

Реакционная способность алифатических углеводородов.

Алканы (предельные,
насыщенные, парафины)

Общая формула алканов



Номенклатура алканов:

CH_4 метан

$CH_3 - CH_3$

этан —

$CH_3 - CH_2 - CH_3$

пропан ^

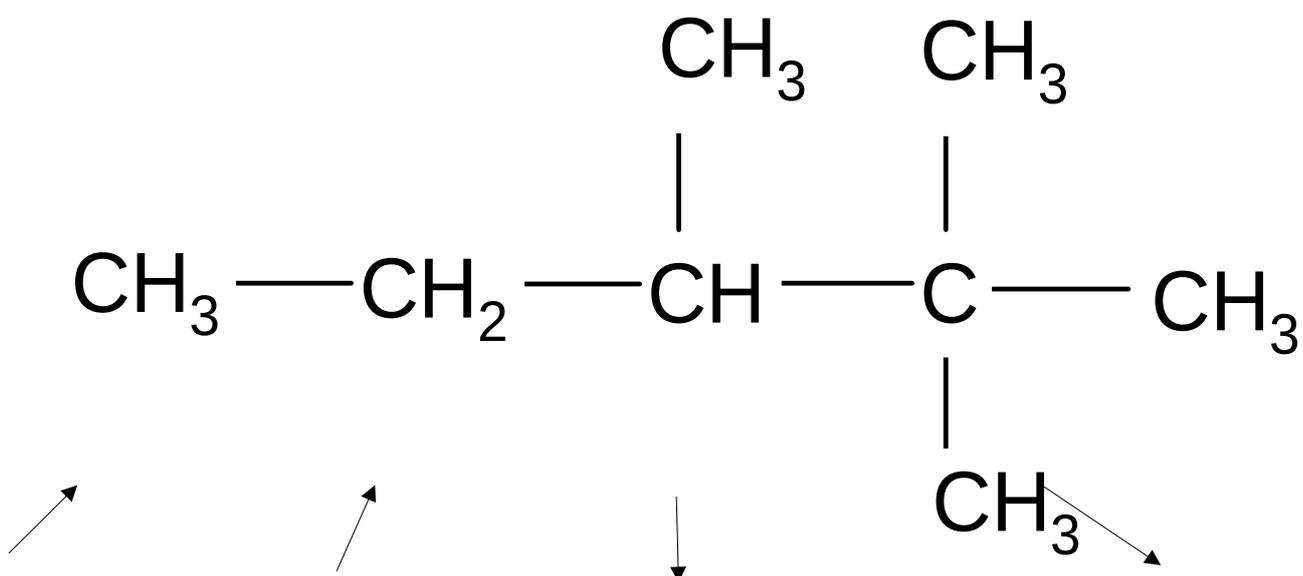


бутан 



пентан 

В зависимости от числа углеродных атомов, с которыми непосредственно связан рассматриваемый углеродный атом молекулы, различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные углеродные атомы:



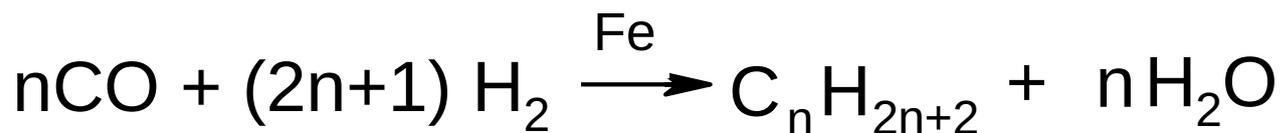
Способы получения

I. Промышленные методы:

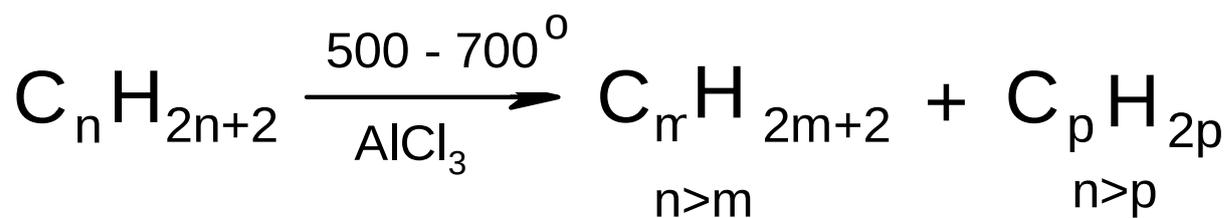
1. Фракционная перегонка нефти.

2. Гидрогенизация бурых углей

3. Метод Фишера-Тропша



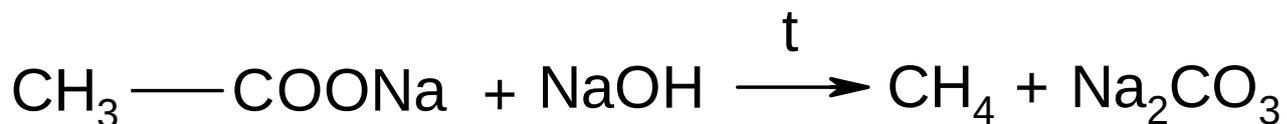
4. Крекинг нефти:



II. Лабораторные методы:

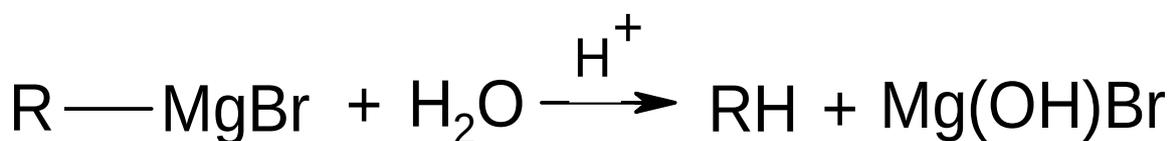
1. Сплавление солей
карбоновых кислот с

щелочами



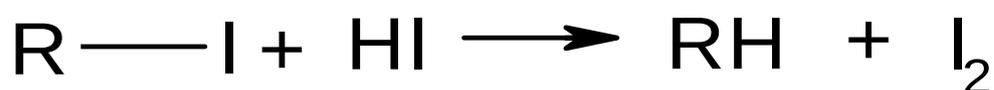
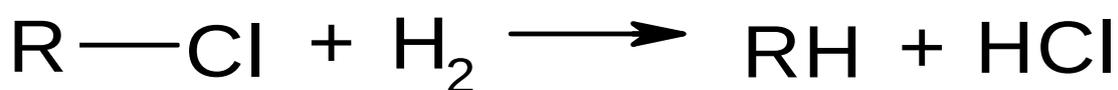
2. Гидролиз

алкилгалогенидов магния



3. Восстановление

галогенпроизводных

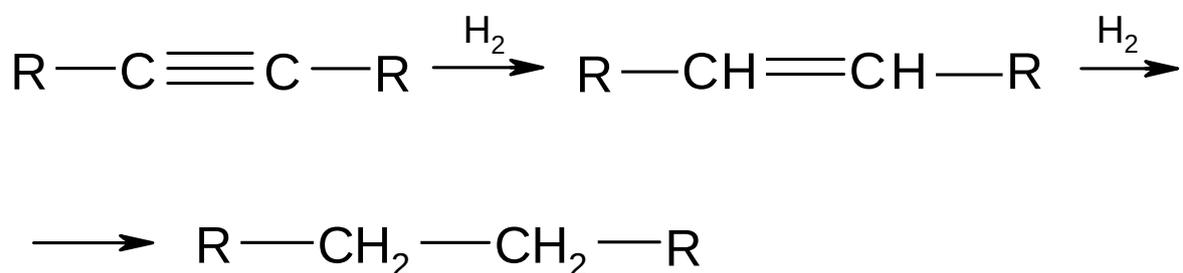


4. Реакция Вюрца

(получение симметричных алканов)



5. Гидрирование алкенов и алкинов (катализаторы – Pt, Pd, Ni).



6. Получение метана – карбидный метод:



Физические свойства:

$C_1 - C_4$ – газы, без цвета, без запаха;

$C_5 - C_{15}$ - жидкости, без цвета, имеют слабый

характерный

«бензиновый» запах;

**высшие алканы – твердые
вещества без запаха.**

$\rho < 1$;

практически не

растворимы в воде, но

растворяются в

галогенпроизводных

углеводородов, простых и

сложных эфирах.

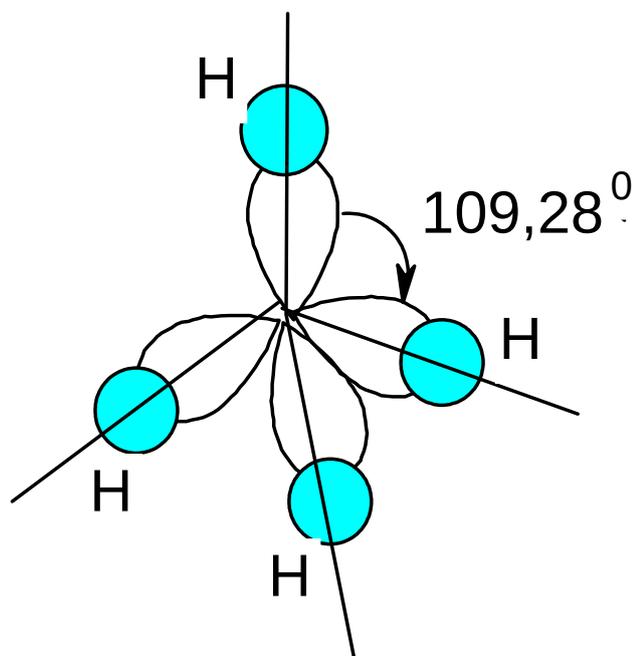
$T_{\text{кип. линейных алканов}} >$

$T_{\text{кип. соответствующих разветвленных}}$

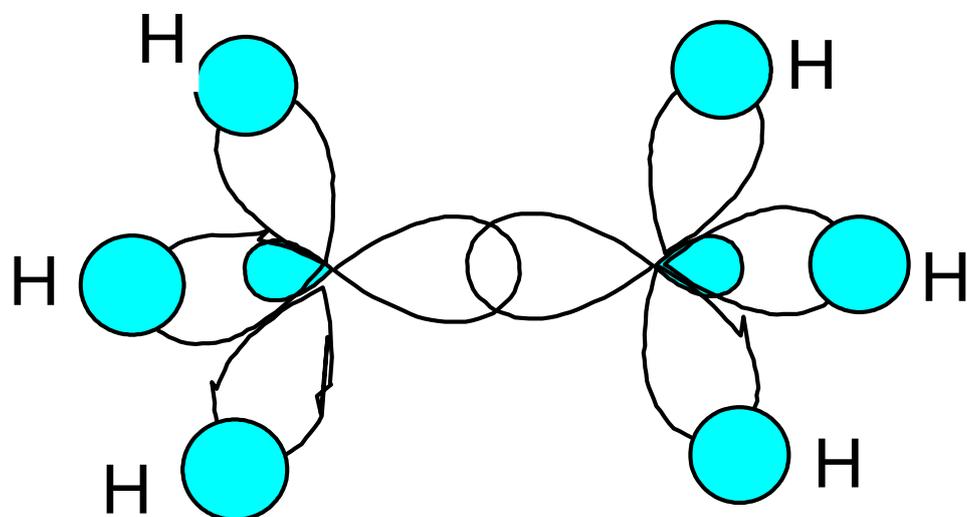
изомеров

Электронное строение:

**Атомы углерода находятся
в sp^3 - гибридном
состоянии: $1s + 3p \rightarrow 4sp^3$**



МЕТАН

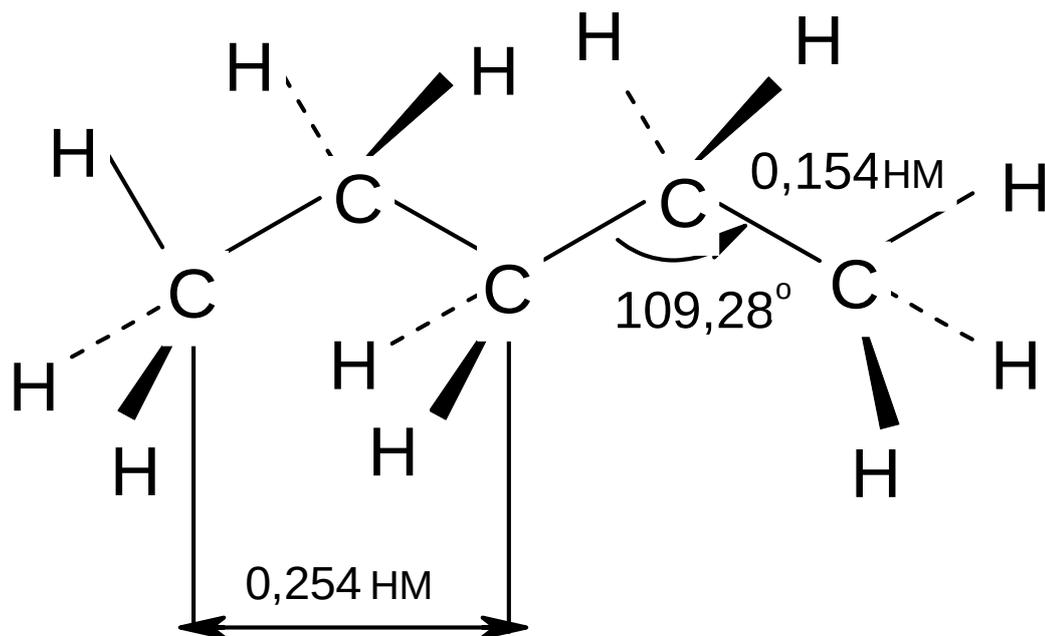


ЭТАН

$$l_{C-C} = 0,154 \text{ нм}; \quad l_{C-H} = 0,110 \text{ нм}$$

$$E_{C-C} = 350 \text{ кДж/моль},$$

$$E_{C-H} = 414 \text{ кДж/моль}$$



В углеводородах вокруг связей C – C легко происходит вращение, поэтому существуют различные формы молекулы, отличающиеся расположением атомов в пространстве, т.е. различные *конформации*.

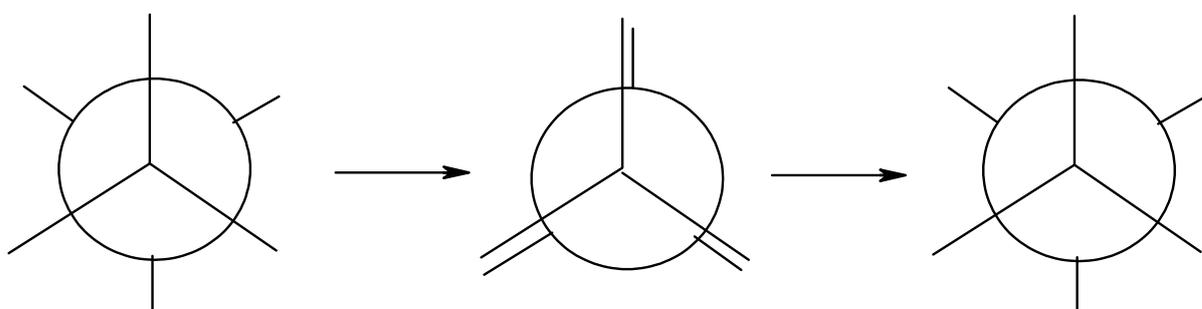
Наиболее устойчивые конформации, которые фиксируются физико-химическими методами, называются *конформерами*.

Наиболее стабильными конформациями являются те, в которых межатомное отталкивание наименьшее.

Их называют *заторможенными* конформациями.

Конформации, в которых атомы располагаются близко, являются

неустойчивыми и называются **заслоненными**.
Различные конформации находятся в динамическом равновесии, и возможность перехода одной заторможенной конформации в другую через заслоненную конформацию, называется *барьером вращения*. Для изображения конформаций пользуются проекциями Ньюмена (например, конформации этана):



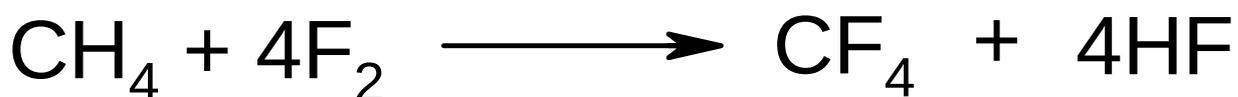
Химические свойства

Причиной инертности алканов является высокая прочность σ -связей С – С и С – Н, неполярность связи С – С и низкая полярность связи С – Н.

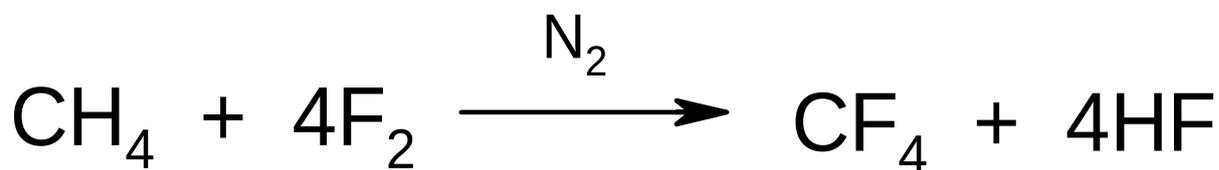
Характерными для алканов являются реакции радикального замещения. Связь С – С менее прочная, чем связь С – Н, однако легче протекает замещение атома водорода, т.к. связь С – Н более доступна для атаки реагентом.

1. Галогенирование алканов.

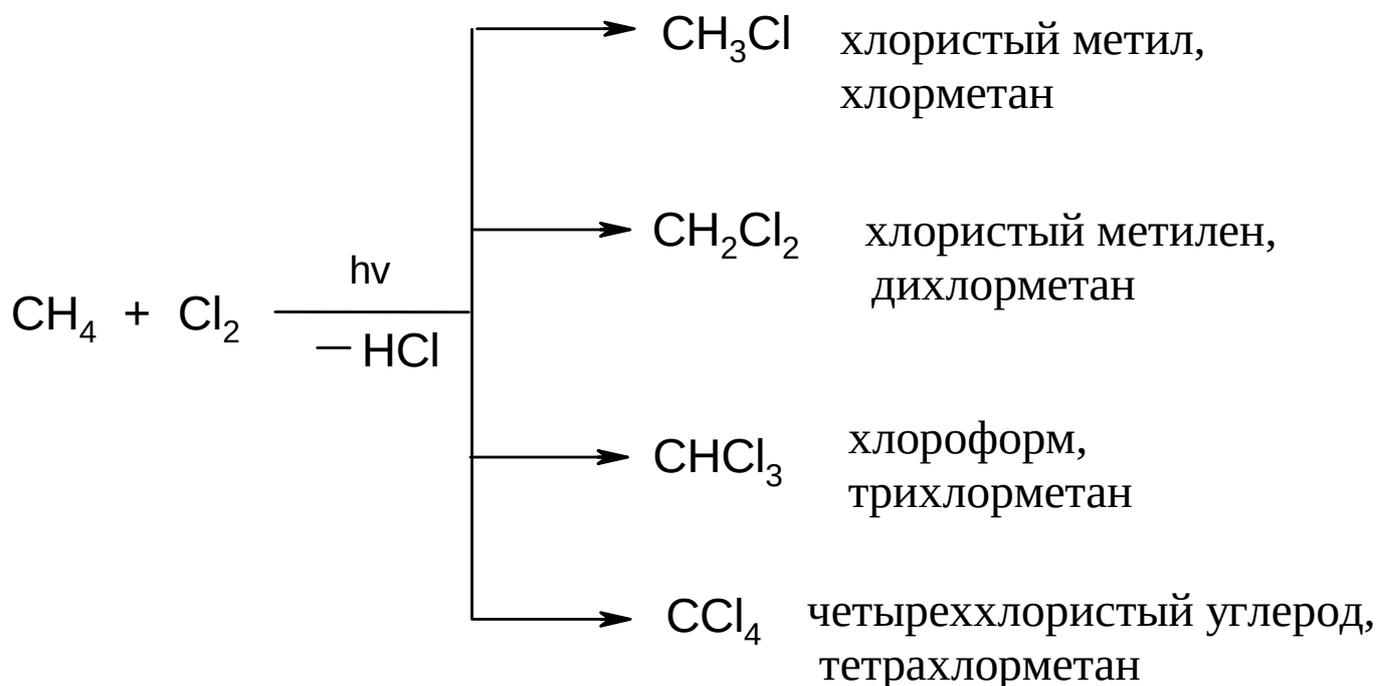
Скорость галогенирования
снижается в ряду



Разбавление фтора азотом
или применение
растворителей способствует
протеканию реакции с
высокими выходами
полифторпроизводных –
ценных химически стойких
веществ:

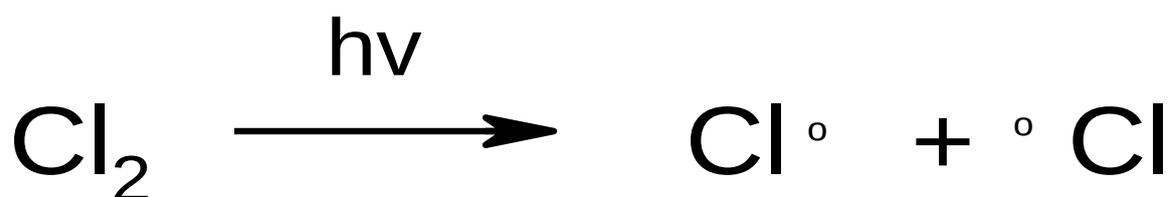


**Хлор реагирует с алканами
ТОЛЬКО ПОД ВЛИЯНИЕМ СВЕТА,
нагревания ИЛИ В
присутствии
катализаторов:**

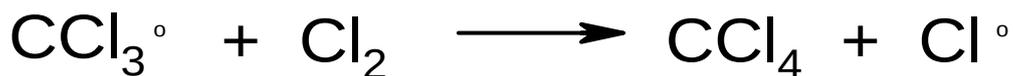
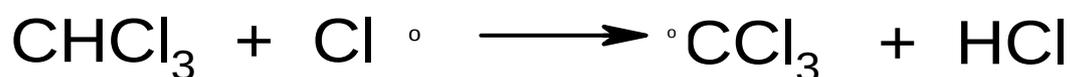
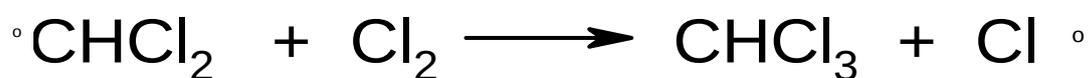
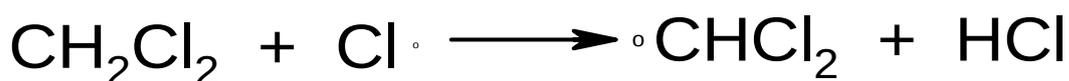
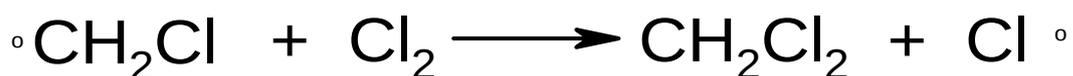
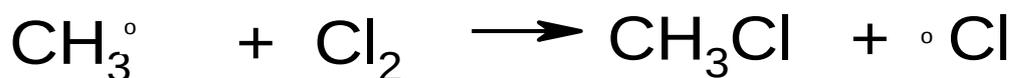
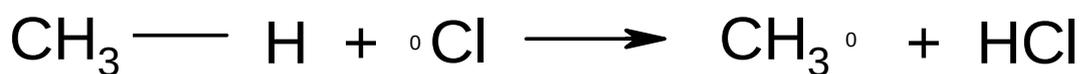


Механизм радикального хлорирования метана (Н.Н.Семенов и др.)

I. Инициирование цепи

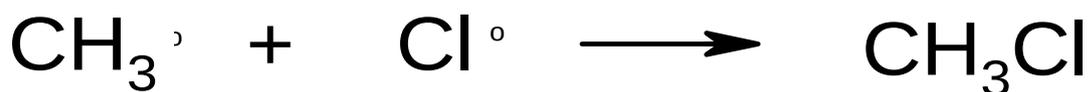


II. Рост цепи



.....

III. Обрыв цепи



**При хлорировании наиболее
легко замещается водород у
наименее
гидрогенизированного
(третичного) атома
углерода.**

**Соотношение между
скоростями замещения (при
300°C) водородных атомов
при первичном, вторичном,
третичном атомах углерода
1 : 3,25 : 4,3.**

При обычной темп-ре H_2SO_4 на алканы не действует;

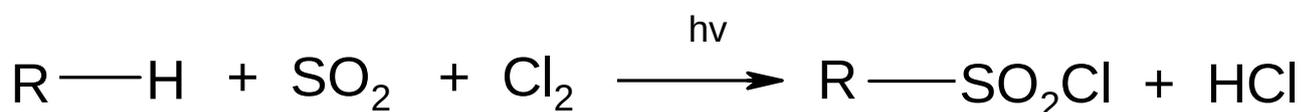
при нагревании действует как окислитель.

Дымящая H_2SO_4

с алканами дает сульфокислоты:



сульfoxлорирование



алкансульfoxлорид

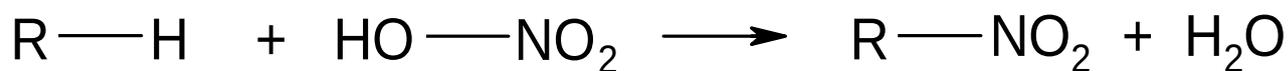
и сульфoокисление



алкансульфокислота

вступают все у/в, начиная с метана, при комнатной T.

3. Нитрование (реакция Коновалова):



температура 110 – 140°C

разбавленная HNO₃

характеризуется

достаточно высокой

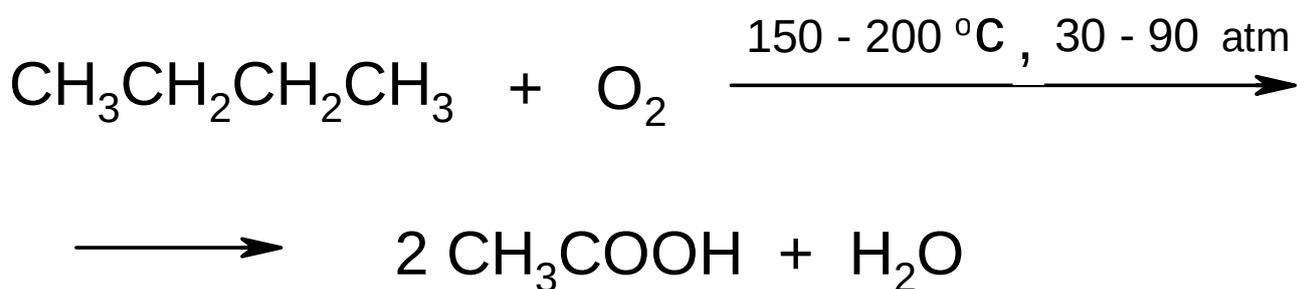
региоселективностью.

4. Окисление.

Алканы являются одними из самых трудно окисляемых органических соединений.

Кислород воздуха и обычные окислители (KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) окисляют алканы только при высоких температурах с разрывом углеродной цепи и образованием преимущественно карбоновых кислот. При этом в значительных количествах образуется конечный продукт окисления CO_2 .

Напр., окислением бутана в промышленности получают уксусную кислоту:



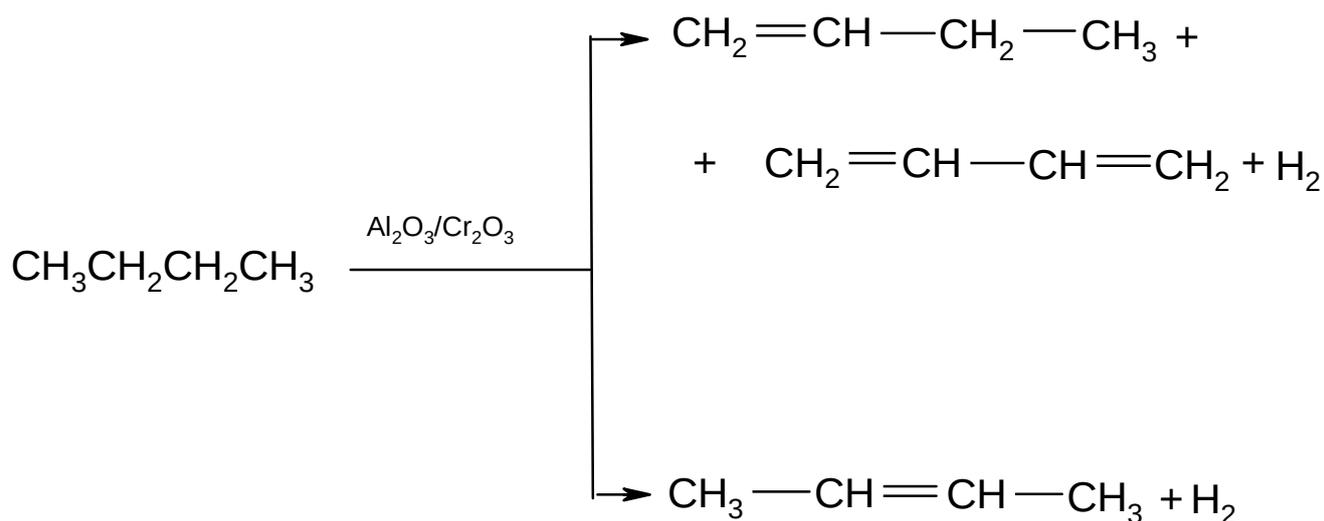
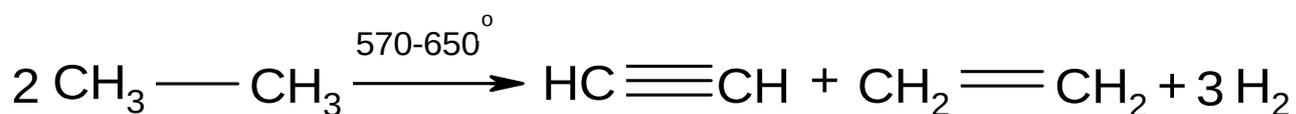
5. Дегидрирование.

Условия:

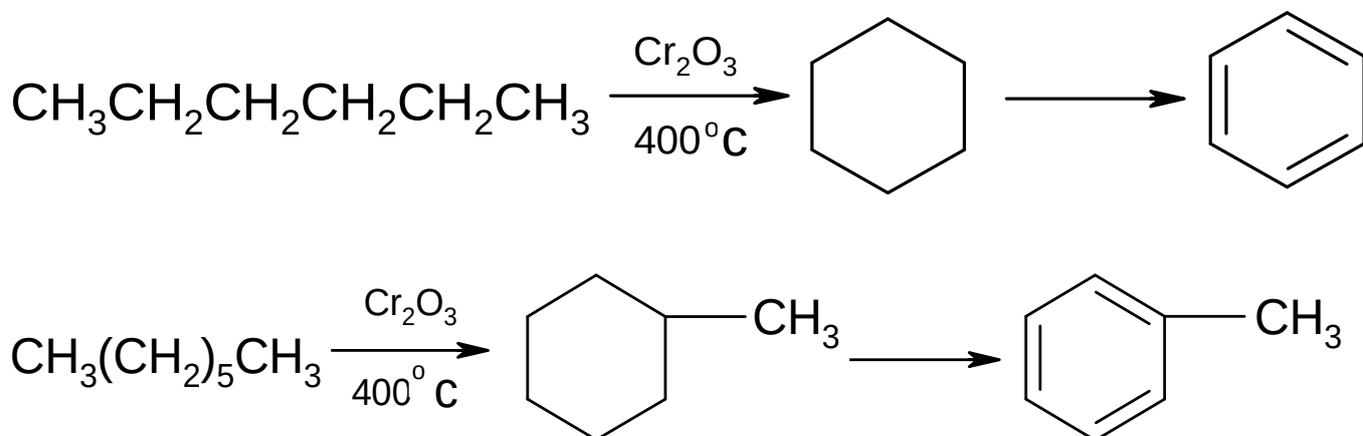
оксиды металлов (ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃) – t ~ 450-650°C;

металлы (Pt, Ni, Pd, Fe) – t ~ 300°C.

Алканы C₂ – C₄ при дегидрировании превращаются в алкены, алкины, алкадиены:



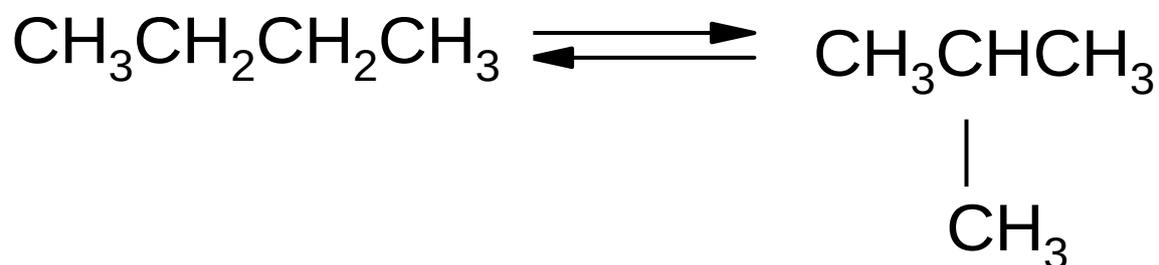
н-Алканы с шестью или более углеродными атомами в присутствии катализатора дегидрируются в циклогексан или его гомологи с последующим дегидрированием в бензол или его производные:



6. Изомеризация.

**Катализаторы - кислот
Льюиса**

н-Алкан \rightleftharpoons Изоалкан



Применение алканов:

1) в качестве топлива, смазочных масел;

2) как исходные вещества в синтезе различных соединений: H_2 , C_2H_2 , $CHCl_3$ и других хлорпроизводных, фреонов, бутадиена (производство синтетических каучуков);

3) в качестве растворителей смол, жиров, эфирных масел.

4) Парафин – смесь твердых алканов C_{18} – C_{35} в основном

**нормального строения;
применяется в пищевой
промышленности при
изготовлении упаковочных
материалов, в производстве
товаров бытовой химии.
Парафин является сырьем в
производстве жирных
кислот и спиртов,
поверхностно-активных
веществ. В медицине
используют в
парафинолечении.**

**5) Вазелин – однородная
мазеобразная масса,**

получаемая расплавлением парафина в минеральном масле; применяется для фармацевтических, медицинских, косметических целей.

Вазелиновое медицинское масло применяется в медицине как слабительное средство, растворитель камфоры, компонент косметических мазей и кремов.