

Насичені вуглеводні.

Основні питання теми:

1. Гомологічний ряд алканів.
2. Ізомерія алканів.
3. Номенклатура алканів.
4. Алкільні групи.
5. Номенклатура IUPAC.
6. Фізичні властивості.
7. Знаходження в природі і способи одержання.
8. Реакції алканів.
9. Методи ідентифікації.
10. Циклічні аліфатичні вуглеводні (циклоалкани): номенклатура, ізомерія, фізичні властивості, реакції алканів.

Рекомендована література:

1. Бобрівник Л.Д. Органічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко.- Київ: Ірпінь: „Перун”, 2005.- 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія/ Губський Ю.І.- К.: Нова книга. 2004.
3. Ластухін Ю.О. Органічна хімія// Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Л., 2000.- 864с.
4. Стеценко О.В. Біоорганічна хімія / О.В.Стеценко, Р.П. Виноградова. –К.: Вища школа, 1992.

Питання та завдання для самостійного опрацювання:

1. Записати гомологічний ряд алканів для перших десять представників.
2. Зробити конспект питання: «Знаходження в природі і способи одержання алканів»
3. Зробити конспект питання: «Методи ідентифікації алканів»
4. Підготувати реферативну доповідь на тему: «Представники циклоалканів».

Конспект лекції

1. Гомологічний ряд алканів.

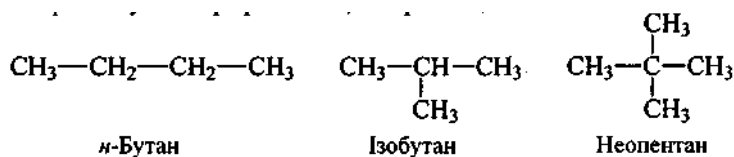
Насичені аліфатичні вуглеводні загальної формули C_nH_{2n+2} утворюють гомологічний ряд алканів.

Ряд сполук, в якому кожний член відрізняється від попереднього на сталу структурну одиницю, називається *гомологічним рядом*, а члени цього ряду — *гомологами*.

Раніш ці сполуки називали насиченими вуглеводнями, оскільки в них досягнутий найвищий ступінь насичення атомами Гідрогену. Алкани часто називають парафінами (від лат. *parum affinis* — позбавлений спорідненості), оскільки тривалий час їх вважали малореакційноздатними.

Найпростішим представником ряду алканів є метан CH_4 . Згідно з однією з теорій життя виникло тоді, коли Земля була оточена атмосферою метану, води, амоніаку та водню. Під дією енергії (випромінювання Сонця, електричні розряди) відбувався розпад цих простих молекул до реакційноздатних фрагментів (вільних радикалів), що, реагуючи один з одним, утворили великі молекули, а ті, у свою чергу, перетворилися на дуже складні органічні сполуки, з яких побудовані всі живі організми. Цю теорію було підтверджено експериментально.

2. *Ізомерія алканів.* Починаючи з вуглеводню C_4H_{10} розрізняють алкани з нерозгалуженим ланцюгом (нормальні, скорочено *n-*) і розгалужені, які називають ізоалканами, якщо карбоновий ланцюг закінчується двома метильними групами. Коли

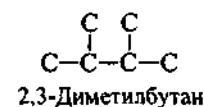


ланцюг закінчується трьома метильними групами, використовують префікс *нео-*, наприклад:

Зі збільшенням кількості атомів Карбону зростає кількість можливих структурних ізомерів. Починаючи з вуглеводню C_7H_{16} частина структурних ізомерів має асиметричний атом Карбону і кількість ізомерних алканів ще більше зростає внаслідок існування

коли два замісники перебувають біля одного атома Карбону, номер ставиться двічі. Ці номери передують назвам бічних ланцюгів, до яких вони належать, і відділяються від них дефісом:

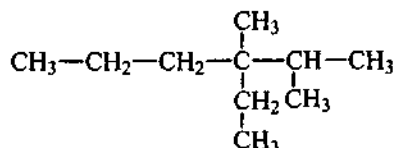
Якщо така сама алкільна група зустрічається більше одного разу, то перед нею ставлять префікс ди-, три-, тетра- тощо для того, щоб указати кількість цих груп, і позначають різними цифрами положення кожної групи.



Для відділення послідовних номерів один від другого використовують коми, наприклад:

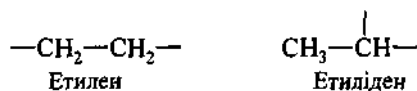
5. Замісники перелічують у порядку зростання «старшинства» або за алфавітним порядком. Алкільна група тим старша, чим менше атомів Карбону вона містить. Так, метильна група старша за етильну і т. д.

Деякі алкани зручно розглядати як похідні метану, (раціональна номенклатура) наприклад:



Метилетилпропілізопропілметан

Двовалентні залишки алканів мають закінчення «илею» («ілен»), коли вільні



валентності розміщені на кінцях ланцюга, або «иліден», коли дві вільні валентності знаходяться біля одного атома Карбону, наприклад:

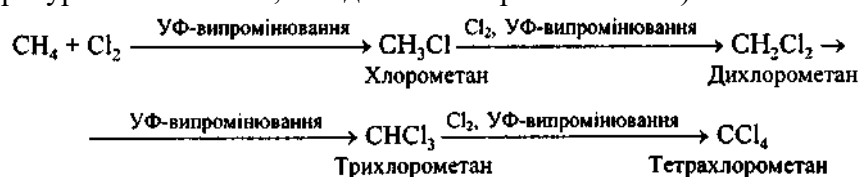
6. *Фізичні властивості.* За кімнатної температури перші чотири *n*-алкани — газоподібні, вуглеводні від C_5 до C_{16} — рідини, а починаючи з C_{17} — тверді речовини. Як свідчать дані табл. 1, температури плавлення і кипіння залежать від розміру молекули. В гомологічному ряду зі збільшенням молекулярної маси температури плавлення і кипіння зростають. За винятком нижчих алканів, температури кипіння зростають на 20—30 °С зі збільшенням довжини ланцюга на один атом Карбону; інкремент 20—30 °С на один атом Карбону зберігається не тільки для алканів, а й для інших гомологічних рядів.

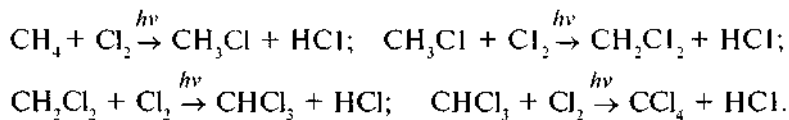
7. *Знаходження в природі і способи одержання.* Для одержання алканів використовують природні джерела, промислові і лабораторні синтетичні методи.

8. *Реакції алканів.* Алкани раніш вважали малореакційноздатними сполуками. Однак це уявлення виявилось невірним. Алкани вступають у відносно незначну кількість реакцій; усі вони здійснюються тільки за жорстких умов і, як правило, зумовлюють утворення суміші продуктів. Це вільнорадикальні ланцюгові реакції.

Характерні для алканів реакції можна пояснити так. Тільки дуже реакційноздатна частинка — атом або вільний радикал — може атакувати молекулу алкану. Утворення такої активної частинки, наприклад дисоціація молекули галогену на атоми, вимагає жорстких умов. Зв'язки С—Н і С—С в алканах майже неполярні і їхнє гомолітичне розщеплення може здійснюватися з підведенням термічної енергії (термоліз) або під час випромінювання (радіоліз). Гомоліз зв'язків С—С відбувається, наприклад, під час термічного крекінгу вуглеводнів, який здійснюється за температури 400—700 °С. Гомолітичний розрив зв'язків С—Н проходить за радикального заміщення алканів.

Реакції вільнорадикального заміщення. *Галогенування.* Алкани надзвичайно легко атакуються галогенами за умов, які сприяють утворенню радикалів (високі температури 250—400 °С, або дія УФ-випромінювання):

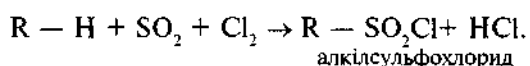




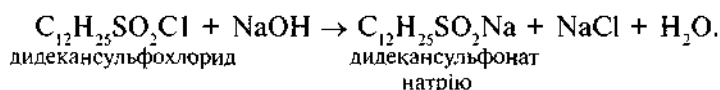
За реакційною здатністю галогени розміщуються у такий ряд: F>Cl>Br (Йод не вступає у дану реакцію).

Сульфохлорування. Сульфохлорування алканів здійснюється подібно галогенуванню з використанням суміші хлору і сульфур(IV) оксиду. Цей процес зумовлює утворення алкансульфохлоридів і має за мету насамперед добування з вищих гомологів алканів технічно важливих продуктів:

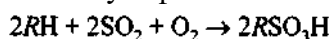
Каталізаторами найчастіше бувають пероксиди або УФ-випромінювання:



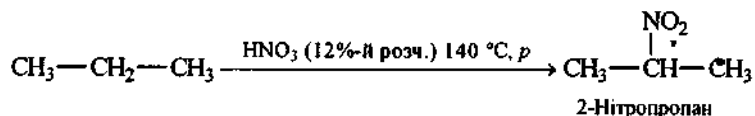
Реакцію використовують для одержання синтетичних миючих речовин (детергентів). Для цього на алкілсульфохлориди діють лугами, що призводить до утворення лужних солей сульфоокислот, складових частин синтетичних миючих засобів (порошків, паст):



Сульфоокиснення. Під час дії на вищі гомологи алканів суміші сульфур(IV) оксиду та кисню і за наявності УФ-випромінювання або ініціатора радикальної реакції утворюється суміш алкансульфоокислот:



Нітрування. Якщо на алкани діяти розбавленою нітратною кислотою за температури 140 °С (реакція Коновалова), то за таких умов вторинний і особливо третинний Гідроген заміщуються на нітрогрупу набагато легше, ніж первинний:



Окиснення. За наявності достатнього надлишку кисню (або повітря) алкани згоряють повністю до води та карбон(IV) оксиду, і таке окиснення є основною реакцією, що відбувається в двигунах внутрішнього згорання.

9. Методи ідентифікації. Хімічні методи. Насичений характер алканів не дає змоги ідентифікувати їх через відповідні похідні в протилежність більшості інших класів органічних сполук. Тому для характеристики алканів використовуються фізичні константи і спектральні методи.

Фізичні (спектральні) методи. В ІЧ-спектрах алканів спостерігаються типові смуги в області валентних коливань С—Н при 2840—3000 см⁻¹ у цьому разі первинні, вторинні та третинні зв'язки С—Н мають характерні відмінності. Крім того, метиленові і метильні групи виявляють деформаційні коливання в області 1370—1480 см⁻¹.

10. Циклічні аліфатичні вуглеводні (циклоалкани)

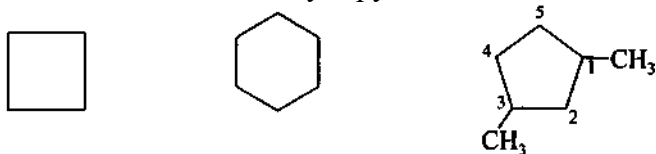
У протилежність алканам, в яких атоми Карбону утворюють ланцюги, в циклічних сполуках атоми Карбону сполучені між собою у замкнуті цикли.

Крім насичених моноциклічних вуглеводнів загальної формули C_nH_{2n}, які називають циклоалканами, існують насичені аліциклічні вуглеводні, молекули яких містять два, три або більше кілець (загальні формули C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} тощо).

Для зручності аліфатичні кільця зображують у вигляді простих геометричних фігур. Так, тричленний цикл зображується як правильний трикутник, шестичленний — як правильний шестикутник, припускаючи, що переріз двох ліній є СН₂-групою.

Номенклатура. Згідно з правилами ІUPAC назва насичених моноциклічних вуглеводнів утворюється з назви відповідного n-алкану і префікса «цикле». Заміщені

циклоалкани називаються і нумеруються так, як алкани, наприклад,



Циклобутан

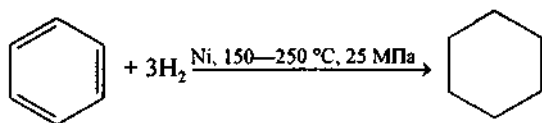
Циклогексан

1,3-Диметилциклопентан

Фізичні властивості. Фізичні властивості циклічних аліфатичних вуглеводнів подібні до властивостей відповідних ациклічних вуглеводнів (табл. 2), хоч мають дещо вищі температури плавлення і кипіння порівняно з алканами. Циклопропан і циклобутан за звичайних умов — газоподібні, насичені моноциклічні вуглеводні з розміром циклу від C₅ до C₁₁ є рідинами, а вищі гомологи — твердими речовинами.

Методи добування. *Промислові методи.*

Гідруванням ароматичних сполук можна добути відповідні похідні циклогексану, наприклад з бензену під час такої реакції утворюється циклогексан:

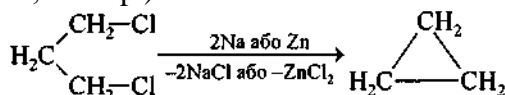


Методи синтезу. Процес синтезу циклоалканів з аліфатичних сполук у загальному вигляді складається з двох стадій: 1) перетворення аліфатичної сполуки з відкритим ланцюгом на циклічну за допомогою реакції циклізації; 2) перетворення синтезованої циклічної сполуки на заданий продукт, наприклад циклічного спирту на циклоалкан або циклоалкен на циклоалкан.

Іноколи в результаті реакції циклізації утворюється не необхідний вуглеводень, а інші типи сполук, і зазвичай у більшості випадків існує певний зв'язок між розміром циклу й утворенням циклічної сполуки.

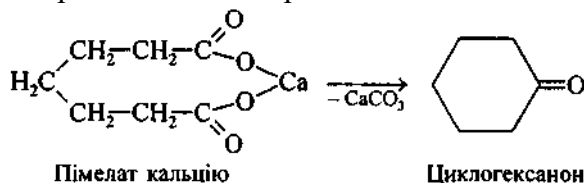
Серед реакцій циклізації найбільше значення мають такі:

1. Внутрішньомолекулярна реакція Вюрца дигалогеналканів (Фрейд, 1882 р., Г. Г. Густавсон, 1887 р.):



За цією реакцією можна синтезувати циклоалкани малих і середніх розмірів (з кількістю атомів Карбону у циклі від 3 до 6), вона дає високий вихід продукту тільки в синтезі циклопропану і майже не використовується для синтезу більшості циклоалканів.

2. Піроліз солей дикарбонових кислот:

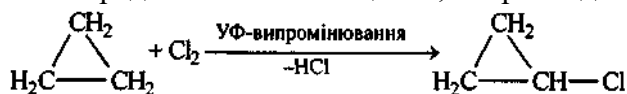


Пімелат кальцію

Циклогексанон

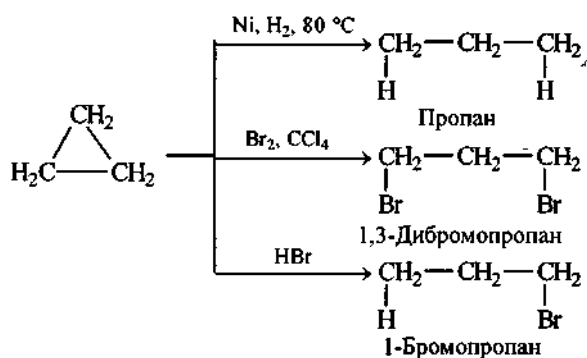
Цей метод дає можливість синтезувати циклічні сполуки з 5, 6 і більшою кількістю атомів Карбону в циклі. Відповідними реакціями добути сполуки можна перетворити на циклоалкани.

Реакції циклоалканів. Для насичених циклічних вуглеводнів характерні насамперед реакції вільнорадикального заміщення, наприклад:



Тільки циклопропан і циклобутан, різко відрізняються від інших членів ряду. Вони вступають в реакції приєднання, які супроводжуються розривом циклу. Серед зазначених циклоалканів реакції циклопропану особливо нагадують реакції алкенів. Так, циклопропан реагує з воднем за наявності каталізатора вже за температури 80 °C з утворенням пропану; взаємодія з бромом, йодом, галогеноводнями також відбувається з розкриттям циклу,

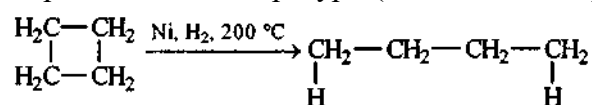
наприклад:



У кожній із цих реакцій розривається карбон-карбоний зв'язок і два атоми реагенту приєднуються до атомів Карбону.

Проте ці реакції приєднання циклопропану здійснюються важче, ніж пропену. На відміну від алкенів циклопропан не реагує з озоном або калій перманганатом.

Циклобутан реагує з воднем за наявності каталізатора з утворенням н-бутану, але для цього потрібні вищі температури (близько 200 °С), ніж для гідрування циклопропану (80 °С):



Методи ідентифікації. Хімічні методи. Ідентифікація циклоалканів за похідними майже неможлива, за винятком циклопропану, який має ненасичений характер. Циклопропан знебарвлює розчин бром у тетрачлорометані і в цьому відношенні він подібний до алкену або алкіну. Однак на відміну від цих ненасичених вуглеводнів він не окиснюється холодним розбавленим нейтральним розчином калій перманганату.

Інші циклоалкани мають такі самі властивості, як і їх ациклічні аналоги, і можуть бути схарактеризовані за своєю загальною інертністю.

Фізичні (спектральні) методи. ІЧ-Спектри циклоалканів і алканів дуже подібні. Особливе положення займають сполуки з тричленним циклом, ІЧ-спектри яких відрізняються за наявністю деформаційних коливань С—Н в області 3010—3100 см⁻¹. В УФ-області циклоалкани поглинають до 200 нм. У спектрах ПМР сигнали протонів циклу мають відносно малі значення б (від 6 до 1,5 м. ч.).