

Cz. XVIII Węglowodory alifatyczne i cykloalifatyczne

1. Właściwości fizyczne alkanów, alkenów i alkinów i ich zastosowanie - patrz podręcznik.

2. Otrzymywanie alkanów i ich właściwości chemiczne (C_nH_{2n+2})

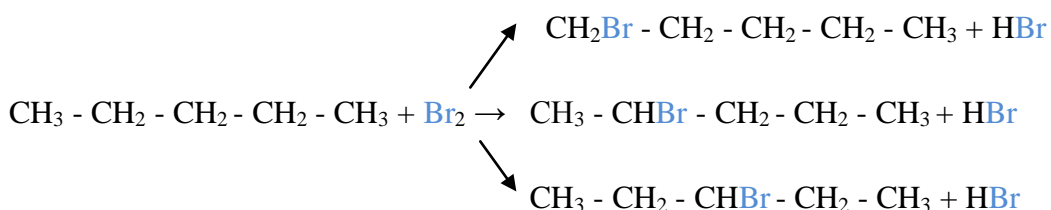
A. Metody otrzymywania

- a) Hydroliza węglików - otrzymuje się metan na potrzeby laboratoryjne
$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$
$$AlCH_3 + 12HCl \rightarrow 3CH_4 + 4AlCl_3;$$
- b) Termiczny rozkład octanu sodu w obecności CaO
$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$
- c) z gazu syntetyzowego w obecności katalizatora (Co, Ni) i podwyższonej temp.
$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$
- d) metoda Wurtza z halogenoalkanów
$$CH_3 - Cl + 2Na + Cl-CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_3 + 2NaCl$$
Jeżeli w mieszaninie reakcyjnej będą użyte chlorometan i chloroetan to powstaną trzy różne produkty: etan, propan, butan:
 - $CH_3 - Cl + 2Na + Cl-CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_3 + 2NaCl$
 - $CH_3 - CH_2 - Cl + 2Na + Cl-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2 - CH_3 + 2NaCl$
 - $CH_3 - Cl + 2Na + Cl-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3 -CH_2- CH_3 + 2NaCl$
- e) Uwodorowanie (hydrogenacja) alkenów i alkinów w obecności katalizatora (Pt) (addycja) przyłączenie wodoru
$$CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3$$
$$CH \equiv C - CH_2 - CH_3 + 2H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

B. Właściwości chemiczne alkanów

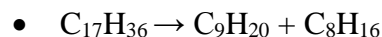
- a) Alkany nie odbarwiają wodnego roztworu manganianu(VII) potasu $KMnO_4$,
- b) **Spalanie alkanów** - w zależności od dostępu tlenu wyróżnia się spalanie całkowite, półspalanie, spalanie niecałkowite, spalanie katalityczne (identycznym reakcjom spalania ulegają alkeny i alkiny)
 - Spalanie całkowite: $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$,
 - Półspalanie: $2C_3H_8 + 7O_2 \rightarrow 6CO + 8H_2O$,
 - Spalanie niecałkowite: $C_3H_8 + 2O_2 \rightarrow 3C + 4H_2O$,
 - Spalanie katalityczne: $2C_3H_8 + 3O_2 \rightarrow 6CO + 8H_2$
- c) **Odwodowanie (dehydrogenacja) degradacja** - reakcja eliminacji wodoru w podwyższonej temp i katalizatora Cr_2O_3 ($T = ok. 1000^\circ C$), produktami mogą być węglowodory nienasycone: alkeny lub alkiny
 - $CH_3 - CH_3 \rightarrow CH \equiv CH + 2H_2, (T)$
 - $CH_3 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH = CH_2 + H_2O$ (w obecności Cr_2O_3 i T)
- d) **Reakcje substytucji** (podstawiania) **substytucja rodnikowa** - alkany ulegają reakcji substytucji halogenem (chlorem, bromem, jodem) pod wpływem światła ultrafioletowego (wysokoenergetycznego) lub w warunkach podwyższonej temperatury. Natomiast reakcja substytucji z fluorem jest reakcją samorzutną przebiegającą wybuchowo.

- reakcje przebiegają współbieżnie wg **reguły Zajcewa** wg mechanizmu rodnikowego, reguła Zajcewa wynika z energii wiązań sigma między atomem H a atomem C w cząsteczce alkanu. Im wyższa rzędowość atomu węgla tym energia tego wiązania mniejsza a tym samym substytucja zachodzi łatwiej i odwrotnie, czyli rzędowość at C decyduje o kolejności podstawienia at H atomem halogenu w cząsteczce alkanu.
- reakcja przebiega wieloetapowo aż do wyczerpania się rodników, w końcowej fazie reagują ze sobą te rodniki, które są w nadmiarze.
- I etap: **rozpad hemolityczny** wiązania np. w cząsteczce Cl_2 pod wpływem uv na rodniki: $\text{Cl} - \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^* + \text{Cl}^*$ [**rodnik** to atom (lub grupa atomów) mający przynajmniej 1 niesparowany elektron, rodniki charakteryzują się dużą reaktywnością chemiczną],
- II etap: $\text{CH}_4 + \text{Cl}^* \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{HCl}$
- III etap: $\text{CH}_3^* + \text{Cl} - \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^*$
- IV etap: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^* \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}^* + \text{HCl}$
- V etap: $\text{CH}_2\text{Cl}^* + \text{Cl} - \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}^*$
- jeżeli w mieszaninie reakcyjnej będą rodniki to reakcja będzie przebiegała wg powyższego schematu aż do wyczerpania się rodników (rekombinacja - reakcja prowadząca do sparowania elektronów i utworzenia nowych związków, np. jeżeli w nadmiarze będzie nadmiar Cl^* produktem będzie Cl_2 , jeżeli nadmiar CH_3^* to powstanie $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$.
- jeżeli bromowaniu podda się np. propan to produktami po I etapie może być mieszanina 3 izomerów bromopentanu:



- zgodnie z regułą Zajcewa w równych ilościach powstanie 2-bromopentan i 3-bromopentan, najmniej powstanie 1-bromopentanu, ponieważ w pierwszej kolejności w reakcji substytucji podstawiany jest at H na węglu 3° , potem na 2° a na końcu 1° .

e) **kraking**: w temp 500°C następuje rozerwanie wiązań C-C i C-H, powstaje mieszanina alkanów i alkenów.

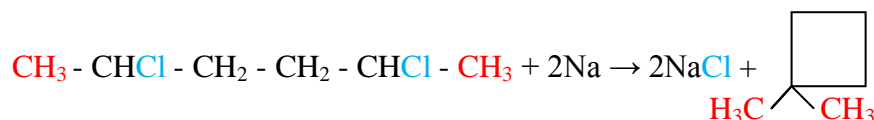
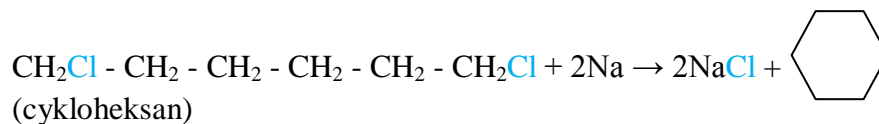
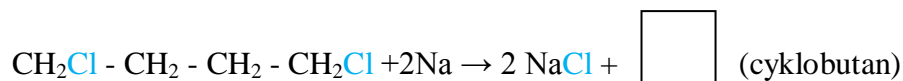


f) **Reforming** - proces prowadzący do cyklizacji alkanów z oderwaniem wodoru lub rozgałęzienie łańcuchów prostych w łańcuchy rozgałęzione alkanów. Procesy krakingu i reformingu mają zastosowanie w przemyśle petrochemicznym do produkcji benzyn syntetycznych.

3. Cykloalkany C_nH_{2n} gdzie $n \geq 3$

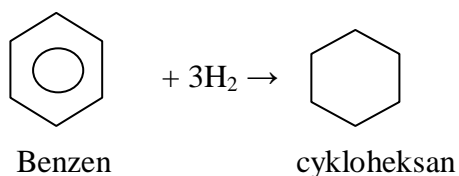
A. Otrzymywanie cykloalkanów

- Metoda Wurtza z halogenoalkanów w cząsteczkach których podstawniki halogenowe nie znajdują się na sąsiadujących atomach węgla



(1,1-dimetylocyklobutan).

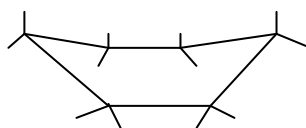
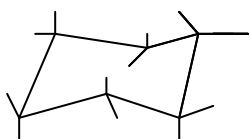
- b) Hydrogenacja (uwodornienie - addycja wodoru) benzenu w obecności katalizatora (Ni) i temp. 200°C.



- B. **Konformacja i konformery cykloalkanów** związane z hybrydyzacją sp^3 atomów węgla - rozmieszczenie przestrzenne atomów w drobinie, które może ulegać zmianie w wyniku obrotu wokół wiązania pojedynczego np. C-C, w przypadku uzyskania kąta między wiązaniami w cząsteczce zbliżonego do $109^\circ 28'$, aby naprężenia między wiązaniami były minimalne. Konformery to izomeria konformacyjna.

Przykład konformerów dla cykloheksanu:

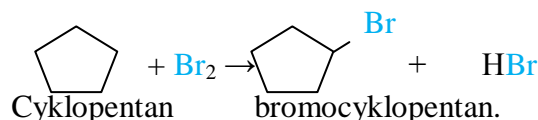
- a) Konformer krzesłkowy b) konformer łódeczkowy



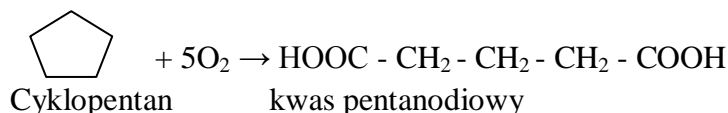
C. Aktywność chemiczna cykloalkanów

- W cząsteczkach cyklopropanu i cyklobutanu naprężenia między wiązaniami są bardzo duże, stąd ich duża aktywność chemiczna, w cząsteczkach cykloalkanów o 5 i więcej at C w cząsteczce kąty między wiązaniami są bardziej zbliżone do 109° stąd ich aktywność chemiczna jest znacznie mniejsza
- W obecności katalizatora ulegają reakcji addycji przyłączenia dając odpowiednie alkany lub halogenoalkany.
 - $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$ (katalizator) - 1,3-dibromopropan,
 - $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (katalizator Ni) - propan,

- w obecności uv ulegają reakcji substytucji tak jak alkany



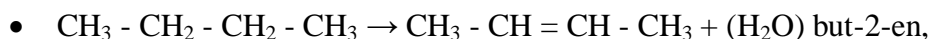
- Cykloalkany łatwo ulegają katalitycznemu utlenieniu, produktem są kwasy di karboksylowe:



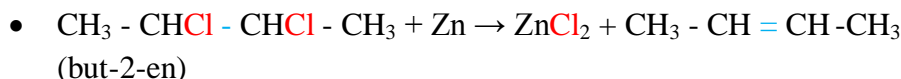
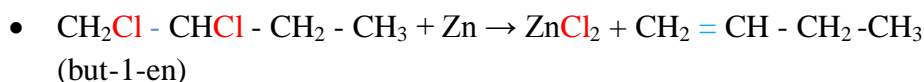
4. Alkeny

A. Alkeny - C_nH_{2n} - otrzymywanie

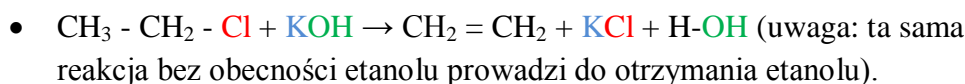
- a) Odwodorowanie (dehydrogenacja) alkanów w obecności Cr_2O_3 i $T=700^\circ\text{C}$ - reakcja eliminacji, reakcja ta polega na eliminacji pary atomów np. wodoru lub innych podstawników z cząsteczki zw. organicznego i utworzenie w ich miejscu wiązania pi.



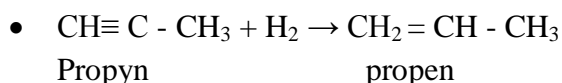
- b) Reakcja eliminacji halogenów z dihalogenoalkanów posiadających te podstawniki na sąsiadujących atomach węgla, w innych przypadkach dochodzi do cyklizacji i powstania cykloalkanów



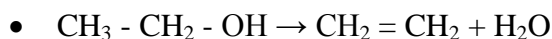
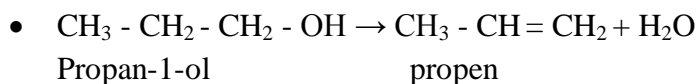
- c) Reakcja eliminacji halogenowodoru z halogenoalkanu w reakcji z silną zasadą w obecności stężonego etanolu



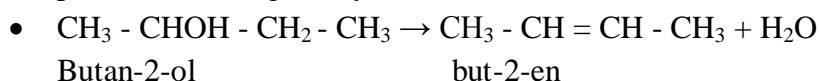
- d) Hydrogenacja (uwodornienie - addycja wodoru) w obecności katalizatora Pt alkinów



- e) Reakcja eliminacji wody z cząsteczki alkoholu w podwyższonej temp i w obecności Al_2O_3 (dehydratacja - odwodnienie)



Uwaga: Reakcje eliminacji przebiegają zgodnie z regułą Zajcewa - eliminacja wodoru następuje na węglu o wyższej rzędowości, tj na węglu uboższym w wodór (dotyczy węgla asymetrycznego) - CHY - (gdzie Y to podstawnik halogenowy -Cl, Br, lub -OH)



f) Depolimeryzacja w podwyższonej temp. polietenu (polietylenu)

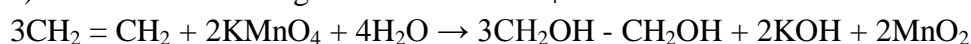
- $-(CH_2 - CH_2)_n - \rightarrow n CH_2 = CH_2$ (etylen - eten)

B. Właściwości chemiczne alkenów

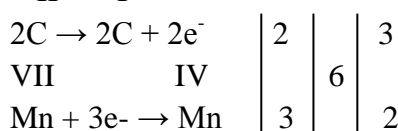
Reakcja addycji - addycja elektrofilowa

- występowanie wiązania pi wpływa na znacznie większą aktywność chemiczną alkenów i alkinów niż alkanów. Wiązanie pi jest „bogate w elektrony” i jest atakowane przez substraty elektrofilowe - poszukujących elektronów,
- reakcja polega na przyłączeniu podstawników do atomów C połączonych wiązaniem wielokrotnym z zerwaniem wiązania (wiązań) pi,
- w reakcja addycji mogą brać cząsteczki halogenów (dość trudno z jodem), halogenowodorów (HF, HCl, HBr) - reakcje samorzutne, wody, wodoru lub kwasu - reakcje wymuszone (temp., lub katalizator),

a) odbarwianie wodnego roztworu $KMnO_4$



-II -I



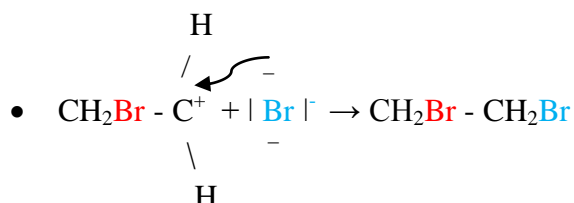
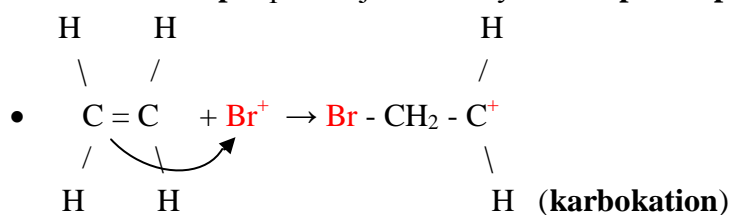
- wytrąca się jasnobrązowy osad MnO_2

b) Odbarwianie wody bromowej - addycja bromu - addycja elektrofilowa

fluorowców do alkenów i alkinów przebiega wg mechanizmu

heterolitycznego, wiązanie w cząsteczce chloru, bromu pod wpływem wiązana pi ulega polaryzacji:

- $Br - Br \rightarrow Br \leftrightarrow Br \rightarrow (Br^+ + Br^-)$ (rozpad heterolityczny, w rzeczywistości nie dochodzi do rozpadu na jony, lecz atomy w cząsteczce obdarzone są cząstkowym ładunkiem, jeden dodatnim a drugi ujemnym)
- Atom fluorowca z cząstkowym ładunkiem dodatnim oddziałuje z elektronami pi i powstaje nietrwały układ - **pi kompleks**



- Buta-1,3-dien jest bezbarwnym gazem o ostrym zapachu, synteza polimerów, syntetycznego kauczuku,

- Izopren (2-metylobuta-1,3-dien) bezbarwna ciecz o ostrym zapachu, występuje w naturalnym kauczuku, stosowane w syntezie kauczuku,
- alkadieny ulegają identycznemu reakcją jak alkeny (addycji, polimeryzacji).

6. Alkiny - C_nH_{2n-2}

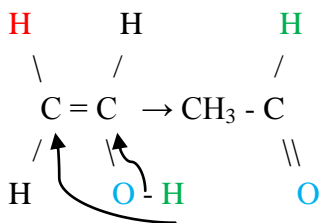
A. Otrzymywanie

- Dehydrogenacja (odwodórwanie, eliminacja wodoru) w obecności tlenu w podwyższonej temp. $1500^{\circ}C$
 - $2CH_4 \rightarrow CH \equiv CH$
- Hydroлиза węgla wapnia (etyń - acetylen jest gazem bezwonny, w tej reakcji zapach pochodzi do produktów ubocznych PH_3 , H_2S , NH_3)

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$
- Reakcja eliminacji podstawników halogenowych w dihalogenoalkanach w cząsteczkach których podstawniki znajdują się na tym samym lub sąsiadujących atomach węgla z silną zasadą
 - $CH_3 - CH_2 - CHCl_2 + 2KOH \rightarrow CH_3 - C \equiv CH + 2KCl + 2H_2O$
 - $CH_3 - CHCl - CH_2Cl + 2KOH \rightarrow CH_3 - C \equiv CH + 2KCl + 2H_2O$

B. Właściwości chemiczne - podobnie jak alkeny dają typowe reakcje addycji elektrofilowej heterolitycznej, w przypadku addycji wody jest to reakcja wymuszona katalizatorem ($HgSO_4 + H_2SO_4$)

- Odbarwianie wodnego roztworu $KMnO_4$ (proponowane są dwa różne zapisy tej reakcji)
 - $CH \equiv CH + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2HCOOH + 2MnO_2 + 2KOH$
 - $3CH \equiv CH + 10KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 6CO_2 + 10MnO_2 + 10KOH$
- Hydrogenacja (addycja wodoru) reakcja wymuszona kat. Pt, Pd, Ni,
- Addycja halogenów - samorzutna, * patrz alkeny,
- Addycja halogenowodoru - samorzutna, * patrz alkeny
- Addycja wody [metoda Kuczerowa otrzymywania aldehydu octowego (etanolu) z etynu - acetylenu] w obecności Hg^{2+} , H_2SO_4
 - $CH \equiv CH + H - OH \rightarrow CH_2 = CH - OH$ (produkt pośredni enol)
 - W wyniku tautomerii (proces samorzutny) powstaje aldehyd



- jeżeli wiązanie podwójne występuje nie na skrajnym atomie węgla w cząsteczce alkinu, to produktami tej reakcji są odpowiednie ketony.

7. **Polimery** - związki wielkocząsteczkowe, których cząsteczki składają się z bardzo wielu powtarzających się jednostek (grup atomów) - merów (monomer)

- a) Polietylen : $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$, produkt polimeryzacji etenu (etylenu), substancja stała, bezbarwna, termoplastyczna, palna, rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, dość oporna chemicznie, produkcja foli, rur kwasoodpornych, koszulek kabli elektrycznych, zabawki, artykuły gospodarstwa domowego, butelki i opakowania plastikowe,
- b) Polichlorek winylu (PCV, PCW) - produkt polimeryzacji chlorku winylu - chloroetanu $n (\text{CH}_2 = \text{CHCl}) \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CHCl} -)_n$, polimer termoplastyczny, niepalny biały proszek, bierny chemicznie (nie reaguje z alkoholami, rozpuszczalnikami organicznymi, rozcieńczonymi kwasami i zasadami). W zależności od dodanych plastyfikatorów rozróżnia się PCW twarde i miękkie, stosowany do produkcji wykładzin podłogowych, opakowań, elementów samochodowych, stolarki okiennej i drzwiowej, okładzin ściennych, elementów izolacyjnych urządzeń elektrycznych, w budownictwie - rury wodociągowe, kanalizacyjne, rynny, węże ogrodowe, ubrania ochronne, sprzęt medyczny,
- c) Polistyren (PS) - produkt polimeryzacji fenyloetenu (styrenu) - ciało stałe, do produkcji pojemników, elementów plastikowych samochodów, zagazowany pentanem stanowi styropian - materiał izolacyjny w budownictwie.

