

Теоретическое занятие №3

Тема: ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

План:

1. Гомологический ряд алканов.
2. Номенклатура и изомерия алканов.
3. Строение алканов.
4. Физические свойства алканов.
5. Химические свойства алканов.
6. Способы получения алканов.
7. Применение алканов.
8. Циклоалканы.

Углеводороды – это простейшие органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода.

Предельные углеводороды (алканы, парафины) – соединения углерода и водорода в молекулах которых атомы углерода соединены между собой простыми σ -связями.

Алканы – углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2} , где n – число углеродных атомов.

1. Гомологический ряд алканов.

Структурные и молекулярные формулы и названия некоторых алканов

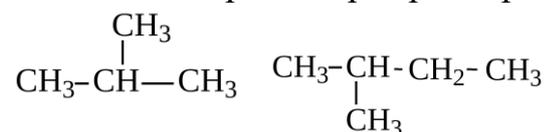
Название	Молекулярная формула	Структурная формула
Метан	CH_4	CH_4
Этан	C_2H_6	CH_3-CH_3
Пропан	C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$
Бутан	C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
Пентан	C_5H_{12}	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$
Гексан	C_6H_{14}	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$
Гептан	C_7H_{16}	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$
Октан	C_8H_{18}	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$
Нонан	C_9H_{20}	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$
Декан	$C_{10}H_{22}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$

2. Номенклатура и изомерия алканов.

Виды номенклатуры:

1. эмпирическая (тривиальная) номенклатура – это случайные названия органических соединений
2. рациональная номенклатура – углеводороды рассматриваются как производные метана, у которого один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Если в формуле присутствуют одинаковые радикалы, то их называют греческими числительными:

два – ди четыре – тетра три – три пять – пента



триметилметан диметилэтилметан

3. Номенклатура ИЮПАК - первые четыре углеводорода нормального строения называют тривиальными названиями: метан, этан, пропан, бутан. Следующие члены гомологического ряда называют, добавляя к греческому или латинскому числительному, которое отражает число атомов углерода в цепи, окончание –ан.

Правила ИЮПАК:

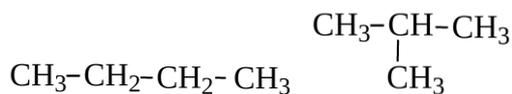
- 1) выбирают самую длинную цепь
- 2) нумерация начинается с того конца, где ближе располагается радикал
- 3) записывают номер углеродного атома, с которым связан радикал, начиная с простейшего, затем название этого радикала
- 4) радикалы располагаются в названии по алфавиту
- 5) в конце записывают название углеводорода, соответствующее самой длинной цепи
- 6) если в формуле содержится несколько одинаковых радикалов, то их положение указывается цифрами через запятую, а число радикалов обозначают приставками (ди-, три-, тетра-)



Пентан → 2,4-диметилпентан гексан → 2,2,4-триметилгексан

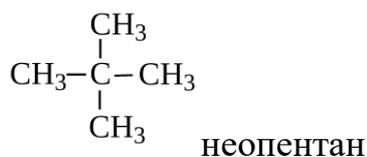
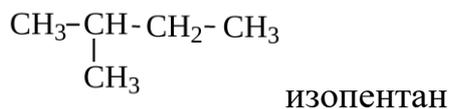
Изомеры - вещества, имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами. Для алканов характерна изомерия углеродного скелета (структурная изомерия).

Алканы с числом атомов углерода равным одному, двум и трем (n=1-3) существуют только в виде одного изомера. Бутан (с числом атомов равным четырем) имеет уже два изомера



н-бутан изо-бутан

Пентан имеет три изомера. С увеличением числа атомов углерода число изомеров нарастает.

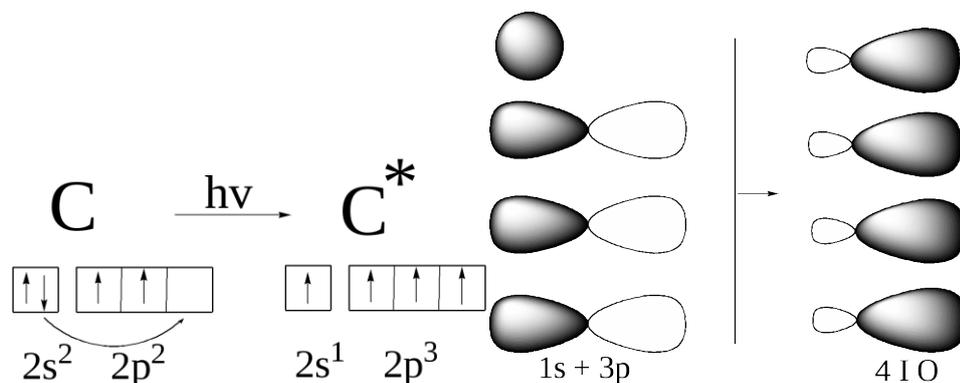


3. Строение алканов.

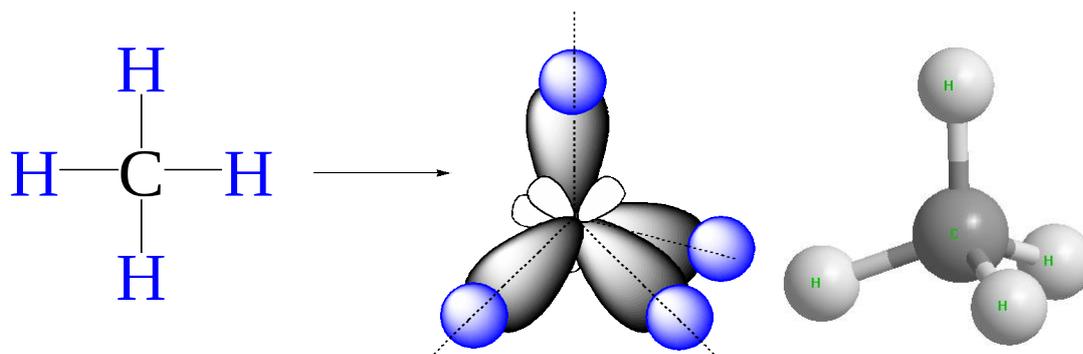
Строение алканов удобно рассматривать на примере молекулы метана.

Атом углерода в метане находится в sp^3 -гибридном состоянии.

При образовании молекулы метана атом углерода переходит в возбужденное состояние, с последующей гибридизацией одной s- и трех p-орбиталей. При этом образуется четыре одинаковых по форме и энергии гибридные орбитали.



Сущность гибридизации заключается в выравнивании орбиталей по форме и энергии. В результате образуется прочная молекула в виде тетраэдра с четырьмя одинаковыми связями.

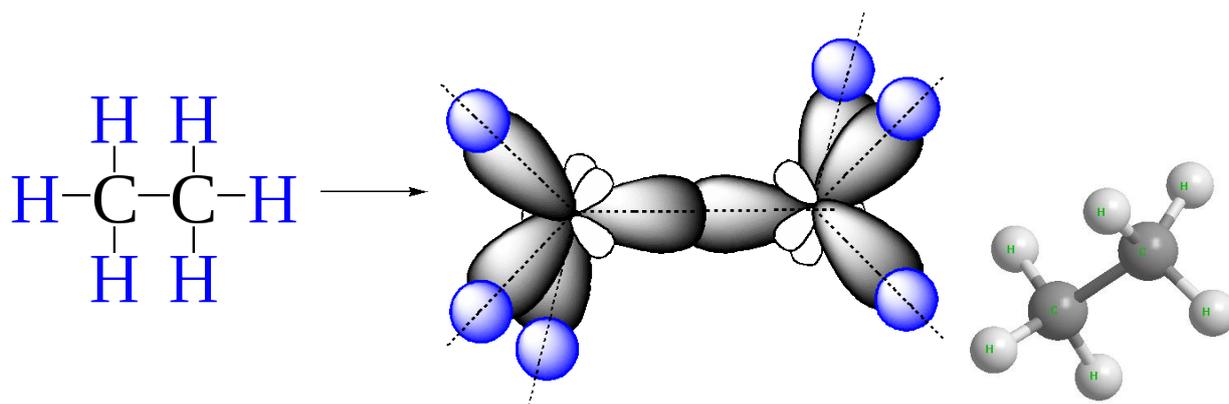


Валентный угол между осями гибридных орбиталей составляет $109^{\circ}28'$.

Форма молекулы – тетраэдр

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ЭТАНА

Этан представляет собой как бы две соединенные молекулы этана, где одна связь С-Н заменена на связь С-С.



Длина С-С связи составляет 0.154 нм

Есв = 350 кДж

4. Физические свойства алканов

В гомологическом ряду алканов наблюдается постепенное изменение физических свойств.

При нормальных условиях (25°C) первые четыре члена гомологического ряда алканов ($n=1-4$) являются газообразными веществами, далее следуют жидкости, начиная с $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ – твердые вещества.

Температуры кипения в гомологическом ряду возрастают. Изомеры с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем с разветвленной цепью. Это объясняется меньшим взаимодействием между молекулами с разветвленной цепью в жидком состоянии: ответвления

создают пространственные препятствия для сближения молекул. Температуры плавления в гомологическом ряду предельных углеводородов также возрастают.

Алканы – вещества неполярные, практически нерастворимы в воде.

Метан – газ без цвета и запаха, в смеси с кислородом (в отношении по объему 1:2) образует взрывчатую смесь.

Физические свойства:

Алканы бесцветные вещества, легче воды, плохо растворяются в воде.

CH_4 - C_4H_{10} -газы (без запаха)

C_5H_{12} - $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ -жидкости (имеют запах)

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$...-твердые вещества (без запаха).

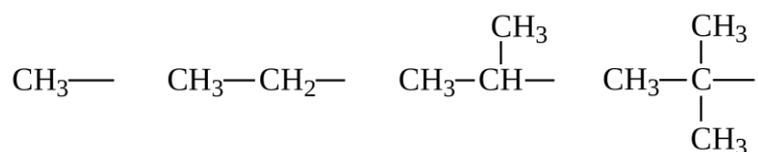
5. Химические свойства алканов.

Химические превращения алканов могут протекать либо в результате гомолитического разрыва углерод-углеродной связи, либо за счет отрыва атомов водорода, также гомолитического, с последующим замещением их другими атомами.

Процессы расщепления C-C и C-H связей с образованием свободных радикалов требует большой энергии активации и при обычной температуре протекают только в присутствии катализатора. Алканы являются устойчивыми соединениями, т.к. все их связи – это σ -связи, наиболее прочные.

Место вступления заместителя в молекулу предельного углеводорода определяется вероятностью образования и стабильностью радикала. В связи с этим, большинство реакций замещения протекают избирательно. Наиболее легко – у третичного атома.

Алкильные заместители располагаются по возрастанию устойчивости в ряд



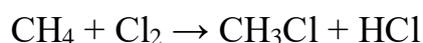
1. Галогенирование алканов.

Замещение водородных атомов галогенами – одна из наиболее характерных реакций алканов. Скорость галогенирования в ряду F-Cl-Br-I резко снижается.

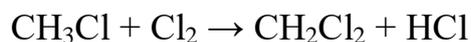
Если со свободным фтором реакция протекает со взрывом, то иод используется в таких реакциях как ингибитор, обрывающий цепь. При образовании HI, который служит сильным восстановителем, реакция идет в обратную сторону.

Наибольшее практическое значение имеет хлорирование и бромирование алканов.

Хлор взаимодействует с предельными углеводородами только под воздействием света ($h\nu$), нагревании (300°C) или присутствии катализатора. Например, в ходе реакции метана с хлором происходит последовательное замещение всех атомов водорода на галоген:



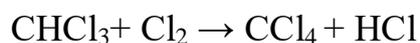
хлористый метил (хлорметан)



хлористый метилен (дихлорметан)

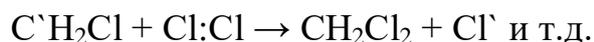
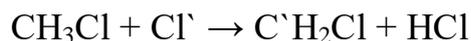
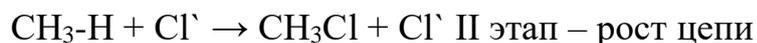
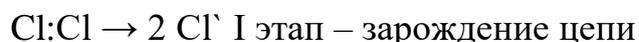


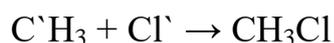
хлороформ



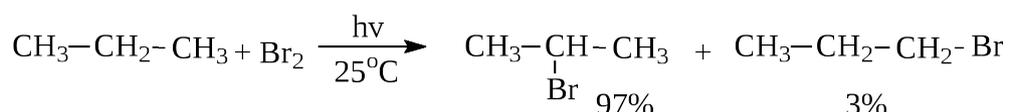
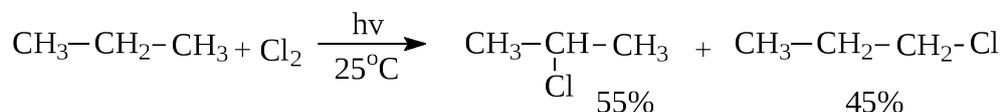
четыреххлористый углерод изобразить реакцию(тетрахлорметан)

Механизм галогенирования алканов – радикальное замещение (обозначается как S_R):





Механизм бромирования при воздействии температуры такой же как и при хлорировании (радикальный), однако фотохимическое бромирование протекает более избирательно, чем хлорирование.

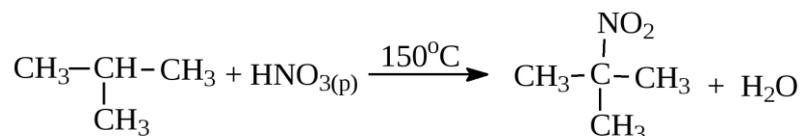


Причина такой избирательности в более медленном протекании реакции.

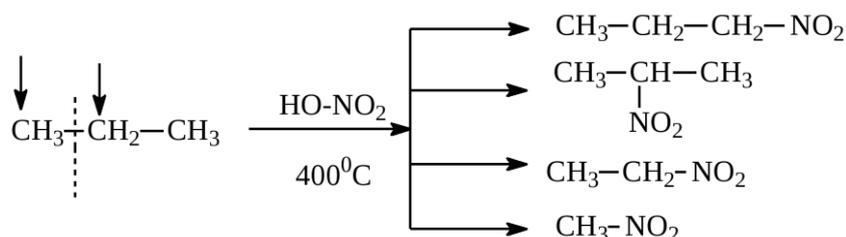
2. Реакция нитрования – это реакция, в ходе которой атомы водорода замещаются на нитрогруппу. Механизм реакции – радикальное замещение (S_R).

Установлено, что алканы окисляются концентрированной азотной кислотой, нитруются они только разбавленной кислотой при нагревании (Коновалов М.И.). Алканы могут нитроваться в различных условиях, в связи с этим различают жидкофазное и парофазное нитрование.

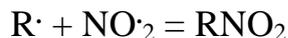
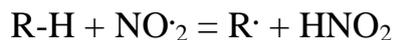
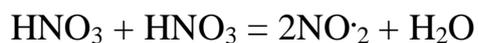
а) **Жидкофазное нитрование** протекает при температуре 150°C . Наилучшие результаты достигаются в реакции с алканами, содержащими третичный углеродный атом, т.к. скорость реакции невелика, таким образом, реакция протекает избирательно, селективно. Однако выходы нитросоединений низкие.



Б) **Парофазное нитрование** протекает при температуре 400°C , при этом избирательность теряется и образуется смесь продуктов:



Реакция протекает по свободно-радикальному механизму:



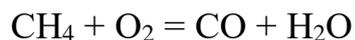
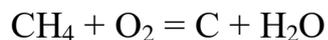
3. Окисление алканов

Парафины устойчивы к действию окислителей при комнатной температуре (так, KMnO_4 – не действует на них)

При нагревании с KMnO_4 может происходить расщепление С-С связей с образованием смеси органических кислот.

Газообразный O_2 при комнатной температуре не окисляет алканы.

При высокой температуре в сочетании с O_2 происходит воспламенение:



Продукты окисления используются в изготовлении мыла, смазочных масел.

4. Дегидрирование (отщепление водорода)

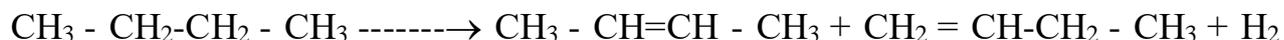
При пропускании алканов над катализатором ($\text{Pt, Ni, Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$) при высокой температуре ($400\text{-}600^\circ\text{C}$) происходит отщепление молекулы водорода и образование алкена.



Термолиз

алканов

1200°C



Вывод: такие реакции протекают с образованием различных продуктов в зависимости от условий

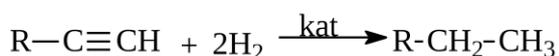
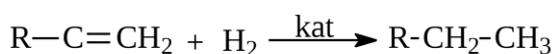
К термическим реакциям алканов также относятся крекинг и риформинг.

6. Способы получения алканов.

Алканы с небольшим числом атомов (до одиннадцати включительно) можно выделить фракционной перегонкой природного газа, бензиновой фракции нефти, гидрированием угля, оксида и диоксида углерода.

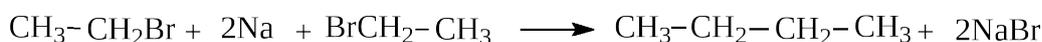
Лабораторные способы

1. Каталитическое гидрирование этиленовых или ацетиленовых углеводородов. Таким способом можно получать предельные углеводороды начиная с пентана, при этом получают алканы с тем же числом углеродных атомов и таким же строением углеродного скелета, что и в исходных непредельных соединениях.



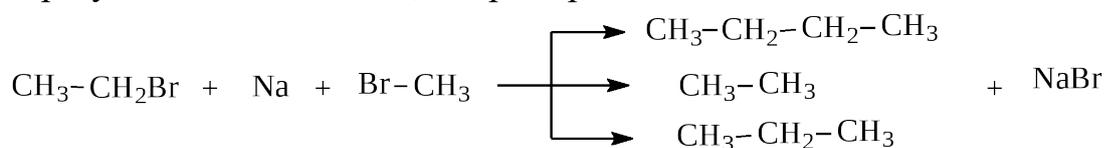
В качестве катализаторов применяют металлы (Pt, Pd, Ni) при обычных температуре и давлении, в случае никеля часто приходится проводить реакции при повышенных давлении и температуре.

2. Реакция Вюрца. Синтез предельных углеводородов с небольшим числом углеродных атомов можно осуществить действием щелочного металла (например, натрия) на их галогенпроизводные.



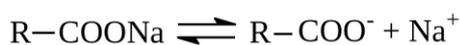
Особенностью реакции Вюрца является образование алкана с удвоенным числом углеродных атомов по сравнению с исходным веществом.

В том случае, если в реакцию вступают два или более алкилгалогенида, образуется смесь алканов, например:

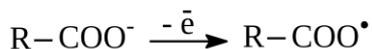


Однако, такую смесь приходится разделять, что не всегда представляется возможным. Из-за этого смеси вводятся в реакцию Вюрца редко.

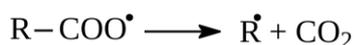
3. К методам получения алканов относится электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе). В этом случае после электролиза соли анионы кислот распадаются на аноде с образованием свободных радикалов, которые в свою очередь объединяются в более сложные молекулы предельных углеводородов.



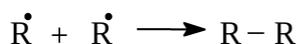
анион кислоты



радикал кислоты

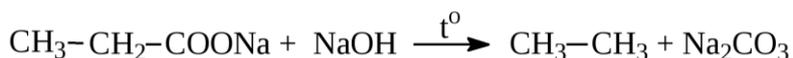


углеводородный радикал



углеводород

4. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами. В этом случае происходит декарбоксилирование соответствующей соли.



изобразить реакции

Особенностью двух последних представленных способов получения алканов является укорочение цепи на один атом углерода.

8. Применение алканов.

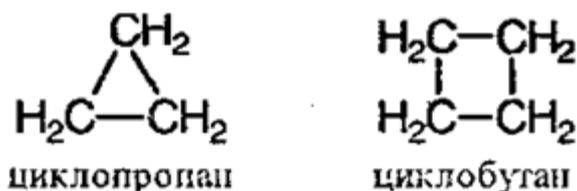
Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека.

Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива. Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей. Вазелиновое масло (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) - прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике. Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине. Парафин (смесь твердых углеводородов C₁₉-C₃₅) - белая твердая масса без запаха и вкуса (t_{пл}= 50-70°C) - применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д. В современной нефтехимической промышленности предельные углеводороды являются базой для получения разнообразных органических соединений, важным сырьем в процессах получения полупродуктов для производства

пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и многих других веществ. Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти. Большое значение имеют галогенопроизводные алканов, которые используются как растворители, хладагенты и сырье для дальнейших синтезов.

9. Циклоалканы

Циклоалканы – предельные циклические углеводороды. Простейшие представители:



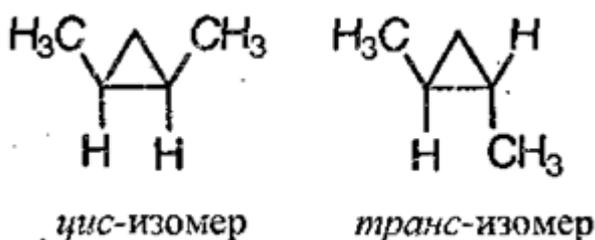
Общая формула – C_nH_{2n} .

Строение циклоалканов.

Атомы углерода находятся в sp^3 – гибридизации. Угол зависит от размера цикла.

Изомерия циклоалканов.

Для циклоалканов характерна изомерия углеродного скелета и пространственная изомерия:



Все соединения делят на малые (C_3 , C_4) циклы и на обычные ($C_5 - C_7$) циклы.

Физические свойства циклоалканов.

При обычных условиях:

C_3 , C_4 – газы;

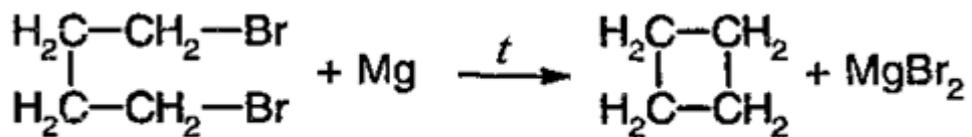
$C_5 - C_{16}$ – жидкости;

C_{17} и выше – твердые вещества.

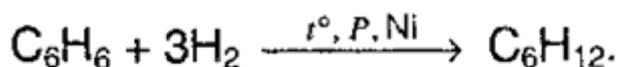
Температуры плавления и кипения выше, чем у алканов.

Получение циклоалканов.

1. Отщепление 2х атомов галогена от дигалогенов:



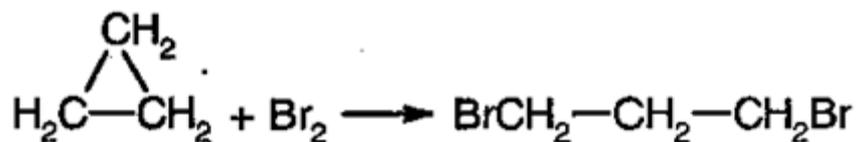
2. Гидрирование ароматических углеводородов:



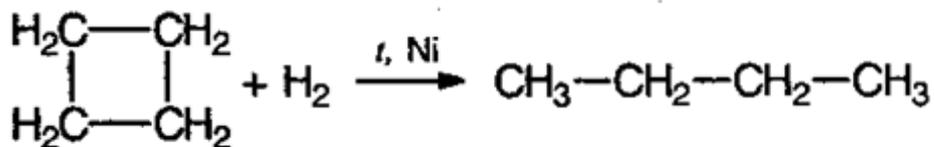
Химические свойства циклоалканов.

Малые и обычные циклы имеют различные свойства. Например, для циклобутана и циклопропана свойственна реакция присоединения:

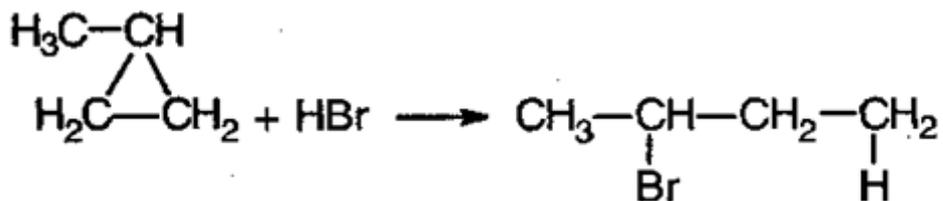
А) брома:



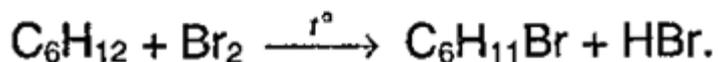
Б) водорода (в присутствии никелевого катализатора):



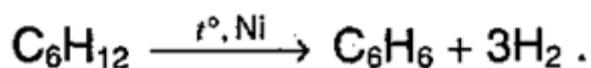
В) галогенводорода (по правилу Марковникова):



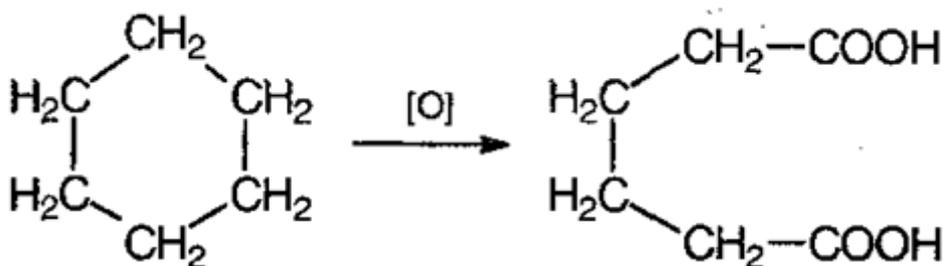
Реакция замещения свойственна для обычных циклов, т.к. они более устойчивы:



Дегидрирование:



Под воздействием окислителей образуется кислота:



Применение циклоалканов.

Циклоалканы используют для получения циклогексанола, циклогексанона, адипиновой кислоты, капролактама, а также в качестве растворителя. Циклопропан выступает в качестве ингаляционного средства.

Вопросы для закрепления:

1. Дайте определение алканам?
2. Назовите общую формулу алканов?
3. Назовите всех представителей гомологического ряда алканов?
4. В чем особенность строения атомов углерода в метане?
5. Какой тип гибридизации атомов углерода в алканах?
6. Чем обусловлено устойчивостью молекулы метана?
7. Назовите валентный угол и длину С-С связи в молекулах алканов?
8. Какой вид изомерии характерен для алканов?
9. Какой алкан является основным компонентом природного газа?
10. Какие физические свойства характерны для алканов?
11. Перечислите все химические реакции характерные для алканов?
12. Как называется реакция, где атом водорода замещается на галоген?
13. Почему алканы не вступают в реакцию присоединения?
14. Приведите примеры окисления алканов?
15. В чем сущность реакции дегидрирования?
16. Приведите примеры каталитического гидрирования?
17. В чем сущность реакции Вюрца?
18. Назовите области применения алканов?

19. Дайте характеристику циклоалканам?
20. Какими способами можно получить циклоалканы?

Домашнее задание:

- Изучение пройденной темы.
- Составление терминологического словаря новых понятий.

Информационное обеспечение обучения.

Основная литература:

1. Габриелян О.С. Химия. 10 класс. Профильный уровень: учеб. для общеобразоват. учреждений / О.С. Габриелян, Ф.Н. Маскаев, С.Ю. Пономарев, В.И. Теренин. – М., 2016.
2. Габриелян О.С. Химия. 11 класс. Профильный уровень: учеб. для общеобразоват. учреждений / О.С. Габриелян, Ф.Н. Маскаев, С.Ю. Пономарев, В.И. Теренин. – М., 2016.

Дополнительная литература:

3. 1. Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р.П. Суровцева . Химия 8 класс: учеб. для общеобразовательных учебных заведений/ Дрофа М., 2015г.
4. А. С. Егорова. Репетитор по химии .Издание 42 – е. Ростов на Дону, Феникс 2015г.