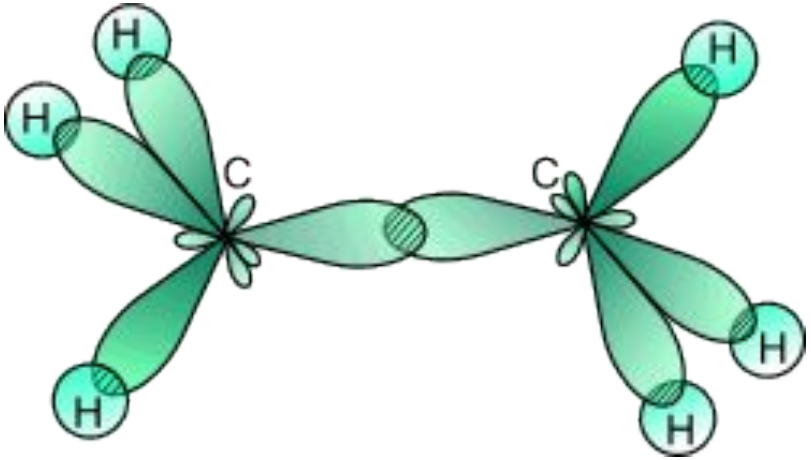
АЛКАНЫ



ПЛАН

1. Строение
2. Гомологический ряд
3. Изомерия
4. Номенклатура
5. Физические свойства
6. Химические свойства
7. Получение
8. Применение

Предельные углеводороды – это углеводороды, молекулы которых содержат только одинарные (простые) σ*(сигма)* связи: С-С, С-Н.

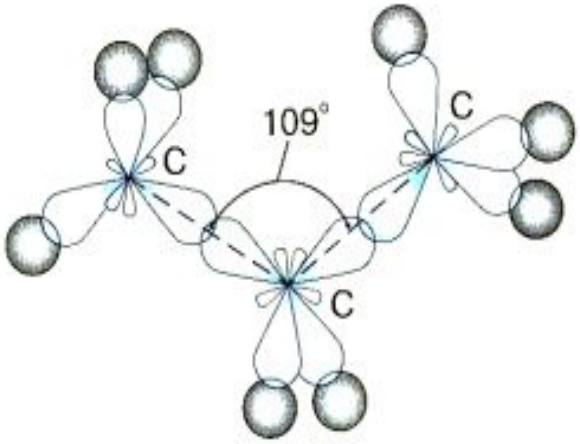
«Насыщенные» –не имеют в составе кратных связей.

- *Алканы*
- *Циклоалканы*

Алканы – по номенклатуре ИЮПАК.

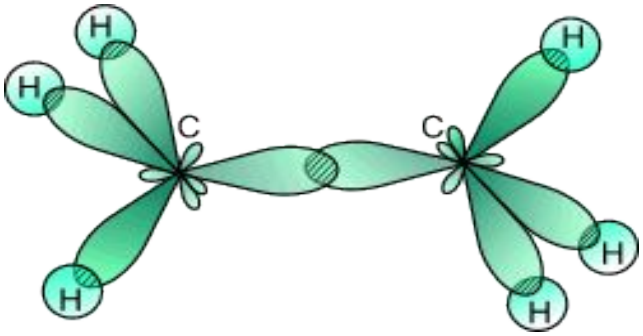
Парафины – от лат. **малоактивные** (исторически сложившееся название).

Предельные (насыщенные) – полная насыщенность атомами углерода (до предела).



Общая формула

Алканы – углеводороды, в молекулах которых атомы связаны одинарными связями и соответствующие общей формуле C_nH_{2n+2}



1.Строение

sp3- Гибридизация характерна для атомов углерода в насыщенных углеводородах (алканах) – в частности, в метане.

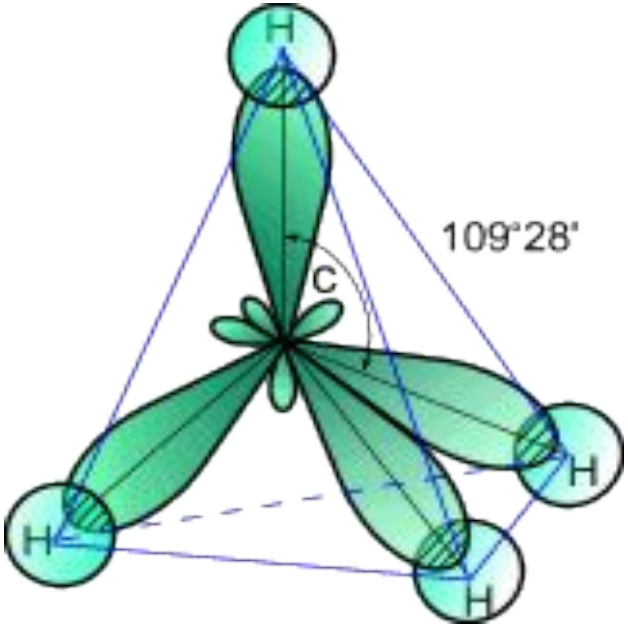
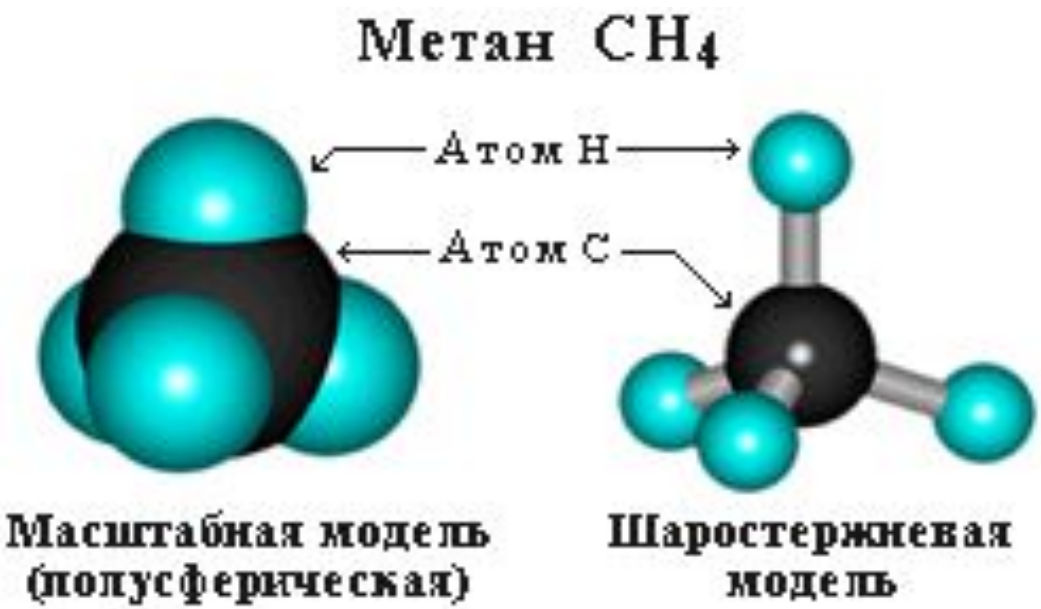


Схема электронного строения молекулы метана

Пространственное строение метана

- Можно показать с помощью объемных и шаростержневых моделей



Особенности электронного и пространственного строения алканов

Атом углерода

Тип гибридизации **sp^3**

Валентный угол**$109^0 28^/$**

Длина С-С **0,154 нм**

Строение – **тетраэдрическое**

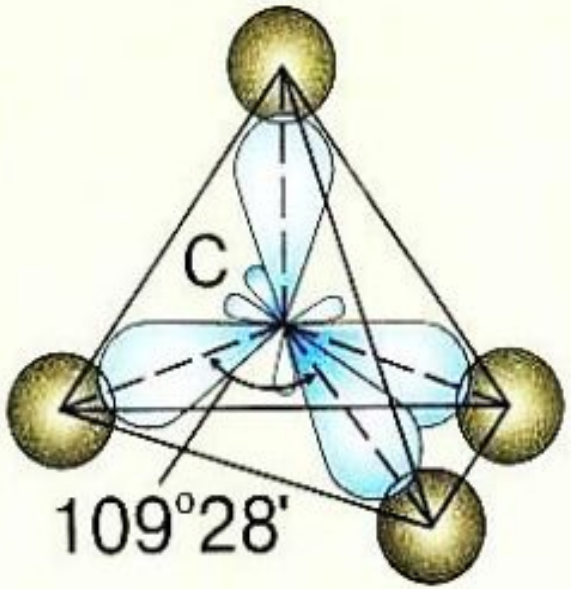
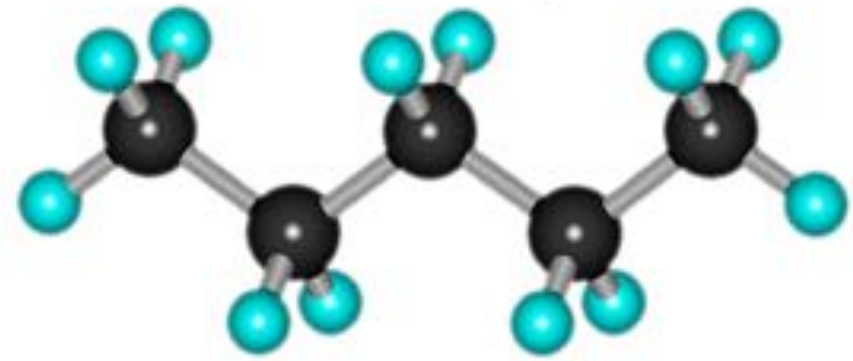


Схема образования σ-связей в молекуле метана

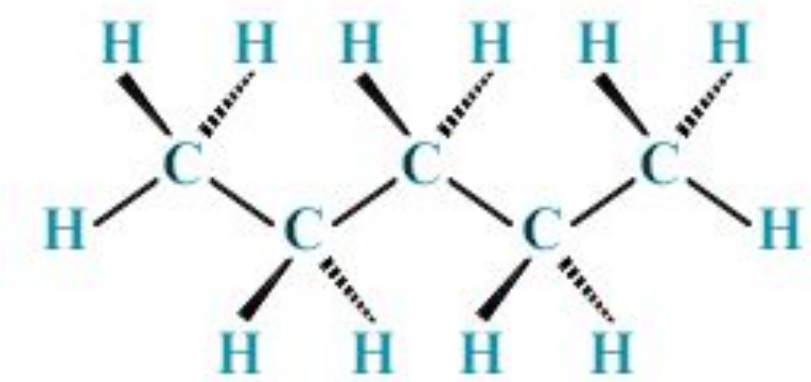
Пространственное строение пентана

Вокруг одинарной углерод – углеродной связи возможно свободное вращение, молекулы алканов могут приобретать самую разнообразную форму в пространстве.

Пентан C_5H_{12}



Модель молекулы



Стереохимическая формула

Особенности электронного и пространственного строения алканов

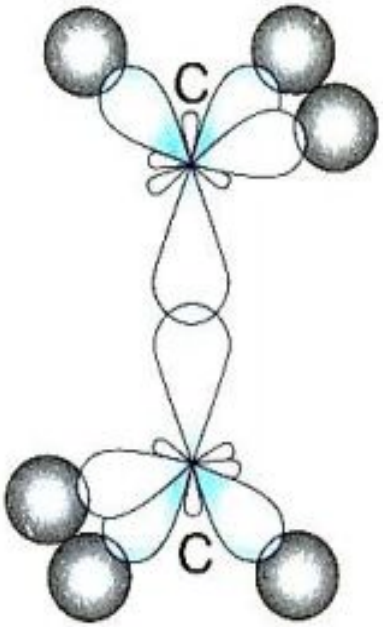


Схема образования σ-связей в молекуле этана

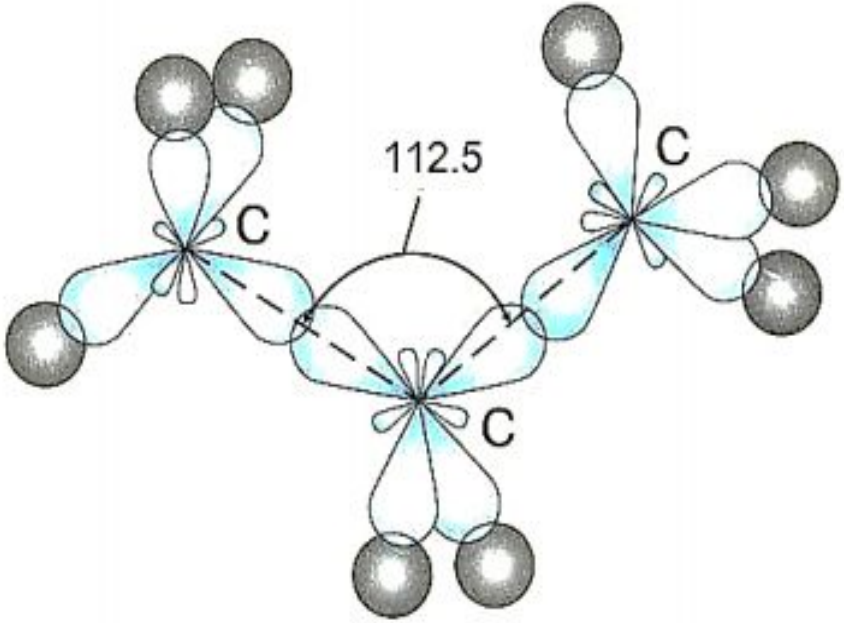
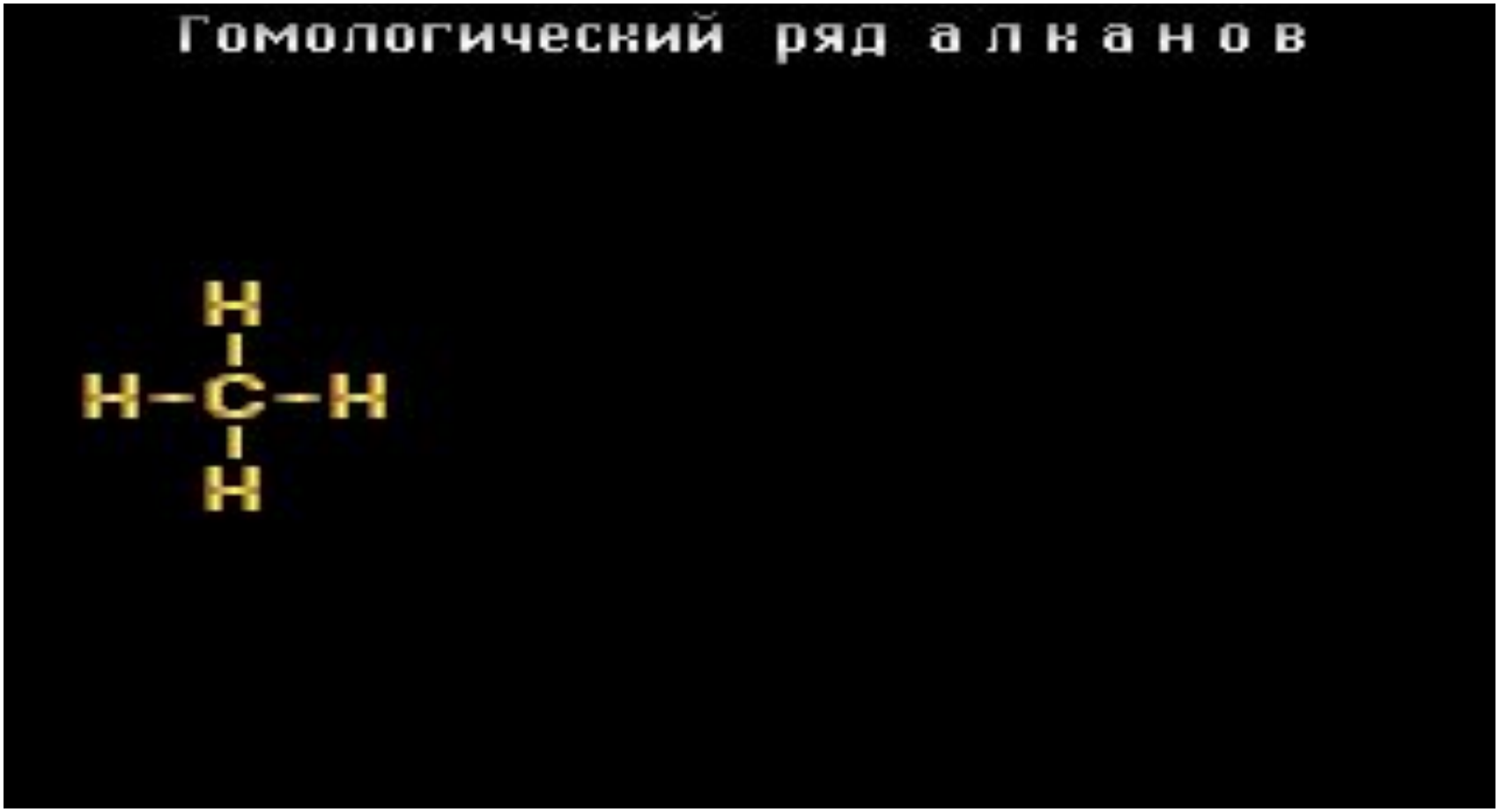


Схема образования σ-связей в молекуле пропана

Начиная с пропана атомы углерода расположены не по прямой линии, а зигзагообразно. Валентный угол отличается от идеального значения: в пропане С-С-С 112,5^0, Н-С-Н от 104^0 - 106^0

2.Гомологический ряд



Алкан		Радикал (алкил)	
Формула	**Название**	**Формула**	**Название**
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	C_5H_{11}-	Пентил (амил)
C_6H_{14}	Гексан	C_6H_{13}-	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	C_7H_{15}-	Гептил
C_8H_{18}	Октан	C_8H_{17}-	Октил
C_9H_{20}	Нонан	C_9H_{19}-	Нонил
$C_{10}H_{22}$	Декан	$C_{10}H_{21}$-	Децил (декил)

Название радикалов

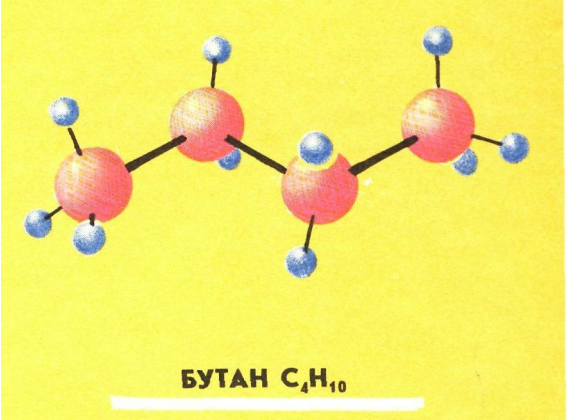
Алкан	Радикал -ил
Метан CH_4	$-CH_3$ метил
Этан C_2H_6	$CH_3–CH_2–$ (или - C_2H_5) этил
Пропан $CH_3–CH_2–CH_3$	$CH_3–CH_2–CH_2–$ *н*-пропил
	$CH_3–CH(CH_3)–$ изопропил
$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$ н-бутан	$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–$ *н*-бутил $CH_3–CH_2–CH(CH_3)–$ *втор*-бутил

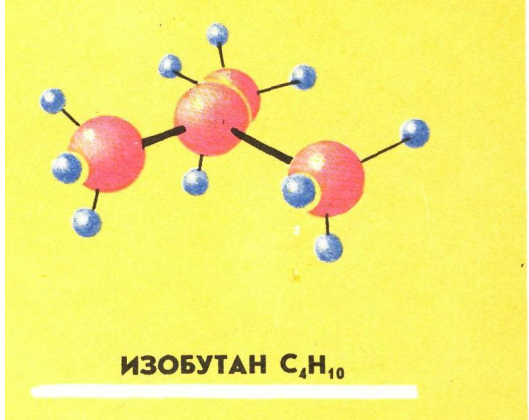
Алкан	Радикал -ил
$CH_3–CH(CH_3)–CH_3$ 2-метилпропан (изобутан)	$CH_3–CH(CH_3)–CH_2–$ изобутил
	$CH_3–C(CH_3)_2–$ *трет*-бутил
$CH_3–C(CH_3)_2–CH_3$ 2,2-диметилпропан	$CH_3–C(CH_3)_2–CH_2–$ неопентил

3.Изомерии

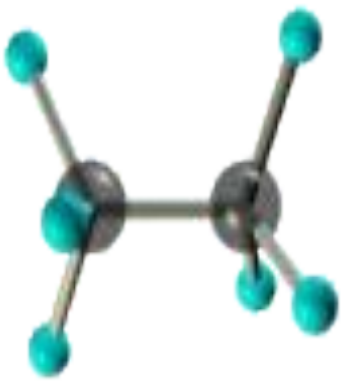
- Структурная изомерия

Структурные изомеры отличаются друг от друга порядком расположения атомов углерода в углеродной цепи



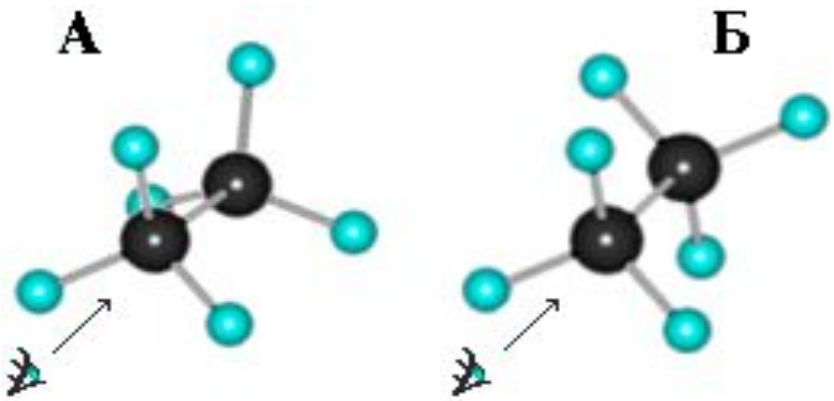


• Поворотная изомерия



Пространственные формы молекулы, переходящие друг в друга путем вращения вокруг сигма – связей С – С, называют конформациями или поворотными изомерами.

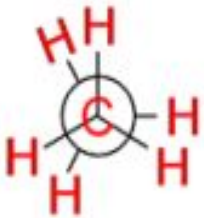
Для этана характерны две конформации, отличающиеся поворотом на 60^0 С



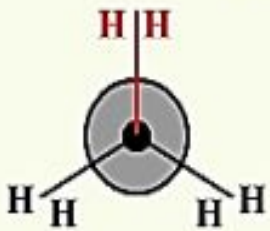
Заслоненная конформация

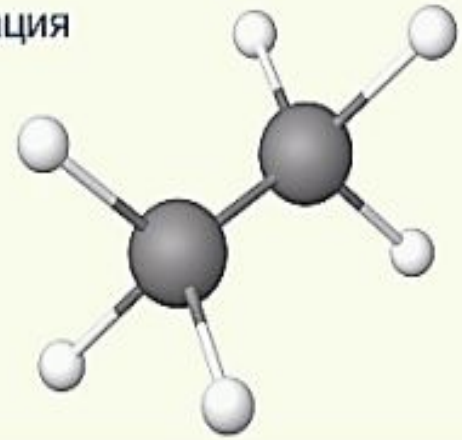
Заторможенная конформация

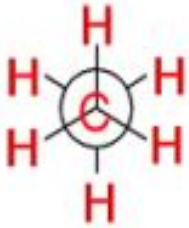
Конформации этана



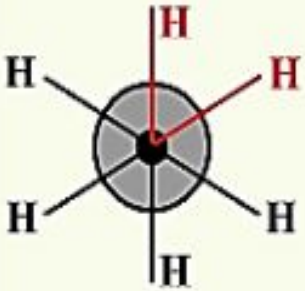
Заслоненная конформация







Заторможенная конформация

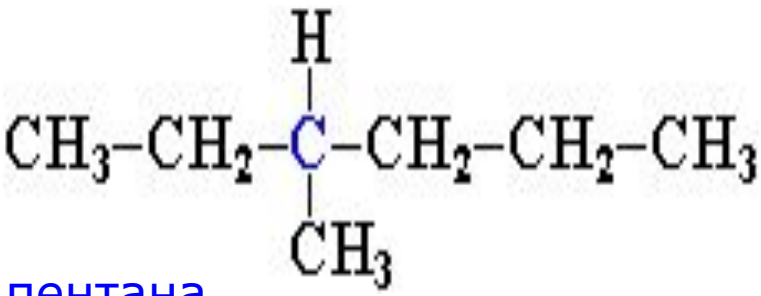


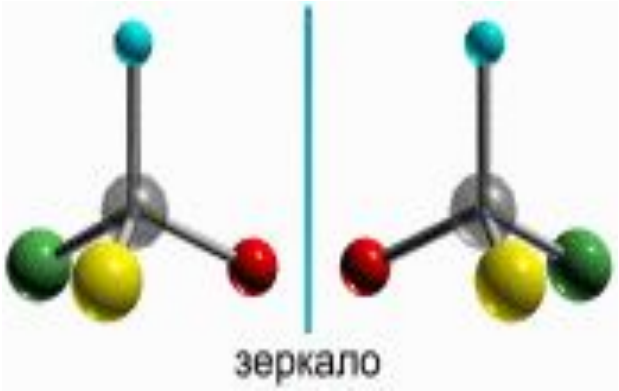
• Зеркальная изомерия (оптическая)

Если атом углерода связан с четырьмя другими атомами, то возможно существование двух соединений с одинаковой структурной формулой, но отличающихся пространственным строением. Молекулы таких соединений относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение (как, например, правая и левая руки) и являются пространственными изомерами.

НАПРИМЕР, 3 - метилгексан

ЛР





Изомеры пентана

4.Номенклатура

- Выбрать самую длинную цепь атомов углерода;
- Пронумеровать ее с той стороны, к которой ближе радикалы;
- Указать положения и названия радикалов;
- Назвать главную цепь с суффиксом –ан (по числу атомов углерода в главной цепи)

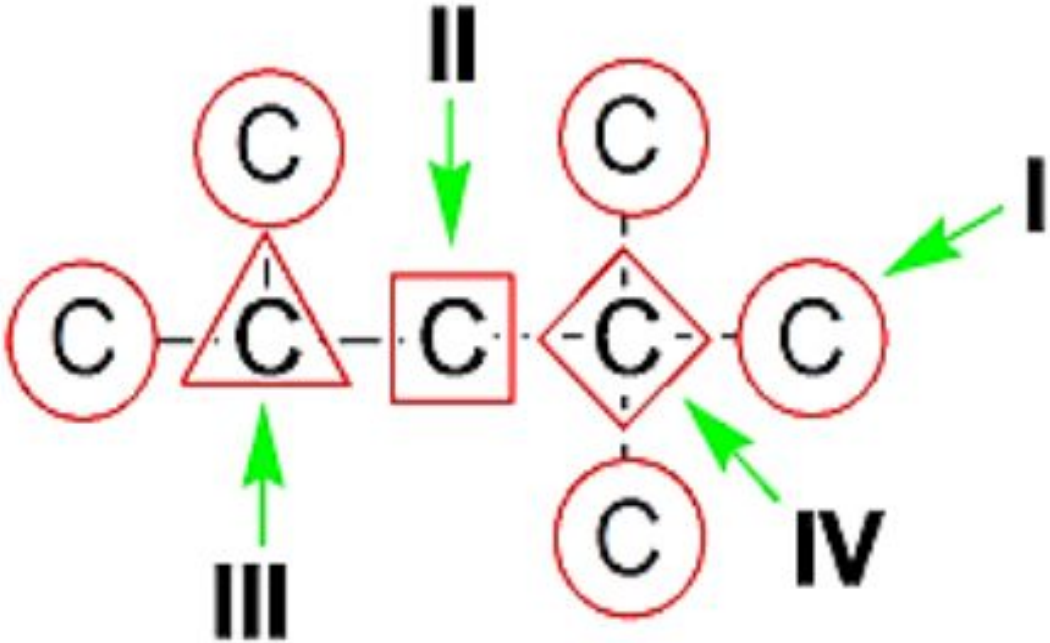
$$\overset{1}{CH_3} - \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} - \overset{4}{CH_2} - \overset{5}{CH_3}$$

$$\quad\;\; | \qquad\;\; |$$

$$\quad\; CH_3 \quad CH_3$$

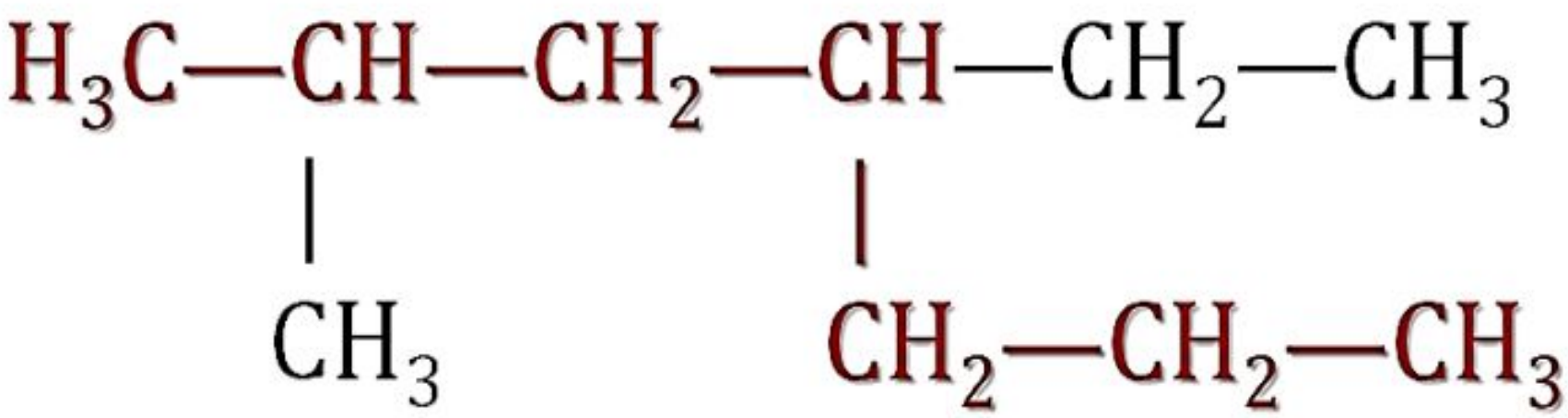
2, 3 - диметилпентан

Атом углерода, связанный с одним атомом углерода, называют ***первичным***, атом, связанный с двумя атомами углерода, – ***вторичным***, с тремя – ***третичным***, а с четырьмя – ***четвертичным.***

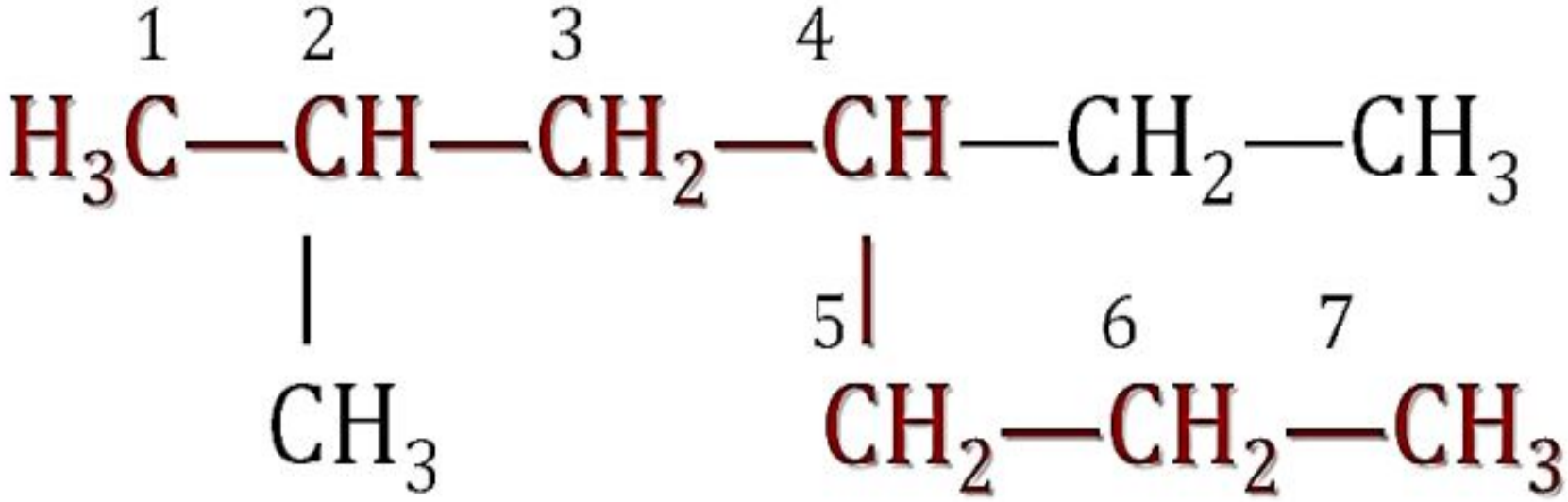


Номенклатура алканов разветвленного строения

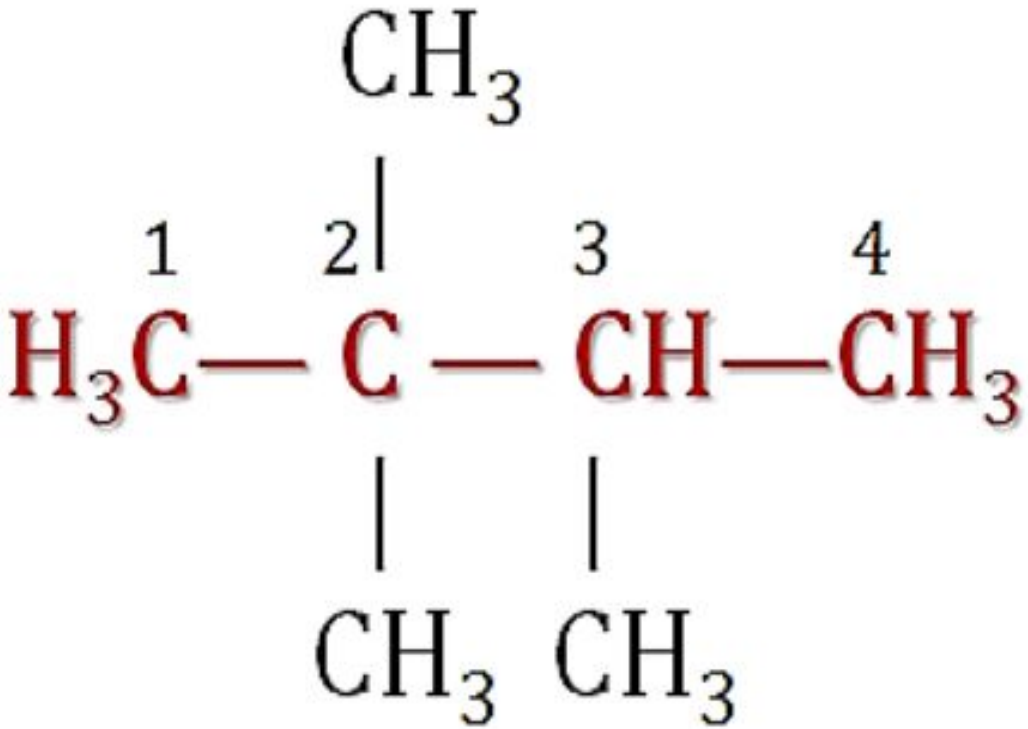
1. Выбрать наиболее длинную цепь атомов углерода (главная цепь).



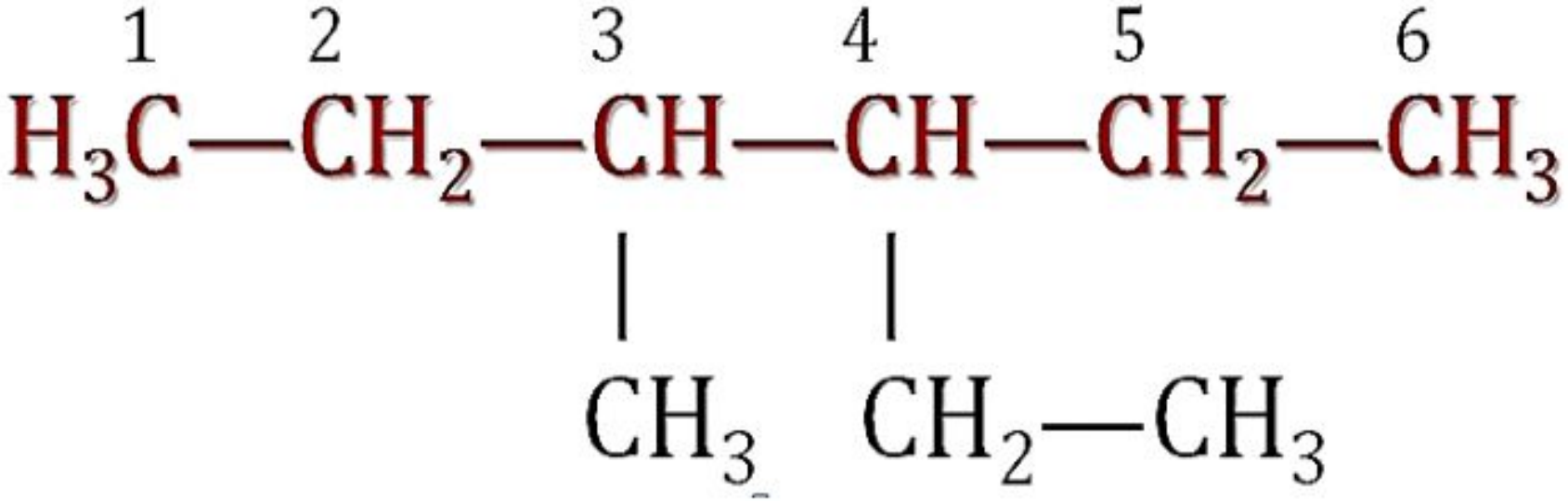
2. Пронумеровать атомы углерода цепи с того конца, к которому ближе находится разветвление (радикал).



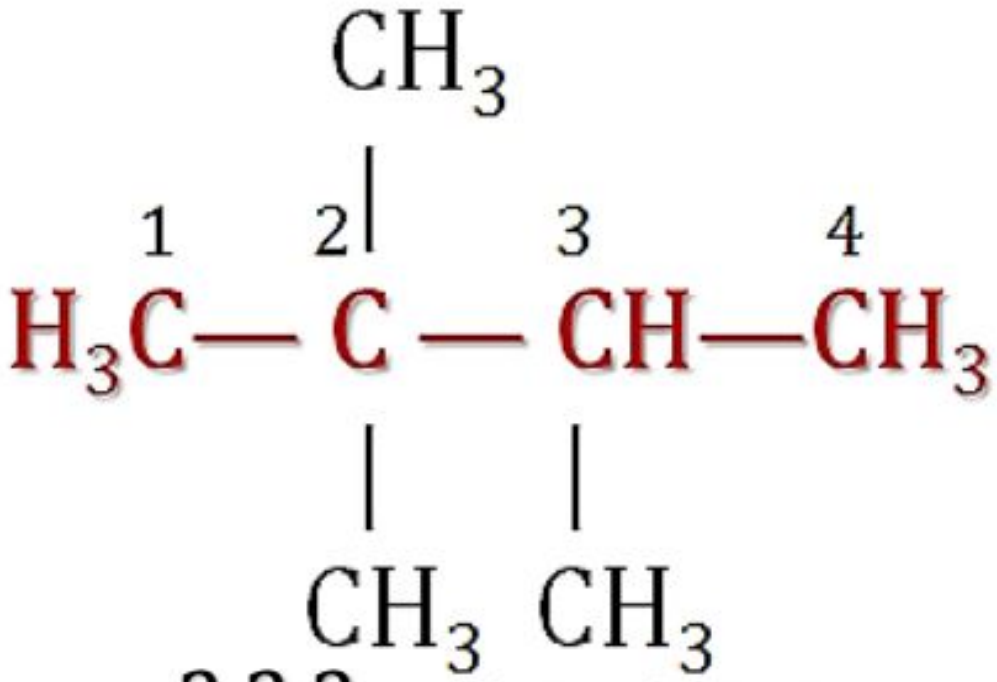
- Если заместители стоят на равном удалении, то нумерация с того конца, где их больше.



- Если различные заместители равноудалены от концов главной цепи, то нумеровать углеродную цепь с того конца к которому ближе стоит старший (по алфавиту: -метил, -этил, -пропил).



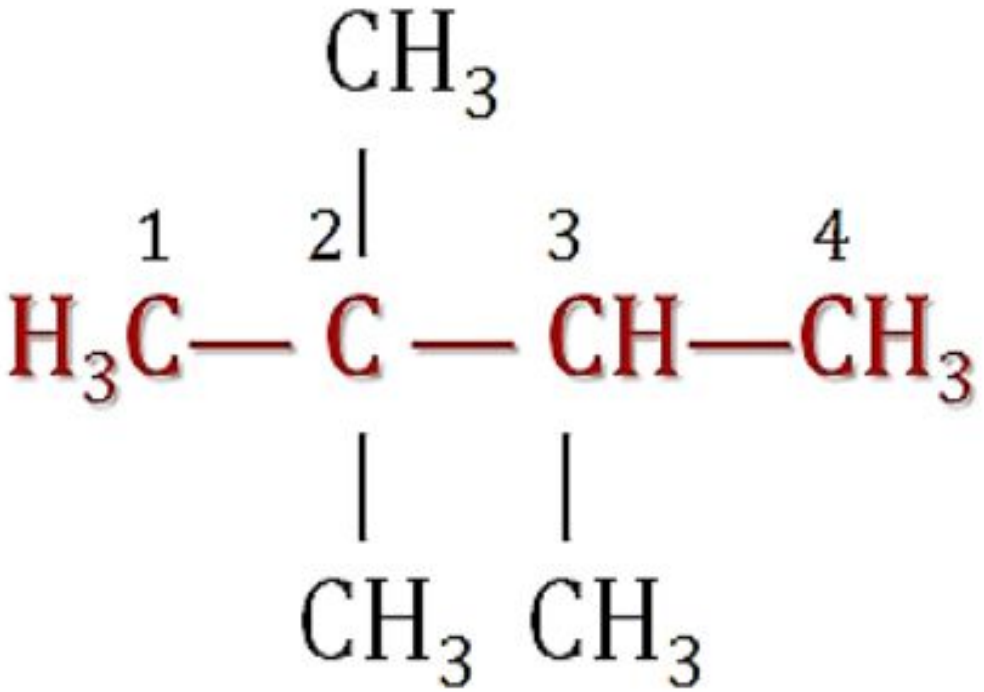
3. Сначала перечисляют все заместители с указанием номера атома С, при котором они стоят; их количество множительными приставками: «ди» (два), «три» (три), «тетра» (4), «пента» (5) и т.д.



2,2,3 –триметил

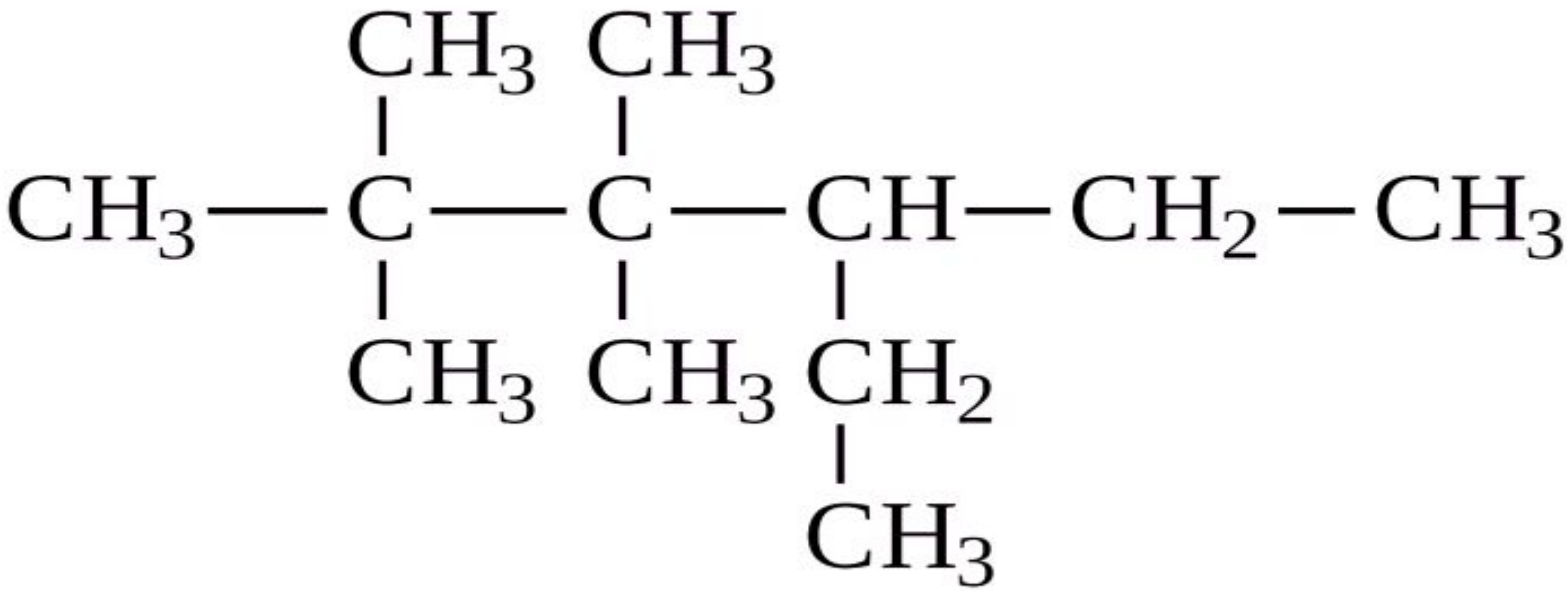
4. Цифры от цифр отделяют запятыми, цифры от слов – дефисами.

5. Основа названия – алкан с числом атомов С главной цепи.

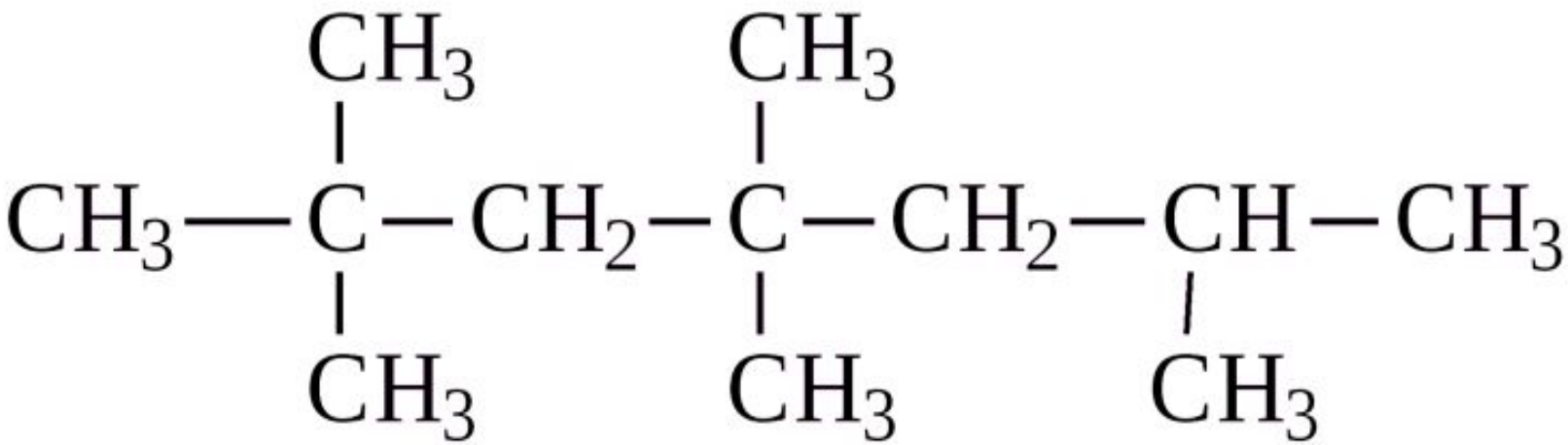


2,2,3 –триметилбутан

Назовите по систематической номенклатуре углеводороды:



Назовите по систематической номенклатуре углеводороды:



а) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$;

б) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CH_3$;

в) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$;

г) $CH_3-\overset{\overset{H_3C}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$;

5. Физические свойства

C_nH_{2n+2}

$CH_4 \ldots C_4H_{10}$	$C_5H_{12} \ldots C_{15}H_{32}$	$C_{16}H_{34}$ и далее
газы	жидкости	твердые вещества
$T_{кип}$: -161,6 ... -0,5°C	$T_{кип}$: 36,1 ... 270,5°C	$T_{кип}$: 287,5°C
$T_{пл.}$: -182,5 ... -138,3°C	$T_{пл.}$: -129,8 ... 10°C	$T_{пл.}$: 20°C

$t_{пл}$ и $t_{кип}$ алканов увеличиваются с ростом молекулярной массы.

Все алканы легче воды, в ней не растворимы, однако растворимы в неполярных растворителях (например, в бензоле) и сами являются хорошими растворителями.

6. Химические свойства

1. Реакции замещения S_R

Связи между атомами углерода – сигма (прочные ковалентные, малополярные) ⇨ для разрыва связей необходимы большие затраты энергии.

а) Галогенирование

При действии света - hν или нагревании (свободнорадикальный цепной механизм).

Со фтором реакция идёт со взрывом.

С хлором и бромом требуется инициатор.

Йодирование происходит обратимо, поэтому требуется окислитель для удаления HI из реакции.

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

метан

хлорметан
(хлористый метил)

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + HCl$$

дихлорметан
(хлористый метилен)

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CHCl_3 + HCl$$

трихлорметан
(хлороформ)

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_4 + HCl$$

тетрахлорметан
(четыреххлористый углерод)

Радикальные реакции имеют цепной механизм, включающий стадии: зарождение, развитие и обрыв цепи

(свободнорадикальные цепные реакции)

1. Зарождение цепи (инициирование):

$$Cl_2 \rightarrow Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot}$$

2. Рост (развитие) цепи:

$$CH_4 + Cl^{\cdot} \rightarrow CH_3^{\cdot} + HCl$$

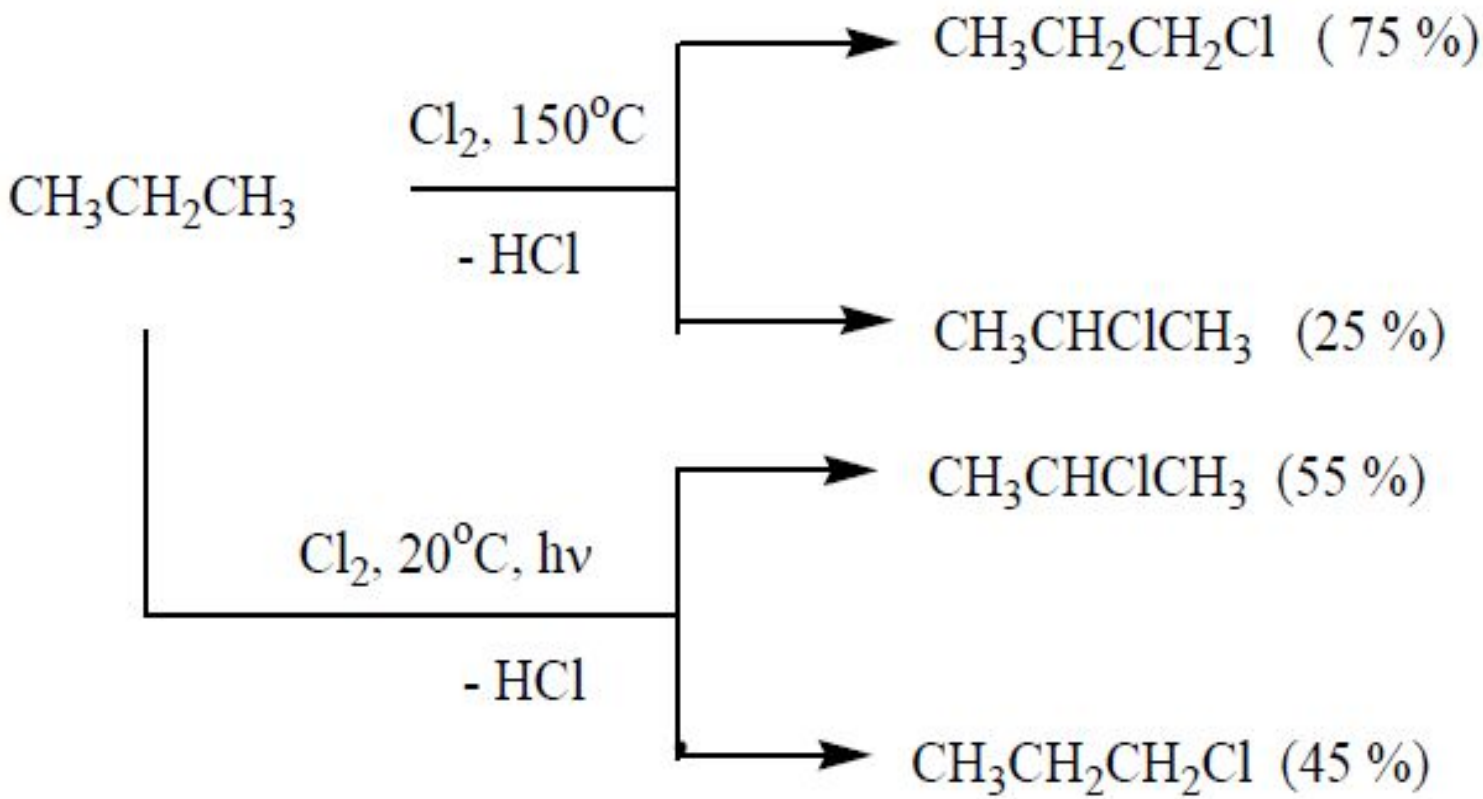
$$CH_3^{\cdot} + Cl_2 \rightarrow CH_3\text{-}Cl + Cl^{\cdot}$$

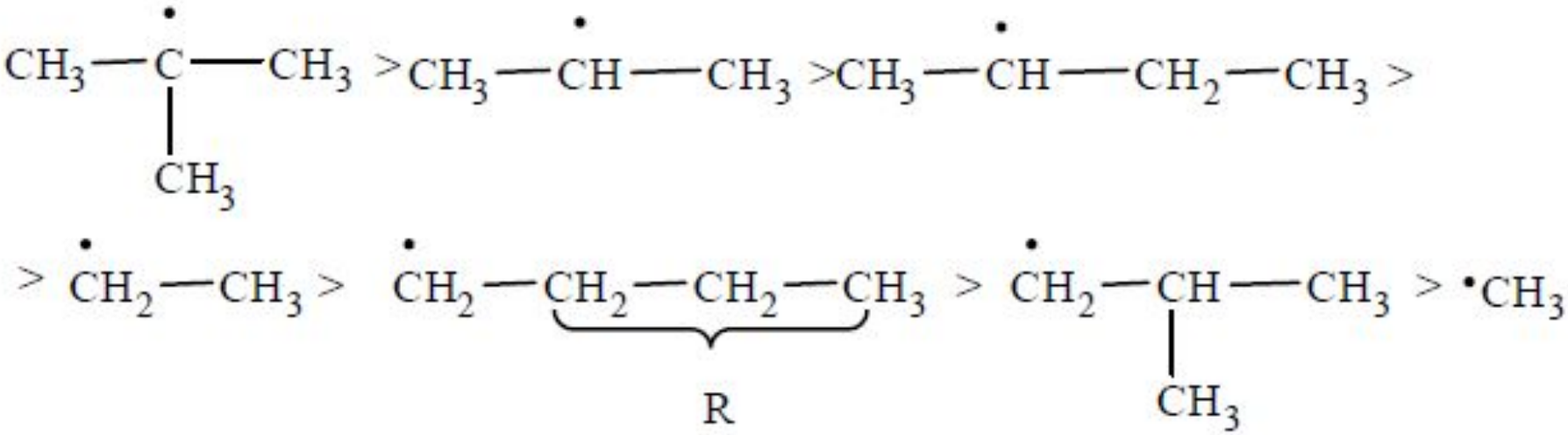
3. Обрыв цепи:

$$CH_3^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightarrow CH_3Cl$$

$$CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \rightarrow CH_3\text{-}CH_3$$

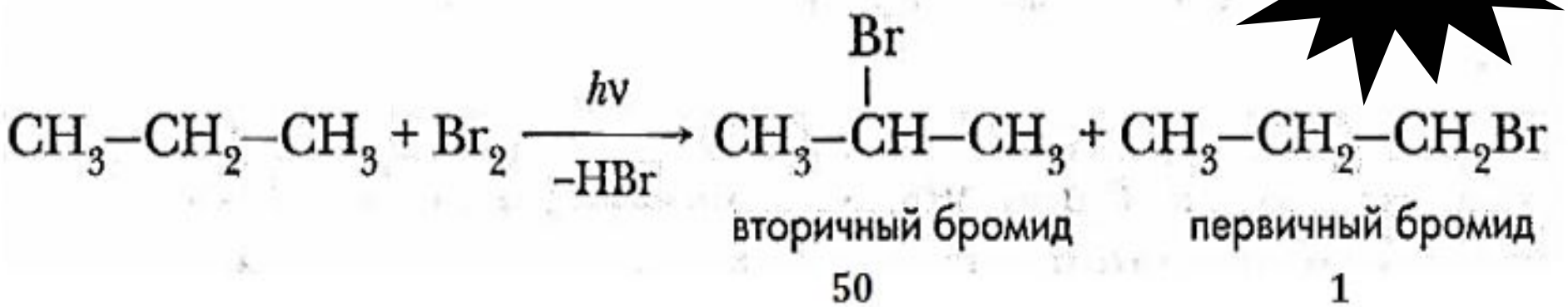
$$Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightarrow Cl_2$$

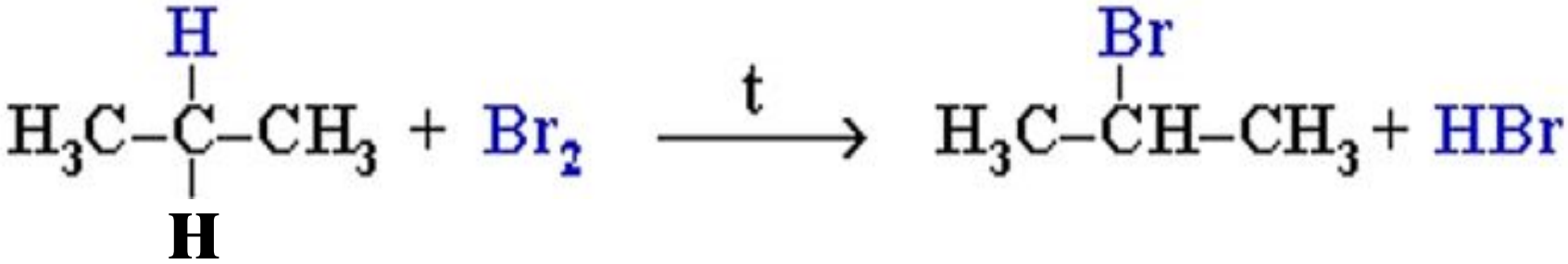

$CH_3CH_2CH_3$
Cl_2, 150°C
- HCl
$CH_3CH_2CH_2Cl$ (75 %)
$CH_3CHClCH_3$ (25 %)
Cl_2, 20°C, hν
- HCl
$CH_3CHClCH_3$ (55 %)
$CH_3CH_2CH_2Cl$ (45 %)


R

В реакциях замещения алканов легче всего замещаются атомы водорода у **третичных** атомов углерода, затем у **вторичных** и, в последнюю очередь, у **первичных**.

$$C_{трет.}-H > C_{втор.}-H > C_{перв.}-H$$





б) Нитрование (реакция Коновалова)

При нагревании вступают в реакцию с раствором азотной кислоты.

Азотная кислота: HNO_3 ($HO - NO_2$)

$$CH_4 + \underset{10\%\text{р-р}}{HO - NO_2} \xrightarrow{120^0 C} \underset{\text{нитрометан}}{CH_3NO_2} + H_2O$$

Нитроалканы используются для получения взрывчатых веществ и ракетного топлива.

в)сульфохлорирование

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{свет}} 2\,Cl^{\bullet}$$

$$RH + Cl^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + HCl$$

$$R^{\bullet} + SO_2 \rightarrow R\dot{S}O_2$$

$$R\dot{S}O_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + Cl^{\bullet}$$

2. Реакции отщепления Е

Дегидрирование - отщепление молекулы водорода.

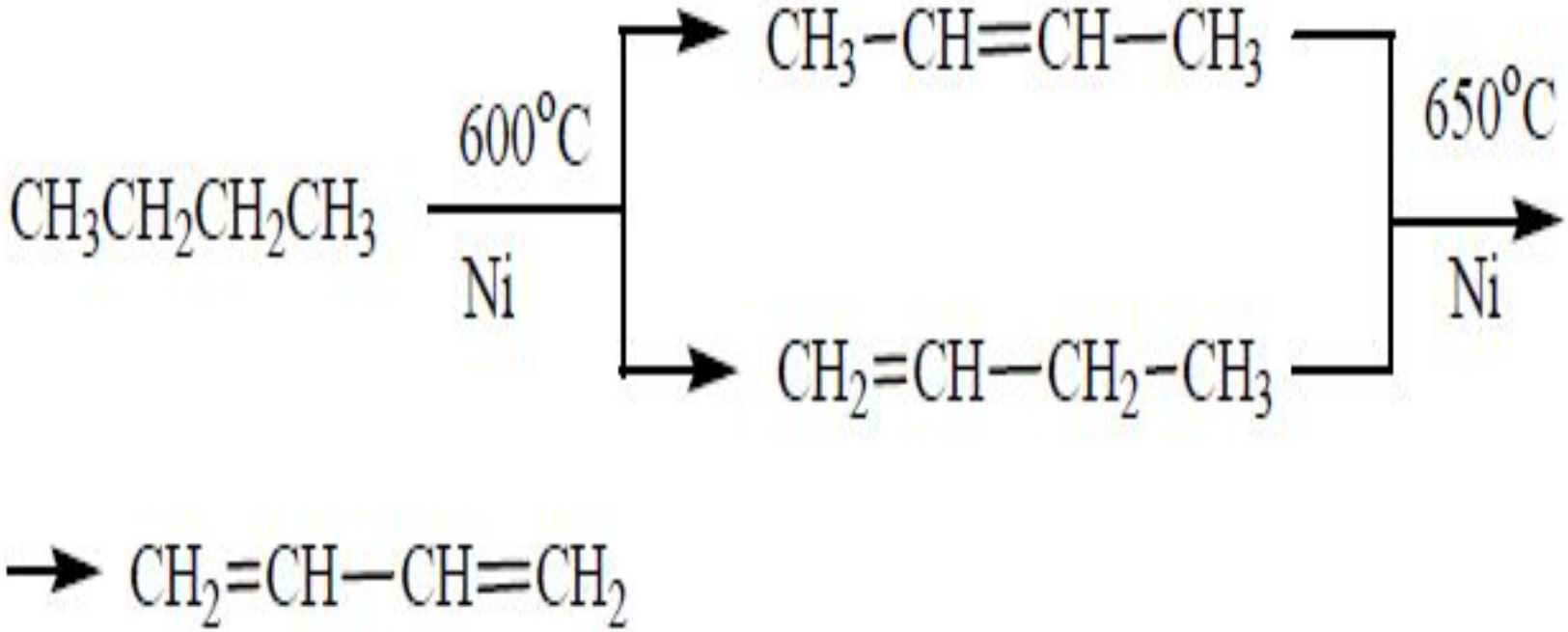
Условия: катализаторы (Pt, Pd, Ni, Cr_2O_3), повышенная t.

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{t,Ni} C_nH_{2n} + H_2$$

алкан **алкен**

$$CH_3\text{-}CH_3 \xrightarrow{t,Cr_2O_3} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

этан **этен**


CH3CH2CH2CH3
600°C
Ni
CH3-CH=CH-CH3
CH2=CH-CH2-CH3
650°C
Ni
CH2=CH-CH=CH2

Ароматизация

3. Реакции изомеризации (перегруппировки)

н-алкан $\xrightarrow{t, AlCl_3}$ изоалкан

$$H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t, AlCl_3} CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3$$

пентан

2- метилбутан

4. Реакции разложения

а) Крекинг - разложение алканов при высокой температуре (с разрывом -С-С- связей):

-термический крекинг

- каталитический крекинг

$$C_8H_{18} \xrightarrow{t^0C} C_4H_{10} + C_4H_8$$

октан бутан бутен

б) Пиролиз - разложение без доступа воздуха.

$$CH_4 \xrightarrow{1000^0 C} C + 2H_2$$

метан углерод

в) При нагревании до 1500^0C происходит образование ацетилена и водорода:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^0 C} C_2H_2 + 3H_2$$

метан ацетилен

$$CH_4 \xrightarrow{2000^oC} C + 2H_2$$

г) Конверсия метана - взаимодействие метана с нагретым водяным паром в присутствии никелевого катализатора с образованием **синтез – газа (смесь CO и H_2)**. Синтез-газ используют для получения кислородсодержащих органических веществ и синтетического бензина.

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{800^0 C, Ni} CO + 3H_2$$

синтез-газ

5. Реакции горения - при горении алканов выделяется большое количество теплоты, многие алканы используются в качестве топлива.

Метан, этан, пропан, бутан горят бесцветным пламенем; при горении гексана и гептана образуется много копоти.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$$

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

Окислительным аминированием метана получают синильную кислоту по реакции:

$$2\,CH_4 + 3\,O_2 + 2\,NH_3 \xrightarrow[Pt]{1000^oC} 2\,H-C\equiv N + 6\,H_2O$$

Молекулярное уравнение реакции окисления бутана:

$$2\,CH_3CH_2CH_2CH_3 + 5\,O_2 \xrightarrow[\text{инициатор}]{p,\ t} 4\,CH_3COOH + 2\,H_2O$$

В настоящее время окисление бутана является одним из основных *промышленных методов* получения уксусной кислоты.

7. Получение

I. Промышленные способы получения алканов.

1. Выделение углеводородов из природного сырья:

- Газообразные алканы получают из природного и попутного нефтяных газов;
- Жидкие и твердые – из нефти.

2. Крекинг нефти:

$$C_{10}H_{22} \xrightarrow{t} \underset{\text{пентан}}{C_5H_{12}} + \underset{\text{пентен}}{C_5H_{10}}$$

3. Изомеризация алканов:

$$H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t,AlCl_3} CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3$$

пентан

2-метилбутан

4. Гидрирование непредельных углеводородов:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{t,Ni} CH_3{-}CH_3$$

этен

этан

1926г. Фишер,Тропш

5. Синтез на основе водяного газа:

$$n\,CO + (2n + 1)\,H_2 \xrightarrow{t,\text{кат}} C_nH_{2n+2} + n\,H_2O$$

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{t,\text{кат}} CH_4 + H_2O$$

II. Лабораторные способы получения алканов.

1. Реакция Вюрца - взаимодействие натрия с галогенпроизводными алканов:

Приводит к увеличению углеводородной цепи.

$$R-\boxed{Br \qquad Na} + R-\boxed{Br \qquad Na} \xrightarrow{t} \begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} + NaBr + NaBr$$

$$H_3C\text{-}\boxed{Cl + 2Na + Cl}\text{-}CH_3 \xrightarrow{t} CH_3\text{-}CH_3 + 2NaCl$$

Если в реакцию вступают различные галогеналканы, то образуется смесь алканов.

2) Реакция Дюма - сплавление солей карбоновых кислот со щелочью.

$$R\text{-}\boxed{COONa + NaO}H \xrightarrow{t} R\text{-}H + Na_2CO_3$$

$$CH_3\boxed{COONa + NaO}H \xrightarrow{t} CH_4 + Na_2CO_3$$

ацетат натрия тв. метан

$$C_2H_5\boxed{COONa + NaO}H \xrightarrow{t} C_2H_6 + Na_2CO_3$$

этан

3) Синтез Кольбе - электролиз солей карбоновых кислот.

$$2RCOONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{эл.ток}} \underset{\text{на аноде}}{2CO_2} + R\text{-}R + \underset{\text{на катоде}}{2NaOH} + H_2$$

$$\underset{\text{ацетат натрия}}{2CH_3COONa} + 2H_2O \xrightarrow{\text{эл.ток}} \underset{\text{на аноде}}{2CO_2} + C_2H_6 + \underset{\text{на катоде}}{2NaOH} + H_2$$

4) Гидролиз карбидов металлов.

$$\underset{\text{карбид алюминия}}{Al_4C_3} + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4\uparrow$$

Задание №1. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ. Назовите вещества A, B, C, D.

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} A \xrightarrow{Na} B \xrightarrow{AlCl_3,\ t} C \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} D$$

Задание №2. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений:

а) Уголь → Карбид алюминия → Метан → Метилхлорид → Этан → Этилбромид → *н*-Бутан → 2-Метилпропан;
б) Метан → Метилбромид → Этан → Этилхлорид → Бутан → 2-Метилпропан → 2-Бром-2-метилпропан.