



Алканы

Презентацию выполнили:

Герасимов Л.С. и Галиуллин А.Р.

Презентацию проверил: доцент

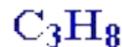
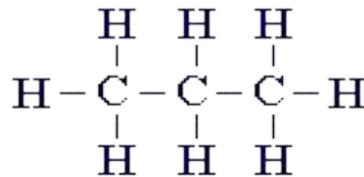
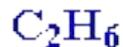
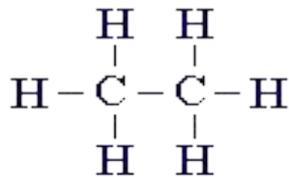
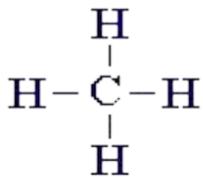
Янгирова З.З.

Алкан

Алканы (насыщенные углеводороды, парафины) — ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд с общей формулой $C_n H_{2n+2}$.

Алканы являются насыщенными соединениями и содержат максимально возможное число атомов водорода. Каждый атом углерода в молекулах алканов находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Простейшим представителем класса является метан (CH_4).

Простейшие представители алканов:



*структурные
формулы*

*молекулярные
формулы*

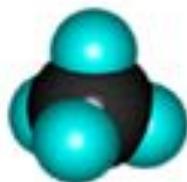
Модели молекул:



- углерод



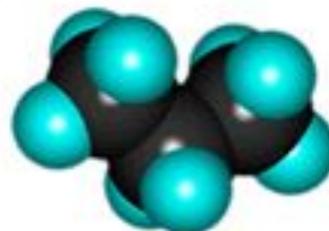
- водород



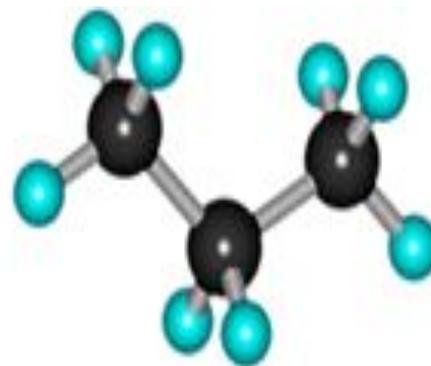
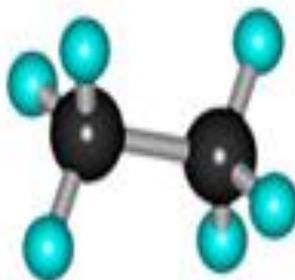
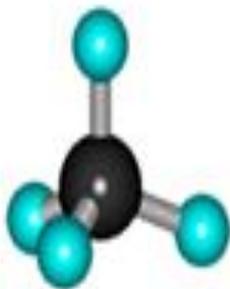
CH_4



C_2H_6



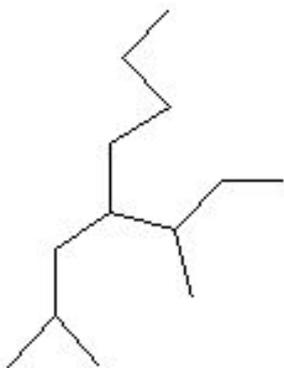
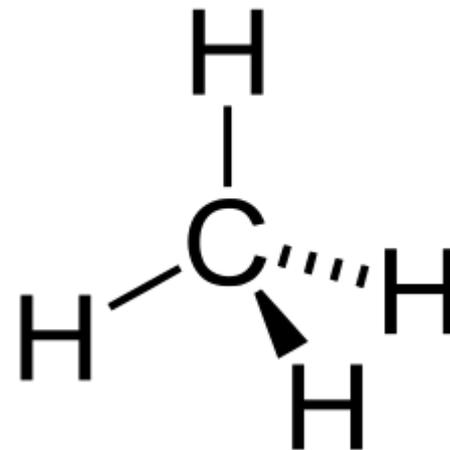
C_3H_8



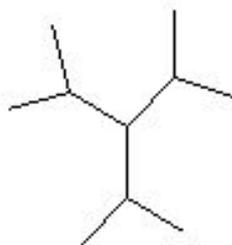
Номенклатура

Рациональная

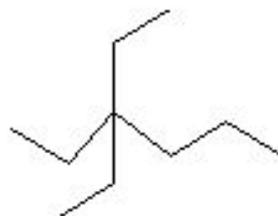
Выбирается один из атомов углеродной цепи, он считается замещённым метаном и относительно него строится название алкил1алкил2алкил3алкил4метан, например:



а



б

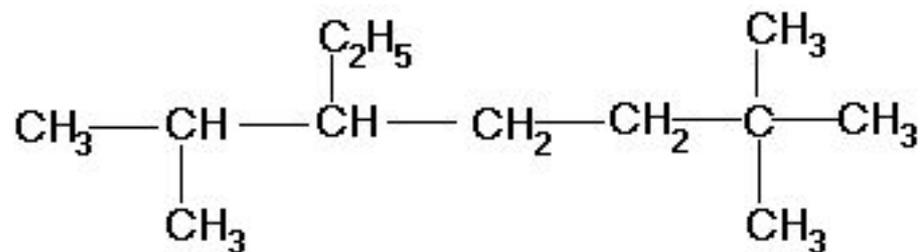


в

а- н-бутил-втор-бутил-
изобутилметан
б- триизопропилметан
в- триэтил-пропилметан

Систематическая ИЮПАК

По номенклатуре ИЮПАК названия алканов образуются при помощи суффикса -ан путём добавления к соответствующему корню от названия углеводорода. Выбирается наиболее длинная неразветвлённая углеводородная цепь так, чтобы у наибольшего числа заместителей был минимальный номер в цепи. В названии соединения цифрой указывают номер углеродного атома, при котором находится замещающий радикал, затем название радикала и название главной цепи. Если радикалы повторяются, то перечисляют цифры, указывающие их положение, а число одинаковых радикалов указывают приставками ди-, три-, тетра-. Если радикалы неодинаковые, то их названия перечисляются в алфавитном порядке. Например:



2,6,6-триметил-3-этилгептан

Гомологический ряд и изомерия

Изомерия предельных углеводородов обусловлена простейшим видом структурной изомерии — изомерией углеродного скелета. Алканы, число атомов углерода в которых больше трёх, имеют изомеры. Число этих изомеров возрастает с огромной скоростью по мере увеличения числа атомов углерода. Для алканов с $n = 1 \dots 12$ число изомеров равно 1, 1, 1, 2, 3, 5, 9, 18, 35, 75, 159, 355.

Гомологический ряд алканов (первые 10 членов)

Метан	CH_4	CH_4
Этан	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	C_2H_6
Пропан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_3H_8
н-Бутан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_4H_{10}
н-Пентан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_5H_{12}
н-Гексан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_6H_{14}
н-Гептан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_7H_{16}
н-Октан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_8H_{18}
н-Нонан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_9H_{20}
н-Декан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

Физические свойства

Температуры плавления и кипения увеличиваются с молекулярной массой и длиной главной углеродной цепи

При нормальных условиях алканы с C_1H_4 до C_4H_{10} — газы; с C_5H_{12} до $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ — жидкости. И после $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ — твёрдые тела.

Температуры плавления и кипения понижаются от менее разветвленных к более разветвленным. Так, например, при нормальных условиях н-пентан — жидкость, а неопентан — газ.

Спектральные свойства

ИК-спектроскопия

В ИК-спектрах алканов четко проявляются частоты валентных колебаний связи C-H в области $2850\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Частоты валентных колебаний связи C-C переменны и часто малоинтенсивны. Характеристические деформационные колебания в связи C-H в метильной и метиленовой группах обычно лежат в интервале $1400\text{--}1470\text{ см}^{-1}$, однако метильная группа дает в спектрах слабую полосу при 1380 см^{-1} .

УФ-спектроскопия

Чистые алканы не поглощают в ультрафиолетовой области выше 2000 Å и по этой причине часто оказываются отличными растворителями для снятия УФ-спектров других соединений.

Химические свойства

Алканы имеют низкую химическую активность. Это объясняется тем, что единичные C-H и C-C связи относительно прочны и их сложно разрушить.

Горение

Основным химическим свойством предельных углеводородов, определяющих их использование в качестве топлива, является реакция горения. Пример:



В случае нехватки кислорода вместо углекислого газа получается угарный газ или уголь (в зависимости от нехватки кислорода)

В общем случае уравнение реакции горения для любого углеводорода C_xH_y , можно записать в следующем виде:



Галогенирование

Галогенирование алканов протекает по радикальному механизму. Для инициирования реакции необходимо смесь алкана и галогена облучить УФ-светом или нагреть. Хлорирование метана не останавливается на стадии получения метилхлорида (если взяты эквимольные количества хлора и метана), а приводит к образованию всех возможных продуктов замещения, от метилхлорида до тетрахлоруглерода. Хлорирование других алканов приводит к смеси продуктов замещения водорода у разных атомов углерода. Соотношение продуктов хлорирования зависит от температуры. Скорость хлорирования первичных, вторичных и третичных атомов зависит от температуры, при низкой температуре скорость убывает в ряду: третичный, вторичный, первичный. При повышении температуры разница между скоростями уменьшается до тех пор, пока не становится одинаковой. Кроме кинетического фактора на распределение продуктов хлорирования оказывает влияние статистический фактор: вероятность атаки хлором третичного атома углерода в 3 раза меньше, чем первичного и в два раза меньше чем вторичного. Таким образом хлорирование алканов является нестереоселективной реакцией, исключая случаи, когда возможен только один продукт монохлорирования.

Бромирование алканов отличается от хлорирования более высокой стереоселективностью из-за большей разницы в скоростях бромирования

третичных, вторичных и первичных атомов углерода при низких температурах.

Иодирование алканов иодом не происходит, получение иодидов прямым иодированием осуществить нельзя.

С фтором реакция протекает со взрывом (как правило, фтор разбавляют азотом или растворителем).

Нитрование

Нитрование — введение нитрогруппы $-\text{NO}_2$ в молекулы, как правило, органических соединений действием азотной кислоты, оксида азота (IV) и других нитрующих агентов. Нитруют как правило нитрующей смесью.

При нитровании выделяется вода. Воду нужно удалять водоотнимающими агентами.

Алканы реагируют с азотной кислотой или N_2O_4 в газовой фазе с образованием нитропроизводных: $\text{RH} + \text{HNO}_3 = \text{RNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Все имеющиеся данные указывают на свободнорадикальный механизм. В результате реакции образуются смеси продуктов.

Крекинг

При нагревании выше 500 °С алканы подвергаются пиролитическому разложению с образованием сложной смеси продуктов, состав и соотношение которых зависят от температуры и времени реакции. При пиролизе происходит расщепление углерод-углеродных связей с образованием алкильных радикалов. В 1930—1950 гг. пиролиз высших алканов использовался в промышленности для получения сложной смеси алканов и алкенов, содержащих от пяти до десяти атомов углерода. Он получил название «термический крекинг». С помощью термического крекинга удавалось увеличить количество бензиновой фракции за счёт расщепления алканов, содержащихся в керосиновой фракции (10-15 атомов С в углеродном скелете) и фракции солярового масла (12-20 атомов С). Однако октановое число бензина, полученного при термическом крекинге, не превышает 65, что не удовлетворяет требованиям условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания. В настоящее время термический крекинг полностью вытеснен в промышленности каталитическим крекингом, который проводят в газовой фазе при более низких температурах — 400—450°С и низком давлении — 10-15 атм на алюмосиликатном катализаторе, который непрерывно регенерируется сжиганием образующегося на нём кокса в токе воздуха. При каталитическом крекинге в полученном бензине резко возрастает содержание алканов с разветвлённой структурой.

Для метана: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ — при 1000 °С

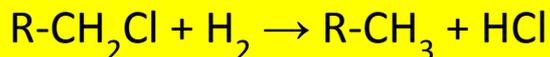
Частичный крекинг: $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ (Ацетилен) — при 1500 °С

Получение

Главным источником алканов (а также других углеводородов) является нефть и природный газ, которые обычно встречаются совместно.

Восстановление галогенпроизводных алканов

При каталитическом гидрировании в присутствии палладия галогеналканы превращаются в алканы:



Восстановление йодалканов происходит при нагревании последних с йодоводородной кислотой:



Для восстановления галогеналканов пригодны также амальгама натрия, гидриды металлов, натрий в спирте, цинк в соляной кислоте или цинк в спирте.

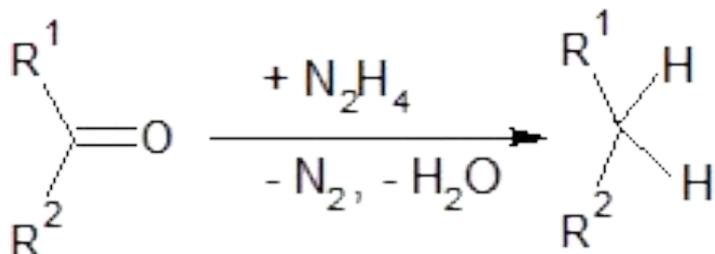
Восстановление спиртов

Восстановление спиртов приводит к образованию углеводородов, содержащих то же количество атомов С. Так, например, проходит реакция восстановления бутанола (C_4H_9OH), проходящую в присутствии $LiAlH_4$. При этом выделяется вода.



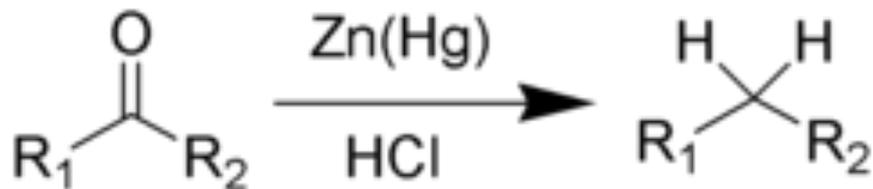
Восстановление карбонильных соединений

Реакция Кижнера-Вольфа:



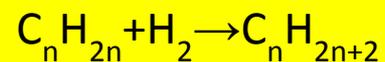
Реакцию проводят в избытке гидразина в высококипящем растворителе в присутствии КОН.

Реакция Клемменсена

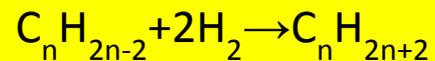


Гидрирование непредельных углеводородов

Из алкенов



Из алкинов

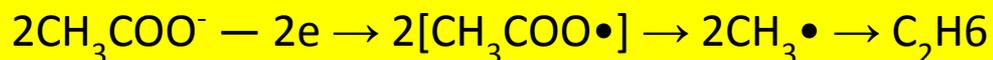


Катализатором реакции являются соединения никеля, платины или палладия.

Синтез Кольбе

При электролизе солей карбоновых кислот, анион кислоты — RCOO^- перемещается к аноду, и там, отдавая электрон превращается в неустойчивый радикал $\text{RCOO}\cdot$, который сразу декарбоксилируется.

Радикал $\text{R}\cdot$ стабилизируется путем сдвигания с подобным радикалом, и образуется R-R . Например:



Адольф Кольбе

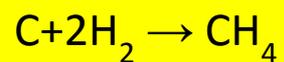
Время и место научной деятельности – середина XIX в., Германия

1. Получение уксусной кислоты из элементов через сероуглерод (1845)
2. Метод получения карбоновых кислот из спиртов через нитрилы (1847)
3. Электрохимический метод получения насыщенных углеводородов электролизом водных растворов солей щелочных металлов карбоновых кислот (реакция Кольбе) (1849)
4. Четырехвалентность углерода (одновременно с Кекуле) (1857)



Газификация твердого топлива

Проходит при повышенной температуре и давлении. Катализатор Ni:



Реакция Вюрца

Реакция Вюрца, или синтез Вюрца — метод синтеза симметричных насыщенных углеводородов действием металлического натрия на алкилгалогениды (обычно бромиды или иодиды):



Реакция идёт в ТГФ при температуре $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

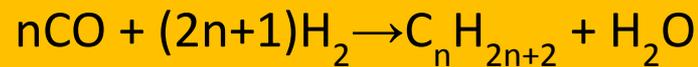
при взаимодействии R и R` возможно образование смеси продуктов (R-R, R`-R`, R-R`)

Шарль Адольф Вюрц (26 ноября 1817, Страсбург, — 12 мая 1884, Париж) — французский химик, член Парижской академии наук (1867), член-корреспондент Петербургской АН (1873). В 1843 получил степень доктора медицины; изучал химию у Ю. Либиха в Гисене и Ж. Б. Дюма в Париже. С 1853 профессор химии в Высшей медицинской школе в Париже.



Синтез Фишера-Тропша

Процесс Фишера — Тропша — это химическая реакция, происходящая в присутствии катализатора, в которой монооксид углерода (CO) и водород H_2 преобразуются в различные жидкие углеводороды. Обычно используются катализаторы, содержащие железо и кобальт. Принципиальное значение этого процесса — это производство синтетических углеводородов для использования в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива.



СИНТЕТИЧЕСКОЕ СМАЗОЧНОЕ МАСЛО

