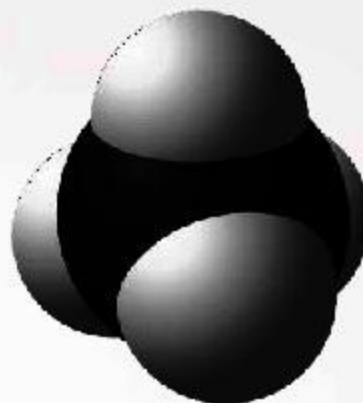
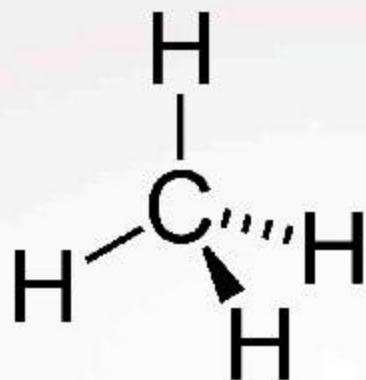


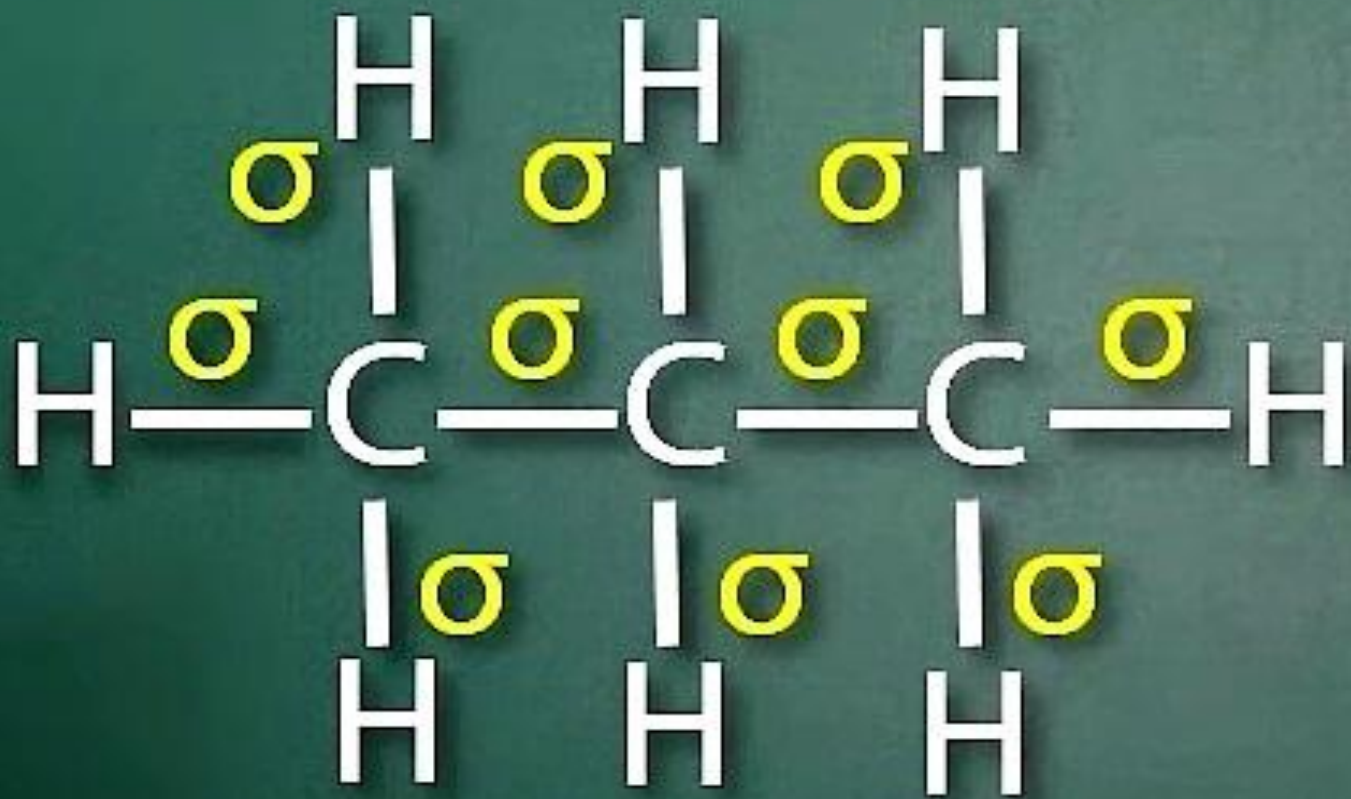
АЛҚАН

Ы

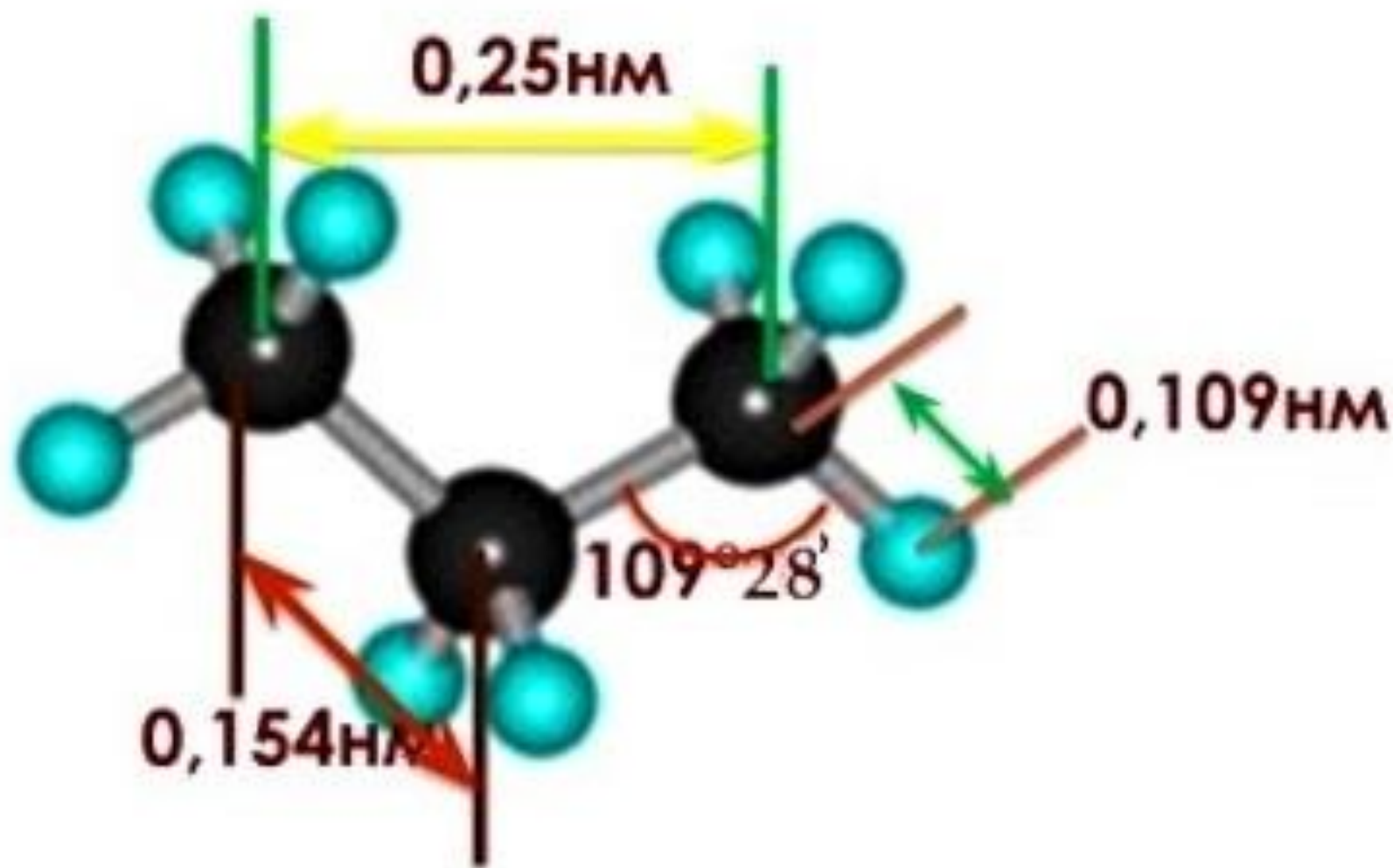


Алканы (парафины) – углеводороды с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, в молекулах которых содержатся только одинарные углерод-углеродные связи

Каждый атом С в молекуле алканов находится в состоянии sp^3 -гибридизации, все 4 гибридные орбитали равны по форме и энергии. Тип углерод-углеродных и углерод-водородных связей- сигма-связи (δ -связи)

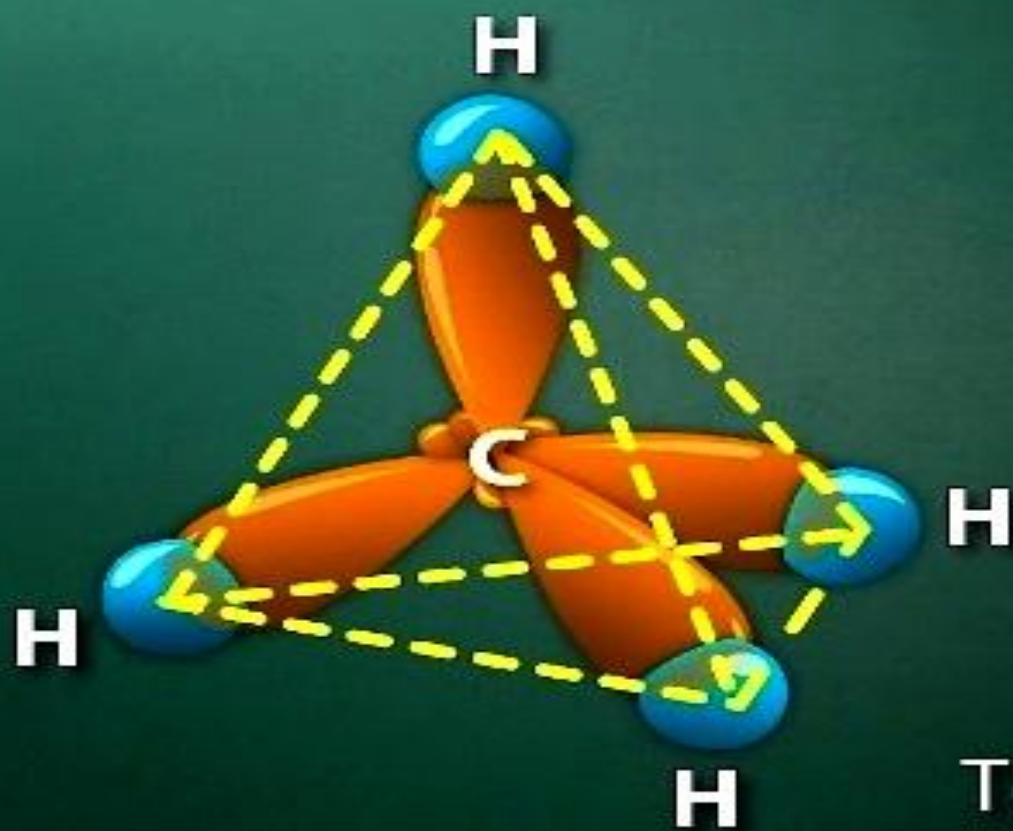


4 электронных облака
направлены в вершины
тетраэдра под углами
 $109^{\circ}28'$. Длина связи С-С
- 0,154 нм, длина связи
С-Н - 0,109 нм



CH_4

Метан



Гомологический ряд алканов

Формула алкана	Название алкана	Формула радикала	Название радикала
CH_4	Метан	CH_3^-	Метил
C_2H_6	Этан	C_2H_5^-	Этил
C_3H_8	Пропан	C_3H_7^-	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	C_4H_9^-	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{11}^-$	Пентил (амил)
C_6H_{14}	Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{13}^-$	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	$\text{C}_7\text{H}_{15}^-$	Гептил
C_8H_{18}	Октан	$\text{C}_8\text{H}_{17}^-$	Октил
C_9H_{20}	Нонан	$\text{C}_9\text{H}_{19}^-$	Нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}^-$	Декил

Радикалы пропана: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ — пропил;

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ — вторичный пропил
(изопропил).

Радикалы бутана: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ — бутил;

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3$ — вторичный бутил
(втор-бутил);

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ — изобутил;

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ | \end{array}$ — третичный бутил
(трет-бутил).

ФИЗИЧЕСКИЕ СВ-ВА АЛКАНОВ

C_1 - C_4 - газы без цвета и запаха;

C_5 - C_{15} - жидкости с бензиновым запахом;

C_{16} ... - ТВ. В-ва.

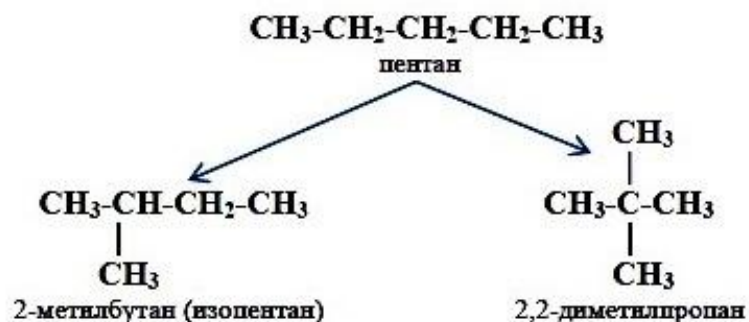
Алканы в воде нерастворимы, но хорошо растворимы в органических растворителях.

С увеличением M_r увел. $t_{кип}$, $t_{пл}$, ρ алканов

ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

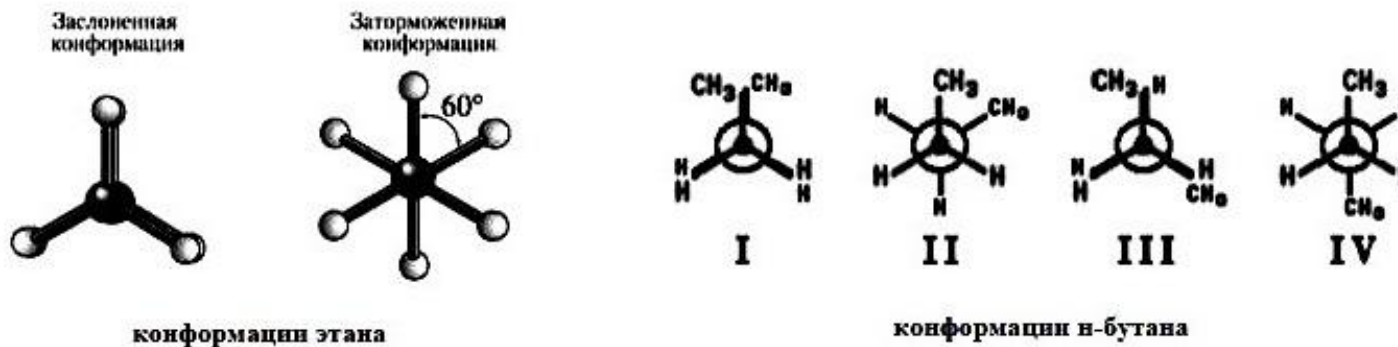
Изомерия углеродного скелета.



ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ

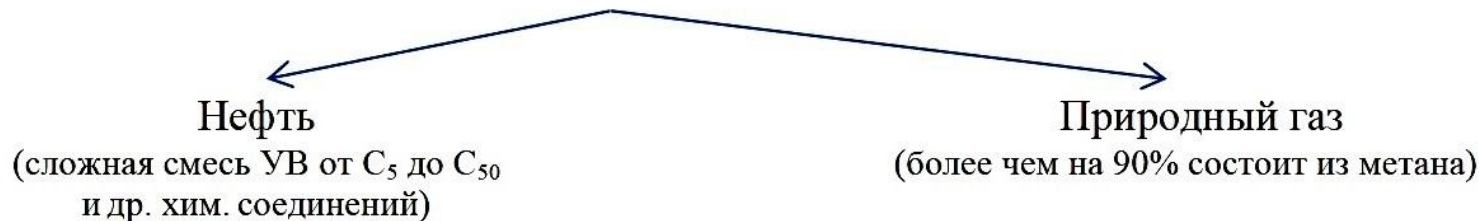
Поворотная (конформационная) изомерия.

За счёт одинарных связей между атомами С возможно свободное вращение вокруг углеродной связи:



ПОЛУЧЕНИЕ АЛКАНОВ

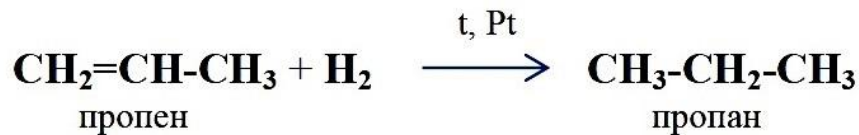
ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ АЛКАНОВ



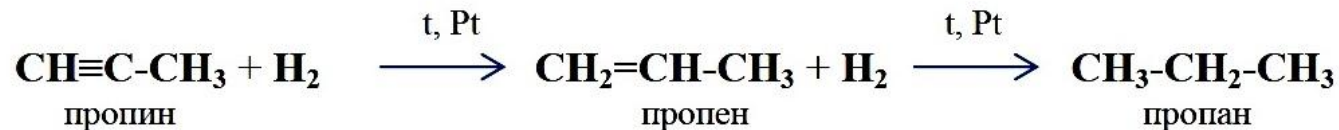
1. Гидрирование непредельных УВ (алкенов, алкинов, алкадиенов).

kat - Ni, Pt, Pd, Al₂O₃, Cr₂O₃

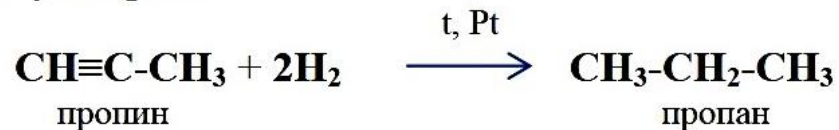
Гидрирование/дегидрирование - присоединение/отщепление атомов Н к соседним/от соседних атомов С. Гидрирование и дегидрирование проходят на одних kat, но при разной t.



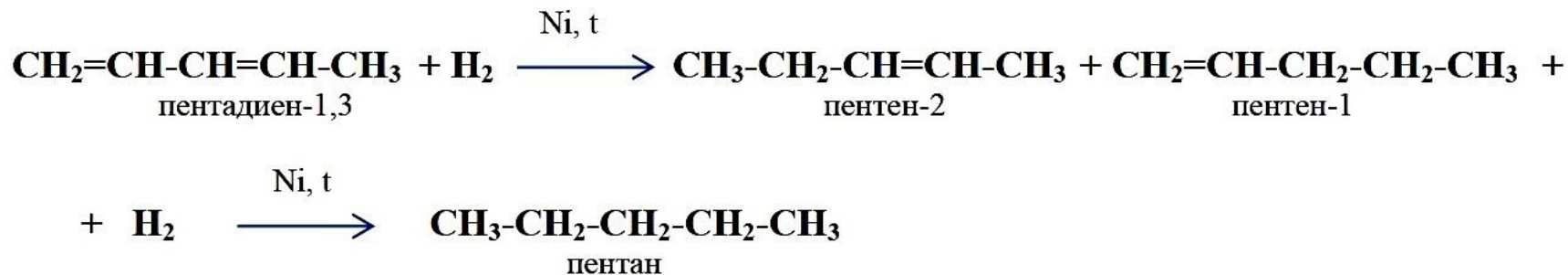
При гидрировании алкинов сначала разрушается тройная связь, потом двойная:



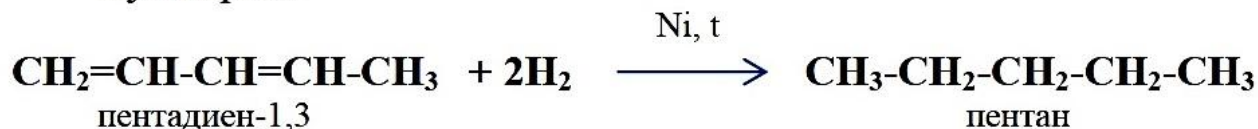
Суммарно:



При гидрировании алкадиенов сначала разрушается одна двойная связь, потом вторая:



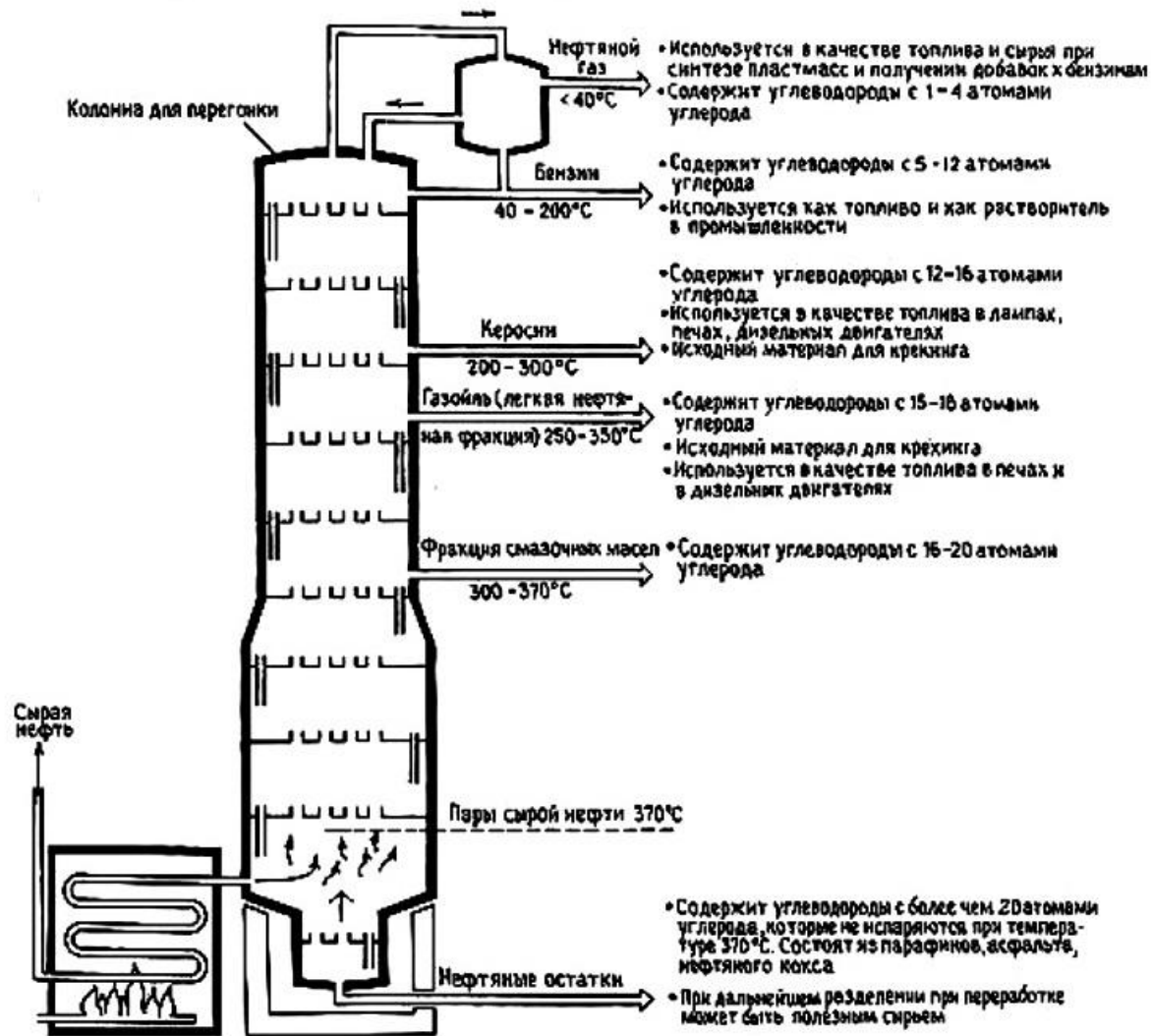
Суммарно:



2. **Крекинг** - расщепление алкана на алкан и алкен с меньшим числом атомов С.



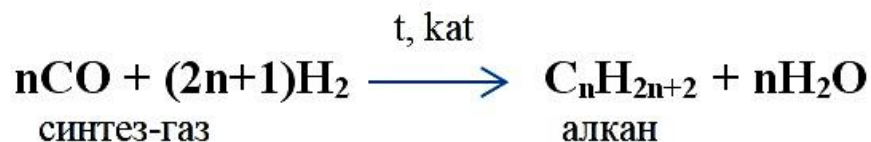
Ректификация (перегонка) нефти - разделение нефти на фракции с различными $t_{\text{кип}}$. Одной из самых ценных фракций при перегонке нефти явл-ся **бензин** (смесь алканов от C_5 до C_{12}).



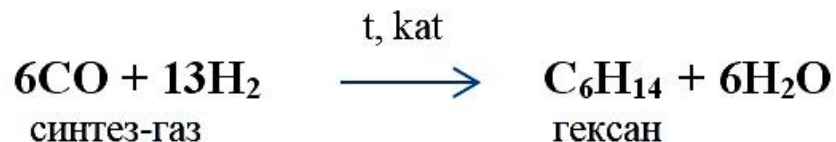
С помощью крекинга увеличивается выход бензиновой фракции

3. Синтез Фишера-Тропша - получение синтетического бензина из синтез-газа, т.е. получение алканов от C₅ до C₁₂.

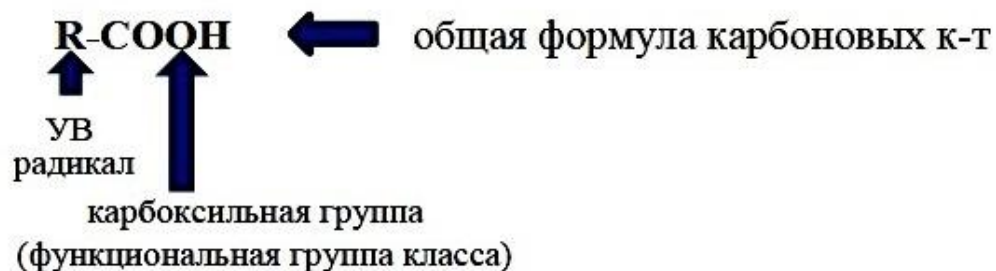
Синтез-газ - смесь CO и H₂, очень важное сырьё для получения многих ОС.



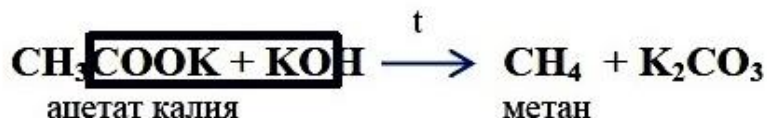
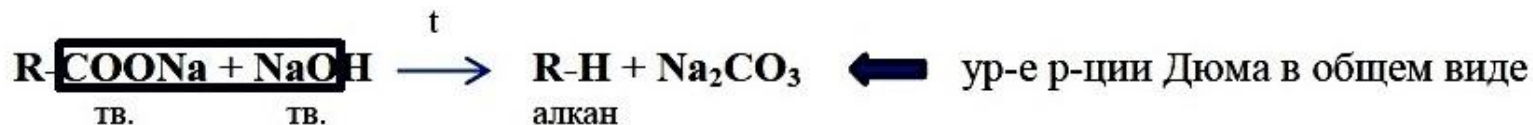
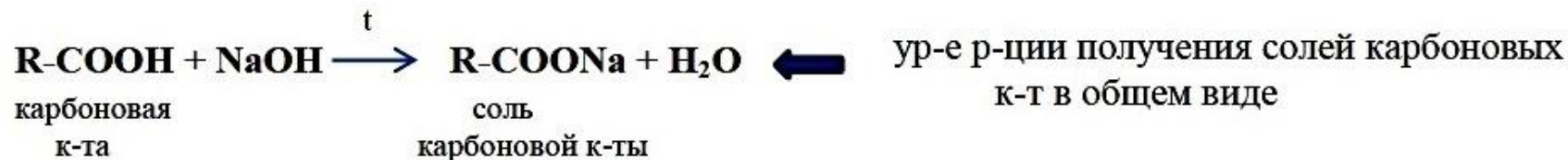
ур-е синтеза Фишера-Тропша в общем виде



4. Р-ция Дюма - декарбоксилирование солей карбоновых к-т.

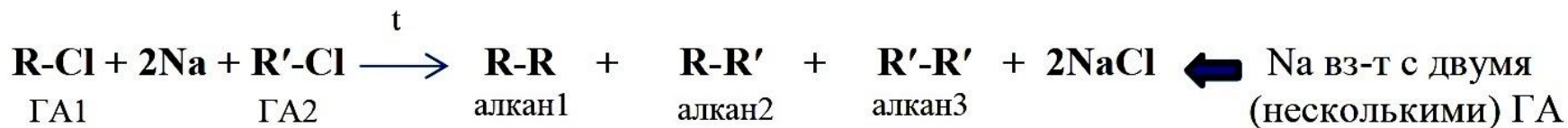


Это сплавление безводной натриевой или калиевой соли карбоновой к-ты с твёрдой щёлочью. В результате у соли происходит отщепление карбоксильной группы (декарбоксилирование).

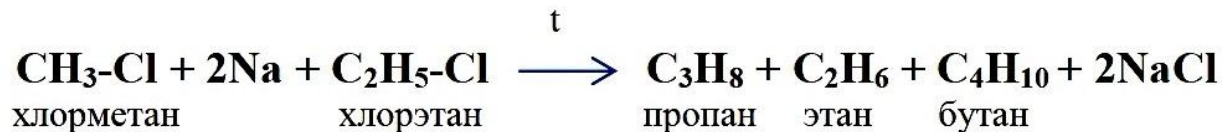
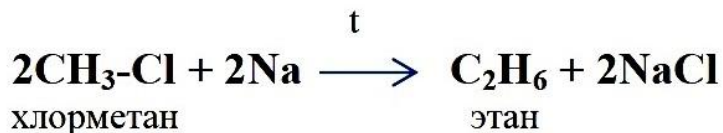


5. Синтез Вюрца - действие металлического Na на галогеналканы.

Na присоединяет галогены, оставшиеся радикалы объединяются друг с другом:

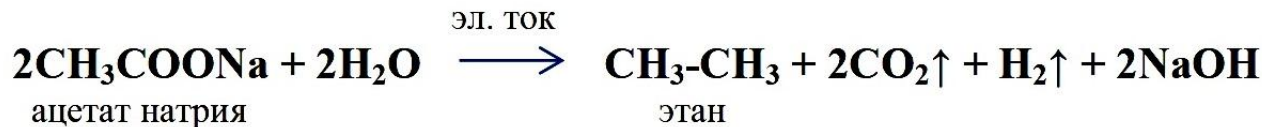
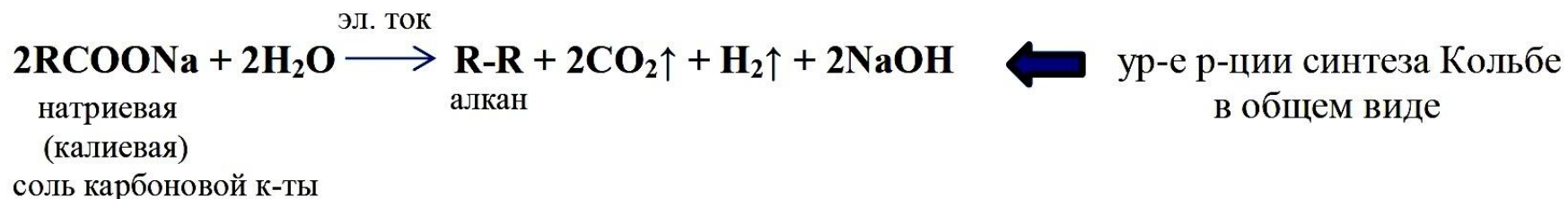


↑
ур-я р-ции синтеза Вюрца в общем виде



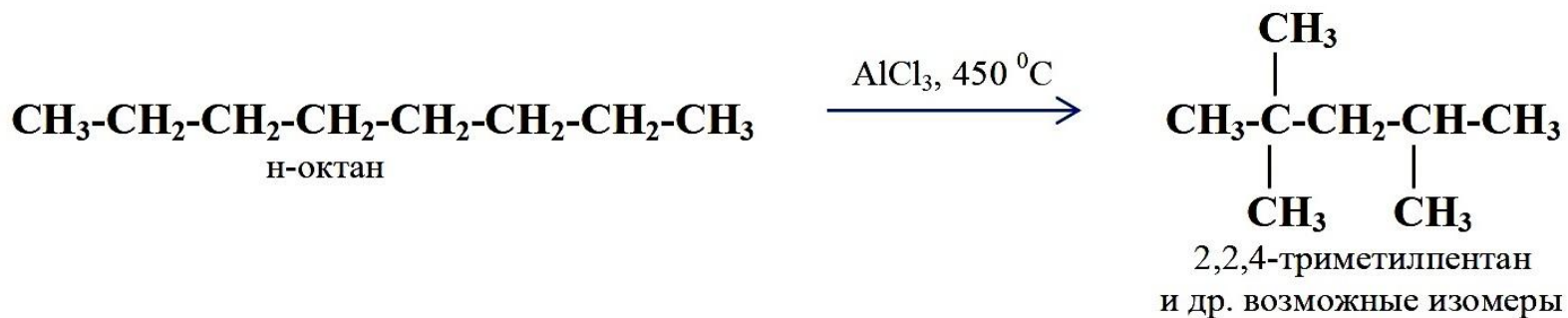
7. **Синтез Кольбе** - электролиз р-ров натриевых или калиевых солей карбоновых к-т (разложение под действием эл. тока).

На аноде (положительном электроде) выделяются удвоенный R к-ты и CO₂, на катоде (отрицательном электроде) - H₂. Побочным продуктом электролиза явл-ся щёлочь:



8. **Изомеризация** - получение разветвлённых алканов из неразветвленных (разветвлённые алканы повышают октановое число бензина, что повышает его качество).

кат - AlCl_3 , $t = 450^\circ\text{C}$



ХИМ. СВ-ВА АЛКАНОВ

В молекулах алканов связи С-С ковалентные неполярные, связи С-Н ковалентные малополярные. Все связи прочные, поэтому **алканы - малоактивные в-ва.**

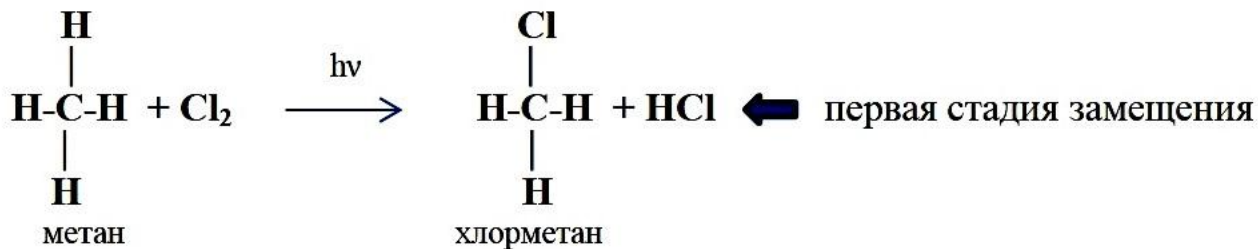
1. Р-ции замещения.

а) галогенирование (хлорирование или бромирование - F_2 слишком активен и разрушает молекулу, а I_2 , наоборот, обладает слишком малой активностью).

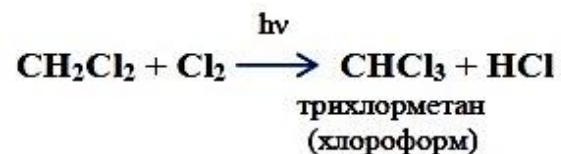
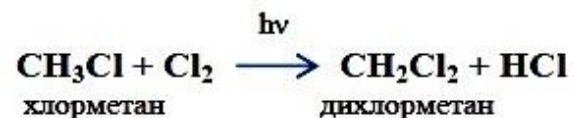
Р-ция проходит на свету ($h\nu$) - свет активизирует образование **радикалов** (частиц с неспаренным электроном) из молекулы галогена:



Образовавшиеся радикалы атакуют молекулу алкана:

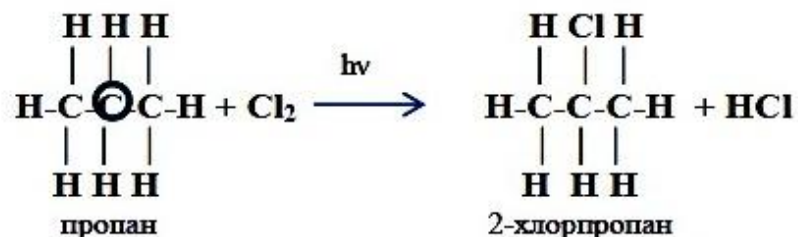


дальнейшее замещение атомов Н:



Если дополнительных условий в задании нет, прописывают только первую стадию замещения. Сколько моль заместителя участвует в р-ции, столько атомов Н замещается. При избытке заместителя замещаются все атомы Н в алкане.

Начиная с пропана замещение происходит по схеме: сначала замещаются атомы Н у третичного атома С, потом у вторичного, потом у первичного:



Механизм реакции хлорирования

1 стадия: ИНИЦИИРОВАНИЕ



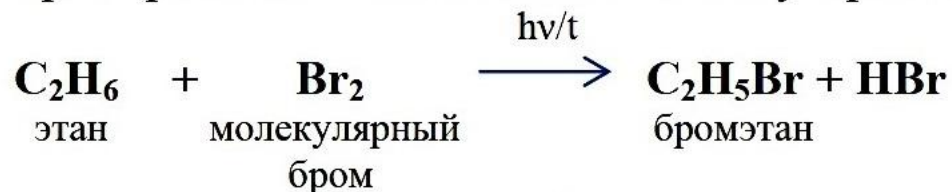
2 стадия: РАЗВИТИЕ ЦЕПИ



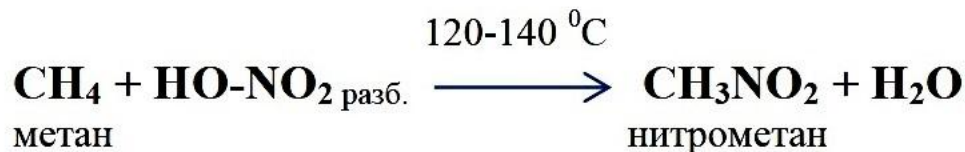
3 стадия: ОБРЫВ ЦЕПИ



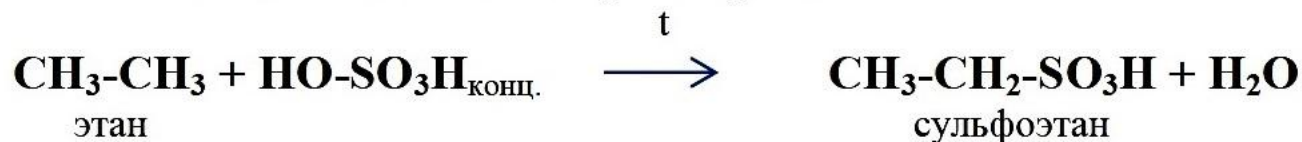
Бромирование - вз-е алканов с молекулярным бромом:



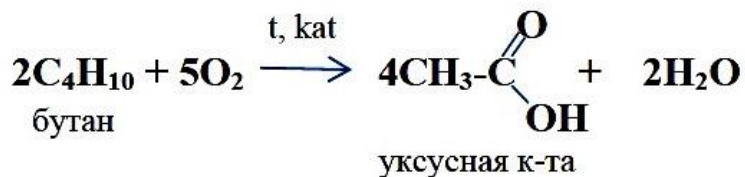
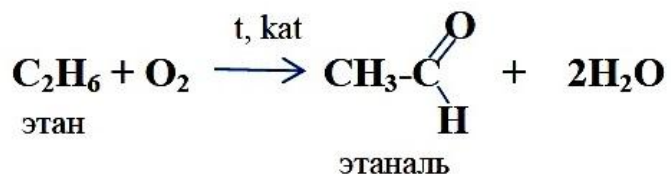
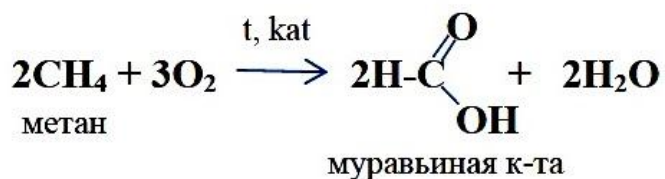
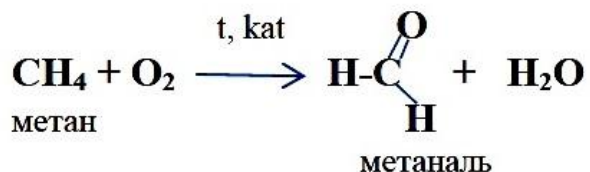
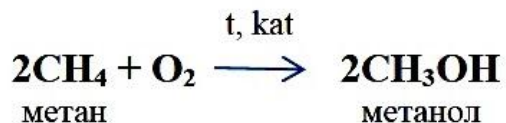
б) нитрование (**р-ция Коновалова**) - внедрение нитрогруппы (-NO₂):
вз-е алканов с разб. HNO₃ (≈10%) при небольшом нагревании:



в) сульфирование - внедрение сульфогруппы (-SO₃H):
вз-е алканов с конц. H₂SO₄ при нагревании:



в) неполное каталитическое окисление (окисление под действием kat):

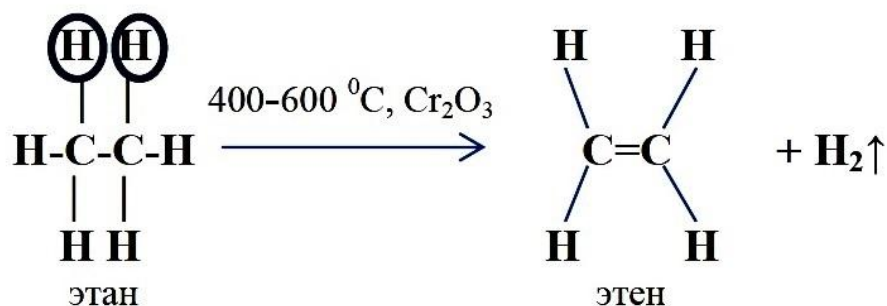


Р-ром KMnO_4 алканы не окисляются (не обесцвечивают его)!

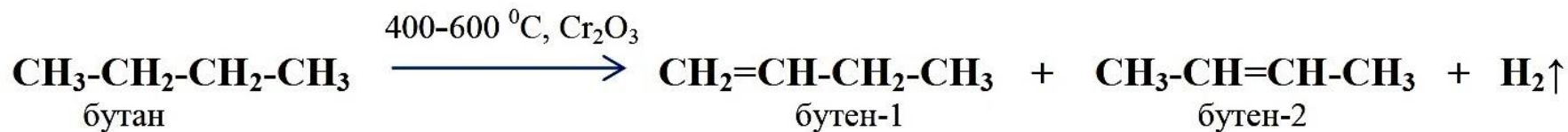
3. Дегидрирование.

кат - Ni, Pt, Pd, Al₂O₃, Cr₂O₃, t = 400-600 °C

получаются непредельные УВ:



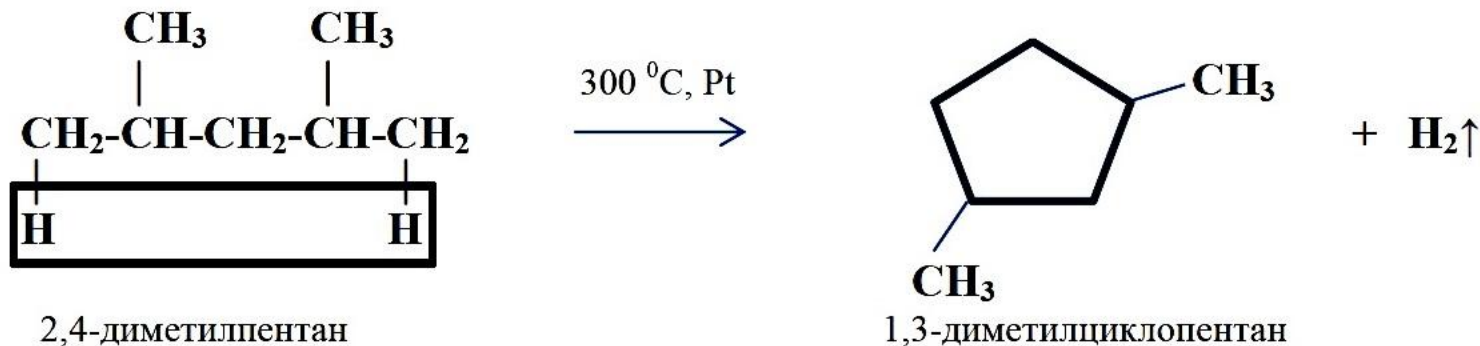
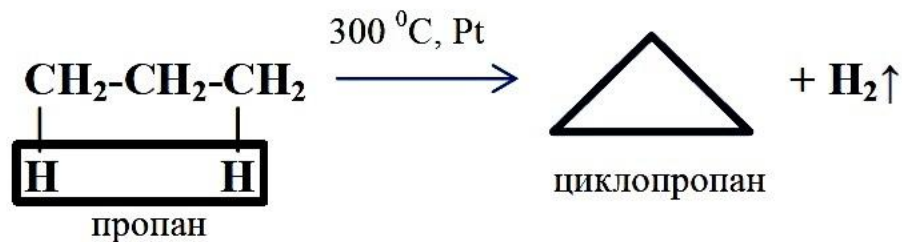
При дегидрировании алканов от C₄ получается смесь изомеров по положению кратной связи:



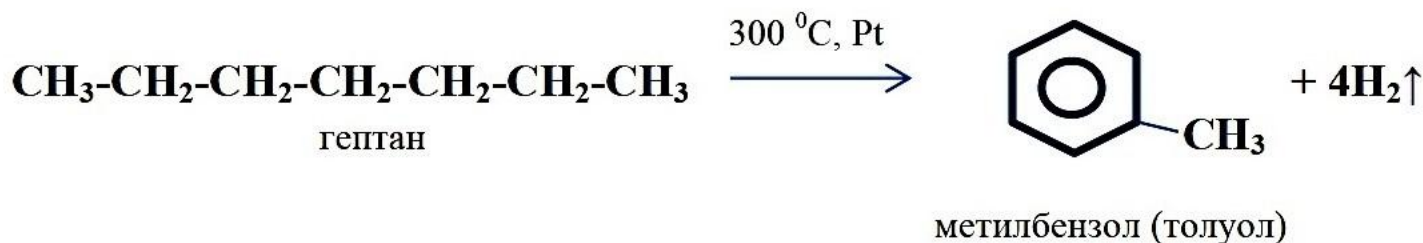
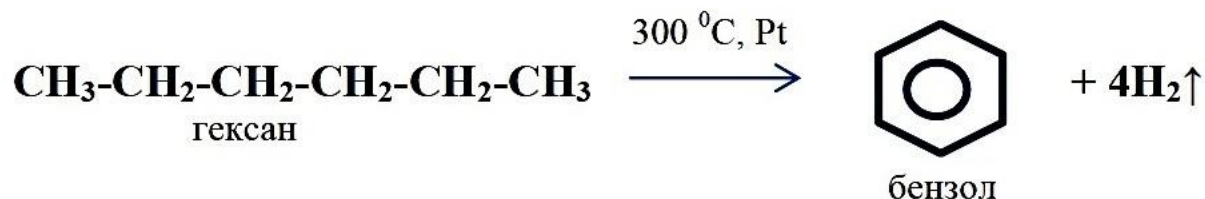
4. Дегидроциклизация.

кат - Ni, Pt, Pd, Al₂O₃, Cr₂O₃, t отличная от t при обычном дегидрировании.

а) алканы C₃-C₅ - простая дегидроциклизация (отщепление атомов Н от несоседних атомов С с замыканием молекулы в цикл):



б) алканы от C₆ - дегидроциклизация с образованием ароматических УВ (ароматизация) (C₆ - образуется бензол, от C₇ - гомологи бензола):



Одна молекула H₂ уходит, чтобы замкнуть цикл, остальные три - чтобы образовалась ароматическая связь

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКАНОВ

Метан - топливо, в промышленности перерабатывается в метанол, ацетилен, газовую сажу, фтор- и хлоропроизводные.

Низшие представители гомологического ряда алканов используются для получения соответствующих непредельных соединений дегидрированием. Смесь пропана и бутана используется в качестве бытового топлива.

Средние представители гомологического ряда применяются как растворители и моторные топлива. C_5 - C_{12} - бензин.

Высшие представители гомологического ряда используются для получения высших жирных к-т, синтетических жиров, смазочных масел и т.д.

АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ В МЕДИЦИНЕ

Вазелин - очищенная смесь жидких и твёрдых алканов до C_{25} , мазеобразная масса без запаха и вкуса. Хорошо очищенный медицинский и косметический вазелин имеет белый цвет. Технический вазелин может иметь цвет от жёлтого до тёмно-коричневого. $t_{пл}$ вазелина ≈ 60 °С, он растворяется в эфире и хлороформе, но нерастворим в воде и спирте, смешивается с любыми маслами (кроме касторового). Получают вазелин при вакуумной перегонке низкокипящих нефтяных фракций. Медицинский вазелин применяется в качестве слабительного ср-ва, наружно как смягчающее ср-во, в качестве основ для различных лекарственных мазей, для смягчения кожи перед постановкой банок, для смазывания трещин на коже, для проведения различных медицинских манипуляций.

Парафин - смесь твёрдых алканов C_{19} - C_{35} , в-во белого цвета, кристаллического строения с M_r 300-450, в расплавленном состоянии обладает малой вязкостью. В медицине лечение парафином проводится разными способами: в виде насаивания, ванн, компрессов и аппликаций.

Хлорэтан (C_2H_5Cl) - бесцв. газ, к-рый легко превращается в жидкость. Если налить небольшое кол-во хлорэтана на руку, произойдет быстрое испарение жидкости и сильное местное охлаждение, поэтому он используется в медицине для замораживания и для местной анестезии при лёгких операциях

Хлороформ (CHCl_3) - бесцв. прозрачная тяжёлая подвижная летучая жидкость с характерным запахом и сладким жгучим вкусом. Малорастворим в воде (1:200), смешивается во всех соотношениях с безводным спиртом, эфиром, многими эфирными и жирными маслами. В медицине ранее использовался как ср-во для ингаляционного наркоза. В современной медицине хлороформ почти не применяется для наркоза в связи с большой токсичностью, а используется, в основном, для наружного применения в составе мазей и линиментов, обладающих раздражающими св-вами.

Йодоформ (CHI_3) - жёлтое кристаллическое в-во с сильным характерным запахом, нерастворимое в воде. Плохо растворим в спирте, хорошо растворяется в эфире, хлороформе. В медицинской практике используется как наружное ср-во, вместо йода, вследствие св-ва его не вызывать местного воспаления. Менее ядовит по сравнению с йодом.

Фторотан ($\text{C}_2\text{HBrClF}_3$) - бесцв. прозрачная подвижная летучая жидкость с запахом хлороформа, сладким и жгучим вкусом. $t_{\text{кип}} = 49-51$ °C. Малорастворим в воде, смешивается с безводным спиртом, эфиром, хлороформом, трихлорэтиленом, маслами. Явл-ся мощным наркотическим ср-вом, что позволяет использовать его для достижения хирургической стадии наркоза или в качестве компонента комбинированного наркоза в сочетании с другими наркотическими средствами. Его пары в смеси с кислородом и закисью азота в соотношениях, применяемых для наркоза, взрывобезопасны, что явл-ся ценным его св-вом