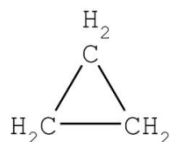


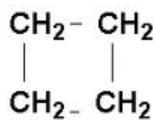
Bazele Teoretice ale Chimiei Organice. Hidrocarburi

Tema7 – Cicloalcani. Nomenclatură, structură. Proprietăți chimice

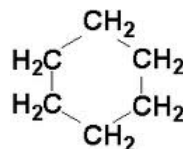
Cicloalcanii (cicloparafine, naftene) au formula generală C_nH_{2n} și își formează numele prin adăugarea prefixului *ciclo* la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon [Avram 1983, p. 95], de ex.:



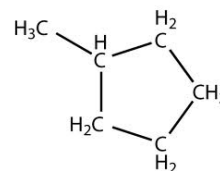
Ciclopropan



Ciclobutan



Ciclohexan



Metilciclopentan

În mod curent, cicloalcanii se reprezintă printr-un poligon, subînțelegându-se că la fiecare colț al poligonului se află un atom de carbon saturat cu hidrogen (CH_2):



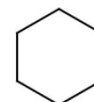
Ciclopropan



Ciclobutan



Ciclopentan



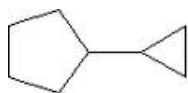
Ciclohexan

Cicloalcanii se împart, în funcție de mărimea ciclului, în:

- cicloalcani cu inele *mici* ($C_3 - C_4$);
- cicloalcani cu inele *normale* ($C_5 - C_7$);
- cicloalcani cu inele *medii* ($C_8 - C_{12}$);
- cicloalcani cu inele *mari* sau *macrocicluri* ($> C_{12}$).

Cicloalcani bi- și policiclici. La cicloalcanii cu două inele izolate, ciclul cel mai mic se consideră substituentul ciclului mai mare, de ex. ciclopropil-ciclopentan.

Compușii cu două sau mai multe cicluri având un atom de carbon comun se numesc *spirani*. Numele lor se formează prin adăugarea prefixului *spiro* la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon. Numărul de atomi de carbon din fiecare ciclu, legați de atomul de carbon cuaternar, spiranic, este indicat prin cifre dispuse între paranteze drepte, așezate între prefixul *spiro* și numele hidrocarbunii.



Ciclopropil-ciclopentan



Spiro[2,3]-hexan



Spiro[3,3]-heptan

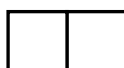
Hidrocarburile ciclice compuse din două sau mai multe cicluri având cel puțin doi atomi comuni (*hidrocarburi ciclice cu punte*) poartă numele alcanului cu același număr de atomi de carbon la care se adaugă prefixul *biciclo*, *triciclo* etc. pentru a indica numărul de cicluri; numărul atomilor de carbon din punți este indicat în paranteze drepte, în ordine descrescătoare:



Biciclo
[1.1.0]
butan



Biciclo
[2.1.0]
pentan



Biciclo
[2.2.0]
hexan



Biciclo
[2.2.1]
heptan



Biciclo
[2.2.2]
octan

Metode de obținere pentru cicloalcani

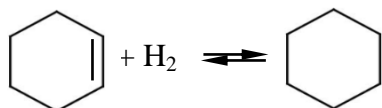
Ca și alcanii, cicloalcanii se găsesc în petrol (cunoscuți ca *naftene*), de unde pot fi separați în mod similar alcanilor.

Unele dintre metodele de sinteză sunt similare celor discutate la alcani: metode pentru sinteza legăturilor C – H și pentru sinteza legăturilor C – C. Alte metode sunt specifice cicloalcanilor.

A. Formarea de legături C – H

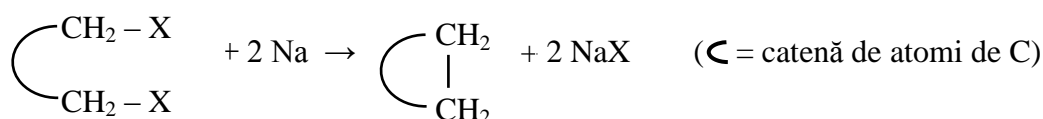
A.1. Din hidrocarburi nesaturate prin hidrogenare catalitică

Cicloalcanii se obțin prin hidrogenarea catalitică a cicloalchenelor [Avram 1983, p. 98]. De ex., din ciclohexenă se obține ciclohexan, în prezența catalizatorilor de Pt, Pd sau Ni:

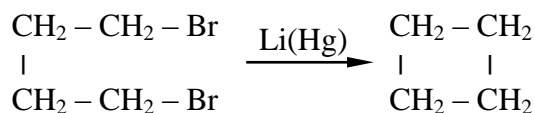


B. Formarea de legături C – C

B.1. Din compuși halogenați și metale (metoda Wurtz)



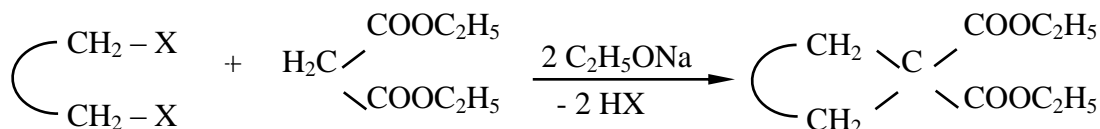
Reacția are loc similar cu cea a alcanilor, cu Na în eter. În forma clasică (de mai sus) reacția dă rezultate bune numai în cazul inelelor normale de 5 și 6 atomi, dar nu se aplică la inele mici, medii sau mari (peste 8 atomi de carbon) [Avram 1983, p. 102]. Ciclobutanul se obține, însă, cu randament mare din 1,4-dibromobutan prin încălzire cu amalgam de litiu în eter etilic [Nenițescu 1980, p. 231]:



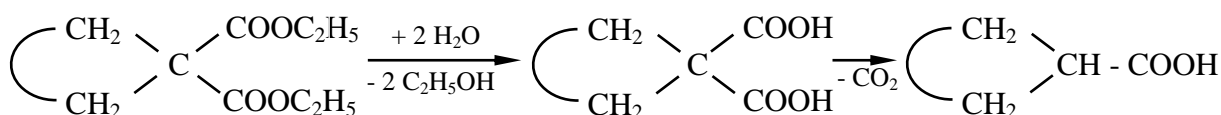
Ciclopropanul se obține din 1,3-dicloropropan prin încălzire cu pulbere de zinc, metoda fiind aplicată industrial.

C. Metode de sinteză specifice cicloalcanilor

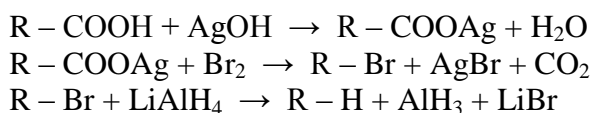
C.1. Condensarea compușilor dihalogenați cu ester malonic (metoda Perkin Jr.)



Reacția reprezintă o metodă generală pentru obținerea de acizi din clasa cicloalcanilor și are loc în prezența etoxidului de sodiu [Avram 1983, p. 103]. Prin hidroliza diesterului se obține acidul dicarboxilic. La încălzire ușoară acesta se decarboxilează cu formarea acidului monocarboxilic:

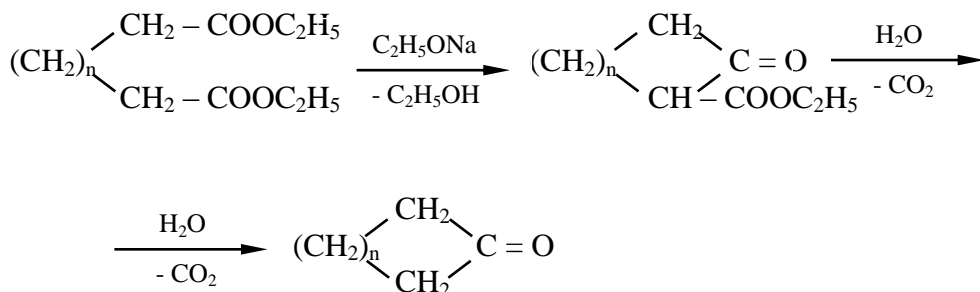


Pentru înlocuirea grupei carboxil cu hidrogen există mai multe posibilități, fiecare în mai multe etape. Calea cea mai simplă constă în înlocuirea grupei carboxil (ca sare de argint) cu brom, și apoi înlocuirea bromului cu hidrogen prin una din metodele de reducere a compușilor halogenați descrisă la alcani:



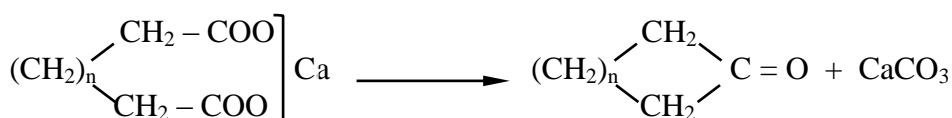
Se obține un alcan având cu un atom de carbon mai puțin decât acidul monocarboxilic.

C.2. Ciclizarea intramoleculară a esterilor acizilor dicarboxilici



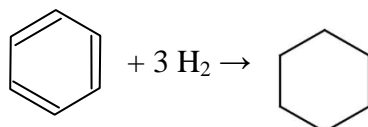
Esterii acizilor dicarboxilici suferă, în prezență de etoxid de sodiu, o ciclizare intramoleculară care duce la esteri β-cetonici ciclici [Avram 1983, p. 104]. Prin hidroliza acestor esteri și decarboxilarea acizilor β-cetonici formați, rezultă cetone ciclice. Reducerea acestor cetone la cicloalcani se poate face cu hidrogen în stare născândă (vezi cursul despre alcani).

C.3. Decarboxilarea ciclizantă a acizilor dicarboxilici



Sărurile de calciu sau bariu ale acizilor dicarboxilici dau, prin distilare uscată, cetone ce au un atom de carbon mai puțin decât acidul inițial, care apoi se reduce cu hidrogen în stare născândă [Avram 1983, p. 105]. Metoda este eficientă doar pentru cicluri de 5 sau 6 atomi.

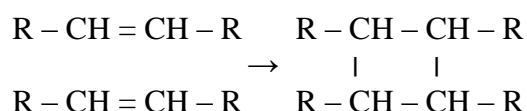
C.4. Obținerea ciclurilor de șase atomi prin hidrogenarea compușilor aromatici



Compușii cu inel ciclohexanic se obțin cel mai simplu din compuși aromatici prin hidrogenare în prezența unui catalizator de nichel [Avram 1983, p. 105]. Din benzen se obține ciclohexan, iar din naftalină se obține tetralină (tetrahidronaftalină) și apoi decalină (decahidronaftalină).

C.5. Obținerea ciclurilor de patru atomi prin cicloadiții

Cicloadiția alchenelor conduce la compuși cu inel ciclobutanic, reacția fiind realizată fotochimic (reacții cu mecanism concertat) [Avram 1983, p. 351]:



Dau reacție doar alchenele activate cu grupe atrăgătoare de electroni (R = COOR, halogeni etc.).

Proprietăți fizice

Punctele de fierbere ale cicloalcanilor sunt mai ridicate decât ale alcanilor cu același număr de atomi de carbon, deși au masa molară mai mică cu două unități [Avram 1983, p. 111].

Punctele de topire ale cicloalcanilor sunt, în general, mai ridicate decât ale alcanilor corespunzători. Ca și la alcani, deoarece punctele de topire depind de coeziunea dintre molecule în cristal, izomerii mai simetrici au puncte de topire mai ridicate.

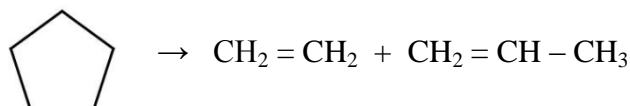
Cicloalcanii sunt insolubili în apă, dar se dizolvă în hidrocarburi sau compuși halogenați. Densitatea cicloalcanilor este mai mică decât cea a apei, aprox. $0,7 - 0,85 \text{ g cm}^{-3}$.

Proprietăți chimice

A. Reacții cu mecanism homolitic

A.1. Descompunerea termică

Cicloalcanii se descompun termic asemănător cu alcanii, cu formarea de alchene. De ex., din ciclopentan se obțin etenă și propenă [Avram 1983, p. 113]:



Din ciclobutan se formează două molecule de etenă. Mecanismul este similar celui discutat la descompunerea termică a alcanilor.

A.2. Reacția de halogenare – similară cu cea discutată la alcani.

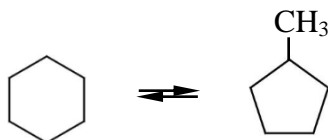
A.3. Reacții cu oxigen molecular (autoxidare și ardere)

Cicloalcanii dau aceste reacții în mod similar cu alcanii, prin mecanism homolitic.

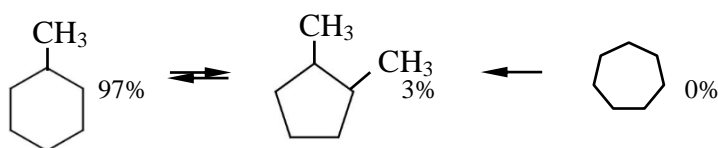
B. Reacții cu mecanism ionic

B.1. Izomerizarea cicloalcanilor

Reacția are loc similar cu cea de izomerizare a alcanilor, prin același mecanism ionic înălțuit în prezență de AlCl_3 și urme de apă sau în prezența unor catalizatori acizi solizi. Din ciclohexan sau metilciclopentan se obține, la punctul de fierbere, un amestec cu compoziția 75% ciclohexan și 25% metilciclopentan [Avram 1983, p. 125]:

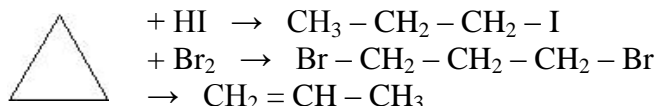


Cicloalcanii cu inele mai mari sau mai mici de cinci sau șase atomi de carbon se transformă în compuși cu inele de cinci sau șase atomi:



B.2. Reacții de deschidere de ciclu specifice ciclurilor mici

Ciclopropanul reacționează cu acizi tari (ex. HI) sau cu brom în prezență de catalizatori electrofili (FeBr_2), dând produși de adiție cu deschiderea inelului ciclopropanic [Avram 1983, p. 129]. Ciclobutanul este mai stabil.



Bibliografie

1. Avram, M. (1983). Chimie Organică, vol. 1, Editura Academiei RSR, București, 1983
2. Nenițescu, C. D., Chimie Organică, vol I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980