



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

## КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з курсу "Органічна хімія"

для студентів спеціальності 7.070801

усіх форм навчання

**ЧАСТИНА I**

**"ВУГЛЕВОДНИ"**

Затверджено  
на засіданні кафедри  
як конспект лекцій  
з курсу "Органічна хімія".  
Протокол № 2  
від 06.09.2005 р.

Сумський державний  
університет  
БІБЛІОТЕКА

Суми  
Вид-во СумДУ  
2006

M 1147

Конспект лекцій з курсу "Органічна хімія" / Укладач  
Л.І.Марченко. – Суми: Вид-во СумДУ, 2006. –Ч. 1. – 55 с.

Кафедра загальної хімії

*Вуглеводнями* називаються органічні сполуки, молекулі яких складаються з атомів лише двох елементів – карбону і гідрогену.

Вуглеводні є основою всіх класів органічних сполук, фундаментом для будування інших органічних речовин, тому органічну хімію навіть визначають іноді як науку про вуглеводні та їх похідні (Шорлемер, 1887р.).

Залежно від структури вуглецевого скелета вуглеводні поділяються на *аліфатичні*, що мають відкритий ланцюг, і *циклічні*, у яких ланцюг замкнутий.

Залежно від типу зв'язків між атомами карбону розглядають *насичені, або граничні*, вуглеводні, в яких атоми карбону сполучені між собою тільки за рахунок простих одинарних  $\sigma$ -зв'язків, та *ненасичені* вуглеводні, що містять кратні (подвійні чи потрійні) зв'язки.

Кожний тип вуглеводнів утворює власний гомологічний ряд сполук, які об'єднуються подібними ознаками будови та властивостей і мають загальну формулу, що відображає їх склад.

**Аліфатичні** вуглеводні утворюють такі гомологічні ряди:

-*алкани* ( $C_nH_{2n+2}$ ) – насичені вуглеводні з одинарними  $\sigma$ -зв'язками C-C у ланцюгу;

-*алкени* ( $C_nH_{2n}$ ) – ненасичені вуглеводні з одним подвійним зв'язком C=C у ланцюгу;

-*алкіни* ( $C_nH_{2n-2}$ ) – ненасичені вуглеводні з одним потрійним зв'язком C≡C у ланцюгу;

-*алкадієни* ( $C_nH_{2n-2}$ ) – ненасичені вуглеводні з двома подвійними зв'язками C=C у ланцюгу.

**Карбоциклічні** вуглеводні можуть бути такими:

-*аліциклічні*, що поділяються на гомологічні ряди, з яких найчастіше трапляються циклоалкани ( $C_nH_{2n}$  – насичені вуглеводні із замкнутим ланцюгом) і

Конспект лекцій з курсу "Органічна хімія" / Укладач  
Л.І.Марченко. – Суми: Вид-во СумДУ, 2006. –Ч. 1. – 55 с.

Кафедра загальної хімії

**Вуглеводнями** називаються органічні сполуки, молекулі яких складаються з атомів лише двох елементів – карбону і гідрогену.

Вуглеводні є основою всіх класів органічних сполук, фундаментом для будування інших органічних речовин, тому органічну хімію навіть визначають іноді як науку про вуглеводні та їх похідні (Шорлемер, 1887р.).

Залежно від структури вуглецевого скелета вуглеводні поділяються на **аліфатичні**, що мають відкритий ланцюг, і **циклічні**, у яких ланцюг замкнутий.

Залежно від типу зв'язків між атомами карбону розглядають **насичені, або граничні**, вуглеводні, в яких атоми карбону сполучені між собою тільки за рахунок простих одинарних  $\sigma$ -зв'язків, та **ненасичені** вуглеводні, що містять кратні (подвійні чи потрійні) зв'язки.

Кожний тип вуглеводнів утворює власний гомологічний ряд сполук, які об'єднуються подібними ознаками будови та властивостей і мають загальну формулу, що відображає їх склад.

**Аліфатичні** вуглеводні утворюють такі гомологічні ряди:

-**алкани** ( $C_nH_{2n+2}$ ) – насичені вуглеводні з одинарними  $\sigma$ -зв'язками C-C у ланцюгу;

-**алкени** ( $C_nH_{2n}$ ) – ненасичені вуглеводні з одним подвійним зв'язком C=C у ланцюгу;

-**алкіни** ( $C_nH_{2n-2}$ ) – ненасичені вуглеводні з одним потрійним зв'язком C≡C у ланцюгу;

-**алкадієни** ( $C_nH_{2n-2}$ ) – ненасичені вуглеводні з двома подвійними зв'язками C=C у ланцюгу.

**Карбоциклічні** вуглеводні можуть бути такими:

-**аліциклічні**, що поділяються на гомологічні ряди, з яких найчастіше трапляються циклоалкани ( $C_nH_{2n}$  – насичені вуглеводні із замкнутим ланцюгом) і

циклоалкени ( $C_nH_{2n-2}$  – ненасичені вуглеводні замкнутої структури з одним подвійним зв'язком  $C=C$  у ланцюгу).

-ароматичні (арени), основою структури яких є бензенове кільце  $C_6H_6$ .

## І НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

### І.1 АЛКАНИ

*Алканами називаються насичені (граничні) вуглеводні з відкритим (нормальним чи розгалуженим) вуглецевим ланцюгом, які утворюють гомологічний ряд загального складу  $C_nH_{2n+2}$ .*

Інша назва алканів – парафіни (від *para affinis* – ті, що не мають спорідненості, тобто малоактивні).

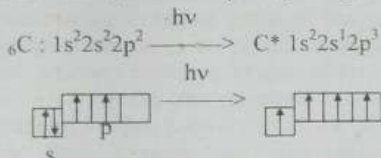
#### І.1.1 НОМЕНКЛАТУРА

Згідно із замісничовою номенклатурою IUPAC для перших чотирьох членів гомологічного ряду алканів затверджені їх тривіальні назви: метан  $CH_4$ , етан  $C_2H_6$ , пропан  $C_3H_8$ , бутан  $C_4H_{10}$ . Назви решти алканів з нормальним (нерозгалуженим) ланцюгом складаються із кореня грецького чи латинського числівника, який зазначає кількість атомів  $C$  у головному ланцюгу, із додаванням суфікса *-ан*. Іноді перед назвою алкану нормальної будови додають букву "n", щоб підкреслити його структуру, наприклад, n-пентан.

Алкани із розгалуженим ланцюгом розглядаються як похідні алкану нормальної будови, в яких один (чи декілька) з атомів гідрогену заміщений вуглеводневим радикалом.

## 1.1.2 ЕЛЕКТРОННА БУДОВА

В алканах, як і в більшості органічних сполук, атом карбону виявляє валентність 4, що може реалізуватися тільки внаслідок його переходу в збуджений стан:



У молекулах алканів атоми карбону піддаються  $sp^3$ -гібридизації, внаслідок цього утворюються чотири  $sp^3$ -гібридизовані орбіталі у формі неправильної осімки, осі симетрії яких спрямовані під кутом  $109,5^\circ$  одна відносно одної. Це забезпечує тетраедричну будову. Витягнуті форми  $sp^3$ -гібридизованих орбіталей спряють найбільш повному їх перекриванню при утворенні  $\sigma$ -зв'язків, а електронна густина зв'язку розміщується на осі зв'язку.

У молекулі метану  $\text{CH}_4$  чотири  $sp^3$ -гібридизовані орбіталі атома карбону перекриваються із сферичними s-орбіталами чотирьох атомів гідрогену, утворюючи чотири  $\sigma$ -зв'язки (рис. 1а)

У молекулі етану  $\text{C}_2\text{H}_6$  кожний атом карбону витрачає на утворення  $\sigma$ -зв'язків з атомами гідрогену лише по три гібридизовані орбіталі, а четверту – на  $\sigma$ -зв'язок із сусіднім атомом карбону (рис. 1б).

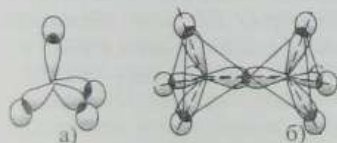


Рисунок 1 – Схема утворення  $\sigma$ -зв'язків: а) в молекулі  $\text{CH}_4$ ; б) в молекулі етану  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Таким чином, молекулу  $C_2H_6$  можна розглядати як два сполучених тетраедри. Аналогічну будову мають і всі інші алкани, які являють собою окремі тетраедри, утворені гібридизованими орбіталями атомів карбону. Зважаючи на те, що валентний кут при  $sp^3$ -гібридизації дорівнює  $109,5^\circ$ , зрозуміло, що структура молекул вищих алканів подібна до зигзагів чи ламаних ліній, тому словосполучення "лінійна будова" використовується тільки умовно, коли мають на увазі нормальні нерозгалужені ланцюги.

Ланцюг атомів карбону утворює каркас молекули, який називають *вуглецевим скелетом* і який може складатися із будь-якої кількості структурних ланок.

Оскільки атоми гідрогену і  $sp^3$ -гібридизованого карбону не мають різкої різниці у значеннях електронегативності, то утворені ними  $\sigma$ -зв'язки є малополярними, з невеликими довжинами зв'язків: 0,154нм для C-C і 0,110нм для C-H. Енергії окремих зв'язків також піддаються зіставленню: C-C – 350кДж/моль, первинний C-H – 415кДж/моль, вторинний C-H – 390кДж/моль, третинний C-H – 376кДж/моль.

### 1.1.3 ІЗОМЕРІЯ

Для алканів притаманна *структурна ізомерія*, головною ознакою якої є різна послідовність у розміщенні атомів карбону в сполуках, що мають однаковий склад і однакову молекулярну масу.

Три перших члени гомологічного ряду алканів ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ) не мають ізомерів, але при збільшенні довжини ланцюга C їх кількість швидко зростає (табл. 1): у бутану їх два, у пентану – три, а у декану  $C_{10}H_{22}$  – вже 75.



Таблиця 1 – Кількість структурних ізомерів для алканів

Склад	Назва алкану нормальної будови	Кількість ізомерів	Склад	Назва алкану нормальної будови	Кількість ізомерів
$\text{C}_1\text{H}_4$	Метан	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	Ундекан	159
$\text{C}_2\text{H}_6$	Етан	1	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Додекан	355
$\text{C}_3\text{H}_8$	Пропан	1	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	Тридекан	802
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Бутан	2	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Тетрадекан	1858
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Пентан	3	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Пентадекан	4347
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	Гексан	5	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Ейкозан	366316
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	Гептан	9	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	Пентакозан	36797588
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	Октан	18	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	Триаконтан	411184676
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	Нонан	35	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	Тетрактан	$6 \cdot 10^{14}$
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Дека	75			

Електронна густина між двома  $sp^3$ -гібридизованими атомами С рівномірно розподілена відносно осі зв'язку, тому навколо одинарного зв'язку С-С можливе обертання атомів. При цьому хімічна будова молекули не порушується і не змінюються послідовність сполучення атомів, довжини зв'язків і розміри валентних кутів, однак молекула може набувати різної геометричної форми.

*Різні геометричні форми молекули, які можуть переходити одна в одну внаслідок обертання окремих атомних груп навколо  $\sigma$ -зв'язків, називаються конформаціями.*

При обертанні навколо  $\sigma$ -зв'язків С-С молекула прагне набути найвигіднішої конформації з найменшою внутрішньою енергією. Варіантів таких конформацій дуже багато, але частіше трапляються дві:

-*затулена конформація*, в якій відстань між атомами гідрогену двох сусідніх метильних груп найменша, тому зв'язки С-Н цих груп відштовхуються; це приводить до збільшення потенціальної енергії молекули і, отже, до меншої міцності (рис. 2а);

-загальмована конформація, в якій атоми Н двох сусідніх метильних груп віддалені на максимальну відстань; при цьому електронна взаємодія зв'язків С-Н і потенціальна енергія молекули будуть найменшими (рис. 26).

Різниця в енергії затуленої та загальмованої конформації складає приблизно 10–12 кДж/моль, тому за звичайних умов конформації легко переходять одна в одну. Виділити алкан у вигляді однієї індивідуальної конформації неможливо, їх існування вдається довести тільки за допомогою точних фізико-хімічних методів.

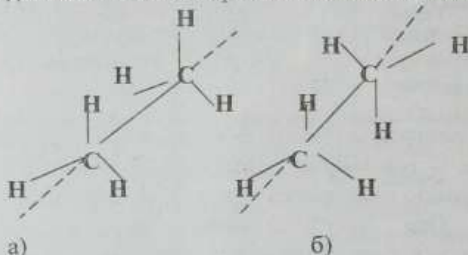


Рисунок 2 – Конформації молекули етану: а) затулена; б) загальмована

У міру збільшення довжини вуглецевого ланцюгу зростає кількість конформацій, тому молекули алканів можуть набувати різних форм. Якщо всі атоми карбону в ланцюгу перебувають в енергетично вигідній загальмованій конформації, то ланцюг має *зигзагоподібну* будову (рис. 3). Вуглецевий ланцюг може мати і *клиншеподібну* структуру, менш вигідну порівняно із зигзагоподібною. Однак кліншевида конформація спрощує замикання вуглецевого ланцюга в цикл і утворення нових зв'язків, а це в кінцевому підсумку дає вигреш в енергії.



Зигзагоподібна



Клішнєподібна

Рисунок 3 – Конформації молекули пентану:  
а) зигзагоподібна ; б) клішнєподібна

### 1.1.4 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов ( $25^{\circ}\text{C}$ , атмосферний тиск) перші члени ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ) гомологічного ряду алканів – гази, нормальні алкани від  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_{17}$  – рідини, а починаючи з  $\text{C}_{18}$  – тверді речовини. Отже, температури кипіння для нерозгалужених алканів зростають з підвищенням їх молекулярних мас.

Однак для ізомерів одного складу алкани розгалуженої будови киплять при більш низьких температурах порівняно з нормальними. Це пояснюється зменшенням сил міжмолекулярної взаємодії у молекул менш впорядкованої структури, оскільки радикали створюють перешкоди для взаємного зближення молекул.

Завдяки малополярності зв'язків алкани практично не розчиняються у воді, але добре розчиняються в органічних розчинниках ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$  та ін.). Газові та рідкі алкани змішуються один із одним у будь-яких співвідношеннях.

### 1.1.5 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов алкани виявляють хімічну інертність. Вони стійкі до дії концентрованих кислот, розчинів і розплавів лугів та сильних окисників.

Майже неполярні зв'язки  $\text{C-C}$  і  $\text{C-H}$  не схильні до іонного розриву, але можуть розщеплюватися *гомолітично*

під впливом вільних радикалів. Отже, для алканів характерні реакції за механізмом радикального заміщення  $S_R$ . При цьому, незважаючи на те, що розрив зв'язків C-C вимагає меншої витрати енергії, реакції частіше відбуваються з розщепленням зв'язків C-H, оскільки вони більш доступні до дії реагентів.

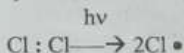
### І Реакції радикального заміщення

**Галогенування.** Алкани за певних умов можуть взаємодіяти з галогенами, внаслідок чого утворюється новий клас органічних сполук – галогенопохідні.

Швидкість реакції та глибина заміщення залежать як від характеру атомів карбону (первинний, вторинний, третинний), так і від природи галогену: з  $F_2$  вони реагують навіть у темряві, іноді – з вибухом, тому ці реакції, як правило, не проводяться, а фторопохідні одержують непрямыми методами; з  $Cl_2$  реакція відбувається при опромінюванні розсіяним світлом ( $h\nu$ ); з  $Br_2$  – при ультрафіолетовому опромінюванні (УФ) чи при нагріванні ( $T = 300^\circ C$ ); з  $I_2$  навіть за наявності каталізаторів реакція дає дуже малий вихід, тому йодопохідні також не одержують при безпосередній взаємодії алкану  $C_nH_{2n+2}$  і  $I_2$ . Отже, практичне значення має взаємодія алканів з  $Cl_2$  і  $Br_2$ , яка відбувається за механізмом радикального заміщення  $S_R$  і приводить до одержання суміші продуктів від моно- до полігалогенопохідних.

Реакція  $S_R$  відбувається у три стадії.

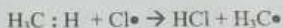
**Перша стадія – ініціювання ланцюга**, під час якої завдяки опромінюванню відбувається гомолітичне розщеплення галогену на два вільних радикали:



*Вільним радикалом називається частинка з підвищеною реакційною активністю, на валентній орбіталі якої міститься неспарений електрон.*

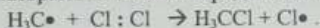
Вільні радикали за рахунок високої реакційної здатності можуть існувати протягом дуже короткого часу – іноді до  $10^{-7}$  с.

**Друга стадія – зростання ланцюга.** Радикал  $\text{Cl}\bullet$  атакує молекулу алкану (наприклад, метану), вириває з неї атом гідрогену і утворює нейтральну молекулу хлороводню і новий радикал ( $\bullet\text{CH}_3$ ), виникнення якого забезпечується гомолітичним розривом зв'язку  $\text{C-H}$  у метані:



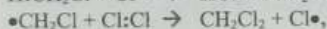
У метильному радикалі  $\bullet\text{CH}_3$  атом карбону переходить у стан  $sp^2$ -гібридизації, а на негібридизованій р-орбіталі знаходиться неспарений електрон. Велика реакційна здатність радикала  $\bullet\text{CH}_3$  пояснюється прагненням неспареного електрона до утворення ковалентного  $\sigma$ -зв'язку (це дає вигреш в енергії і стабілізує всю систему в цілому) та доступністю негібридизованої р-орбіталі для атаки.

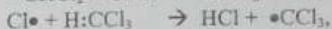
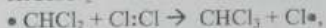
Метильний радикал атакує молекулу хлору, при цьому відбувається гомолітичний розрив зв'язку в  $\text{Cl}_2$  і утворюється хлорметан та новий радикал хлору:



Радикал хлору знову атакує молекулу  $\text{CH}_4$ , і повторюються всі вищеперелічені процеси.

У міру накопичення в реакційній суміші першого продукту реакції – хлорметану  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , він стає об'єктом атаки вільним радикалом  $\text{Cl}\bullet$ , тому поступово утворюються не тільки монохлоропохідні, а і ди-, три-, тетрахлоропохідні:





Реакції такого типу називаються *ланцюговими*, оскільки проходження в системі продуктів одного процесу автоматично ініціює проходження іншого.

**Третя стадія** – *обрив ланцюга* відбувається при зіткненні двох вільних радикалів, внаслідок чого утворюється нейтральна молекула. Найчастіше обрив ланцюга спостерігається при взаємодії двох радикалів хлору, але можуть бути й інші варіанти, тому в реакціях галогенування алканів, крім бажаних речовин, утворюється велика кількість побічних продуктів, наприклад:



Зникнення вільних радикалів припиняє реакцію, тому для її успішного проведення реакційну суміш необхідно постійно опромінювати, щоб утворювалися нові вільні радикали хлору.

З іншого боку, наявність великої кількості побічних продуктів, які виникають на стадії обриву ланцюга, не дає можливості досягти достатньо високого виходу основного продукту.

При вивченні процесів галогенування алканів з'ясувалося, що найскладніше відбувається одержання хлорметану  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , а утворення ди-, три- і тетрагалогенопохідних ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  і  $\text{CCl}_4$ ) відбувається дуже швидко і супроводжується виділенням теплоти. Це пояснюється дією індуктивного ефекту.

*Індуктивним ефектом I* називається зміщення електронної густини  $\sigma$ -зв'язку.



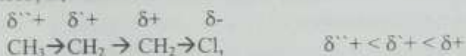
Атоми, сполучені між собою полярним ковалентним зв'язком, несуть часткові заряди, які позначаються грецькою літерою  $\delta$  (дельта). Атом більш електронегативного елемента, *електроноакцептор*, відтягує електронну густину на себе і набуває часткового негативного заряду ( $\delta^-$ ). Його партнер по  $\sigma$ -зв'язку має рівний за величиною дефіцит електронної густини, тобто частковий позитивний заряд ( $\delta^+$ ), і називається *електронодонором*.

Залежно від того індуктивний ефект може бути позитивним (+I) і негативним (-I).

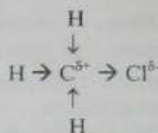
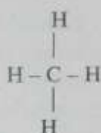
*Негативний індуктивний ефект (-I)* виявляють електроноакцепторні атоми і атомні групи: галогени (Hal: F, Cl, Br, I), =O, -OH, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub> (або заміщені аміногрупи: -NHR, -NR<sub>2</sub>), -COOH, -CH=O, -COOR, -CN, -CH=CH<sub>2</sub>, -C $\equiv$ CH, -CF<sub>3</sub> тощо.

*Позитивний індуктивний ефект (+I)* характерний для атомів металів Me і насичених алкільних радикалів - C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; причому, чим більш розгалужену будову має радикал, тим більший за величиною його позитивний індуктивний ефект.

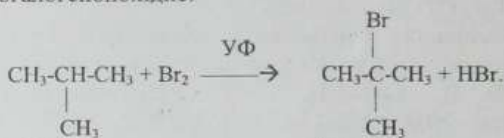
Індуктивний ефект передається по системі  $\sigma$ -зв'язків із загасанням. Його напрямок позначається стрілкою, що збігається із  $\sigma$ -зв'язком:



З урахуванням індуктивного ефекту стає зрозумілою різниця у швидкості галогенування метану CH<sub>4</sub>, в якому малополярні зв'язки не викликають індуктивних ефектів, і хлорметану CH<sub>3</sub>Cl, в молекулі якого за рахунок негативного індуктивного ефекту Cl відбувається поляризація  $\sigma$ -зв'язків C-H, що значно полегшує їх розрив і заміщення атомів H атомами хлору:



Алкани з більшою довжиною ланцюга також вступають в реакції галогенування, які частіше проходять *селективно* (вибірним чином) – переважно біля третинного атома карбону, наприклад, при монобромованні ізобутану утворюється виключно єдине моногалогенопохідне:



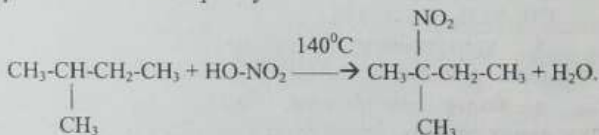
2-Метилпропан

2-Бром-2-метилпропан

## 2 Нітрування алканів

(реакція Коновалова)

відбувається при дії на них розведеною азотною кислотою (10-15%) при 110-140<sup>0</sup>С під невеликим тиском. Реакція відбувається за механізмом S<sub>R</sub>, при якому ініціувальною частинкою є вільний радикал нітроїл •NO<sub>2</sub>. Нітрування також переважно відбувається селективно: легше на нітрогрупу заміщується атом гідрогену біля третинного атома С, потім – біля вторинного і в останню чергу – біля первинного атома карбону:



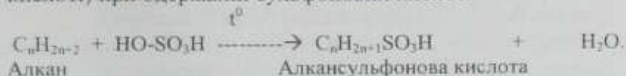
2-Метилбутан

2-Метил-2-нітробутан

Продуктами нітрування є нітросполуки – олієподібні жовті рідини із специфічним запахом.

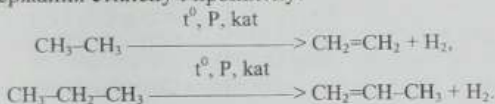


3 Сульфурванню піддають переважно вищі алкани (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>) при дії на них олеумом (розчин SO<sub>3</sub> у 100% сірчаній кислоті) при одержанні сульфонової кислоти:



### II Реакції елімінування

Елімінування алканів (позначається символом **E**) – це каталітична *дегідрогенізація* (або *дегідрування*), що проводиться за наявності каталізаторів (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при підвищених температурах (300–550<sup>0</sup>C) і тиску 0,1–5 МПа. Причому вибір режимних параметрів процесу (P, T, kat) залежить від довжини вуглецевого ланцюга у вихідному алкані. Як правило, відщеплення атомів гідрогену приводить до утворення подвійного зв'язку. У промисловості цю реакцію найчастіше застосовують для одержання етилену і пропілену:



### III Крекінг

*Крекінг* (від англ. *cracking* – розщеплення) – це процес хімічного розщеплення нафтових вуглеводнів при високих температурах чи за наявності каталізаторів, внаслідок чого відбувається розрив зв'язків між атомами і утворюються вуглеводні, які можуть мати меншу кількість атомів карбону в молекулі, кратні зв'язки чи розгалужений ланцюг.

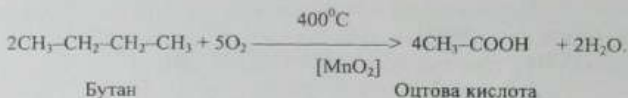
Залежно від умов проходження процесу розрізняють:

-високотемпературний крекінг (T = 530–600<sup>0</sup>C; 0,12–0,60 МПа, тривалість процесу 0,5 – 3с);





Етан  $[PdCl_2, CuCl_2]$  Оцтовий альдегід



## VI Горіння

Алкани згоряють з виділенням великої кількості теплоти. Наприклад, при спалюванні 1 кг метану утворюється 55000 кДж теплоти. Ця властивість широко використовується для задоволення енергетичних потреб: пропан-бутанова суміш – як паливо, рідкі вуглеводні – як моторне паливо для двигунів. При повному згорянні алканів утворюється вуглекислий газ і пари води:

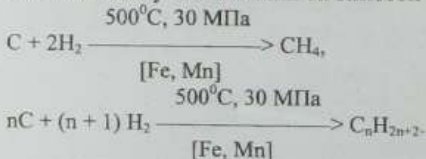


### 1.1.6 ОДЕРЖАННЯ АЛКАНІВ

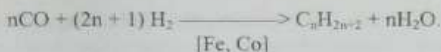
Сировиною для одержання алканів є природні джерела: нафта, попутні нафтові та природні гази, вугілля, деревина, торф.

#### 1 Синтетичні промислові методи

- *гідрогенізація вугілля* (чи графіту); цим способом найчастіше добувають метан та синтетичні бензини:



- *конверсія синтез-газу* (суміш чадного газу і водню):  
500°C

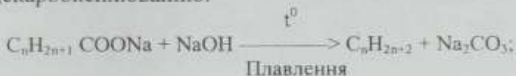


## 2 Лабораторні методи

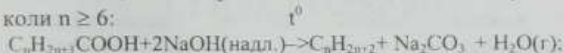
-гідроліз карбїду алюмінію:



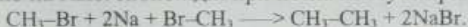
-реакція Дюма – лужне плавлення карбоксилатів (солей) лужних металів, що при цьому піддаються декарбоксілюванню:



При цьому способі можна використовувати не тільки солі, але і карбонові кислоти, особливо у випадку, коли  $n \geq 6$ :

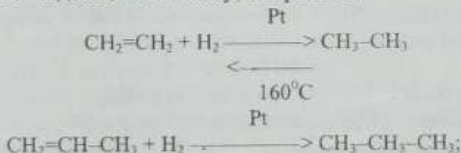


-реакція Вюрца – добування алканів при дії металічного натрію на галогенопохідні при незначному нагріванні:



Якщо натрієм діяти на суміш різних галогенопохідних, то реакція одночасно відбувається за трьома різними схемами і утворюється суміш алканів.

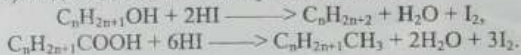
-каталітичне гідрування ненасичених аліфатичних вуглеводнів, які містять п'ять і більше атомів карбону в ланцюгу, за наявності колоїдної платини Pt при звичайній температурі; якщо каталізатором є нікель, то необхідно дотримуватися високих температур, а якщо суміш  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{CuO}$ , то підвищеного тиску, наприклад:



-реакція Кольбе – електроліз водних розчинів карбоксилатів (солей) лужних металів - ще один спосіб декарбоксилювання:

Ел-ліз

$2C_nH_{2n+1}COONa + 2H_2O \longrightarrow C_nH_{2n+1}-C_nH_{2n+1} + 2CO_2 + H_2 + 2NaOH;$   
 -відновлення вищих спиртів,  $n > 14$  (або рідше – карбонових кислот) йодоводнем чи атомарним воднем:

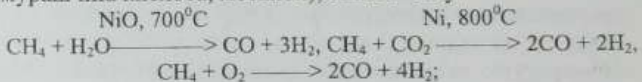


### 1.1.7 ВИКОРИСТАННЯ АЛКАНІВ

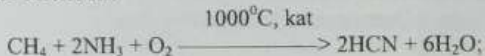
Алкани мають широке застосування і використовуються у різних напрямках – залежно від структури молекули і довжини вуглецевого скелета.

**Метан  $CH_4$**  є сировиною багатьох промислових процесів:

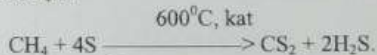
–добування газової сажі (а вона, в свою чергу, використовується у виробництві гуми і друкарських барв), водню, ацетилену, оксигенвмісних сполук (формальдегід, мураш іна кислота, метанол), синтез–газу:



–синільної кислоти:



–сірковуглецю:



**Етан  $C_2H_6$**  використовується для одержання галогенопохідних ( $C_2H_5Cl$  та ін.), етанолу, оцтового альдегіду тощо.

*Пропан*  $C_3H_8$  і *бутан*  $C_4H_{10}$  – економічна паливна суміш; із бутану, крім того, одержують бутадиєн, з якого виробляють синтетичний каучук, і оцтову кислоту.

*Вазелінова олія* (суміш рідких алканів до  $C_{15}$ ) і *вазелін* (суміш рідких алканів до  $C_{25}$ ) використовуються як основи кислотостійких неокиснювальних мастил, а також у медицині та парфюмерії.

*Парафін* – суміш твердих алканів  $C_{18}$ – $C_{25}$ , застосовується для просочування різних матеріалів (папір, тканини, деревина) з метою надання їм гідрофобних властивостей, тобто незмочуваності водою.

## I. 2 ЦИКЛОАЛКАНИ

**Циклоалкани** (циклопарафіни) – це насичені вуглеводні із замкнутим вуглецевим ланцюгом, які утворюють гомологічний ряд  $C_nH_{2n}$ , де  $n \geq 3$ .

### I.2.1 КЛАСИФІКАЦІЯ. НОМЕНКЛАТУРА

Залежно від розміру циклу циклоалкани поділяють на групи:

-*малі цикли*, головний ланцюг яких складається із трьох чи чотирьох атомів карбону, – їх називають відповідно *три-* та *чотиричленими* циклами;

-*нафтени*, до яких належать *п'яти-* і *шестичлени* цикли;

-*великі цикли* – замкнуті насичені вуглеводні, цикли яких утворені із 7 та більше атомів карбону.

Назви циклоалканів формуються на основі назв відповідних алканів з додаванням префікса *цикло*. За наявності замісників нумерацію починають від радикала з

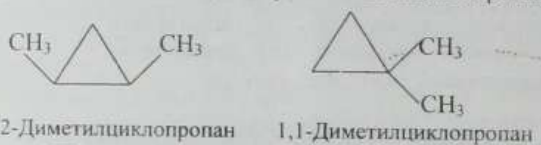
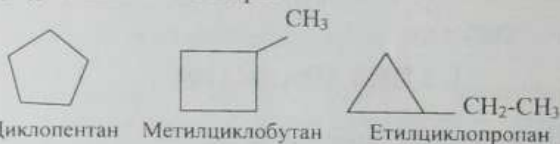


більшою кількістю атомів С чи від більш розгалуженого радикала.

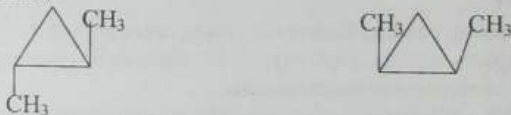
### 1.2.2 ІЗОМЕРІЯ

Циклоалкани виявляють два види внутрішньокласової ізомерії.

**Структурна ізомерія** зумовлюється різними розмірами циклу, кількістю, характером і взаємним розміщенням замісників, наприклад, для циклоалканів  $C_5H_{10}$  можливі так ізомери:



**Просторова ізомерія** пов'язана із різним розміщенням замісників відносно площини циклу, наприклад:



*Транс*-1,2-диметилциклопропан    *Цис*-1,2-диметилциклопропан

Крім того, циклоалкани мають і міжкласові ізомери – **метамери** – з алкенами, наприклад, для складу  $C_3H_6$ :



Пропен



Циклопропан



### 1.2.3 БУДОВА ЦИКЛОАЛКАНІВ

Всі атоми карбону в циклоалканах перебувають у стані  $sp^3$ -гібридації та утворюють чотири  $\sigma$ -зв'язки С-С і С-Н. Кути між осями гібридизованих орбіталей на відміну від алканів не завжди дорівнюють  $109^{\circ}28'$ , а залежать від розмірів циклу. Однак вільне обертання атомних груп навколо зв'язків С-С, як це спостерігається в алканах, у циклоалканах неможливе.

Розміри циклів визначають особливості їх будови, тому її необхідно розглядати окремо для кожного циклу.

**Циклопропан** являє собою плоский рівнобічний трикутник, тому можна було б очікувати, що валентні кути дорівнюватимуть  $60^{\circ}$ , тобто різко відрізняться від класичного кута  $109^{\circ}28'$  при  $sp^3$ -гібридації. Однак реально утворення зв'язків між атомами карбону відбувається не на осі зв'язку, а зовні неї. Таке бокове перекривання валентних  $sp^3$ -гібридизованих орбіталей дещо нагадує  $\pi$ -зв'язок.

*Зв'язки, утворені  $sp^3$ -гібридизованими атомами карбону, при яких максимальна електронна густина зосереджується не на осі зв'язку, а зовні неї, називаються банановими, або  $\tau$ -зв'язками.*

Внаслідок відхилення валентного кута від тетраедричного у молекулі циклопропану виникає особливий вид напруження, яке називається **кутовим, або байсровським**.

Оскільки  $\sigma$ -скелет молекули циклопропану має плоску будову, атоми гідрогену можуть розміщуватися тільки над і під його площиною, тобто знаходяться в енергетично не вигідному положенні, утворюючи *затулену конформацію*, при якій атоми Н при сусідніх карбонових атомах мають найменшу відстань один від одного. Енергетично не вигідна затулена конформація в молекулі

циклопропану викликає додаткове напруження, яке називається *торсійним*.

*Циклобутан* має валентні кути  $90^\circ$ , що сприяє виникненню досить значного кутового напруження, яке, однак, насправді менше за розраховану величину. Це зумовлюється почерговим виведенням метиленових груп ( $-\text{CH}_2-$ ) із площини циклу – циклобутан набуває неплоскої, складеної форми, при якій два атоми С розміщуються нижче або вище площини, де знаходяться інші два атоми карбону. Але енергетичний бар'єр цих взаємних переходів дуже малий, тому молекулу циклобутану вважають практично плоскою.

*Циклопентан* має валентні кути ( $108^\circ$ ) – найбільш близькі до тетраедричного ( $109^\circ 28'$ ), тому кутове напруження в ньому майже відсутнє. Однак у молекулі циклопентану є торсійне напруження внаслідок існування затуленої конформації. Для зменшення торсійного напруження циклопентан може переходити у неплоску конформацію “конверта”, в якій один із атомів С виходить із площини циклу, тобто один кут неначе загинається. Оскільки із площини циклу почергово виходить кожен атом карбону, цикл неначе перебуває у постійному хвилеподібному русі. Завдяки помітному зменшенню торсійного напруження п'ятичленні цикли є стійкими, тому для них реакції приєднання не характерні.

*Циклогексан* не може мати будову плоского шестикутника, оскільки в такому випадку валентні кути дорівнювали б  $120^\circ$ , а всі атоми Н знаходилися б у затуленому положенні, тобто великі кутове і торсійне напруження зруйнували б таку молекулу. Тому в циклогексані реалізуються найменш напружені із можливих конформацій – *ванни В* (від англ. boat) і *крісла С* (від англ. chair). В обох конформаціях валентні кути

дорівнюють  $109,5^{\circ}$ , тому кутове напруження в них відсутнє.

Але у конформації **B** атоми гідрогену біля двох пар атомів карбону ( $C_1$  і  $C_3$ ,  $C_5$  і  $C_6$ ) перебувають у затуленому положенні, що енергетично менш вигідно у порівнянні із конформацією **C**, потенціальна енергія якої на  $35\text{кДж/моль}$  менша, ніж у конформації **B**. У конформації крісла **C** шість пар атомів гідрогену, які називаються *аксіальними*, спрямовані поперемінно вниз і угору від  $\sigma$ -скелета молекули і паралельні осі симетрії. Інші шість атомів гідрогену розміщені відносно осі симетрії під кутом  $109,5^{\circ}$  і також спрямовані поперемінно вниз і угору – вони називаються *екваторіальними*.

Оскільки потенціальна енергія конформації **B** вища, ніж у конформації **C**, то при кімнатній температурі приблизно 99,9% циклогексану перебуває саме у конформації крісла.

### 1.2.4 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За звичайних умов циклоалкани  $C_3$ - $C_4$  – гази,  $C_5$ - $C_{16}$  – рідини, а починаючи з  $C_{17}$  – тверді речовини. Температури плавлення та кипіння циклоалканів вищі, ніж у алканів з тією самою кількістю атомів карбону. У воді вони практично не розчиняються, але все ж таки трохи краще, ніж алкани. Всі циклоалкани горючі. Циклопропан має досить приємний запах і виявляє слабку наркотичну дію.

### 1.2.5 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

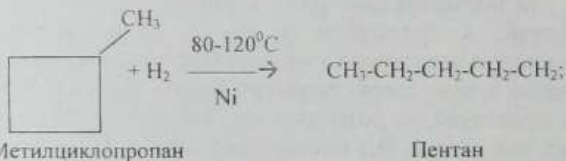
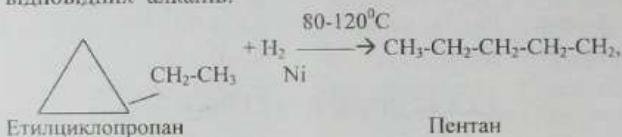
Як впливає із зіставлення будови циклоалканів різних груп, нафтени і малі цикли повинні мати

відмінності у реакційній здатності, тому хімічні властивості зручніше розглядати окремо.

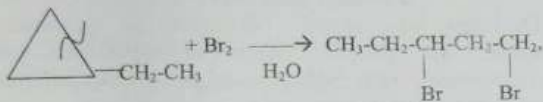
**МАЛІ ЦИКЛИ** характеризуються підвищеною хімічною активністю порівняно із нафтенами і великими циклами. Бокове перекривання  $\pi$ -зв'язків, кутове і торсійне напруження в молекулі створюють передумови для того, що циклопропан може вступати не тільки у реакції радикального заміщення  $S_R$  як аліфатичний пропан, але і в реакції приєднання на відміну від нього. А здатність циклобутану до реакцій приєднання забезпечує наявність кутового напруження.

### 1 Реакції приєднання

*Гідрювання* відбувається при помірно підвищеній температурі за наявності каталізатора з утворенням відповідних алканів:

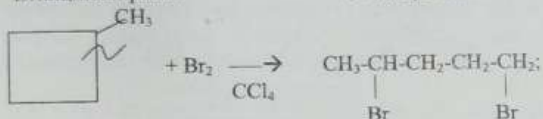


*Галогенування* бромною водою чи галогенами, розчиненими в органічних розчинниках, дає дигалогенопохідні і супроводжується руйнуванням циклу, причому атоми  $\text{Hal}$  приєднуються на місці розриву зв'язку  $\text{C}_1\text{-C}_2$  чи  $\text{C}_1\text{-C}_3$  у циклі:



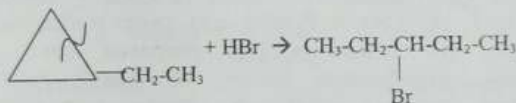
Етилциклопропан

1,3-Дибромпентан



1,4-Дихлорпентан

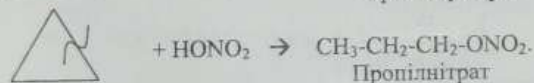
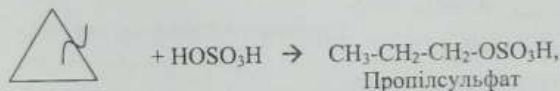
Гідрогалогенування характерно в основному для циклопропану та його похідних (відносно гідрогалогенування циклобутану відомості у літературі суперечливі), причому за наявності бокового ланцюга приєднання відбувається згідно із правилом Марковнікова:



Етилциклопропан

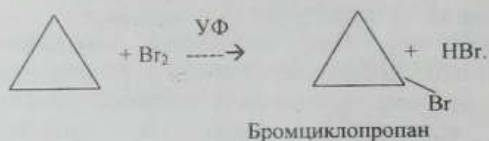
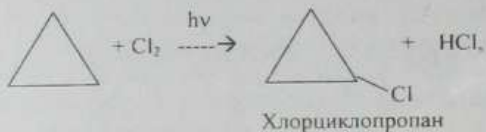
3-Бромпентан

Сульфонування і нітрування за типом реакцій приєднання відбувається тільки з циклопропаном, внаслідок чого утворюються складні естери:



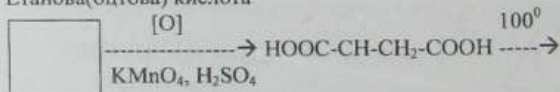
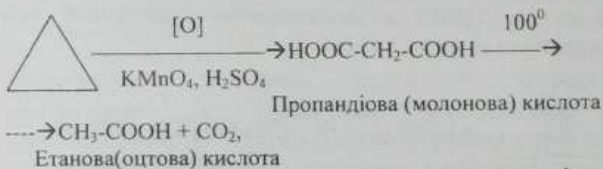
## 2 Реакції заміщення

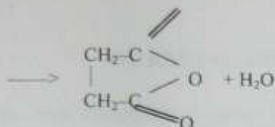
Оскільки малі цикли належать до насичених вуглеводнів, то реакції заміщення проходять за радикально-ланцюговим механізмом  $S_R$  у відповідних умовах. Наприклад, галогенування:



## 3 Реакції окиснення

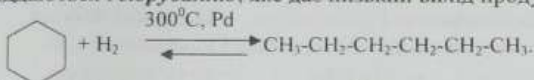
При дії сильних окисників ( $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $50\% \text{HNO}_3$ ,  $\text{T}$ ,  $\text{kat}$ ;  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) малі цикли піддаються окисненню, яке супроводжується розривом циклу і утворенням дикарбонових кислот. Ці реакції мають промислове значення, оскільки дають можливість добувати цінні органічні продукти, як це видно із схем:





Циклічний ангідрид янтарної кислоти

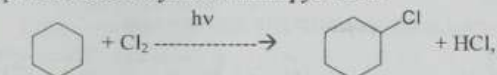
**НАФТЕНИ** (п'яти- і шестичленні цикли) завдяки стійкості будови виявляють в основному здатність до реакції заміщення. Однак у жорстких умовах вони піддаються і *гідруванню*, яке дає низький вихід продукту:



Циклогексан

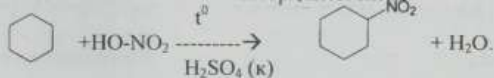
Гексан

Серед реакцій заміщення найбільш важливими є процеси *галогенування* і *нітрування*:



Циклогексан

Хлорциклогексан

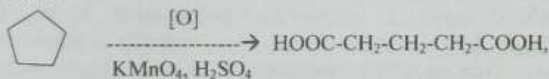


Циклогексан

Нітроциклогексан

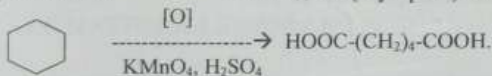
Нітроциклогексан добувають у великих промислових кількостях, оскільки його використовують як напівпродукт у виробництві капролактаму.

**Окиснення** нафтенів приводить до дикарбонових кислот:



Циклопентан

Пентандіова (глутарова) кислота



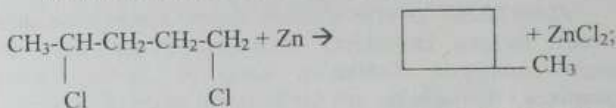
Циклогексан

Гександіова (адипінова) кислота



### 1.2.6 ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛОАЛКАНІВ

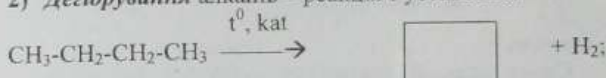
- 1) *Дегалогенування* ізольованих дигалогеналканів при дії на них активними металами (Zn, Mg, Na):



1,4-Дихлорпентан

Метилциклобутан

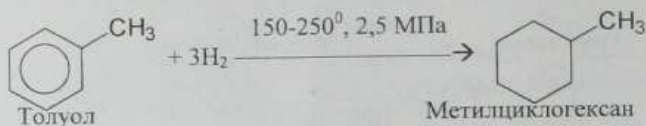
- 2) *Дегідрування* алканів – реакція Густавсона:



Бутан

Циклобутан

- 3) *Гідрування* моноароматичних вуглеводнів



### 1.2.7 ВИКОРИСТАННЯ ЦИКЛОАЛКАНІВ

Головний напрямок використання циклоалканів – одержання на їх основі дикарбонових кислот, які є напівпродуктами у багатьох виробництвах органічних сполук. Так, циклопропан у великих кількостях витрачається на добування оцтової кислоти, циклогексан – у виробництві капролактаму.



## II НЕНАСИЧЕНІ АЛІФАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

### II. 1 АЛКЕНИ

*Алкенами* називаються аліфатичні ненасичені вуглеводні, які містять один подвійний зв'язок у відкритому ланцюгу (нормальної чи розгалуженої структури) і утворюють гомологічний ряд загального складу  $C_nH_{2n}$ , де  $n \geq 2$ .

Інші назви гомологічного ряду алкенів – *олефіни, етиленові вуглеводні*. Тривіальну назву “олефіни” вони одержали тому, що їх перший член – газовий етилен – при взаємодії з хлором перетворювався у важку олієподібну рідину – дихлоретан.

#### II. 1.1 НОМЕНКЛАТУРА

Для перших членів гомологічного ряду алкенів існують *тривіальні назви*, які склалися історично:  $C_2H_4$  – етилен,  $C_3H_6$  – пропілен,  $C_4H_8$  – бутилен. Причому для  $C_2H_4$  назва «етилен» затверджена правилами IUPAC і вважається більш переважною для цієї сполуки.

Назви інших алкенів утворюються відповідно до замісникового способу номенклатури IUPAC.

#### II.1.2 ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ПОДВІЙНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Збуджені атоми карбону при подвійному зв'язку перебувають у стані  $sp^2$ -гібридизації, внаслідок якої

утворюються три гібридизовані орбіталі у формі неправильної осімки, осі яких спрямовані під валентним кутом  $120^{\circ}$  і розміщені на одній площині.

Одна із гібридизованих орбіталей кожного атома С утворює  $\sigma$ -зв'язок при осьовому перекриванні із гібридизованою орбіталлю сусіднього атома С. Дві інші гібридизовані орбіталі беруть участь в утворенні ще двох  $\sigma$ -зв'язків із двома атомами Н, якщо цей подвійний зв'язок у молекулі етилену  $C_2H_4$  (рис.4а), або з іншими атомами карбону, якщо подвійний зв'язок знаходиться в алкені з великою довжиною ланцюга. Осі всіх  $\sigma$ -зв'язків розміщуються на одній площині, яку іноді так і називають  $\sigma$ -площина.

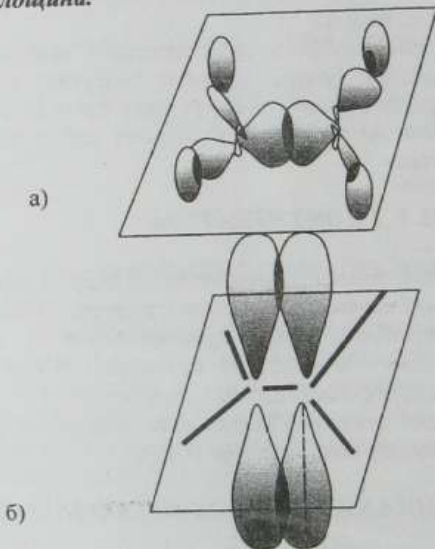


Рисунок 4 – Електронна будова молекули етилену:

а) схема утворення  $\sigma$ -зв'язків;

б) схема утворення  $\pi$ -зв'язків

Отже, п'ять  $\sigma$ -зв'язків двох  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону утворюють  $\sigma$ -скелет подвійного зв'язку алкену.

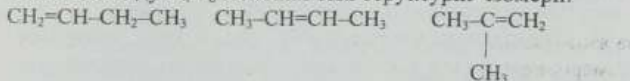
Негібридизовані  $p_z$ -орбітали кожного атома карбону, розміщені перпендикулярно до площини  $\sigma$ -зв'язків, перекриваються одна із одною *над* і *під*  $\sigma$ -скелетом, утворюючи  $\pi$ -зв'язок, електронна густина якого розміщується симетрично по обидва боки від  $\sigma$ -зв'язку (рис. 46).

Оскільки між'ядерний простір подвійного зв'язку значно більше насичений електронною густиною, ніж при одинарному  $\sigma$ -зв'язку, утворення  $\pi$ -зв'язку сприяє зближенню атомів карбону і зменшенню довжини подвійного зв'язку (0,133нм) порівняно із одинарним (0,154нм). Енергія подвійного зв'язку складає 606кДж/моль, у тому числі енергія  $\sigma$ -зв'язку – 347кДж/моль, а енергія  $\pi$ -зв'язку – 259кДж/моль.

### II.1.3 ІЗОМЕРІЯ

Для етиленових вуглеводнів характерні такі види ізомерії: структурна, просторова і міжкласова.

**Структурна ізомерія** зумовлюється різною будовою вуглецевого скелета (нормальна чи розгалужена) і різним положенням подвійного зв'язку, наприклад, для алкенів складу  $C_4H_8$  можливі такі структурні ізомери:



Бутен-1

Бутен-2

2-Метилпропен-1

**Просторова, або геометрична, ізомерія** пов'язана з можливістю різного розміщення замісників (чи продовження ланцюга) по обидва боки відносно подвійного зв'язку.

Більшість алкенів можуть утворювати *цис-* і *транс-*ізомери, які мають однаковий склад і однакову послідовність атомів у молекулі, але відрізняються лише просторовим розміщенням атомних груп, тобто являють собою *просторові ізомери*, або *стереоізомери*. Наприклад:



Просторові ізомери відрізняються фізичними показниками і реакційною здатністю, що пояснюється різним енергетичним станом *цис-* і *транс-*ізомерів. *Транс-*ізомери є більш стійкими, оскільки замісники в них віддалені один від одного (продовження головного ланцюга по обидва боки від подвійного зв'язку у цьому випадку розглядаються як замісники атомів гідрогену в етилені  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Перехід стереоізомерів із однієї форми в іншу можливий тільки при обертанні навколо подвійного зв'язку, для чого необхідно розірвати  $\pi$ -зв'язок, витративши 263 кДж/моль. Такий великий енергетичний бар'єр обертання навколо подвійного зв'язку  $\text{C}=\text{C}$  можна подолати при температурі вище  $300^{\circ}\text{C}$ . З цієї причини *цис-* і *транс-*ізомери існують в індивідуальному вигляді і самостійно не переходять один в один.

**Термінальні алкени** (тобто такі, в яких подвійний зв'язок знаходиться у крайньому положенні) просторових ізомерів не утворюють.

**Міжкласова ізомерія**, або **метамерія**, пов'язана з тим, що алкени мають однаковий склад із циклоалканами —  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Власне, іноді міжкласову ізомерію розглядають як різновид структурної ізомерії.

Наприклад, для складу  $C_5H_{10}$  можливе існування таких метамерів:



Пентен-1



Циклопентан

### II.1.4 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За фізичними властивостями етиленові вуглеводні мало відрізняються від алканів з тією самою кількістю атомів карбону. Перші гомологи ( $C_2-C_4$ ) за звичайних умов – гази;  $C_5-C_{17}$  – рідини, а вищі – тверді речовини. Вони погано розчиняються у воді (але краще, ніж алкани) і добре – в органічних розчинниках. Їх густини більші, ніж у алканів, а температури кипіння, навпаки, менші. Олефіни з розгалуженими ланцюгами киплять при нижчих температурах порівняно з ізомерами нормальної будови.

### II.1.5 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості алкенів визначаються у першу чергу наявністю подвійного зв'язку. Для них характерні реакції сполучення (приєднання реагентів до подвійного зв'язку), заміщення атомів гідрогену біля атомів карбону в  $\alpha$ -положенні відносно подвійного зв'язку, реакції окиснення та відновлення, а також реакції полімеризації.

#### *І Реакції електрофільного приєднання*

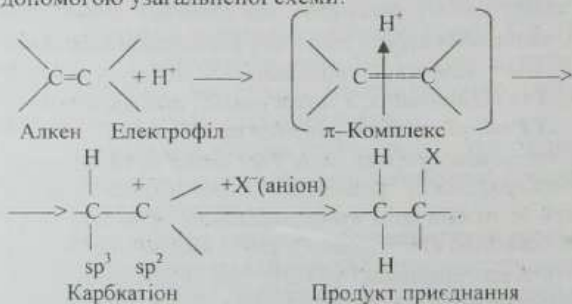
Електронна густина  $\pi$ -зв'язку може бути об'єктом атаки електрофільних реагентів, тому багато реакцій проходять за механізмом *електрофільного приєднання*  $A_E$  (від англ. «addition electrophilic»), тобто іонних процесів з гетеролітичним розривом зв'язку, які відбуваються за окремими стадіями.

*Перша стадія* – взаємодія електрофільної частинки з електронною хмарою  $\pi$ -зв'язку; при цьому утворюється  $\pi$ -комплекс – проміжний стан системи внаслідок електростатичного притягання різнойменно заряджених частинок. Як електрофільна частинка найчастіше виступає протон  $H^+$ , джерелом якого можуть бути кислоти  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HBr$  тощо.

*Друга стадія* – утворення карбкатиона у результаті виникнення ковалентного зв'язку між електрофілом і одним із атомів  $C$  при подвійному зв'язку. Цей атом карбону переходить у стан  $sp^3$ -гібридизації, а на сусідньому атомі  $C$  виникає позитивний заряд. Тому вся частинка стає карбкатионом, який ще називають  $\sigma$ -комплексом. Позитивно заряджений атом  $C^+$  перебуває у  $sp^2$ -гібридизованому стані і має вакантну  $p_z$ -орбіталь, а три його  $\sigma$ -зв'язки розміщуються на одній площині.

*Третя стадія* – взаємодія карбкатиона з аніоном  $X^-$ , який міститься в реакційному середовищі, і утворення з ним нового  $\sigma$ -зв'язку за рахунок неподіленої електронної пари аніона.

У загальному вигляді механізм реакції електрофільного приєднання можна зобразити за допомогою узагальненої схеми:





Напрямок приєднання електрофільних реагентів за механізмом реакцій  $A_E$  визначається відповідно до закономірності, яка називається **правилом Марковникова**:

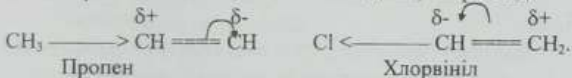
*При взаємодії несиметричних алкенів з полярними молекулами типу  $HX$  атом гідрогену присднується до найбільш гідрогенізованого атома карбону (тобто сполученого із більшою кількістю атомів  $H$ ), який утворює подвійний зв'язок.*

Правило Марковникова ґрунтується на урахуванні сукупної дії двох факторів – статичного і динамічного.

**Статичний** фактор – це зміщення електронної густини подвійного зв'язку винятково під впливом замісників і виникнення часткових зарядів на атомах  $C$  у молекулі незалежно від наявності інших реагентів. Характерною особливістю  $\pi$ -зв'язку є його рухливість і поляризованість, тобто здатність зміщуватися у бік одного із атомів  $C$  під впливом замісників, внаслідок чого  $\pi$ -зв'язок стає полярним, а на атомах карбону виникають часткові електронні заряди:  $\delta^+$  і  $\delta^-$ . Зміщення електронної густини  $\pi$ -зв'язку графічно показують за допомогою вигнутих стрілок:

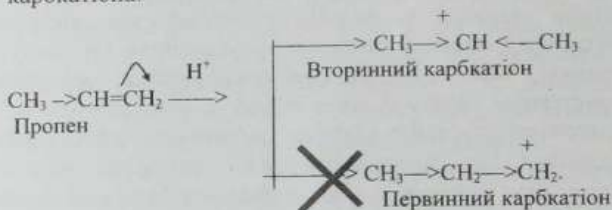


Подібне явище спостерігається не тільки в несиметричних алкенах, але і в їх похідних, наприклад:



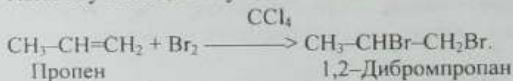
**Динамічний** фактор, який може реалізовуватися лише під час хімічної взаємодії, зумовлюється пріоритетним утворенням більш стабільного проміжного стану. У первинному карбокатионі дефіцит електронної густини зосереджується на периферії частинки і тому не може бути компенсованим – отже, виникає енергетично

невігідний стан. А при утворенні вторинного карбкатиона позитивно заряджений атом С знаходиться усередині ланцюга між двома алкільними групами, які виявляють позитивний індуктивний ефект +I і цим забезпечують зниження загального дефіциту електронної густини на С<sup>+</sup>. Таким чином динамічний фактор зумовлює переважне утворення вторинного карбкатиона при проходженні реакцій А<sub>Е</sub>. Наприклад, приєднання протона Н<sup>+</sup> до пропену теоретично може давати два варіанти проміжного стану, з яких найбільш імовірним є утворення саме вторинного карбкатиона:



Розглянемо окремі реакції електрофільного приєднання до подвійного зв'язку алкенів.

**1 Галогенування.** При взаємодії галогенів (переважно Cl<sub>2</sub> чи Br<sub>2</sub>) з алкенами утворюються *віцинальні дигалогеналкани*, тобто такі, що містять по одному атому галогену біля двох сусідніх атомів С:



Реакцію проводять у неполярних розчинниках (CCl<sub>4</sub>), щоб уникнути утворення побічних продуктів.

При взаємодії з Br<sub>2</sub> відбувається знебарвлення бром унаслідок його приєднання до алкенів, тому ця реакція є *якісною на подвійний зв'язок*.

Реакція проходить за механізмом А<sub>Е</sub> і складається з кількох стадій: *поляризація неполярного зв'язку* в молекулі

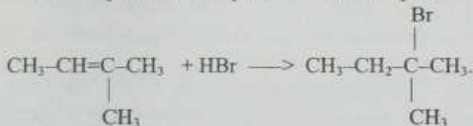


галогену (наприклад,  $\text{Br}_2$ ) при її наближенні до електронної густини подвійного зв'язку і утворення  $\pi$ -комплексу; *перетворення*  $\pi$ -комплексу на галогенієвий (бромонієвий чи хлоронієвий) іон і утворення галогенаніона; *утворення карбкатиона*, або  $\sigma$ -комплексу; *нуклеофільна атака карбкатиона* аніоном бромиду, яка проходить з боку, протилежного відносно атома бромиду, вже сполученого з атомом карбону. Внаслідок цього утворюються продукти *транс*-приєднання.

**2 Гідрогалогенування** – приєднання до алкенів галогеноводнів. Легкість приєднання  $\text{HHal}$  визначається силою відповідної кислоти і зростає у такій послідовності:



У випадку несиметричних алкенів реакція проходить за правилом Марковникова, наприклад:



2-Метилбутен-2

2-Бром-2-метилбутан

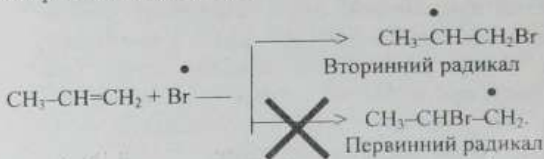
За наявності пероксидних сполук ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  тощо) приєднання бромоводню до алкенів відбувається *не за правилом Марковникова* – у цьому випадку діє *перекисний ефект Хараши* і реакція проходить за механізмом радикального приєднання  $\text{A}_\text{R}$ .

Спочатку, на першій стадії, відбувається ініціювання ланцюга під дією пероксидів і утворення вільних радикалів бромиду:



На другій стадії  $\pi$ -зв'язок розривається *гомолітично*, коли радикал  $\text{Br}^{\bullet}$  приєднується до більш гідрогенізованого атома С; при цьому на менш гідрогенізованому атомі С з'являється неспарений

електрон – утворюється вторинний вільний радикал. Утворення первинного несиметричного радикала енергетично не вигідно:



Вільний вторинний радикал взаємодіє з молекулою  $\text{HBr}$ , приєднуючи до себе атом гідрогену з неспареним електронем і утворюючи радикал  $\text{Br}^\cdot$ , який знов вступає в реакцію з вихідним алкеном і т.д. – починається ланцюговий процес:

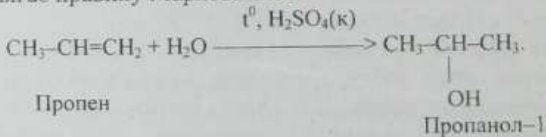


Обрив ланцюга може трапитися у будь-який час при випадковому зіткненні двох радикалів.

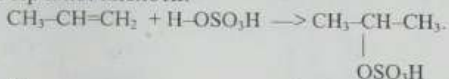
**3 Гідратація** – приєднання води, яке може проходити лише винятково за наявності каталізаторів і при жорстких умовах. На виробництві залежно від технологічного обладнання можуть дотримуватися таких умов: 1)  $T = 300\text{--}350^\circ\text{C}$ ,  $P = 10\text{МПа}$ ,  $\text{кат } \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{WO}_4$ ; 2)  $T = 280\text{--}300^\circ\text{C}$ ,  $P = 7\text{--}8\text{МПа}$ ,  $\text{кат } \text{Al}_2\text{O}_3$ .

У лабораторії гідратацію проводять при нагріванні до  $140\text{--}180^\circ\text{C}$  за наявності концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Внаслідок реакції утворюються *алканоли* – насичені одноатомні спирти. Гідратація несиметричних алкенів підлягає правилу Марковникова:



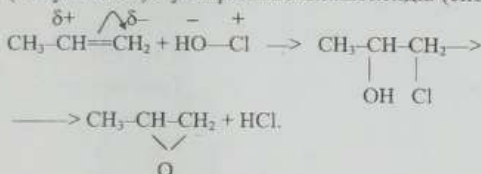
**4 Сульфування.** Олефіни поглинаються сірчаною кислотою тим легше, чим більш полярним є подвійний зв'язок, тобто якщо поруч з ним знаходяться замісники. Продуктами реакції сульфування є алкілсульфати – складні естери сірчаної кислоти:



Пропен

Ізопропілсульфат

**5 Гіпогалогенування** – приєднання галогенових кислот (типу  $\text{HOHal}$ ) з утворенням алканоксидів (епоксидів):



Як правило, внаслідок цієї взаємодії утворюється суміш продуктів, оскільки реагент – хлорну кислоту одержують при розчиненні хлору у воді за схемою

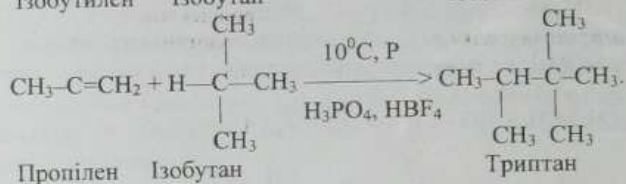
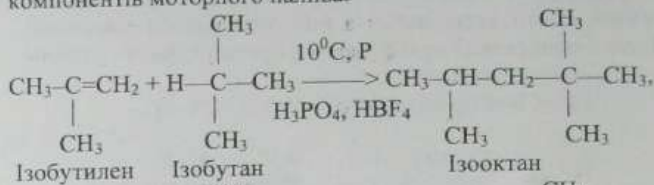


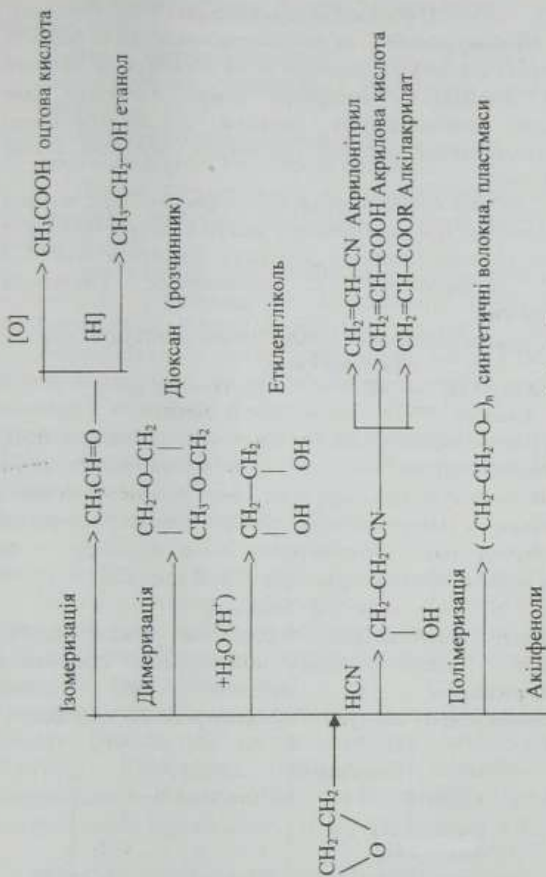
Тобто у розчині з кислим середовищем ( $\text{H}^+$ ) одночасно містяться різні самотійні речовини ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ ), з яких фактично кожна здатна електрофільно приєднуватися до алкенів.

Реакція гіпогалогенування має дуже важливе промислове значення і використовується для одержання оксиду етилену (клас органічних сполук – *епоксиди*), з якого, у свою чергу, виробляють величезну кількість промислових товарів. Основні товари вказані на схемі застосування етиленоксиду (рис. 5).

**6 Алкітування** – приєднання алканів, які містять третинний атом карбону. Ця реакція використовується для

одержання *ізооктану* і *триптану* — високоякісних компонентів моторного палива.





емульгатори, мийні засоби.

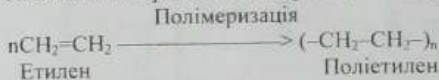
Рисунок 5 – Схема застосування епоксидів на прикладі оксиду етилену

## II Реакції полімеризації

**Полімеризація** – це послідовне присднання молекул ненасиченої сполуки (мономеру) одна до одної за рахунок розриву  $\pi$ -зв'язків і утворення нових  $\sigma$ -зв'язків між окремими елементарними ланками у макромолекулі високомолекулярної сполуки (полімеру), яка при цьому одержується.

Кількість елементарних ланок (тобто фрагментів структури, що повторюються в макромолекулі полімеру) дорівнює кількості молекул мономеру, які взяли участь у реакції полімеризації, і називається **ступенем полімеризації**.

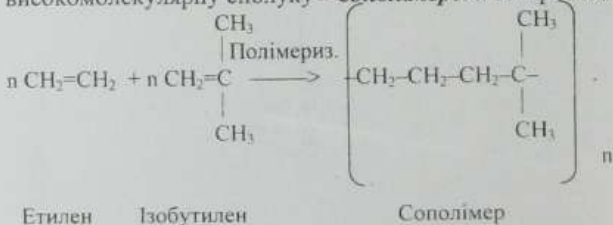
Схематично процес полімеризації записують так:



Під час полімеризації в одну макромолекулу ВМС (високомолекулярної сполуки) може сполучатися різна кількість молекул мономеру ( $n$ ), тому полімер звичайно складається з макромолекул різної довжини і різної молекулярної маси. *Молекулярна маса полімеру* – це середня величина, яку розраховують за формулою

$$M_{\text{ВМС}} = n \cdot M_{\text{мономеру}}$$

Іноді полімеризації піддаються суміші різних мономерів – такий різновид полімеризації називають **сополімеризацією**, а одержану при цьому високомолекулярну сполуку – **сополімером**. Наприклад:



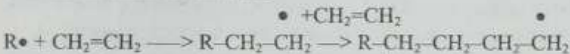
За геометричною будовою макромолекул полімери можуть бути:

- *лінійні*, макромолекулярні ланцюги яких мають нерозгалужену структуру, наприклад, поліетилен, целюлоза;
- *розгалужені* (крохмаль, глікоген);
- *просторові* (гума, новолачні смоли).

Процес полімеризації, як правило, проходить при підвищених температурах, сталому тиску, за наявності каталізаторів.

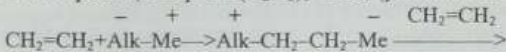
Залежно від умов полімеризації, природи вихідних мономерів і застосованих каталізаторів полімеризація відбувається за різними механізмами реакції.

*Радикальний механізм* реалізується, якщо в реакційну суміш додають ініціюючу речовину, молекули якої мають неспарені електрони (наприклад,  $O_2$ ) чи здатні в умовах реакції розпадатися на вільні радикали (наприклад,  $Cl_2$ ). Таким чином одержують так званий поліетилен високого тиску за умов:  $200^{\circ}C$ , 120–150 МПа, ініціюючий агент –  $O_2$ . Загальна схема механізму

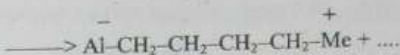


*Іонний механізм* полімеризації здійснюється при утворенні іонів мономеру під впливом певних полярних каталізаторів. При цьому іонна полімеризація може бути як аніонною, так і катіонною.

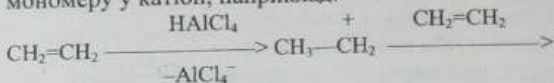
*-аніонний механізм* викликається дією металоорганічних сполук (алкілів чи амідів активних металів  $Alk-Me$ ,  $Na-NH_2$ ). Наприклад, поліетилен низького тиску (нормальна температура, тиск  $2 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5$  Па) ініціюється каталізатором Циглера  $Al(C_2H_5)_3 \cdot TiCl_4$  (умовно  $Alk-Me$ ):







-катіонний механізм спостерігається у тому випадку, коли каталізатор здатний перетворювати молекулу вихідного мономеру у катіон, наприклад:



Найважливішими полімерами вуглеводневої природи є поліетилен і поліпропілен.

**Поліетилен** ( $M_r$  до 1 млн а.о.м.) – безбарвний прозорий матеріал з великими тепло- і електропровідностями, він широко застосовується у побуті та техніці у вигляді посуду, плівок, ізоляції електропроводів тощо.

**Поліпропілен** – твердий прозорий матеріал, значно міцніший за поліетилен, хімічно стійкий, тому його застосовують при виготовленні різних виробів для хімічної промисловості – труб, деталей хімічної апаратури, технічних волокон, особливо надійної електроізоляції.

Макромолекули поліпропілену можуть мати різну просторову будову:

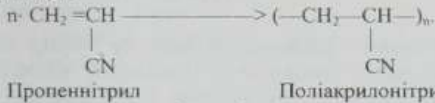
-*регулярну*, при якій метильні радикали розміщуються з одного боку відносно  $\sigma$ -скелета вуглецевого ланцюга;

-*нерегулярну*, при якій метильні радикали розміщуються невпорядковано.

Поліпропілен з регулярною структурою характеризується кращими фізико-хімічними показниками, його одержують шляхом *стереоспецифічної полімеризації* за допомогою металоорганічних каталізаторів.

**Інші полімери.** До полімеризації здатні майже всі сполуки з подвійним зв'язком  $>C=C<$  у ланцюгу, які можна розглядати як похідні етилену із загальною

формулою  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ , де X – різні атоми чи атомні групи. Наприклад, акрилонітрил, з якого одержують **поліакрилонітрил** (а з нього виготовляють волокно нітрон – штучну вовну):



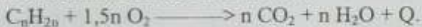
Великого значення набули **фторопласти** – полімери на основі фторованого етилену, які мають винятково високу термо- і хімічну стійкість: вони витримують нагрівання до  $300-700^\circ\text{C}$ , дію концентрованих розчинів кислот, лугів, окисників і органічних розчинників. Торгова назва фторопластів – **тефлон**. Наприклад:



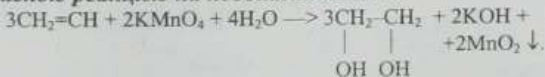
Фторопласти використовують для виготовлення корозійностійкої хімічної апаратури і побутових виробів.

### III Реакції окиснення та відновлення

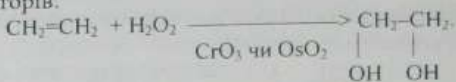
**1 Повне окиснення** – згоряння. При спалюванні олефінів виділяється велика кількість теплоти:



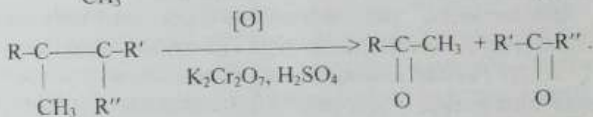
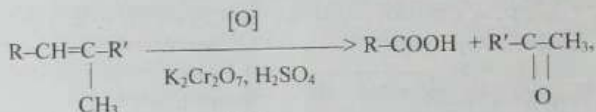
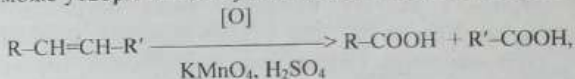
**2 Реакція Вагнера.** При окисненні алкенів розчином  $\text{KMnO}_4$  у нейтральному чи слабколужному середовищі відбувається розрив  $\pi$ -зв'язку і приєднання гідроксильних груп до атомів карбону – **реакція гідроксилювання**. При цьому утворюються двоатомні спирти – **гліколі**, а розчин перманганату знебарвлюється і випадає бурий осад. Ця реакція завдяки її яскравим візуальним ознакам вважається **якісною реакцією на подвійний зв'язок**:



**3 Окиснення пероксидом водню** за наявності каталізаторів:

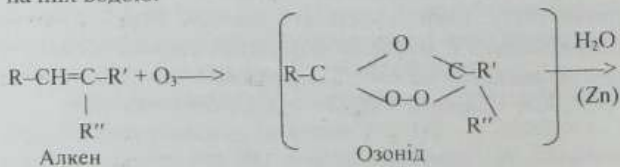


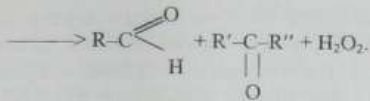
**4 Окиснення з розривом подвійного зв'язку** відбувається при взаємодії олефінів із сильними концентрованими окисниками (підкислені розчини  $\text{KMnO}_4$  чи  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$  тощо). При цьому залежно від будови вихідного алкену може утворюватися суміш кислот і кетонів, наприклад:



Ці реакції є корисними для визначення положення подвійного зв'язку і будови алкену при дослідженні одержаних продуктів – кислот і кетонів.

**5 Озонування – реакція Гарісса.** Озон приєднується за місцем розриву подвійного зв'язку з утворенням нестійких вибухових продуктів – озонідів, які гідролізуються при дії на них водою:

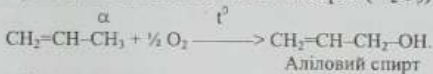




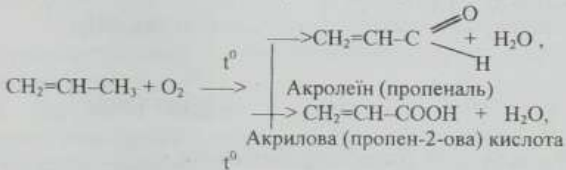
Альдегід      Кетон

При гідролізі озоніду додають цинк, щоб нейтралізувати дію  $\text{H}_2\text{O}_2$  і уникнути подальшого окиснення альдегідів до кислот. Озонування застосовують для ідентифікації положення подвійного зв'язку в олефінах.

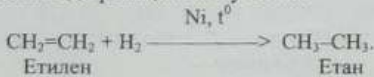
**6 Окиснення за  $\alpha$ -положенням** відносно подвійного зв'язку проводять при температурах  $350\text{--}500^\circ\text{C}$  киснем чи хлором, іноді за наявності каталізаторів ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ):



Одночасно може проходити більш глибоке окиснення – до альдегідів (чи кетонів) і навіть до кислот:



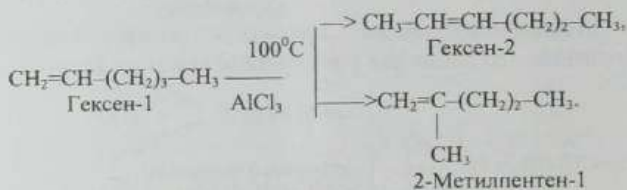
**7 Відновлення подвійного зв'язку** – це найчастіше реакція *гідрування* – приєднання водню з утворенням алканів за наявності каталізаторів (Pt, Pd, Ni та ін.) при  $150\text{--}300^\circ\text{C}$ . Слід зазначити, що гідрування алкенів проходить не за типом  $\text{A}_\text{E}$ , а має інший механізм, однак також належить до реакцій сполучення.



Щоб оцінити здатність того чи іншого алкену до приєднання  $H_2$  та швидкість гідрування алкенів різної будови, корисно брати до уваги **правило Лебедева**: олефіни гідруються тим легше, чим менше замісників міститься біля подвійного зв'язку.

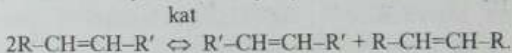
#### IV Ізомеризація

Явище ізомеризації характерне для *термінальних* алкенів (з подвійним зв'язком у крайньому положенні). Ізомеризація відбувається при нагріванні за наявності каталізаторів; при цьому може проходити одночасне зміщення подвійного зв'язку всередину ланцюга і зміна вуглецевого скелета:

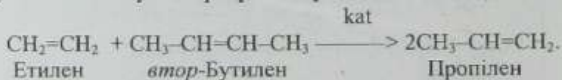


#### V Диспропорціонування

Диспропорціонування – це оборотна реакція за наявності каталізаторів ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{MoCl}_5 + \text{WCl}_6$ ), внаслідок якої відбувається перебудова структури алкенів:

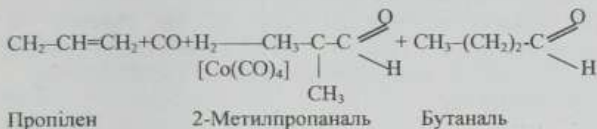
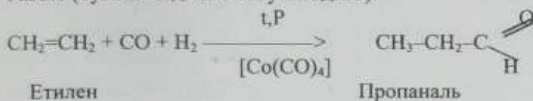


Процес диспропорціонування має промислове значення, оскільки через нього одержують пропілен із суміші етилену і втор-бутилену:



### VI Оксосинтез

Оксосинтезом називається добування карбонільних сполук (альдегідів) із алкенів при їх взаємодії з синтез-газом (суміш чадного газу і водню):

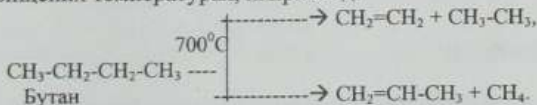


### II.1.6 ОДЕРЖАННЯ АЛКЕНІВ

Олефіни вважаються цінною сировиною для органічного синтезу, тому розроблено багато способів їх одержання.

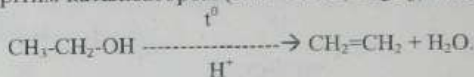
**I Перегонка нафти** – розділення газової частини продуктів крекінгу нафти на фракції під тиском чи при зниженій температурі. На такий спосіб виділяють з нафти олефіни складу  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ – $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ .

**II Піроліз алканів** – хімічне перетворення алканів при підвищених температурах, наприклад:



**III Реакції елімінування** – відщеплення двох атомів чи групи атомів від сусідніх атомів карбону, внаслідок чого між ними виникає π-зв'язок.

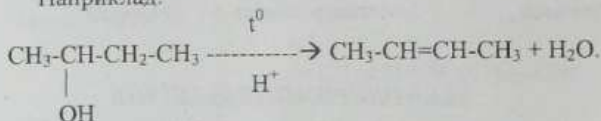
**1 Дегідратація спиртів** при їх нагріванні за наявності кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) чи водовіднімальних речовин ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KHSO}_4$ ), а також при пропусканні спиртових парів над розігрітим каталізатором ( $300\text{-}400^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ):



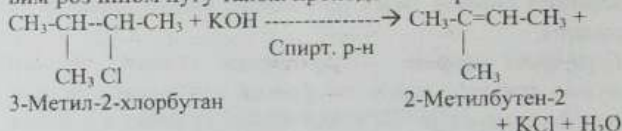
З несиметричними спиртами елімінування відбувається згідно із **правилом Зайцева**:

При відщепленні молекул типу  $\text{HX}$  від спиртів чи галогенопохідних найбільш легко відривається атом водороду від найменш гідрогенізованого атома карбону.

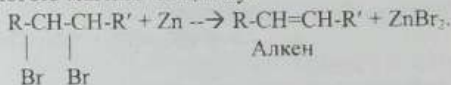
Наприклад:



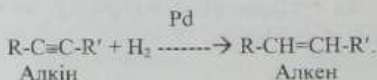
**2 Дегідрогалогенування** моногалогенопохідних спиртовим розчином лугу також проходить за правилом Зайцева:



**3 Дегалогенування** віцинальних дигалогенопохідних за допомогою магнію чи цинку:



**4 Часткове гідрування алкінів** над паладієвим каталізатором:





## II.1.7 ВИКОРИСТАННЯ АЛКЕНІВ

**Етилен** ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) є найважливішою основою для синтезу багатьох органічних речовин: з нього одержують поліетилен, поліхлорвініл, полістирол, галогенопохідні (хлоретан, дихлоретан, фторопласти), етиловий спирт, з якого, в свою чергу, добувають бутадієн для виробництва синтетичних каучуків і гуми.

**Пропілен** ( $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) застосовують у виробництві поліпропілену, акролеїну та ізопропілового спирту, фенолу.

**n-Бутилени** ( $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  і  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) використовуються при виробництві бутадієну.

**Ізобутилен** ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ ) – для одержання ізопренового каучуку, поліізобутилену, ізооктану.

**Цис-9-трикозен** ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ ) є сильним феромоном, на його основі виготовляють препарати, які припиняють розмножування мух і комах.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1981, 1985.
2. Тюкавкина Н.А. Органическая химия. – М.: ДРОФА, 2002. – Кн.1.
3. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. – Москва, 1969. – Кн.1; – Москва, 1970. – Кн.2.

## ЗМІСТ

	С.
<b>I Насичені вуглеводні.....</b>	<b>4</b>
I.1 Алкани.....	4
I.1.1 Номенклатура.....	4
I.1.2 Електронна будова.....	5
I.1.3 Ізомерія.....	6
I.1.4 Фізичні властивості.....	9
I.1.5 Хімічні властивості.....	9
I.1.6 Одержання алканів.....	18
I.1.7 Використання алканів.....	20
I.2 Циклоалкани.....	21
I.2.1 Класифікація. Номенклатура.....	21
I.2.2 Ізомерія.....	22
I.2.3 Будова циклоалканів.....	23
I.2.4 Фізичні властивості.....	25
I.2.5 Хімічні властивості.....	25
I.2.6 Одержання циклоалканів.....	29
I.2.7 Використання циклоалканів.....	30
<b>II Ненасичені вуглеводні.....</b>	<b>31</b>
II.1 Алкени.....	31
II.1.1 Номенклатура.....	31
II.1.2 Електронна будова подвійного зв'язку.....	31
II.1.3 Ізомерія.....	33
II.1.4 Фізичні властивості.....	35
II.1.5 Хімічні властивості.....	35
II.1.6 Одержання алкенів.....	51
II.1.7 Використання алкенів.....	53
<b>Список літератури.....</b>	<b>54</b>

SUMY STATE UNIVERSITY



0 048763 4 9

Навчальне видання

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**  
з курсу “Органічна хімія”  
для студентів спеціальності 7.070801  
усіх форм навчання  
**ЧАСТИНА 1**  
**“ВУГЛЕВОДНИ”**

Укладач Лариса Іванівна Марченко

Редактор Н.В.Лисогуб

Відповідальний за випуск С.Ю. Лебедєв

Підп. до друку *18.12.09* поз. *176*.

Формат 60x84/16. Папір офс. Друк офс.

Ум. друк. арк. *3,45* Обл.-вид. арк. *3,26*.

Тираж 50 пр. Собівартість вид. *3200* *640*.

Зам. № 643.

Видавництво СумДУ при Сумському державному університеті  
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру  
ДК № 2365 від 08.12.2005

Надруковано у друкарні СумДУ.

40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2.



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

## КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з курсу "Органічна хімія"

для студентів спеціальності 7.070801

усіх форм навчання

**ЧАСТИНА I**

**"ВУГЛЕВОДНИ"**

Затверджено  
на засіданні кафедри  
як конспект лекцій  
з курсу "Органічна хімія".  
Протокол № 2  
від 06.09.2005 р.



Суми  
Вид-во СумДУ  
2006

7171 W