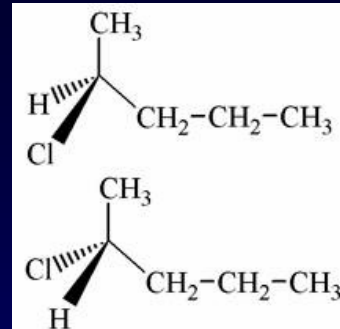
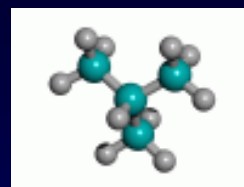
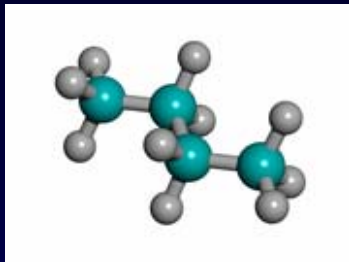
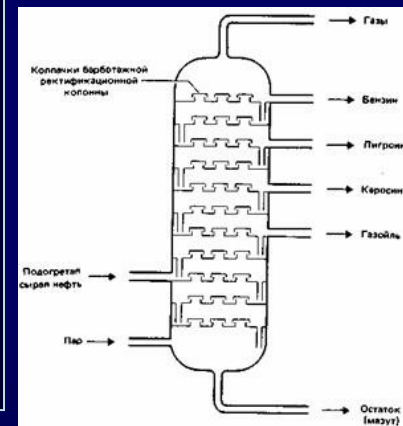
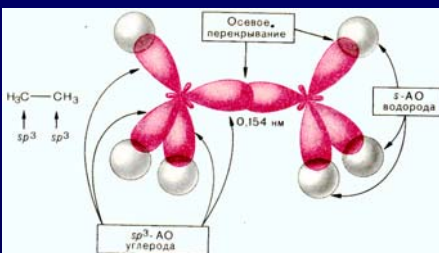
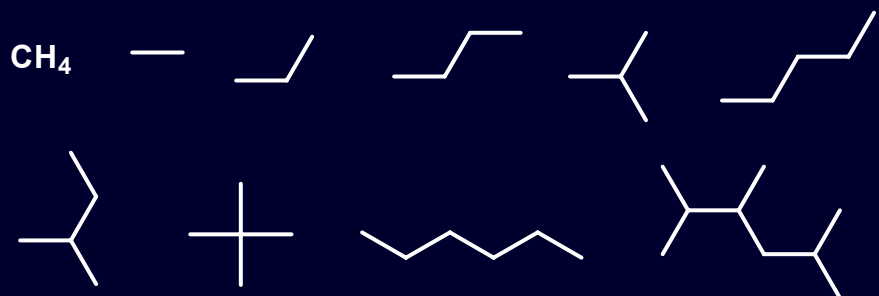


Пропан



Дальше Сброс

АЛКАНЫ



АЛКАНЫ (парафины) – насыщенные углеводороды, не содержащие кратных связей и циклических фрагментов.

Брутто-формула алканов – $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$



нефть



CH_4



$\text{C}_3\text{H}_8,$
 C_4H_{10}

АЛКАНЫ



мазут

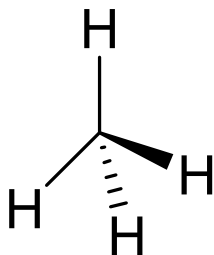


бензин



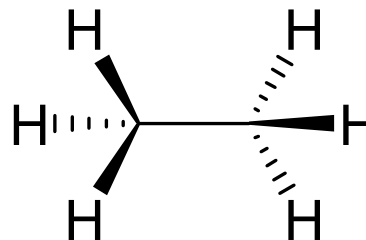
парафин

Метан и этан: краткая характеристика



Метан

C-H	1.095 Å
H-C-H	109 °



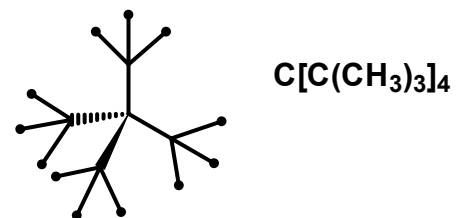
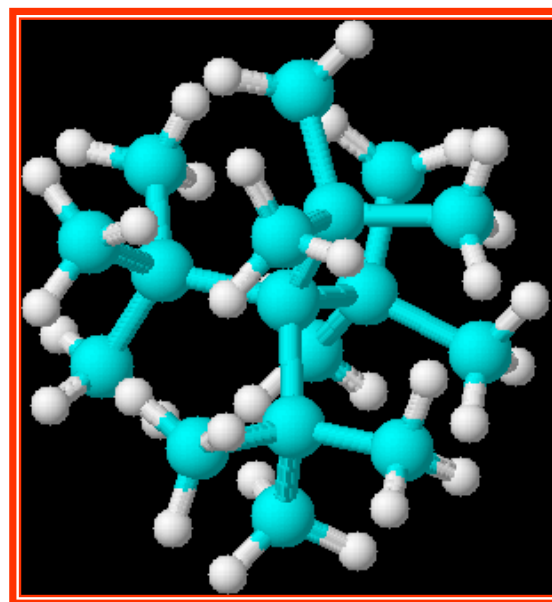
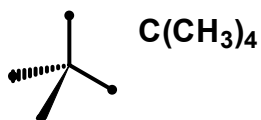
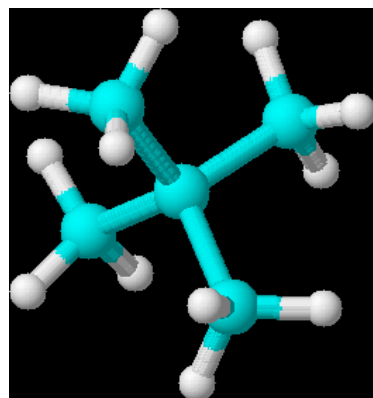
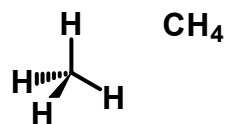
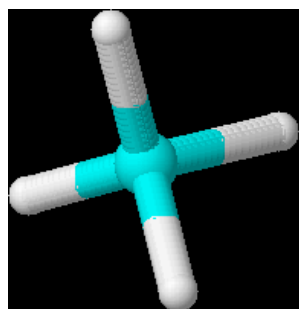
Этан

C-C	1.54 Å
C-H	1.095 Å
H-C-H	109 °

- Гибридизация атома углерода в метане и этане – sp^3 , конфигурация атома углерода - тетраэдрическая
- Электроотрицательности углерода (2.5) и водорода (2.1) близки – алканы неполярны
- Отсутствует доступная для взаимодействия с кислотами Льюиса электронная плотность, отсутствуют вакантные орбитали
- Энергия связи C-H ~ 95-99 ккал/моль; C-C ~ 82-85 ккал/моль

МОГУТ СУЩЕСТВОВАТЬ ПРАКТИЧЕСКИ ЛЮБЫЕ ИЗОМЕРНЫЕ АЛКАНЫ.

ОДНАКО ИЗВЕСТНЫ И ИСКЛЮЧЕНИЯ:



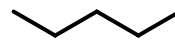
Структурная изомерия алканов

Неразветвленные (нормального строения):

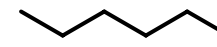
$C_1 - C_3$,



н-бутан



н-пентан



н-гексан

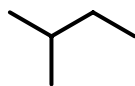
...

Разветвленные:

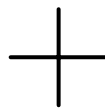
Начиная с C_4 возможно существование структурных изомеров.



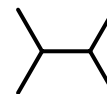
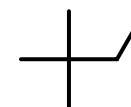
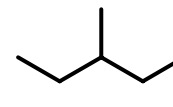
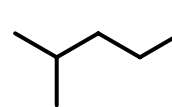
изобутан



изопентан



неопентан



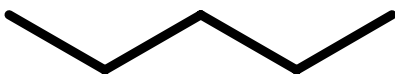
Число структурных изомеров:

CH_4	метан	1	C_9H_{20}	нонан	35
C_2H_6	этан	1	$C_{10}H_{22}$	декан	75
C_3H_8	пропан	1	$C_{11}H_{24}$	ундекан	
C_4H_{10}	бутан	2	$C_{12}H_{26}$	додекан	
C_5H_{12}	пентан	3	$C_{13}H_{28}$	тридекан	
C_6H_{14}	гексан	5	$C_{20}H_{42}$	эйкозан	366319
C_7H_{16}	гептан	9	$C_{30}H_{62}$	триаконтан	
C_8H_{18}	октан	18	$C_{132}H_{266}$	дотриаконтангектан	

Понятие гомологического ряда



н-бутан



н-пентан

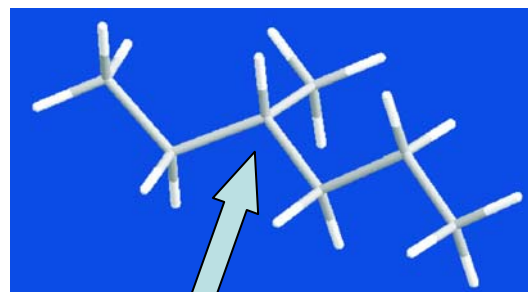
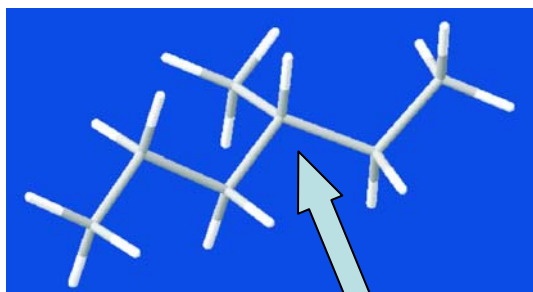
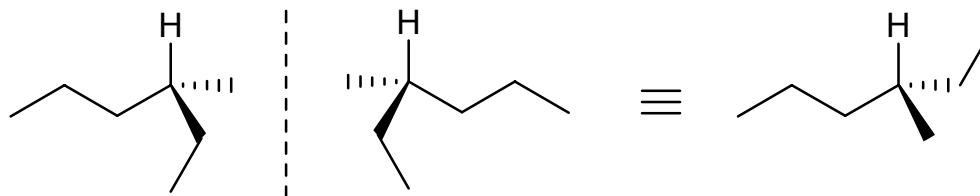


н-гексан

Гомологи - соединения, принадлежащие к одному классу, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп CH_2 . Совокупность всех гомологов образует **гомологический ряд**.

Стереοизомерия алканов

Начиная с C_7 возможно существование стереοизомеров.



асимметрический атом С

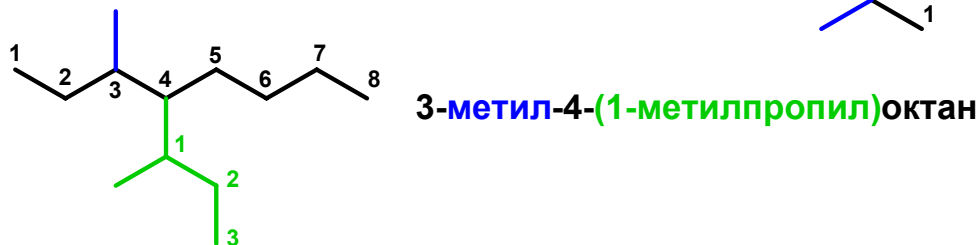
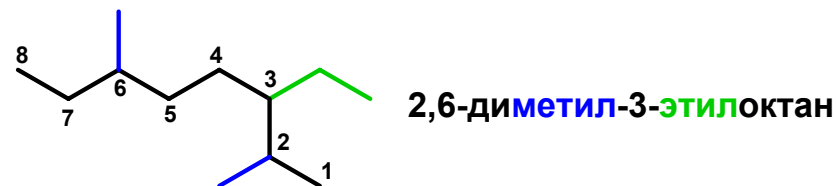
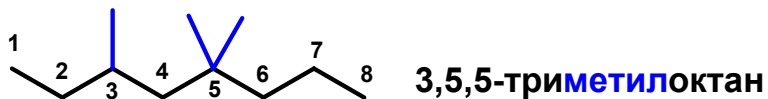
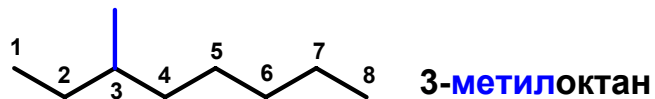
Номенклатура алканов

Название n-алканов (кроме $C_1 - C_4$) строится из греческого или латинского числительного и окончания "ан"

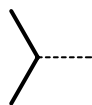
ПОСТРОЕНИЕ НАЗВАНИЙ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ:

- выбирается **наиболее длинная цепь** и называется согласно общему правилу;
- цепь нумеруется таким образом, чтобы первое же разветвление имело **наименьший номер** (если разветвления являются равноудаленными от концов цепи, рассматривают следующие разветвления и т.д.);
- если два алкильных заместителя равноудалены от концов цепи, меньший номер присваивается заместителю, расположенному раньше по алфавиту;
- названия заместителей производятся от названий соответствующих n-алканов с окончанием "ил"; если в молекуле несколько одинаковых заместителей, это отражается приставками "ди", "три", "тетра", etc.
- положение заместителей отражается номерами атомов основной цепи – **локантами**
- если боковой заместитель является разветвленным, его именуют согласно тем же правилам, внося общее название такого заместителя в скобки.

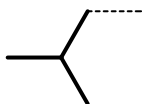
Номенклатура алканов - примеры



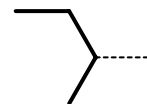
РАСПРОСТРАНЕННЫЕ НАЗВАНИЯ ПРОСТЫХ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП:



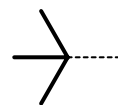
изопропил



изобутил



втор-бутил

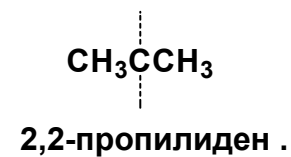
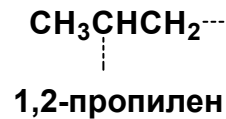
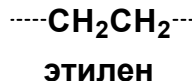
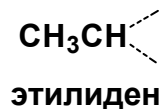
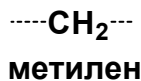


трет-бутил



неопентил

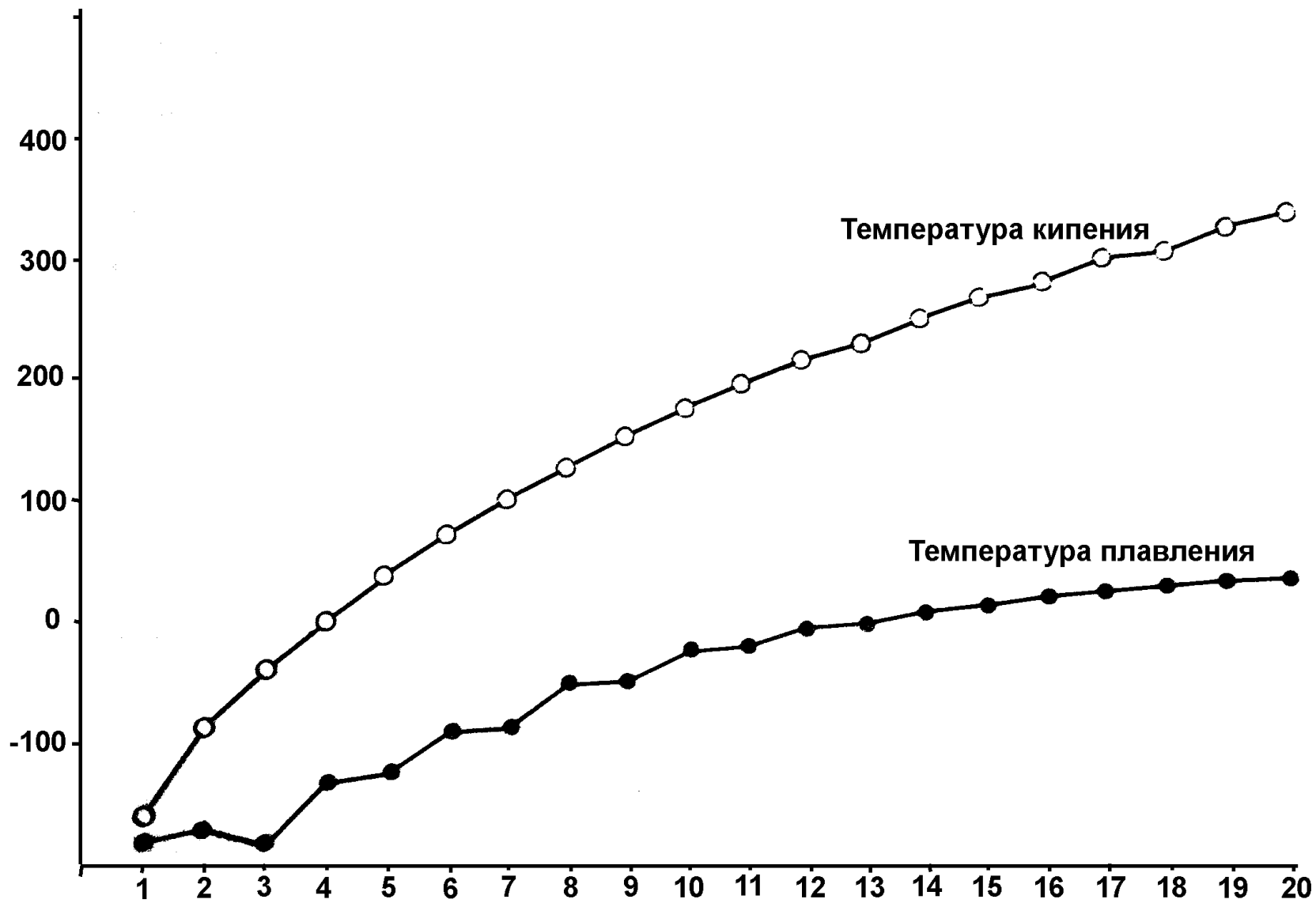
НАЗВАНИЯ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ОСТАТКОВ:



Физические свойства алканов

Название	Формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
метан	CH_4	-182.5	-161.5
этан	CH_3CH_3	-183.3	-88.6
пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-187.1	-42.2
бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-138.3	-0.5
изобутан	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	-159.4	-11.7
пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-129.7	36.0
изопентан	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-159.9	27.8
неопентан	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	-19.8	9.4
гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-94.3	68.7
гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-90.5	98.4
октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-56.8	125.7
изооктан	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-107	99
декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	-29.7	174.0
гексадекан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	18	287
гектан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{98}\text{CH}_3$	115	

Физические свойства алканов



Получение алканов

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ

Природный газ:

в основном - CH_4 ; некоторое кол-во этана, пропана и бутанов.

Ассоциированный газ нефти:

CH_4 – 50-80%; C_2H_6 – 10-15%; C_3H_8 – 5-20% и C_4H_{10} – 2-10%

НЕФТЬ:

смесь алканов, циклоалканов (нафтенов) и ароматических углеводородов

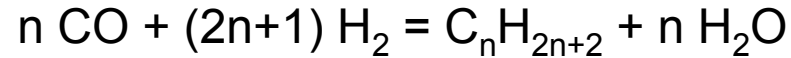
Является сырьем для:

- **НЕФТЯНОЙ** промышленности (нефть как источник топлива)
- **НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ** промышленности (нефть как источник углеводородов для последующих превращений)

В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ НЕ БОЛЕЕ 15% НЕФТИ !

Синтез алканов

Процесс **ФИШЕРА – ТРОПША (1925).**



катализатор – **Fe** или **Co**
температура – **250-300 °C**
давление – до **10 атм.**

Широко использовался в III Рейхе и ЮАР
(дефицит углеводородов при наличии залежей
каменного угля)

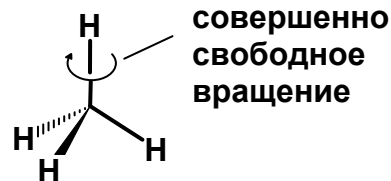
получают преимущественно углеводороды **нормального строения**

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ:

1. Из алкенов: гидрированием;
2. Из алкенов: взаимодействием с гидридами бора с последующей реакцией с кислотой; алкенов и алкинов;
3. Из алкинов: гидрированием;
4. Из литий- и магнийорганических соединений : гидролизом;
5. Из кетонов: превращением в гидразон и реакцией последнего с сильным основанием

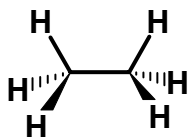
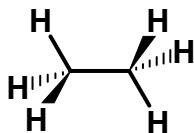
Конформации алканов

симметрия σ -связи допускает свободное вращение

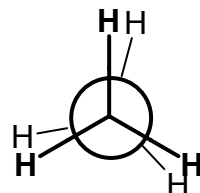
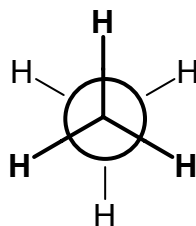


Различные пространственные формы молекул, возникающие в результате вращения вокруг простых одинарных связей, называются **конформациями**

клиновидные проекции



проекция Ньюмена

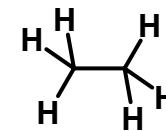


ЗАТОРМОЖЕННАЯ конформация

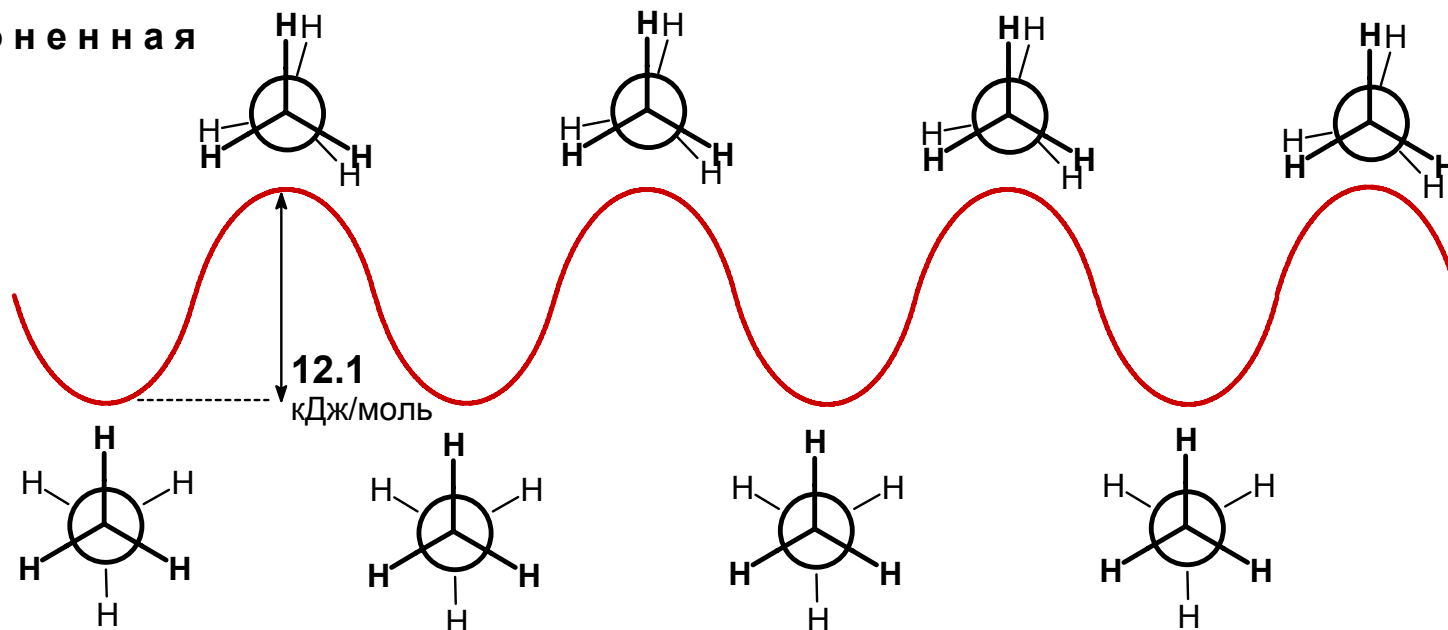
ЗАСЛОНЕННАЯ конформация

Молекула этана в принципе может существовать в **бесконечно большом** количестве конформаций, отличающихся друг от друга **углом поворота** относительно связи C-C

Конформации этана



заслоненная



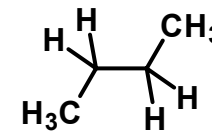
заторможенная

12.1 кДж/моль – энергетический барьер вращения, **энергия напряжения** в заслоненной конформации этана. 12.1: 3 ~ 4кДж/моль - **торсионное напряжение** между соседними связями С-Н.

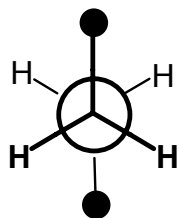
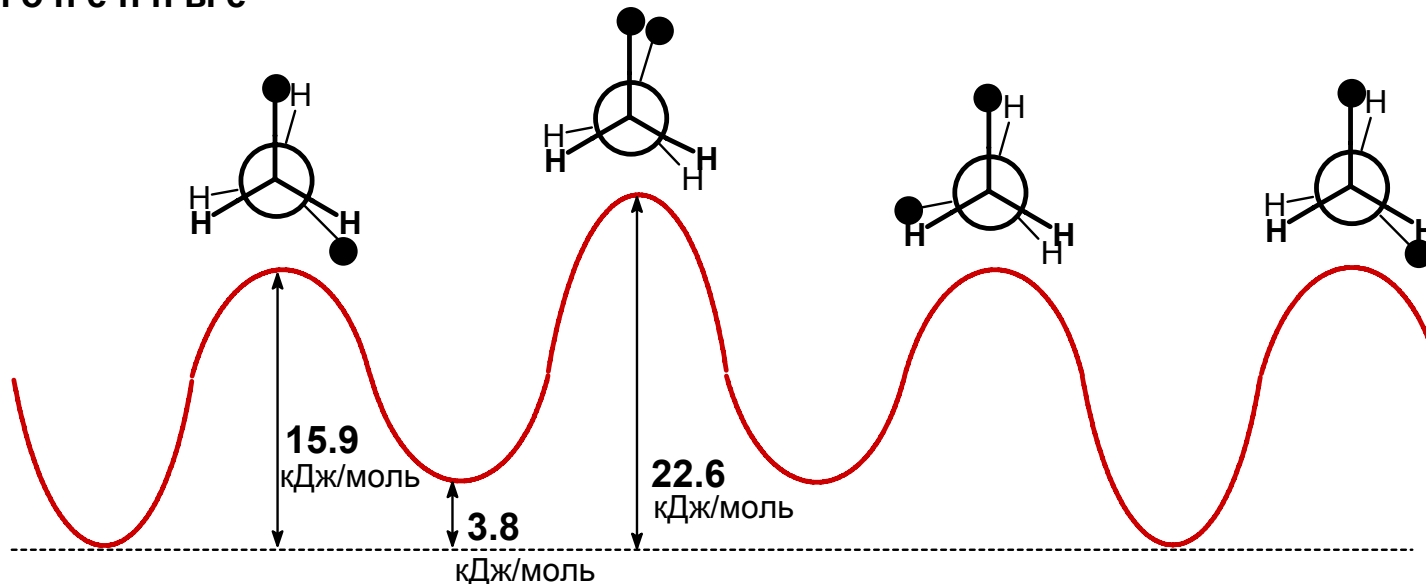
С точки зрения стереохимии в каждый момент времени этан существует в виде смеси **конформеров** – более стабильных стереоизомеров, пространственная ориентация связей С-Н в которых отвечает заторможенной конформации.

Заслоненная конформация – переходное состояние между конформерами.

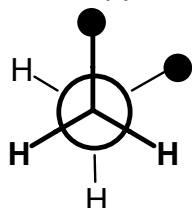
Конформации бутана



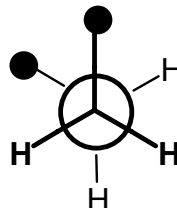
заслоненные



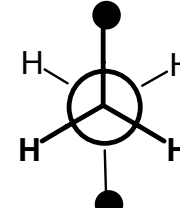
анти-



гош-



гош-



анти-

анти – 72%
гош – 28%

заторможенные

С точки зрения стереохимии бутан существует в виде смеси **конформеров**, пространственная ориентация связей С-Н в которых отвечает **анти-** и **гош-** заторможенным конформациям. Заслоненные конформации – переходные состояния между конформерами.

Химические свойства алканов

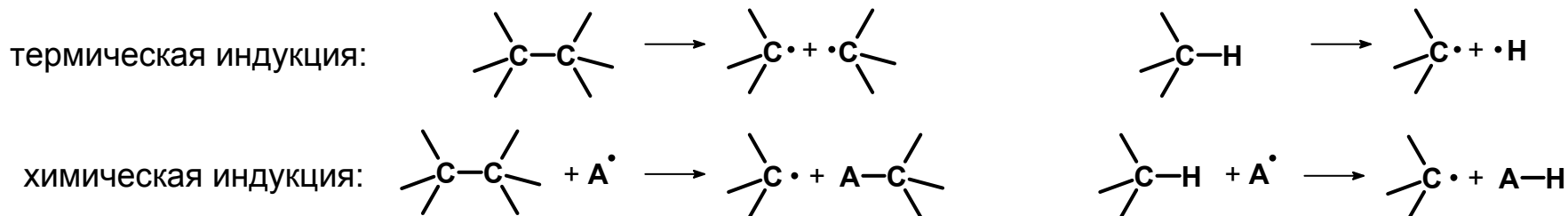
связи C-C и C-H можно считать неполярными

Возможные механизмы разрыва связи C-H в метане

Реакция	$\Delta_p H_{298}^0$
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{H}^\cdot$	104 ккал/моль
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3^\oplus + \text{H}^\ominus$	314 ккал/моль
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3^\ominus + \text{H}^\oplus$	325 ккал/моль

гетеролитический разрыв связи C-H энергетически невыгоден: более вероятен гомолитический разрыв – с образованием свободных радикалов

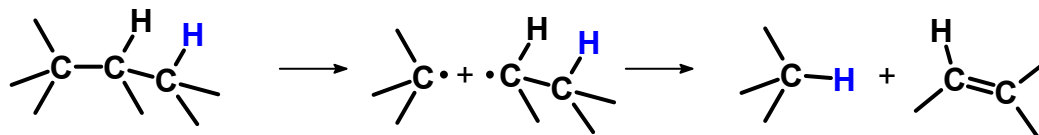
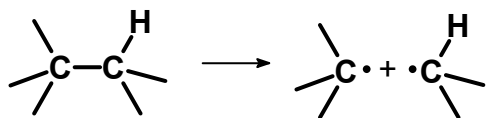
Как могут протекать свободнорадикальные реакции алканов?



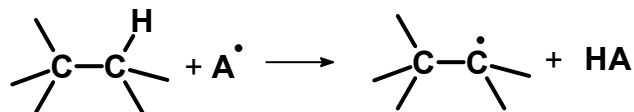
Какие связи разрываются при реакциях алканов?

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ: C-C **82-85** ккал/моль
C-H **95-99** ккал/моль

В термически индуцированных процессах (крекинг!) наблюдается **разрыв связей C-C** (направление реакции определяется **энергией** связи)

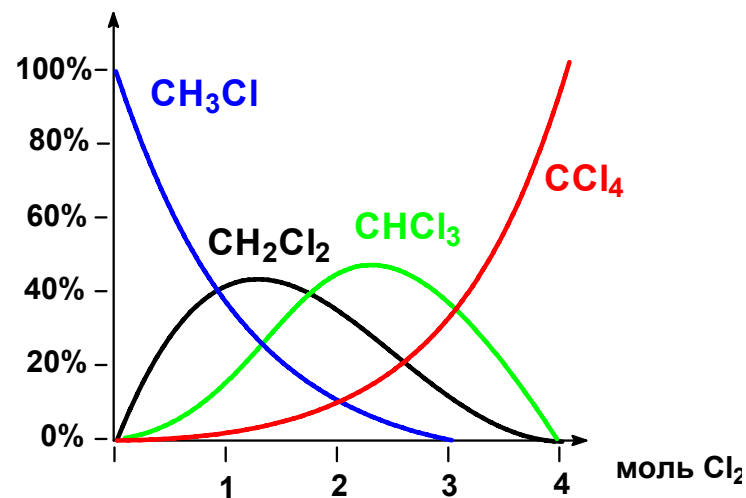
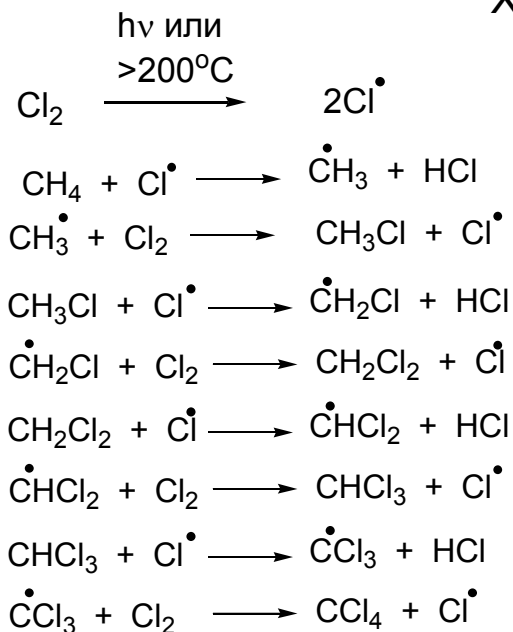


При реакциях с активными частицами более вероятен **разрыв связей C-H** (направление реакции определяется **доступностью** связи)



Доказательства радикально-цепного механизма:

- Образование смеси **всех продуктов** реакции
- **Полное** отсутствие реакции при комнатной температуре в темноте
- Отсутствие **линейной зависимости** между количеством поглощенного света и числом молекул продукта
- Подавление протекания реакции **кислородом** или другими веществами – **ингибиторами** радикальных процессов
- Ускорение реакции добавлением эффективных **инициаторов** радикальных процессов

Хлорирование метана: $h\nu$ или $>200\text{ }^\circ\text{C}$ 

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ МЕТАНА: *энергия реакции (ккал/моль)*, X = Hal

		F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Инициирование цепи	$X_2 \longrightarrow 2 X^\bullet$	37	58	60	36
Развитие цепи	$X^\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3^\bullet + HX$	- 33	1	16	33
	$CH_3^\bullet + X_2 \longrightarrow CH_3X + X^\bullet$	- 71	- 26	- 24	- 20
Общая энтальпия реакции	$CH_4 + X_2 \longrightarrow CH_3X + HX$	- 104	- 25	- 8	13

ФТОРИРОВАНИЕ:



разрыв C-C и т.п.

можно фторировать при разбавлении
и на холоду, или действием CoF_3

ХЛОРИРОВАНИЕ: протекает быстро

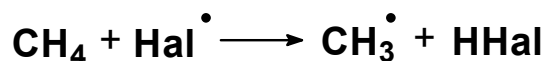
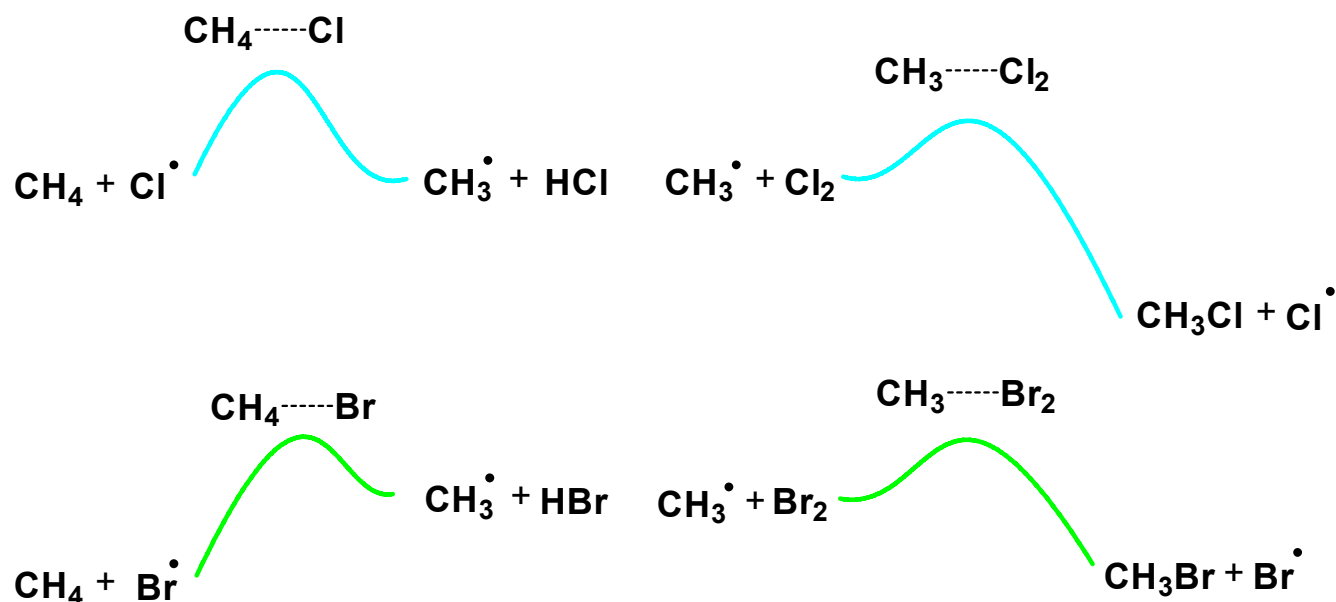
БРОМИРОВАНИЕ: протекает медленно

ИОДИРОВАНИЕ: не идет





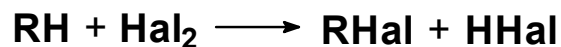
энергетические профили реакций хлорирования и бромирования



Для хлорирования, бромирования и иодирования эта стадия является существенно эндотермической.

Эта же стадия определяет скорость протекания реакции галогенирования метана в целом – т.е. является **лимитирующей** для данной реакции.

Галогенирование замещенных алканов: *селективность реакции*



относительные скорости (25 °C):

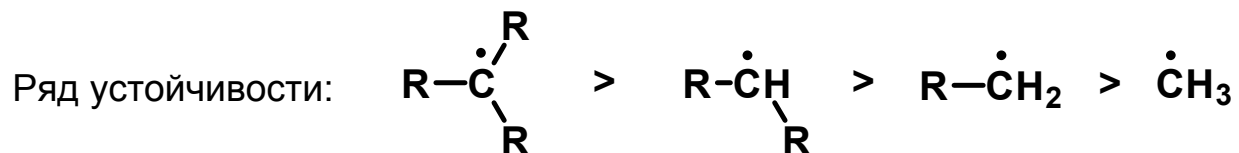
Hal	R- = R'CH ₂ -	R- = R ₂ 'CH-	R- = R ₃ 'C-
F	1	1.2	1.4
Cl	1	3.9	5.1
Br	1	80	1600

Оценка относительной устойчивости алкильных радикалов (ккал/моль)

Реакция	$\Delta_p H_{298}^0$
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{H}^\cdot$	104
$\text{CH}_3\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2^\cdot + \text{H}^\cdot$	98
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 + \text{H}^\cdot$	94
$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\dot{\text{C}}}\text{CH}_3 + \text{H}^\cdot$	90

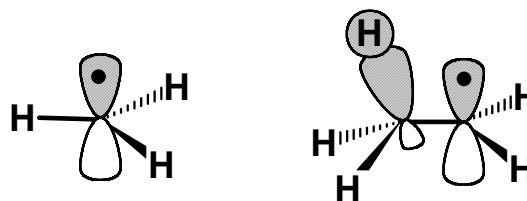
Относительная устойчивость свободных радикалов

Влияние алкильных заместителей:



объяснение:

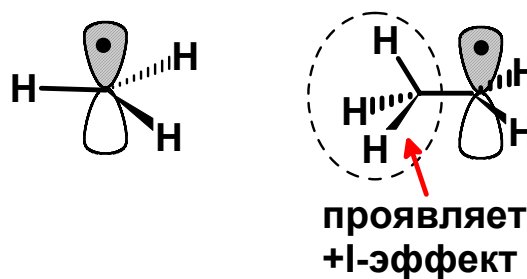
ГИПЕРКОНЪЮГАЦИЯ:



альтернативное объяснение:

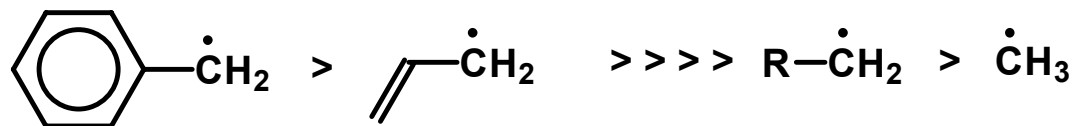
Радикал – электронодефицитная частица, и его стабилизирует

**Положительный
индуктивный эффект
заместителей**

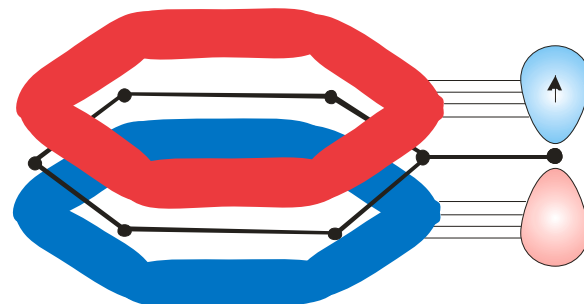
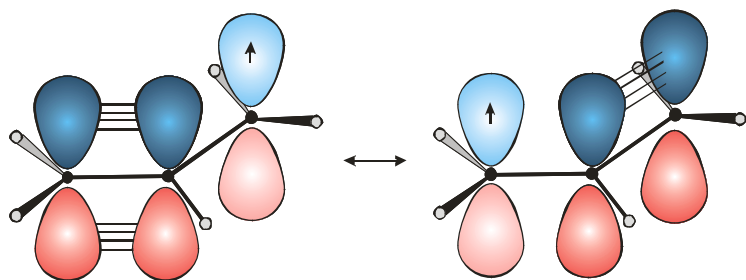
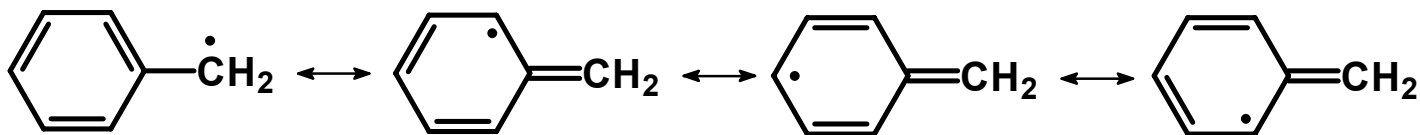
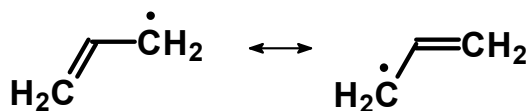


**проявляет
+I-эффект**

Относительная устойчивость свободных радикалов



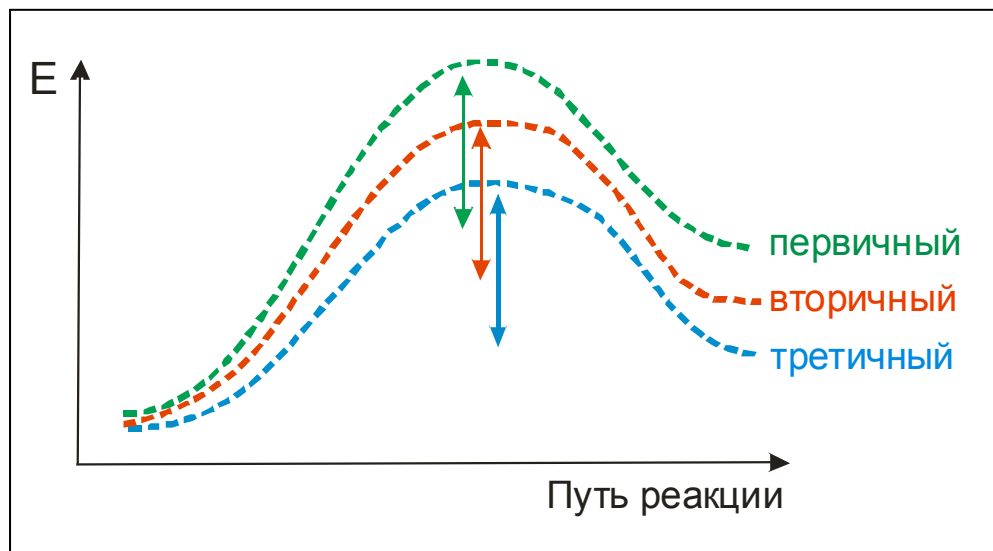
Высокая устойчивость бензильного и аллильного радикалов объясняется проявлением мезомерного эффекта



Напоминание: постулат **ХЭММОНДА** (в сильно упрощенной форме):

если интермедиа́т реакции близок по энергии ее переходному состоянию, то их структуры близки.

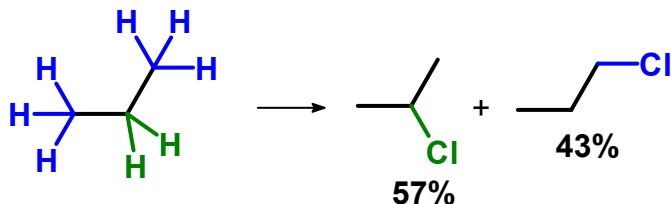
Переходное состояние для реакции бромирования ближе по строению к алкильному радикалу, чем в случае реакции хлорирования (на основании постулата Хэммонда)



Переходное состояние лимитирующей стадии **бромирования** структурно и энергетически близко соответствующему алкильному радикалу

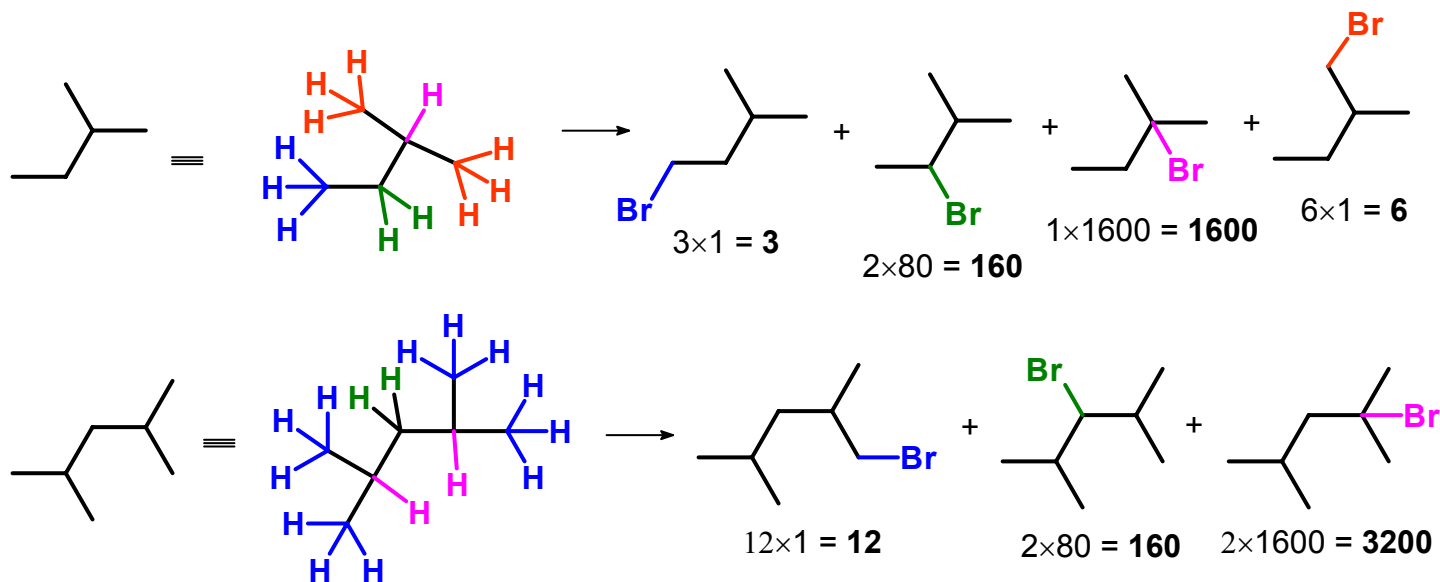
чем стабильнее радикал, тем **ниже** энергия переходного состояния, тем **ниже** соответствующая **энергия активации** и **выше скорость реакции**

Направление реакции и соотношение продуктов



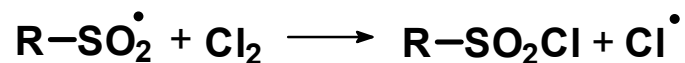
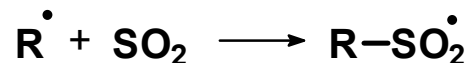
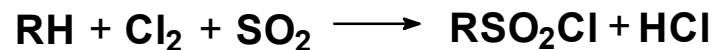
2-хлорпропан образуется в результате замещения одного из **2** вторичных H. Суммарная относительная скорость = $3.9 \times 2 = 7.8$
1-хлорпропан образуется в результате замещения одного из **6** первичных H. Суммарная относительная скорость = $1 \times 6 = 6$

другие примеры (схематично, учитывая, что при бромировании скорость бромирования в первичное, вторичное и третичное положения соотносятся как 1:80:1600):



2. Сульфохлорирование

(1936, Рид)



необходимо использовать избыток SO_2

СЕЛЕКТИВНОСТЬ реакции: сопоставима с хлорированием

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ: производство дубильных веществ и ПАВ

3. Окисление



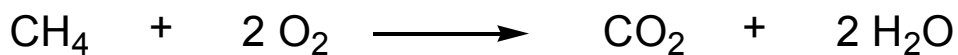
Семенов Николай Николаевич

15.04.1896 - 25.11.1986

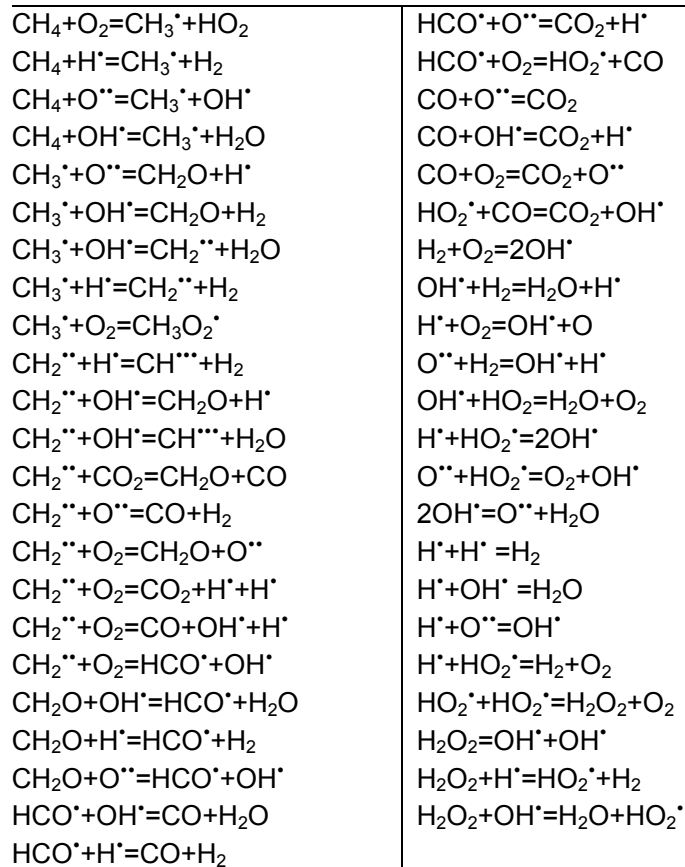
разработал теорию теплового взрыва и горения газовых смесей; создал учение о распространении пламени, детонации, горении взрывчатых веществ; открыл новый тип химических процессов - **разветвленные цепные реакции** и установил их механизм.

Единственной среди отечественных ученых лауреат Нобелевской премии по химии ("за исследования в области механизма химических реакций", 1956).

С практической точки зрения наиболее важная реакция алканов – **ГОРЕНИЕ**. Как и контролируемое окисление, горение – **разветвленная цепная реакция**, протекающая по **сложному** механизму.

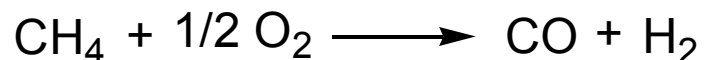


неполный список реакций, которые учитывают при анализе процесса окисления (горения) метана

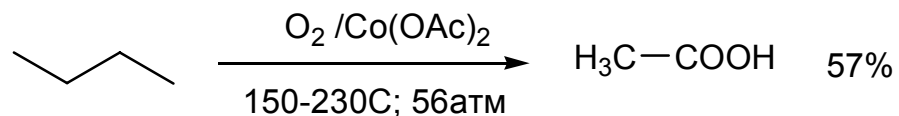


В промышленности широко используются некоторые процессы окисления алканов:

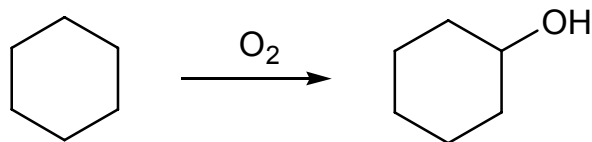
1. Производство синтез-газа (основной промышленный метод синтеза водорода)



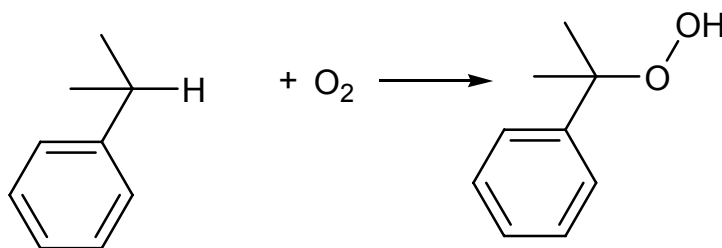
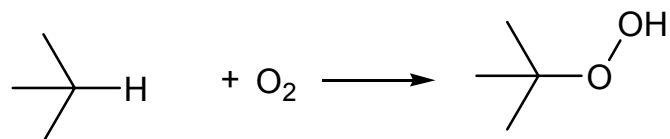
2. Производство уксусной кислоты окислением бутана



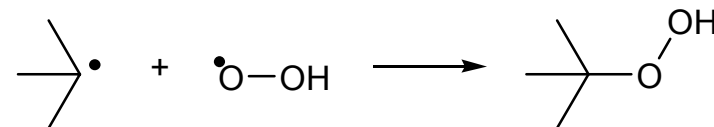
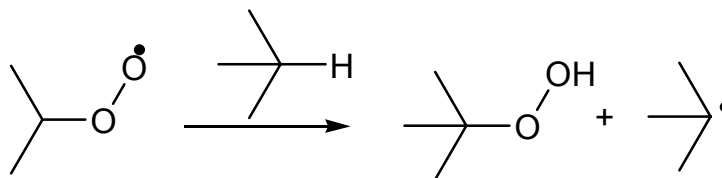
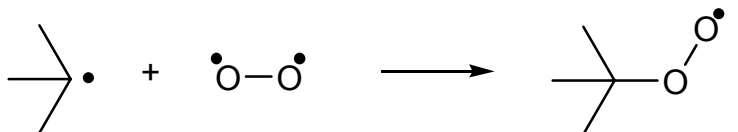
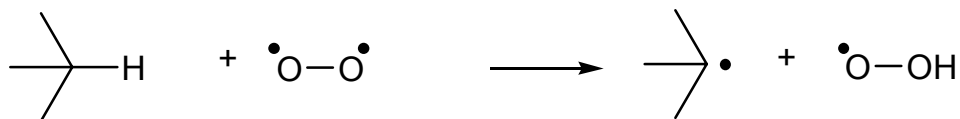
3. Производство циклогексанола



4. Производство гидроперекисей трет-бутила и кумола



Механизм реакции:



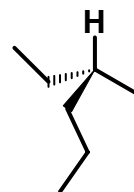
4. Реакции с участием карбокатионов



Sir Christopher (Kelk) Ingold
1893-1970

Ряд работ посвящен изучению электронного механизма взаимного влияния атомов в молекулах соединений. Развил теорию **мезомерии** (1930-32), призванную объяснить структуру молекул сложных органических соединений. Ввел в органическую химию понятия "индуктивный" и "мезомерный эффект"

1936, Ингольд:

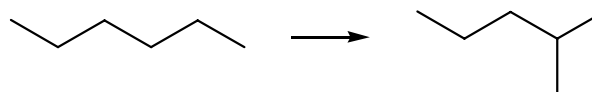


рацемизируется под действием H_2SO_4

возможное объяснение:

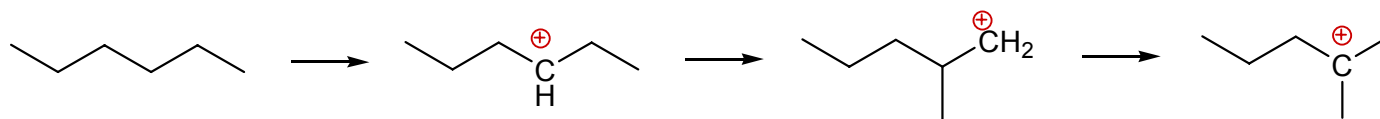


ПЕРЕГРУППИРОВКИ при каталитическом крекинге.



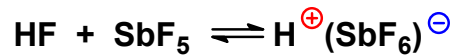
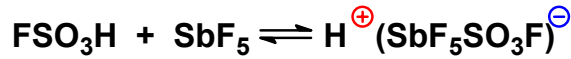
т.о., при использовании кислотных катализаторов в процессе крекинга образуются **разветвленные** алканы

возможное объяснение:

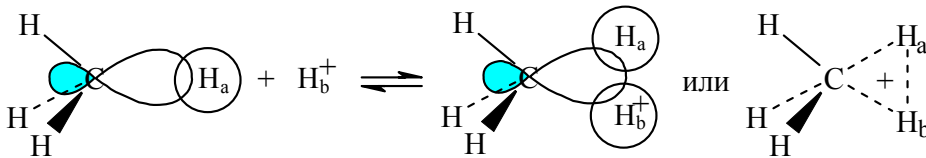
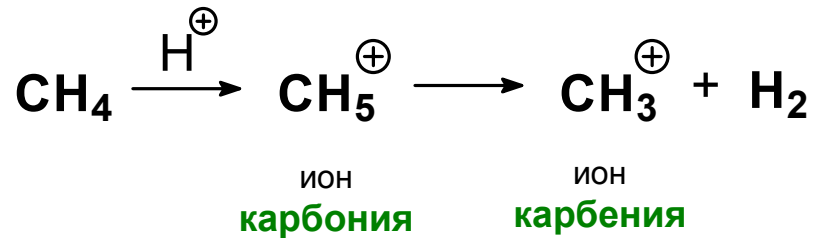


ОТКУДА берется ион карбения?

суперкислоты:

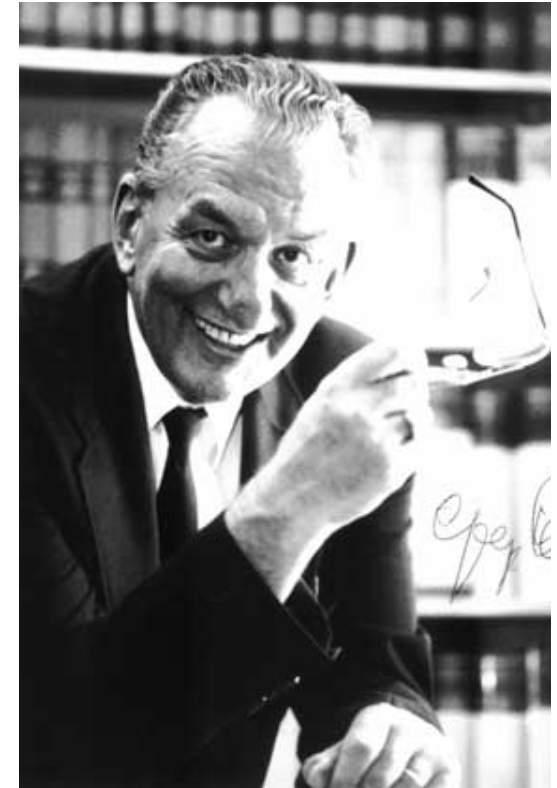


- ЭТИ соединения
способны
протонировать
алканы



Расстояние Н – Н, согласно расчетам, почти в точности равно межпротонному расстоянию в молекуле водорода. Отсюда следует, что катион CH_5^{\oplus} можно рассматривать и как комплекс кислоты CH_3^{\oplus} и σ -основания H_2 .

Этим объясняется факт легкого расщепления CH_5^{\oplus} на CH_3^{\oplus} и H_2 .



George Olah

Основные труды по химии промежуточных соединений - **карбокатионов**, их получению и изучению свойств. Исследовал механизмы реакций алкилирования и нитрирования.

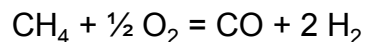
Нобелевская премия (1994).

Отдельные представители

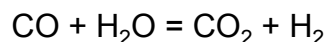
Метан CH_4 – основной компонент природного газа.

Используется как топливо (основная часть), в качестве исходного соединения для получения хлорметанов (метилен хлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод – растворители).

Исключительно важное значение имеет окисление метана, приводящее к: синтез-газу (смеси CO и H_2).

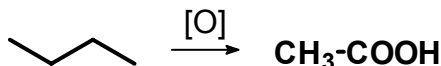


Нагревание последнего с парами воды используется для получения водорода.



Бутан C_4H_{10} – компонент (наряду с пропаном) бытового баллонного газа.

Используется как исходное соединение для получения уксусной кислоты.



Пентан C_5H_{12} (Ткип. 36 °С) **гексан C_6H_{14}** (Ткип. 69 °С) и **гептан C_7H_{16}** (Ткип. 98 °С) – широко распространенные неполярные растворители.

Альтернативой являются **легкий и тяжелый петролейные эфиры** – смеси изомерных алканов, перегоняющиеся при 40-70 и 70-100 °С, соответственно.

Программа:

Алканы, брутто-формула, представители класса. Природные источники алканов.

Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура.

Метан и этан: геометрия и электронное строение.

Конформация алканов. Проекция Ньюмена.

Физические свойства алканов.

Получение алканов: гидрированием ненасыщенных углеводородов, гидролизом производных непереходных металлов, взаимодействием боранов с кислотами, восстановлением кетонов гидразином (реакция Кижнера-Вольфа), взаимодействием окиси углерода с водородом (реакция Фишера-Тропша).

Химические свойства алканов. Гомолитические превращения алканов: галогенирование, сульфохлорирование, окисление. Механизм гомолитического галогенирования алканов, влияние природы галогена и радикала на ход процесса. Понятие о свободных радикалах, первичный, вторичный и третичный алкил-радикалы, аллил-радикал, бензил-радикал. Относительная устойчивость свободных радикалов. Гетеролитические превращения алканов: взаимодействие алканов с суперкислотами.