

ALCANI – HIDROCARBURI SATURATE ACICLICE

CURS

Definiție

- hidrocarburile saturate aciclice,
- au numai atomi de carbon hibridizați sp^3 ,
- catene aciclice și legături simple C – C.

Formula generală a alcanilor este:



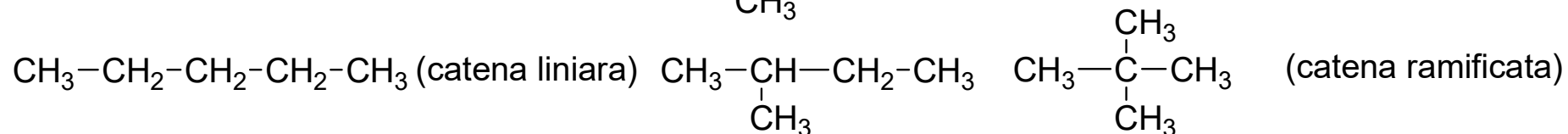
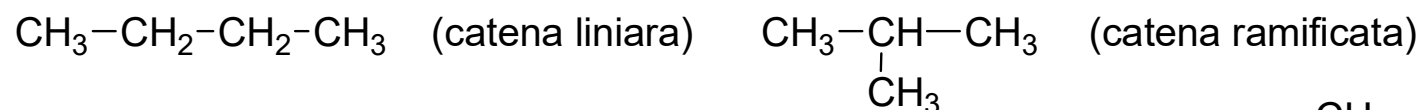
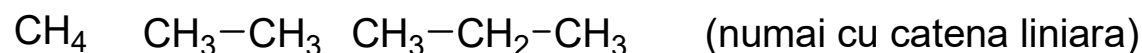
Serie omoloagă:

Un grup de compuși chimici organici listați de obicei în ordinea creșterii mărimii (catenei) care au structură similară (și implicit și proprietăți similare) și care diferă între ei printr-un singur element structural în catena de carbon – **gruparea CH_2**

Clasificare

Alcanii se clasifică în funcție de tipul catenei în:

- alcani cu catenă liniară: *alcani normali* sau *n-alcani*,
- alcani cu catenă ramificată: *izo-alcani* (*denumire generică*).



Nomenclatură

Conform cu regulile IUPAC:

1) primii 4 termeni ai seriei omoloage au denumiri tradiționale:

metan, etan, propan și butan.

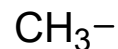
2) în continuare se denumesc utilizând numeralul din limba latină sau greacă, corespunzător cu **n** și se adaugă sufixul "**an**":

pentan, hexan, heptan, octan, nonan, decan, undecan, dodecan, tridecan, eicosan (n=20), triacontan (n=30), etc.

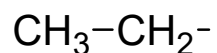
3) pt alcanii izomeri (izoalcanilor) - se alege catena liniară cea mai lungă **indiferent de modul în care este scrisă formula de constituție;**

- se numerotează catena cea mai lungă începând de la capătul la care se găsește cea mai apropiată ramificație, **indiferent dacă acesta este în partea stângă sau dreapta a formulei;**

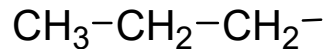
- se identifică ramificațiile și se deduce denumirea lor **ca radicali**. Denumirea radicalilor se face înlocuind sufixul "**an**" cu sufixul "**il**"



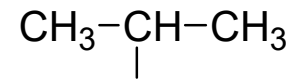
metil



etil



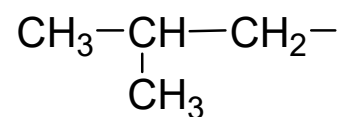
n-propil



izopropil

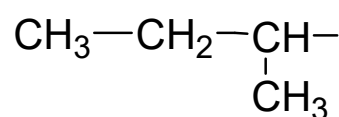


n-butil



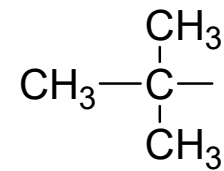
izobutil

(2-metilpropil)



sec-butil

(1-metilpropil)



tert-butil

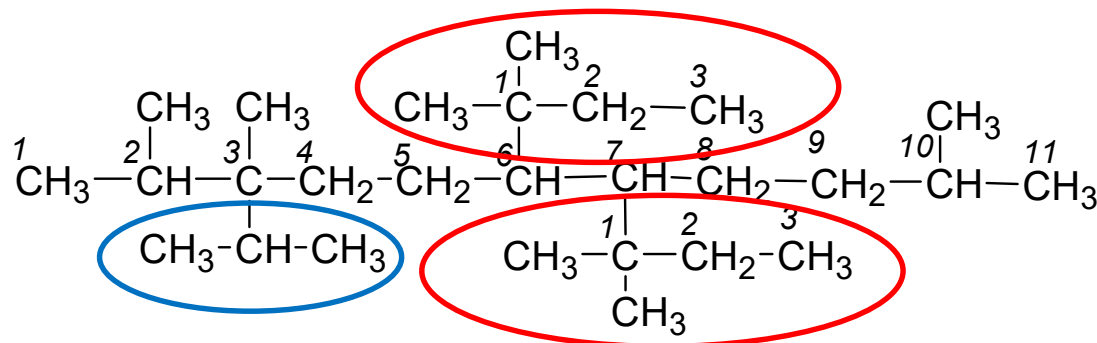
(1,1-dimetiletil)

Nomenclatură

Conform cu regulile IUPAC:

4) denumirea finală a alcanului –se indica pe rând poziția ramificațiilor

5) pentru cazurile în care sunt mai mulți radicali identici se folosesc ca prefixe silabele: **di**, **tri**, **tetra**, **penta**, etc. Pentru cazurile în care se repetă radicali complecși se folosesc (înaintea parantezelor) prefixele **bis**, **tris**, etc.



6,7-**Bis**-(1,1-dimetil-propil)-3-isopropil-2,3,10-trimetilundecan

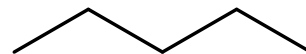
$C_{27}H_{56}$ $M = 380,73$ $C = 85,17\%$ $H = 14,83\%$

Structura

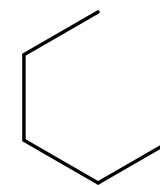
- toți atomii de C sunt hibridizați sp³,
- prezintă numai legături de tip σ,
- atomii de C au configurație tetraedrică;
- cea mai stabilă (cu energie minimă) este conformația intercalată iar cea de energie maximă este cea eclipsată.
- au o așezare în zig-zag



conformație intercalată "transoidă"

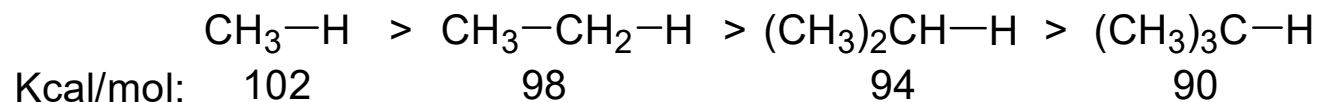


conformație intercalată "cisoidă"

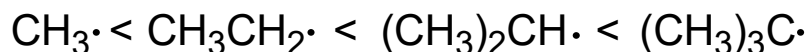


conformație eclipsată

- legăturile C – C – nepolare; legăturile C – H - practic nepolare.
- moleculele **nepolare** și au dipolmomentul zero.
- distanțele C – C - cca 1,54Å ;distanțele C – H - cca 1,10Å.
- energiile de legătură C – C - cca 81 kcal/mol; energiile legăturilor C – H depind de ordinul atomului de carbon, astfel:



- valorile din această serie depind de stabilitatea radicalilor liberi care se formează prin **scindarea homolitică** a legăturii **C – H**:



Reactivitatea generală

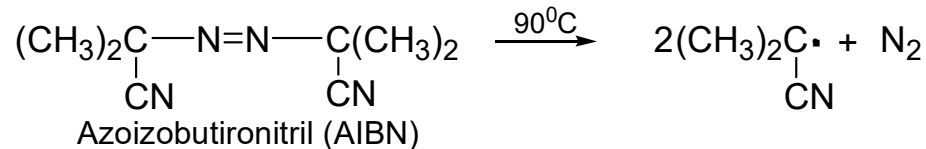
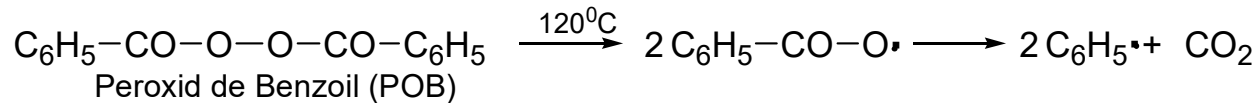
- substanțe **foarte puțin reactive**, fiind și caracterizate ca substanțe “fără afinitate chimică” (*parrum affinis*) - **parafine**.
- caracterul nepolar, - A) scindările homolitice - **reacții radicalice** care decurg în **trei etape** caracteristice: **inițiere, propagare și întrerupere**.

Etapa de inițiere - formarea radicalilor liberi din alcani - prin acțiunea unor factori fizici sau chimici

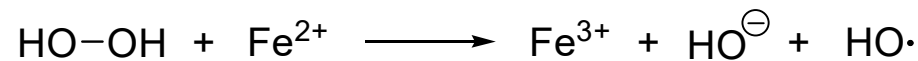
Ex. - scindarea legăturilor C – H sau C – C la temperaturi ridicate de 300 – 500°C- descompunere termică și oxidare energetică (ardere);

- iradierea cu radiații UV; pentru energii de legătură de ordinul a 50 – 95 kcal/mol, radiațiile trebuie să aibă lungimea de undă în domeniul 200 – 400nm;

- inițierea chimică - cu **promotori** sau **inițiatori**.



-inițierea chimică- prin reacții de oxido-reducere, inclusiv prin procese electrochimice; “reactivul Fenton”, apa oxigenată și cationi de Fe²⁺ (catalizator pentru descompunerea apei oxigenate):

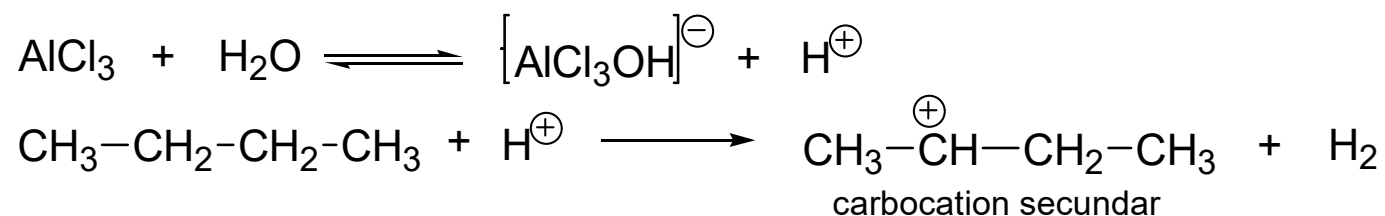


Radicalii liberi formați - extrag un atom de hidrogen dintr-o legătură C – H a unui alcan, formând un radical liber de alchil care poate continua reacțiile radicalice ale alcanilor



Reactivitatea generală

B) Scindari heterolitice - alcanii pot forma intermediari carbocationici prin cedarea unui anion de hidrură (:H^-) unui acid Lewis în prezența unor cantități stoichiometrice de apă:



În continuare acești carbocationi reacționează în mod obișnuit tot prin reacții înlănțuite în etapa de propagare și care sunt de obicei reversibile.

Proprietăți fizice

- - molecule nepolare, forțele de interacțiune intermoleculare de tip Van der Waals → punctele de topire și de fierbere ale alcanilor - cele mai scăzute
- alcanii inferiori (până la 4 atomi de C) - gaze în condiții obișnuite,
- alcanii cu până la 12 atomi de C - lichizi
- alcanii cu peste 12 atomi de C - solizi
- starea de agregare depinde și de ramificarea catenei.

$$(p.f.; p.t.)_{\text{izoalcan}} < (p.f.; p.t.)_{\text{alcan normal}}$$
$$(p.f.; p.t.)_{\text{alcani cu conf transoida}} < (p.f.; p.t.)_{\text{alcan cu conf.cisoida}}$$

- sunt nemiscibili cu apa; au densitatea relativă mai mică decât apa,
- sunt solubili în solvenți organici nepolari sau puțin polari
- sunt buni solvenți pentru alte substanțe organice nepolare sau puțin polare
Ex de solvenți -pentanul, hexanul, heptanul, "eterul de petrol", "ligroina" ("benzina grea")

Proprietăți chimice

A) Reacții radicalice (mecanisme homolitice):

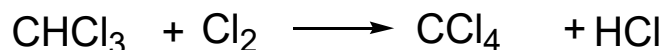
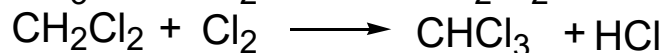
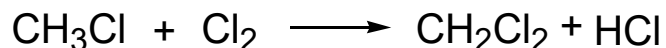
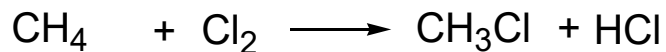
- substituție radicalică
- oxidare
- descompunere termică

I. Substituțiile radicalice

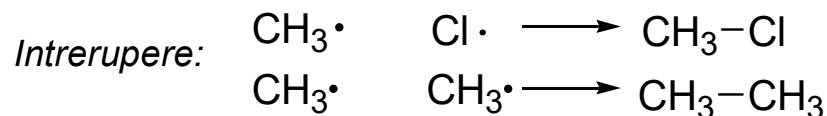
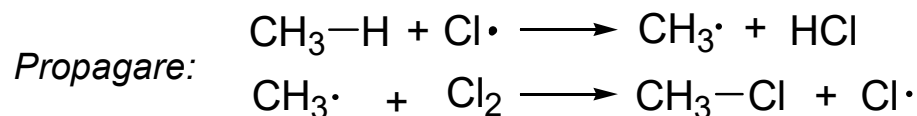
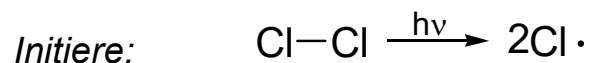
1) Reacțiile de halogenare.

- ușor cu Cl_2 și Br_2 - la UV sau la $100\text{-}300^\circ\text{C}$; greu cu I_2 ; energetic cu F_2

La metan – în fază gazoasă



Mecanismul reacției este radicalic în lanț, cu cele trei etape caracteristice:



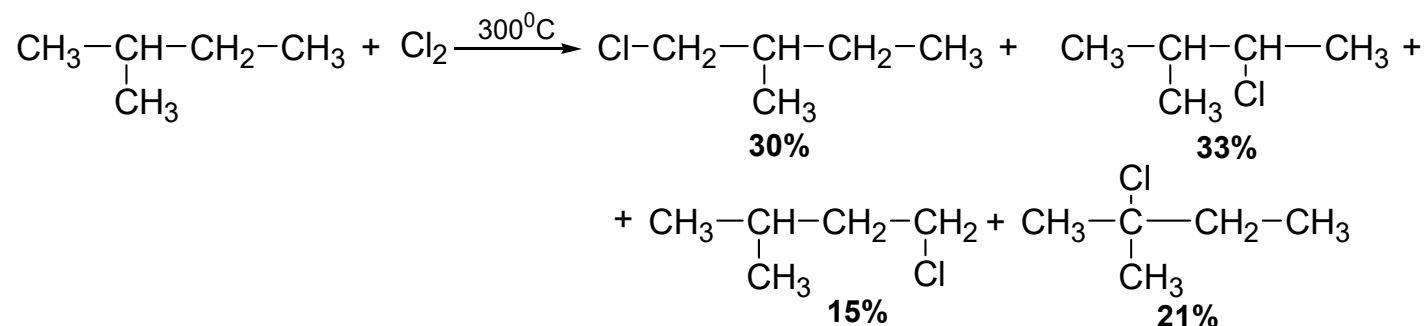
A) Reacții radicalice (homolitice)

I. Substituțiile radicalice

1) Reacțiile de halogenare

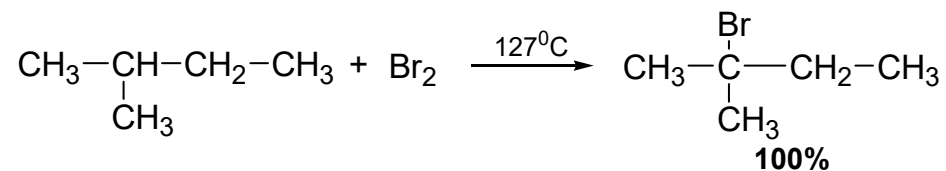
La 2-metilbutan

-cu Cl₂- reacție foarte puțin selectivă



Proporția de izomeri monoclorurați depinde de reactivitatea relativă a atomilor de C primari, secundari sau terțiari, iar reactivitatea acestora depinde la rândul ei de stabilitatea radicalilor care apar ca intermediari. Pe de altă parte această proporție depinde și de un factor statistic – adică de numărul de atomi de H de același tip care pot fi substituiți. De aceea în amestecul de produși de monoclorurare la 2-metilbutan, unde chiar dacă atomul de C terțiar este de cca 4,5 ori mai reactiv decât cel primar (la 300°C), proporția de 1-cloro-2-metilbutan este mai mare decât cea de 2-cloro-2-metilbutan, deoarece în acest caz sunt șase atomi de H de același tip care pot să fie substituiți.

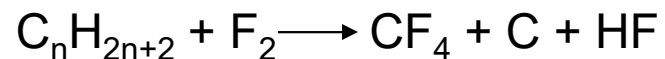
-cu Br₂- reacție selectivă



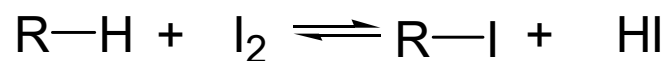
A) Reacții radicalice (homolitice)

I. Substituțiile radicalice

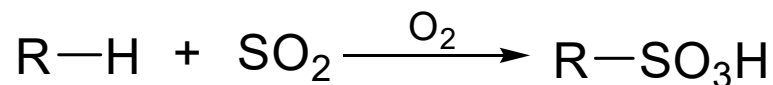
1) Reacții de halogenare -cu F₂ “arderii in fluor”



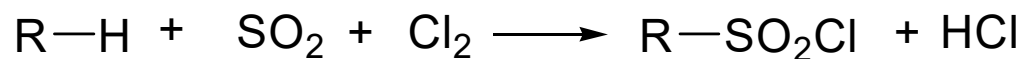
-cu I₂- reacție reversibilă



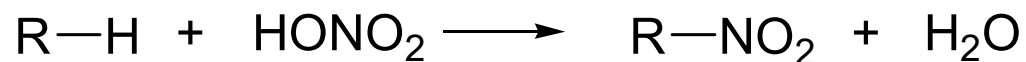
2) Reacții de sulfonare



3) Reacții de clorosulfonare



4) Reacții de nitrare



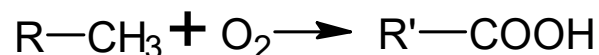
A) Reacții radicalice (homolitice)

II. Oxidarea alcanilor

– oxidare blanda

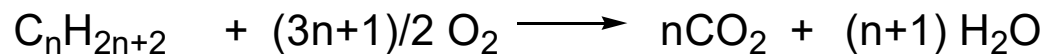
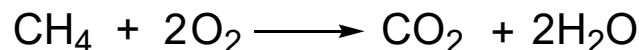
Oxidarea metanului poate duce la metanol sau formaldehidă, sau la un amestec de CO și H₂ (gazul de sinteză).

Oxidarea alcanilor superiori (parafinele) cu aer la temperaturi ridicate în prezența unor catalizatori duce la amestecuri de acizi carboxilici superiori (acizi grași):

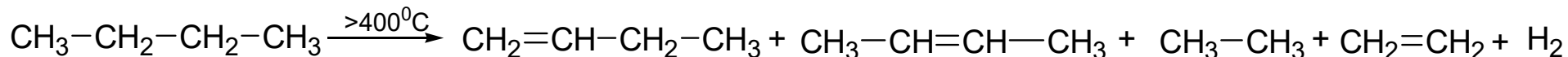


- oxidarea energica (arderea)

- se degajă căldură, fiind principala sursă de energie termică (sau prin transformare în alte forme de energie)



III. Descompunerea termică – la 400-600°C –



T < 650° cracare

T > 650° piroliză

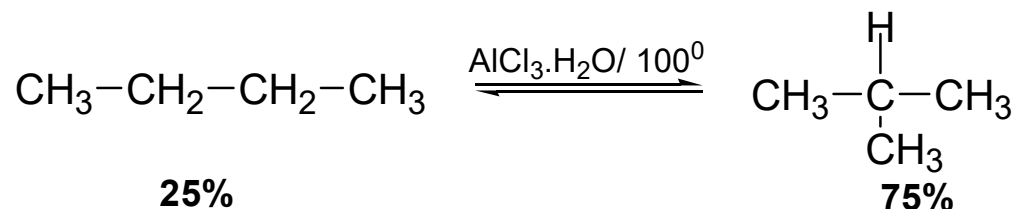
B) Reacții ionice (heterolitice)

-Izomerizare

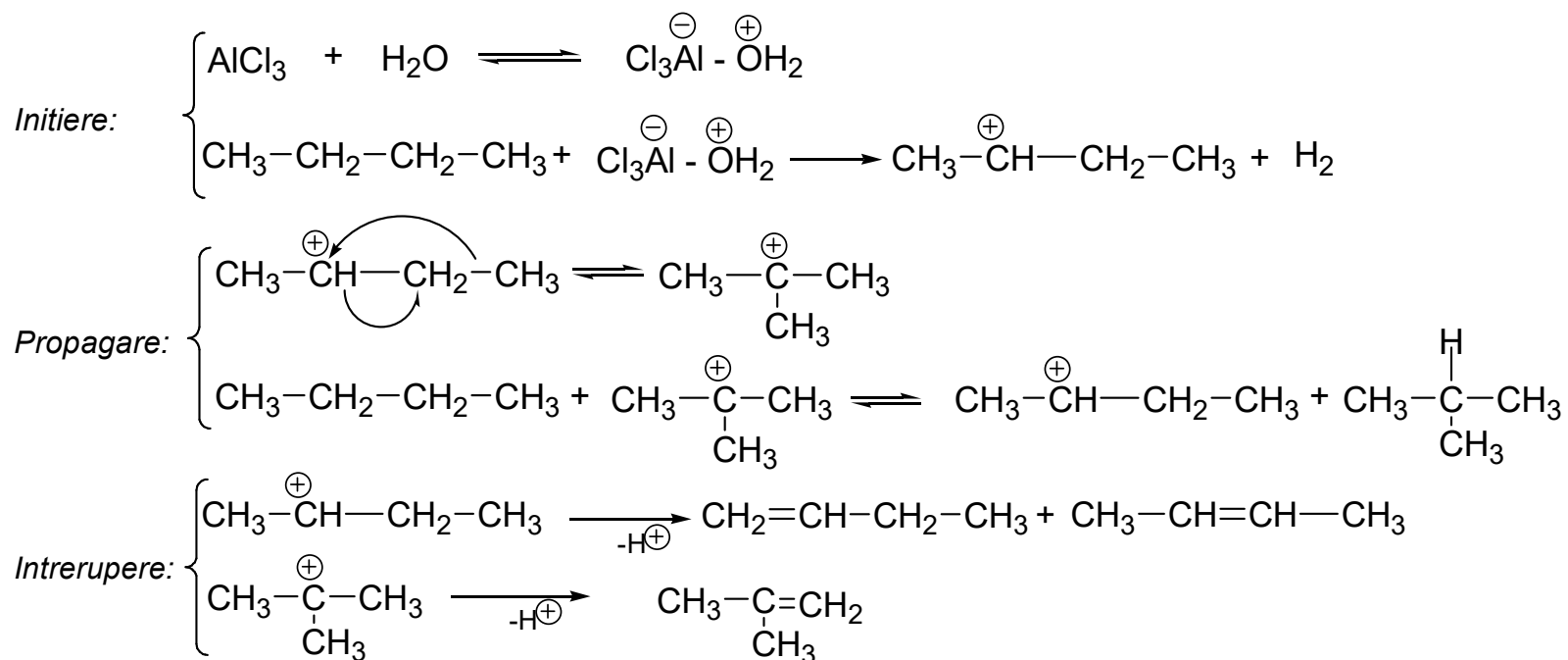
-alchilare cu alchene

-descompunerea (cracarea) catalitica

I. Izomerizarea alcanilor

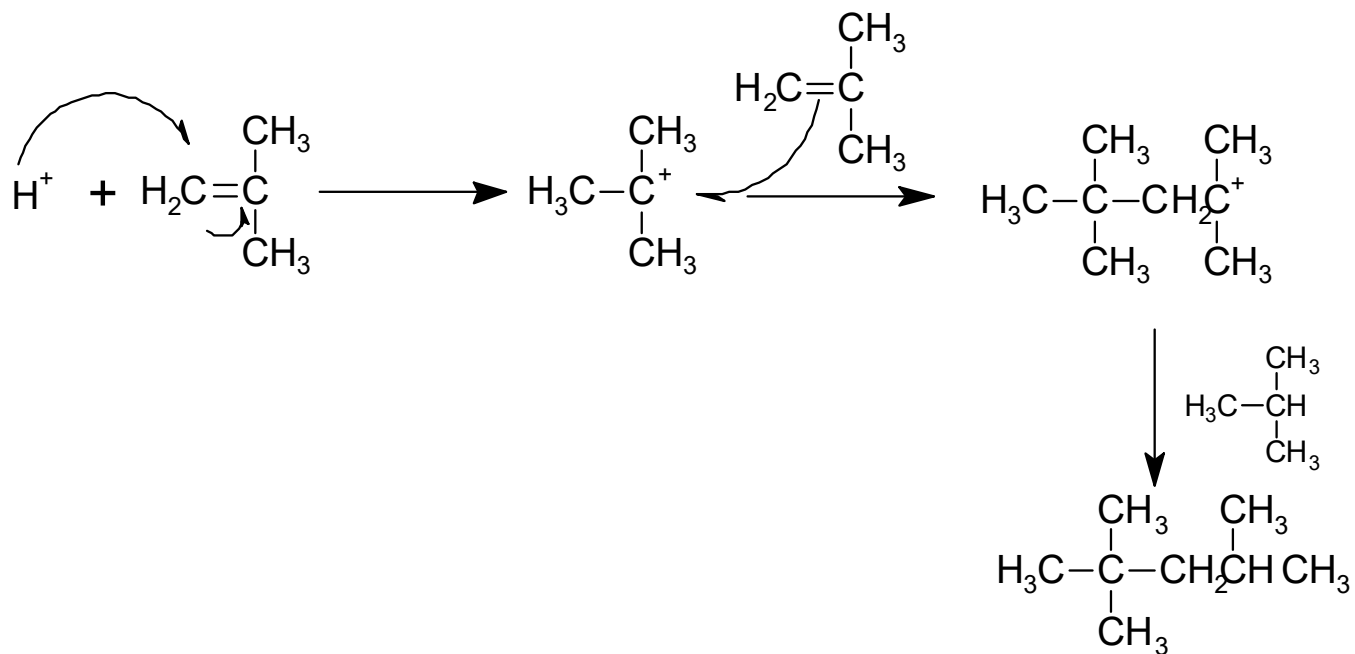
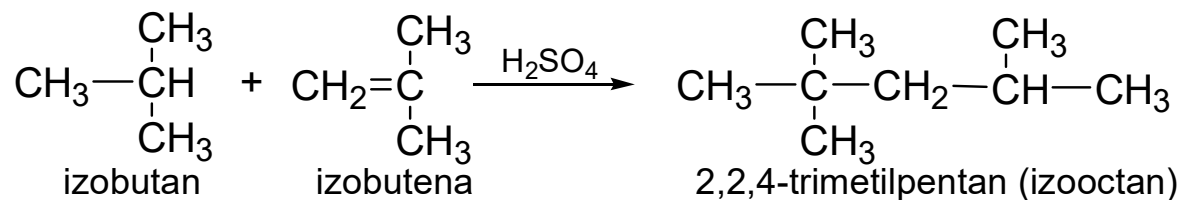


Mecanismul reacției:



B) Reacții ionice (heterolitice)

II. Alchilarea alcanilor cu alchene – sub acțiunea acizilor tari sau a acizilor Lewis

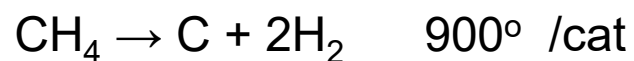


III. Cracarea catalitică – la 200-500°C in prezenta unor catalizatori de tip acizi Lewis (silicați de aluminiu, thoriu, zirconiu, hafniu, zeoliți naturali sau sintetici,

Reacția este ionică, prin intermediul carbocationilor, prin mecanisme înlanțuite, având loc pe lângă izomerizarea carbocationilor și o scindare a legăturilor C – C (în poziția $\alpha - \beta$), cu formarea unor carbocationi inferiori care duc în final la alchene inferioare (cu 3 – 5 atomi de carbon) și alcani cu catenă ramificată, care sunt componentele principale ale benzinelor cu cifră octanică ridicată.

CHIMIZAREA METANULUI

Negrul de fum: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ (rolul oxigenului)



Acetilena: $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH} \equiv \text{CH} + 3\text{H}_2$ arc electric

Acidul cianhidric (amonoxidare): $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2\text{O}$
Pt/1000°

Gazul de sinteza: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ cat / 650 – 800°