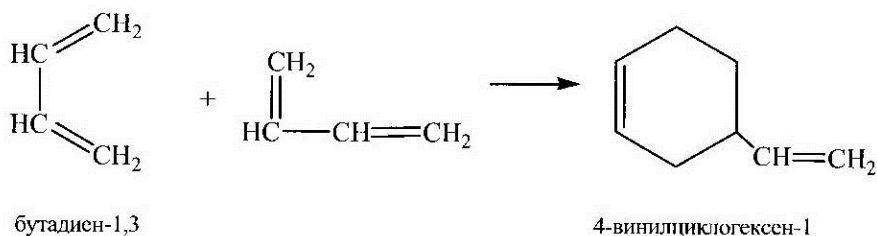


Түзілген кетонды тотықсыздандырып (гидрлеп), сәйкес циклоалкан алуға болады.

3) Бензол және оның гомологтарын гидрлеу:



4) Диен синтезі:



6. Физикалық қасиеттері

Циклоалкандардың негізгі физикалық қасиеттері 11-кестеде келтірілген. Алғашқы екеуі C_3-C_4 – газ, C_5-C_{10} – сұйық, одан жоғарылары қатты заттар. Циклоалкандардың балқу, қайнау температуралары, тығыздықтары сәйкес алкандармен салыстырғанда біраз жоғары. Суда ерімейді.

11-кесте

Кейбір циклопарафиндердің физикалық қасиеттері

Аталуы	Формуласы	$t_6, ^\circ C$	$t_6, ^\circ C$	d_4^{20}
Циклопропан	C_3H_6	-127,4	-33,3	0,689 (400 °C)
Циклобутан	C_4H_8	-90,2	+12,9	0,703
Циклопентан	C_5H_{10}	-93,8	49,3	0,745
Циклогексан	C_6H_{12}	+6,5	80,7	0,779
Циклононан	C_9H_{18}	11	178	0,850
Циклотриаконтан	$C_{30}H_{60}$	56	-	0,854

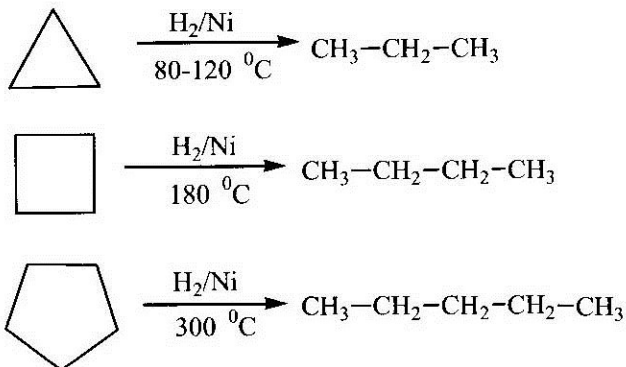
7. Химиялық қасиеттері

Химиялық қасиеттері бойынша кіші циклдар (циклопропан, циклобутан, әсіресе циклопропан) қосылу реакцияларына бейім, нәтижесінде цикл үзіліп, алкандар және оның туындылары түзіледі. Ал одан жоғары циклдар, негізінен, алкандар тәрізді – радикалдық орынбасу реакцияларына бейім. Бұл айтылған жағдайлар жоғарыда қарастырған – циклоалкандардың тұрақтылығына, олардағы байланыстың сипатына байланысты. Еске түсіре кетейік, циклопропан – ең тұрақсыз цикл болатын, оның себебі – кернеуліктің жоғарылығы, байланыстың

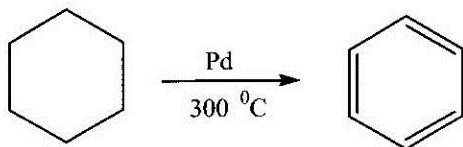
ерекшелігі (τ -немесе банан байланысы). Айтып отырған банан байланысының ерекшелігі – байланыс түзу бойында емес, оның сыртында жүзеге асады (16-сурет қараңыз). Бүркесу едәуір аз болғандықтан τ -байланыс σ -байланысқа қарағанда әлсіздеу келеді. Осы себепті циклопропанда қанықпағандық пайда болады (алкендерге ұқсас деуге болады).

Сонымен, циклоалкандардың химиялық қасиеттері циклдың өлшеміне байланысты. Сондықтан олардың химиялық қасиеттерін осы тұрғыдан қарастырамыз.

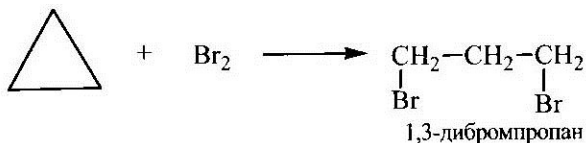
1) **Гидрлеу реакциясы** циклдардың тұрақтылығының олардың үлкендігіне тәуелділігін жақсы сипаттайды: циклдың ашылуы үшін қажетті температура артады:



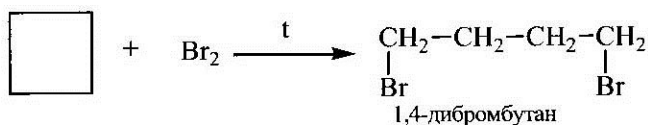
Циклогексан циклы бұл жағдайда ашылмайды, оның орнына дегидрленіп, бензол түзіледі:



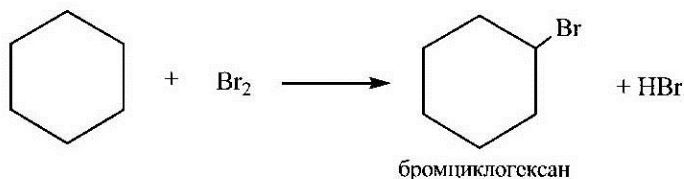
2) **Галогендердің әсері.** Циклопропан және оның туындылары галогендердің әсерінен үзіліп, алкандардың дигалогентуындылары түзіледі. Мысалы:



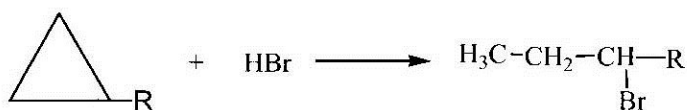
Циклобутанға бром қиынырақ, тек жоғары температурада қосылады:



Циклопентан, циклогексан және одан жоғарыларында галогендердің әсерінен сақина үзілмейді, галогенге орынбасу реакциясы жүреді:

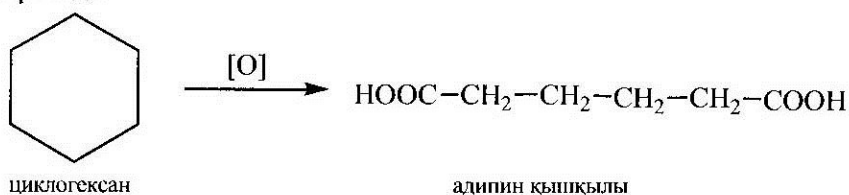


3) **Галогенсутектердің әсері.** Циклопропан және оның алкилтуындылары галогенсутектерді оңай қосып алады. Цикл үзіліп, галогеналкил түзіледі. Алкилтуындыларында қосылу Марковников ережесі бойынша жүреді:



Циклобутанмен реакция қиынырақ, қыздырғанда жүреді. Одан жоғарғы циклдар галогенсутектермен әрекеттеспейді.

4) **Тотығу.** Циклопропан және оның туындылары кәдімгі температурада бейтарап немесе сілтілік ортада калий перманганатымен баяу тотығады. Күшті тотықтырғыштардың әсерімен және қыздырғанда одан жоғарғы циклоалкандар да тотығып, ашық тізбекті, көміртск атомының саны циклоалкандағыдай екі негізді қышқыл түзіледі:



8. Маңызды өкілдері

Циклопропан – түссіз, иіссіз газ, $t_k = 34^\circ\text{C}$, 1,3-дибромпропанға мырыш тозаңымен әсер ету арқылы алады. Суда ерімейді, органикалық еріткіштерде ериді, ауамен жарылғыш қоспа түзеді. Медицинада жалпы анестезиялау үшін қолданылады.

Циклопентан мұнай құрамында болады. $t_k = 49,5^\circ\text{C}$, сұйықтық. Жанармайларға сапасын арттыру үшін қосылады. Мұнайдан ректификациялау арқылы алады.

Циклогексан мұнай құрамында болады. Мұнайды айдап бөлу арқылы және бензолды гидрлеу арқылы алады. Түссіз сұйықтық, $t_k = 81^\circ\text{C}$. Еріткіш ретінде, циклогексанол, циклогексанон, адипин қышқылын, капролактама алу үшін қолданылады.