

Bazele Teoretice ale Chimiei Organice. Hidrocarburi

An universitar 2013-2014
Lector dr. Adriana Urdă

Curs 6 – Alcani. Nomenclatură, structură. Metode de preparare. Proprietăți chimice

Obiectivele cursului:

Alcanii sunt compuși relativ puțin reactivi, dar cu ajutorul lor vom introduce unele cunoștințe foarte importante. Denumirile compușilor organici se bazează pe denumirile alcanilor, de aceea este necesară înțelegerea regulilor de formare a numelui unui alcan. Vom discuta, de asemenea, despre structura alcanilor, principalele metode de obținere și proprietățile chimice ale acestei clase de hidrocarburi.

Cuprins

1. Nesaturarea echivalentă
2. Structura alcanilor
3. Grupe alchil
4. Nomenclatura alcanilor
5. Metode de sinteză
6. Proprietăți fizice
7. Proprietăți chimice

1. Nesaturarea echivalentă

Numărul potențial de hidrocarburi este nelimitat, dar împreună cu compușii înrudiți hidrocarburiile pot fi cuprinse în trei clase mari, definite pe baza noțiunilor structurale [Hendrickson, p. 93].

Hidrocarburiile *alifatic*e sunt formate din catene de atomi de carbon care nu sunt dispuse sub formă de cicluri. Substanțele care fac parte din acest grup sunt uneori denumite *compuși aciclici* (cu catenă deschisă). În hidrocarburiile *alicyclice*, catenele de atomi de carbon formează cicluri. Hidrocarburiile alifatic și alicyclice cu aceeași masă molară prezintă atât proprietăți fizice, cât și proprietăți chimice asemănătoare. Cel de-al treilea grup este format din hidrocarburiile *aromatic*e, care au cicluri de șase atomi de carbon, posedând proprietăți fizice și chimice speciale.

Pentru determinarea structurii unui compus organic (alegerea structurilor posibile) dacă se cunoaște formula sa moleculară, se utilizează noțiunea de *nesaturare echivalentă* (denumit și *grad de nesaturare*, *cifră de nesaturare* sau *indice de deficit de hidrogen*), care ne dă suma numărului de cicluri, duble și triple legături existente în compusul respectiv [Hendrickson, p. 94]. Gradul de nesaturare se obține comparând conținutul de hidrogen al compusului cu cel al alcanilor cu același număr de atomi de carbon. Fiecare pereche de atomi de hidrogen care lipsește este echivalentă cu o nesaturare (ex.: C₅H₁₀ are gradul de nesaturare egal cu 1, pentru că are doi hidrogeni mai puțin decât alcanul C₅H₁₂).

Pentru compușii organici care conțin și alte tipuri de atomi în afară de carbon și hidrogen, gradul de nesaturare se calculează cu următoarea relație:

$$\text{Nesaturare echivalentă} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \sum n_i \cdot (v_i - 2)$$

unde n_i reprezintă numărul de atomi de același fel, iar v_i valența acestor atomi. Însurarea se face pentru toate tipurile de atomi existenți în compusul respectiv.

Pentru compuși care conțin atomi de halogeni putem calcula nesaturarea echivalentă mai simplu, dacă vom considera că **un atom de de halogen înlocuiește un atom de hidrogen** [McMurry, p. 175]. Ca urmare, **se adună numărul de atomi de halogen cu numărul de atomi de hidrogen**, obținându-se o formulă de hidrocarbură echivalentă (de ex., $C_4H_6Br_2$ este echivalentă cu C_4H_8 , deci nesaturare echivalentă = 1).

Prezența oxigenului în molecule **nu modifică nesaturarea echivalentă**, deoarece el formează două legături. De ex., $C - O - C$ nu diferă (ca nesaturare echivalentă) de $C - C$, iar $C - O - H$ nu diferă de $C - H$. Formula C_5H_8O este echivalentă cu cea a hidrocarbunii C_5H_8 , nesaturare echivalentă = 2.

Prezența azotului implică un atom de hidrogen în plus față de hidrocarbura înrudită, deoarece azotul formează trei legături ($C - C$ devine $C - NH - C$, iar $C - H$ devine $C - NH_2$). De aceea, **se scade numărul atomilor de azot din cel al hidrogenilor**: C_5H_9N este echivalentă cu C_5H_8 , nesaturare echivalentă = 2.

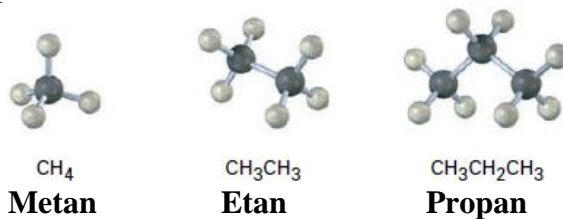
Formulele posibile ale hidrocarburilor implică următoarele caracteristici structurale:

- C_nH_{2n+2} Alcan (saturat, nesaturare = 0)
- C_nH_{2n} Un ciclu sau o dublă legătură (nesaturare = 1)
- C_nH_{2n-2} Două cicluri, sau două duble legături, sau un ciclu și o legătură dublă, sau o legătură triplă (nesaturare = 2)
- C_nH_{2n-4} Trei cicluri, sau trei legături duble, sau două legături triple, sau o combinație între cele trei posibilități (nesaturare = 3)
- C_nH_{2n-6} Hidrocarburi aromatice din seria benzenului (nesaturare = 4).

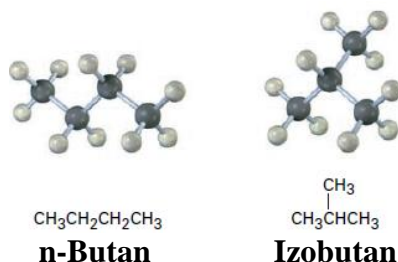
Alcanii sunt hidrocarburi saturate aciclice și sunt reprezentați prin formula generală C_nH_{2n+2} , în care n este un număr întreg. Nomenclatura veche a acestei clase de hidrocarburi le denumea *parafine* (din latină, *parum affinis* – puțin reactiv) [Avram, p. 94].

2. Structura alcanilor

Alcanii conțin numai legături $C - H$ și $C - C$ simple, σ , în care atomii de carbon sunt hibridizați sp^3 . De exemplu:



În cazul metanului există o singură posibilitate de scriere a structurii formată dintr-un carbon și patru atomi de hidrogen. Similar, există o singură combinație de 2 C și 6 H pentru a forma etanul, sau de 3 C și 8 H pentru a forma propanul. Pentru alcanii cu mai mulți atomi de carbon numărul posibilităților de combinare crește. De ex., există doi compuși cu formula C_4H_{10} : cei patru atomi de carbon pot fi așezați în linie pentru *normal butan* (*n-butan*), sau pot fi așezați într-o catenă ramificată, cum se observă la *izobutan* (*i-butan*) [McMurry, p. 80].



Compușii care au aceeași formulă dar prezintă structuri diferite se numesc **izomeri** (din limba greacă, *isos* + *meros* = din aceeași părți). Izomerii au aceeași tipuri de atomi, în același număr, dar *diferă între ei prin felul în care sunt așezați atomii*. n-Butanul și izobutanul, care au *atomii conectați în mod diferit*, sunt denumiți **izomeri de catenă** (și fac parte din categoria **izomerilor de constituție**). Există și alte tipuri de izomerie, așa cum am văzut pe parcursul cursului, iar izomeria de constituție este posibilă în cazul majorității compușilor organici. Numărul de izomeri de catenă al alcanilor crește foarte mult cu numărul de atomi de carbon din moleculă.

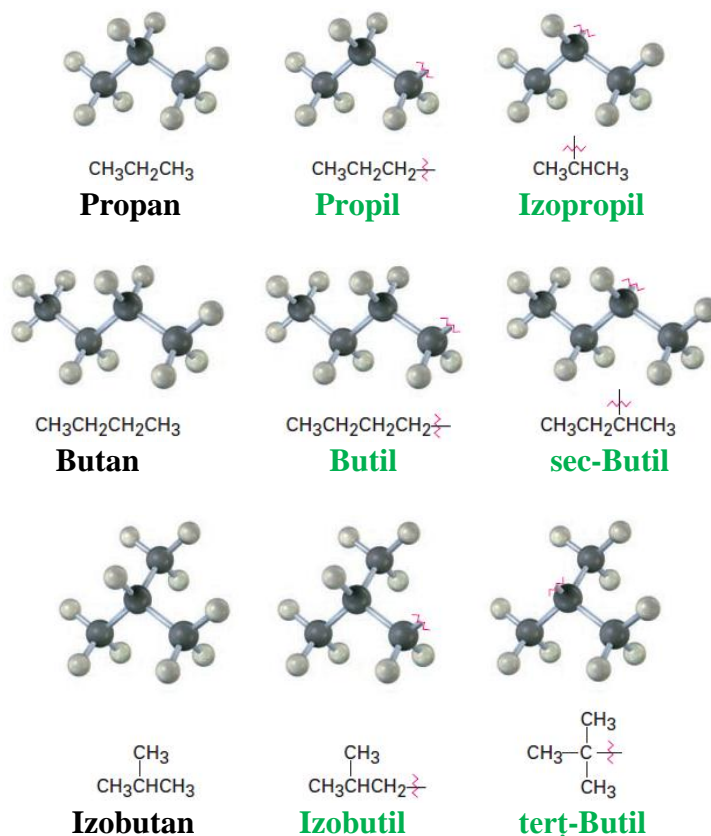
3. Grupe alchil

Dacă ne imaginăm că îndepărtăm un atom de hidrogen dintr-un alcan, structura care rămâne este denumită **grup alchil** [McMurry, p. 83]. Grupele alchil nu sunt compuși stabili, ci doar părți din compuși mai mari. Ele sunt denumite prin înlocuirea sufixului *-an* al alcanului din care au provenit cu sufixul *-il*. De ex., grupa alchil provenită din metan se numește **metil** ($-\text{CH}_3$), cea provenită din etan se numește **etil** ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$). Mai multe exemple sunt prezentate în tabelul 1.

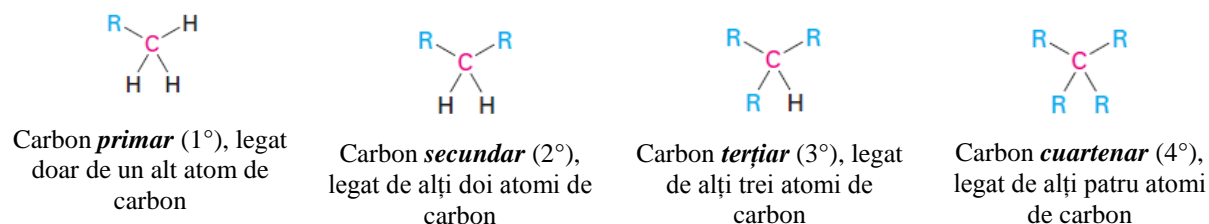
Tabelul 1. Grupe alchil provenite din n-alcani

Alcan	Numele alcanului	Grupa alchil	Numele grupei alchil
CH_4	Metan	$-\text{CH}_3$	Metil (Me)
CH_3CH_3	Etan	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Etil (Et)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propan	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propil (Pr)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	n-Butan	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	n-Butil (Bu)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	n-Pentan	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	n-Pentil, amil

Îndepărtarea unui atom de hidrogen de la atomul de carbon marginal dintr-un n-alcan conduce la o grupare n-alchil, dar hidrogenul poate fi îndepărtat și de la un atom de carbon intern. Există, astfel, două posibilități de obținere a unei grupe alchil de la propan și patru posibilități pornind de la butan:



Prefixele *sec-* și *terț-* se referă la numărul de alți atomi de carbon legați de atomul de carbon de la care am îndepărtat atomul de hidrogen. Există patru posibilități: carbon **primar** (1°), **secundar** (sec-, 2°), **terțiar** (terț-, 3°) și **cuaternar** (4°). Atomul de carbon care nu este legat de nici un alt atom de carbon se numește **nular**.



Simbolul **R** este utilizat în chimia organică pentru a reprezenta o *grupare organică oarecare*. Pe lângă atomii de carbon, și atomii de hidrogen sunt *primari*, *secundari* sau *terțieri*. Atomii de hidrogen primari sunt legați de atomi de carbon primari (RCH₃), cei secundari sunt legați de atomi de carbon secundari (R₂CH₂), iar cei terțieri sunt legați de atomi de carbon terțieri (R₃CH). Nu există atomi de hidrogen cuaternari.

4. Nomenclatura alcanilor

Primii patru termeni ai seriei alcanilor se numesc:

- metan CH₄
- etan C₂H₆
- propan C₃H₈
- butan C₄H₁₀

Numele hidrocarburilor superioare, începând de la al cincelea termen, se formează prin adăugarea sufixului **an** (caracteristic clasei hidrocarburilor saturate) la numele grecesc corespunzând numărului de atomi de carbon conținuți în molecula alcanului respectiv:

- pentan C₅H₁₂
- hexan C₆H₁₄
- heptan C₇H₁₆
- octan C₈H₁₈
- nonan C₉H₂₀
- decan C₁₀H₂₂
- eicosan C₂₀H₄₂, etc.

Denumirea alcanilor se face pe baza regulilor stabilite de **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry). În sistemul IUPAC un nume are patru părți: prefix, locant, bază și sufix [McMurry, p. 86]. **Prefixul** arată localizarea și identitatea diferitelor grupe substituente din moleculă, **locantul** dă localizarea grupei funcționale principale, **baza** selectează partea principală a moleculei și arată câți atomi de carbon conține, iar **sufixul** identifică gruparea funcțională principală.

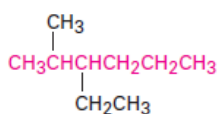


Reguli pentru denumirea alcanilor ramificați:

1. **Alegerea hidrocarburii de bază:** se alege catena continuă cea mai lungă și se folosește numele acelei catene ca nume de bază:

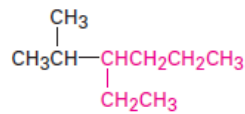


Dacă există două catene cu același număr de atomi de carbon se consideră catenă de bază aceea care conține cele mai multe ramificații:



Corect

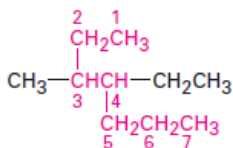
denumit ca hexan cu doi substituenți



Inc corect

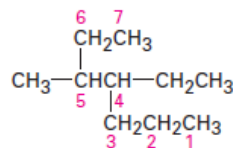
NU ca hexan cu un substituent

2. **Numerotarea atomilor de carbon din catena de bază:** se începe de la o extremitate astfel încât prima ramificație să fie cât mai aproape de capăt:



Corect

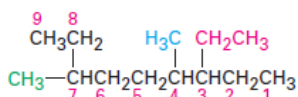
Prima ramificație apare la C3 în numerotarea corectă, nu la C4



Inc corect

Dacă ramificarea apare la distanță egală de ambele capete ale catenei de bază, se începe numerotarea de la capătul *mai apropiat de a doua ramificație*.

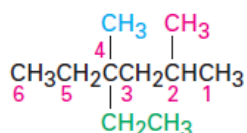
3. **Identificarea și numerotarea substituenților:** se atribuie un număr (locant) fiecărui substituent, pentru a localiza punctul de atașare la catena de bază:



denumit ca **nonan**

Substituenți: la C3 CH_2CH_3 3-etil
 la C4 CH_3 4-metil
 la C7 CH_3 7-metil

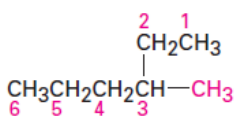
Dacă există doi substituenți la același atom de carbon, ambii primesc același număr:



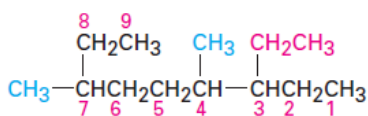
denumit ca **hexan**

Substituenți: la C2 CH_3 2-metil
 la C4 CH_3 4-metil
 la C4 CH_2CH_3 4-etil

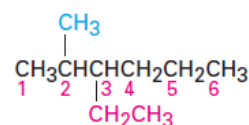
4. **Scierea numelui compusului:** se folosesc cratime (liniuțe) pentru a separa diferite prefixe, și virgule pentru a separa numerele. Dacă sunt prezenți *mai mulți substituenți*, ei sunt citați **în ordine alfabetică**. Dacă există mai mulți substituenți de același tip se folosesc prefixele de multiplicare *di-*, *tri-*, *tetra-* etc., dar ele nu schimbă ordinea alfabetică a substituenților:



3-Metilhexan



3-Etil-4,7-dimetilnonan



3-etil-2-metilhexan



Prefixul *izo-* modifică ordinea alfabetică, dar prefixele *sec-* și *terț-* **nu** o modifică.

5. **Substituenții complecși** primesc nume ca și cum ar fi, la rândul lor, un compus: această regulă se aplică în cazul în care *substituentul este, la rândul lui, ramificat*. În exemplul următor, substituentul de la C6 are o catenă principală de 3 atomi de carbon și o ramificare metil. Înainte de scrierea numelui compusului de bază trebuie denumit substituentul complex:



denumit ca 2,3,6-decan trisubstituit

grupă 2-metilpropil

Se numerotează catena substituentului ramificat începând cu atomul de carbon legat de catena principală, și este identificat ca grupare 2-metilpropil. El este plasat în numele compusului în ordine alfabetică și este trecut între paranteze. Numele compusului de mai sus va fi: **2,3-dimetil-6-(2-metilpropil)decan**.

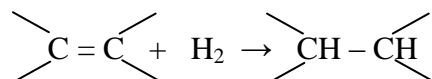
5. Metode de sinteză

Hidrocarburile saturate sunt componente principale ale gazelor naturale și petrolului. Unii dintre termenii inferiori (C₁-C₇) se pot izola în stare pură prin prelucrarea acestor resurse naturale [Avram, p. 97]. Metanul se găsește în unele zăcămintele pur, în altele amestecat cu hidrocarburi C₂ – C₄, de care se separă prin distilare fracționată. Petrolul brut (țițeiul) este un amestec complex format din hidrocarburi saturate și aromatice, împreună cu mici cantități de compuși cu sulf, oxigen și azot. În petrol **nu** se găsesc hidrocarburi nesaturate (alchene, acetilene).

Metodele de sinteză ale alcanilor implică **reacții în care se formează legături C – H și reacții în care se formează legături C – C**. Metodele de formare a legăturilor C – H constau, de obicei, în înlocuirea cu hidrogen a unei grupe funcționale din molecule care conțin deja scheletul hidrocarburi finale. Metodele pentru formarea legăturilor C – C conduc la sinteza scheletului moleculei.

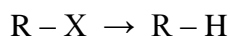
A. Formarea de legături C – H

A.1. Din hidrocarburi nesaturate prin hidrogenare catalitică



Prin hidrogenarea catalitică a alchenelor (**reacție de adiție homolitică**), în prezența unor catalizatori de Ni, Pd, Pt, la presiune și temperatură normale sau mărite, se obțin alcani (de ex., din etenă se obține etan).

A.2. Din compuși halogenați, prin reducere

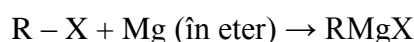


Atomii de halogen (Cl, Br, I) legați de un atom de carbon saturat pot fi înlocuiți cu hidrogen prin mai multe metode experimentale:

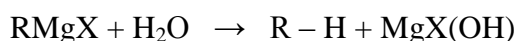
- a. **Reducerea cu hidruri complexe** (de ex., hidrura de litiu–aluminiu, LiAlH_4 , mult utilizată în chimia organică), în care agentul reducător este *ionul de hidrură*, H^- .
- b. **Reducerea cu metale și acizi** (cunoscută sub numele de *reducere cu hidrogen în stare născândă*, notat $[\text{H}]$). Metalul are rolul de a ceda electroni substratului (compusul halogenat), iar *dizolvantul* furnizează protoni pentru formarea legăturii C – H. Metalele cu potențial de ionizare mai mare necesită acizi mai tari, de ex. Zn și HCl sau acid acetic; metalele cu potențial de ionizare mic necesită acizi mai slabi, de ex. Na și alcool etilic.

A. 3. Din compuși halogenați prin intermediul compușilor organometalici

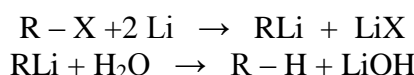
Compușii organo-magnezieni, RMgX , se obțin din compuși halogenați ai alcanilor, cicloalcanilor sau hidrocarburilor aromatice, prin tratare cu magneziu metalic uscat, în eter etilic anhidru sau tetrahidrofuran (THF). Reacția a fost descoperită de V. Grignard în anul 1900 și poartă numele de **reacție Grignard**, iar compușii organo-magnezieni se mai numesc și *compuși* sau *reactivi Grignard*. Ei sunt **compuși organometalici**, deoarece conțin o legătură C - metal:



Prin tratarea cu apă se obține alcanul:



Compușii organici ai litiului se formează din compuși halogenați și litiu metalic, în soluție de hidrocarburi (de ex., pentan sau izopentan):

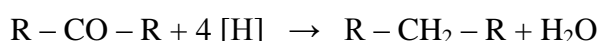


În compușii organo-metalici legătura C – metal este puternic polarizată. Metalul are polaritate pozitivă, iar restul organic are polaritate negativă; el se comportă în reacții ca un carbanion:



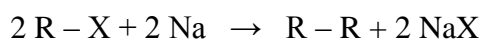
A.4. Din compuși carbonilici prin reducere

Compușii carbonilici (aldehide și cetone) pot fi transformați în alcani în mediu acid, prin încălzirea compusului cu *zinc amalgamat și acid clorhidric (metoda Clemmensen)*:



B. Formarea de legături C – C

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

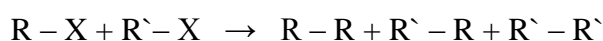


(X = I, Br, Cl), în eter.

Reacția compușilor halogenați $\text{R} - \text{X}$ cu sodiul metalic este limitată la sinteze de hidrocarburi formate din două resturi identice, de ex:



Condensarea între compuși halogenați cu radical alchil diferiți duce la amestecuri, ceea ce reduce valoarea preparativă a metodei:

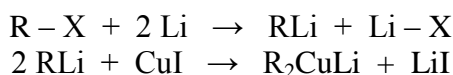


B. 2. Din compuși halogenați și compuși organocuprici (metoda Gilman)

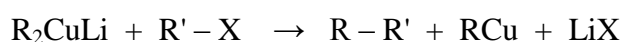
Pentru formarea de **legături C – C** între doi radicali diferiți (dintre care unul este *radical alchil primar*) se utilizează **reactivul Gilman, dialchilcupru-litiu, R_2CuLi** [McMurry, p. 347]. Acesta se obține din compusul halogenat (primar, secundar sau terțiar, X = Cl, Br sau I) prin tratare cu litiu metalic și apoi cu iodură cuproasă:



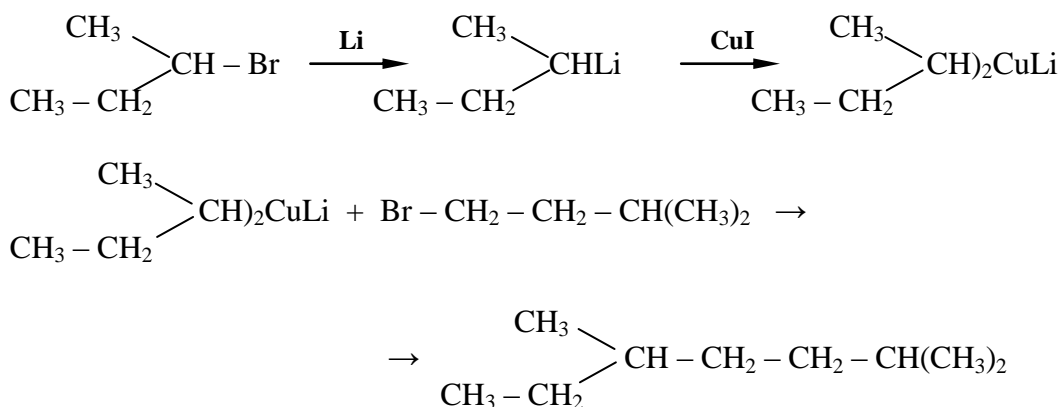
Sucesiunea reacțiilor:



Reactivul Gilman se utilizează, fără izolare, la condensarea cu compusul halogenat primar:

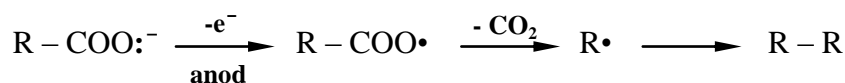


De exemplu, din bromură de sec-butil și bromură de izo-pentil se poate obține 2,5-dimetilheptan:



B. 3. Din sărurile acizilor carboxilici prin decarboxilare electrolitică

Anionul acizilor carboxilici $R - \text{COO}^-$ pierde la anod un electron și trece în radicalul liber $R - \text{COO}^\bullet$ care se descompune în CO_2 și un radical liber alchil, R^\bullet ; acesta se stabilizează prin dimerizare:



Prin această metodă, din acetat de sodiu se obține etan.

6. Proprietățile fizice ale alcanilor

Hidrocarburile saturate sunt molecule **nepolare**, de aceea nu se dizolvă în apă și în alcoolii inferiori, ci în hidrocarburi sau compuși halogenați [Nenițescu, p. 226]. Primii termeni ($C_1 - C_4$) sunt gazoși, până la C_{20} sunt lichizi, iar cei superiori sunt solizi.

Punctele de fierbere și de **topire** ale alcanilor cresc cu creșterea masei molare, datorită prezenței forțelor slabe dintre molecule [McMurry, p. 92].

Izoalcanii au puncte de fierbere mai scăzute decât ale alcanilor normali cu același număr de atomi de carbon, izomerul cel mai ramificat având punctul de fierbere cel mai scăzut [Avram, p. 110]. Ramificarea apropiată de marginea catenei micșorează punctul de fierbere cu câteva grade.

Densitatea alcanilor lichizi și solizi este mai mică decât a apei, fiind cuprinsă între 0,6 și 0,8 g·cm⁻³.

Alcanii pot fi identificați în spectrele IR prin vibrații caracteristice grupelor CH, CH₂, CH₃, t-butil, izopropil etc., ce pot fi găsite în tabele. De asemenea, pot fi identificați prin semnale specifice în spectrele RMN.

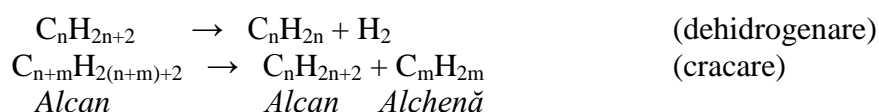
7. Proprietățile chimice specifice alcanilor

Reacțiile alcanilor pot fi grupate, în funcție de modul în care se rup legăturile covalente C – H și C – C, în **reacții cu mecanism homolitic** (având ca intermediari atomi și radicali liberi), și **reacții cu mecanism heterolitic** sau **ionic** (având ca intermediari cationi) [Avram, p. 112].

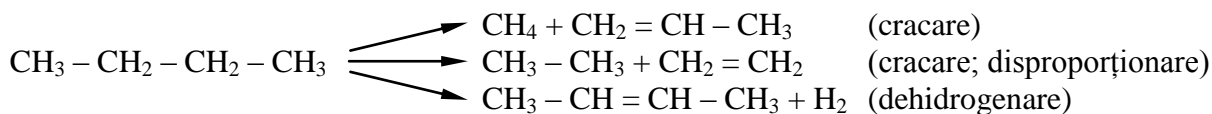
A. Reacții cu mecanism homolitic

A. 1. Descompunerea termică a hidrocarburilor

Reacțiile care pot avea loc sunt:

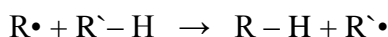


Metanul este stabil termic până la ~ 800°C. Hidrocarburile cu mai mulți atomi de carbon (mai ales cele superioare) suferă prin încălzire la 400 - 600°C descompuneri, în care au loc ruperi de legături C – C (*cracare*) și C – H (*dehidrogenare*). În cracare, dintr-un alcan superior se obțin un alcan inferior și o alchenă. De ex., la descompunerea termică a n-butanului la 600°C au loc următoarele reacții:

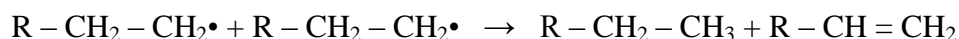


Mecanismul de reacție fiind **homolitic**, el decurge prin cele trei etape caracteristice. Reacția inițială este endotermă (necesită energie), și are loc la temperaturi ridicate. **Etapa de propagare** a lanțului de reacție poate decurge prin mai multe reacții:

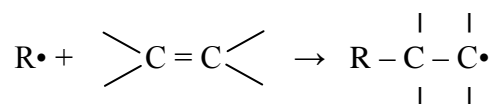
a. **Extragerea de atomi de hidrogen** dintr-o moleculă de alcan:



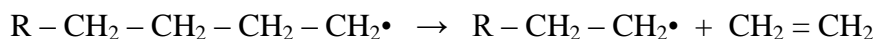
b. **Disproporționarea** este un caz particular de extragere de atomi de hidrogen; are loc între doi radicali liberi identici sau diferiți, cu formarea unui alcan și a unei alchene:



c. **Adiția radicalului la o moleculă nesaturată**, de ex. la dubla legătură dintr-o alchenă, cu formarea unui radical liber:

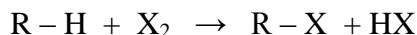


d. **Ruperi în poziția β** față de centrul radicalic, pe care radicalii liberi superiori le pot suferi la temperaturi ridicate (de obicei în fază gazoasă); se formează o alchenă și un alt radical, cu număr mai mic de atomi de carbon:



A.2. Halogenarea alcanilor

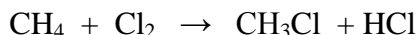
Alcanii nu reacționează cu clorul sau cu bromul la întuneric, la temperatura camerei. În prezența luminii (ultravioletă, solară, sau a unui bec puternic), după o scurtă perioadă, începe o reacție puternică cu degajare intensă de hidracid:



(X = Cl, Br)

Reacția poate avea loc și la întuneric, la cald, în absența oxigenului (care este inhibitor pentru reacție).

În reacția dintre metan și clor (raport molar 1:1) se formează CH₃Cl și HCl:



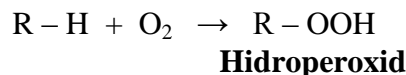
Cu *exces de clor* se formează amestecuri de CH₂Cl₂ (clorură de metilen), CHCl₃ (triclormetan, cloroform) și CCl₄ (tetraclormetan, tetraclorură de carbon). La clorurarea propanului se obțin doi compuși monohalogați:



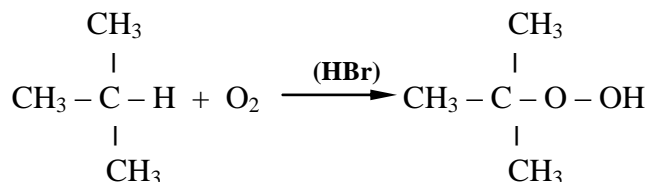
Mecanismul de reacție este homolitic și a fost discutat în cadrul cursului “*Mecanisme de reacție*”.

A.3. Reacții cu oxigen molecular

a. Autoxidarea alcanilor



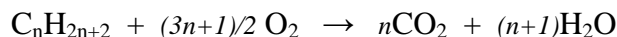
Hydrocarburile saturate reacționează cu oxigenul doar la cald, în prezență de promotori. Ca produși primari se formează **hidroperoxizi**, **ROOH**. Hidroperoxizii primari și secundari sunt instabili și se descompun cu formarea unor compuși oxigenați (alcooli, aldehide, cetone sau acizi carboxilici). Hidroperoxizii terțiari sunt mai stabili și pot fi izolați. De ex., prin oxidarea izobutanului cu oxigen molecular sau aer, în prezență de HBr ca promotor, se obține hidroperoxid de terț-butil:



Reacțiile de oxidare cu oxigen molecular se numesc **reacții de autoxidare**, spre a le deosebi de reacțiile de oxidare cu agenți oxidanți ionici, numite **reacții de oxidare**.

b. Arderea (combustia)

În prezență de oxigen sau aer, la temperatură înaltă, toate hidrocarburile sunt oxidate până la CO₂ și apă:



Arderea este o reacție generală a tuturor compușilor organici. Ea este însoțită de degajare de energie sub formă de căldură, numită **căldură de ardere** sau **de combustie** (notată ΔH_c). Arderea compușilor organici până la CO₂ și apă stă la baza metodei de analiză elementală cantitativă, iar combustia alcanilor (și hidrocarburilor în general, ca și combustibili) în motoare sau cuptoare este utilizată pentru obținerea de energie.

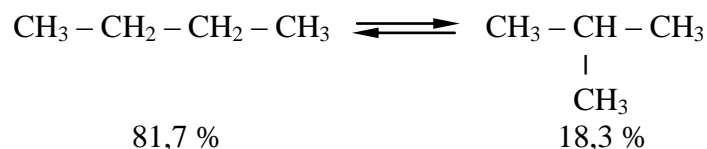
Căldura de ardere reprezintă o constantă termochimică importantă a substanțelor. Căldura de ardere sau căldura de combustie este definită drept cantitatea de căldură ce se

degajă, la reacția cu oxigenul a unui mol de substanță, în condiții în care carbonul și hidrogenul se transformă în CO₂ și apă.

B. Reacții cu mecanism ionic

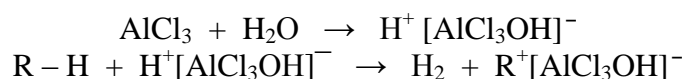
B. 1. Izomerizarea alcanilor

Hidrocarburile saturate suferă transformări profunde sub influența **AlCl₃ umezite**, la temperaturi sub 100°C, ducând la un amestec de hidrocarburi izomere. De exemplu, butanul normal trece în izobutan, iar izobutanul trece în n-butan până la stabilirea unui echilibru:



Izomerizarea se produce și la trecerea alcanilor, în fază de vapori, peste catalizatori solizi formați din silicați de aluminiu sau alte *solide cu caracter acid*.

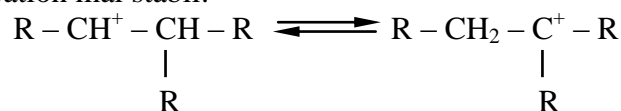
Mecanismul reacției este unul ionic înlănțuit. Etapa inițială constă în formarea unui carbocation prin ruperea heterolitică a unei legături C – H, în prezența unui catalizator acid:



Clorura de aluminiu anhidră, ferită de urmele de umezeală din aer, nu catalizează izomerizarea alcanilor. Catalizatorul propriu-zis este $\text{H}^+ [\text{AlCl}_3\text{OH}]^-$. Alcanul cedează un ion hidrură și se degajă hidrogen molecular, cu formarea unui carbocation R^+ . Catalizatorii solide acide conțin cationi H^+ care pot reacționa similar cu reacția de mai sus.

După etapa de inițiere, *etapa de propagare* constă în reacții de stabilizare ale cationilor organici. Acestea pot fi de mai multe tipuri:

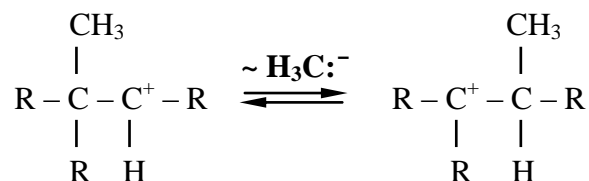
a. *Transfer intramolecular de ion hidrură H⁻* de la un atom vecin, cu formarea unui carbocation mai stabil:



b. *Transfer intermolecular de ion hidrură* de la o altă moleculă de hidrocarbură; carbocationul trece într-o moleculă stabilă, iar molecula donoare de ion hidrură trece într-un carbocation, care la rândul lui va suferi reacții de stabilizare:



c. *Transfer intramolecular al unei grupe metil* cu cei doi electroni (echivalentul transferului intramolecular de ion hidrură), de la un atom de carbon vecin și cu formarea unui carbocation terțiar mai stabil decât cel secundar inițial (*reacție de transpoziție de schelet, transpoziție moleculară*):



d. *Reacții de eliminare de proton* de la un atom de carbon vecin cu centrul carbocationic; starea de carbocation dispare și se formează alchene. Reacția este reversibilă:



Deoarece aceste transformări implică uneori trecerea unui carbocation mai stabil într-unul mai puțin stabil (ex. izomerizarea butanului), se admite că procesele decurg prin așa-numiții *ioni neclasici*, în care sarcina este distribuită între cei trei atomi care iau parte la transpoziție. Deficitul de electroni de la atomul de carbon cationic este compensat parțial prin participarea unei legături vecine σ C – H sau C – C:



Carbocationii tricoordinați se numesc și *ioni de carbeniu*, iar carbocationii tetra- și pentacoordinați (existenți în unii intermediari de reacție) se numesc *ioni de carboniu*.

Rezumatul cursului

Hydrocarburile pot fi împărțite în *alifactice* (sau *aciclice*, formate din catene de atomi de carbon care nu sunt dispuse sub formă de cicluri), *alicyclice*, (catenele de atomi de carbon formează cicluri) și *aromactice* (au cicluri de atomi de carbon cu hibridizare sp^2).

Nesaturarea echivalentă ne dă suma numărului de cicluri, duble și triple legături existente în compusul respectiv. Gradul de nesaturare se obține comparând conținutul de hidrogen al compusului cu cel al alcanilor cu același număr de atomi de carbon. Fiecare pereche de atomi de hidrogen care lipsește este echivalentă cu o nesaturare.

Alcanii sunt hidrocarburi saturate aciclice și sunt reprezentați prin formula generală C_nH_{2n+2} , în care n este un număr întreg. Alcanii conțin numai legături C – H și C – C simple, σ , în care atomii de carbon sunt hibridizați sp^3 . Compușii care au aceeași formulă dar prezintă structuri diferite se numesc *izomeri*. Alcanii care au *atomii conectați în mod diferit* sunt denumiți *izomeri de catenă* (și fac parte din categoria *izomerilor de constituție*).

Prin îndepărtarea unui atom de hidrogen dintr-un alcan se obține o *grupă alchil*. Grupele alchil sunt denumite prin înlocuirea sufixului *-an* al alcanului inițial cu sufixul *-il*.

Există patru tipuri de atomi de carbon: carbon *primar* (1°), *secundar* (2°), *terțiar* (3°) și *cuaternar* (4°). Atomul de carbon care nu este legat de nici un alt atom de carbon se numește *nular*. Pe lângă atomii de carbon, și atomii de hidrogen sunt *primari* (legați de atomi de carbon primari), *secundari* (legați de atomi de carbon secundari) sau *terțieri* (legați de atomi de carbon terțieri). Nu există atomi de hidrogen cuaternari.

Primii patru termeni ai seriei alcanilor au denumiri speciale: metan (CH_4), etan (C_2H_6), propan (C_3H_8), butan (C_4H_{10}). Numele alcanilor superiori se formează prin adăugarea sufixului *an* (caracteristic clasei hidrocarburilor saturate) la numele grecesc corespunzând numărului de atomi de carbon conținuți în molecula alcanului respectiv: pentan (C_5H_{12}), hexan (C_6H_{14}), heptan (C_7H_{16}), octan (C_8H_{18}), nonan (C_9H_{20}), decan ($C_{10}H_{22}$), eicosan ($C_{20}H_{42}$), etc.

Denumirea alcanilor se face pe baza regulilor stabilite de IUPAC. *Regulile pentru denumirea alcanilor ramificați*:

1. **Alegerea hidrocarburii de bază:** se alege catena continuă cea mai lungă și se folosește numele acelei catene ca nume de bază. Dacă există două catene cu același număr de atomi de carbon se consideră catenă de bază aceea care conține cele mai multe ramificații.
2. **Numerotarea atomilor de carbon din catena de bază:** se începe de la o extremitate astfel încât prima ramificație să fie cât mai aproape de capăt. Dacă ramificarea apare la distanță

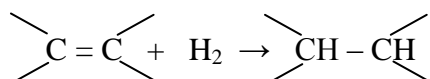
egală de ambele capete ale catenei de bază, se începe numerotarea de la capătul *mai apropiat de a doua ramificație*.

- Identificarea și numerotarea substituenților:** se atribuie un număr fiecărui substituent, pentru a localiza punctul de atașare la catena de bază. Dacă există doi substituenți la același atom de carbon, ambii primesc același număr.
- Scierea numelui compusului:** se folosesc cratime pentru a separa diferite prefixe, și virgule pentru a separa numerele. Dacă sunt prezenți *mai mulți substituenți*, ei sunt citați **în ordine alfabetică**. Dacă există mai mulți substituenți de același tip se folosesc prefixele de multiplicare *di-, tri-, tetra-* etc., dar ele nu schimbă ordinea alfabetică a substituenților. Prefixul *izo-* modifică ordinea alfabetică, dar prefixele *sec-* și *terț-* **nu** o modifică.
- Substituenții complecși (ramificați)** primesc nume ca și cum ar fi, la rândul lor, un compus. Se numerotează catena substituentului ramificat începând cu atomul de carbon legat de catena principală, și este identificat ca grupare. El este plasat în numele compusului în ordine alfabetică și este trecut între paranteze.

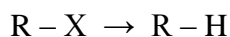
Metodele de sinteză ale alcanilor implică **reacții în care se formează legături C – H și reacții în care se formează legături C – C**. Metodele de formare a legăturilor C – H constau, de obicei, în înlocuirea cu hidrogen a unei grupe funcționale din molecule care conțin deja scheletul hidrocarburii finale. Metodele pentru formarea legăturilor C – C conduc la sinteza scheletului moleculei.

Formarea de legături C – H

1. Din hidrocarburi nesaturate prin hidrogenare catalitică, în prezența unor catalizatori de Ni, Pd, Pt.

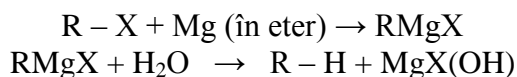


2. Din compuși halogenați, prin reducere cu hidruri complexe (ex. LiAlH₄) sau cu metale și acizi (ex. Zn + HCl):

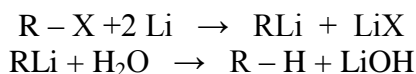


3. Din compuși halogenați prin intermediul compușilor organometalici

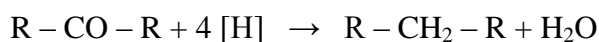
Compuși organo-magnezieni:



Compuși organolitici:

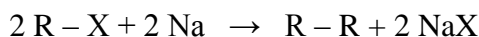


4. Din compuși carbonilici prin reducere cu zinc amalgamat și acid clorhidric (metoda Clemmensen):

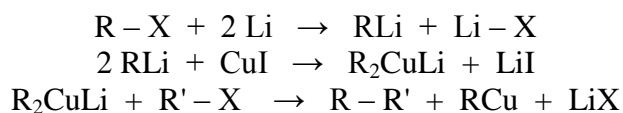


Formarea de legături C – C

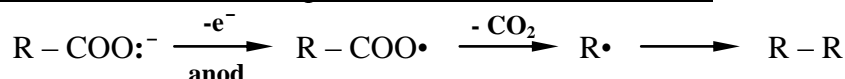
1. Din compuși halogenați și metale (metoda Wurtz)



2. Din compuși halogenați și compuși organocuprici (metoda Gilman)



B. 3. Din sărurile acizilor carboxilici prin decarboxilare electrolică

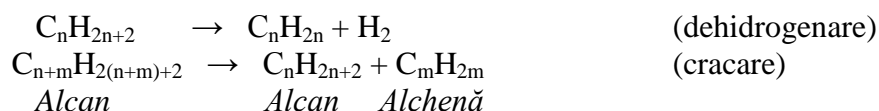


Alcanii sunt molecule **nepolare**, de aceea nu se dizolvă în apă și în alcoolii inferiori, ci în hidrocarburi sau compuși halogenați. Primii termeni ($\text{C}_1 - \text{C}_4$) sunt gazoși, până la C_{20} sunt lichizi, iar cei superiori sunt solizi. **Punctele de fierbere** și de **topire** ale alcanilor cresc cu creșterea masei molare. Izoalcanii au puncte de fierbere mai scăzute decât ale alcanilor normali cu același număr de atomi de carbon. **Densitatea** alcanilor lichizi și solizi este mai mică decât a apei, fiind cuprinsă între 0,6 și 0,8 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Alcanii pot fi identificați în spectrele IR prin vibrații caracteristice grupelor CH, CH_2 , CH_3 , t-butil, izopropil etc. De asemenea, pot fi identificați prin semnale specifice în spectrele RMN.

Reacțiile alcanilor pot fi grupate în **reacții cu mecanism homolitic** și **reacții cu mecanism heterolitic** sau **ionic**.

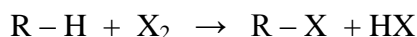
Reacții cu mecanism homolitic

1. Descompunerea termică a hidrocarburilor



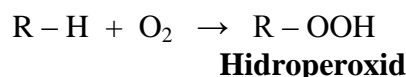
Mecanismul de reacție este homolitic și decurge prin cele trei etape caracteristice. **Etapa de propagare** a lanțului de reacție poate decurge prin mai multe reacții: **extragere de atomi de hidrogen** dintr-o moleculă de alcan, **disproporționare** (caz particular de extragere de atomi de hidrogen între doi radicali liberi), **adiția radicalului la o moleculă nesaturată** cu formarea unui radical liber, **ruperea în poziția β** față de centrul radicalic.

2. Halogenarea alcanilor

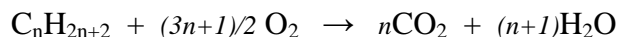


3. Reacții cu oxigen molecular

a. Autoxidarea alcanilor

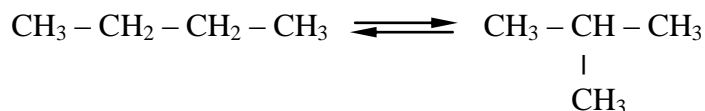


b. Arderea (combustia)



Reacții cu mecanism ionic

1. Izomerizarea alcanilor



Mecanismul reacției este unul **ionic înlănțuit**. După etapa de inițiere, **etapa de propagare** constă în reacții de stabilizare ale cationilor organici. Acestea pot fi de mai multe tipuri: **transfer intramolecular de ion hidrură H^-** de la un atom vecin, **transfer intermolecular de ion hidrură** de la o altă moleculă de hidrocarbură, **transfer intramolecular al unei grupe metil** cu cei doi electroni, **reacții de eliminare de proton** de la un atom de carbon vecin cu centrul carbocationic.

Bibliografie

1. Avram, M. (1983). Chimie Organică, vol. 1, Editura Academiei RSR, București, 1983
2. Hendrickson, J. B., Cram, D. J., Hammond, G. S., Chimie Organică, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1976
3. Nenițescu, C. D., Chimie Organică, vol I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980