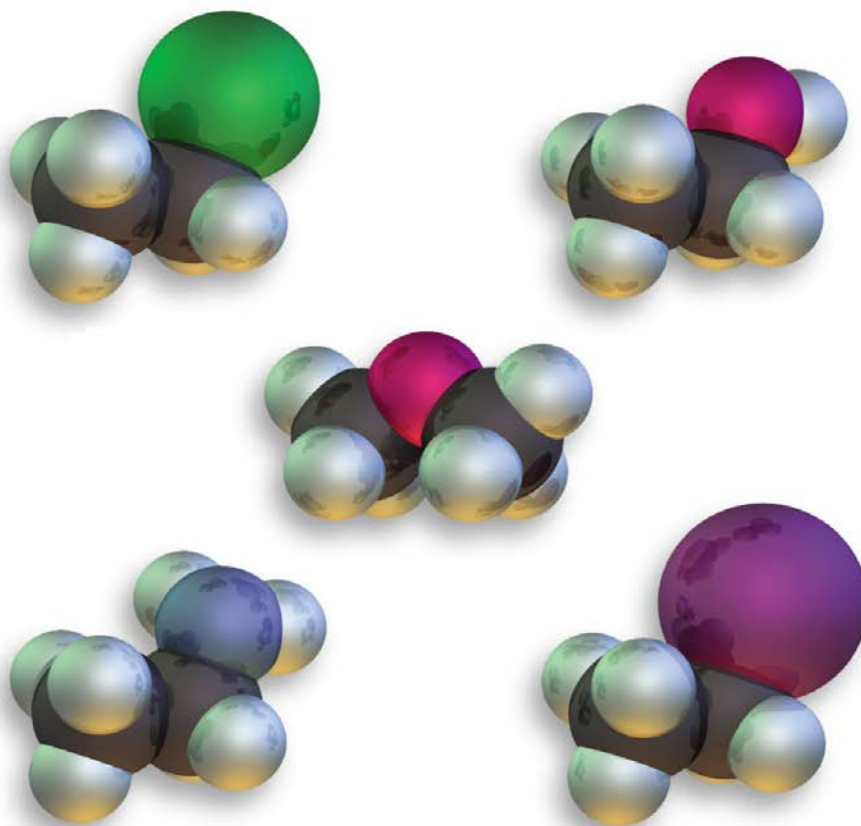
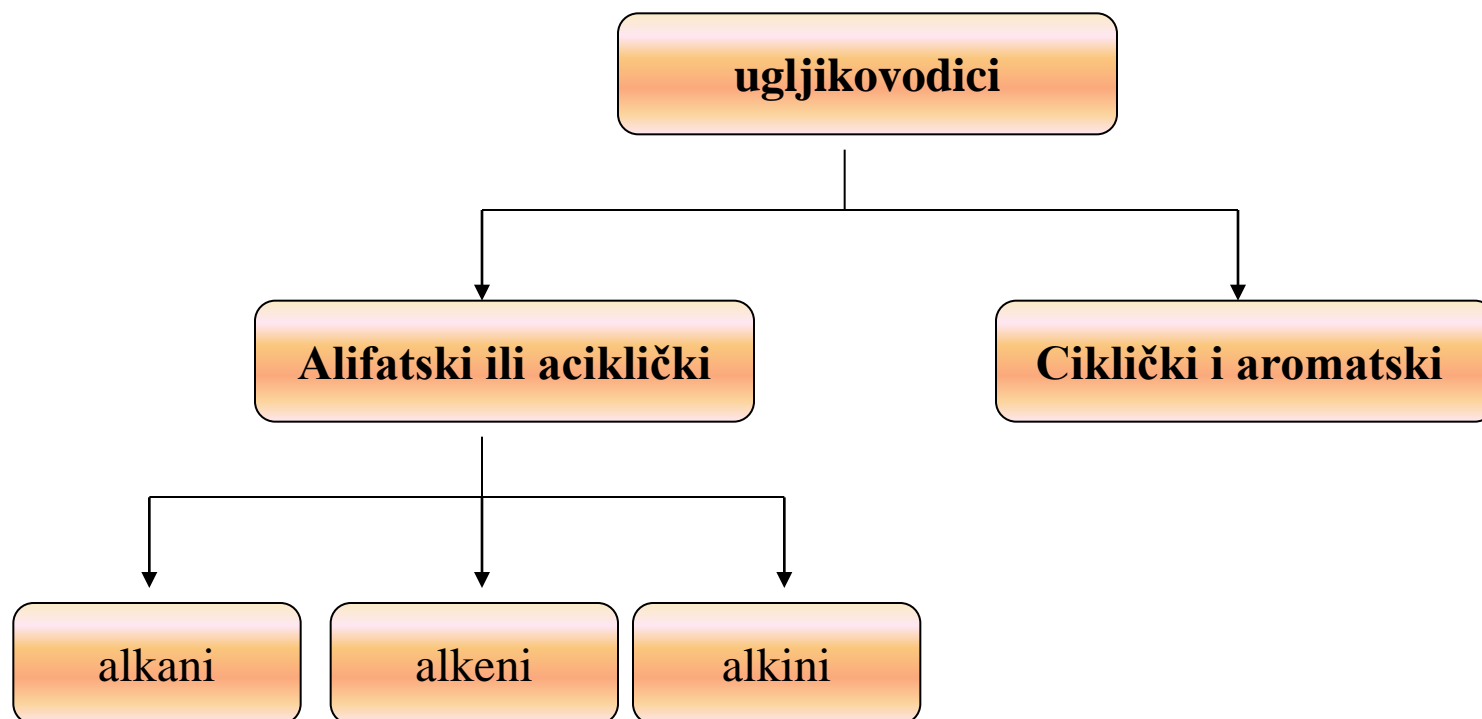


Organska kemija



Predavanje 2

Podjela ugljikovodika



ALKANI

- Sadrže samo C i H
- Opća formula C_nH_{2n+2}
- Svi C atomi su sp^3 hibridizirani
- U molekulama se nalaze samo jednostruke veze
- Nemaju funkcionalnih grupa
- U homologom nizu alkana svaki sljedeći član se razlikuje od prethodnog za $-CH_2$

Nomenklatura organskih spojeva

IUPAC nomenklatura (International Union of Pure and Applied Chemistry), prijevod SKTH/Kemija u industriji, Zagreb 1989. god.; Vodič kroz IUPAC-ovu nomenklaturu organskih spojeva, Zagreb, 2002. god.

NOMENKLATURA UGLJIKOVODIKA:

- osnovu imena čini najduži niz C-atoma koji se naziva prema grčkom korijenu riječi, a označava broj atoma u najduljem neprekinutom lancu:

<u>br. C-atoma</u>	<u>korijen naziva</u>	<u>br. C-atoma</u>	<u>korijen naziva</u>
1.	met-	11.	undek-
2.	et-	12.	dodek-
3.	prop-	13.	tridek-
4.	but-	14.	tetradek-
5.	pent-	15.	pentadek-
6.	heks-	16.	heksadek-
7.	hept-	17.	heptadek-
8.	okt-	18.	oktadek-
9.	non-	19.	nonadek-
10.	dek-	20.	ikos-

Alkani –osnove nomenklature

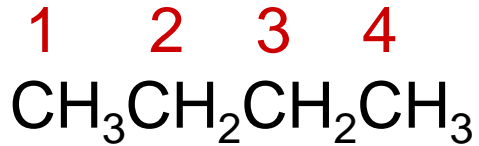
- Naziv svakog organskog jedinjenja se sastoji od 3 (tri) dijela

Ime spoja:

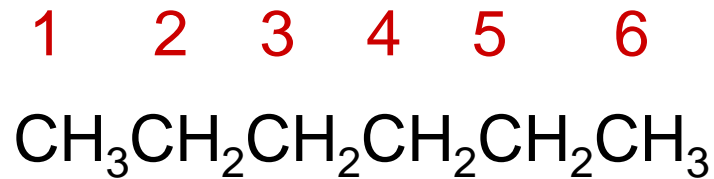
lokacija-**prefiks osnovni lanac** **sufiks**

- **osnovni lanac:** govori **koliko je** UGLJIKOVIH atoma u najdužem lancu
- **Sufiks:** govori o vrsti spoja - što je funkcionalna skupina ?
- **Prefiks:** govori o grupi (grani) koja je pripojena na osnovni lanac:
npr. CH_3- metil
- **Lokacija:** govori *na kojem je mjestu* grupa ili grana pripojena na osnovni lanac

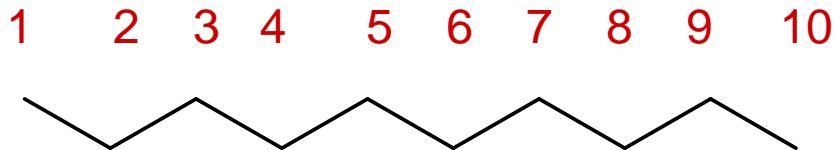
NOMENKLATURA NERAZGRANATIH ALKANA



BUTAN

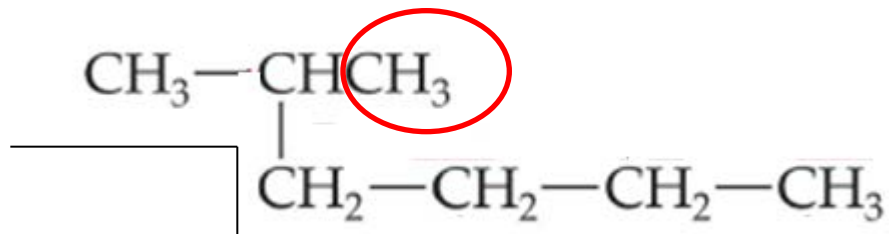


HEKSAN



DEKAN

NOMENKLATURA RAZGRANATIH ALKANA



1. Pronaći najduži ugljikov lanac:

6 C atoma = heks

spoj ALKAN → heksan

2. Numerirati lanac tako da *ogranak* dobije što niži redni broj

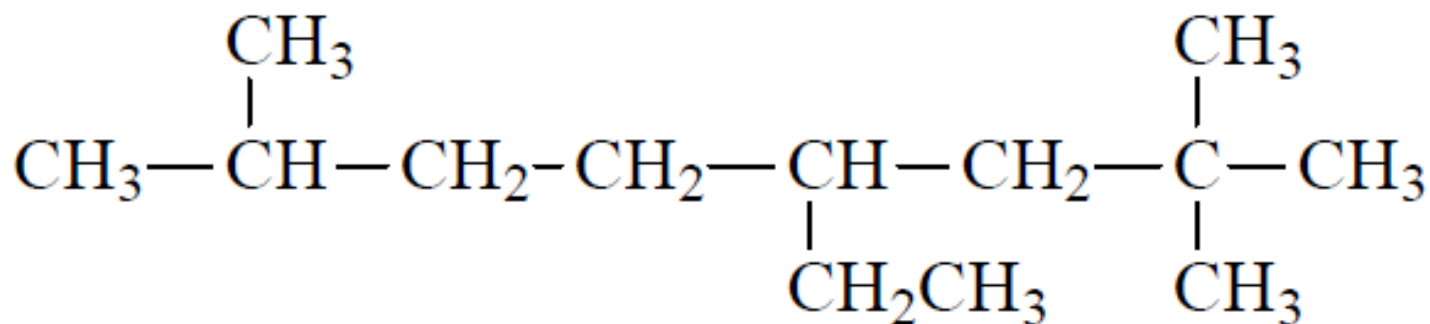
3. Imenovati ogranak

CH₃- METIL

4. Imenovati spoj:

2-Metilheksan

- Ako je u spoju prisutan više od jednog ogranka, imenuju se abecednim redosljedom
- Ako je prisutno više istih ogranaka, ispred pefiksa koji imenuje ogranak stavlja se prefiks: di= 2, tri =3, tetra= 4

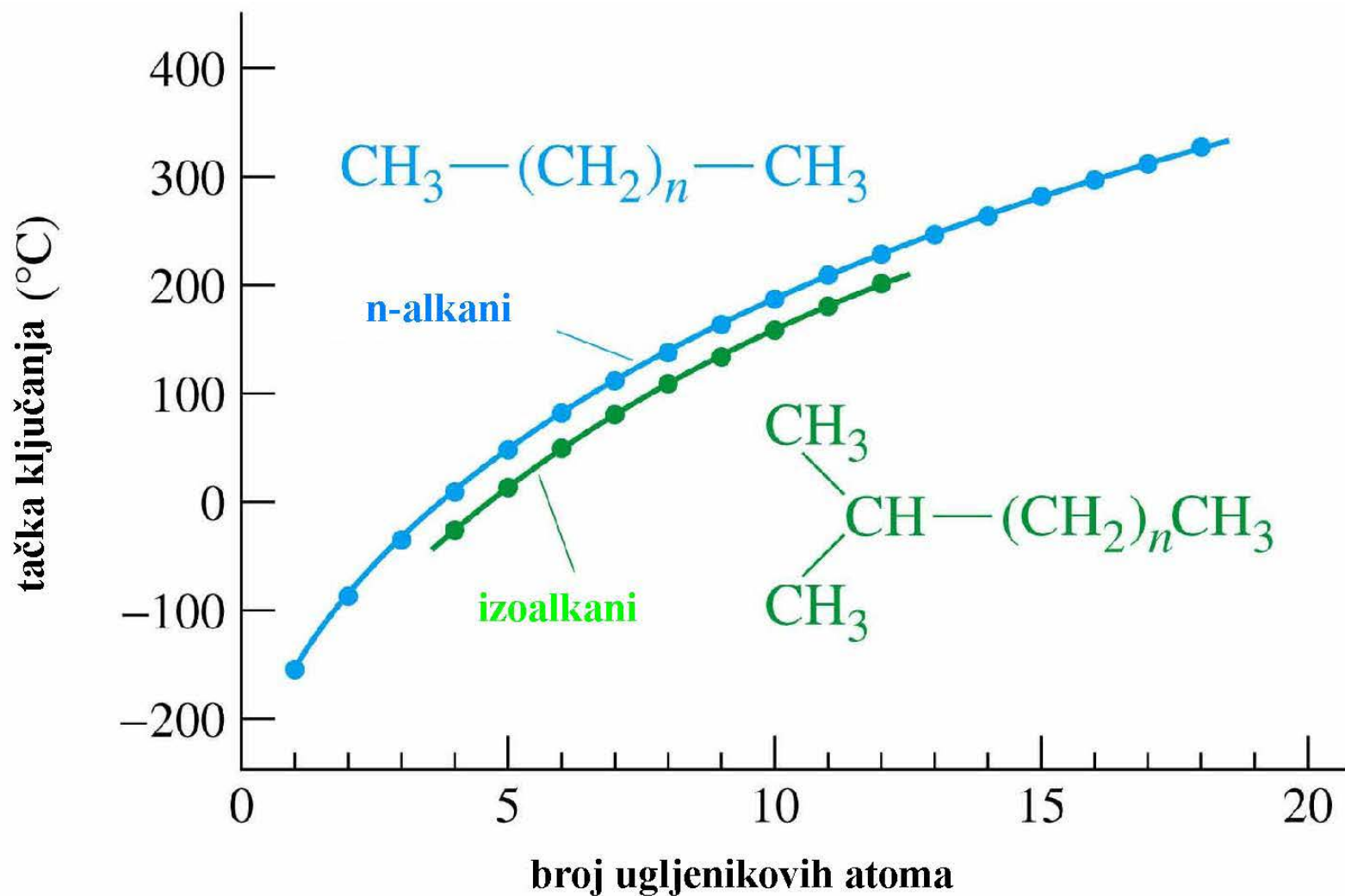


4-etil-2,2,7-trimetiloktan

Fizikalna svojstva

- topljivost: hidrofobni, slabo polarni → netopljivi u vodi
- gustoća: manja od 1 g/mL (gustoća se povećava s veličinom alkana)
- *vrelišta rastu s porastom broja C atoma*: Pri sobnoj temperaturi prva 4 člana su **plinovi**, Alkani s 5 do 17 C atoma jesu **tekućine**, a **Krutine** su oni s 18 i više C atoma u molekuli
- *izomer s ravnim lancem ima više vrelište od izomera s razgranatim lancem*

Fizičke osobine alkana se pravilno mijenjaju u homologom nizu



- prirodni izvor alkana su nafta i prirodni plin

ZEMLJIN PLIN

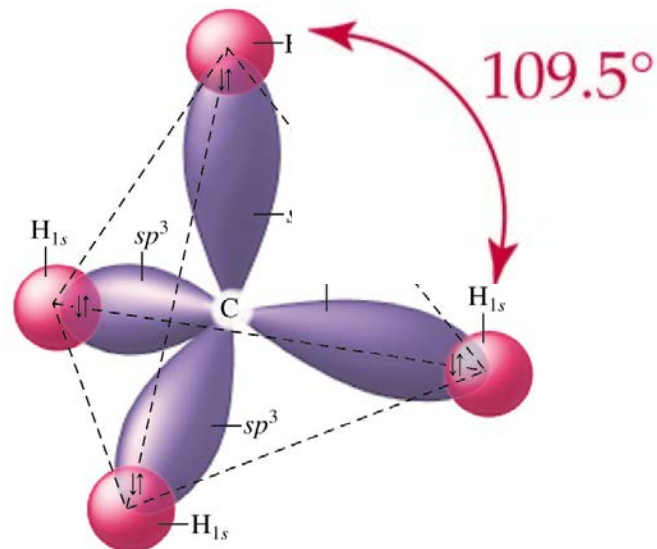
- sastoji se uglavnom od metana (90-95 %)

- etan i i propan čine 5 -10 % plina zajedno sa tragovima C_4 i C_5 ugljikovodika

- plin se čisti od različitih nečistoća i upotrebljava uglavnom kao gorivo

STRUKTURA METANA

- kovalentna veza
- tetraedarski raspored, sp^3 hibrid
- glavni sastojak zemnog plina (do 97%)
- "močvarni plin"
- konačni produkt anaerobnog raspadanja biljaka

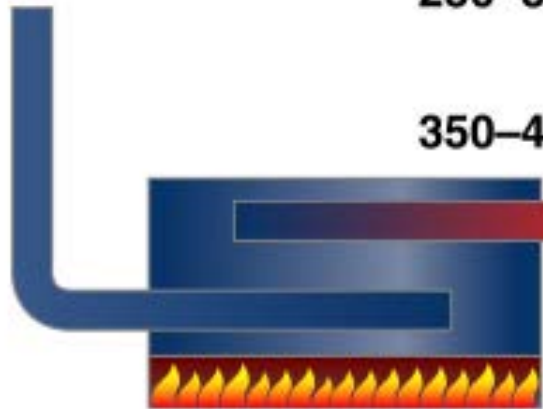


NAFTA

- složena tekuća smjesa pretežno zasićenih ugljikovodika
- Sirova se nafta podvrgava se frakcijskoj destilaciji kako bi se razdvojili pojedini sastojci s različitim vrelištem
- Pojedine frakcije ne sadrže samo jedan jedini spoj nego je to smjesa više njih, koji se, prema potrebi, dalje razdvajaju

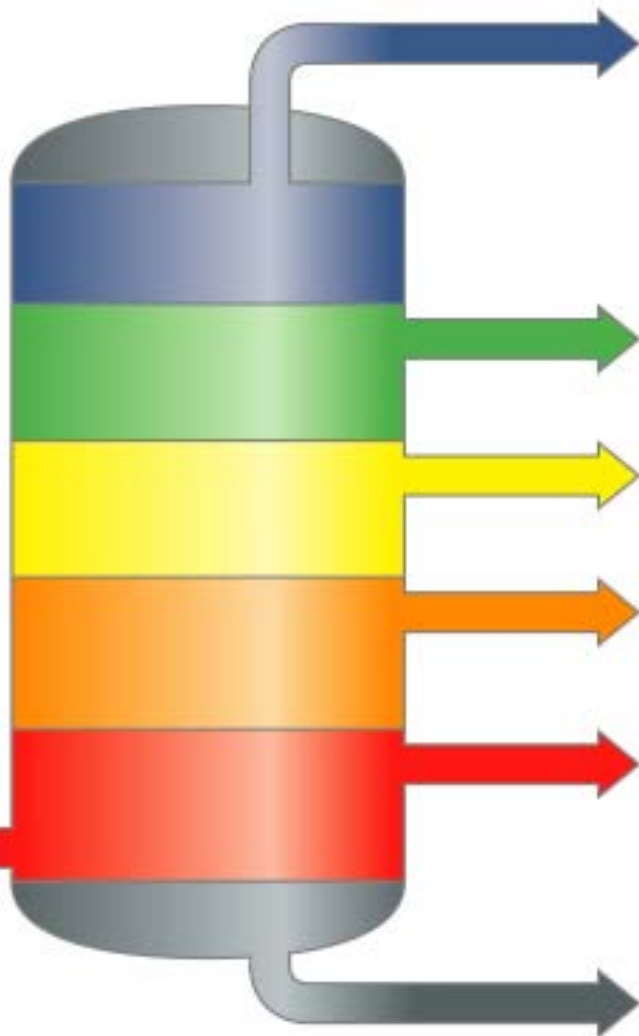
**sirovo ulje
toranj za destilaciju**

sirovo ulje



grijući plamenik

T
<30°C
30–200°C
200–250°C
250–350°C
350–450°C



Prirodni plin

Benzin

Kerozin

Dizelska goriva

Maziva ulja

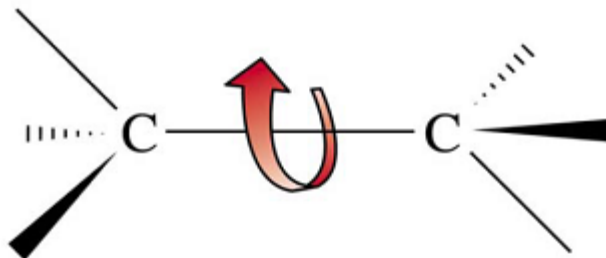
Asfalt

Najvažnije frakcije koje se dobivaju destilacijom nafte

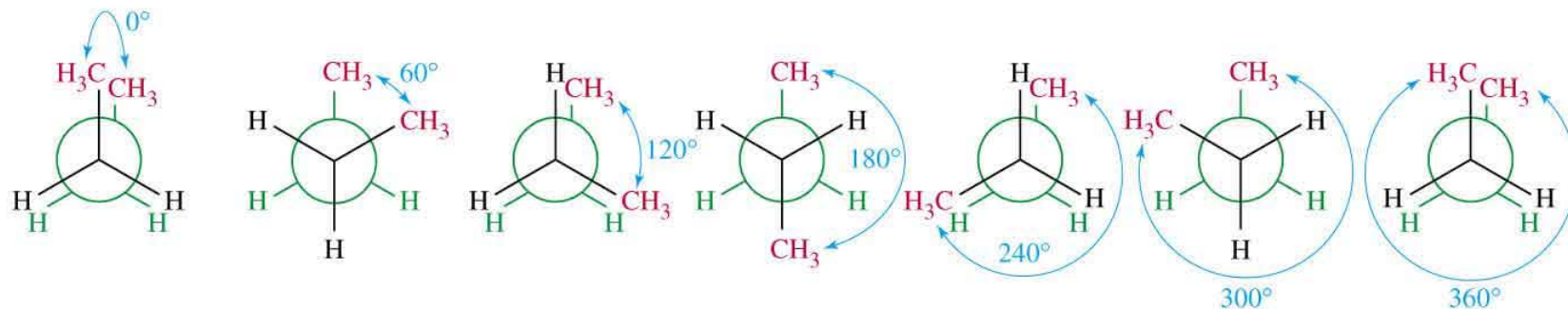
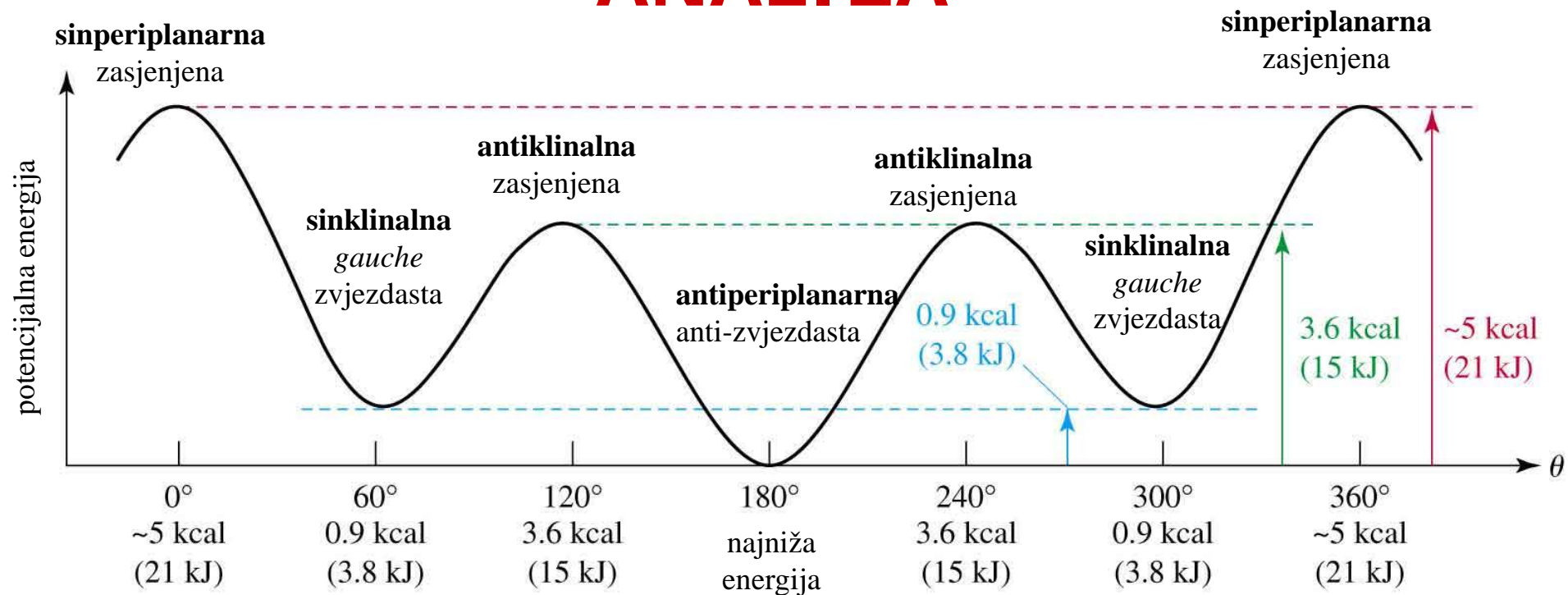
Vrelište (°C)	Broj C atoma po molekuli	Naziv frakcije, Uporaba
Ispod 30	C_1-C_4	Plin, gorivo
30-60	C_5-C_7	Petroleter, otapalo
60-100	C_6-C_8	Ligroin, otapalo
70-150	C_6-C_9	Benzin, motorno gorivo
160-250	$C_{10}-C_{16}$	Petrolej, gorivo
250-300	$C_{16}-C_{20}$	Lako plinsko ulje, gorivo
300 - 350	$C_{20}-C_{25}$	Teško ulje za podmazivanje
Iznad 350	$C_{25}-C_{40}$	Parafin, svijeće
Ostatak	Više od C_{40}	Asfalt

SIGMA VEZE I ROTACIJA VEZE

- 1) oko jednostruke kovalentne veze moguća je rotacija
- 2) zbog mogućnosti rotacije oko jednostruke veze C–C alkani s 2 ili više ugljikovih atoma mogu zauzeti bezbroj različitih trodimenzijskih razmještaja
- 3) dobivaju se KONFORMACIJE: trenutni oblici molekule koji su posljedica rotacije grupa oko jednostruke veze

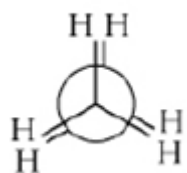
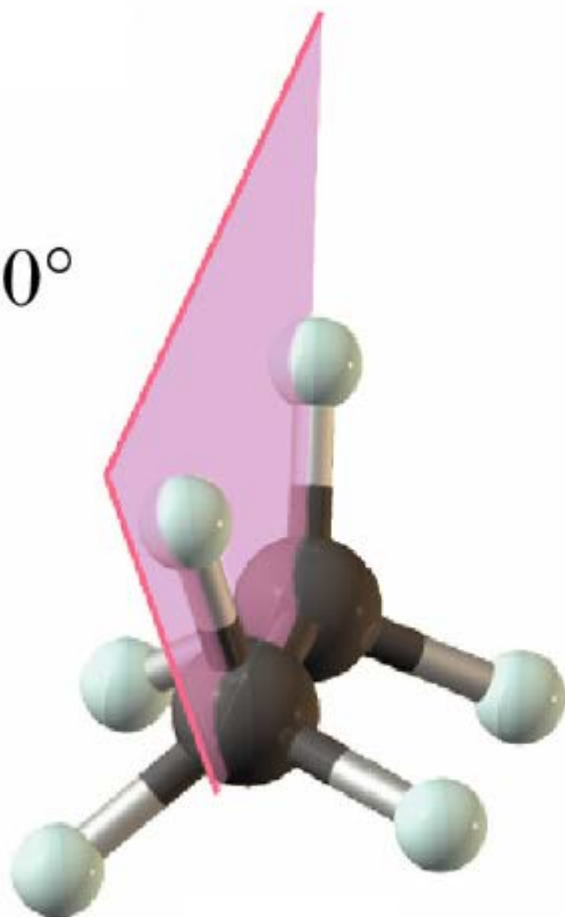


KONFORMACIJSKA ANALIZA



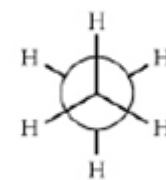
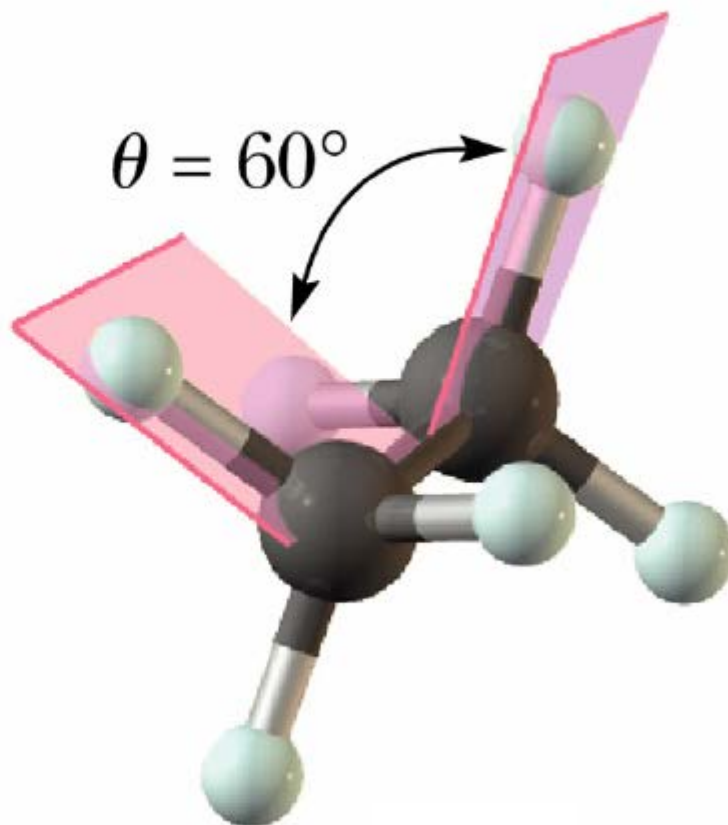
Zasjenjena konformacija

$$\theta = 0^\circ$$



Zvezdasta konformacija

$$\theta = 60^\circ$$

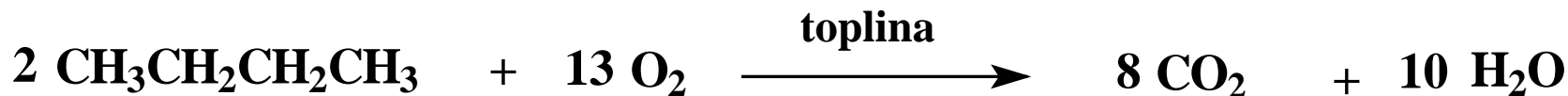


KEMIJSKA SVOJSTVA ALKANA

1. C—H veze alkana su samo **slabo polarne** - alkani su otporni na djelovanje baza.
2. Molekule alkana **nemaju neveznih elektrona** koji omogućuju mjesta za napad kiseline.
3. Zato su u prošlosti dobili ime **parafini** (Latin: parum affinis, mali afinitet).

Reakcije alkana

- **Sagorijevanje**



- **Piroliza: krekiranje**



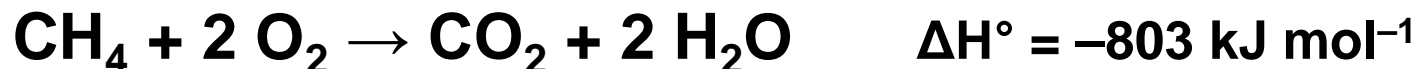
- **Halogeniranje**



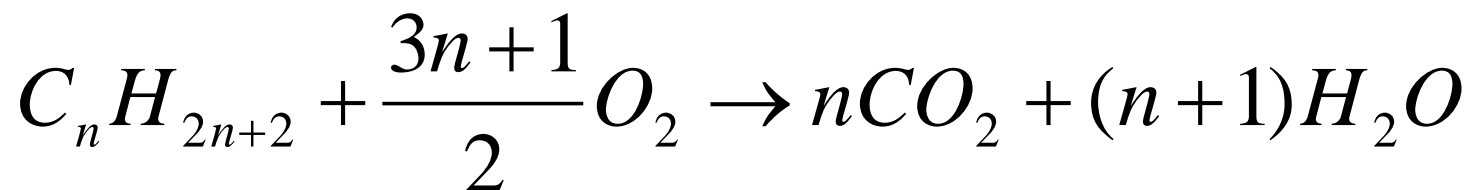
TOPLINA IZGARANJA

Toplina izgaranja: promjena entalpije potpune oksidacije spoja
- OKSIDACIJOM ugljikovodika nastaju **CO₂** i **voda**.

Velika toplina izgaranja



Opća formula:



PRIPRAVA ALKANA

Redukcije

Hidrogenacija alkena

Hidrogenacija alkina

Redukcija alkil halogenida hidridima

Redukcija alkil halogenida s Zn u kiseloj sredini

Grignardova sinteza

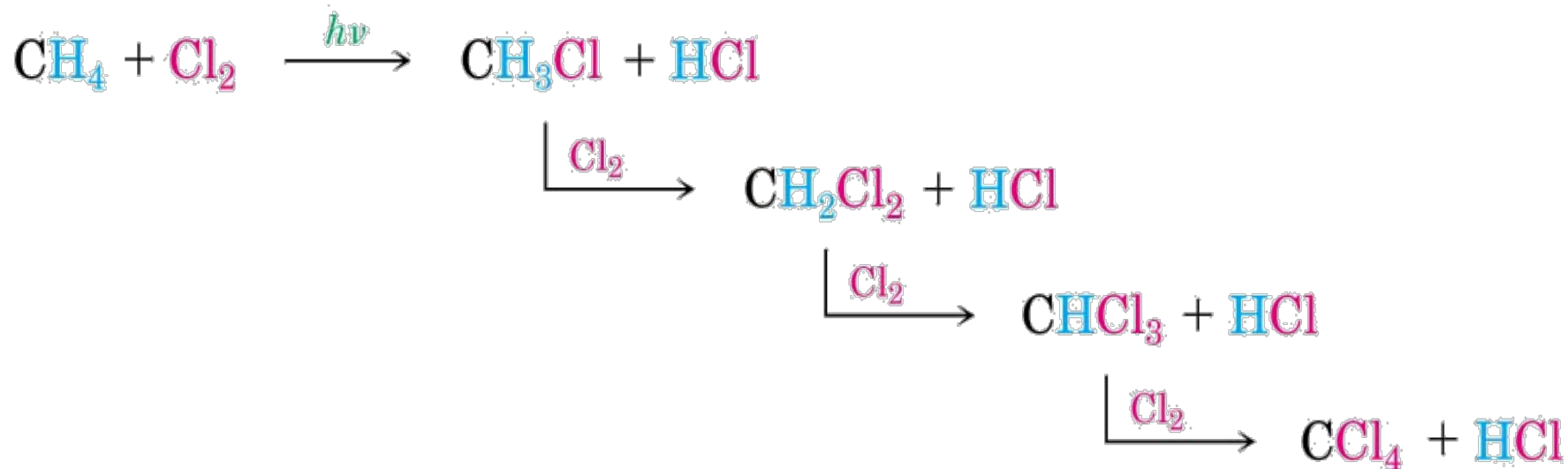
Reakcije sparivanja

Wurtz-ova reakcija

Corey-House-ova reakcija sparivanja

RADIKALSKE REAKCIJE

- halogeniranje je pri povišenoj temperaturi i prisutnosti svjetla obično nekontrolirano:

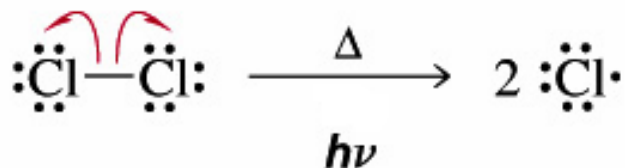


© Thomson - Brooks Cole

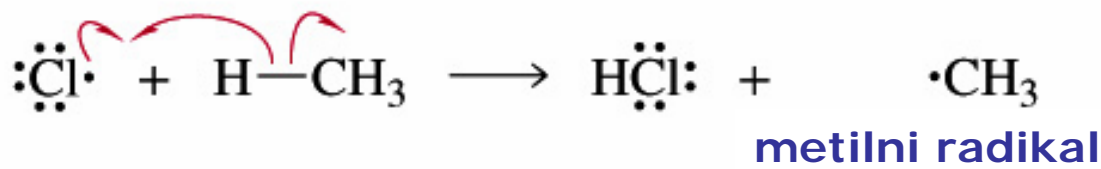
- supstituiranjem samo jednog H atoma halogenom u molekuli dolazi do monohalogeniranja
- ukoliko je upotrebljen suvišak halogena postoji mogućnost zamjene ne samo jednog H atoma već više njih
- monohalogeniranje je moguće eksperimentalno postići dodavanjem halogena X₂ suvišku alkena

MEHANIZMI KLORIRANJA I BROMIRANJA ALKANA

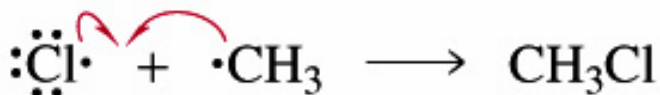
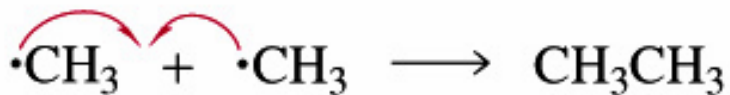
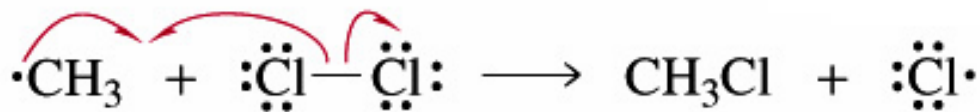
mehanizam monokloriranja metana:



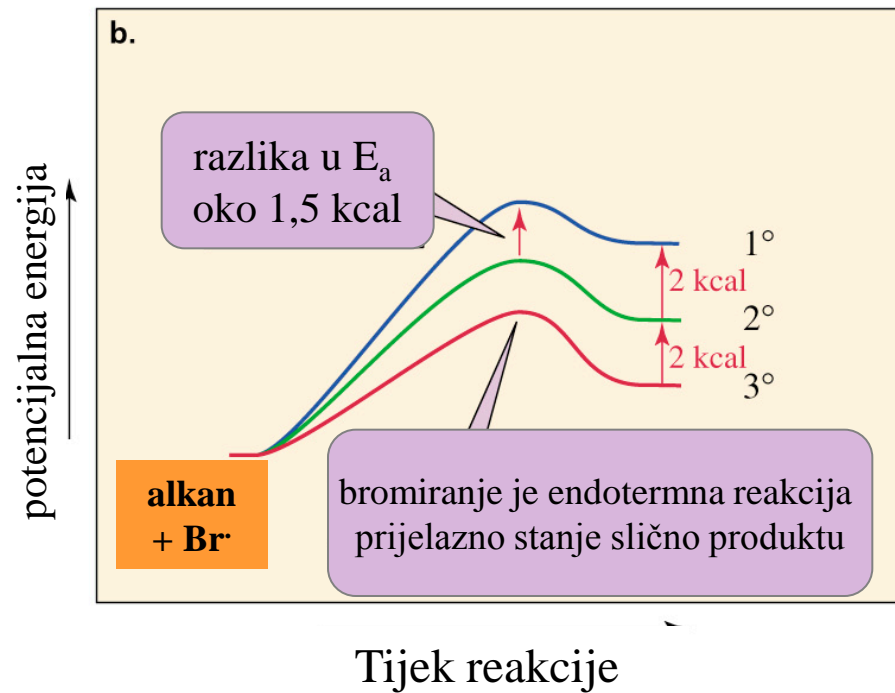
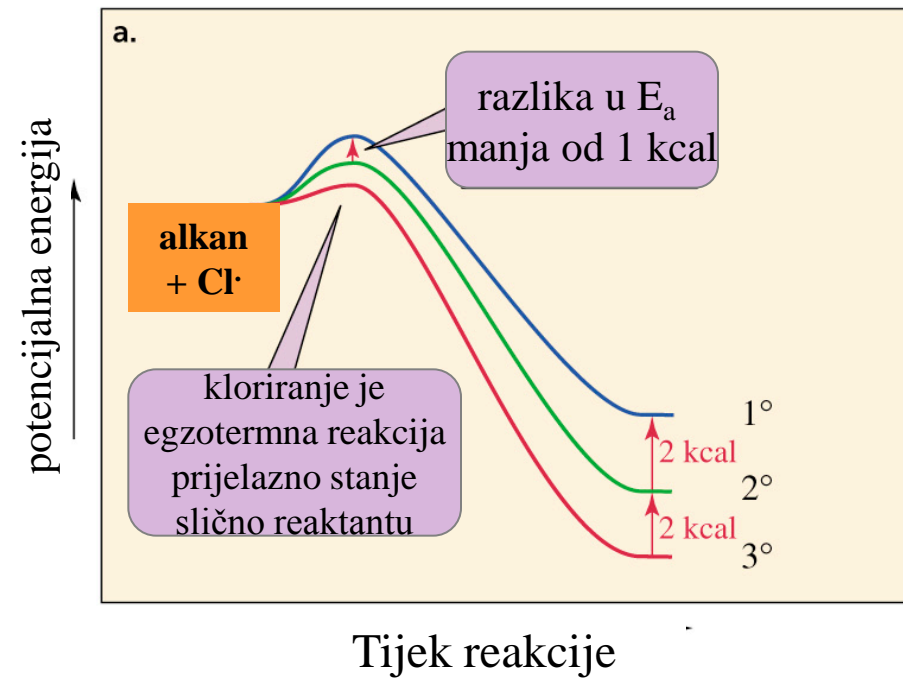
Inicijacijski ili početni stupanj



Propagacijski ili napredni stupanj



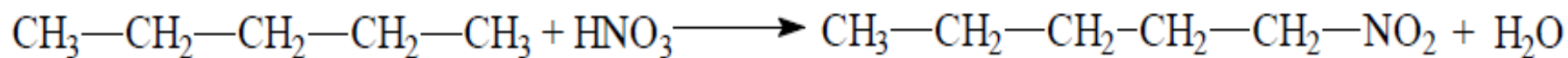
Terminacijski ili završni stupanj



Reakcija supstitucije sa HNO_3 i H_2SO_4

Nitriranje:

- Na sobnoj temperaturi nema reakcije
- konc. HNO_3 ; povećana temp. – oksidacija
- razrijeđena HNO_3 povećana temp. – nitriranje



Sulfoniranje:

- H_2SO_4 sobna temp.- nema reakcije
- H_2SO_4 povećana temp. – oksidacija
- H_2SO_4 pažljivo zagrevanje. –sulfoniranje



ALKENI

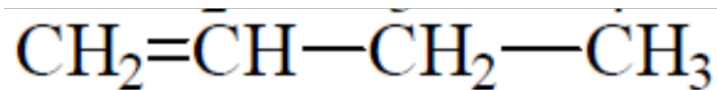
- Nezasićeni ugljikovodici
- Sadrže barem jednu dvostruku vezu
- Opća formula: C_nH_{2n}
- Funkcionalna skupina:
 - *dvostruka veza*: jaka σ veza i slaba Π veza (Π veza je reaktivnija od σ veze)
 - energija disocijacije veze:
 - $C=C = 146 \text{ kcal/mol}$
 - $C-C = - 83 \text{ kcal/mol}$

Nomenklatura alkena

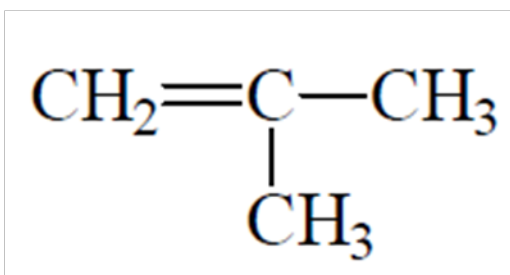
Imena se tvore zamjenom nastavka -an u imenu alkana nastavkom **-en** (alken)

- Prisutnost više nezasićenih veza označuje se s **-di-**, **-tri-**, **-tetra-**... u nastavcima **-a_,_-dien**; **-a_,_,_-trien**; itd.

Nezasićenim vezama pripisuju se što manji brojevi



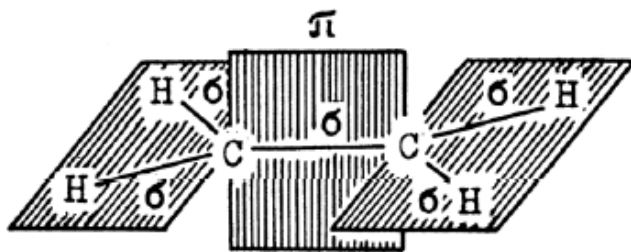
1-buten



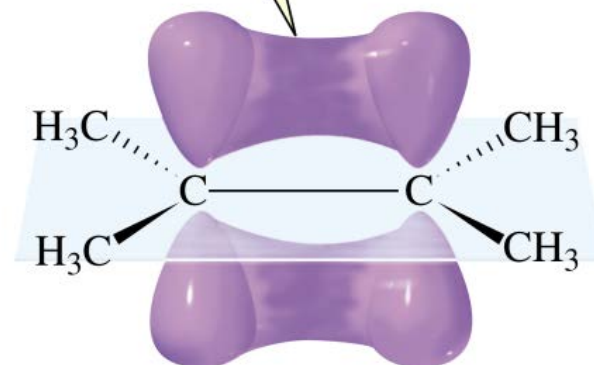
2-metilpropen

STRUKTURA

bočnim preklapanjem p orbitala nastaje π -veza



šest ugljikovih atoma leže u istoj ravnini



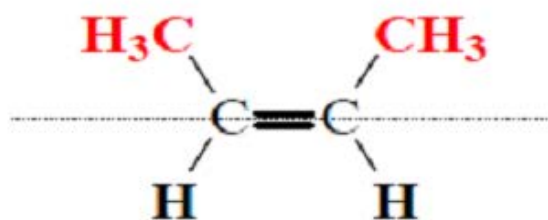
- sp^2 hibridne orbitale

-dvostruka je veza kraća od jednostruke

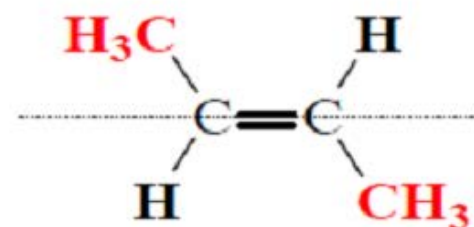
-nema slobodne rotacije oko C=C veze → u skladu s pojavama **geometrijske izomerije** (U molekulama alkena ne postoji mogućnost rotacije dijelova molekule oko dvostruke veze → moralo bi doći do kidanja π veze)

KONFIGURACIJSKI STEREOIZOMERI

-postoje dva različita prostorna rasporeda atoma ili skupina oko dvostruke veze



cis-but-2-en
(Z)-but-2-en



trans-but-2-en
(E)-but-2-en

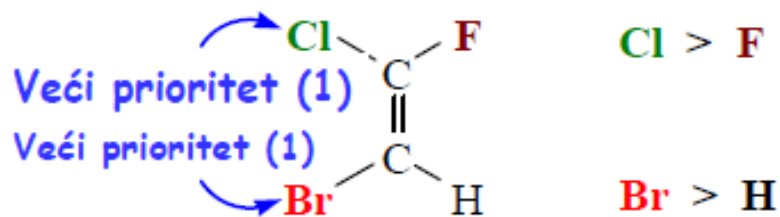
u *cis* izomeru dolazi do steričkih smetnji

trans izomer ne posjeduje steričke smetnje

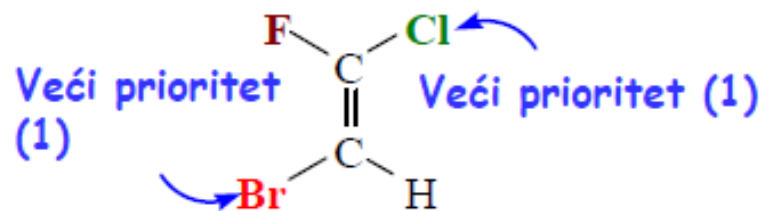
E-Z izomeri

Cahn-Ingold-Prelog-ovo pravilo

- promatraju se ugljikovi atomi koji su vezani dvostrukom vezom
- ukoliko su prioritetnije skupine s iste strane dvostruke veze, prefiks je **Z** (njem. *zusammen*)
- ukoliko su prioritetnije skupine sa suprotne strane dvostruke veze, prefiks je **E** (njem. *entgegen*)



(Z)-2-brom-1-klor-1-fluor-et-1-en



(E)-2-brom-1-klor-1-fluor-et-1-en

Fizikalna svojstva

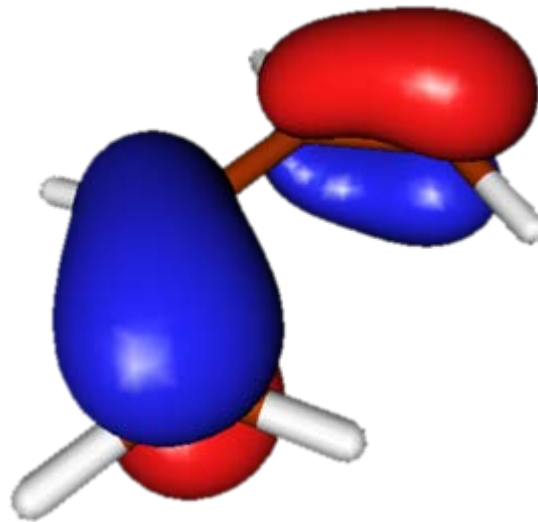
- niska vrelišta – temperatura vrelišta raste s povećanjem broja ugljika
- razgranati alkeni imaju niža vrelišta od nerazgranatih alkena
- u vodi netopljivi, topljivi u nepolarnim otapalima
- lakši su od vode
- π veza je polarizirana, moguće dipol-dipol interakcije
- alkilne su skupine elektron-donori pa molekule imaju slabi dipolni moment

Reaktivnost C=C veze

- dvostruka veza služi kao izvor elektrona
- alkeni djeluju kao baze
- reagiraju sa elektrofilnim reagensima (kiselinama)
- nastaju intermedijarni oblici (karbkationi)
- karakteristična reakcija alkena – **ELEKTROFILNA ADICIJA**

DIENI

- alkeni koji sadrže dvije dvostruke veze ugljik – ugljik
- ista svojstva kao alkeni



Utjecaj dva različita čimbenika na stabilnost diena:

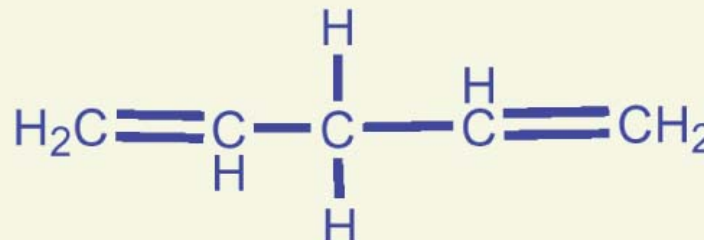
- delokalizacija π elektrona
- jačanje σ -veze uslijed mijenjanja hibridizacije ugljika

Tipovi diena

- ukoliko dvostruke veze dijeli samo jedna jednostruka veza radi se o **KONJUGIRANOM** dienu
- konjugirani dien **buta-1,3-dien** se po svojim svojstvima znatno razlikuje od njegovog *nekonjugiranog diena*



buta-1,3-dien
konjugiran



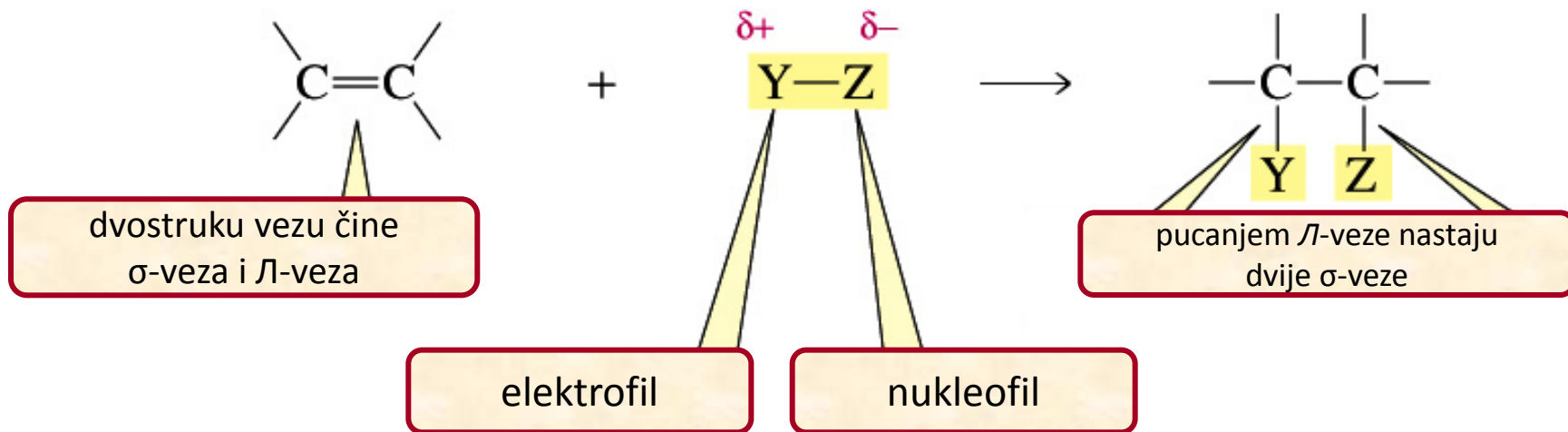
penta-1,4-dien
nekonjugiran

- Radi prisustva dvostruke veze reaktivni su od ostalih alkena

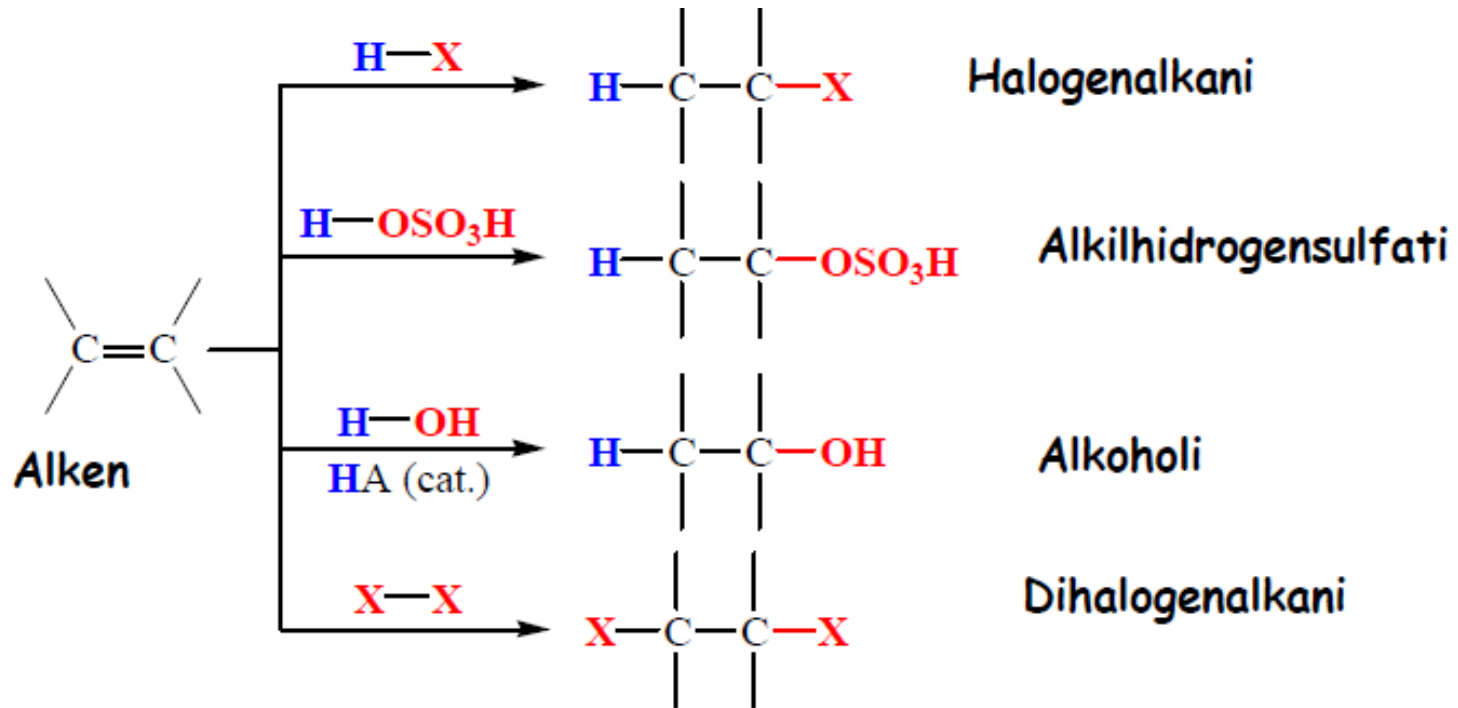
NAJVAŽNIJE REAKCIJE: adicija, oksidacija i polimerizacija

REAKCIJE ALKENA

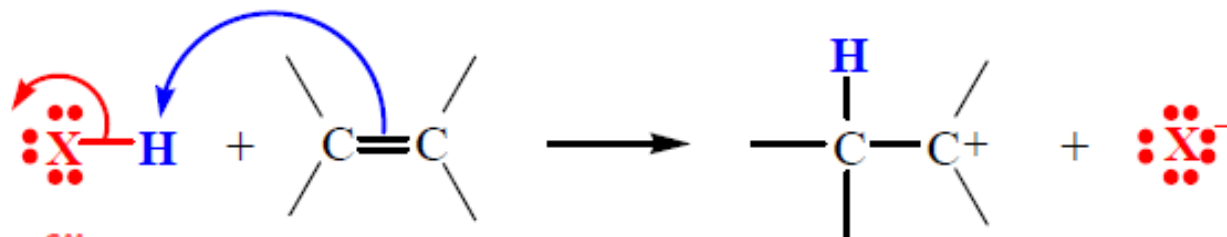
Opća reakcija Elektrofилne adicije:



Primjeri adicija na alkene:



MEHANIZAM ADICIJE HX



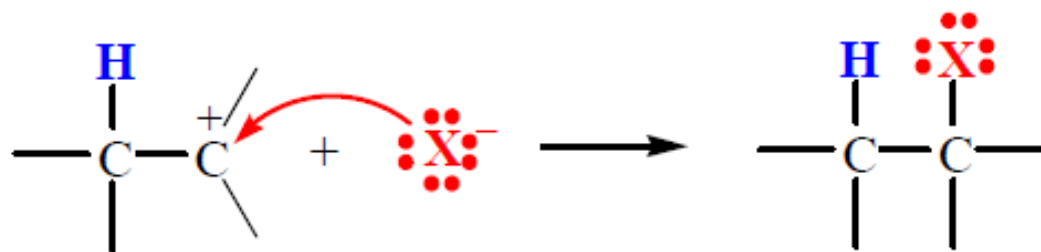
Elektrofil

= proton

(Lewisova kiselina,
može primiti
elektronski par)

Nukleofil

(Lewisova baza,
može dati
elektronski par)



Elektrofil

(Lewisova
kiselina)

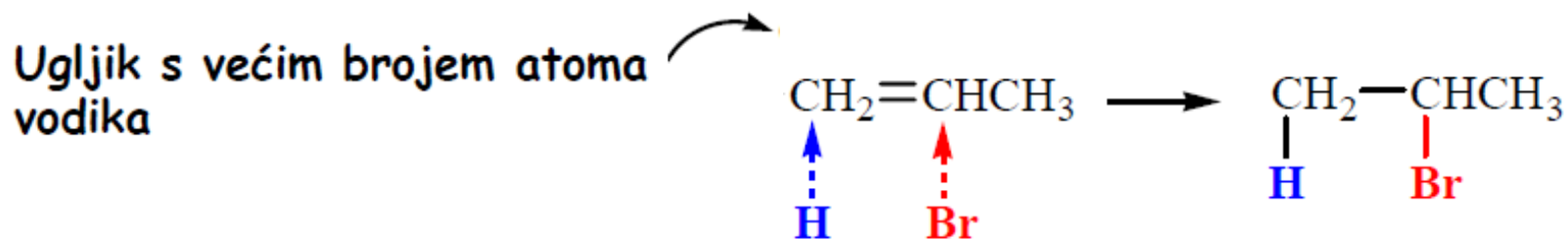
Nukleofil

(Lewisova
baza)

Halogenalkan

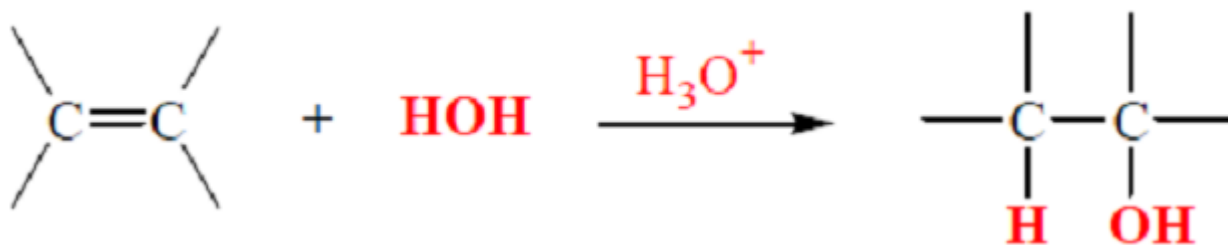
Markovnikovljevo pravilo

Vodik iz HX adira se na onaj ugljikov atom dvostruke veze koji ima više vodikovih atoma

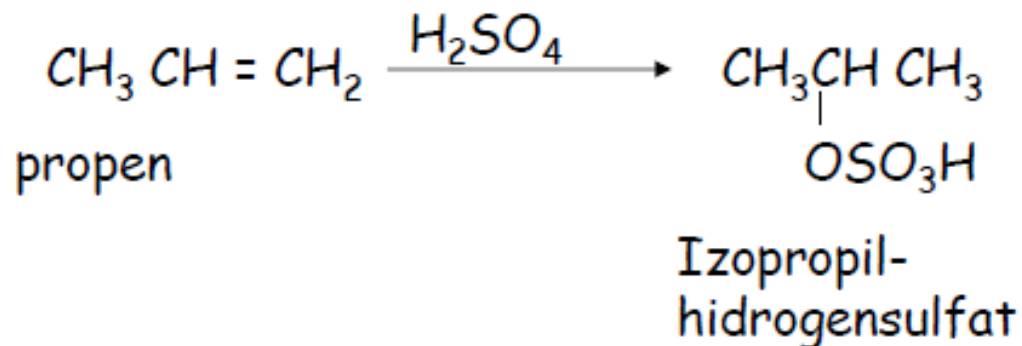


Adicija vode

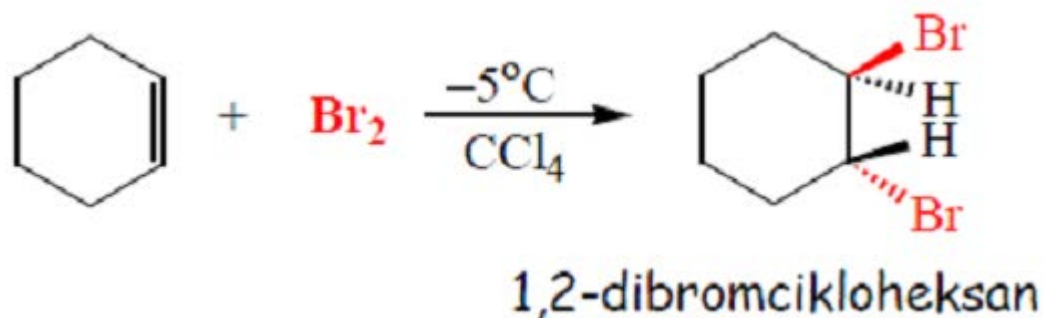
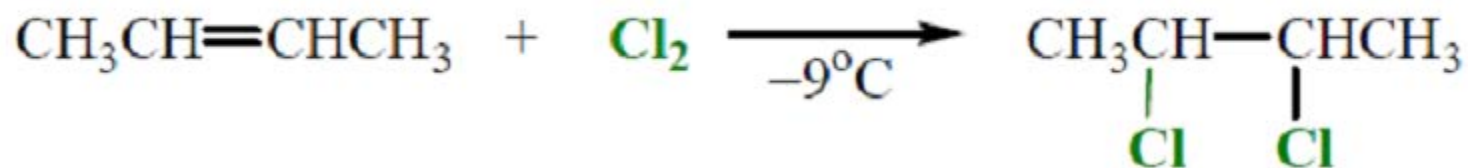
- kiselinom katalizirana hidratacija



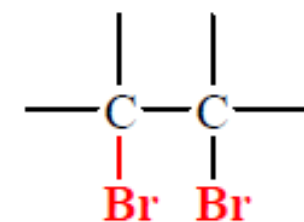
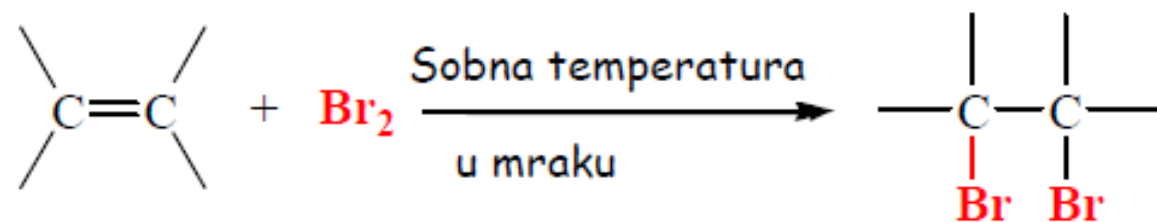
Adicija sumporne kiseline također se zbiva po Markovnikovu pravilu



Adicija Cl_2 , Br_2



Test za prisutnost višestrukih ugljik-ugljik veza:

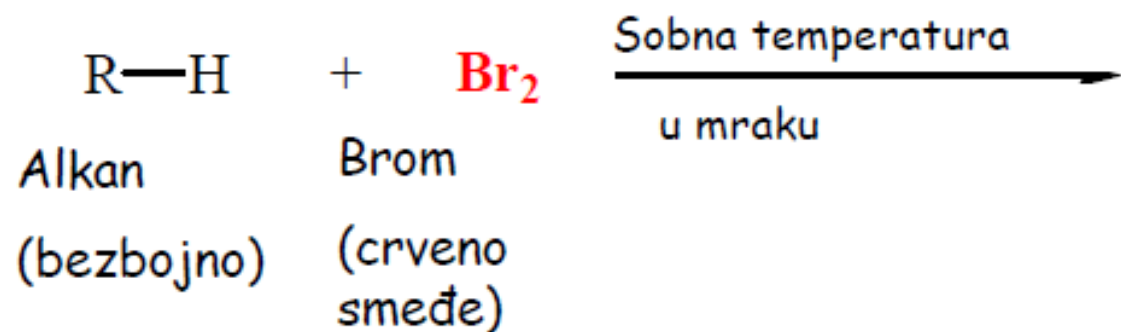


Brzo obezbojenje Br_2 (bromna voda ili Br_2/CCl_4) je test za dokazivanje alkena i alkina

Alken
(bezbojno) + Brom
(crveno smeđe)

dibromid
(bezbojno)

Alkani ne reaguju s bromom ili klorom na sobnoj temperaturi i u odsutnosti svjetla.

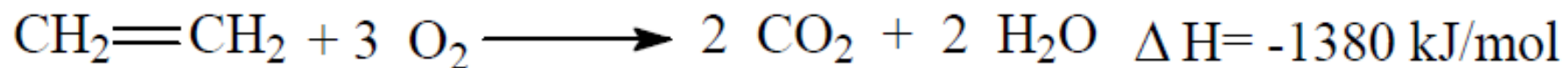


Nema reakcije

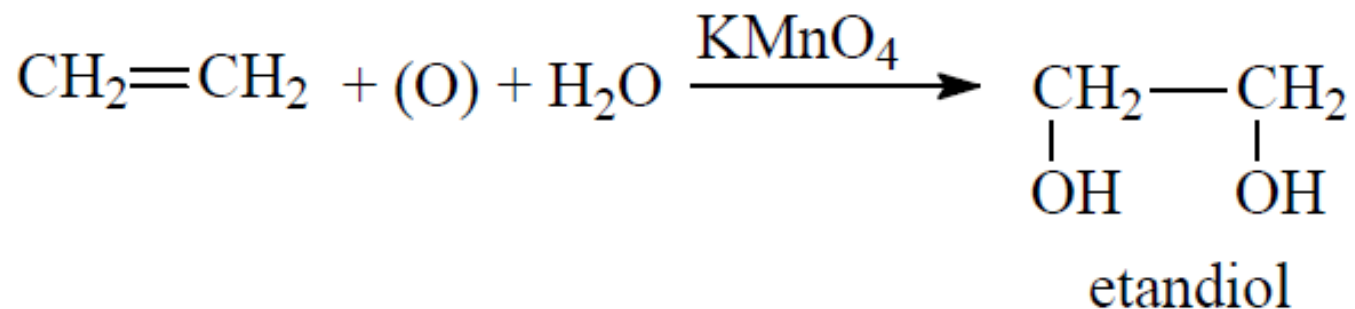
Alkan
(bezbojno) + Brom
(crveno smeđe)

Reakcije oksidacije

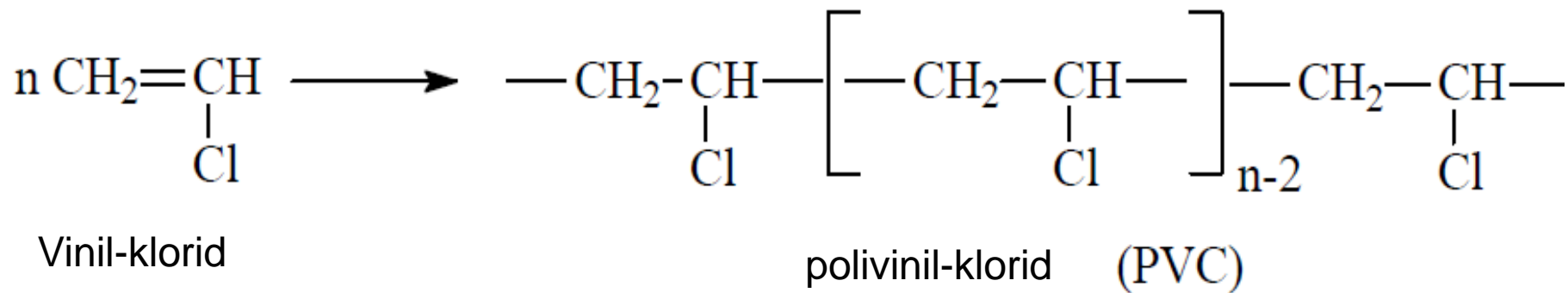
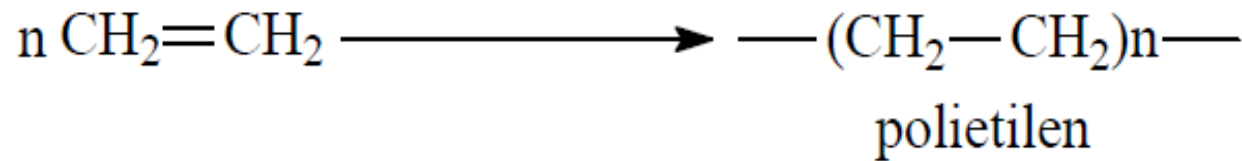
1. Sagorijevanje



2. Reakcija sa KMnO_4



Reakcije polimerizacije

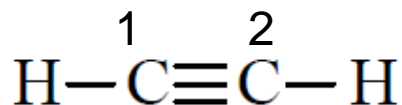


ALKINI

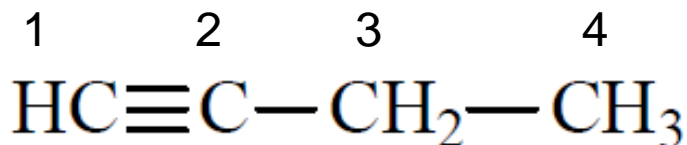
- alkini sadrže trostruku vezu
- opća formula C_nH_{2n-2}
- neke su reakcije slične alkenima: adicija i oksidacija
- neke su reakcije specifične za alkine

NOMENKLATURA

- Alkeni imaju sufiks - **in**
- Položaj trostruke veze se određuje po principu najmanjih brojeva(pravila kao kod alkena)
- Dvostruka veza ima prednost pred trostrukom kod imenovanja



ET**IN** (acetylen)



1-but**in**

Fizikalna svojstva

- nepolarni, netopljivi u vodi.
- topljivi u većini organskih otapala
- vrelišta slična vrelištima alkana s istim brojem ugljikovih atoma
- vrelišta rastu s povećanjem broja C atoma u lancu
- manje su gustoće od vode

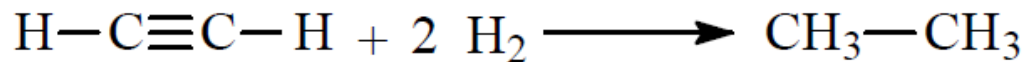
- Najjednostavniji alkin je **ETIN (Acetilen)**
 - otopljen pod pritiskom u acetonu prodaje se kao gorivo za oksiacetilneske plamenike
 - polazna je sirovina za sintezu octene kiseline i dr. spojeve (nezasićene spojeve koji se rabe kao sirovine za plastične mase i sintetske gume)

Reakcije adicije

- slične adiciji na alkene
- π veza se transformira u dvije σ veze
- obično egzotermne reakcije
- adira se jedna ili dvije molekule

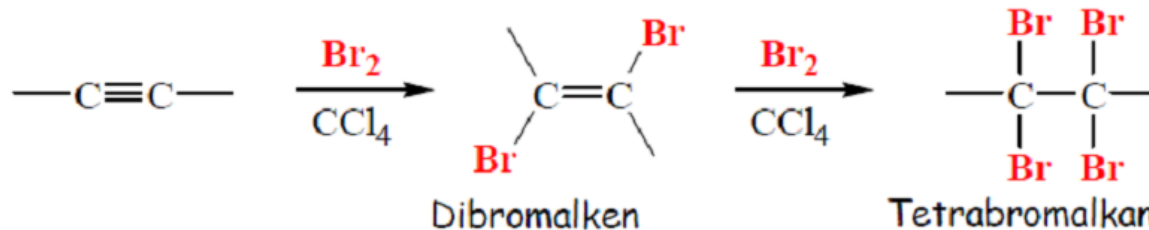
A) Adicija vodika

- redukcija u alkene (redukcija trostruke veze u dvostruku vezu)
- ukoliko trostruka veza nije na kraju lanca nastaje *cis* ili *trans* alken



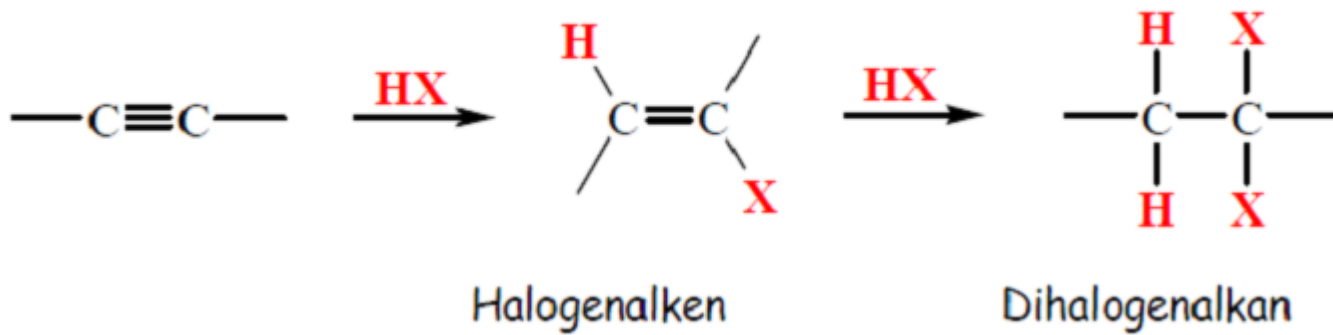
B) Adicija halogena

- adicijom Cl_2 i Br_2 na alkine nastaju vicinalni dihalogenidi (smjesa *cis* i *trans* izomera)



C) Adicija HX

- adicijom HCl, HBr, i HI na alkine nastaju **vinil halogenidi**
- kod terminalnih alkina nastaje Markovnikovljev produkt

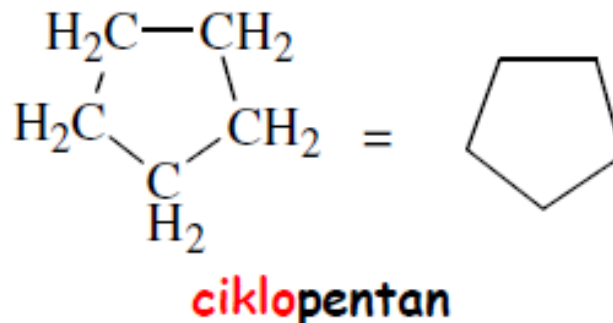
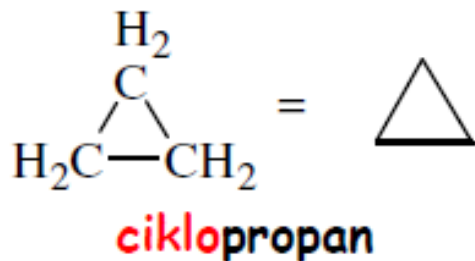


CIKLOALKANI

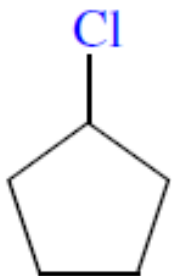
- Prstenasti zasičeni alkani
- Opća formula: C_nH_{2n}
- Cis /trans izomeri
 - Cis – supstituirani su sa iste strane na prstenu
 - Trans – supstituenti su sa suprotne strane na prstenu

NOMENKLATURA

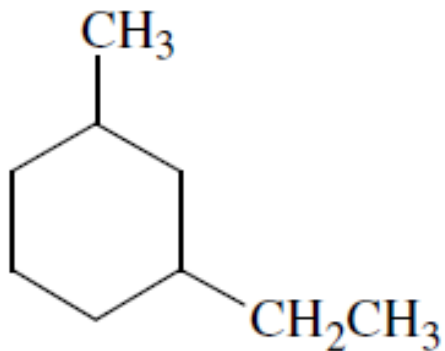
- Ako alkan ima prstenastu strukturu ispred osnovnog naziva stavlja se prefiks **ciklo-**



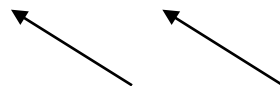
- Ako je na prsten vezano više supstituenta, numeriranje počinje kod supstituenta koji dovodi do najmanjeg niza brojeva



klorciklopentan

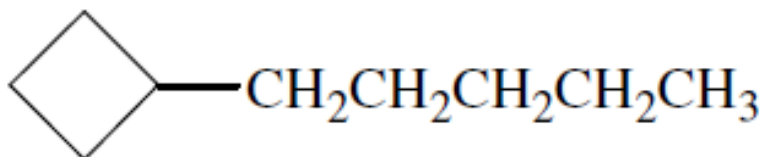


1-**e**til-3-**m**etilcikloheksan



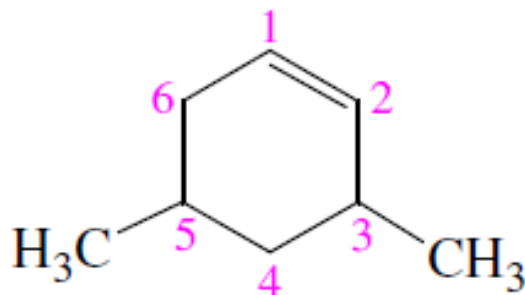
Supstituenti se imenuju abecednim redosljedom!!!

Ako je prsten vezan na lanac koji sadrži veći broj ugljikovih atoma, ili ako su dva prstena vezana na jedan lanac → cikloalkilna skupina je supstituent



1-ciklobutilpentan

Ako neki spoj označimo kao cikloalken, numeriranje počinje kod ugljikova atoma s dvostrukom vezom pa teče oko prstena, tako da se oba atoma dvostruke veze numeriraju jedan za drugim. Ako su u prstenu prisutni i supstituenti oni moraju dobiti što manji broj!



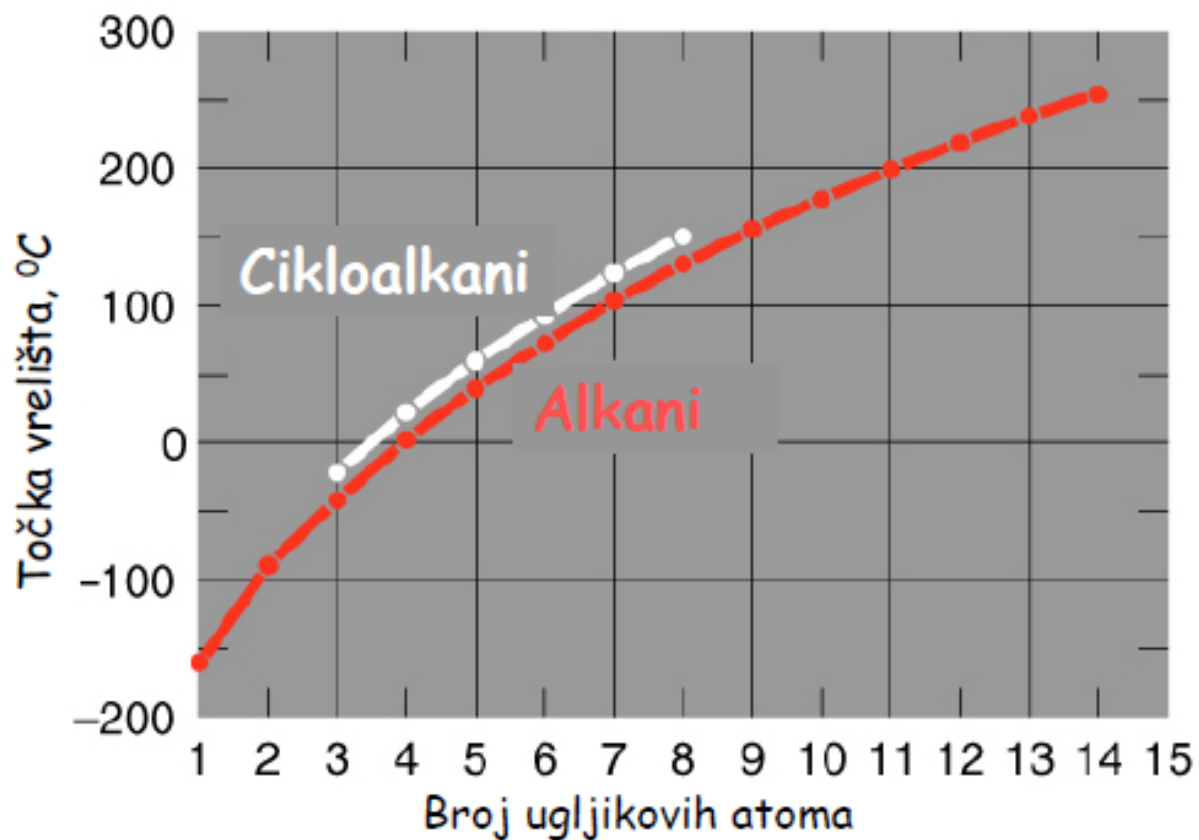
3,5-dimetilcikloheksen

FIZIČKA SVOJSTVA

- Više vrelište, talište i gustoća nego ravnolančasti alkani
- Povećano međudjelovanje simetričkih, cikličkih molekula

Fizikalne konstante cikloalkana

Broj ugljikovih atoma	Ime	vrelište (°C) (1 atm)	talište (°C)	gustoća (g mL ⁻¹)
3	Ciklopropan	-33	-126,6	---
4	Ciklobutan	13	-90	---
5	Ciklopentan	49	-94	0,751
6	Cikloheksan	81	6,5	0,779
7	Cikloheptan	118,5	-12	0,811
8	Ciklooktan	149	13,5	0,834



Točke vrelišta nerazgranatih alkana (crveno) i cikloalkana (bijelo)

stabilnost

Ideani kut veze C-C je 109.5° (tetraedarski kut).

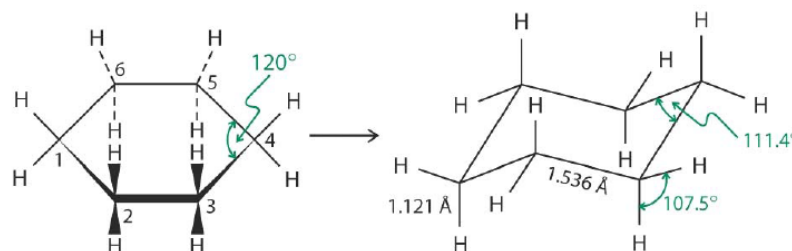
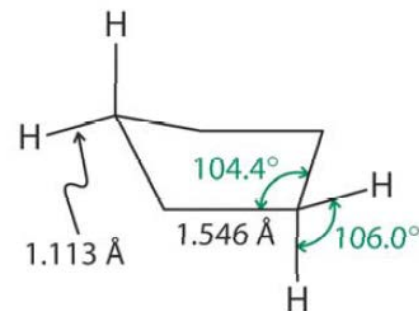
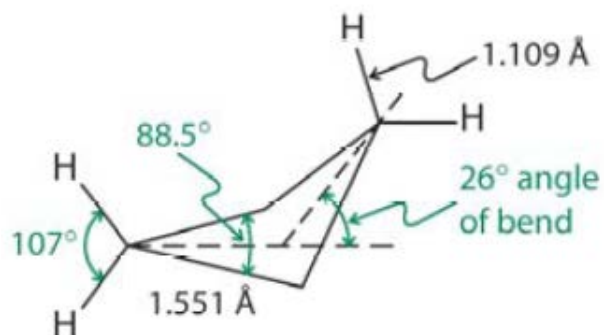
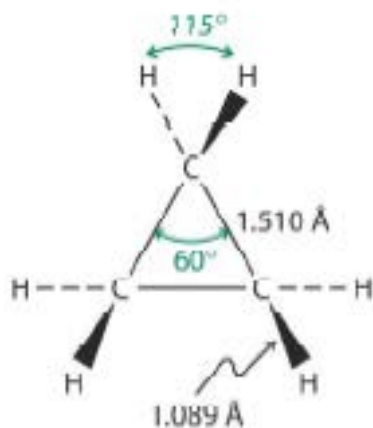
Ciklički spojevi odstupaju od idealnog kuta veze (ciklopropan 60° , ciklobutan 90°)

$\Delta H^\circ_{\text{izgaranja}}$ veća je u odnosu na alkane istog broja C-atoma – stabilniji

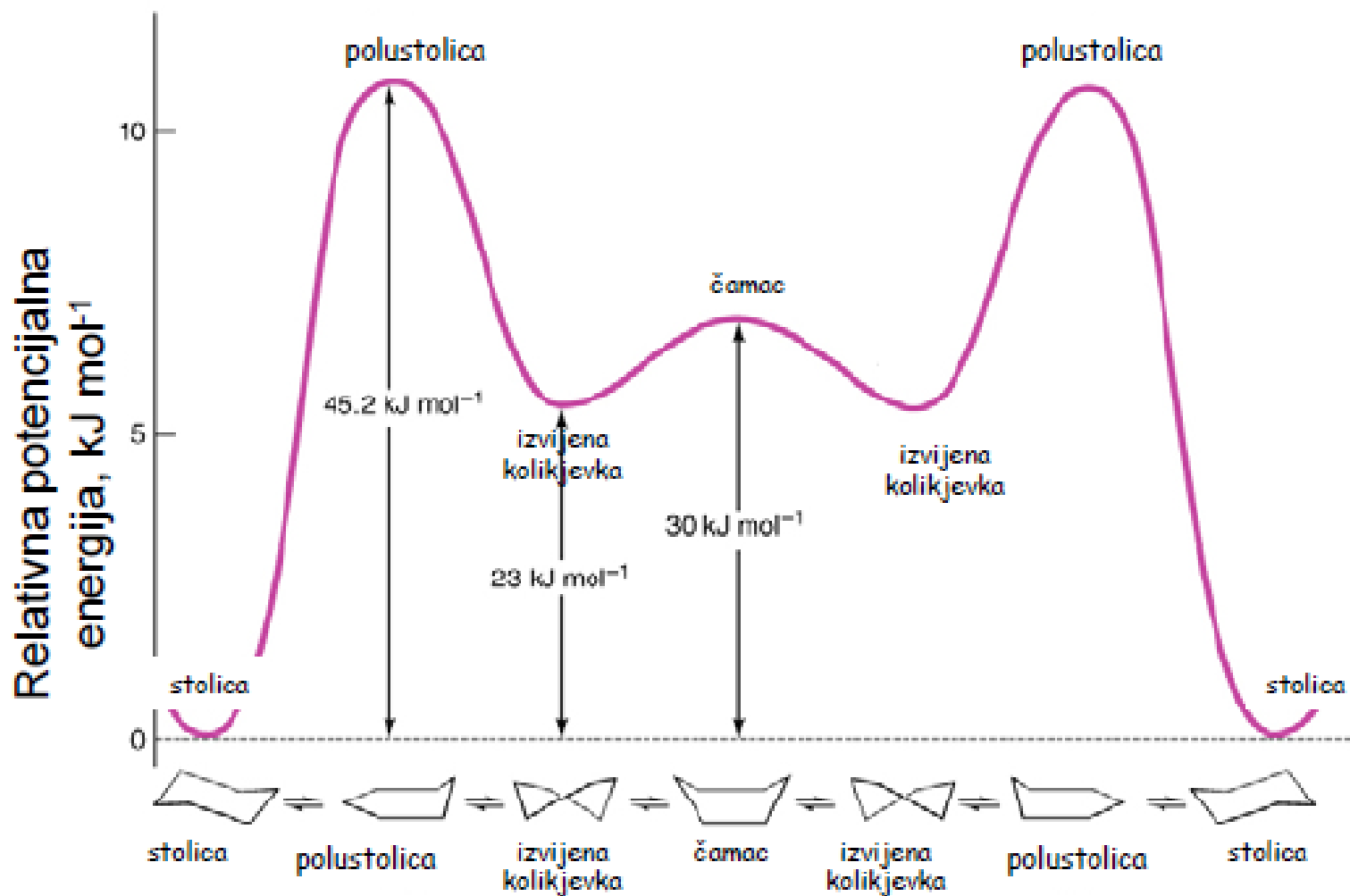
Ciklopropan 60° 27.6 kcal/mol

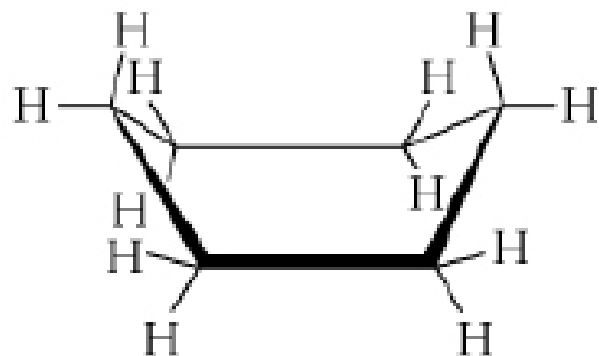
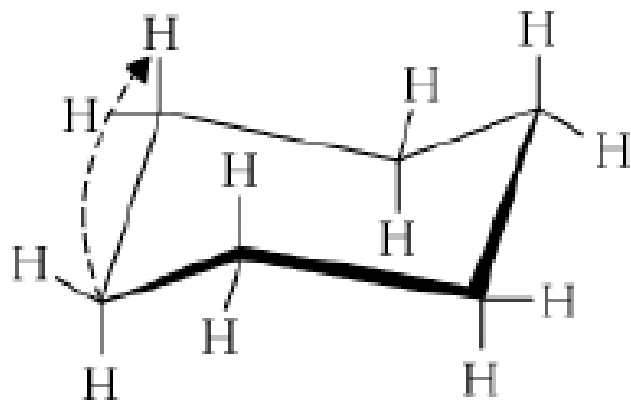
Ciklobutan 90° 26.3 kcal/mol

Ciklopentan 108° 6.5 kcal/mol



Cikloheksan

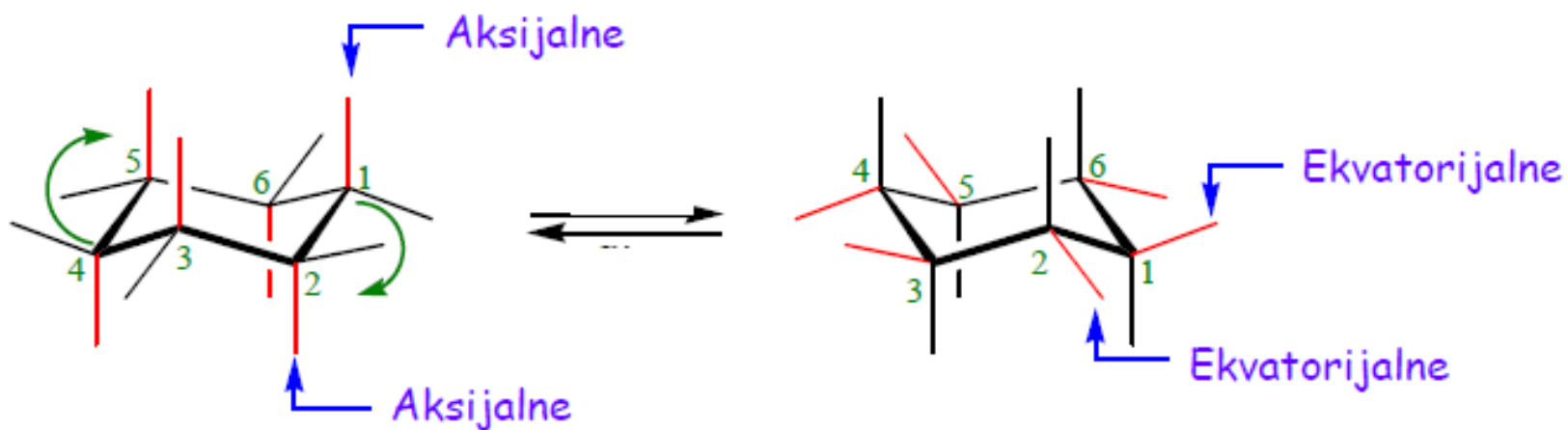




(a)

**Konformacija kolijevke (čamca)
cikloheksana nastaje pomicanjem jedne
strane stolice gore (ili dolje)**

Aksijalne i ekvatorijalne veze



Pri sobnoj temperaturi cikloheksan brzo prelazi iz jedne konformacije stolice u drugu. Kad jedan oblik stolice prijeđe u drugi, svi ekvatorijalni atomi vodika postaju aksijalni, a svi aksijalni postaju ekvatorijalni.