



*Интегрисане академске студије фармације*

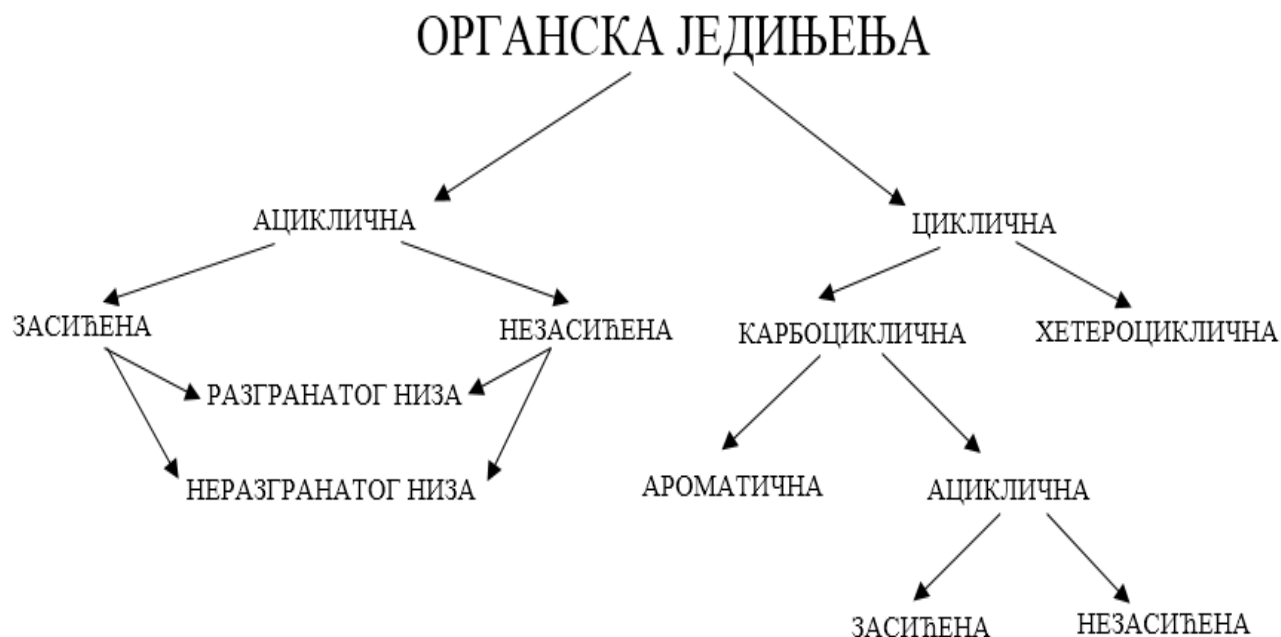
АО5 Органска хемија 1

***2. Угљоводоници.  
Алкани и циклоалкани***



Постоје две основне класификације органских једињења:

- према структуру угљоводоничног низа
- према постојању функционалне групе (на класе или врсте)





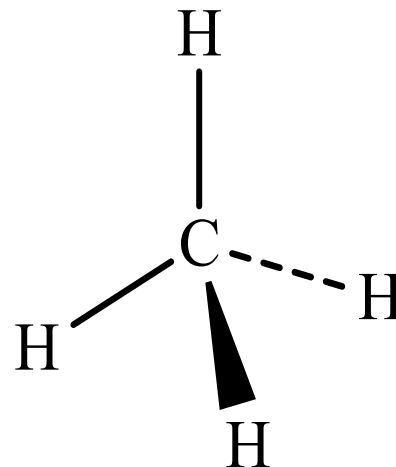
# Угљоводоници

- алифатичне угљоводонике у које спадају:
  - алкани
  - алкени
  - алкини
  - алициклични
- ароматичне угљоводонике



# Алкани

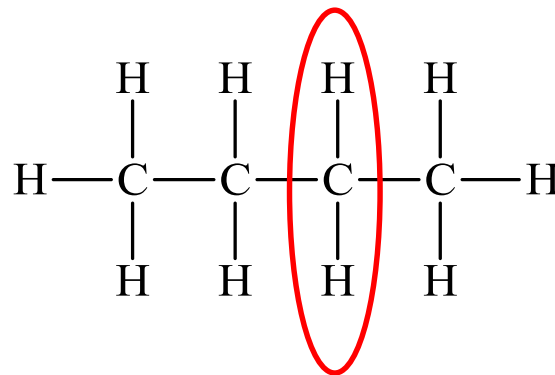
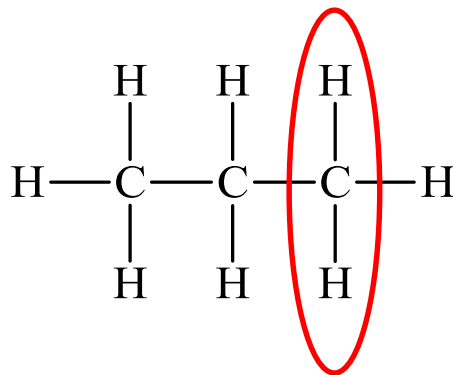
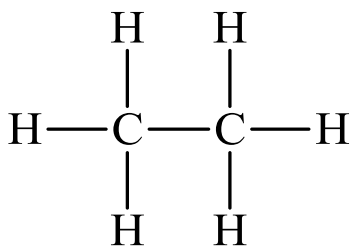
- засићени (ациклични) угљоводоници или парафини (неактиван)
- показују слабу реактивност
- немају функционалну групу!!!
- општа формула алкана  $C_nH_{2n+2}$
- најједноставнији пример алкана – метан  $CH_4$





## Хомологи низ алкана

- алкани граде хомологи низ у коме се сваки члан разликује од претходног за једну метиленску групу **-CH<sub>2</sub>-**
- етан, пропан, бутан...





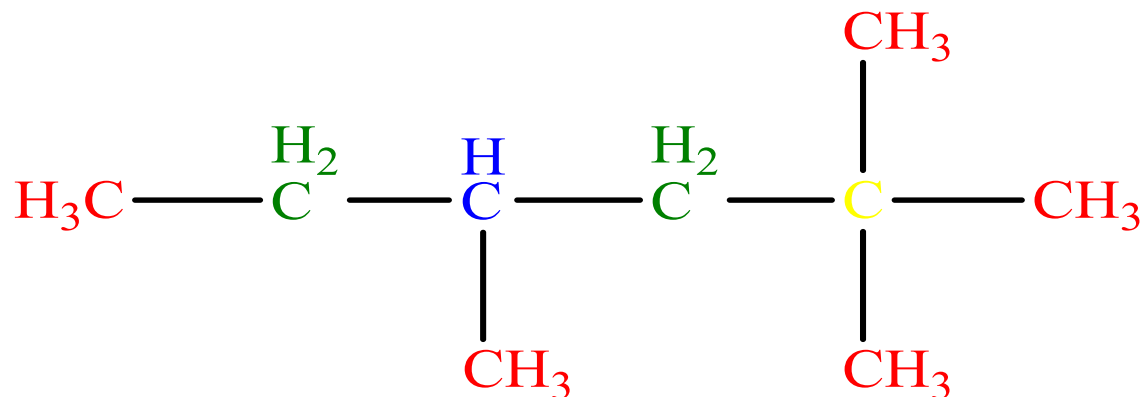
## Врсте С-атома

примарни ( $1^\circ$ ) – везан за само један С атом

секундарни ( $2^\circ$ ) – везан за друга два С атома

терцијарни ( $3^\circ$ ) – везан за три С атома

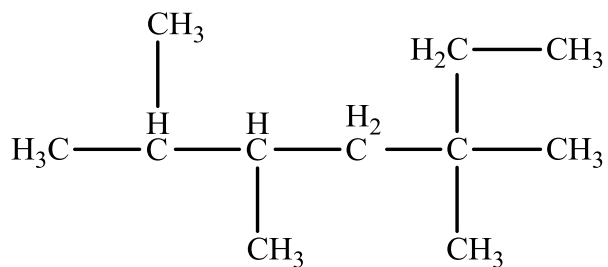
кватернерни ( $4^\circ$ ) – везан за четири С атома



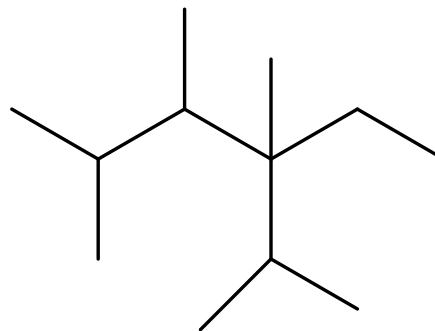


У следећим једињењима одредити врсту С-атома:

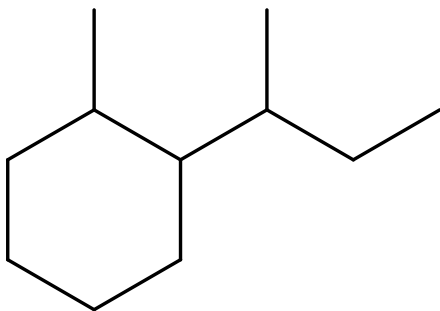
1.



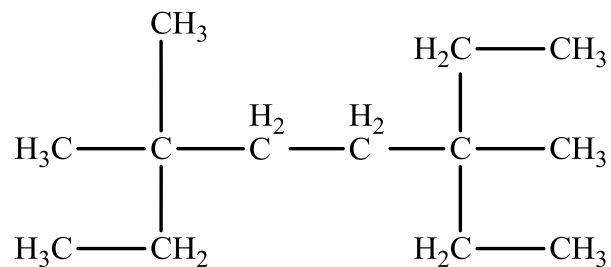
2.



3.



4.



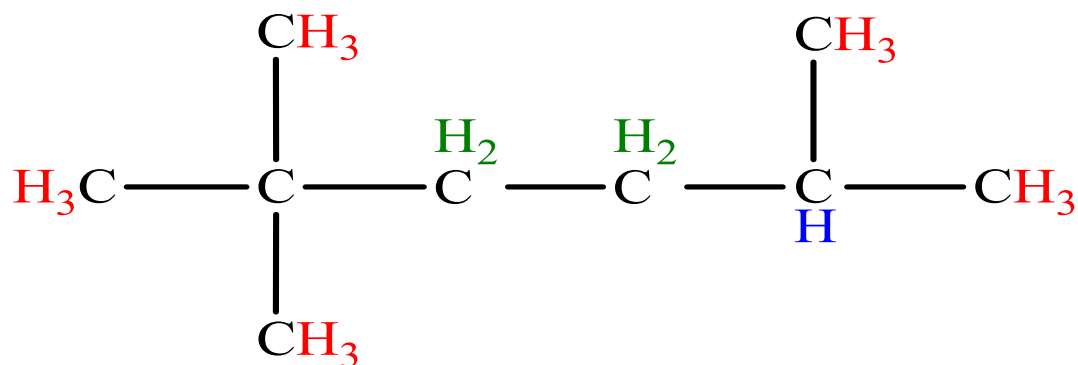


# Врсте Н-атома

примарни ( $1^\circ$ ) – везан  $1^\circ$  С атом

секундарни ( $2^\circ$ ) – везан  $2^\circ$  С атома

терцијарни ( $3^\circ$ ) – везан  $3^\circ$  С атома

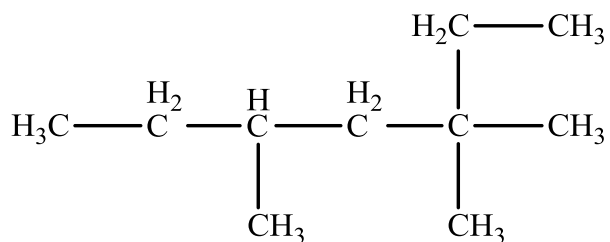




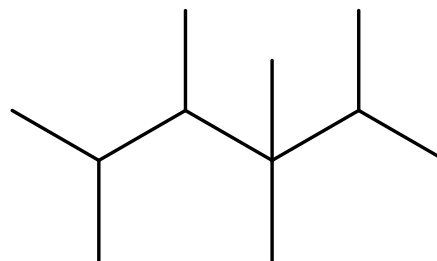


У следећим једињењима одредити врсту Н-атома:

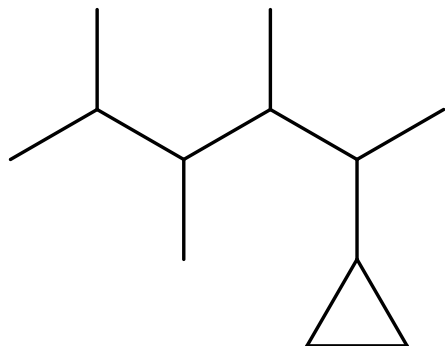
1.



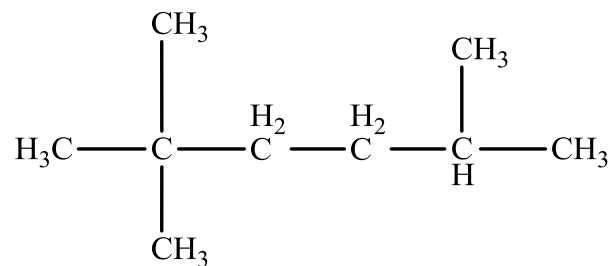
2.



3.



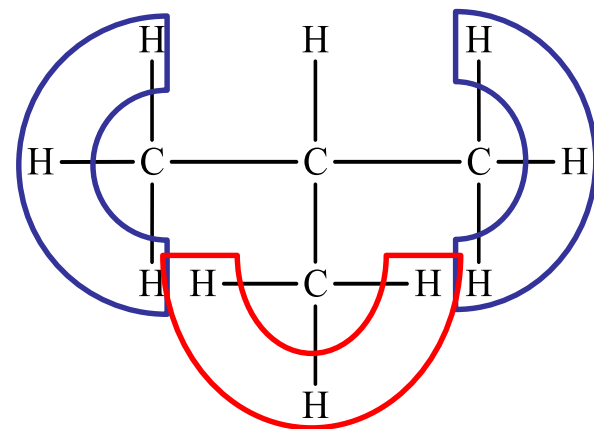
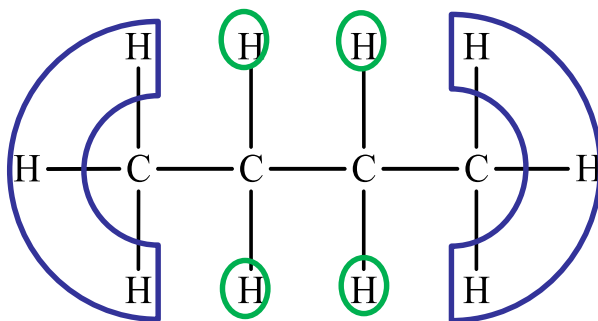
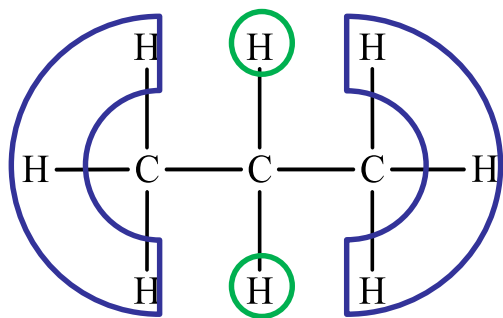
4.





## Еквивалентни Н-атома

- сваки Н-атом се према остатку молекула односи на идентичан начин
- заменом било ког еквивалентног Н-атома из групе, добија се исто једињење





## Изомерија код алкана

### Структурна изомерија

- нормални и рачвасти алкани

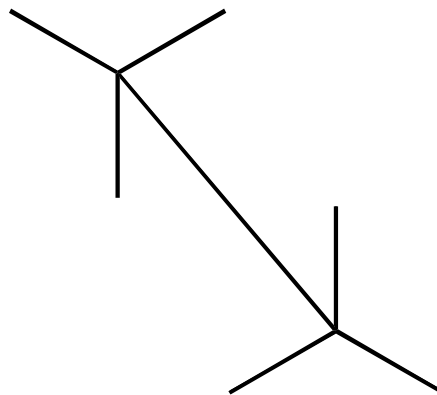
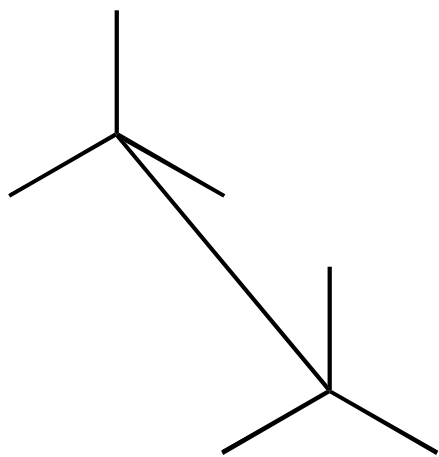
## Конформација код алкана

- конформација се може дефинисати као облик који молекул добија у простору услед ротације око једноструке везе



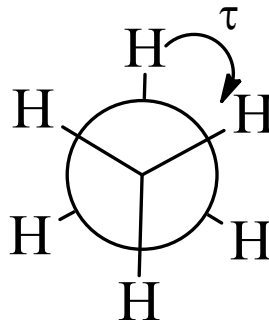
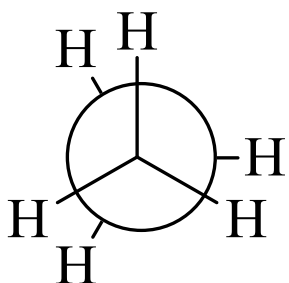
## Представљање конформација

- један од начина представљања конформације је помоћу развијених структурних формула код којих је проста веза између два С-С атома око које се врши ротација приказана дијагонално и нешто је дужа него остале везе





## Newman-ове пројекционе формуле



- торзиони угао  $\tau$
- еклипсне и степеничасте конформације



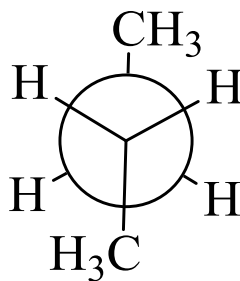
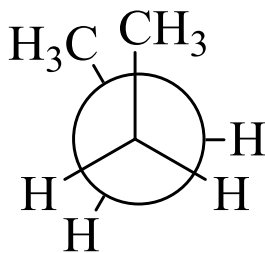
## Енергетска баријера

- између еклипсне и степеничасте конформације постоји енергетска баријера од око 12,5 kJ/mol (~3 kcal/mol)
- енергија потребна да се молекул ротира око C–C  $\sigma$ -везе назива се торзиона енергија



## Конформације бутана

- најнестабилнија конформација је еклипсна конформација двеју волуминозних метил-група, при ротацији око  $C_2-C_3$   $\sigma$  - везе

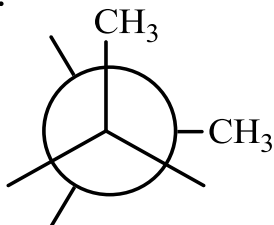


- када се два супституента нађу у таквим конформацијама да је торзиони угао између њих мањи од  $90^\circ$  ( $|\tau| < 90^\circ$ ), оне се називају *sin* конформације
- у супротном, када је  $\tau > 90^\circ$ , то су *anti* конформације

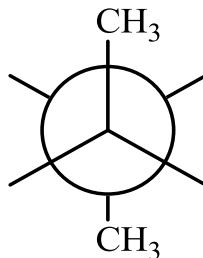


Наведене конформације *n*-бутана поређати по опадајућој стабилности:

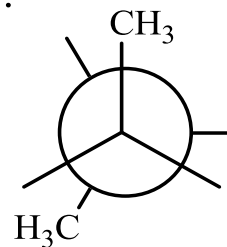
1.



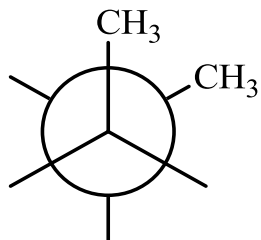
2.



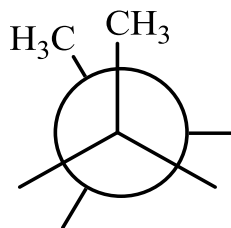
3.



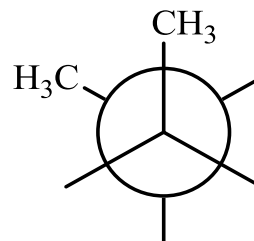
4.



5.



6.







# Номенклатура алкана

У данашње време користе се три основна система номенклатуре органских једињења:

- тривијална или обична имена
  - супституисана или изведена имена
  - (IUC или IUPAC) номенклатура
- тривијална имена су давана једињењима којима није била позната структура и најчешће су указивала на њихово порекло или неку специфичну особину



- алкани до четири угљеникова атома имају тривијална имена, која потичу од тривијалних имена алкохола са истим бројем угљеникових атома (метил-, етил-, пропил-, бутил-алкохол)
- за више угљоводонике користе се основе грчких и латинских назива бројева који означавају број угљеникових атома у молекулу, иза којих следи наставак —**ан**
- сви алкани нормалног низа почевши од бутана имају префикс **n**
- префикс изо- се користи за алкане који садрже групу  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ , а префикс нео- за алкане са  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$  групом.
- употреба префикса нео- је ограничена само на неопентан и неохексан



## Изведена (супституисана) имена алкана

- по овом систему номенклатуре се сматра да је сваки алкан изведен од метана заменом водониковог атома другим групама (алкил- групе)
- алкил групе добијају имена тако што се од имена алкана одбије наставак –ан и дода наставак –ил
  - $\text{CH}_3$  група метил-група
  - $\text{C}_2\text{H}_5$  је етил-група
- изобутан је, на пример, изведен од метана тако што су три водоникова атома замењена метил-групама и назива и се триметил-метан



- код алкил група се такође јавља изомерија
- зависно од тога који је водоников атом замењен (примарни или секундарни), разликује се *n*-пропил и изопропил-група:

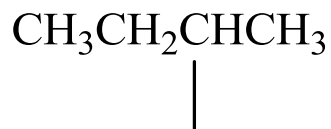


- постоје 4 бутил-групе, 2 изведене од нормалног, а две од рачвастог бутана:

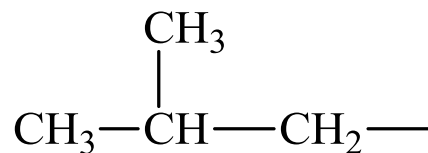
*n*-бутил-



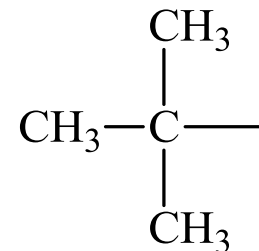
*sek*-бутил-



изобутил-



*terc*-бутил-





## IUPAC номенклатура

- прва два система номенклатуре нису могла да обухвате многа сложена једињења
- 1892. године у Женеви је одржан састанак Међународне Уније за чисту и примењену хемију на коме је усвојена тзв. Женевска номенклатура или IUPAC систем номенклатуре



## IUPAC називи алкана равног низа

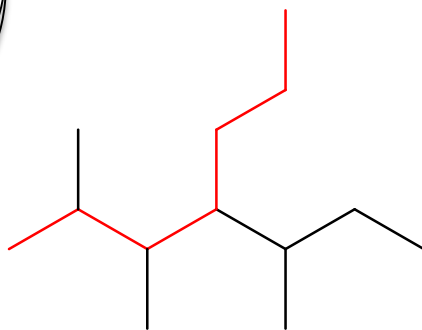
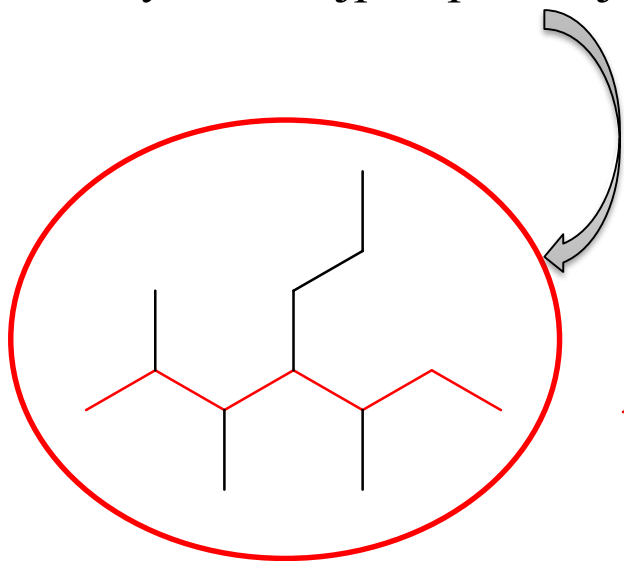
број C-атома	назив	структура
1	метан	$\text{CH}_4$
2	етан	$\text{CH}_3\text{CH}_3$
3	пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
4	бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
5	пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
6	хексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
7	хептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
8	октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
9	нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
10	декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$
11	ундекан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$
12	додекан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$



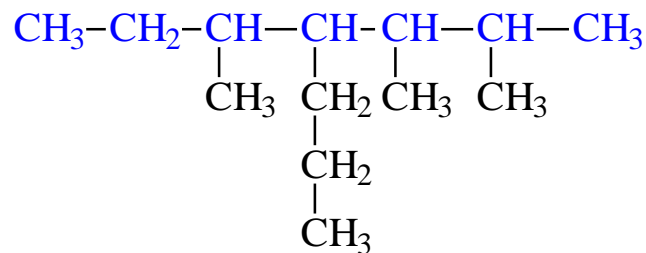
# Основна правила номенклатуре

## 1. Наћи и именовати **најдужи низ у молекулу**

- групе везане за основни низ су супституенти
- ако постоје два или више низова исте дужине, за основни се узима најразгранатији низ (низ са више супституената)



погрешно





## 2. Именовати све **алкил-супституенте** везане за најдужи низ

- једновалентне групе, које се изводе из засићених неразгранатих ацикличних угљоводоника одузимањем водониковог атома са терминалног угљениковог атома, именују се тако да уместо завршетка –ан у имену тог угљоводоника добијају наставак –ил
- угљеников атом који има слободну валенцу означава се бројем 1
- овакве групе класификују се као нормални алкили, односно алкили са неразгранатим низом
- уколико је алкил група рачваста, примењују се иста IUPAC правила као и за основни низ, тражи се најдужи низ те алкил групе, одређују супституенти и додају одговарајући наставци



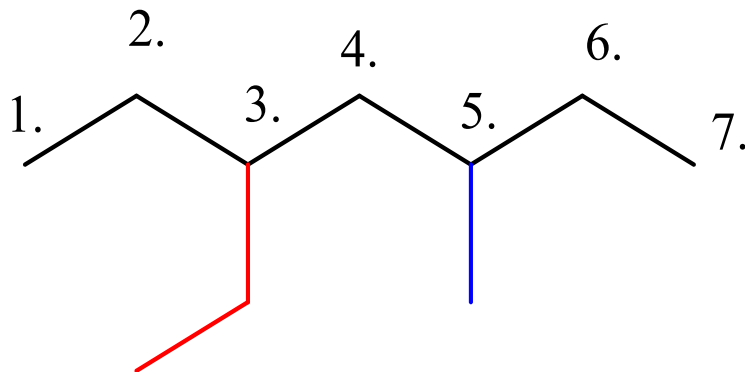


3. **Нумерисати угљеникове атоме најдужег низа,**  
полазећи од оног краја који је најближи супституенту



Исправно 1. 2. 3. 4.

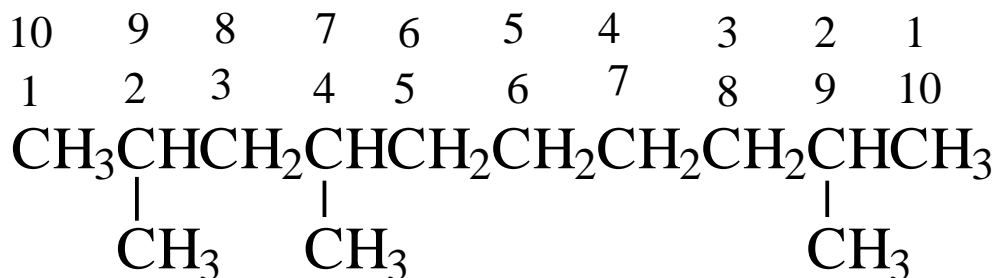
- ако се два супституента налазе на истом растојању од два различита краја низа, низ се нумерише према абecedном реду супституента
- први супституент према абecedном реду везан је за угљеник са мањим бројем





Када има 3 и више супституената:

- најпре се нумерише основни низ са једног, па са другог краја;
- упореде бројеви С-атома за које су везани супституенти;
- исправан начин нумерисања садржи најмање бројеве (принцип разликовања на првој тачки).

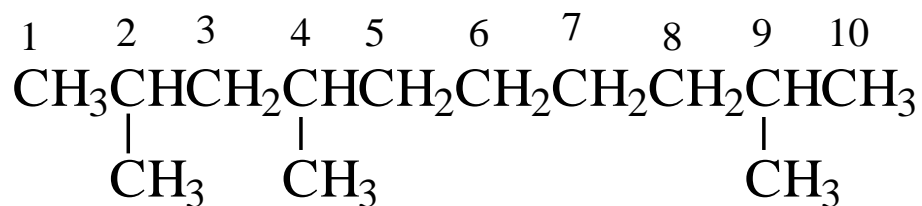


бројеви супституисаних С-атома 2, 4, 9 (исправно)  
2, 7, 9 (неисправно)

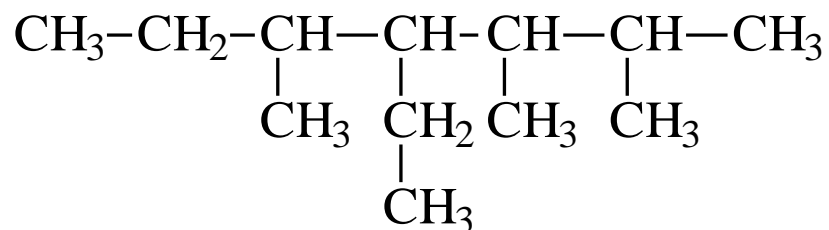


#### 4. Написати име алкана ређати супституенте према **абecedном реду**

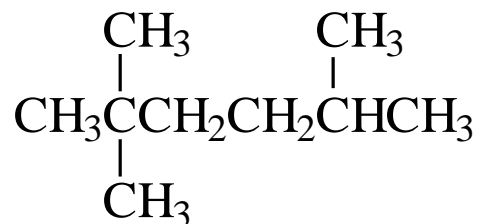
- сваком супституенту претходи број угљеникових атома за који је везан и цртица (-), а затим додати име основног низа (без цртице или размака између имена алкил-група и основног низа)
- присуство више истих, несупституисаних алкил-група обележава се префиксима di-, tri-, tetra- итд.
- уколико се на истом C-атому налазе две исте алкил-групе, број тог C-атома се понавља у имену



2,4,9-триметилдекан



4-етил-2,3,5-триметилхептан



2,2,5-триметилхексан



Следећа имена могу се користити само за несупституисане угљоводонике:

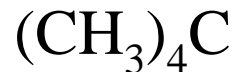
изобутан



изопентан



неопентан

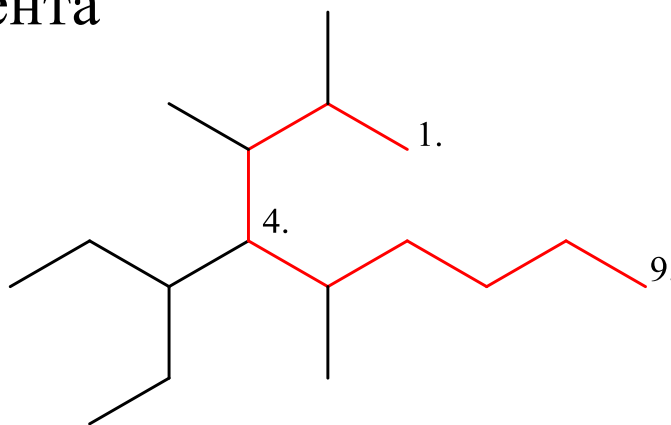


изохексан





- присуство више сложених супституената означава се префиксима *bis-*, *tris-*, *tetrakis-*, *pentakis* итд, иза којих следи име сложеног супституента у загради
- префикси *di-*, *tri-*, *tetra-* итд, као и *sek-*, *terc-* не распоређују се по абecedном реду, осим ако су део имена сложеног супституента



4-(1-етилпропил)-2,3,5-триметилнонан



# Физичке особине алкана

## *Поларност*

- алкани су неполарни (мала разлика у електронегативности С и Н)
- везе су усмерене на потпуно симетричан начин тако да се и мала поларност појединачних веза поништава
- између молекула делују Лондонове силе (интеракција типа индуковани дипол-индуковани дипол)
- силе делују само на додирној површини и што је већа површина јача је сила

Зашто у молекулима алкана може да се јави тренутни дипол?

У ком агрегатном стању су нижи, а у ком виши алкани?



## *Тачке кључања*

- силе привлачења између молекула делују на малом растојању, између делова молекула који су сасвим близу један другом, односно на површинама молекула
- са порастом броја угљеникових атома расте површина молекула и јачају ове силе што за последицу има пораст тачки кључања и тачки топлјења
- нормални изомер има вишу тачку кључања
- што је веће гранање, тачка кључања је нижа
- рачвањем молекула тежи да добије сферни облик, смањује му се површина, а привлачне силе слабе

Пример:

*n*-пентан

36°C

изопентан

28°C

непентан

9,5°C





## *Тачка топљења*

- не мења се правилно као тачка кључања, јер интермолекулске силе у кристалу не зависе само од величине молекула, већ и од тога како се молекул пакује у кристалну решетку
- ако се тачке топљења нанесу на графикон у зависности од броја С-атома, добија се цик-цак крива
- у горњим тачкама криве су тачке топљења угљоводоника с парним бројем угљеникових атома (боље се „пакују” у кристалне структуре), а у доњим с непарним



## *Растворљивост*

- „слично се у сличном раствара”
- растворни у неполарним или слабо поларним растварачима, као што су нпр. петролетар, етар, хлороформ, а нерастворни у води и др. поларним растварачима

### **Зашто?**

- користе се као растварачи (*n*-пентан и *n*-хексан)



# **Налажење алкана у природи и њихово добијање**

- нафта
- земни гас
- „Мочварни гас”

## Методе за добијање неког органског једињења

- индустријске (производња велике количине крајњег производа по ниској цени)
- лабораторијске методе



## Лабораторијско добијање алкана

1. Хидрогеновање алкена и алкина у присуству Pt, Pd, Ni

2. Редукција алкил-халогенида:

- редукција металом и киселином
- редукција литијум-алуминијумхидридом

3. Хидролиза Грињаревог реагенса ( $\text{RMgX}$ )

4. Вурцова синтеза – синтеза симетричних алкана

5. Декарбоксиловање карбоксилних киселина и њихових соли



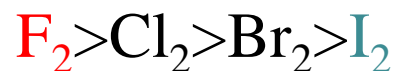
## Хемијске реакције алкана

- на собној температури инертна – слабо реактивна – једињења; отуда им и назив парафини (латински: *parumaffinis*)
- под оштријим условима и према одређеним реагенсима, алкани могу бити врло реактивни
- реакције којима подлежу не користе се много у лабораторијама, али имају велику индустријску примену
- реакције алкана врше се преко слободних радикала
- основни тип реакција: супституција



## Халогеновање

- до реакције долази излагањем смеше алкана и халогена (најчешће  $\text{Cl}_2$  или  $\text{Br}_2$ ) извору светлости, неког другог зрачења или топлоте
- ова реакција тече слободно-радикалским механизмом у фазама:
  - иницијација;
  - пропагација 1 и 2;
  - терминација.
- релативна реактивност халогена према супституцији:

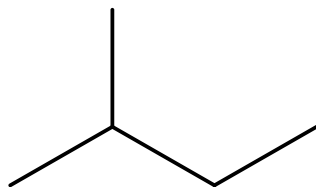


- до јодовања не долази, а реакције са флуором су веома бурне

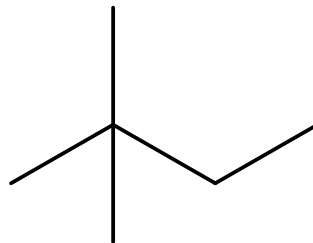


Написати механизам хлоровања и бромовања наведених једињења и упоредити добијене производе:

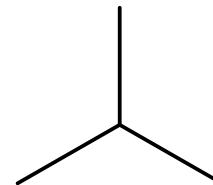
1.



2.



3.





## Нитровање

- нитровање је реакција при којој се водоников атом алкана замењује нитро-групом,  $\text{NO}_2$
- за разлику од халогеновања, поред раскидања  $\text{C-H}$  веза овде долази и до раскидања  $\text{C-C}$  веза
- реакција се може вршити у гасној и у течној фази
- у течној фази се реакција изводи под притиском и на температури од  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , а добијају се полинитро-једињења
- у гасној фази: алкани се загревају са азотном киселином или азотовим оксидима на  $150$  до  $475\text{ }^\circ\text{C}$  (зависно од угљоводоника) при чему се добија смеша мононитро-парафина







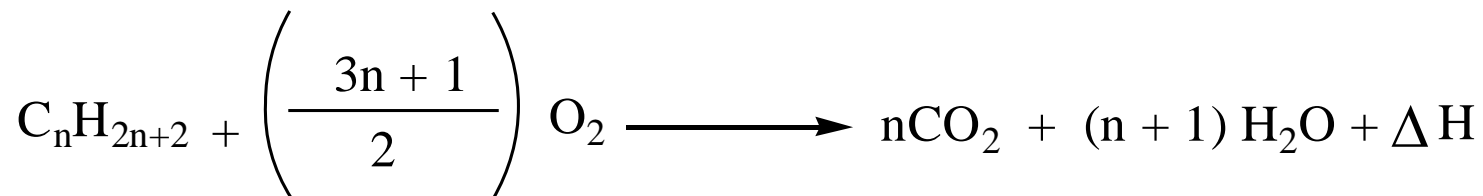
## Сулфоновање



- лакоћа сулфоновања водениковог атома  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

## Оксидација

- у вишку кисеоника или ваздуха, сви алкани лако сагоревају дајући угљендиоксид и воду, уз ослобађање знатне количине енергије





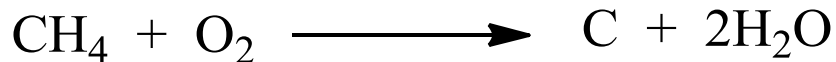
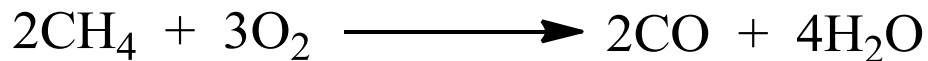
Количина енергије која се ослободи сагоревањем 1 mol једињења назива се топлота сагоревања

Топлота сагоревања повећава се са бројем С-атома и то за око 649 kJ/mol за сваку  $-\text{CH}_2-$  групу



## Непотпуна оксидација

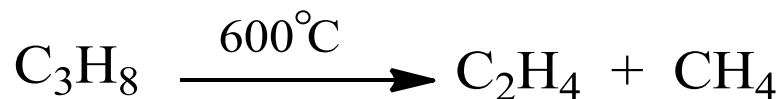
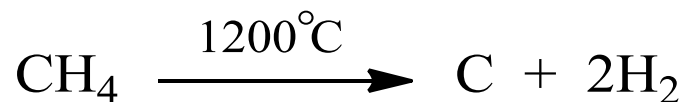
- до непотпуног сагоревања алкана долази у условима недовољне количине кисеоника или ваздуха
- производи реакције могу бити угљен-моноксид или чак чист угљеник





## Пиролиза- краковање

- пиролиза алкана – разградња на високој температури без присуства ваздуха

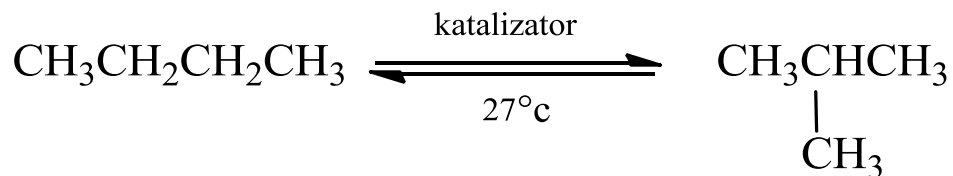


- краковање се врши радикалским механизмом



## Изомеризација

- изомеризација је процес у којем нормални алкани прелазе у рачвасте изомере загревањем у присуству катализатора



- процес је важан за производњу горива већег октанског броја



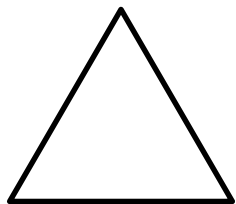
# Циклоалкани

- угљеникови атоми повезани у ланце- једињења отвореног низа
- угљеникови атоми повезани тако да формирају прстен-циклична једињења
- угљеникови атоми повезани С-С везом тако да формирају прстен- циклоалкани
- општа формула  $C_nH_{2n}$
- хемија ових једињења је слична хемији алкана, међутим прстенаста форма даје неким од ових једињења специфична својства

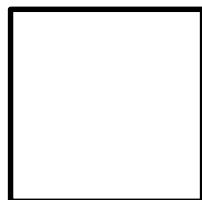


# Номенклатура

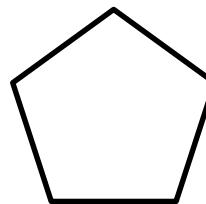
- именују се тако што се префикс цикло- додаје на име алкана са истим бројем С атома



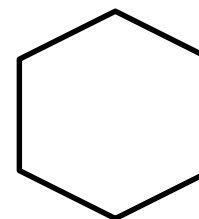
циклопропан



циклобутан



циклопентан



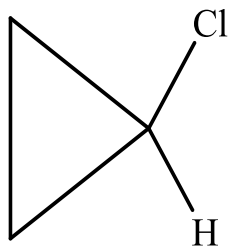
циклохексан



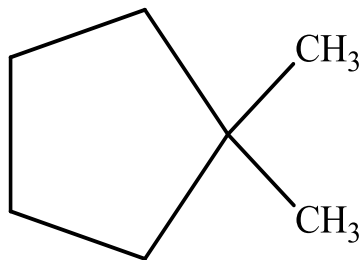
Супституенти у прстену се именују и њихов положај означава бројевима

- код моносупституисаних циклоалкана угљеник за који је везан супституент означава се са 1
- ако постоји већи број супституената њихов положај се означава најнижим могућим бројевима
- ако су могућа два редоследа нумерисања, приоритет се одређује на основу абecedног редоследа супституената
- ако је супституент циклоалкил група, при навођењу имена већи прстен има приоритет

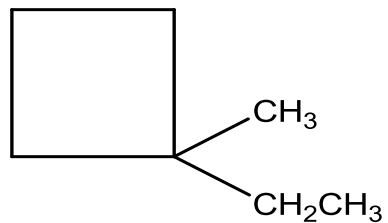




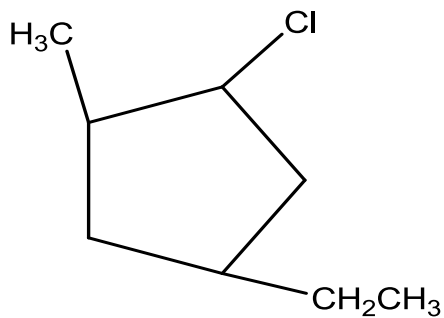
хлорциклопропан



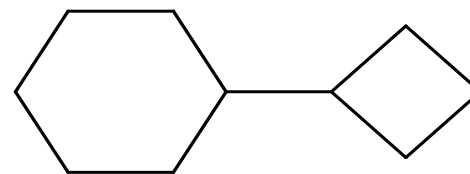
1,1-диметилциклопентан



1-етил-1-метилциклобутан



1-хлор-4-етил-2-метилциклопентан



циклобутилциклогексан



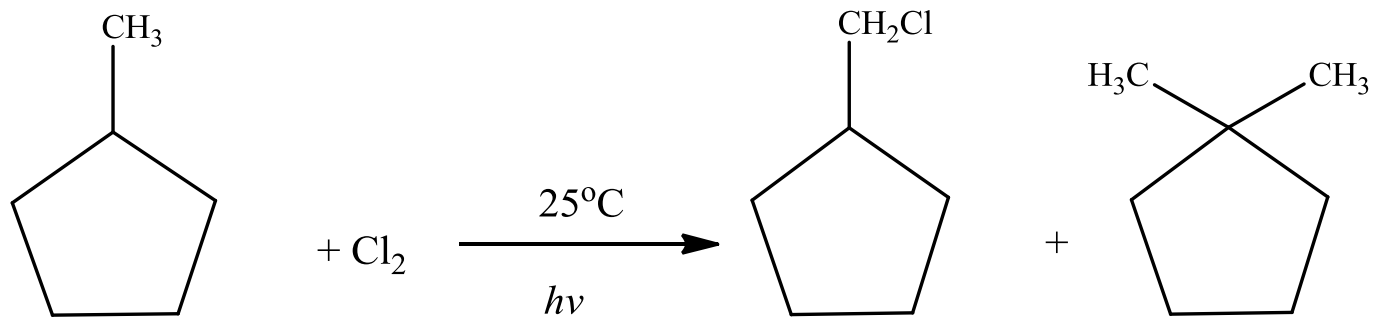
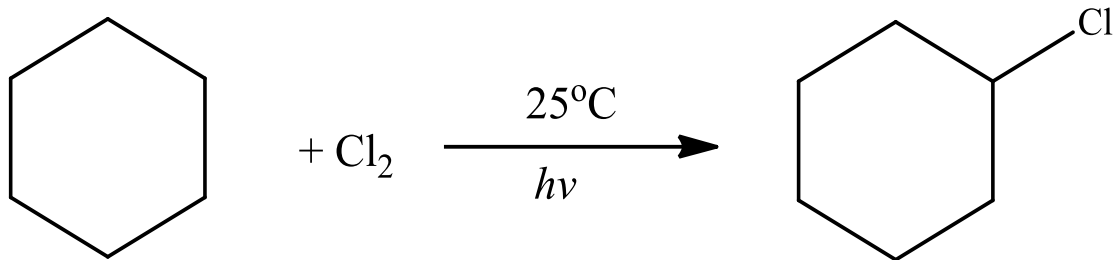
## Физичке особине

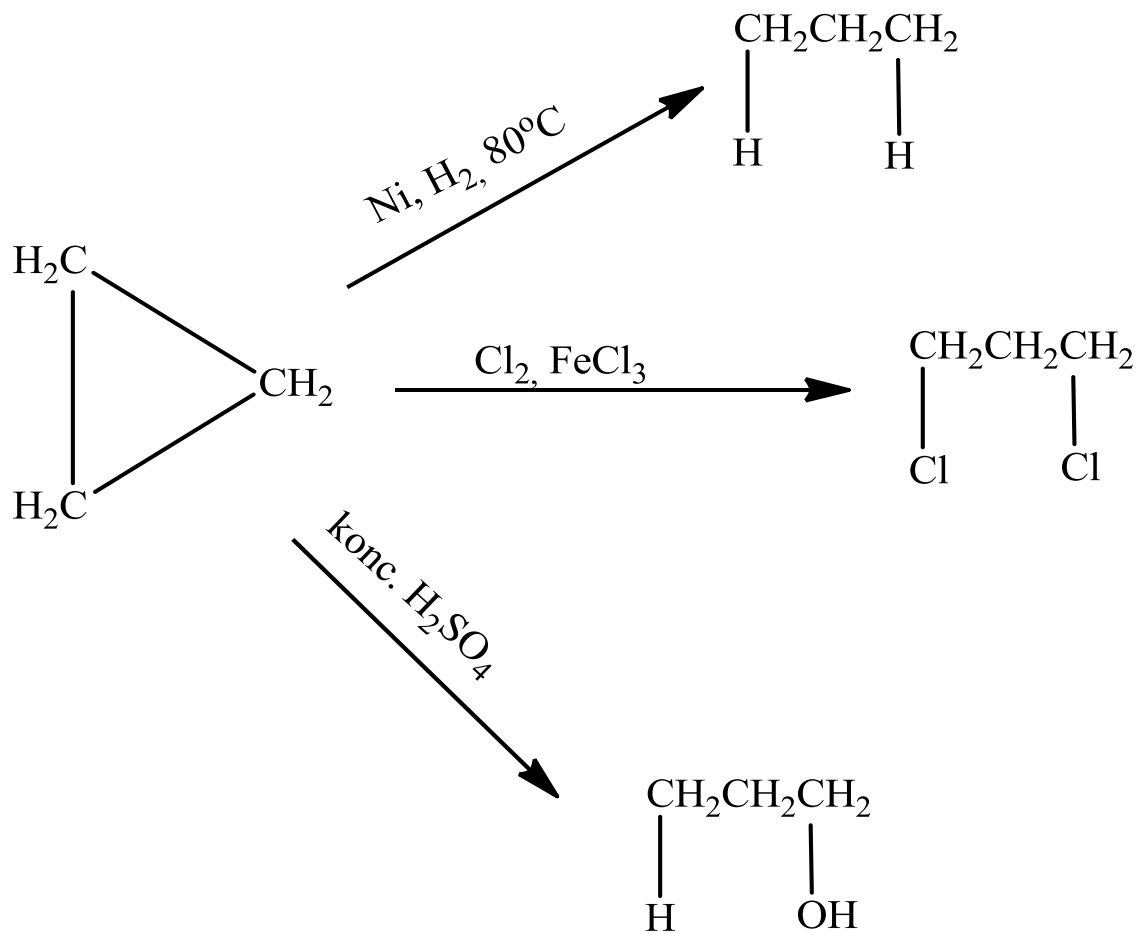
- не растварају се у води, а добро се растварају у органским растварачима
- циклоалкани у односу на алкане са истим бројем С- атома имају већу густину и вишу температуру кључања и топљења



## Хемијске особине

- подлежу истим реакцијама као и алкани са сличним бројем С атома уз неколико важних изузетака:
  - два најмања циклоалкана (циклопропан и циклобутан) се битно разликују по својим хемијским особинама од осталих;
  - уместо да се на циклопропану и циклобутану врши супституција преко слободних радикала, као што је то код алкана, овде долази до адиције, па настаје отворен прстен.







- циклопропан не подлеже реакцијама адиције тако лако као пропилен
- циклобутан не реагује у већини реакција код којих би дошло до отварања циклопропанског прстена, већ под много ригорознијим условима од оних које захтева циклопропан

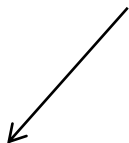
циклобутан

>

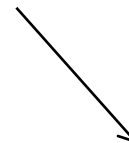
циклопропан

>

алкен



најтеже се адирала



најлакше се адирала



# **Баeyer-ова теорија напона**

Adolf von Baeyer је први објаснио велику реактивност малих прстенова помоћу „Теорије напона“

- део који се односи на мале прстенове је и сада примењив
- део који се односи на прстенове веће од циклобутана је непримењив због погрешних претпоставки



Одступање од тетраедарског угла изазива напон

- очекује се да већи прстенови трпе и већи напон, али је топлота сагоревања показала да то није случај

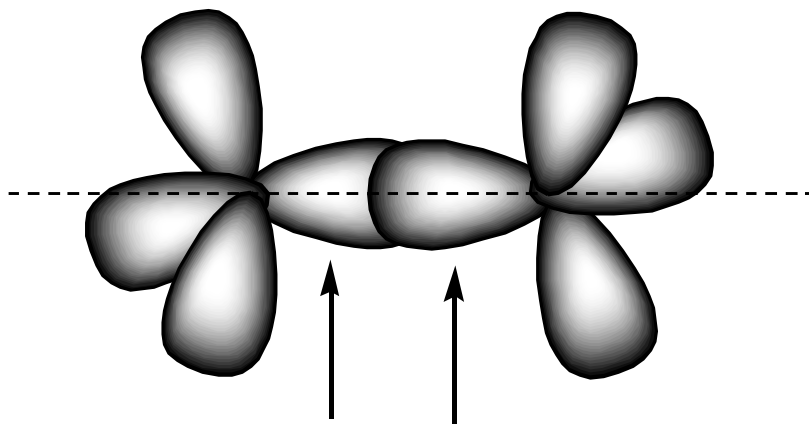
Углови код циклопентана ( $108^\circ$ ) по вредностима су приближни тетраедарском углу и циклопентан трпи мањи напон





Погрешна претпоставка:

- сви прстенови у равни (планарни) са угловима који одговарају правилном троуглу, четвороуглу, петоуглу...
- заправо већи прстенови нису планарни већ „набрани“ тако да им угао везе задржава вредности тетраедарских углова
- угаони напон код малих прстенова се јавља због отежаног преклапања  $sp^3$ -хибридизованих орбитала

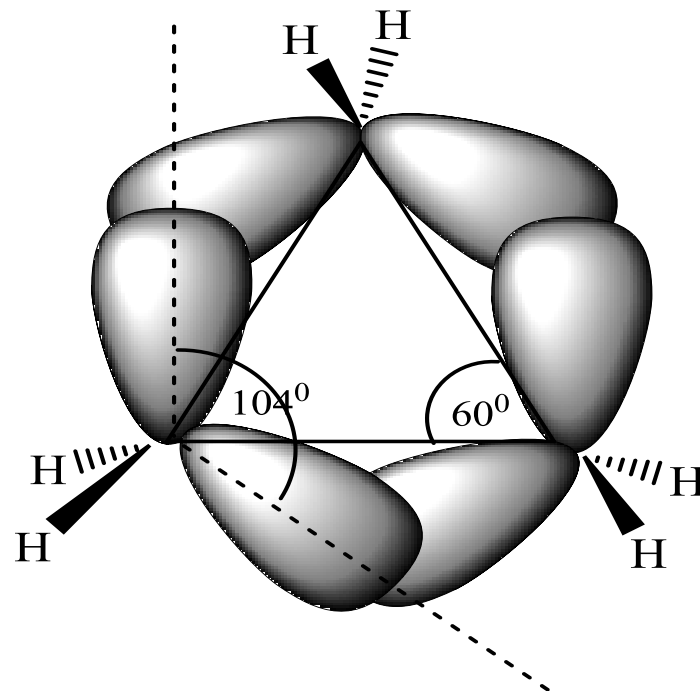




- Укупан напон прстена је комбинација:
  - торзионог напона;
  - угаоног напона.

## Циклопропан

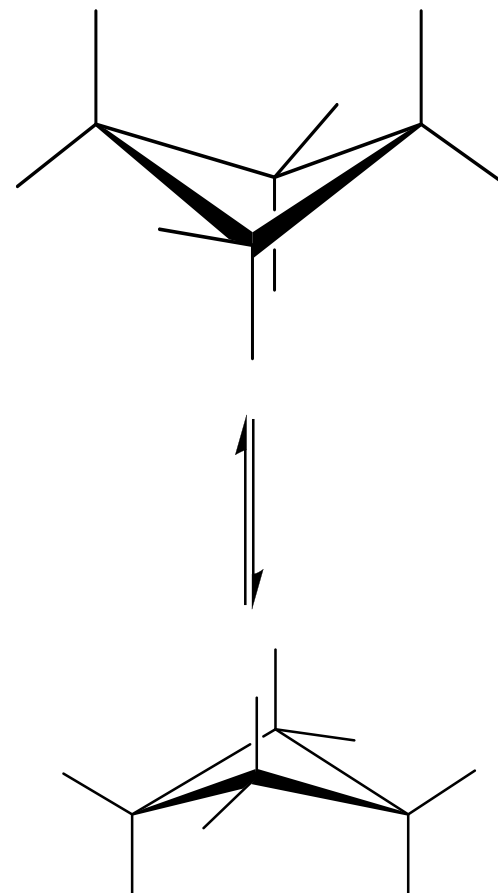
- планаран прстен
- сви H атоми се налазе у еклипсном положају (торзиони напон)
- не постоји ротација око C-C везе која би омогућила степенасту конформацију
- угао између C атома износи  $60^\circ$  што онемогућава колинеарност  $sp^3$  — орбитала
- преклапање орбитала под углом од  $104^\circ$  доводи до угаоног напона
- веома реактиван прстен





## Циклобутан

- није планаран, већ набран под углом од  $26^\circ$
- постоји ротација око С-С везе  $\rightarrow$  инверзија из једне конформације у другу
- угао С-С везе је  $88,5^\circ$ -одступање од планарности:
  - смањује еклипсни напон;
  - угаони напон знатно мањи него код циклопропана.
- мање реактиван од циклопропана





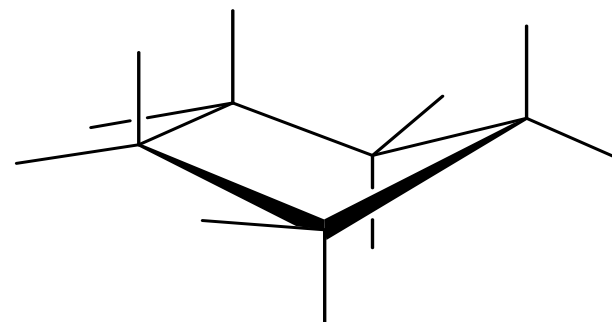
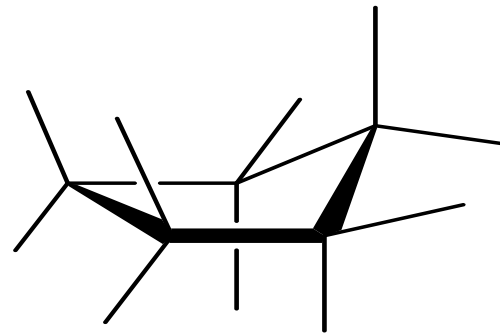
## Циклопентан

- унутрашњи угао петоугла од  $108^\circ$ , скоро као код тетраедра
- није планаран, већ набран, савијен
- поседује две конформације које брзо прелазе једна у другу

коверта

полустолица

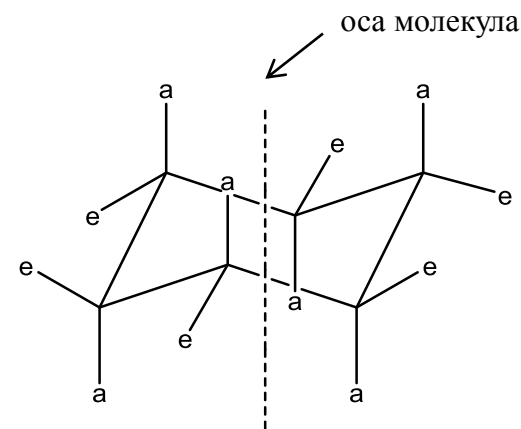
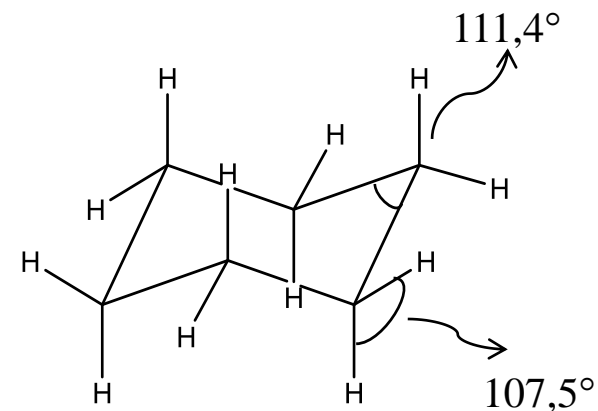
- слабо реактиван





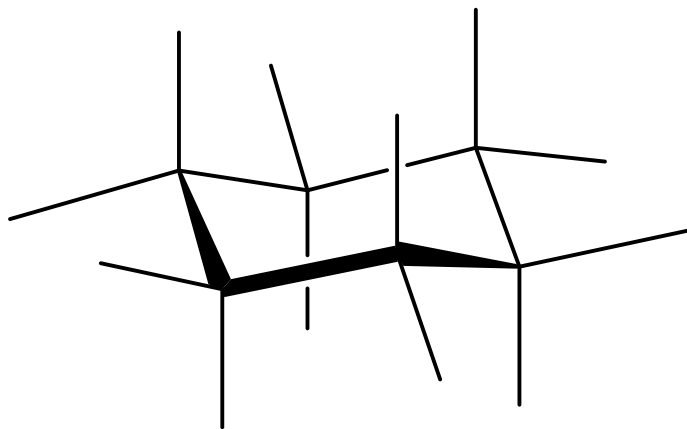
# Циклохексан

- није планаран, скоро без угаоног напона
- конформације:
  - столица;
  - лађа.
- најстабилнија је конформација столица
- два типа везе:
  - аксијалне (a)-паралелне на главну осу молекула;
  - екваторијалне (e)-нормалне на главну осу молекула.
- велика стабилност

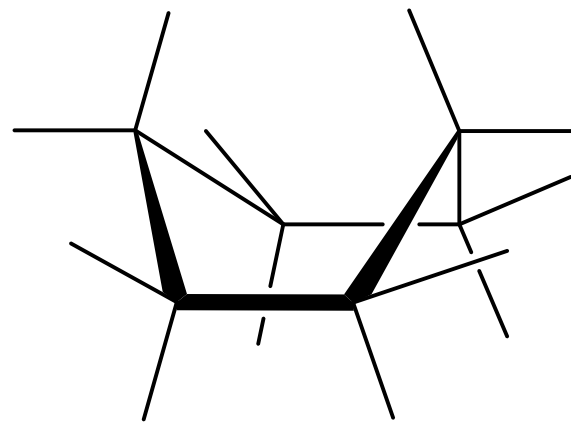




## Конформације циклохексана



столица



лађа



## Стереоизомерија дисупституисаних алкана

Дисупституисани циклоалкани код којих су супституенти на различитим С атомима поседују:

-*cis* изомерију;

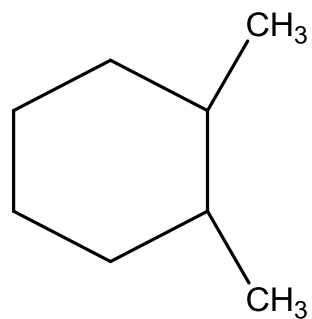
(супституенти са исте стране прстена)

-*trans* изомерију.

(супституенти са различите стране прстена)

- *cis*- и *trans*- изомери се једино раскидањем везе могу претворити један у другог-дијастереоизомери





1,2-диметилциклохексан

