

Лекція 3. Сполуки аліфатичного ряду. Алкани

Мета: вивчити основні класи сполук аліфатичного ряду; ознайомитись із будовою насичених сполук, їх ізомерією та номенклатурою, основними джерелами та методами синтезу алканів; розглянути фізичні та хімічні властивості парафінів, особливості їх застосування.

План

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи добування.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості.

Основні терміни та поняття: сполуки аліфатичного ряду, парафіни, одинарний зв'язок в органічних сполуках, атомні орбіталі, sp^3 -гібридизація, радикали, ізомерія, гомологічний ряд, конформація, ланцюгова реакція, реакція заміщення, дегідрування.

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.

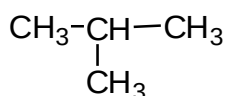
Насичені вуглеводні, алкани або парафіни мають повністю насичені зв'язки, **чотиривалентні σ -зв'язки**, кут між напрямками валентностей атомів Карбону в молекулах алканів становить **$109^\circ 28'$** . Одинарні зв'язки достатньо рухливі, можуть утворюватися різні **конформації**. Конфірмаційні форми не є різними сполуками і переходять **одна в одну**. Довжина зв'язку C-C дорівнює **0,154 нм**.

Насичені вуглеводні утворюють ряд сполук із загальною формулою **C_nH_{2n+2}** .

Найпростішою сполукою цього ряду є метан CH_4 . Тому ряд цих сполук називають рядом **метанових** вуглеводнів. Такий ряд сполук, представники якого мають близькі хімічні властивості та характеризуються закономірною зміною фізичних властивостей, мають однотипну структуру і відрізняються один від одного на одну або кілька $-CH_2$ -груп, називають **гомологічним рядом**. Кожний наступний вуглеводень цього ряду відрізняється від попереднього на групу $-CH_2$, яка називається **гомологічною різницею**, а окремі члени цього ряду – **гомологами**.

Для алканів характерна **sp^3 -гібридизація**. Молекула метану (CH_4) має форму **тетраедра**.

Існують вуглеводні з розгалуженим карбоновим ланцюгом. Їх називають **ізосполуками**. Наприклад, ізобутан:



Атоми Карбону в молекулах органічних сполук поділяють на **первинні** (атом Карбону з'єднаний тільки з одним сусіднім карбоновим атомом); **вторинні** (атом Карбону з'єднаний з двома сусідніми атомами Карбону);

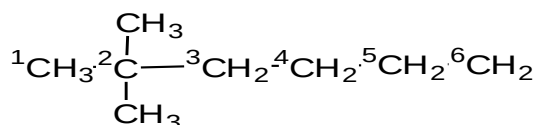
третинні або четвертинні (атом Карбону з'єднаний із трьома або чотирма С-атомами).

Якщо від молекули насиченого вуглеводню відняти один атом водню, утворюється одновалентний радикал. При утворенні назви радикала суфікс **-ан** змінюють на **-ил(-іл): CH₃ – метил**.

Якщо від молекули відняти 2 атоми Гідрогену, утворюється двовалентний радикал **-CH₂- (метилен)**.

Номенклатура:

1) **систематична або міжнародна** (обирають **найдовший карбоновий ланцюг** і позначають його цифрами, потім розглядають замісники і проводять нумерацію з того боку, де ближче розташований ланцюг, перераховують замісники в **алфавітному порядку**);



2,2-диметилгексан

2) **історична** (тривіальна – метан);

3) **раціональна** (насичені вуглеводні розглядають як похідні метану).

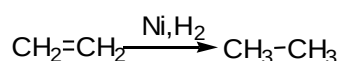
Ізомерія. Для алканів характерна ізомерія карбонового скелета. Структурна ізомерія насичених вуглеводнів починається із бутану.

2. Методи добування.

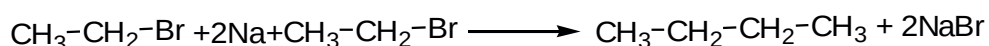
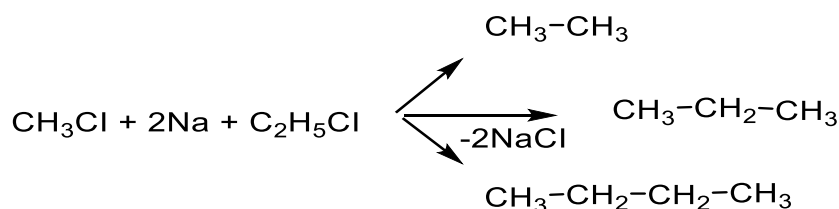
Синтетичні методи:

а) відновлення галогенопохідних насичених вуглеводнів воднем при наявності каталізатора;

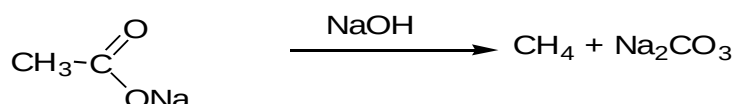
б) гідрування ненасичених вуглеводнів:



в) взаємодія галогенопохідних насичених вуглеводнів із металічним натрієм (реакція Вюрца):



г) сплавлення солей карбонових кислот із лугами (синтез Дюма):



3. Фізичні властивості.

Ненасичені вуглеводні з числом атомів Карбону від 1 до 4 – газоподібні речовини; починаючи з C₅ до C₁₆ – рідини, а з числом карбонових атомів 16 і вище – тверді речовини.

$t^{\circ}_{\text{кип.}}$ і $t^{\circ}_{\text{пл.}}$ послідовно підвищуються зі збільшенням молекулярної маси вуглеводню. Густина також зростає зі збільшенням молекулярної маси алкану.

Насичені вуглеводні неполярні та важко поляризуються. Вони практично не розчиняються у воді, але добре розчиняються в органічних розчинниках. Газоподібні та тверді алкани не мають запаху, рідкі вуглеводні мають характерний запах бензину й гасу.

В ІЧ-спектрах алканів валентні коливання зв'язку С-Н лежать в області 3000-2850 см⁻¹, а їх деформаційні коливання – 1470-1380 см⁻¹.

В УФ-області циклоалкани поглинають до 200 нм.

4. Хімічні властивості.

Алкани мають дуже **інертні σ-зв'язки**. Кожний хімічний зв'язок характеризується певною енергією. Енергія зв'язку С-Н становить близько **419 кДж/моль**; Е зв'язку С-С – **340 кДж/моль**.

Висока енергія зв'язків С-С і С-Н зумовлює низьку реакційну здатність насичених вуглеводнів при кімнатній температурі. Алкани **не здатні до реакцій приєднання**, внаслідок того, що зв'язки атомів Карбону насичені.

Алкани при кімнатній температурі з H₂SO₄ не взаємодіють. Найбільш характерні реакції **заміщення**.

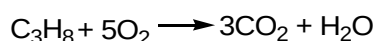
Окиснення алканів. Хромова суміш та KMnO₄ при звичайних умовах на алкани з нормальною будовою карбонового скелета не діють. Краще окиснюються вуглеводні, що мають третинний атом Карбону. Чим вища температура, тим більше вони окиснюються.

При температурі ≈200 °С алкани окиснюються киснем повітря в присутності kat-MnO₂ з утворенням різноманітних кисневмісних сполук (спирти, альдегіди, кетони).

При сильному окисненні часто відбувається розрив зв'язків С-С.

Найбільш характерне окиснення:

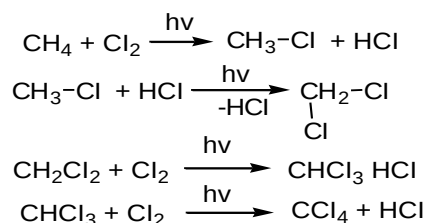
1. Горіння:



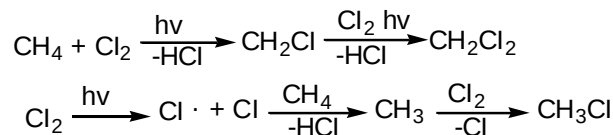
2. Реакція заміщення (R):

а) галогенування

Хлорування насичених вуглеводнів на світлі відбувається за ланцюговим радикальним механізмом (S_R);

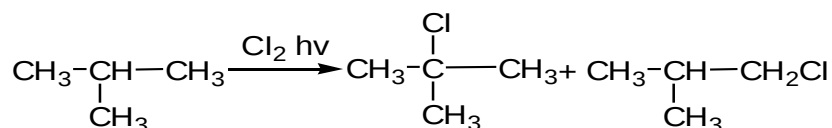


Механізм цього процесу:



При заміщенні алканів насамперед заміщується гідроген у третинного атома Карбону, гірше – у вторинного атома Карбону, погано – у первинного.

Селективне галогенування:



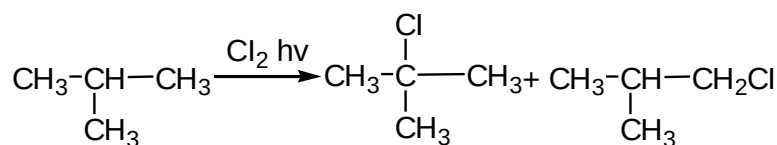
У ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ реакційна здатність знижується.

Взагалі галогенування фтором не відбувається, оскільки він сильний реагент, виділяється значна енергія, що призводить до розриву зв'язків С-С.

Окрім реакцій радикального заміщення (S_R), галогенування відбувається за механізмами нуклеофільного та електрофільного заміщення (відповідно S_N та S_E);

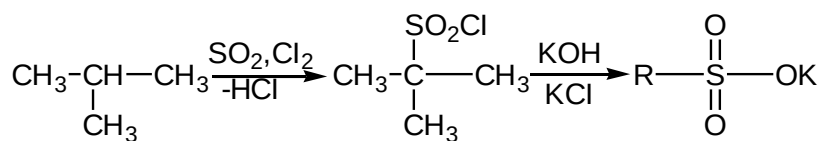
3. Нітрування (реакція Коновалова).

Відбувається за механізмом S_N :



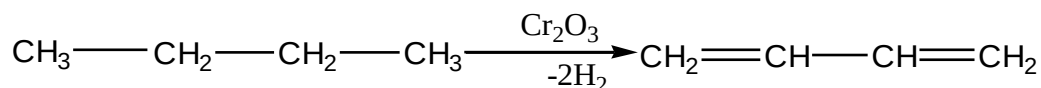
4. Сульфування (конц. H_2SO_4). Щоб досягти max виходу сульфопродуктів проводять сульфохлорування. Сульфохлорування має велике значення в промисловості при виготовленні миючих синтетичних засобів.

Відбувається за механізмом S_R .



Реакція сульфохлорування також є радикальною ланцюговою реакцією.

5. Дегідрування (кат – Cr_2O_3):



Питання для самоконтролю

1. Напишіть структурні формули двох найближчих гомологів гептану, які мають у молекулі два третинних атоми Карбону. Назвіть ці вуглеводні за раціональною та систематичною (ІЮПАК) номенклатурою.

2. Запропонуйте засіб одержання 2,3-диметилбутану зі сполук, які мають у молекулі число атомів Карбону 3,6,7.

3. Який об'єм повітря потрібен для спалювання: а) 12 л метану; б) 4,5 л етану; в) 4 л пропану; г) 9,8 л бутану? Скільки CO_2 матимемо в кожному з цих дослідів?

4. Напишіть структурну формулу органічної речовини складу C_5H_{12} , якщо відомо, що при її хлоруванні одержуємо третинну хлорпохідну, а при нітруванні – третинну нітросполуку. Поясніть, чому заміщення найбільш легко відбувається у третинного атома Карбону.

5. Скільки ізомерних сполук можна використати при отриманні 3-етилпентану в кожному з випадків: а) гідруванням ненасиченого вуглеводню; б) відновленням галогенопохідної?

6. Перетворіть бромистий ізобутан у насичений вуглеводень: а) з тією ж будовою карбонового скелета; б) з подвійним числом вуглеводневих атомів.

Тести

1. Молярна вага (г/моль) алкану, що містить 16 атомів Карбону, становить:

а) 184; б) 198; в) 202; г) 226.

2. Молярна вага (г/моль) алкану, що містить 22 атому Карбону, становить:

а) 184; б) 198; в) 202; г) 226.

3. Молярна вага (г/моль) алкану, що містить 14 атомів Карбону, становить:

а) 184; б) 198; в) 202; г) 226.

4. Молярна вага (г/моль) алкану, що містить 28 атомів Карбону, становить:

а) 184; б) 198; в) 202; г) 226.

5. У молекулі аліфатичного вуглеводню з відносною молекулярною вагою число атомів Н становить:

а) 9; б) 10; в) 11; г) 12.

6. Галогенопохідне зі щільністю за метаном 5,31 – це:

а) CH_3Cl ; б) CH_2Cl_2 ; в) CHCl_3 ; г) CCl_4 .

7. Укажіть число атомів Гідрогену в 6 л (н.у.) C_2H_6 :

а) $8 \cdot 10^{23}$; б) $9,6 \cdot 10^{23}$; в) $1,6 \cdot 10^{24}$; г) $2 \cdot 10^{24}$

8. Вуглеводень, в якому є атом вуглецю з гібридизацією орбіталей sp^3 , – це:

- а) пропан; б) пропін; в) етен; г) бута-1,2-дієн.

9. Укажіть структурні ізомери пентану:

- а) 2-метилбутан;
б) 2-метилпропан;
в) 2,2-диметилпропан;
г) 2,2-диметилбутан.

10. Етан вступає в реакції:

- а) ізомеризації;
б) заміщення;
в) приєднання;
г) дегідрування.

11. При взаємодії 2-бромпропану з натрієм утвориться:

- а) 2,2-диметилбутан;
б) ізобутан;
в) гексан;
г) 2-метилпентан.

12. Способи одержання етану – це:

- а) гідрування етену;
б) гідрування бензолу;
в) дегідратація етанолу;
г) дія натрію на йодометан.

13. Під час повного термічного розкладу алканів утворюються:

- а) Карбон (II) оксид і вода;
б) Карбон (II) оксид і вода;
в) Карбон (II) оксид і водень;
г) графіт і водень.

14. При хлорванні метану може утворюватися:

- а) хлоровініл; б) дихлороетан; в) хлороформ; г) хлоропрен.

15. Продукт реакції бутану із хлором на світлі – це:

- а) хлоробутан; б) хлоробутен; в) хлоропрен; г) 1,2-дихлорпропан.

16. Під час взаємодії 2-бромпропану з натрієм утворюється:

- а) 2,2-диметилбутан;
б) ізобутан;
в) гексан;
г) 2-метилпентан.

17. При дії спиртовим розчином лугу на 2-хлорпропан утворюється:

- а) бутан; б) пропан; в) бутен; г) пропен.

18. При взаємодії 1-бромпропану з калій гідроксидом у спиртовому розчині утворюється продукт, у молекулі якого спільне число атомів всіх елементів становить:

- а) 9; б) 11; в) 14; г) 17.

19. Укажіть масу (у г) органічної сполуки, одержаної при нагріванні 48 г 2-бромобутану з 7,67 г натрію:
а) 9; б) 19; в) 38; г) 48.