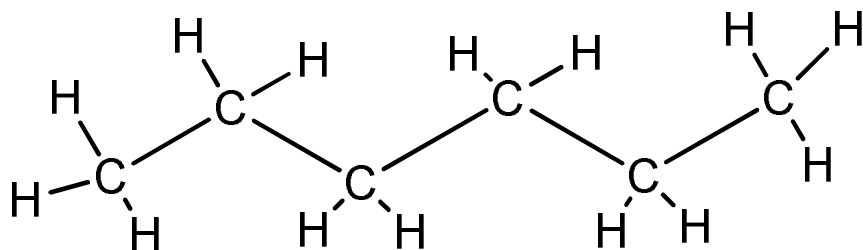


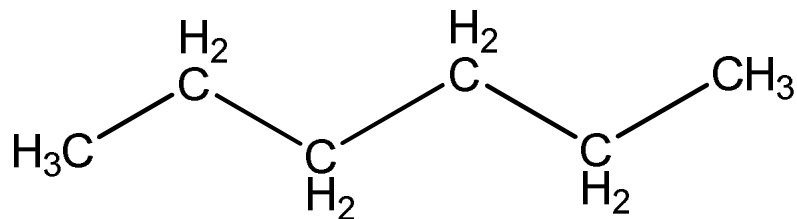
Wykład 3

Budowa przestrzenna alkanów

Podobnie jak w przypadku metanu, wiązanie C-H w alkanach powstaje w wyniku nakładania się zhybrydizowanych orbitali sp^3 . Z uwagi na to, że wiązania w alkanach skierowane są ku wierzchołkom tetraedru, wzory strukturalne należałoby pisać w następujący sposób

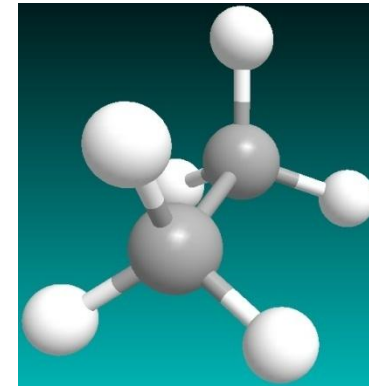
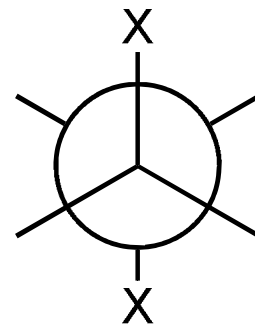
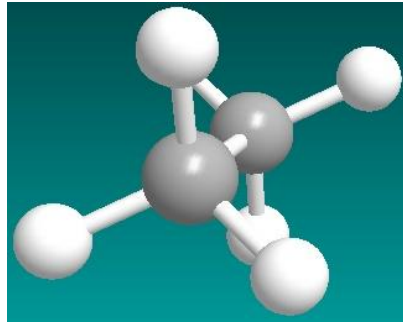


Dla prostoty stosuje się zapis typu:



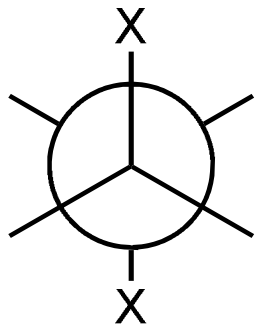
Konformery

Swobodna rotacja wokół wiązania C-C, powoduje powstawanie izomerów zwanych konformerami.

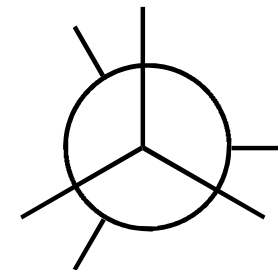


Etan

Rozmieszczenie
naprzemianległe



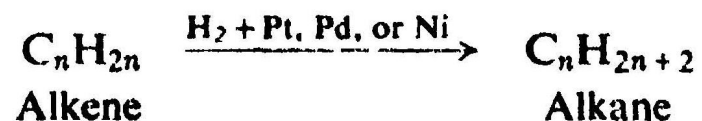
Rozmieszczenie naprzeciwległe



Metody otrzymywania alkanów

Z gazu ziemnego i ropy naftowej (wyższych alkanów nie można otrzymywać przez destylację ropy naftowej bo jest to mieszanina izomerów bardzo trudna do rozdzielenia.

hydrogenacja (uwodornienie) alkenów

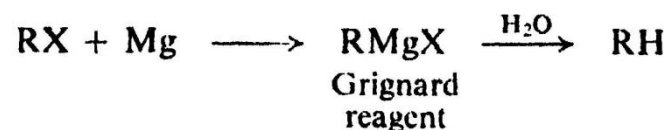


redukcja halogenopochodnych
wodorem
sodem (r-cja Wurtza)



Metody otrzymywania paliw płynnych z węgla (nie sprawdziły się)

w reakcjach związków metaloorganicznych
związek Grignarda (magnezoorganiczny) z wodą
z halogenopochodnymi



metoda Bergiusa

$\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow$ (200 atm. 400-600 st. C, kat.) mieszanina alkanów (odp. skład. benzyny)

metoda Fishera-Tropscha

$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (gaz wodny)

Miarą jakości benzyn jest liczba oktanowa.

n-heptan ma liczbęoktanową 0

2,2,4-trimetylopentan (izooktan) – liczba oktanowa 100

Reakcje alkanów

Alkany są mało reaktywne (tylko utlenianie i chlorowcowanie)
nie reaguje z kwasami i zasadami (z wyjątkiem kwasu magicznego
HF-SbF₅ i FSO₃H-SbF₆)
nie ulegają redukcji
są odporne na działanie czynników utleniających (KMnO₄, CrO₄²⁻, O₂
nie działają)

Ulegają tylko 2 zasadniczym typom reakcji:

1° halogenowanie

2° utlenianie

Ad. 1°

W procesie halogenowanie alkanów powstaje mieszanina
wszystkich możliwych produktów

CH₃CH₂CH₂ → (Cl, światło 25 st.C) CH₃CH₂CH₂CH₂Cl (1-
chlorobutan (28 %) + CH₃CH₂CHClCH₃ (2-chlorobutan – 72 %)

Dalsze chlorowcowanie prowadzi do podstawianie atomów H
zarówno przy C₁ jak i C₂.

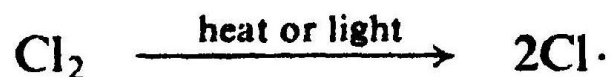
Mechanizm haogenowania alkanów

Halogenowanie alkanów jest reakcją łańcuchową przebiegającą z udziałem wolnych rodników.

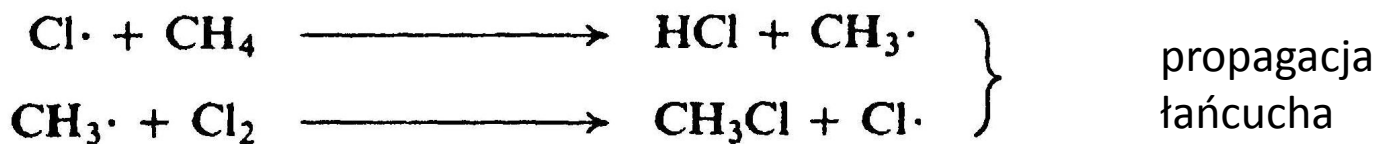
etap inicjowania łańcucha

propagacja łańcucha

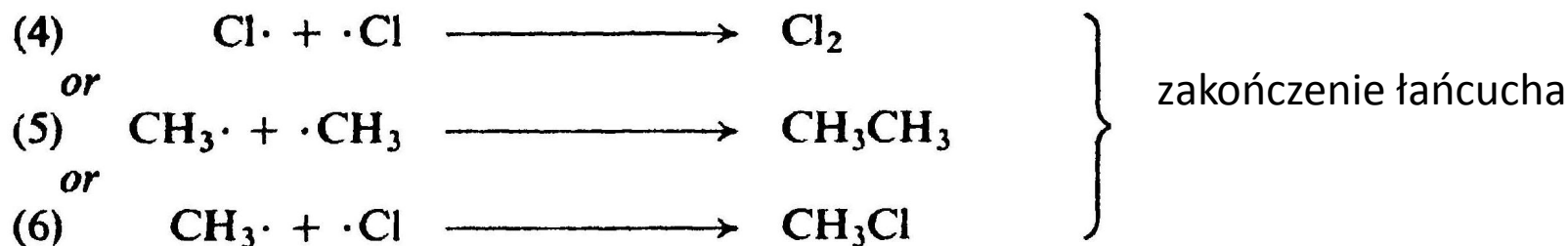
zakończenie łańcucha



etap inicjowania łańcucha



then (2), (3), (2), (3), etc., until finally:

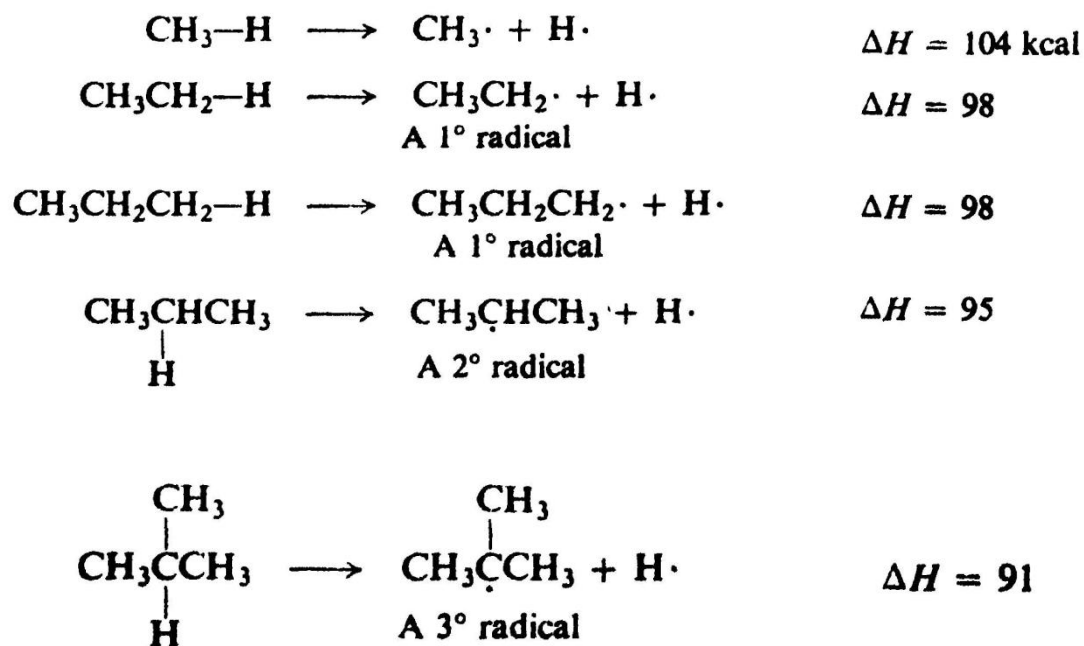


Trwałość wolnych rodników

Energia dysocjacji jest ilością energii, która musi być dostarczona w celu przekształcenia 1 mola alkanu w odpowiednie rodniki

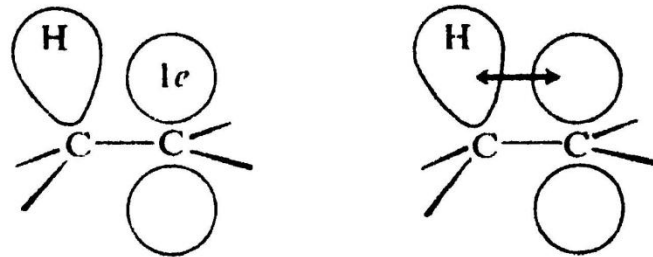
ΔH – energia dysocjacji wiązania

Przykładowe wartości energii dysocjacji



Hiperkoniugacja w rodnikach alkilowych

Im więcej grup CH_3 znajduje się przy rodnikowym atomie C tym więcej wiązań C-H pozostaje do dyspozycji i nakładanie się orbitali p z orbitalami σ staje się bardziej prawdopodobne (delokalizacja elektronów).



Oddziaływanie stabilizujące rodnik a związane z rodnikowym atomem C – hiperkoniugacja

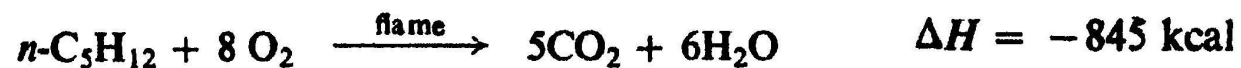
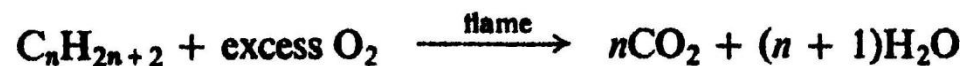
Zjawisko delokalizacji elektronów przez oddziaływanie orbitali p z orbitalami σ – hiperkoniugacja (największa w rodnikach 3-rzędowych).

Ad. 2°

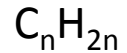
Utlenianie alkanów

Mechanizm utleniania alkanów (hipotetyczny, bo r-cja jest zbyt gwałtowna)

Reakcja alkanów z tlenem przebiega jako proces rodnikowy, zaczynający się od ataku cząsteczki tlenu na jeden z atomów wodoru (wymaga zainicjowania).

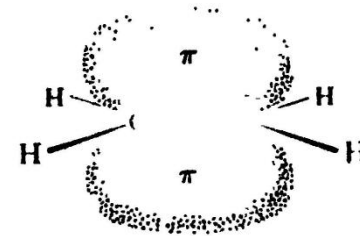
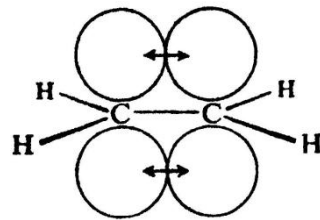


ALKENY



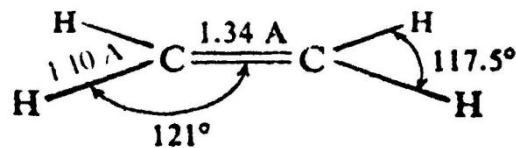
Najprostszym przedstawicielem jest etylen, C_2H_2 .

Atomy węgla tworzące cząsteczkę etylenu znajdują się w stanie hybrydyzacji sp^2



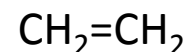
Wiązanie podwójne C=C w etylenie składa się z mocnego wiązania σ i słabego π . W sumie jest to bardzo mocne wiązanie, bo jego energia dysocjacji jest znacznie większa niż wiązania C-C.

Odległość C=C wynosi 0,134 nm, podczas gdy to odległość w cząsteczce etanu jest równa 0,153 nm.

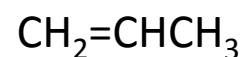


Szereg homologiczny alkenów

eten (etylen)



propen (propylen)



1-buten (butylen)



1-penten (pentylen)



Od butenu możliwa jest izomeria strukturalna, polegająca na różnym położeniu wiązania podwójnego w łańcuchu oraz izomeria łańcuchowa.

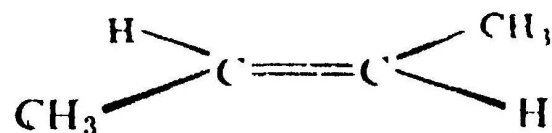
Obecność wiązania podwójnego powoduje również istnienie izomerii przestrzennej.

Izomeria geometryczna

cis 2-buten



trans 2-buten

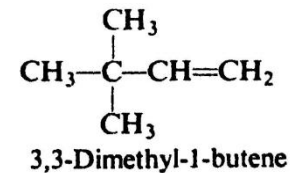
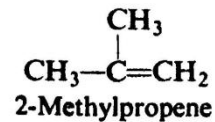
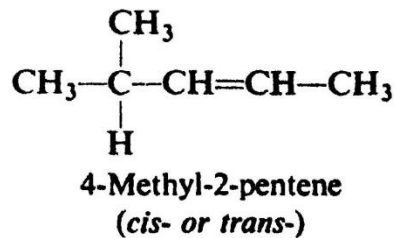
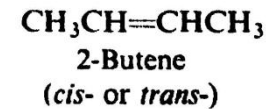
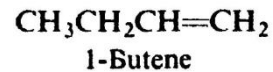
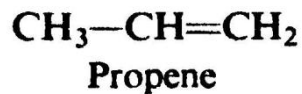
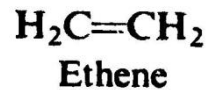


Nomenklatura

We wzorze strukturalnym wyszukuje się najdłuższy łańcuch zawierający wiązanie podwójne. Podstawą nazwy jest alkan o liczbie at. C odpowiadających temu najdłuższemu łańcuchowi, z tą różnicą, że stosuje się końcówkę –en.

Atomy węgla w najdłuższym łańcuchu numeruje się w ten sposób, aby pierwszy atom uczestniczący w wiązaniu podwójnym posiadał numer możliwie najmniejszy.

Położenie grup alkilowych zaznacza się tak samo jak w nazwach alkanów, np.



Określenia „cis” i „trans” dostosowuje się do konfiguracji najdłuższego łańcucha przechodzącego przez wiązanie podwójne.

trans- 3-metylo-2-penten

cis-3-metylo-3-hepten

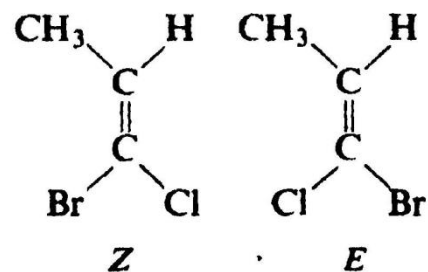
Konwencja E , Z

E (niem. entgegen) = naprzeciw

trans = E

Z (niem. zusammen) = razem

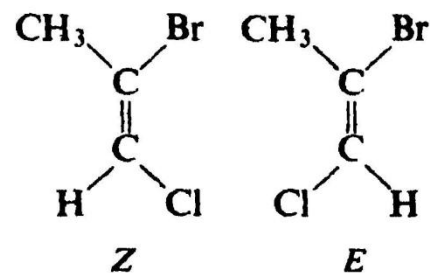
cis = Z



1-Bromo-1-chloropropene

$\text{CH}_3 > \text{H}$

$\text{Br} > \text{Cl}$



2-Bromo-1-chloropropene

$\text{Br} > \text{CH}_3$

$\text{Cl} > \text{H}$

Metody otrzymywania alkenów

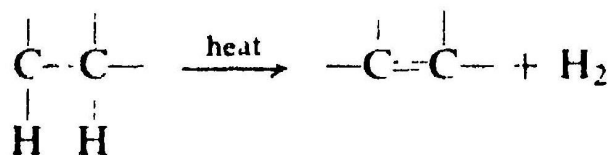
Na skalę przemysłową alkeny otrzymuje się w procesie krakingu ropy naftowej. Syntetyczne metody opierają się na procesie odszczepienia (eliminacji) atomów lub grup od dwóch sąsiednich atomów C w związkach nasyconych.

(najlepsze opakowania – polipropylen, nieprzepuszczalny dla bakterii)

X, Y – grupa OH lub chlorowce

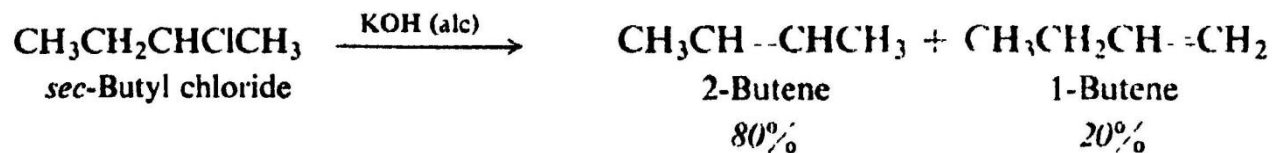
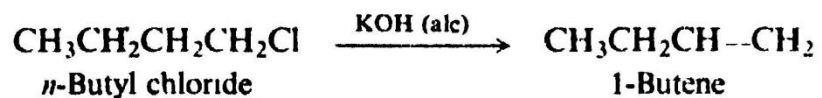
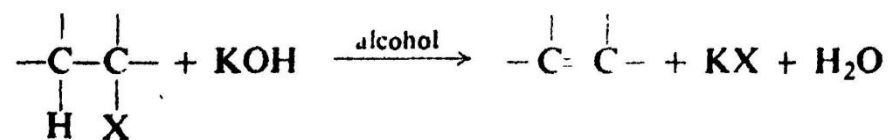


Np. w procesie krakingu eliminowanymi atomami są atomy H

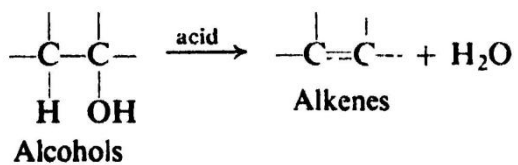


Otrzymywanie alkenów – cd.

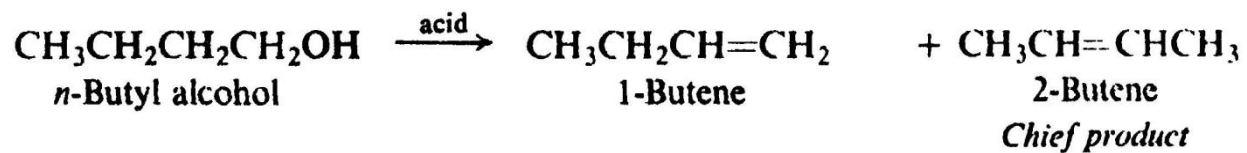
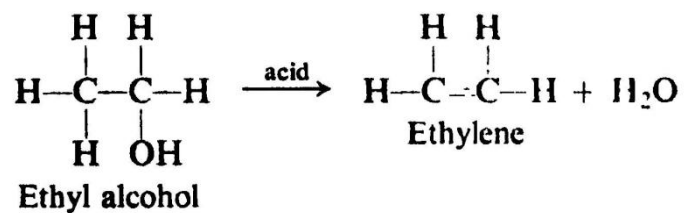
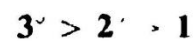
1° dehydrohalogenacja halogenków alkilowych



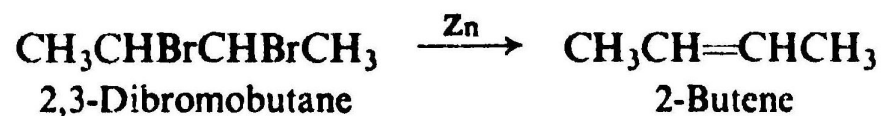
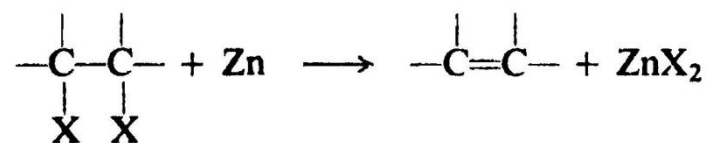
2° dehydratacja (odwodnienie) alkoholi



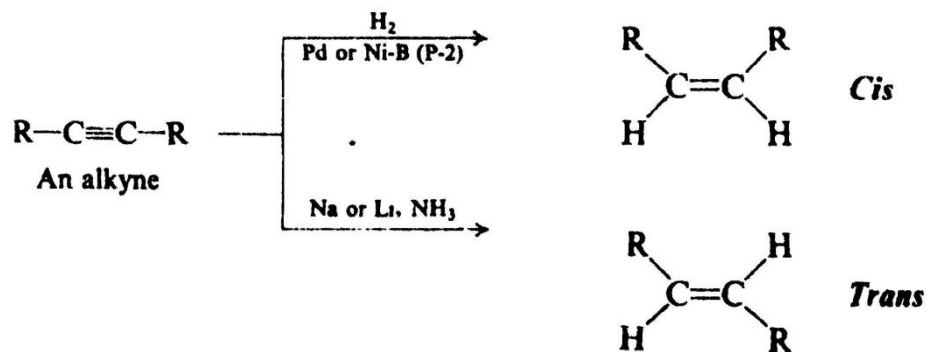
Ease of dehydration of alcohols



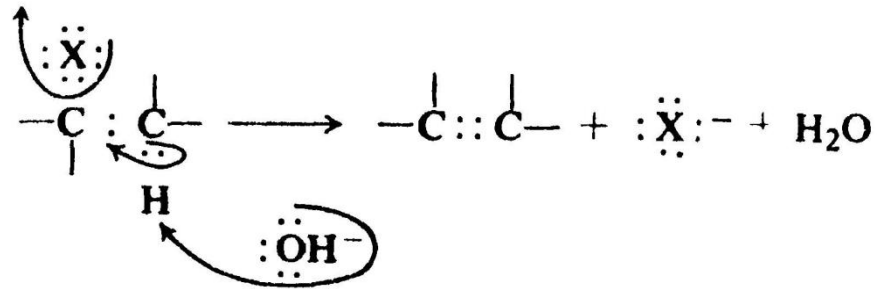
3° eliminacja halogenu z wicynalnych halogenopochodnych (podstawniki przy dwóch sąsiadujących at. C)



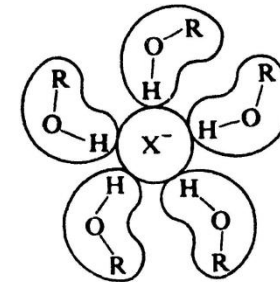
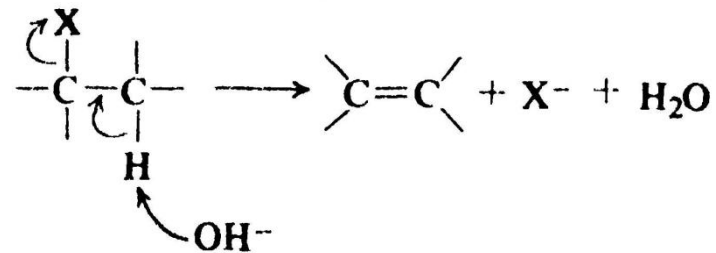
4° redukcja alkinów



Mechanizm dehydrohalogenacji



Halogen zostaje oderwany wraz z parą elektronową przez cząsteczki rozpuszczalnika polarnego (np. alkoholu)



Oddziaływania typu (jon-dipol) wystarczy do rozerwania wiązania kowalencyjnego między węglem a chlorowcem.

Jest to mechanizm 1 etapowy.

Rozerwanie wiązania C-X i C-H zachodzi niesymetrycznie. Elektrony podstawione przez atom H służą do utworzenia wiązania podwójnego.