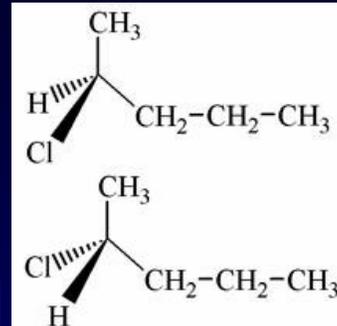
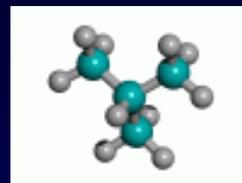
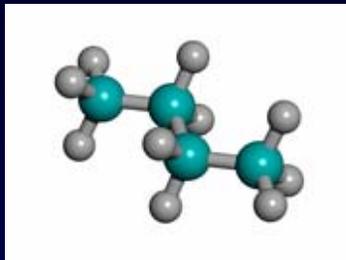
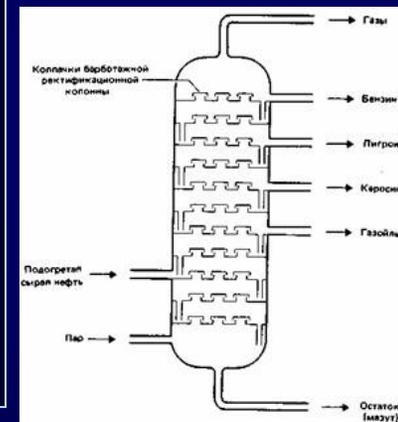
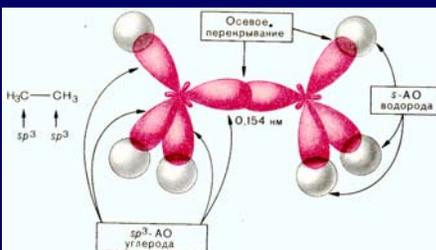
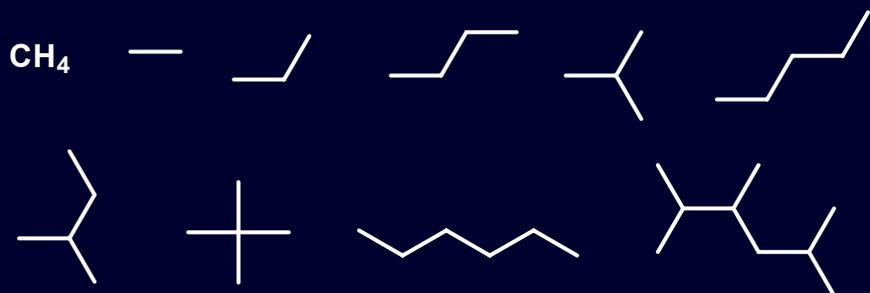


Пропан



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



$\text{CH}_4$



$\text{C}_3\text{H}_8$ ,  
 $\text{C}_4\text{H}_{10}$

# АЛКАНЫ



мазут

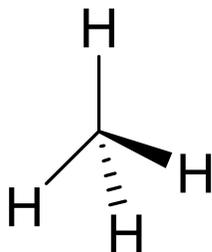


бензин



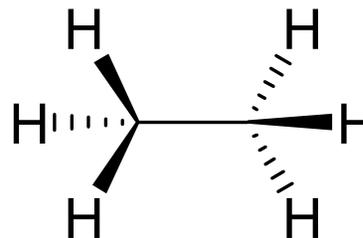
парафин

## Метан и этан: краткая характеристика



Метан

C-H	1.095 Å
H-C-H	109 °



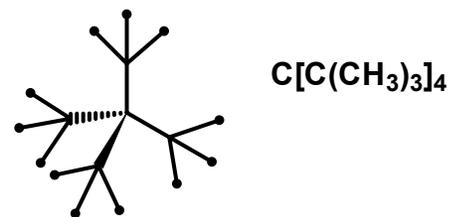
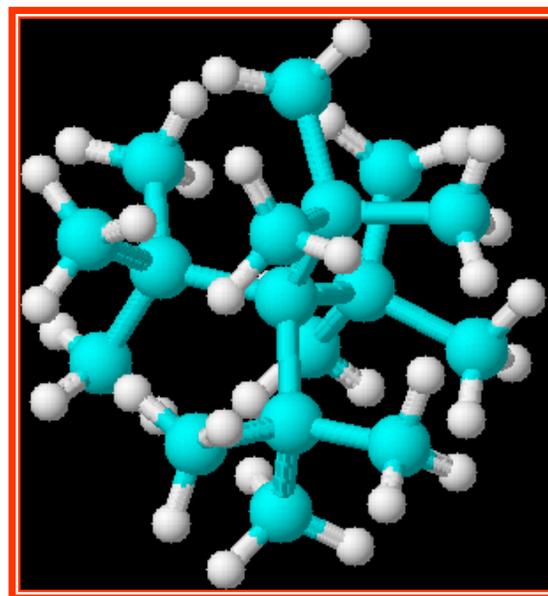
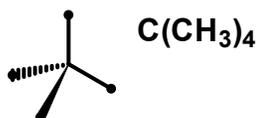
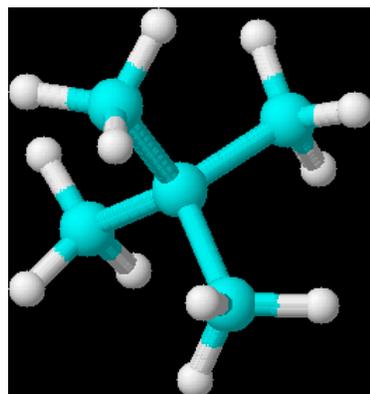
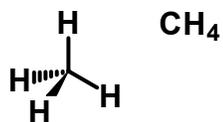
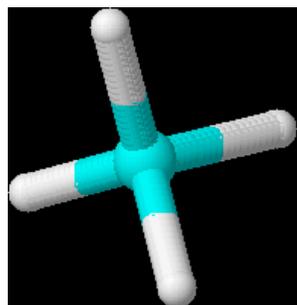
Этан

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:



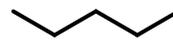
# Структурная изомерия алканов

Неразветвленные (нормального строения):

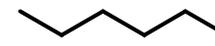
$C_1 - C_3$ ,



н-бутан



н-пентан



н-гексан

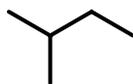
...

Разветвленные:

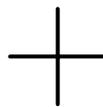
Начиная с  $C_4$  возможно существование структурных изомеров.



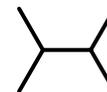
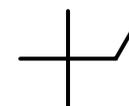
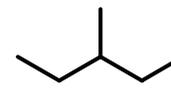
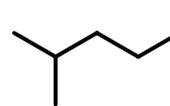
изобутан



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**

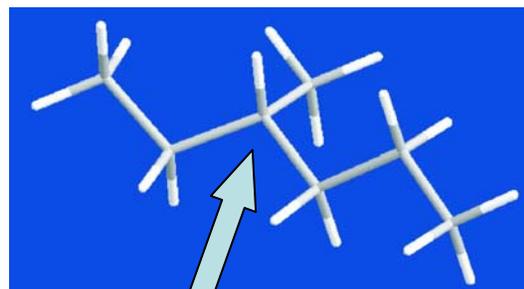
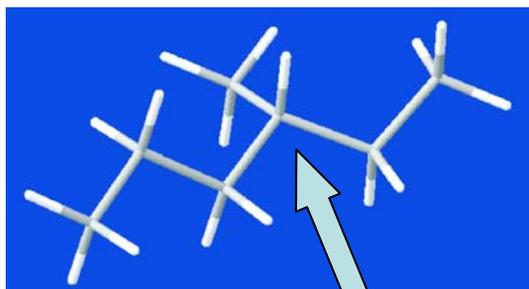
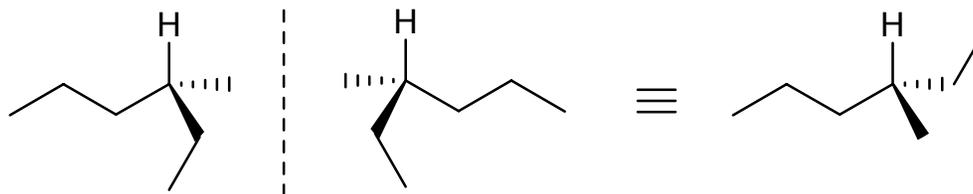


**н-гексан**

**Гомологи** - соединения, принадлежащие к одному классу, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп  $\text{CH}_2$ . Совокупность всех гомологов образует **гомологический ряд**.

## Стереοизомерия алканов

Начиная с  $C_7$  возможно существование стереοизомеров.



асимметрический атом С

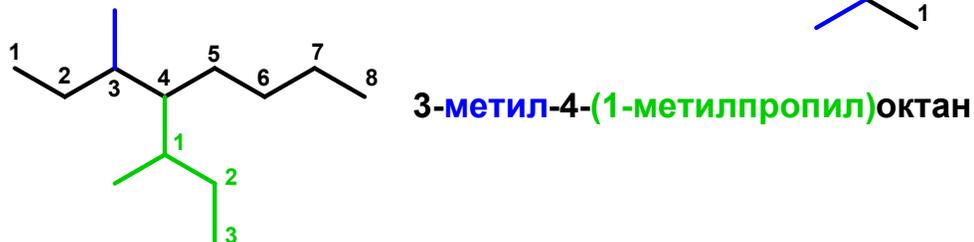
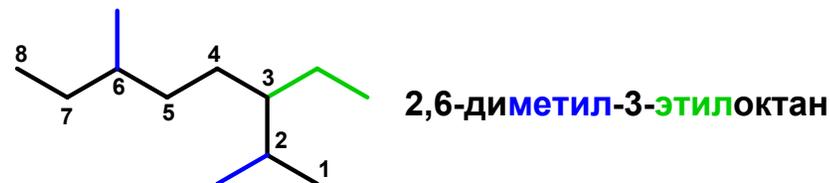
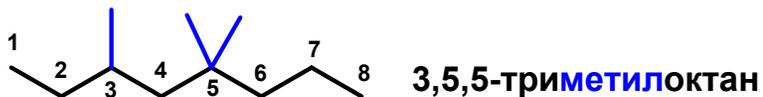
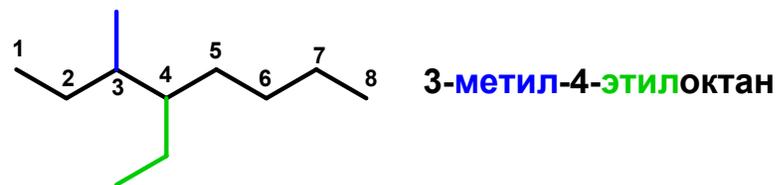
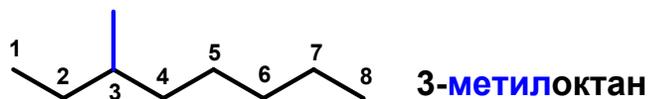
## Номенклатура алканов

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

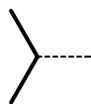
### ПОСТРОЕНИЕ НАЗВАНИЙ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ:

- 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.

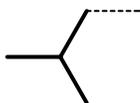
# Номенклатура алканов - примеры



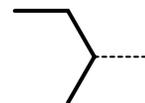
## РАСПРОСТРАНЕННЫЕ НАЗВАНИЯ ПРОСТЫХ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП:



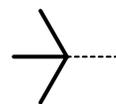
изопропил



изобутил



втор-бутил

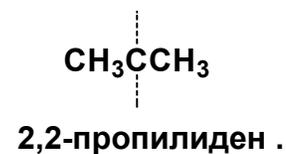
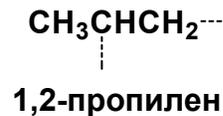
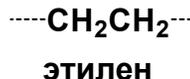


трет-бутил



неопентил

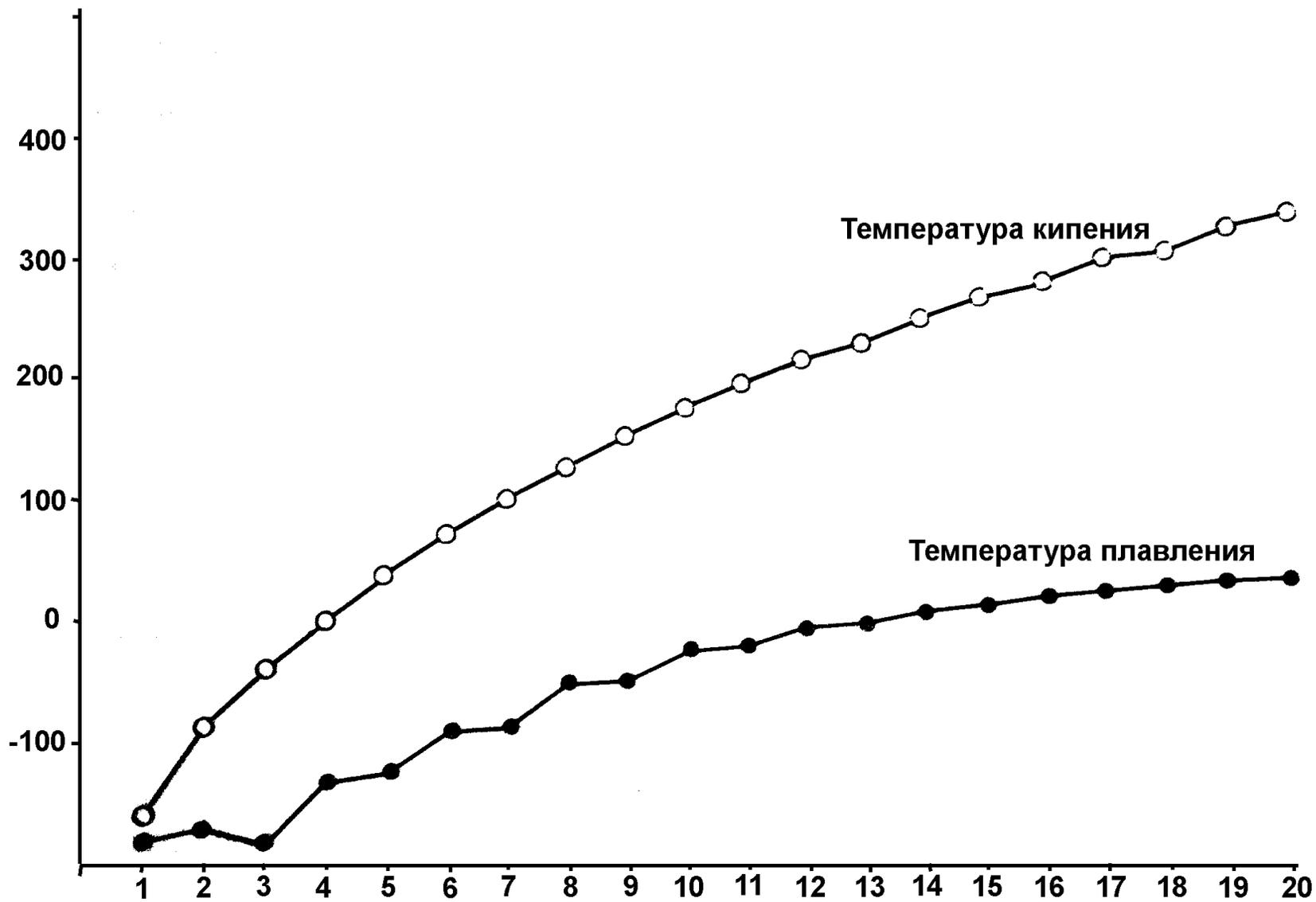
## НАЗВАНИЯ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ОСТАТКОВ:



## Физические свойства алканов

Название	Формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
метан	$\text{CH}_4$	-182.5	-161.5
этан	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	-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 -  $\text{CH}_4$ ; некоторое кол-во этана, пропана и бутанов.

### Ассоциированный газ нефти:

$\text{CH}_4$  – 50-80%;  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 10-15%;  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 5-20% и  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – 2-10%

### НЕФТЬ:

смесь алканов, циклоалканов (нафтенов) и ароматических углеводородов

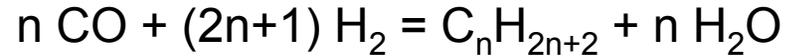
Является сырьем для:

- **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)

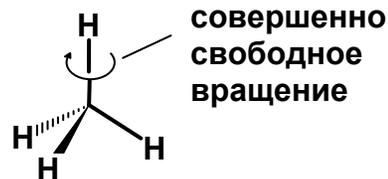
получают преимущественно углеводороды **нормального строения**

### **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

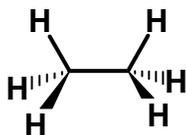
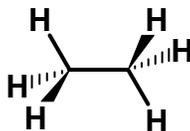
# Конформации алканов

симметрия  $\sigma$ -связи допускает свободное вращение

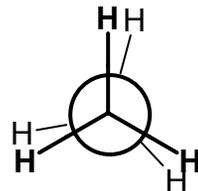
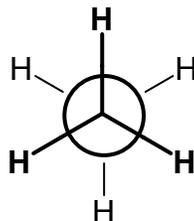


Различные пространственные формы молекул, возникающие в результате вращения вокруг простых одинарных связей, называются **конформациями**

клиновидные проекции



проекция Ньюмена

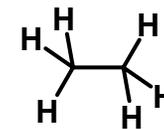


**ЗАТОРМОЖЕННАЯ** конформация

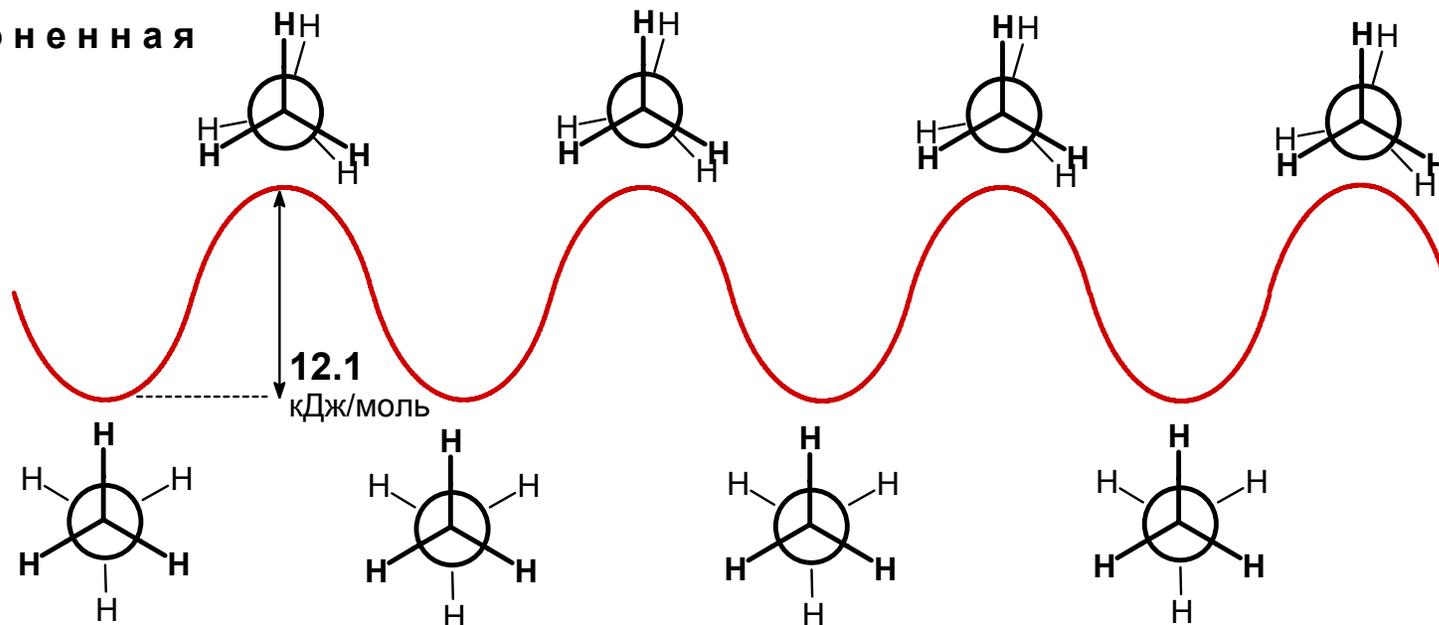
**ЗАСЛОНЕННАЯ** конформация

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

# Конформации этана



заслоненная



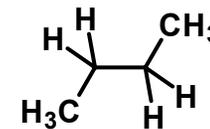
заторможенная

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.

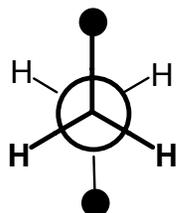
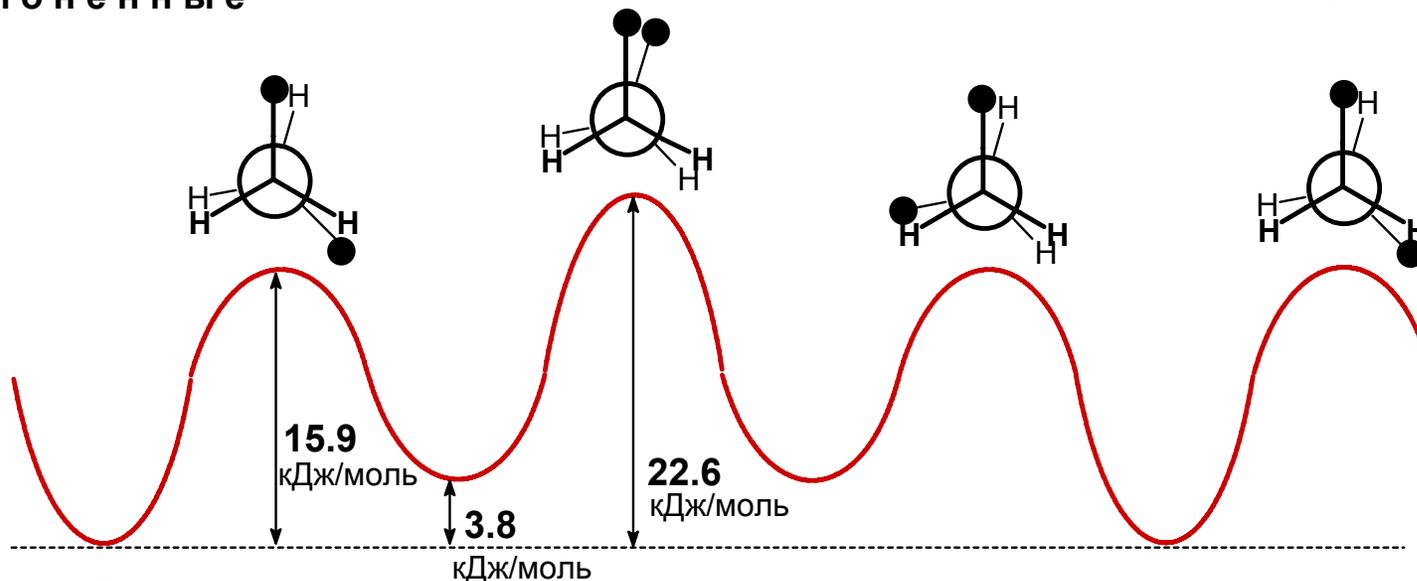
С точки зрения стереохимии в каждый момент времени этан существует в виде смеси **конформеров** – более стабильных стереоизомеров, пространственная ориентация связей С-Н в которых отвечает заторможенной конформации.

**Заслоненная конформация – переходное состояние между конформерами.**

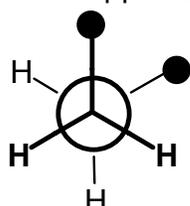
# Конформации бутана



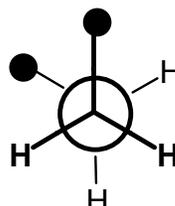
заслоненные



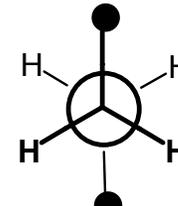
анти-



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

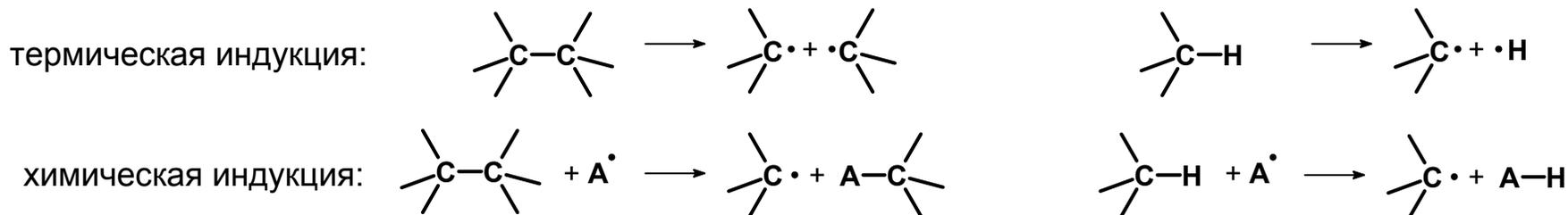
связи C-C и C-H можно считать неполярными

Возможные механизмы разрыва связи C-H в метане

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

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

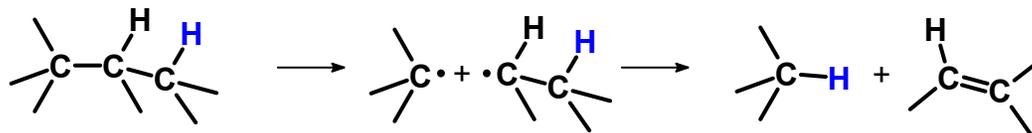
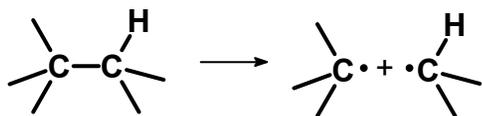
Как могут протекать свободнорадикальные реакции алканов?



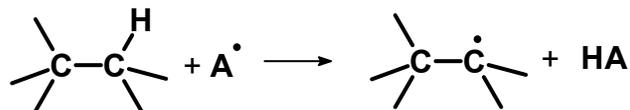
## Какие связи разрываются при реакциях алканов?

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)



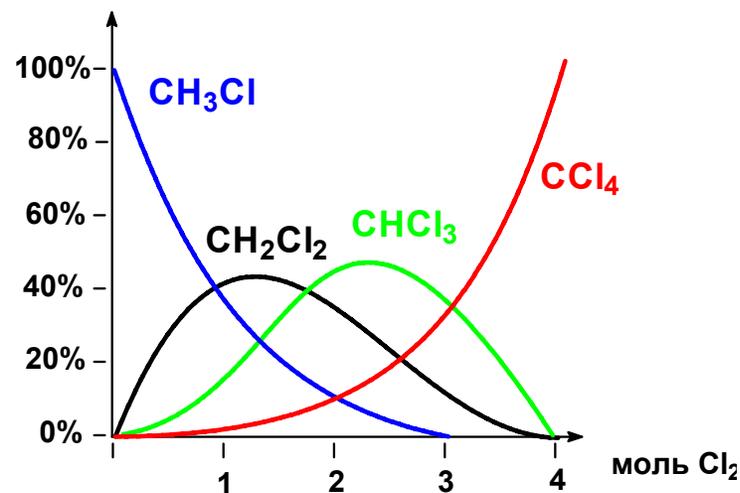
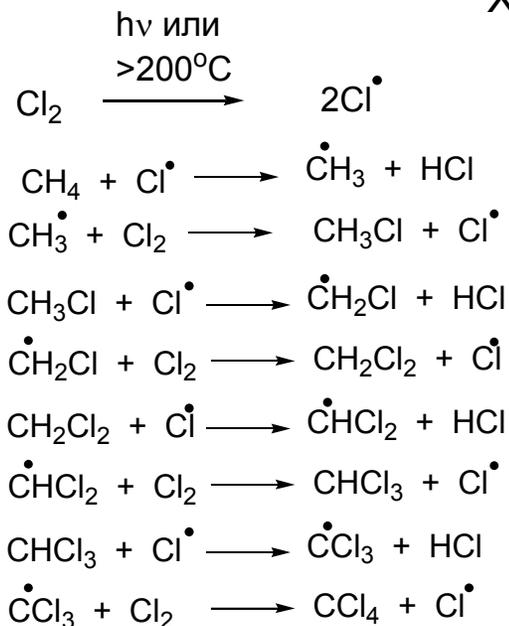
При реакциях с активными частицами более вероятен **разрыв связей C-H** (направление реакции определяется **доступностью** связи)





## 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 <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
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

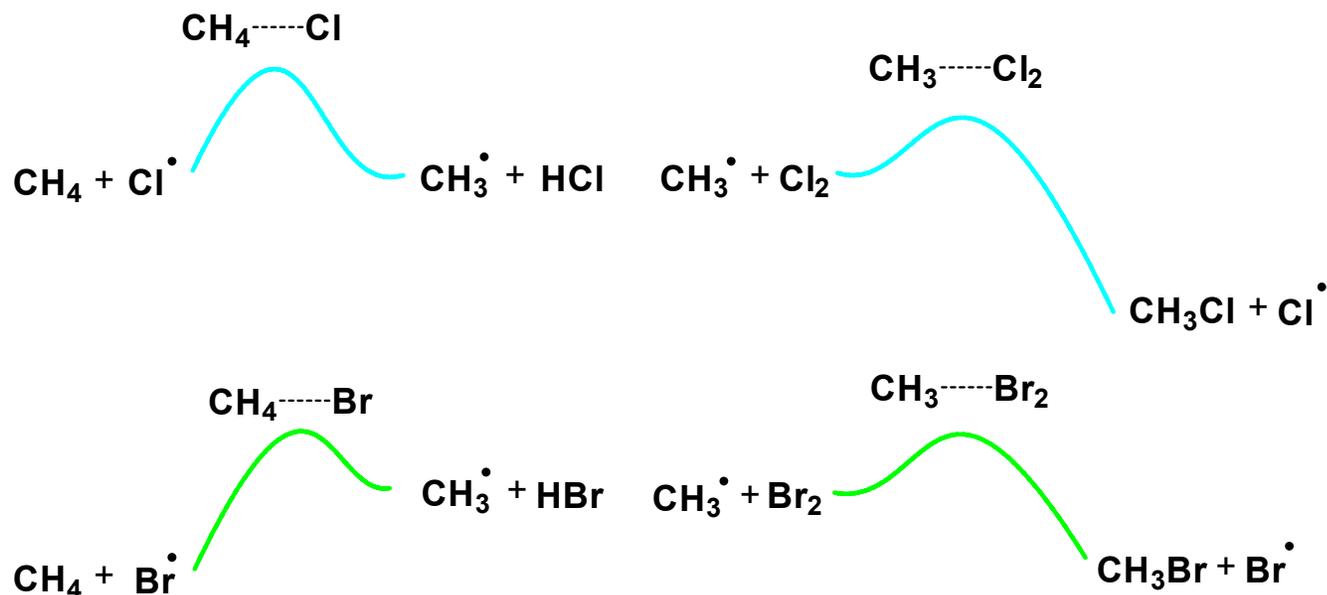
**БРОМИРОВАНИЕ:** протекает медленно

**ИОДИРОВАНИЕ:** не идет





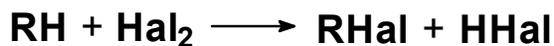
*энергетические профили реакций хлорирования и бромирования*



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 °С):

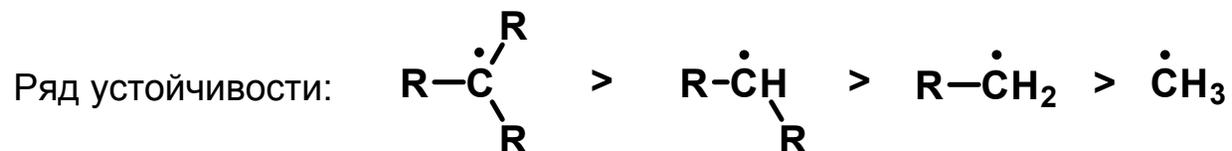
Hal	R- = R'CH <sub>2</sub> -	R- = R <sub>2</sub> 'CH-	R- = R <sub>3</sub> 'C-
F	1	1.2	1.4
Cl	1	3.9	5.1
Br	1	80	1600

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

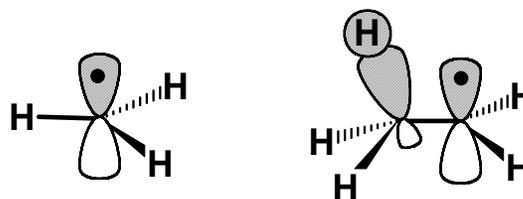
# Относительная устойчивость свободных радикалов

Влияние алкильных заместителей:



объяснение:

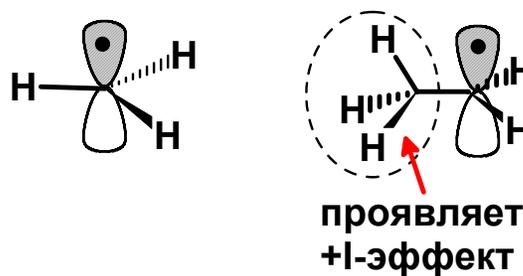
ГИПЕРКОНЪЮГАЦИЯ:



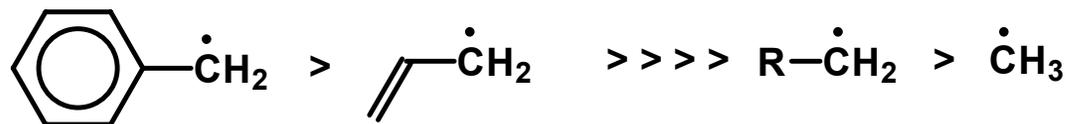
альтернативное объяснение:

Радикал – электронодефицитная частица, и его стабилизирует

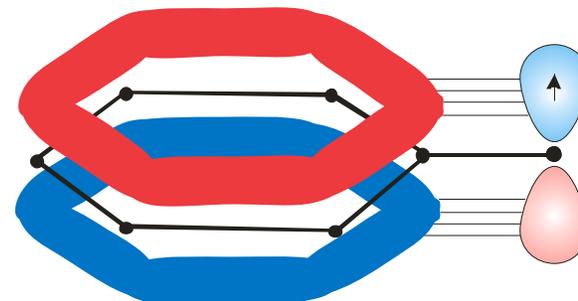
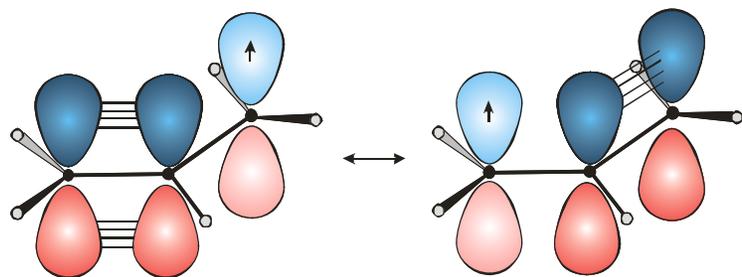
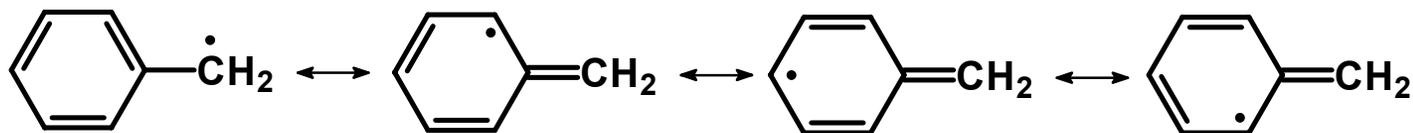
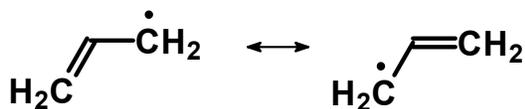
**Положительный  
индуктивный эффект  
заместителей**



## Относительная устойчивость свободных радикалов



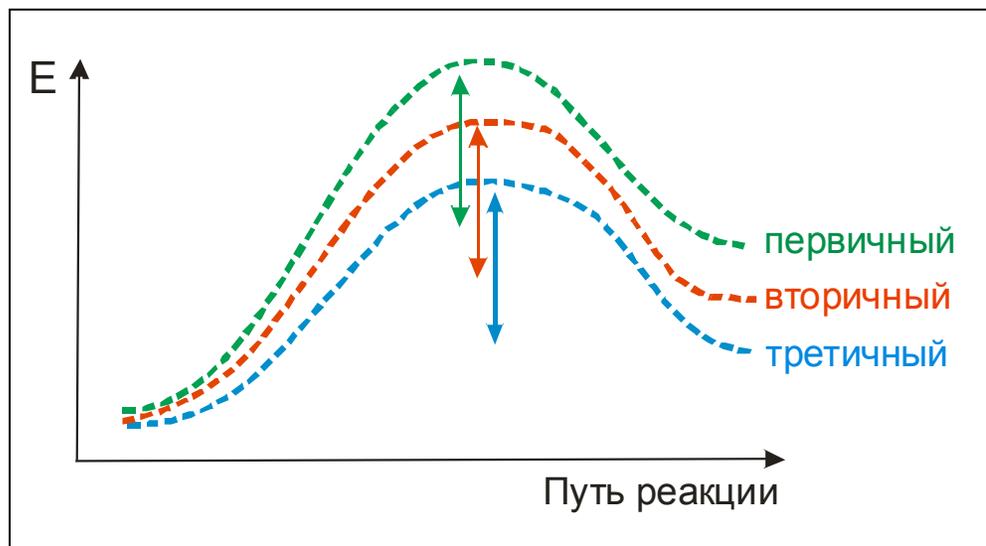
Высокая устойчивость бензильного и аллильного радикалов объясняется проявлением мезомерного эффекта



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

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

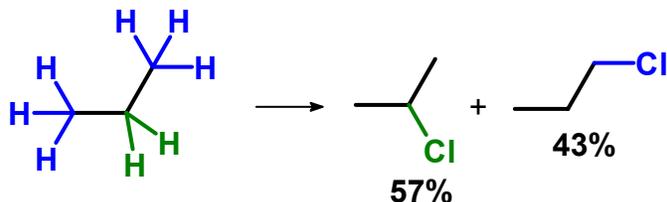
Переходное состояние для реакции бромирования ближе по строению к алкильному радикалу, чем в случае реакции хлорирования (на основании постулата Хэммонда)



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

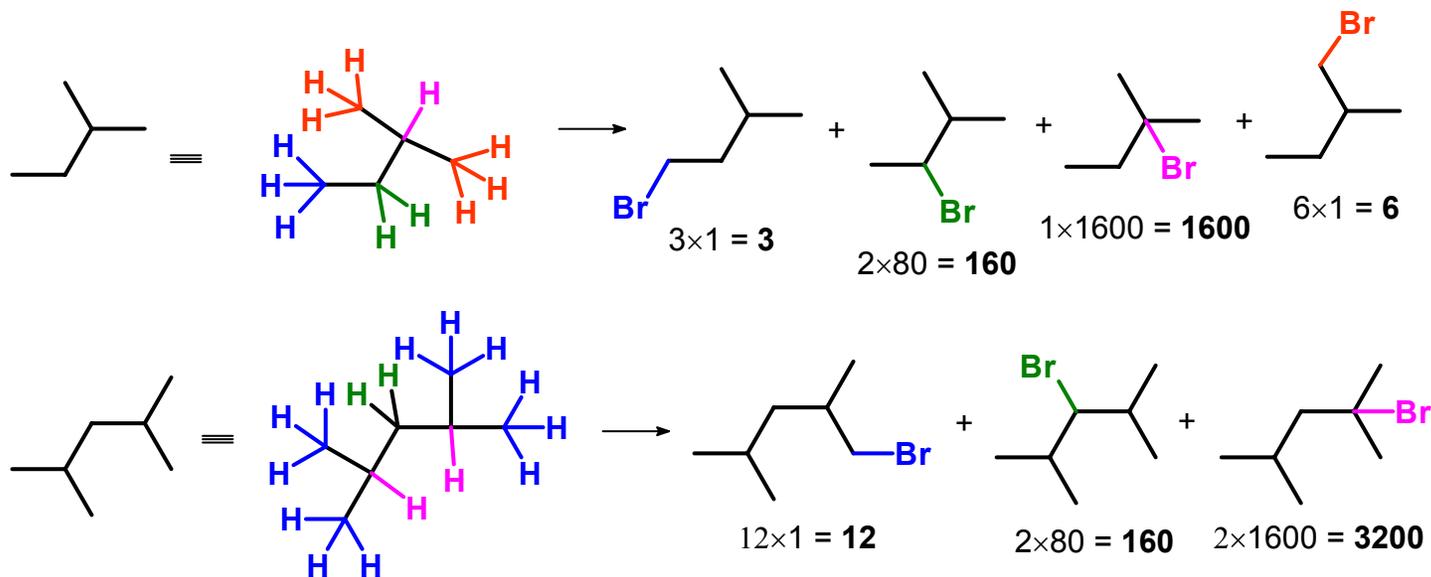
чем стабильнее радикал, тем **ниже** энергия переходного состояния, тем **ниже** соответствующая **энергия активации** и **выше скорость реакции**

## Направление реакции и соотношение продуктов



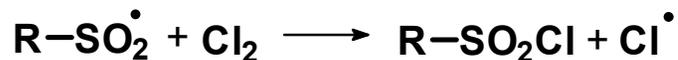
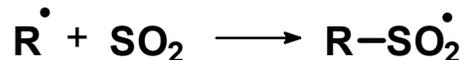
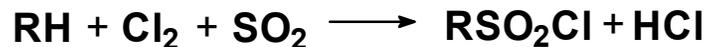
**2-хлорпропан** образуется в результате замещения одного из **2** вторичных H. Суммарная относительная скорость =  $3.9 \times 2 = 7.8$   
**1-хлорпропан** образуется в результате замещения одного из **6** первичных H. Суммарная относительная скорость =  $1 \times 6 = 6$

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  $\text{SO}_2$*

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ** реакции: сопоставима с хлорированием

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ:** производство дубильных веществ и ПАВ

### 3. Окисление



**Семенов Николай Николаевич**

15.04.1896 - 25.11.1986

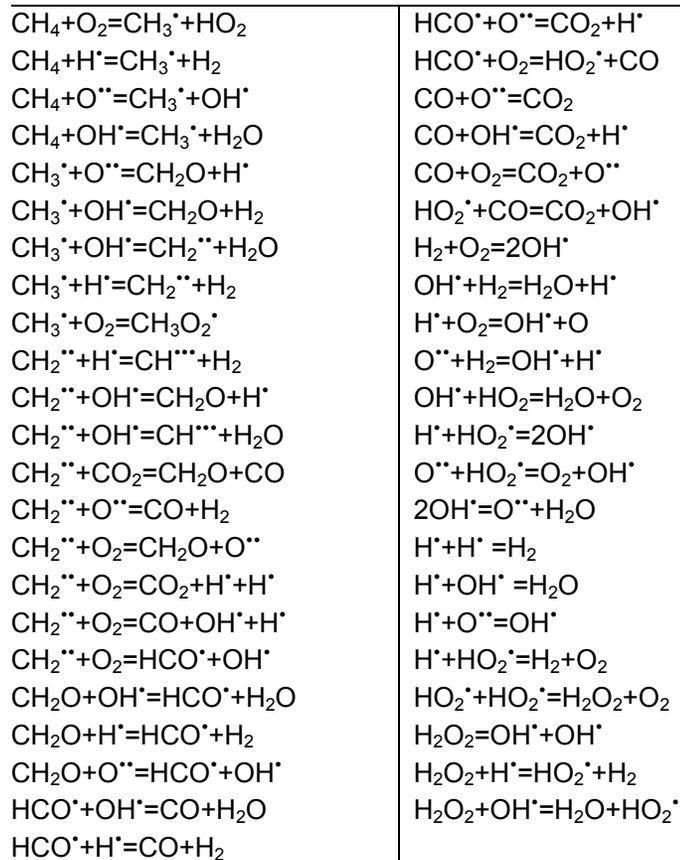
разработал теорию теплового взрыва и горения газовых смесей; создал учение о распространении пламени, детонации, горении взрывчатых веществ; открыл новый тип химических процессов - **разветвленные цепные реакции** и установил их механизм.

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

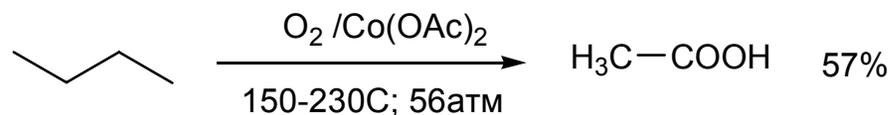


В промышленности широко используются некоторые процессы окисления алканов:

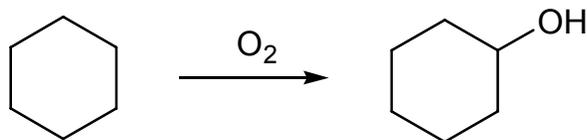
1. Производство синтез-газа (основной промышленный метод синтеза водорода)



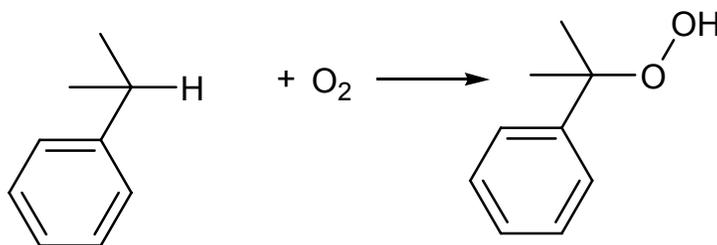
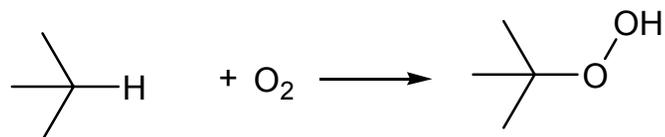
2. Производство уксусной кислоты окислением бутана



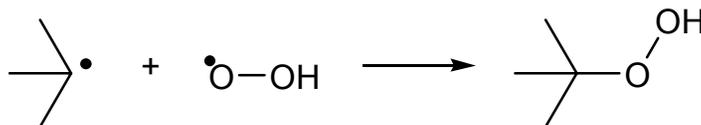
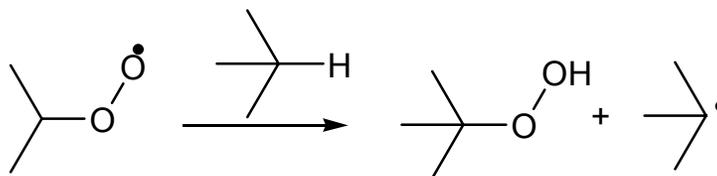
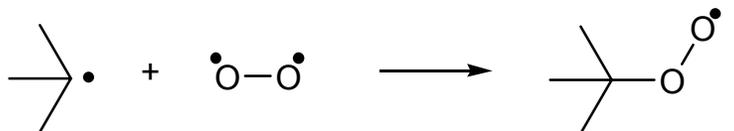
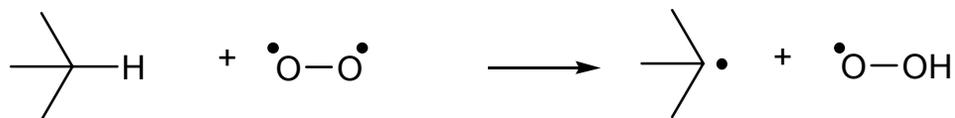
3. Производство циклогексанола



## 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:

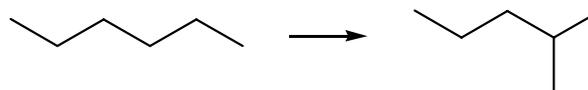


рацемизируется под действием  $\text{H}_2\text{SO}_4$

возможное объяснение:

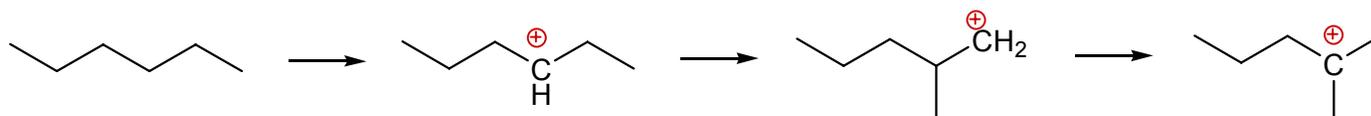


**ПЕРЕГРУППИРОВКИ** при каталитическом крекинге.



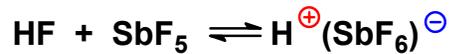
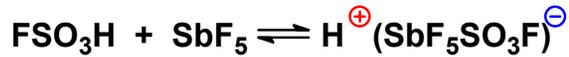
т.о., при использовании кислотных катализаторов в процессе крекинга образуются **разветвленные** алканы

возможное объяснение:

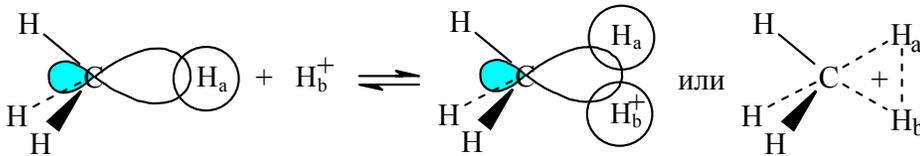
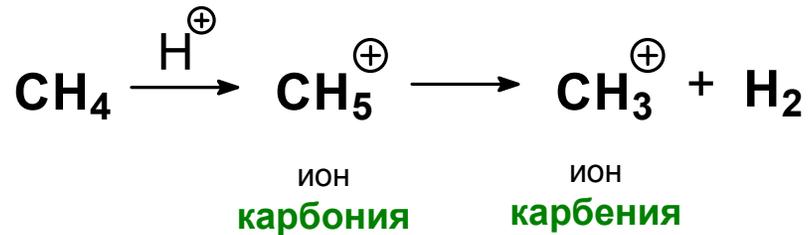


### ОТКУДА берется ион карбения?

суперкислоты:

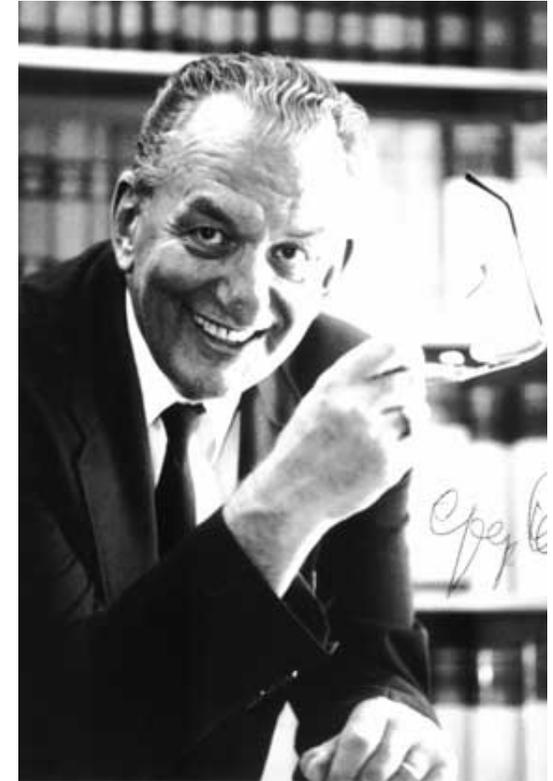


- ЭТИ соединения  
способны  
**протонировать**  
алканы



Расстояние Н – Н, согласно расчетам, почти в точности равно межпротонному расстоянию в молекуле водорода. Отсюда следует, что катион  $\text{CH}_5^{\oplus}$  можно рассматривать и как комплекс кислоты  $\text{CH}_3^{\oplus}$  и  $\sigma$ -основания  $\text{H}_2$ .

Этим объясняется факт легкого расщепления  $\text{CH}_5^{\oplus}$  на  $\text{CH}_3^{\oplus}$  и  $\text{H}_2$ .



George Olah

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

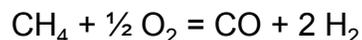
Нобелевская премия (1994).

## Отдельные представители

**Метан  $\text{CH}_4$**  – 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  $\text{H}_2$ ).

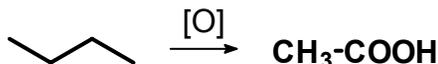


Нагревание последнего с парами воды используется для получения водорода.



**Бутан  $\text{C}_4\text{H}_{10}$**  – компонент (наряду с пропаном) бытового баллонного газа.

Используется как исходное соединение для получения уксусной кислоты.



**Пентан  $\text{C}_5\text{H}_{12}$**  (Ткип. 36 °С) **гексан  $\text{C}_6\text{H}_{14}$**  (Ткип. 69 °С) и **гептан  $\text{C}_7\text{H}_{16}$**  (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 переходных 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.