



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова»

О.А.Мишурина, к.т.н., доцент кафедры химии

АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Часть 1

Магнитогорск,
2016

Алканы

(парафины)

*Предельные, насыщенные
углеводороды*

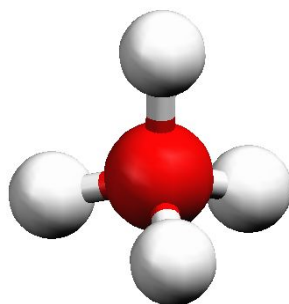
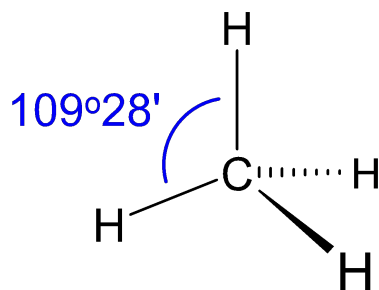
Это предельные алифатические углеводороды, в молекулах которых все атомы связаны одинарными связями.

Общая формула алканов: $C_n H_{2n+2}$

Физические свойства

- $C_1 - C_4$ — газы
- $C_5 - C_{15}$ — жидкости
- $C_{16} - \infty$ — твердые вещества
- Газы и твердые алканы запаха не имеют, жидкие имеют бензиновый запах. Легче воды. Плохо растворимы в воде

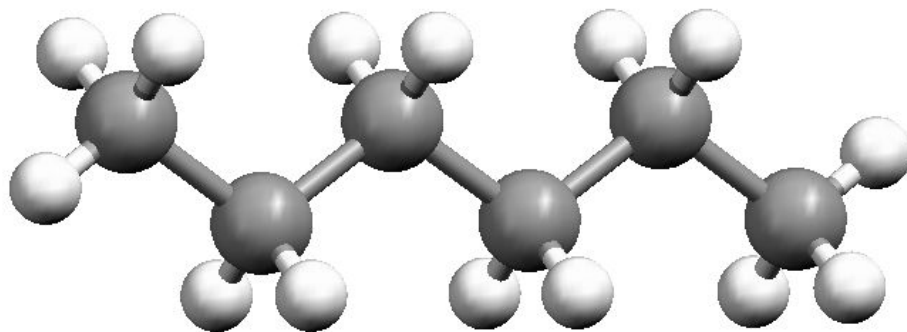
Строение алканов



Все атомы углерода
находятся в состоянии
 sp^3 гибридизации.

Угол между связи
составляет $109^0 28^1$

Длина связи С-С
равна 0,154 нм.

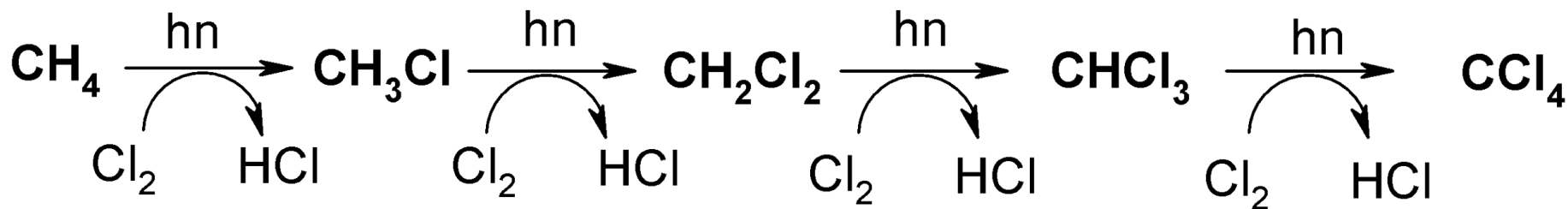
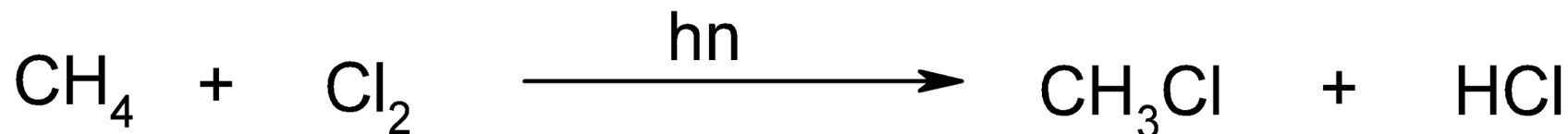


Химические свойства алканов

1. Алканы относятся к наиболее инертным в химическом отношении веществам. Причиной химической устойчивости алканов является высокая прочность σ -связей C – C и C – H, а также неполярность связей C – C и очень низкая полярность связей C – H.
2. Неполярные и слабополярные связи между атомами углерода и водорода не проявляют склонности к гетеролитическому разрыву, поэтому алканы устойчивы к действию (электрофильных и нуклеофильных) реагентов.
3. Алканы способны расщепляться гомолитически при атаке активными свободными радикалами. В связи с этим наиболее характерными для алканов являются реакции радикального замещения (S_R), протекающие в более или менее жёстких условиях: повышенная температура (часто реакцию проводят в газовой фазе), действие света или радиоактивного излучения, присутствие соединений – источников свободных радикалов (инициаторов), неполярные растворители.
4. Алканы устойчивы к действию многих реагентов: не взаимодействуют с концентрированными кислотами, расплавленными щелочами, не окисляются сильными окислителями.

1. Реакции замещения

- *Галогенирование*



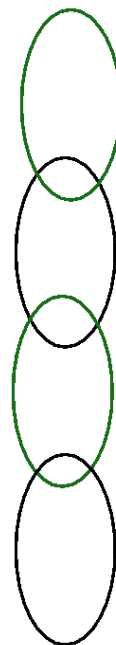
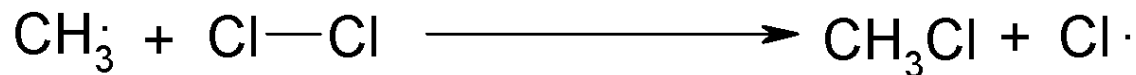
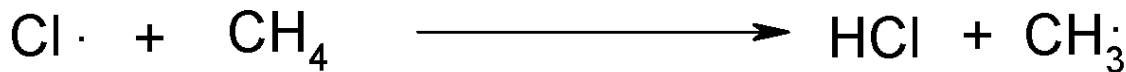
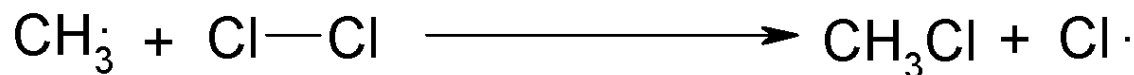
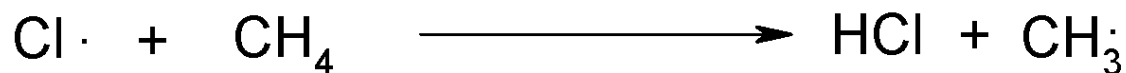
Реакция галогенирования алканов протекает по радикальному цепному механизму (S_R), т.е. как цепь повторяющихся реакций с участием свободно-радикальных частиц.

Стадия 1: Инициирование:

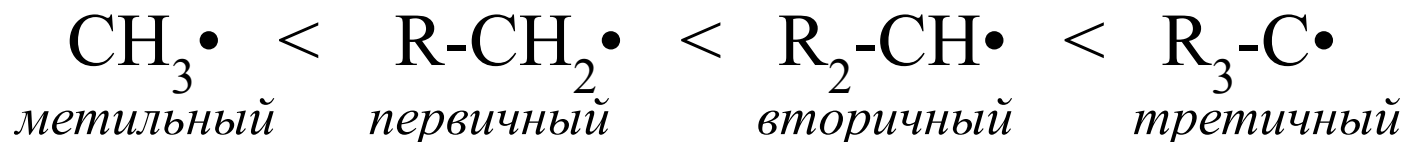
При облучении хлора УФ светом или при нагревании до 400° образуются атомы хлора:



Стадия 2: Образование и рост цепи:



Легкость образования на второй стадии алкильных радикалов и их относительная устойчивость увеличиваются в следующем порядке:

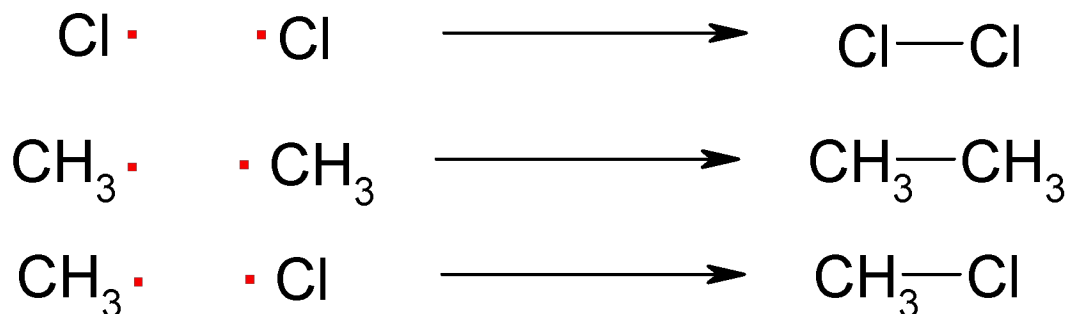


—————→
Стабильность алкильных радикалов возрастает
(действие +I эффекта)

Чем стабильнее свободный радикал, тем легче и быстрее он образуется.

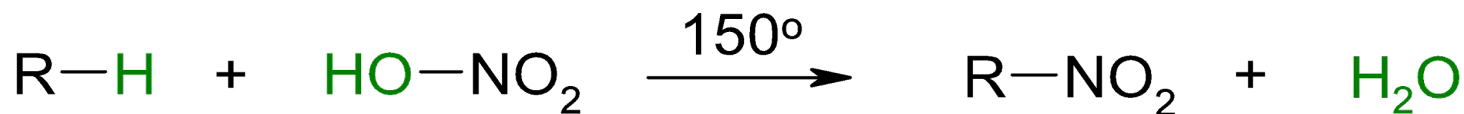
Стадия 3. Обрыв цепи:

На данной стадии происходят рекомбинации двух одинаковых или разных радикалов :



Региоселективность реакций S_R

Нитрование алканов (реакция Коновалова)

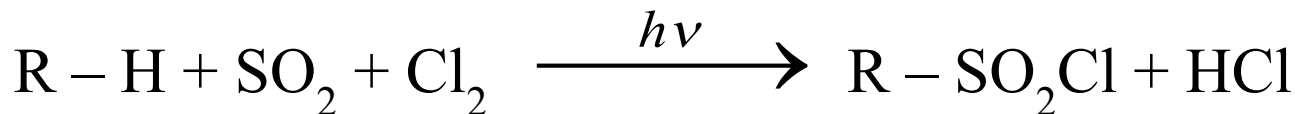


алкан

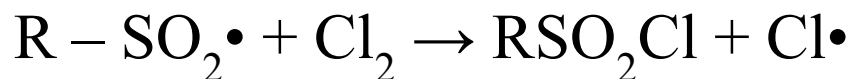
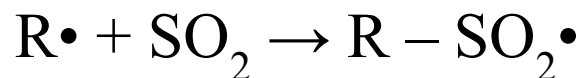
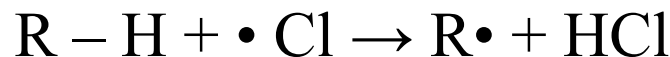
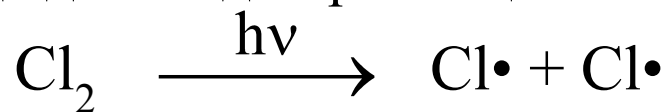
азотная кислота (14-15%)

нитроалкан

Сульфохлорирование алканов



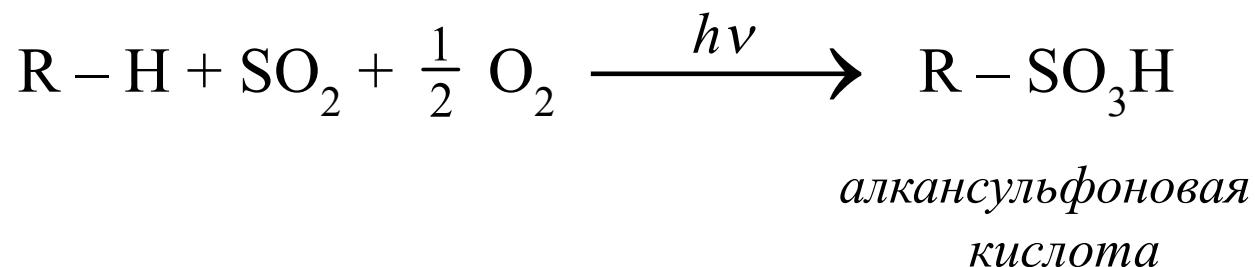
Механизм этой реакции сходен с механизмом радикального галогенирования с тем лишь отличием, что в этой реакции имеются ещё две стадии роста цепи:



алкансульфохлорид

Реакция сульфохлорирования протекает при комнатной температуре, причём замещение атомов водорода носит избирательный характер: атомы водорода, связанные со вторичным атомом углерода, замещаются легче, чем связанные с первичными, а у третичного атома углерода совсем не замещаются.

Сульфоокисление алканов

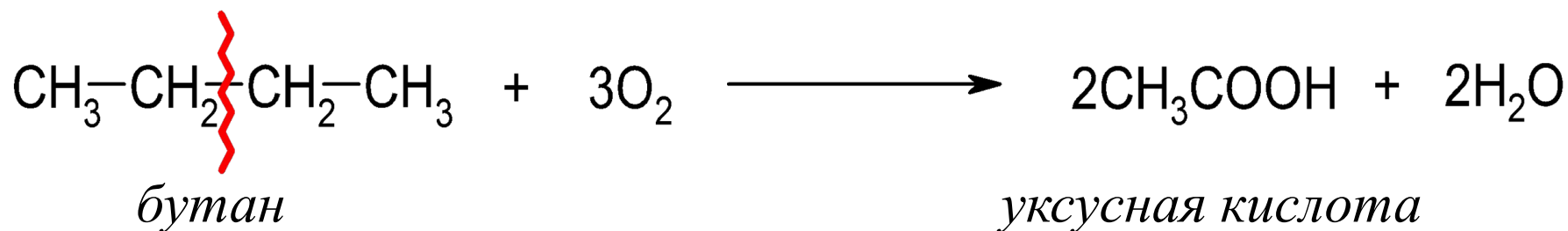


2. Реакции окисления алканов

• *Полное окисление алканов - сгорание*



• *Частичное окисление алканов идёт с разрывом связи C-H или связи C-C.*

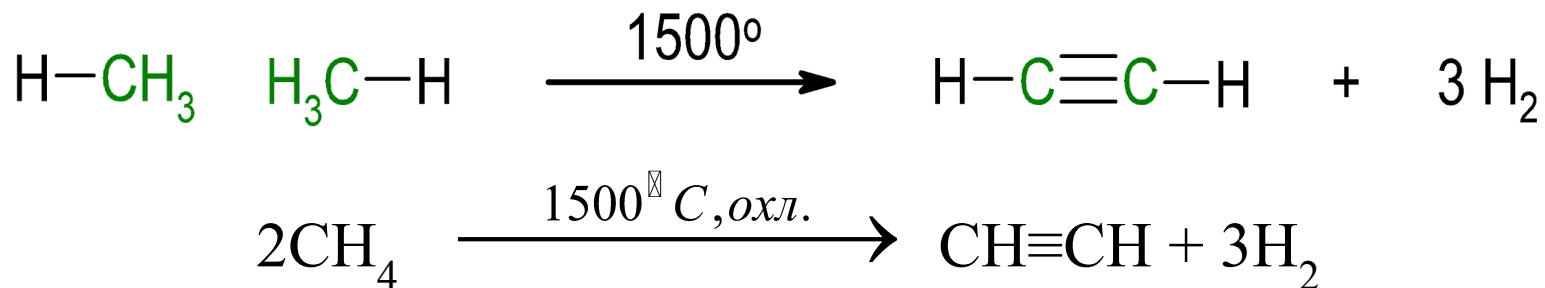


3. Термические превращения алканов

При высоких температурах все алканы подвергаются более или менее глубокому распаду с разрывом связей C – C и C – H. Состав продуктов зависит от условий протекания процесса (температуры, давления, продолжительности нагревания, наличия или отсутствия катализатора) и от природы углеводорода.

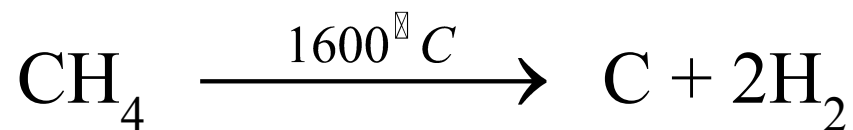
•Пиролиз

Термический распад углеводородов, протекающий без разрыва углерод-углеродной цепи, носит название *пиролиза*.

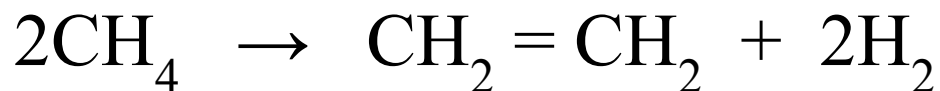


Используется для промышленного получения ацетилена

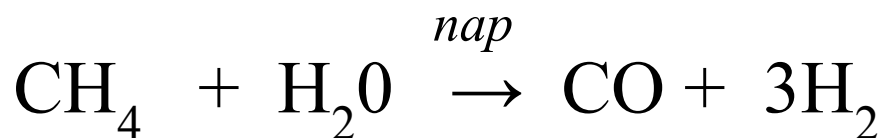
- Выше 1600°C, а также при длительном нагревании до 800 - 1600°C метан распадается на углерод (сажа) и водород:



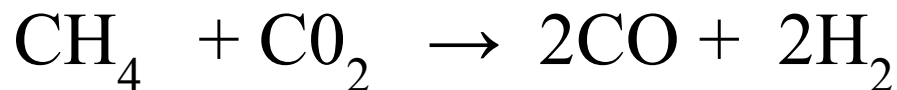
- Метан при нагревании до 700°C образует этилен:



- Метан при обработке паром образует угарный газ и водород:



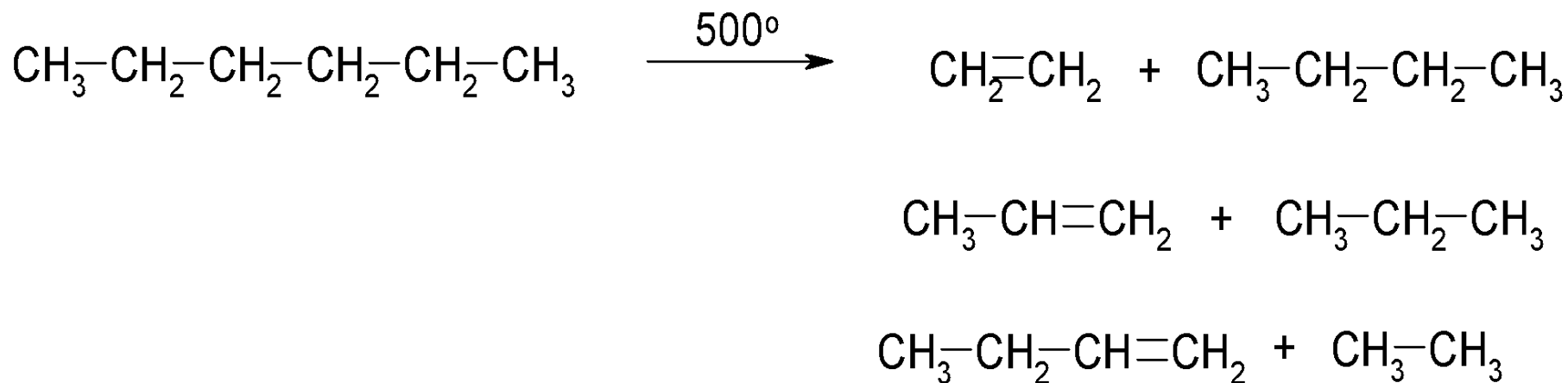
- Метан при обработке углекислым газом образуется угарный газ и водород:



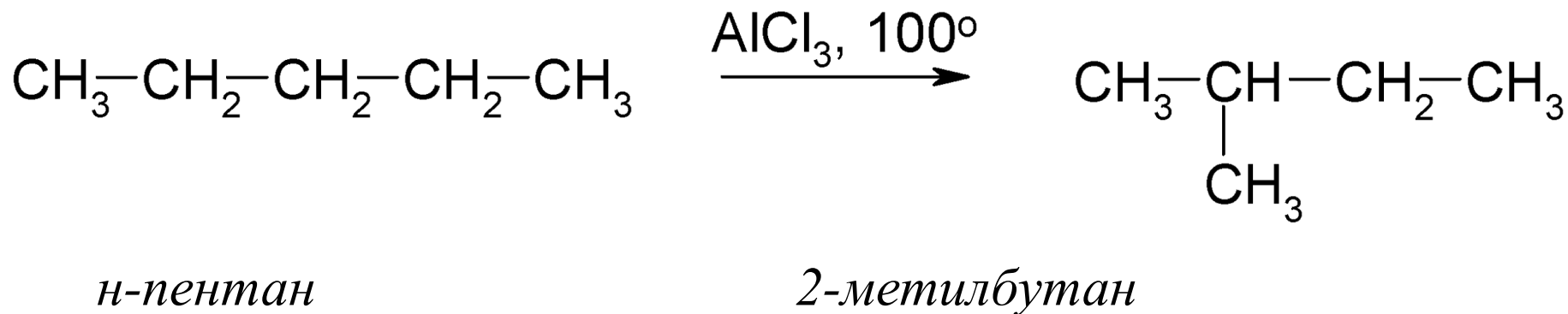
•Крекинг алканов

Это процесс, протекающий с разрывом связи С-С

Термический крекинг. При температуре 500°С и под давлением 80 атм молекулы алканов расщепляются и образуются алканы и алкены с меньшим числом атомов углерода.



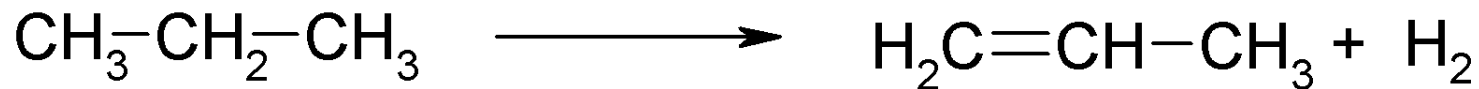
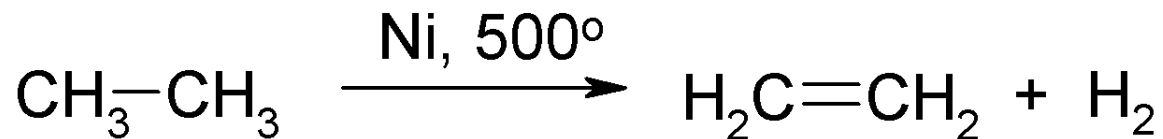
Каталитический крекинг проводят в присутствии катализаторов (обычно оксиды алюминия и кремния, монтмориллонит – глинистый минерал) при температуре 450°C и меньшем давлении.



Процесс изомеризации алканов

• Дегидрирование алканов

При нагревании алканов в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni, Fe, Cr₂O₃, Fe₂O₃, ZnO) происходит их каталитическое дегидрирование

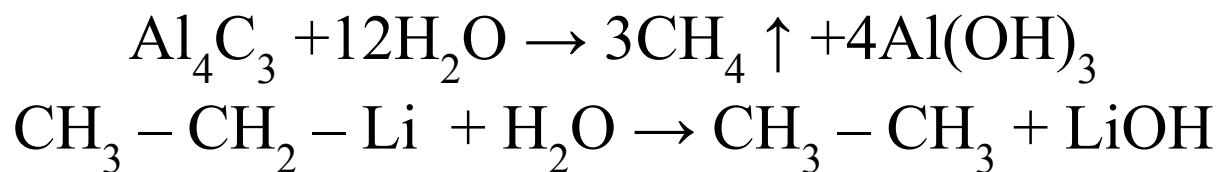


При нагревании алканов с большим количеством атомов углерода происходит дегидроциклизация – реакция дегидрирования, которая приводит к замыканию цепи в цикл.

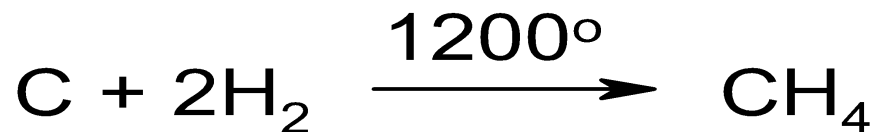
Способы получения алканов

1. Переработка природного сырья (нефть, газ,)

2. Гидролиз металлоорганических соединений



3. Гидрогенизация угля (газификация твердого топлива)

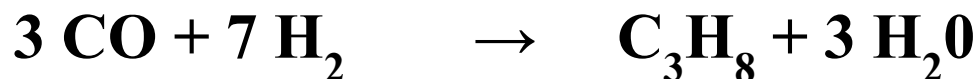
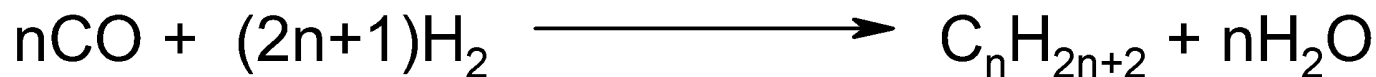


Газификация твердого топлива – основана на гидрогенизации каменного или бурого угля в присутствии железных или молибденовых катализаторов при $400 - 450^\circ$ под давлением $200 - 700$ атм.

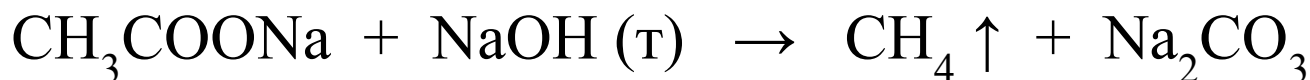
4. Синтез Фишера-Тропша

Co, ThO₂, MgO

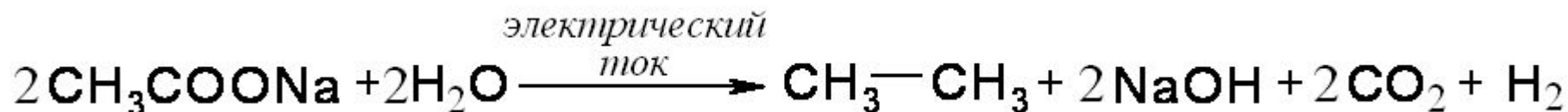
200°, 10-15 атм



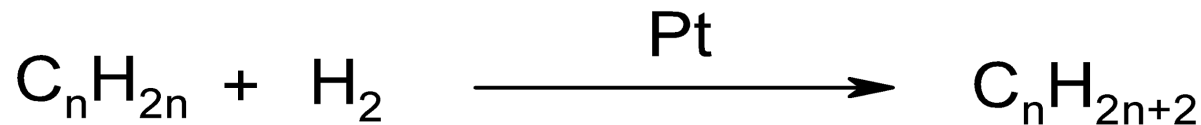
5. Сплавление солей уксусной кислоты со щелочами



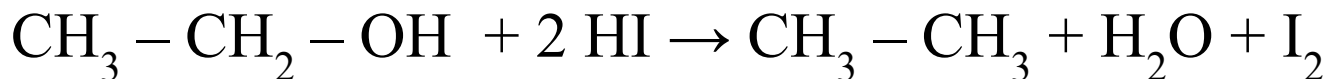
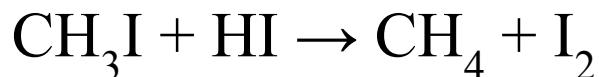
6. Электролиз солей карбоновых кислот (электролиз Кольбе)



7. Гидрирование непредельных углеводородов



8. Восстановление производных алканов йодоводородной кислотой (синтез Бертло)

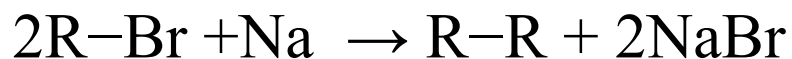


9. Восстановление производных алканов активным водородом:

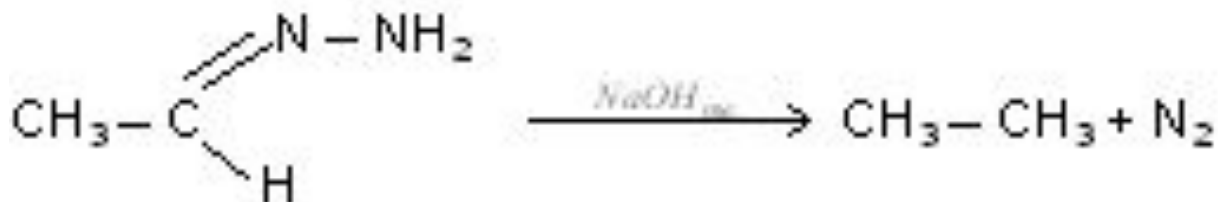
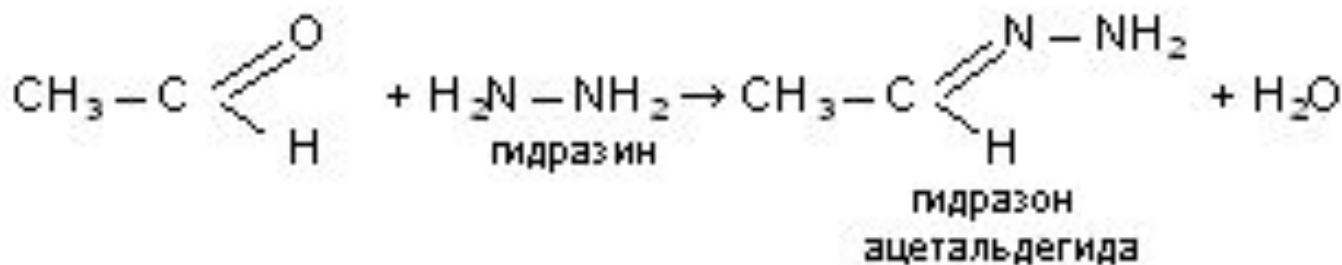


Активный водород выделяется при взаимодействии, например цинка или амальгамы натрия с соляной кислотой) и др.

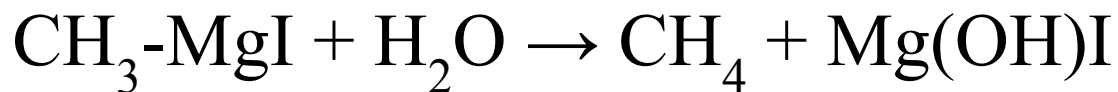
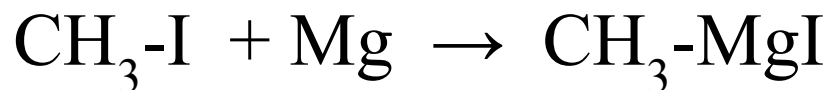
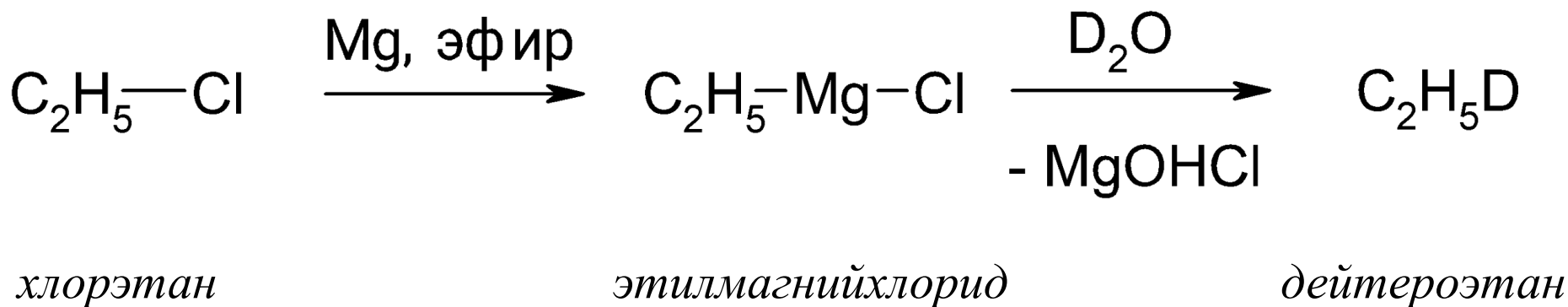
10. Взаимодействие галогеналканов с натрием (реакция Вюрца)



11. Восстановление альдегидов и кетонов (реакция Н.М.Кижнера):



12. Разложение водой металлоорганических соединений



Алкены

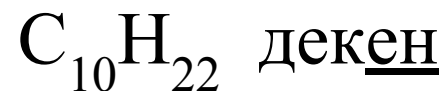
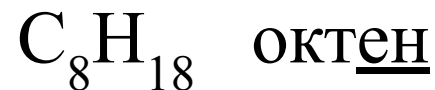
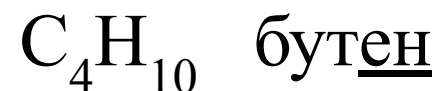
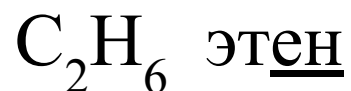
(олефины)

*Непредельные, ненасыщенные
углеводороды*

Это непредельные алифатические углеводороды, в молекулах которых содержится одна двойная связь.

Общая формула алкенов: $C_n H_{2n}$

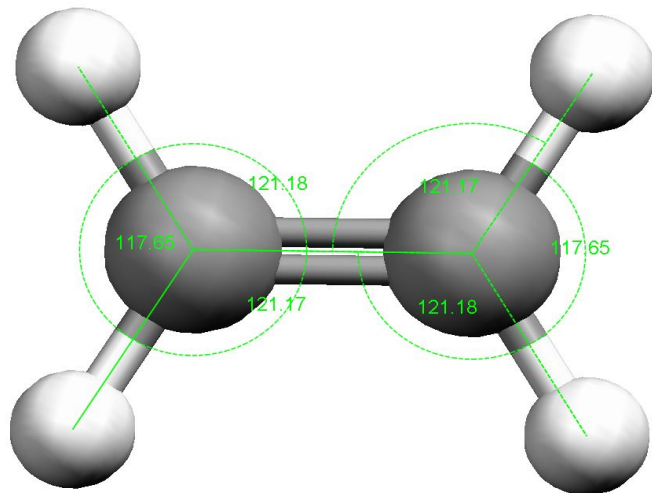
Гомологический ряд алкенов



Физические свойства

- $C_1 - C_4$ – газы
- $C_5 - C_{17}$ – жидкости
- $C_{18} - \infty$ – твердые вещества
- Жидкие алкены обладают очень своеобразным запахом.
- Плохо растворимы в воде

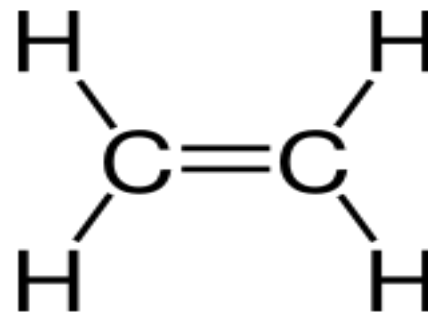
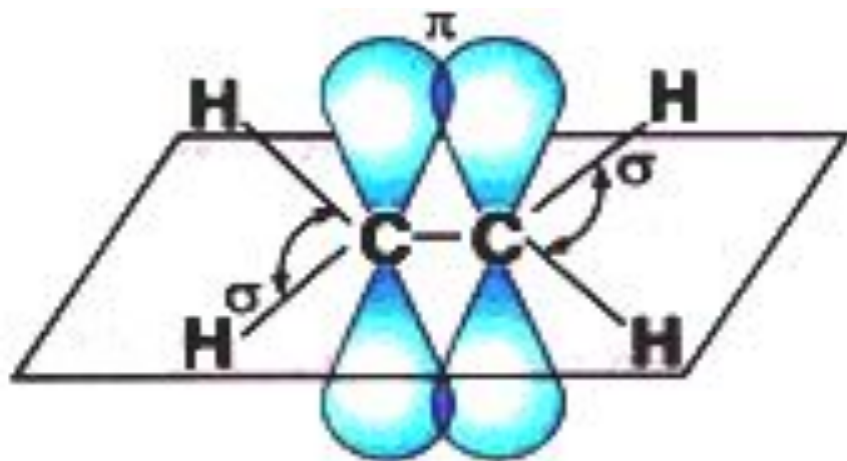
Строение алкенов



Два атомы углерода
находятся в состоянии
 sp^2 гибридизации.

Угол между связи
составляет 120°

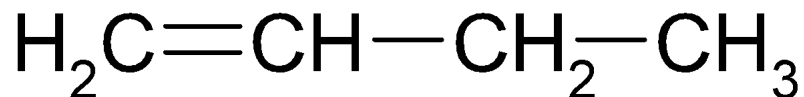
Длина связи C=C
равна 0,134 нм.



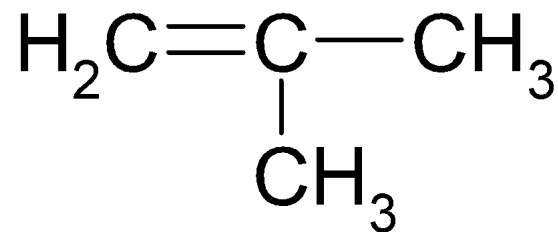
Виды изомерии алкенов

1. Структурная изомерия алкенов

а) Изомерия углеродного скелета

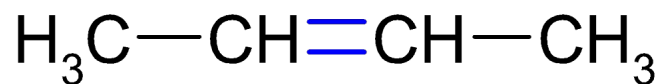


бутен-1

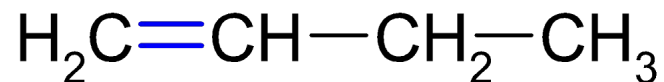


метилпропен

б) Изомерия положения кратной связи



бутен - 2

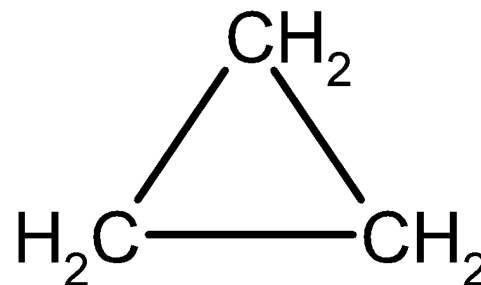


бутен - 1

в) Межклассовая изомерия



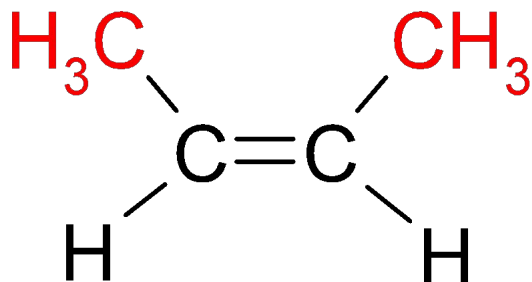
пропен



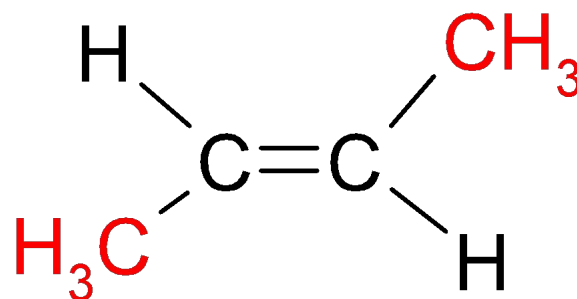
циклопропан

2. Пространственная изомерия алкенов

а) Геометрическая изомерия



цис – бутен – 2



транс – бутен – 2

Химические свойства алкенов

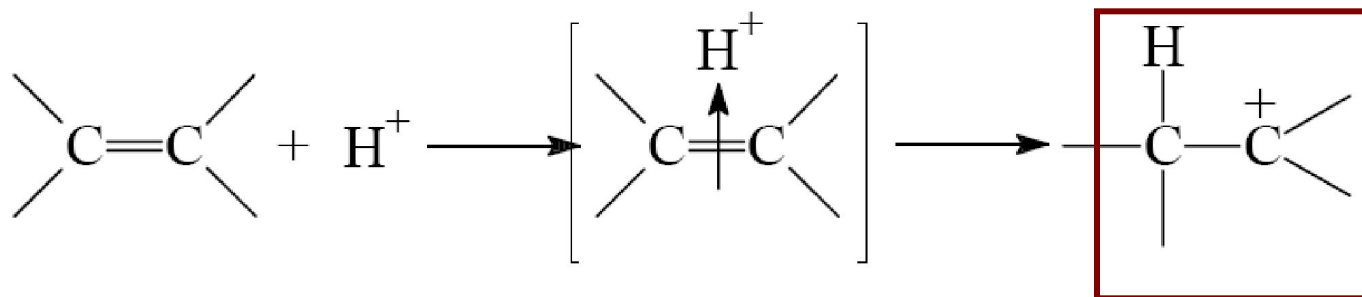
1. Алкены более реакционноспособны, чем алканы.
2. Реакционная способность алкенов обусловлена наличием двойной $C = C$ связи, а именно не прочной π -связи. электроны π -связи более доступны действию реагентов извне, так как в отличие от σ -электронов расположены на некотором удалении от ядер. В связи с этим, π -электроны легко поляризуются, поэтому алкены могут выступать как основания (по классификации Льюиса), т.е. являться донорами электронов или нуклеофилами. Следовательно, алкены легко взаимодействуют с электрофильными реагентами — акцепторами электронов (кислоты по Льюису).
3. Учитывая ненасыщенный характер алкенов, для них наиболее характерными являются реакции присоединения, протекающие преимущественно по электрофильному механизму (АЕ). Однако, при определенных условиях возможно так же протекание реакций присоединения по радикальному механизму (АР), а также реакций полимеризации и окисления.

Механизм реакции электрофильного присоединения A_E

Реакции электрофильного присоединения протекают в две стадии:

– *на первой стадии* происходит взаимодействие электрофильной частицы реагента с электронным облаком π -связи реагирующего вещества:

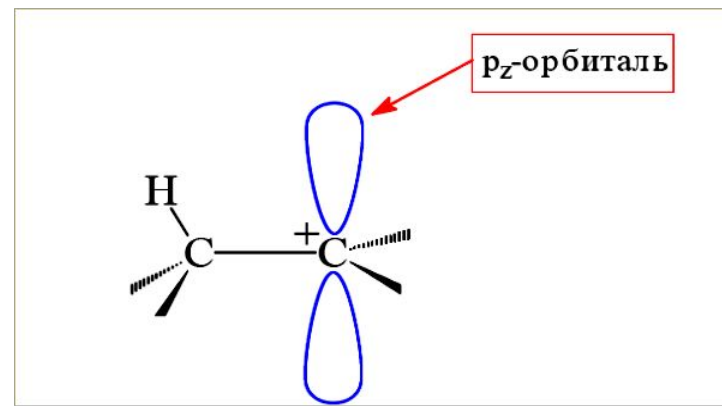
Положительно заряженная электрофильная частица за счёт электростатического притяжения образует с молекулой алкена промежуточный π -комплекс. Затем образуется ковалентная связь между электрофилом и одним из атомов углерода при двойной связи (нуклеофилом). Второй атом углерода приобретает положительный заряд, и вся частица становится карбокатионом.



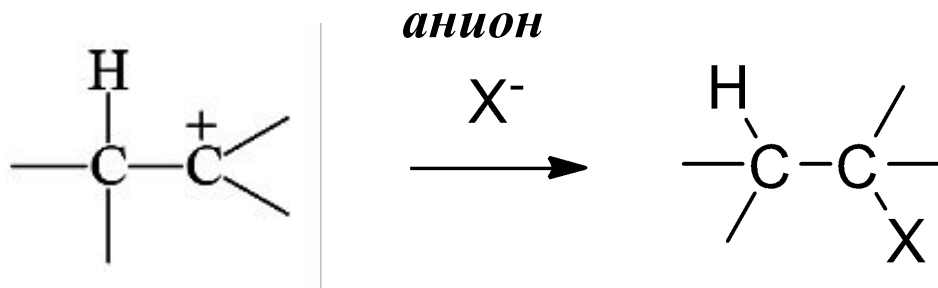
π -комплекс

*лимитирующая
стадия*

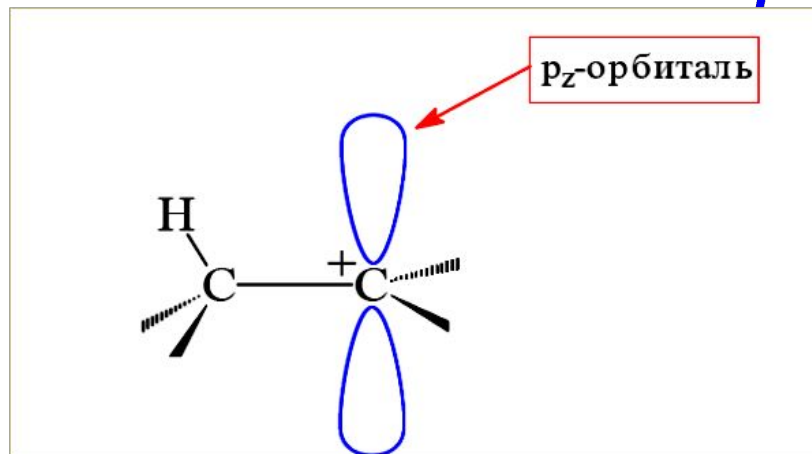
карбокатион



– **на второй стадии** процесса образовавшийся карбокатион взаимодействует с анионом (OH^- и др.) и образует с ним σ -связь за счёт пары электронов аниона:

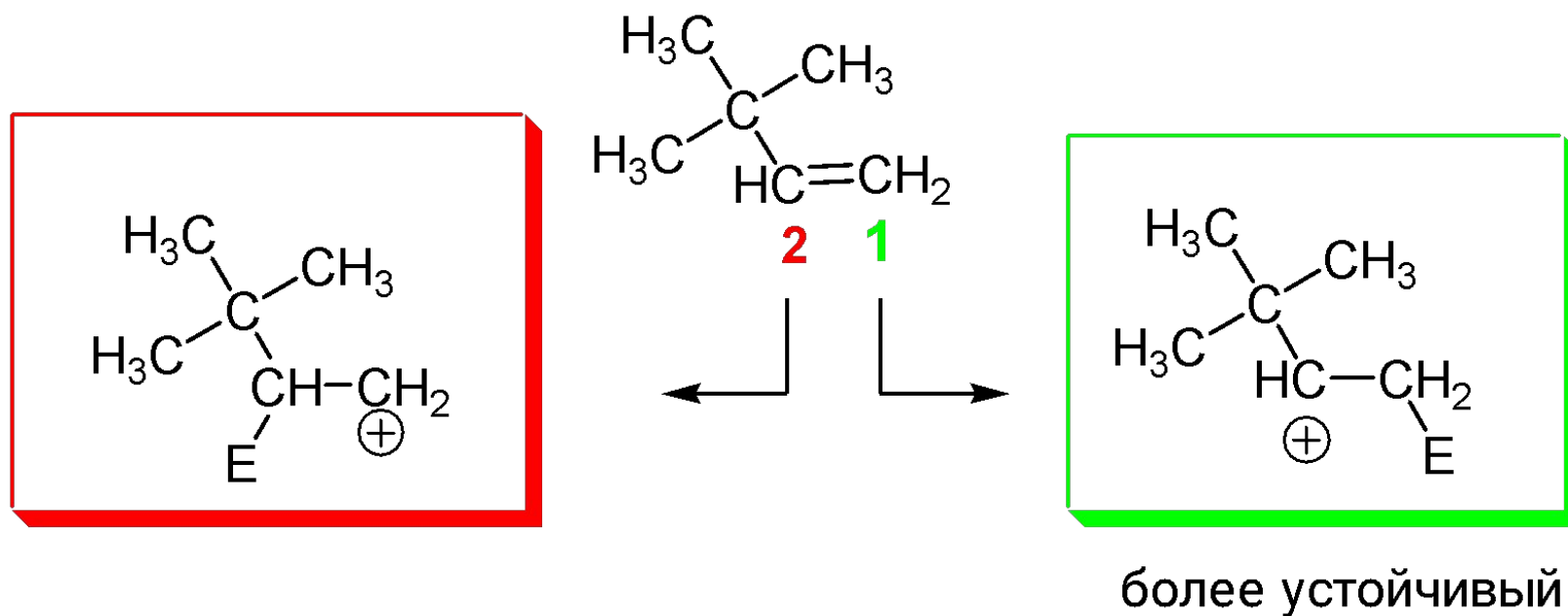


транс-присоединение



карбокатион

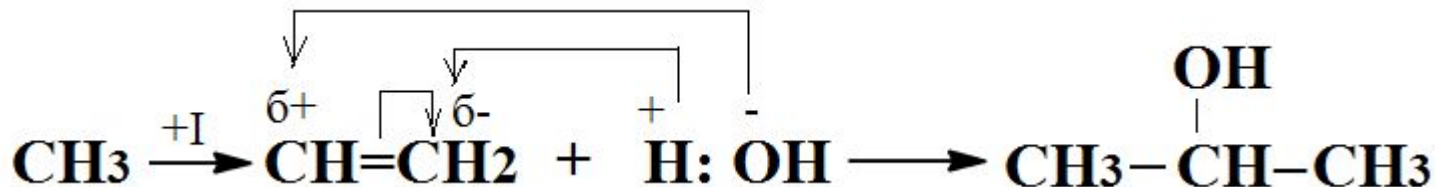
Присоединение реагентов типа НХ к несимметричным алкенам может протекать по двум направлениям с образованием разных конечных продуктов:



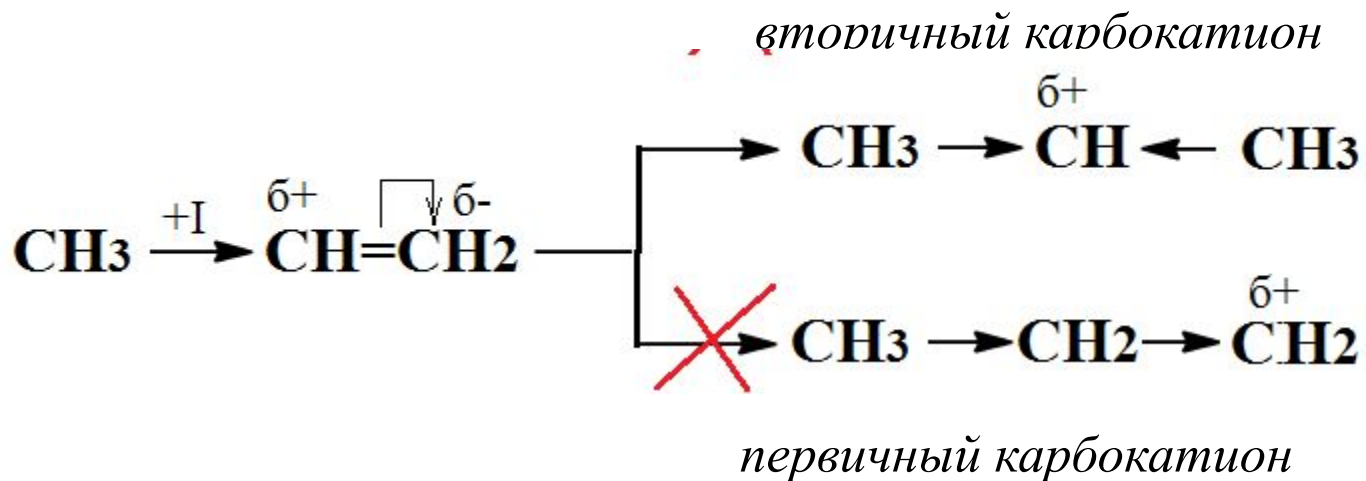
Присоединение электрофила по кратной связи непредельного соединения происходит с образованием наиболее устойчивого карбокатиона.

Такое направление реакции объясняется совокупностью двух факторов: статическим и динамическим.

— *первый фактор* — в статическом состоянии в несимметричных алкенах из-за +I эффекта происходит смещение электронной плотности σ -связи с возникновением частичных зарядов на атомах углерода при двойной связи:



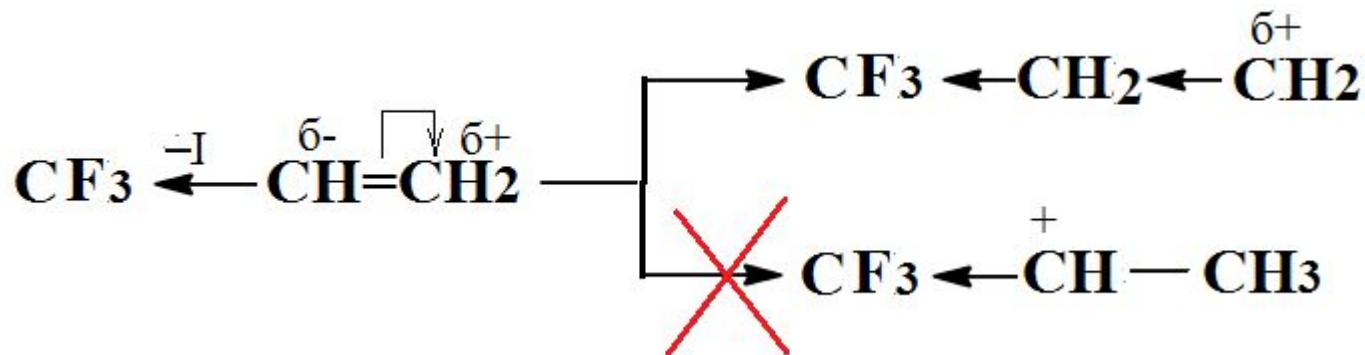
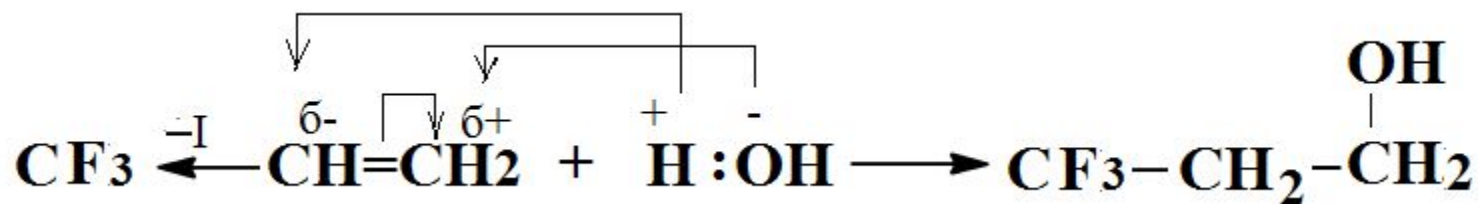
– *второй фактор* (динамический) – в процессе реакции по направлению с учетом правила Марковникова образуется более устойчивый вторичный карбокатион из-за +I влияния двух соседних алкильных групп:



Правило Марковникова: при присоединении реагентов типа Н-Х к алкенам, водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи.

Правило Марковникова применимо только для алкенов с электронодонорными заместителями у атомов углерода при двойной связи.

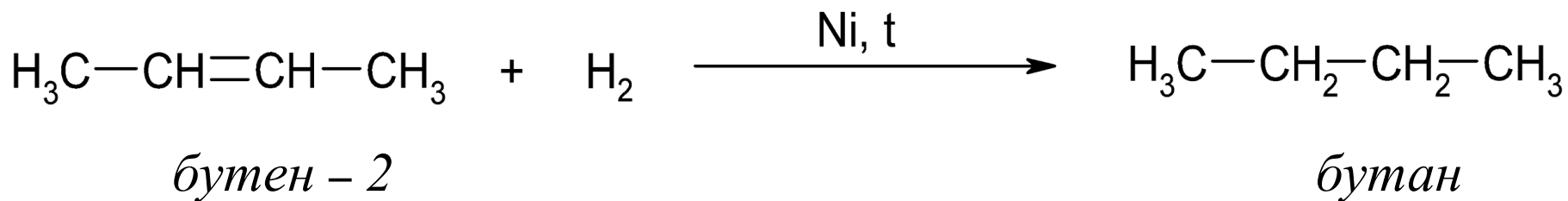
Однако, присоединение реагентов типа H-X к несимметричным алкенам, содержащим в углеродной цепи электроноакцепторные заместители протекает против правила Марковникова:



I. Реакции присоединения

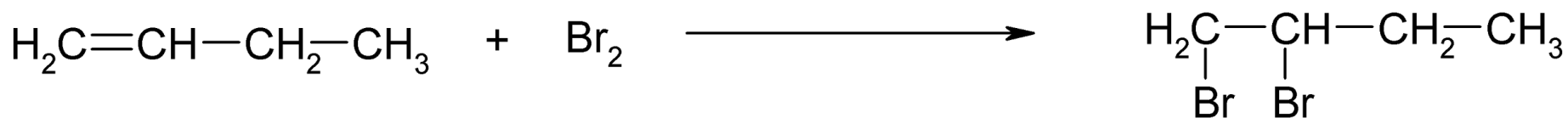
по механизму электрофильного присоединения (A_E)

1. Гидрирование (присоединение водорода)



Алкены легко присоединяют водород при нагревании и повышенном давлении в присутствии катализаторов, например платины или порошкообразного никеля с образованием алканов.

2. Галогенирование (присоединение галогенов)



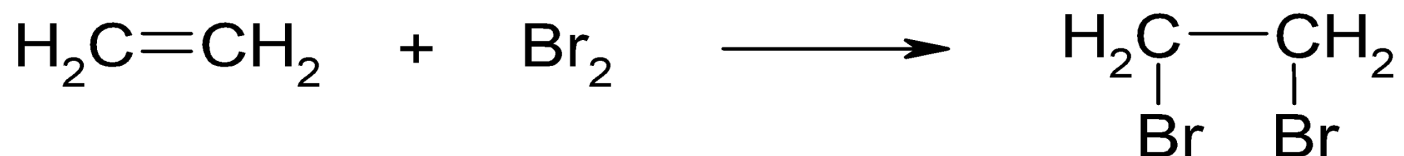
бутен-1

1,2-дибромбутан

Быстрое обесцвечивание коричневой окраски раствора брома в воде (бромной воды) служит качественной реакцией на наличие кратных углерод-углеродных связей.

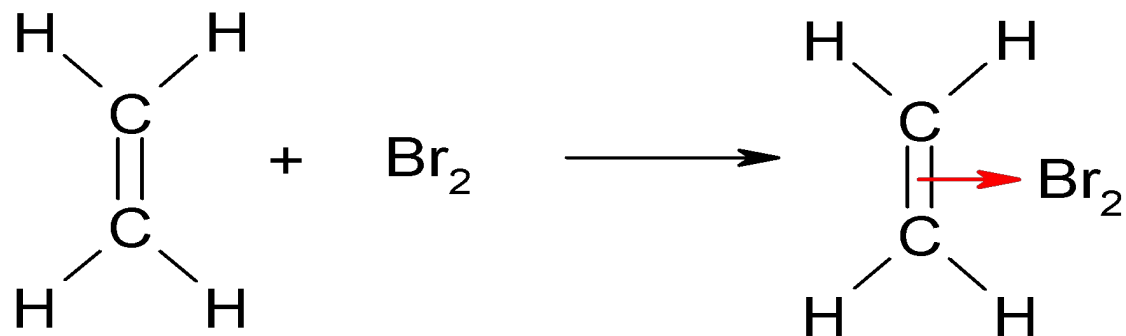
Механизм реакции галогенирования

(на примере этилена)

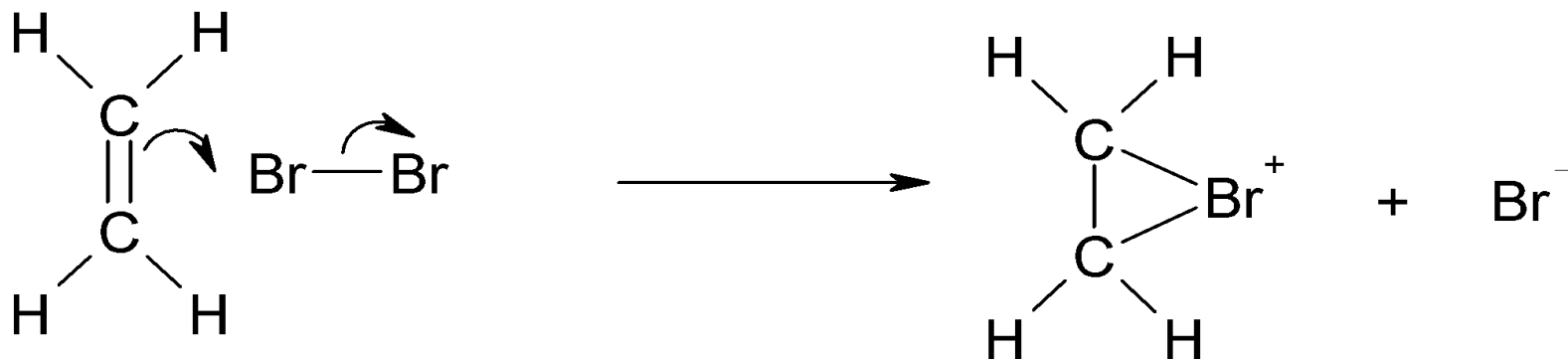


Реакция идет по механизму электрофильного присоединения (A_E)

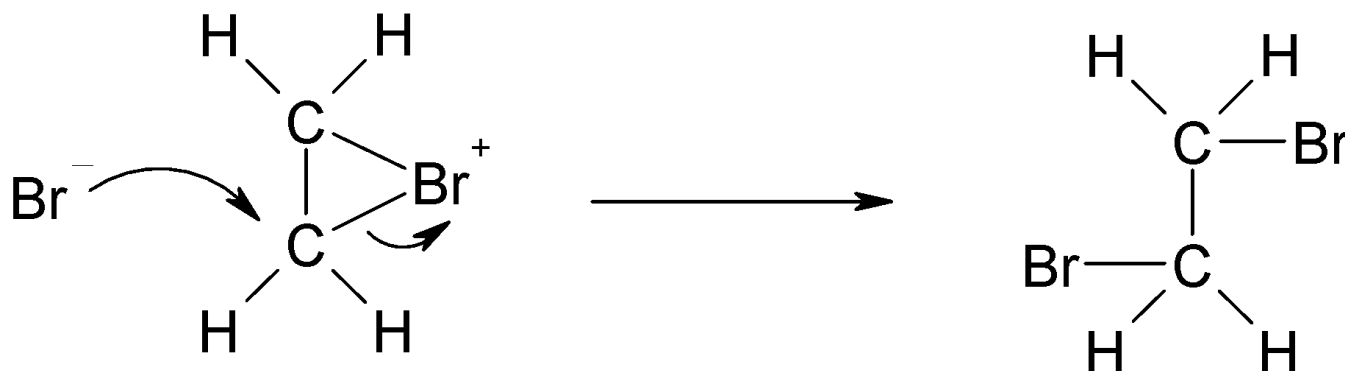
1 стадия. Образование π -комплекса



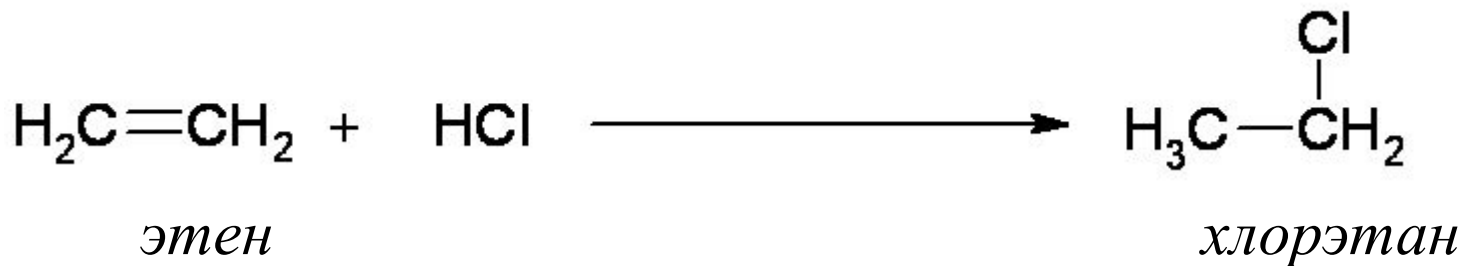
2 стадия. Образование циклического галогенониевого иона



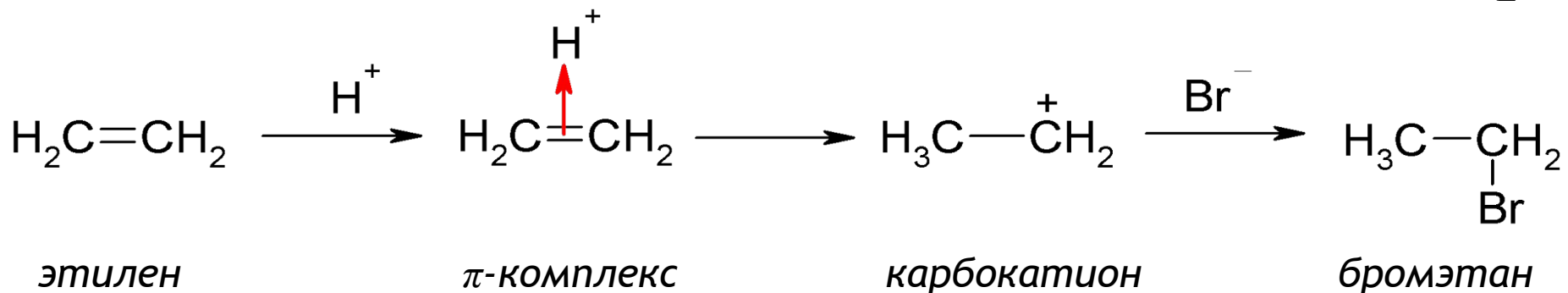
3 стадия. Атака галогенониевого иона галогенид-ионом



3. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)



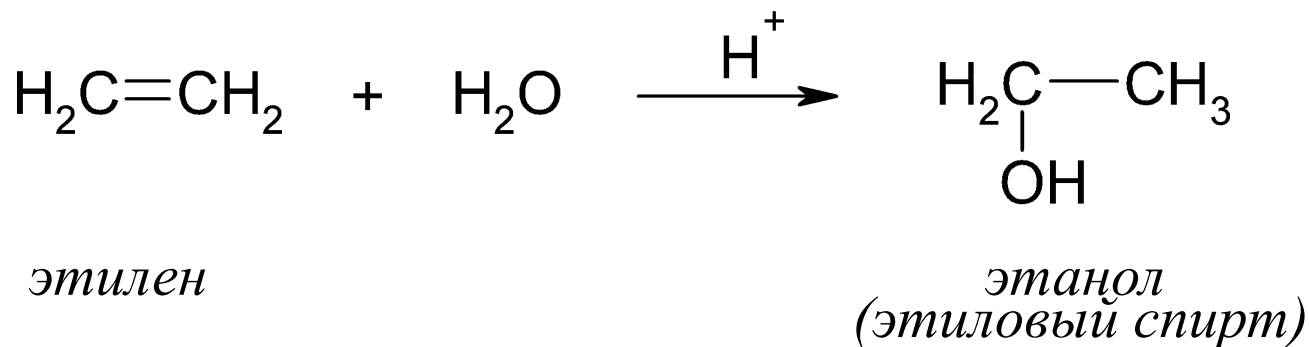
Реакция идет по механизму электрофильного присоединения (A_E)



К двойной связи могут присоединяться все галогеноводороды. Реакционная способность галогеноводородов увеличивается с повышением их кислотности (электрофильности):



4. Гидратация (присоединение воды)



Вода является слабым электрофилом и непосредственно, без катализатора, не присоединяется к алкенам.

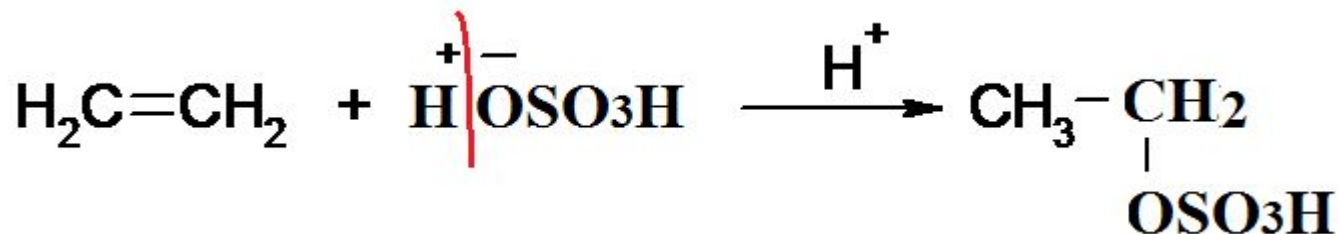
Для осуществления реакции необходимо присутствие сильной кислоты (серной, азотной, хлорной).

Вследствие высокой степени их диссоциации кислоты в водном растворе создают необходимую концентрацию протонов H^+ , являющихся электрофильными реагентами

В реакциях несимметричных алкенов
соблюдается правило Марковникова:



5. Присоединений серной кислоты



этилен

концентрированная
серная кислота

этилсульфат

При взаимодействии алкенов с концентрированной серной кислотой образуются моноалкилсульфаты (гидросульфаты).

Реакция протекает при комнатной температуре.

При взаимодействии алкена с разбавленным водным раствором серной кислоты алкилсерные кислоты не образуются.

II. Реакции присоединения

(по механизму радикального присоединения A_R)

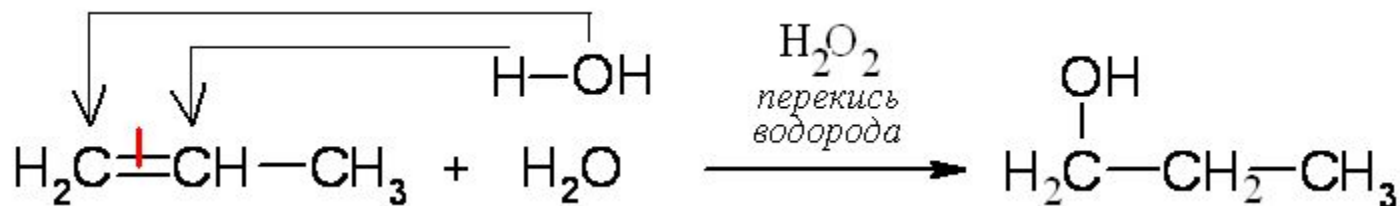
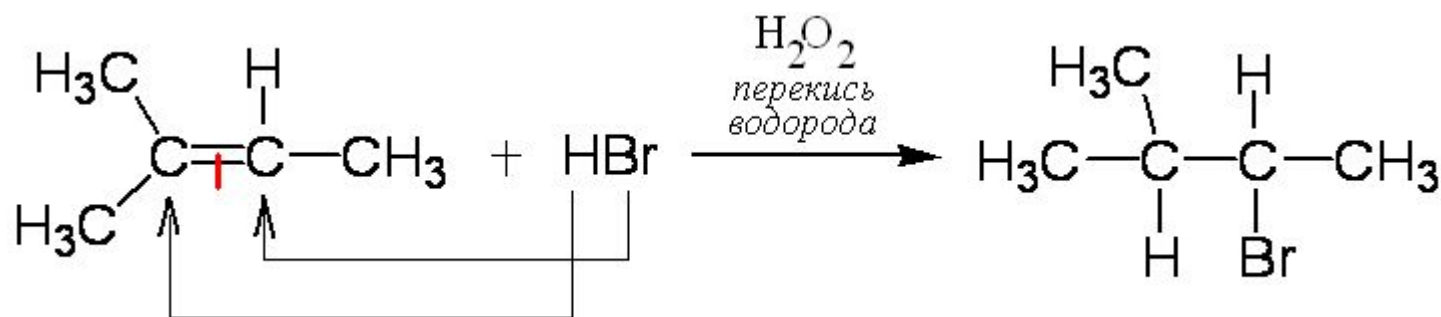
Реакции радикального присоединения протекают по цепному механизму. Радикал, инициирующий реакцию может вводиться в реакцию из другого источника.

Хорошими инициаторами цепных реакций являются пероксиды, содержащие лабильный фрагмент – O – O –

Свободные радикалы являются электрон-дефицитными частицами. Они активно атакуют π -электроны двойной связи, разрывают ее и присоединяются по месту разрыва.

• Перекисный эффект Караша

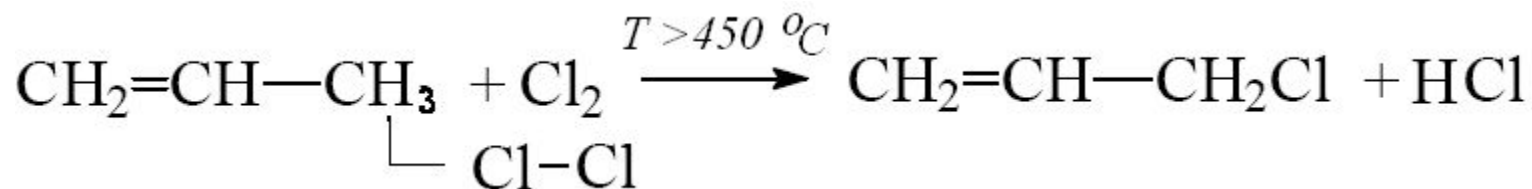
При протекании реакций присоединения реагентов типа H-X в присутствии перекиси водорода (H_2O_2) правило Марковникова нарушается:



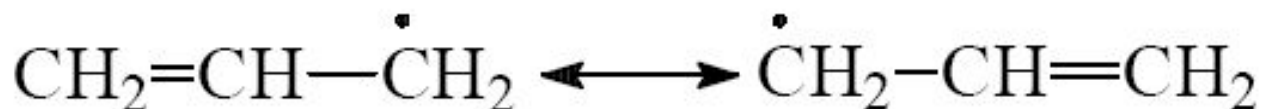
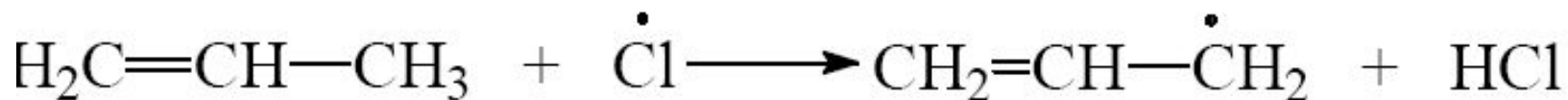
III. Реакции замещения (по радикальному механизму)

- Аллильное замещение галогенами

В данных реакциях наиболее легко замещаются атомы водорода в аллильном положении. Отрыв атома водорода из аллильного положения ведет к образованию стабильного радикала, при этом двойная связь оказывает стабилизирующее влияние на реакционную способность соседней алкильной группы:



Механизм реакции радикального замещения



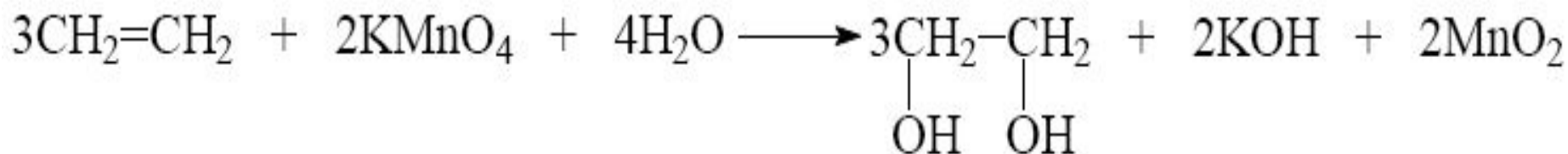
Атом галогена может и присоединяться по $\text{C}=\text{C}$ связи, но при высокой температуре отщепляется раньше, чем может произойти вторая стадия свободно-радикального присоединения.

IV. Реакции окисления

- Окисление раствором перманганата калия в нейтральной среде (реакция Вагнера)

В ходе реакции происходит обесцвечивание раствора перманганата калия (KMnO_4) и выпадение бурого осадка – диоксида марганца (MnO_2).

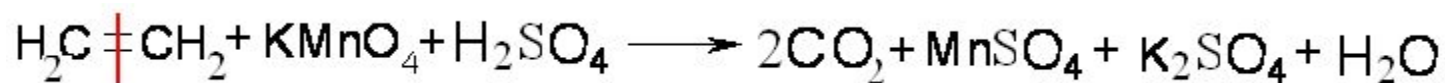
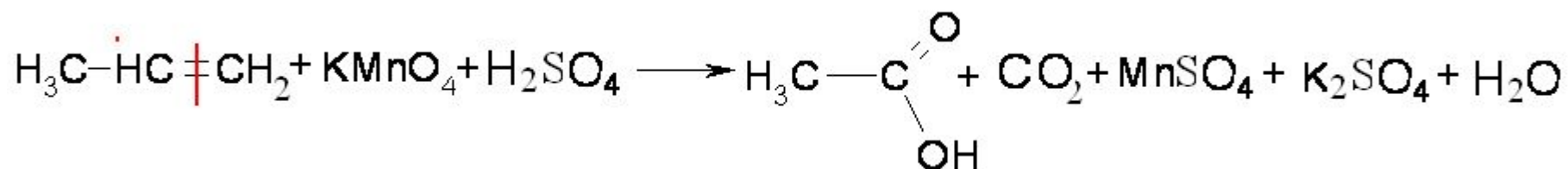
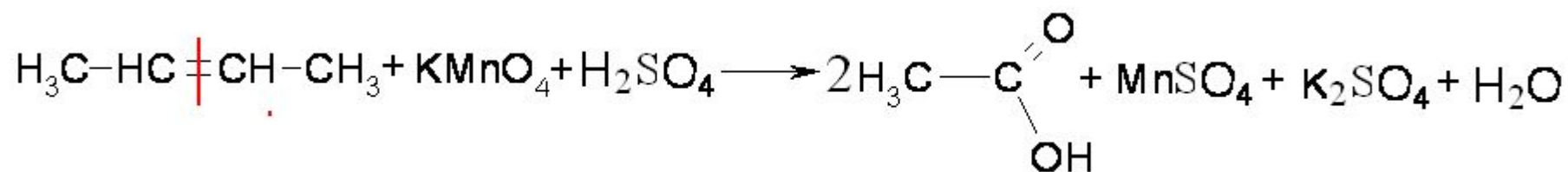
Обесцвечивание раствора KMnO_4 – качественная реакция на двойную связь



этен

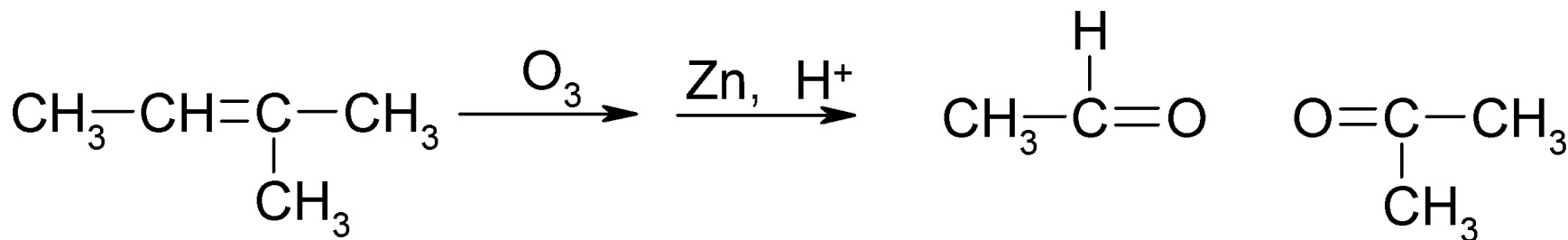
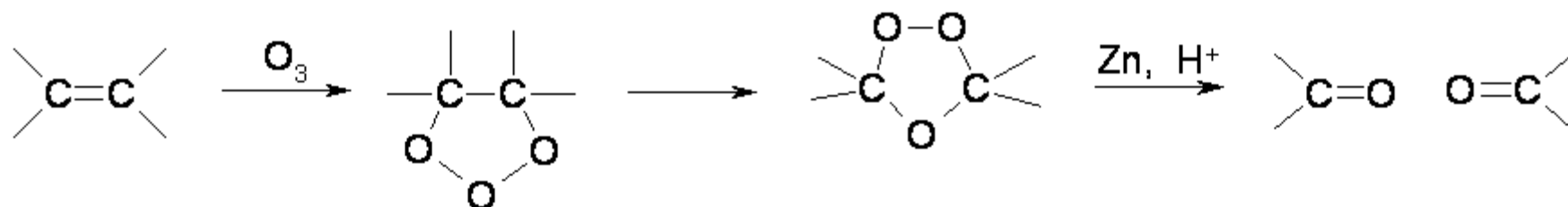
этиленгликоль

- Окисление раствором перманганата калия в кислой среде



• Озонолиз

Большинство *алкенов* взаимодействуют с озоном даже при низких температурах. Образующиеся *озониды* содержат пероксидную группу -O-O- и поэтому крайне неустойчивы (при неосторожном обращении взрываются).

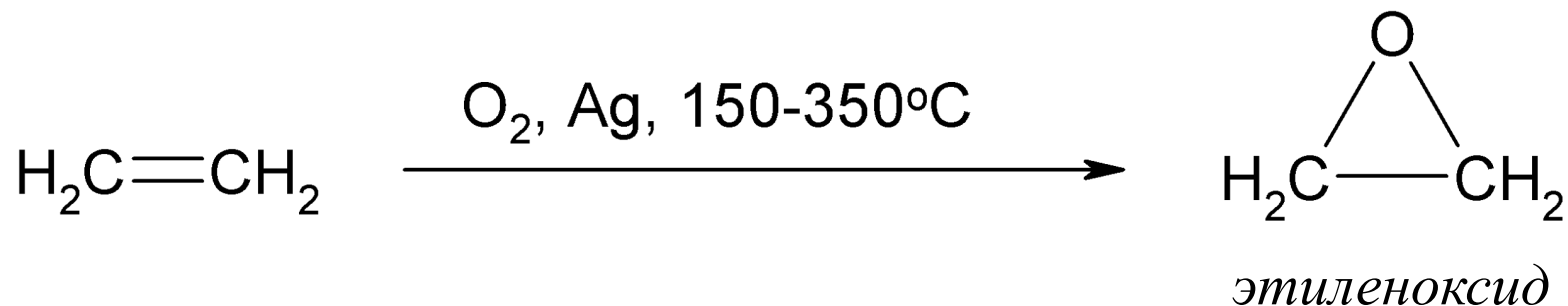


2-метилбутен-2

этаналь

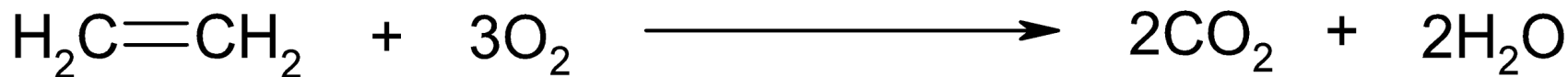
ацетон

• Эпоксидирование



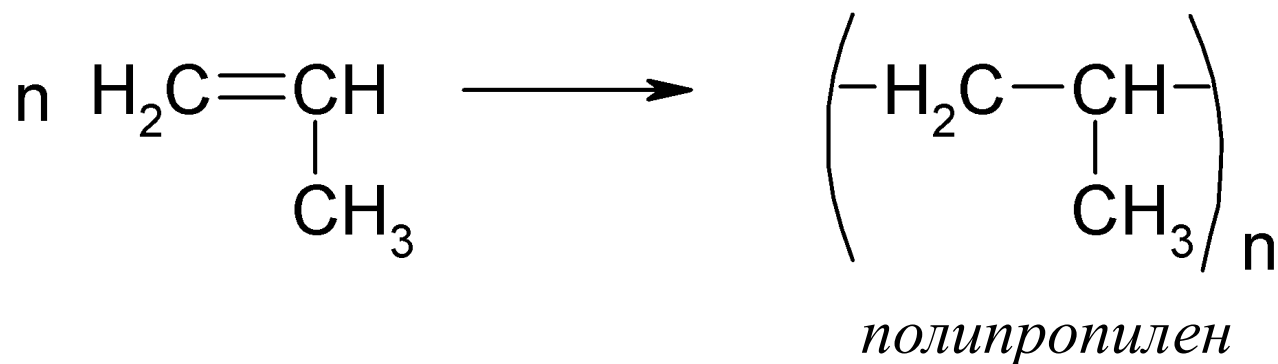
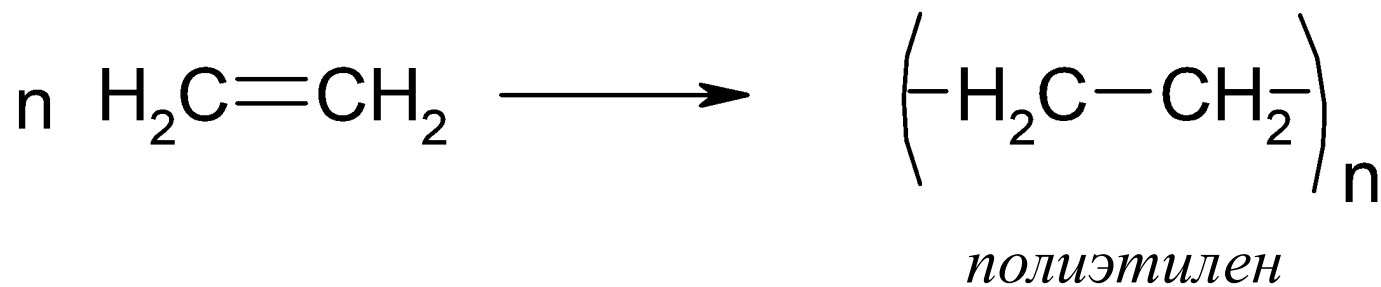
Этиленоксид является важным промышленным продуктом, который является сырьем для получения ацетальдегида, акрилонитрила, этаноламинов, целлозольвов, красителей, этиленгликоля (а из него получают полиэтилентерепфталат, полиуретаны, взрывчатые и душистые вещества и др).

• Горение

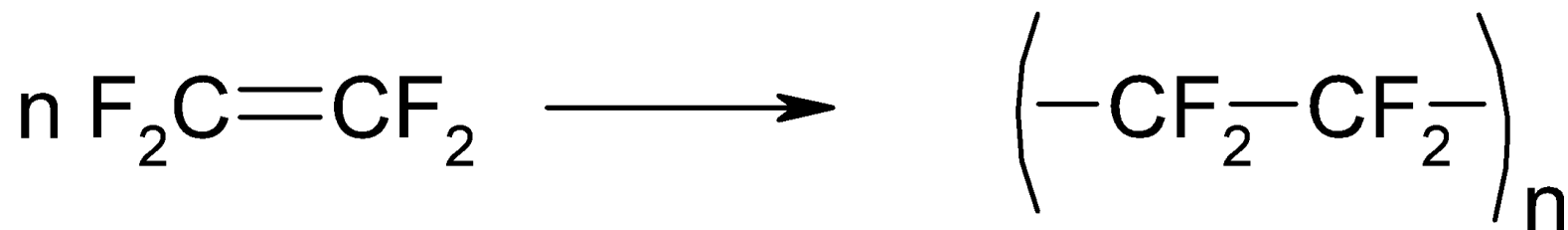


V. Реакции полимеризации

Полимеризация – реакция образования полимеров, то есть соединений, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев.



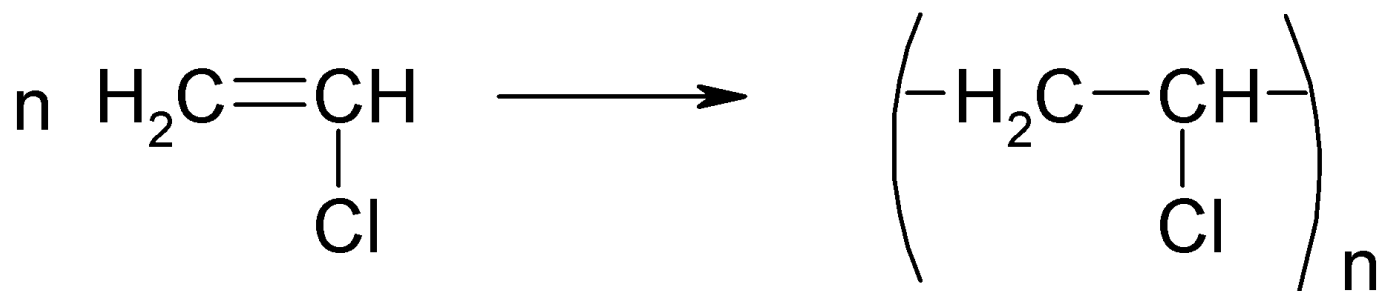
Полифторэтилен (фторпласт-4, фторлон-4, тефлон), является продуктом полимеризации тетрафторэтилена:



Тефлон является хорошим диэлектриком, очень устойчив к действию окислителей, щелочей, кислот, органических растворителей.

Применяется в производстве изделий электротехнической, радиотехнической и химической промышленности.

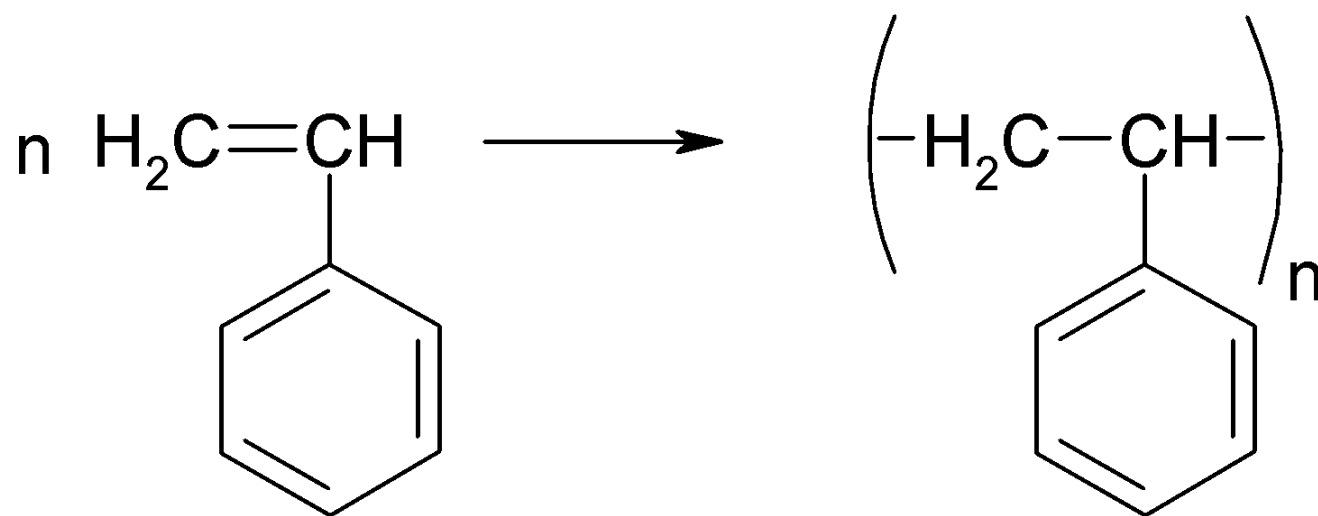
Поливинилхлорид (ПВХ) получают полимеризацией хлорэтилена (винилхлорида):



На основе поливинилхлорида получают:

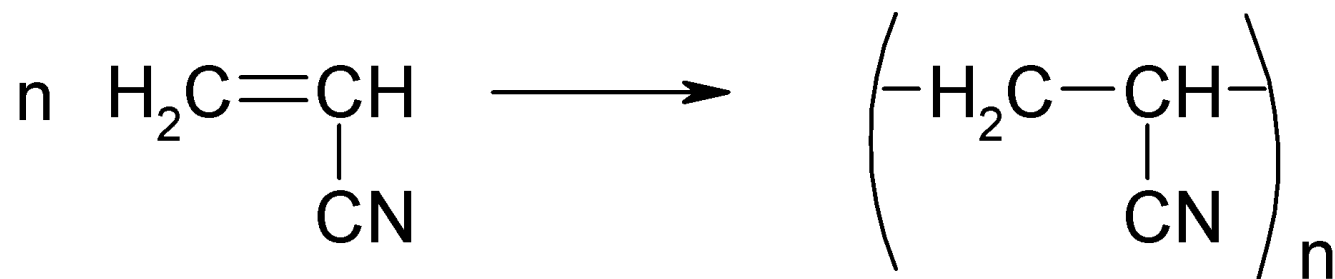
- пластмассы,
- пластизоли,
- поливинилхлоридное волокно.

Полистирол – продукт полимеризации стирола:



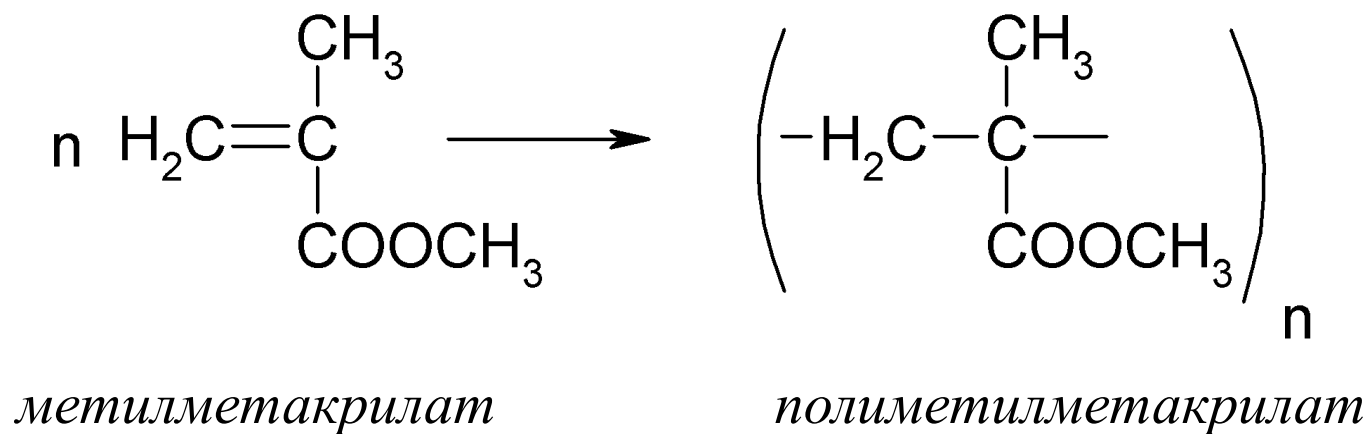
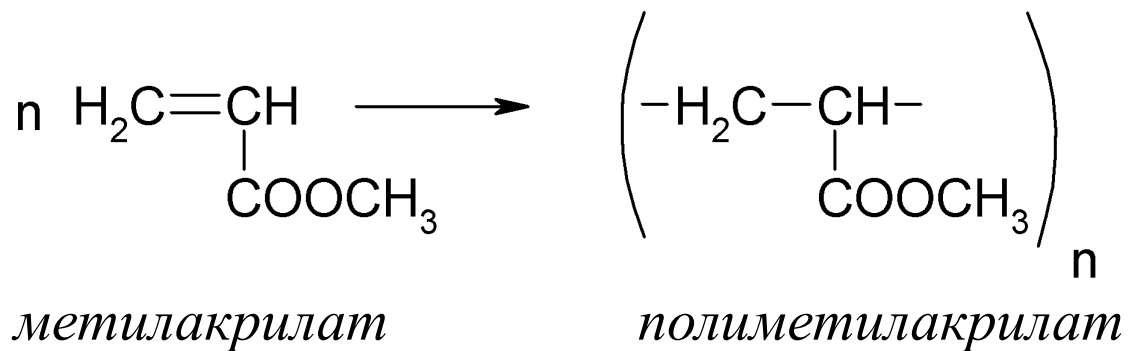
- Применяется в производстве пенопластов,
- корпусов радио- и телеаппаратуры,
- различных деталей автомобилей,
- и др.

Полиакрилонитрил образуется при анионной полимеризации акрилонитрила:

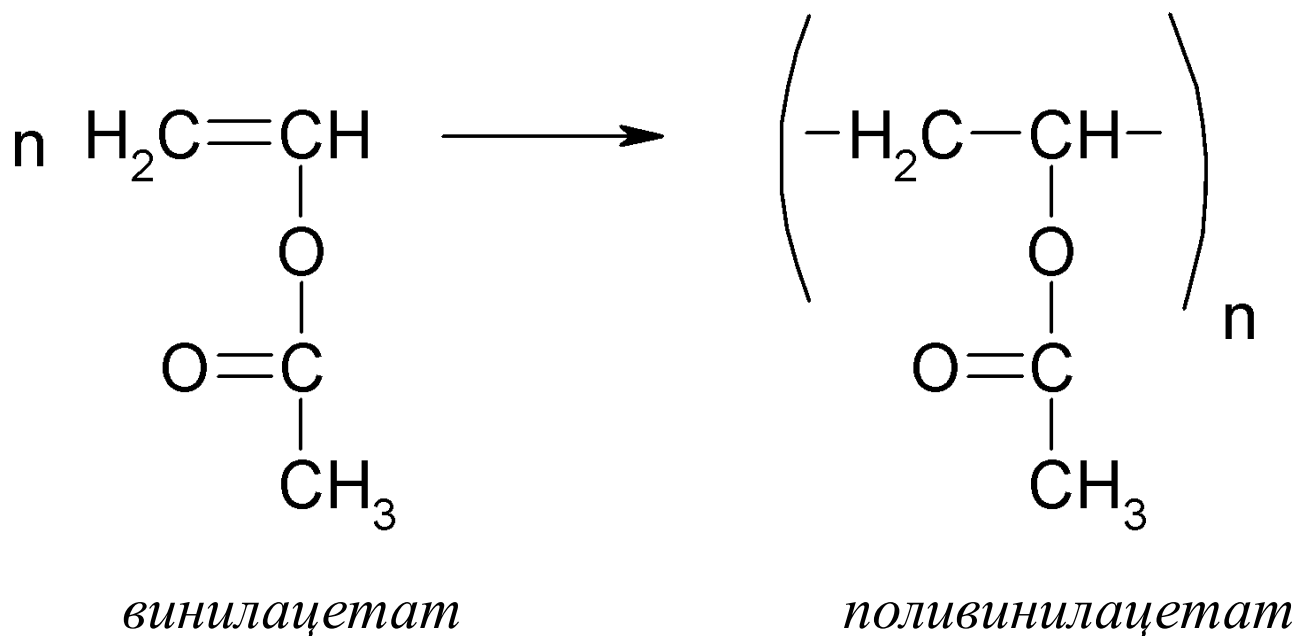


- Применяется главным образом в производстве **полиакрилонитрильного волокна (акрилового волокна)**.
- Акриловое волокно – синтетическое волокно, которое по многим свойствам близко к шерсти, устойчиво к действию света, кислот, органических растворителей.
- Торговые названия: **акрил**, нитрон, орлон, акрилан, кашмилон, куртель, дралон, вольпрюла.

Полиакрилаты являются полимерами сложных эфиров акриловой или метакриловой кислоты:



Поливинилацетат

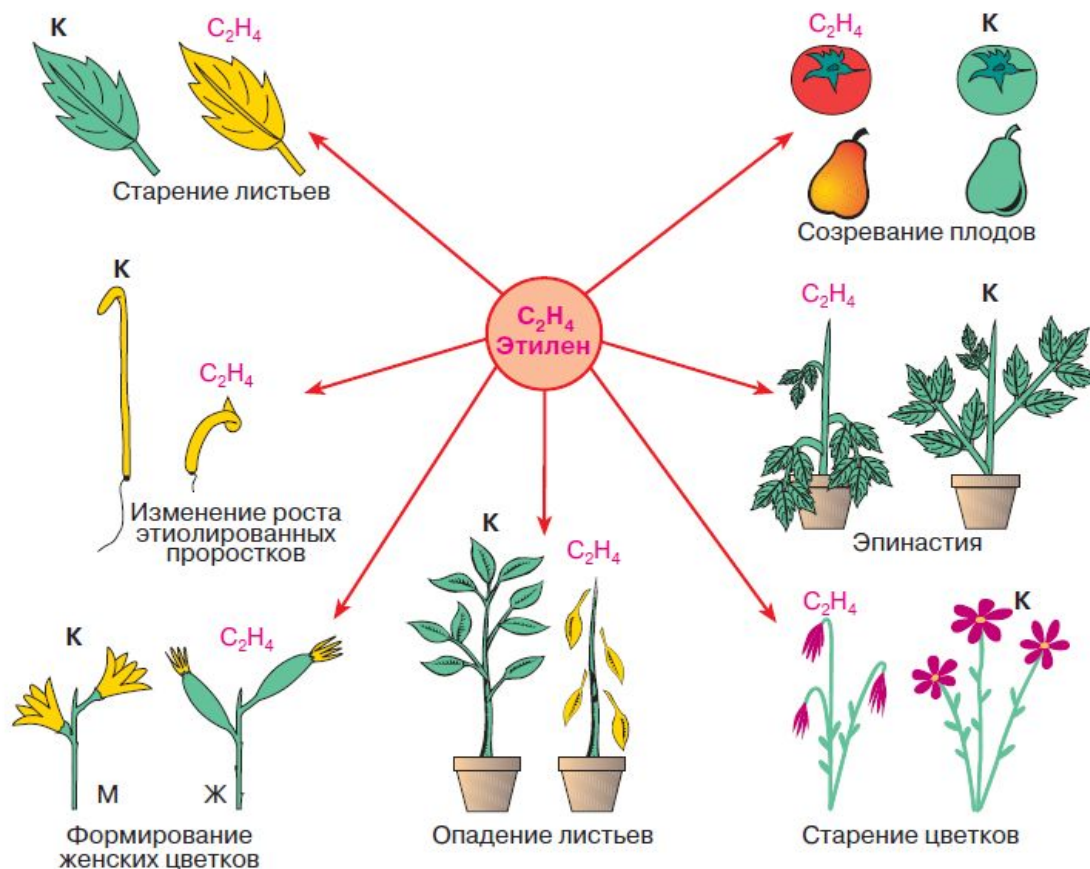


Поливинилацетат применяется в производстве эмульсионных красок, клеев (клей ПВА). Винацетат используется для получения различных сополимеров (со стиролом, этиленом, винилхлоридом), используемых в производстве эмульсионных красок, покрытий для полов, грампластинок и др.

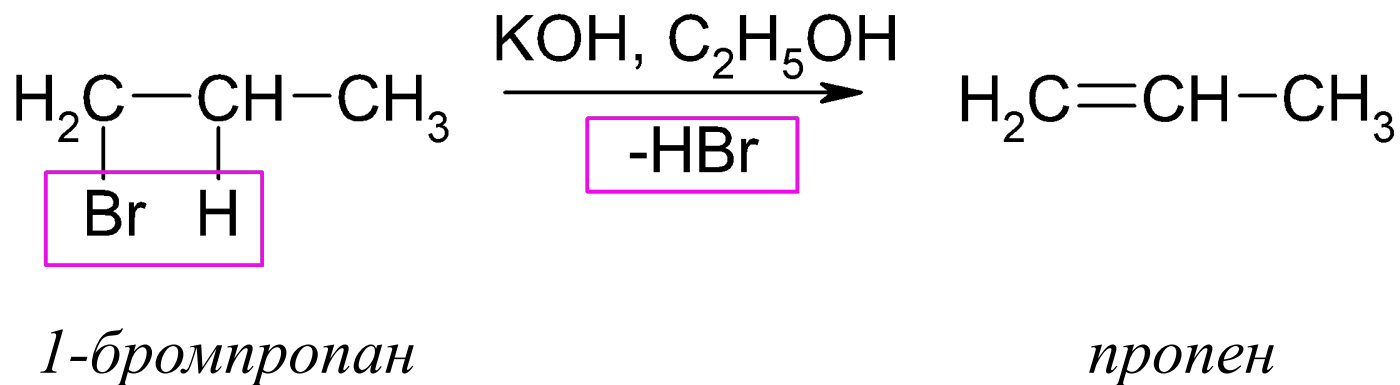
Способы получения алкенов

• Получение из природных источников

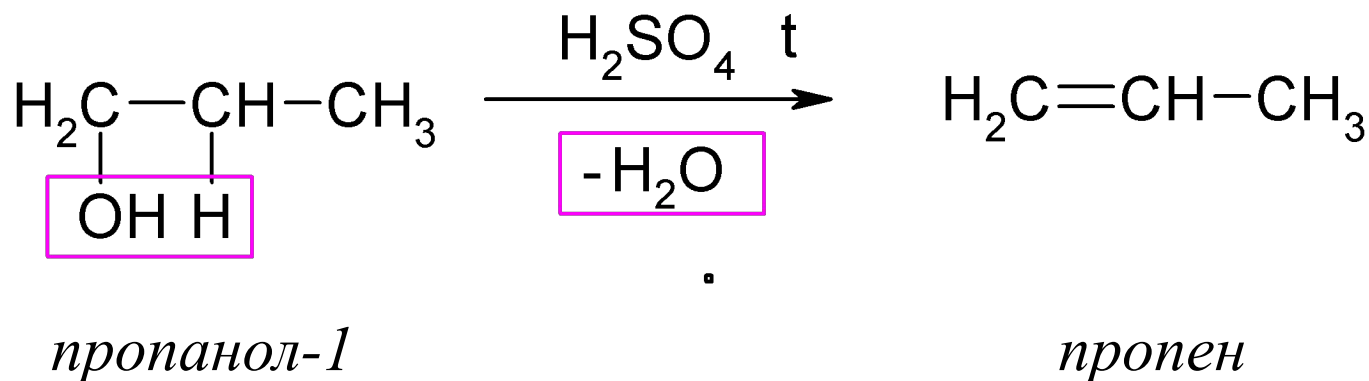
- Алкены встречаются во многих нефтях, но обычно лишь в небольшом количестве.
- Этилен образуется в растениях и является фитогормоном.



- Дегидрогалогенирование

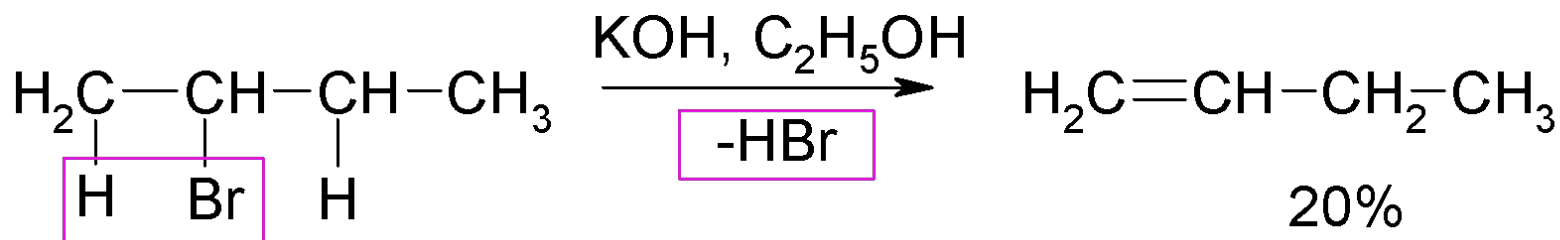
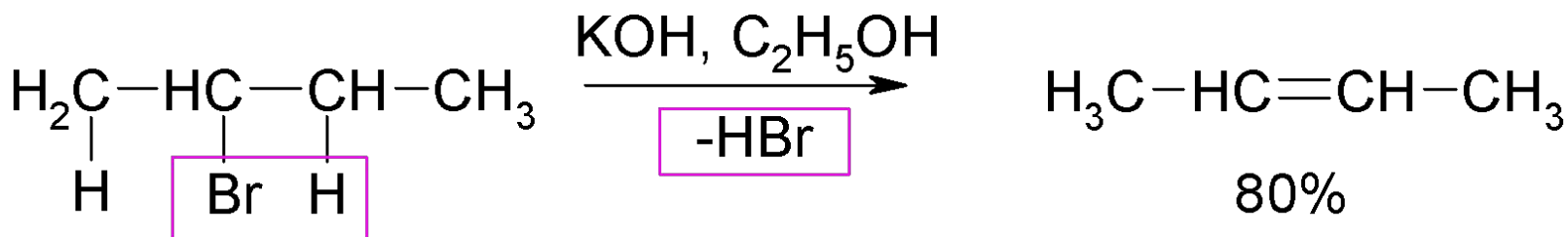


- Дегидратация

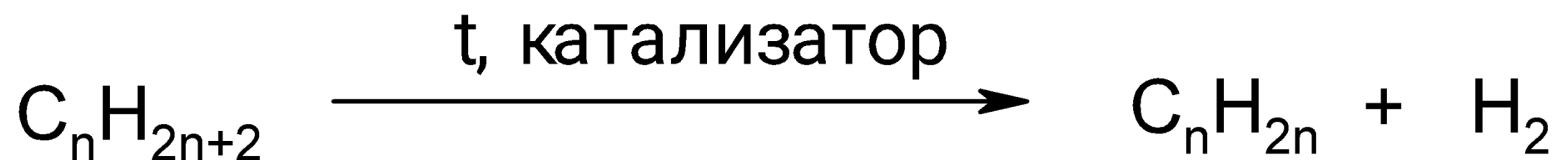


Реакции дегидрогалогенирования и дегидратации идут в соответствии с правилом Зайцева.

Правило Зайцева: отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит от наименее гидрогенизированного атома углерода.

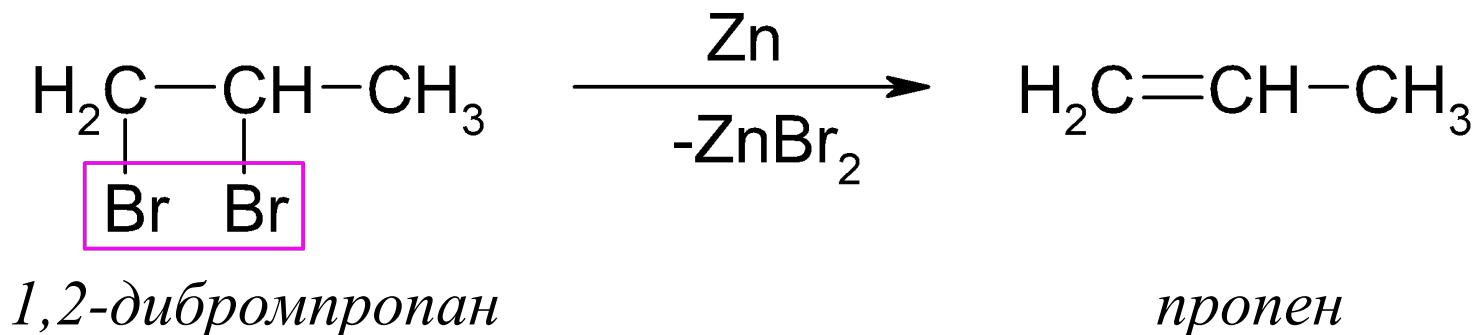


• *Дегидрирование алканов при 500°C*

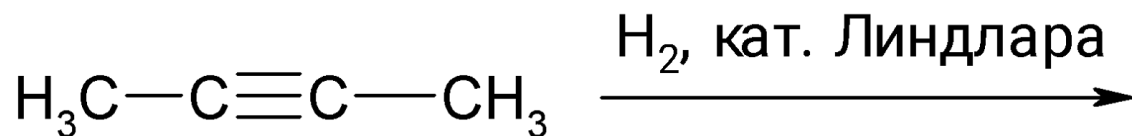


катализаторы (Pt, Pd, Ni, Fe, Cr₂O₃, Fe₂O₃, ZnO)

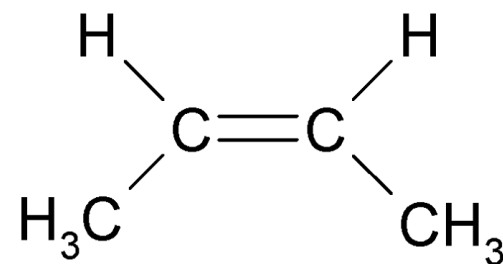
• *Дегалогенирование дигалогеналканов*



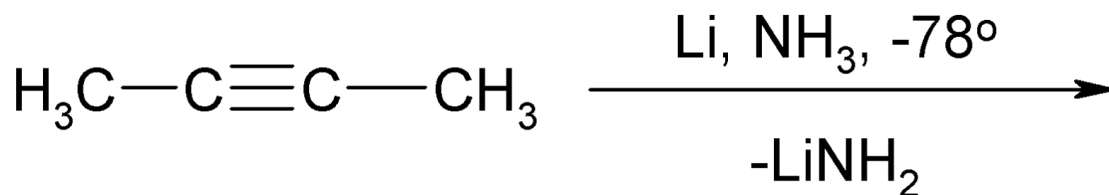
• Гидрирование алкинов



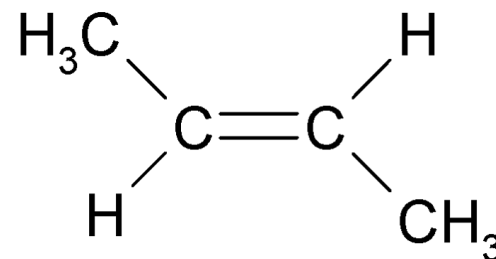
бутин-2



цис-бутен-2



бутин-2



транс-бутен-2

· *Пиролиз сложных эфиров*

