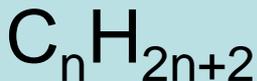


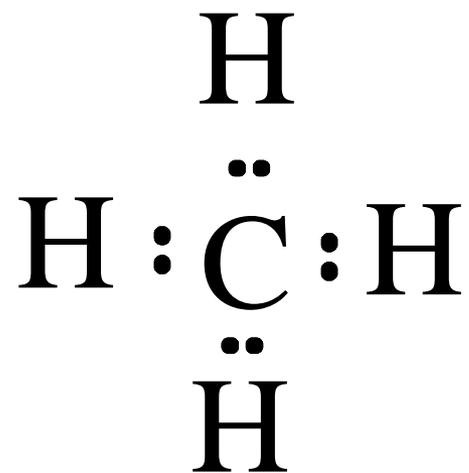
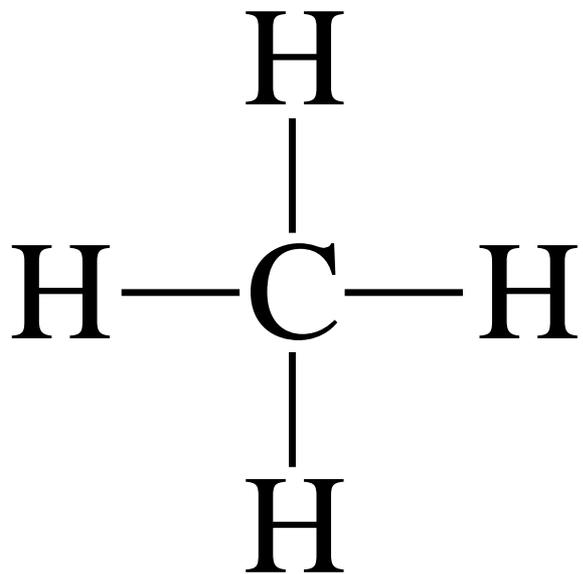
АЛКАНЫ

Углеводороды с открытой цепью атомов углерода, все атомы углерода в которых связаны с атомами водорода простыми одинарными связями *(только σ -связями)*



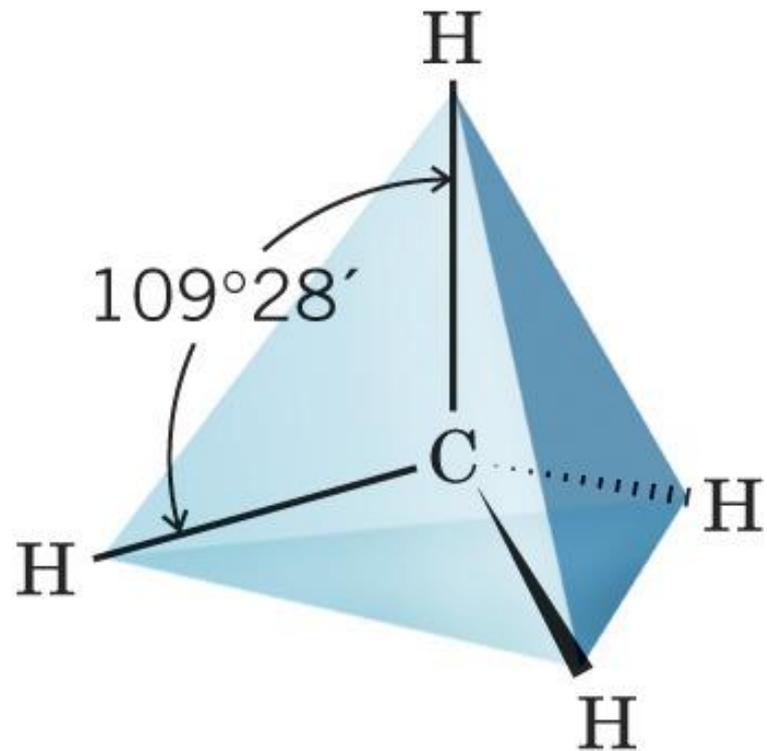
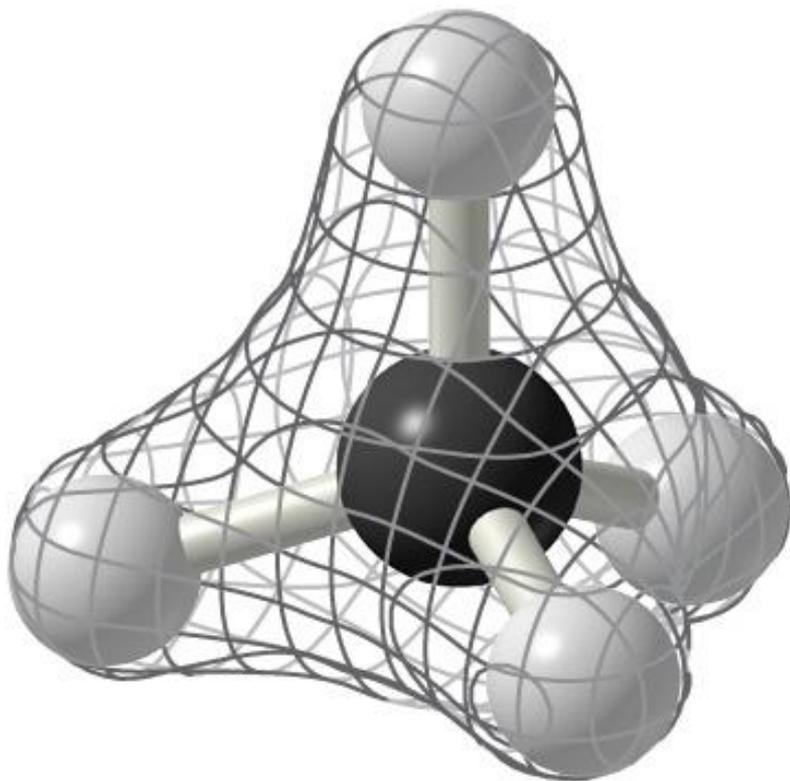
Общая формула
гомологического ряда

Алканы



метан

Алканы

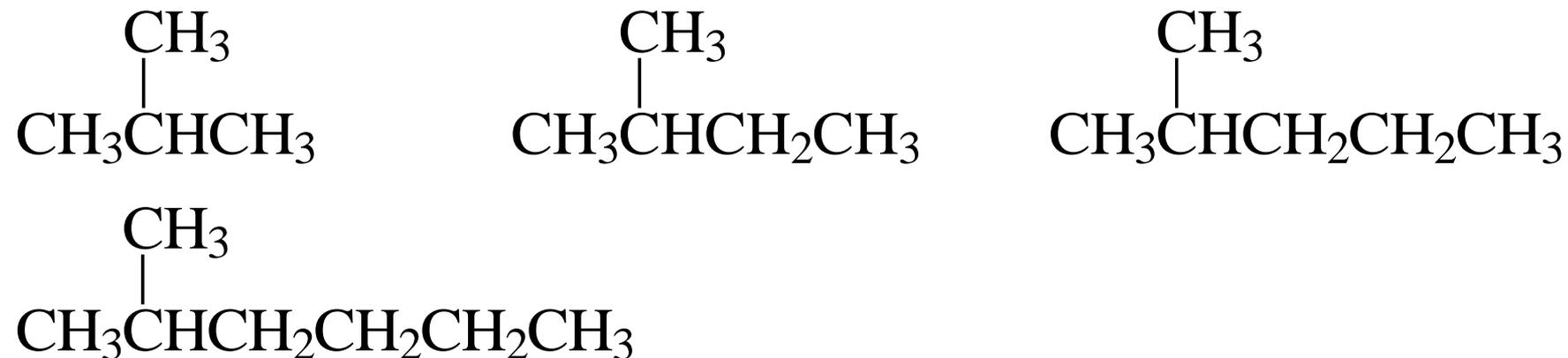


Алканы

Гомологический ряд метана



Гомологический ряд изобутана

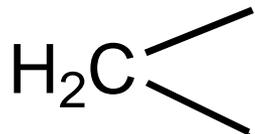


Алканы. Номенклатура.

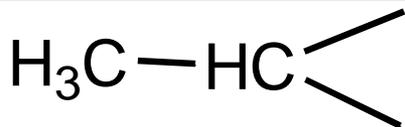
Названия нормальных алканов по заместительной номенклатуре

Углеводород (алкан)		Радикал (алкил)	
Формула	Название	Формула	Название
CH_4	метан	$\text{CH}_3\text{—}$	метил
CH_3CH_3	этан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$	этил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	пропил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{—}$	бутил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{—}$	пентил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{—}$	гексил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{—}$	гептил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{—}$	октил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{—}$	нонил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{—}$	децил (декин)

При отщеплении **двух атомов H** образуются двухвалентные остатки, названия которых получают изменением суффикса **-ан** на суффикс **-илиден** или **-ен**, в зависимости от того, у одного и того же или у разных атомов C имеются свободные валентности.



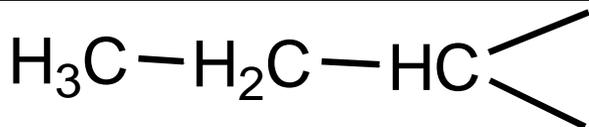
метилен (метилен)



этилен



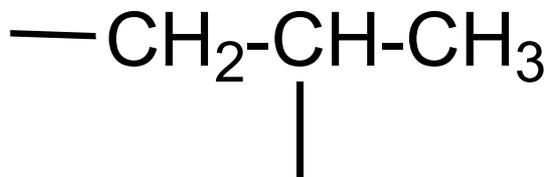
этилен



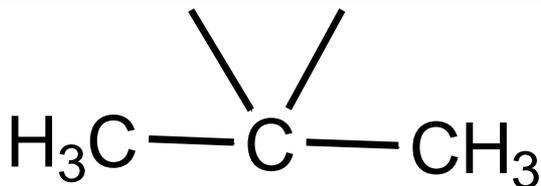
пропилен



1,3-пропен (1,3-пропилен)

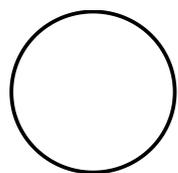
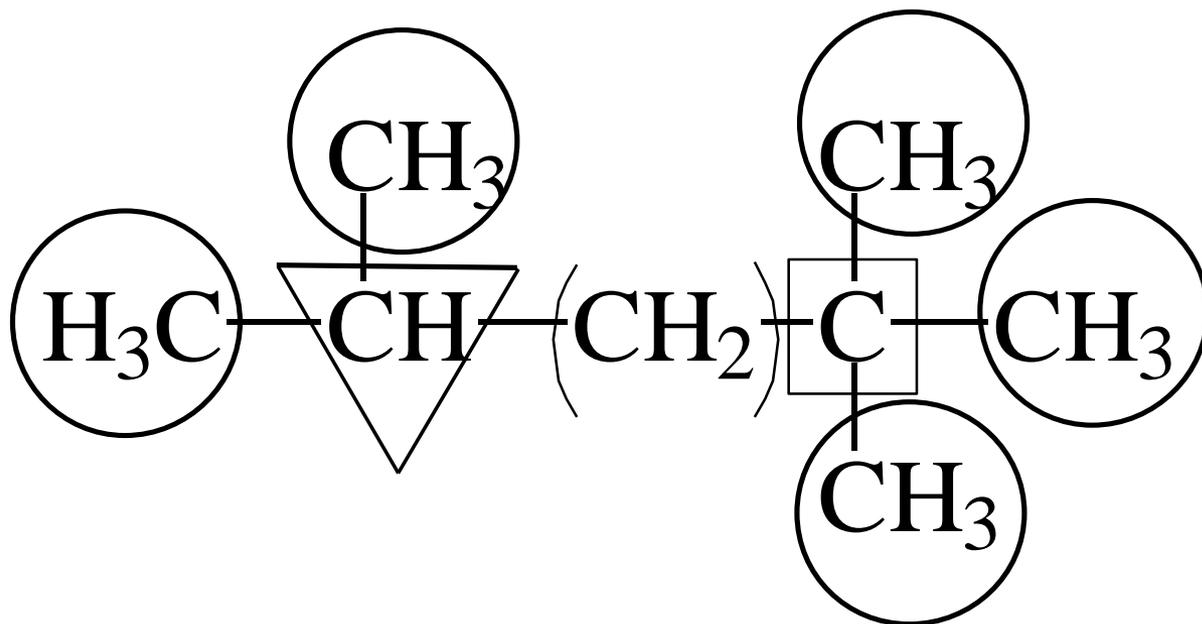


1,2-пропен (1,2-пропилен)



изопропилен

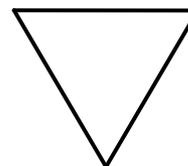
Алканы. Номенклатура



Первичный



Вторичный



Третичный



Четвертичный

2,2,4-триметилпентан

Алканы. Номенклатура

Алкан		Соответствующий алкильный радикал	
Название	Строение	Название	Строение
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	пропил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$
		изопропил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \end{array}$
Бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>n</i> -бутил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$
		втор-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \end{array}$
2-Метилпропан (изобутан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		трет-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2,2-диметилпропан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

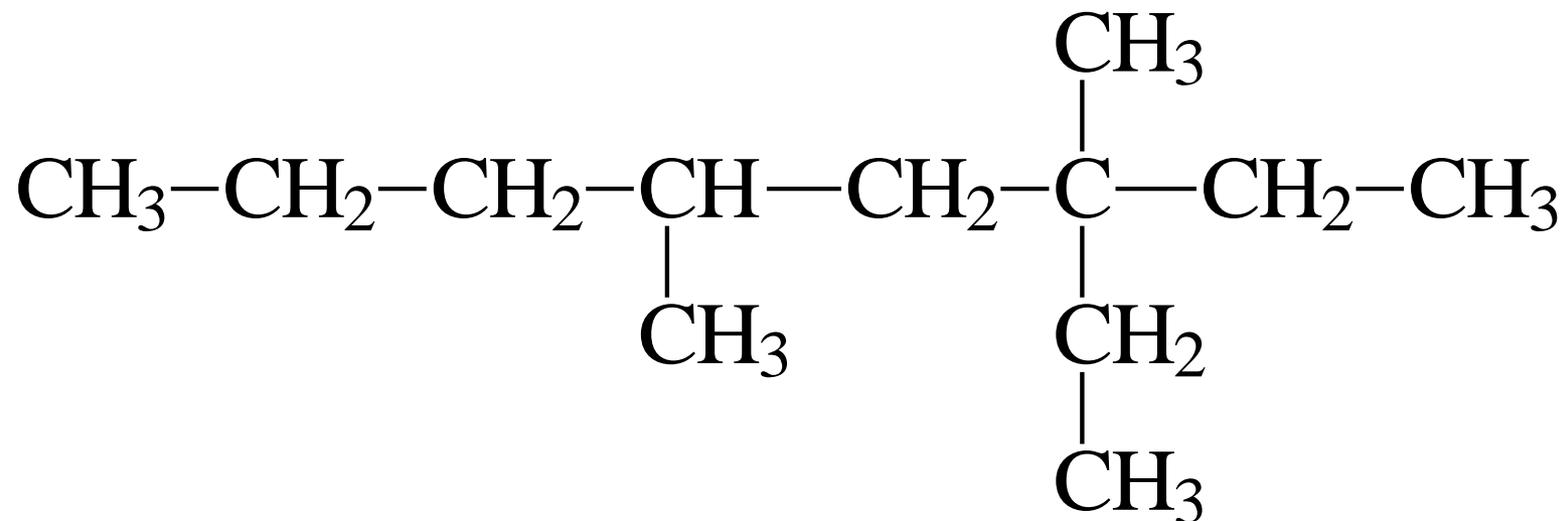
Алканы. Номенклатура

Систематическая номенклатура ИЮПАК

1) при наличии двух и более заместителей нумерацию цепи производят так, чтобы заместители получили наименьшие номера. В названии алкана радикалы перечисляются в алфавитном порядке. Перед названием каждого радикала ставят цифру, обозначающую его положение в главной углеродной цепи. Если заместители одинаковые, то к их названию добавляют умножительные приставки *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т. д.

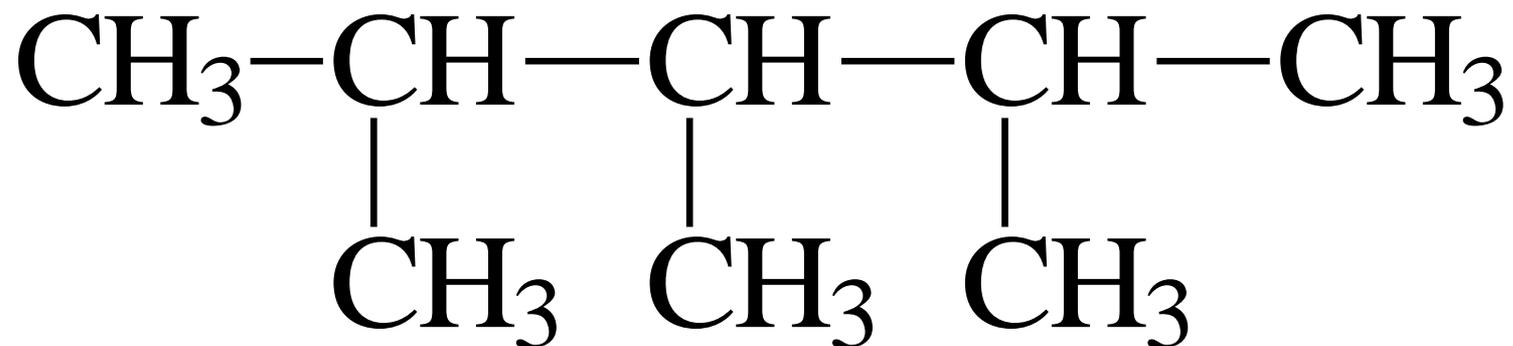
2) если в главной цепи на равном расстоянии от концов стоят одинаковые радикалы, то нумерацию производят таким образом, чтобы радикалы получили наименьшие номера.

Алканы. Номенклатура



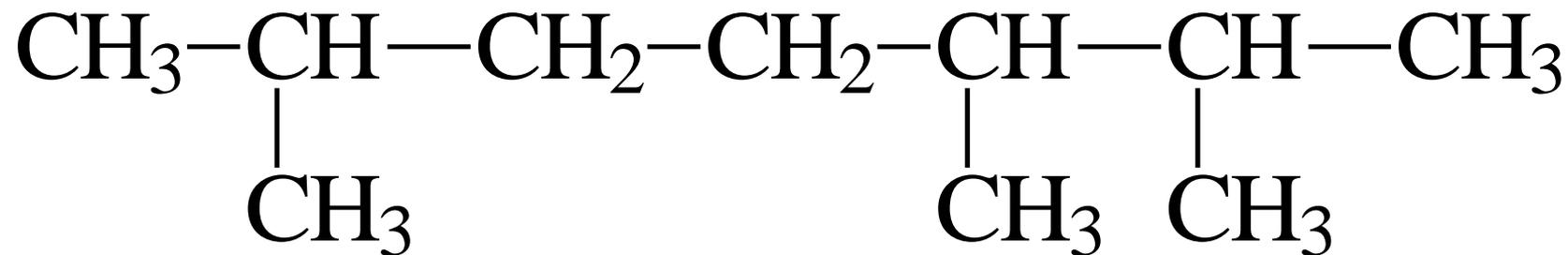
3,5-диметил-3-этилоктан

Алканы. Номенклатура



2,3,4-триметилпентан

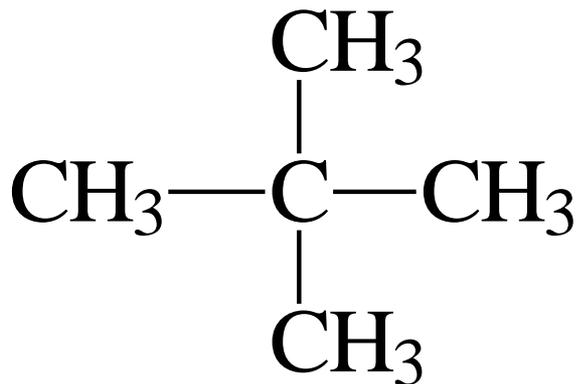
Алканы. Номенклатура



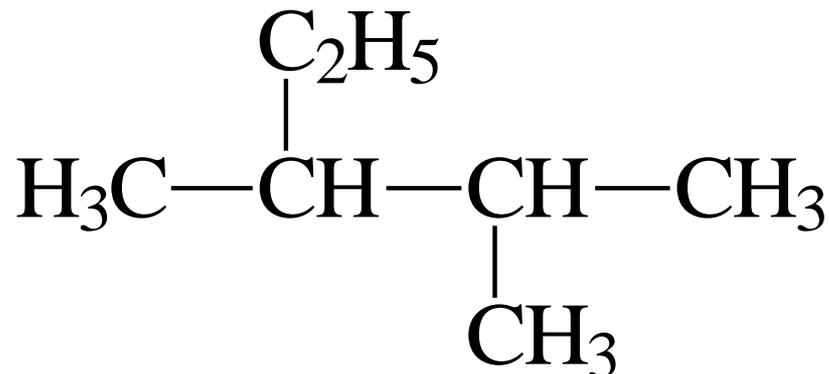
2,3,6-триметилгептан

Алканы. Номенклатура

Рациональная номенклатура



тетраметилметан
(2,2-диметилпропан)



метилэтилизопропилметан
(2,3-диметилпентан)

Алканы

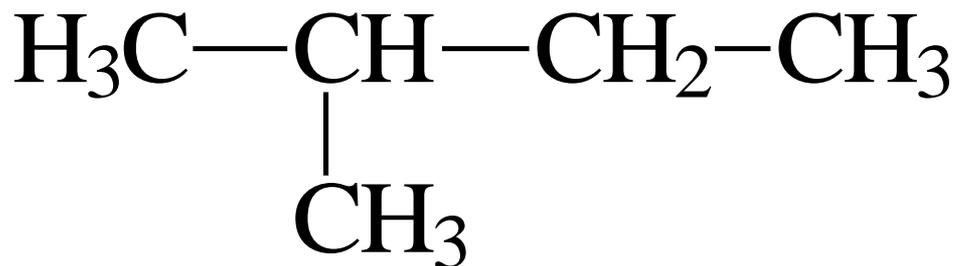
Структурная изомерия

C_5H_{12}



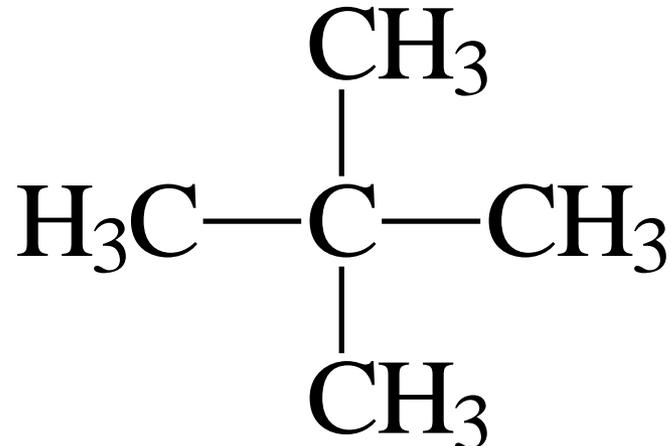
пентан

$T_{кип} = 36.2^\circ C$



2-метилбутан

$T_{кип} = 28^\circ C$



2,2-диметилпропан

$T_{кип} = 9.5^\circ C$

Алканы

Число изомеров в ряду алканов

Формула	Название	Число изомеров	Формула	Название	Число изомеров
CH_4	метан	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	ундекан	159
C_2H_6	этан	1	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	додекан	355
C_3H_8	пропан	1	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	тридекан	802
C_4H_{10}	бутан	2	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	тетрадекан	1 858
C_5H_{12}	пентан	3	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	пентадекан	4 347
C_6H_{14}	гексан	5	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	эйкозан	366 319
C_7H_{16}	гептан	9	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	пентакозан	36 797 588
C_8H_{18}	октан	18	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	триаконтан	4 111 846 763
C_9H_{20}	нонан	35	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	тетраконтан	62 491 178 805 831
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан	75			

Алканы. Природные источники

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ АЛКАНОВ

Нефть

Попутный газ

Природный газ

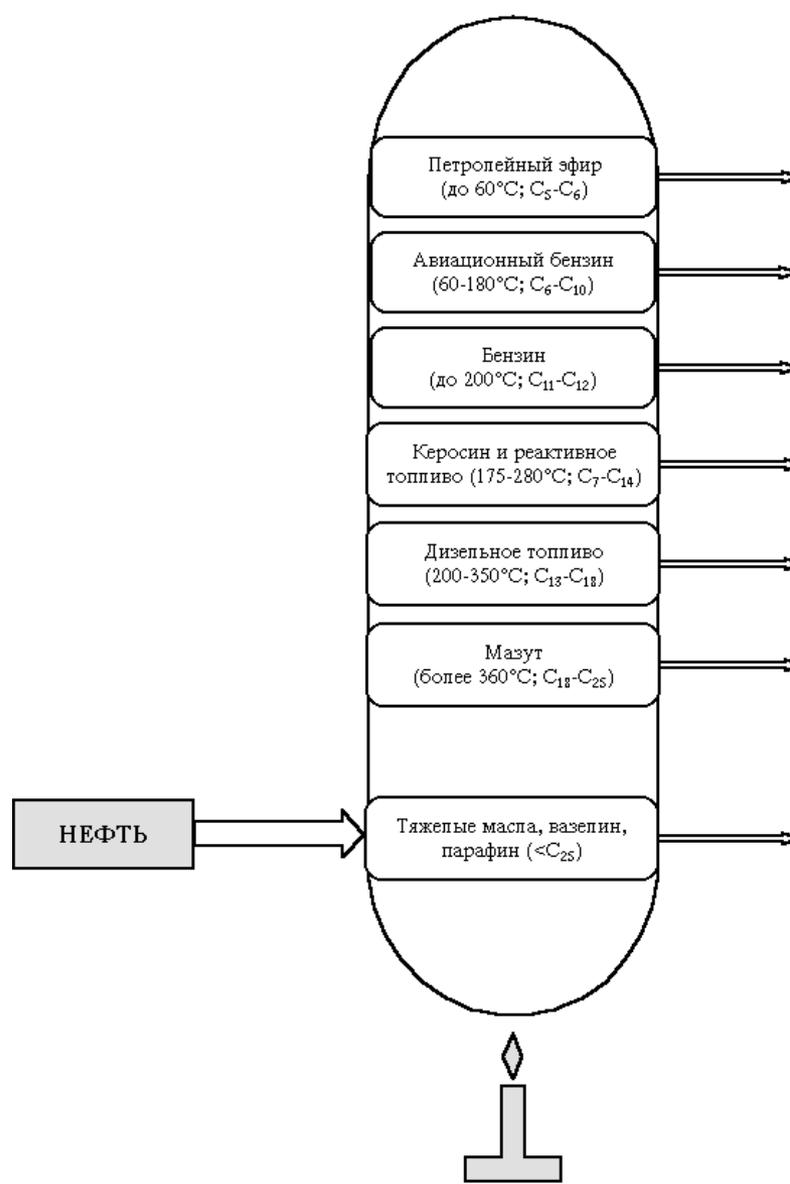
Растительное сырье,
торф

Горный воск
(озокерит)

Алканы. Переработка нефти

Перегонка

*Каталитический
крекинг*

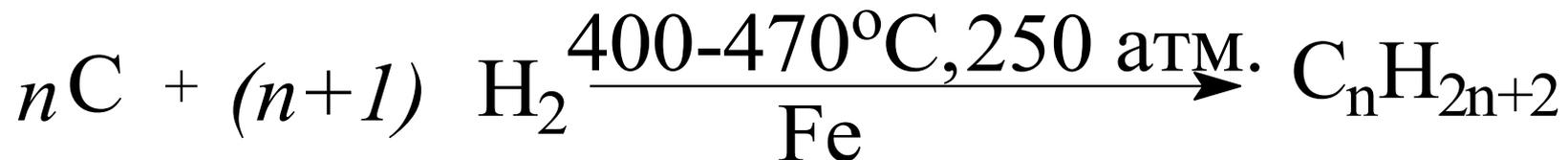


СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ

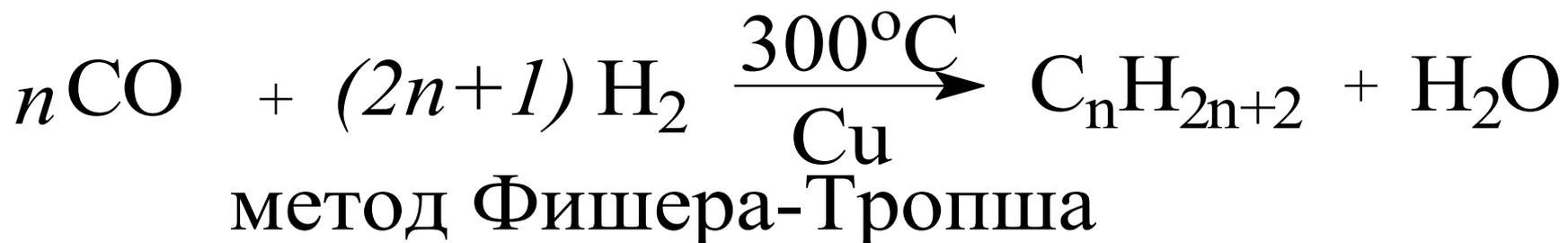
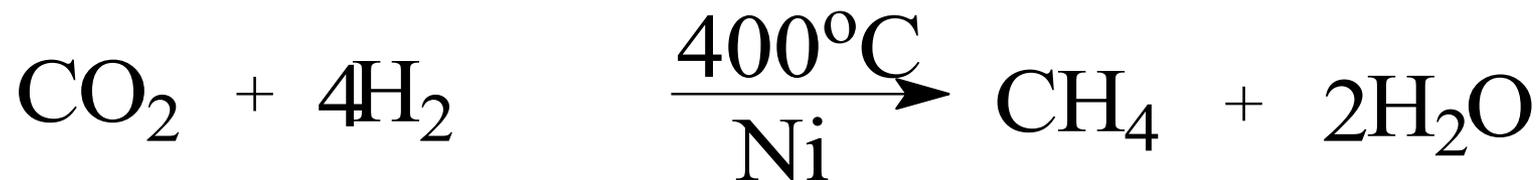
Промышленные способы

1. ГИДРИРОВАНИЕ УГЛЯ

ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫЙ УГОЛЬ (КАМЕННЫЙ ИЛИ ДРЕВЕСНЫЙ) ТЩАТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШИВАЮТ С КАТАЛИЗАТОРОМ (ОКСИДЫ Fe, Mo, W, Ni) И ПРИ ВЫСОКОЙ Т-РЕ ~ 450-470 °С И ДАВЛЕНИИ ДО 300 АТМ НАСЫЩАЮТ ВОДОРОДОМ.



2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СО И СО₂



МОЖНО ПОЛУЧАТЬ И ДРУГИЕ АЛКАНЫ ПРИ ПОДБОРЕ
КАТАЛИЗАТОРОВ И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ
ГИДРИРОВАНИЯ (Т-РА, ДАВЛЕНИЕ).

ЛАБОРАТОРНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ

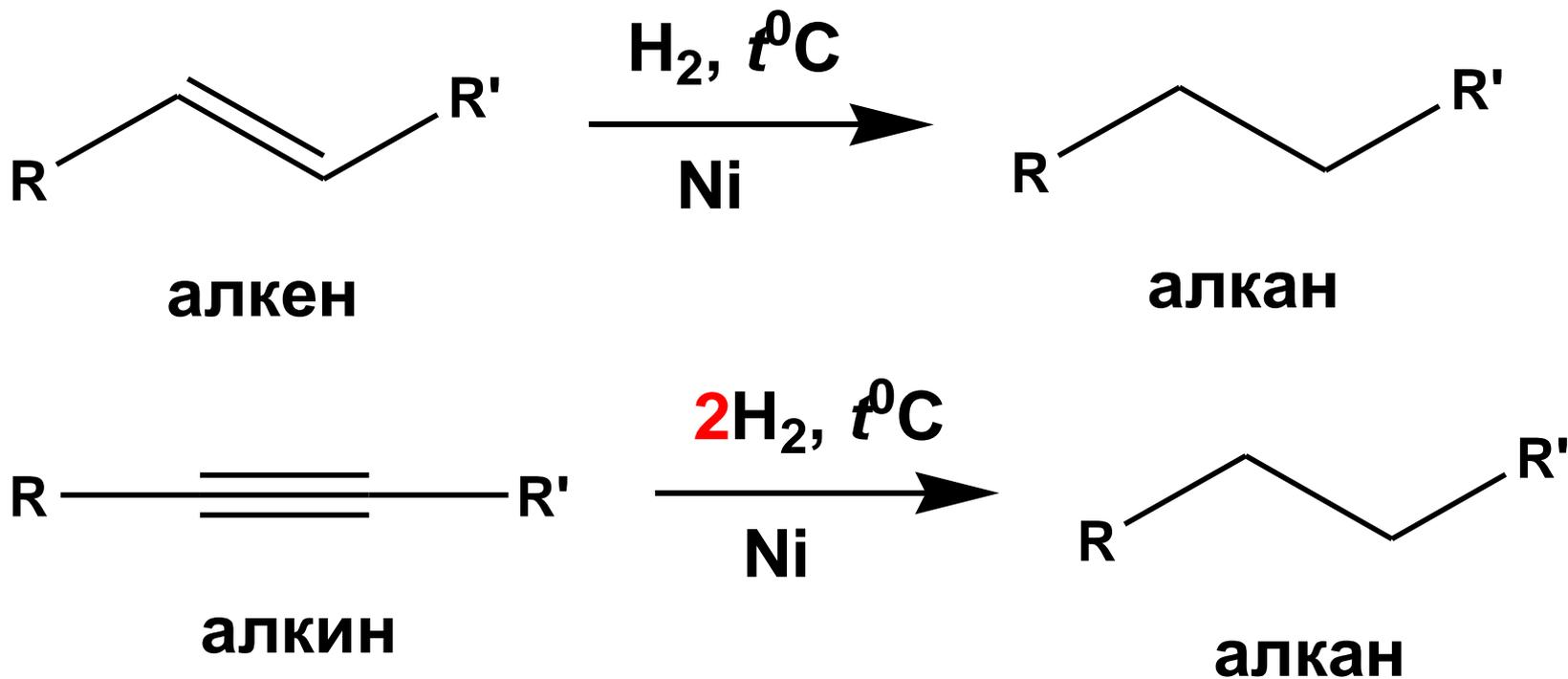
1. СПОСОБЫ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ПРОДУКТЕ РЕАКЦИИ В СРАВНЕНИИ С ИСХОДНЫМ СУБСТРАТОМ

1.1. РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ВОДОЙ

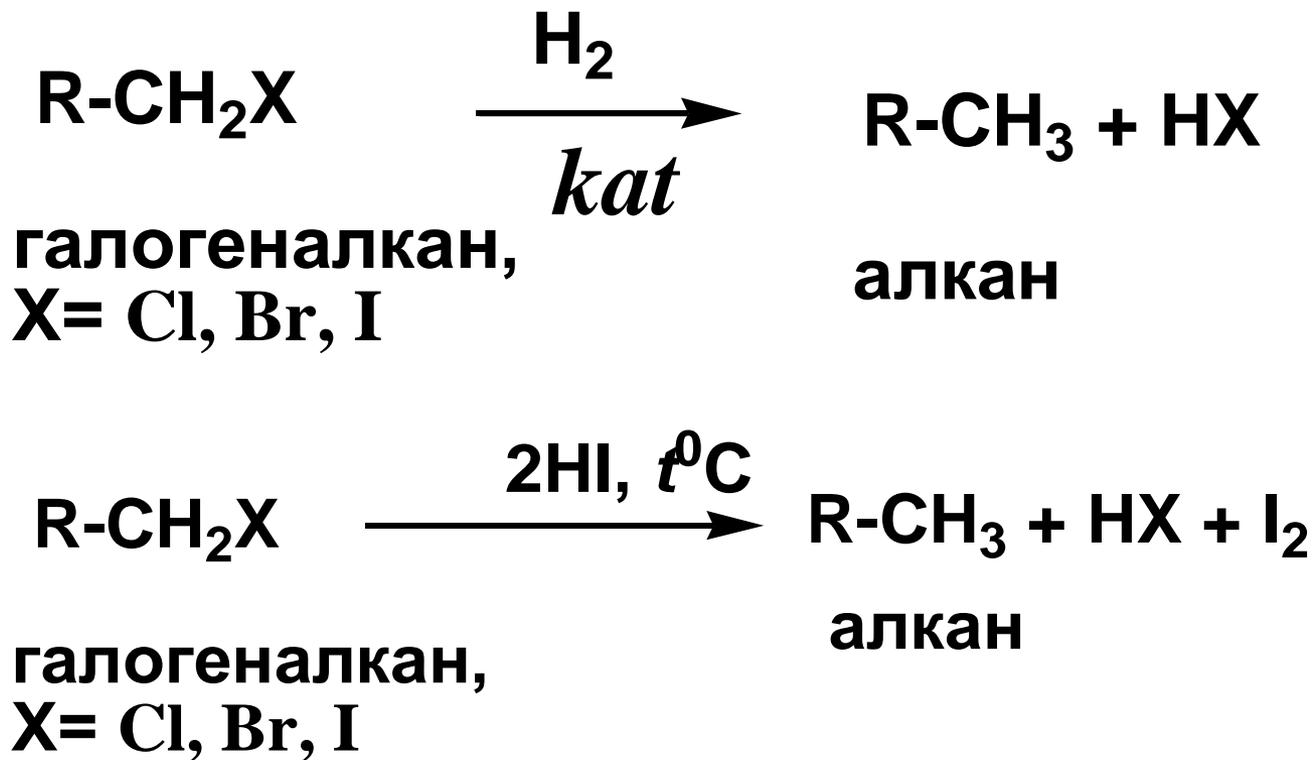
Соединения, содержащие связь С-М, легко реагируют с водой, образуя УГЛЕВОДОРОДЫ

1.2. Реакции гидрирования и восстановления органических соединений

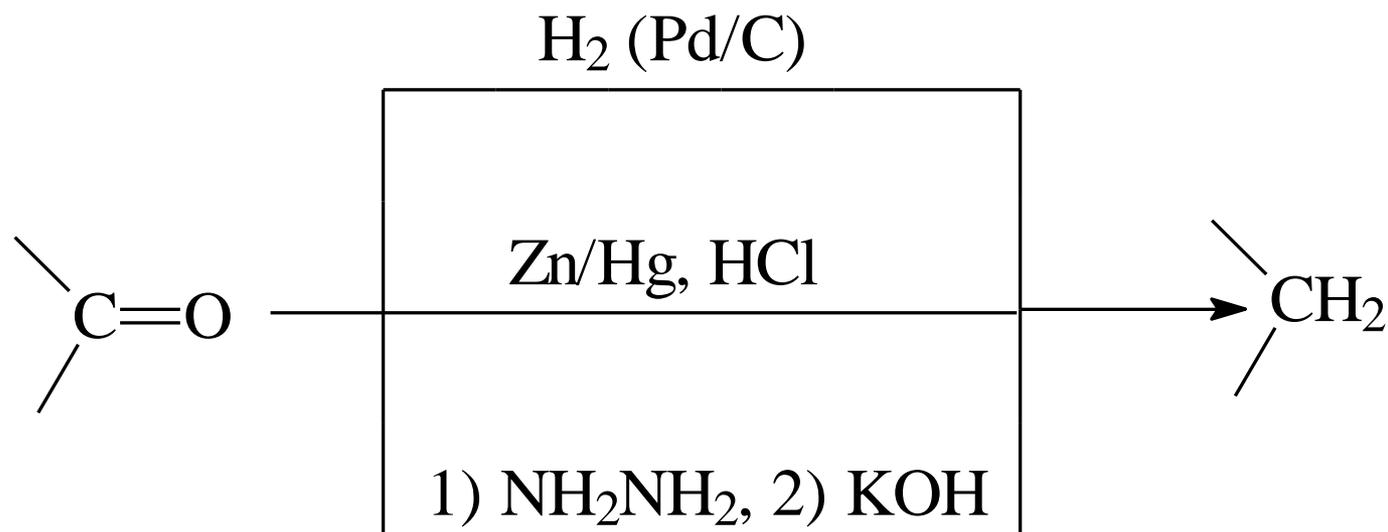
а) Гидрирование алкенов, алкинов, диенов



б) Восстановление производных углеводородов



Получение алканов из альдегидов и кетонов



2. Способы получения с увеличением содержания углерода в продукте реакции в сравнении с исходным субстратом

2.1. Реакция галогеналканов с металлическим натрием

(синтез Вюрца, 1855 г.)

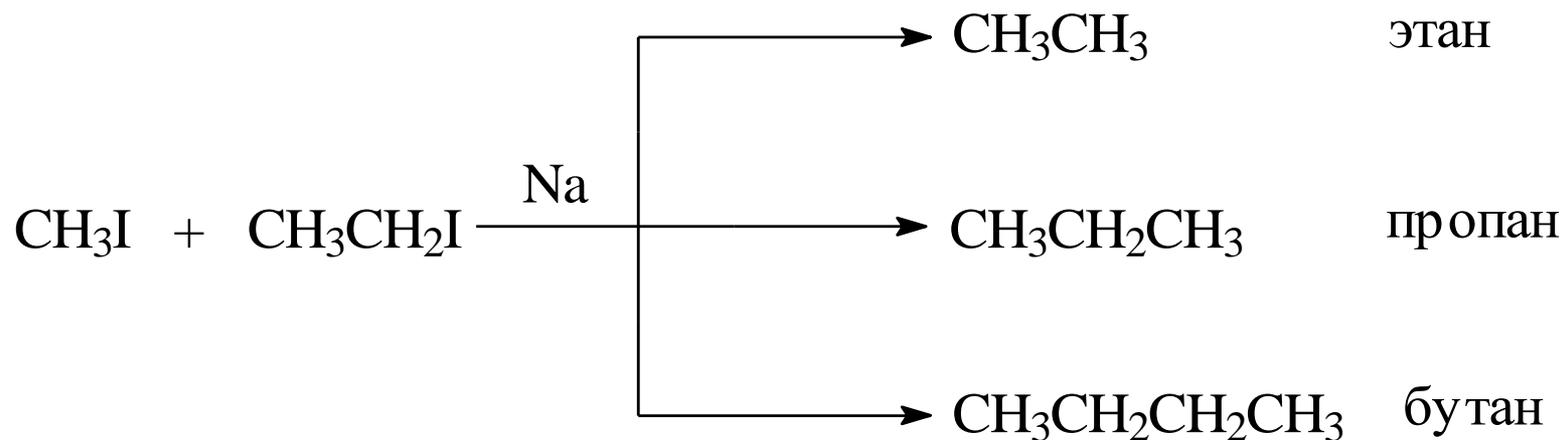
симметричный синтез:



галогеналкан,
X= Cl, Br, I

алкан

Несимметричный синтез – если использовать смесь двух разных галогенопроизводных алканов – состав продуктов реакции усложняется и получается **смесь трех алканов**

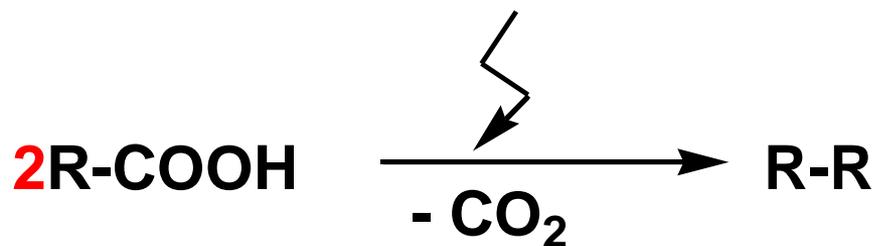


МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВКЛЮЧАЕТ ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ И Na-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

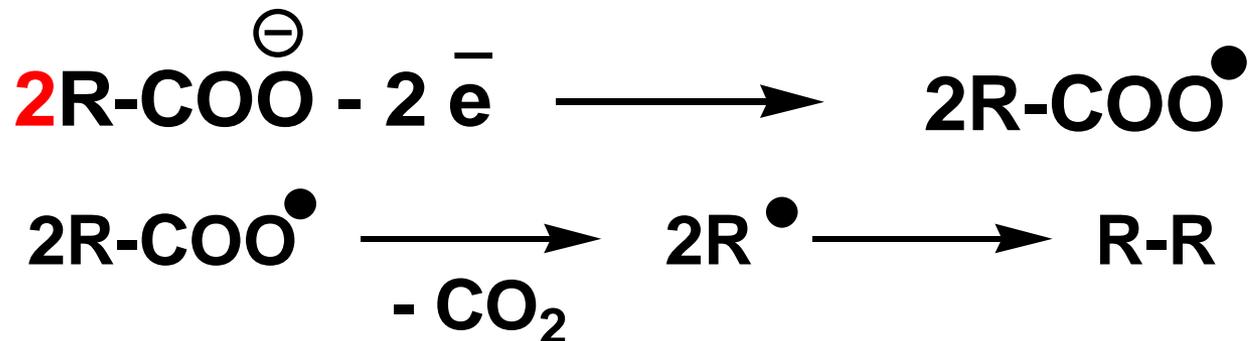
Если необходимо синтезировать углеводород несимметричного строения удобнее использовать взаимодействие реактива Гриньяра с галогенуглеводородом



2.2. Электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе, 1849 г.)

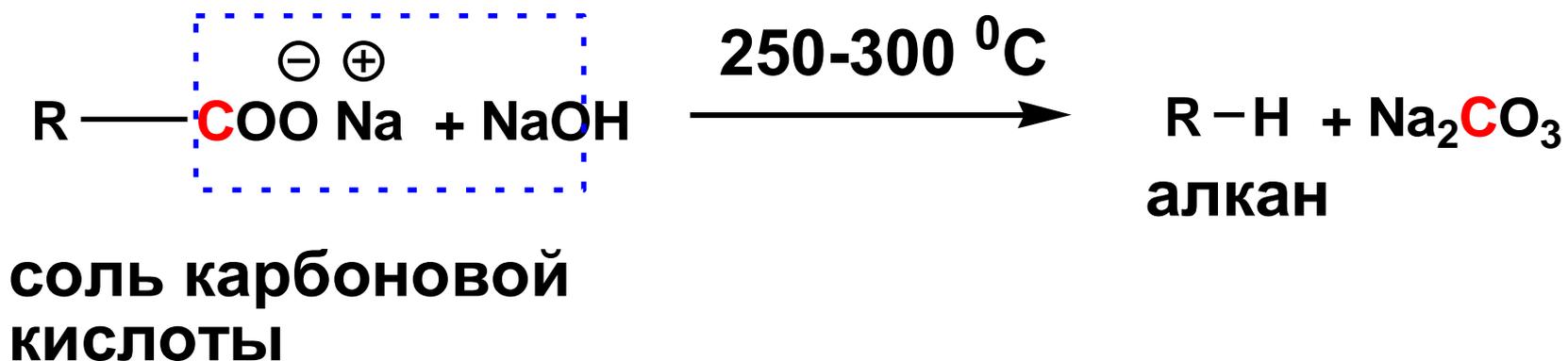


МЕХАНИЗМ:



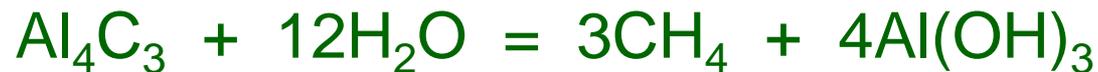
- 3. Реакция, позволяющая сократить содержание углерода в продукте реакции на один атом

3.1. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочью



Гидролиз карбидов металлов

1) Карбиды, при гидролизе, которых образуется метан.
(Карбиды алюминия и бериллия Al_4C_3 , Be_2C)



2) Карбиды при гидролизе, которых образуется ацетилен. (Na_2C_2 , K_2C_2 , CaC_2 , BaC_2 , Cu_2C_2 , Ag_2C_2)

3) Карбиды при гидролизе, которых образуется смесь углеводородов (карбиды переходных металлов)

Переработка отходов биологического происхождения

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

C_1-C_4 – газы,

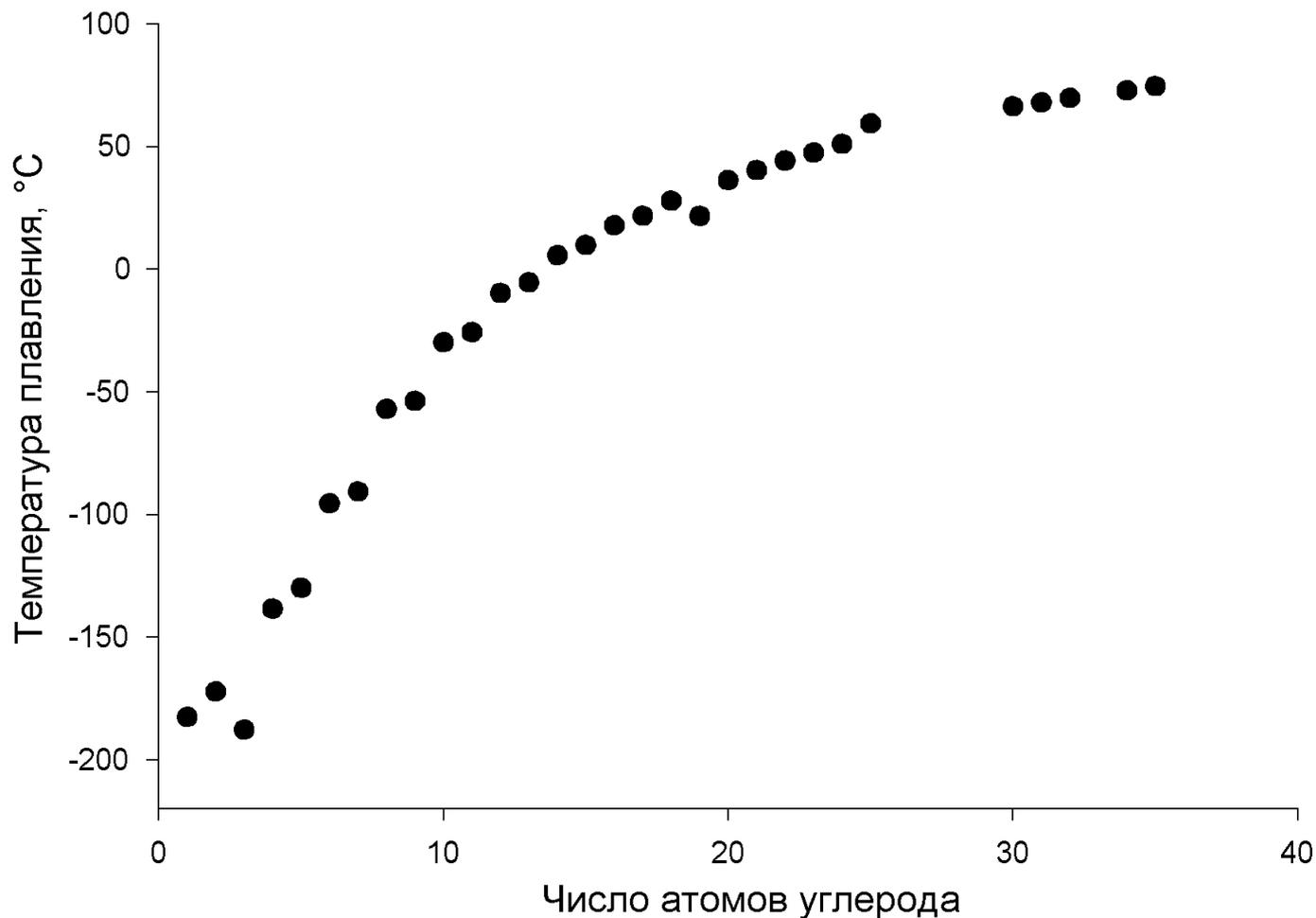
C_5-C_{16} – жидкости,

высшие – твердые

Алканы. Физические свойства

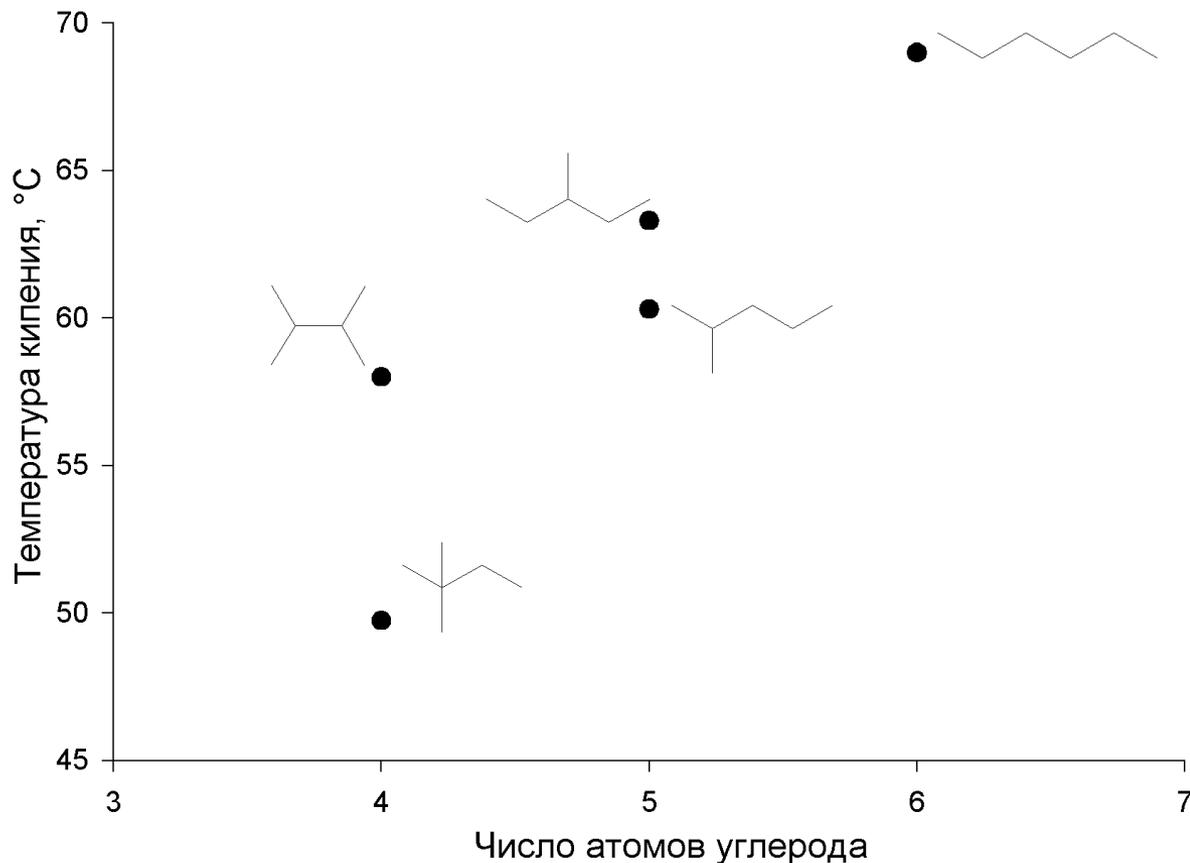
Отдельные представители		Физические свойства	
Название	Структурная формула	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C
Метан	CH ₄	-183	-161,5
Этан	CH ₃ CH ₃	-172	-89
Пропан	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-188	-42
Бутан	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	-138	-0,5
Пентан	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	-130	36
2-Метилбутан (изопентан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	-160	28
2,2-Диметилпропан, (неопентан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-20	9,5
Гексан	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	-95	69
Гептан	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	-91	98
Октан	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	-57	126
Нонан	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	-54	151
Декан	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	-30	174
Пентадекан	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	10	270,5
Эйкозан	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	37	343

Алканы. Физические свойства



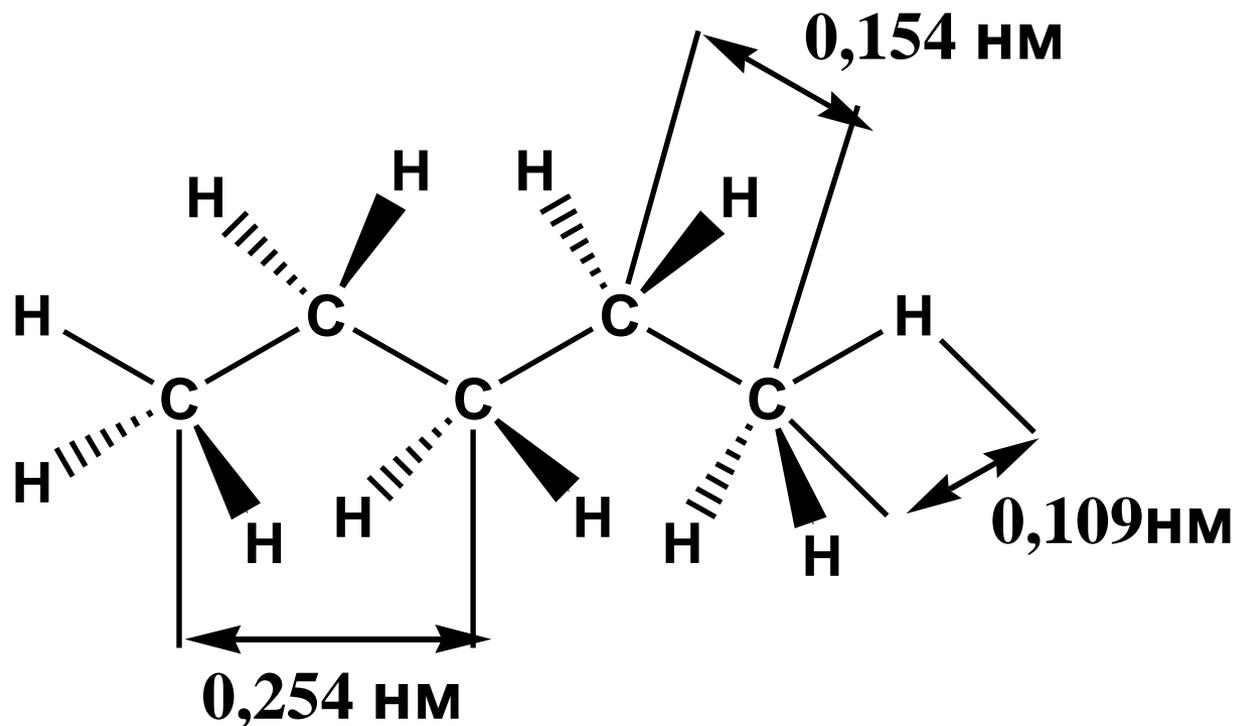
Зависимость температуры плавления от числа атомов углерода в молекуле алкана

Алканы. Физические свойства



Изменение температуры кипения в изомерах гексана
Разветвления углеродной цепи существенно снижают $T_{\text{кип.}}$ алкана.

Наиболее вероятной (т.е. имеющей наименьшую энергию) для алканов является конформация с зигзагообразным расположением атомов углерода.



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Алканы обладают неполярными, трудно ионизируемыми и малополяризуемыми электронными оболочками.

Следствием этого является их устойчивость к действию ионных реагентов.

Алканы не склонны к гетеролизу связей.

Энергия гомолитического разрыва связей в алканах существенно ниже:

ГЕТЕРОЛИЗ:



ГОМОЛИЗ:



Поэтому алканы склонны к радикальным реакциям.

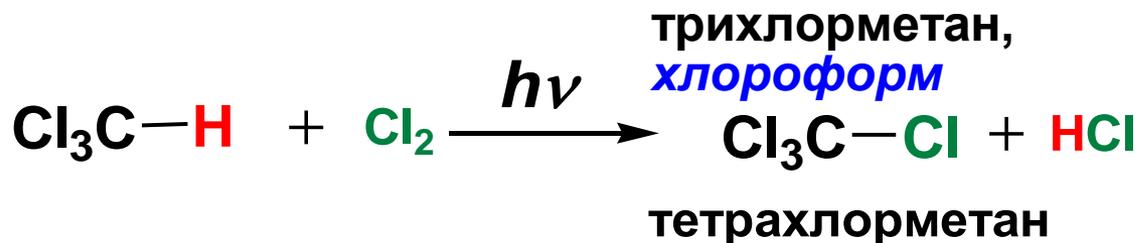
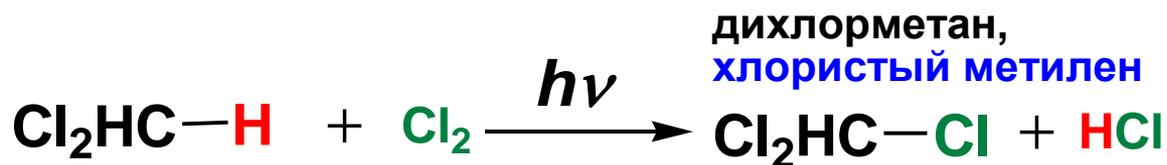
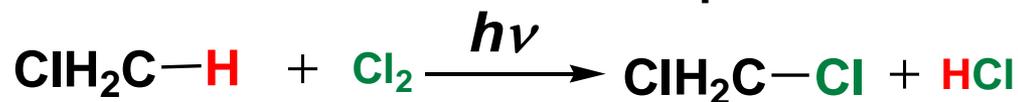
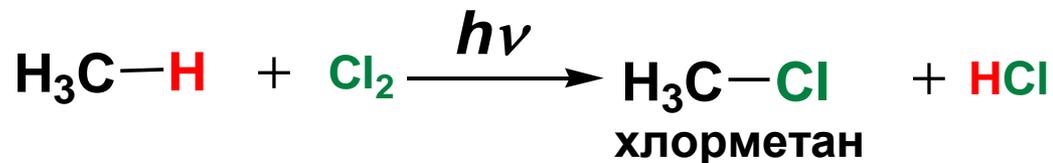
Эти реакции инициируются нагреванием до 250-450 °С или УФ-облучением.

Для алканов характерны:

1. Реакции радикального замещения (S_R), протекающие с разрывом связи C-H и замещением атома водорода
(галогенирование, нитрование по Коновалову, сульфохлорирование и сульфоокисление).
2. Реакции деструкции и крекинга, протекающие с разрывом связей C-C и последующим превращением образующихся радикалов
(термический и каталитический крекинги, пиролиз, окисление).

1.1. Реакции галогенирования (хлорирования, бромирования).

1.1.1. Хлорирование метана



- условия хлорирования:
- термическое в газовой фазе - 250-450 °С;
- фотохимическое – комнатная темп., $h\nu = 340$ нм

Алканы. Химические свойства

Галогенирование (Механизм реакции)

1. Галогенирование начинается только под действием инициатора радикальных реакций (УФ-свет, радикальные реагенты, нагревание).

2. Реакционная способность в ряду галогенов уменьшается в ряду:

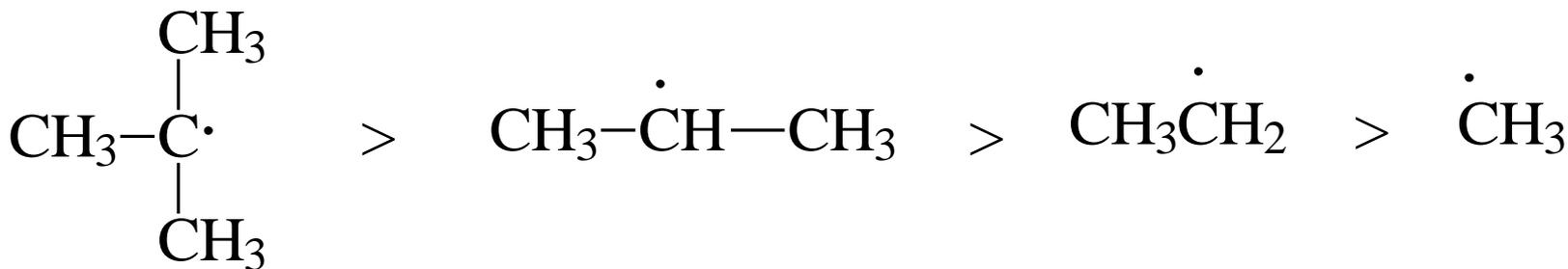


3. Галогенирование под действием фтора и хлора может выйти из под контроля и приобрести взрывной характер.

Алканы. Химические свойства

Галогенирование (Механизм реакции)

4. Реакционная способность водорода у третичного атома углерода выше, чем у вторичного, а вторичного выше, чем у первичного.



376 кДж/моль

390 кДж/моль

415 кДж/моль

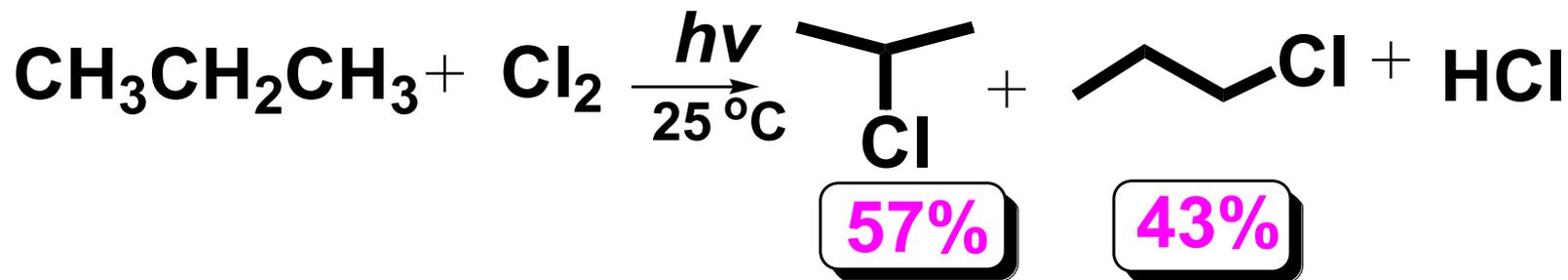
1.1.2. Устойчивость свободных радикалов и региоселективность хлорирования

Устойчивость алкильных свободных радикалов увеличивается в ряду:



Это происходит за счет делокализации неспаренного электрона с участием метильных групп, связанных с радикальным центром.

Различная устойчивость промежуточно образующихся алкильных радикалов определяет относительную активность третичных, вторичных и первичных С-Н связей в алканах. Например, величины относительной активности вторичной и первичной С-Н связей пропана равны 4 : 1



$$\frac{\text{отн.активность} - \text{втор.С} - \text{Н}}{\text{отн.активность} - \text{перв.С} - \text{Н}} = \frac{2 - \text{хлорпропан} / 2}{1 - \text{хлорпропан} / 6} = \frac{57 / 2}{43 / 6} = \frac{4}{1}$$

Относительная активность подсчитана с учетом статистического фактора.

Реакция хлорирования пропана в этих условиях является **РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЙ**.

Региоселективная реакция – это реакция,

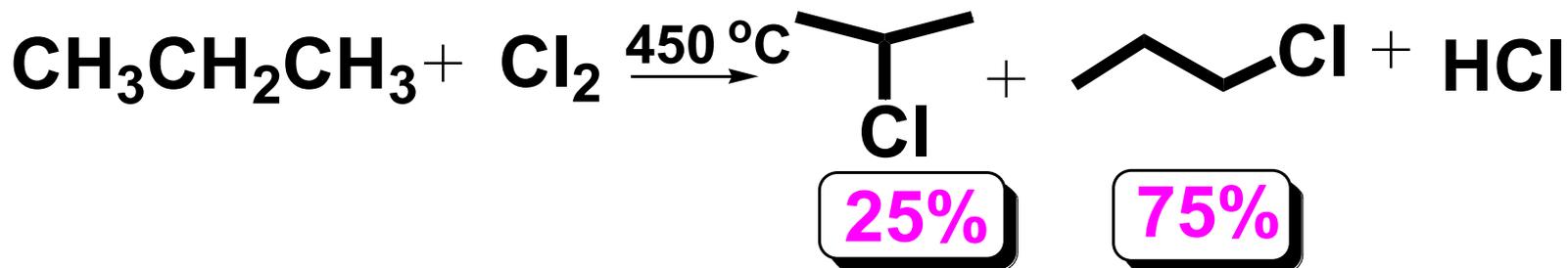
в ходе которой химическим изменениям

подвергается преимущественно одно

из двух или нескольких положений

субстрата

Относительная активность С-Н связей в алканах (и в реакции хлорирования) зависит и от температуры. Так, при хлорировании пропана при 450°C образуются



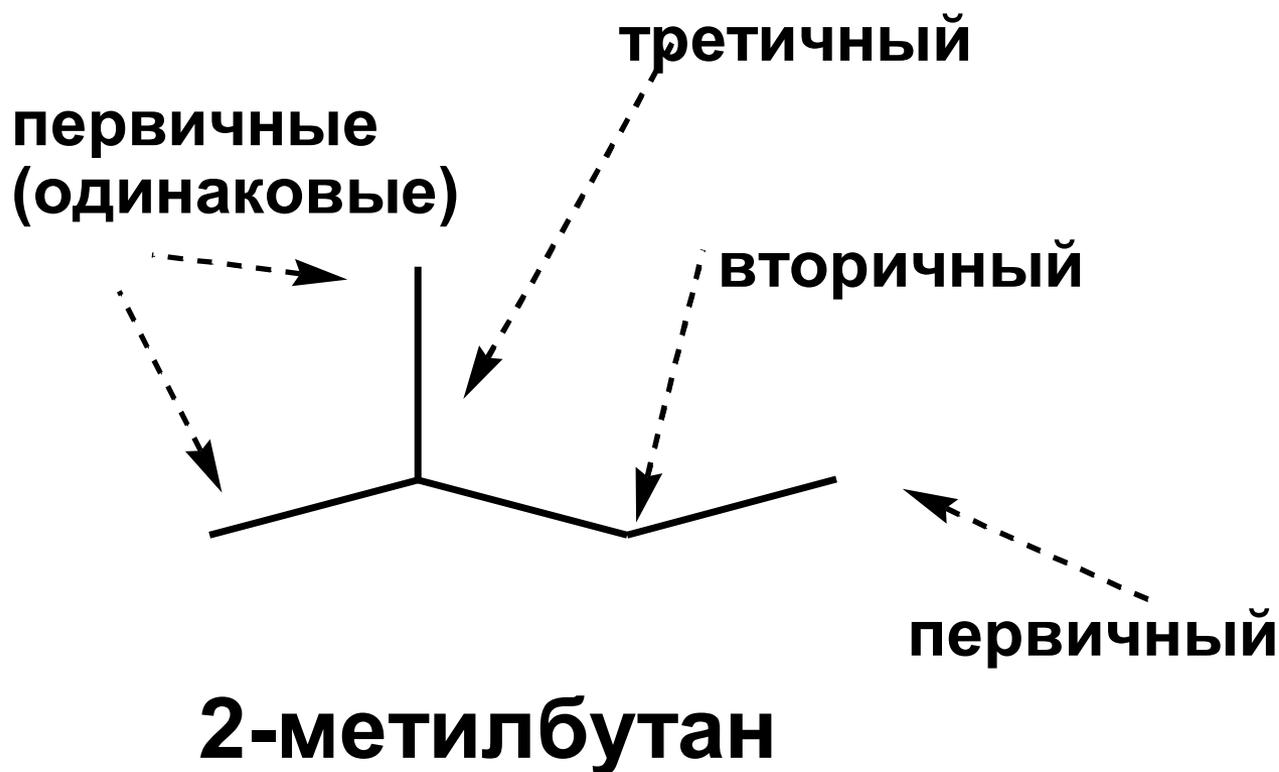
$$\frac{\text{отн.активность} - \text{втор.С} - \text{Н}}{\text{отн.активность} - \text{перв.С} - \text{Н}} = \frac{25 / 2}{75 / 6} = \frac{1}{1}$$

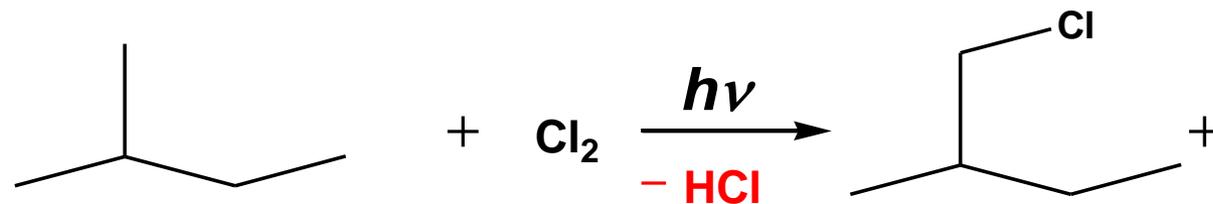
Реакционная способность перв. С-Н и втор. С-Н одинакова.

Таким образом, с повышением температуры региоселективность резко уменьшается.

При низкой же температуре состав продуктов хлорирования подчиняется кинетическому контролю: с большей скоростью реагируют те С-Н связи, при разрыве которых образуются более устойчивые свободные радикалы.

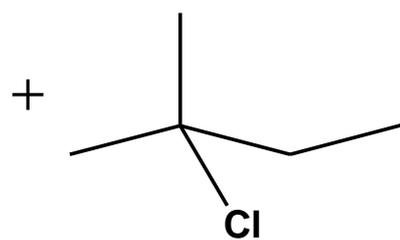
реакция хлорирования алканов при нагревании **НЕРЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ**, т.е. замещение водорода происходит практически с **одинаковой скоростью** у разных (первич., вторич. или третич.) атомов углерода, что приводит к получению **смеси хлорпроизводных алкана**.



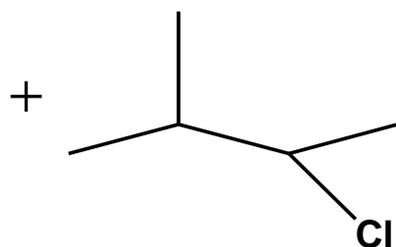


2-метилбутан

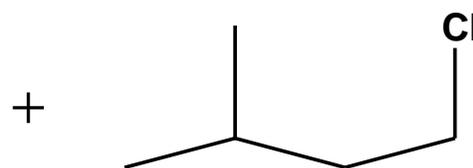
2-метил-1-хлорбутан



2-метил-2-хлорбутан



2-метил-3-хлорбутан



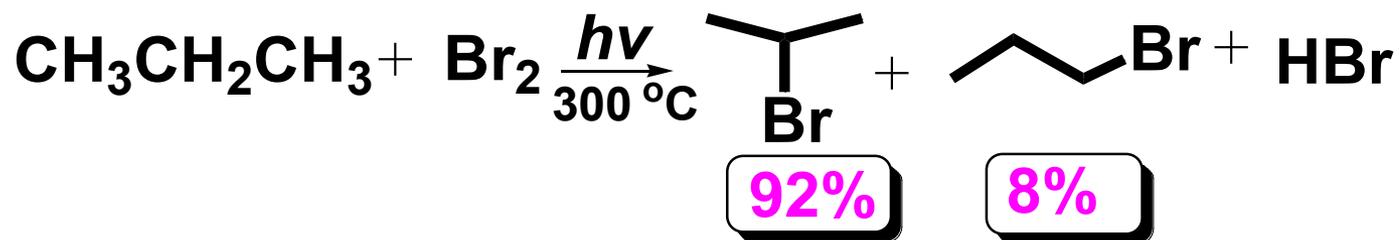
3-метил-1-хлорбутан

1.1.3. Реакции алканов с другими галогенами.

Алканы реагируют с другими галогенами тоже по радикальному механизму. Состав продуктов зависит не только от устойчивости свободных радикалов, но и активности галогена, т.е. реагента.

При бромировании радикалы брома образуются легче, чем хлора, но они менее активны. Меньшая активность брома ведет к **значительному росту региоселективности**.

При бромировании пропана величины относительной активности втор. С-Н и перв. С-Н равны 34,5:1.



При 100-150°C разрыв в относительных скоростях бромирования еще больше:

Связь С-Н	$\text{R}_3\text{C-H}$	R_2CH_2	RCH_3
Отн. активность	1640	82	1

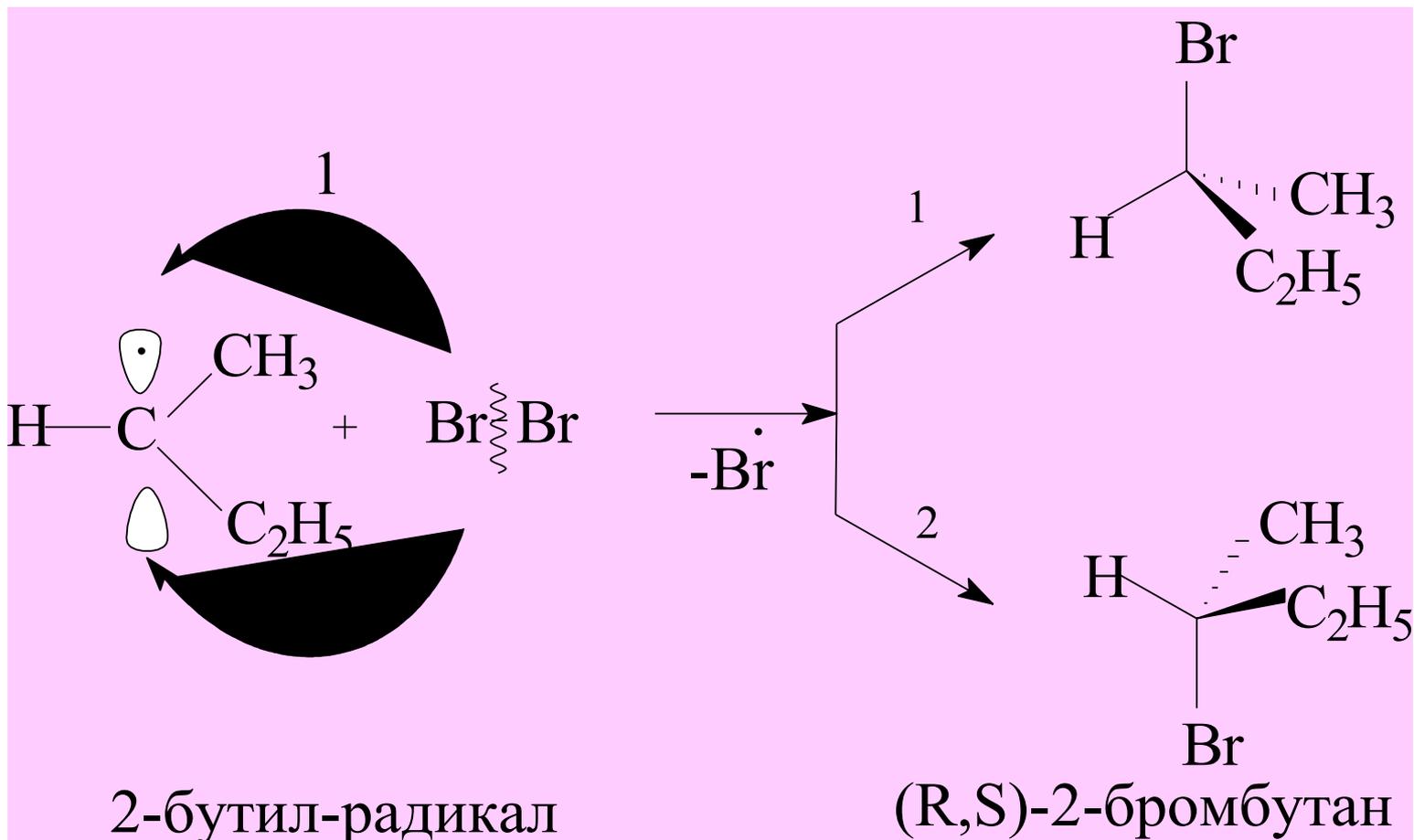
Реакция иодирования алканов не идет из-за низкой активности йода

Фторирование является экзотермическим процессом и большая часть соединений реагирует с фтором со взрывом. Молекулярный фтор трудно диссоциирует на радикалы, но радикалы фтора характеризуются высокой реакционной способностью.

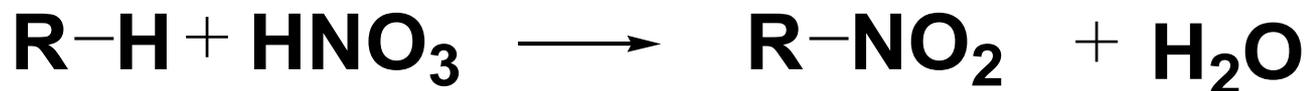
1.1.4. *Стереохимия галогенирования*

В результате бромирования бутана образуется рацемическая форма (смесь) – эквимольная смесь (R) и (S)-2-бромбутанов

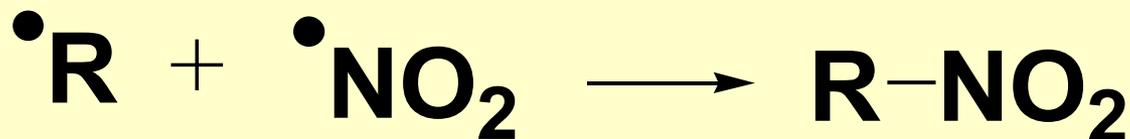
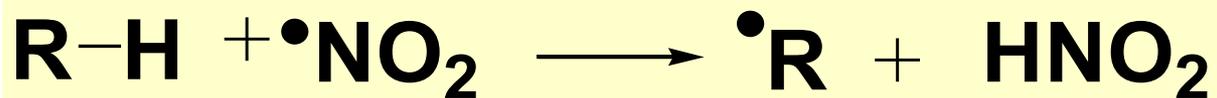
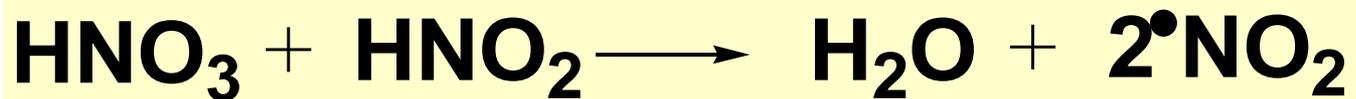
Сtereoхимический результат бромирования бутана:
любой ахиральный реагент, имеющий одинаковую
возможность атаковать субстрат с двух сторон, дает
рацемическую смесь.



1.1.5. Нитрование алканов по Коновалову.

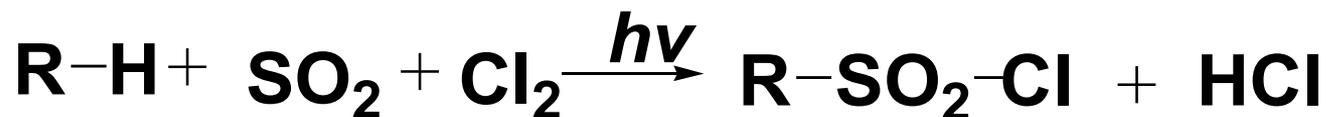


Реакция идет по радикальному механизму:

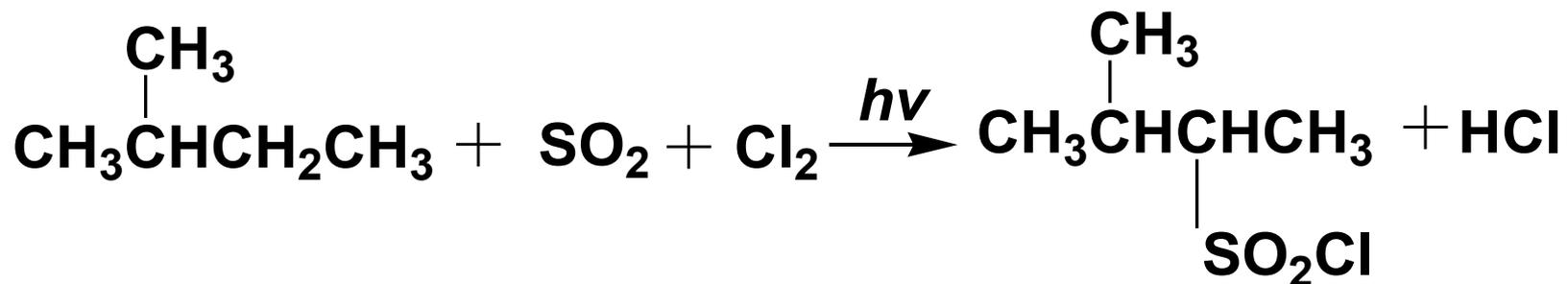


В отличие от галогенирования, нитрование сопровождается деструкцией (разрыв С-С связей).

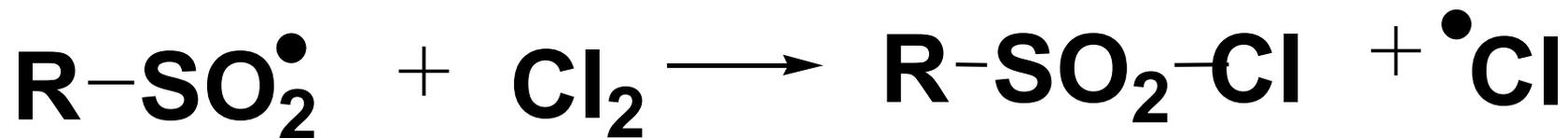
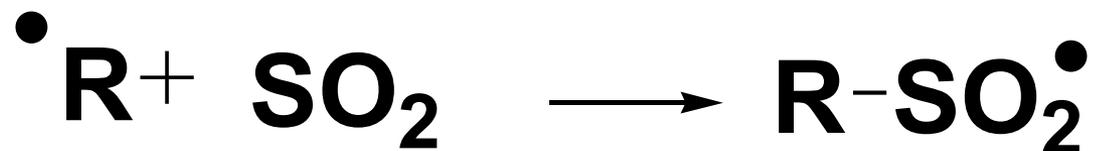
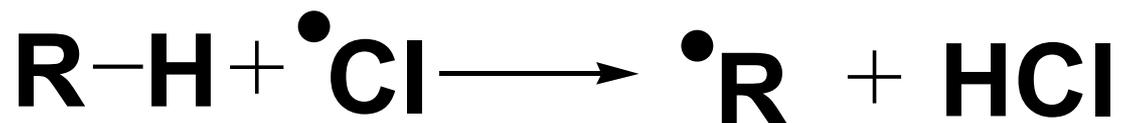
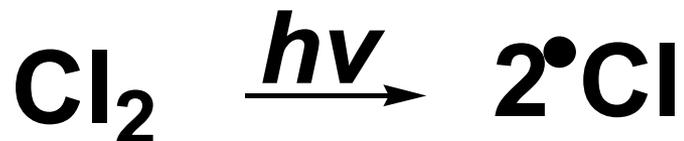
1.1.6. Сульфохлорирование алканов.



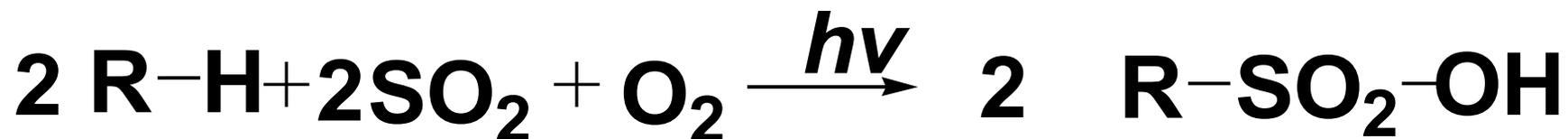
Особенность реакции – при наличии перв.-, втор.- и трет.- атомов углерода замещению не подвергаются H при третичном C из-за пространственной затрудненности.



Механизм реакции- радикальный цепной:



1.1.7. Сульфоокисление алканов.

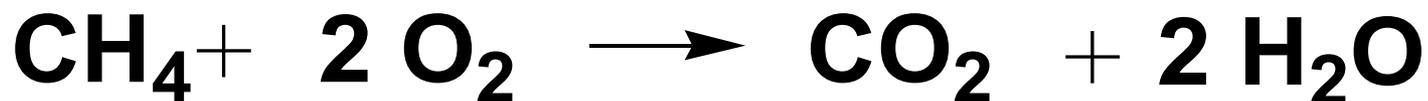


Реакция также протекает по радикальному механизму.

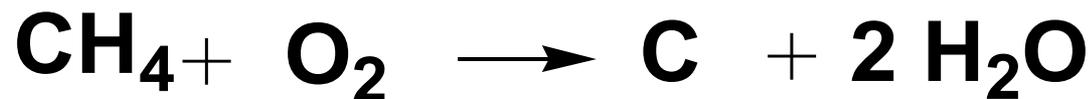
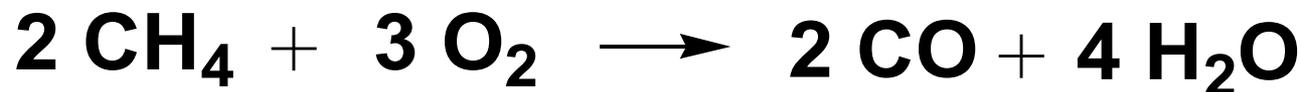
Эта реакция используется для производства алкансульфокислот – моющих средств.

2.1. Окисление алканов

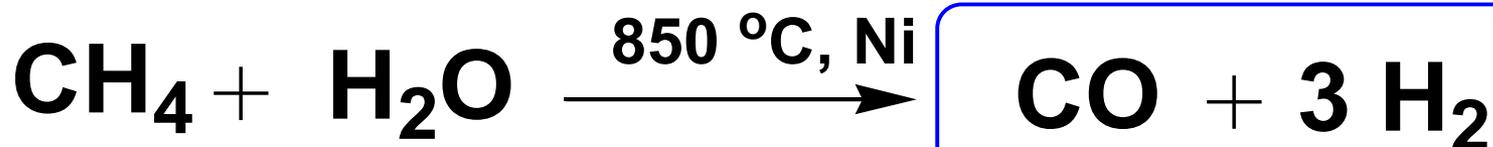
Окисление алканов также имеет радикальный механизм и может быть полным:



или частичным:



Окисление метана водой – получение синтез газа



В присутствии солей Mn (VI) и Co(III) окисление алканов с образованием карбоновых кислот проводят в промышленном масштабе:



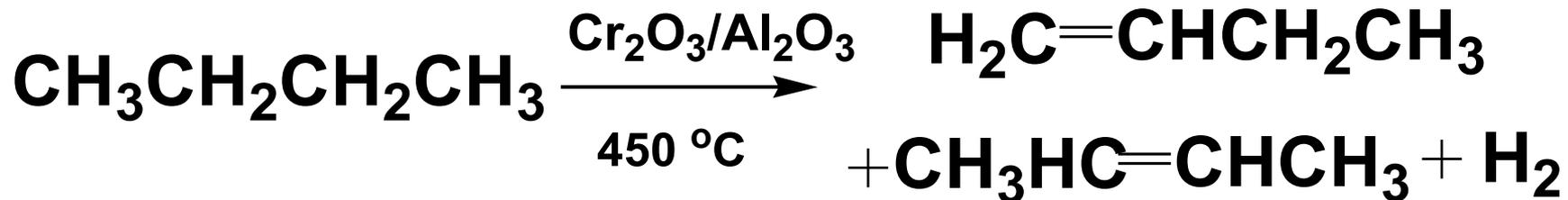
Окисление

Сильные окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.)



2.2 Термолиз алканов

Термолиз алканов также имеет радикальную природу, но протекает с образованием различных продуктов в зависимости от условий.

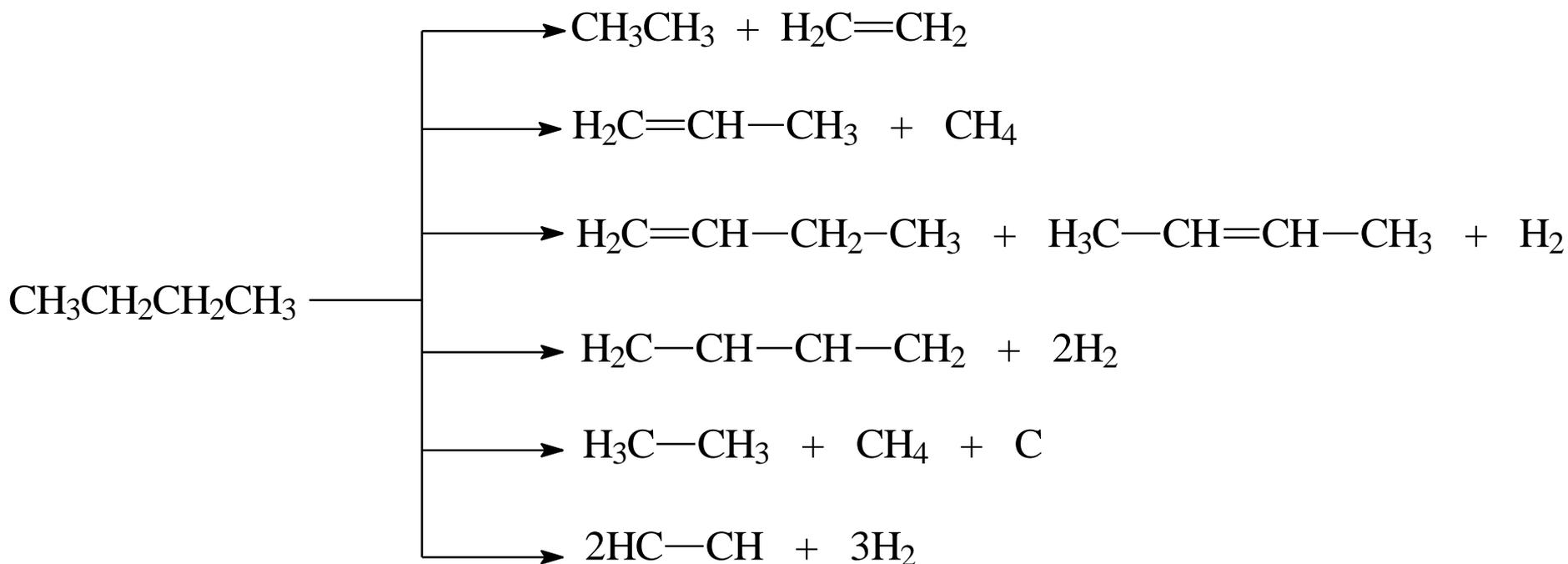


Термическое разложение (Крекинг)

Температура – 470—650°С;

Давление – 7 МПа

В.Г. Шухов (1891)



Каталитический крекинг

Катализаторы – AlCl_3 , Cr_2O_3 , алюмосиликаты;

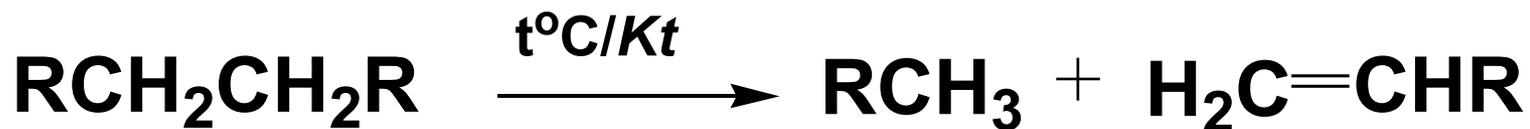
Температура – 470—500°C;

Давление 0,01—0,1 МПа

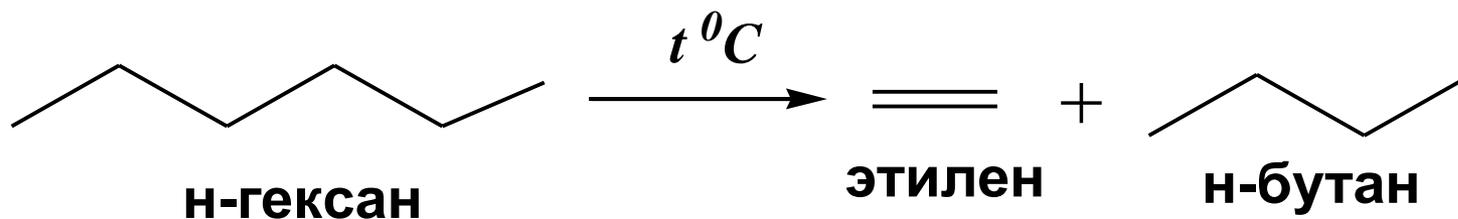
Пиролиз и риформинг

К термическим реакциям относят также крекинг и риформинг, применяемые в промышленности для повышения выхода и качества бензиновых топлив.

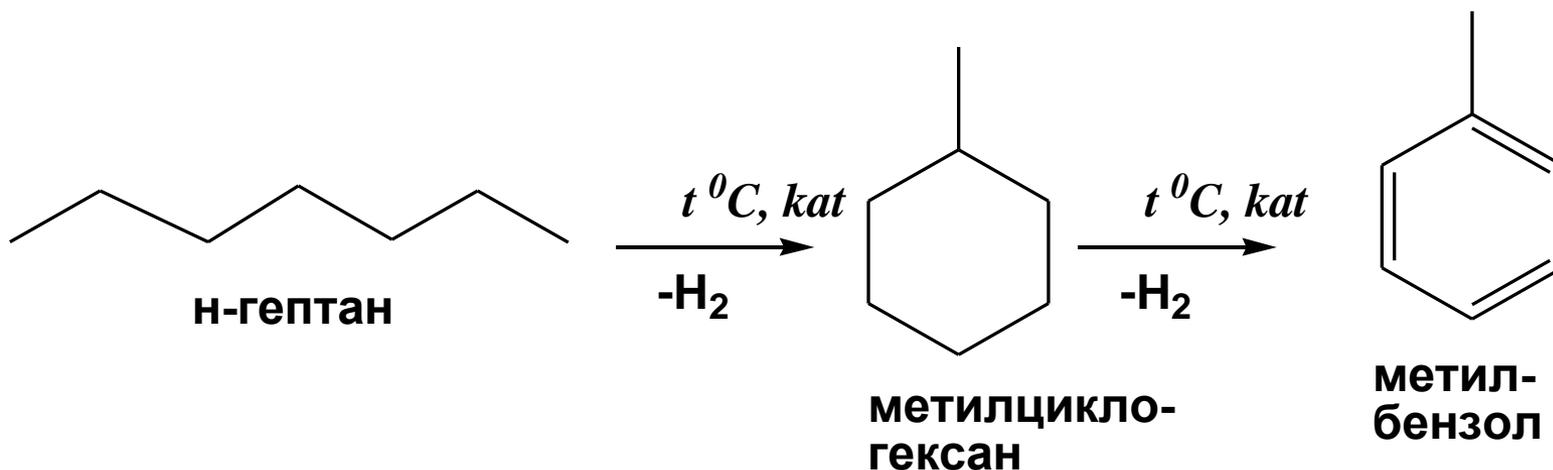
Крекингу подвергают высококипящие нефтяные остатки. Применение высоких температур (700-900 °С) позволяет осуществить превращение более высокомолекулярных алканов в низкомолекулярные алканы и алкены.



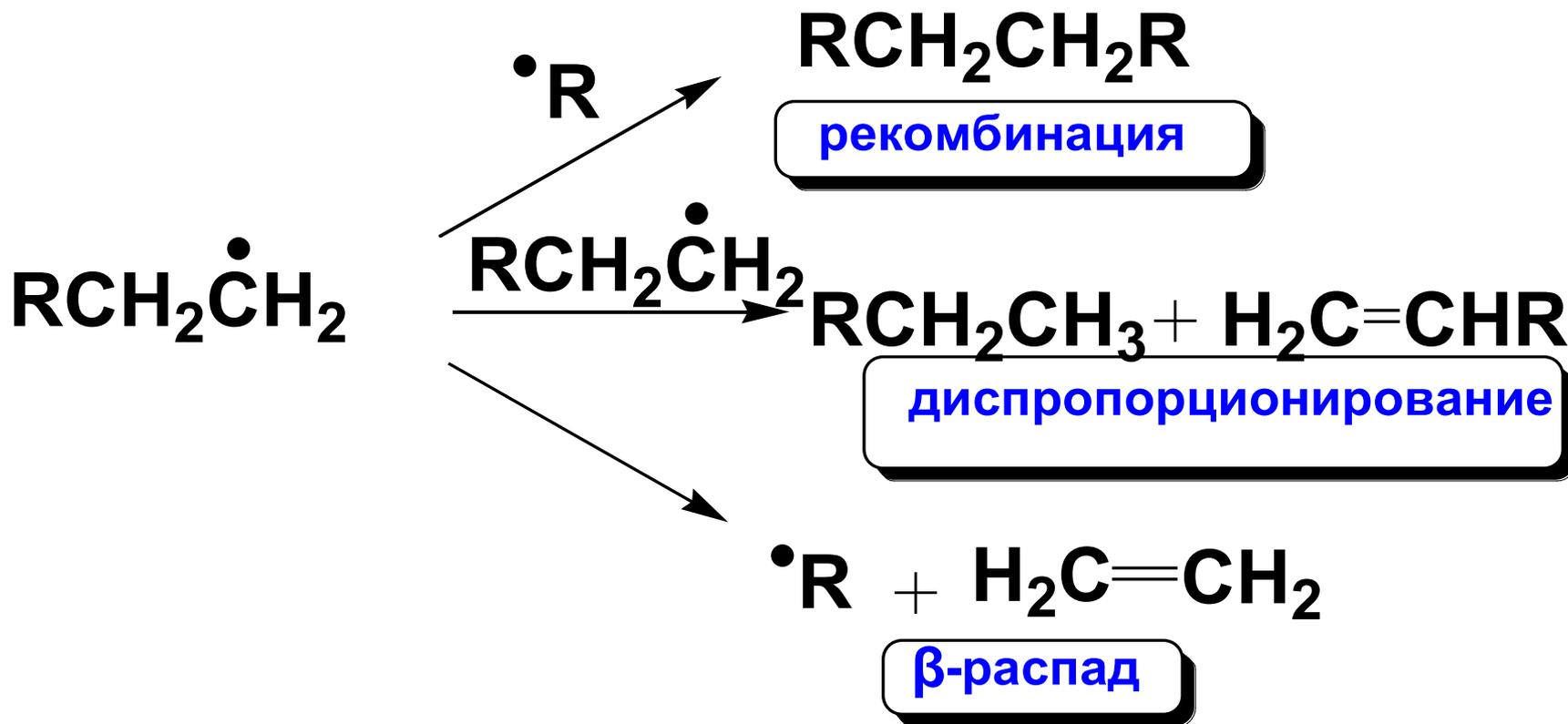
Крекинг высших алканов протекает, как правило, с выделением этилена и алканов с более низкой молекулярной массой



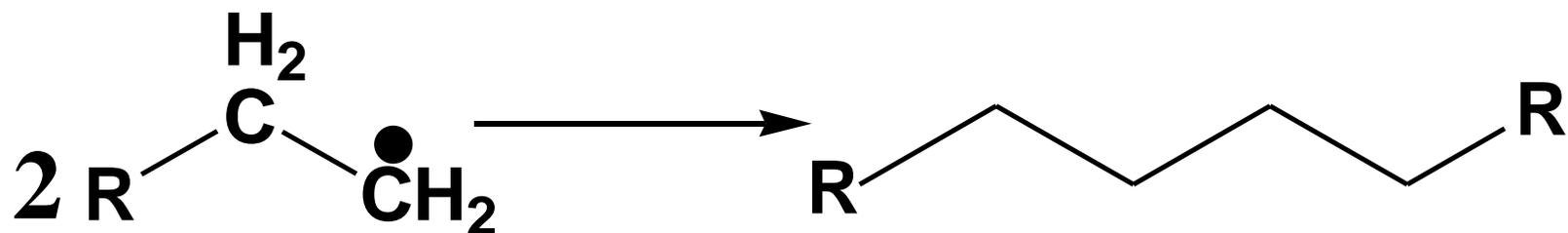
Алканы нормального строения C₆ – C₉ могут в процессе термических превращений подвергаться ароматизации (дегидроциклизации, образованию ароматических углеводородов) в присутствии специальных катализаторов



Трансформация углеводородных радикалов, образующихся в результате крекинга :



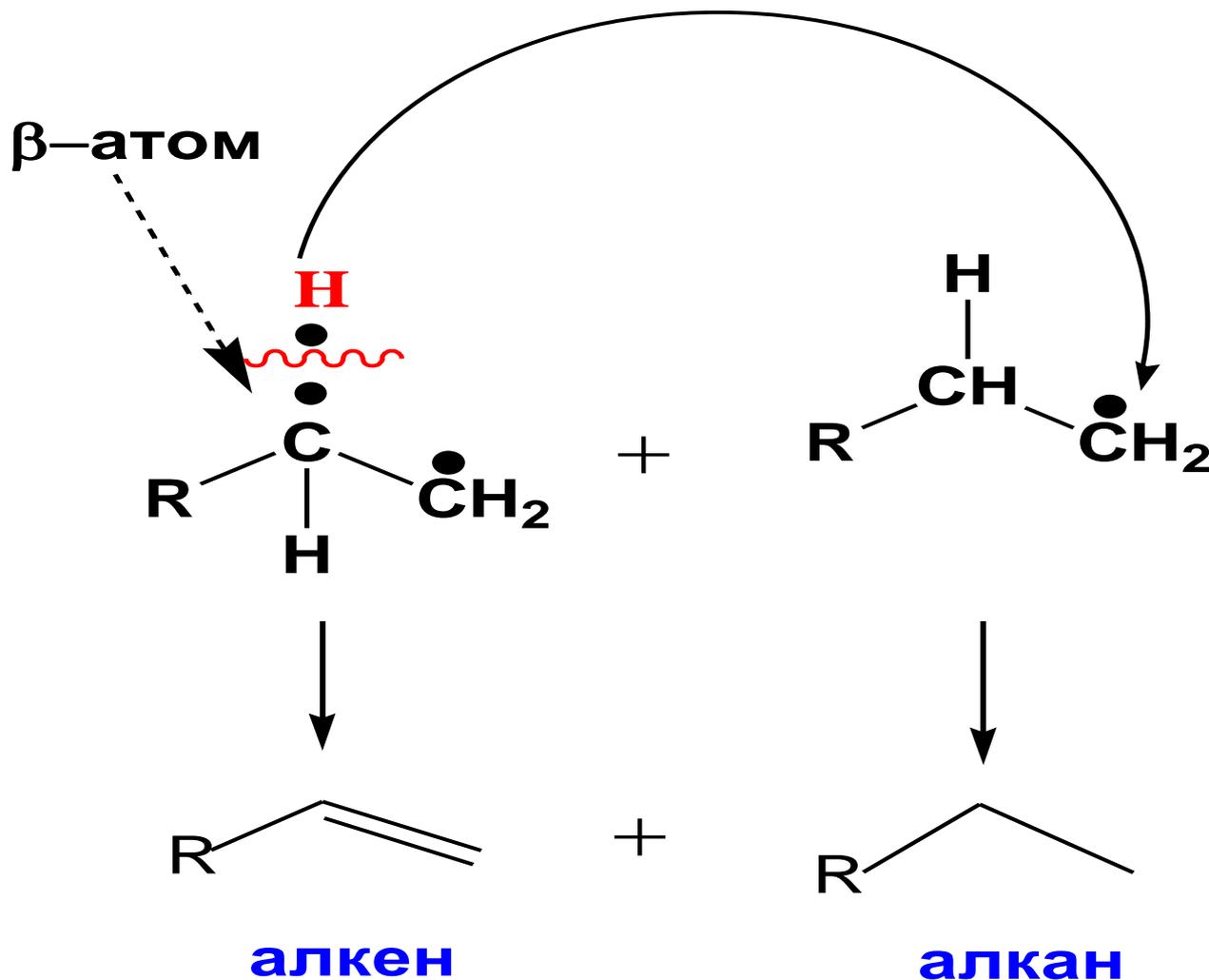
1. Рекомбинация – взаимодействие двух радикалов с образованием новой С-С связи

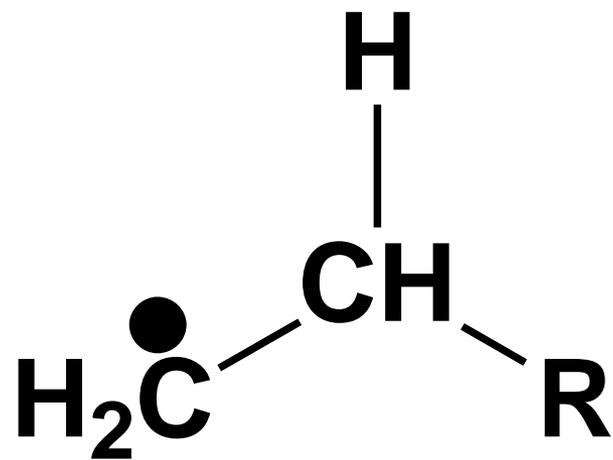
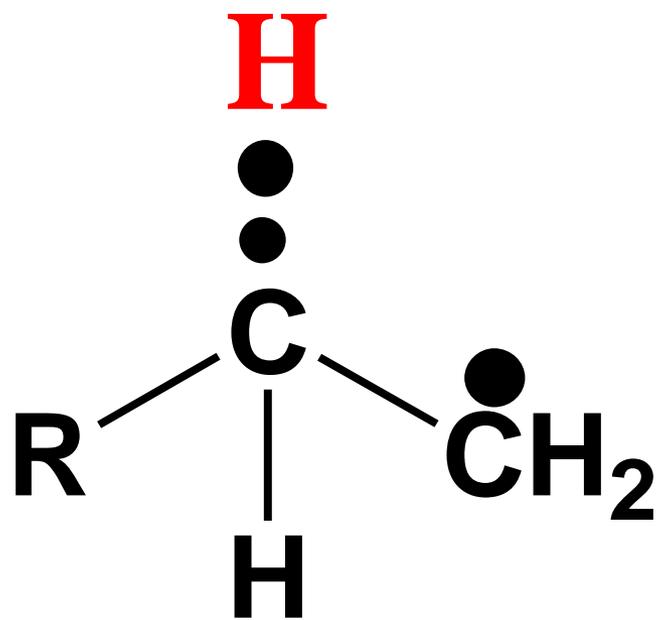


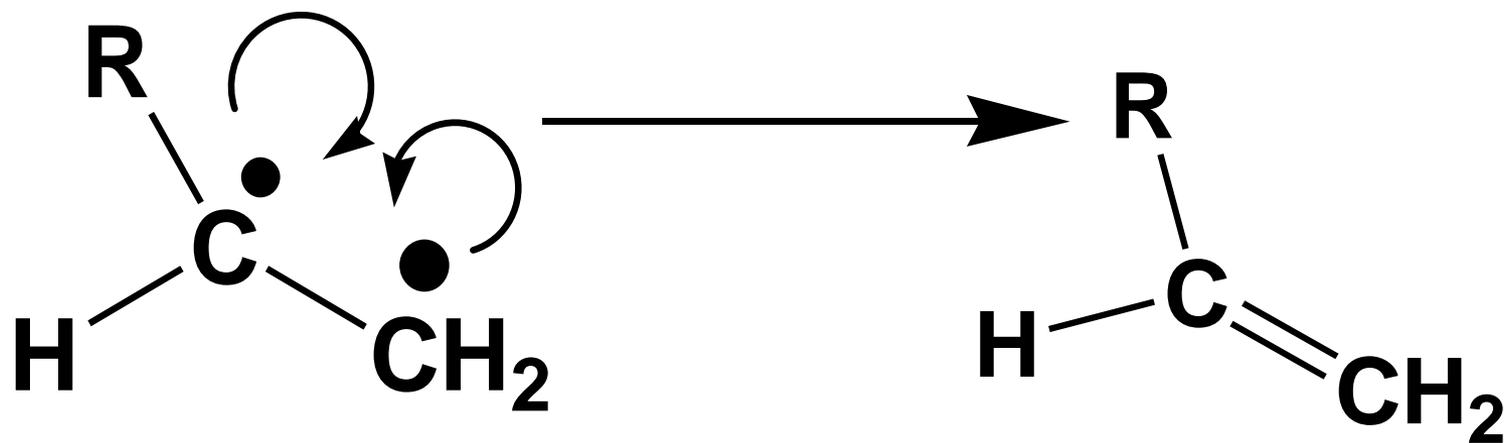
Вероятность такой реакции мала

При каталитическом крекинге возможно образование карбокатионов, что способствует изомеризации алканов. Поэтому в состав продуктов каталитического крекинга входит больше разветвленных углеводородов.

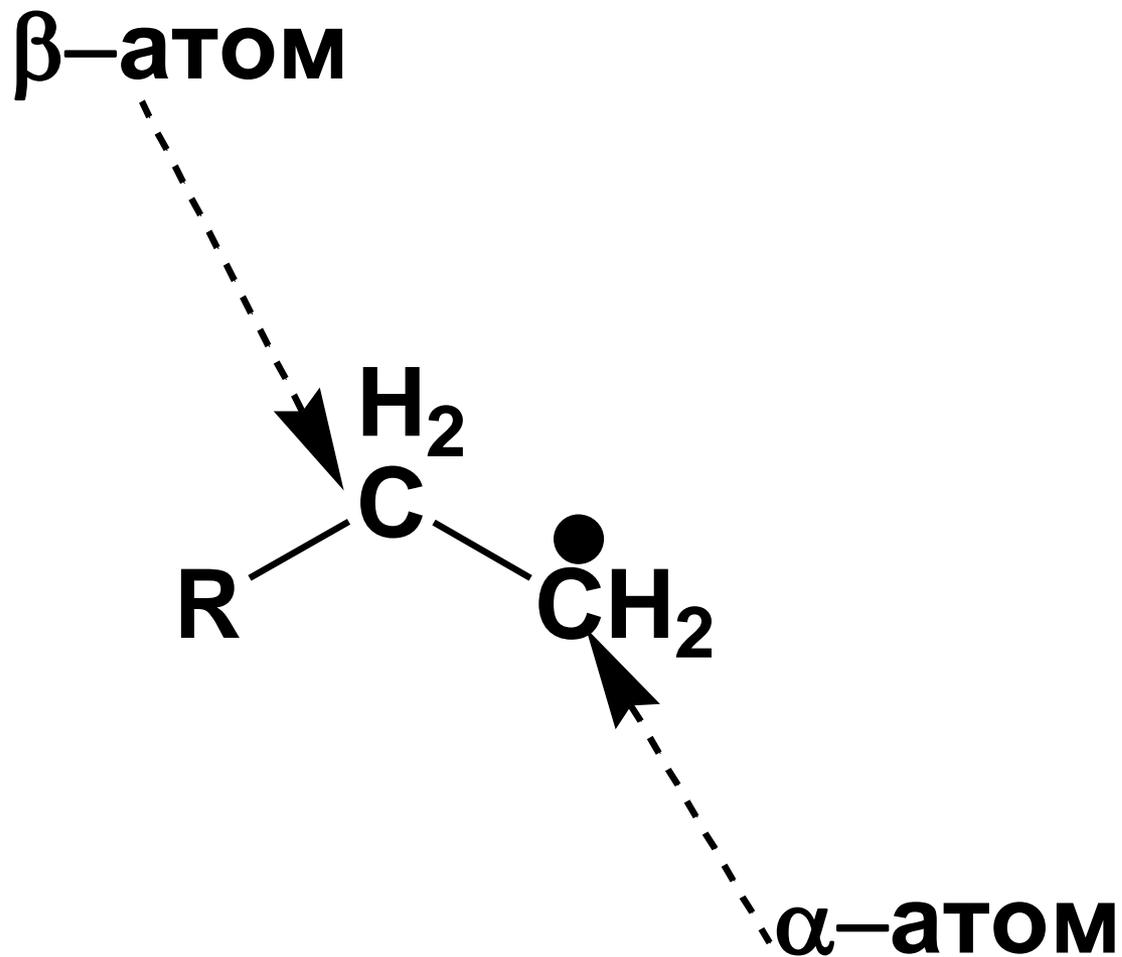
2. Диспропорционирование радикалов – процесс с участием 2-х радикалов



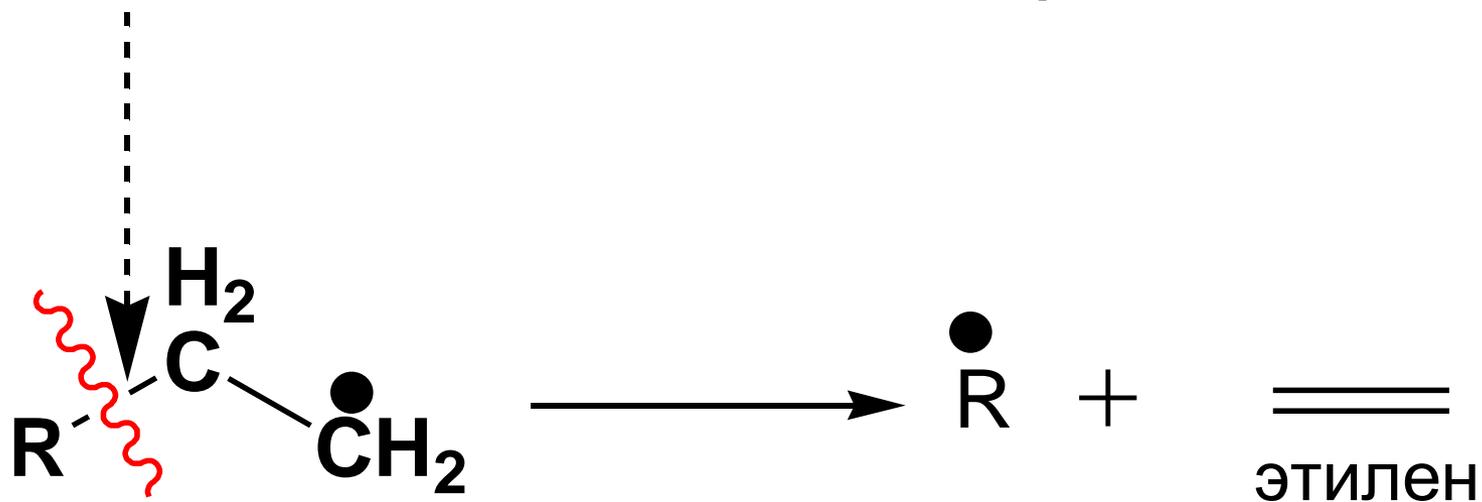




3) β -распад – гомолиз С-С связи
после β -атома



гомолиз С-С связи после β -атома



Более разветвленные алканы получают при каталитическом крекинге (400-450⁰С, цеолиты).

При риформинге, который проводят с использованием дегидрирующих катализаторов, средние линейные алканы превращают в циклоалканы и ароматические углеводороды.

Эти процессы лежат в основе переработки нефти для промышленности основного органического синтеза.

Топливо для двигателей

Топливо для двигателей внутреннего сгорания производят *ректификацией нефти*. При этом получают следующие основные фракции:

Т.кип, °С	Фракция	Состав
<25	Газ	C_1-C_4
25-95	Легкий бензин	C_5-C_{11}
95-150	Нафта	C_{12}
150-230	Керосин	$C_{12}-C_{15}$
230-340	Газойль	$C_{15}-C_{25}$
-	Нелетучий остаток	$>C_{25}$

В качестве топлива используют средние фракции. Нелетучий остаток перерабатывают в смазочные масла, асфальт.

