

В учении нельзя останавливаться.

Сюнь-цзы

Тема «Алканы»





Алканы – предельные насыщенные углеводороды общей формулы C_nH_{2n+2} .

Все атомы углерода в алканах находятся в sp^3 -гибридизации и связаны между собой только σ -связями.

Простейшим представителем класса является метан (CH_4).

Углеводород с самой длинной цепью – нонаконтатриктан $C_{390}H_{782}$ был синтезирован в 1985 г. английскими химиками И. Биддом и М. К. Уайтингом.

Физические свойства алканов



Название	Формула	$T_{\text{плавл}}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кип}}$ $^{\circ}\text{C}$	Плотность г/см^3
Метан	CH_4	-182.5	-161.5	0.415 (-164 $^{\circ}\text{C}$)
Этан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	-182.8	-88.6	0.561 (-100 $^{\circ}\text{C}$)
Пропан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-187.6	-42.1	0.583 (-44.5 $^{\circ}\text{C}$)
Бутан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-138.3	-0.5	0.500 (-0 $^{\circ}\text{C}$)
Изобутан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	-159.4	-11.7	0.563 (20 $^{\circ}\text{C}$)
Пентан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-129.7	36.07	0.626 (20 $^{\circ}\text{C}$)
Изопентан	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	-59.9	27.9	0.620 (20 $^{\circ}\text{C}$)
Неопентан	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-16.6	9.5	0.613 (20 $^{\circ}\text{C}$)

Физические свойства алканов

Не заглядывая в справочник расположить соединения в порядке увеличения температуры кипения:

2,2-диметилбутан

гексан

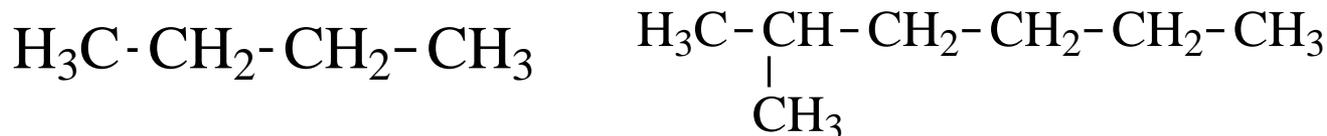
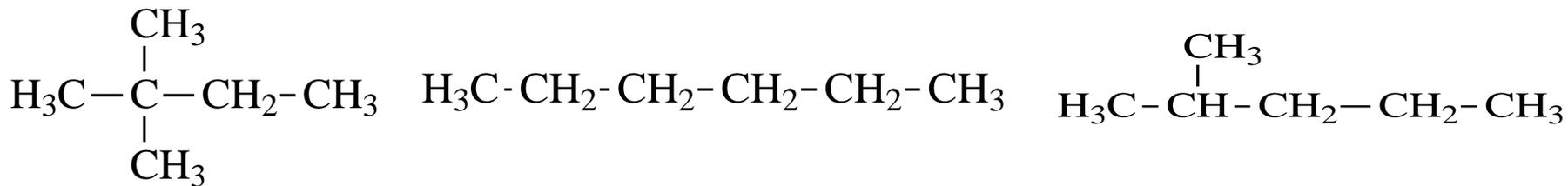
2-метилпентан

н-бутан

2-метилгексан

Нарисуем структурные формулы соединений

- (1) 2,2-диметилбутан (2) Гексан (3) 2-метилпентан
(4) н-бутан (5) 2-метилгексан



Запишем для каждого соединения общее количество атомов и количество заместителей в главной углеродной цепи

- (1) C₆ - 2 (2) C₆ - 0 (3) C₆ - 1 (4) C₄ - 0 (5) C₇ - 1

1. Чем больше атомов углерода, тем выше температура кипения
2. Чем больше заместителей в главной углеродной цепи, тем ниже температура кипения

Температура кипения



(4) - (1) - (3) - (2) - (5)

Не заглядывая в справочник расположить соединения в порядке увеличения температуры кипения:

декан

2,6-диметил-4-пропилоктан

2-трет-бутилоктан

диизопрпил

$\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -тетраметилэтан

Нарисуем структурные формулы соединений

- (1) Декан (2) 2,6-диметил-4-пропилоктан (3) 2-трет-бутилоктан
(4) Диизопропил (5) $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -тетраметилэтан

Запишем для каждого соединения общее количество атомов и количество заместителей в главной углеродной цепи

- (1) $C_{10} - 0$ (2) $C_{13} - 3$ (3) $C_{16} - 2$ (4) $C_6 - 2$ (5) $C_6 - 2$

Температура кипения



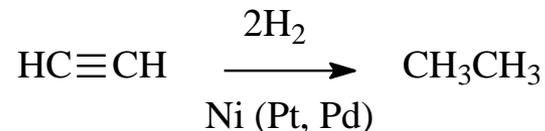
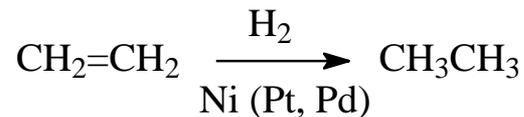
$$(5) = (4) - (1) - (2) - (3)$$

Основные способы получения алканов

Промышленные способы получения алканов

1. Перегонка нефти

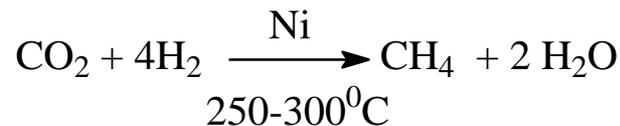
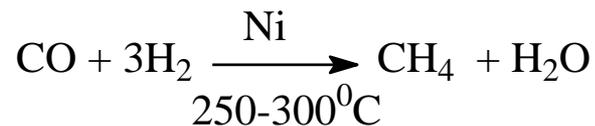
2. Гидрирование алкенов или алкинов



3. Крекинг углеводородов

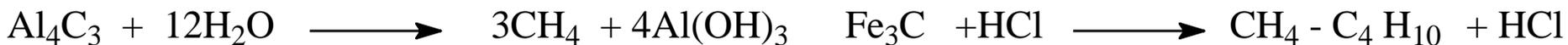


4. Синтез Фишера-Тропша

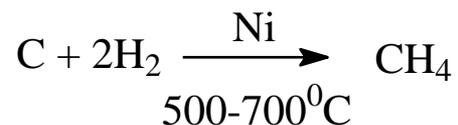


Лабораторные способы получения алканов

5. Получение алканов из карбидов металлов

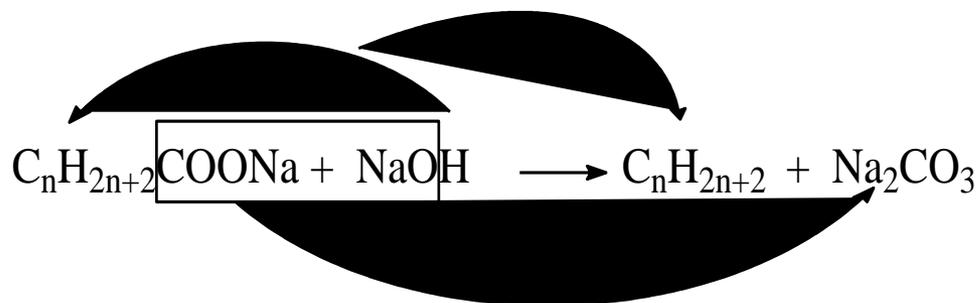


6. Получение из углерода



7. **реакция Дюма.** Декарбоксилирование солей соответствующих кислот со щелочами

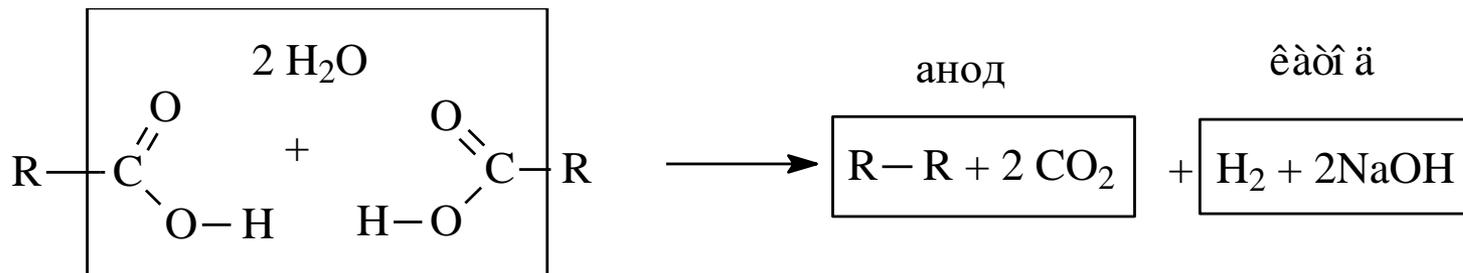
- количество атомов углерода уменьшается на **1 атом углерода**



Лабораторные способы получения алканов

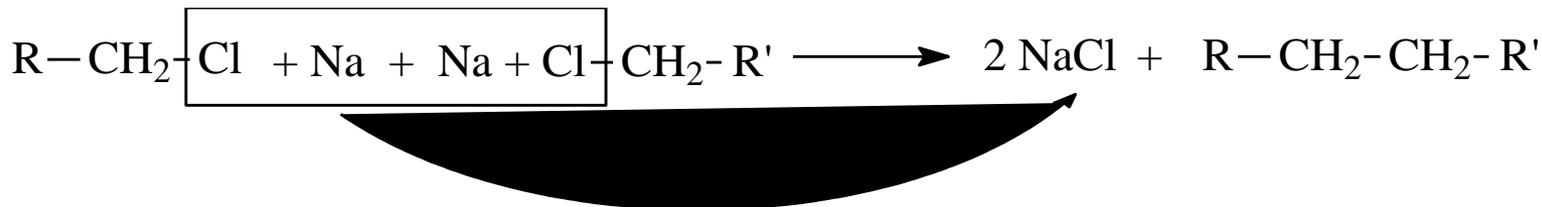
8. **метод Кольбе.** Электролиз концентрированных растворов солей жирных кислот

количество атомов углерода **увеличивается на $(2n - 2)$** , где n число атомов в R



9. **Реакция Вюрца**

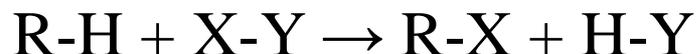
количество атомов углерода **увеличивается в 2 раза**



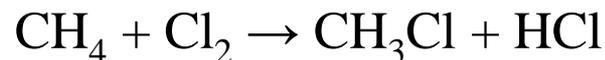
Химические свойства алканов

Реакции замещения

Для алканов наиболее характерным типом реакций являются *реакции радикального замещения*, в ходе которого атом водорода замещается на атом галогена, нитрогруппу и др.



1. Замещения атома водорода на атом галогена (реакция галогенирования)



Реакционная способность в ряду галогенов снижается в ряду:

F_2 (реакция идет со взрывом) > Cl_2 ($h\nu$) > Br_2 (300°C) > I_2 (реакция не идет)

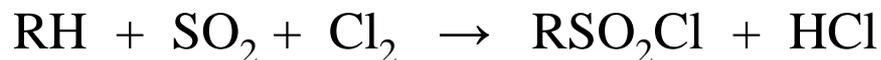
Реакционная способность атомов водорода снижается в ряду:

третичный атом углерода > вторичный атом углерода > первичный атом углерода

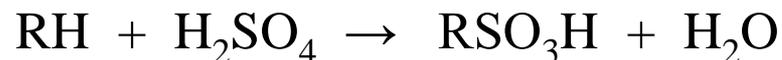
2. Реакция взаимодействия алканов с хлористым сульфурилом (SO_2Cl_2)



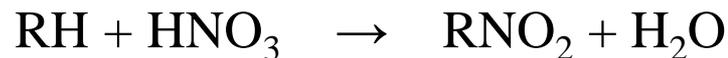
3. Реакция сульфохлорирования (реакция Рида)



4. Реакция взаимодействия алканов с дымящей серной кислотой (реакция сульфирования)



5. Реакция взаимодействия алканов с азотной кислотой (реакция М.И. Коновалова)



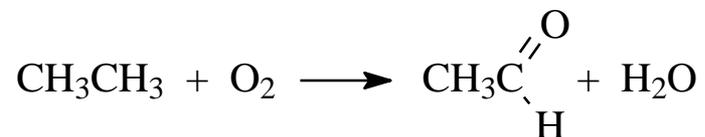
Реакции окисления

6. Реакция сульфоокисления

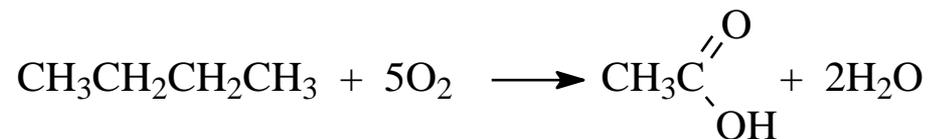


7. Каталитическое окисление

7.1. Окисление алканов с образованием альдегидов

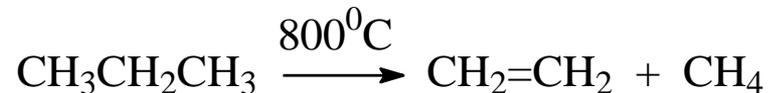


7.2. Окисление алканов с образованием карбоновых кислот

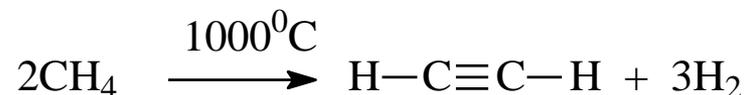


Другие реакции

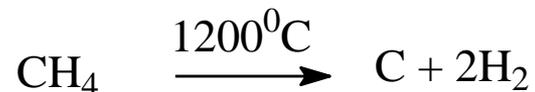
8. Реакция дегидрирования с образованием алкенов



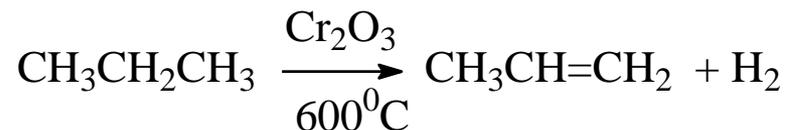
9. Пиролиз метана для получения ацетилена



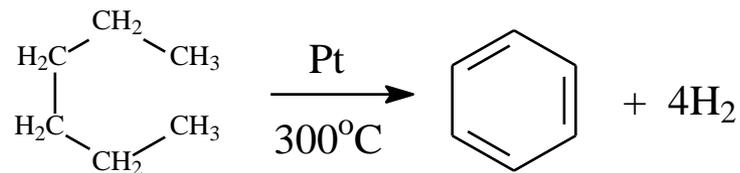
10. Пиролиз метана для получения углерода



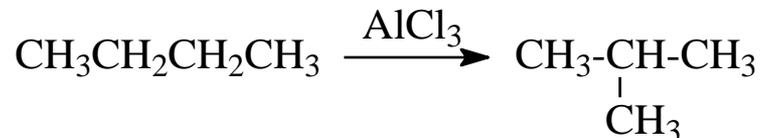
11. Крекинг углеводородов



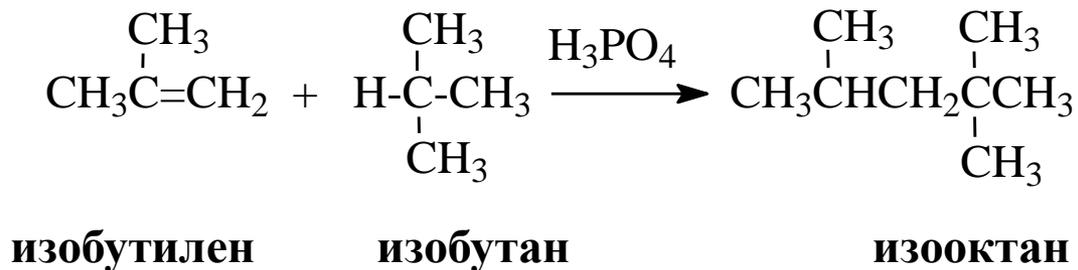
12. Реакция дегидроциклизации алканов

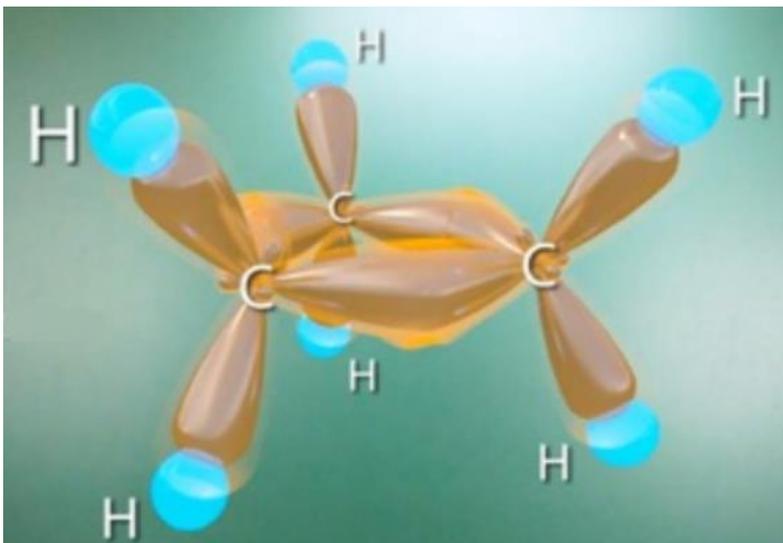


13. Реакция изомеризации алканов



14. Реакция алкилирования алканов алкенами



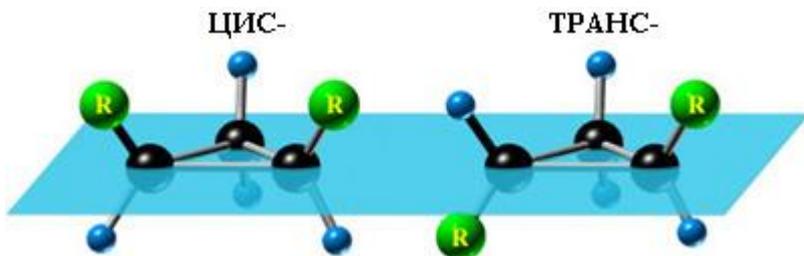


Циклолканы – предельные насыщенные углеводороды общей формулы C_nH_{2n} .

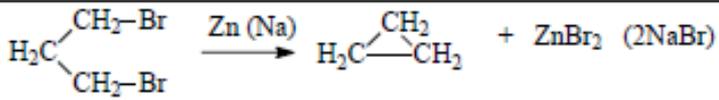
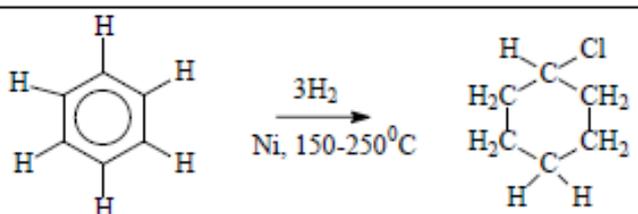
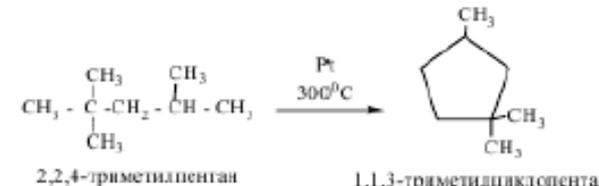
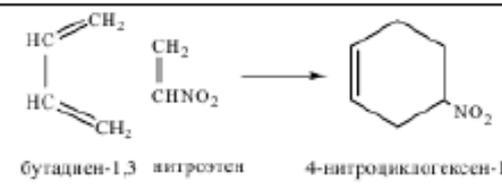
Все атомы углерода в алканах находятся в sp^3 -гибридизации и связаны между собой только σ -связями

Алкены являются **межклассовым изомером** циклоалканов

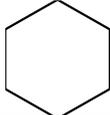
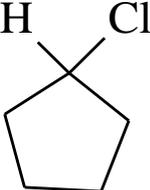
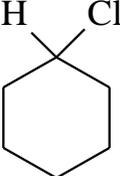
Для циклоалканов характерна *цис-транс*-изомерия



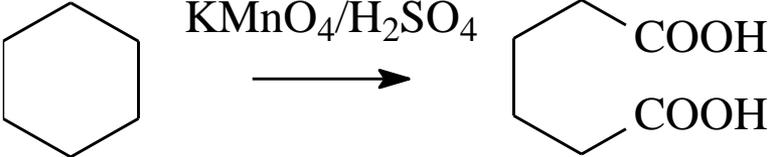
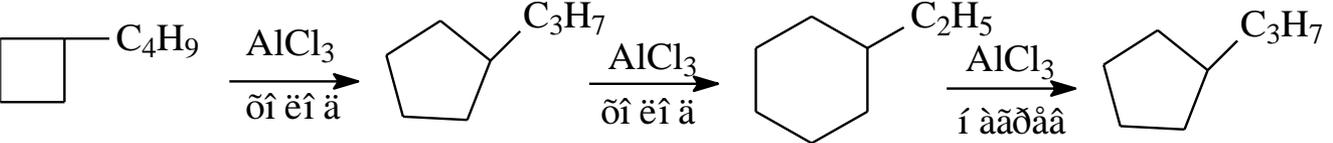
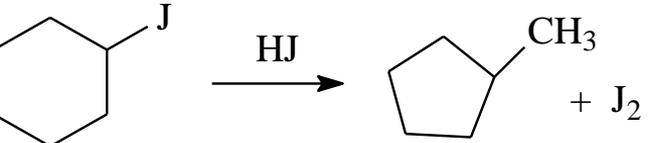
Способы получения циклоалканов

	название реакции	пример
1	Отщепление двух атомов галогена от дигалогеналканов :	
2	Гидрирование ароматических углеводородов	
3	Циклизация алканов	
4	Метод диенового синтеза (реакция Дильс-Альдера)	

Химические свойства циклоалканов

				
Гидрирование	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ Ni, 80-120°C	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ Ni, 120°C	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ Ni, 300°C	не идет
Галогенирование	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$		
Гидрогалогенирование	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$	не идет	не идет

Химические свойства циклоалканов

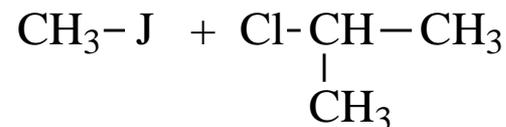
Окисление	
Малые циклы (C ₃ -C ₅)	Большие циклы
Устойчивы к действию окислителей	<p>Окисляются до дикарбоновых кислот</p> 
Превращение циклов	
	
Действие йодоводородной кислоты	
	

Задача .

Какие предельные углеводороды образуются при нагревании иодистого метила и изопропил хлорида с металлическим натрием ?

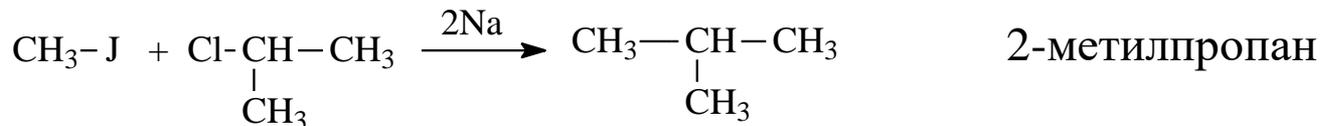
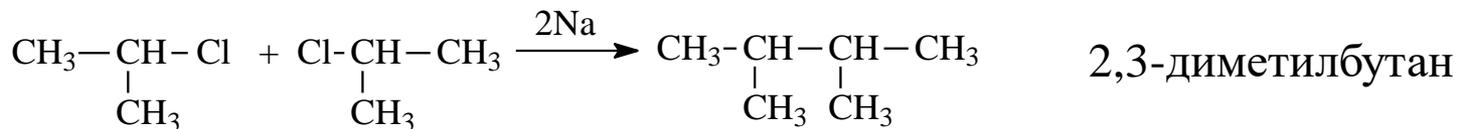
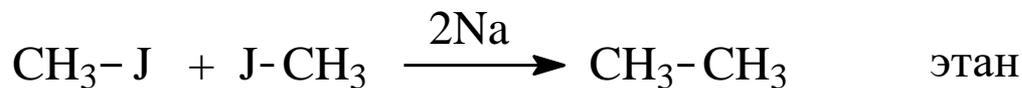
Решение

В реакцию Вюрца вступают метил йодистый и изопропил хлорид



В реакционной смеси по реакции Вюрца возможно

- 1) взаимодействие двух молекул иодистого метила
- 2) взаимодействие двух молекул изопропил хлорида
- 3) взаимодействие молекулы иодистого метила с молекулой изопропил хлорида



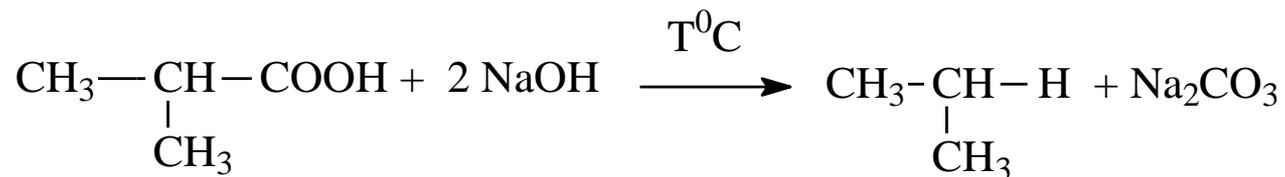
Следовательно, в результате взаимодействия иодистого метила и изопропил хлорида образуются этан, 2,3-диметилбутан и 2-метилпропан

Задача

Какие предельные углеводороды образуются при нагревании 2-метилпропаноата с гидроксидом натрия ?

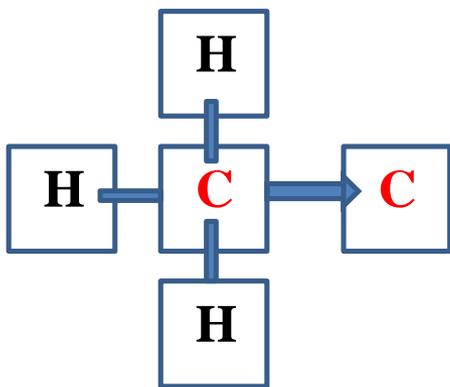
Решение

При нагревании 2-метилпропаноата с NaOH протекает реакция Дюма с образованием алкана и карбоната натрия

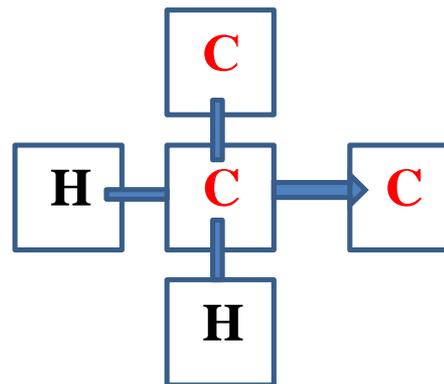


В данной реакции образуется пропан

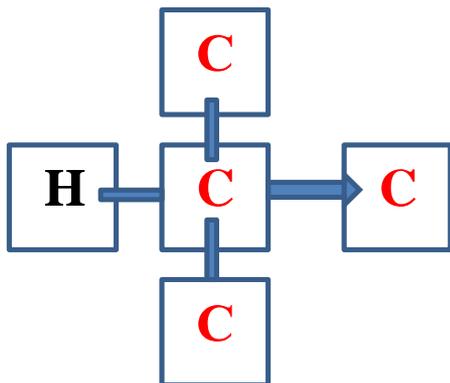
Первичный атом углерода



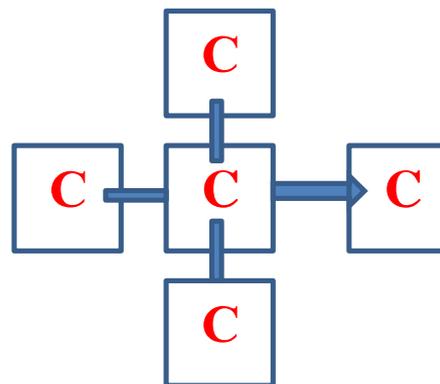
Вторичный атом углерода

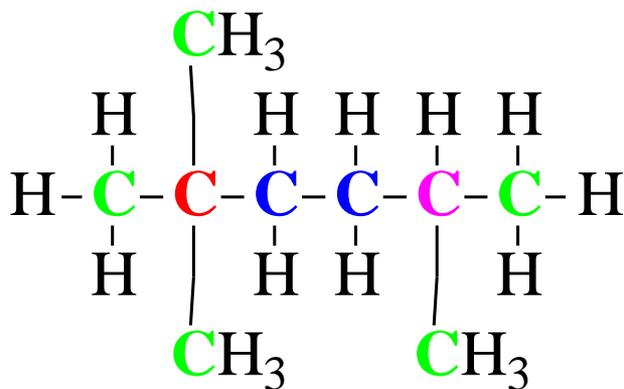


Третичный атом углерода



Четвертичный атом углерода





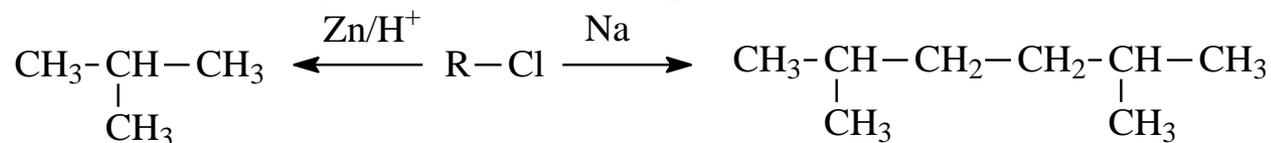
- | | |
|----------------------------|-----|
| Первичный атом углерода | (C) |
| Вторичный атом углерода | (C) |
| Третичный атом углерода | (C) |
| Четвертичный атом углерода | (C) |

Задача

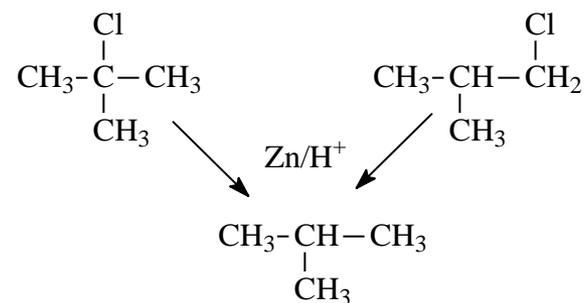
Установите строение алкилхлорида, если при восстановлении цинком в кислой среде 2-метилпропан, а по реакции Вюрца он дает 2,5-диметилгексан.

Решение

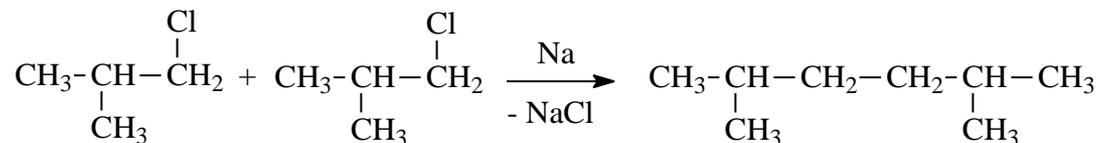
Запишем задачу в виде схемы реакции



2-метилпропан при восстановлении Zn в кислой среде могут дать два алкилхлорида



По реакции Вюрца 2,5-диметилгексан может дать только 1-хлор-2-метилпропан



Следовательно, искомый алкилхлорид - 1-хлор-2-метилпропан

Задача

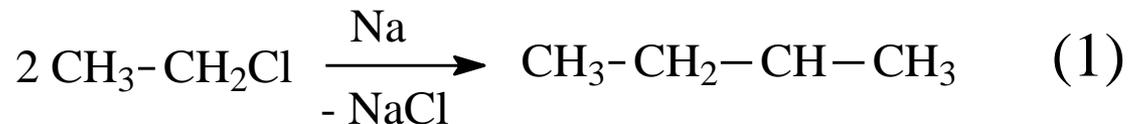
Напишите уравнения реакций, при помощи которых из метана можно получить бутан

Решение

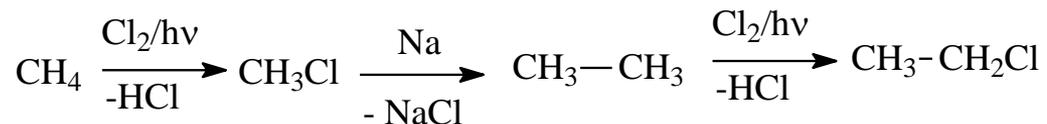
Запишем задачу в виде схемы реакции $\text{CH}_4 \xrightarrow{?} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Исходное соединение метан содержит один атом углерода, продукт реакции - четыре атома углерода. Следовательно, для решения задачи необходимо использовать реакции увеличения в молекуле длины цепи: реакция Вюрца или электролиз Кольбе. Электролиз Кольбе применяют для синтеза алканов из карбоновых кислот, а реакцию Вюрца – для синтеза алканов из галогеналканов.

Для решения задачи применим реакцию Вюрца. Бутан можно получить из хлористого этила.



Хлористый этил можно получить из метана



Алкан с молекулярной массой 86 дает при монохлорировании только два изомерных монохлоралкана. Установите структуру алкана. Дайте название алкана и обоих монохлоралканов

Решение

Рассчитаем молекулярную формулу алкана. Для алканов молекулярная формула C_nH_{2n+2} . Атомная масса углерода равна 12г/моль, а водорода – 1 г/моль.

$$12n + 2n + 2 = 86 \quad \text{Алкан} - C_6H_{14}$$

$$n = 6$$

Определим структуру гексана, зная, что он при монохлорировании дает два изомерных монохлоргексана. Нарисуем изомеры формулы C_6H_{14} и определим, сколько каждый из них может дать монохлорпроизводных



3 монохлорпроизводных



5 монохлорпроизводных



4 монохлорпроизводных



2 монохлорпроизводных

Напишем реакцию монохлорирования и назовем полученные соединения

