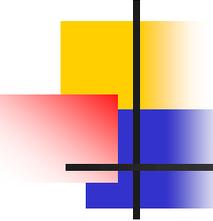


АЛКАНЫ

© Грищенко Т.Н., 2010

© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2010



АЛКАНЫ- алифатические (жирные) углеводороды

«Алифатос» -масло, жир
(греч).

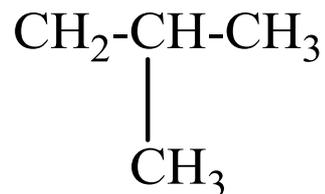
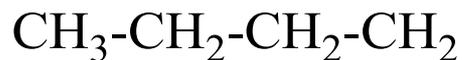


Предельные, насыщенные
углеводороды

Гомологический ряд:

- CH_4 - метан C_6H_{14} - гексан
- C_2H_6 - этан C_7H_{16} - гептан
- C_3H_8 - пропан C_8H_{18} - октан
- C_4H_{10} - бутан C_9H_{20} - нонан
- C_5H_{12} - пентан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – декан и т.д.
- $\text{C}_{390}\text{H}_{782}$ –ноноконтатриктан (1985)

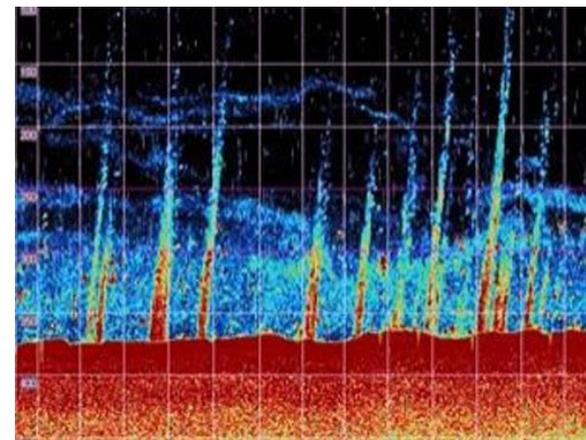
Структурная изомерия алканов



Вид изомерии?

- Начинается с 4-го члена ряда алканов.
- Декан: 75 изомеров, последние получены в 1968 г.
- Пентадекан: большее число изомеров не получены
- Многие изомеры являются примером «бумажной химии», так как не могут существовать в действительности. Это относится к очень разветвленным изомерам.

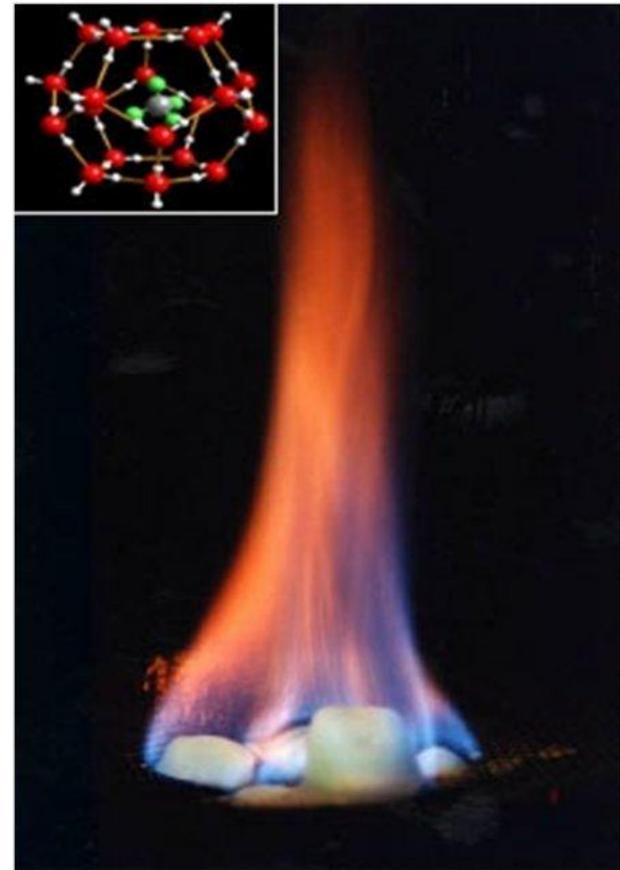
Метан



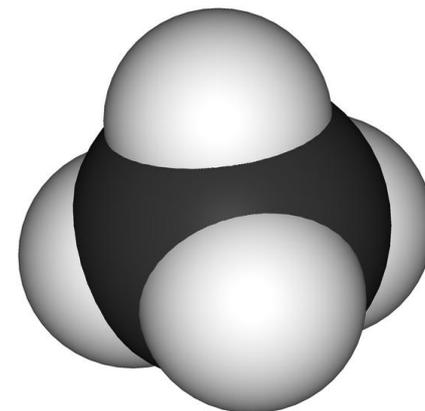
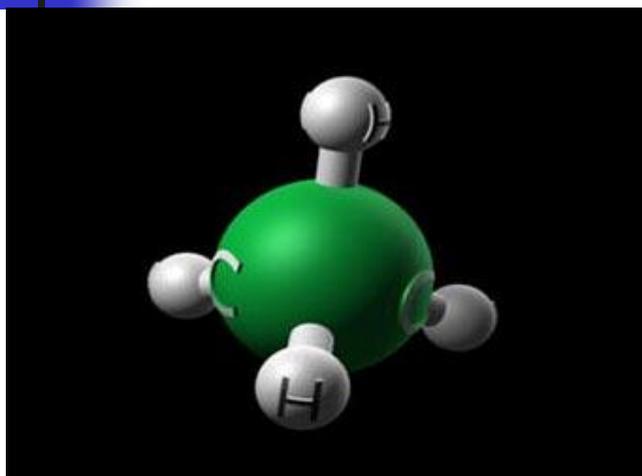
Источник: <http://images.yandex.ru>.

Снег, который горит

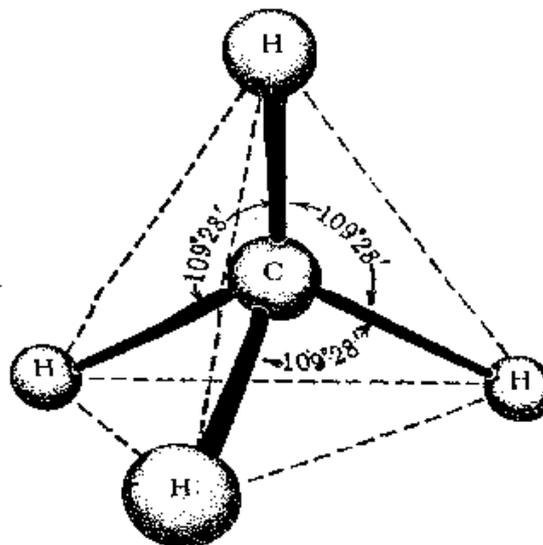
- Метан – природный горючий газ, образуется при гниении органических соединений.
- Огромные запасы метана находятся на дне Мирового океана. Метан – в виде гидратов $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, имеющих вид снега или рыхлого льда.
- Гидраты метана – клатратные соединения.
Clatratus – решетчатый.



Молекула метана



otvetin.ru



Источник: <http://images.yandex.ru>.

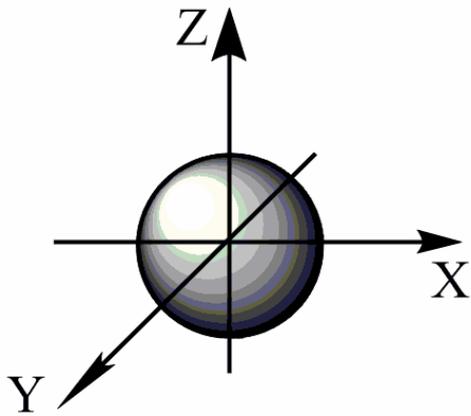
Электронное строение метана



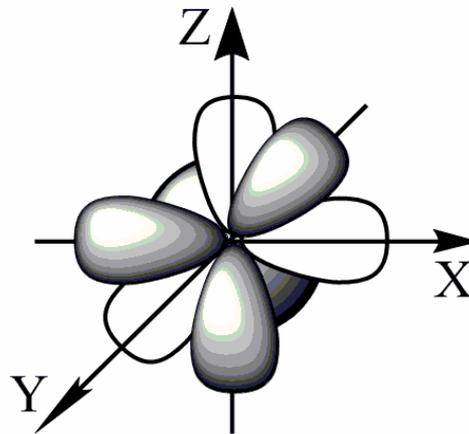
**Рассмотрение в рамках метода
локализованных связей:**

- H – атом: $1S^1$
- C – атом: $1S^2 2S^2 2P_x^1 P_y^1 \rightarrow 1S^2 2S^1 2P_x^1 P_y^1 P_z^1$

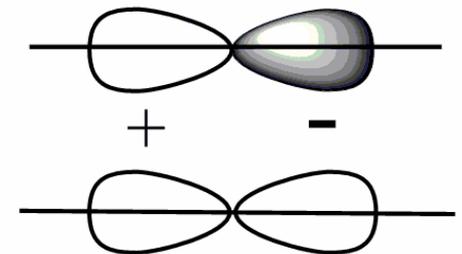
Электронное строение метана



S-орбиталь



P-орбитали



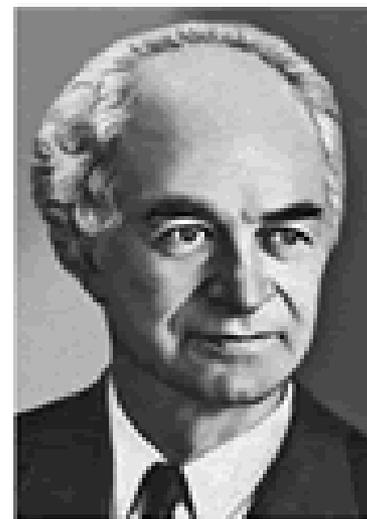
**знаки
волновых
функций**

Электронное строение метана

- S- и P- орбитали атома углерода отличаются по форме и по энергии; следовательно, и связи, которые они образуют с атомами H, должны быть неравноценны. !!!
- Но это не так. Почему?

Гибридизация АО:

- Л.Полинг
- В момент образования связей у атома углерода нет S- и P-орбиталей, а есть 4 гибридных SP^3 -орбитали, принимающие такую геометрию, чтобы быть максимально удаленными друг от друга.

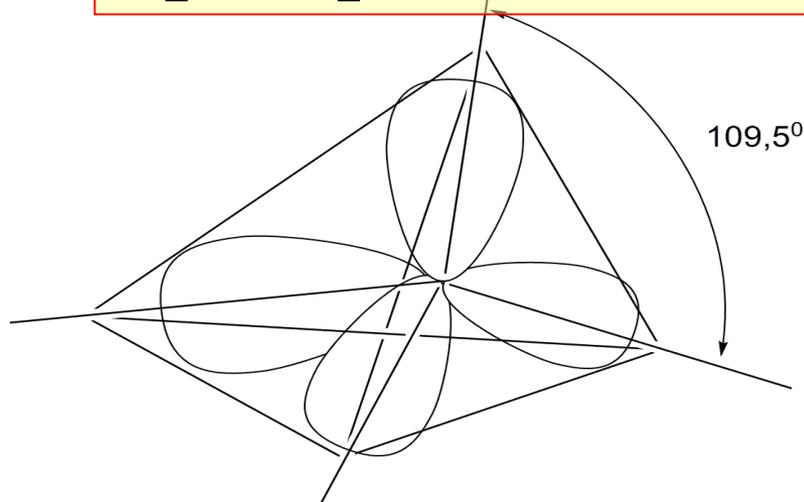
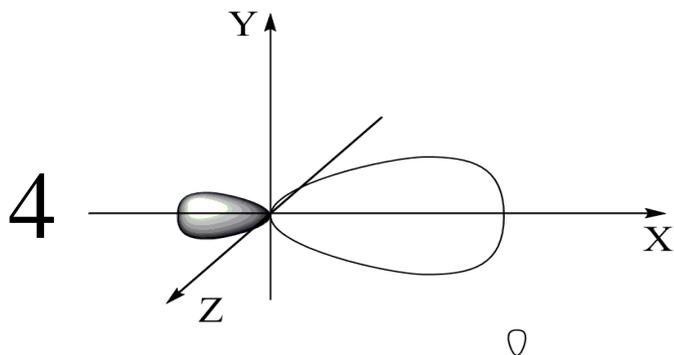


Линус Карл
ПОЛИНГ
(1901-1994)

Источник: <http://images.yandex.ru>.

Гибридизация АО:

Расположение в пространстве:

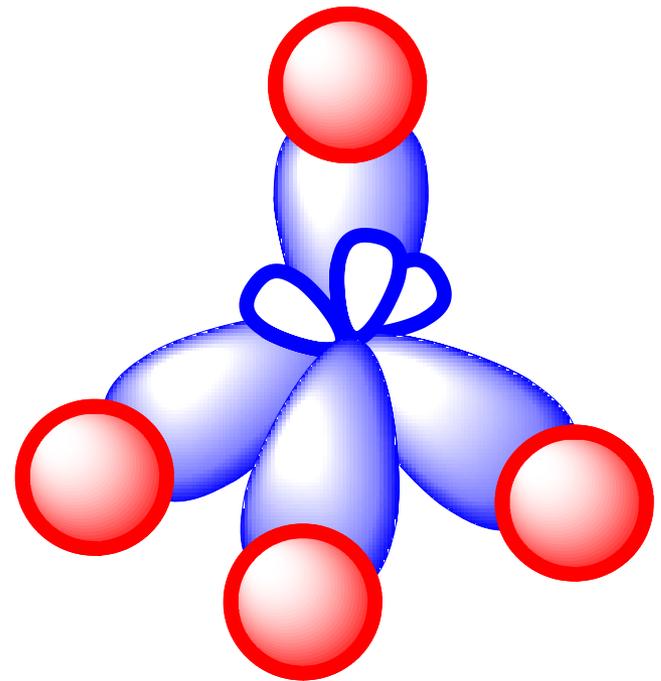


sp³ – гибридная АО

sp³ – гибридизация,
тетраэдрическая

Атомно-орбитальная модель молекулы метана

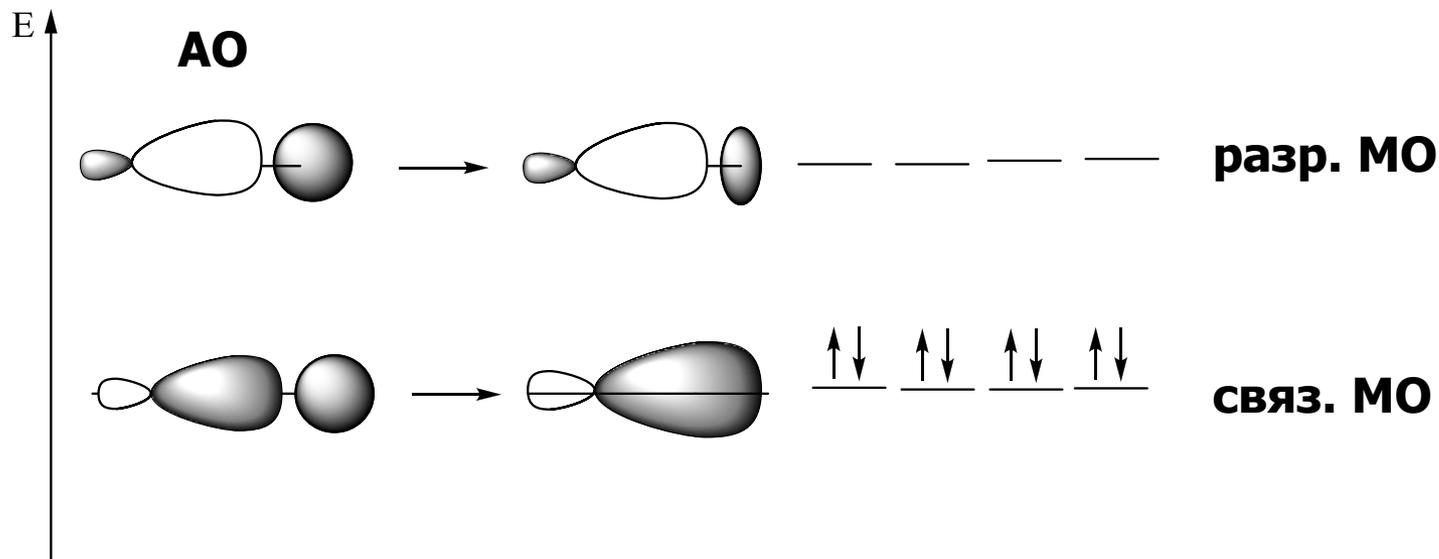
- В молекуле метана у атома углерода уже нет S- и P-орбиталей!
- Его 4 гибридные, равноценные по энергии и по форме SP^3 -орбитали, образуют 4 σ -связи с S-орбиталями атома водорода.



Рассмотрение в рамках метода делокализованных связей (МО):

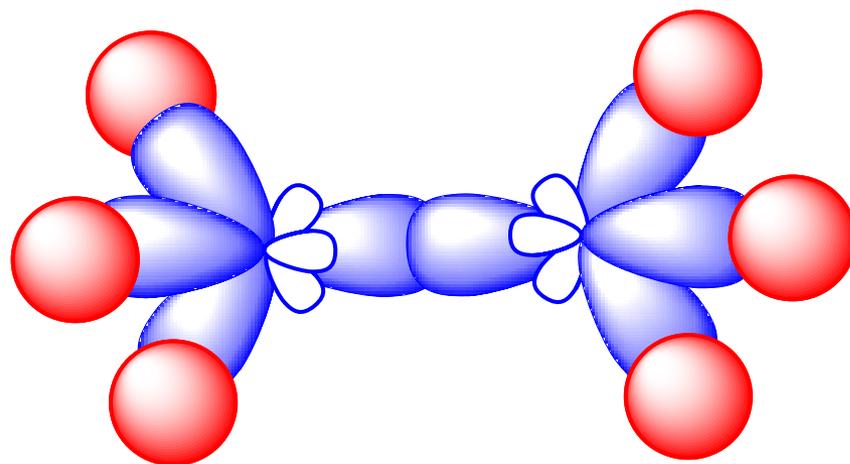
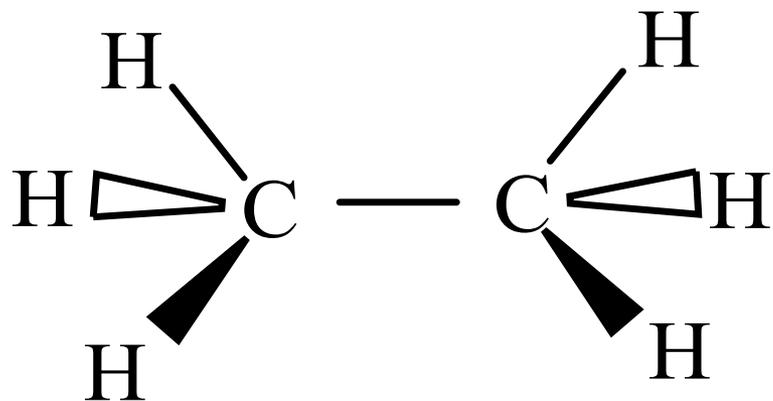
- В молекуле метана перекрываются 8 атомных орбиталей (АО):
4 SP^3 -гибридные орбитали углерода и 4 S-орбитали атомов водорода.
- В результате возникает 8 молекулярных орбиталей (МО): 4 связывающих МО (по энергии ниже атомных)
и 4 разрыхляющих МО (по энергии выше атомных)

Молекулярные орбитали связей С - Н



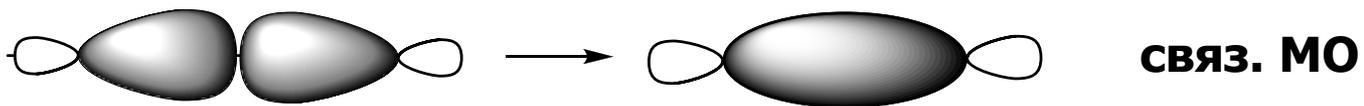
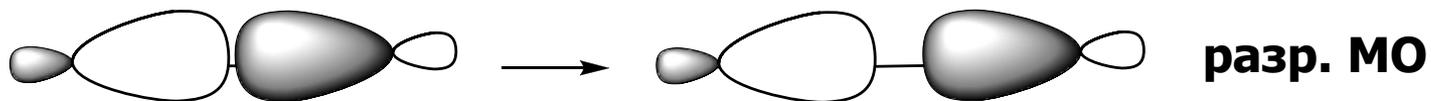
**Все электроны связей в метане
лежат на связывающих МО**

Клиновидная проекция и атомно–орбитальная модель молекулы этана

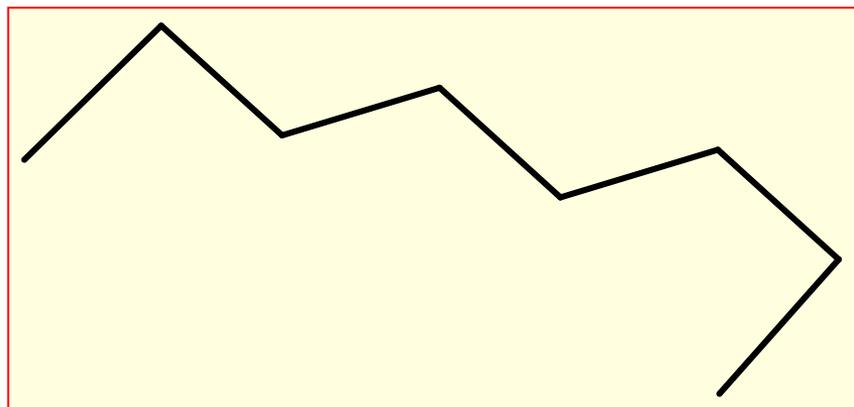
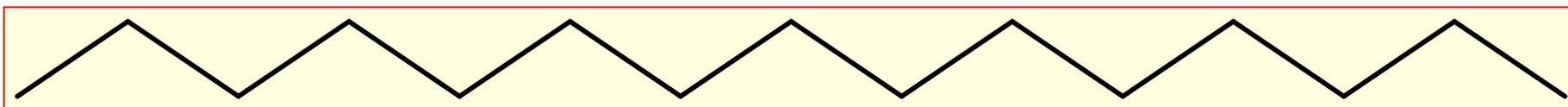


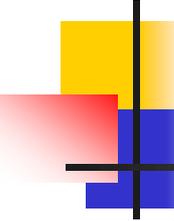
СВЯЗИ С - С

E



Молекулы более длинных алканов

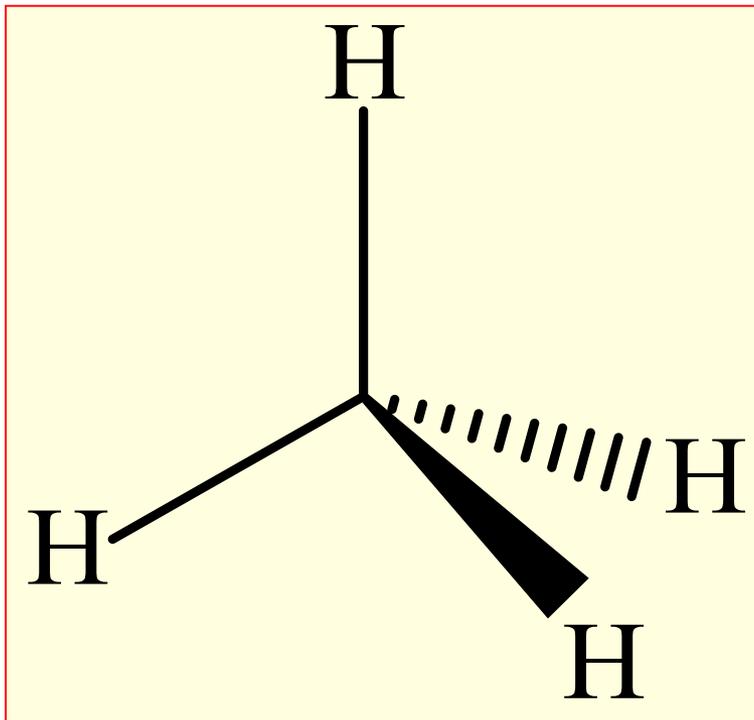




Стереохимия алканов

Стереохимия – учение о пространственном строении молекул и влиянии этого строения на свойства веществ.

Пространственное строение метана - тетраэдрическое

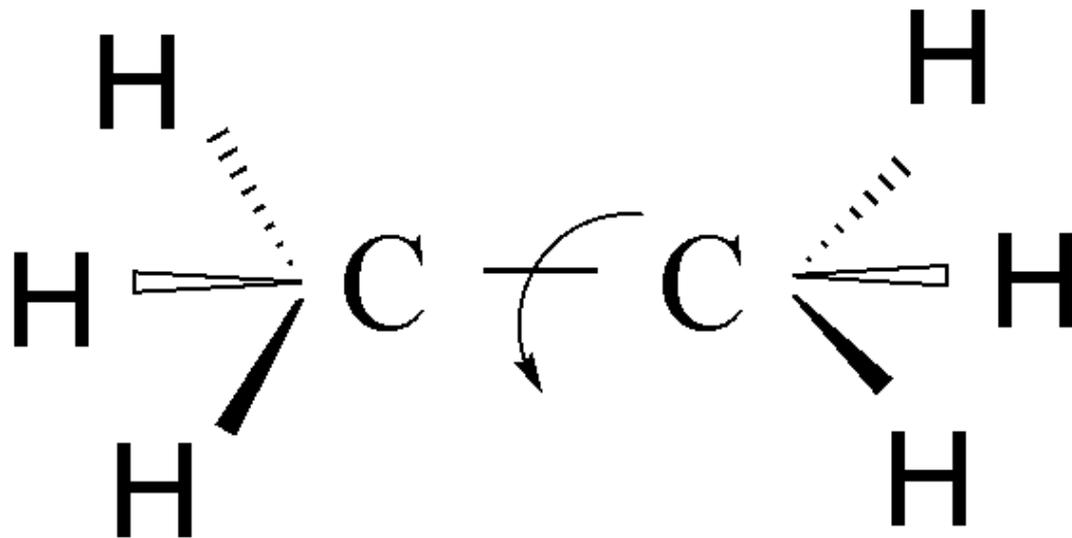


Клиновидная проекция

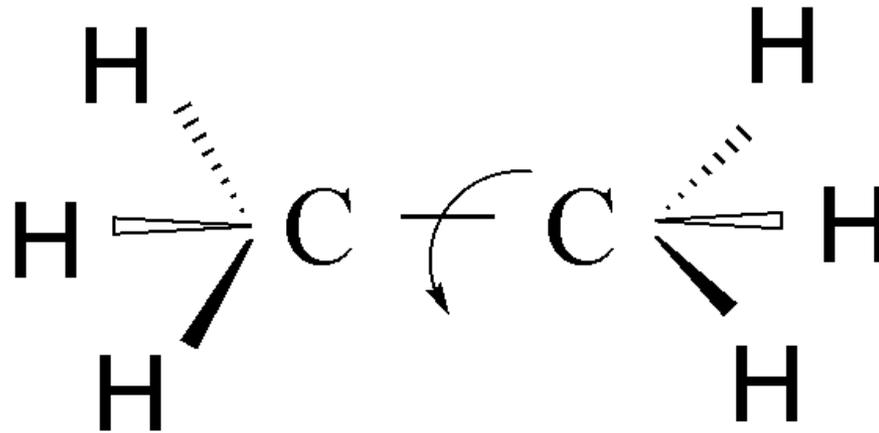
Этан

Молекулу этана можно представить в пространстве в виде 2-х тетраэдров, соединенных вершинами.

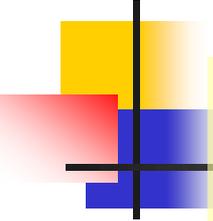
Изображение в клиновидной проекции:



Стереохимия алканов



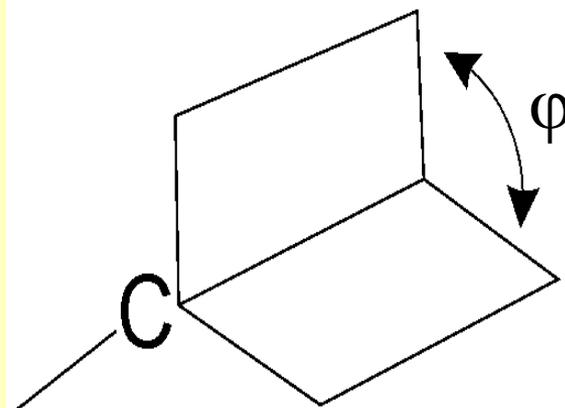
- Вокруг C – C σ – связи возможно относительно свободное вращение.
- В результате такого вращения возникают различные геометрические формы молекул – **конформации.**

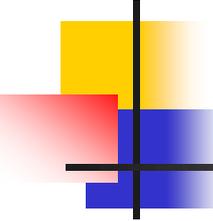
- 
- **Конформации** – неидентичные пространственные формы молекул, которые образуются в результате вращения вокруг простых связей или в результате иных внутримолекулярных движений атомов.

Диэдральный угол

Можно представить множество пространственных форм молекулы этана. Все они будут отличаться друг от друга величиной двугранного угла φ .

Двугранный (диэдральный) угол – угол между двумя плоскостями, образованными связями СН.



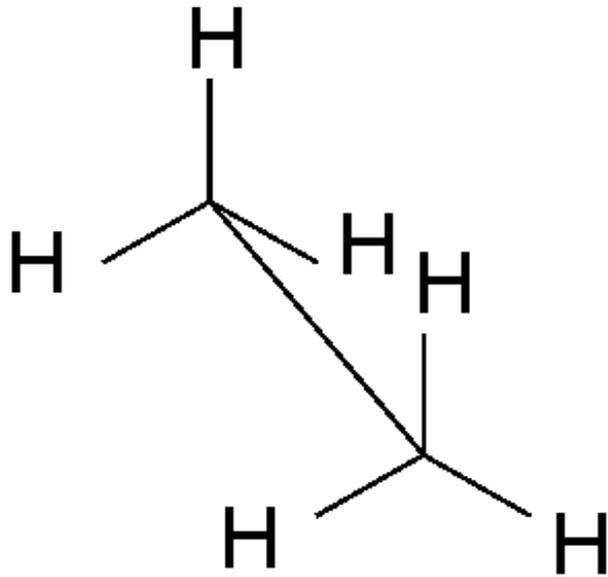


Способы изображения конформаций

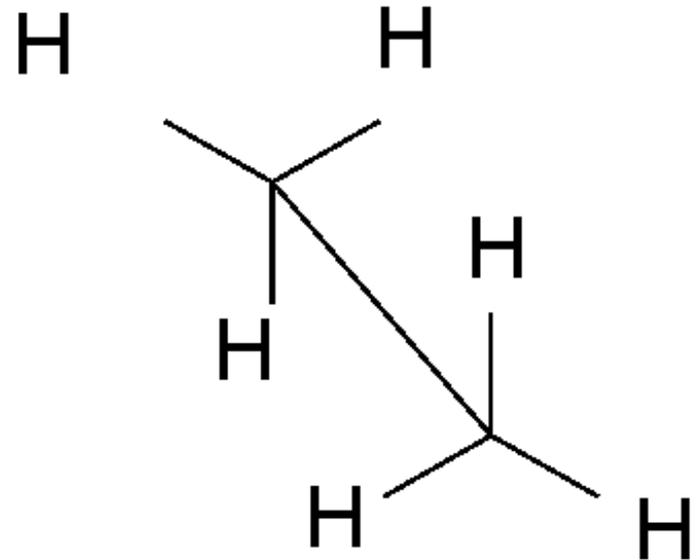
- Клиновидные проекции.
- Проекция типа
«лесопильных козел».
- Проекция Ньюмена.

Проекции

«лесопильные козлы»

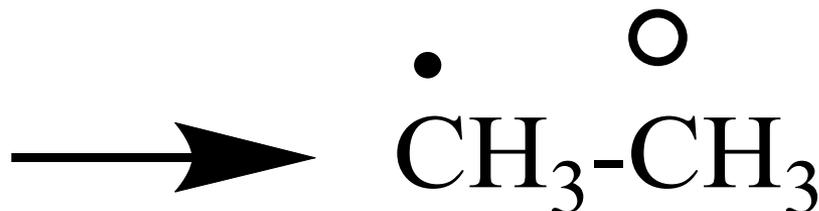


Заслоненная



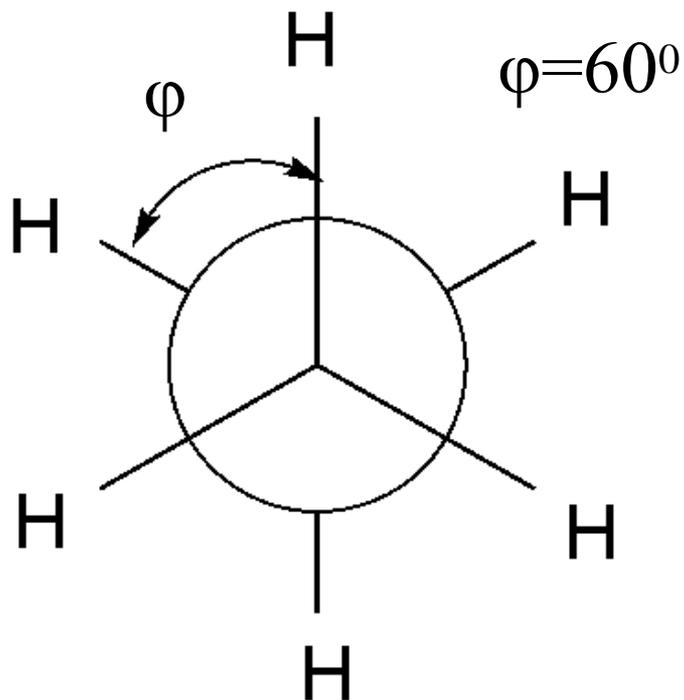
Заторможенная

Проекция Ньюмена, 1955г.

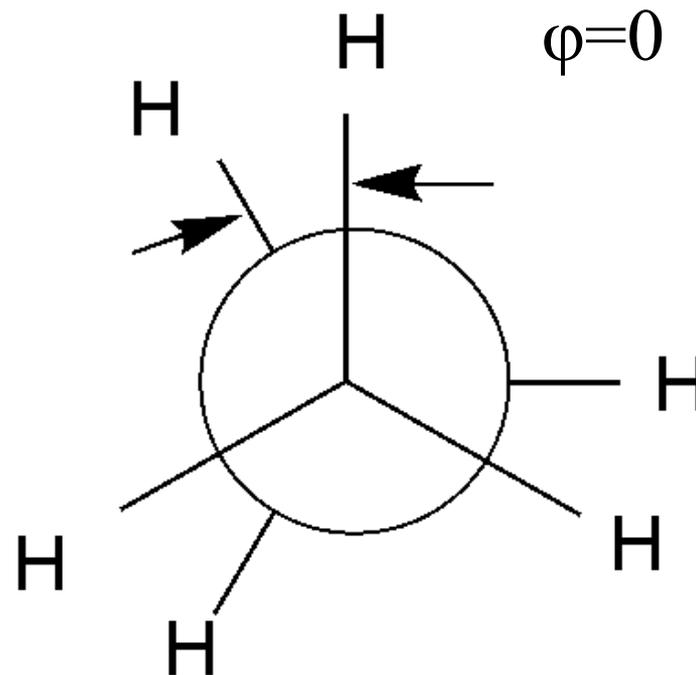


- Молекулу рассматривают вдоль C – C σ -связи и изображают то, что видно.
- Фронтальный атом углерода изображают точкой, а тыльный – окружностью.
- Задние атомы H изображают немного смещенными, чтобы они были видны.
- Полученные изображения называются проекциями Ньюмена.

Проекции Ньюмена



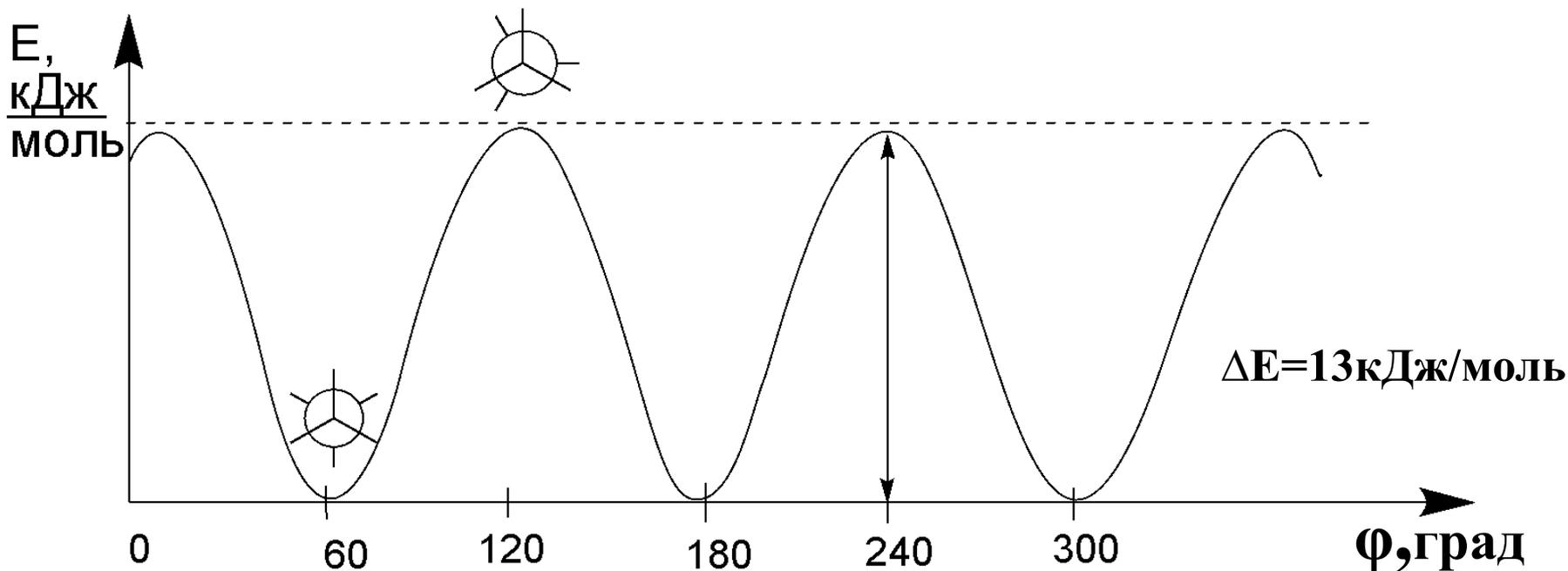
Заторможенная



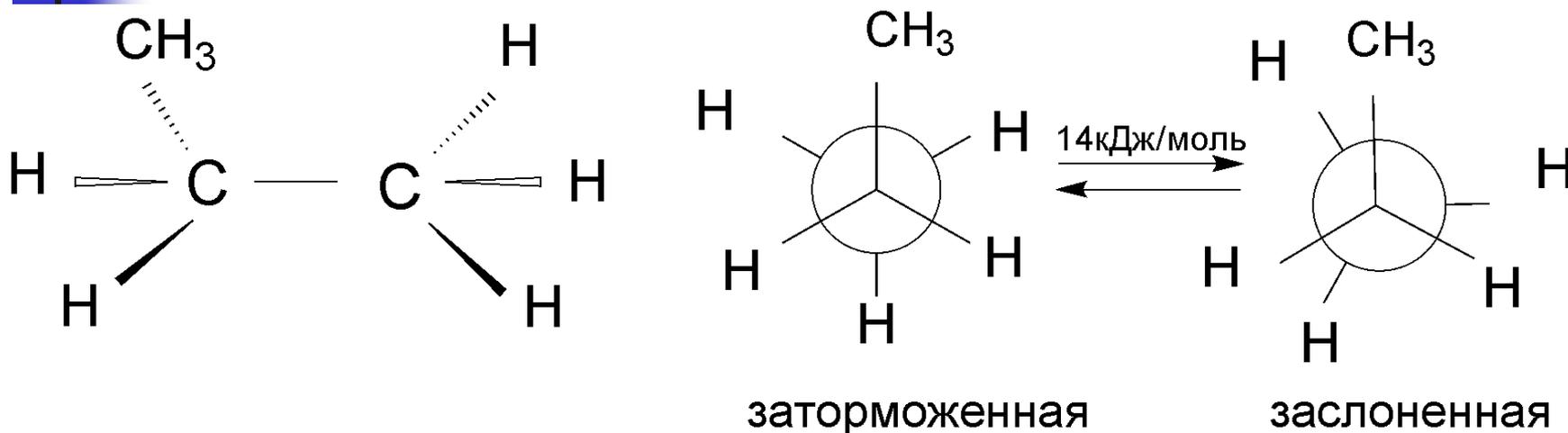
Заслоненная

Сравнительная энергия конформаций

Две крайних конформации (**конформеры**) этана могут легко переходить друг в друга уже при обычной температуре, однако энергия заторможенной конформации несколько ниже, чем заслоненной.



Конформации пропана



- **Предпочтительной всегда является конформация с более низкой E.**
- **Кроме крайних, существует множество промежуточных конформаций!!**
- Бутан имеет 6 крайних конформаций, пентан 10 и т.д.

Химические свойства алканов

Общая характеристика.

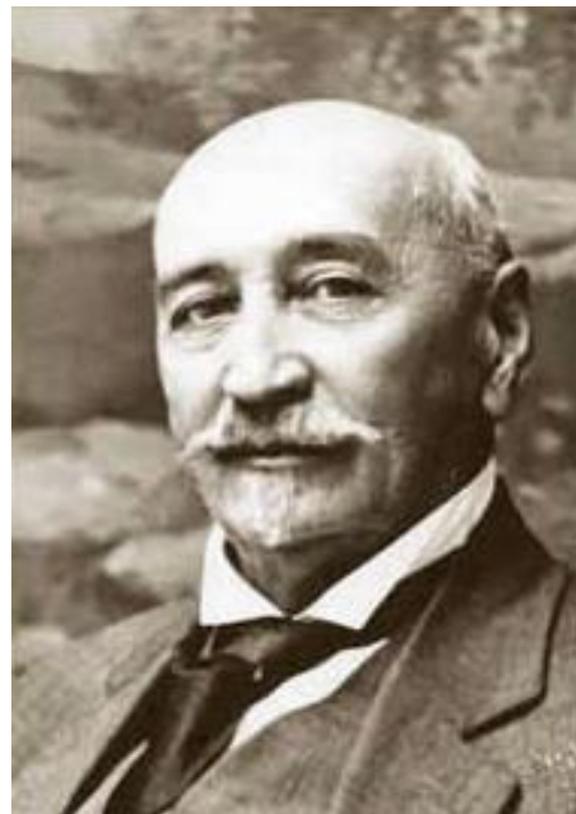
Достаточно инертны. При обычных условиях устойчивы к действию окислителей, кислот, щелочей. Вступают в небольшое число реакций; все они идут в жестких условиях и приводят к образованию смеси продуктов.

Алканы – парафины.

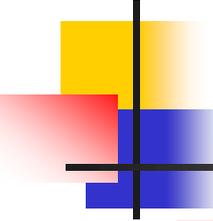
parum affinis (лат.) – мало сродства.

Реакция нитрования

- **Коновалов Дмитрий Петрович (1856-1928)**
- **1880 год. Первая удачная попытка оживить «химических мертвецов», которыми считались алканы.**
- **Нашел условия нитрования алканов.**



Источник: <http://images.yandex.ru>.



Химические свойства

1. Реакции с разрывом С-Н-связей

(реакции замещения):

- а) галогенирование;
- б) нитрование;
- в) сульфохлорирование

2. Реакции с разрывом С-С-связей:

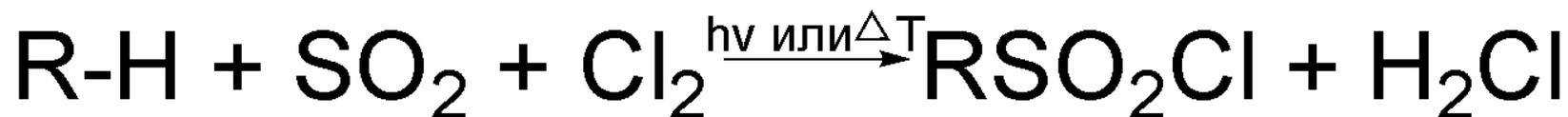
- а) горение;
- б) крекинг;
- в) изомеризация.

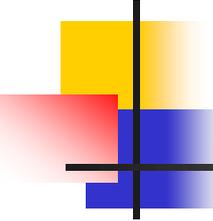
Реакции замещения:

- галогенирование
- нитрование
- сульфохлорирование



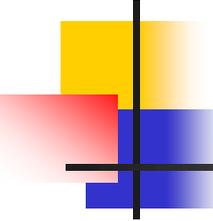
X = Cl, Br R - алкил





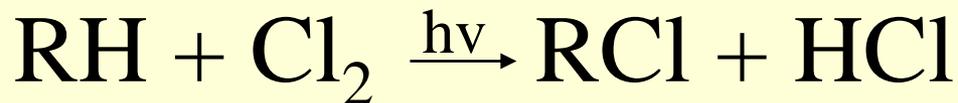
Механизм реакций замещения

- **Механизм свободно-радикальный,
цепной**

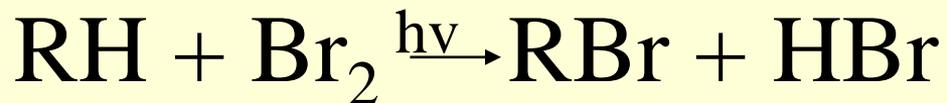


Реакция галогенирования

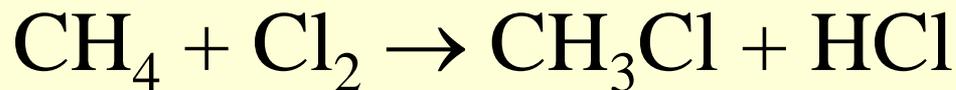
- Хлорирование:



- Бромирование:

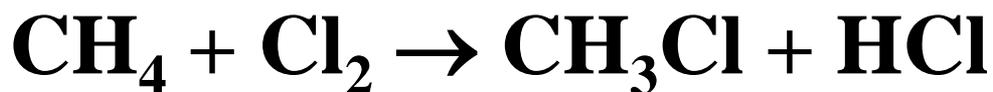


- Например, хлорирование метана:



Стадии свободно-радикального механизма реакций.

Схема реакции:



Механизм реакции:

1. Инициирование цепи – стадия зарождения свободных радикалов.

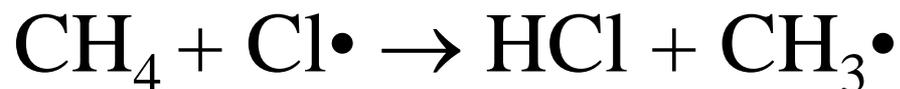


Стадия требует энергии в виде нагревания или освещения.

Стадии свободно-радикального механизма реакций.

Последующие стадии могут протекать в темноте, без нагревания.

2. Рост цепи – основная стадия.

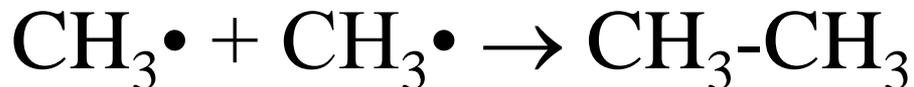


Стадия может включать несколько подстадий, на каждой из которых образуется новый радикал, но не H•!!!

Стадии свободно-радикального механизма реакций.

На 2-й, основной стадии, обязательно образуется основной продукт!

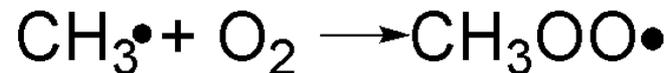
3. Обрыв цепи – рекомбинация радикалов.



**Два любых
радикала
соединяются.**

Доказательства радикального механизма:

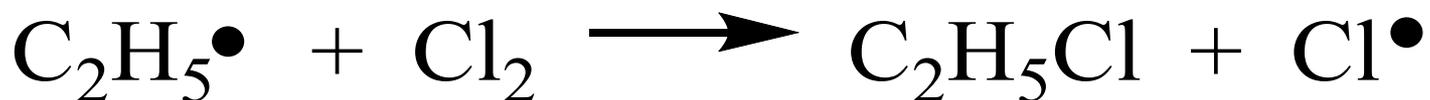
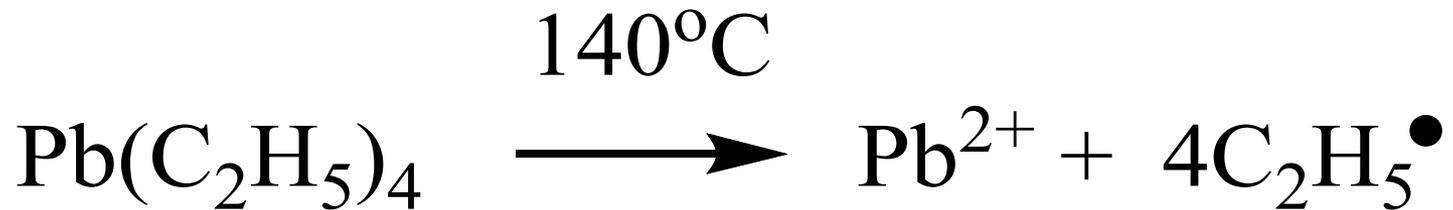
- Реакция не идет в темноте на холоду.
- Идет в темноте при нагревании или на холоду при освещении.
- Образование $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$.
- Небольшая доза $h\nu$ вызывает образование большого количества CH_3Cl .
- O_2 замедляет реакцию, т.к. образует:



малоактивный радикал,
не может продолжать реакцию.

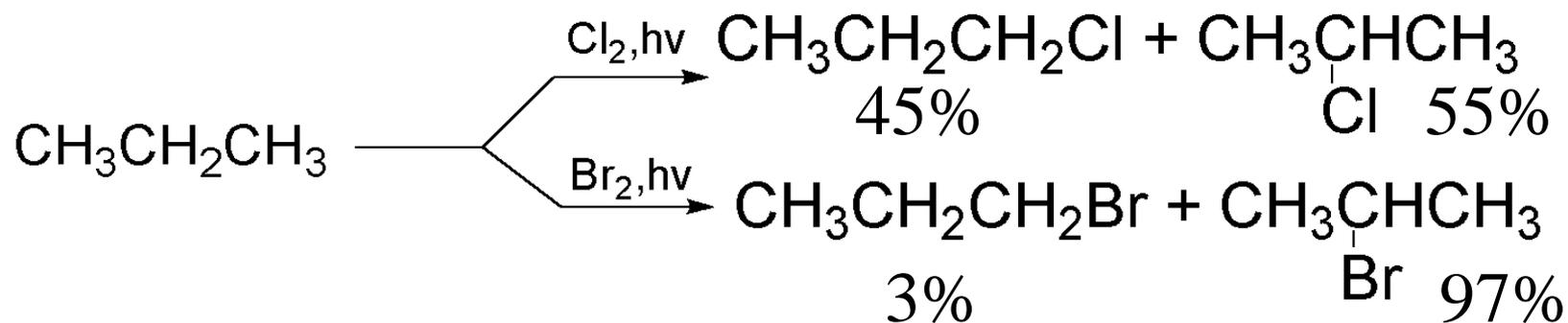
Доказательства радикального механизма:

- Реакция инициируется $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, который при 140°C может распадаться:

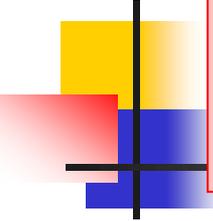


Селективность замещения

- **Селективность** – избирательность.
- **Региоселективность** – избирательность в определенной области реакций.
- Например, селективность галогенирования:



Вывод?



Селективность галогенирования зависит от следующих факторов:

- **Условия реакции.** При низких температурах идет более селективно.
- **Природа галогена.** Чем активнее галоген, тем менее избирательна реакция.
 - F_2 реагирует очень энергично, с разрушением С-С-связей.
 - I_2 не реагирует с алканами в указанных условиях.
- **Строение алкана.**

Влияние строения алкана на селективность замещения.

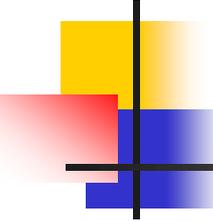
- Если атомы углерода в алкане неравноценны, то замещение при каждом из них идет с разной скоростью.

Относительн. скорость реакции замещения	Первич. атом Н	Вторич. атом Н	Трет. атом Н
хлорирование	1	3,9	5,1
бромирование	1	82	1600

Вывод?

Для отрыва третичного атома углерода требуется меньше энергии, чем для отрыва вторичного и первичного!

Формула алкана	Результат гомолиза	ЕД, кДж/моль
CH_4	$\text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$	435
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{H}\cdot$	410
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot + \text{H}\cdot$	395
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot + \text{H}\cdot$	377



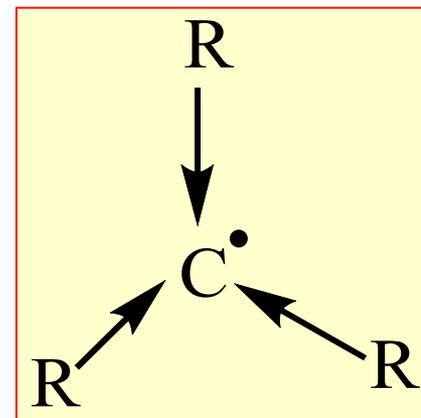
Направление протекания реакций

- Любая реакция протекает преимущественно в направлении образования более устойчивой промежуточной частицы!

Промежуточная частица в радикальных реакциях - свободный радикал.

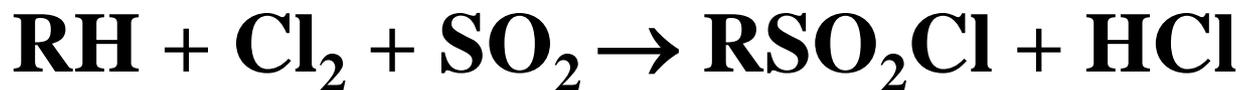
- Наиболее легко образуется наиболее устойчивый радикал!
- Ряд устойчивости радикалов:
 $R_3C\cdot > R_2CH\cdot > RCH_2\cdot > CH_3\cdot$

Алкильные группы проявляют **электронодонорный эффект**, за счет чего стабилизируют радикал

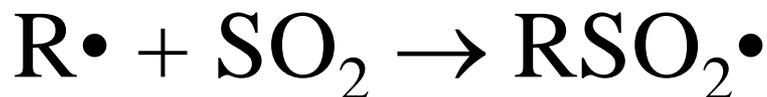
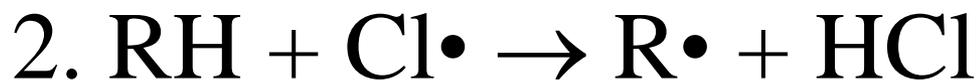


Реакция сульфохлорирования

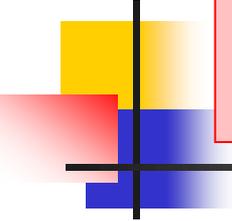
Схема реакции:



Механизм реакции:



3. Обрыв цепи.



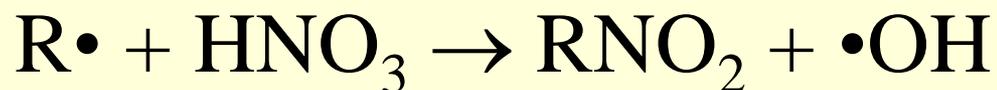
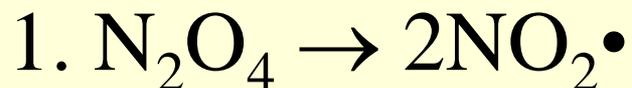
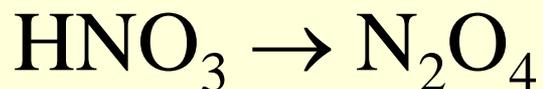
Реакция Коновалова Д.П.

Нитрование по Коновалову проводят действием разбавленной азотной кислоты при температуре 140°C.

- **Схема реакции:**



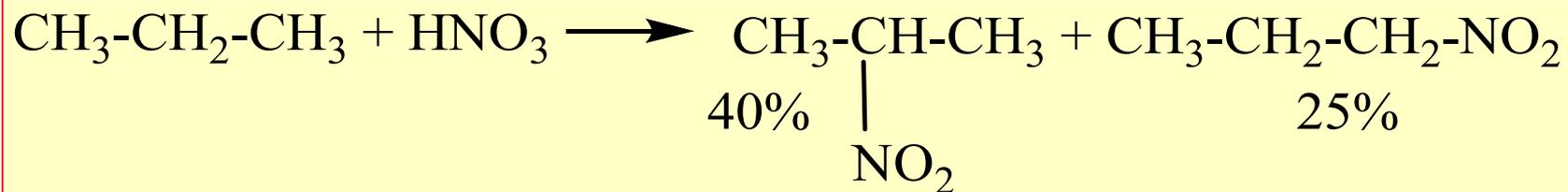
Механизм реакции Коновалова



3. Обрыв цепи.

Селективность реакции нитрования

- Разб. HNO_3 , t 140°C:



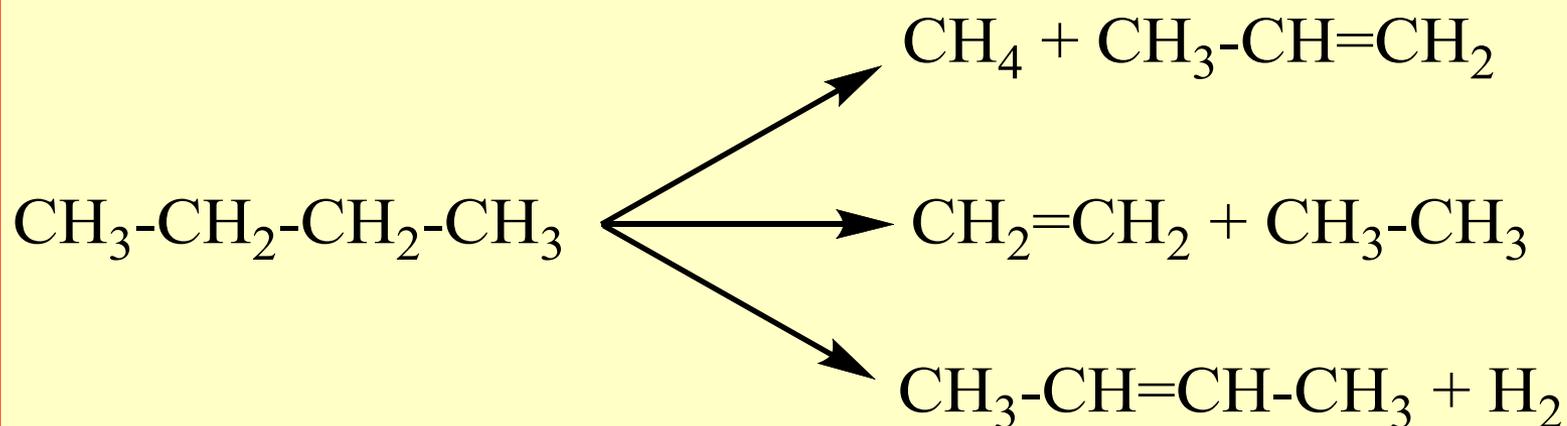
- Конц. HNO_3 , t 400°C:



Крекинг

- **Крекинг** – разложение алканов при нагревании без доступа воздуха.

Алканы с высокой молекулярной массой превращаются в алканы с меньшей молекулярной массой, алкены и водород.



Каталитический крекинг

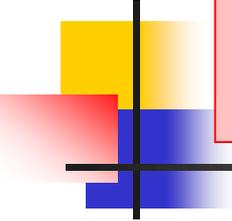
- Каталитический крекинг приводит к образованию разветвленных алканов, используемых как топливо, и алкенов.



Комплекс глубокой переработки нефти



Источник: <http://images.yandex.ru>



Горение углеводородов

- Все углеводороды, независимо от строения, при горении образуют углекислый газ и воду.
- Горение алканов:

