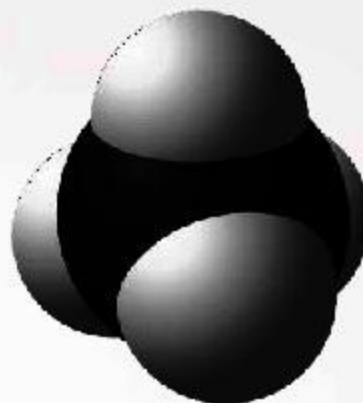
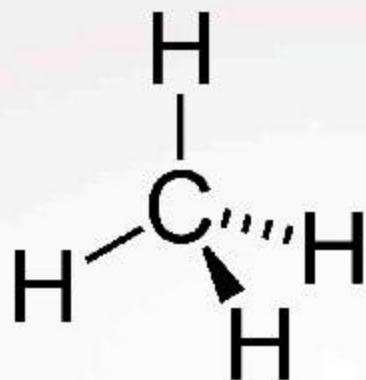


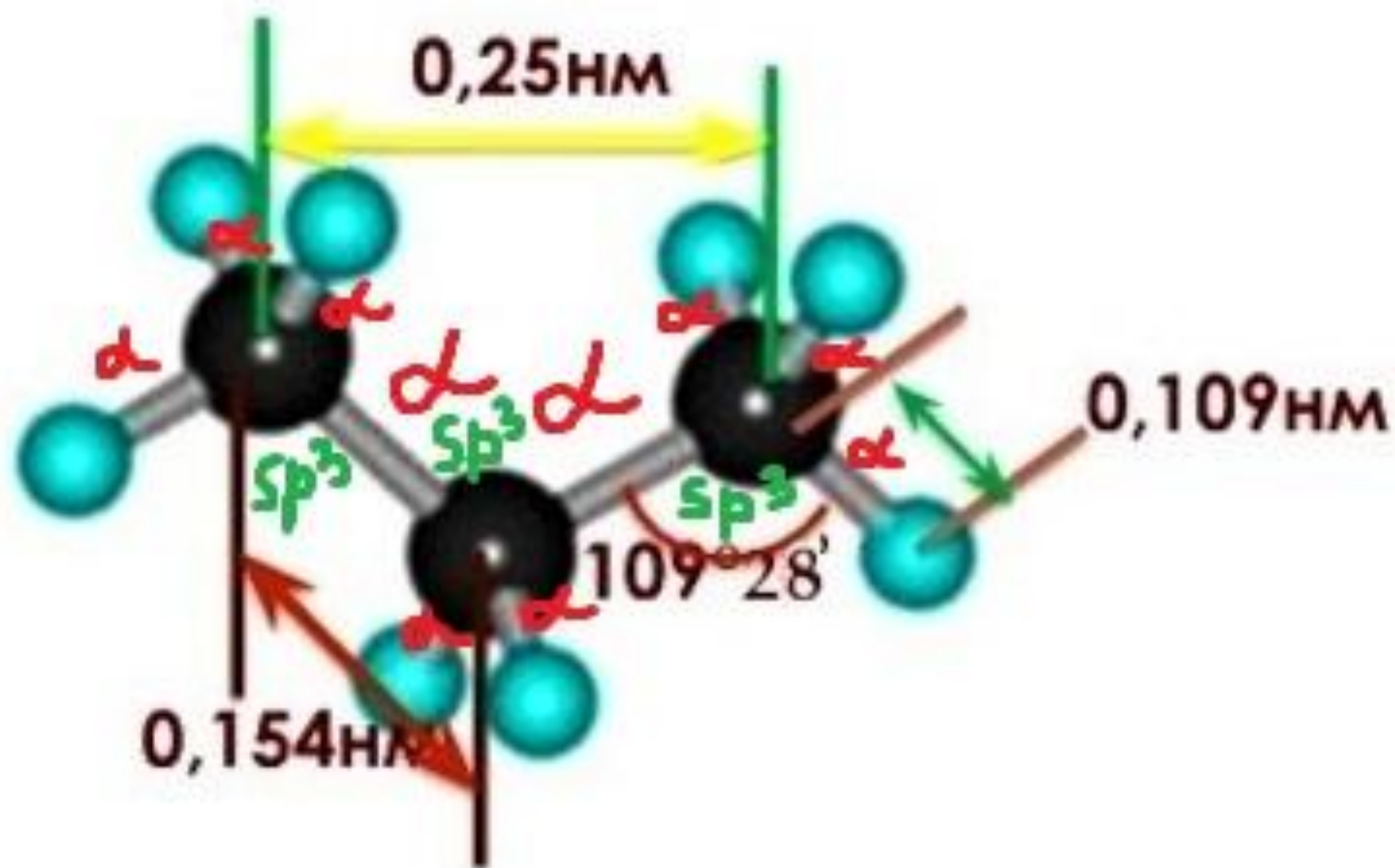
АЛҚАН

Ы



Алканы (парафины) – углеводороды с общей формулой C_nH_{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 и направлены в вершины тетраэдра под углами $109^{\circ}28'$. Вид углерод-углеродных связей - ковалентная неполярная, вид углерод-водородных связей - ковалентная малополярная. Тип углерод-углеродных и углерод-водородных связей - сигма-связи (δ -связи). Длина связи С-С - 0,154 нм, длина связи С-Н - 0,109 нм



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.

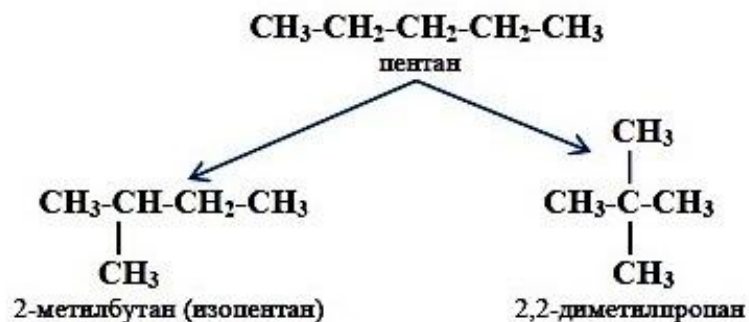
Алканы в воде нерастворимы, но хорошо растворимы в органических растворителях.

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

ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

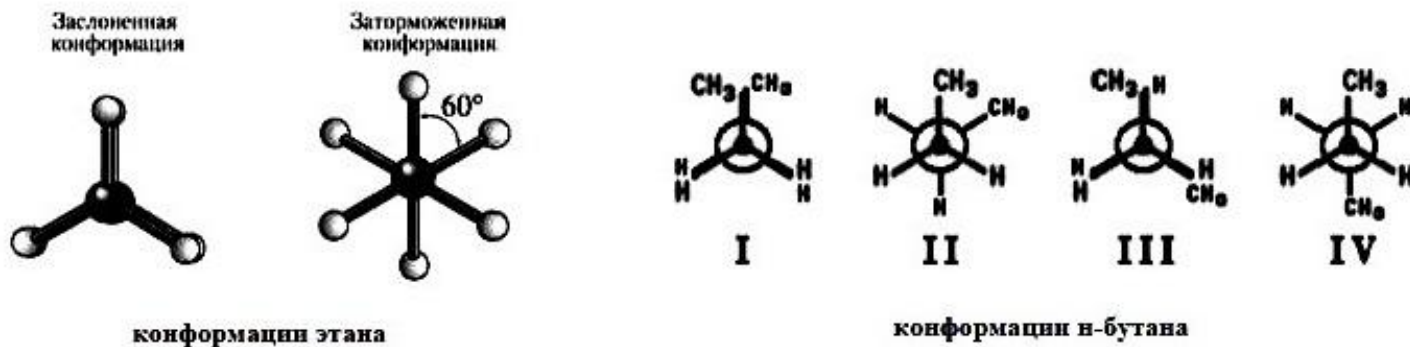
Изомерия углеродного скелета.



ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ

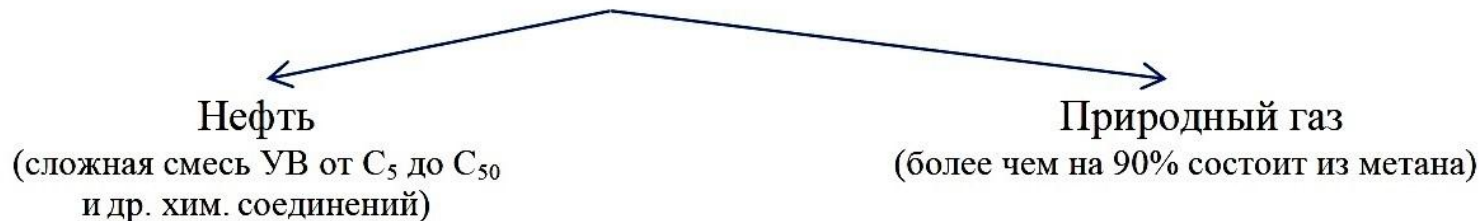
Поворотная (конформационная) изомерия.

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



ПОЛУЧЕНИЕ АЛКАНОВ

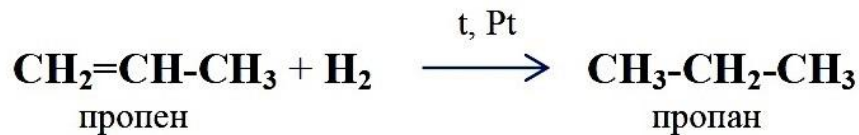
ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ АЛКАНОВ



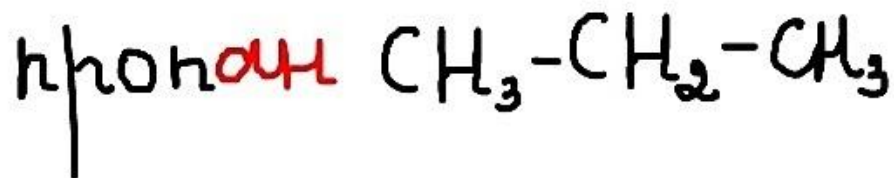
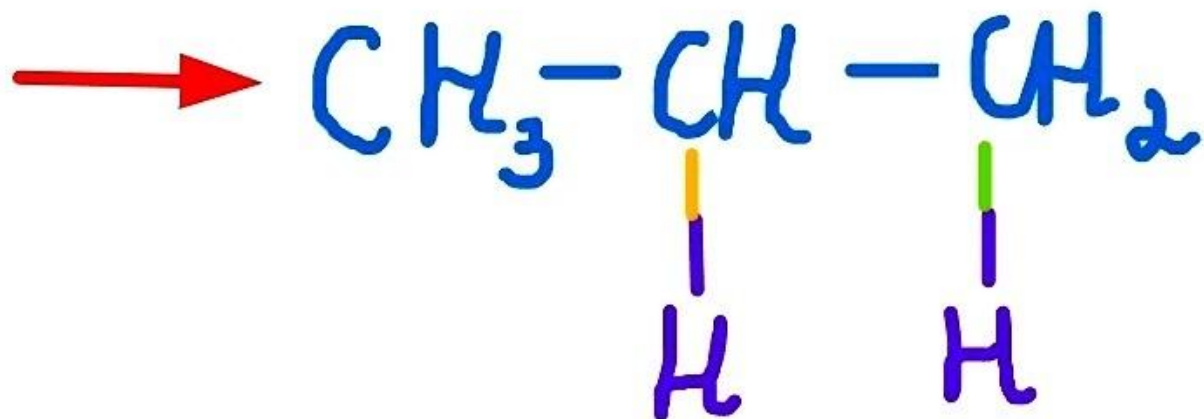
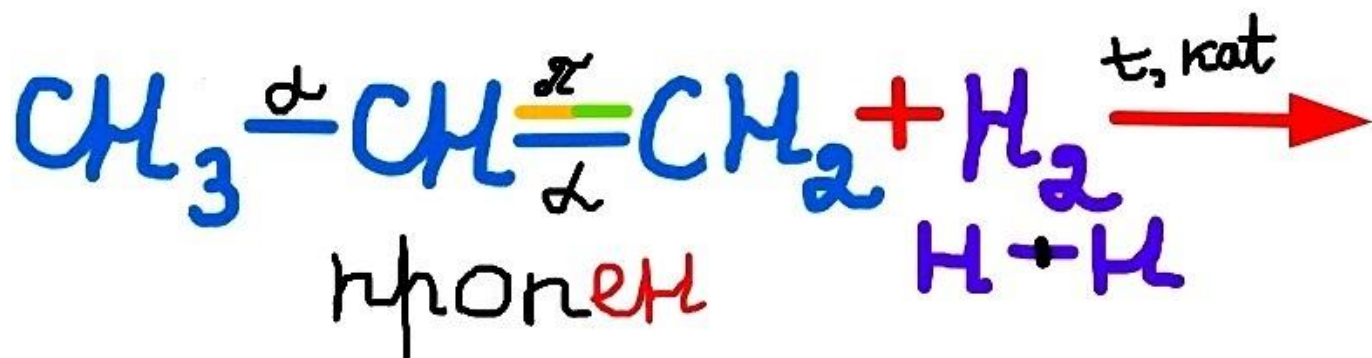
1. Гидрирование непредельных УВ (алкенов, алкинов, алкадиенов).

kat - Ni, Pt, Pd, Al₂O₃, Cr₂O₃

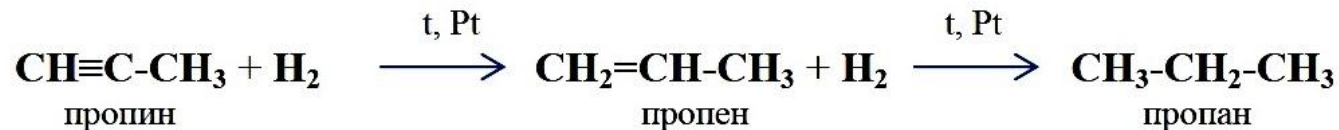
Гидрирование/дегидрирование - присоединение/отщепление атомов Н к соседним/от соседних атомов С. Гидрирование и дегидрирование проходят на одних kat, но при разной t.



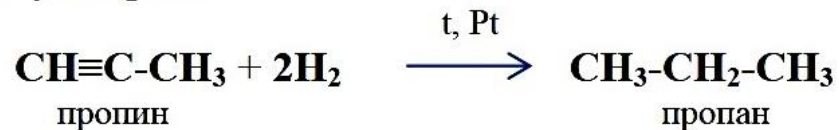
гидрирование



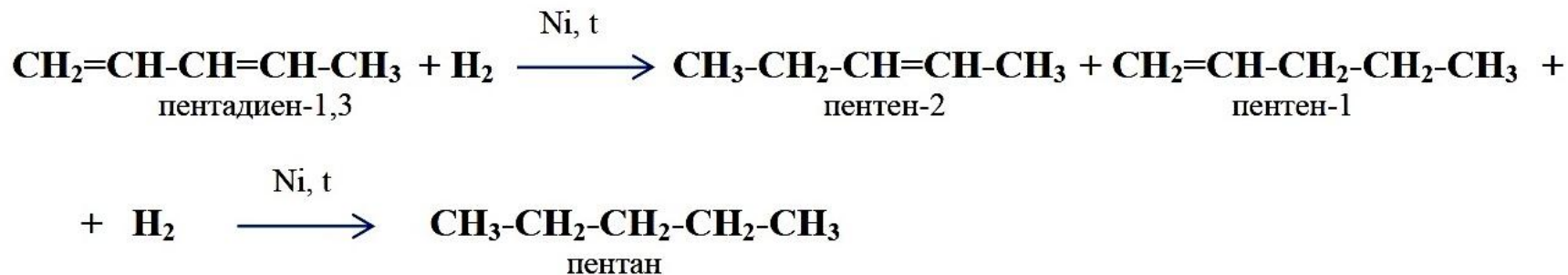
При гидрировании алкинов сначала разрушается тройная связь, потом двойная:



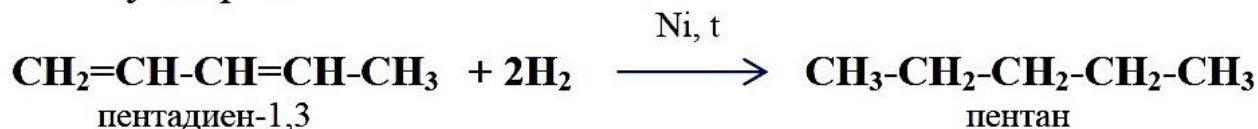
Суммарно:



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

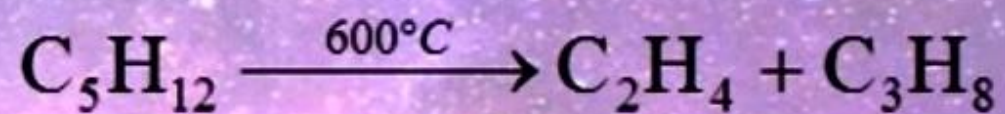
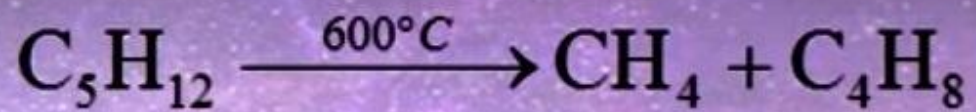
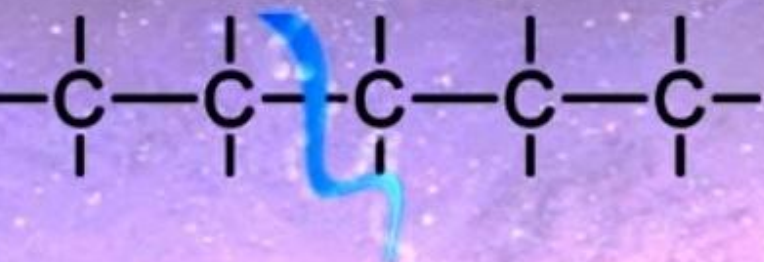


Суммарно:

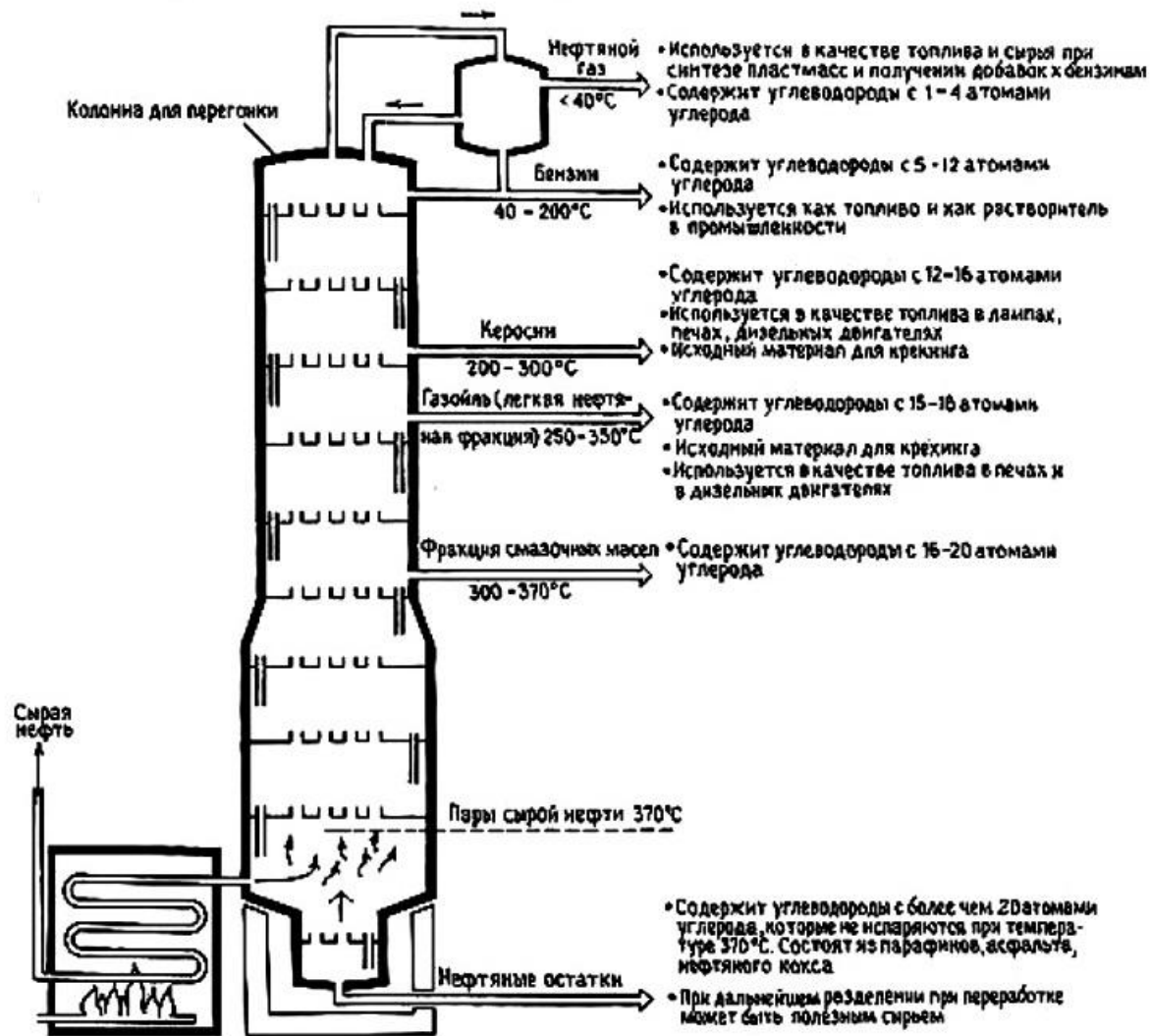


2. **Крекинг** - расщепление алкана на алкан и алкен с меньшим числом атомов С.





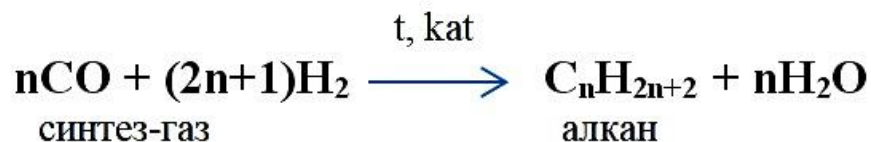
Ректификация (перегонка) нефти - разделение нефти на фракции с различными $t_{\text{кип}}$. Одной из самых ценных фракций при перегонке нефти явл-ся **бензин** (смесь алканов от C_5 до C_{12}).



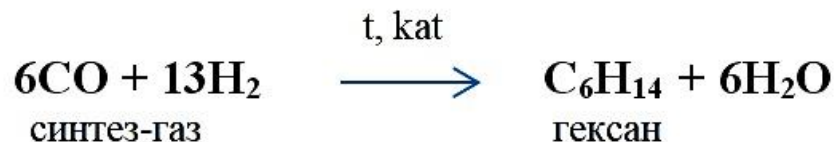
С помощью крекинга увеличивается выход бензиновой фракции

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

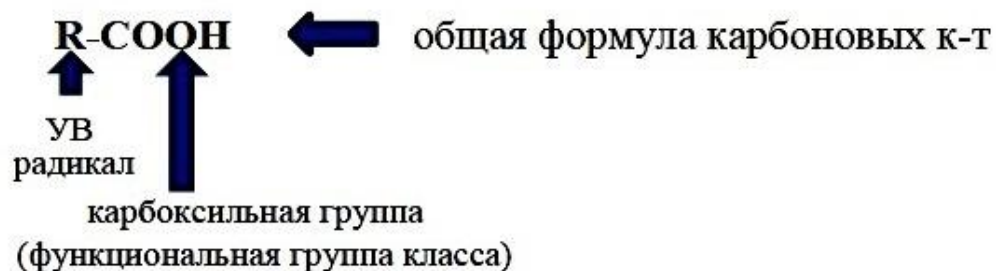
Синтез-газ - смесь CO и H₂, очень важное сырьё для получения многих ОС.



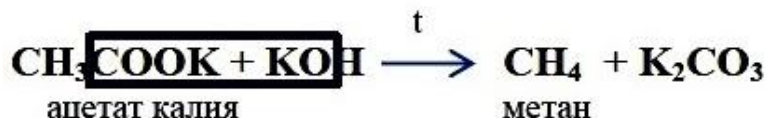
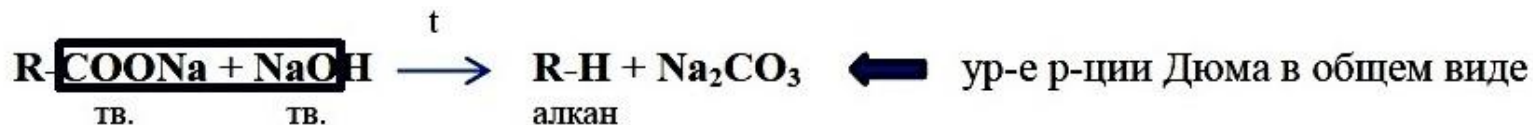
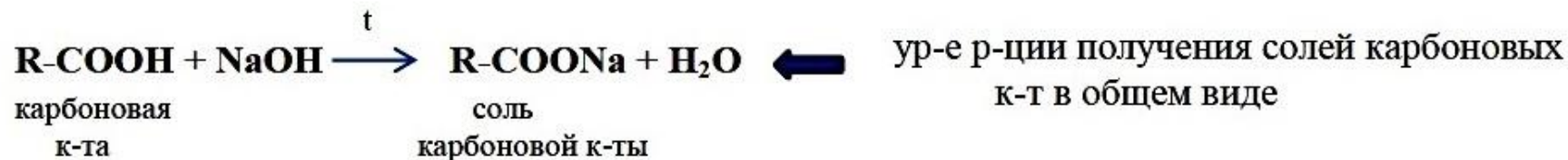
ур-е синтеза Фишера-Тропша в общем виде



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

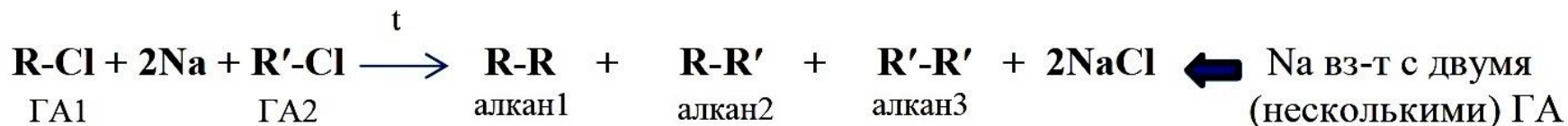


Это сплавление безводной натриевой или калиевой соли карбоновой к-ты с твёрдой щёлочью. В результате у соли происходит отщепление карбоксильной группы (декарбосилирование).

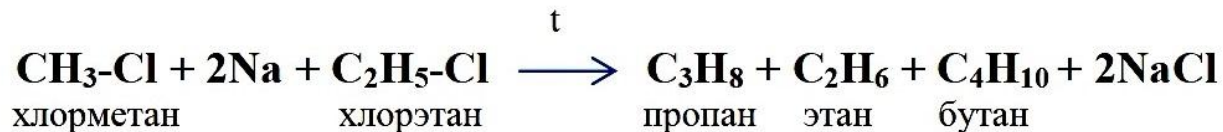
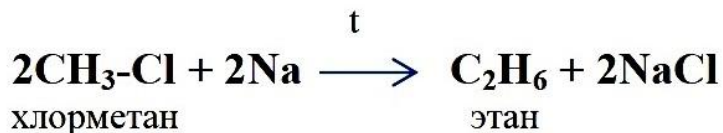


5. Синтез Вюрца - действие металлического Na на галогеналканы.

Na присоединяет галогены, оставшиеся радикалы объединяются друг с другом:

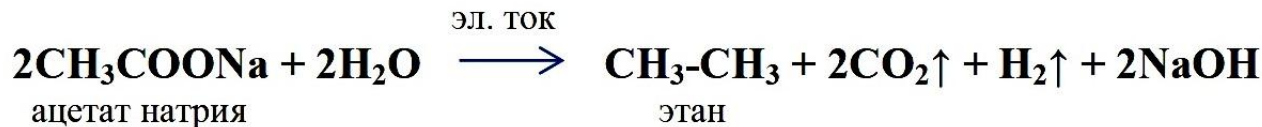
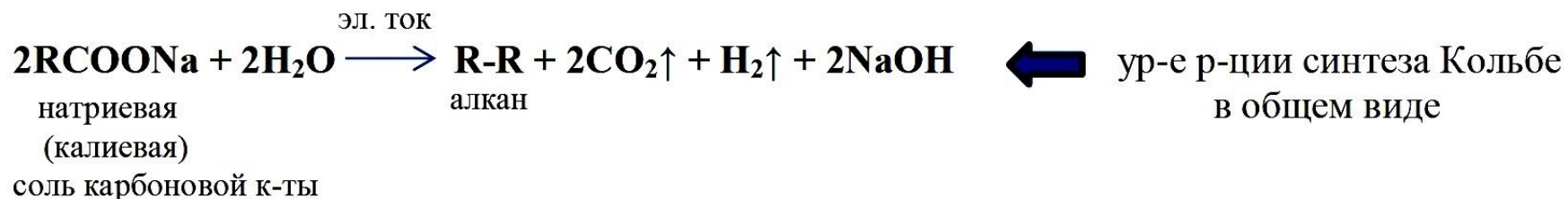


↑
ур-я р-ции синтеза Вюрца в общем виде



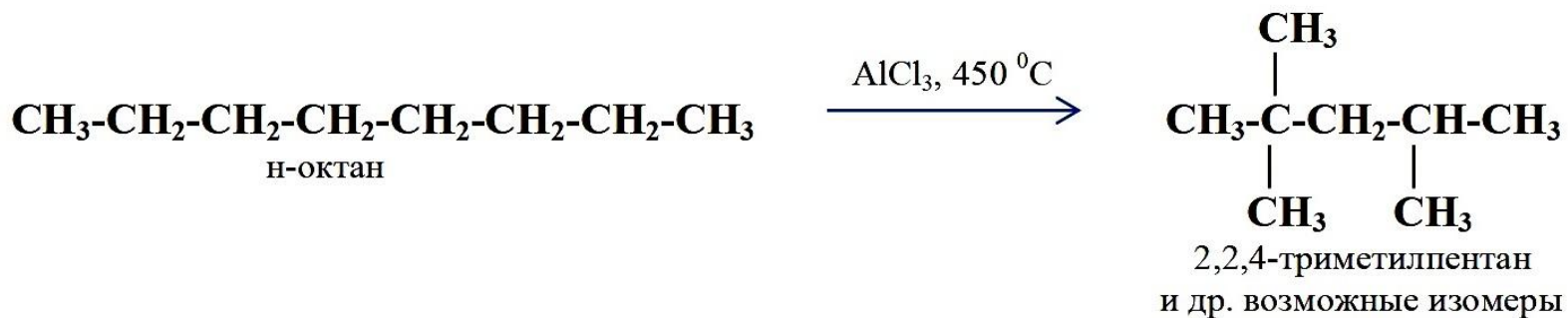
7. **Синтез Кольбе** - электролиз р-ров натриевых или калиевых солей карбоновых к-т (разложение под действием эл. тока).

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



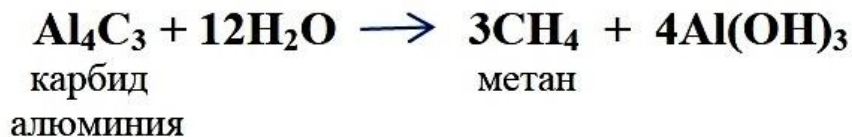
8. **Изомеризация** - получение разветвлённых алканов из неразветвленных (разветвлённые алканы повышают октановое число бензина, что повышает его качество).

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

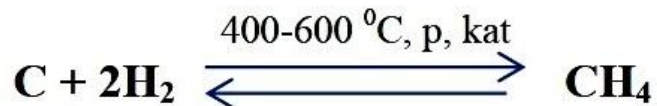


ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНА

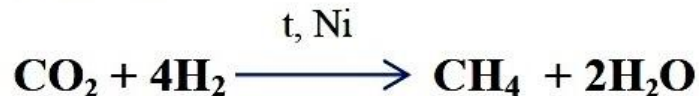
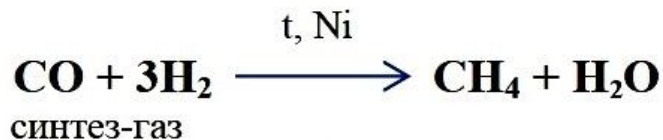
1. Из карбида алюминия:



2. Из простых веществ:



3. Восстановление оксидов углерода:



СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ



ПРОМЫШЛЕННЫЕ

- ИЗ ПРИРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ (НЕФТЬ, ГАЗ)
- РЕКТИФИКАЦИЯ
- КРЕКИНГ
- ГИДРИРОВАНИЕ (kt - Ni, Pt, Pd, Al₂O₃, Cr₂O₃)
- ИЗОМЕРИЗАЦИЯ (kt - AlCl₃, t - 450⁰ C)
- ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНА ИЗ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ (t - 400-600⁰ C)
- ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА (kt - Ni)
- СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША (БЕНЗИН ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА)



ЛАБОРАТОРНЫЕ

- РЕАКЦИЯ ДЮМА (ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ СОЛЕЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ)
- СИНТЕЗ ВЮРЦА (Me Na НА ГАЛОГЕНАЛКАНЫ)
- СИНТЕЗ ГРИНЬЯРА (РЕАКТИВ ГРИНЬЯРА НА ГАЛОГЕНАЛКАНЫ)
- СИНТЕЗ КОЛЬБЕ (ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ КАЛИЕВЫХ ИЛИ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ)
- ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНА ДЕЙСТВИЕМ НА КАРБИД АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ ИЛИ КИСЛОТАМИ

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.**

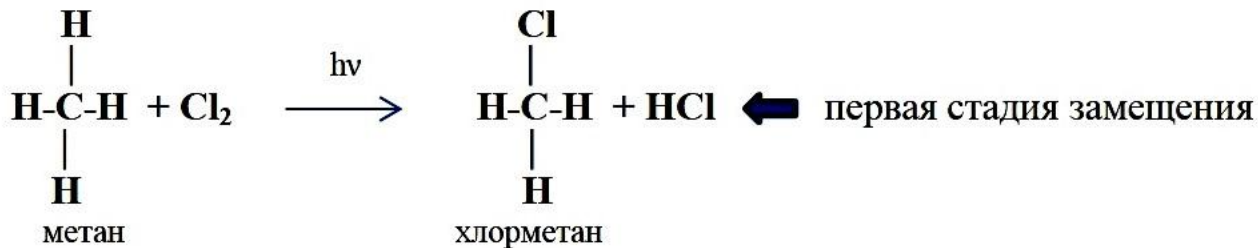
1. Р-ции замещения.

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

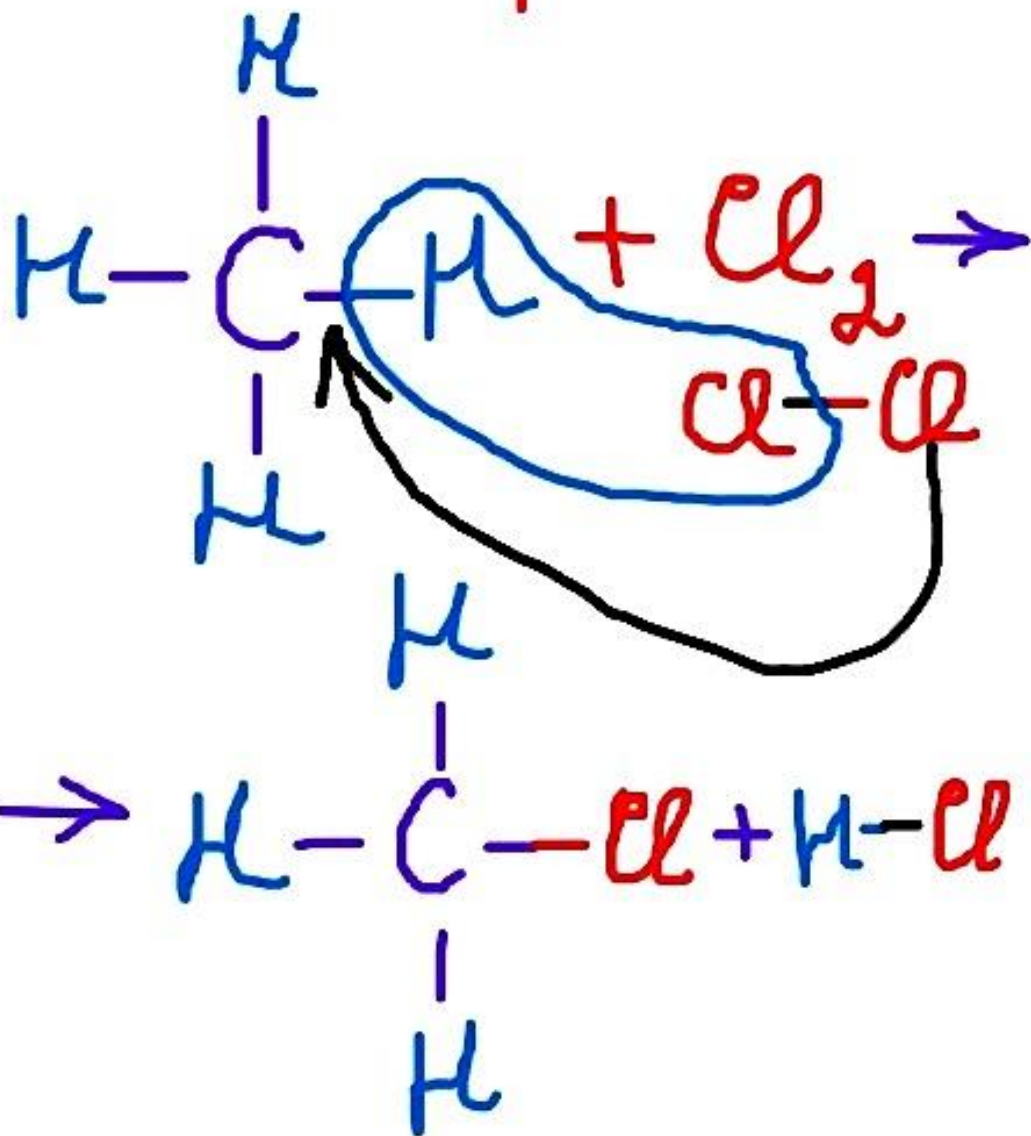
Р-ция проходит на свету ($h\nu$) - свет активизирует образование **радикалов** (частиц с неспаренным электроном) из молекулы галогена:



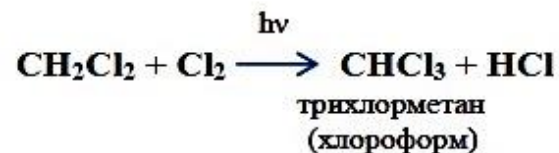
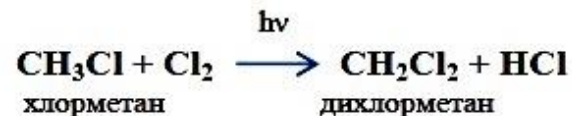
Образовавшиеся радикалы атакуют молекулу алкана:



галогенирование

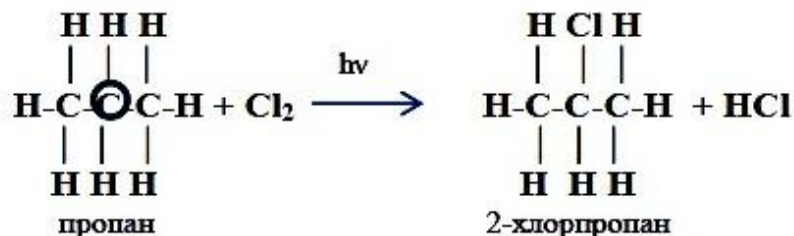


дальнейшее замещение атомов Н:



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:

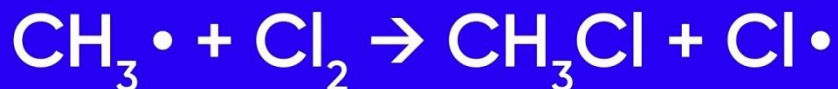


Механизм реакции хлорирования

1 стадия: ИНИЦИИРОВАНИЕ



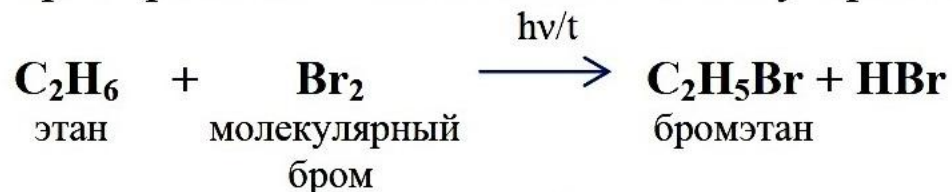
2 стадия: РАЗВИТИЕ ЦЕПИ



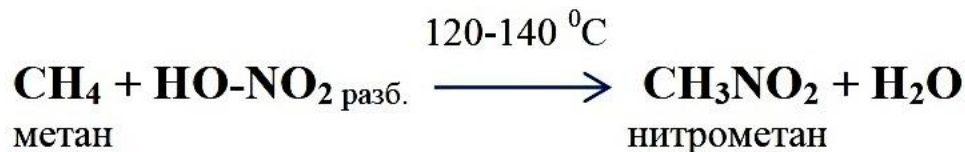
3 стадия: ОБРЫВ ЦЕПИ



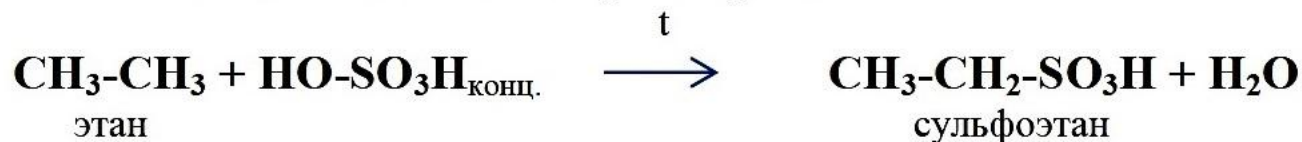
Бромирование - вз-е алканов с молекулярным бромом:



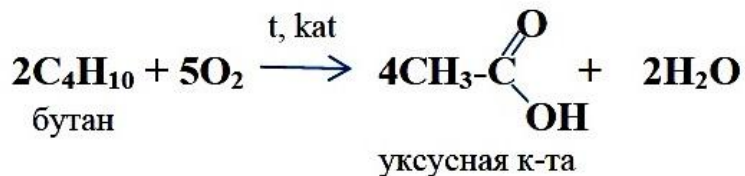
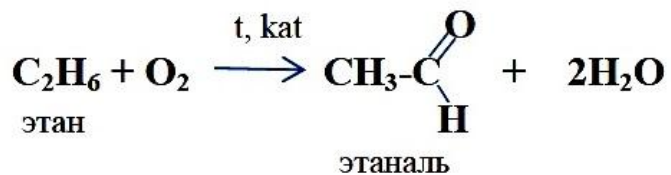
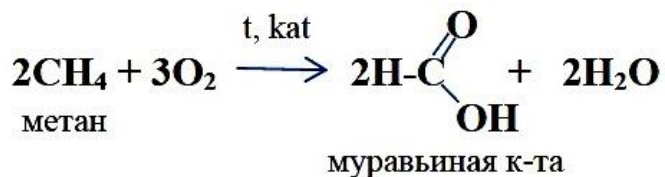
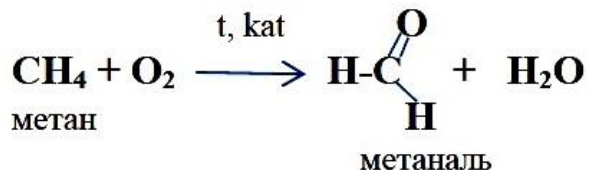
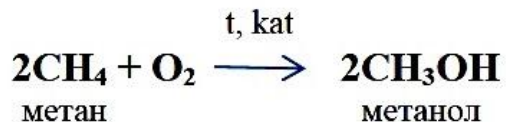
б) нитрование (**р-ция Коновалова**) - внедрение нитрогруппы (-NO₂):
вз-е алканов с разб. HNO₃ (≈10%) при небольшом нагревании:



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



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

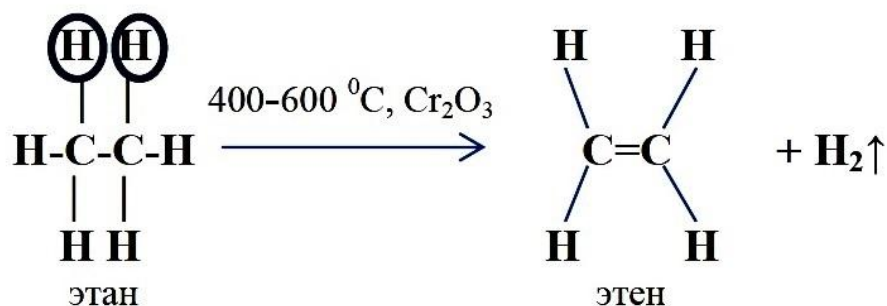


Р-ром KMnO_4 алканы не окисляются (не обесцвечивают его)!

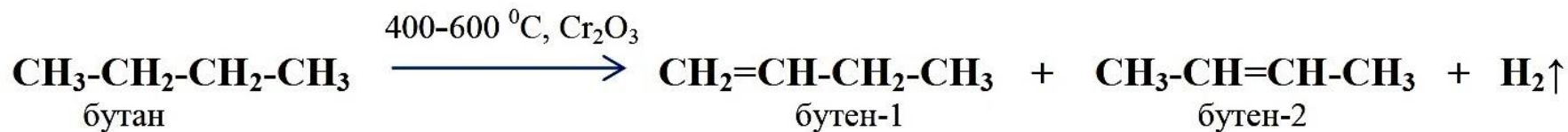
3. Дегидрирование.

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

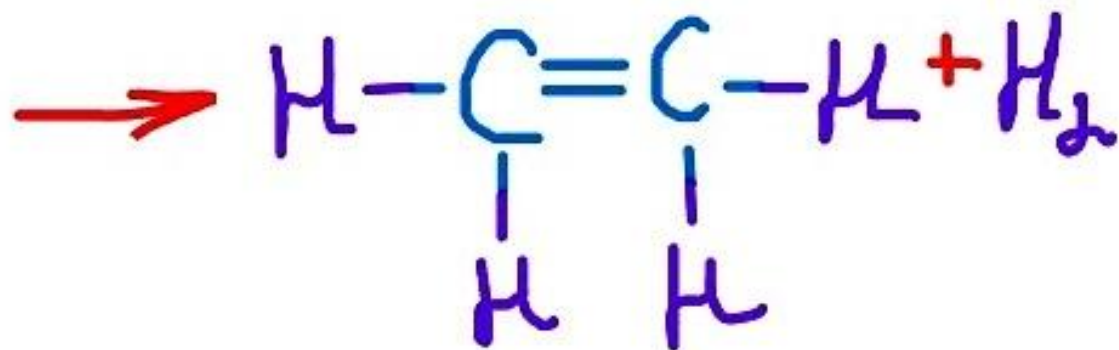
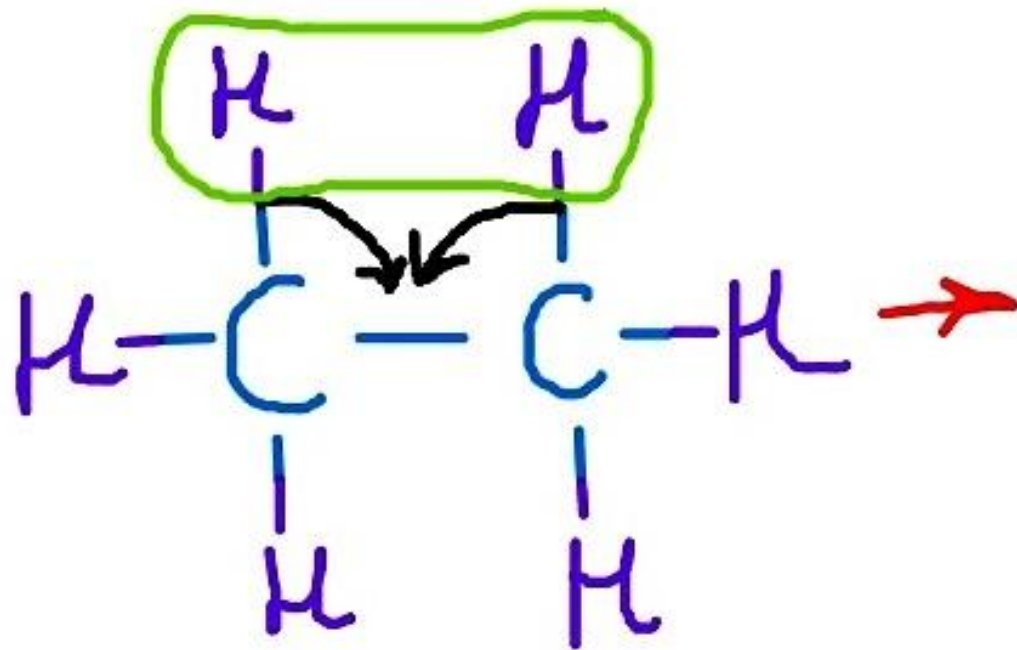
получаются непредельные УВ:



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



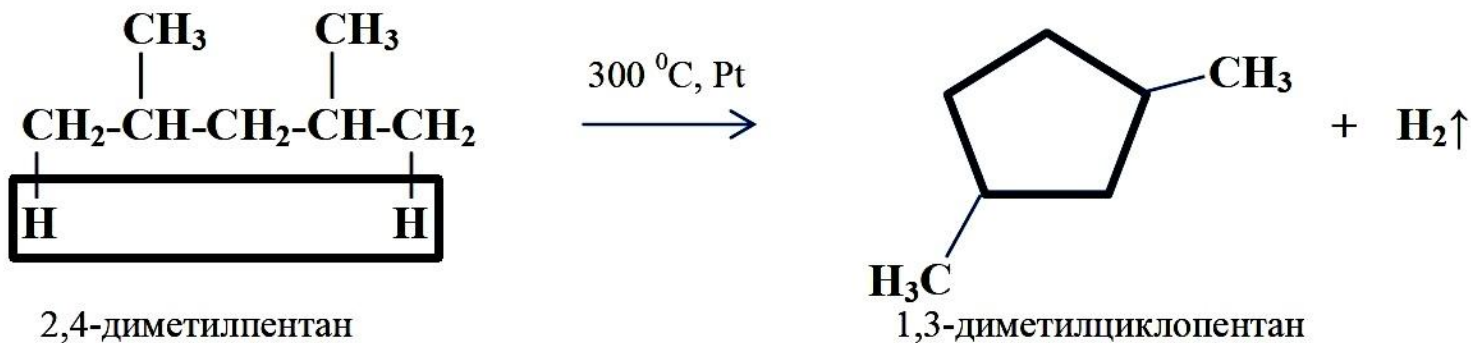
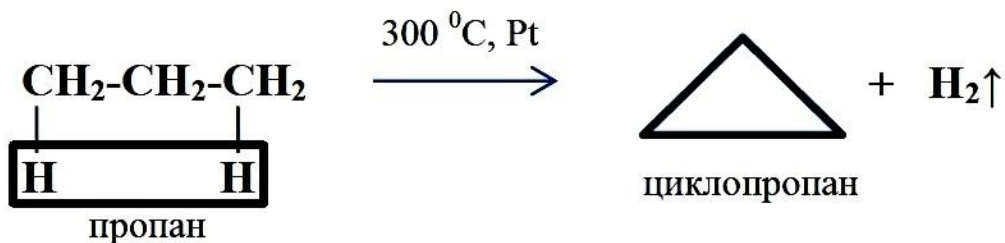
дегидрирование



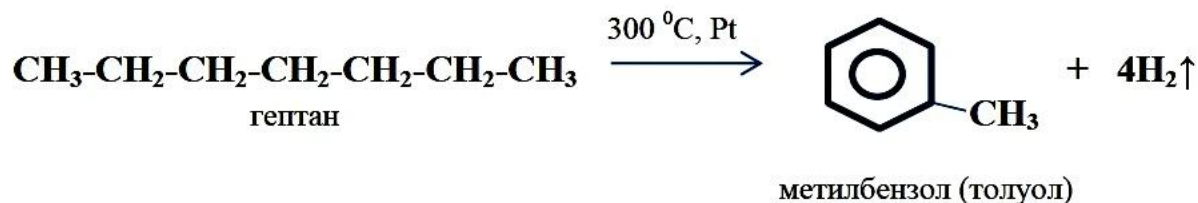
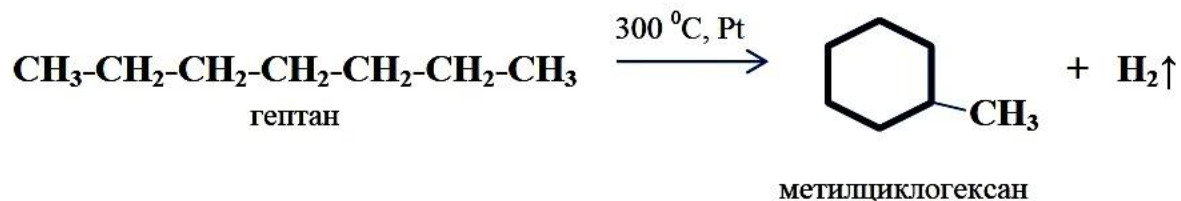
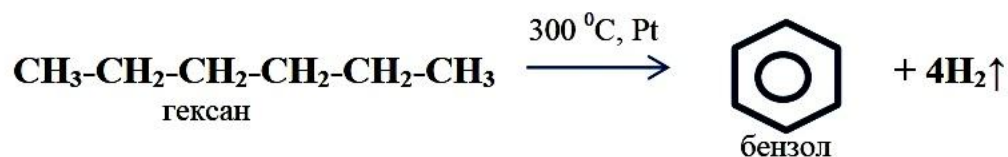
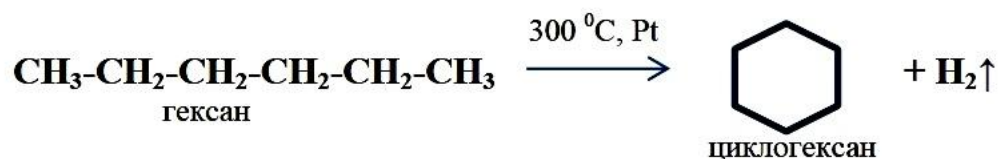
4. **Дегидроциклизация** - отщепление атомов Н от несоседних атомов С с замыканием молекулы в цикл.

кат - Ni, Pt, Pd, Al₂O₃, Cr₂O₃, t отличная от t при обычном дегидрировании (300 °С).

а) алканы C₃-C₅:



б) алканы от C_6 - дегидроциклизация с образованием УВ с шестичленными циклами (C_6 - образуется циклогексан, от C_7 - его гомологи), продолжается до образования ароматических УВ (ароматизация):



При ароматизации одна молекула H_2 уходит, чтобы замкнуть цикл, остальные три - чтобы образовалась ароматическая связь

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ



РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ



РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ



РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ
($kt - Ni, Pd, Pt, Al_2O_3, Cr_2O_3, t - 400-600\text{ }^{\circ}C$)

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ



БРОМИРОВАНИЕ
(С МОЛЕКУЛЯРНЫМ БРОМОМ)



ХЛОРИРОВАНИЕ
(СВЕТ)

СУЛЬФИРОВАНИЕ
(С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ
СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ
НАГРЕВАНИИ)

НИТРОВАНИЕ
(10% HNO_3),
НЕБОЛЬШОЕ НАГРЕВАНИЕ



ПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ
(ГОРЕНИЕ)



ОКИСЛЕНИЕ ПРИ НЕДОСТАТКЕ КИСЛОРОДА



НЕПОЛНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ



ПИРОЛИЗ
(ВЫСОКАЯ t)



КОНВЕРСИЯ МЕТАНА



РЕАКЦИИ
ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ
($kt - Ni, Pd, Pt, Al_2O_3, Cr_2O_3$)



С3-С5 - ПРОСТАЯ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ



ОТ С6 - АРОМАТИЗАЦИЯ

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

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое алканы?
2. Общая формула алканов?
3. Строение алканов (тип гибридизации атомов углерода, величина валентных углов, вид, тип по перекрыванию электронных облаков и длина углерод-углеродных и углерод-водородных связей).
4. Назовите первых 10 представителей гомологического ряда алканов?
5. Приведите несколько примеров одновалентных предельных углеводородных радикалов?
6. Назовите радикалы пропана?
7. Назовите радикалы бутана?
8. Физические свойства алканов?
9. Изомерия и номенклатура алканов?
10. Природные источники получения алканов? Что такое нефть?
11. Что такое гидрирование? Что такое дегидрирование? Катализаторы процессов гидрирования и дегидрирования?
12. Что такое крекинг? Виды крекинга?
13. Что такое ректификация?
14. Что такое бензин?
15. Что такое синтез-газ?
16. Что такое декарбоксилирование?
17. Что такое реактивы Гриньяра?
18. Что такое изомеризация?
19. Что такое галогенирование? Сульфирование? Нитрование?
20. Что такое горение? Продукты полного сгорания углеводородов? Что такое каталитическое окисление?
21. Что такое дегидроциклизация, виды дегидроциклизации?
22. Что такое пиролиз?
23. Что такое конверсия?