

Ациклические углеводороды

Вопросы:

1. Предельные углеводороды: строение, свойства, применение.
2. Алкены: строение, свойства, применение.
3. Алкины: строение, свойства, применение.

Алканы (парафины) - это углеводороды, в которых атомы углерода соединены друг с другом простыми (одинарными) связями, а остальные свободные их валентности насыщены атомами водорода.

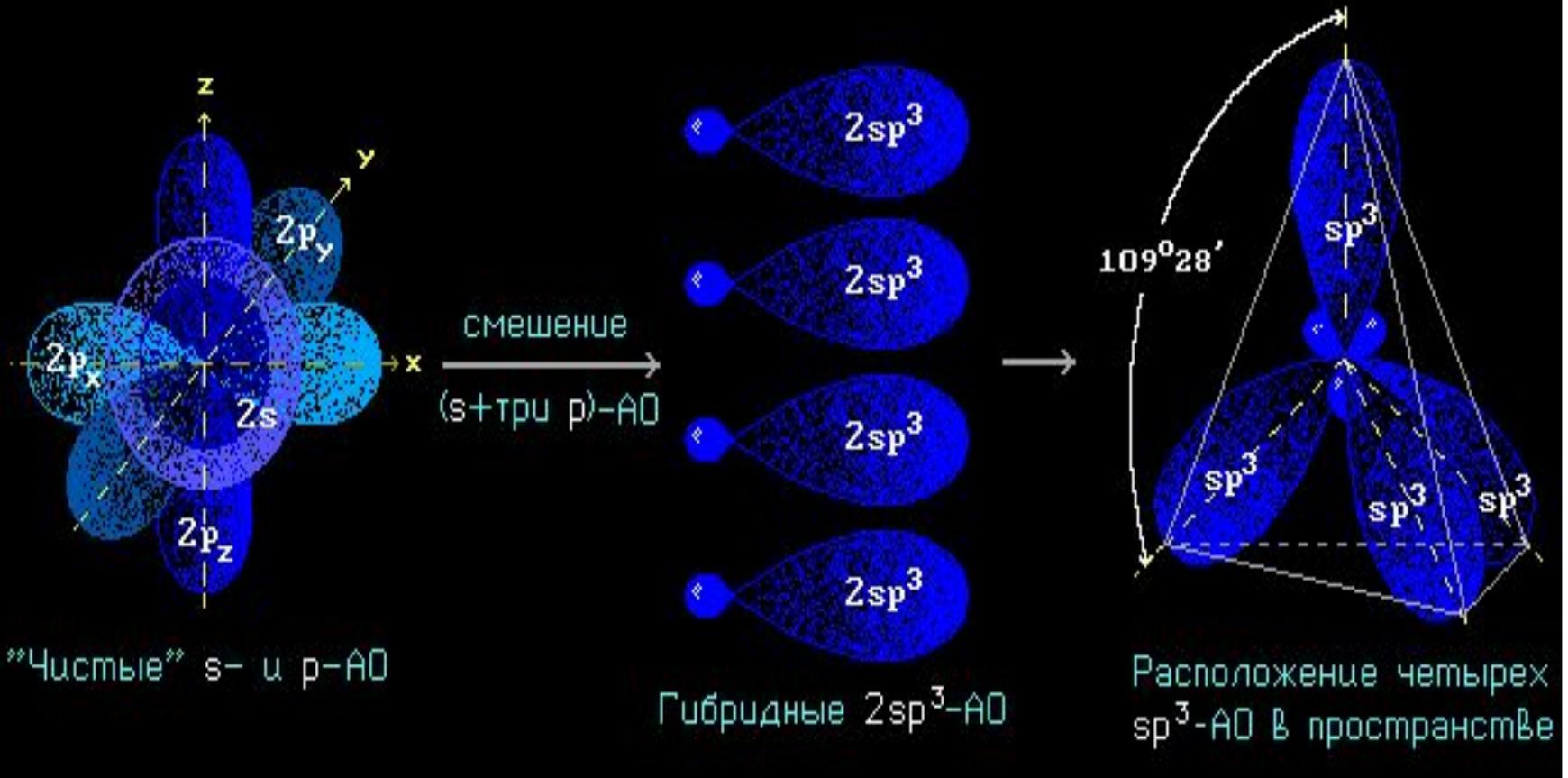
В обычных условиях алканы мало реакционноспособны, откуда возникло их название "парафины" – от лат. *parum affinis* – малоактивный. Члены гомологического ряда предельных углеводородов отвечают общей формуле



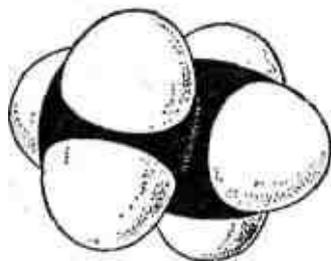
Строение метана

- Длина C-C – связи = 0,154 нм

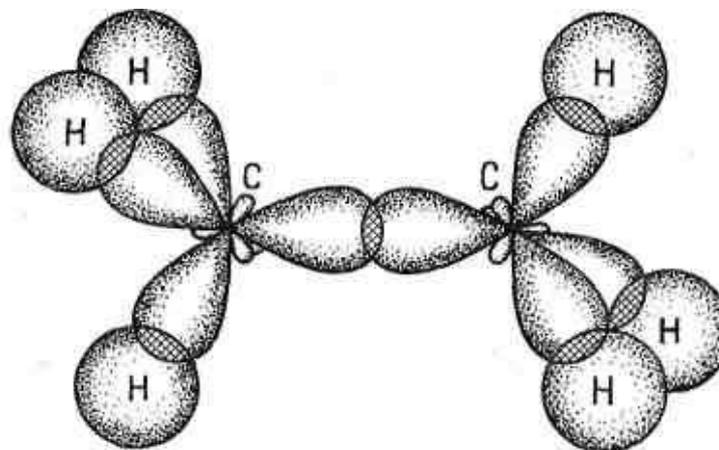
sp^3 – Гибридизация атомных орбиталей



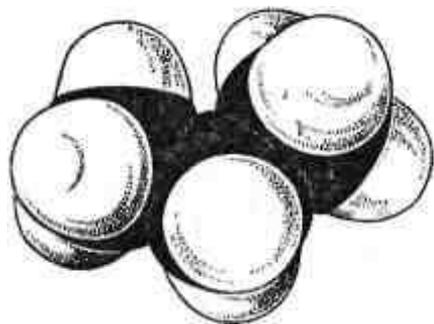
СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ ЭТАНА И РАСПОЛОЖЕНИЕ ОРБИТАЛЕЙ В ЭТАНЕ .



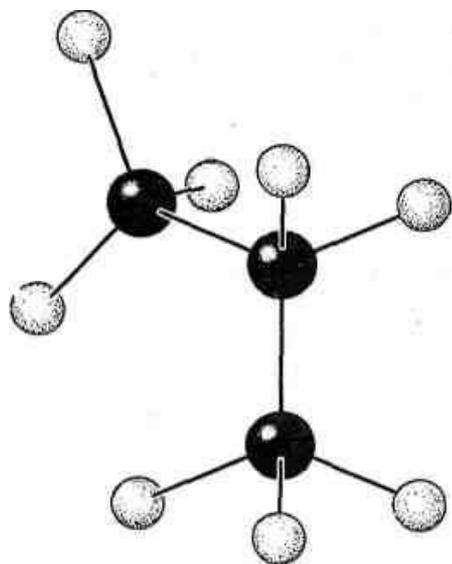
Структурная модель
молекулы этана.



Расположение σ -связей
в молекуле этана,



Структурная модель
молекулы пропана.



Шаростержневая
модель молекулы
пропана.

КОНФОРМАЦИИ

Различные геометрические формы молекул, переходящие друг в друга путем вращения вокруг простых связей, называют **конформациями** или **поворотными изомерами (конформерами)**

Для молекулы этана возможны две крайние конформации. В одной из них атомы водорода метильных групп расположены один над другим, в другой они находятся в просветах.

ПРОЕКЦИИ НЬЮМЕНА

Взаимное расположение атомов водорода обеих метильных групп отчетливо видно на проекциях конформации называемых проекциями Ньюмена:

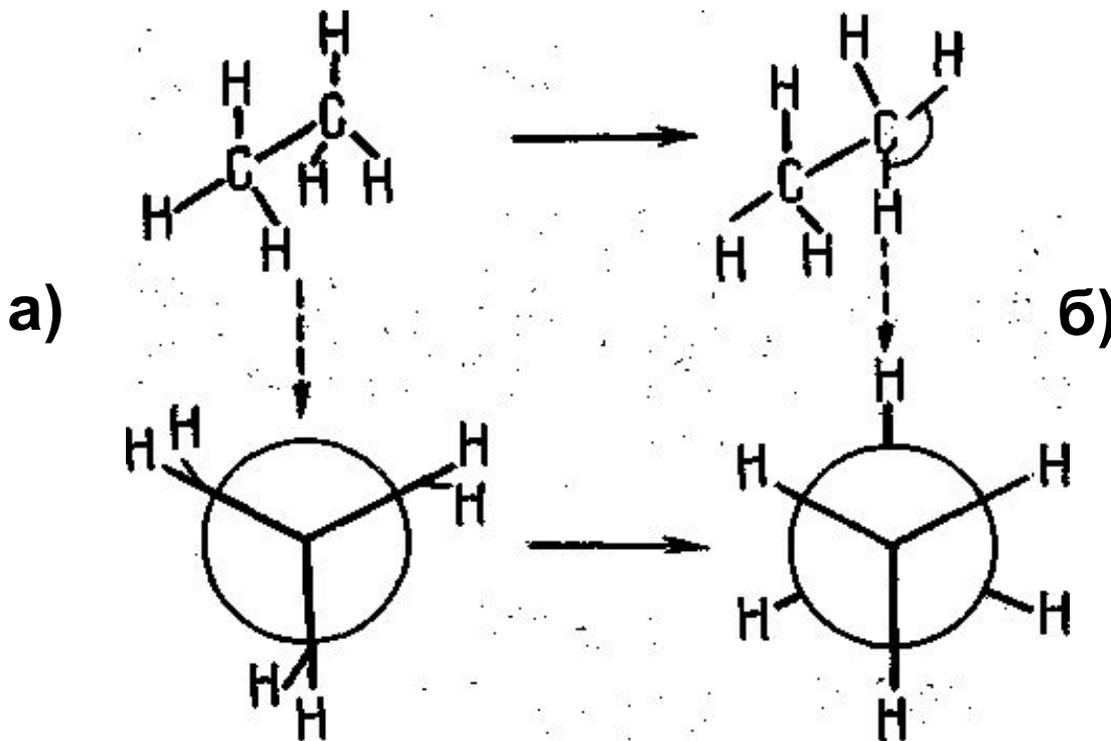
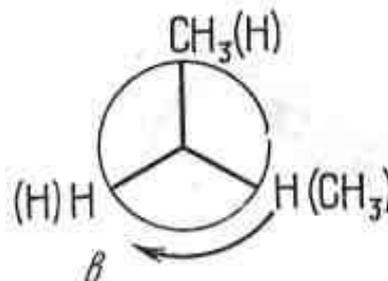
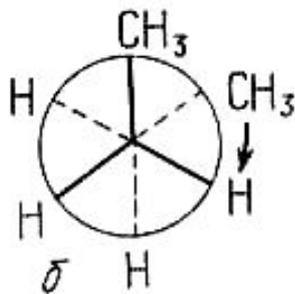
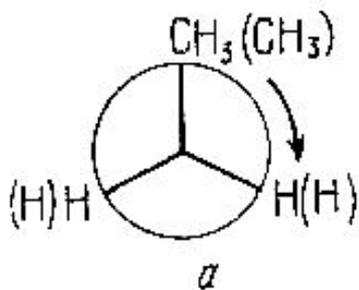
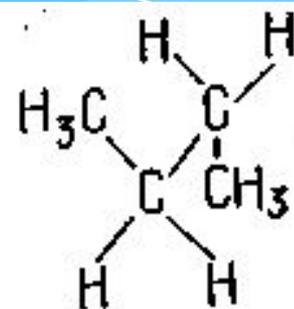
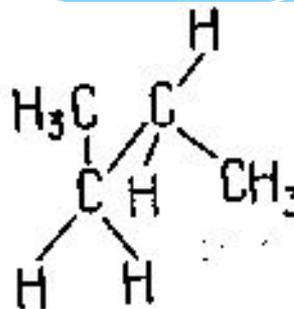
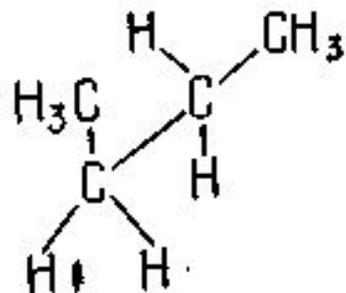
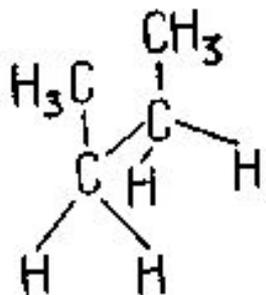


Рис. Конформации молекулы этана

а) – заслоненная; б) – заторможенная

КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛЫ БУТАНА



**Заслоненная
конформация**

**Заторможенная
конформация
скошенная**

**Заслоненная
конформация**

**Заторможенная
конформация
трансоидная**

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Физические свойства предельных углеводородов, как и других органических соединений, определяются их составом и строением. В гомологическом ряду углеводородов с нормальной цепью **четыре первых** гомолога при обычной температуре — **газы**, далее следуют жидкости и, начиная с $C_{16}H_{34}$, — твердые вещества (табл.).

Углеводород		Т,пл.,°С	Т,кип.,°С	Плотность
Метан	CH_4	—182,5	—161,6	0,416 ¹
Этан	C_2H_6	— 182,8	—88,6	0,546 ¹
Пропан	C_3H_8	—187,6	—42,1	0,508 ²
н-Бутан	C_4H_{10}	— 138,3	— 0,5	0,584 ²
Изобутан	C_4H_{10}	—159,4	—11,7	0,563 ²
н-Пентан	C_5H_{12}	—129,8	36,07	0,626

¹ При температуре кипения. ² В жидком состоянии, под давлением.

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

Алканы можно получить из соединений с тем же, меньшим или большим числом углеродных атомов.

1. Из сырой нефти:

Нефть разгонкой при обычном давлении разделяется на три фракции: бензин, керосин и мазут; из этих основных фракций выделяют более узкие фракции:

Фракция	Т.кип. °С	Число углеродных атомов	Применение
Газовый бензин	До 40	1-5	Топливо
Петролейный эфир	30-80	5-7	Растворитель

Фракционирование нефти

Фракция	Т.кип. °С	Число углеродных атомов	Применение
Бензин	40-180	5-10	Горючее для ДВС
Керосин	180-270	10-15	Горючее для РД
Газойль	270-360	12-20	Горючее для дизельных двигателей
Мазут	> 360	> 20	Сырьё для крекинга, получения смаз. масел, вазелина и др.

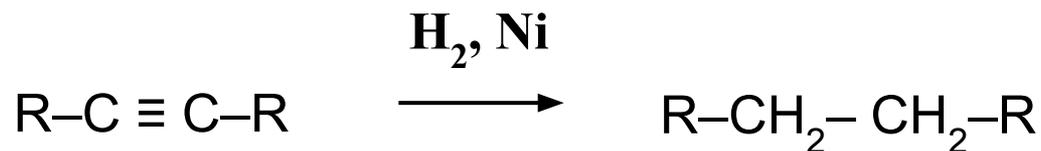
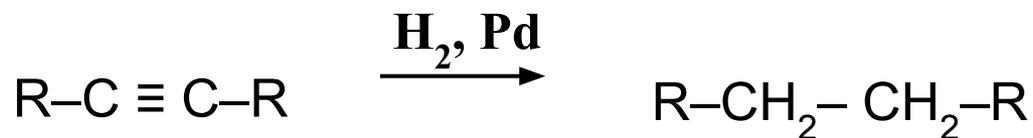
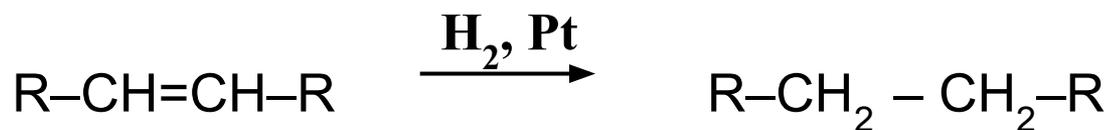
Для увеличения выхода бензина и др. ценных для хим. промышленности продуктов нефтяные фракции подвергают *крекингу*.

Крекинг - термическое разложение углеводородов и других составных частей нефти.

Твердый остаток после отгонки всех фракций- *гудрон*, содержащий высшие алканы (до C50), окисляют кислородом воздуха; образующийся *битум* используют для строительства дорог.

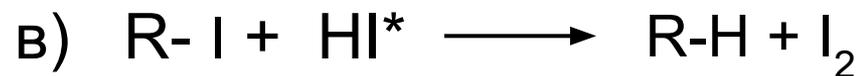
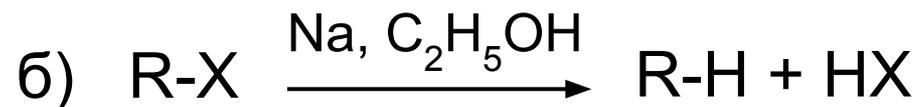
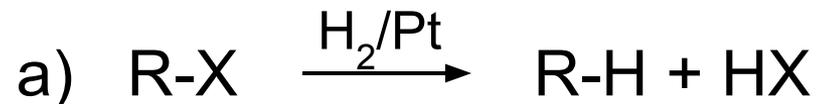
ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

2. Каталитическое гидрирование алкенов и алкинов, начиная с пентана:



ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

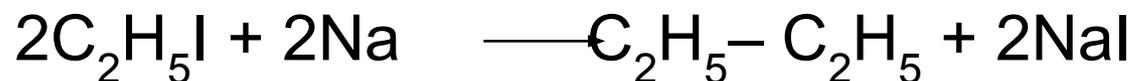
3. Восстановление галогенопроизводных R-X



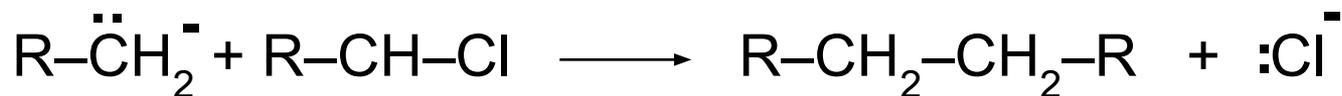
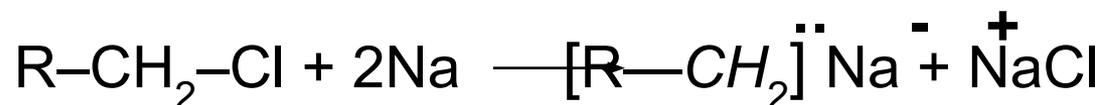
* Иодистый водород восстанавливает и кислородные соединения (кислоты, спирты, эфиры и др.).

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

4. Реакция Вюрца:



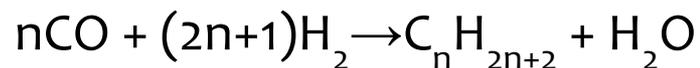
возможный механизм:



Вместо натрия в этой реакции могут быть использованы и другие металлы, например литий, магний, цинк.

Синтез Фишера-Тропша

Процесс Фишера — Тропша — это химическая реакция, происходящая в присутствии катализатора, в которой монооксид углерода (CO) и водород H₂ преобразуются в различные жидкие углеводороды. Обычно используются катализаторы, содержащие железо и кобальт. Принципиальное значение этого процесса — это производство синтетических углеводородов для использования в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива.



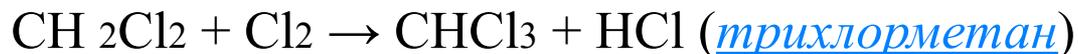
синтетическое смазочное масло

Химические свойства

Реакции радикального замещения

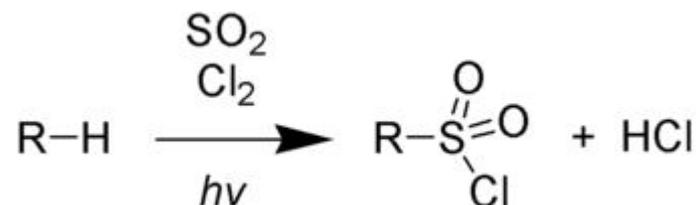
а) галогенирование.

В первую очередь галогенируется наименее гидрированный атом углерода (третичный атом, затем вторичный, первичные атому галогенируются в последнюю очередь). Галогенирование алканов проходит поэтапно — за один этап замещается не более одного атома водорода:

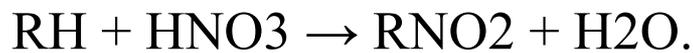


б) Сульфохлорирование (реакция Рида):

При облучении УФ-светом алканы реагируют со смесью SO₂ и Cl₂



в) **Нитрование (реакция Коновалова)**. Алканы реагируют с 10 % раствором азотной кислоты или оксидом азота NO₂ в газовой фазе при температуре 140 °С и небольшом давлении с образованием нитропроизводных.



Реакции окисления

а) Горение



б) Каталитическое окисление

При мягком окислении CH_4 в присутствии катализатора кислородом при $200\text{ }^\circ\text{C}$ могут образоваться:

- * метилловый спирт: $2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CH_3OH$;
- * формальдегид: $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$;
- * муравьиная кислота: $2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2HCOOH + 2H_2O$.

Термические превращения

* Для метана:



* Частичный крекинг:



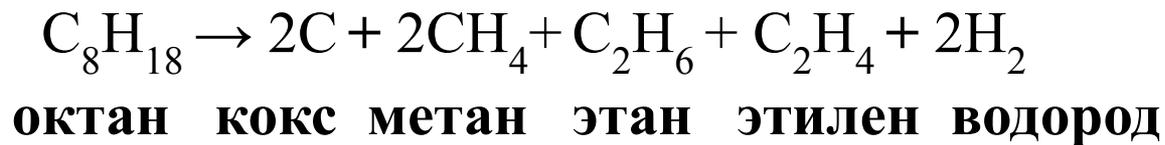
Изомеризация:

Под действием катализатора (например, AlCl_3) происходит изомеризация алкана: например, бутан (C_4H_{10}), взаимодействуя с хлоридом алюминия (AlCl_3), превращается из *n*-бутана в 2-метилпропан.

* С марганцовокислым калием (KMnO_4) и бромной водой (Br_2) алканы не взаимодействуют.

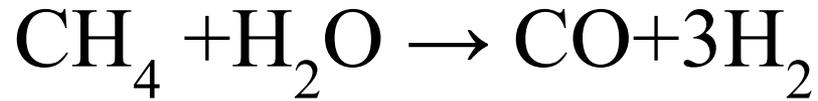
Реакция разложения

При повышении температуры до 550-650⁰ С происходит более глубокое расщепление – пиролиз. В результате образуются уголь(кокс), простейшие алканы (метан, этан, пропан), углеводороды других классов (этилен C₂H₄, ацетилен C₂H₂, и т.д.) и водород H₂. **Один из возможных вариантов следующий:**



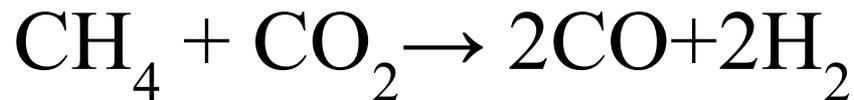
Получение синтез-газа.

а) Взаимодействие CH_4 с водой;



синтез-газ

б) взаимодействием CH_4 с CO_2 ;



синтез-газ

Реакции протекают при $800-900^\circ\text{C}$ и в присутствии катализатора (Ni , MgO , Al_2O_3)

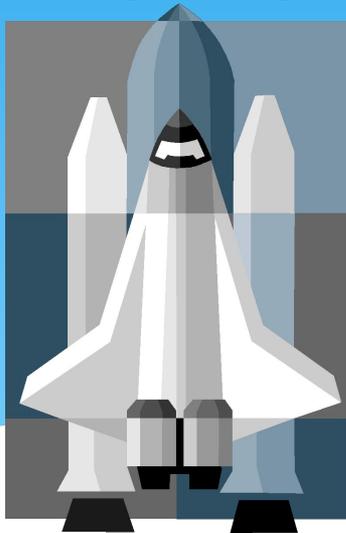
Применение



Получение растворителей



Получение ацетилена



Горючее для дизельных и турбореактивных двигателей



В металлургии

А также сырьё для синтезов спиртов, альдегидов, кислот.

Применение алканов

1-3 – производство сажи

(1 – картриджи;

2 – резина;

3 –

типографическая краска)

4-7 – получение органических веществ

(4 –

растворителей;

5 – хладогентов,

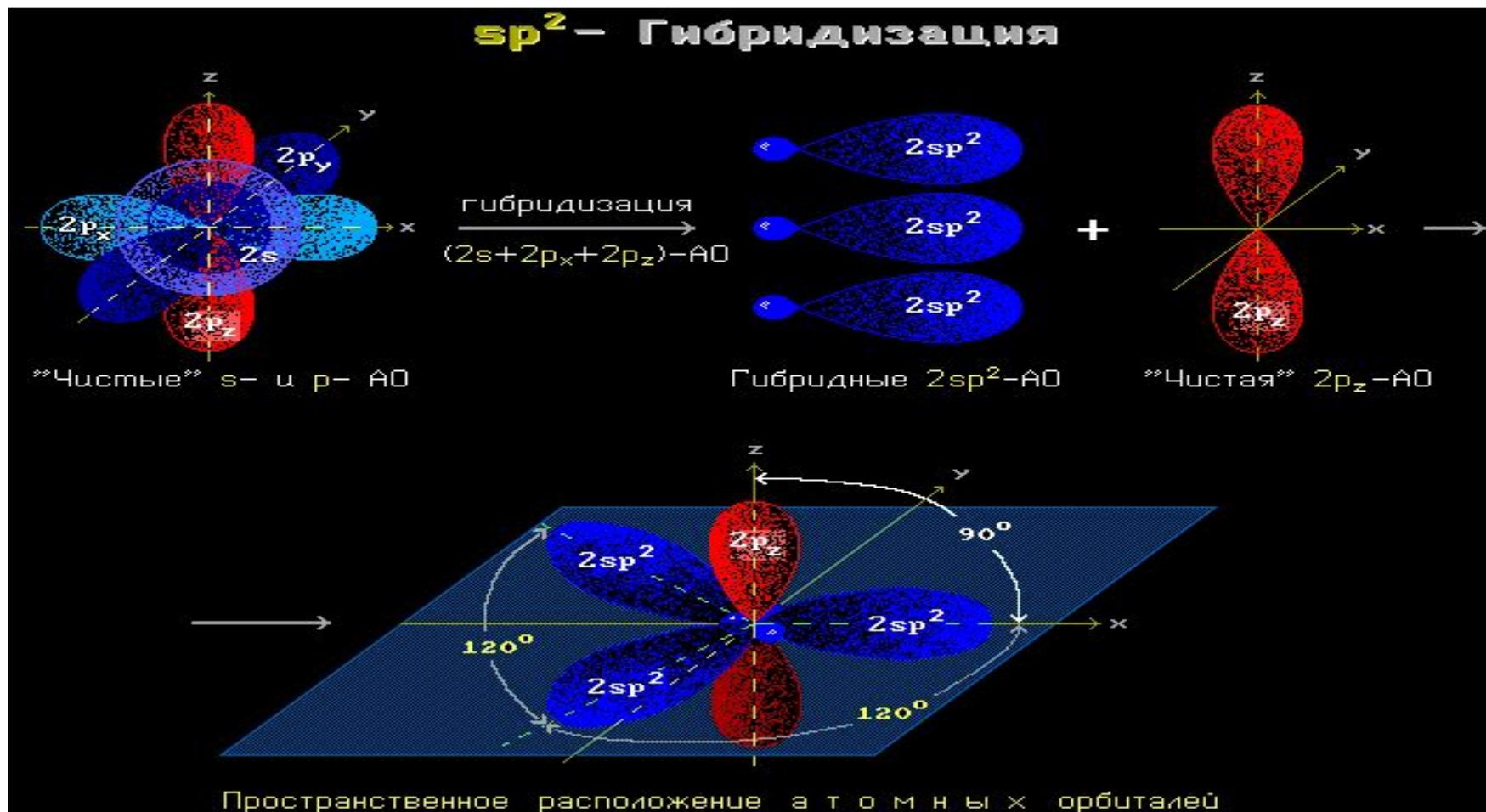
используемых в холодильных установках;



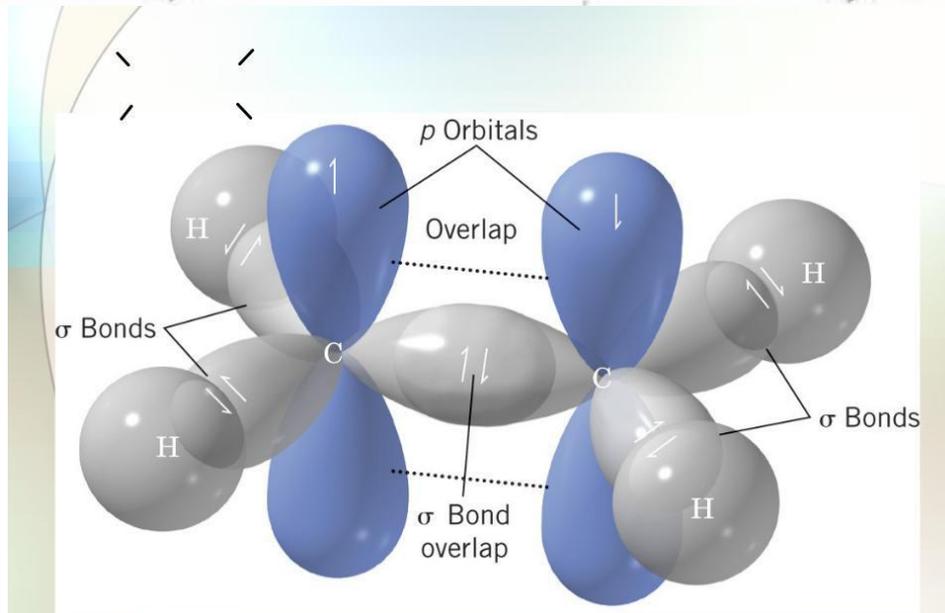
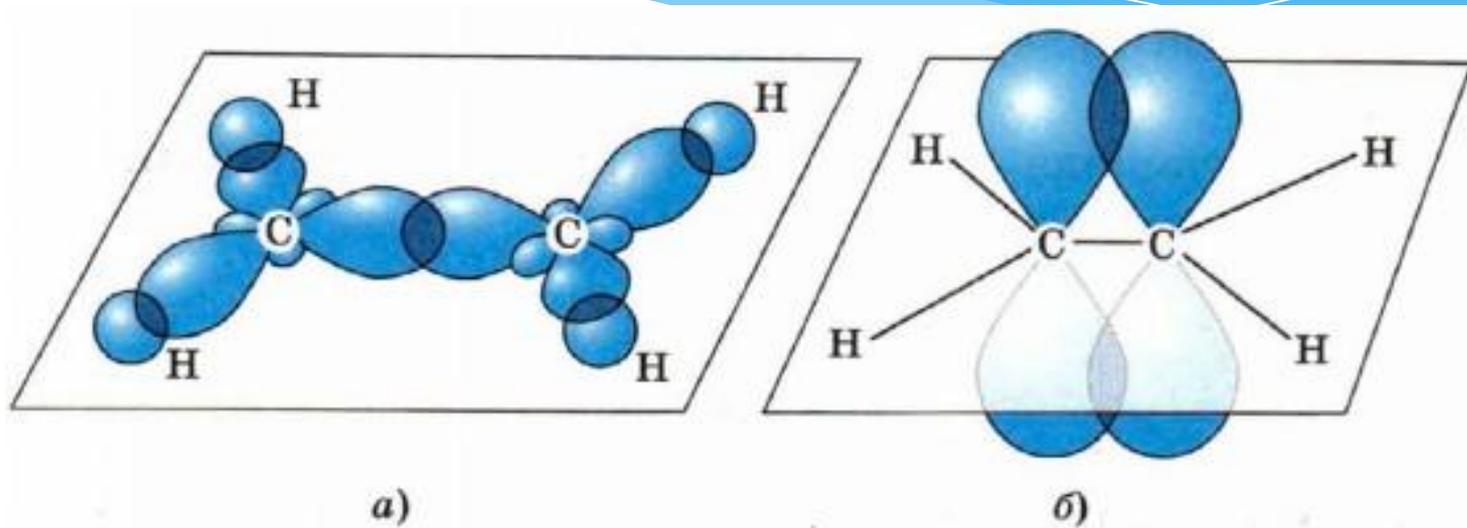
Алкены – углеводороды, содержащие в молекуле одну двойную связь между атомами углерода, а качественный и количественный состав выражается общей формулой



Схема образования sp^2 -гибридных орбиталей



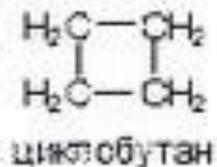
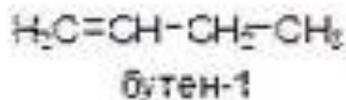
Строение этилена



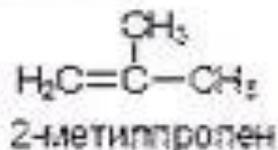
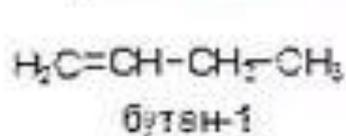
изомерия алкенов

структурная

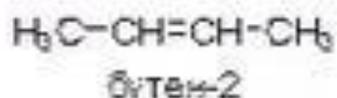
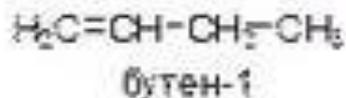
межклассовая



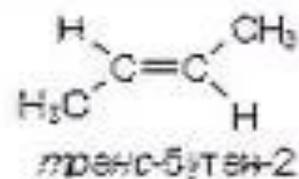
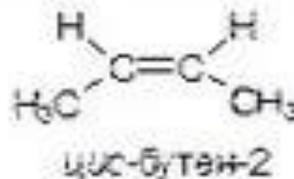
углеродного скелета



положения
двойной связи



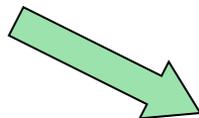
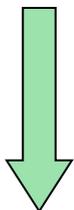
пространственная (цис-транс-)



Физические свойства алкенов

- C₂ – C₄ (газы)
- C₅ – C₁₈ (жидкости)
- C₁₉ ... – (твёрдые)
- Алкены не растворяются в воде, растворимы в органических растворителях (бензин, бензол и др.)
- Легче воды
- С увеличением M_r температуры плавления и кипения увеличиваются
- ЭТИЛЕН - в природе этилен практически не встречается. Это бесцветный горючий газ со слабым запахом.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКЕНОВ



ПРОМЫШЛЕННЫЕ

**КРЕКИНГ
АЛКАНОВ**

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ
АЛКАНОВ**

ЛАБОРАТОРНЫЕ

**ДЕГИДРАТАЦИЯ
СПИРТОВ**

ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

**ДЕГИДРО-
ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ**

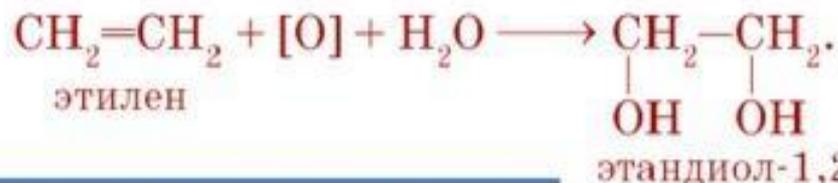
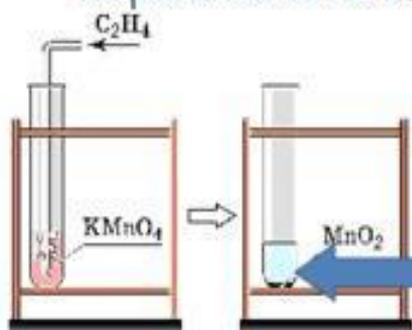
➤ Химические свойства

• Реакции окисления

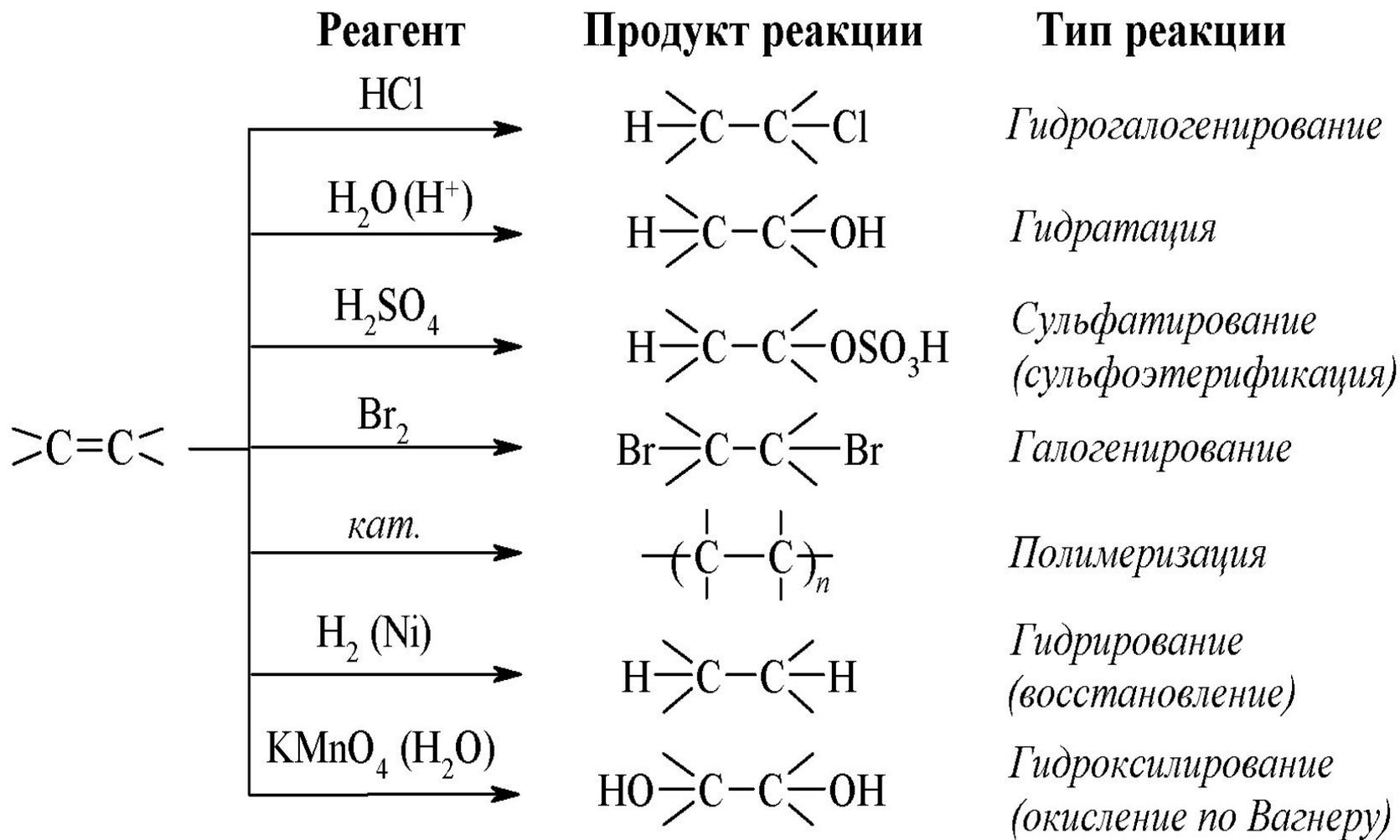
1. Алкены горят в кислороде с образованием CO_2 и H_2O :



2. Алкены легко окисляются под действием водного раствора перманганата калия до двухатомных спиртов:



Качественна реакция на кратную углерод-углеродную связь $\text{C}=\text{C}$



Применение этилена

Свойство	Применение	Пример
1. Полимеризация	Производство полиэтилена, пластмасс	
2. Галогенирование	Получение растворителей	
3. Гидрогалогенирование	Для местная анестезия, получения растворителей, в с/х для обеззараживания зернохранилищ	

Свойство	Применение	Пример
4. Гидратация	Получение этилового спирта, используемого как растворитель, анти-септик в медицине, в производстве синтетического каучука	
5. Окисление раствором KMnO_4	Получение антифризов, тормозных жидкостей, в производстве пластмасс	
6. Особое свойство этилена:	Этилен ускоряет созревание плодов	

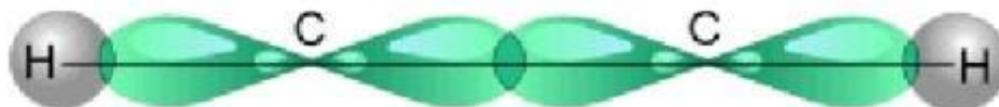
АЛКИНЫ

Алкины (ацетиленовые углеводороды) — углеводороды, содержащие тройную связь между атомами углерода. Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp -гибридизации.

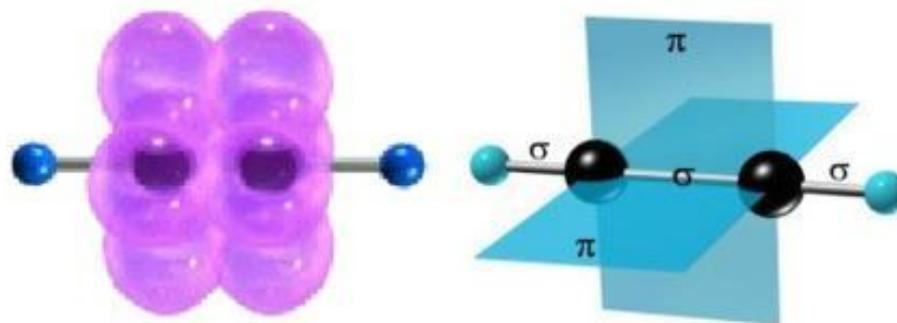
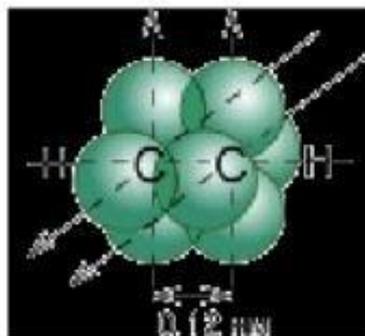


Строение ацетилена.

СТРОЕНИЕ



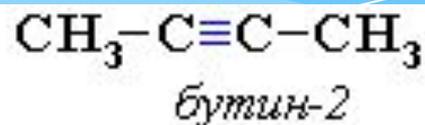
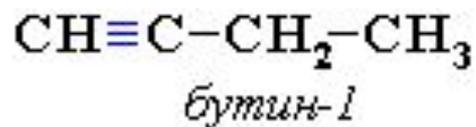
sp- Гибридные орбитали двух атомов углерода в состоянии, предшествующем образованию тройной связи и связей C-H



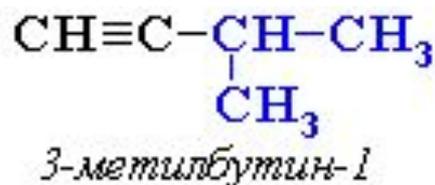
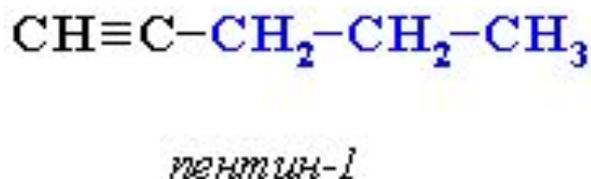
Схематическое изображение строения молекулы ацетилена (ядра углерода и водорода на одной прямой, две p- связи между атомами находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях)

Изомерия алкинов.

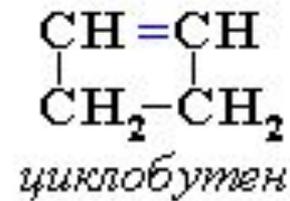
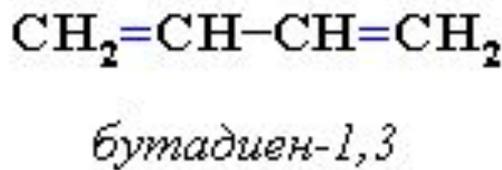
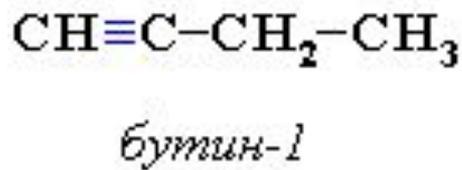
- * **Изомерия положения тройной связи (начиная с C₄H₆):**



- * **Изомерия углеродного скелета (с C₅H₈):**



- * **Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C₄H₆:**

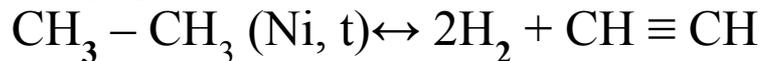


Получение.

- 1) В промышленности ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана.



- 2) Дегидрирование алканов



- 3) Ацетилен получают **карбидным способом** при разложении карбида кальция водой.



- 4) Алкины можно получить дегидрогалогенированием дигалогенопроизводных парафинов. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома.

Физические свойства.

- * При обычных условиях алкины
 - C_2H_2 - C_4H_6 – газы,
 - C_5H_8 - $C_{16}H_{30}$ – жидкости,
 - с $C_{17}H_{32}$ – твердые вещества.
- * имеют более высокие температуры кипения, чем аналоги в алкенах.
- * плохо растворимы в воде, лучше — в органических растворителях.

**Химические
свойства
алкинов
 C_nH_{2n-2}**



05.01.18

9

* Для гомологов - с применением правила Марковникова!

Применение ацетилена



СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА

