Предельные углеводороды

Алканы

Дегтярева М.О. ГАОУ МО « ЛНИП»

C_nH_{2n+2}

Алканы – алифатические (ациклические) предельные углеводороды, в которых атомы углерода связаны между собой простыми (одинарными) связями в неразветвленные или разветвленные цепи.

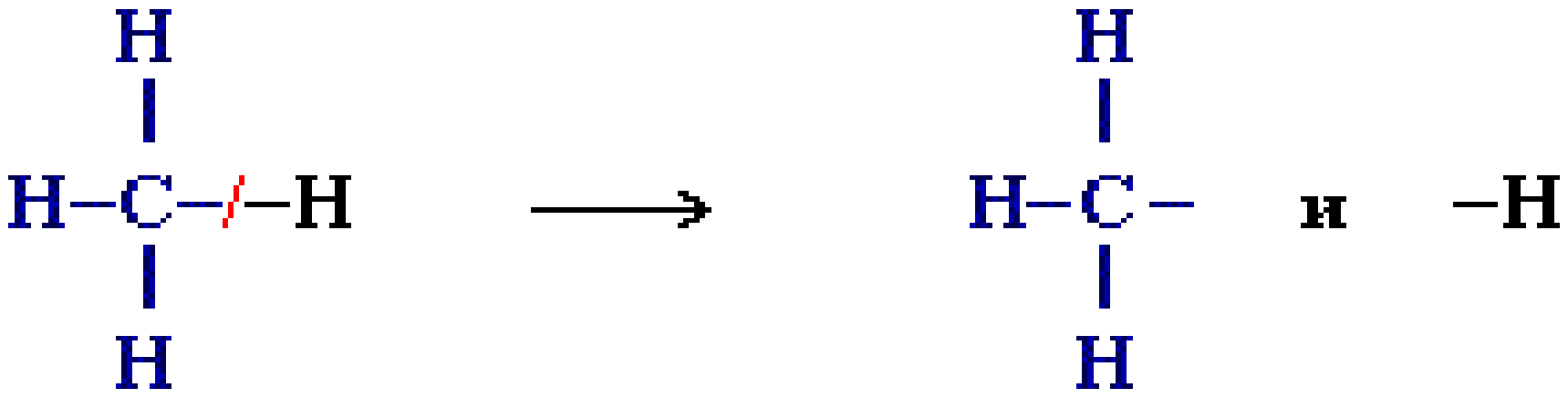
C_1 – C_4 – газы,
C_5–C_{17} – жидкости, начиная
с C_{18} – твердые вещества

Все алканы в воде не растворяются и не смешиваются с ней.

Радикалы алканов

Если от молекулы алкана "отнять" один атом водорода, то образуется одновалентный "остаток" – углеводородный радикал (R–).

Одновалентные радикалы выражаются общей формулой C_nH_{2n+1}



Мет*ан* **Мет*ил***

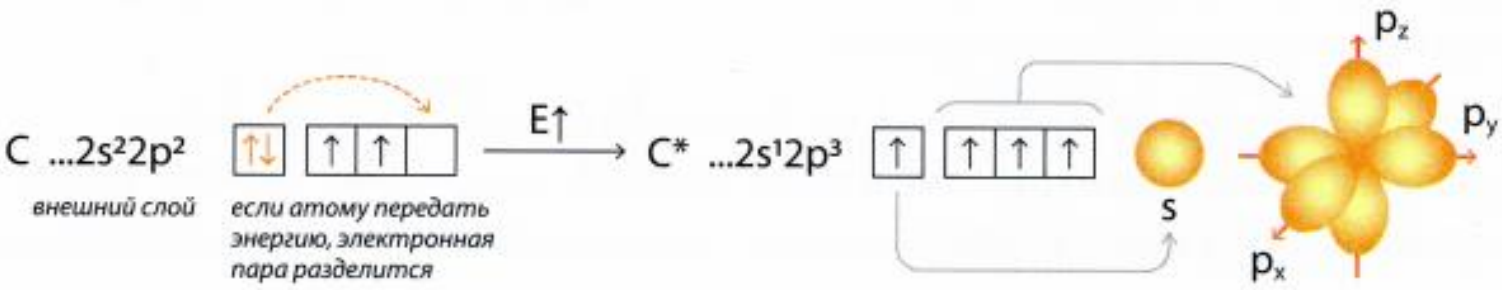
Гомологический ряд алканов

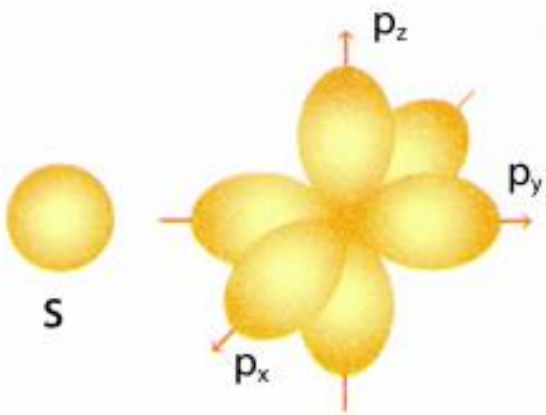
Ряд соединений сходных по строению и свойствам, в котором каждое последующее вещество отличается от предыдущего на постоянную группу атомов (гомологическую разность $-CH_2-$).

Формула алкана	Название	Формула радикала	Название радикала
CH_4	Метан	CH_3	Метил
C_2H_6	Этан	C_2H_5	Этил
C_3H_8	Пропан	C_3H_7	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	C_4H_9	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	C_5H_{11}	Пентил
C_6H_{14}	Гексан	C_6H_{13}	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	C_7H_{15}	Гептил
C_8H_{18}	Октан	C_8H_{17}	Октил
C_9H_{20}	Нонан	C_9H_{19}	Нонил
$C_{10}H_{22}$	Декан	$C_{10}H_{21}$	Децил

Строение молекул

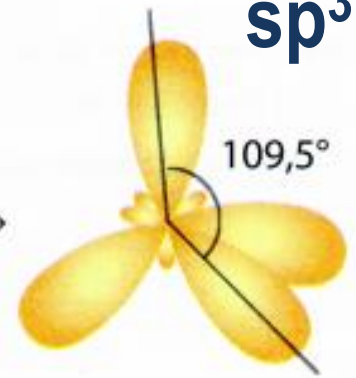
Каждый атом углерода в органических веществах образует 4 связи. Для этого он должен перейти из основного состояния в возбужденное:





Орбитали с разной формой и энергией

гибридизация

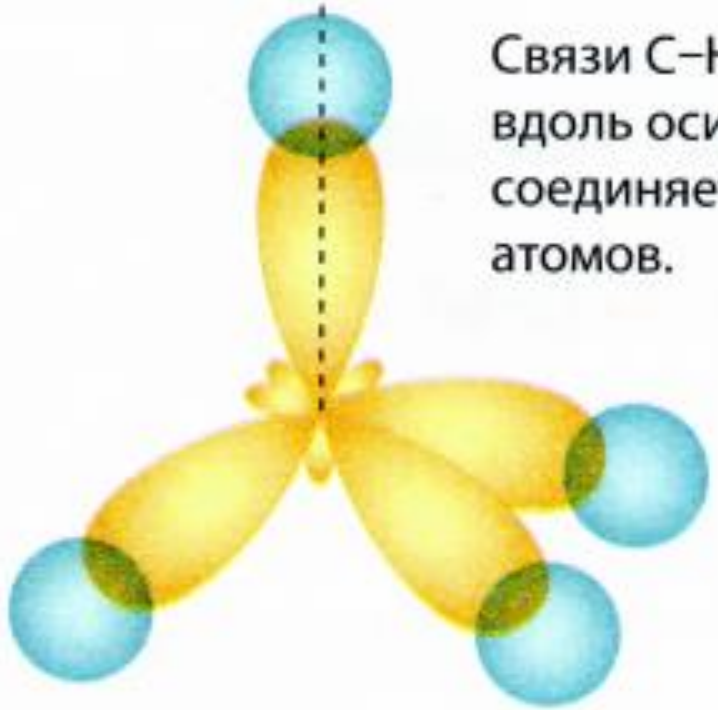


Орбитали с одинаковой формой и энергией

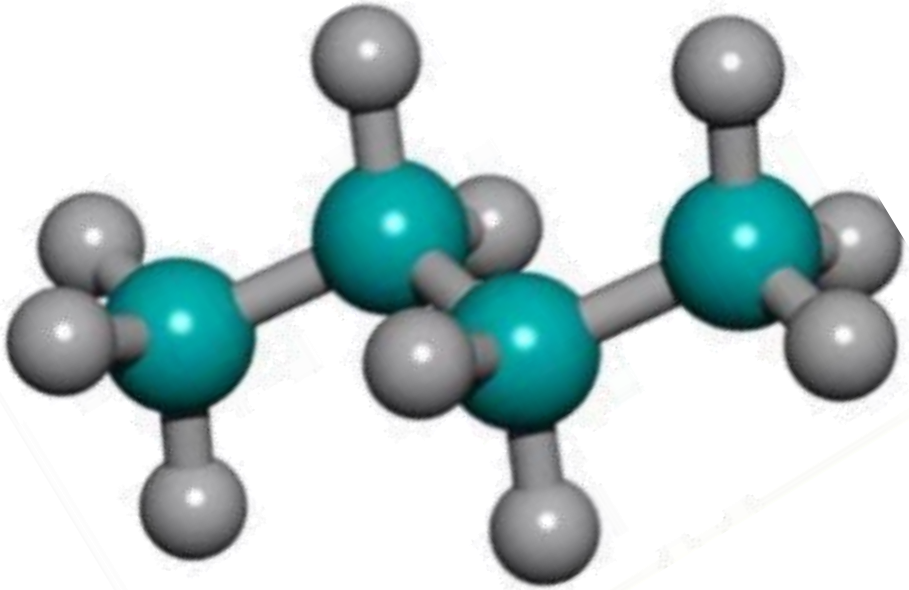
sp^3

Тетраэдрическое строение

Поскольку выравнивались одна *s*- и три *p*-орбитали, атомы углеродов в молекулах алканов находятся в состоянии ***sp*³-гибридизации**. Гибридизованные орбитали имеют форму несимметричной восьмерки и ориентированы к вершинам правильного тетраэдра, под углом 109,5° друг к другу.



Таким образом, молекула метана неплоская, имеет форму тетраэдра. Все связи в молекулах метана и остальных алканов – это σ-связи. Они образуются при перекрывании орбиталей вдоль оси, соединяющей центры атомов. Она прочная, вокруг нее возможно вращение атомов.



Начиная с C_3 молекулы линейных алканов выглядят как «змейка», то есть имеют зигзагообразное строение.

Изомерия

Алканы

Структурная

Пространственная

Углеродного скелета

Оптическая

Структурная изомерия

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

пентан

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH_2}(CH_3)-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$$

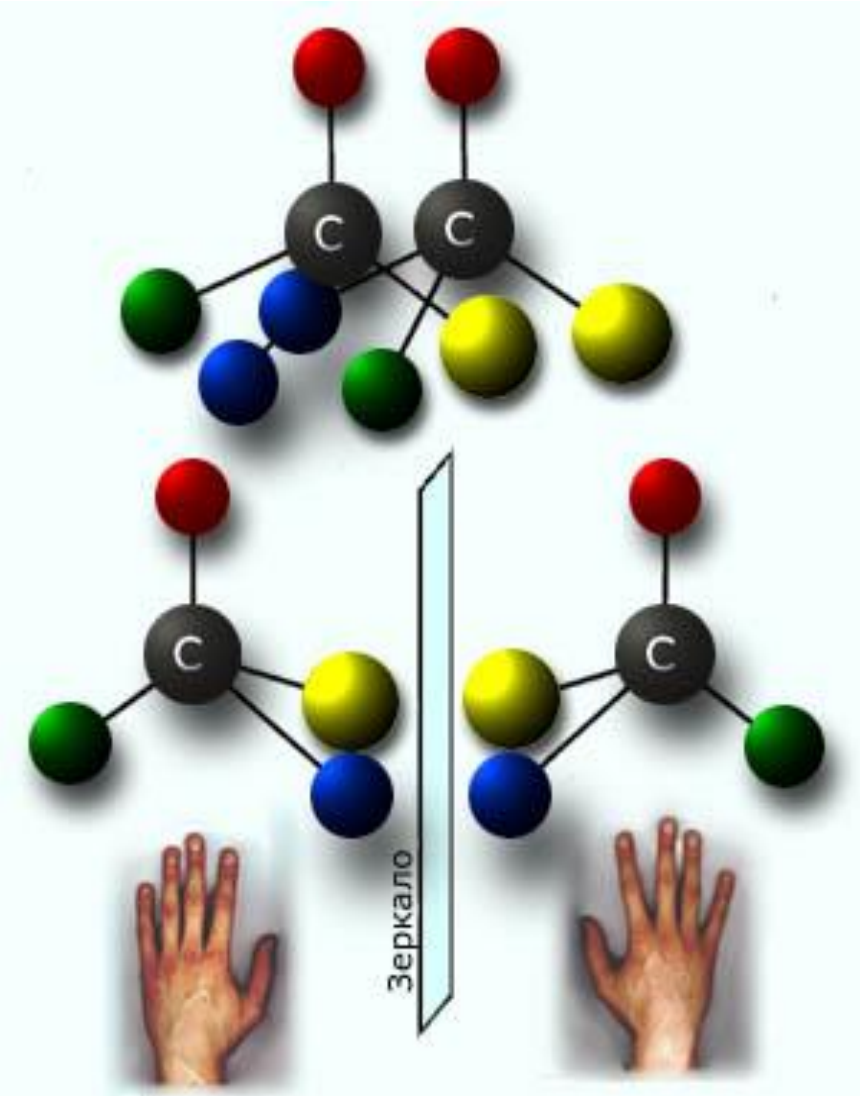
2метилбутан
(изопентан)

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$$

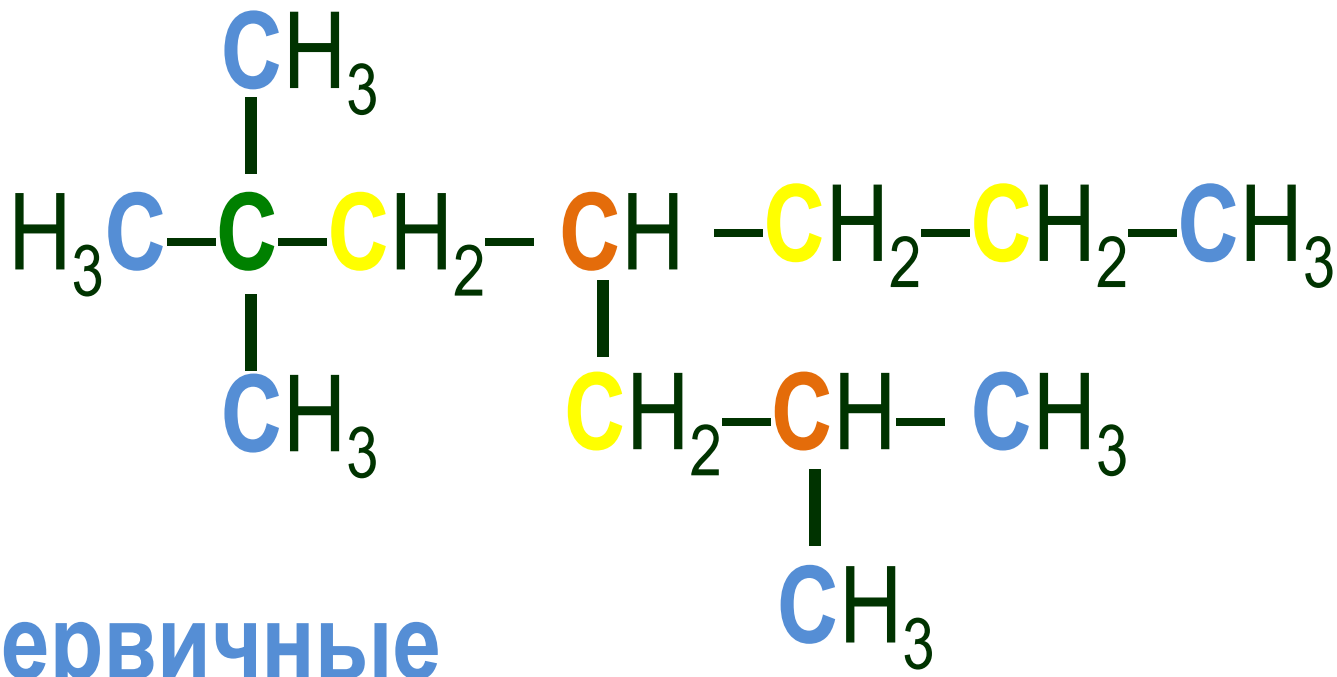
тетраметилметан

Пространственная изомерия

Если атом углерода в молекуле связан с четыремя различными атомами или атомными группами, то могут существовать две соединения с одинаковой структурной формулой, но разным пространственным строением



Виды атомов углерода



первичные

вторичные

третичные

четвертичные

Химические свойства алканов

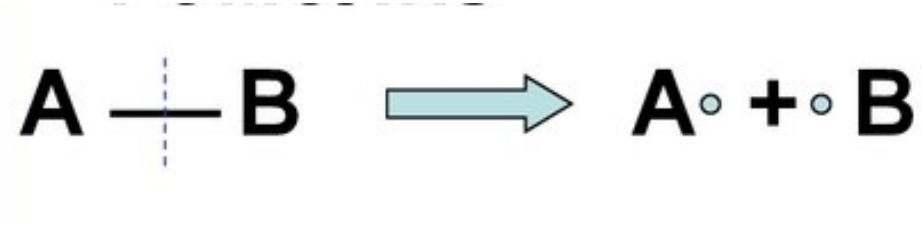
Алканы – предельные углеводороды, поэтому они не могут вступать в реакции присоединения.

Для предельных углеводородов характерны реакции:

- замещения,
- разложения,
- окисления.

Разрыв слабо-полярных связей С – Н протекает только по гомолитическому механизму с образованием свободных радикалов.

Поэтому для алканов характерны только радикальные реакции.



1. Реакции замещения.

1.1. Галогенирование.

Алканы реагируют с хлором и бромом на свету или при нагревании. При хлорировании метана сначала образуется хлорметан, затем замещаются остальные атомы водорода

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

Хлорметан

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

Дихлорметан

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

Трихлорметан

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

Тетрахлор-
метан

! **Сначала замещается атом водорода у третичного атома углерода, затем атом водорода у вторичного атома углерода, и только затем первичный атом.**

При хлорировании алканов с углеродным скелетом, содержащим более 3 атомов углерода, образуется смесь хлорпроизводных.

$$CH_3—CH_2—CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3—CHCl—CH_3 + HCl$$

по правилу **2-хлорпропан**

$$CH_3—CH_2—CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2Cl + HCl$$

против правила **1-хлорпропан**

Чем активнее галоген, тем менее избирательно идет процесс.

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{+\,Cl_2,\ \text{свет}} \underset{}{\overset{47\%}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2Cl}} \text{ и } \overset{53\%}{CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3}$$

сопоставимые количества

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{+\,Br_2,\ \text{свет}} \underset{\text{следовые количества}}{\overset{3\%}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br}} \text{ и } \overset{97\%}{CH_3{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}{-}CH_3}$$

есть лидирующий продукт

«Галоген к галогену». Если в реакцию вступает галогеналкан, то замещение легче проходит при том атоме углерода, при котором уже есть галоген.

Реакции замещения в алканах протекают по **свободнорадикальному** механизму.

Свободные радикалы R· – это атомы или группы связанных между собой атомов, которые содержат неспаренный электрон.

Первая стадия. Инициирование цепи.

Под действием кванта света или при нагревании молекула галогена разрывается на два атома:

$$Cl{:}Cl \longrightarrow Cl\cdot + \cdot Cl$$

Это очень активные частицы, которые стремятся образовать связь с каким-либо другим атомом.

Вторая стадия. Развитие (рост) цепи.

Атом галогена взаимодействует с молекулой алкана и отрывает от него водород.

Образуется промежуточная частица – алкильный радикал, который в свою очередь взаимодействует с новой нераспавшейся молекулой хлора:

$$H_3C : H + \cdot Cl \longrightarrow H_3C \cdot + HCl$$

$$H_3C \cdot + Cl : Cl \longrightarrow H_3C : Cl + \cdot Cl$$

Третья стадия. Обрыв цепи.

Атомы и радикалы сталкиваются, образуя молекулы, процесс обрывается.
Могут столкнуться как одинаковые, так и разные радикалы, в том числе два метильных радикала:

$$H_3C\cdot + \cdot Cl \longrightarrow H_3C : Cl$$

$$H_3C\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow H_3C : CH_3$$

- Необратимая, некаталитическая (свет – не катализатор!)
- Протекает по радикальному механизму с образованием смеси продуктов
- Идет с выделением тепла (является экзотермическим процессом)

1.2. Нитрование алканов (реакция Коновалова).

Алканы взаимодействуют с разбавленной (10-20%) азотной кислотой по радикальному механизму, при нагревании до 140-150°С, при повышенном давлении и в присутствии серной кислоты (нитрующая смесь).

Атом водорода в алкане замещается на нитрогруппу NO_2.

$$H_3C{:}H + HO{:}NO_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{t,\ p} H_3C{:}NO_2 + H_2O$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{t,\ p} CH_3{-}\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}{-}CH_3 + H_2O$$

по правилу

2. Реакции разложения.

2.1. Дегидрирование.

Kat - Ni, Pt, Pd, оксиды хрома (III), железа (III), цинка и др.

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{Ni,\ 500^o} H_2C{=}CH_2 + H_2$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CH_3 + H_2$$

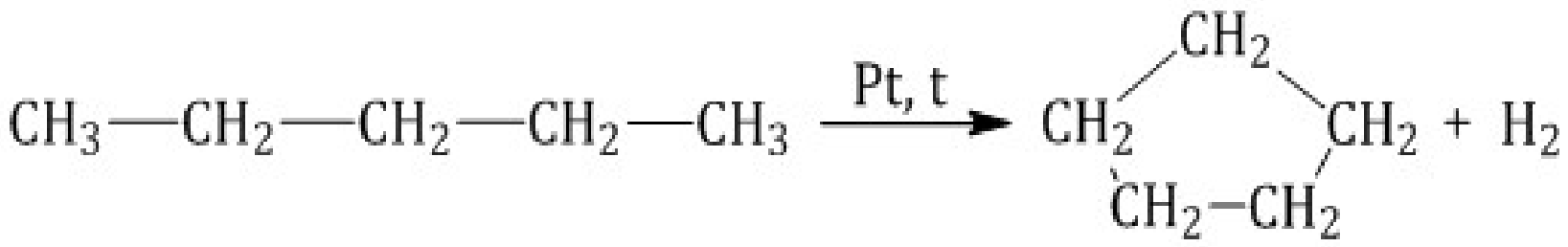
!

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2$$

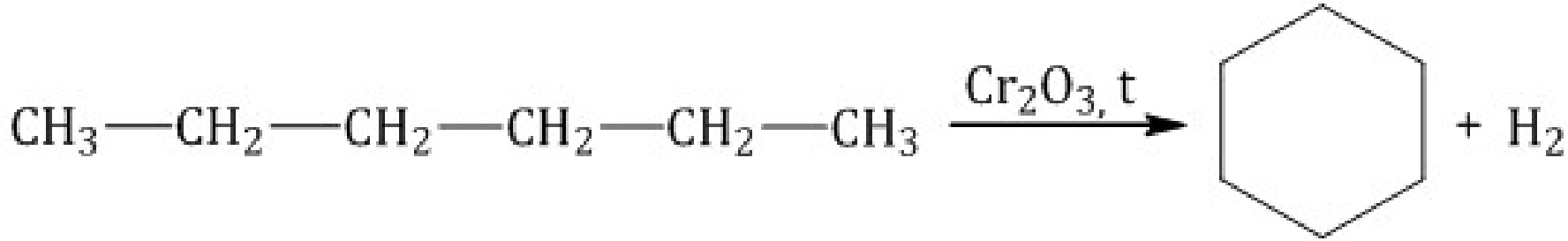
2.2. Дегидроциклизация.

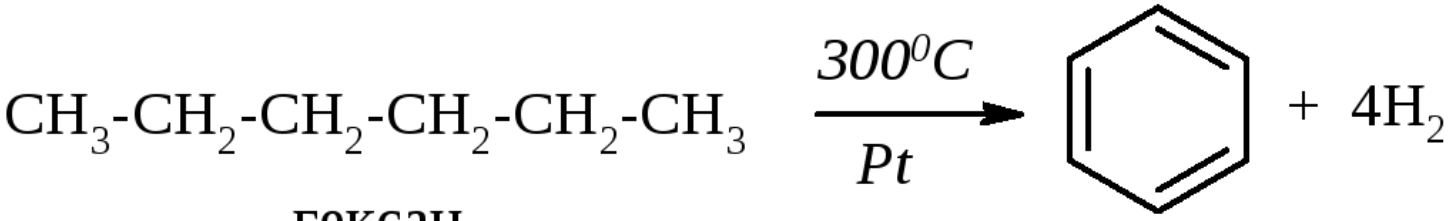
Дегидроциклизация – процесс отщепления водорода с образованием замкнутого цикла.

Алканы, содержащие 5 и более атомов углерода в главной цепи, при дегидрировании образуют циклические соединения.



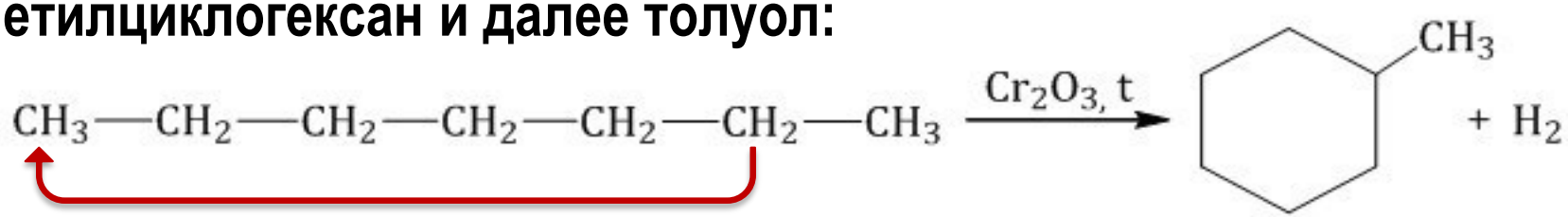
Гексан в зависимости от условий может образовать циклогексан и потом бензол:

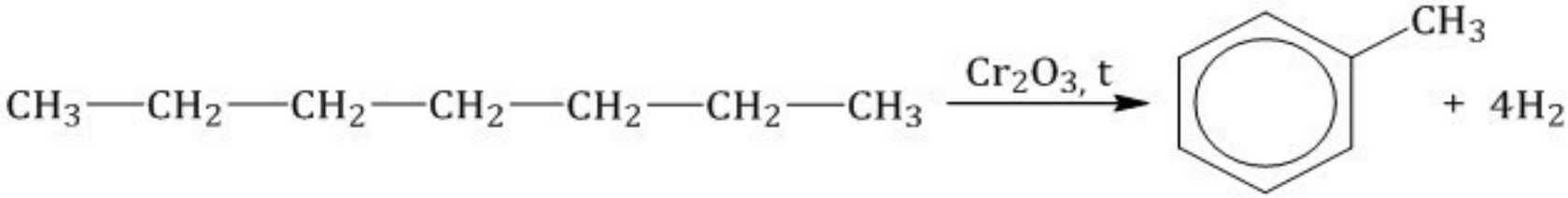




гексан

Гептан при дегидрировании в присутствии катализатора образует метилциклогексан и далее толуол:





2.3. Термические превращения алканов

Пиролиз

При нагревании выше 1000°С без доступа воздуха алканы распадаются до простых веществ:

$$C_2H_6 \xrightarrow{t > 1000^0C} 2C + 3H_2$$

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

!

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

Крекинг (от англ.cracking – расщепление)

Протекает с разрывом связей С-С, образуется смесь алканов и алкенов с меньшим числом атомов С.
Наиболее вероятен разрыв ближе к центру молекулы.

$$C_8H_{18} \xrightarrow{t = 600^0C} \underset{\text{алкан}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{алкен}}{C_4H_8}$$

$$C_9H_{20} \longrightarrow \underset{\text{алкан}}{C_5H_{12}} + \underset{\text{алкен}}{C_4H_8}$$

$$C_9H_{20} \longrightarrow \underset{\text{алкан}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{алкен}}{C_5H_{10}}$$

- **Термический 500 – 700^{0}C**
- **Каталитический 400 - 500^{0}C kat - алюмосиликаты**

3. Реакции окисления.

3.1. Горение (полное, неполное)

В избытке кислорода метан горит бесцветным пламенем :

$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{t} CO_2 + 2H_2O + 880\ кДж$$

При недостатке кислорода метан горит желтым пламенем :

$$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{t} 2CO + 4H_2O$$

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{t} \underset{сажа}{C} + 2H_2O$$

3.2. Каталитическое окисление кислородом воздуха

$CH_4 + O_2$ →

- CH_3OH
- $HCOH + H_2O$
- $HCOOH + H_2O$

Гомологи метана с числом атомов больше двух окисляются с разрывом углеродной цепи и образованием кислот:

$$2CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{t,\ MnO2} 4CH_3COOH + 2H_2O$$

Алканы устойчивы к действию сильных окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др.), не реагируют с концентрированными кислотами, щелочами, бромной водой.

4. Изомеризация.

Превращение алканов неразветвленного строения в разветвленные:

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

5. Конверсия метана.

Взаимодействие с водой или углекислым газом:

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

$$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{t,\ Ni} \underbrace{2CO + 2H_2}_{\text{Синтез - газ}}$$

Получение метана.

1. Гидролиз карбида алюминия

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

$$Al_4C_3 + 12HCl \rightarrow 3CH_4 + 4AlCl_3$$

2. Синтез из простых веществ

$$C + 2H_2 \xrightarrow{t,\ p\ Ni} CH_4$$

3. Получение из синтез-газа (синтез Фишера-Тропша)

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{t,\ p\ Ni} CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{t,\ p\ Ni} CH_4 + 2H_2O$$

Общие способы получения алканов.

1. Гидрирование непредельных углеводородов

$$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$$

$$C_nH_{2n-2} + 2H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$$

2. Реакция изомеризации

3. Реакция Вюрца

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-Br \\ CH_3-CH_2-Br \end{matrix} + 2Na \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + 2NaBr$$

Если в реакции участвуют два разных галогеналкана, то образуется смесь продуктов:

$$CH_3I + C_2H_5I + 2Na \rightarrow$$

$$CH_3 - CH_3 + 2NaI$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_3 + 2NaI$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + 2NaI$$

4. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот (реакция Дюма)

$$CH_3-COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

5. Электролиз растворов солей карбоновых кислот (синтез Кольбе)

$$2CH_3-COONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} C_2H_6 + CO_2 + H_2 + 2NaOH$$

В промышленности.

Алканы получают из нефти, каменного угля, природного и попутного газа.

При переработке нефти используют ректификацию, крекинг и другие способы.

Применение алканов

природный газ - почти полностью состоит из метана (до 98%) с примесью этана и пропана

Применение алканов

В двигателях автомобилей сгорает смесь жидких предельных углеводородов — бензин (углеводороды C_6H_{14}—$C_{10}H_{22}$), дизельное топливо ($C_{13}H_{28}$—$C_{17}H_{36}$)

Применение алканов

1-3 – производство сажи

1 – картрижи

2 – резина

3 – типографическая краска

4-7 – получение органических веществ

4 – растворители

5 – хладогенты

6 – метанол

7 - ацетилен