

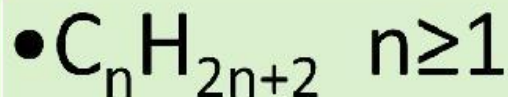
АЛКАНЫ.

Алканы

Класс

- Предельные углеводороды

Общая формула



Особенности строения

- Все связи С - С одинарные

Работу выполнил
Студент группы
1Т-48

Терехин Вадим

Представление об алканах.

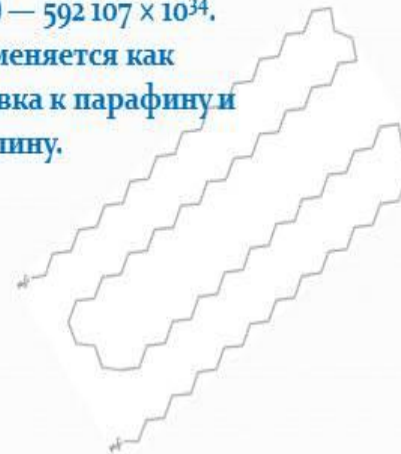
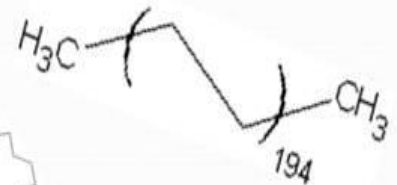
Алканы (также **насыщенные алифатические углеводороды, парафины**) — ациклические углеводороды линейного или разветвлённого строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд с общей формулой $C_n H_{2n+2}$.

Алканы являются насыщенными 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 C идентичны по форме и энергии, 4 связи направлены в вершины тетраэдра под углами $109^\circ 28'$. Связи C—C представляют собой σ -связи, отличающиеся низкой полярностью и поляризуемостью. Длина связи C—C составляет 0,154 нм, длина связи C—H — 0,1087 нм.

Простейшим представителем класса является метан (CH_4). Углеводород с самой длинной цепью — **нонаконтатриктан** $C_{390} H_{782}$ синтезировали в 1985 году английские химики И. Бидд и М. К. Уайтинг.

Интересный факт:

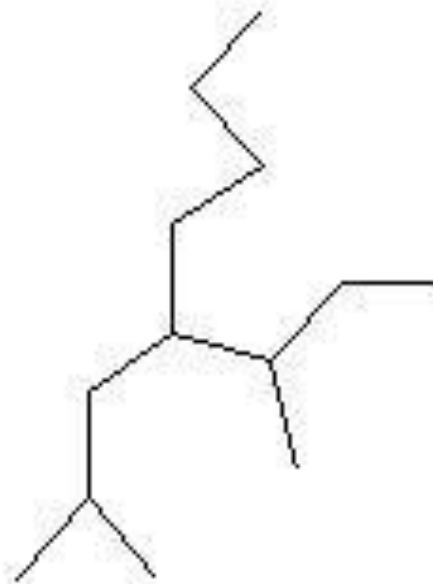
Число возможных структурных изомеров гектана (C_{100}) — $592\,107 \times 10^{34}$.
Применяется как добавка к парафину и вазелину.



Нонаконтатриктан — углеводород, алкан, содержащий в себе 390 атомов углерода
 $C_{390} H_{782}$

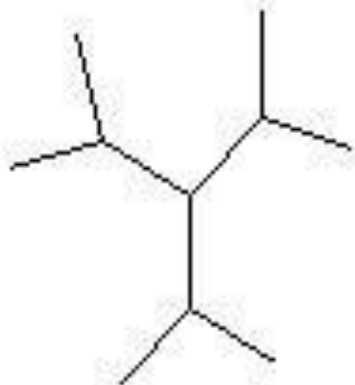
Номенклатура. Рациональная.

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



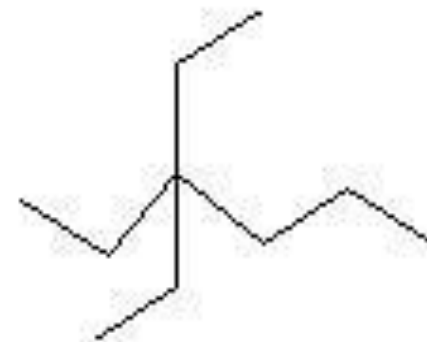
а

а: н-бутил-втор-бутилизобутилметан



б

б: триизопропилметан

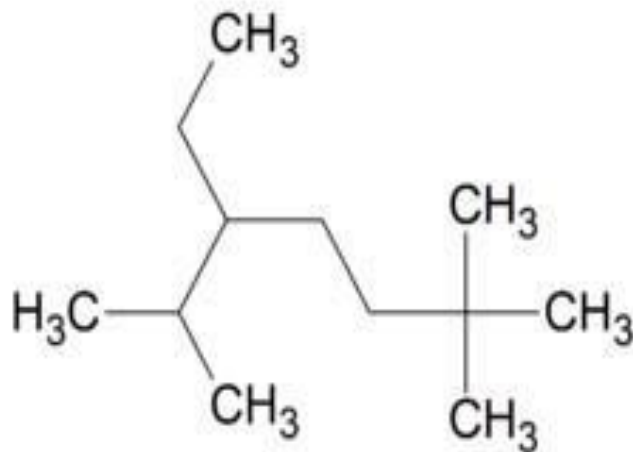


в

в: триэтилпропилметан

Систематическая ИЮПАК.

По номенклатуре ИЮПАК названия алканов образуются при помощи суффикса **-ан** путём добавления к соответствующему корню от названия углеводорода. Выбирается наиболее длинная неразветвлённая углеводородная цепь, при этом нумерация этой цепи начинается со стороны ближайшего к концу цепи заместителя. В названии соединения цифрой указывают номер углеродного атома, при котором находится замещающая группа или гетероатом, затем название группы или гетероатома и название главной цепи. Если группы повторяются, то перечисляют цифры, указывающие их положение, а число одинаковых групп указывают приставками ди-, три-, тетра-. Если группы неодинаковые, то их названия перечисляются в алфавитном порядке.



2,6,6-триметил-3-этилгептан (слева направо) / 2,2,6-триметил-5-этилгептан (справа налево)

При сравнении положений заместителей в обеих комбинациях, предпочтение отдается той, в которой первая отличающаяся цифра является наименьшей. Таким образом, правильное название — *2,2,6-триметил-5-этилгептан*.

Гомологический ряд и изомерия.

Алканы образуют гомологический ряд.

Гомологический ряд алканов (первые 10 членов)

Метан	CH ₄	CH ₄
Этан	CH ₃ —CH ₃	C ₂ H ₆
Пропан	CH ₃ —CH ₂ —CH ₃	C ₃ H ₈
Бутан	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	C ₄ H ₁₀
Пентан	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	C ₅ H ₁₂
Гексан	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	C ₆ H ₁₄
Гептан	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	C ₇ H ₁₆
Октан	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	C ₈ H ₁₈
Нонан	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	C ₉ H ₂₀
Дека	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	C ₁₀ H ₂₂

Алканы, число атомов углерода в которых больше трёх, имеют изомеры. Изомерия предельных углеводородов обусловлена простейшим видом структурной изомерии — изомерией углеродного скелета, а начиная с C₇H₁₆ — также оптической изомерией. Число структурных изомеров алканов C_nH_{2n+2} в зависимости от числа атомов углерода *n* без учёта стереоизомерии и с учётом стереоизомерии.

n	Число изомеров	С учётом стереоизомерии
4	2	2
5	3	3
6	5	5
7	9	11
8	18	24
9	35	55
10	75	136
11	159	345
12	355	900
13	802	2412
14	1858	6563
15	4347	18 127
20	366 319	3 396 844
25	36 797 588	749 329 719
30	4 111 846 763	182 896 187 256

Число структурных изомеров низших углеводородов до C₁₄H₃₀ было установлено прямым подсчётом; в 1931 году был разработан рекурсивный метод подсчёта числа изомеров. Какой-либо простой связи между числом атомов углерода *n* и числом изомеров обнаружено не было. При *n*->1 число различных структурных изомеров алканов можно оценить посредством теоремы Редфилда — Пои.

Физические свойства.

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

2) При стандартных условиях, установленных ИЮПАК (давление 10^5 Па, температура 0°C), неразветвлённые алканы с C_1H_4 до C_4H_{10} являются газами, с C_5H_{12} до $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ — жидкостями, а начиная с $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ и далее — твёрдыми веществами.

3) Температуры плавления и кипения понижаются от менее разветвлённых к более разветвлённым. Так, например, при 20°C *n*-пентан — жидкость, а неопентан — газ.

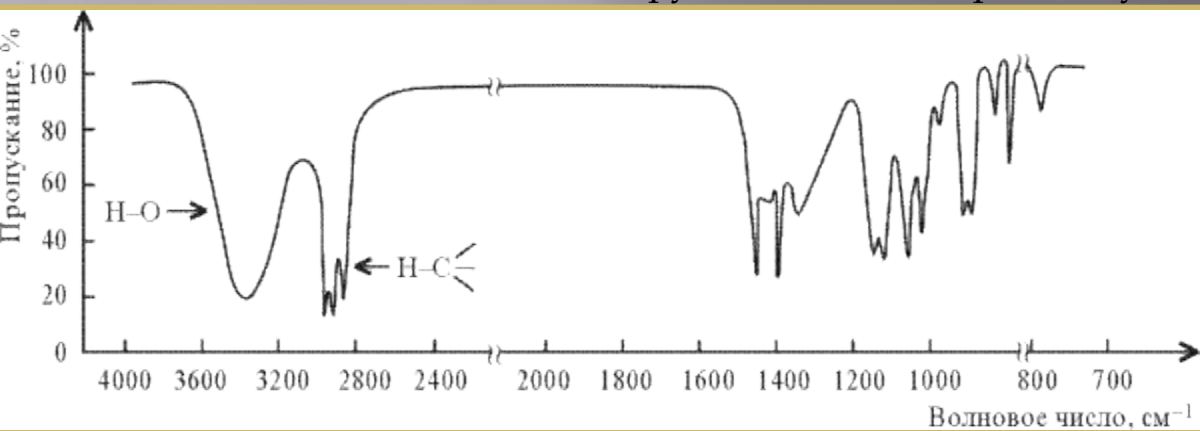
4) Газообразные алканы горят бесцветным или бледно-голубым пламенем с выделением большого количества

Физические свойства нормальных алканов					
n	Название	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C	Плотность, г/см ³	Показатель преломления
1	Метан	-182,48	-161,5	0,416 при T _{кип}	
2	Этан	-183,3	-88,63	0,546 при T _{кип}	
3	Пропан	-187,7	-42,1	0,585 при T _{кип}	
4	Бутан	-138,35	-0,5	0,6 при T _{кип}	1,3326
	Изобутан	-159,60	-11,73	0,5510 при T _{кип}	
5	Пентан	-129,7	36,07	0,6262	1,3575
6	Гексан	-95,3	68,7	0,6594	1,3749
7	Гептан	-90,6	98,4	0,638	1,3876
8	Октан	-55,8	125,7	0,7025	1,3974
9	Нонан	-54	150,8	0,718	1,4054
10	Декан	-29,7	174,1	0,730	1,4119
11	Ундекан	-25,6	195,9	0,7402	1,4151
12	Додекан	-9,6	216,3	0,7487	1,4216
13	Тридекан	-5,4	235,5	0,7564	1,4256
14	Тетрадекан	5,9	253,6	0,7628	1,4289
15	Пентадекан	9,9	270,6	0,7685	1,4310
16	Гексадекан	18,2	286,8	0,7734	1,4345
17	Гептадекан	22,0	301,9	0,778*	1,4369*
18	Октадекан	28,2	316,1	0,7819*	1,4390*
19	Нонадекан	32,1	329,76	0,7855*	1,4409*
20	Эйкозан	36,8	342,7	0,7887*	1,4426*
21	Генэйкозан	40,5	355,1	0,7917*	1,4441*
22	Докозан	44,4	367,0	0,7944*	1,4455*
23	Трикозан	47,6	378,3	0,7969*	1,4468*
24	Тетракозан	50,9	389,2	0,7991*	1,4480*
25	Пентакозан	53,7	399,7	0,8012*	1,4491*
26	Гексакозан	57	262 (15 мм рт. ст.)	0,778	
27	Гептакозан	60	270 (15 мм рт. ст.)	0,780	
28	Октакозан	61,1	280 (15 мм рт. ст.)	0,807	
29	Нонакозан	64	286 (15 мм рт. ст.)	0,808	
30	Триакозан	65,8	446,4	0,897*	1,4536*
31	Гентриакозан	67,9	455	0,8111*	1,4543*
32	Дотриакозан	69,7	463	0,8124*	1,4550*
33	Тритриакозан	71	474	0,811	
34	Тетратриакозан	73,1	478	0,8148*	1,4563*
35	Пентатриакозан	74,7	486	0,8159*	1,4568*
36	Гексатриакозан	75	265 при 130 Па	0,814	
37	Гептатриакозан	77,4	504,14	0,815	
38	Октатриакозан	79	510,93	0,816	
39	Нонариакозан	78	517,51	0,817	
40	Тетракозан	81,4	523,88	0,817	
41	Гентетракозан	80,7	530,75	0,818	
42	Дотетракозан	82,9	536,07	0,819	
43	Тритетракозан	85,3	541,91	0,820	
44	Тетратетракозан	86,4	547,57	0,820	
45	Пентатетракозан		553,1	0,821	
46	Гексатетракозан		558,42	0,822	
47	Гептатетракозан		563,6	0,822	
48	Октатетракозан		568,68	0,823	
49	Нонатетракозан		573,6	0,823	
50	Пентакозан	93	421	0,824	
51	Генпентакозан		583	0,824	
52	Допентакозан	94	587,6	0,825	
53	Трипентакозан		592	0,825	
54	Тетрапентакозан	95	596,38	0,826	
...
60	Гексаконтан	98,9
...
70	Гептаконтан	105,3
...
390	Нонаконтатриктан	132

Спектральные свойства.

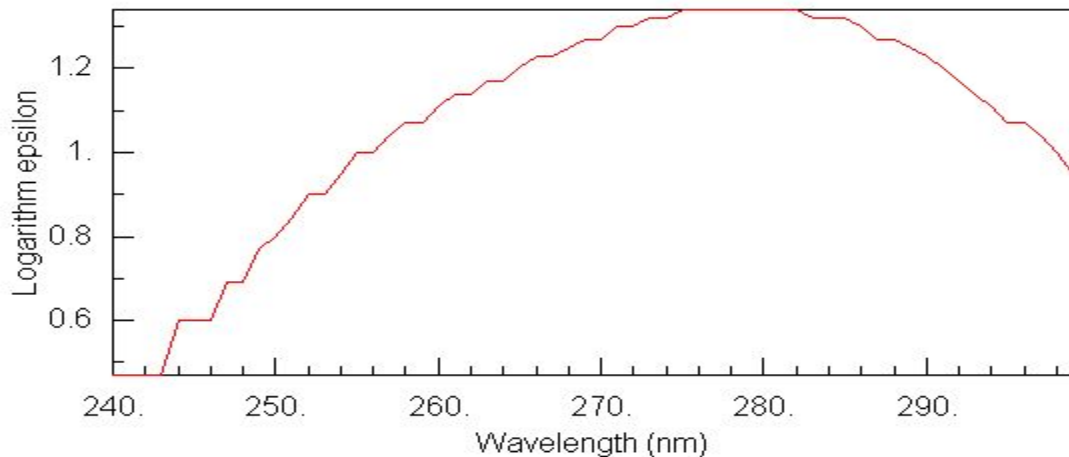
ИК-спектроскопия.

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



УФ-спектроскопия.

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



Химические свойства.

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

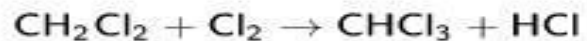
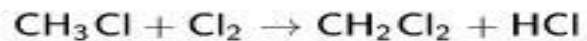
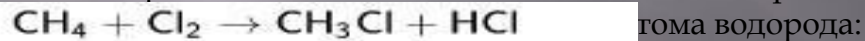
Реакции радикального замещения. Галогенирование.

Галогенирование алканов протекает по радикальному механизму. Для инициирования реакции необходимо смесь алкана и галогена облучить УФ-излучением или нагреть.

Хлорирование метана не останавливается на стадии получения метилхлорида (если взяты эквимольные количества хлора и метана), а приводит к образованию всех возможных продуктов замещения, от хлорметана до тетрахлорметана. Хлорирование других алканов приводит к смеси продуктов замещения водорода у разных атомов углерода. Соотношение продуктов хлорирования зависит от температуры. Скорость хлорирования первичных, вторичных и третичных атомов зависит от температуры, при низкой температуре скорость убывает в ряду: третичный, вторичный, первичный. При повышении температуры разница между скоростями уменьшается до тех пор, пока не становится одинаковой. Кроме кинетического фактора на распределение продуктов хлорирования оказывает влияние статистический фактор: вероятность атаки хлором третичного атома углерода в 3 раза меньше, чем первичного, и в 2 раза меньше, чем вторичного. Таким образом, хлорирование алканов является нестереоселективной реакцией, исключая случаи, когда возможен только один продукт монохлорирования.

Стоит отметить, что галогенирование происходит тем легче, чем длиннее углеродная цепь *n*-алкана. В этом же направлении уменьшается энергия ионизации молекулы вещества, то есть, алкан легче становится донором электрона.

Галогенирование — это одна из реакций замещения. В первую очередь галогенируется наименее гидрированный атом углерода (третичный атом, затем вторичный, первичные атомы галогенируются в последнюю очередь). Галогенирование алканов проходит поэтапно с последовательным образованием хлорметана, дихлорметана, хлороформа и тетрахлорметана:



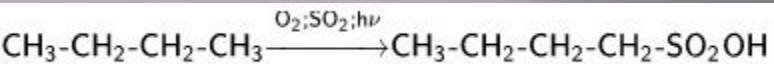
Под действием света молекула хлора распадается на радикалы, затем они атакуют молекулы алкана, отрывая у них атом водорода, в результате этого образуются метильные радикалы $\cdot\text{CH}_3$, которые сталкиваются с молекулами хлора, разрушая их и образуя новые радикалы.

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

Иодирование алканов иодом не происходит, получение иодидов прямым иодированием осуществить

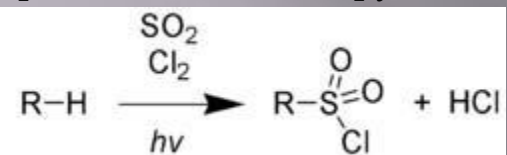
Сульфирование.

При одновременном действии на алканы оксидом серы (IV) и кислородом, при ультрафиолетовом облучении или при участии веществ, являющихся донорами свободных радикалов (диазометан, органические перекиси), протекает реакция сульфирования с образованием алкилсульфокислот:

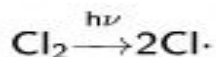


Сульфохлорирование (реакция Риды)

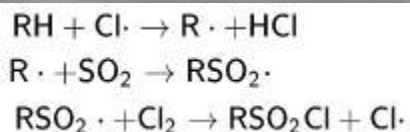
При облучении УФ-излучением алканы реагируют со смесью SO_2 и Cl_2 . После того, как с уходом хлороводорода образуется алкильный радикал, присоединяется диоксид серы. Образовавшийся сложный радикал стабилизируется захватом атома хлора с разрушением очередной молекулы последнего.



Инициирование цепного процесса:



Развитие цепного процесса:

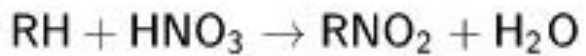


Легче всего сульфохлорируются углеводы линейного строения, в отличие от реакций хлорирования и нитрования.

Образовавшиеся сульфонилхлориды широко применяются в производстве ПАВ.

Нитрование(Реакция Коновалова).

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:



Имеющиеся данные указывают на свободнорадикальный механизм. В результате реакции образуются смеси продуктов.

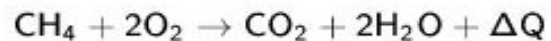
Реакции окисления Автоокисление.

Окисление алканов в жидкой фазе протекает по свободно-радикальному механизму и приводит к образованию гидропероксидов, продуктов их разложения и взаимодействия с исходным алканом. Схема основной реакции автоокисления:



Горение.

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



Значение Q достигает $46\,000 - 50\,000$ кДж/кг.

В случае нехватки кислорода вместо углекислого газа получается оксид углерода(II) или уголь (в зависимости от концентрации кислорода).

Каталитическое окисление.

В реакциях каталитического окисления алканов могут образовываться спирты, альдегиды, карбоновые кислоты.

При мягком окислении $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$ в присутствии катализатора кислородом при $200\text{ }^\circ\text{C}$ могут образоваться:

1) Метанол:



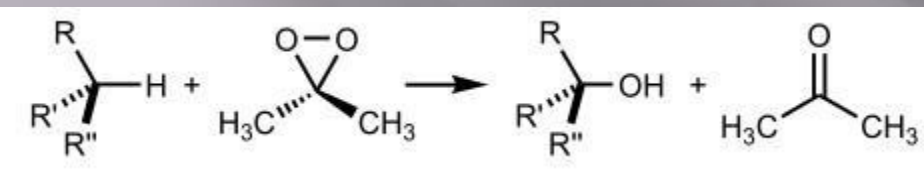
2) Формальдегид:



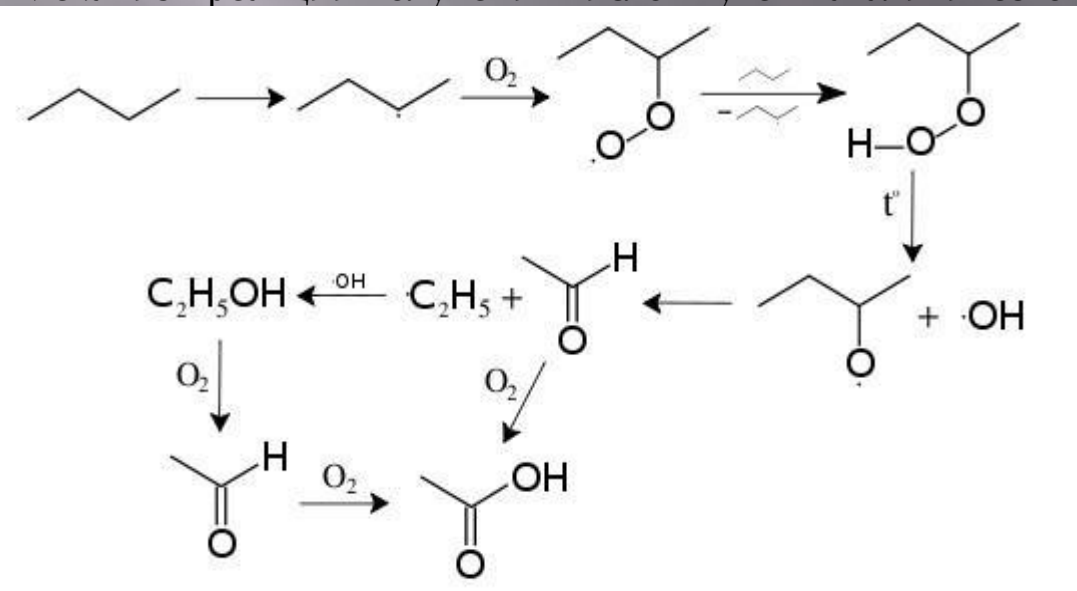
3) Муравьиная кислота:

Окисление также может осуществляться воздухом. Процесс проводится в жидкой или газообразной фазе.

В промышленности так получают высшие жирные спирты и соответствующие кислоты.



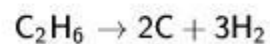
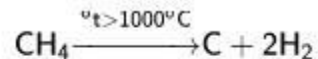
Механизм реакций получения кислот путём каталитического окисления и расщепления алканов показан



Термические превращения алканов. Разложение.

Реакции разложения происходят лишь под влиянием больших температур. Повышение температуры приводит к разрыву углеродной связи и образованию свободных радикалов.

Примеры:

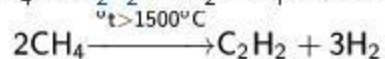
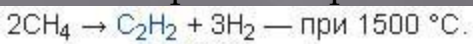


Крекинг.

При нагревании выше 500°C алканы подвергаются пиролитическому разложению с образованием сложной смеси продуктов, состав и соотношение которых зависят от температуры и времени реакции. При пиролизе происходит расщепление углерод-углеродных связей с образованием алкильных радикалов.

В 1930 – 1950 гг. пиролиз высших алканов использовался в промышленности для получения сложной смеси алканов и алкенов, содержащих от пяти до десяти атомов углерода. Он получил название «термический крекинг». С помощью термического крекинга удавалось увеличить количество бензиновой фракции за счёт расщепления алканов, содержащихся в керосиновой фракции (10 – 15 атомов углерода в углеродном скелете) и фракции солярового масла (12 – 20 атомов углерода). Однако октановое число бензина, полученного при термическом крекинге, не превышает 65, что не удовлетворяет требованиям условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания.

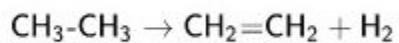
В настоящее время термический крекинг полностью вытеснен в промышленности каталитическим крекингом, который проводят в газовой фазе при более низких температурах – $400 - 450^\circ\text{C}$ и низком давлении – 10 – 15 атм на алюмосиликатном катализаторе, который непрерывно регенерируется сжиганием образующегося на нём кокса в токе воздуха. При каталитическом крекинге в полученном бензине резко возрастает содержание алканов с разветвлённой структурой.



Дегидрирование.

1) В углеродном скелете 2 (этан) или 3 (пропан) атома углерода — получение (терминальных) алкенов, так как других в данном случае не может получиться; выделение водорода:

Условия протекания: 400 – 600 °С, катализаторы — Pt, Ni, Al₂O₃, Cr₂O₃, например, образование этилена из

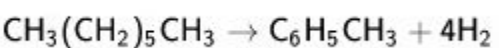


2) В углеродном скелете 4 (бутан, изобутан) или 5 (пентан, 2-метилбутан, неопентан) атомов углерода —

гадиена-1,3 и бутадиена-1,2 из бутана:

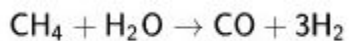


гексан) и более атомов углерода — получение бензола и его производных:



Конверсия метана.

В присутствии никелевого катализатора протекает реакция:



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

Реакции электрофильного замещения.

Изомеризация:

Под действием катализатора (например, AlCl₃) происходит изомеризация алкана: например, бутан (C₄H₁₀), взаимодействуя с хлоридом алюминия (AlCl₃), превращается из *n*-бутана в 2-метилпропан.

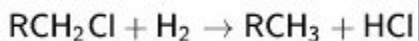
С марганцевокислым калием (KMnO₄) и бромной водой (раствор Br₂ в воде) алканы не взаимодействуют.

Получение алканов.

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

Восстановление галогенпроизводных алканов:

При каталитическом гидрировании в присутствии палладия галогеналканы превращаются в алканы.



Восстановление иодалканов происходит при нагревании последних с иодоводородной кислотой:

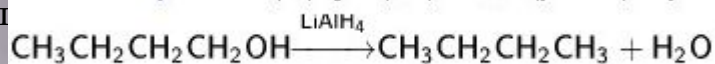


Для восстановления галогеналканов пригодны также амальгама натрия, гидриды металлов, натрий в спирте, цинк в соляной кислоте или цинк в спирте.

Восстановление спиртов:

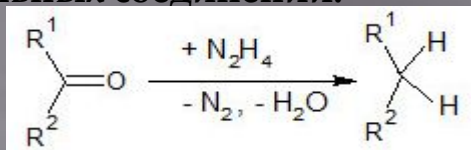
Восстановление спиртов приводит к образованию углеводородов, содержащих то же количество атомов С. Так, например, проходит реакция восстановления бутанола ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), проходящую в присутствии LiAlH_4 .

При этом выдел



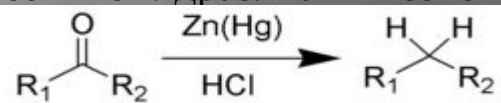
Восстановление карбонильных соединений.

Реакция Кижнера – Вольфа:



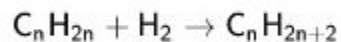
Реакцию проводят в избытке гидразина в высококипящем растворителе в присутствии KOH .

Реакция Клемменсена.

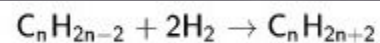


Гидрирование непредельных углеводородов:

1) Из алкенов



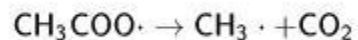
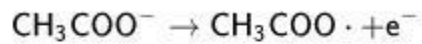
2) Из алкинов



Катализатором реакции являются соединения никеля, платины или палладия.

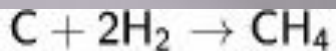
Синтез Кольбе.

При электролизе солей карбоновых кислот, анион кислоты — RCOO^- перемещается к аноду, и там, отдавая электрон превращается в неустойчивый радикал $\text{RCOO}\cdot$, который сразу декарбоксилируется. Радикал $\text{R}\cdot$ стабилизируется путём сдвигания с подобным радикалом, и образуется $\text{R}-\text{R}$. Например:



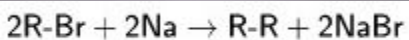
Газификация твёрдого топлива (Процессы Бертло, Шрёдера, Бергиуса).

Проходит при повышенной температуре и давлении. Катализатор — Ni (для Бертло), Mo (для Шрёдера) или без катализатора (для Бергиуса):



Реакция Вюрца.

Реакция идёт в ТГФ при температуре $-80\text{ }^\circ\text{C}$. При взаимодействии R и R` возможно образование смеси продуктов ($\text{R}-\text{R}$, $\text{R}'-\text{R}'$, $\text{R}-\text{R}'$).



Синтез Фишера — Тропша.



Реакция Дюма.

Получением алканов с помощью декарбоксилирования солей карбоновых кислот, при сплавлении со щелочью (обычно NaOH или KOH):



Применение алканов.

Основным естественным источником этих веществ являются столь ценные продукты, как природный газ и нефть. Области применения алканов на сегодняшний день очень широки и разнообразны. Например, газообразные вещества используют как ценный источник топлива. Примером может служить метан, из которого и состоит природный газ, а также пропанобутановая смесь.

Вазелин и вазелиновое масло – продукты, которые состоят из смеси алканов. Их используют в медицине и косметологии (в основном для приготовления мазей и кремов), а также в парфюмерии.

Парафин – еще один всем известный продукт, которые представляет собой смесь твердых алканов. Это твердая белая масса, температура топления которой составляет 50 – 70 градусов. В современном производстве парафин используется для изготовления свечей. Этим же веществом пропитывают спички. В медицине с помощью парафина проводят разного рода тепловые процедуры.

Газообразные **алканы** (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива.

Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей.

Большое значение имеют галогенопроизводные алканов, которые используются как растворители, хладагенты и сырье для дальнейших синтезов.

Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти.

В современной нефтехимической промышленности предельные углеводороды являются базой для получения разнообразных органических соединений, важным сырьем в процессах получения полупродуктов для производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и

