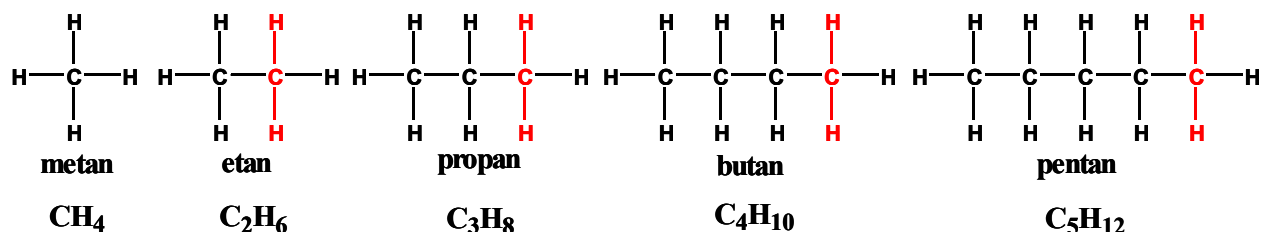


ALKANY

2 godz.

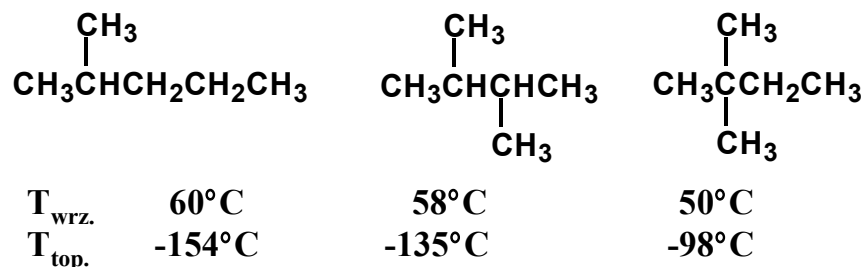
1. Wzór sumaryczny: C_nH_{2n+2} (n = liczba naturalna) - węglowodory posiadające tylko wiązania pojedyncze (sigma)
- 1.1. Szereg homologiczny - seria związków, np. alkanów nierozgałęzionych (tzw. *n*-alkanów), różniących się tylko liczbą grup $-CH_2-$; poszczególne zw. należące do szeregu homologicznego to homologi.



2. Nazewnictwo (nomenklatura)

3. Właściwości fizyczne

- 3.1. Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie:
 - ★ dobrze rozpuszczalne w niepolarnych i słabo polarnych rozpuszczalnikach organicznych;
 - ★ nierozpuszczalne w wodzie (właściwości hydrofobowe) – smary chroniące powierzchnie metalowe przed korozją.
- 3.2. Gęstość – ok. 0,7 g/cm³; łatwy podział mieszaniny z wodą, alkan – faza górna.
- 3.3. Temperatura wrzenia wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce;
 - ★ *n*-alkany nierozgałęzione (do dekanu) - obecność dodatkowej grupy metylenowej (CH_2) – wzrost temp. wrzenia o ok. 30°C; wyższe homologi – wzrost o ok. 20°C.
 - ★ *izo*-alkany - temp. wrzenia niższa niż ich odpowiedników nierozgałęzionych.
- 3.4. Temperatura topnienia wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce;
 - ★ *n*-alkany o parzystej liczbie atomów węgla - wyższa temp. topnienia niż tych o nieparzystej liczbie at. węgla; w miarę wzrostu masy cząsteczkowej różnice temp. topnienia maleją.
- 3.5. Temperatura wrzenia i topnienia a stopień rozgałęzienia łańcucha - porównanie temperatury wrzenia i topnienia 2-metylopentanu, 2,3-dimetylobutanu i 2,2-dimetylopentanu:



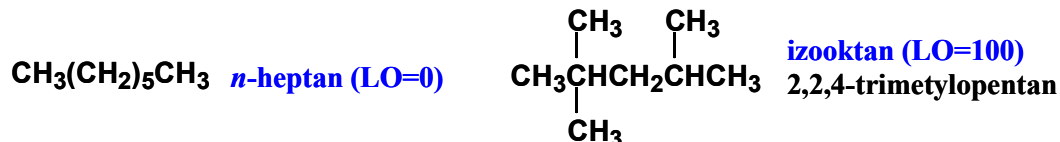
4. Źródła pozyskiwania

- 4.1. Gaz ziemny - 70% metanu, 10% etanu i 15% propanu.
- 4.2. Ropa naftowa - mieszanina alkanów, głównie o łańcuchach nierozgałęzionych; cykloalkanów i węglowodorów aromatycznych; także inne związki organiczne zawierające tlen, azot i siarkę.

- ★ kraking - termiczne lub katalityczne skracanie łańcuchów węglowych oraz przekształcanie alkanów nierozgałęzionych w rozgałęzione;
- ★ reforming - przekształcanie alkanów i cykloalkanów w węglowodory aromatyczne.

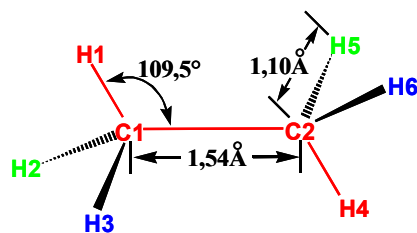
5. Zastosowania praktyczne

- 5.1. Alkany o liczbie atomów węgla od *C1* do *C2* – gazy w warunkach normalnych; trudne do skroplenia, więc stosowane jako sprężone gazy; skroplenie możliwe po ochłodzeniu do bardzo niskich temperatur. Składniki gazu ziemnego stosowane jako paliwo w przemyśle chemicznym do produkcji nawozów sztucznych i w gospodarstwach domowych do ogrzewania budynków i wytwarzania elektryczności.
- 5.2. Alkany o liczbie atomów węgla od *C3* do *C4*- gazy w warunkach normalnych; łatwe do skroplenia w temperaturze pokojowej i pod średnimi ciśnieniami. Składniki ciekłego gazu napędowego (LPG) - znacznie tańszego paliwa niż benzyna lub olej napędowy. Stosowane jako gaz nośny w rozpylaczach (np. kosmetyków) – w przeciwieństwie do freonów nie niszczą powłoki ozonowej.
- 5.3. Alkany o liczbie atomów węgla od *C5* do *C8* - łatwo lotne ciecze. Izomery pentanu, heksan, heptan i oktan – składniki benzyny; duża lotność - efektywne spalanie w silnikach napędowych. Liczba oktanowa (LO) – charakteryzuje benzyny pod względem niepożądej zdolności do wybuchowego spalania w silnikach spalinowych z zapłonem iskrowym (tzw. stukania); wyznaczana w odniesieniu do *n*-heptanu (spalającego się wybuchowo) i izooktanu (spalającego się bezwybuchowo); liczbowo równa takiej procentowej zawartości izooktanu w mieszaninie izooktan/ *n*-heptan, przy której własności przeciwstukowe są takie same jak badanej benzyny.



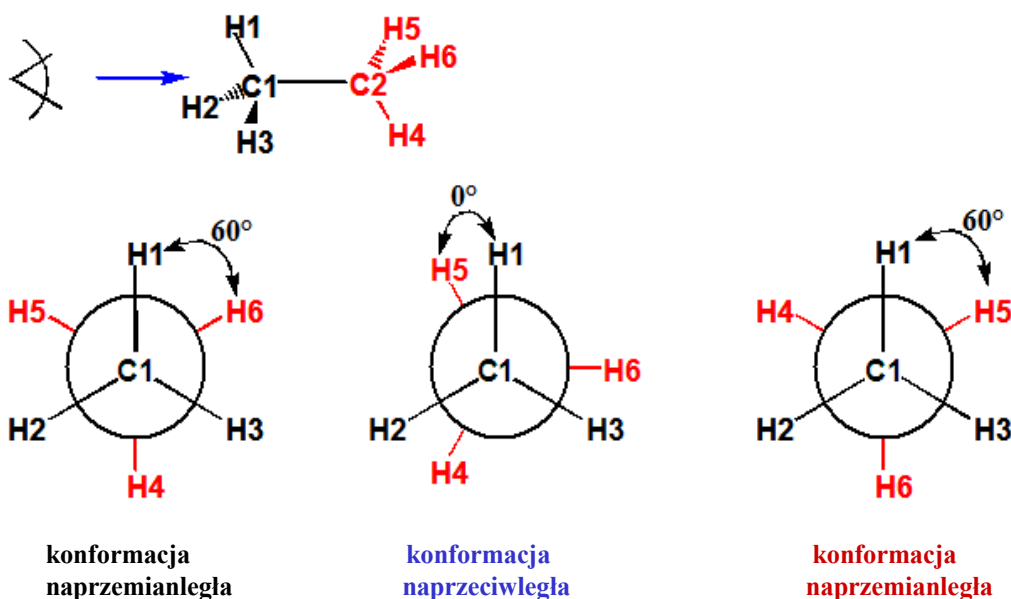
- 5.4. Alkany o liczbie atomów węgla od *C9* do *C16* - ciecze o dużej lepkości, składniki nafty, paliwa lotniczego i oleju napędowego. Nafta – paliwo o najniższej temp. wrzenia (lampy naftowe).
- 5.5. Mieszanki alkanów o liczbie atomów węgla *C16* - *C34* - oleje smarowne.
- 5.6. Mieszanki alkanów o liczbie atomów węgla *C20*-*C34* składniki wosku parafinowego (tzw. wazeliny).
6. **Pojęcie izomerii:** izomery – związki o takim samym wzorze sumarycznym, ale różnej budowie przestrzennej i właściwościach fizycznych (temperatura wrzenia, temperatura topnienia) oraz właściwościach chemicznych.
- 6.1. Izomeria konstytucyjna – możliwość występowania wielu alkanów o tym samym wzorze sumarycznym (od *C4*) w postaci łańcucha nierozgałęzionego i wielu łańcuchów rozgałęzionych; na przykładzie heksanu, 2-metylopentanu, 3-metylopentanu, 2,3-dimetylobutanu i 2,2-dimetylobutanu.
7. **Rzędowość atomu węgla w związkach organicznych** - określenie liczby atomów węgla, z którymi jest połączony rozpatrywany atom węgla, na przykładzie heksanu, 2-metylopentanu, 3-metylopentanu, 2,3-dimetylobutanu i 2,2-dimetylobutanu.

8. Budowa przestrzenna na przykładzie etanu:

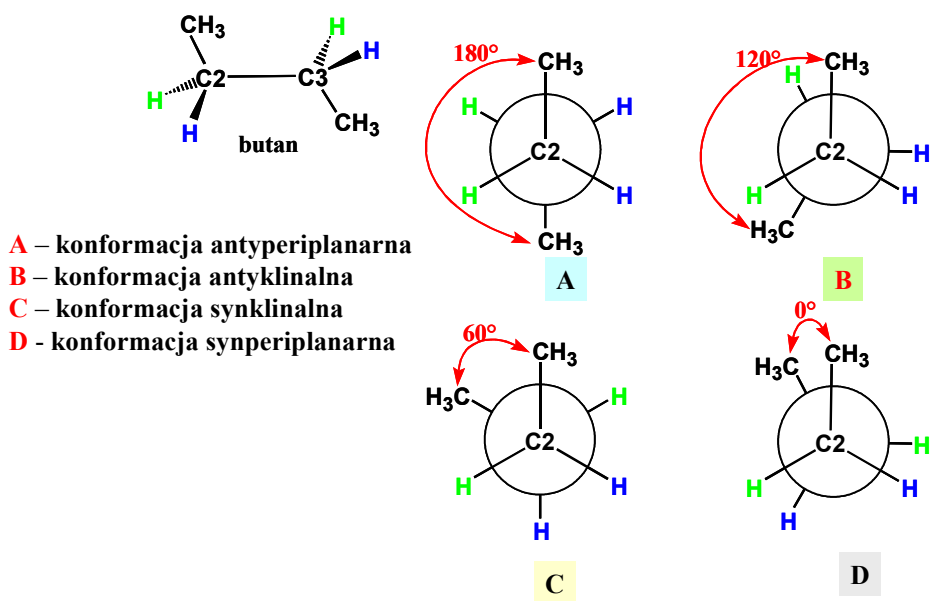


9. **Konformacje** - przestrzenne ułożenia podstawników w przestrzeni, wynikające z obrotu wokół wiązania σ ; konformery – trwałe konformacje o najniższej energii

9.1. Na przykładzie etanu (wzory rzutowe Newmana):



9.2. Na przykładzie butanu – obrót wokół wiązania C2-C3 (wzory rzutowe Newmana)



- Wykres zmian energii potencjalnej podczas rotacji wokół wiązania C2-C3 w butanie.

10. Laboratoryjne metody syntezy

- 10.1. Metody polegające na usuwaniu grup funkcyjnych:
- 10.1.a. Katalityczne uwodornienie alkanów na przykładzie propenu; katalizatory: Pt (platyna), Pd (pallad), lub Ni-Raney (nikiel Raney).
- 10.1.b. Katalityczne uwodornienie alkinów na przykładzie propynu; katalizatory: Pt, Pd, lub Ni-Raney.
- 10.1.c. Redukcja jodków alkilowych na przykładzie 1-jodobutanu.
- 10.1.d. Katalityczna redukcja halogenków alkilowych na przykładzie 1-bromo-3-metylobutanu, katalizatory: Pt, Pd, lub Ni.
- 10.2. Metody polegające na „budowie” szkieletu węglowego:
- 10.2.a. Reakcja Wurtza do otrzymywania alkanów o parzystej liczbie atomów węgla na przykładzie syntezy *n*-oktanu z 1-bromobutanu.
- 10.2.b. Sprzęganie halogenków (bromków, jodków) alkilowych z dialkilomiedzianami litu (reakcja Corey’a-House’a); otrzymywanie alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla na przykładzie syntezy 3-metyloheptanu z chlorku *sec*-butylu i 1-bromobutanu.

11. Reakcje

- 11.1. Utlenianie na przykładzie utleniania metanu, w zależności od warunków reakcji, do CO₂, CO, C, formaldehydu lub kwasu octowego.
- 11.2. Hydrokraking katalityczny na przykładzie przekształcenia dodekanu (C₁₂H₂₆) w *n*-pentan i *n*-heptan.
- 11.3. Kraking katalityczny na przykładzie przekształcenia dodekanu (C₁₂H₂₆) w pent-2-en i *n*-heptan.
- 11.4. Halogenowanie – reakcja substytucji (podstawienia) rodnikowego:
- ★ Z fluorem – reakcja bardzo gwałtowna, nawet w temperaturze pokojowej i bez dostępu światła.
 - ★ Z chlorem i bromem reakcja wymaga stosowania wysokiej temperatury i/lub naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym (reakcja metanu z chlorem zachodzi dopiero w temperaturze ok. 300°C i po naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym).
 - ★ Szereg reaktywności halogenów: F₂ >> Cl₂ >> Br₂.
- 11.4.a. Halogenowanie metanu – mechanizm reakcji na przykładzie chlorowania:
- ★ Etap 1- inicjowanie łańcucha reakcji; dysocjacja cząsteczki chloru na dwa atomy (homolityczny rozpad wiązania Cl-Cl) wymaga nakładu energii równego co najmniej energii dysocjacji wiązania Cl-Cl (tj. +243 kJ/mol) – naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym (hν) lub wysoka temperatura (ok. ok. 300°C).
 - ★ Etap 2- wzrost łańcucha; dwie, cyklicznie po sobie następujące reakcje: (a) atak atomu chloru na cząsteczkę metanu i utworzenie rodnika metylowego (homolityczny rozpad wiązania C-H) i (b) atak rodnika metylowego na cząsteczkę chloru – powstanie chlorometanu i odtworzenie atomu chloru.
 - ★ Etap 3- przerwanie łańcucha reakcji - rekombinacja rodników.
- 11.4.b. Monochlorowanie wyższych alkanów na przykładzie 2-metylobutanu:
- ★ Względna reaktywność atomów wodoru w reakcji chlorowania wolnorodnikowego [CH₄ : H(1°) : H(2°) : H(3°) = 0.004 : 1 : 3.8 : 5].
 - ★ Skład procentowy mieszaniny poreakcyjnej: chlorki 1° (1-chloro-2-metylobutan i 1-chloro-3-metylobutan) – 42%, chlorek 2° (2-chloro-3-metylobutan) – 35%, chlorek 3° (2-chloro-2-metylobutan) – 23%.

- 11.4.c. Monobromowanie wyższych alkanów na przykładzie 2-metylobutanu:
- ★ Względna reaktywność atomów wodoru w reakcji bromowania wolnorodnikowego [$H(1^\circ) : H(2^\circ) : H(3^\circ) = 1 : 80 : 1600$].
 - ★ Skład procentowy mieszaniny poreakcyjnej: bromki 1° (1-bromo-2-metylobutan i 1-bromo-3-metylobutan) – 0.51%, chlorek 2° (2-chloro-3-metylobutan) – 9.04%, bromek 3° (2-bromo-2-metylobutan) – 90.45%.
- 11.5. Energia dysocjacji wiązania C-H w wybranych alkanach i trwałość rodników alkilowych: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3\cdot$.