



Первый Санкт-Петербургский государственный
медицинский университет им. акад. И. П. Павлова
Кафедра общей и биоорганической химии

Алканы. Строение, получение, свойства

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)



1. Гомологический ряд предельных углеводородов.
2. Изомерия предельных углеводородов.
3. Физические свойства предельных углеводородов.
4. Основные способы получения алканов. Нефть и пути ее переработки.

1. Гомологический ряд алканов

Ещё в первой половине XIX века было замечено, что многие органические вещества образуют ряды, в каждом из которых вещества обладают сходными химическими свойствами и отличаются друг от друга на одну или несколько групп CH_2 .

**Это явление было названо гомологией
(Ш. Жерар, 1844 г.)**

1. ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ

Гомологи - это *соединения, имеющие одинаковый функциональный характер, но отличающиеся числом углеродных атомов, входящих в состав их углеводородных радикалов.*

Ниже представлены формулы и названия 10 первых представителей гомологического ряда алканов и соответствующих им одновалентных радикалов:

Название алкана	Формула	Название радикала	Формула
метан	CH_4	метил	$-\text{CH}_3$
этан	C_2H_6	этил	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$
пропан	C_3H_8	пропил	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

1. ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ

Название алкана	Формула	Название радикала	Формула
н-бутан	C_4H_{10}	бутил	$-C_4H_9$
н-пентан	C_5H_{12}	пентил	$-C_5H_{11}$
н-гексан	C_6H_{14}	гексил	$-C_6H_{13}$
н-гептан	C_7H_{16}	гептил	$-C_7H_{15}$
н-октан	C_8H_{18}	октил	$-C_8H_{17}$
.....			
н-алкан	C_nH_{2n+2}	алкил	$-C_nH_{2n+1}$

C1 – C4 – газы,

C5 – C15 – жидкости,

C16 и далее – твёрдые вещества

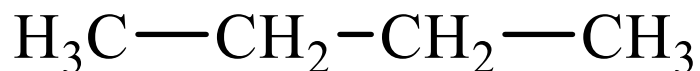
2. ИЗОМЕРИЯ АЛКАНОВ

Изомерия – это явление, при котором вещества имеют одинаковый качественный и количественный состав, но различные свойства.

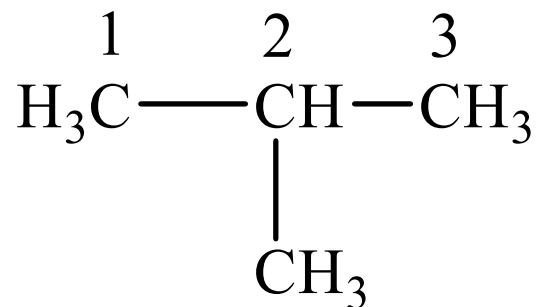
Возможные типы изомерии алканов:

1. Структурная изомерия (изомерия углеродного скелета)
2. Поворотная изомерия (конформационная изомерия)

ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА



n-бутан



2-метилпропан

ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА

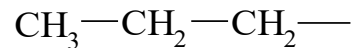
Число структурных изомеров резко возрастает по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле алкана:

Название алкана	Формула	Число изомеров
Бутан	C_4H_{10}	2
Пентан	C_5H_{12}	3
Гексан	C_6H_{14}	5
Гептан	C_7H_{16}	9
Октан	C_8H_{18}	18
Нонан	C_9H_{20}	35
Декан	$C_{10}H_{22}$	75
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	366 319
Пентаконтан	$C_{50}H_{102}$	$1.12 \cdot 10^{18}$
Гектан	$C_{100}H_{202}$	$5.92 \cdot 10^{39}$

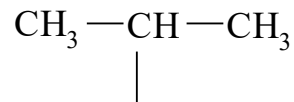
Изомерия алканов

Следует учесть, что предельные радикалы также имеют изомерные формы, начиная с пропила:

- изомеры пропила

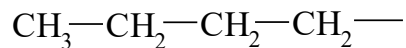


н-пропил

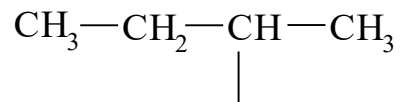


изопропил

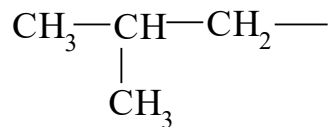
- изомеры бутила:



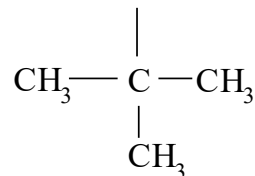
н-бутил



втор-бутил



изобутил



трет-бутил

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Физические свойства предельных углеводородов, как и других органических соединений, определяются их составом и строением. В гомологическом ряду углеводородов с нормальной цепью **четыре первых** члена при обычной температуре — **газы**, далее следуют жидкости и, начиная с $C_{16}H_{34}$, — твердые вещества.

Углеводород	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	Плотность
Метан CH_4	-182.5	-161.6	0.416 ¹
Этан C_2H_6	-182.8	-88.6	0.546 ¹
Пропан C_3H_8	-187.6	-42.1	0.508 ²
<i>n</i> -Бутан C_4H_{10}	-138.3	-0.5	0.584 ²
Изобутан C_4H_{10}	-159.4	-11.7	0.563 ²
<i>n</i> -Пентан C_5H_{12}	-129.8	36.07	0.626

¹ При температуре кипения. ² В жидком состоянии, под давлением.

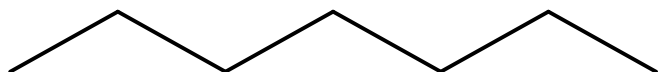
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Углеводород	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Плотность
Изопентан C_5H_{12}	-159.9	27.9	0.620
Неопентан C_5H_{12}	-16.6	9.5	0.613
н-Гексан C_6H_{14}	-95.3	68.7	0.660
н-Гептан C_7H_{16}	-90.6	98.5	0.684
н-Октан C_8H_{18}	-56.8	125.7	0.703
н-Нонан C_9H_{20}	-53.6	150.8	0.718
н-Декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-29.7	174.0	0.730
Пентадекан $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	10.0	270.5	0.765
н-Эйкозан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	36.4	205 ($2 \cdot 10^3$ Па)	0.777
н-Гектан $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$	115.2	720	0.800

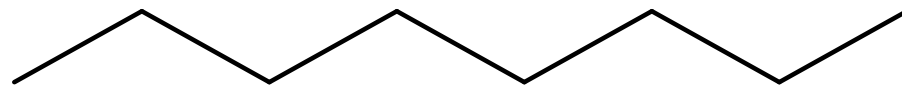
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Температуры кипения в гомологическом ряду возрастают, причем разность температур кипения ближайших гомологов все время уменьшается.

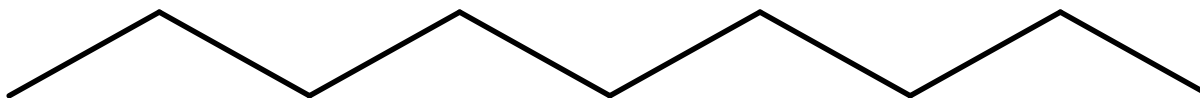
Температуры плавления в гомологическом ряду предельных углеводородов медленно возрастают. При этом предельные углеводороды образуют два ряда: четных и нечетных гомологов. Температуры плавления четных гомологов обычно выше, чем аналогично построенных нечетных.



n-гептан; $T_{\text{пл.}} = -90.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$



n-октан; $T_{\text{пл.}} = -56.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$



n-нонан; $T_{\text{пл.}} = -53.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$

4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ. НЕФТЬ И ПУТИ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Алканы можно получить из соединений с тем же, меньшим или большим числом углеродных атомов.

1.1 Из сырой нефти:

Нефть разгонкой при обычном давлении разделяется на три фракции: бензин, керосин и мазут; из этих основных фракций выделяют более узкие фракции:

Фракция	$T_{\text{кип.}}$, °С	Число углеродных атомов	Применение
Газовый бензин	До 40	1–5	Топливо
Петролейный эфир	30–80	5–7	Растворитель

Фракционирование нефти

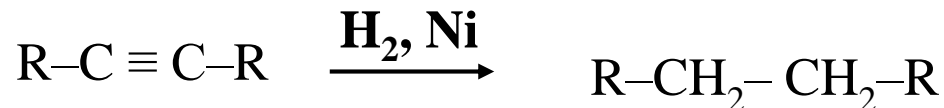
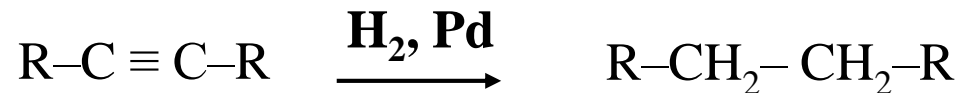
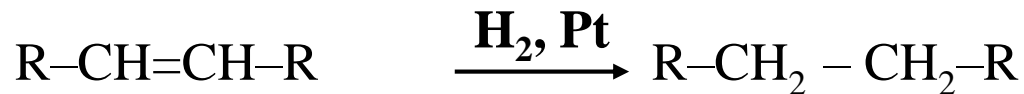
Фракция	$T_{\text{кип.}}$, °С	Число углеродных атомов	Применение
Бензин	40–180	5–10	Горючее для ДВС
Керосин	180–270	10–15	Горючее для РД
Газойль	270–360	12–20	Горючее для дизельных двигателей
Мазут	>360	>20	Сырьё для крекинга, получения смазочных масел, вазелина и др.

4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ. НЕФТЬ И ПУТИ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Для увеличения выхода бензина и др. ценных для хим. промышленности продуктов нефтяные фракции подвергают *крекингу*. Крекинг — термическое разложение углеводородов и других составных частей нефти.

Твёрдый остаток после отгонки всех фракций — *гудрон*, содержащий высшие алканы (до C50), окисляют кислородом воздуха; образующийся *битум* используют для строительства дорог.

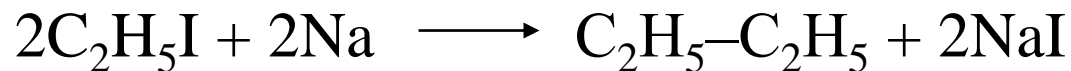
1.2 Каталитическое гидрирование алкенов и алкинов, начиная с пентана:



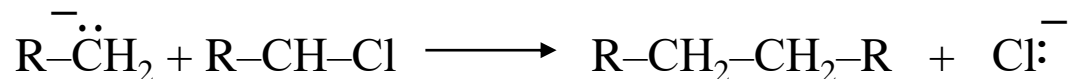
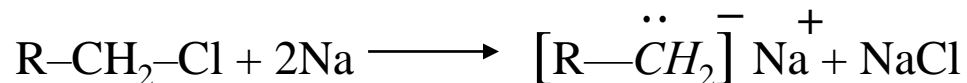
ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

Реакция Вюрца:



возможный механизм:

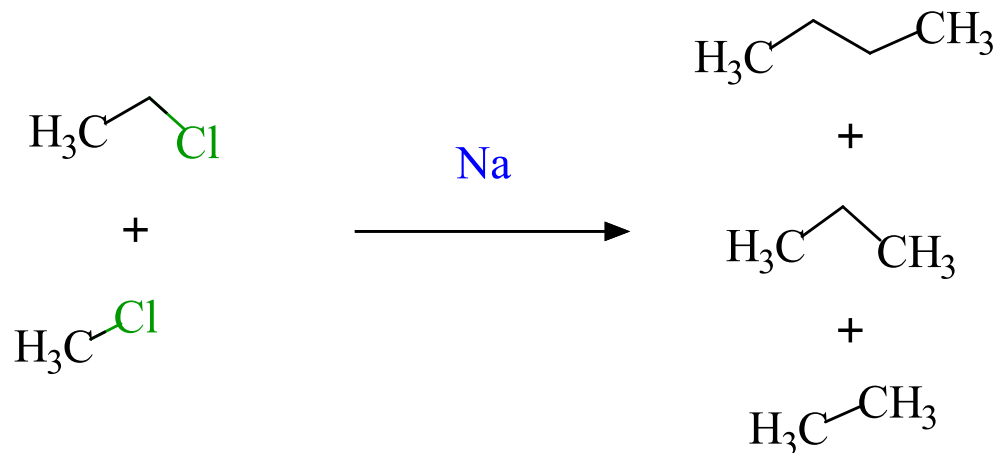
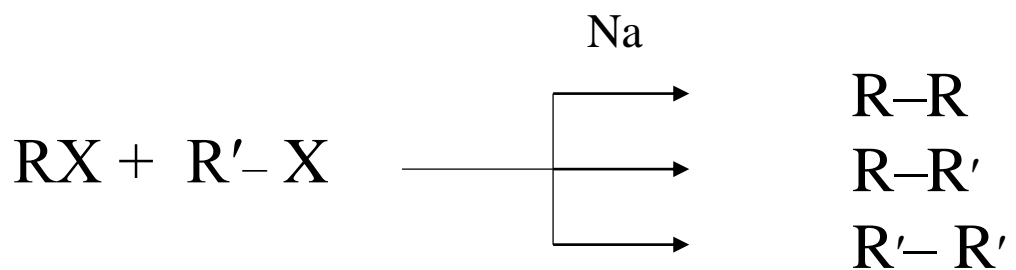


Вместо натрия в этой реакции могут быть использованы и другие металлы, например литий, магний, цинк.

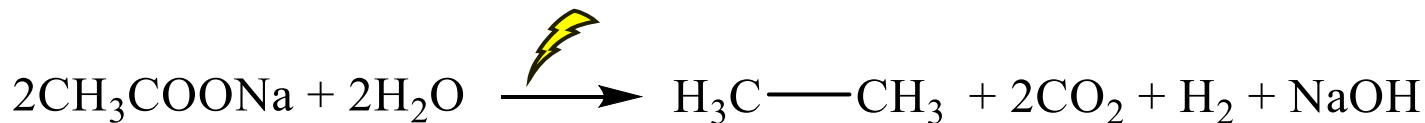
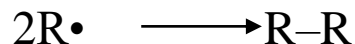
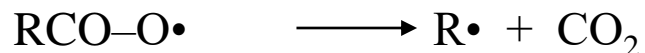
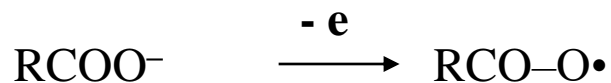
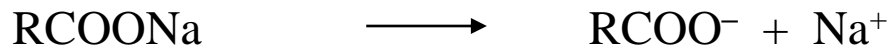
ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

Реакция Вюрца:

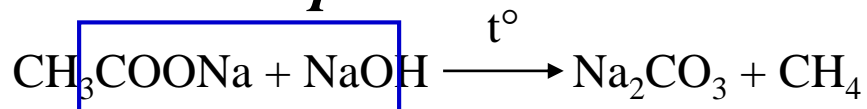
Особенностью синтеза Вюрца является то, что он дает хорошие выходы в случае использования в качестве исходных веществ **первичных галогеналкилов**. Кроме того при использовании разных алкилгалогенидов в результате реакции получается **смесь** трех углеводородов:



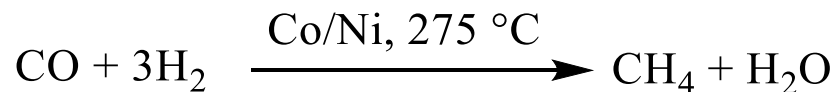
Электролиз солей карбоновых кислот



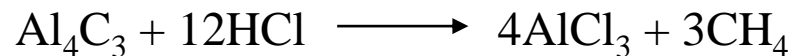
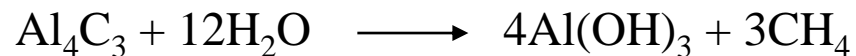
Нагревание солей карбоновых кислот со щелочами



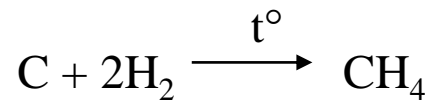
Синтез Сабатье — Сандерана



Получение метана гидролизом карбидов



Синтез из простых веществ



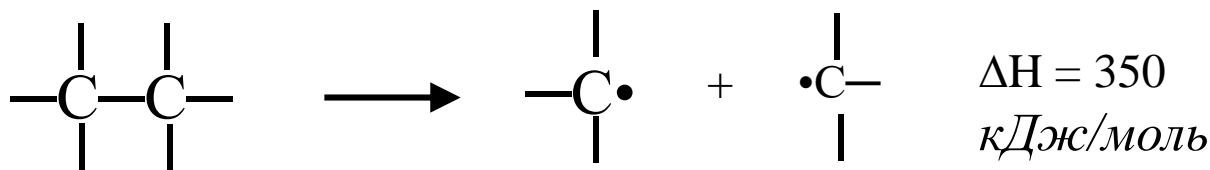
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

1. Общая характеристика реакционной способности предельных углеводородов.
2. Реакции замещения предельных углеводородов. Механизм реакций.
3. Реакционная способность первичного, вторичного и третичного атомов водорода.
4. Устойчивость промежуточных радикалов и направление реакции.

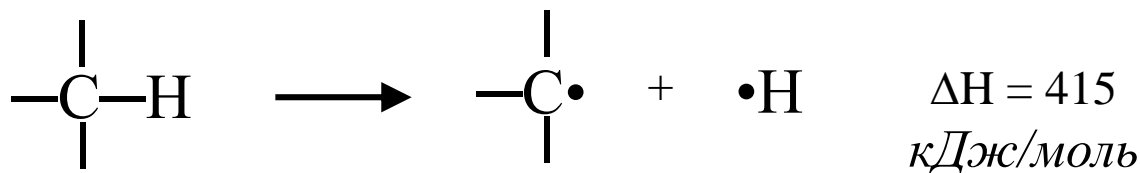
Общая характеристика реакционной способности предельных углеводородов

В алканах имеется два типа связей: **C-C** и **C-H** связи. Для их разрыва требуется большое количество энергии, поэтому алканы при обычных условиях мало реакционно-способны:

1. Разрыв C – C– связи:



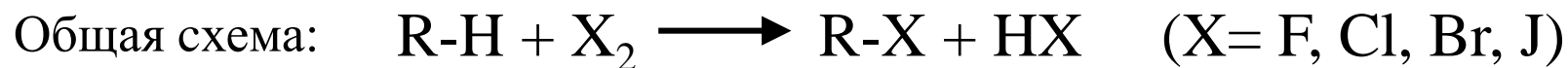
2. Разрыв C – H– связи:



РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ АЛКАНОВ.

Механизм реакций

2.1 Галогенирование



Реакционная способность:
$$\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} \gg \text{J}$$

Механизм галогенирования:

Наблюдаемые факты:

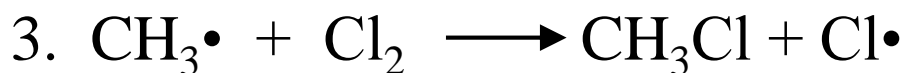
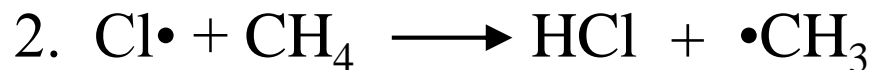
- 1) реакция не идёт в темноте при 20 °С
- 2) реакция легко идёт в темноте при 250 °С
- 3) легко идёт на свету при 20 °С
- 4) присутствие кислорода замедляет реакцию

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА:

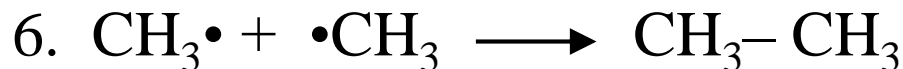
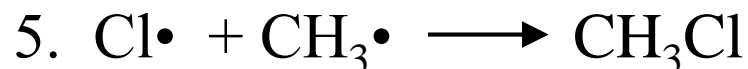
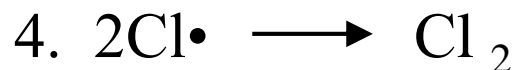
Суммарная реакция: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ (I стадия)

хлорметан

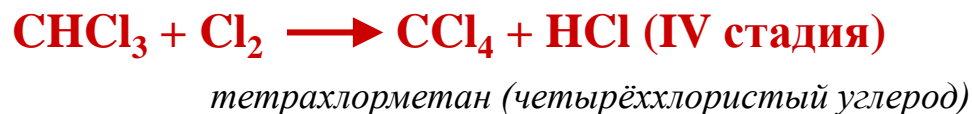
(метилхлорид, хлористый метил)



} рост цепи



} обрыв цепи

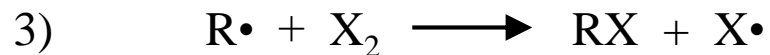
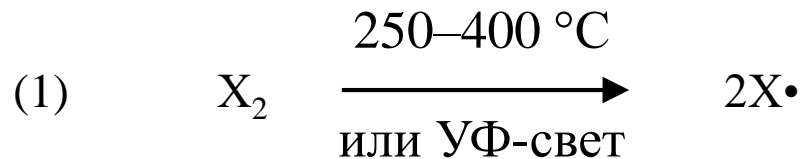


ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАНА:

Вывод:

Хлорирование метана – цепная реакция, т.е. реакция, включающая ряд стадий, каждая из которых генерирует реакционноспособную частицу, вызывающую следующую стадию.

Галогенирование алканов протекает по такому же механизму, как и галогенирование метана:



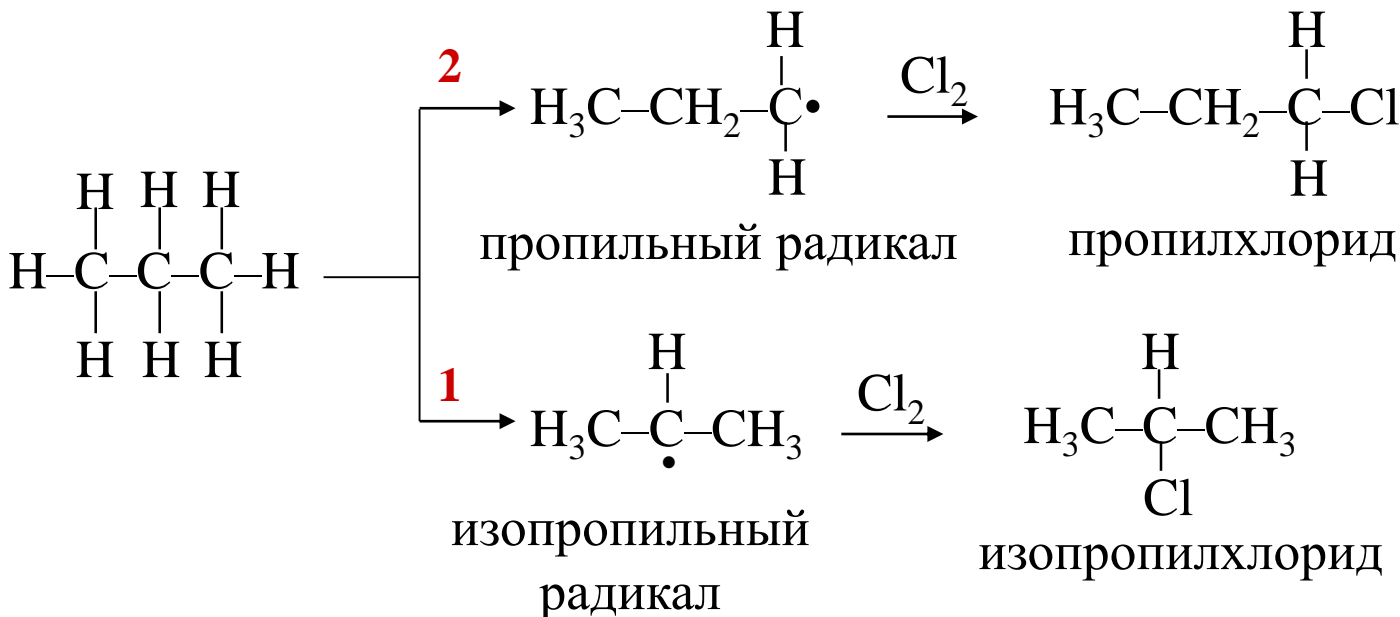
} Стадии роста
цепи

затем (2), (3), (2), (3) и т. д. до обрыва цепи

ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ:

Проблема ориентации возникает всякий раз, когда реагент может атаковать различные по реакционной способности положения в молекуле изучаемого соединения.

Пример: хлорирование пропана



Вопрос? Какой путь предпочтительнее: **1** или **2**

ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ:

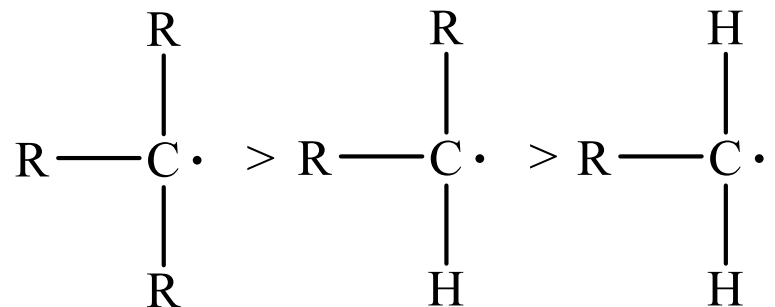
Поскольку *скоростьюопределяющей* стадией является *стадия образования промежуточного алкильного радикала R•*, направление реакции, т. е. какой алкилгалогенид: *пропилхлорид* или *изо-пропилхлорид* образуется в большем количестве, зависит от относительных скоростей, с которыми образуются пропильный и изопропильный радикалы.

Лёгкость же образования промежуточных радикалов определяется их устойчивостью: *чем устойчивее радикал, тем легче он образуется*

ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ:

Ряд изменения устойчивости радикалов:

третичный > вторичный > первичный

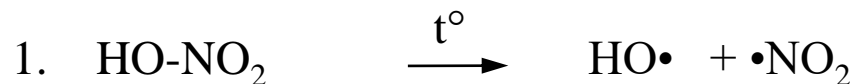


Отсюда следует, что легче всего замещение атомов водорода идет у третичного углеродного атома, затем у вторичного и далее у первичного:

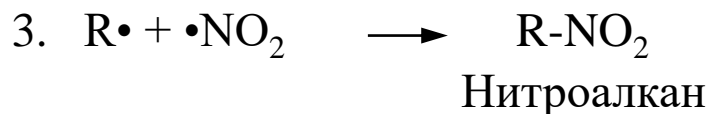
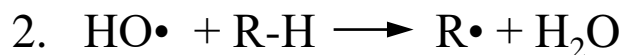
Например, в случае хлорирования соотношение между скоростями замещения (при 300 °С) при первичном, вторичном и третичном атомах равно:

1: 3.25 : 4.3

2. Нитрование алканов разб. HNO_3 при нагревании (Коновалов, 1888 г.)



азотная кислота

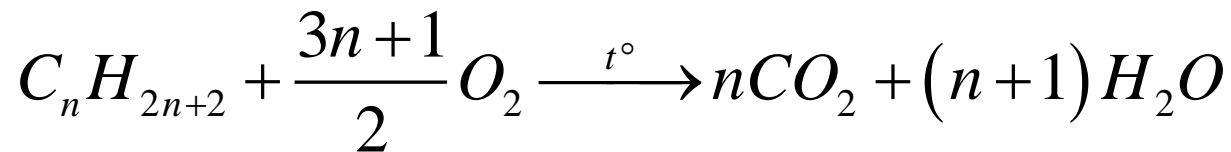


Реакция сопровождается образованием полинитро-соединений и окислительными процессами. Замещение легче идет у третичного атома углерода.

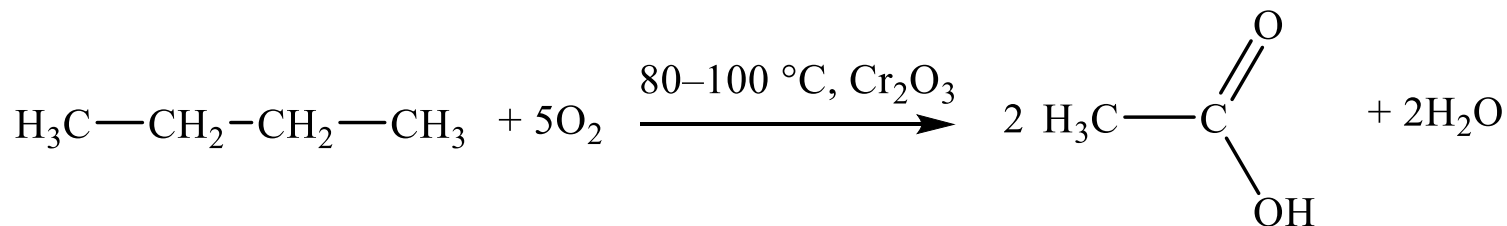
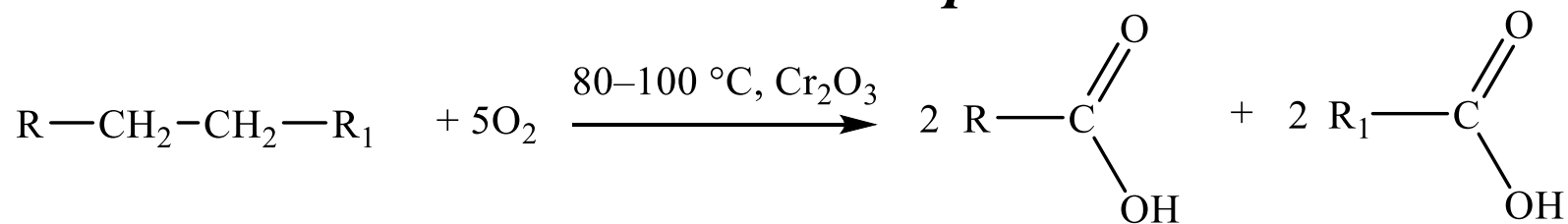
В промышленности распространено нитрование парами азотной кислоты при 250-500 °С – *парофазное нитрование*. Процесс сопровождается крекингом и окислением алканов.

Окисление алканов

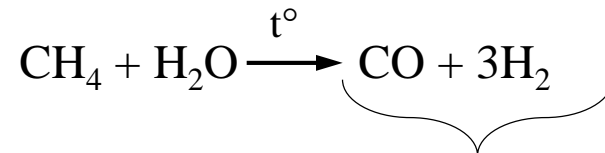
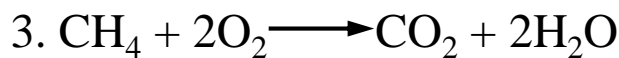
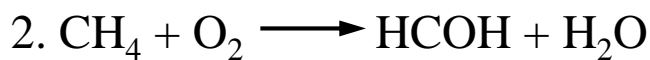
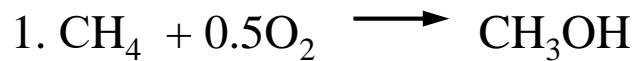
Горение



Окислительный крекинг



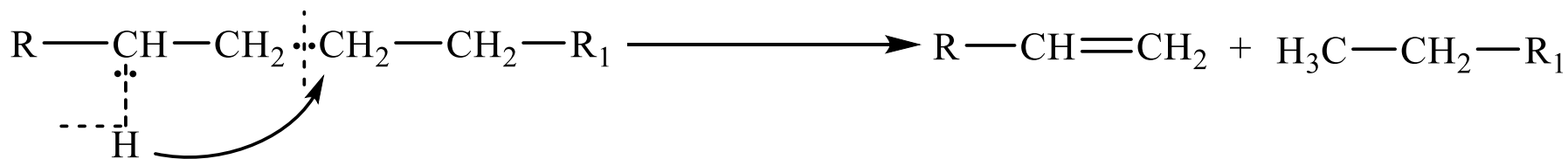
Окисление метана



синтез-газ

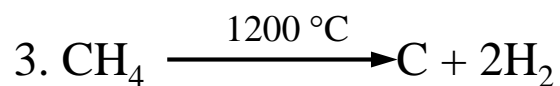
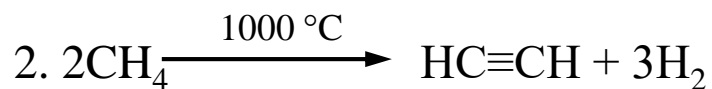
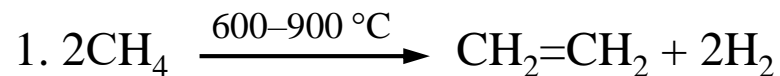
Крекинг

Крекинг – процесс расщепления высокомолекулярных углеводородов на более простые низкомолекулярные (низкокипящие) соединения:

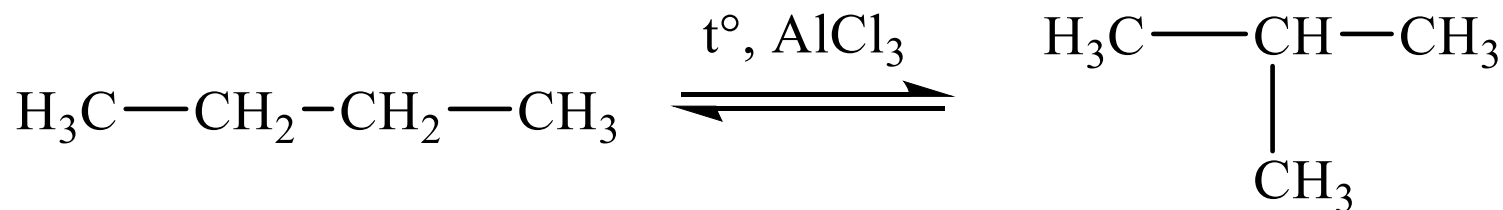


Пиролиз

Пиролиз (от др.-греч. *πῦρ* «огонь» + *λύσις* «разложение») — термическое разложение органических и неорганических соединений.

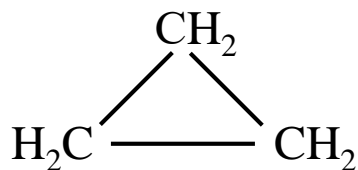


Изомеризация

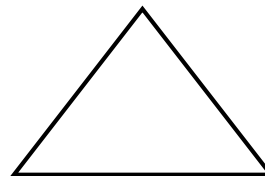


КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ЦИКЛОАЛКАНЫ)

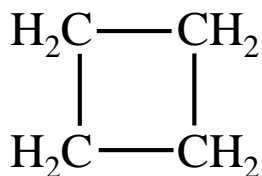
Общая формула — C_nH_{2n} , sp^3 -гибридизация углерода



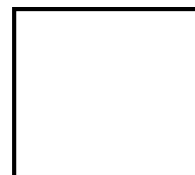
или



ЦИКЛОПРОПАН

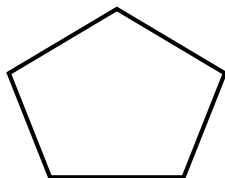


или

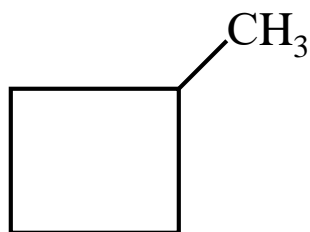


ЦИКЛОБУТАН

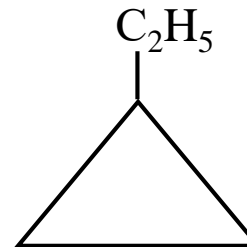
1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ЦИКЛОАЛКАНОВ



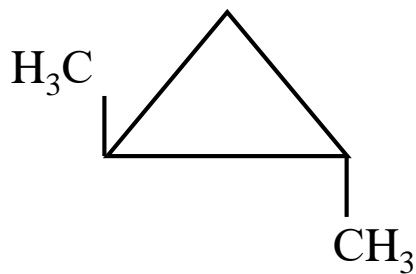
Циклопентан



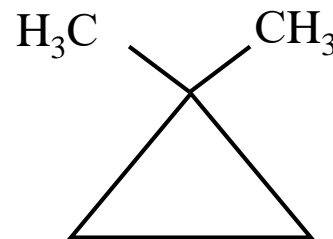
Метилциклобутан



Этилциклопропан



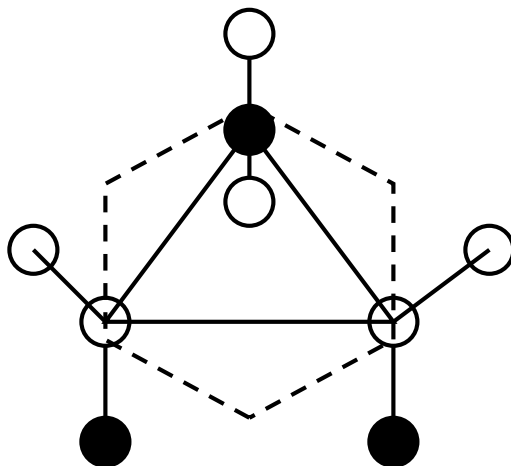
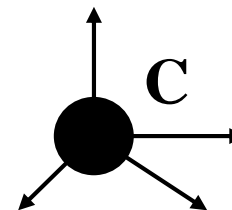
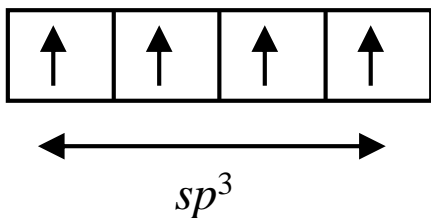
транс-1,2-диметилциклопропан



1,1-диметилциклопропан

СТРОЕНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Теория напряжения Байера (1885г)



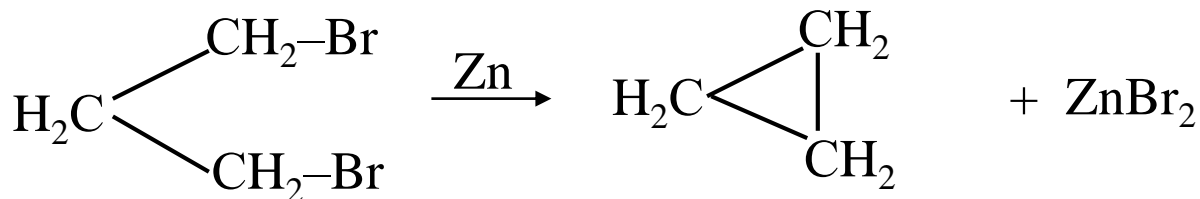
$$\alpha = \frac{109,5^\circ - 60^\circ}{2} = 24,75^\circ$$

$$\alpha = \frac{109,5^\circ - 90^\circ}{2} = 9,75^\circ$$

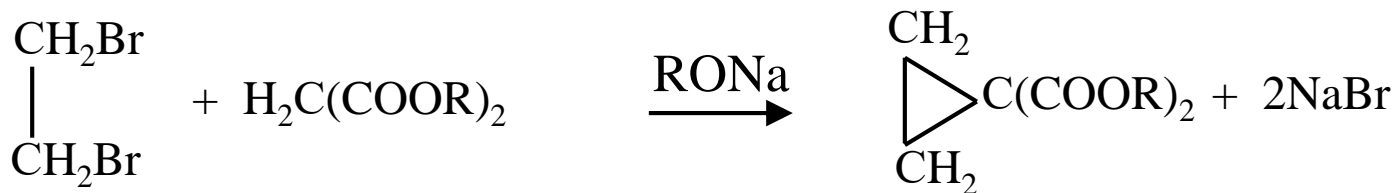
Напряжение в циклопропане и циклобутане

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

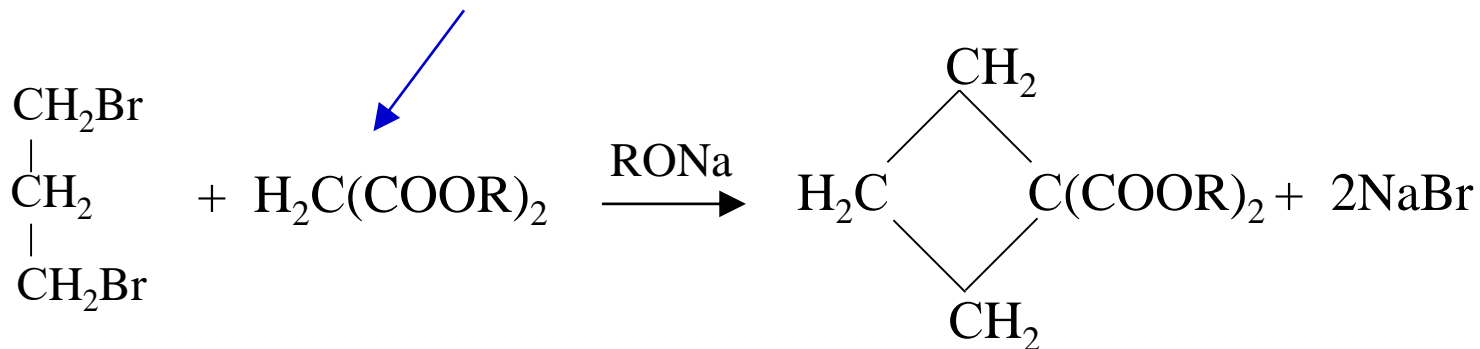
2.1 Дегалогенирование дигалогенпроизводных



2.2 Взаимодействие дигалогенпроизводных с *на-триймалоновым* эфиром

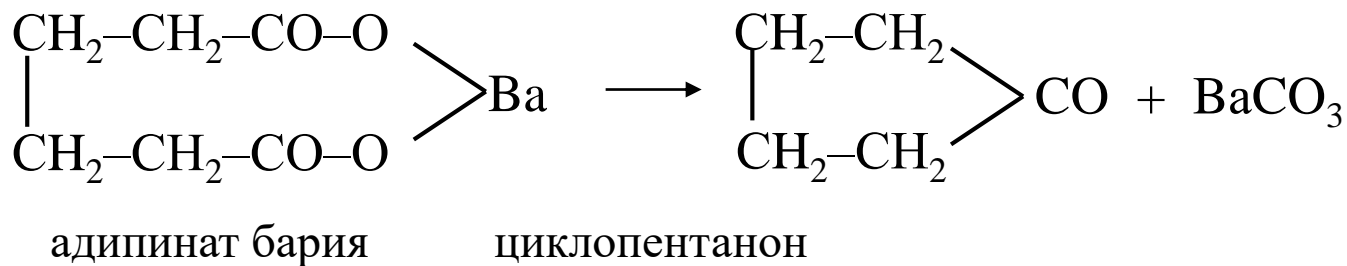


натриймалоновый эфир



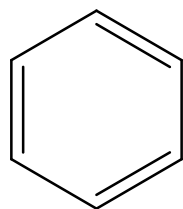
2.3 Декарбоксилирование солей двухосновных кислот

Этот метод применим для получения соединений с 5,6 и более циклами

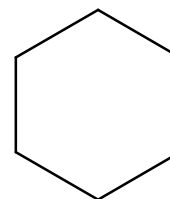
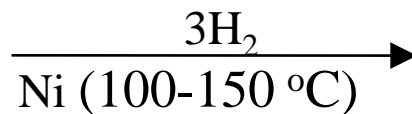


2.4 Специальные методы получения циклоалканов

Существуют специальные методы получения алициклических соединений, например, гидрирование соответствующих ароматических соединений и др.



Бензол



циклогексан

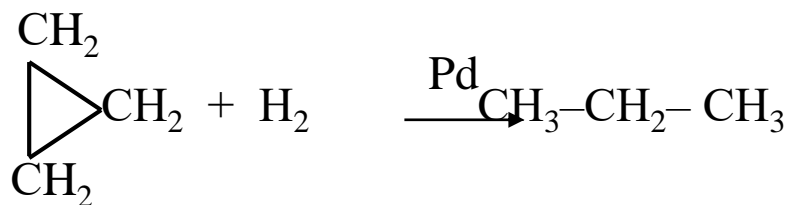
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

Циклические соединения обычно имеют более высокую температуру кипения и плавления и большую плотность по сравнению с аналогично построенными соединениями жирного ряда с тем же числом углеродных атомов.

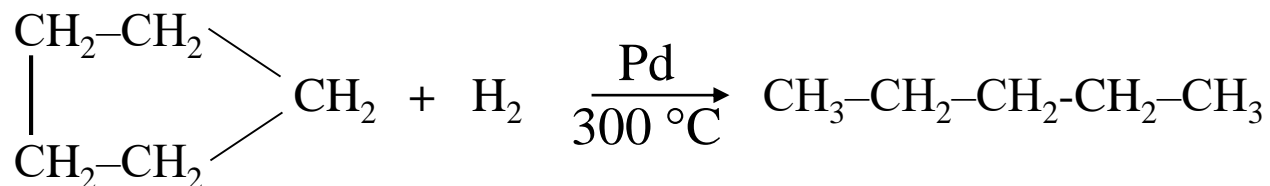
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

Химические свойства циклоалканов зависят от величины цикла. Соединения с малым размером (**3-,4-членные**) неустойчивы и легко разрываются. Для них характерны *реакции присоединения*, что сближает их с непредельными соединениями. Наиболее устойчивы соединения с **пяти-** и **шести**членными циклами. Они вступают в обычные для парафинов реакции замещения:

4.1 Гидрирование



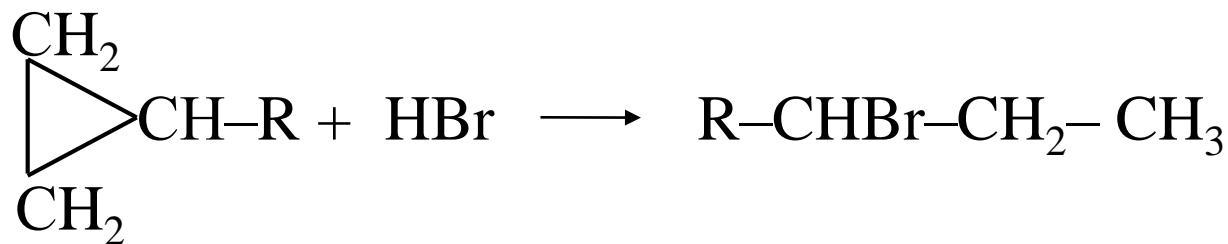
Гидрирование



Пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах, а соединения с шестичленными циклами при этих условиях дегидрируются и превращаются в ароматические

4.3 Действие галогеноводородов

Циклопропан и его гомологи реагируют с галогено-водородами с разрывом цикла (действует пр. Марковникова):



Циклоалканы с большим числом углеродных атомов с галогеноводородами не реагируют.