

<b>CHE VII.</b>	<b>Organické látky a uhľovodíky</b>
<b>CHE VII. 2</b>	<b>Alifatické uhľovodíky</b>

**Cieľové požiadavky:**

**Obsahový štandard:** Homologický rad. Homologický vzorec. Skupenstvo alifatických uhľovodíkov  $C_1 - C_4$ ,  $C_5 - C_{16}$  a vyššie. Alkyl, cykloalkyl. Hydrogenácia, dehydrogenácia. Markovnikovovo pravidlo.

**Výkonový štandard**

- Napísať názov a vzorec alkylových skupín: metyl-, etyl-, propyl-, butyl-, izopropyl-, vinyl-.
- Vymenovať príklady alkánov, cykloalkánov, alkénov, alkadiénov, alkínov (vzorce, názvy).
- Napísať názov a vzorec: nerozvetvených alkánov, alkénov, alkínov  $C_1 - C_{10}$  a cykloalkánov  $C_3 - C_6$ ; rozvetvených alkánov, alkénov a alkínov  $C_4 - C_{10}$  s maximálne dvomi rovnakými alkylovými skupinami uvedenými vyššie.
- Napísať vzorce a triviálne názvy: acetylén, izoprén.
- Porovnať dĺžku a pevnosť jednoduchej, dvojitej a trojitej väzby.
- Vysvetliť vzťah medzi reaktivitou uhľovodíka a jeho štruktúrou (prítomnosť násobnej alebo jednoduchej väzby).
- Vymenovať typy reakcií charakteristické pre alkány (SR), alkény a alkíny (AE) a zapísať aspoň jeden ich príklad reakčnou schémou.
- Napísať chemickú rovnicu dokonalého a nedokonalého horenia alkánov  $C_1 - C_4$ .
- Napísať chemickú rovnicu reakcie metánu s  $Cl_2$ .
- Napísať chemickú rovnicu reakcie eténu a etínu s  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $H_2$  a využitie týchto reakcií v priemysle pri výrobe etanolu, PVC a stužovanie olejov.
- Zapísať pomocou symbolov vzorec makromolekuly, označiť polymerizačný stupeň.
- Napísať schému polymerizácie eténu, propénu
- Opísať spôsob, akým sa v laboratóriu dokazuje násobná väzba (brómová voda,  $KMnO_4$  – nie chemickou rovnicou).

## Rozdelenie uhľovodíkov

### A.Podľa typu väzby

### B.Podľa typu reťazca

### C.Podľa hybridizácie

## Kombinácia kritérií

**A.Alifatické( acyklické)-** otvorený reťazec, bez aromatického charakteru

**a.Nasýtené-** iba s jednoduchými väzbami (alkány)

**b.Nenasýtené-** obsahujú aspoň jednu násobnú väzbu

- **alkény**
- **alkíny**

**B.cyklické-** uzavretý reťazec

**a.alicyklické-** uzavretý reťazec bez aromatického charakteru

- **nasýtené**
- **nenasýtené**

**b. aromatické-** cyklickú štruktúru s aromatickým charakterom

## Názvoslovie

**Názov :** a. **triviálny-** C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

b. **systémový-** C<sub>5</sub> a viac

	názov	Všeobecný molekulový vzorec	Napr.
<b>alkány</b>	grécka číselná prepona podľa počtu atómov uhlíka + koncovka <b>-án</b>	<b>C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub></b>	
<b>alkény</b>	grécka číselná prepona podľa počtu atómov uhlíka + číslo atómu uhlíka na ktorom je dvojitá väzba + prípona <b>-én</b>	<b>C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub></b>	
<b>alkíny</b>	grécka číselná prepona podľa počtu atómov uhlíka + číslo atómu uhlíka na ktorom je dvojitá väzba + prípona <b>-ín</b>	<b>C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub></b>	
<b>cykloalkány</b>	Predpona <b>cyklo</b> + názov alkánu (grécka číselná predpona podľa počtu uhlíkov+ prípona <b>-án</b> )	<b>C<sub>n</sub> H<sub>2n</sub></b>	

Základný reťazec:

1. *najväčší počet násobných väzieb (preferencia = väzba)*
2. *najväčší počet atómov uhlíka*
3. *najnižší súčet lokantov alkylov (preferencia alkylov s vyšším Mr)*
4. *usporiadanie názvov alkylov podľa abecedného poradia (uviesť lokant)*

## Tvar molekúl, izoméria

### Alkány

- nasýtené uhľovodíky
- **väzba:** jednoduchá 1 x  $\sigma$  väzba (*najdlhšia a najslabšia, hustota spojnice jadier*)
- **reťazec:** acyklický (otvorený)- rozvetvený, nerozvetvený, homologický rad/-CH<sub>2</sub>- homologický prírastok
- **tvar molekuly:** sp<sup>3</sup> hybridizácia, 109°, tetraéder (*pravidelný štvorsten*), nepolárna molekula
- **typ uhlíka:** primárny, sekundárny, terciárny, kvartérny
- **izoméria:**

- a. **konštitučná reťazová**- so  $C_4$  a viac
- b. **priestorová konformačná** ( *napr. etán, bután*) – zošikmená a zákrytová (zACLonená) , atómy uhlíka voľne rotujú okolo sigmy väzby, konformačné izoméry-**rotaméry** ( *zákrytová energeticky najbohatšia*)

### Cykloalkány(*cyklohexán*)

- nasýtené uhľovodíky
- **väzba**: jednoduchá 1 x  $\sigma$  väzba
- **reťazec**: uzavretý
- **tvar molekuly**: hybridizácia:  $sp^3$ , tetraéder
- **izoméria**: priestorová konformačná ( *vaničková a stoličková*)

### Alkény

- nenasýtené uhľovodíky
- 1. **väzba**: dvojitá = 1 x  $\sigma$  väzba a 1x  $\pi$  , dvojitá väzba neumožňuje rotáciu postavenie násobných väzieb kumulované, izolované, konjugované
- **reťazec**: otvorený, rozvetvený, nerozvetvený, homologický rad
- **tvar molekuly**:  $sp^2$  hybridizácia, uhol  $120^\circ$ , rovinné usporiadanie, trigonálny
- **izoméria**- násobná väzba znemožňuje rotáciu, stereoizoméry odlišné fyzikálne a chemické vlastnosti ( *trans- vyššie TT, nižšie TV, hustoty, stabilnejšie*)
  1. **priestorová konfiguračná geometrická izoméria**- cis (Z) a trans (E)
  2. **konštitučná reťazová a polohová** - na reťazci od  $C_4$

### Alkíny

- nenasýtené uhľovodíky
- **väzba**: trojitá = 1 x  $\sigma$  väzba a 2x  $\pi$
- **reťazec**: otvorený, rozvetvený, nerozvetvený, homologický rad
- **tvar molekúl**:  $sp$  hybridizácia, uhol  $180^\circ$ , lineárna molekula

### Využitie alifatických uhľovodíkov

#### Metán

- Bezfarebný plyn bez zápachu
- menšia hustota ako vzduch ( *tvorí s ním výbušnú zmes*)
- nachádza sa vo výfukových plynch ( *skleníkový plyn*)
- fyziologicky inertný ( *jeho dýchanie môže spôsobiť smrť, v nedostatku kyslíka*)

#### Výskyt

- hlavná zložka zemného plynu, bioplynu, bahenný plyn, metánového ľadu
- vzniká pri hnití organických látok ( *v močiaroch, skládky odpadov, trávenie prežúvavcov*)

#### Využitie

- vykurovanie v domácnostiach ( *dobrá dostupnosť, čisté horenie*)
- dokonalé spaľovanie metánu ( *modrý plameň, pozor keď horí na žltu!!!!*)

- sadze- farbivo do pneumatík, vznikajú pyrolýzou- nedokonalých horením metánu
- výroba kyseliny octovej, acetylénu, chlórovaných derivátov, syntetických polymérov

### Etán

- bezfarebný, bez zápachu plyn
  - izoluje sa zo zemného plynu
  - vzniká po spracovaní ropy
- vyžitie**- výroba etylénu, polyetylénu

### Propán, bután

- čistý bez zápachu, odorizuje sa
- zvýšením tlaku sa dajú ľahko skvapalniť a plniť do nádob ( propán-butánová zmes)- tekutý plyn
- **vyžitie**: turistické plynové variče, svietenie, kúrenie v domácnosti, v automobiloch LPG, výroba propénu

### Vlastnosti alifatických zlúčenín

#### Fyzikálne

1. **teplota topenia a varu**- rastie s počtom atómov uhlíka ( závisí od typu reťazca a umiestnenia násobných väzieb)



2. **hustota** ( rastie s počtom atómov uhlíka)



3. **rozpustnosť**- v nepolárnych organických rozpúšťadlách ( vo vode nie)

4. **skupenstvo**:

alkány	alkény
C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub> - plyny	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> - nižšie plyny
C <sub>5</sub> – C <sub>16</sub> - kvapaliny	C <sub>3</sub> -C <sub>17</sub> kvapaliny
C <sub>17</sub> a vyššie- tuhé látky	dlhšie - tuhé

#### Chemické

#### Reaktivita:



## Alkány

- reaktivita malá ( *bez funkčných skupín, bez snahy zlučovania*)
- výlučne homolytické štiepenie väzieb kvôli nepolárnosti ( *vysoká disociačná energia, potrebné zahriať 300°C a viac, UV alebo chemickými činidlami tvoriacimi radikály*)
- typické reakcie: **radikálová substitúcia, eliminácia, oxidácia**

## Alkény

- Reaktivita ovplyvnená násobnou väzbou- reakčné centrum
- Reaktívnejšie ako alkány
- Majú nukleofilný charakter
- Homolýza aj heterolýza
- typické reakcie : **elektrofilné a radikálové adície**

## Alkíny

- menej ako alkény ( *Ae ťažšie ako u alkénov, stérický faktor*)
- $C\equiv C$ - uhľíky na trojitej väzbe priťahujú  $e^-$  rastie acidita H( *umožnenie prístupu nukleofilného činidla*)
- Homolýza aj heterolýza
- Typické reakcie- **elektrofilné, radikálové a neutrofilné adície (dvojstupňové)**

## Cykloalkány

- $C_3, C_5$  veľmi reaktívne
- Typické reakcie- **hydrogenácie**

## Alkány

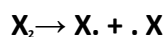
### A.Reakcie na väzbe C-H

#### 1.Substitúcia radikálová

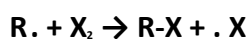
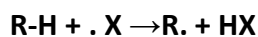
- Homolytický zánik kvôli nepolárnosti väzby, pomocou radikálového činidla (*UV, teplota, katalyzátora*)
- Nevýhoda vznik vedľajších produktov
- Pri nadbytku halogénu do ďalších stupňov

#### a. Halogenácia- substituuje sa halogén **X** ( *najrýchlejšie $Cl_2$* )

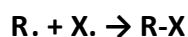
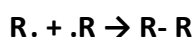
##### 1. iniciácia- vznik radikálov



- ##### 2. propagácia- reakcia radikálov so substrátom a tvorba nových radikálov, reťazová reakcia prebieha pokiaľ nevymiznú radikály z reakčnej zmesi



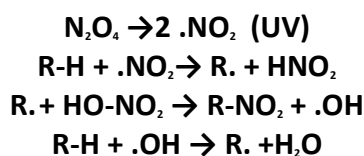
- ##### 3. terminácia- vzájomná reakcia radikálov a ich zánik



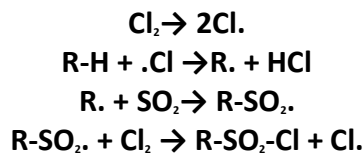


### Terciárny radikál najstabilnejší a najreaktívnejší

**a. Nitrácia** – reakcia kyseliny dusičnej ( iniciátorom je dimér  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) s plynným alkánom, substituuje sa nitroskupina  $-\text{NO}_2$



**b. Sulfochlorácia** – reakcia so zmesou chlóru a oxidu siričitého pri katalýze UV, substituuje sa skupina  $-\text{SO}_2\text{Cl}$



## B.REAKCIE NA C-C

### 2.Eliminácia

- odštiepenie molekuly vodíka ( dehydrogenácia )
- tvorba násobnej väzby, vznik nenasýtených uhľovodíkov
- potrebné dodať energiu v podobe tepla a katalyzátor ( Ni, Pt, Pd)
- *napr. výroba etylénu, propénu, krakovanie*

### 3.Oxidácia

- štiepenie všetkých väzieb uhľovodíkového reťazca a tvorba tepla (*exotermické*)
  - Radikálovým mechanizmom (*na iniciáciu dodať iskru alebo plameň*)
  - Vzduchom alebo kyslíkom
- a. **dokonalé horenie**- oxid uhličitý a voda



- b. **nedokonalom spaľovaní (pyrolýza)**- sadze (*gumy, tlačiarne*)
- c. **pri katalyticky riadenej oxidácii (autooxidácia)** - rôzne kyslíkaté zlúčeniny (alkoholov, aldehydy, karboxylové)

### Cykloalkány

**1.Hydrogenácia**- za katalýzy Ni, teplota- otvorenie reťazca, vznik alkánov

### 2.Radikálová substitúcia

### 3.Dehydrogenácia

### Alkény

#### 1.Adície

##### a.Elektrofilné adície

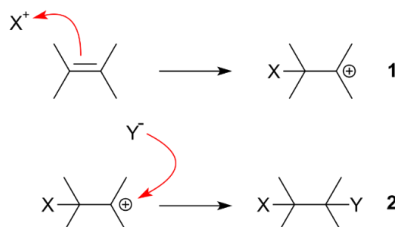
- zánik násobnej  $\pi$  väzby (reakčné centrum), reaktívnejšie,
- prevažne heterolytický zánik, dvojstupňový mechanizmus, lewisová zásada donor elektrónov
- alkény nukleofilný charakter
- rýchlosť reakcie:
  1. určuje elektrónová hustota na  $\pi$  väzbe (vplyv skupín na C=C stúpa s +I efektom alkylových skupín :



2. ovplyvňuje tiež kyslosť činidla- čím kyslejšie, tým ľahší priebeh( HI najviac)

- dvojstupňový mechanizmus

1. naviazanie elektrofilného činidla na  $\pi$  elektróny násobnej väzby, vznik  $\pi$  komplexu, zánik násobnej a vznik jednoduchej väzby medzi elektrofilom a C s pôvodnou násobnou väzbou, na druhom atóme uhlíka vzniká karbkatión s kladným atómom



2. naviazanie nukleofilu na karbkatión

- **Markovnikovo pravidlo**- pri  $A_E$  nesymetrických alkénov sa elektrofil (napr.  $H^+$ ) naviaže na atóm uhlíka z dvojitej väzby, ktorý má väčší počet atómov vodíka

### b.Radikálové adície

- Za prítomnosti peroxidov
- nevzťahuje sa Markovnikovovo pravidlo, ale **Kharashovo pravidlo**- pri  $A_R$  sa viaže na atóm uhlíka s vyšším počtom atómov vodíka ťažšia častica

### $A_R$ - hydrogenácia alkénov

- pri vysokej teplote a za prítomnosti katalyzátora
- vznik alkánov
- napr. stužovanie tukov

### $A_R$ - halogenácia

Napr. dôkaz násobnej väzby brómovou vodou



### c. Nukleofilné adície

- Iba v prípade katalýzy  $H^+$  s kyselinou
- Alkény elektrofilný charakter
- *Napr. hydratácia- výroba alkoholov ( v kyslom prostredí)*

### d. Polymerizácia

- spájaním zlúčenín s násobnou väzbou (monomérov) do veľkých makromolekúl (polymérov)
- znižuje sa násobná väzba
- radikálovým alebo iónovým spôsobom
- výroba plastov

### Oxidácia- dôkaz násobnej väzby $KMnO_4$

- závisí od teploty a prostredia
- a. V zásaditom prostredí/ zriedený  $KMnO_4$**  (zmena fialovej na hnedastú až odfarbenie)  
 $CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CHOH-CH_2OH + MnO_2 + KOH$  ( nad šípkou  $KMnO_4/OH$ )- cis adícia
- b. V kyslom prostredí/ konc.  $KMnO_4$** - za tepla, štiepenie väzby  $C=C$  a následná oxidácia postranných reťazcov, vznik karboxylových kyselín a ketónov  
 $R_1-CH=CH-R_2 + 3O_2 \rightarrow R_1-COOH + R_2-COOH$

## Alkadiény

### Alkíny

- Môžu mať viacstupňový charakter
- Prebiehajú ťažšie ako u alkénov
- Rovnaké pravidlá ako u alkénov

### 1. Adícia

#### a. Elektrofilná adícia ( $A_E$ )

- ťažšia ako u alkénov kvôli stérickým faktorom

#### b. Nukleofilná adícia ( $A_N$ )

- Reaktívnejšia ako alkény kvôli vyššej elektrofilnosti C ( viac elektrónov na  $\equiv$ )
- Napr. adícia vody z vzniku nestabilného vinylalkoholu= prešmyk, tautoméria

#### c. Radikálová adícia ( $A_R$ )

Napr. **katalytická hydrogenácia**

- Iba za prítomnosti katalyzátorov Pt, Pd
- exotermická
- Vznik alkánu

## 2.Substitúcie

- Nahradenie kyslého vodíka pomocou silnej zásady
- vznik acetylidov

## Výroba alifatických zlúčenín

### Alkány

- **hydrogenáciou:**
  - a. alkínov
  - b. alkénov

### Alkény

- **katalytická dehydrogenáciou alkánov**
  
- **hydrogenáciou alkínov**
  
- **dehydratáciou alkoholov**

### Alkíny

1. **hydrolýza karbidu vápnika (acetylidu vápenatého)**

2. **pyrolytická dehydrogenácia**

a. etánu-

b. eténu

3. **v elektrickom oblúku z metánu**