

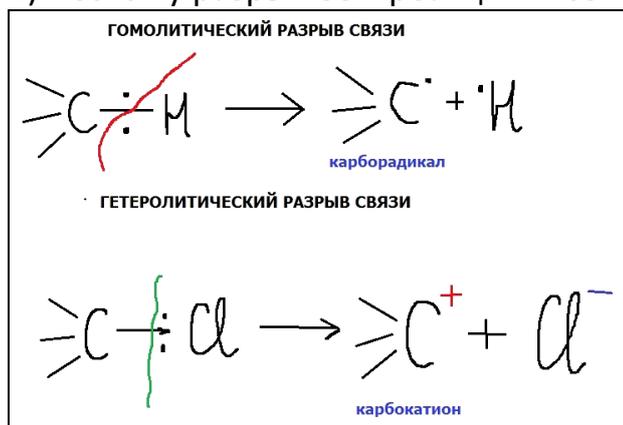
АЛКАНЫ (ПАРАФИНЫ)

– это предельные (или насыщенные) нециклические углеводороды, в которых все связи **одинарные**.

Общая формула: C_nH_{2n+2}	Все атомы углерода в алканах имеют sp^3 -гибридизацию.	Первые четыре члена гомологического ряда алканов – газы, C_5-C_{17} – жидкости, начиная с C_{18} – твердые вещества. Все алканы легче воды, не растворимы в воде и не смешиваются с ней.
--	--	--

Химические свойства.

- 1) Связь углерода с водородом в алканах малополярна.
- 2) Поэтому разрыв её в реакциях возможен только по гомолитическому механизму:



Это возможно только в жестких условиях.

- 3) Насыщенные (предельные) углеводороды не имеют возможности вступать в реакции присоединения. Для них свойственны **реакции замещения** водородных атомов и **расщепления**. Эти реакции протекают или при нагревании, или на свету, или с применением катализаторов.

Алканы не реагируют с концентрированными кислотами, щелочами, перманганатом калия, бромной водой.

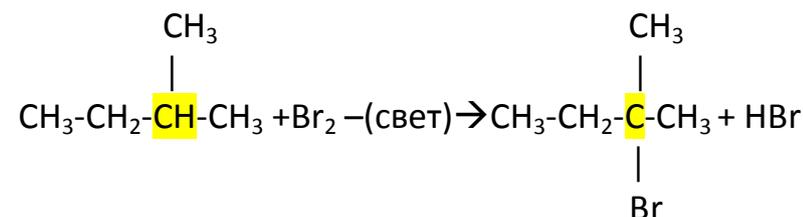
I. Реакции замещения.

1) Галогенирование: радикальное замещение.

Хлор и бром на свету или при нагревании.

А) хлорирование: процесс быстрый, поэтому протекает неизбирательно, образуется смесь продуктов замещения:
 $CH_3-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{свет}} CH_3-CH_2-CH_2Cl + CH_3-CHCl-CH_3 + HCl$

Б) бромирование:



Бромирование – более медленный и избирательный процесс.

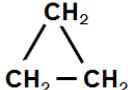
Избирательность бромирования:

третичный > вторичный > первичный атом углерода.

	<p>Механизм радикального замещения: Цепной свободнорадикальный.</p> <p>Свободный радикал $R\cdot$ – это ОЧЕНЬ АКТИВНАЯ частица, несущая на себе <u>один неспаренный электрон</u> и стремящаяся образовать связь с каким-либо другим атомом.</p> <p>1) Инициирование цепи (запуск): молекула хлора под действием кванта света разрывается на два радикала $Cl\cdot$:</p> $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$ <p>2) Развитие цепи: радикал хлора отрывает от алкана атом водорода. При этом образуется промежуточная частица - алкильный радикал, который в свою очередь отрывает атом хлора от молекулы Cl_2. При этом вновь получается радикал хлора и процесс повторяется – идёт продолжение цепи:</p> $Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + \cdot CH_3$ $\cdot CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot \text{ и т.д.}$ <p>3) Обрыв цепи: соединение двух радикалов в молекулу.</p> $CH_3\cdot + \cdot Cl \longrightarrow CH_3Cl$ $CH_3\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_3$
<p>2) Нитрование (реакция М.И. Коновалова):</p>	<p>Механизм реакции – также радикальный.</p> <p>Нагревание до $140^\circ C$ с разбавленной (10%-ной) азотной кислотой:</p> $\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ & & \\ CH_3-CH_2-CH-CH_3 + HNO_3 \rightarrow & CH_3-CH_2-C-CH_3 + H_2O \\ & \\ & NO_2 \end{array}$ <p>Избирательность нитрования: третичный > вторичный > первичный атом углерода.</p>
<p>3) Крекинг - превращения алканов под действием нагревания.</p>	<p>а) Для алканов с длинными цепями при крекинге получается алкан и алкен. Причём при длине больше 5 атомов C получится смесь углеводородов разной длины.</p> $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{400^\circ C} CH_3-CH_3 + CH_2=CH_2$ <p>б) Крекинг метана происходит двумя возможными путями:</p> <ol style="list-style-type: none"> длительное нагревание метана: $CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} C + 2H_2$ мгновенное нагревание до 1500 градусов и сразу охлаждение: $2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} H-C\equiv C-H + 3H_2$ ацетилен
<p>4) Изомеризация – перестройка углеродного скелета с образованием других изомеров: при нагревании с катализатором $AlCl_3$.</p>	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{(100^\circ, AlCl_3)} \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$

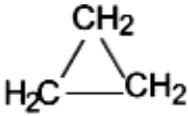
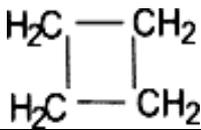
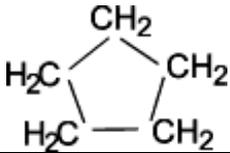
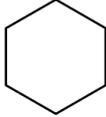
5) Окисление:	1) Горение: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 \rightleftharpoons 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 2) Каталитическое окисление: Метана: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} \text{смесь } \text{CH}_3\text{OH}, \text{НСОН} \text{ и } \text{НСООН}$ Бутана: $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ (уксусная кислота)
6) Дегидрирование и циклизация.	1) Короткие алканы дегидрируются в алкены или диены: $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{\text{кат.}, t} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \xrightarrow{\text{кат. Cr}_2\text{O}_3, t} \text{бутадиен} + \text{H}_2$ 2) В присутствии катализатора гексан и гептан превращаются в бензол и толуол соответственно. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \xrightarrow{\text{кат. Pt}, t} \text{бензол} + 4 \text{H}_2$

Получение:

1) Реакция Вюрца: действие металлического натрия на моногалогенопроизводные углеводородов: $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br} + 2\text{Na} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + 2\text{NaBr}$ Происходит удвоение углеродного скелета. Реакция подходит для получения симметричных алканов.
2) Декарбоксилирование солей карбоновых кислот (реакция Дюма): сплавление солей карбоновых кислот со щелочами. Так получают метан при нагревании ацетата натрия с гидроксидом натрия. $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{CH}_4 \uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$
3) Электролиз растворов солей карбоновых кислот (реакция Кольбе): $2\text{CH}_3\text{COONa} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{NaOH}$ катод: идёт разрядка воды: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ анод: разрядка аниона кислоты: $2\text{CH}_3\text{COO}^- - 2\text{e} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{-CH}_3$
4) Гидролиз карбида алюминия – получение метана. $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + 4\text{Al}(\text{OH})_3$
5) Гидрирование непредельных или циклических углеводородов в присутствии катализаторов (платины, палладия, никеля). $\text{R-CH=CH-R}' + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{kat}} \text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}'$  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (циклопропан) + $\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (пропан)
6) Алканы можно получить из нефти крекингом или фракционной перегонкой.

Циклоалканы - предельные циклические углеводороды.

Общая формула гомологического ряда C_nH_{2n} .

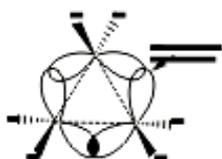
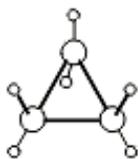
			
Циклопропан	Циклобутан	Циклопентан	Циклогексан
Малые циклы			Большие циклы

Строение циклоалканов.

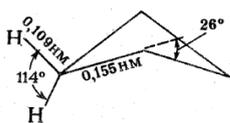
Каждый атом углерода в циклоалканах находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре σ -связи С-С и С-Н.

Углы между связями зависят от размера цикла. В **малых циклах** C_3 и C_4 углы между связями С-С сильно отличаются от тетраэдрического угла $109,5^\circ$, что создает в молекулах **напряжение и обеспечивает их высокую реакционную способность.**

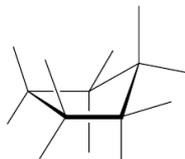
σ -связи в циклопропане называют "банановыми". По свойствам они напоминают ПИ-связи. Поэтому молекулу циклопропана очень легко разорвать и поэтому он способен вступать в **реакции присоединения** (с разрывом цикла).



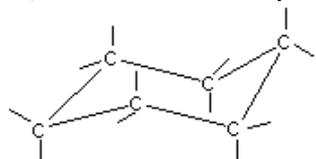
Циклобутан в пространстве имеет перегиб по линии, соединяющей 1 и 3 атом С в кольце:



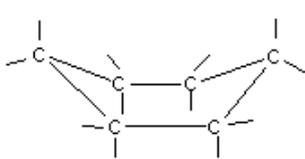
Циклопентан имеет форму, которую называют **«конверт»**:



Большие циклы очень устойчивы и не склонны к разрыву. Так, молекула циклогексана не является плоским многоугольником и принимает различные конформации, имеющие названия «кресло» и «ванна»:



а — кресло



б — ванна.

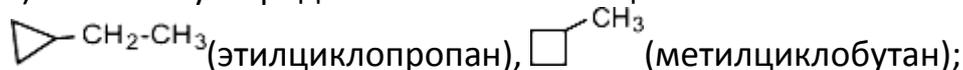
И в конформации кресла, и в конформации ванны связи вокруг каждого атома углерода имеют тетраэдрическое расположение. Отсюда — несравнимо большая устой-

чивость обычных циклов по сравнению с малыми циклами, отсюда — их возможность вступать в реакции замещения, но не присоединения.

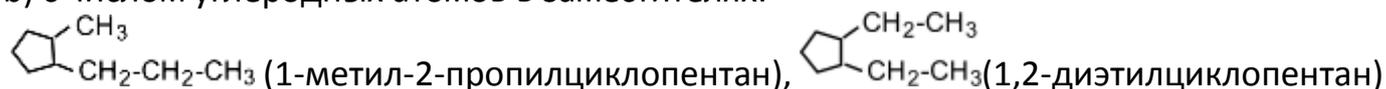
Изомерия:

1. Структурная изомерия, связанная:

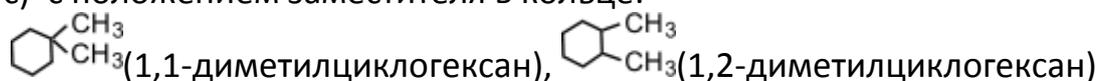
a) с числом углеродных атомов в кольце:



b) с числом углеродных атомов в заместителях:



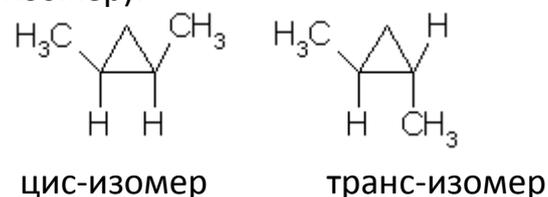
c) с положением заместителя в кольце:



2. Межклассовая изомерия: циклоалканы изомерны алкенам.

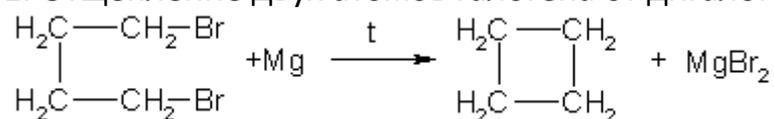
3. Геометрическая цис-транс-изомерия:

Например, в молекуле 1,2-диметилциклопропана две группы CH_3 могут находиться по одну сторону от плоскости цикла (цис-изомер) или по разные стороны (транс-изомер):



Получение.

1. Отщепление двух атомов галогена от дигалогеналканов:

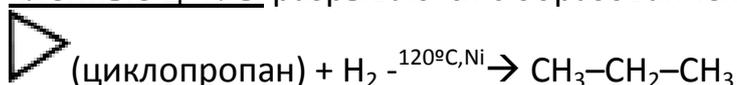


2. При **каталитическом гидрировании** ароматических углеводородов образуются циклогексан или его производные: $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{-t^\circ, \text{p}, \text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_{12}$.

Химические свойства.

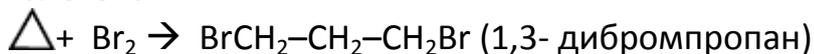
1. **Малые циклы (циклопропан и циклобутан) из-за большой напряженности кольца (малые углы) легко разрываются, вступая в реакции присоединения.**

1) **Гидрирование**. При каталитическом гидрировании **трех-, четырех- и даже пяти-членные циклы** разрываются с образованием алканов.

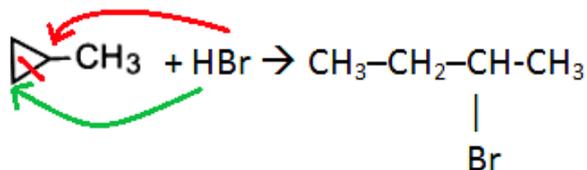


Пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах.

2) **Галогенирование.** Циклопропан и циклобутан разрываются, присоединя атомы галогена.



3) **Гидрогалогенирование.** Циклопропан и замещенные циклопропаны взаимодействуют с галогеноводородами с разрывом цикла.

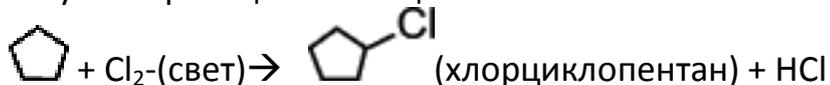


В случае замещенных циклопропанов реакция идёт в соответствии с правилом Марковникова.

Другие циклоалканы с галогеноводородами не реагируют.

2. Большие циклы – циклопентан и циклогексан – гораздо более устойчивы, цикл в них не разрывается. Они ведут себя подобно алканам, вступая в реакции замещения: галогенирование на свету, нитрование.

1) **Галогенирование:** циклопентан и циклопентан реагируют с галогенами на свету, вступая в реакцию замещения.



2) **Нитрование.**

Циклопентан + HNO₃ –(t,p)→ нитроциклопентан + вода.

3. **Дегидрирование.** Производные циклогексана дегидрируются в производные бензола:



4. **Горение.** Как и любые органические вещества, циклоалканы горят с образованием углекислого газа и воды.