

Алканы

**(предельные углеводороды
или парафины)**

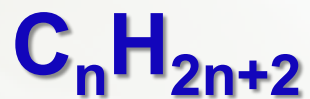
Физико-химические свойства.

Гибридизация орбиталей.

Строение молекул, номенклатура.

Важнейшие реакции.

Предельные углеводороды (алканы или парафины)



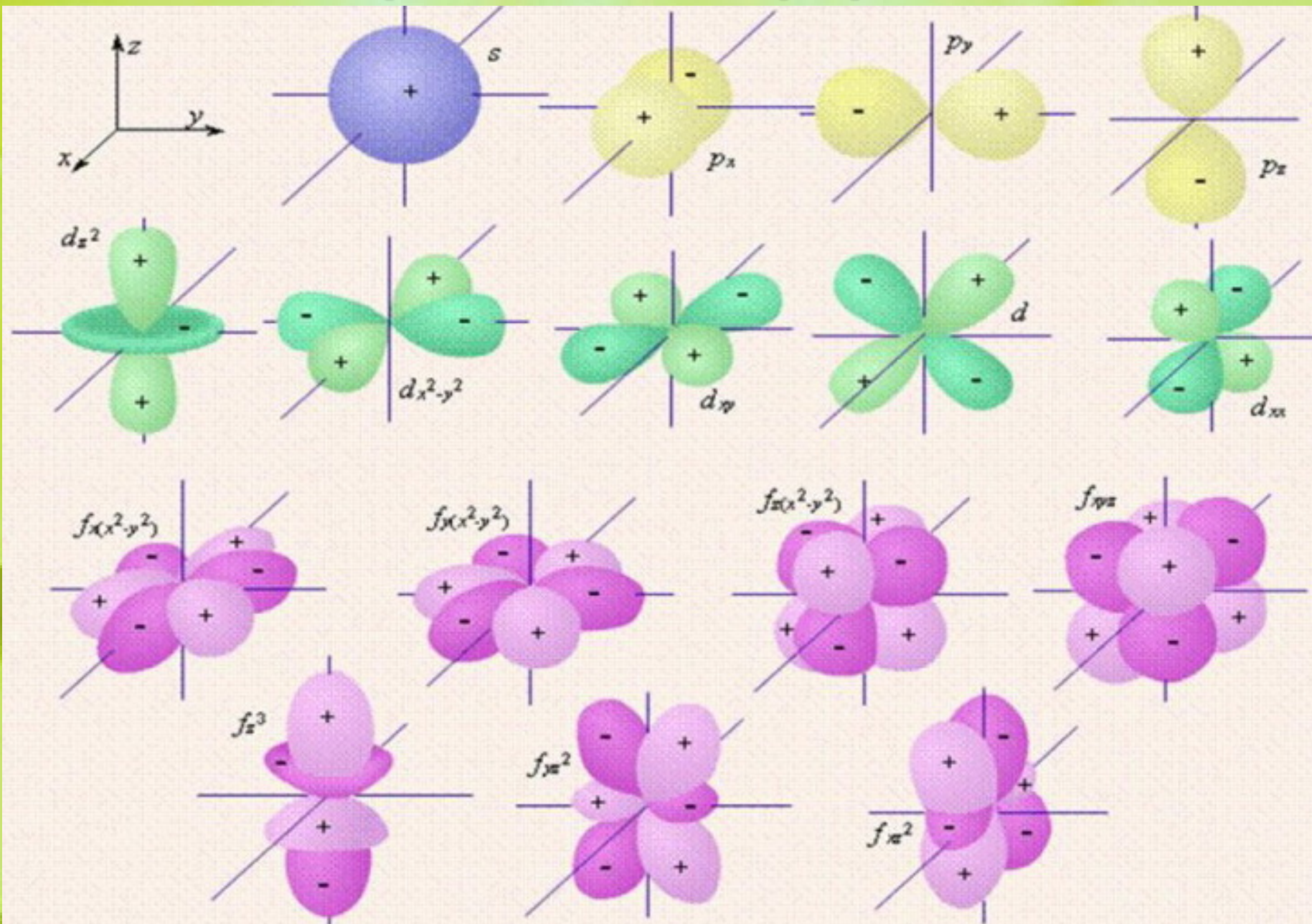
Эмпирическая формула (указывает количественный состав, но не строение молекулы)

Гомологический ряд – объединяет вещества с одинаковой эмпирической формулой и сходными химическими свойствами. Гомологи отличаются друг от друга по составу на целое число групп CH_2 , называемых гомологической разностью.

Физические свойства алканов – первые 4 гомолога – газы, далее – жидкости, начиная с $C_{17}H_{36}$ – твёрдые вещества.

Химические свойства алканов – малоактивны, наиболее характерны реакции замещения, дегидрирования, крекинга. Реагируют с сильными окислителями (O_2 , O_3).

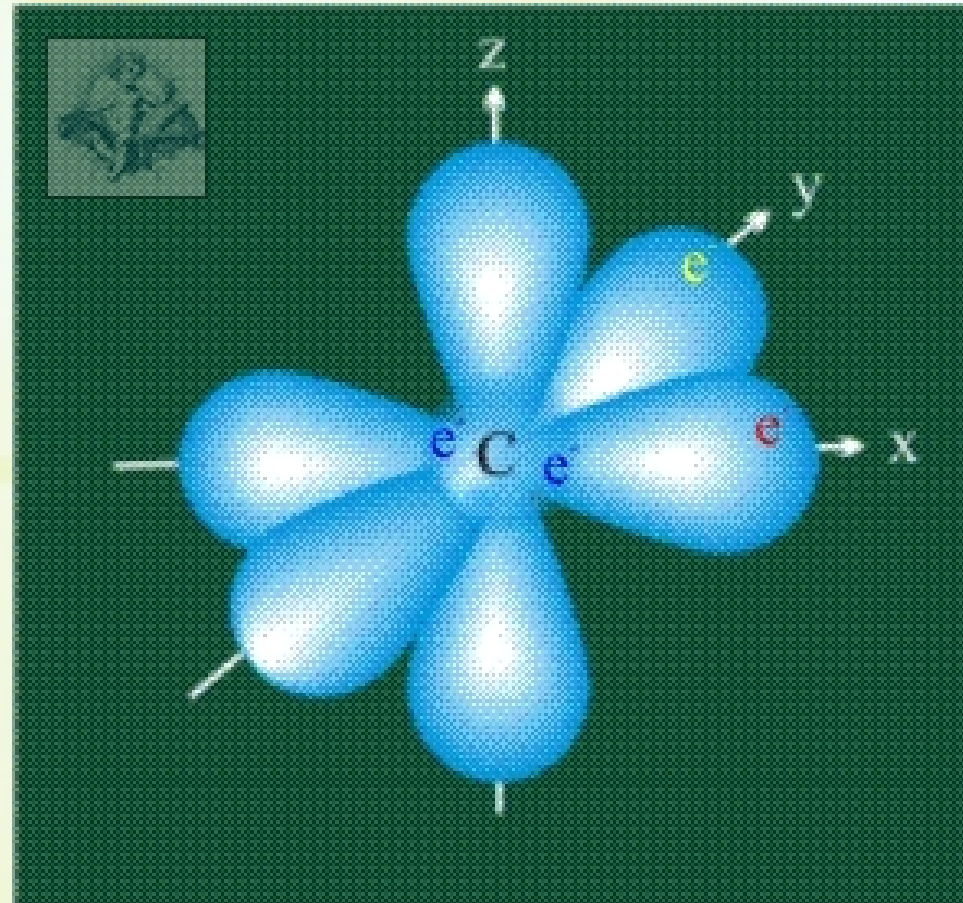
Орбитали, их формы



Электронная конфигурация атома углерода

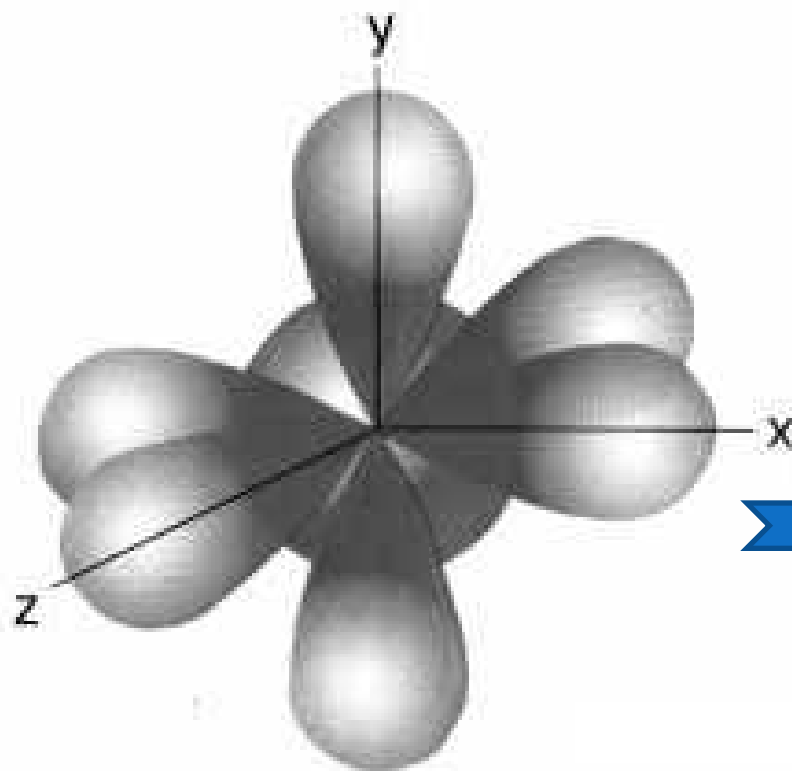
Строение внешней оболочки атома углерода: показаны сферическая s -орбиталь и три p -орбитали, имеющие вид взаимно перпендикулярных объёмных восьмёркок:

Обратите внимание:
в стационарном состоянии на s -орбитали находятся 2 электрона, тогда как одна из p -орбиталей свободна.

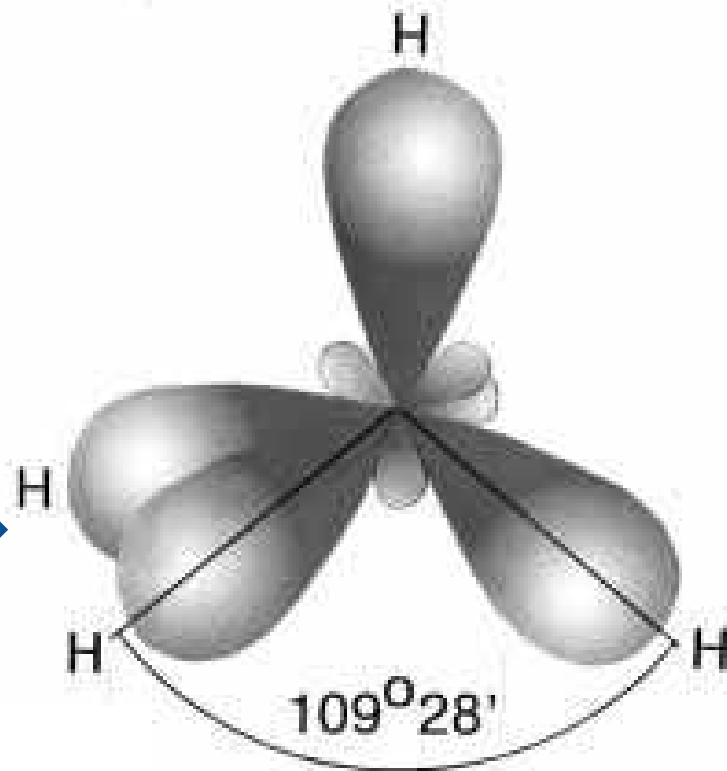


Гибридизация орбиталей

Так как электроны занимают орбитали с разным запасом энергии, связи, образуемые атомом углерода, должны быть неравноценны по прочности, длине, энергии. В молекулах алканов все связи идентичны вследствие гибридизации орбиталей:

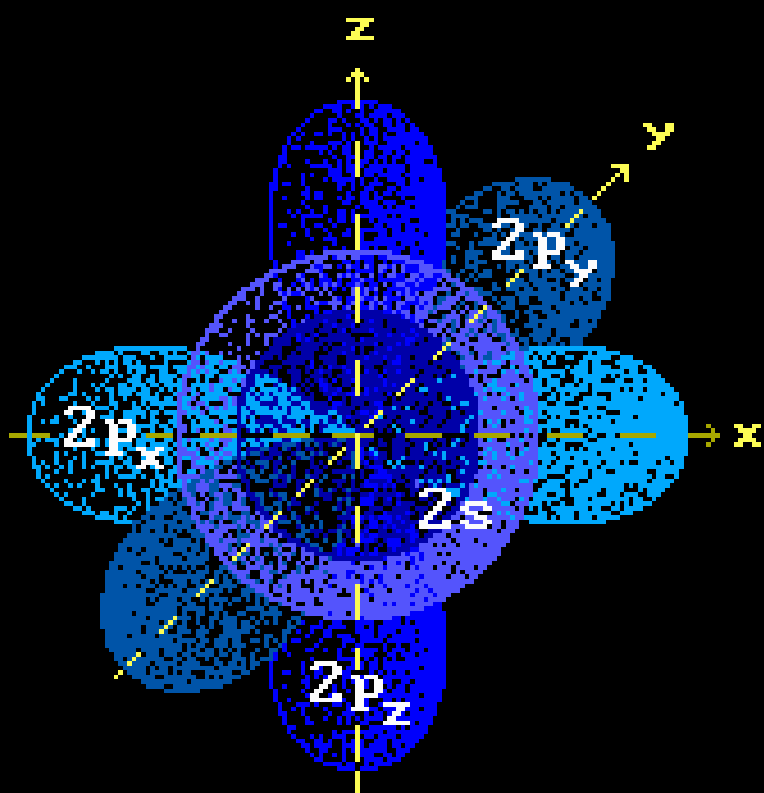


$(s+p_x+p_y+p_z)$ -орбитали

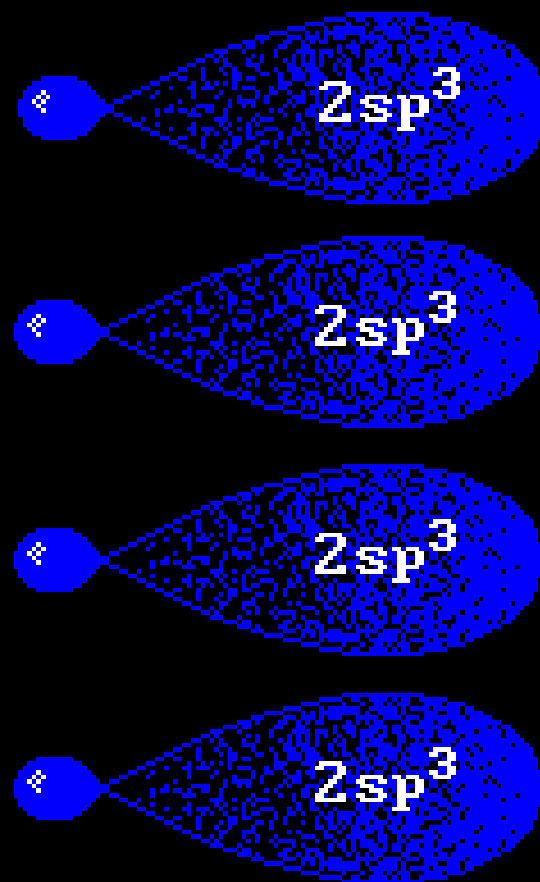


четыре sp^3 -гибридные орбитали молекулы CH_4

sp^3 -гибридизация орбиталей



смешение
 $2s + \text{три } 2p$

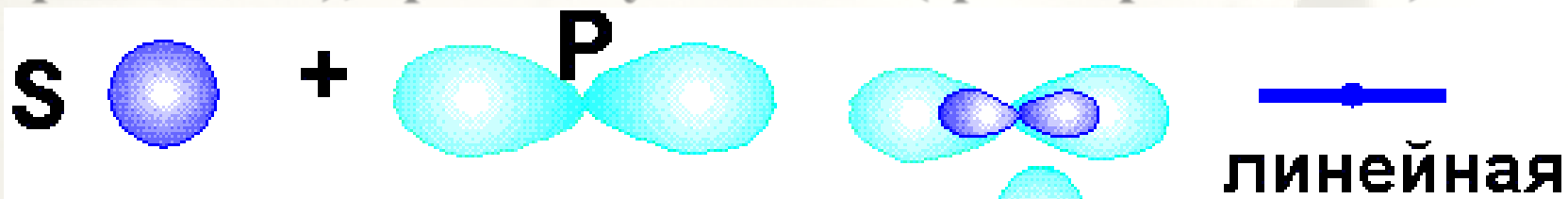


“Чистые” $2s$ - и $2p$ -АО

Гибридные $2sp^3$ -АО

Типы гибридизации орбиталей

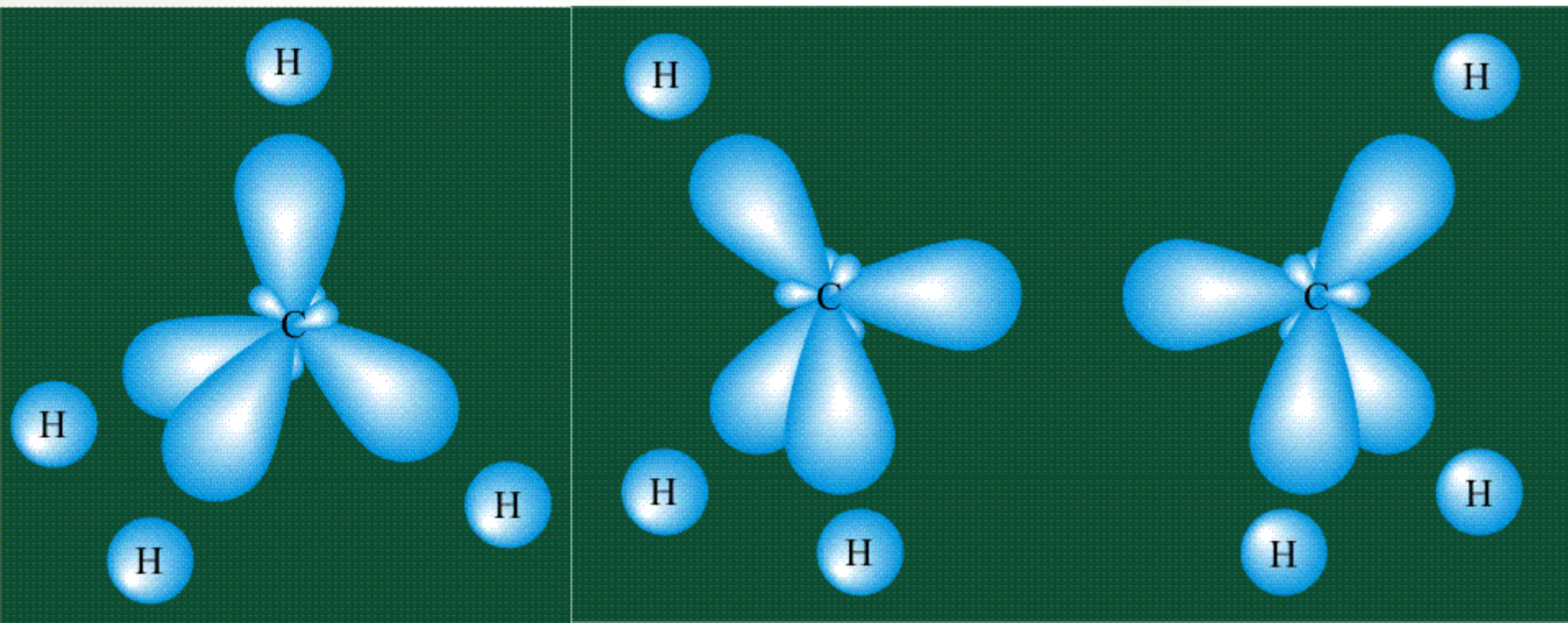
Три наиболее часто встречающихся типа гибридизации орбиталей. Первый и второй типы наблюдаются при кратных связях у алкинов, алкенов и аренов (sp - и sp^2 -гибридизация), третий – у алканов (sp^3 -гибридизация):



Физический смысл химической связи

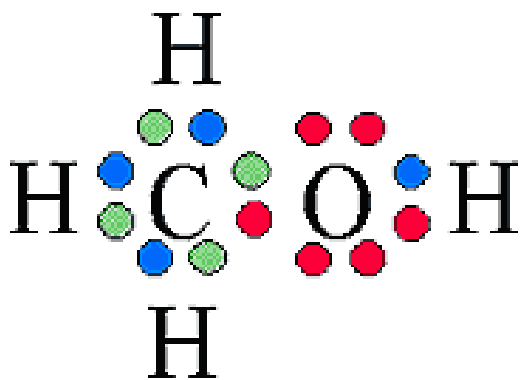
Число межатомных связей, которые способен образовать атом (валентность), определяется числом одиночных электронов во внешнем слое его атома.

Атом углерода в возбуждённом состоянии имеет 4 одиночных электрона и, соответственно, является четырёхвалентным:



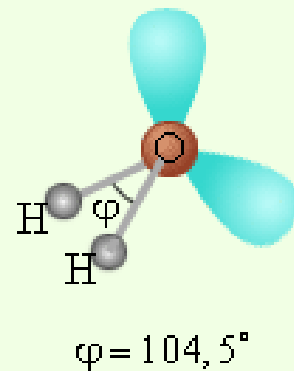
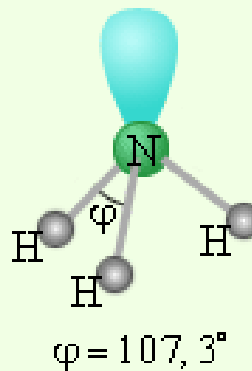
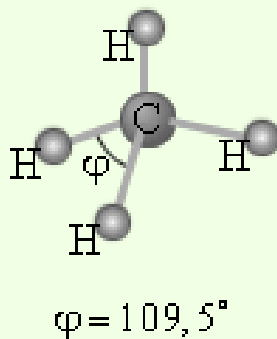
Характеристики химической связи

Изменение числа электронов на внешней оболочке атома возможно в результате образования межатомных связей. За счёт возникновения общих электронных пар атомы достраивают («дозаполняют») свою внешнюю электронную оболочку до конфигурации благородного газа:



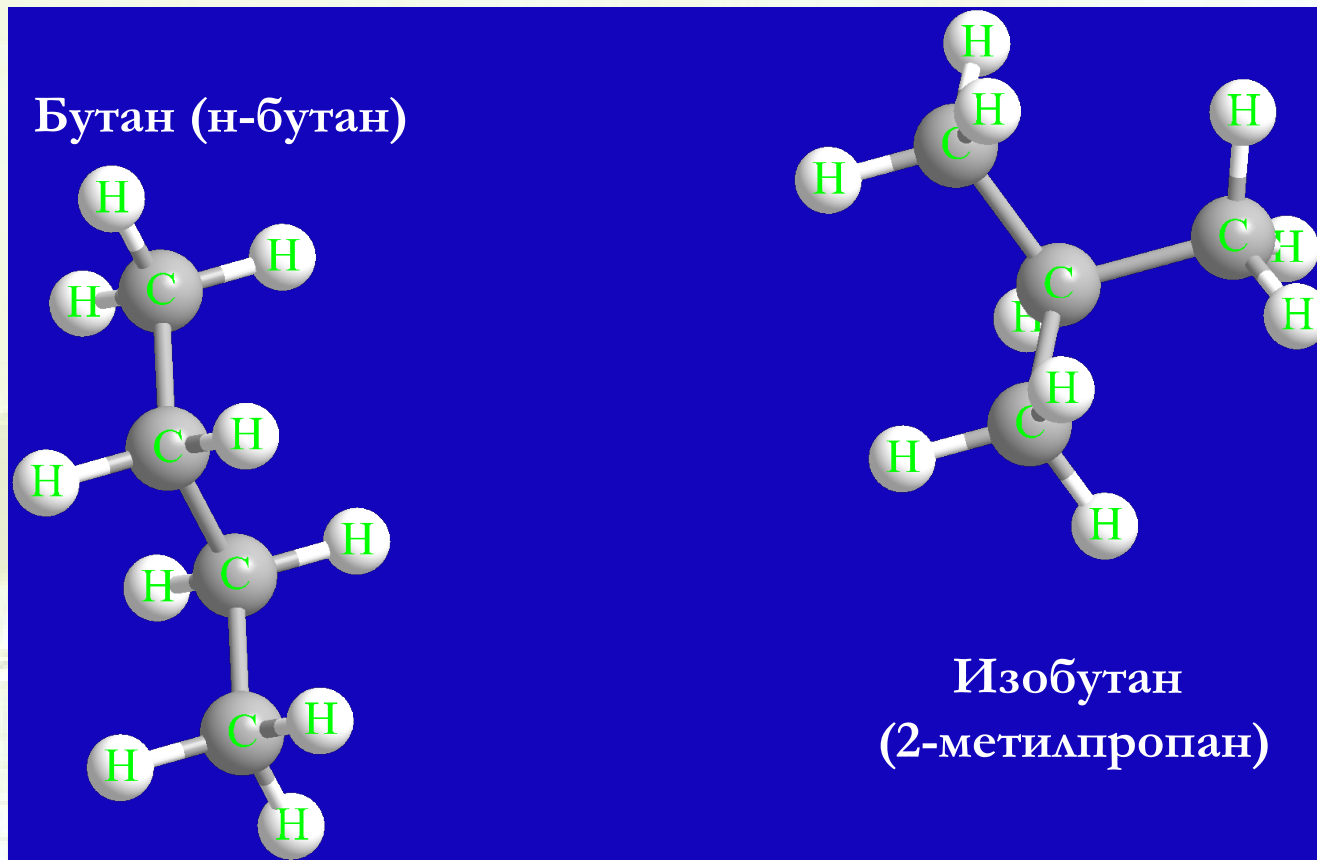
Величины валентных углов между связями являются важной характеристикой соединений:

Длина связи (l) в молекулах алканов составляет 0,154 нм для связи C–C и 0,109 нм для связи C–H



Изомерия алканов

Для алканов характерен 1 вид изомерии – это изомерия строения углеродного скелета:



Алканы с разветвленным скелетом кипят при более низких температурах.

Алгоритм образования названий алканов

1 – выбирают наиболее длинную цепь в молекуле;

2 – если есть несколько цепей одинаковой длины, выбирают ту, при которой стоит больше боковых заместителей;

3 – нумеруют атомы цепи, начиная с того конца, ближе к которому расположен заместитель;

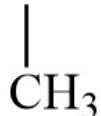
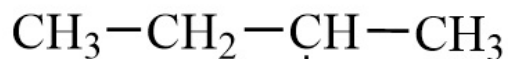
4 – перечисляют заместители в алфавитном порядке с указанием перед названием каждого из них номера атома главной цепи, при котором расположен заместитель и числа заместителей такого типа (последнее указывается греческим числительным – *ди-*, *три-*, *тетра-* и т.д.);

4 - записывают корень названия углеводорода, которому соответствует главная цепь (слитно с названием последнего из заместителей).

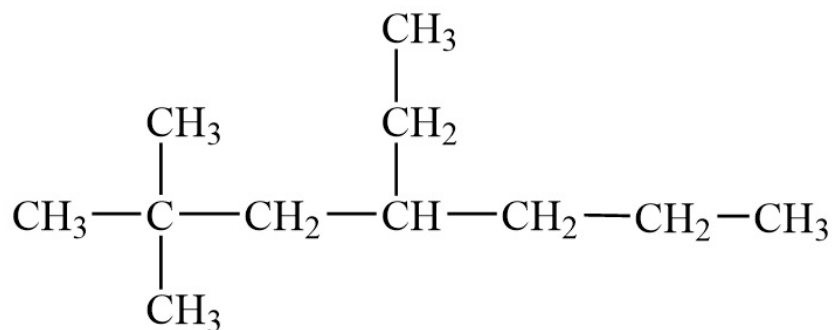
Примеры названий алканов



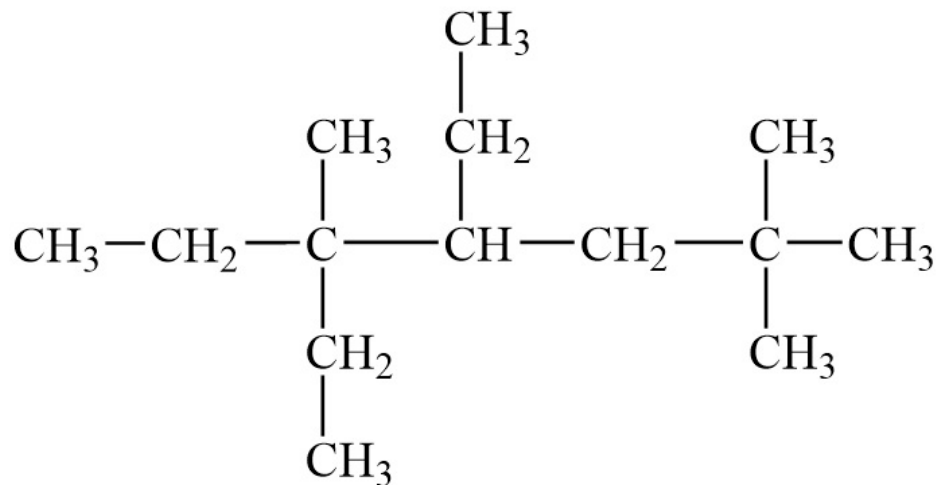
Пентан (*n*-пентан)



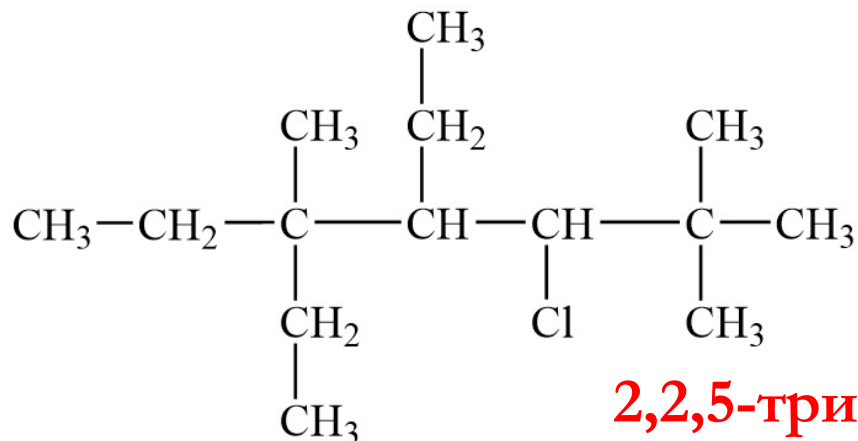
Изопентан (2-метилбутан)



2,2-диметил-4-этилгептан



2,2,5-триметил-4,5-диэтилгептан

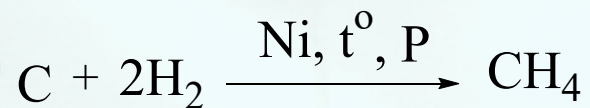


2,2,5-триметил-3-хлор-4,5-диэтилгептан

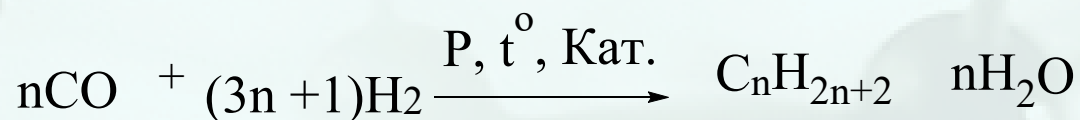
Получение алканов в промышленности

Основными источниками алканов являются нефть, природный и сланцевый газ. В настоящее время предложены альтернативные методы получения алканов, позволяющие получать в том числе и жидкое моторное топливо. Перспективным направлением является биотехнология, когда алканы образуются микроорганизмами в результате переработки органических отходов.

1. Взаимодействие углерода (графита) с водородом:



2. Взаимодействие CO с водородом на Fe-Co катализаторе:

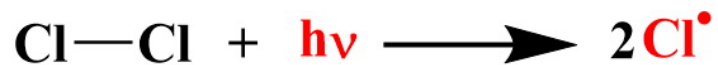


Во втором случае исходным сырьём является синтез-газ (водяной газ), получаемый при взаимодействии паров воды с раскалённым углеродом (коксом). Этот способ получил название по фамилиям учёных, разработавших в 1920-х гг. промышленную технологию получения синтетического жидкого топлива – процесс Фишера-Тропша.

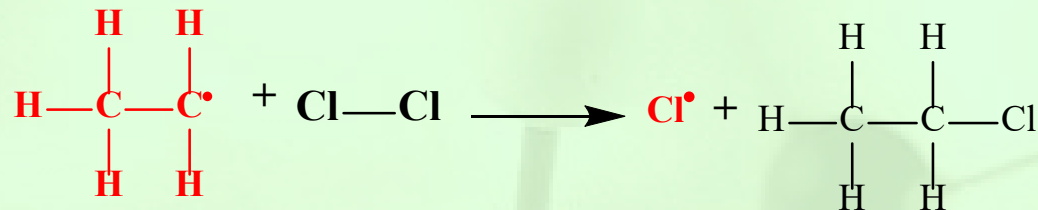
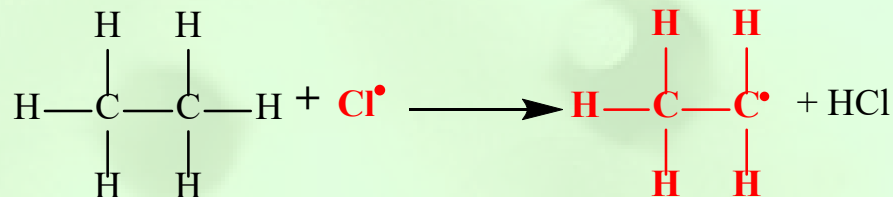
Механизм реакций алканов

Все реакции, характерные для алканов, протекают в три стадии по **свободно-радикальному (цепному) механизму**. На схеме показана реакция хлорирования:

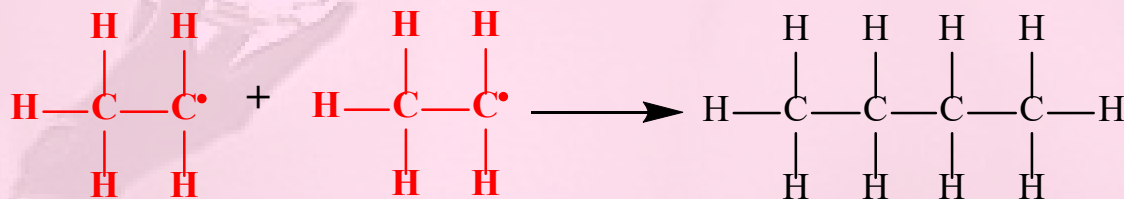
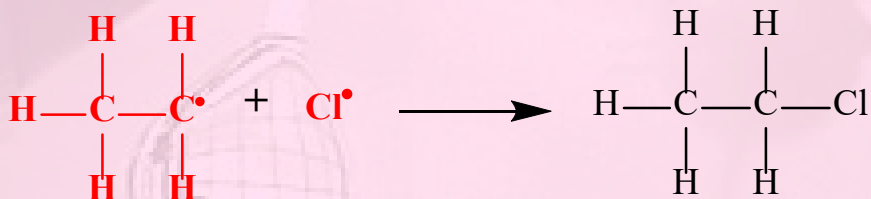
I. Инициация



II. Элонгация



III. Терминация



**Время жизни
активного свободного
радикала -
менее 0,01 с**

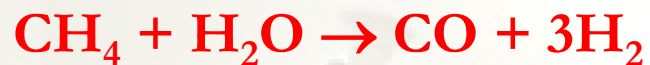
Важнейшие реакции алканов

1. Горение (полное окисление): $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$

2. Горение при недостатке кислорода (неполное окисление):

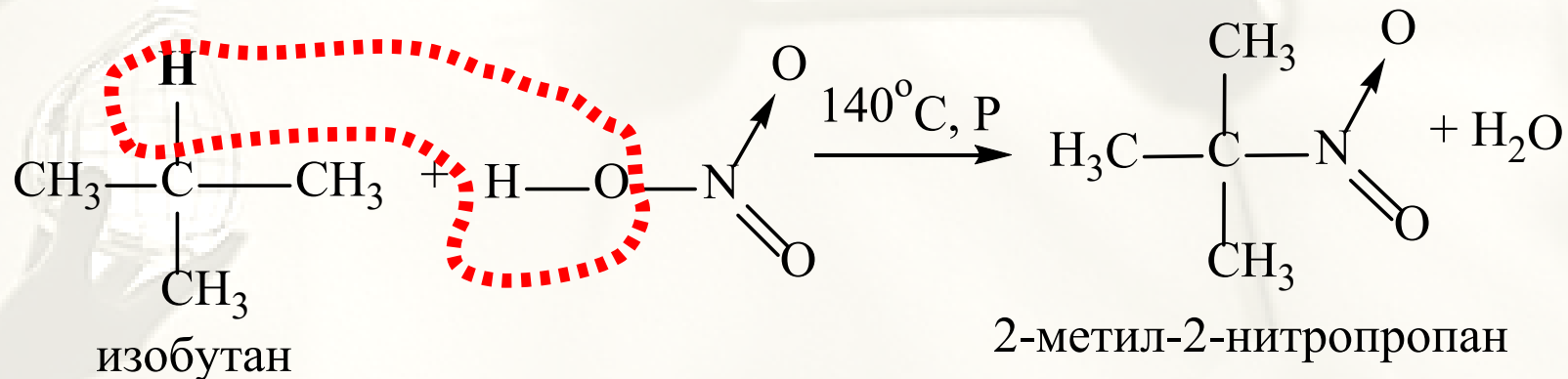


Получаемый в этом случае угарный газ используется в качестве восстановителя в ряде технологических процессов. Но основным источником его получения является конверсия метана с водяным паром:



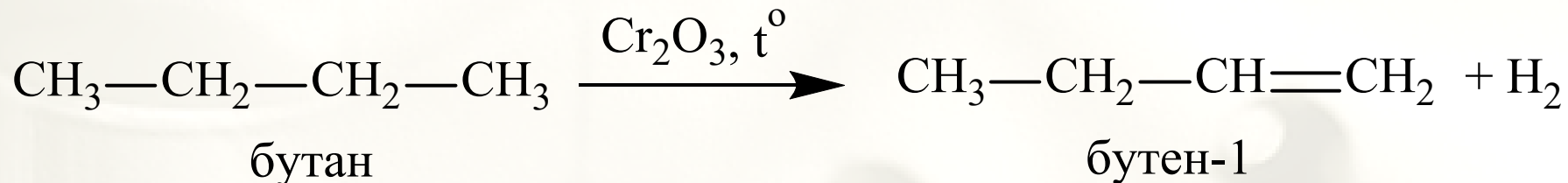
3. Галогенирование (на примере галогенирования был показан механизм реакции, характерный для алканов).

4. Нитрование (реакция Коновалова) (сходно протекает сульфирование):



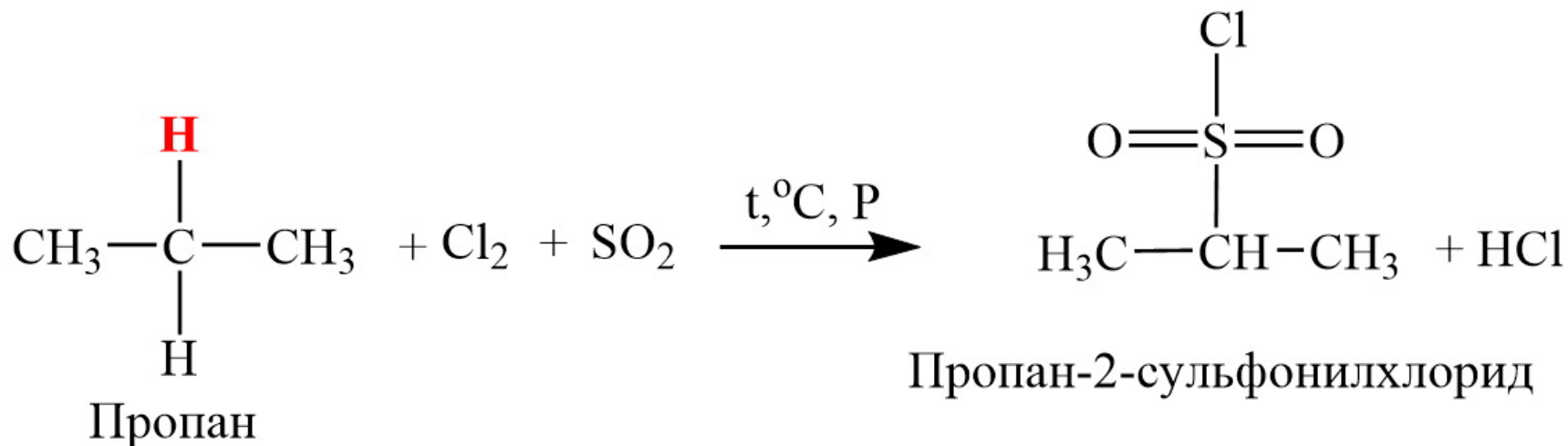
Важнейшие реакции алканов

5. Каталитическое дегидрирование (элиминирование):



Катализаторами могут выступить Ni, Fe, Pt, Pd, Fe₂O₃. Использование смеси Cr₂O₃ и Al₂O₃ позволяет получить бутадиен-1,3

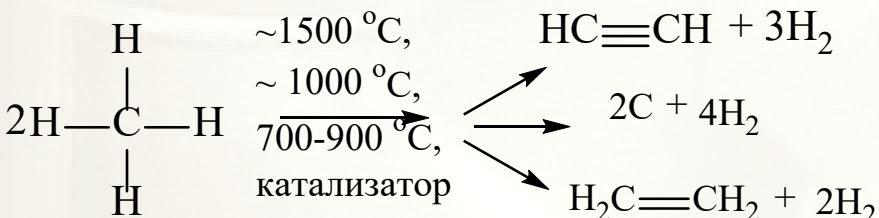
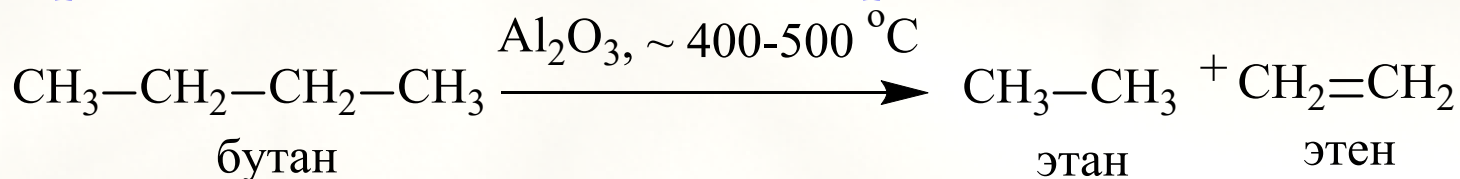
6. Сульфохлорирование (реакция Рида):



Важно запомнить, что в ходе этой реакции не происходит замещения водорода у третичного атома углерода.

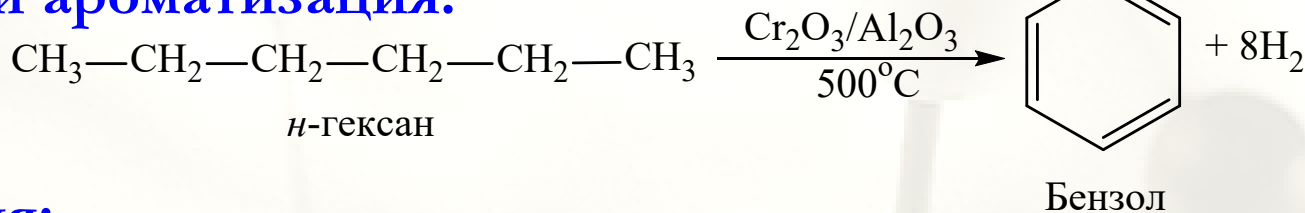
Важнейшие реакции алканов

7. Крекинг (пиролиз или каталитический крекинг):

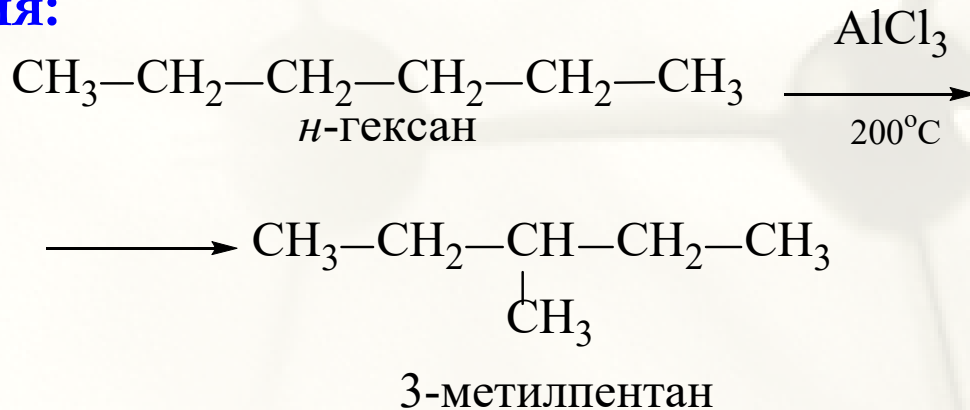


Изменение температуры и использование катализатора позволяет получить и другие продукты крекинга

8. Циклизация и ароматизация:



9. Изомеризация:



Неполное окисление (обычно в присутствии катализатора – солей Mn(II)) позволяет получить спирты, альдегиды, карбоновые кислоты

Вопросы и задания

1. Будет ли молекула метана устойчивой, если в образовании связей будут принимать участие разные электронные орбитали атома углерода, и почему?
2. Почему молекула метана имеет форму тетраэдра?
3. Почему молекула метана - энергетически устойчивое соединение?
4. В каких объемных соотношениях смесь метана с кислородом и воздухом взрывоопасна? Почему? Составьте уравнение реакции горения метана.
5. Напишите структурные формулы: а) 3-этилпентана; б) 2,2-диметилбутана; в) 2,2-диметилпропана; г) 3,3,4-триметилпентана.
6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:
 - 1) этан \rightarrow бромэтан \rightarrow бутан \rightarrow изобутан \rightarrow CO_2 ;
 - 2) $\text{Al}_4\text{C}_3 \rightarrow \text{X}_1 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow$ этан $\rightarrow \text{X}_2 \rightarrow$ бутан.

Укажите условия осуществления реакций.

7. Напишите уравнения реакций: 1) этана с кислородом; 2) метана с разбавленной HNO_3 ; 3) этана с концентрированной H_2SO_4 ; 4) разложения метана при 1200 – 1500 $^\circ\text{C}$; 5) разложения метана при 1000 $^\circ\text{C}$; 6) разложения метана при 700 $^\circ\text{C}$ в присутствии Ni (катализатор); 7) метана с водяным паром при нагревании; 8) метана с CO_2 при нагревании;
8. Какой объём метана (н.у.) можно получить при взаимодействии ацетата натрия CH_3COONa массой 41 г с гидроксидом натрия массой 30 г?