

Алканы (Парафины)



Лекция №6:

1. Гомологический ряд алканов
2. Номенклатура алканов
3. Строение алканов
4. Изомерия в ряду алканов
5. Получение алканов из природных источников
6. Синтез алканов
7. Физические свойства алканов
8. Химические свойства алканов

1. Гомологический ряд

алканов
Алканы (парафины) – углеводороды с открытой цепью, в которых атомы углерода соединены друг с другом одинарными связями, а остальные свободные валентности насыщены атомами водорода.

"парафины" – от лат. *parrum affinis* – малоактивный

Гомологический ряд – группа родственных органических соединений, отвечающих одной общей формуле и содержащих общие структурные элементы, но отличающихся между собой на одну или несколько метиленовых групп (CH_2).



Общая формула алканов

1. Гомологический ряд

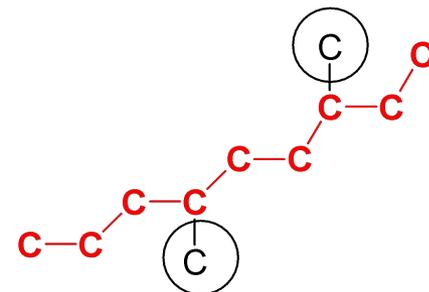
алканов

| | | | | |
|------------------|---|------------------------------|---|-----------------------|
| Метан | CH_4 | | CH_3^- | Метил (Me) |
| Этан | CH_3-CH_3 | C_2H_6 | $\text{CH}_3-\text{CH}_2^-$ | Этил (Et) |
| Пропан | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | C_3H_8 | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$ | <i>n</i> -Пропил (Pr) |
| <i>n</i> -Бутан | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | C_4H_{10} | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2^-$ | <i>n</i> -Бутил (Bu) |
| <i>n</i> -Пентан | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ | C_5H_{12} | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2^-$ | <i>n</i> -Пентил |
| <i>n</i> -Гексан | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ | C_6H_{14} | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2^-$ | <i>n</i> -Гексил |
| <i>n</i> -Гептан | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ | C_7H_{16} | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2^-$ | <i>n</i> -Гептил |
| <i>n</i> -Октан | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ | C_8H_{18} | | |
| <i>n</i> -Нонан | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ | C_9H_{20} | | |
| <i>n</i> -декан | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | | |

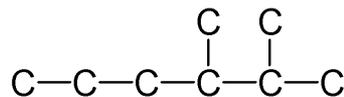
«*n*» - нормального (неразветвленного строения)

2. Систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC), (1892г., г. Женева) Международный союз химии

1. Название алкана оканчивается на **-ан**.
2. Выбирается самая **длинная неразветвленная цепь** атомов углерода; соединенные с ней алкильные группы рассматриваются как заместители.

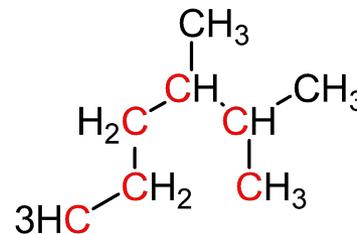


3. Атомы углерода основной цепи нумеруются последовательно с того ее конца, который дает заместителю **наименьший номер**.



6 5 4 3 2 1
 1 2 3 4 5 6

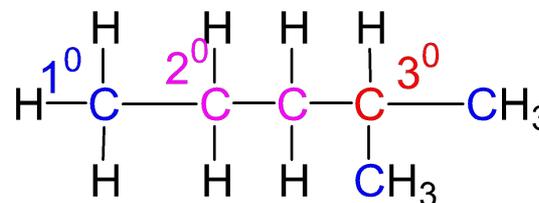
4. Название заместителей перечисляют в **алфавитном порядке**, указывая перед названием номер атома, у которого расположен заместитель. Название всему соединению дает самая длинная углеводородная цепь.



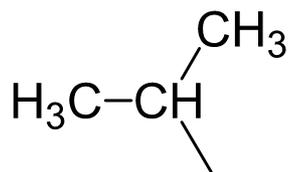
2,3-диметилгексан

Классификация атомов углерода:

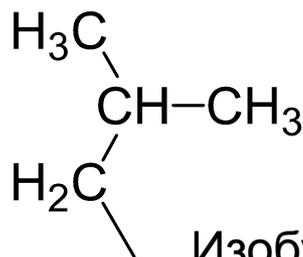
- Первичный (1^0) - связан только с одним углеродным атомом;
- Вторичный (2^0) - связан с двумя атомами углерода;
- Третичный (3^0) - связан с тремя атомами углерода.



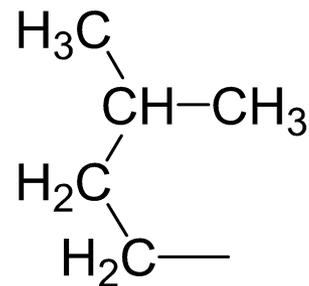
Правила ИЮПАК разрешают использовать для алкильных заместителей тривиальные названия:



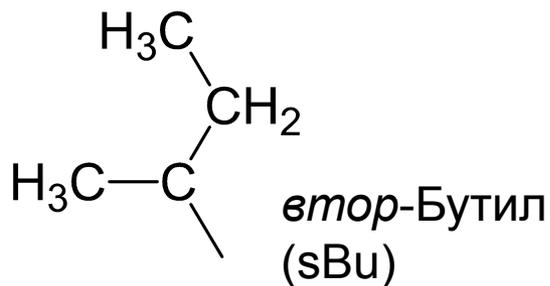
Изопропил
(iPr)



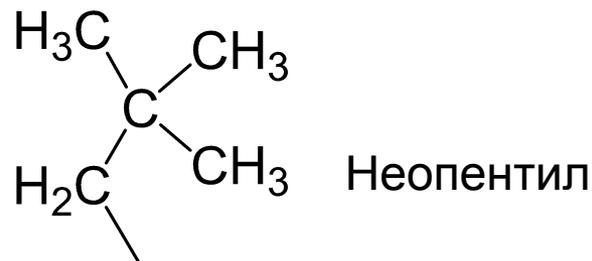
Изобутил (iBu)



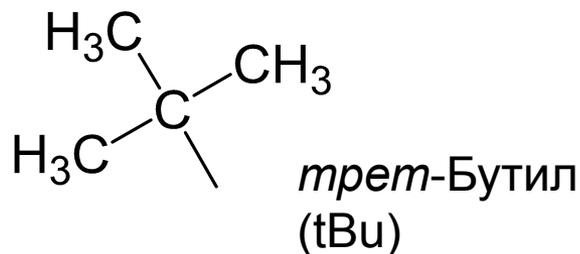
Изопентил
(Изоамил)



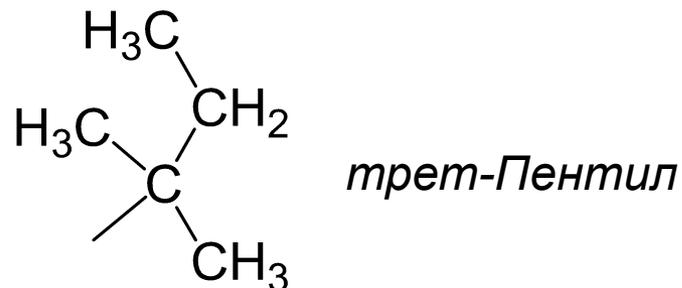
втор-Бутил
(sBu)



Неопентил

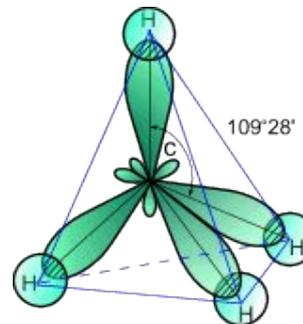
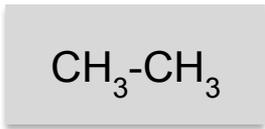
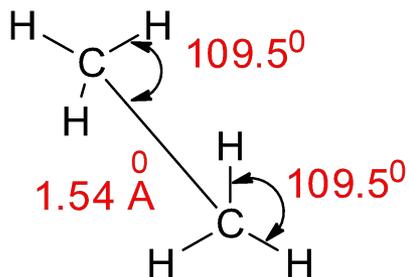
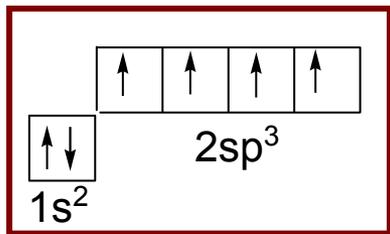


трет-Бутил
(tBu)

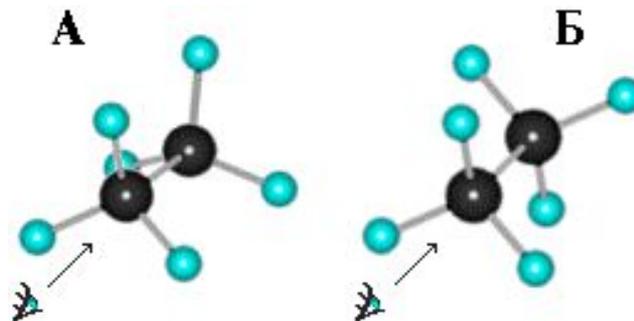


трет-Пентил

3. Строение алканов

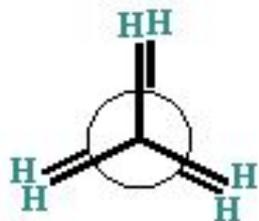


Свободное вращение вокруг C-C-связи

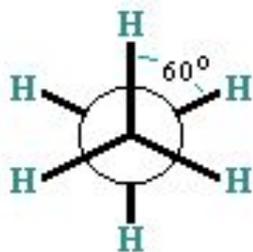


заслоненная конформация

заторможенная конформация (более устойчивая)

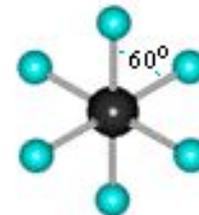


заслоненная конформация



заторможенная конформация

проекция Ньюмена

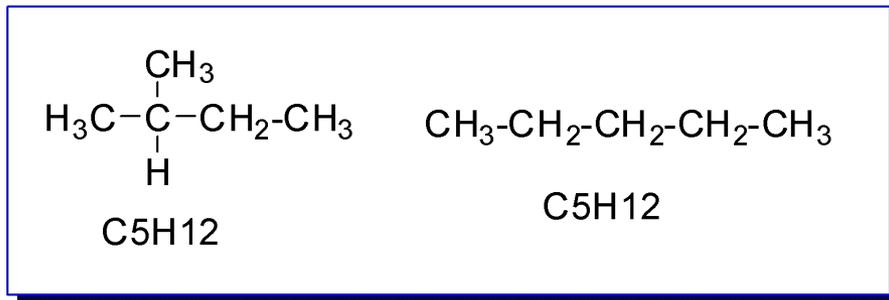


вид вдоль связи C-C

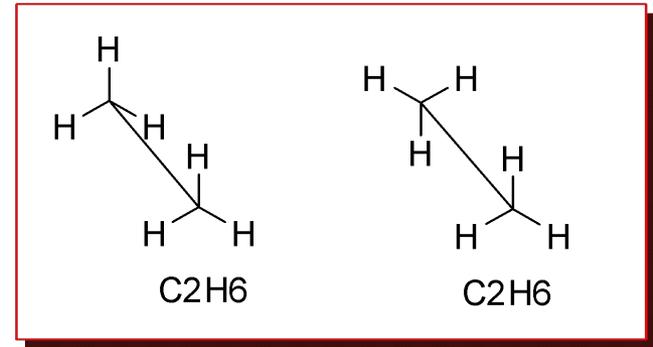
4. Изомерия алканов

Изомерия – явление, обусловленное существованием молекул, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различающихся по химическим и физическим свойствам вследствие неодинакового расположения атомов (атомных группировок) в молекуле или их ориентации в пространстве.

Изомеры – соединения, отвечающие одной молекулярной формуле, но различающиеся между собой по строению



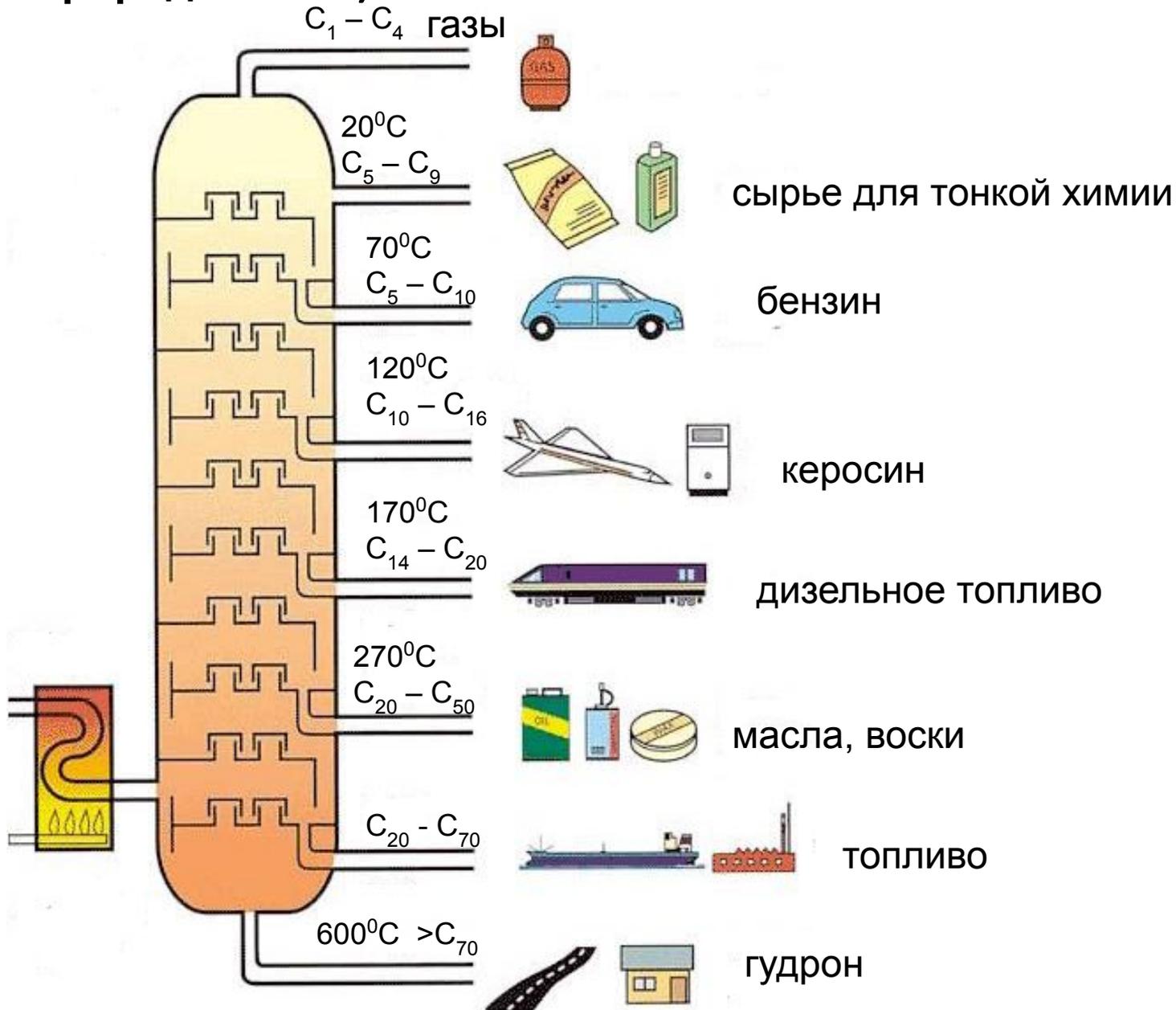
Изомерия углеродного скелета



Конформационная изомерия

Изомеры имеют разные физические свойства, но сходное химическое поведение

5. Получение алканов из природных источников (нефть, природный газ)

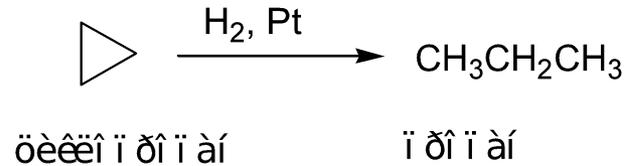
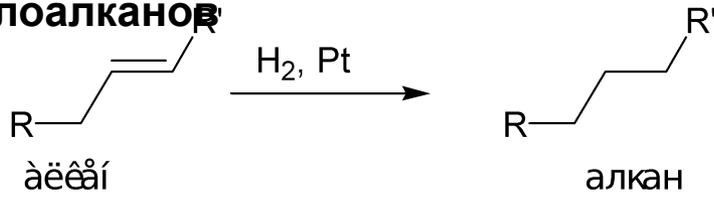


6. Синтез

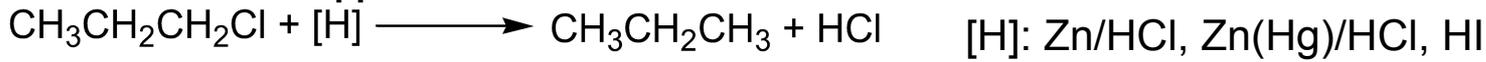
алканов

Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле:

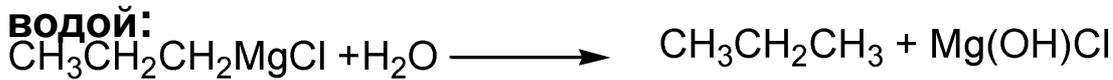
а) Каталитическое (Pt, Pd, Ni) гидрирование непредельных соединений и циклоалканов:



б) Восстановление алкилгалогенидов



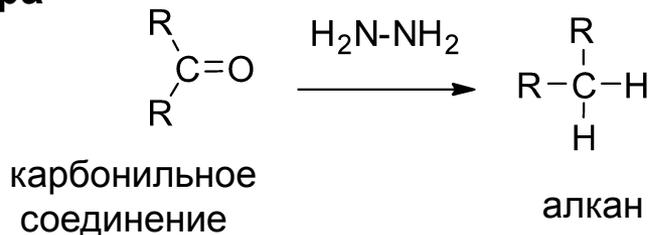
в) Реакция металлоорганических соединений с



пропилмагний-
хлорид

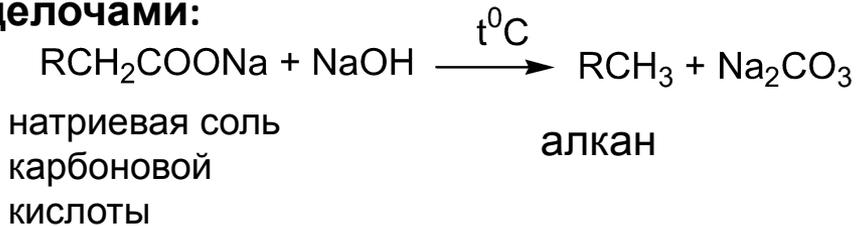
ï ôî ï àí

г) Восстановление карбонильных соединений. Реакция Кижнера-Вольфа



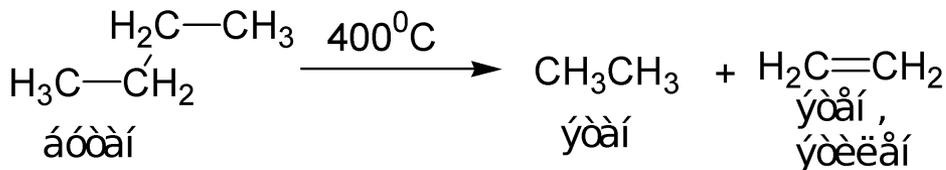
Реакции, сопровождающиеся уменьшением числа углеродных атомов

а) Сплавление солей одноосновных карбоновых кислот с щелочами:



б) Крекинг

крекинг (англ. *cracking*, расщепление) — высокотемпературная переработка нефти с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы (моторных топлив, смазочных масел и т. п.).



Из получаемых алканов особенно ценны пропан, бутан, изобутан и изопентан



Владимир Григорьевич Шухов

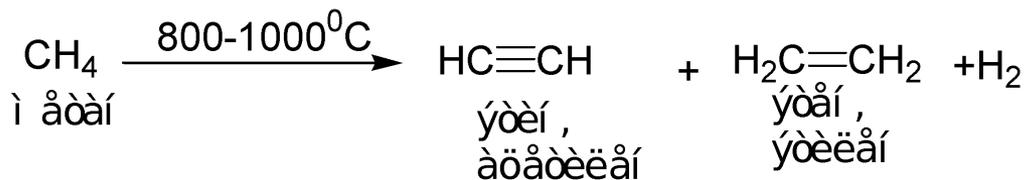
Первая в мире промышленная установка непрерывного термического крекинга нефти была запатентована инженером **В.Г.Шуховым и его помощником С.П. Гавриловым в 1891** году

(патент Российской империи № 12926 от 27 ноября 1891 года).

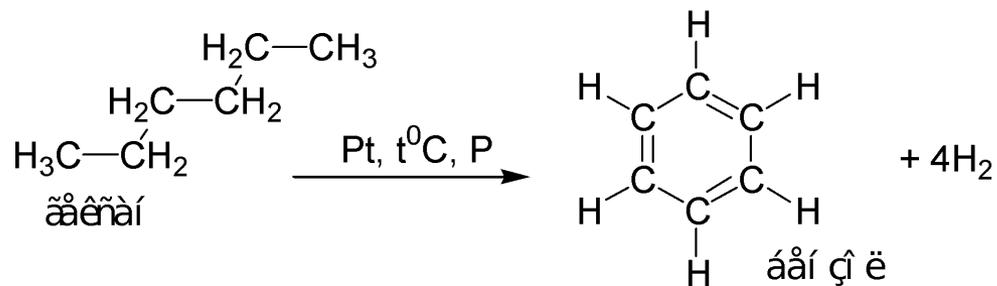
Научные и инженерные решения В.Г. Шухова повторены У. Бартоном при сооружении первой промышленной установки в США в 1915-1918 годах.

Первые отечественные промышленные установки крекинга построены В.Г. Шуховым в **1934** году на заводе "Советский крекинг" в Баку.

Электрокрекинг

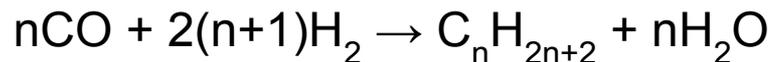


Каталитический риформинг



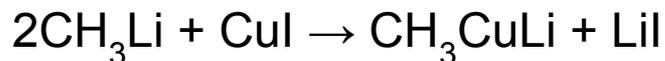
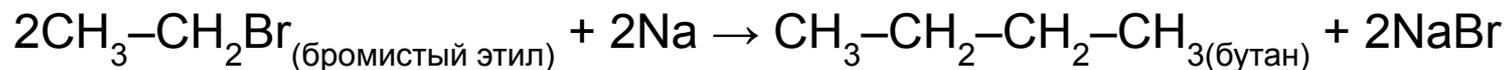
Реакции, сопровождающиеся удлинением углеродного скелета

а) Метод Фишера-Тропша (синтез из окиси углерода)

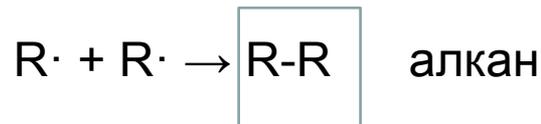
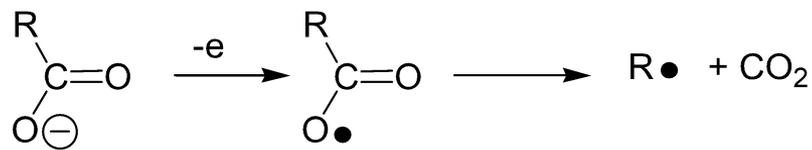


Сырье для производства бензинов (алканы нормальные парафины с примесью разветвленных).

б) Реакция Вюрца



в) Электролиз солей карбоновых кислот (метод Кольбе (1849г.))



7. Физические свойства

В обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда алканов – газы, C_5-C_{17} – жидкости, а начиная с C_{18} – твердые вещества. Температуры плавления и кипения алканов их плотности увеличиваются с ростом молекулярной массы. Все алканы легче воды, в ней не растворимы, однако растворимы в неполярных растворителях (бензол) и сами являются хорошими растворителями.

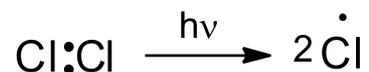
| Название | Формула | $t^{\circ}\text{пл.},$ $^{\circ}\text{C}$ | $t^{\circ}\text{кип.},$ $^{\circ}\text{C}$ | d_4^{20*} |
|-----------|--|--|---|---|
| Метан | CH_4 | -182,5 | -161,5 | 0,415 (при -164°C) |
| Этан | C_2H_6 | -182,8 | -88,6 | 0,561 (при -100°C) |
| Пропан | C_3H_8 | -187,6 | -42,1 | 0,583 (при $-44,5^{\circ}\text{C}$) |
| Бутан | C_4H_{10} | -138,3 | -0,5 | 0,500 (при 0°C) |
| Изобутан | $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ | -159,4 | -11,7 | 0,563 |
| Пентан | C_5H_{12} | -129,7 | 36,07 | 0,626 |
| Изопентан | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | -159,9 | 27,9 | 0,620 |
| Неопентан | $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | -16,6 | 9,5 | 0,613 |

8. Химические свойства алканов

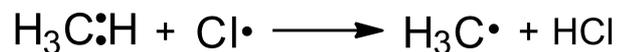
Типичная реакция алканов – радикальное замещение (S_R)

Радикальное галогенирование алканов

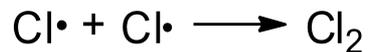
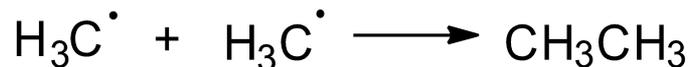
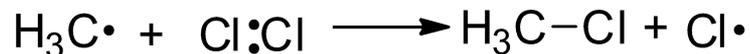
Механизм радикального замещения



Инициирование цепи



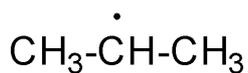
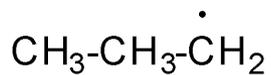
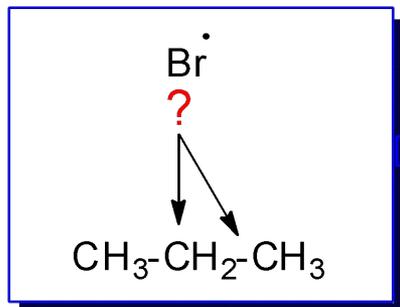
Рост цепи



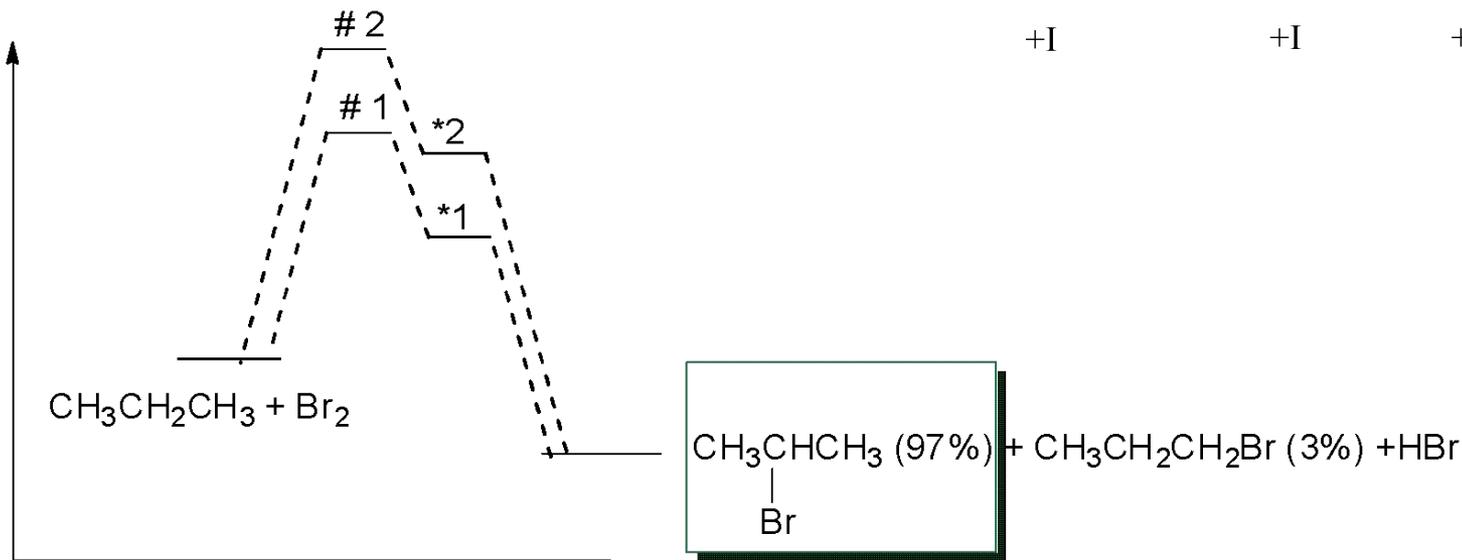
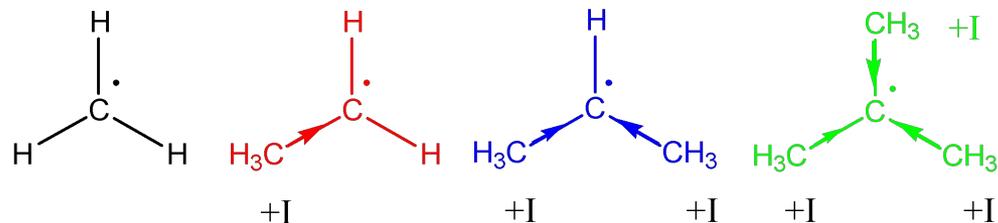
Обрыв цепи



Позиционная селективность радикального замещения



Более устойчив, быстрее образуется, больше концентрация, быстрее превращается в продукт

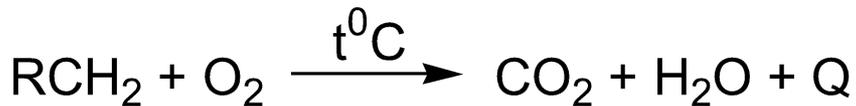


Другие реакции радикального замещения

| алкан | реагент | условия | продукт | реакция |
|--------|-----------------------------------|-----------------------|--|--------------------|
| пропан | HNO ₃ разб. | 140 ⁰ C, P | 2-нитропропан | нитрование |
| пропан | SO ₂ , Cl ₂ | hν | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ пропан-2-сульфонил хлорид | сульфохлорирование |
| пропан | SO ₂ , O ₂ | hν | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ пропан-2-сульфоновая кислота | сульфоокисление |
| | | | | |

Окисление алканов

Алканы ^(горение) — ценное высококалорийное топливо



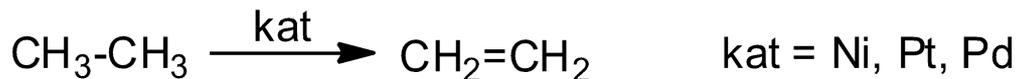
Радикальный процесс;
механизм реакции сложен, до конца
полностью не установлен,

Антидетонационные свойства топлива сильно зависят от структуры углеводородов бензиновой фракции нефти

Относительная антидетонационная способность топлива характеризуется октановым числом (ОЧ):

n-гептан (ОЧ) = 0 (сильно детонирует)
изооктан (2,2,4-триметилпентан) ОЧ = 100.

Дегидрирование алканов



этан этен (этилен)