ЛЕКЦИЯ №3 ЦИКЛОАЛКАНЫ

Циклоалканы или **цикланы** – циклические насыщенные углеводороды, имеющие замкнутую цепь атомов углерода.

Общая формула



В технической литературе (в том числе и в нефтяной) циклоалканы называют нафтенами.

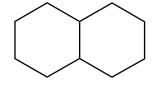
НОМЕНКЛАТУРА

Номенклатура циклоалканов образуется из названий соответствующих по числу атомов алканов с добавлением к ним приставки «цикло». Из общей формулы видно, что неразветвленные циклоалканы полностью состоят из метиленовых групп, соединенных между собой в цикл. Циклопропан (триметилен), циклобутан (тетраметилен), циклопентан (пентаметилен), циклогексан (гексаметилен) и т.п.

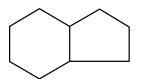
Структуры, состоящие из двух или более циклов, относятся соответственно к **бициклическим** и **полициклическим**. Если 2 цикла имеют 2 и более общих атомов углерода, то такие соединения называются **мостиковыми**.

ПРАВИЛА НОМЕНКЛАТУРЫ МОСТИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- 1. Основой названия станет предельный углеводород, соответствующий полному числу атомов углерода, входящих в циклы данного соединения. К названию данного предельного углеводорода добавляется приставка «цикло-» с указанием числа циклов («бицикло-», «трицикло-» и т.п.)
- 2. Находят узловые третичные атомы углерода, представляющие собой «головы» мостика
- 3. Между приставкой и корнем названия в квадратных скобках через точку в нисходящем порядке указывают число атомов углерода, соединяющих «головы» мостика (т.е. в это число не включаются сами узловые атомы)



бицикло[4.4.0]декан (декалин)



бицикло[4.3.0]нонан (гидриндан)



бицикло[2.2.1] гептан (норборнан)

Нумеруют полициклические соединения, начиная с первого узлового атома мостика, по самому длинному пути до второго узлового атома мостика. При этом первый узловой атом получает номер 1. Далее продолжают нумерацию по более короткому пути до первого узлового атома мостика, а в конце нумеруют атомы самого мостика, если в него входит более двух атомов углерода.

⁹CH₂-CH-CH₂

⁸CH₂ CH₂ CH₂

⁸CH₂ CH₂ CH₂

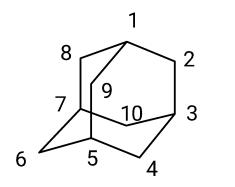
⁷CH₂-CH-CH₂

⁷CH-CH-CH₂

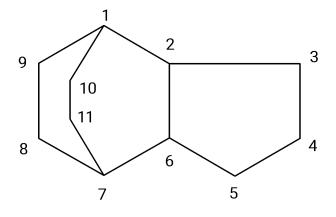
Чтобы правильно составить название трициклического соединения, выбирают главный цикл и главный мостик (с наибольшим числом углеродных атомов). Нумеруют молекулу в соответствии с вышеуказанными правилами. В названии в скобках сначала указывают три цифры, относящиеся к бициклу, который образован главным циклом и главным мостиком. Последней четвертой цифрой указывают число углеродных атомов в другом мостике. Положение второстепенного мостика фиксируется надстрочными индексами, представляющими номера углеродных атомов, которые соединяет мостик

Разберем на примере адамантана.

У него все три цикла шестичленные, поэтому главный цикл и главный мостик берем на свое усмотрение



трицикло[**3.3.1.1**^{3,7}]декан (адамантан)



трицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундекан

Спироуглеводороды (*спираны*, *спироцикланы*) – циклические углеводороды, имеющие только один общий атом углерода (т.е. без мостика). Общий атом углерода в таких соединениях называется **спирановый** атом углерода



В спиранах нумерация атомов начинается с ближайшего к спирановому атому углерода в меньшем цикле и далее производится по периметру молекулы, включая по порядку и общие атомы. Основой названия также станет предельный углеводород, соответствующий полному числу атомов углерода, входящих в циклы данного соединения. К названию данного предельного углеводорода добавляется приставка «спиро-», а в квадратных скобках между приставкой и корнем через точку в порядке возрастания указывается число атомов, входящих в циклы, за исключением самого спиранового атома.

Для названия радикалов циклоалканов действуют те же правила, что и для радикалов алканов (циклогексил, циклопентил и т.п.)

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

1. Дегалогенирование дигалогеналканов

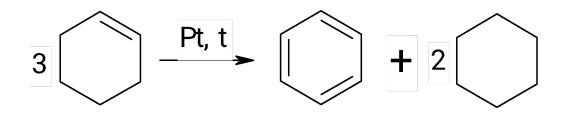
$$H_2C$$
 CH_2
 Br
 CH_2
 Br
 CH_2
 Br
 CH_2
 Br

1,3-дибромпропан

2. Циклодимеризация замещенных алкенов (получение замещенных циклобутанов)

3. Гидрирование ароматических углеводородов

4. <u>Необратимый катализ Зелинского</u> (реакция диспропорционирования)



циклогексен

1,3-циклогексадиен

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

1. <u>Гидрогалогенирование</u> (только для циклопропана)

Хлоро- и бромоводород присоединяются к циклопропану <u>в водном растворе</u> (*с газообразными галогенводородами циклопропан не реагирует*) с раскрытием цикла:

$$CH_{3}$$
— CH_{2} + CH_{2} + CH_{3} — CH_{3} — CH_{2} — CH_{3} — CH_{2} — CH_{3} — CH_{2} — CH_{3} — CH_{2} — CH_{3} —

Присоединение протекает по правилу Марковникова

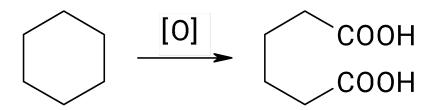
2. Галогенирование

В малых циклоалканах такая реакция протекает только при комнатных температурах. При нагревании свыше 100° происходит раскрытие цикла:

3. <u>Гидрогенолиз</u> (разрыв связи С-С или С-Х, где X – гетероатом, в органических соединениях под действием водорода)

При использовании в качестве катализатора платины температуру реакции можно снизить до 50-80°C. Для более крупных циклов такой процесс тоже характерен, только условия гораздо жестче:

4. Окисление



адипиновая кислота

В качестве окислителя используется 50-70%-ная азотная кислота, при температуре 100-200°С и давлении до 20 атм

5. Платформинг

Эта реакция лежит в основе промышленного получения аренов. Такие процессы получили название *каталитического риформинга* нефти. В качестве катализатора часто используют платину, нанесенную на окись алюминия высокой степени чистоты в количестве 0,5-1% по массе, из-за чего сам процесс часто называют **платформингом**

 $Oбиџие\ условия:$ катализатор — Pt / ${
m Al}_2{
m O}_3$, 500-600°C, 20-30 атм

6. Превращение циклов друг в друга

$$+ CH_3I$$
 CH_3 $+ I_2$