

Курта С.А. Органічна хімія.

ЛЕКЦІЯ №3

РОЗДІЛ 4. АЛКАНИ, НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ (ПАРАФІНИ)

Насичені вуглеводні поділяються на алкани й циклоалкани.

Алканами чи парафінами називаються насичені вуглеводні з відкритим ланцюгом, у молекулах яких атоми карбону зв'язані одинарним  $\sigma$ -зв'язком..

Атом карбону в алканах перебуває в першому валентному стані ( $sp^3$ -гібридизація). Гомологічний ряд алканів починається з найпростішого представника – метану:

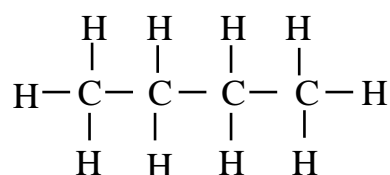
1.  $CH_4$  – метан.
2.  $C_2H_6$  – етан.
3.  $C_3H_8$  – пропан.
4.  $C_4H_{10}$  – бутан.
5.  $C_5H_{12}$  – пентан.
6.  $C_6H_{14}$  – гексан.
7.  $C_7H_{16}$  – гептан.
8.  $C_8H_{18}$  – октан.
9.  $C_9H_{20}$  – нонан.
10.  $C_{10}H_{22}$  – декан.
11.  $C_{11}H_{24}$  – ундекан.
12.  $C_{12}H_{26}$  – додекан і т. д.

Тобто, загальна формула алканів –  $C_nH_{2n+2}$ , де  $n$  – ціле число.

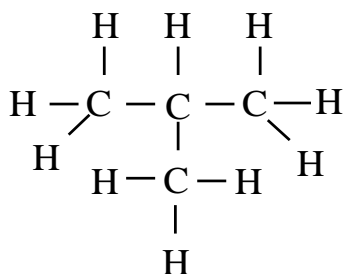
Ряд сполук, у якому кожний член відрізняється від попереднього на постійну структурну одиницю, називається *гомологічним рядом*, а самі сполуки – *гомологами*. У цьому разі *структурною одиницею* або *гомологічною різницею* є  $CH_2$ – метиленова група.

Для зображення структури алканів використовують кілька різних способів. Наприклад, у деяких структурних формулах показано всі зв'язки карбон-гідроген, але це не зовсім зручно. Звичайно використовують прості скорочені формули, як показано нижче.

Починаючи з бутану, в алканів з'являється *структурна ізомерія*. Сполуки, що мають однаковий кількісний та якісний склад і молекулярну масу, але різну будову, називаються *ізомерами*:



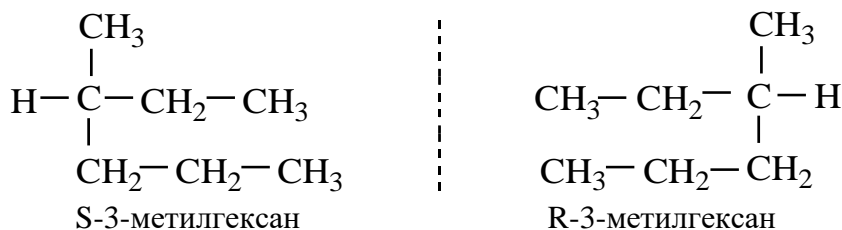
або  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  – бутан



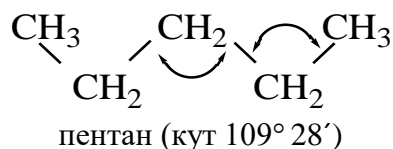
або  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  – ізобутан (2-метилпропан)

Структурні ізомери відрізняються порядком побудови зв'язків атомів у молекулі або розташуванням атомів у просторі. Для алканів існує також один з видів стереоізомерії – *конформаційна* або *поворотна ізомерія*.

Кількість структурних ізомерів зростає зі збільшенням кількості атомів карбону в ланцюзі. Так, для пентану  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  відомо три ізомери, гексану  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  – п'ять, октану  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  – 18, а декану  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  – 75 ізомерів. Причому, починаючи з гептану  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , можлива *оптична ізомерія*:



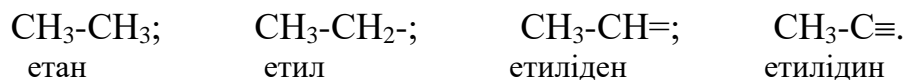
Структура нерозгалужених алканів не є лінійною, тобто ланцюг зберігає валентні кути орбіталей атомів карбону, які з'єднані між собою:



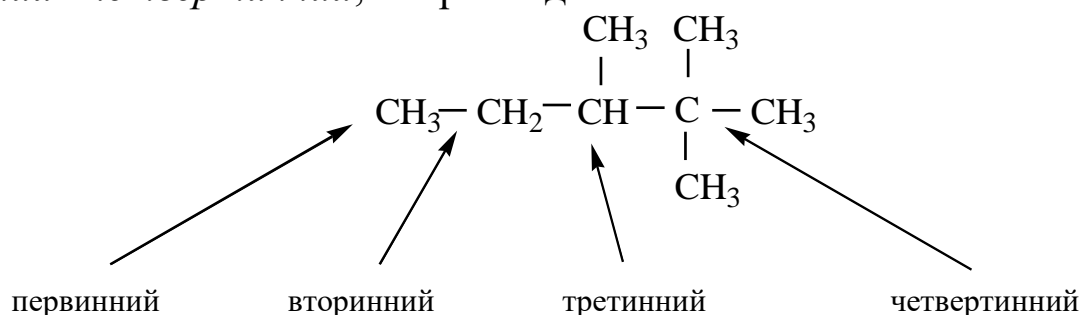
**Поняття про алкіли.** Залишки молекул, які утворюються в результаті відриву атома гідрогену від алканів, називаються алкілами, вуглеводневими радикалами (алкільними групами). Не потрібно плутати поняття вуглеводневий радикал і вільний радикал. Назва вуглеводневих радикалів будується з назв відповідних вуглеводнів із заміною суфікса *-ан* на *-ил (-il)*, наприклад, метан  $\text{CH}_4 \rightarrow$  метил  $\text{CH}_3-$  або бутан  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow$  бутил  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ .

Двовалентні радикали з двома вільними валентностями біля одного атома карбону позначаються шляхом заміни *-ан* на *-іліден*, за винятком  $\text{CH}_2=$  (метилен).

Для тривалентних радикалів відповідно *-ан* замінюємо на *-ілідин*:



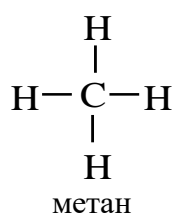
Атом карбону в алканах, залежно від кількості інших атомів карбону, з якими він з'єднаний, буває *первинний*, *вторинний*, *третинний* і *четвертинний*, наприклад:



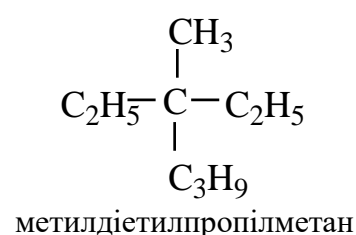
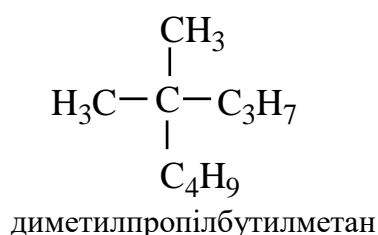
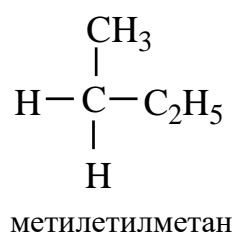
Первинний атом карбону з'єднаний тільки з одним сусіднім атомом карбону, вторинний – із двома і т. д. Відповідно до місцезнаходження вільної валентності, у того чи іншого атома карбону радикали або алкільні групи бувають первинні, вторинні й третинні.

#### 4.1 Номенклатура алканів

**Раціональна номенклатура** (від лат. ratio – розум) – враховує структурну будову сполуки. Насичені вуглеводні розглядаються як похідні метану:



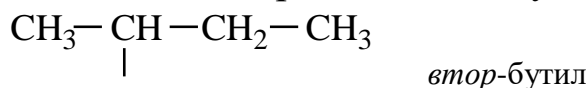
у якому атом або атоми гідрогену заміщені на радикали. Порядок перерахунку радикалів поряд з “метановим” карбоном здійснюється за зростанням їх складності, наприклад:



**Міжнародна (IUPAC – міжнародний союз теоретичної і прикладної хімії) або систематична (наукова) номенклатура** дає загальноприйняте правильне написання назви органічних сполук. У назвах простих незаміщених радикалів використовують префікси *н-*, *втор-*, *трет-*, *ізо-*, *нео-*. Так, *н-* позначає нормальну (нерозгалужену) будову ланцюга:



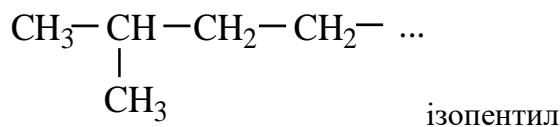
*втор* – застосовують тільки для вторинного алкілу:



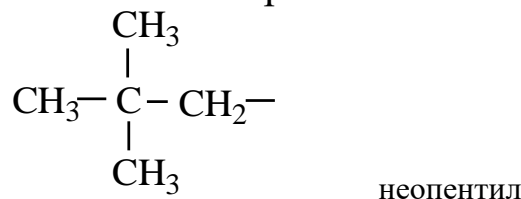
*трет* – означає алкіл з третинною структурою:



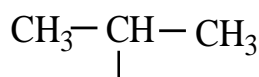
*ізо* – означає алкільну групу з розгалуженням на кінці карбонового ланцюга:



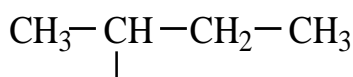
*нео* – застосовують для алкілів із четвертинним атомом карбону:



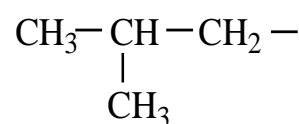
Правила IUPAC допускають застосування ряду тривіальних назв алкілів:



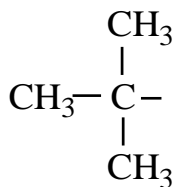
ізопропіл



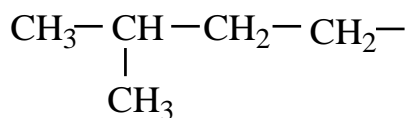
втор-бутил



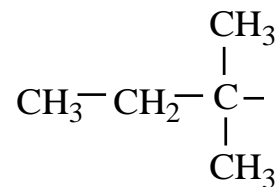
ізобутил



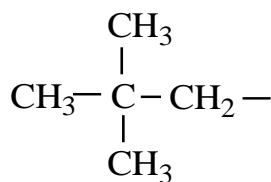
трет-бутил



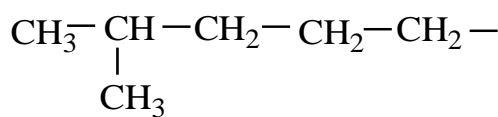
ізопентил (ізоаміл)



трет-пентил (трет-аміл)



неопентил



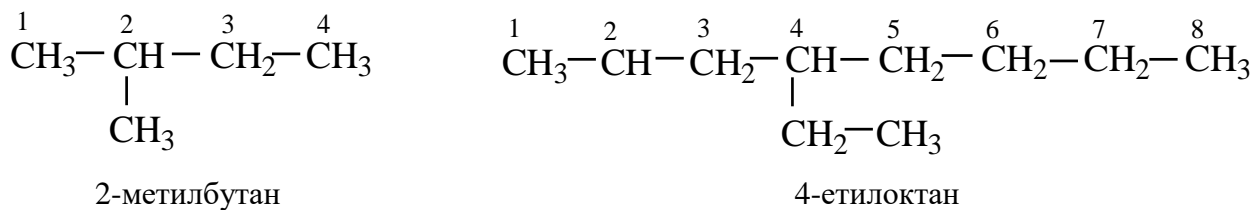
ізогексил

Назви складніших алкільних груп будують за тим самим принципом, що й назви алканів, але нумерацію ланцюга алкілу завжди починають з того атома карбону, від якого відщепили атом гідрогену.

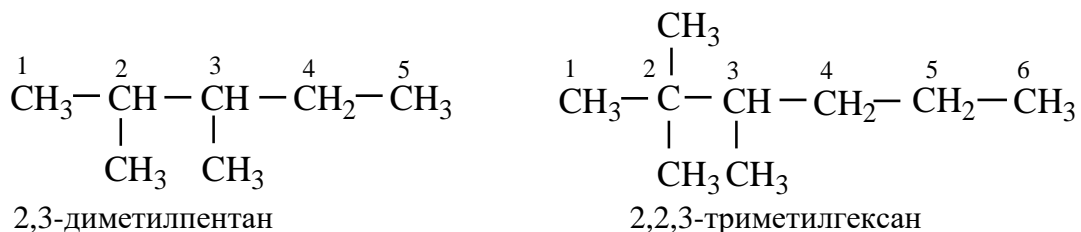
Номенклатура розгалужених алканів за IUPAC базується на таких основних правилах:

1. Назви перших чотирьох алканів емпіричні (метан, етан, пропан, бутан), назви інших алканів складаються з основи грецького або латинського числівника й закінчення *-ан* (пентан ... декан і т. д.).

2. За основу вибирають найдовший ланцюг атомів карбону і його нумерують арабськими цифрами, починаючи з того кінця, ближче до якого розташований радикал-замісник. У назві цифрою (локантом) указують місце радикала-замісника:



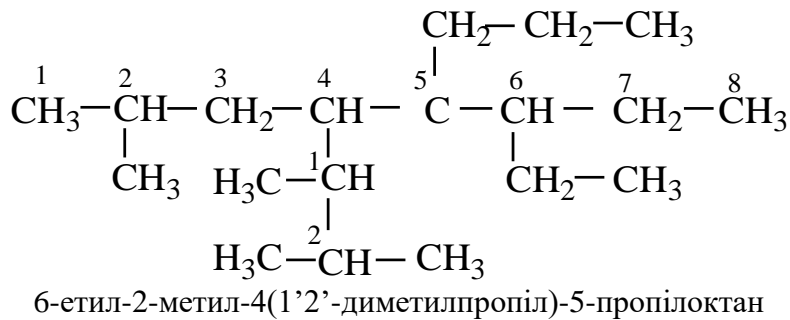
3. Якщо одна і та ж алкільна група зустрічається більше одного разу, то перед нею ставлять префікси-числівники ди-, три-, тетра- і позначають цифрами кожний такий алкіл:



4. Якщо в бокових розгалуженнях основного ланцюга є різні за природою алкіли, то їх перераховують із відповідними локантами за алфавітом (при цьому префікси-числівники не враховують):



5. Назви розгалужених алкільних груп (складних радикалів) будують за тим самим принципом, що й назви алканів, і дану назву беруть у дужки:



## 4.2 Методи одержання

### Одержання алканів у промисловості

**Добування алканів із нафти й газу.** Головним джерелом отримання алканів є природний газ і нафта. Природний газ складається, в основному, з метану з невеликими домішками етану, пропану, бутану. Природний газ надалі розділяють на фракції.

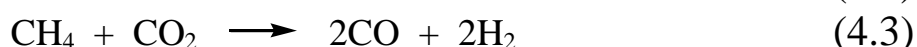
Хімічний склад нафти досить складний, але в багатьох випадках основу її складають алкани, за винятком нафти, де багато інших типів вуглеводнів (наприклад, ароматична, нафтенова).

Сиру нафту після очищення піддають переробці (розгонка, фракціонування) і з продуктів переробки отримують різні суміші алканів, аж до індивідуальних. Не втратило свого значення як джерело алканів і вугілля.

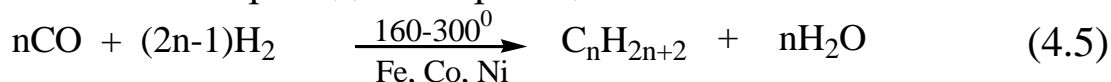
**Гідрування вугілля (метод Ф. Бергіуса, 1925).** Чорне або буре вугілля в автоклавах за 30 МПа (300 атм) у присутності каталізаторів (оксиди й сульфід Fe, Mo, W, Ni) у середовищі органічних розчинників (вуглеводнів) гідрують в алкани або циклоалкани, так зване синтетичне моторне паливо:



**Оксосинтез алканів (метод Фішера–Тропша).** Суміш CO і H<sub>2</sub> в різному співвідношенні називається синтез-газом. Його отримують з метану за однією з реакцій (4.2–4.4) за 800–900°C у присутності нікель (II) оксиду NiO, нанесеного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Одержання алканів проходить за реакцією:

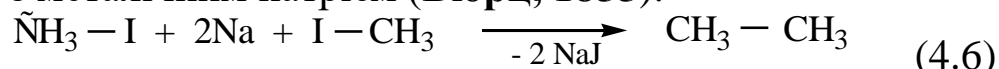


**Суха перегонка.** У відносно невеликих кількостях алкани одержують шляхом *сухої перегонки* (нагрівання без доступу повітря) вугілля, сланців, торфу.

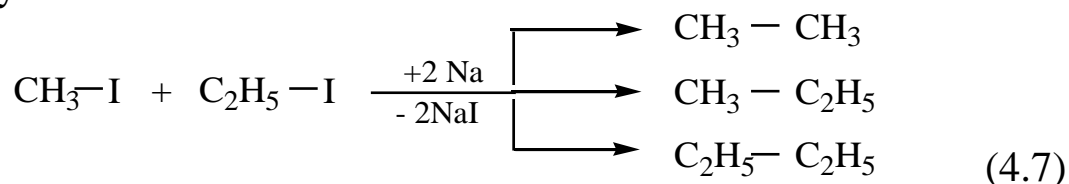
## Лабораторні методи одержання алканів

### 1. З галогенопохідних:

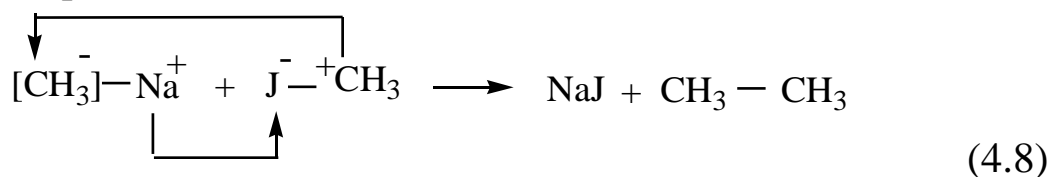
а) взаємодією з металічним натрієм (**Вюрц, 1855**):



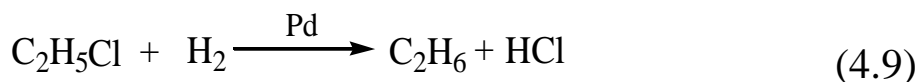
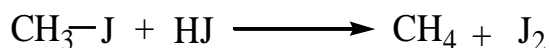
Якщо в реакції беруть участь два різних галогенопохідних, то утворюється суміш алканів:



Механізм цієї реакції такий: J

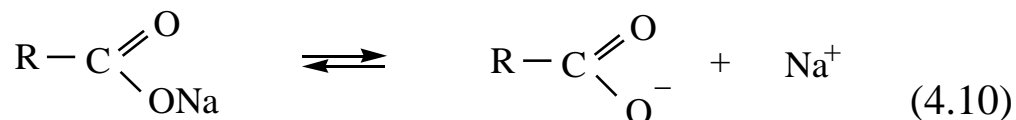


б) відновленням гідроген йодидом або каталітичним воднем:

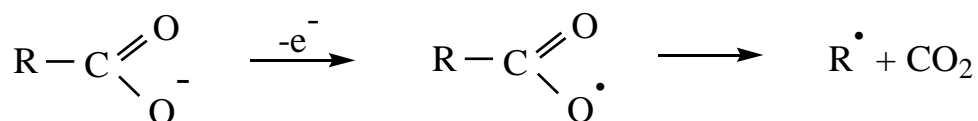


## 2. Із солей карбонових кислот:

а) електролізом солей (Кольбе, 1849 р.).



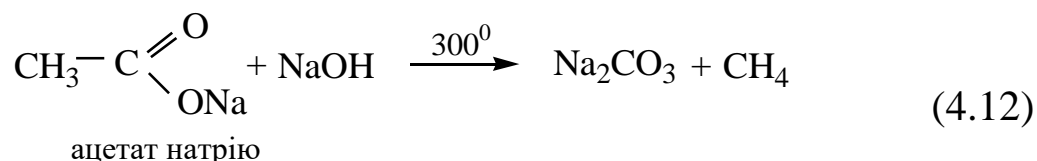
На аноді аніон карбонової кислоти віддає електрон (окиснюється), утворюючи вільний радикал, який піддається декарбоксілюванню (відщеплення  $\text{CO}_2$ ):



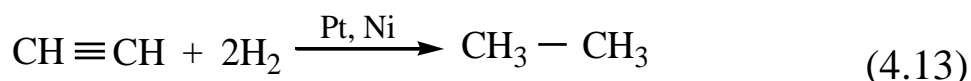
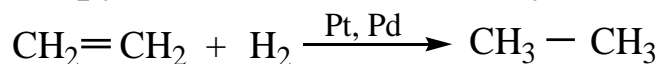
і далі рекомбінація радикалів до алканів:



б) сплавленням солей карбонових кислот з лугами:



## 3. Каталітичне гідрування ненасичених вуглеводнів до алканів:



### 4.3 Фізичні властивості

Перші чотири представники алканів  $\text{C}_1\text{-C}_4$  – гази,  $\text{C}_5\text{-C}_{15}$  – рідини, а починаючи із  $\text{C}_{16}$  – тверді речовини. Збільшення їх молекулярних мас призводить до збільшення температури кипіння і топлення, причому алкани з розгалуженим ланцюгом киплять за більш низької температури, ніж алкани нормальної будови. Це пояснюється меншою міжмолекулярною взаємодією між молекулами в рідкому стані. Крім того, температура топлення парних гомологів вища, ніж непарних.

Алкани набагато легші за воду, неполярні й важко поляризуються. Атоми карбону в алканах знаходяться в  $sp^3$ -гібридному стані та зв'язані між собою  $\sigma$ -зв'язками. Крім  $\sigma_{\text{C-C}}$ -зв'язків існують і

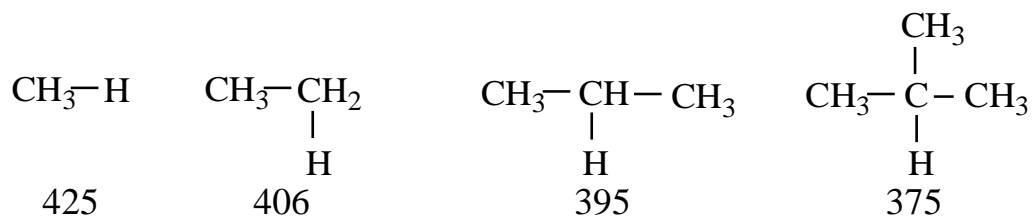


$\sigma_{C-H}$ -зв'язки, які утворюються за рахунок  $sp^3$ -гібридних орбіталей карбону й  $s$ -орбіталей гідрогену.

#### 4.4 Хімічні властивості

Алкани за своєю природою є насиченими сполуками й тому не вступають у реакції приєднання. Вони досить інертні та не взаємодіють за нормальних умов з кислотами, лугами, окисниками, активними металами. Тому однією з перших їх назв були “парафіни” (від лат. *parum* – мало, *affinis* – споріднений).

Величини енергії  $\sigma$ -зв'язку C-C складають 314–368 кДж/моль, а  $\sigma$ -зв'язки C-H 375–410 кДж/моль. Але частіше розриваються більш міцні C-H-зв'язки, тому що вони доступніші для атаки реагентом. Реакційна здатність C-H-зв'язку змінюється під час переходу від алканів лінійної будови до розгалужених. Наприклад, енергія дисоціації (кДж/моль) зв'язку  $\equiv C-H$  у процесі утворення вільних радикалів  $\equiv C\cdot + H\cdot$  змінюється так:



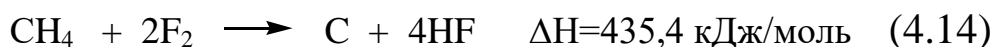
Отже, у вільнорадикальних процесах реакції протікають переважно біля третинного атома карбону, потім біля вторинного й, в останню чергу, біля первинного.

Для насичених вуглеводнів характерні два основні типи хімічних реакцій:

- реакції заміщення гідрогену (S);
- реакції розщеплення молекули (за зв'язками C-C або C-H).

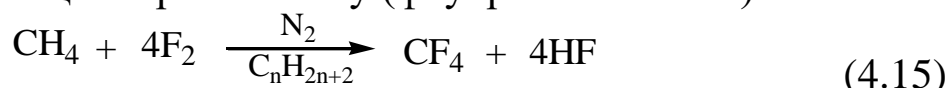
#### Основні реакції заміщення алканів

**Галогенування.** Алкани взаємодіють з усіма галогенами й швидкість реакції понижується в ряду:  $F > Cl > Br > I$ . Взаємодія з флуором протікає з вибухом, хлор реагує за температури 250–400°C або за освітлення УФ-світлом, бромовання проходить повільніше ніж хлорування, а з йодом алкани практично не взаємодіють:



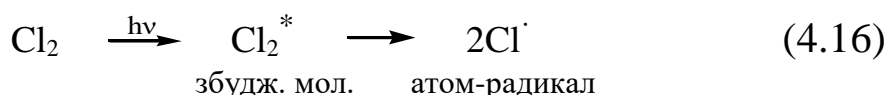
Для розриву зв'язків C-H необхідно 411 кДж/моль, F-F – 154 кДж/моль, а виділяється під час утворення зв'язків C-F 485 кДж/моль і H-F 565 кДж/моль. Тому реакція протікає з вибухом.

У промисловості, щоб уникнути вибуху, флуор розбавляють азотом або проводять реакцію в розчиннику (флуоровані алкани):

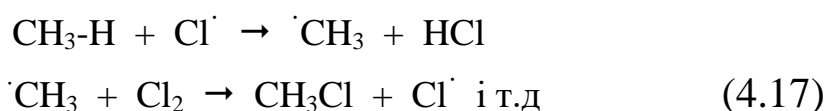


Хлорування алканів на світлі (УФ-опромінення) або в темряві за 250–400°C протікає за радикальним механізмом ( $S_R$ ) і складається з трьох стадій:

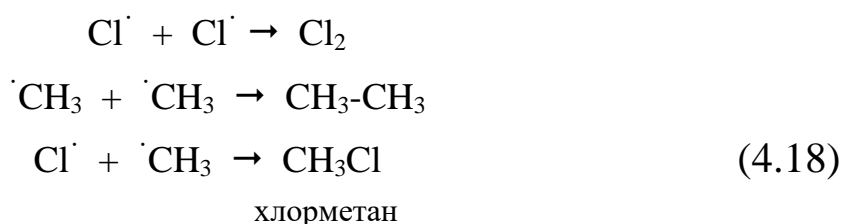
*а) ініціювання (зародження) ланцюга*



*б) ріст ланцюга*



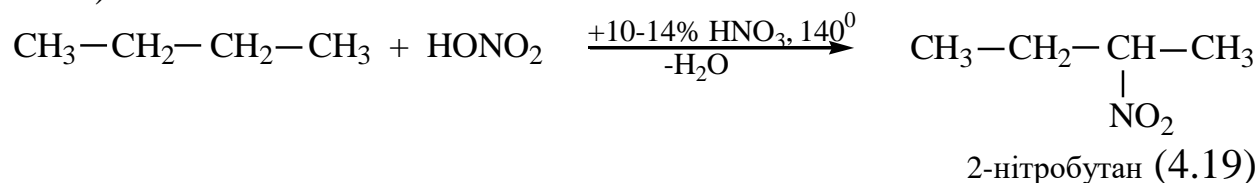
*в) обрив (рекомбінація) ланцюга*



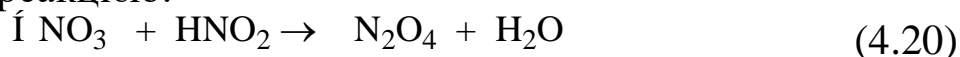
Такі реакції називаються радикально-ланцюговими. При цьому можуть утворюватися ди-, три- і тетрахлорметани та гексахлоретан.

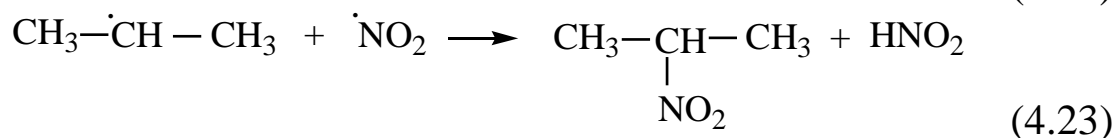
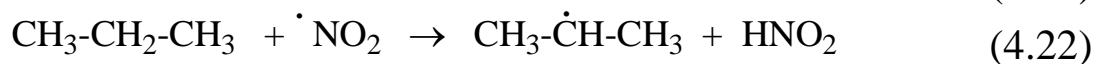
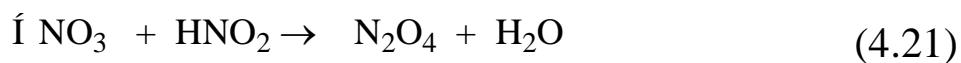
Аналогічно протікають реакції бромовання.

**Нітрування.** Під час нітрування в рідкій фазі концентрованою нітратною кислотою остання веде себе як окисник. Для нітрування застосовують розбавлену нітратну кислоту (**метод М. Коновалова, 1899**):

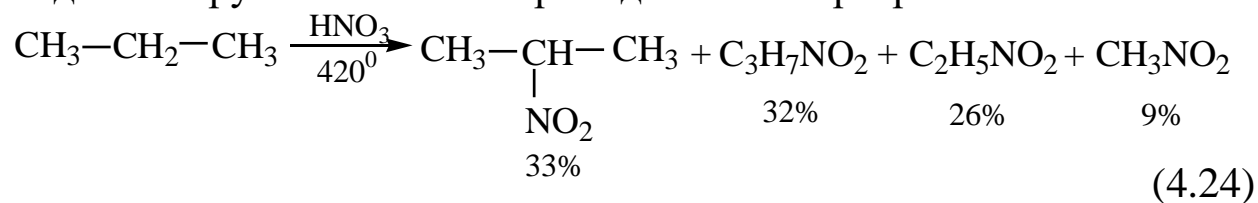


Швидкість рідкофазного нітрування невелика й вихід нітроалканів низький. У промисловості алкани нітрують парофазним методом (**Х. Гесс, 1930**) за температури 300–500°C й об'ємному співвідношенні алкан-нітратна кислота 2:1. Реакція нітрування протікає за механізмом  $S_R$ . Нітруючий агент  $\cdot\text{NO}_2$  (діоксид нітрогену) утворюється за реакцією:





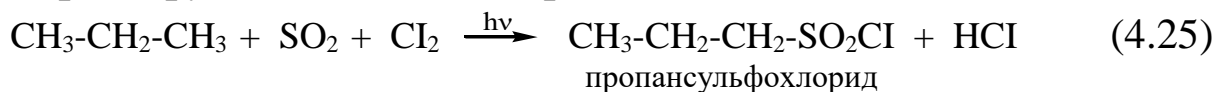
Під час нітрування алканів проходить також розрив зв'язків С-С:



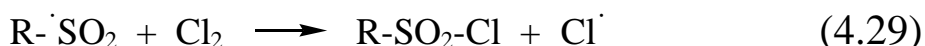
#### 4.4.1 Сульфохлорування і сульфоокиснення

Алкани за звичайних умов стійкі до дії сульфатної кислоти. Під час нагрівання сульфатна кислота виступає як окисник. Тому основним методом отримання сульфопохідних є сульфохлорування і сульфоокиснення.

**Сульфохлорування (К. Рід і Хорн, 1936):**



Реакція протікає за механізмом  $S_R$  на світлі або в присутності речовин, які утворюють вільні радикали:



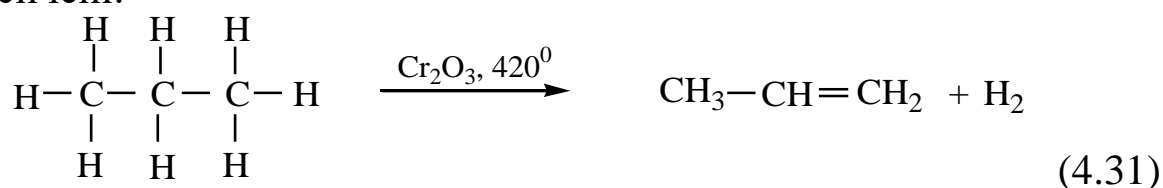
Алкансульфохлорид під час омилення лугами утворює солі сульфоокислот, які застосовуються як поверхнево-активні речовини (ПАР) у складі миючих засобів.

**Сульфоокиснення** застосовують для отримання алкансульфонованих кислот. Механізм реакції вільнорадикальний:



#### 4.4.2 Реакції розщеплення

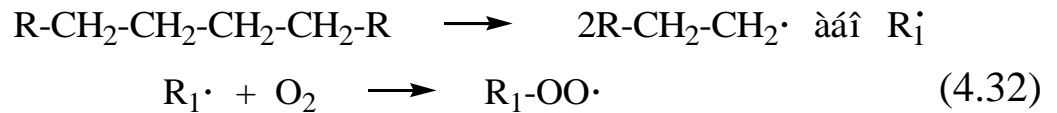
**Дегідрування алканів** (розщеплення зв'язку C-H і відщеплення гідрогену) дозволяє з насичених вуглеводнів отримати ненасичені:



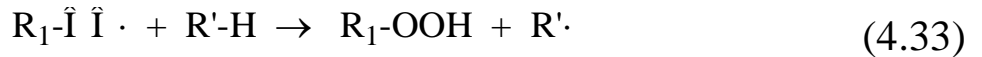
Розщеплення зв'язку C-C, як правило, протікає під час окиснення і крекінгу нафти.

#### Окиснення алканів

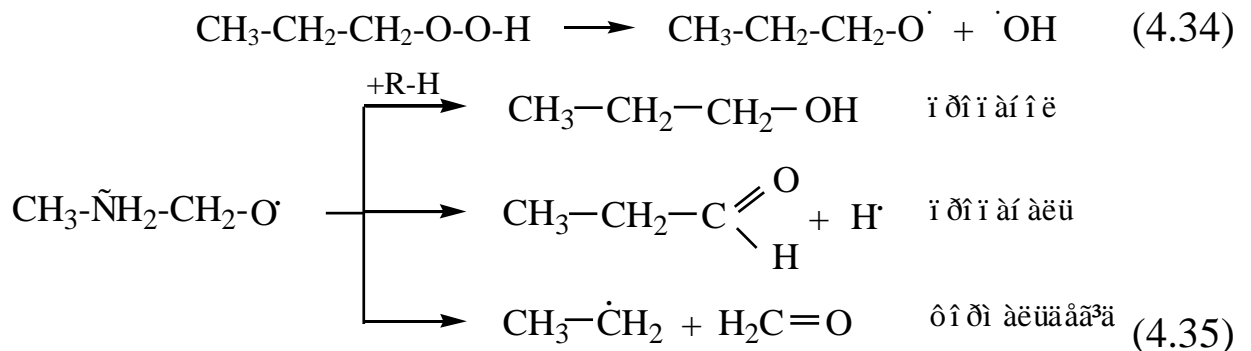
Як окисники алканів застосовують кисень повітря,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Механізм реакцій радикальний. При дії високих температур за рахунок відщеплення атомів гідрогену (C-H) або розриву зв'язку C-C утворюються алкільні вільні радикали ( $\text{R}_1\cdot$ ), які приєднують молекулу кисню з утворенням пероксидного радикалу:



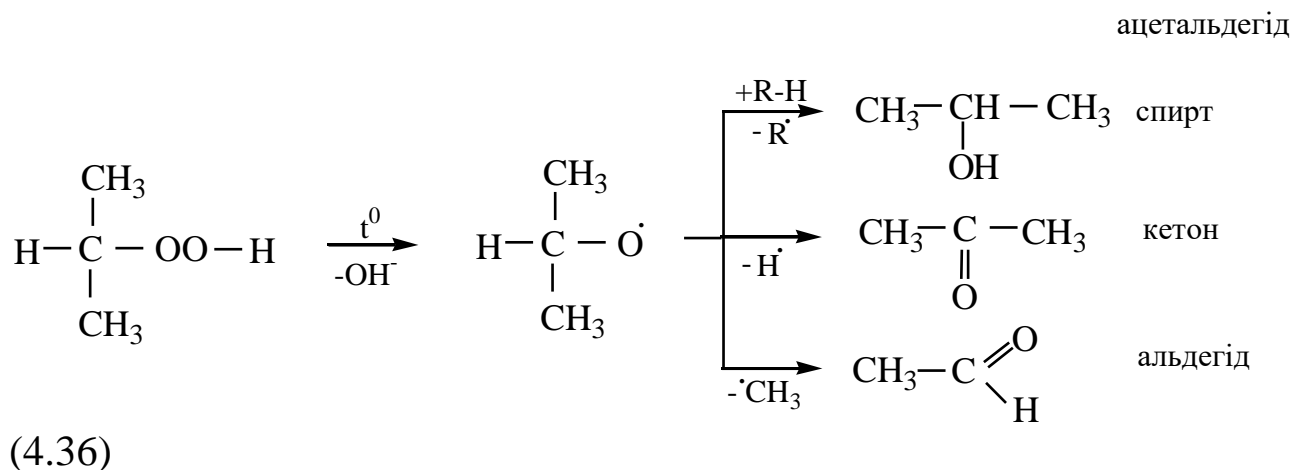
Пероксидний радикал  $R_1-OO\cdot$  відриває атом гідрогену від алкану й перетворюється в гідропероксид. Активні пероксидні радикали відривають атом гідрогену, у першу чергу, третинного атома карбону, потім вторинного й, нарешті, первинного:



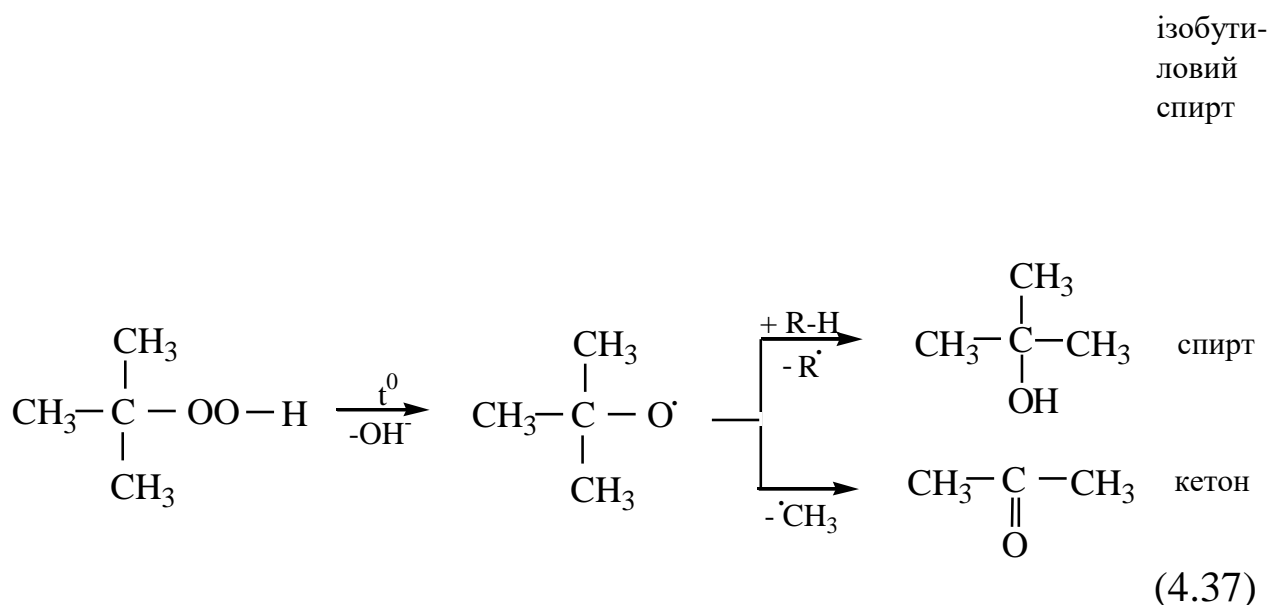
Тому гідропероксиди бувають третинні, вторинні й первинні. В умовах реакції окиснення (високі температури й тиск) гідропероксиди розкладаються на оксигеновмісні продукти залежно від природи алкану. Наприклад, первинний гідропероксид пропілу розкладається за трьома паралельними реакціями з утворенням спиртів, альдегідів й алканів:



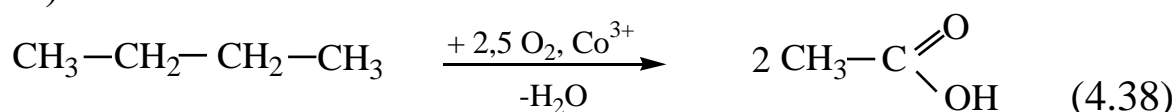
Вторинний ізопропілгідропероксид утворює під час окиснення спирти, альдегіди й кетони:



Третинний бутилгідропероксид під час окиснення утворює спирти й кетони:



Під час окиснення суміші вищих алканів отримують, головним чином, карбонові кислоти і спирти з числом атомів карбону  $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{20}$ . Освоєний промисловий процес окиснення бутану в оцтову кислоту (США):

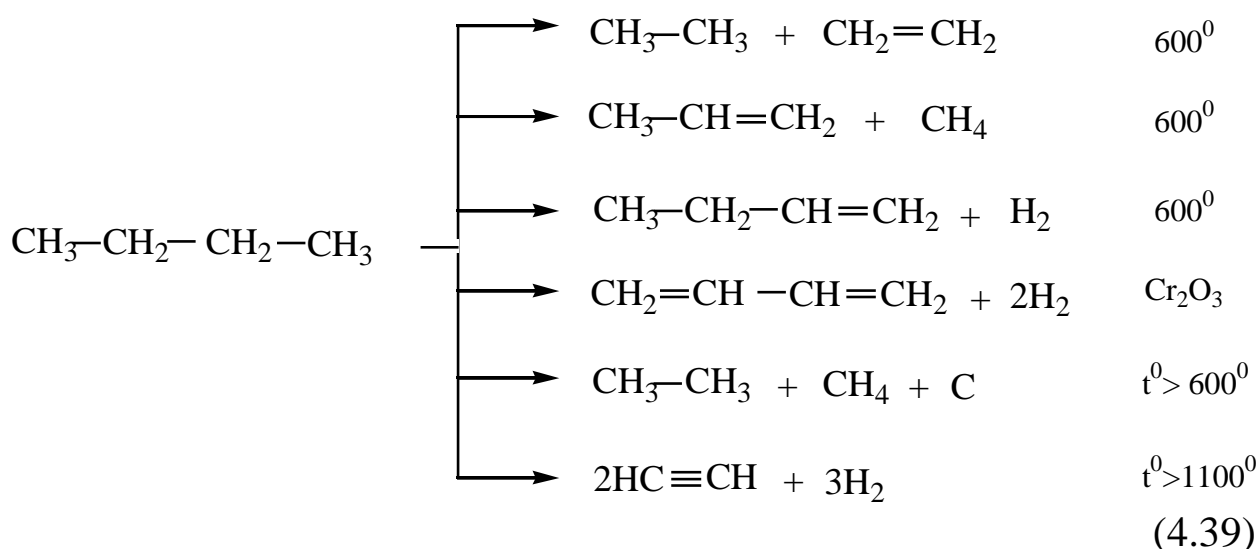


### Крекінг і піроліз алканів

*Крекінгом* називається термічне перетворення алканів за температур  $470\text{--}540^\circ\text{C}$ . Перетворення алканів за вищих температур ( $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) називається *піролізом*. *Крекінг* поділяється на *термічний*, *каталітичний* та *гідрокрекінг* або *риформінг*.

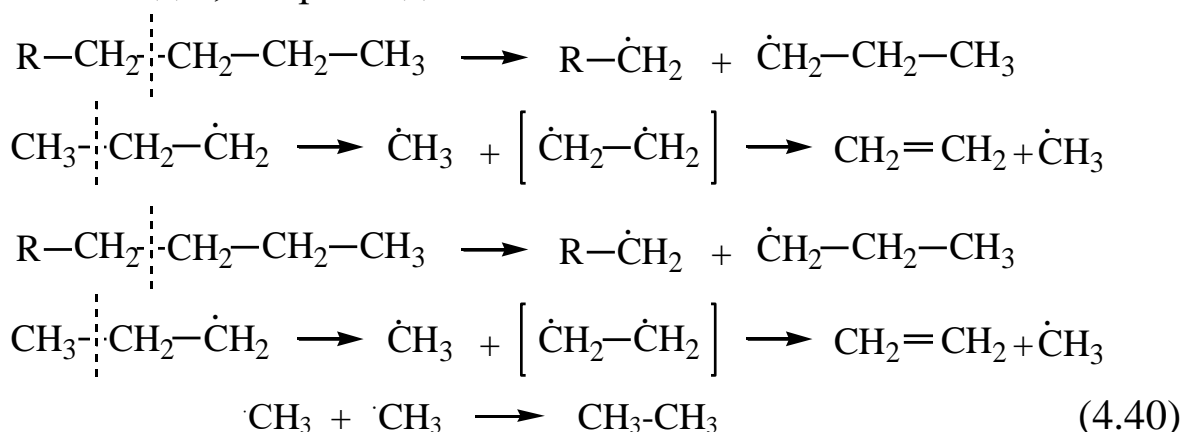
Основними процесами під час крекінгу є гомолітичний розрив гідрокарбонowego ланцюга по зв'язку  $\text{C--C}$  з одночасним дегідруванням, ізомеризацією і циклізацією. У результаті крекінгу утворюються, як правило, ненасичені вуглеводні. Будова кінцевих продуктів крекінгу визначається природою вихідного алкану й умовами проведення процесу (температура, тиск, час, каталізатор).

Наприклад, з бутану утворюються такі продукти:

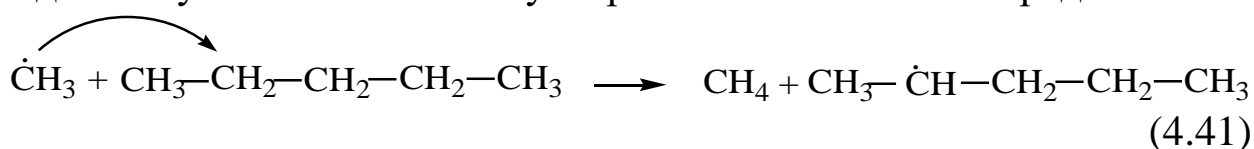


Існують такі тенденції розриву зв'язку С-С: з підвищенням температури спостерігається зміщення місця розриву до краю молекули; з підвищенням тиску ланцюг розривається ближче до середини.

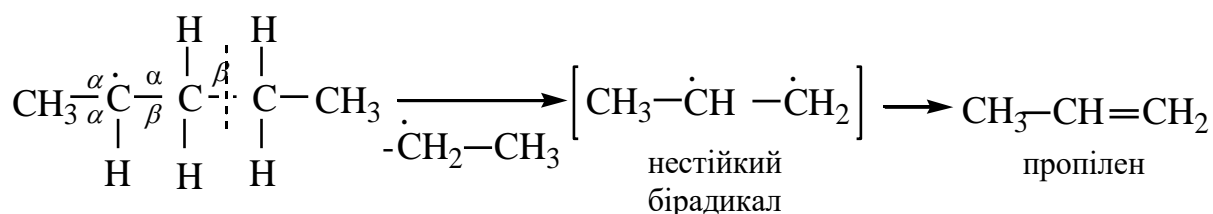
**Термічний крекінг** є вільнорадикальним процесом. За високої температури алкани розкладаються на більш прості метильні й етильні похідні, наприклад:



Активні метильні радикали можуть відривати атом гідрогену від молекул інших алканів з утворенням нових вільних радикалів:

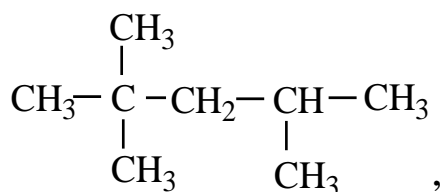


Для таких вільних радикалів характерні реакції  $\beta$ -розпаду і диспропорціювання:







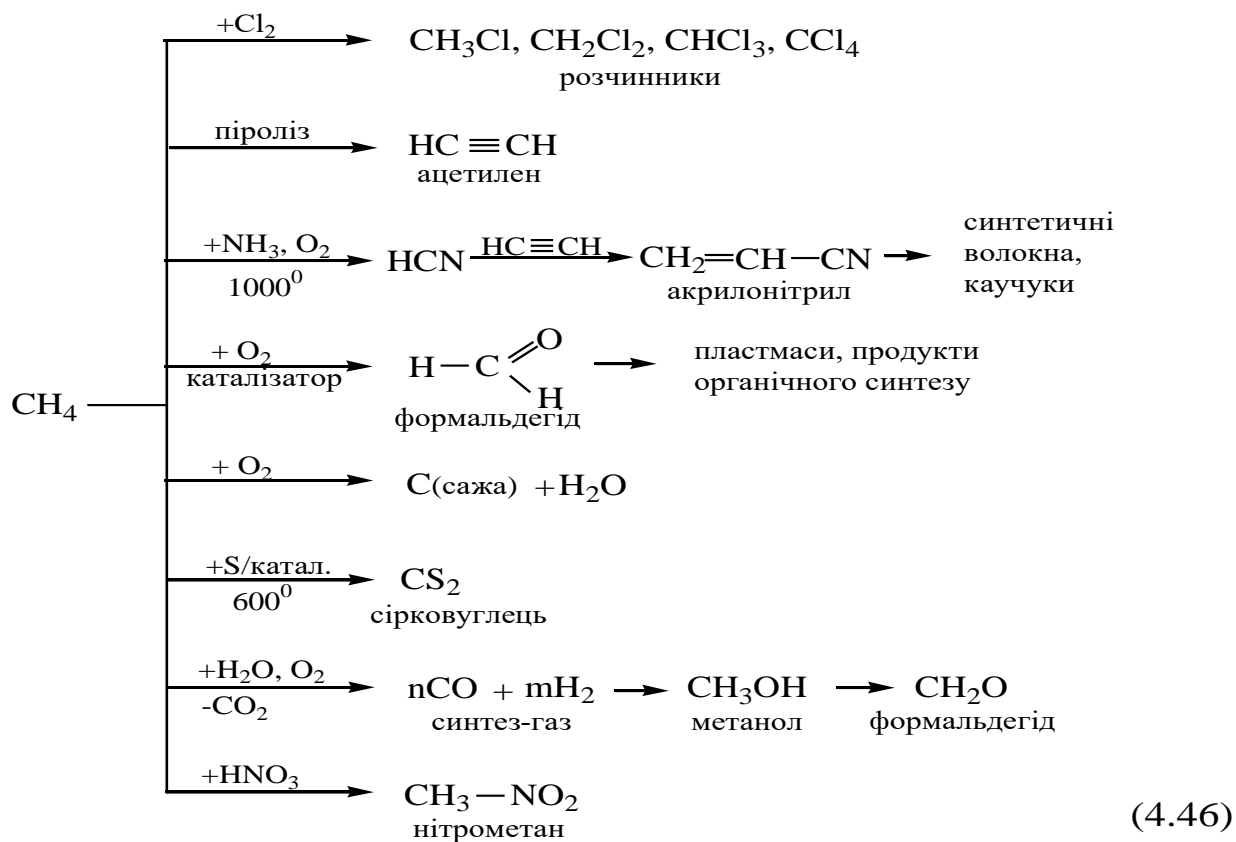


стійкість якого до детонації прийнята за 100 (октанове число дорівнює 100).

Марки бензину для заправки автомашин мають цифрову нумерацію, наприклад, бензин марки А-72. Це означає, що бензин веде себе як суміш, яка складається із 72 % ізооктану і 28 % *n*-гептану, стійкість останнього до детонації прийнята за 0 (нуль).

Природний газ (метан) широко використовують як паливо з великою теплотворністю, але при цьому він є важливою хімічною сировиною. Його основні перетворення зображені на схемі, яка показує основні методи практичного використання метану в промисловості органічного синтезу, де він є одним з найдешевших сировинних продуктів.

#### 4.5. Схема практичного використання метану



## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1992. – 216 с.
4. Курта С.А. Хімія та технологія високомолекулярних речовин : навчально-методичний посібник / Курта С.А., Курганський В.С. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2006. – 132 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008 р.).
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25395 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2009 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 295 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 978-966-8969-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 119 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 193 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2019 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№95904 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№95470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського