

Парафины или алканы

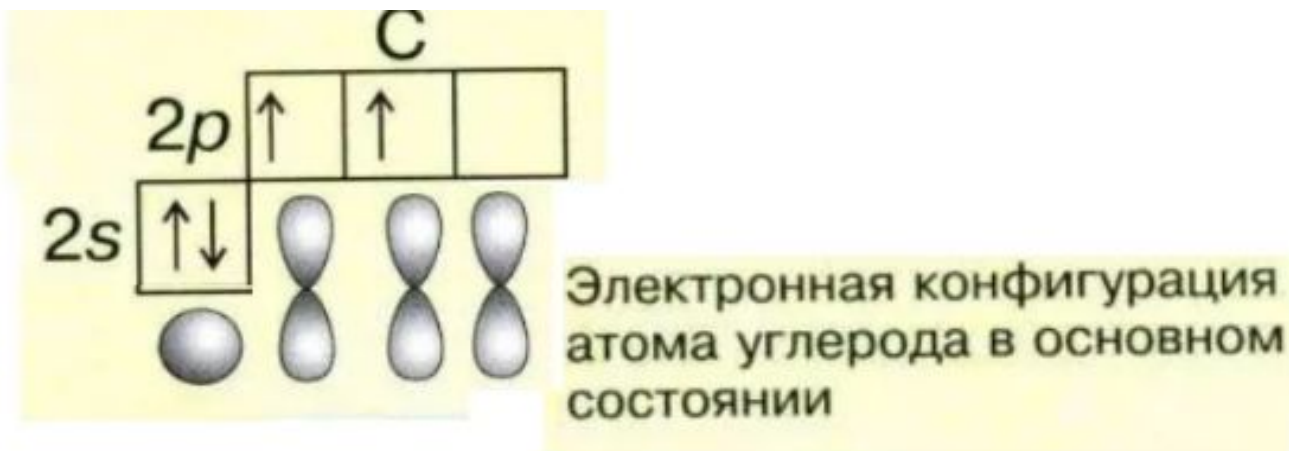
Циклоалканы или нафтенy

Алканы -

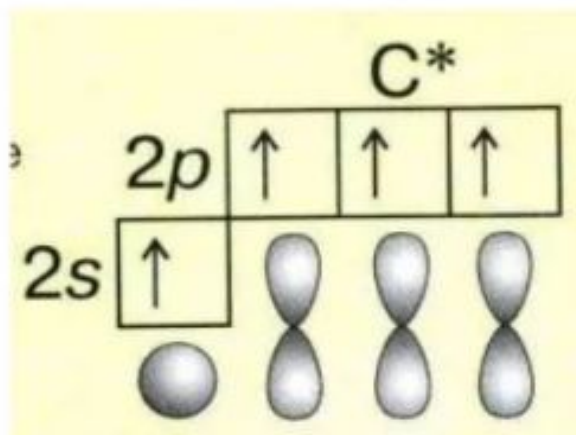
- это насыщенные алифатические (не содержащие ароматических связей) углеводороды, парафины — ациклические — ациклические углеводороды — ациклические углеводороды линейного или разветвлённого строения, содержащие только простые σ -связи и образующие гомологический ряд с общей формулой $C_n H_{2n+2}$.

Алканы являются **насыщенными** углеводородами и содержат максимально возможное число атомов **водорода** углеводородами и содержат максимально возможное число атомов водорода. Каждый атом **углерода** в молекулах алканов находится в состоянии sp^3 -гибридизации — все 4 гибридные орбитали атома С идентичны по форме и энергии, 4 связи направлены в вершины **тетраэдра**-гибридизации — все 4 гибридные орбитали атома С идентичны по форме и энергии, 4 связи направлены в вершины тетраэдра под углами $109^{\circ}28'$. Связи С—С представляют собой **σ -связи**-гибридизации — все 4 гибридные орбитали атома С идентичны по

Возбуждение атома углерода

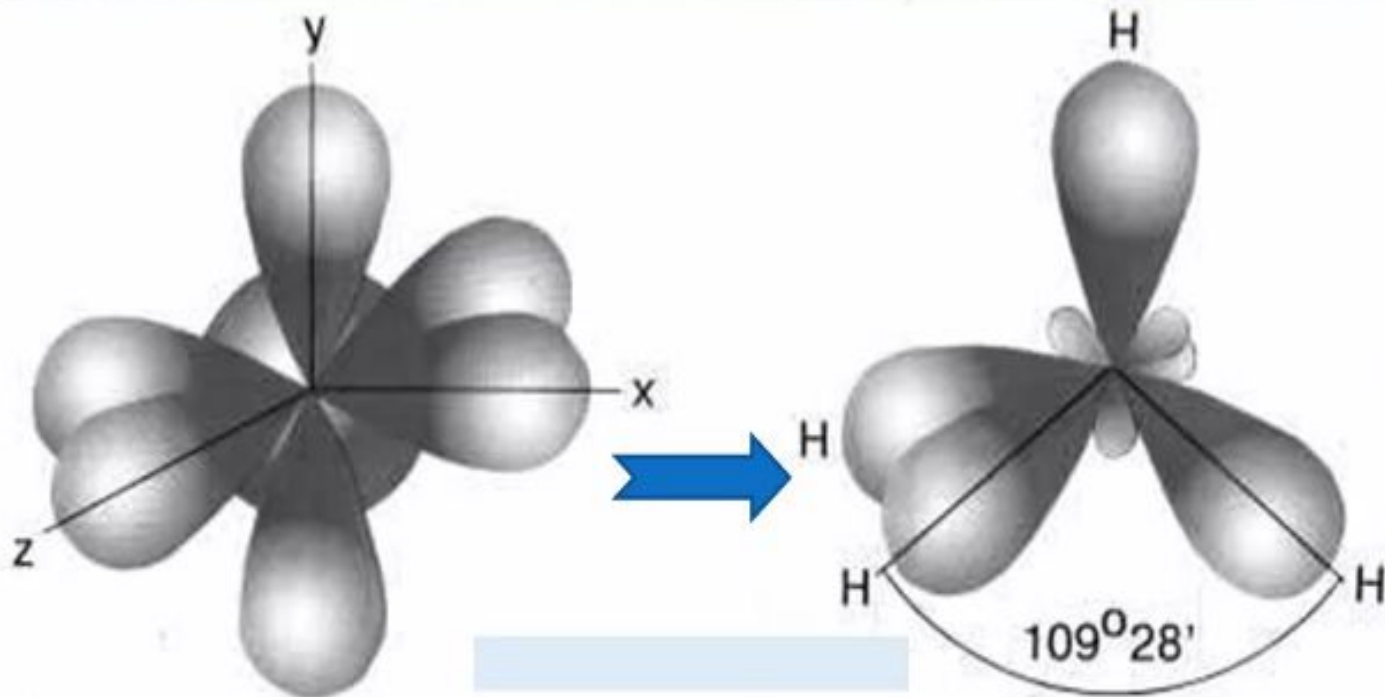


Электронная конфигурация атома углерода в возбужденном состоянии



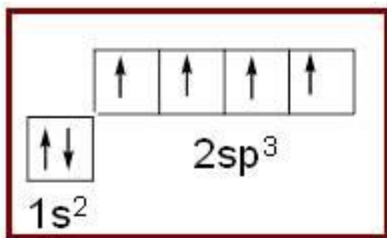
Гибридизация орбиталей

Так как электроны занимают орбитали с разным запасом энергии, связи, образуемые атомом, должны быть неравноценны по прочности. В молекулах алканов связи идентичны вследствие гибридизации орбиталей:

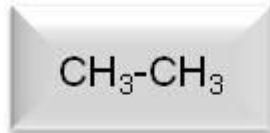
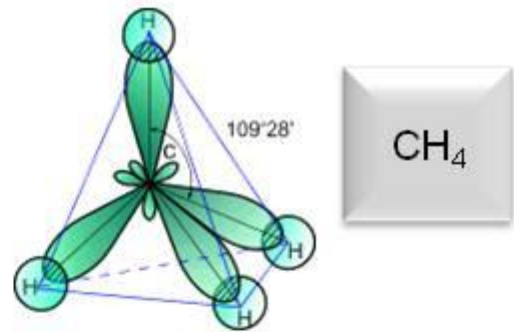


$(s+p_x+p_y+p_z)$ -орбитали

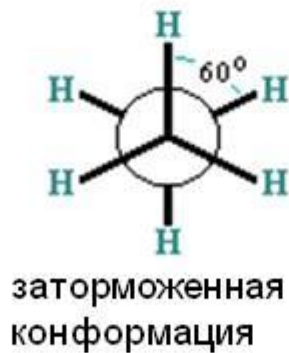
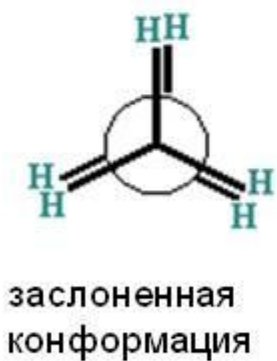
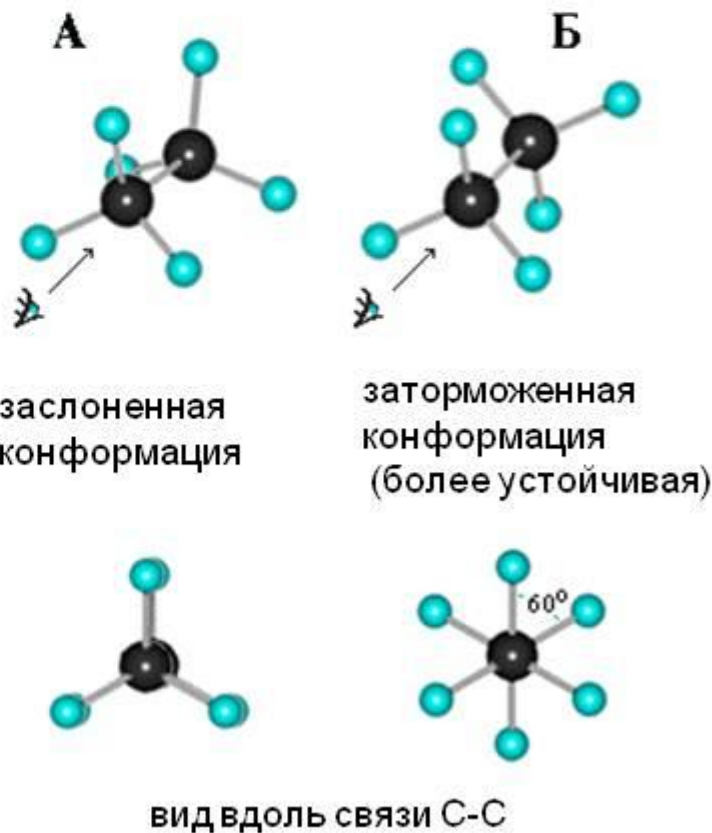
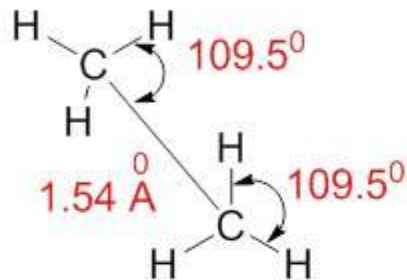
четыре sp^3 -гибридные
орбитали молекулы CH_4



3. Строение алканов



Свободное вращение вокруг C-C-связи



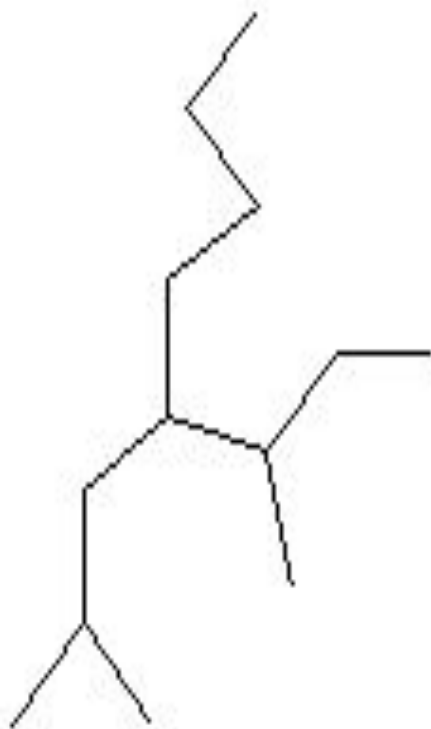
проекция Ньюмена

Алканы образуют гомологический ряд.

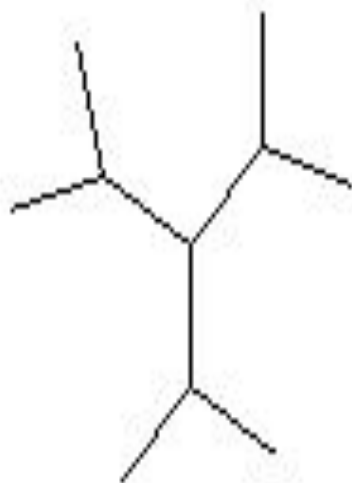
Первые 10 членов

• <u>Метан</u>	CH_4	CH_4
• <u>Этан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	C_2H_6
• <u>Пропан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_3H_8
• <u>Бутан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_4H_{10}
• <u>Пентан</u>	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{—CH}_3$	C_5H_{12}
• <u>Гексан</u>	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_4\text{—CH}_3$	C_6H_{14}
• <u>Гептан</u>	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3$	C_7H_{16}
• <u>Октан</u>	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_6\text{—CH}_3$	C_8H_{18}
• <u>Нонан</u>	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH}_3$	C_9H_{20}
• <u>Декан</u>	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_8\text{—CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

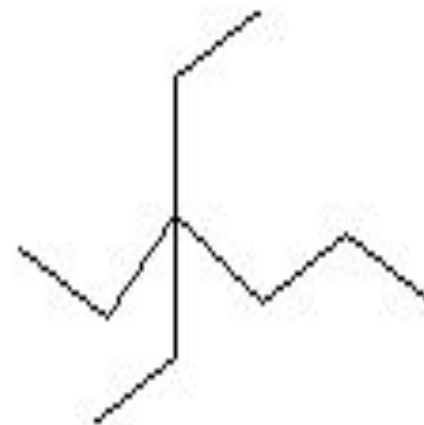
Разветвлённые углеводороды



а



б



в

Изомерия

n	Число изомеров
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
11	159

Номенклатура

- Тривиальная
- Рациональная (заместительная)
- Систематическая (IUPAC)

Тривиальные названия

Метан CH_4

Этан C_2H_6

Пропан C_3H_8

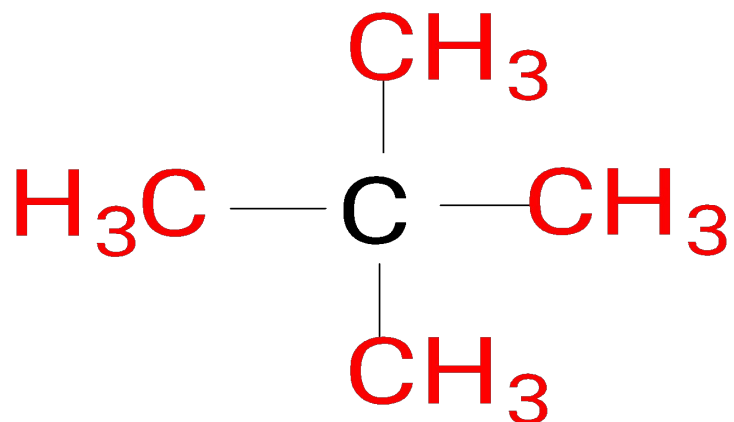
Бутан C_4H_{10}

Неопентан (2,2-диметилпропан) C_5H_{12}

Изооктан (2,2,4-триметилпентан) C_8H_{18}

Рациональная (заместительная) номенклатура

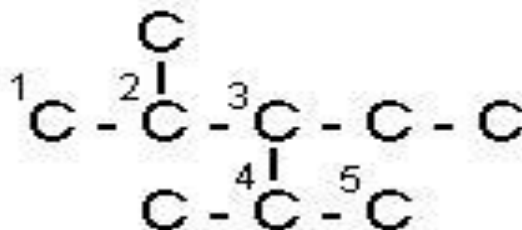
Тетра**метил**метан (по тривиальной номенклатуре – неопентан, по систематической – 2,2-диметилпропан)



Систематическая номенклатура

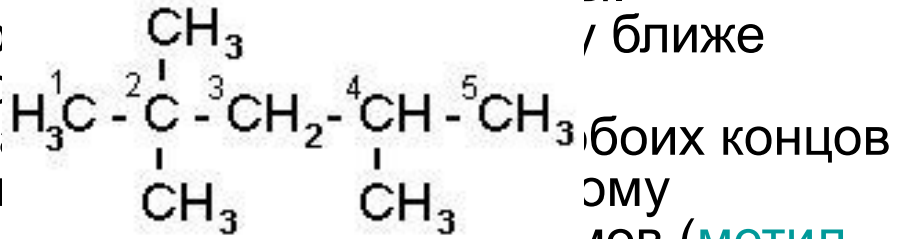
1. За основу названия данного соединения берут название углеводорода, соответствующее числу углеродных атомов главной цепи:

- главной цепью углеродных атомов считают самую длинную;
- если в углеводороде можно выделить две или несколько одинаково длинных цепей, то за главную выбирают ту из них, которая имеет наибольшее число разветвлений:



Систематическая номенклатура

- 2. После установления главной цепи необходимо пронумеровать углеродные атомы. Нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе примыкает любой из алкилов (радикалов). Если разные алкилы находятся на равном удалении от обоих концов цепи, то нумерацию начинают с того конца, к которому ближе радикал. После установления главной цепи необходимо пронумеровать углеродные атомы. Нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе примыкает любой из алкилов (радикалов). Если разные алкилы находятся на равном удалении от обоих концов цепи, то нумерацию начинают с того конца, к которому ближе радикал с меньшим числом углеродных атомов (метил). После установления главной цепи необходимо пронумеровать углеродные атомы. Нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе примыкает любой из алкилов (радикалов). Если разные алкилы находятся на равном удалении от обоих концов цепи, то нумерацию начинают с того конца, к которому ближе радикал с меньшим числом углеродных атомов (метил, этил). После установления главной цепи необходимо пронумеровать углеродные атомы. Нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе примыкает любой из алкилов (радикалов). Если разные алкилы находятся на равном удалении от обоих концов цепи, то нумерацию начинают с того конца, к которому ближе радикал с меньшим числом углеродных атомов (метил, этил).



Систематическая номенклатура

Называя соединение, сначала перечисляют заместители (радикалы) в алфавитном порядке (числительные не принимают во внимание), причём перед названием радикала ставят цифру, соответствующую номеру углеродного атома главной цепи, при котором находится данный радикал. После этого называют углеводород, соответствующий главной цепи углеродных атомов, **отделяя слово от цифр дефисом.**

Систематическая номенклатура

Если на основном углеродном скелете содержится **несколько одинаковых радикалов**, то число их обозначают греческим числительным (**ди**, **три**, **тетра** и т. д.) и ставят перед названием этих радикалов, а их положение указывают, как обычно, цифрами, **причём цифры разделяют запятыми**, располагая в порядке их возрастания и ставят перед названием данных радикалов, отделяя их от него **дефисом**.

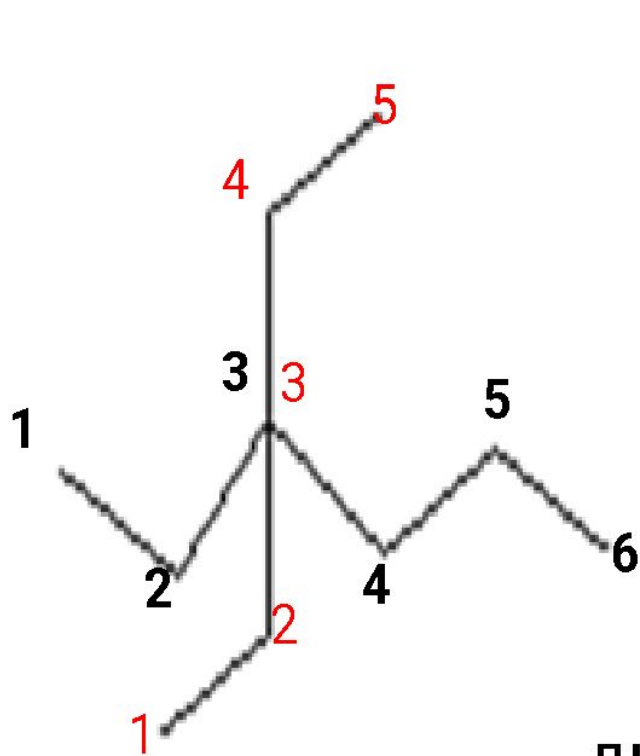
Для простейших углеводородов изостроения сохраняются их несистематические названия (*изобутан, изопентан, неопентан, изогексан*).

Систематическая номенклатура

Радикалы называют, заменяя суффикс *-ан* в названии углеводорода на *-ил*:

- метил $\text{CH}_3\text{—}$
- этил $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$
- пропил $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
- бутил $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
- пентил (тривиальное - амил)
 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$

Систематическая номенклатура



$6 > 5$ Основной скелет - ГЕКСАН

3,3 - ДИЭТИЛГЕКСАН

Физические свойства

- Температуры плавления Температуры плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы и длины главной углеродной цепи.
- При нормальных условиях неразветвлённые алканы
 - с C_1H_4 до C_4H_{10} — газы;
 - с C_5H_{12} до $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ — жидкости;
 - начиная с $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ и далее — твёрдые вещества.
- Температуры плавления и кипения понижаются от менее разветвленных к более разветвленным. Так, например, при 20°C *n*-пентан — жидкость, а неопентан — газ.
- Газообразные алканы горят бесцветным или бледно-голубым пламенем с выделением большого количества тепла.

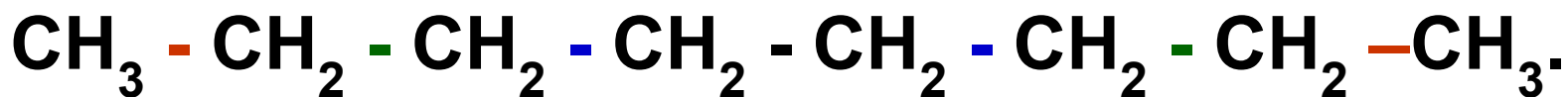
Химические свойства

Алканы имеют низкую химическую активность.

Это объясняется тем, что единичные связи C—H и C—C относительно прочны, и их сложно разрушить. Поскольку углеродные связи неполярны, а связи C—H малополярны, оба вида связей малополяризуемы и относятся к σ -виду, их разрыв наиболее вероятен по гомолитическому механизму, то есть с образованием радикалов (разрушается общая пара электронов).

Энергия связей

В нормальных алканах с длинной цепью энергия разрыва С—С- и С—Н-связей несколько уменьшается к середине цепи, однако первая всегда остается значительно меньше второй:



- Энергия связей, кДж/моль:
- С—С 335 322 314 310 314 322 335
- С—Н 394 373 364 360 360 364 373 394

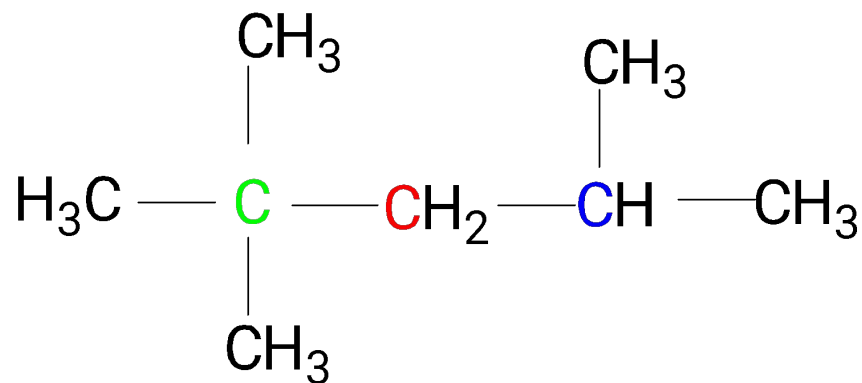
Разветвлённые алканы

Первичный атом углерода и соответствующие связи вокруг него (первичные связи).

Вторичные связи

Третичные связи

Четвертичные связи



Реакции радикального замещения

- ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ
- СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ
(Реакция Рида)
- НИТРОВАНИЕ
(Реакция Коновалова)

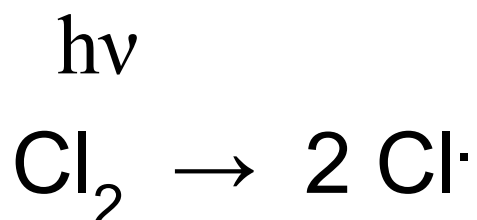
АВТООКИСЛЕНИЕ

Галогенирование

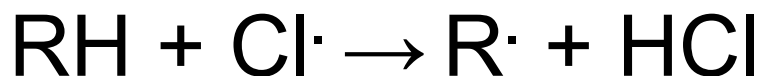
Под действием света молекула хлора распадается на радикалы, затем эти радикалы атакуют молекулы алкана, отрывая у них атом водорода, в результате этого образуются алкильные радикалы (например, $\cdot\text{CH}_3$, метильный из метана), которые сталкиваются с молекулами хлора, разрушая их и образуя новые радикалы.

Механизм галогенирования

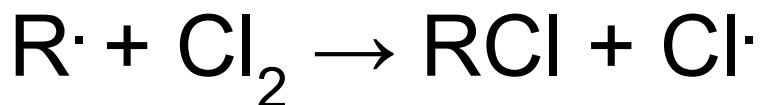
- Инициирование цепного процесса:



- Зарождение цепи:

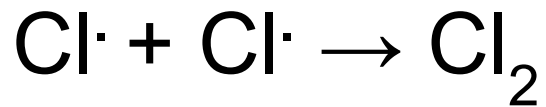
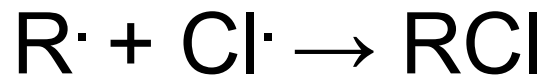


- Развитие цепи (реакции радикалов):



Галогенирование

- Обрыв цепи



Галогенирование

- Бромирование алканов отличается от хлорирования более высокой стереоселективностью из-за большей разницы в скоростях бромирования третичных, вторичных и первичных атомов углерода при низких температурах.

Галогенирование

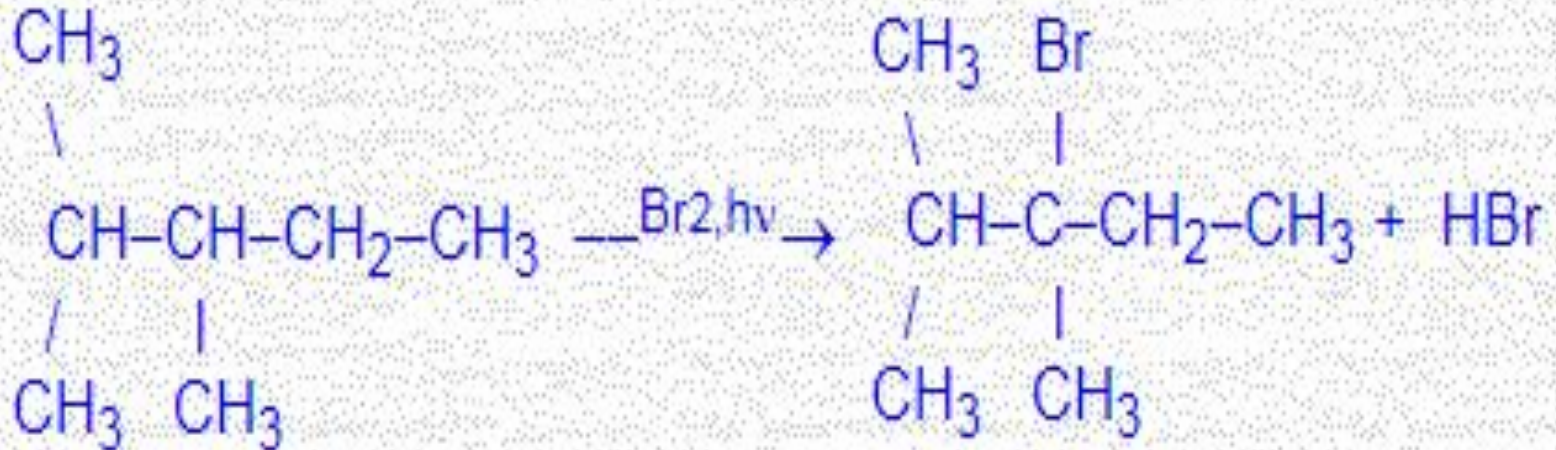
- Иодирование алканов ИОДОМ не происходит, получение иодидов прямым иодированием осуществить нельзя.

Галогенирование

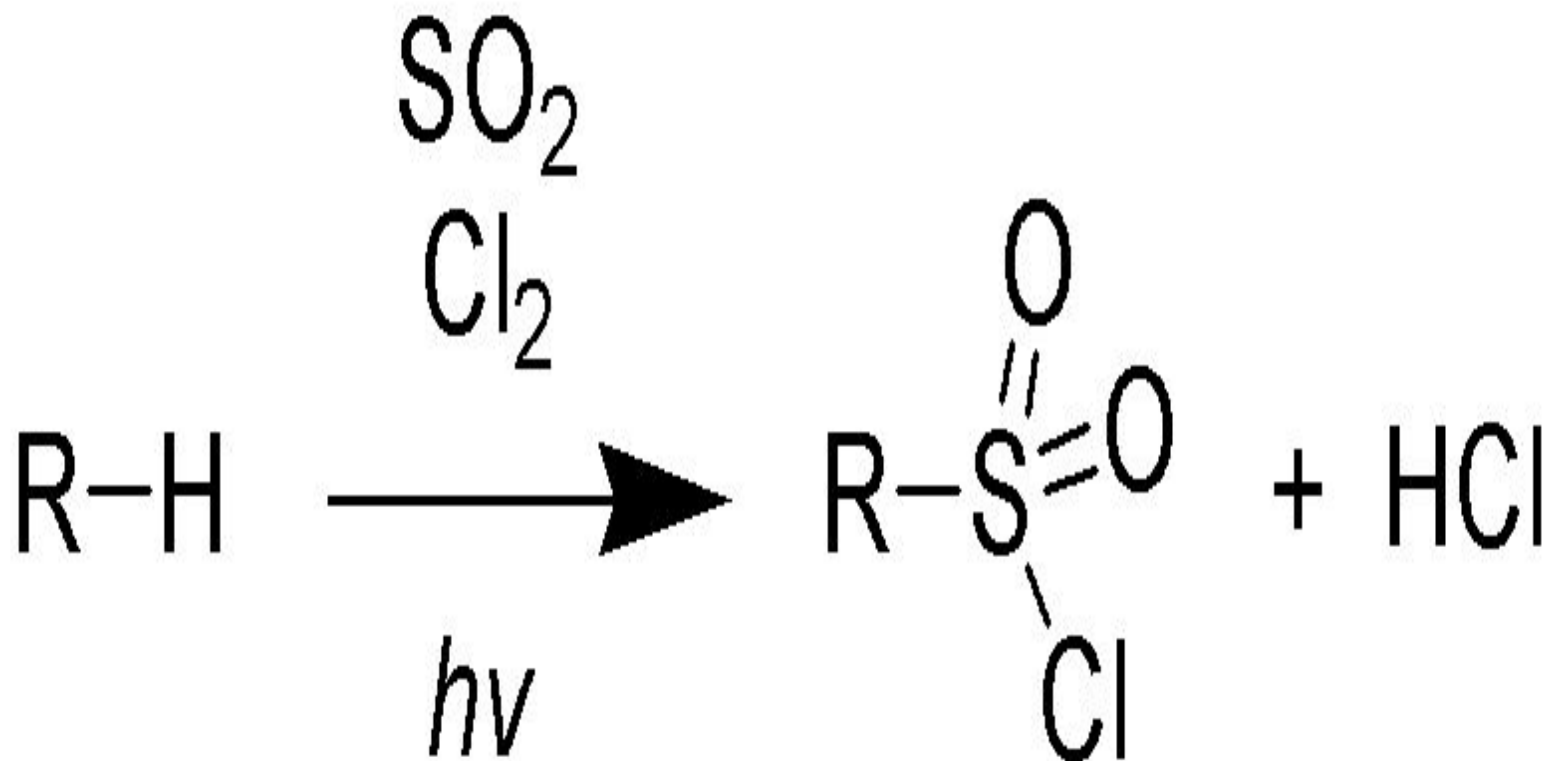
- С фтором и хлором реакция может протекать со взрывом, в таких случаях галоген разбавляют азотом или подходящим растворителем.

Галогенирование

Рассмотрим реакцию бромирования алканов на примере метилэтилизопропилметана (заместительная номенклатура):

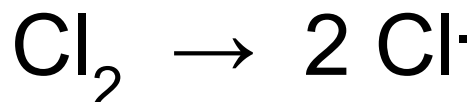


Сульфохлорирование

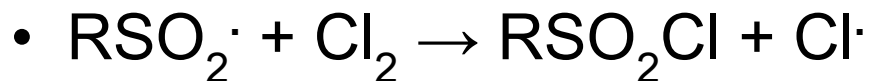
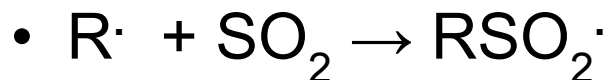
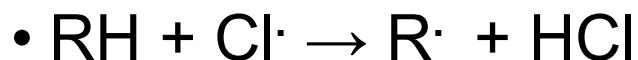


Механизм сульфохлорирования

- Инициирование цепного процесса:



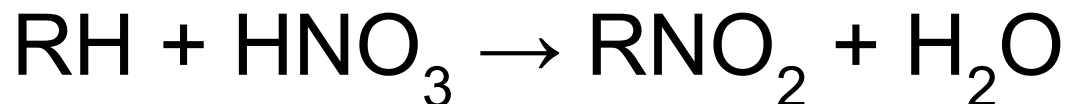
- Развитие цепного процесса:



Образовавшиеся сульфонилхлориды широко применяются в производстве [ПАВ](#).

Нитрование

Алканы реагируют с 10 % раствором азотной кислоты Алканы реагируют с 10 % раствором азотной кислоты или оксидом азота NO_2 в газовой фазе при температуре 140°C и небольшом давлении с образованием нитропроизводных:

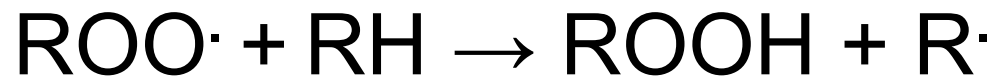
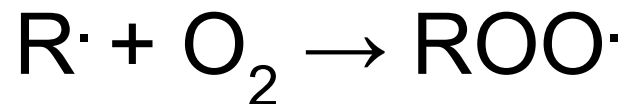
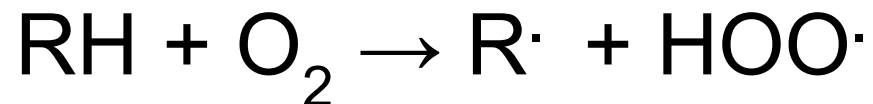


В результате реакции образуются **смеси** продуктов.

Автоокисление

- Окисление алканов в жидкой фазе протекает по свободно-радикальному механизму и приводит к образованию гидропероксидов, продуктов разложения пероксидов и продуктов взаимодействия пероксидов с исходным алканом.

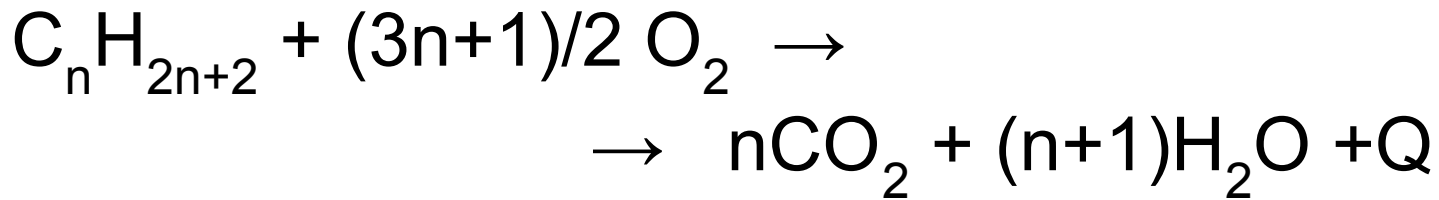
Схема основной реакции автоокисления:



Реакции окисления

- Окисление
- Каталитическое окисление
- Горение

Горение



- Значение Q достигает 46 000 — 50 000 кДж/кг.
- В случае **нехватки** кислорода кислорода вместо углекислого газа получается оксид углерода(II) или уголь (сажа) (в зависимости от **концентрации** кислорода).

Каталитическое окисление

- В реакциях каталитического окисления алканов могут образовываться спирты, альдегиды В реакциях каталитического окисления алканов могут образовываться спирты, альдегиды, карбоновые кислоты.
- При мягком окислении CH_4 в присутствии катализатора кислородом при $200\text{ }^\circ\text{C}$ могут образоваться:
 - метанол:
 - формальдегид:

Каталитическое окисление

- Окисление также может осуществляться кислородом воздуха.
- Процесс проводится в жидкой или газообразной фазе.
- В промышленности так получают высшие жирные спирты и соответствующие КИСЛОТЫ.

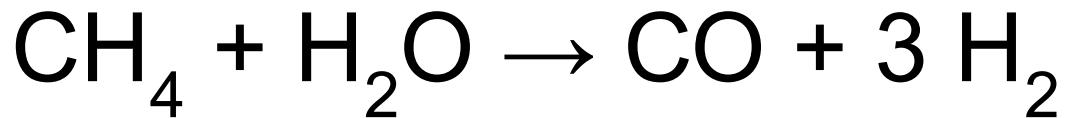
Термические превращения алканов

- Крекинг
- Дегидрирование
- Дегидроциклизация
- Изомеризация

Энергия C—H-связей в алканах всегда выше энергии C—C-связи. Например, энергия, необходимая для разрыва C—C- и C—H-связей в молекуле этана, равна соответственно 360 и 410 кДж/моль. Следовательно, распад по связи C—H происходит в меньшей степени, чем распад по связи C—C.

Особые процессы

- В присутствии никелевого катализатора протекает реакция:



- Продукт этой реакции (смесь CO и H₂) называется «синтез-газом».

Получение алканов

- Реакции восстановления
- Реакции гидрирования непредельных углеводородов
- Реакция Вюрца
- Синтез Фишера-Тропша

Циклоалканы -

- или полиметиленовые углеводороды, нафтены, цикланы, или циклопарафины — циклические насыщенные углеводороды — циклические насыщенные углеводороды, по химическим свойствам близки к предельным углеводородам.

Входят в состав нефти.

Открыты В. В. Марковниковым в 1883 году в Бакинской нефти.

Общая формула ПОЛИМЕТИЛЕНА

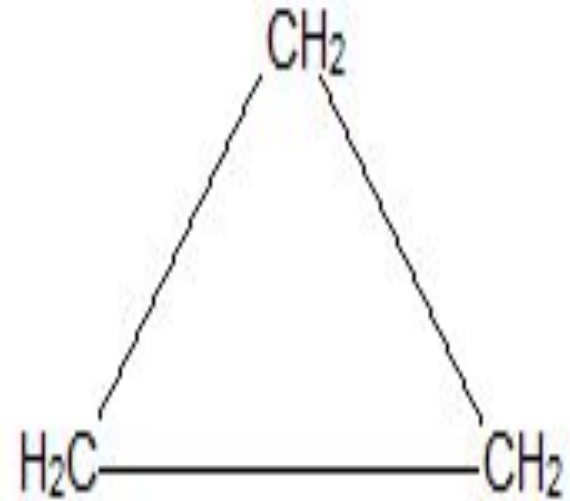
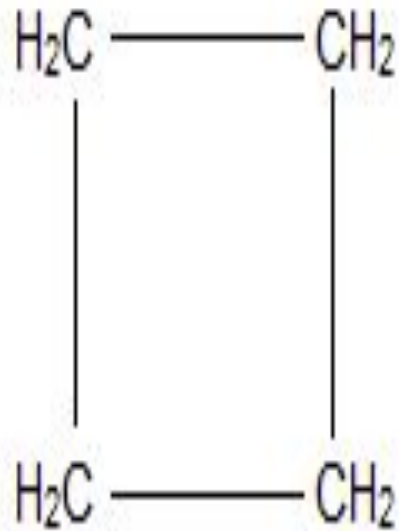
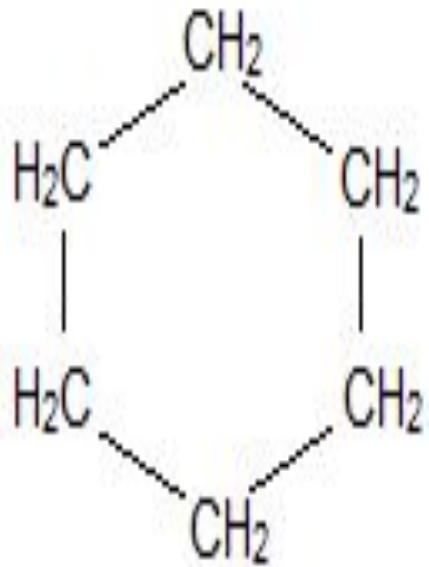


Связи С—С в циклоалканах
несколько **менее прочны**, чем в
нормальных алканах:

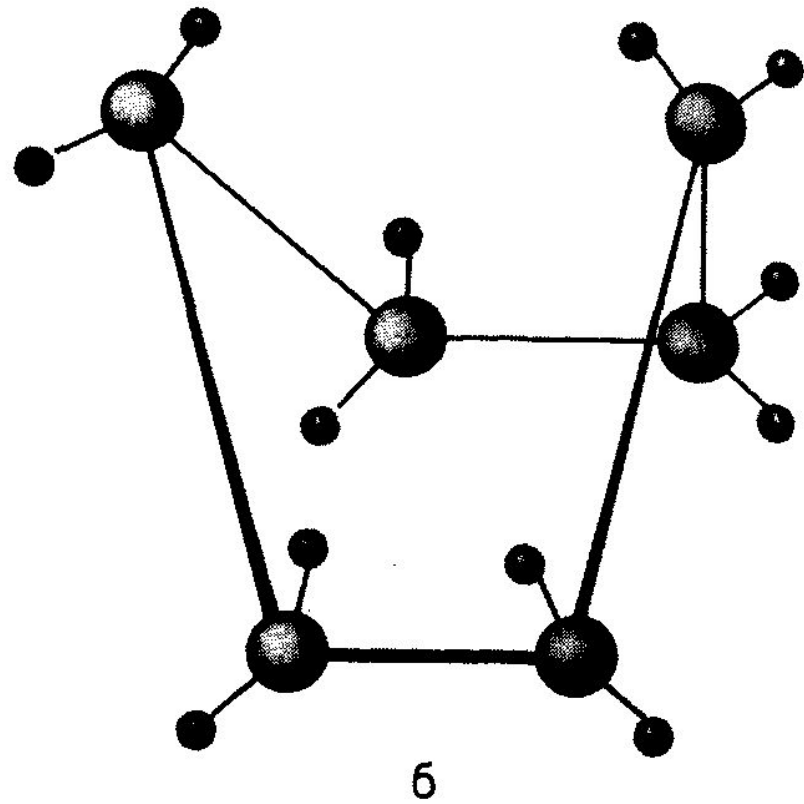
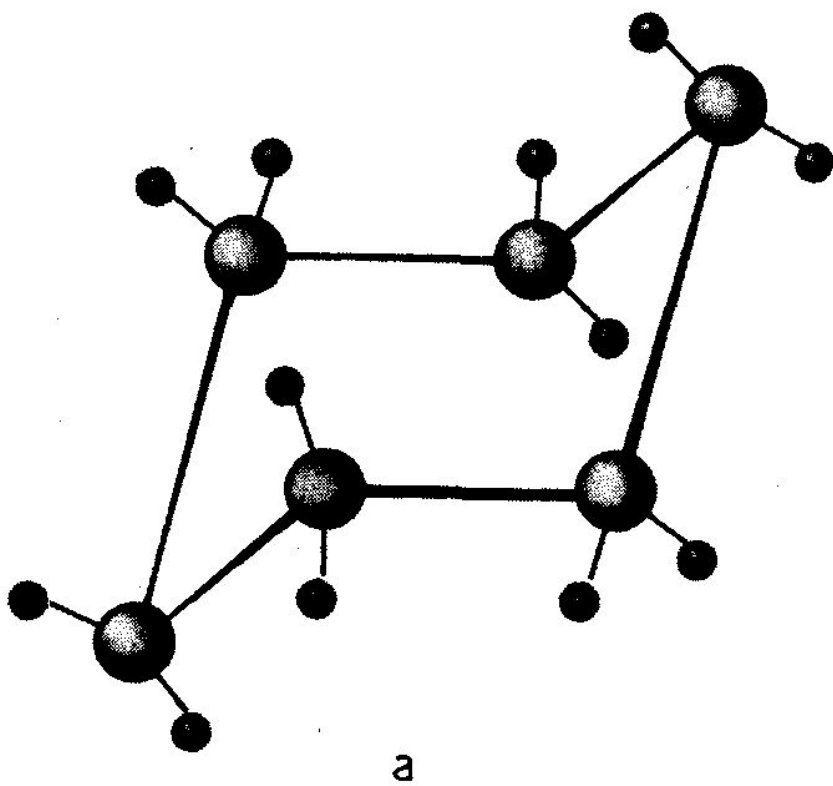
в циклогексане на 8 кДж/моль,

в циклопентане на 25 кДж/моль.

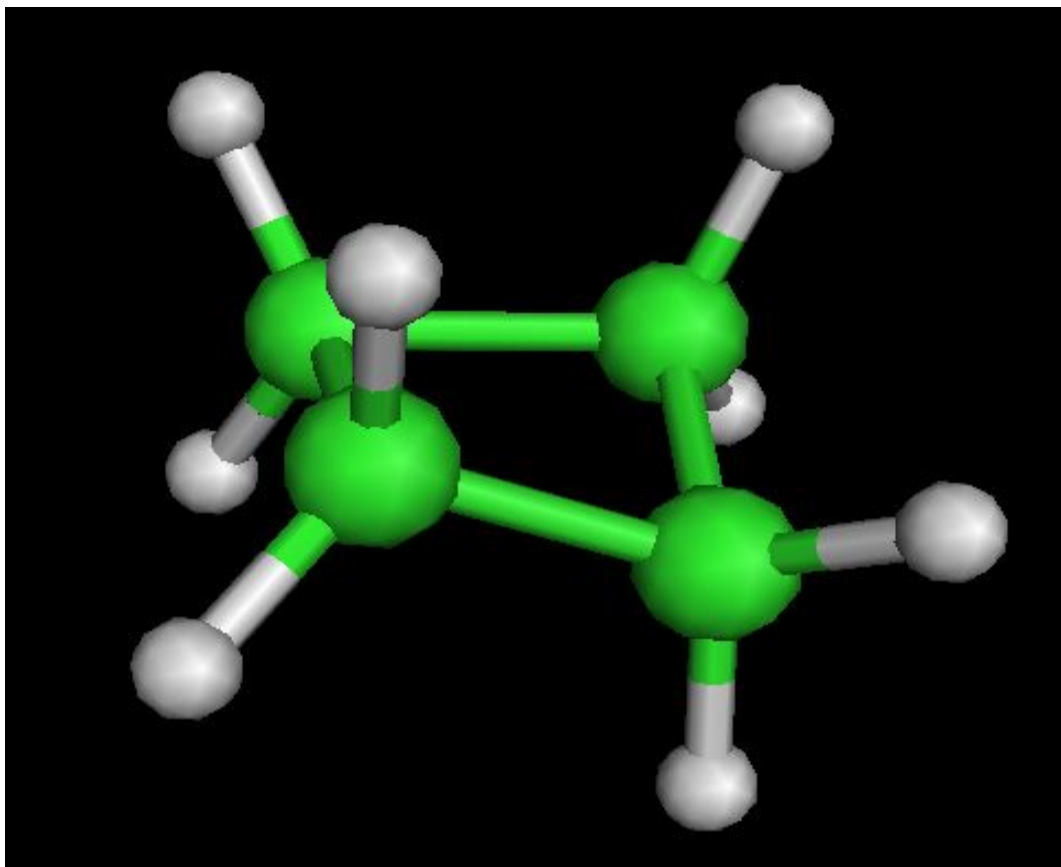
Циклоалканы



Циклогексан

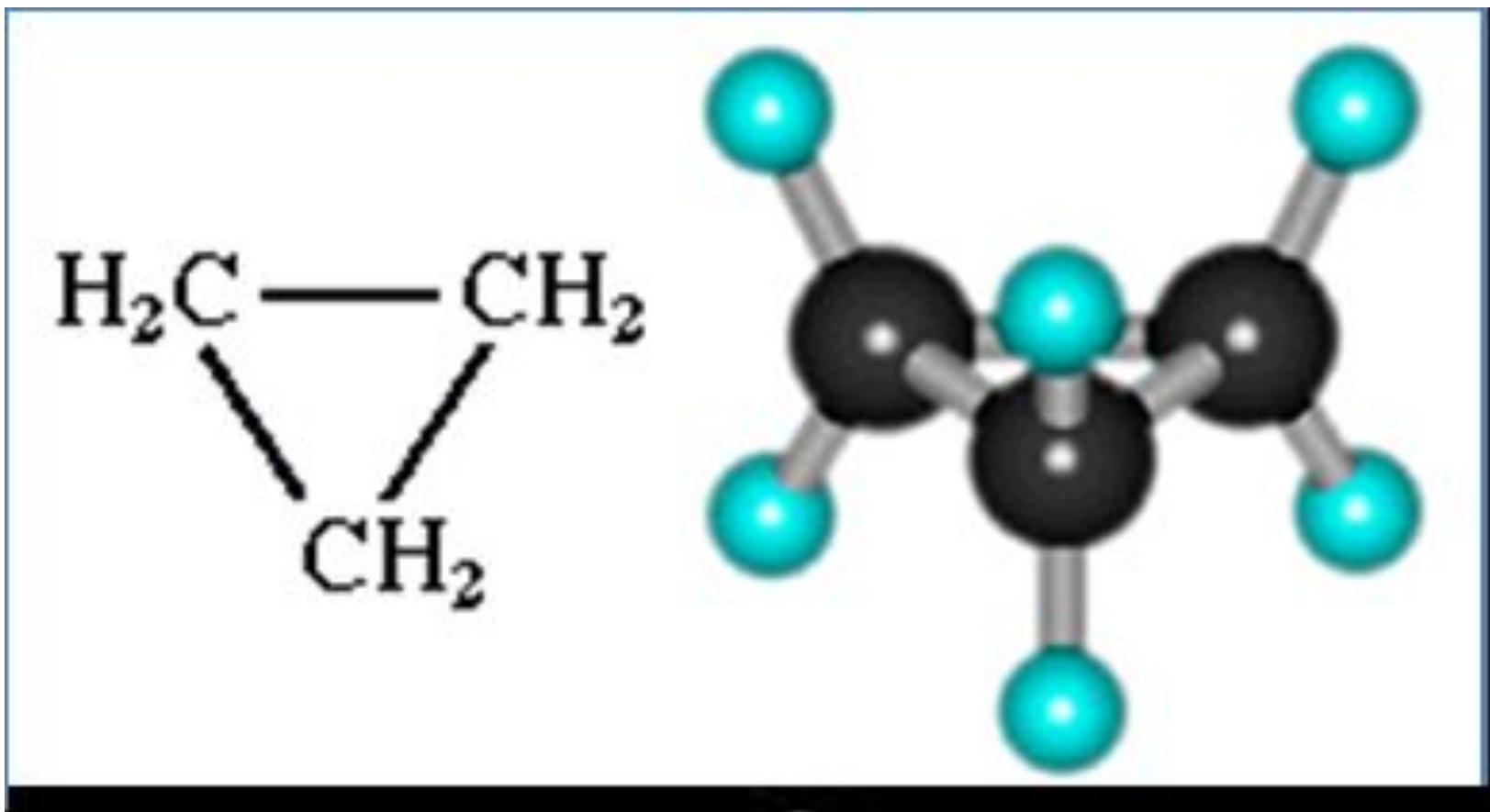


Искажение валентного угла



Циклобутан

Искажение валентного угла



Свойства циклоалканов

- Реакции замещения для крупных циклов ($n \geq 5$)
- Реакции присоединения для неустойчивых циклов
- Дегидрирование

Получение циклоалканов

- Реакция Вюрца для дигалогенпроизводных
- Гидрирование аренов
- Дегидроциклизация алканов