



**әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті
Химия және химиялық технология факультеті**

**Алициклды қосылыстар:
құрылысы, алынуы және
химиялық қасиеттері**

**Дәріскер: х.ғ.к., доцент
Дюсебаева Мөлдір Әкімжанқызы**

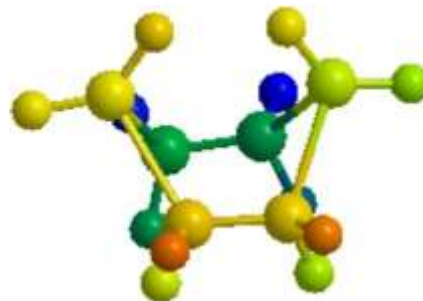
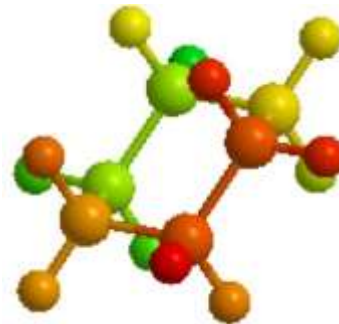
Алициклды қосылыстар - циклоалкандар

Циклоалкандар (циклопарафиндер, нафтендер) - қаныққан циклді көмірсутектер, барлық көміртек атомдары sp^3 -гибридтелген күйде болады.

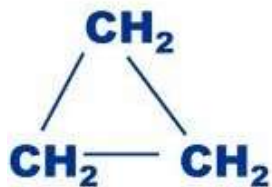
Жалпы формуласы: **C_nH_{2n}**

Қасиеттері жағынан алифатты қосылыстарға және алкендерге ұқсас келеді.

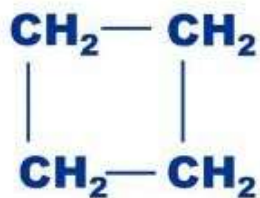
“Алициклді” деген термин “алифатты циклді” көмірсутектер деген мағынаны білдіреді.



Кіші циклдер (C3-C4)

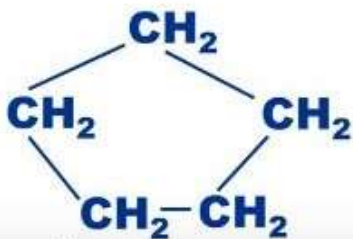


Циклопропан

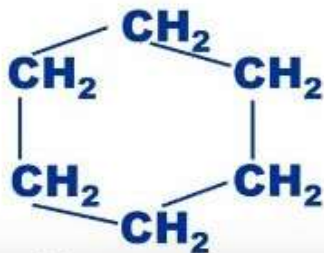


Циклобутан

Орташа циклдер (C5-C7)

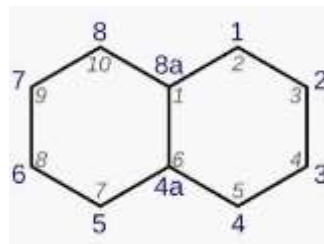


Циклопентан

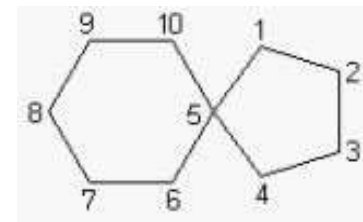


Циклогексан

Үлкен циклдер (C8 және C_{8+n})



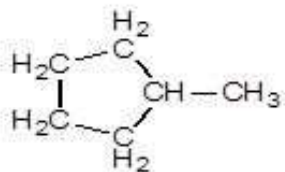
Декалин



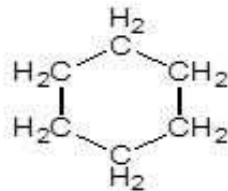
Спиро[4.5]декан

Циклоалкандардың изомериясы

1. Құрылымдық изомерия

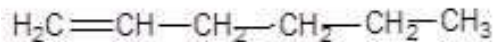


метилциклопентан

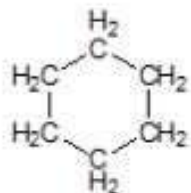


циклогексан

2. Алкендермен класаралық изомерия

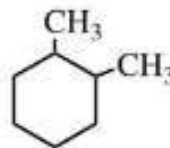


гексен -1

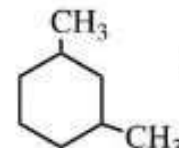


циклогексан

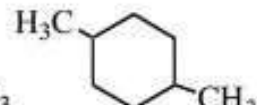
3. Радикалдар орналасу реті бойынша



1,2-диметил-
циклогексан

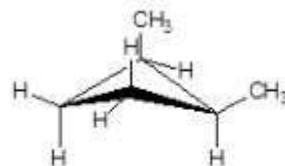


1,3-диметил-
циклогексан

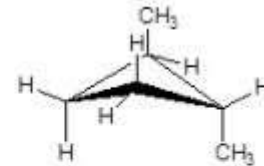


1,4-диметил-
циклогексан

4. Геометриялық изомерия

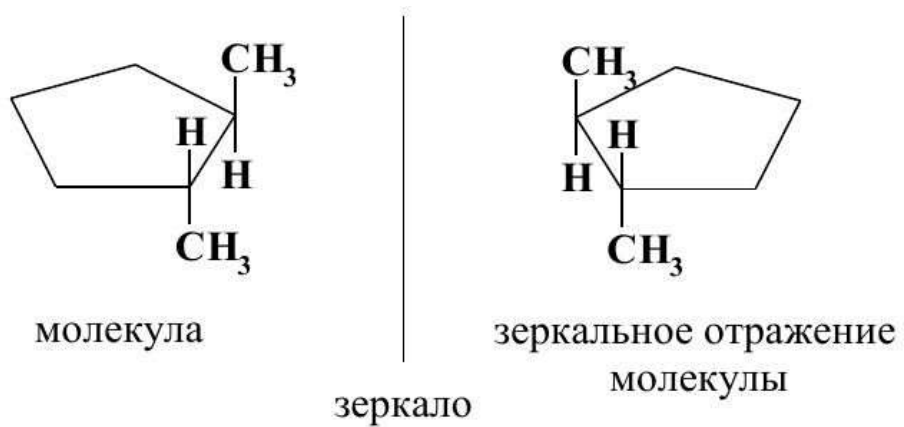


цис-1,2-диметил-
циклобутан



транс-1,2-диметил-
циклобутан

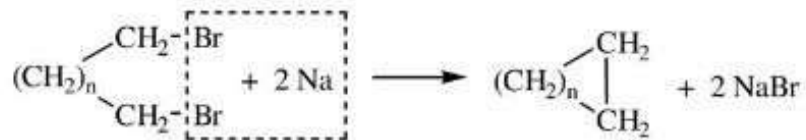
5. Оптикалық изомерия



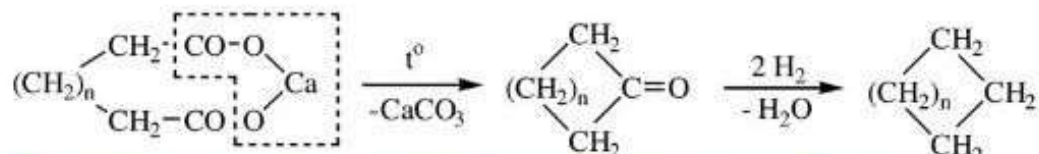
Циклоалкандардың алу жолдары

Жалпы алу жолдары

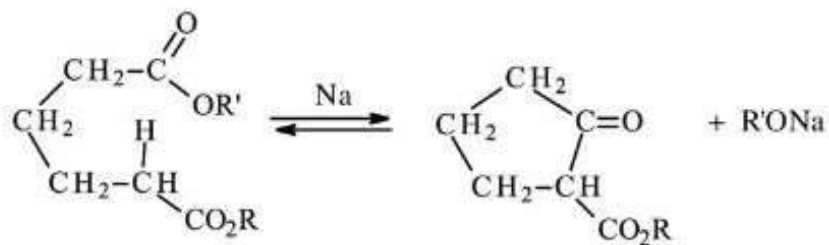
1. Дигалогеналкандарды дегалогендену (Na, Mg, Zn)



2. Екі негізді карбон қышқылдардың кальций, барий тұздарын декарбоксилдеу, кейін аралық циклокетонды тотықсыздандыру

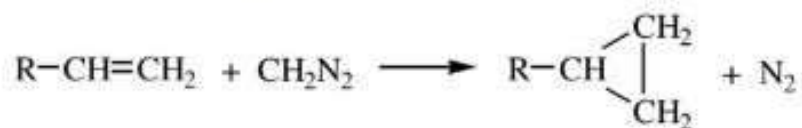


3. Дикман реакциясы - дикарбонқышқылдардың эфирлерінің молекулаішлік конденсациясы

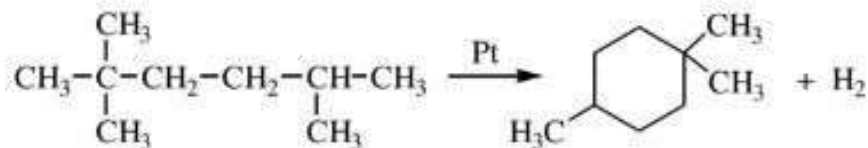
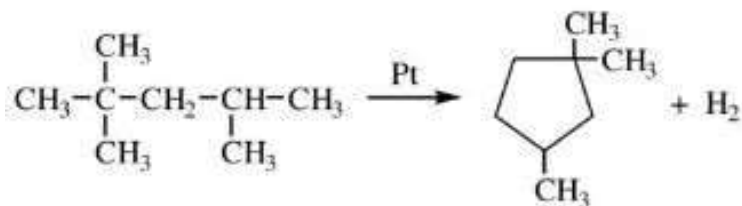


Арнайы алу жолдары

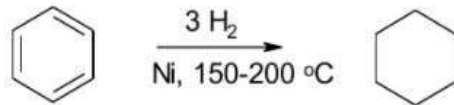
Циклопропандар



Сәйкес алкандардың дегидроцилизация арқылы циклопентан және циклогександы алу

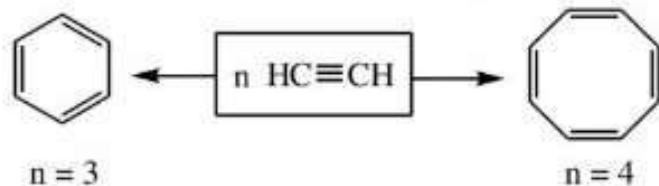


Бензол және оның туындыларын гидрлеу (катализатор - Ni, Pt, Pd)

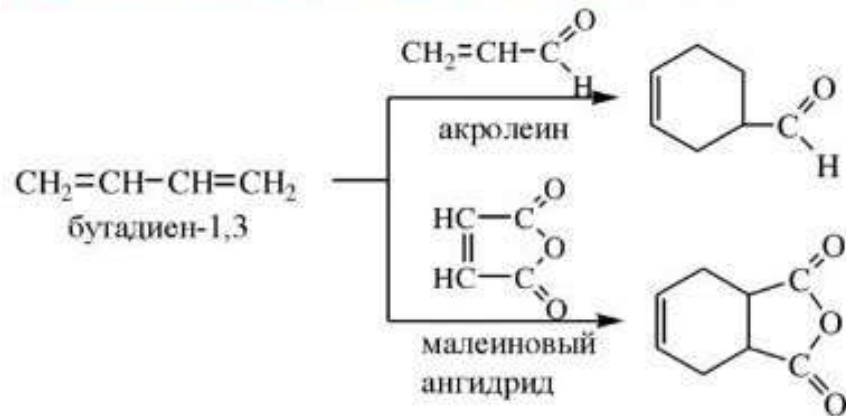


Сабатье реакциясы

Ацетиленнің циклотри- және циклотетрамеризациясы (6- және 8- мүшелі циклдарды)



Диен синтезі (Дильс-Альдер реакциясы)

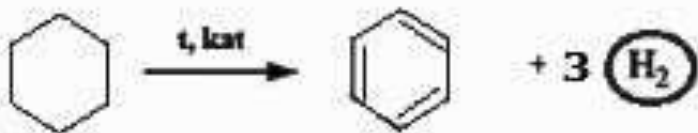
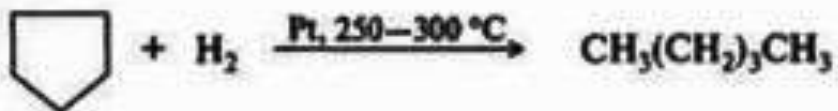
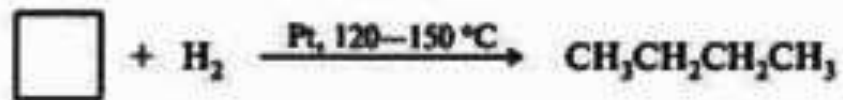
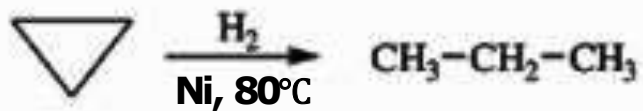


Циклоалкандардың химиялық қасиеттері

1. Сақинаның ашылуымен жүретін реакциялар (алкендерге тән қосылу реакциялар)
2. Сутек атомдарды орынбасу реакциялар, тотығу, дегидрлену (сәйкес алкандар сияқты)
3. Циклмен байланысты реакциялар (циклдің кішіреюі, кеңеюі)

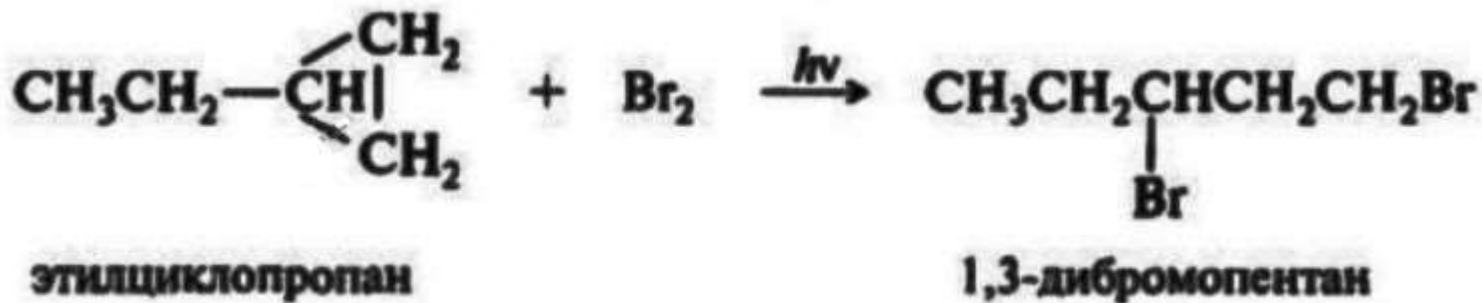
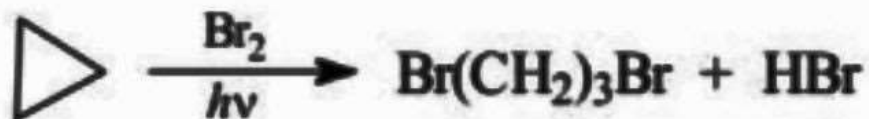
Гидрлеу реакциялары

циклопропан > циклобутан >> циклопентан

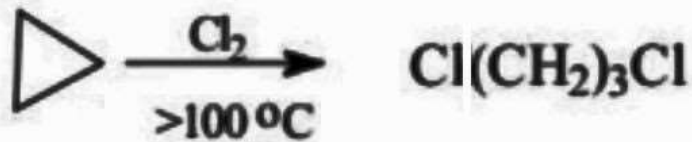
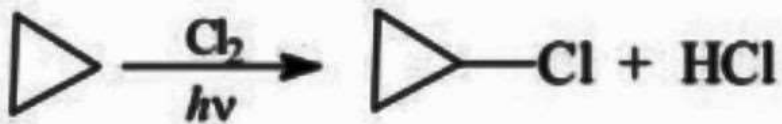


Галогендену

Циклопропан бромды өзіне сақинаны ашу арқылы қосады
(алкендер сияқты)



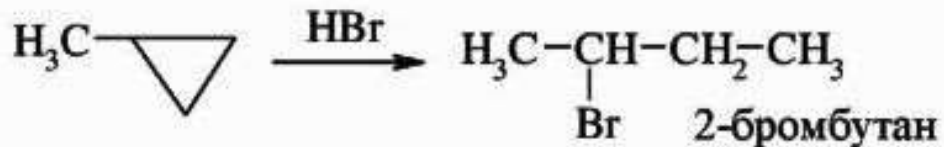
Хлорлау реакция жағдайына тәуелді болады:



5 және одан да көп атомы бар циклоалкандарға галогендер әсер еткенде, олар сақинада сутек атомға алмасады (алкандар сияқты):



Гидрогалогендену

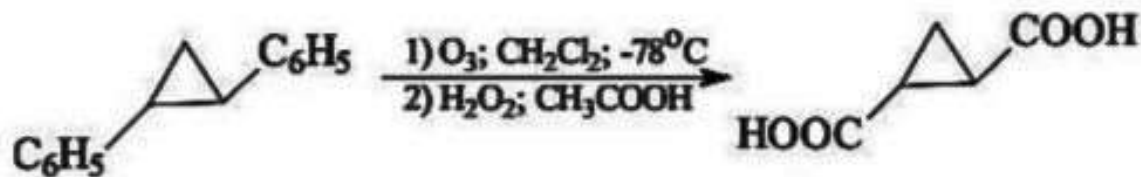


Су ерітіндісінде Марковников ережесіне сәйкес жүреді.

Құрғақ HBr циклопропан сақинасын үзбейді (300 °C да қыздырсада)

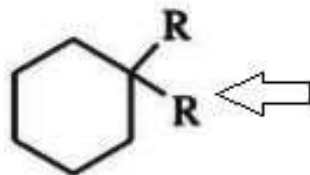
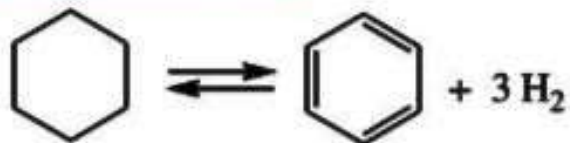
Циклобутан және жоғары циклоалкандар галогенсутектерді қоспайды.

Циклоалкандардың тотығуы



Ароматизация

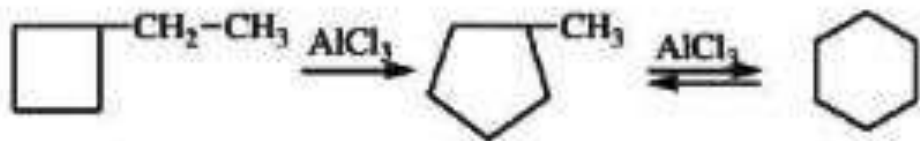
(кат=Pt, Pd; t=300°C)



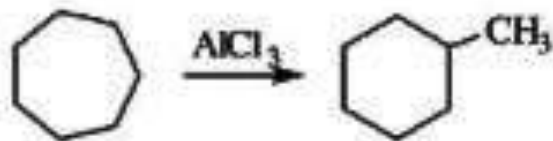
ароматизацияланбайды

Циклдің кішіреюі, кеңеюі

Циклдердің кеңеюі



Циклдердің кішіреюі



Кернеу түрлері

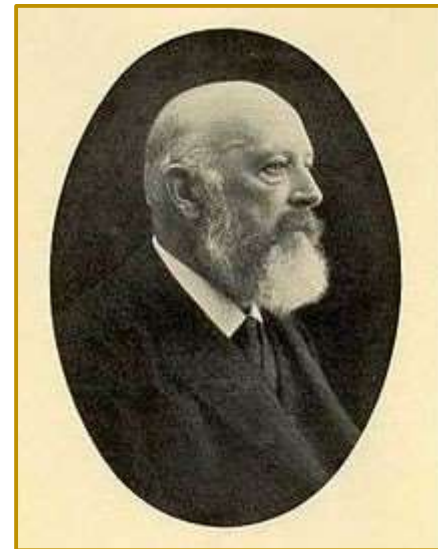
- 1) **торсиондық кернеу (Питцеровтың)** — жабылған немесе жартылай жабылған конформацияларда химиялық байланыстардың әрекеттесуімен байланысты болады;
- 2) **Ван-дер-Ваальстік кернеу** — орынбасушылар, ван-дер-ваальс радиустарының қосындысына жақын болатын аралыққа жақындағанда, бір-бірінен тебісуінен пайда болады;
- 3) **Бұрыштық (Байер) кернеу** — сақинада көміртек-көміртек байланыстарының арасындағы валенттік бұрыштын қалыпты (тетраэдрлік) бұрыштың мәнінен ауытқы болатынымен байланысты.

Кернеу теориясы.

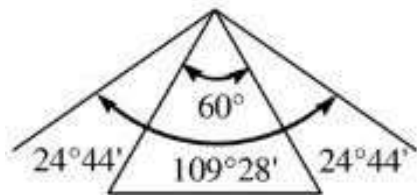
Байер (1885 ж.) циклдің тұрақтылығын олардың құрылысының ерекшеліктерімен байланыстыруға тырысты.

1. Ол циклді қосылыстар жазық құрылысты болу керек деп есептеді.
2. Кернеу (тұрақтылық) өлшемі ретінде валенттік бұрыштың қалыпты тетраэдрлік бұрыштан ($109^{\circ}28'$) ауытқу шамасын алды.

Байер теориясы бойынша валенттік бұрыштың ауытқу шамасы циклдің түзілу мүмкіндігін анықтайды және молекуланың тұрақтылығын төмендететін кернеу туғызады.

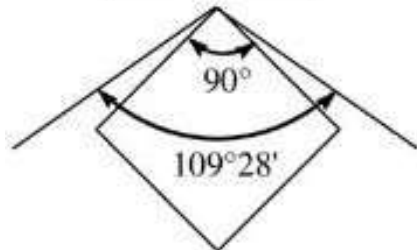


Адольф Байер



α - валенттік бұрыштың ауытқуы

$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = +24^{\circ}44'$$

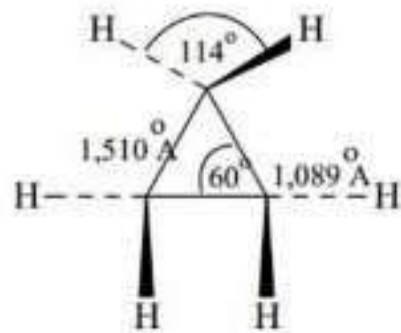


$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 90^{\circ}}{2} = +9^{\circ}44'$$

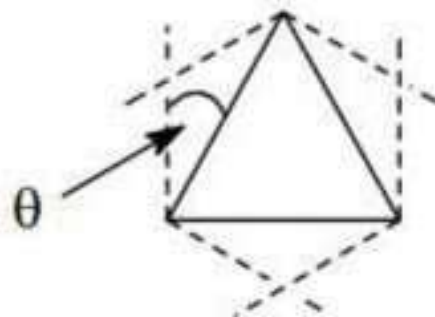
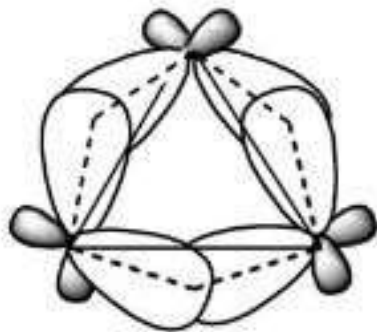
циклопентан	+ 0°44'	циклогептан	- 9°33'
циклогексан	- 5°16'	циклооктан	- 12°46'*

* «+» тетраэдрлік бұрыш қысылғанын анықтайды,
«-» бұрыштың үлкейгенін білдіреді

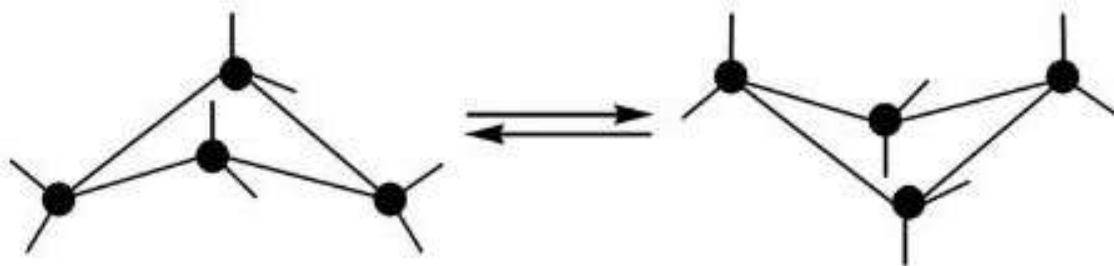
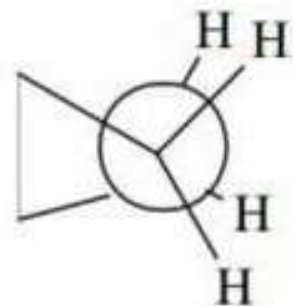
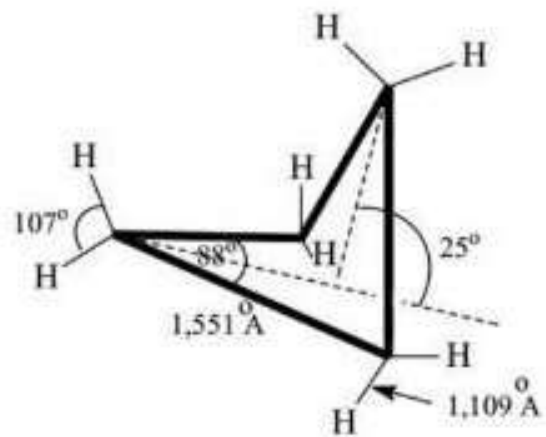
Циклопропан



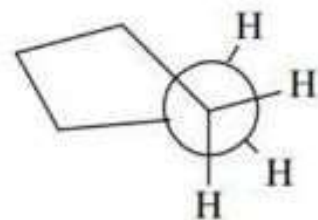
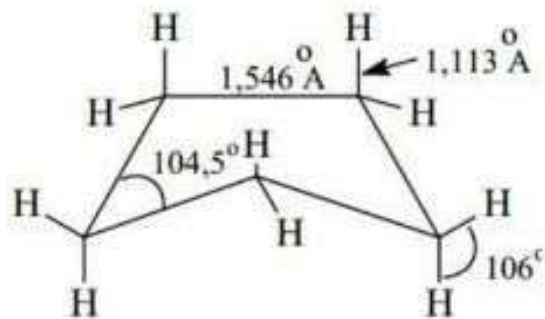
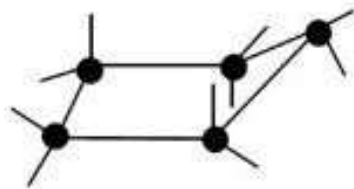
"банан байланыстары"



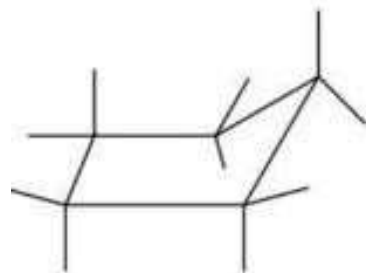
Циклобутан



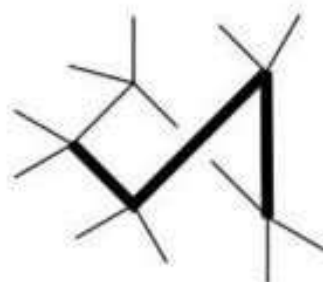
Циклопентан



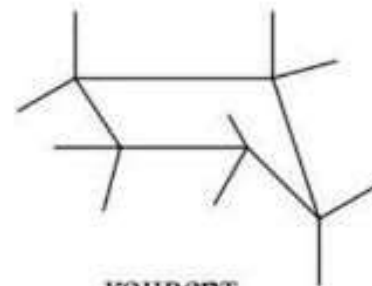
проекция Ньюмена



конверт

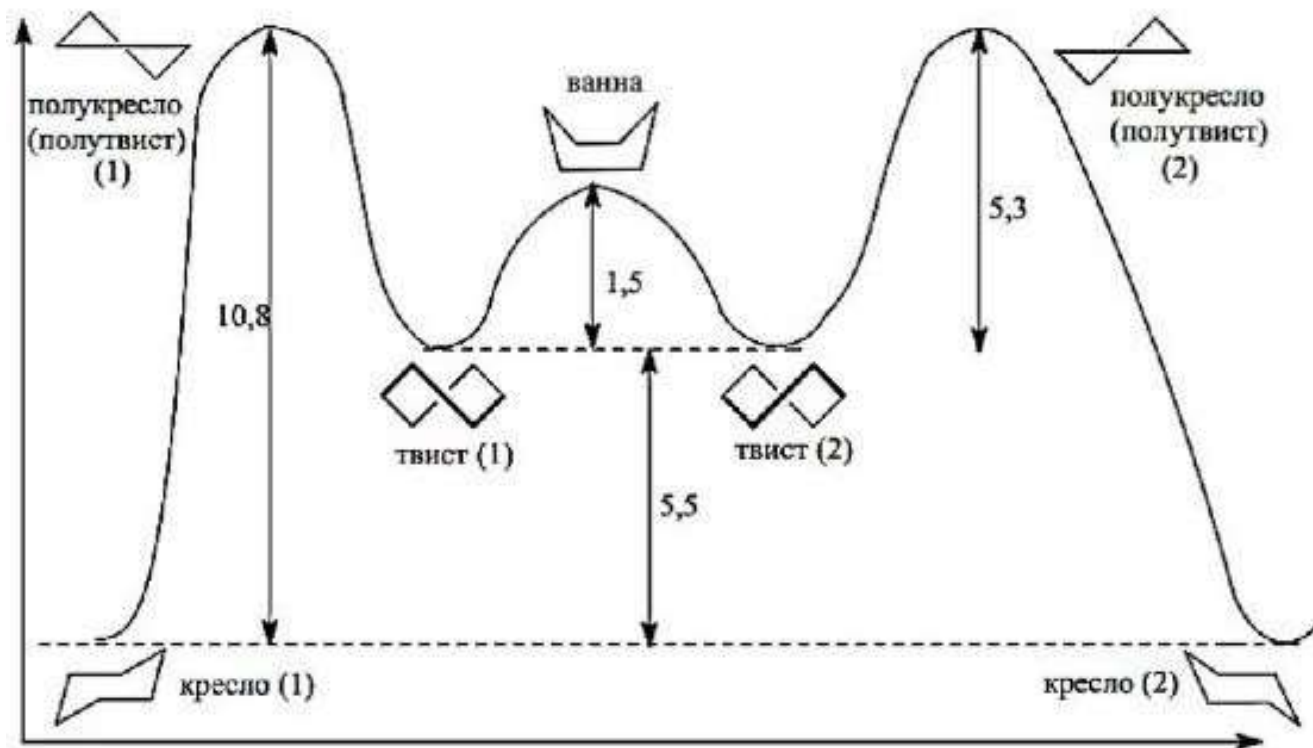


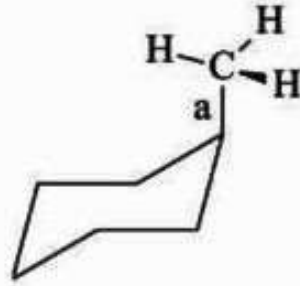
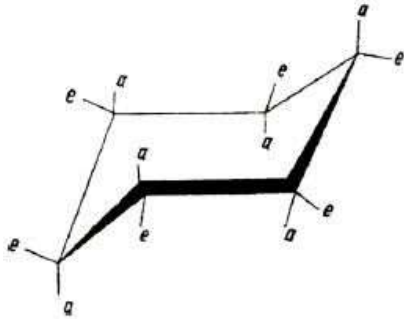
полукресло



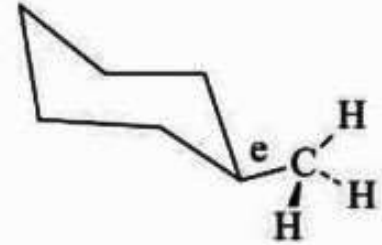
конверт

Циклогександағы конформациялық ауысуының энергетикалық диаграммасы





аксиальный конформер (5%)



экваториальный конформер (95%)

“Кресло” пішіндес циклогексан молекуласындағы әрбір көміртек атомында екі түрлі байланыс болады: **экваториалдық (e)** және **аксиалдық (a)**.

Аксиалдық байланыстар циклогексан сақинасының жазықтығына перпендикуляр ось бойымен бағытталған.

Экваториалдық байланыстар сақина жазықтығына радиалды бағытталған. “Кресло” формасындағы байланыстардың осылай бөліну тәртібі, оны “ванна” формасына карағанда тиімді етеді.