

10. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA ORGÀNICA. HIDROCARBURS.

• ¿QUÈ ÉS LA QUÍMICA ORGÀNICA?

La química del carboni s'anomena orgànica degut a la creença, molt estesa durant segles, de que els compostos que a ella pertanyen només podien ser obtinguts pels éssers vius, a través d'una força desconeguda, a la qual van denominar força vital.

Aquestes teories hagueren de ser abandonades, en obtenir's compostos típicament orgànics per reaccions provocades en el laboratori. El 1776 Scheel va aconseguir obtenir àcid oxàlic a partir del sucre y l'àcid nítric. La prova definitiva va ser aportada per Wöhler en obtenir urea calfant isocianat d'amoni. La urea era un compost dels més representatius de l'antiga química orgànica, per la seua gran abundància en l'orina dels animals.

A pesar de la demostrada falsedat de la teoria en que es recolza la separació de la química en mineral o inorgànica i orgànica, esta separació es manté degut a la gran quantitat de compostos del carboni que existeixen en la natura, o que han pogut ser aïllats experimentalment al laboratori. Passen del milió els compostos estudiats en la química del carboni.

• CARÀCTER SINGULAR DE L'ÀTOM DE CARBONI

L'extraordinari nombre de compostos de carboni coneguts (més de 1'1 milions front a 50.000 inorgànics) es deu al caràcter particular del carboni, que es reconeix ja a primera vista.

2.1 SITUACIÓ A LA TAULA PERIÒDICA, CONFIGURACIÓ ELECTRÒNICA, TETRAVALÈNCIA

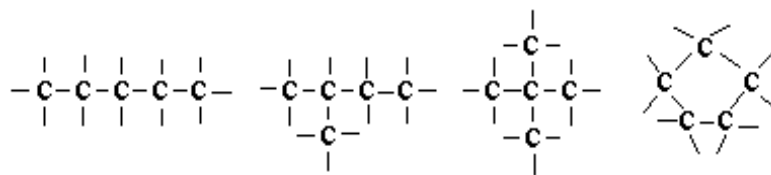
Efectivament, el estar el **carboni** en la columna IVb del Sistema Periòdic i marcar el trànsit entre els metalls, elements menys electronegatius, i els més electronegatius, els no metalls, li permeteix unir-se amb major facilitat amb altres elements no metàl·lics (hidrogen, oxigen, nitrogen, halògens, sofre, fòsfor, etc.) i més rarament amb elements metàl·lics.

La **configuració electrònica** del carboni, $1s^2 2s^2 2p^2$, mostra quatre electrons de valència, que utilitza per formar quatre enllaços covalents, donat que per formar ions C^{4+} o C^{4-} es necessitaria massa energia.

La **tetravalència** o **covalència quatre** del carboni, s'explica per tindre quatre electrons desaparellats en el seu estat electrònic excitat $1s^2 2s^1 2p^3$, li permeteix a l'àtom de carboni unir-se amb quatre àtoms mitjançant enllaços simples, també es pot unir a un segon carboni, a un tercer, i així seguint fins formar cadenes d'àtoms de carboni.

Ara bé, no només és possible que el carboni forme cadenes de qualsevol llargària, sinó que varies formes diferents. Així cinc àtoms de carboni es poden unir de diferents formes, com per exemple donant una cadena lineal, dos cadenes ramificades, una cadena cíclica, etc.

La capacitat del carboni (de la qual no participa en la mateixa extensió cap altre element) per combinar-se amb si mateixa en una varietat infinitat de disposicions és la característica més bàsica, que fa a aquest element singular entre els demés.



3. CLASSIFICACIÓ DE LES SUBSTÀNCIES ORGÀNIQUES

Els compostos orgànics es classifiquen en funcions orgàniques.

La **funció orgànica** és el conjunt de propietats químiques comunes a una sèrie de compostos, que es caracteritza per posseir el mateix grup funcional.

El grup funcional és el grup d'àtoms o d'ions que caracteritza als compostos de la mateixa funció orgànica.

3.1 SERIES HOMÒLOGUES

Sèrie homòloga és el conjunt de compostos, denominats homòlegs, els quals pertanyen a la mateixa funció orgànica, tenint anàlogues propietats químiques i les propietats físiques de les quals varien d'una forma irregular a mesura que augmenta el nombre d'àtoms de carboni.

Cada dos termes consecutius es diferencien en el terme **metilè** $\text{--CH}_2\text{--}$.

Els compostos d'una sèrie homòloga es caracteritzen, a més, per complir una fórmula general empírica. La taula mostra les fórmules semidesenvolupades dels primers termes de tres series homòlogues, així com la fórmula general empírica d'aquestes.

Alcans Alquens Alquins

CH_4

$\text{CH}_3\text{--CH}_3$ $\text{CH}_2\text{=CH}_2$ $\text{CH}\equiv\text{CH}$

$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2$ $\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{CH}$

$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH=CH}_2$ $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--C}\equiv\text{CH}$

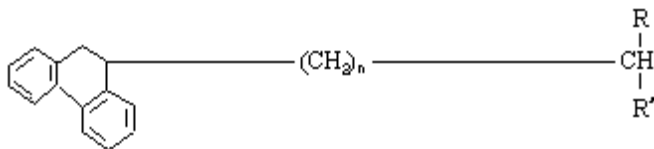
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ C_nH_{2n} $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

4. HIDROCARBURS: FONTS (petroli) I IMPORTÀNCIA INDUSTRIAL

A profunditats variables han sigut trobats, perforant els terrenys sedimentaris terrestres i submarins, dipòsits de petroli, matèria orgànica formada fonamentalment per hidrocarburs líquids, amb altres gasosos i sòlids en dissolució, acompanyat moltes vegades d'aigua salada.

Es tracta d'hidrocarburs, des de el metà (C_1 segons la forma d'expressió petrolera) fins espècies complexes com tipus C_{40} i encara més elevades, que no poden destil·lar-se sense descomposició.

Entre els components hidrocarbonats estan representades funcionalment les sèries: parafínica lineal (parafines), ramificada (isoparafinas), ciclada (naftens), aromàtica (bencé, naftalè, etc.), i mixta, en la qual s'inclouen les espècies complexes. A efectes purament conceptuals, s'ha proposat la següent estructura com representativa de la molècula petrolífera mitjana:



La complexitat i nombre gran d'espècies presents en el petroli obliga a considerar-lo com un conjunt de fraccions més que d'espècies, entenent per tal les parts en que pràcticament pot dividir-se el petroli per raó de la distinta volatilitat dels diferents hidrocarburs que el componen. A més d'hidrocarburs, es troben també presents compostos que contenen O, N i S.

Elaboració del petroli i les seues fraccions.

El producte que ix dels pous és un líquid més o menys dens, viscos i negre que acompanyen quantitats grans de gas desorbit en disminuir la pressió del jaciment. També pot arrossegar quantitats variables d'aigua salada, fangs i trossos de roca.

En el propi camp petrolífer es separa el petroli cru de l'aigua i dels sòlids interposats. Però encara és necessari, freqüentment, eliminar els gasos dissolts, ja que fan perillós i difícil el transport. Aquesta operació s'anomena estabilització i s'aprofita per separar els gasos de major volatilitat.

El petroli cru estabilitzat s'elabora en la refinaria d'acord amb el destí que es fix per als productes, destí o aplicació dels quals depèn de la constitució molecular, o siga de la base del cru.

El treball de la refinaria té un quàdruple objectiu:

- A. Separar el petroli cru en varies fraccions segons les necessitats del mercat (gasolina, gas-oil...) que s'anomena fraccionament.
- B. Modificar (generalment augmentar) les proporcions de fraccions volàtils, com la gasolina, mitjançant l'operació de craqueig (o cracking), a partir de les fraccions pesades.
- C. Variar la naturalesa dels hidrocarburs components de les fraccions volàtils (gasolines) per augmentar la seua qualitat de carburant, mitjançant el craqueig catalític (reforming).
- D. Eliminar de les fraccions, quan n'és el cas, els compostos indesitjables (com els tiocompostos, etc.) al que s'anomena refinament, i específicament, desulfuració, desparafinament, desasfaltat, etc.

En conjunt, les fraccions usals que es separen del petroli cru per destil·lació són, per ordre de volatilitat creixent:

Destil·lació ordinària.

Parts lleugeres (22 per 100)

Gasos (2 per 100) 40°C Combustible i síntesi.

Gasolines (20 per 100) 40–200°C Carburant.

Parts mitges (65 per 100)

Querosé i

dissolvents (25 per 100) 200–280°C Enllumenat, carburant de tractors.

Gas-oil (40 per 100) 250–320°C Carburant.

_Destil·lació a pressió reduïda.

Parts pesades (13 per 100)

Lubricants (3 per 100) 320–360°C Lubricants.

Residu (10 per 100) 360°C

Greix, vaselina Farmàcia.

Cera de parafina Ciris. Paper encerat.

Betum asfàltic Quitrà asfàltic i coque de petroli.

Aquest esquema general pot alterar-se segons les necessitats del mercat i d'acord amb la naturalesa del cru.
Així:

_La gasolina d'avió, destil·la entre 40–150°C.

_La nafta (important matèria química), entre 150–200°C.

_El carburant de reactors wide range distillate, entre 60–280°C.

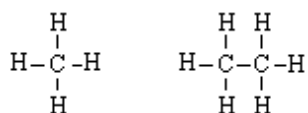
5. CLASSIFICACIÓ DELS HIDROCARBURS

Segons la unió dels àtoms de carboni, els hidrocarburs es classifiquen en dos series principals, la sèrie alifàtica i la sèrie aromàtica, i cadascuna es subdivideix en diferents classes.

La sèrie alifàtica (aleiphar, del grec, greix) està constituïda pels compostos que no són aromàtics, anomenats així perquè els greixos no són substàncies aromàtiques, i es classifiquen en les sèries acícliques o de cadena oberta, i les sèries cícliques o de cadena tancada.

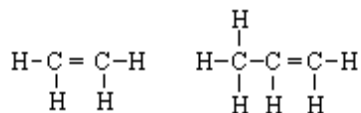
A. Hidrocarburs alifàtics acíclics:

_Hidrocarburs saturats, alcans o parafines: amb enllaços simples carboni–carboni.

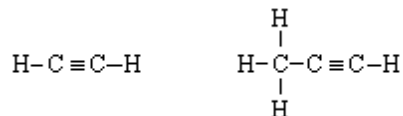


_Hidrocarburs insaturats:

_Alquens olefines o etilènics: amb dobles enllaços carboni–carboni.

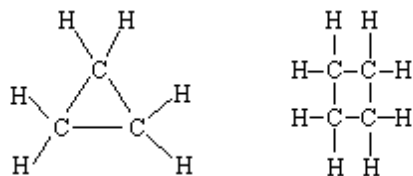


_Alquins, acetilens o acetilènics: amb triples enllaços carboni-carboni.

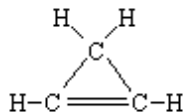


B. *Hidrocarburs cíclics i alicíclics:*

_Hidrocarburs saturats, cicloalcans o cicloparafines.

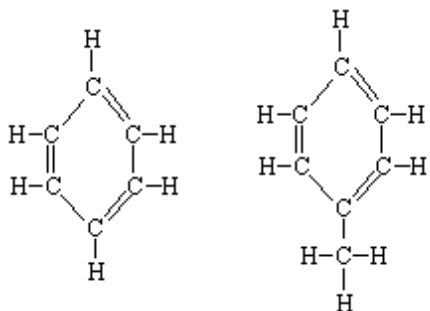


_Hidrocarburs insaturats.

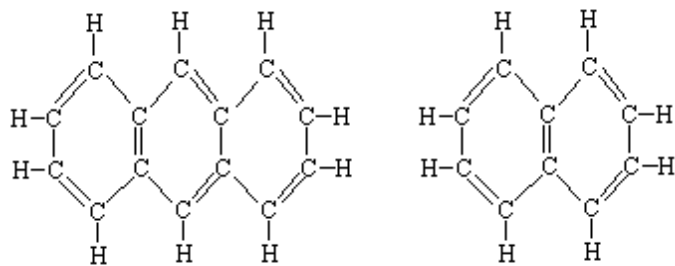


La sèrie aromàtica està constituïda pels compostos cíclics que tenen alternativament enllaços dobles i simples carboni-carboni, i l'hidrocarbur progenitor dels quals és el bencé, C₆H₆.

A. *Monocíclics o mononuclears:* que contenen només un nucli bencènic.



B. *Policíclics o polinuclears:* que contenen dos o més nuclis bencènics.



6. HIDROCARBURS SATURATS

6.1 NOMENCLATURA. PROPIETATS GENERALS

La cadena hidrocarbonada d'un hidrocarbur saturat pot ser lineal o ramificada.

Si és lineal, és un compost normal o recte i s'anomena amb una paraula formada per:

_Un prefix, que indica el nombre d'àtoms de carboni. Els prefixos provenen dels numerals grecs (pent-, hex-, hept-, oct-, etc.), a excepció dels quatre primers (met-, et-, prop- i but-), que procedeixen del nom vulgar del compost.

_I un sufix -à.

NOM N° CARBONIS FÓRMULA SEMIDES.

Metà 1 CH_4

Età 2 $\text{CH}_3\text{--CH}_3$

Propà 3 $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$

Butà 4 $\text{CH}_3\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--CH}_3$

Pentà 5 $\text{CH}_3\text{--(CH}_2\text{)}_3\text{--CH}_3$

Hexà 6 $\text{CH}_3\text{--(CH}_2\text{)}_4\text{--CH}_3$

Heptà 7 $\text{CH}_3\text{--(CH}_2\text{)}_5\text{--CH}_3$

Octà 8 $\text{CH}_3\text{--(CH}_2\text{)}_6\text{--CH}_3$

Nonà 9 $\text{CH}_3\text{--(CH}_2\text{)}_7\text{--CH}_3$

Decà 10 $\text{CH}_3\text{--(CH}_2\text{)}_8\text{--CH}_3$

Undecà 11 $\text{CH}_3\text{--(CH}_2\text{)}_9\text{--CH}_3$

Dodecà 12 $\text{CH}_3\text{--(CH}_2\text{)}_{10}\text{--CH}_3$

Tridecà 13 $\text{CH}_3\text{--(CH}_2\text{)}_{11}\text{--CH}_3$

Tetradecà 14 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$

Eicosà 20 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$

Si és ramificada, la cadena carbonada està constituïda per una cadena principal i altres laterals o ramificades. Les ramificacions són **radicals alquils** o **alcohils**, **R-**, el nom dels quals prové de l'hidrocarbur del qual perderen un àtom d'hidrogen, amb el **sufix -il** en lloc de -à.

Per nomenar les cadenes ramificades, es segueixen les regles:

A. Es tria la cadena principal, que és la successió hidrocarbonada més llarga. Si hi han dos o més cadenes d'igual longitud, es pren com a principal la que té major nombre de substituents

B. Es nomena la cadena principal per l'extrem més proper a les ramificacions. Si hi ha varies, es prenen d'entre la suma dels locants (números dels àtoms de carboni, que localitzen aquestes, en la cadena principal), la suma mínima. En cas d'igualtat de sumes, es pren el conjunt de locants individuals més baixos.

C. Els radicals o branques es numeren també començant pel punt d'unió del radical a la cadena principal.

D. S'escriuen els noms dels grups substituents en ordre alfabètic dels seus noms senzills, abans del nom de la cadena principal.

E. El locant del substituent precedeix al nom d'aquest, separant-se eixe número de la resta del nom mitjançant un guió. Si hi ha varis substituents iguals, se'ls posa prefixos de quantitat di-, tri-, tetra-,...

NOM FÓRMULA

_Metil CH_3-

_Etil CH_3-CH_2-

_Propil $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

_Metiletil o

isopropil $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

_Butil $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

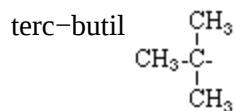
_2-metilpropil o

isobutil $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

_1-metilpropil o

sec-butil $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

_Dimetiletil o



Les **cicloparafines** es nomenen d'altra forma:

A. Es posa el prefix ciclo- davant del nom de l'alca.

B. Els cicloalcans polisubstituïts s'anomenen numerant consecutivament els diferents substituents al voltant de l'anell, segons s'indica:

H₂C-CH₂

H₂C-CH₂ ciclobutà;

CH₃ metilciclobutà;

CH₃ Cl

Cl

Cl 1,3,4-triclor-5-metilciclohexà

Propietats químiques

Els quatre primers són gasos (el butà es manté líquid sota pressió); del pentà a l'hexadecà (16) són líquids miscibles entre si, i més endavant són sòlids.

Són tots incolors, amb olor de petroli, insolubles en aigua i solubles en alcohol, èter, benzè, etc. La seua densitat és menor que la de l'aigua i va creixent a mesura que augmenta la massa molecular. Els punts de fusió i ebullició augmenten amb la massa molecular.

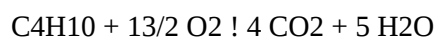
Propietats físiques

Reactivitat química: els alcans són pràcticament inerts, d'aquí prové el nom de parafines (=poca afinitat), a causa de la apolaritat quasi total de les molècules. En condicions especials, això no obstant, tenen reaccions específiques de gran interès industrial. Les més interessants són les següents:

a) Reaccions de combustió:

Qualsevol hidrocarbur reacciona amb l'oxigen de l'aire desprenent energia en el procés. Perquè això esdevinga cal una aportació inicial d'energia, però després la reacció transcorre espontàniament. Quan crema qualsevol hidrocarbur, es desprèn sempre aigua i diòxid de carboni (si la quantitat d'oxigen és suficient).

En el cas del butà la reacció és:



El nombre de mols, i per tant el volum, és més gran en els productes de la reacció que en els reactius. Si la reacció es produeix d'una manera molt ràpida (en dècimes de segon), l'augment de volum es realitza amb la mateixa velocitat i hi ha una explosió.

b) Reaccions de substitució:

Amb clor o brom, mitjançant l'aportació d'energia lluminosa, s'obté una mescla de derivats halogenats. Així, amb el clor s'obté:

A pressió i temperatura elevades reaccionen amb els àcids nítric i sulfúric i donen derivats nitrats i sulfonats.

c) Reacció de cracking:

En aquesta reacció que es produeix a alta temperatura i en presència de catalitzadors, els hidrocarburs de cadena llarga donen origen a d'altres de cadena més curta i amb dobles enllaços. Aquests hidrocarburs resultants del cracking s'utilitzen per preparar gasolines.

6.2 METÀ.

Anomenat gas dels pantans, compost de carboni i hidrogen, de fórmula CH_4 , és un hidrocarbur, el primer membre de la sèrie dels alcans. És més lleuger que l'aire, incolor, inodor i inflamable. Es troba en el gas natural, com en el gas grisú de les mines de carbó, en els processos de les refineries de petroli, y com producte de la descomposició de la matèria en els pantans. És uno dels principals components de l'atmosfera dels planetes Saturn, Urani y Neptú. El metà pot obtindre's mitjançant la hidrogenació de carboni o diòxid de carboni, per l'acció de l'aigua amb carbur d'alumini o també en calentar etanoat de sodi amb àlcali. El metà és apreciat com combustible i per a produir clorur de hidrògen, amoniac, etí y formaldehid.

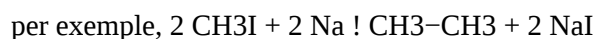
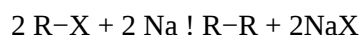
El metà té un punt de fusió de $-182,5^\circ\text{C}$ i un punt d'ebullició de $-161,5^\circ\text{C}$.

6.3 DERIVATS HALOGENATS

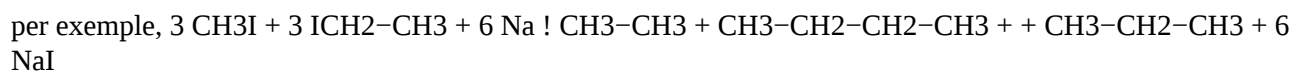
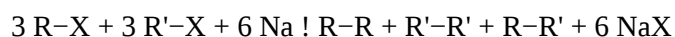
Els halogenurs d'alquil, R-X , halogenurs d'aril, Ar-X , i els seus anàlegs polihalogenats constitueixen una classe de compostos en la que X representa un àtom de clor, brom o iode, generalment i, amb menor freqüència un àtom de fluor.

S'empren amb profusió en la síntesi com en l'obtenció d'hidrocarburs saturats, mitjançant l'anomenada reacció o síntesi de Wurtz.

Quan reacciona un halogenur d'alquil amb sodi metàl·lic es forma l'alca corresponent a la combinació dels grups alquilics:



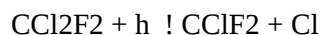
Però també pot realitzar-se a partir de dos halogenurs d'alquil diferents, en eixe cas els radicals s'uneixen de totes les formes possibles:



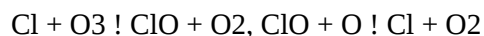
Els derivats halogenats també s'utilitzen per a l'estudi dels mecanismes de les reaccions orgàniques, i revesteixen gran importància comercial i industrial.

El bromur de metil CH_3Br , s'empra en fumigacions com a verí d'esquirol i apagafocs.

Els clorofluoroderivats del metà i età s'utilitzen com líquids frigorífics, propelents d'esprais, i per condicionament d'aire amb el nom de freons, com el diclorodifluormetà, CCl_2F_2 (Freó-12), i es preparen per l'acció del fluorur d'hidrogen sobre el tetraclorur de carboni, cloroform i hexacloroetà. Ara bé, els freons, gasos fàcils d'obtenir, innocus, i poc reactius, en l'estratosfera destrueixen l'ozó d'aquesta capa. Es creu que originen en primer lloc àtoms de clor en una reacció fotoquímica:



Els àtoms de clor actius destrueixen després l'ozó mitjançant la seqüència següent, que pot repetir-se sense parar ja que els àtoms de clor es regeneren en la segona reacció:



El cloroform, CHCl_3 , s'ha utilitzat en cirurgia com anestèsic, i per a aquesta aplicació deu ser pur. En la indústria s'empra intensament com dissolvent de greixos, ceres, resines, cautxú, etc. Industrialment es prepara per la cloració del metà, i per reducció parcial del tetraclorur de carboni

Els derivats halogenats s'anomenen de dues formes:

A. Com halogenurs d'alquil, només els mes senzills.

CH_3Cl Clorur de metil;

$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{Br}$ Bromur d'etil;

$\text{CH}_3\text{--CHI--CH}_3$ Iodur d'isopropil;

$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{Cl}$ Clorur de propil

B. Pel sistema IUPAC, els àtoms d'halogen són substituents d'àtoms d'hidrogen en la cadena carbonada, la posició dels quals en aquesta s'indica amb els números més baixos, anomenant-se per ordre alfabètic.

CH_2Cl_2 Diclorometà;

CHCl_3 Triclorometà (Cloroform);

$\text{CH}_2\text{Br--CHCl--CHCl--CH}_3$ 1-Brom-2,3-Diclorobutà;

$\text{CH}_2\text{Cl--CHCl--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{Cl}$ 1,2,6-triclorihexà;

$\text{CH}_2\text{Cl--CHCl--CH--CH}_2\text{--CH}_2\text{Br}$

CH_3 5-brom-1,2-diclor-3-metilpentà

6.4 REACCIONS SUBSTITUCIÓ I DE COMBUSTIÓ

Reaccions de substitució.

Es produeix una reacció de substitució quan un àtom (o grup) que proporciona un reactiu substitueix a un àtom (o grup) de substrat.

En els hidrocarburs saturats aquest tipus de reaccions suposa la substitució d'un àtom d'hidrogen per altre àtom (o grup) del substrat. L'halogenació d'un hidrocarbur saturat és la substitució d'àtoms d'hidrogen per altres tants d'halogen. En el cas d'intervindre el clor rep el nom de cloració i amb el brom, bromació.

En el cas de les parafines superiors, les reaccions són més lentes i complexes; així, el metilbutà produeix només compostos que contenen més d'un àtom d'halogen (polihalogenats), sinó també productes isòmers de monosubstitució.

Reaccions de combustió.

A temperatures altes tots els alcans es combinen amb l'oxigen (es cremen) per donar el gas diòxid de carboni i vapor d'aigua, alliberant energia:



2

Aquesta reacció constitueix la base de totes les aplicacions dels hidrocarburs com combustibles, i en ella es basen la nostra economia, salut i benestar. La calor alliberada per cada mol d'hydrocarbur s'anomena entalpia estàndard de combustió.

7. HIDROCARBURS INSATURATS

7.1 NOMENCLATURA. PROPIETATS GENERALS

Nomenclatura dels alquens.

- A. El nom d'aquests hidrocarburs té com a sufix -é.
- B. Va precedit pel número que indica el primer carboni que constitueix el doble enllaç.
- C. La cadena principal, que deu contindre al doble enllaç, es numera per l'extrem que done a eixe número el valor més baix possible.
- D. Si en la molècula hi ha més d'un doble enllaç tenim un alqué poliinsaturat, i els sufixos són -dié (dos dobles enllaços), -trié (tres), etc.

No obstant, molts d'ells tenen noms vulgars, amb terminació o sufix -ileno.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ eté (etilé);

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ propé (propilé);

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1-buté;

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 2-buté;

$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ metilpropé (isobutilé)

CH_3

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,3-pentadié

$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3$ 8-clor-2,4,6-decatrí.

Els radicals alquenils més corrents són:

$\text{CH}_2\text{=CH-}$ etenil (vinil)

$\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-}$ 2-propenil (alil)

$\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$ 1-propenil

_Nomenclatura dels alquins.

A. El nom dels alquins es construeix amb el sufix -í.

B. Indicant mitjançant un número la posició del triple enllaç en la cadena més llarga.

C. Aquest número, com en els alquens, precedeix al nom de la cadena principal, devent ser mínim.

$\text{CH}^{\text{''}}\text{CH}$ etí (acetilè);

$\text{CH}_2\text{-C}^{\text{''}}\text{CH}$ propí;

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}^{\text{''}}\text{CH}$ 1-butí;

$\text{CH}_3\text{-C}^{\text{''}}\text{C-CH-C}^{\text{''}}\text{CH}$ 3-metil-1,4-hexadií;

CH_3

$\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-C}^{\text{''}}\text{C-CH-CH}_2\text{-CH}_3$ 2-clor-6-metil-4-octí

CH

El radical alquinil més corrent és:

$\text{CH}^{\text{''}}\text{C-}$ etinil.

_Nomenclatura d'hidrocarburs amb dobles i triples enllaços.

S'anomenen de tal forma que els locants siguin els més baixos possibles; només si coincideixen els locants el numerar per ambdós extrems es dona la preferència als dobles enllaços:

$\text{CH}^{\text{''}}\text{C-CH=CH-CH}_3$ 3-penté-1-í;

$\text{CH}_2\text{=CH-C}^{\text{''}}\text{CH}$ 1-buté-3-í (i no 3-buté-1-í)

_Propietats generals

_Propietats físiques

Els quatre primers termes de la sèrie són gasosos; fins al 18, líquids i la resta, sòlids. Tots ells són incolors, insolubles en l'aigua i solubles en l'alcohol i en l'èter. El seu punt d'ebullició és una mica superior al dels saturats del mateix nombre d'àtoms de carboni.

_Propietats químiques

Donen amb facilitat compostos d'addició, reaccions de combustió, de polimerització.

_Propietats dels alquins

Els tres primers són gasosos; fins al terme C₁₄H₂₆ són líquids i la resta, sòlids. Fan una olor al·liàcia (semblant a l'all), bullen a una temperatura superior a la de l'etilènic del mateix nombre de carbonis i s'inflamen amb la mateixa facilitat.

Com els HC etilènics, els alquins donen reaccions d'addició i polimerització. Cremen també en una atmosfera d'aire com els altres HC.

7.2 ETILÉ

Eté o Etilé, el membre més simple dels, que contenen al menys un doble enllaç carboni-carboni. L'etilé és un gas incolor, amb una olor lleugerament dolça i la seua fórmula és H₂C=CH₂. És lleugerament soluble en aigua, i es produeix comercialment mitjançant craqueig y destilació fraccionada del petroli, així com del gas natural. L'etilé crema amb una flama brillant. Degut al seu doble enllaç, és molt reactiu i forma fàcilment nombrosos productes com el bromoetà, el 1,2-etanodiol (etilenglicol) i el polietilé. En agricultura s'utilitza com colorant i agent madurador de molts fruits.

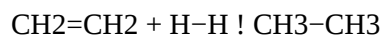
Té un punt de fusió de -169,4 °C i un punt d'ebullició de -103,8 °C.

7.3 REACCIONS D'ADDICIÓ (AMB HIDROGEN, BROM, HALOGENURS D'HIDROGEN I AIGUA)

Els alquens reaccionen quasi sempre mitjançant reaccions d'addició directes, en les quals l'agent reactiu s'addiciona al doble enllaç C-C, per a donar un producte que conté tots els àtoms de les dos substàncies reaccionants.

_Amb hidrogen.

Per hidrogenació o reducció d'un alqué s'obté un alcà. Ara bé, l'hidrogenació no es produeix per simple contacte de l'hidrogen i hidrocarbur; és necessari la presència d'un catalitzador. El catalitzadors més efectius són els metalls platí i níquel.



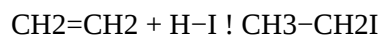
_Amb brom.

Quan es tracta l'etilé amb brom a la temperatura ambient (en un dissolvent inert com el tetraclorur de carboni), el brom s'addiciona ràpidament el doble enllaç de l'alqué, produint un dihalogenur veïnal:



_Amb halogenurs d'hidrogen.

Els halogenurs d'hidrogen s'addicionen a l'etilé produint-se halogenurs d'etil; la reacció s'aconsegueix més fàcilment amb el iodur i el bromur d'hidrogen que amb el clorur.



—Amb aigua o hidratació.

La hidratació de l'etilè es produeix directament per simple calefacció amb aigua, en presència d'un catalitzador àcid. En ella, s'obté l'etanol o alcohol etílic.

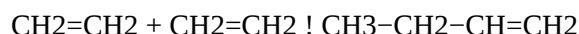


7.4 REACCIONS DE POLIMERITZACIÓ (POLIETILÉ I TEFLON)

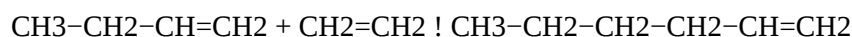
La polimerització per addició, o simplement polimerització, consisteix en la unió continua de molècules senzilles (monòmers) amb un trencament previ dels dobles enllaços.

El **polietilè** s'obté per polimerització de l'etilè, procés del qual es pot desglossar en les següents fases:

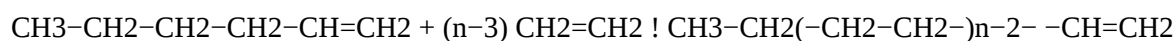
A. Formació del dímer:



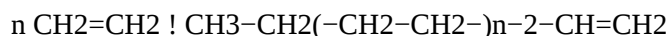
B. Formació del trímer:



C. Formació del polímer:



En resum:



Existeixen moltes formes de realitzar la polimerització de l'etilè. Totes elles donen en essència la mateixa classe d'unitat que es repeteix, però la naturalesa dels grups terminals i el grau mig de polimerització (valor de n) venen determinats pel mètode que es tria. Un mètode interessant de polimerització a baixes temperatures (al voltant de 70°C) i a la pressió atmosfèrica, desenvolupat per Ziegler, utilitza compostos de trietilalumin, R_3Al , com iniciadors i tetraclorur de titani, TiCl_4 , com catalitzador. Amb altres iniciadors organometàl·lics pot obtenir-se polietilè de massa molecular de 13.000 a 23.000, amb consistència de ceros a la de productes durs.

Aquest polímer és molt inert als agents químics, encara que és un poc sensible a la oxidació provocada fins i tot pels raigs ultraviolada. S'empra com aïllant en la indústria elèctrica, flascons, joguets, fundes en diferents objectes i teixits per a equips de treball.

El **teflon** s'obté per polimerització del tetrafluoretilè $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. És el plàstic més resistent que es coneix als agressors químics, a conseqüència de la força de l'enllaç C-F. Les seues principals aplicacions són per aïllants; així com per a revestiment de metall dels utensilis de cuinar sense greix.

7.5 ACETILÉ

L'etí o **acetilè**, gas inflamable, inodor i incolor, més lleuger que l'aire, de fórmula $\text{HC}\equiv\text{CH}$. En la seua forma més freqüent té una olor desagradable degut a les seues impurees. Pot obtenir-se a partir de diversos compostos orgànics calfant-los en ausència d'aire, però comercialment es prepara per reacció del dicarbur de calci amb l'aigua. Tot i que l'etí pot liquarse a temperatura ambient y alta pressió, resulta violentament explosiu

en estat líquid. El gas etí s'emmagatzema normalment a pressió en tancs metàl·lics, dissolt en propanona líquida (acetona). En fer bullir etí a través de una solució d'amoniaco i cloruro de coure (I), es forma un precipitat de color rogenc: el carbur de coure. Aquest procés s'utilitza per a identificar l'etí. Un cop sec, el carbur de coure es torna explosiu.

L'etí crema a l'aire amb una flama calent i brillant. Antigament s'utilitzava com font d'il·luminació, però avui dia s'empra principalment en la soldadura oxiacetilènica, en la qual l'etí es crema amb oxigen produint una flama molt calenta que s'usa per a soldar y tallar metalls. L'acetilè també s'utilitza en els processos de síntesi química, i en especial en la fabricació del cloretilè (clorur de vinil) per a plàstics, de l'etanal (acetaldehid) i dels neoprens de cautxú sintètic. L'etí té un punt de fusió de $-81\text{ }^{\circ}\text{C}$ i un punt d'ebullició de -57

8. HIDROCARBURS AROMÀTICS

8.1 BENZÈ. ESTRUCTURA. NOMENCLATURA

El benzè, C_6H_6 , és el més senzill dels hidrocarburs aromàtics. Encara que la seua fórmula molecular suggereix que es tracta d'una substància molt insaturada, amb dobles enllaços alternats C-C, realment en el seu comportament és molt distinta d'un hidrocarbur insaturat de cadena oberta (etilènic i acetilènic). Té un enllaç deslocalitzat de sis electrons que uneixen els sis nuclis dels àtoms de carboni. No reacciona amb una dissolució de brom en tetraclorur de carboni.

CH

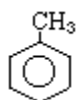
HC CH

o bé benzè (feno o benzol)

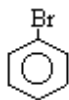
HC CH

CH

Els derivats monosubstituïts en l'anell benzènic s'anomenen normalment, segons s'indica (els noms vulgars en parèntesi):



metilbenzè (toluè);



bromobenzè;

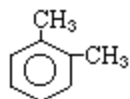


hidroxibenzè (fenol);

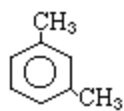


nitrobenzè.

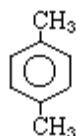
La presència de dos substituents sobre l'anell benzènic origina isomeria de posició, isòmers que es distingeixen mitjançant l'ús de prefixos o- (es llig orto), per a la posició 1,2-; m- (meta) per a la 1,3.; i p- (para) per a la 1,4-. Si els dos substituents són diferents, poden nombrar-se de dues maneres, i ambdues són acceptades (per exemple, o-hidroxitoluè o bé o-metilfenol).



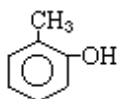
o-dimetilbenzè (o-xilè);



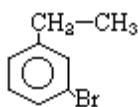
m-dimetilbenzè (m-xilè);



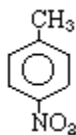
p-metilbenzè (p-xilè);



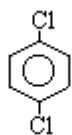
o-hidroxitoluè, o bé, 2- hidroxitoluè;



m-bromoetilbenzè, o bé, 3-brom-1-etilbenzè;

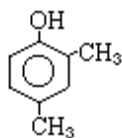


p-nitrotoluè, o bé, 4-nitrotoluè;

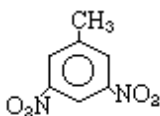


p-diclorobenzè, o bé, 1,4-diclorobenzè.

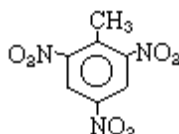
Si hi ha tres o més substituents en l'anell benzènic, s'utilitzen números, realitzant la numeració de forma que resulten els números més senzills.



2,4-dimetilfenol;



3,5-dinitrotolué;



2,4,6-trinitrotolué (TNT).

Estructura de l'anell benzènic mitjançant orbitals moleculars.

L'"esquelet" de l'anell benzènic es pot representar mitjançant 6 enllaços moleculars entre els carbonis i altres 6 enllaços entre carboni i hidrogen. Els enllaços són direccionals, es troben tots en el mateix pla i formen angles entre si de 120°. Els C-C es porten a terme per contacte dels orbitals híbrids sp² amb sp² i els C-H mitjançant orbitals atòmics sp² del carboni amb 1s de l'hidrogen.

Cada carboni posseeix un quart electró de valència allotjat a l'orbital 2p_z, que és perpendicular al pla de l'"esquelet" benzènic. En total hi ha 6 orbitals 2p_z. Aquests orbitals atòmics (formatos per dos lòbuls en forma de pera per sobre i per sota del pla hexagonal) poden formar 3 orbitals moleculars recobrint-se indistintament com s'indica.

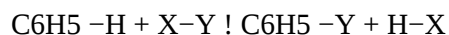
Les dues possibles estructures tenen el mateix contingut energètic i el resultat és que entren en "resonància" augmentant l'estabilitat de la molècula.

En realitat, els electrons no tenen preferència per una estructura o altra i creen una mena de boira, per sobre i per sota del pla on es troben els nuclis del carboni. Aquesta "deslocalització" electrònica és la responsable del comportament peculiar de l'anell benzènic i la que explica els mecanismes de les reaccions de substitució en introduir àtoms i grups atòmics en aquest anell.

8.2 REACCIONS DE SUBSTITUCIÓ ELECTROFÍLICA (HALOGENACIÓ, SULFONACIÓ I NITRACIÓ)

Les reaccions produïdes en l'anell benzènic són principalment de substitució, per ser altament estables els enllaços entre els àtoms de carboni.

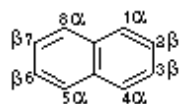
La reacció general de substitució del benzè es formula:



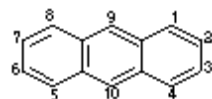
podent ser X-Y: HO-NO₂, Cl-Cl, R-halogen, SO₃-R, etc., en determinades condicions de temperatura i catalitzadors.

8.3 ALTRES DERIVATS AROMÀTICS (NAFTALÈ I ANTRACÈ)

Són els anomenats policíclics o polinuclears. Estan formats per la unió d'anells benzènics.



naftalé;



antracè.

En els derivats del naftalè s'utilitzen les lletres gregues o números per a productes monosubstituïts, mentre que només s'usen números per als naftalens polisubstituïts. Per indicar les posicions dels substituents en l'antracè es numera de la forma del dibuix anterior.

BIBLIOGRAFIA

Làser 3. Física i química.

Germiniano Ontañón Palomero/Antonio Martínez Lorenzo. Ed. Brunyo.

"Esters", Enciclopedia Microsoft Encarta 98.

1993–1997 Microsoft Corporation.

Química COU.

Jaime Viché Berga. Ed. Librería Mara. València 1992.

10. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA ORGÀNICA. HIDROCARBURS

1. QUÈ ÉS LA QUÍMICA ORGÀNICA?

2. CARÀCTER SINGULAR DE L'ÀTOM DE CARBONI

2.1 SITUACIÓ A LA TAULA PERIÒDICA, CONFIGURACIÓ ELECTRÒNICA, TETRAVALÈNCIA

3. CLASSIFICACIÓ DE LES SUBSTÀNCIES ORGÀNIQUES

3.1 SÈRIES HOMÒLOGUES

4. HIDROCARBURS: FONTS (PETROLI) I IMPORTÀNCIA INDUSTRIAL

5. CLASSIFICACIÓ DELS HIDROCARBURS

6. HIDROCARBURS SATURATS

6.1 NOMENCLATURA. PROPIETATS GENERALS

6.2 METÀ

6.3 DERIVATS HALOGENATS (BROMUR DE METIL COM FUMIGANT I EN L'EXTINCIÓ D'INCENDIS, CLOROFORM COM ANESTÈSIC, I FREONS COM REFRIGERANTS I PROPULSANTS)

6.4 REACCIONS DE SUBSTITUCIÓ I DE COMBUSTIÓ

7. HIDROCARBURS INSATURATS

7.1 NOMENCLATURA. PROPIETATS GENERALS

7.2 ETILÈ

7.3 REACCIONS D'ADDICIÓ (AMB HIDROGEN, BROM, HALOGENURS D'HIDROGEN I AIGUA)

7.4 REACCIONS DE POLIMERITZACIÓ (POLIETILÈ I TEFLON)

7.5 ACETILÈ

8. HIDROCARBURS AROMÀTICS

8.1 BENZÈ. ESTRUCTURA I NOMENCLATURA

8.2 REACCIONS DE SUBSTITUCIÓ ELECTROFÍLICA (HALOGENACIÓ, SULFONACIÓ I NITRACIÓ)

8.3 ALTRES DERIVATS AROMÀTICS (NAFTALÈ I ANTRACÈ)