

ALCANI

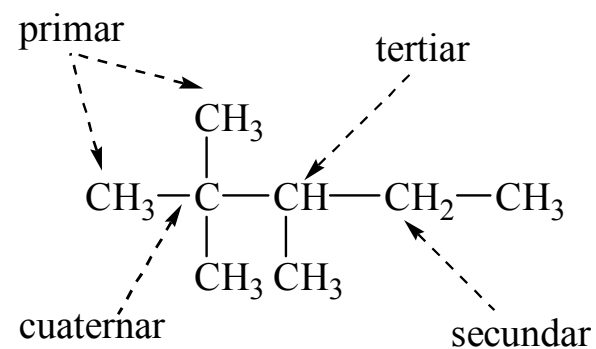
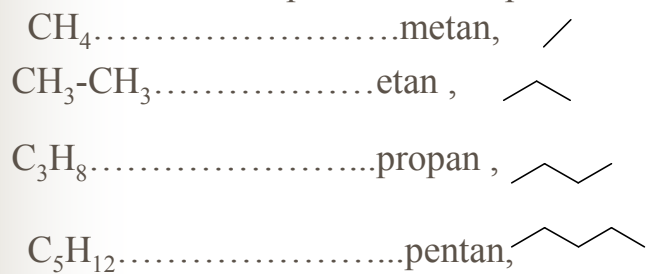


Definiție. Nomenclatură



Parafine: hidrocarburi aciclice saturate în care toți atomii de carbon sunt legați cu legături simple.

reprezentare simplificată

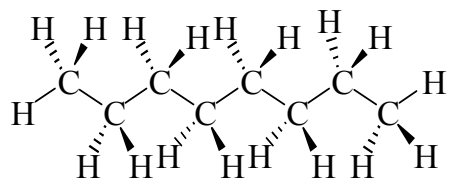


<i>Alcan</i>	<i>Radical monovalent</i>	<i>Simbol</i>	<i>Radical divalent</i>	<i>Radical trivalent</i>
metan CH ₄	CH ₃ -	Me	metilen CH ₂	metin CH
CH ₃ -CH ₃ etan	CH ₃ -CH ₂ -	Et	etiliden CH ₃ -CH	
			etilen -CH ₂ -CH ₂ -	
CH ₃ CH ₂ CH ₃ propan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	Pr	Propiliden CH ₃ -CH ₂ -CH	
			1,3-propilen -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	
			1,2-Propilidenn CH ₃ -CH-CH ₂ -	
			izopropiliden CH ₃ -C-CH ₃	

Structură și proprietăți caracteristice

Lungimea legăturii C-H este de 0,109 nm în metan și 0,11 nm în celelalte hidrocarburi.

Lungimea legăturii C-C este de 0,154 nm



conformația alcanilor superiori - structura zigzag

Energiile de disociere variază funcție de natura atomilor de hidrogen și carbon:

$\text{CH}_3\text{-H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$
$E_{\text{disoc}} \cdot 104$	98	95	91
(Kcal/mol)			

Analiza conformațională Începând cu etanul, alcanii pot prezenta o infinitate de conformații ca urmare a rotației libere în jurul legăturii σ ; substituenții se pot așeza în conformații eclipsate și intercalate. Denumim aceste structuri, ce diferă doar prin rotația legăturilor simple ale izomerilor de conformație, conformeri sau rotameri. Studiul variației energetice a unei molecule cunoscute ce rotește atomii sau grupările de atomi în jurul legăturii simple se numește **analiză conformațională**.



Surse naturale și procedee industriale pentru hidrocarburi saturate

- Gaze naturale (metan)
- Hidrocarburi rezultate din prelucrarea petrolului
Petrolul brut (țițeiul) este un amestec complex de hidrocarburi saturate și aromatice, alături de cantități mici (sub 1%) de compuși cu oxigen, sulf și azot.
 - *distilarea primară* - fracțiuni pe anumite intervale de temperatură și cu compoziții diferite: capul de distilare, benzinele, petrolul lampant, motorina, păcura.
 - *Cracarea termică*-încălzirea la temperaturi de 500-600° , rezultând și cantități mari de gaze (metan și alchene C₂-C₄). Pentru obținerea benzinelor saturate (folosite drept carburanți) benzina de cracare se hidrogenează în prezență de catalizatori pe bază de molibden depus pe oxid de aluminiu (hidrocaracare).
 - *Cracarea catalitică*- trecerea fracțiunilor grele de motorină în stare de vapori peste catalizatori formați din silicați de aluminiu naturali sau sintetici, aflați sub formă de pulberi (pat fluidizat) la temperaturi relativ joase. Se formează fracțiuni C₂-C₅ și hidrocarburi aromatice.

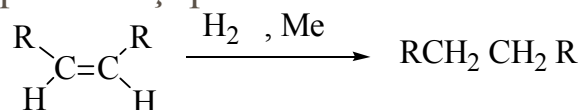
Hidrocarburi rezultate din prelucrarea cărbunilor

- **a. hidrogenarea directă** (Berthelot) se realizează trecând un curent de hidrogen prin arcul electric între doi electrozi de cărbune și rezultă cantități mici de metan:
 - $$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$$
 - procedeul Bergius de obținere a benzinei sintetice se utilizează ca materie primă cărbuni fosili. Hidrogenarea se efectuează la 450-470° și 200-300 atm, folosind un amestec de oxalat de staniu, molibdat de amoniu și sulfat feros. Prin acest procedeu se obțin amestecuri C₅-C₁₀.
- **b. transformarea în oxid de carbon și hidrogenarea acestuia**
 - $$\text{CO} + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons{\text{Ni}} \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
 - Pe această reacție se bazează procedeul Fischer –Tropsch de preparare a benzinelor sintetice folosind catalizatori de oxid de fier sau cobalt în prezența hidroxizilor alcalini. Și prin acest procedeu se obțin amestecuri.

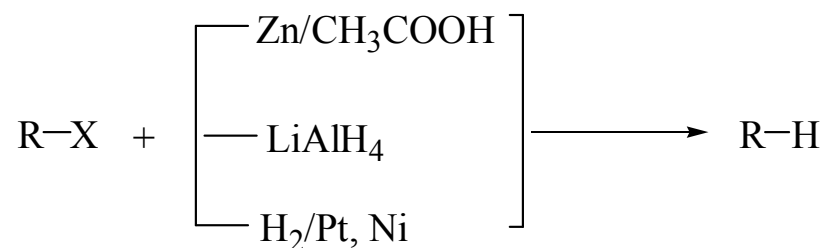
Metode de sinteză ale hidrocarburilor saturate

Reacții în care se formează legături C-H

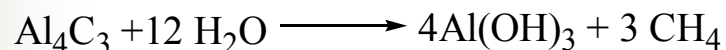
a. Hidrogenarea alchenelor cu hidrogen molecular în prezența catalizatorilor de hidrogenare: Ni, Pt, Pd, la temperatură și presiune



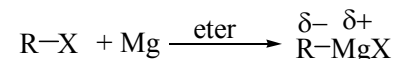
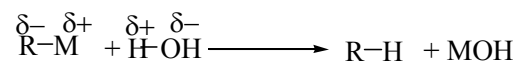
b. Reducerea compușilor halogenați



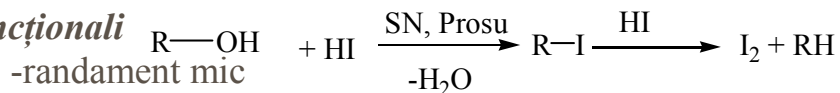
c. Hidroliza carburilor metalice



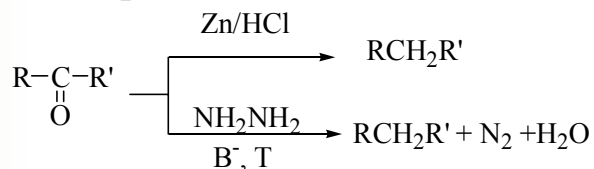
d. Hidroliza compușilor organometalici și organomagnezieni



e. Reducerea alcoolilor sau a derivaților funcționali



f. Reducerea compușilor carbonilici (cetonelor nesimetrice) se poate realiza în două moduri:



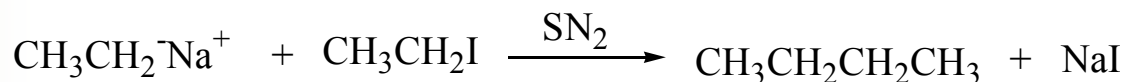
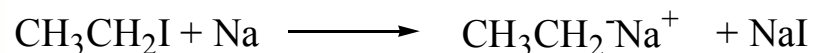
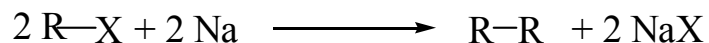
-Metoda Clemmensen, cu Zn/HCl

-Metoda Kijner-Wolf: $\text{H}_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}, 150^\circ\text{C}$

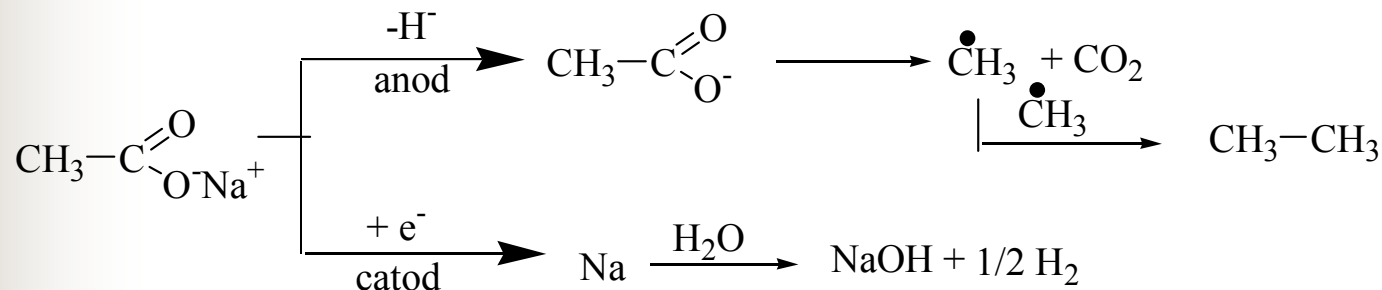
Metode de sinteză ale hidrocarburilor saturate

Reacții în care se formează legături C-C

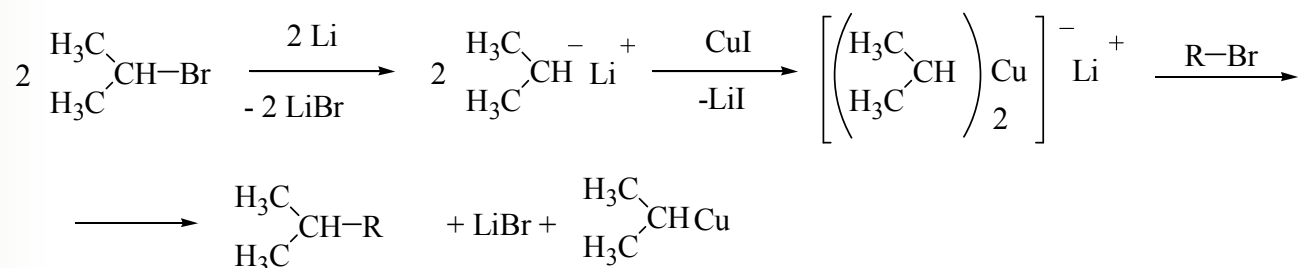
g. *Reacția compuşilor halogenați cu metalele* (Wurtz, 1855)



h. *Sinteza anodică* (Kolbe, 1843) constă în electroliza sărurilor de sodiu ale acizilor organici în soluție apoasă

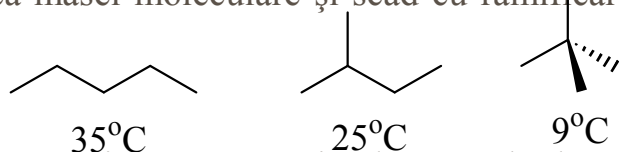


Metoda Corey utilizează compuși cuprolitici organici de tipul R_2CuLi .



Proprietățile fizice ale alcanilor

Primii termeni ai seriei sunt gazoși (metan, $P_f = -164^\circ$, sau butan, $P_f = -0,5^\circ$). În măsura în care greutatea moleculară crește, ei devin lichizi (de la pentan, $p_f = 35^\circ$ la hexadecan $C_{16}H_{34}$), apoi solizi (heptadecan, $p_t = 22^\circ$) totuși, punctele lor de fuziune nu depășesc 100° ($p_t = 99^\circ$ pentru hexacotan, $C_{60}H_{122}$). Alcanii au densități mai mici decât apa, sunt hidrofobi. Alcanii inferiori se dizolvă în alcooli, cei superiori în eter și derivați halogenați. Punctele de fierbere și de topire cresc cu creșterea masei moleculare și scad cu ramificarea. Pentru izomerii C_5H_{12} , spre exemplu, punctele de fierbere sunt:

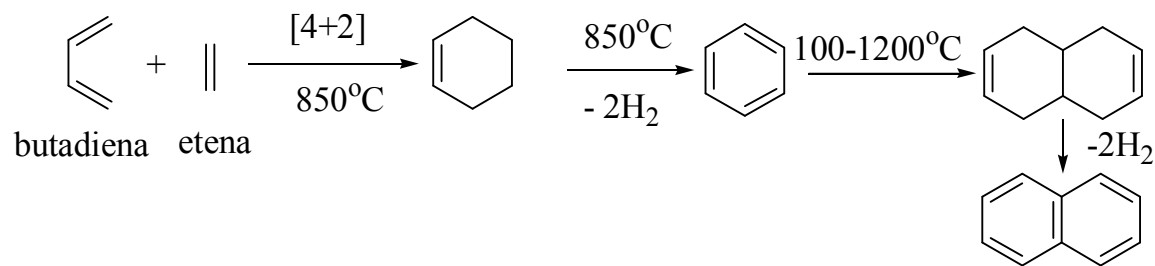
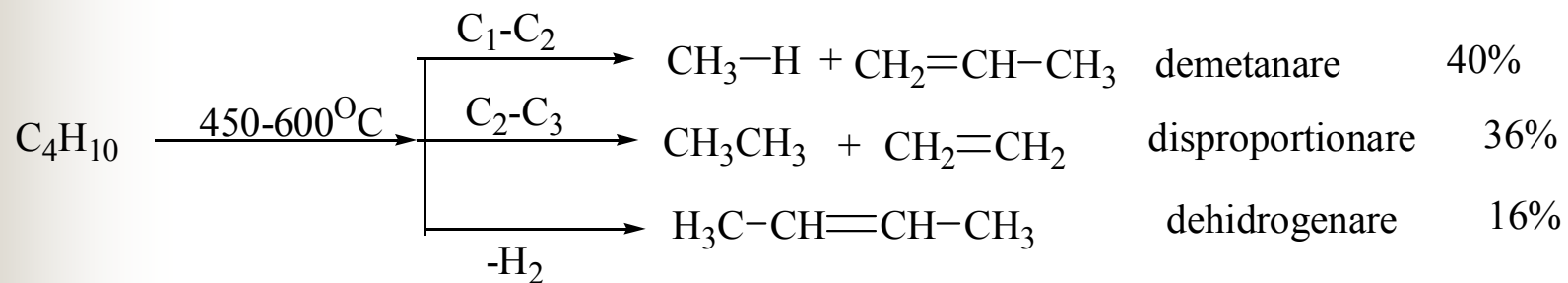



În stare naturală, alcanii există în mare cantitate în zăcămintele naturale de gaz și petrol. Aceste zăcămintele provin din lentă fosilizare a diverselor organisme preistorice. Cu excepția primilor termeni ai seriei, mergând de la CH_4 la C_6H_{14} , este imposibil de izolat izomerii separat din cauza numărului lor astronomic. Trebuie menționat de asemenea că la mase moleculare egale, izomerii ce posedă structuri mai ramificate posedă puncte de fierbere mai scăzute. Acest lucru se explică prin interacțiile Van der Waals și forțele London. Fără să intrăm în detaliu, cu cât o moleculă este mai liniară, cu atât sunt mai posibile interacțiile între vecini. Din contră, cu cât o moleculă este mai sferică, cu atât sunt mai puține contacte între vecini. Intensitatea și numărul acestor contacte

Reactivitatea alcanilor

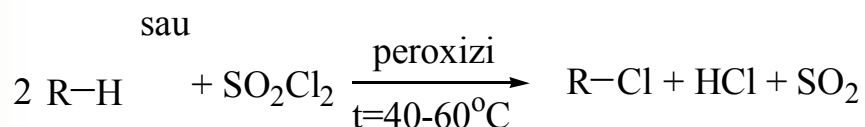
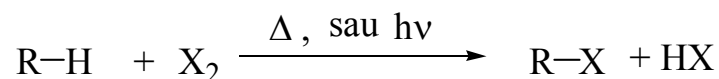
Descompunerea termică

Cracarea n-butanului are loc astfel



- 
- Reacții de substituție**
- a. halogenarea
 - b. sulfoclorurarea
 - c. sulfoxidarea
 - d. nitrarea, nitrozarea, oximarea
 - e. reacții de inserție a metilenului

Halogenarea alcanilor



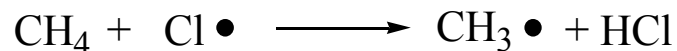
Mecanismul reacției, homolitic înlănțuit, decurge în trei etape:

1. *Inițierea*

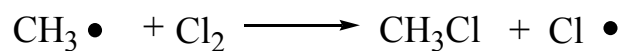


Propagarea are două reacții elementare (reacție exotermă):

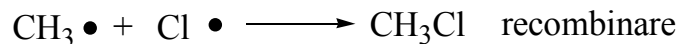
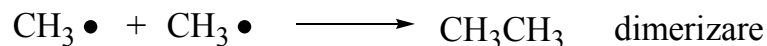
a. extragerea de proton



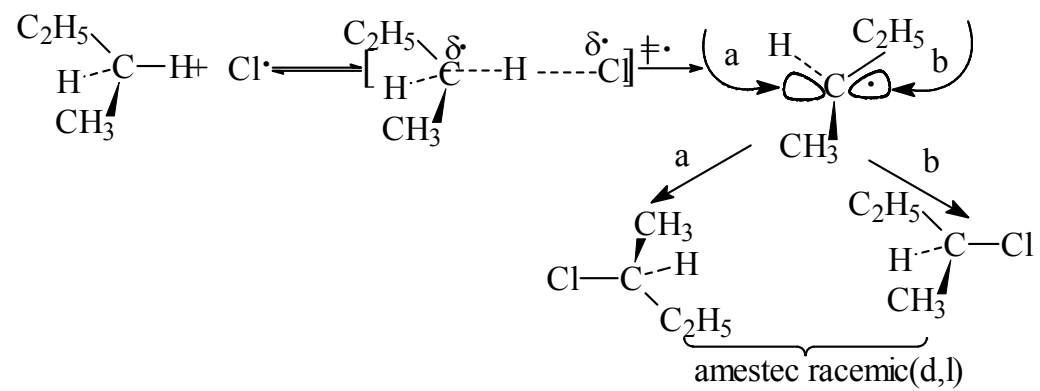
b. extragerea de clor



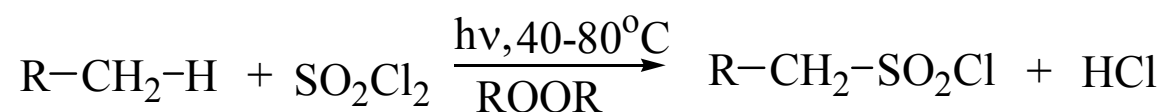
Înteruperea (exotermă) se poate realiza în două moduri, prin dimerizare sau combinare:



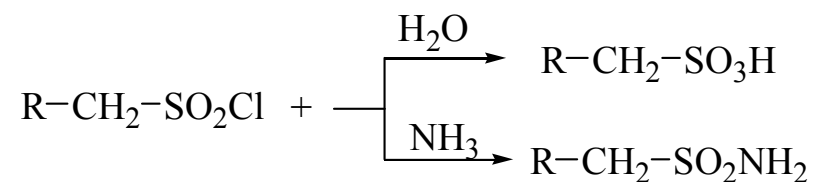
Stereochimia reacției de halogenare



Sulfochlorurarea are loc fotochimic și conduce la amestec de izomeri clorsulfonici

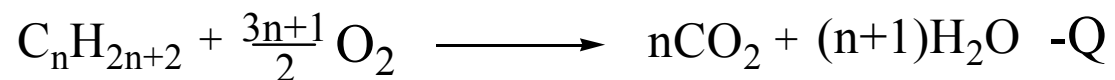


Sulfoxidarea directă a alcanilor este un procedeu de mare importanță tehnică ce constă în reacția

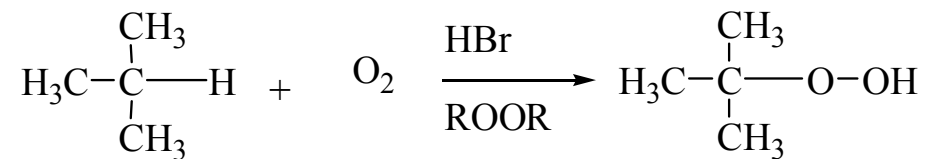


Oxidarea alcanilor

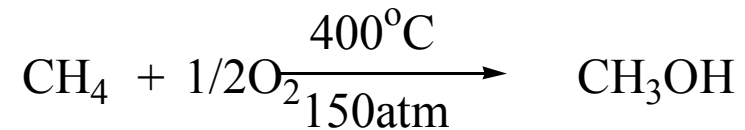
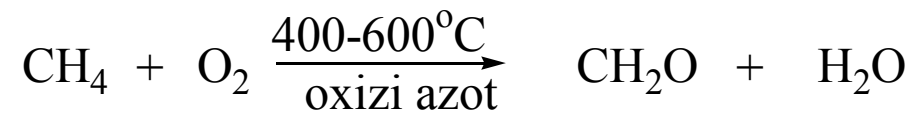
Arderea completă în prezența oxigenului.



Autooxidarea alcanilor.

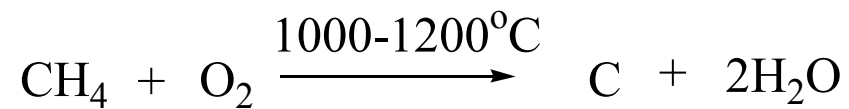


Oxidarea catalitică a metanului



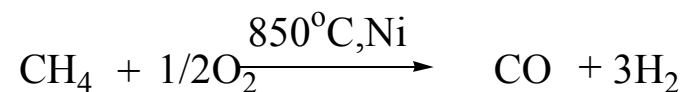
Oxidarea parțială a metanului

-obținerea negrului de fum

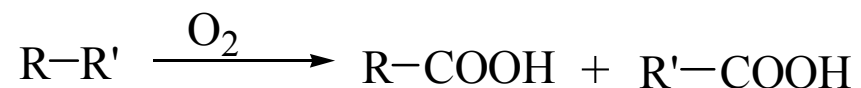




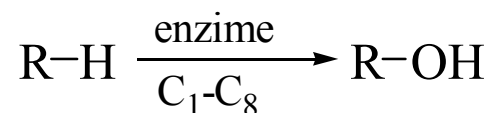
oxidarea la gaz de sinteză, reacție utilizată la fabricarea metanolului, alcoolilor superiori și benzinelor sintetice:



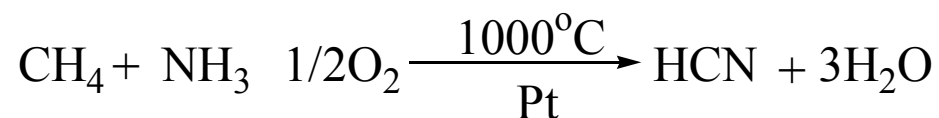
Oxidarea alcanilor superiori, C_{20} - C_{30} , suflând aer în parafină topită la temperatură de 80 - 120°C în prezența sărurilor de mangan conduce la acizi grași



Oxidarea enzimatică

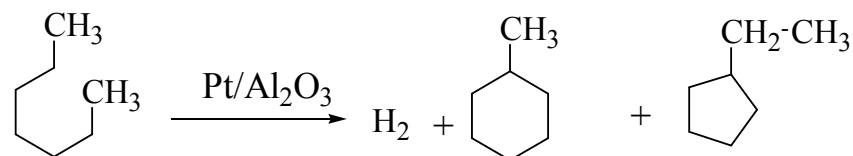


Amonoxidarea metanului are la bază procedeul tehnic de obținere a acidului cianhidric (Andrusov)

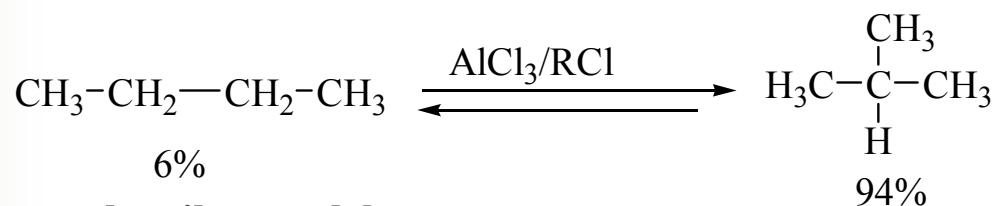


Dehidrogenarea alcanilor

.Alcanii cu catene C6-C8 suferă o reacție de ciclizare intramoleculară

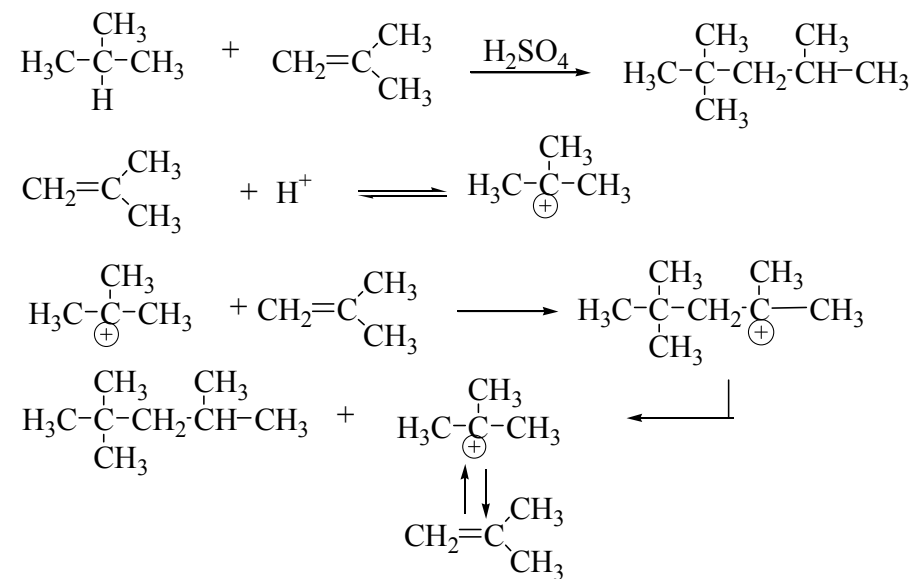


Izomerizarea alcanilor (Nenițescu). În urmă izomerizării alcanilor rezultă alcani ramificați și amestecuri de alcani ramificați ce îmbunătățesc *cifra octanică -CO* (valoare convențională ce caracterizează rezistența la detonație a unui combustibil pentru motoare cu aprindere prin scânteie). Se consideră că 2,2,4 trimetilpentanul are CO 100, comparativ cu n-heptanul care are CO = 0.



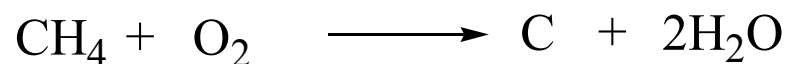
Alchilarea alcanilor cu alchene.

Reacția este utilizată pentru obținerea benzinelor cu CO mare (izoalcani).



Reprezentanți

Metanul se găsește în scoarța terestră sub formă de zăcământ de metan curat sau în amestec. Metanul rezultă prin fermentarea (putrezirea) cu bacterii a unor resturi de animale și mai ales vegetale, în condiții anaerobe, în fundul lacurilor (gaz de baltă, Volta, 1778). Acest proces de putrezire se folosește astăzi, în condiții controlate, pentru a face nevătămătoare deșeurile organice din apele de scurgere ale marilor orașe. Este un gaz combustibil cu mare putere calorică. Ars cu cantități insuficiente de aer, în instalații speciale, rezultă carbon fin divizat, negru de fum, utilizat la fabricarea anvelopelor.




De asemenea, este materie primă utilizată la fabricarea acetilenei.

Omologii metanului sunt utilizați în sinteze organice. **Parafina** este un amestec de n-alcani C_{20} - C_{28} cu punct de topire 50-57 °C și este folosită în tehnica farmaceutică în amestec cu baze de unguente pentru a mări vâscozitatea acestora. Un amestec de n-alcani cu punct de fierbere 38-56°C este folosit sub numele de **vaselină** în tehnica farmaceutică pentru unguente. **Gazolina** este un amestec de n-alcani C_6 - C_{12} . **Kerosenul** este un amestec de n-alcani C_{12} - C_{15} .

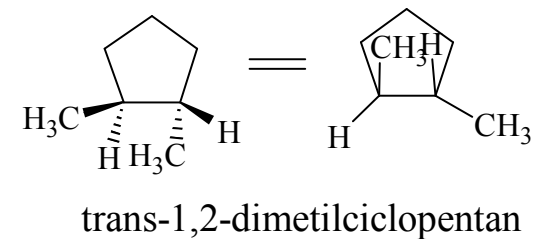
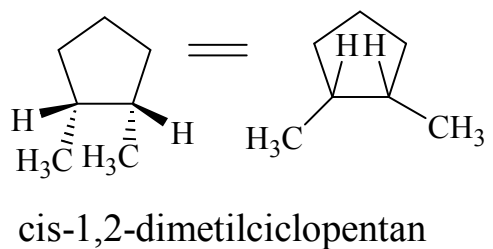
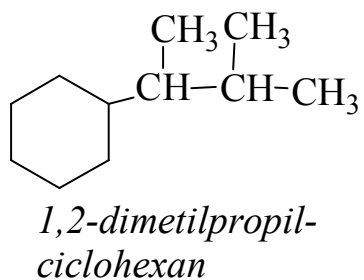
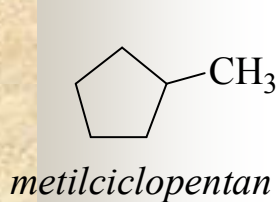


CICLOALCANI

- Mulți compuși organici conțin cicluri de atomi.
- Carbohidrații pe care îi consumăm sunt compuși ciclici, nucleotidele ce constituie AND-ul și ARN-ul sunt compuși ciclici, antibioticele utilizate în tratarea maladiilor sunt compuși ciclici.

- 
- Datorită structurii și comportării chimice diferite, cicloalcanii se împart în funcție de mărimea ciclului în :
 - cicloalcani cu inele mici(C3-C4)
 - cicloalcani cu inele normale (C5-C7)
 - cicloalcani cu inele mari (peste C7)

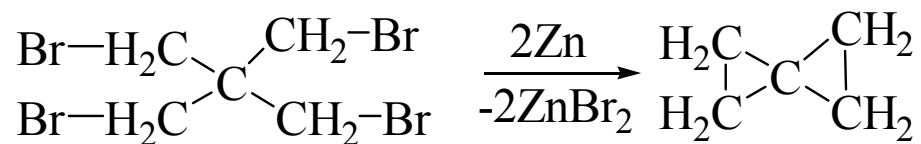
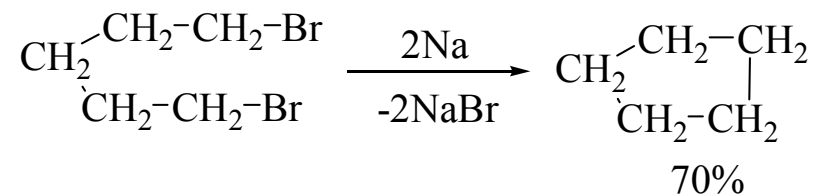
- **Izomeria geometrică a cicloalcanilor** Ca și alchenele, inelul cicloalcanilor are restricție la rotația liberă. La cicloalcanii substituiți, doi substituenți pot fi fie de o parte (cis) fie de cealaltă parte a ciclului (trans).



Metode de obținere

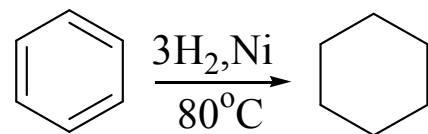
Cele mai multe metode de obținere au la bază reacții de ciclizare ale compușilor aciclici cu funcțiuni.

■ **Sinteza tip Wurtz,**

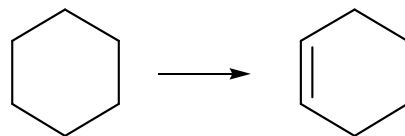


- **Metode speciale**

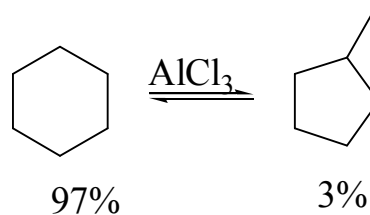
- hidrogenarea catalitică a arenelor :



- dehidrogenarea cicloalcanilor:



- izomerizarea cicloalcanilor:



Proprietăți fizice

<i>Cicloalcanul</i>	<i>formula</i>	<i>Punct de fierbere (°C)</i>	<i>Punct de topire (°C)</i>	<i>densitate</i>
ciclopropan	C_3H_6	-33	-128	0,72
ciclobutan	C_4H_8	-12	-50	0,75
ciclopentan	C_5H_{10}	49	-94	0,74
ciclohexan	C_6H_{12}	81	7	0,78
cicloheptan	C_7H_{14}	118	-12	0,81
ciclooctan	C_8H_{16}	148	14	0,83

Caracteristici

spectrale

IR: Spectrele prezintă vibrații de valență simetrice și asimetrice ale grupărilor CH₂.

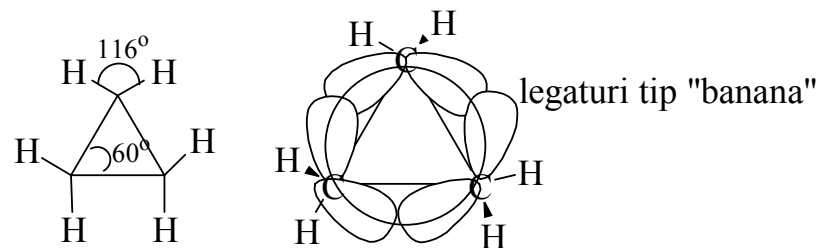
RMN : Deplasările chimice specifice grupărilor CH₂ variază cu mărimea ciclului.

	ciclopropan	Ciclobutan	ciclopentan	ciclohexan
IR: ν_{sim}	3020	2896	2868	2853
IR: ν_{asim}	-	2974	-	2927
IR: δ	-	1444	1445	1450
RMN: δ_{ppm}	0,22	1,96	1,52	1,44

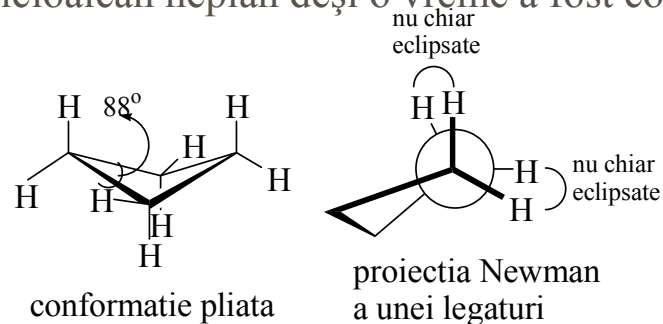
- **Conformația cicloalcanilor**

- Conformația și stabilitatea ciclurilor poate fi influențată de următoarele tensiuni: tensiunea angulară, Baeyer (devierea vâlcetelor de la unghiul tetraedric normal); tensiunea de torsiune, Pitzer (devierea de la conformația intercalată); tensiuni sterice (datorate forțelor de repulsie și de atracție dintre atomii nelegați: interacții 1,3-diaxiale, tensiune Van der Waals; interacții dipol-dipol).

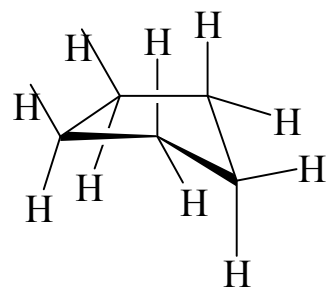
- **Ciclopropanul** Ciclopropanul este singurul cicloalcan plan



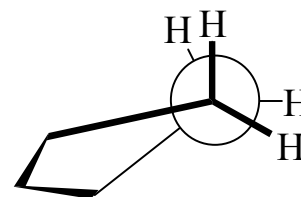
- **Ciclobutanul** Este un cicloalcan neplan deși o vreme a fost considerat plan.



- **Ciclopentanul** Chiar dacă este reprezentat ca un pentagon regulat plan, unghiurile de legătură vor fi 108°, o valoare foarte apropiată de unghiul tetraedric de 109,5°. Ciclopentanul adoptă o conformație tip „plic”, conformație care reduce tensiunile din ciclu.

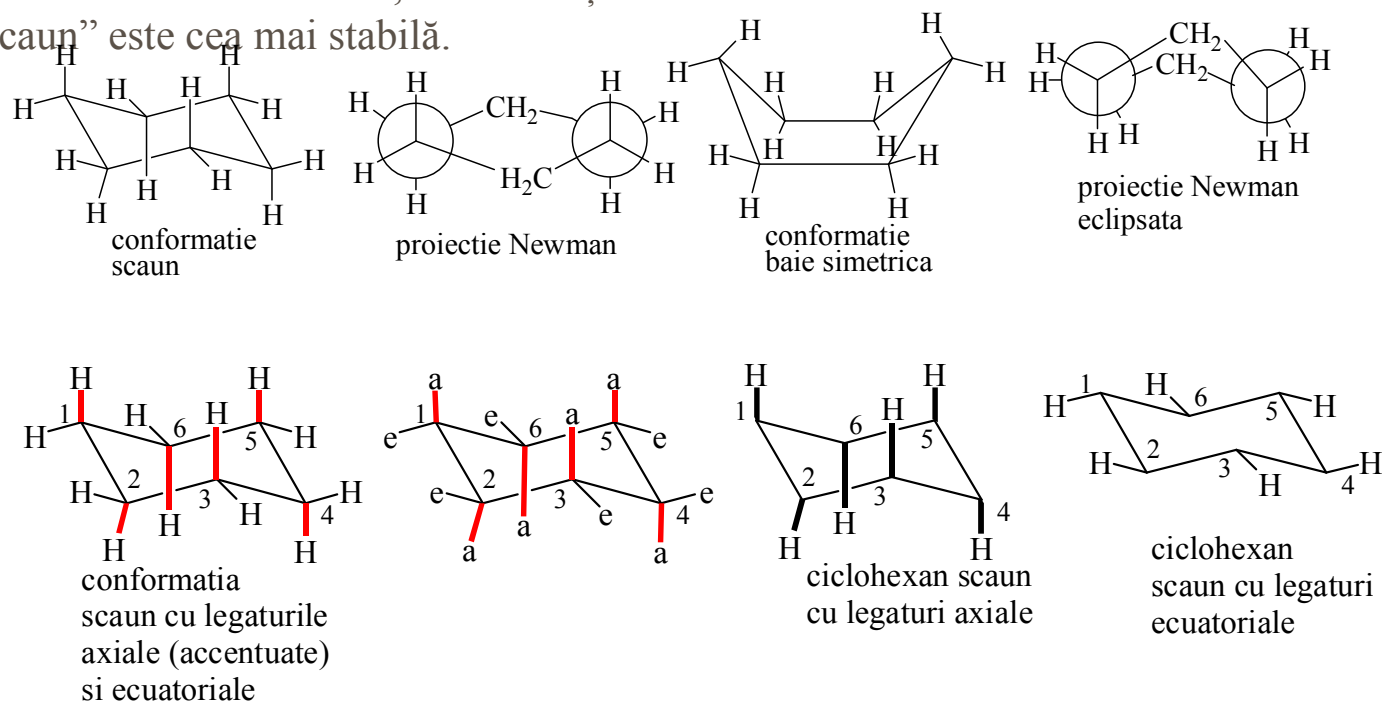


conformația "plic"
a ciclopentanului



proiecția Newman
ce arată legăturile eclipsate

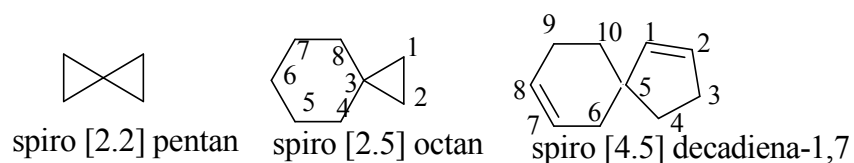
- Ciclohexanul** nu are structură plană. Ciclohexanul poate prezenta două conformații mai stabile: „baie” și „scaun”. Dintre acestea, conformația „scaun” este cea mai stabilă.



HIDROCARBURI BI- ȘI POLICICLICE

•

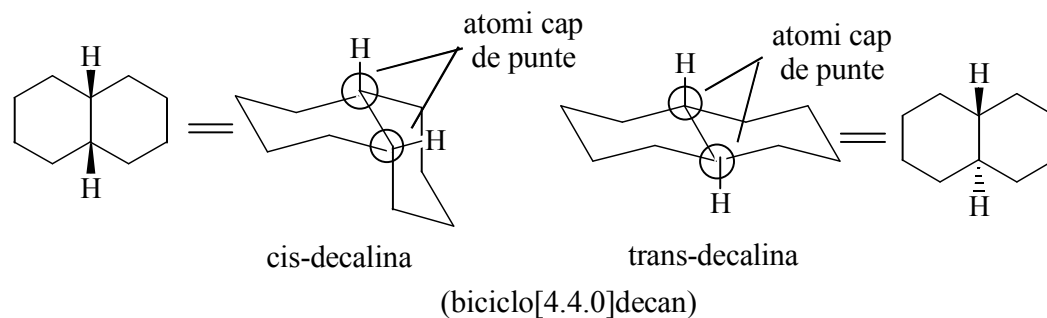
a. **Sisteme spiranice.** Compușii în care două sau mai multe cicluri sunt unite printr-un atom se numesc spirani



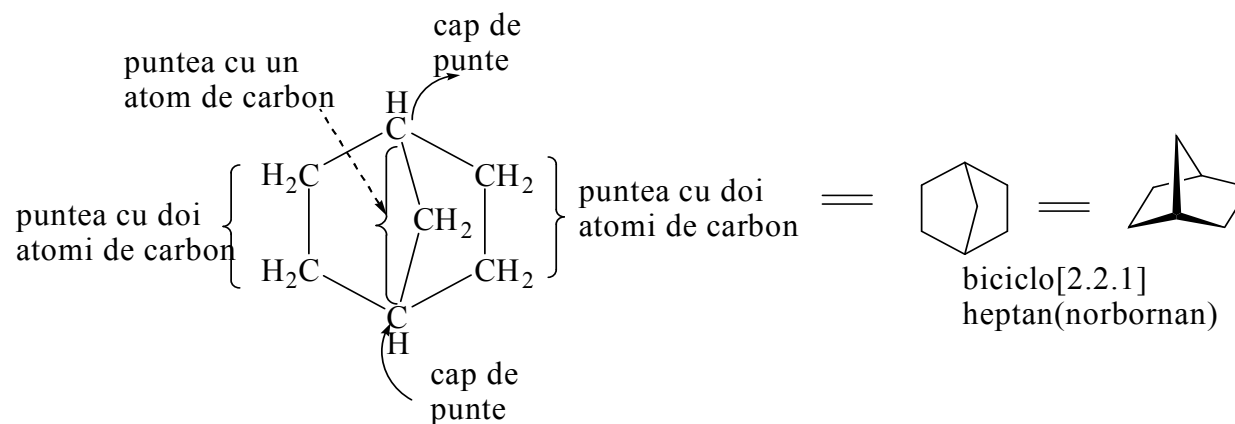
Exercițiu: redați formula structurală a compusului: spiro[2,3] hexan.

b. **Sisteme cu inele condensate în pozițiile 1,2**

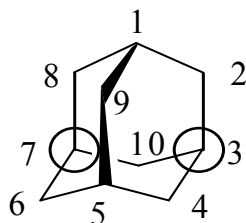
Un exemplu îl constituie decalina :



c. **Sisteme bi-sau policiclice cu punte.** Compușii în care două sau mai multe cicluri sunt unite printr-o punte metilenică se numesc bi- sau policiclici. Se denumesc adăugând prefixul biciclo (triciclo-, etc) la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon, indicând în paranteze numărul atomilor de carbon din fiecare din punțile prin care sunt legați cei doi atomi de carbon considerați capete de punte:

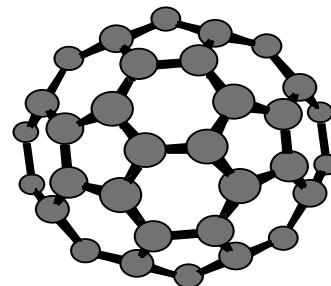


- În cazul sistemelor triciclice se stabilește o punte principală astfel încât de o parte și de alta să fie un număr mai mare de atomi de carbon. Din petrol s-a izolat hidrocarbura C₁₀H₁₆, foarte stabilă, care prin analiză conformațională s-a stabilit că este un sistem triciclic. Compusul s-a dovedit a avea acțiune antivirală. Derivatul 2-hidroxi-adamantan are acțiune anti-Parkinson.



adamantan

tetraciclo-[3.3.1.1^{3,7}]-decan



buckminsterfullerene

- În 1996, R.F. Curl Jr, Sir W. Kroto și R. Shalley au obținut premiul Nobel pentru fullerene. Fullerenele sunt hidrocarburi policiclice cu moleculă „cușcă”, în formă de minge de fotbal. Reprezentantul acestei clase, C₆₀H₆₀ a fost denumit „buckminsterfullerena”, în onoarea marelui arhitect Buckminster Fuller. Acesta, studiind forma cupolelor bisericilor a schițat conturul acestora sub forma unor hexagoane și pentagoane egal distribuite, rezultând „sfera geodezică”. Introducerea unor metale în „cușca” fullerenelor conferă acestora structuri foarte interesante, dintre care, cea mai interesantă, supraconductibilitatea la temperaturi mult superioare materialelor obișnuite.

Exerciții

- *1. Glucoza este constituită dintr-un ciclu de șase atomi în care toți substituenții sunt în poziții ecuatoriale. Reprezentați-o în conformația scaun cea mai stabilă.*
- *2. Reprezentați diferiții izomeri pentru cis-trans mentol.*

