

Лекція №3.

Тема: Сполуки аліфатичного ряду. Алкани.

План

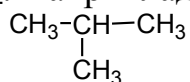
1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи добування.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості.

1. Будова. Насичені вуглеводні, алкани або парафіни мають повністю насичені зв'язки, чотирьохвалентні σ -зв'язки, кут між напрямками валентностей атомів вуглецю 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 С-С дорівнює 0,154 нм.

Насичені вуглеводні утворюють ряд сполук з 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 і 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 даного 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 вуглецевим ланцюгом. Їх називають ізосполуками. Наприклад, ізобутан:



Атоми вуглецю в молекулах органічних сполук поділяють на первинні (атом вуглецю сполучений тільки з одним сусіднім вуглецевим атомом); вторинні (атом вуглецю сполучений з двома сусідніми атомами вуглецю); третинні або четвертинні (атом вуглецю сполучений з трьома або чотирма С-атомами).

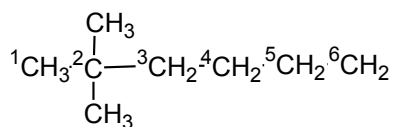
Якщо від молекули насиченого вуглеводню відняти один атом водню, утворюється одновалентний радикал. При утворенні назви радикала суфікс -ан змінюють на -ил (-іл): CH_3 -метил.

Якщо від молекули відняти 2 атоми водню, утворюється двовалентний радикал CH_2 - (метилен).

Номенклатура

1) систематична або міжнародна (вибирають найдовший карбоновий ланцюг і позначають його цифрами, потім розглядають замісники і проводять

нумерацію з того боку, де ближче розташований ланцюг, перелічують замісники в алфавітному порядку);



2,2 диметилгексан

2) історична (тривіальна – метан);

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

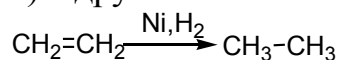
Ізомерія. Для алканів характерна ізомерія карбонового скелету. Структурна ізомерія насичених вуглеводнів починається з бутану.

2. Методи добування.

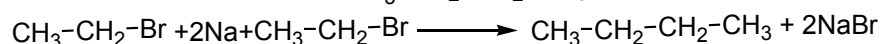
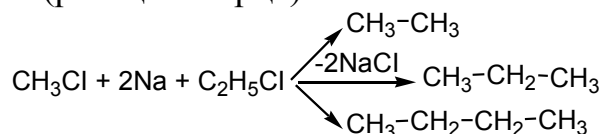
Синтетичні методи:

а) відновлення галогенпохідних насичених вуглеводнів воднем при наявності каталізатора;

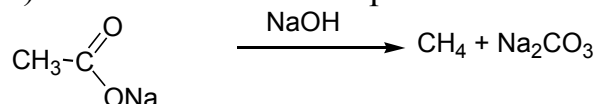
б) гідрування ненасичених вуглеводнів;



в) взаємодія галогенпохідних насичених вуглеводнів з металічним натрієм (реакція Вюрца):



г) сплавлення солей карбонових кислот з лугами (синтез Дюма);



3. Фізичні властивості.

Ненасичені вуглеводні з числом атомів вуглецю від 1 до 4 – газоподібні речовини починаючи з C₅ до C₁₆ – рідини, а з числом вуглецевих атомів 16 і вище – тверді речовини. t⁰кип і t⁰пл. Послідовно підвищуються із збільшенням молекулярної маси вуглеводню. Густина також зростає із збільшенням молекулярної маси алкану.

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

УФ- спектри починаючи в області < 200 нм, тому використовують як розчинники в електронній спектроскопії.

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; E зв'язку C-C = 350 кДж/моль. Висока енергія зв'язків C-C і C-H 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.

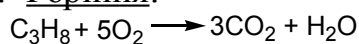
Окислення алканів. Хромова суміш та KMnO₄ при звичайних умовах на алкани з нормальною будовою карбонового скелету не діють. Краще окислюються вуглеводні, що мають третинний атом карбону. Чим вище температура, тим більш вони окислюються.

При температурі ≈ 200⁰C алкани окислюються киснем повітря в присутності kat-MnO₂ з утворенням різноманітних кисневмісних сполук (спирти, альдегіди, кетони).

При сильному окисленні часто відбувається розрив зв'язків C-C.

Найбільш характерне окислення:

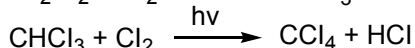
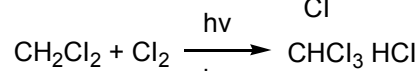
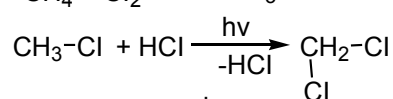
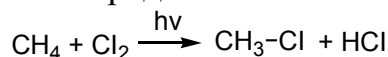
1. Горіння:



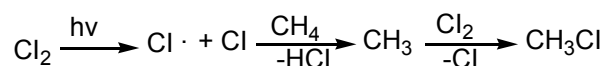
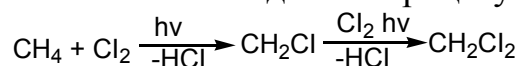
2. Реакція заміщення:

а) галогенування

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

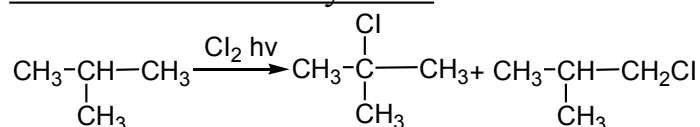


Механізм даного процесу:



При заміщенні алканів в першу чергу заміщується гідроген у третинного атома вуглецю, гірше – у вторинного атома карбону та погано – у первинного.

Селективне галогенування:



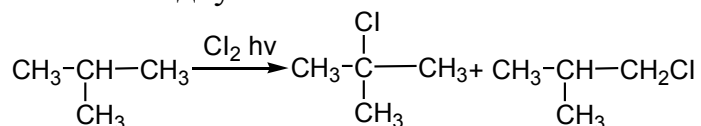
В ряду F>Cl>Br>I реакційна здібність зменшується.

Взагалі галогенування фтором не відбувається бо він сильний реагент, виділяється значна енергія, що приводить до розриву зв'язків C-C.

Крім реакцій радикального заміщення (S_R) галогенування відбувається за механізмами нуклеофільного та електрофільного заміщення (відповідно S_e та S_n);

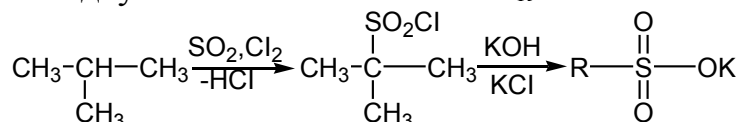
3. Нітрування (реакція Коновалова).

Відбувається за механізмом Sn:



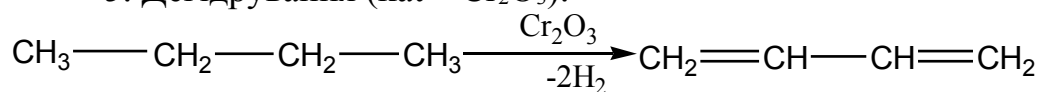
4. Сульфювання (конц. H_2SO_4). Щоб досягти max виходу сульфопродуктів проводять сульфохлорування. Сульфохлорування має велике значення в промисловості при виготовленні моючих синтетичних засобів.

Відбувається за механізмом S_R



Реакція сульфохлорування також є радикальною ланцюговою реакцією

5. Дегідрування (кат – Cr_2O_3):



Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991