

### 3. АЛКАНЫ

Алканы (парафины) - это насыщенные (предельные) углеводороды с открытой цепью. Они имеют общую формулу  $C_nH_{2n+2}$ . В алканах атомы углерода связаны между собой только простыми (одинарными) связями, а остальные валентности углерода насыщены атомами водорода. Характерный суффикс для насыщенных углеводородов -ан.

#### 3.1. Гомологический ряд алканов. Изомерия.

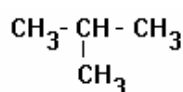
Гомологическим рядом называется последовательность подобных по строению и свойствам веществ: которые отличаются друг от друга на одну или несколько гомологических разностей (группу  $CH_2$ ). Основным видом изомерии в ряду алканов - изомерия углеродного скелета (структурная изомерия).

$CH_4$  - метан;

$C_2H_6$  - этан;

$C_3H_8$  - пропан

$C_4H_{10}$  - бутан (2 изомера)

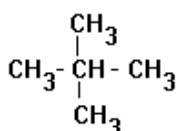
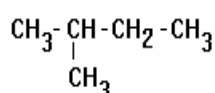


$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$  - н-бутан

изобутан (2-метилпропан)

$C_5H_{12}$  - пентан (3 изомера)

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$  - н-пентан



изопентан(2-метилбутан)

неопентан (2,2-диметилпропан)

$C_6H_{14}$  - гексан (5 изомеров);

$C_7H_{16}$  - гептан ( 9 изомеров)

$C_8H_{18}$  - октан (18 изомеров);

$C_9H_{20}$  - нонан (35 изомеров)

$C_{10}H_{22}$  - декан (75 изомеров);

$C_{11}H_{24}$  - ундекан (159 изомеров)

$C_{12}H_{26}$  - додекан (355 изомеров);

$C_{20}H_{42}$  - эйкозан (366319 изомеров)

#### Радикалы (заместители)

$CH_3$ - метил;

$CH_2=$  метилен

$C_2H_5$ - этил;

$C_2H_4=$  этилиден

$CH_3-CH_2-CH_2$ - н-пропил;

$CH_3-CH-CH_3$  изопропил

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$ - н-бутил (первичный бутил)

$CH_3-CH-CH_2-CH_3$  вторичный бутил

$CH_3-CH-CH_2$ - первичный

$CH_3-C-CH_3$  третичный изобутил

$CH_3$  изобутил;

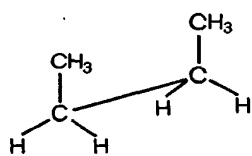
$CH_3$

$C_5H_{11}$ - амил;

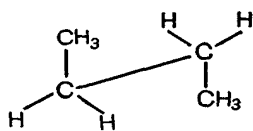
$C_6H_{13}$ - гексил;

$C_7H_{15}$ - гептил

Начиная с этана существует **конформационная изомерия**, которая обусловлена возможностью вращения вокруг одинарной связи. В результате такого вращения меняется пространственное расположение заместителей и молекула может принимать самые различные геометрические формы. Крайними вариантами взаимного расположения заместителей являются заслоненная и заторможенная конформации. Между этими формами существуют промежуточные конформации. Энергетически наиболее выгодна заторможенная конформация, поскольку в ней атомные группы и



заслоненная



заторможенная

заместители наиболее удалены друг от друга и взаимное отталкивание электронных оболочек минимально, а заслоненная конформация наименее энергетически выгодна.

### 3.2. Электронное строение алканов

В молекулах алканов все атомы связаны сигма-связями, в образовании которых берут участие гибридные  $sp^3$ -орбитали атома углерода, которые перекрываются с  $s$ -орбиталями атомов водорода или  $sp^3$ -орбиталями соседних атомов углерода. Сигма-связи, направлены под углами  $109,5^\circ$  друг к другу. Молекула метана имеет форму тетраэдра, а остальных алканов зигзагоподобную форму, с углами  $109,5$  между атомами углерода.

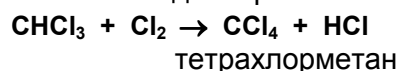
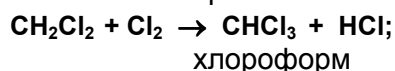
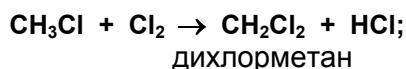
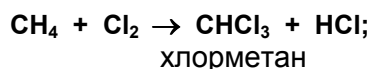
### 3.3. Физические и химические свойства алканов.

Метан, этан, пропан, бутан при обычной температуре газы, от пентана до пентадекана - жидкости, а начиная с гексадекана - твердые вещества. Все алканы практически нерастворимы в воде. Они встречаются в нефти, природном газе.

Алканы отличаются невысокой реакционной способностью и в обычных условиях химически инертны. Из-за отсутствия двойных связей они не вступают в реакции присоединения. Они не присоединяют водород, и в обычных условиях не взаимодействуют с галогенами (не обесцвечивают бромную воду и т.д.), щелочами, концентрированной серной кислотой, не окисляются на холоду даже сильными окислителями -  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ . Реакции с алканами обычно протекают при высокой температуре, или в присутствии катализаторов или под действием ультрафиолетового или ионизирующего излучения. Типичными реакциями алканов являются реакции замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование), реакции окисления, реакции изомеризации и разложения.

#### А. Реакции замещения.

1. Реакции галогенирования. Замещение атомов водорода на галоген - наиболее характерная реакция алканов. Взаимодействие со фтором идет со взрывом, а с хлором и другими галогенами требует облучения, нагревания или катализаторов. Реакция идет ступенчато - вначале образуется хлорметан (хлористый метил), затем дихлорметан (хлористый метилен), затем трихлорметан (хлороформ) и наконец - тетрахлорметан (четырехлористый углерод).



Каждая из этих реакций протекает по свободнорадикальному цепному механизму и имеет 3 стадии (свободный радикал это частица имеющая неспаренный электрон).

Стадия инициации:  $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$  (атомарный хлор - это свободный радикал)

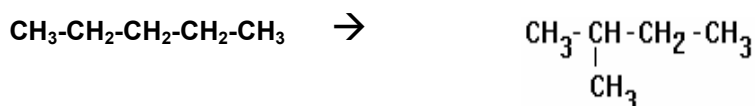
Стадия роста цепи:  $CH_4 + Cl\cdot \rightarrow CH_3\cdot + HCl;$   $CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$  и т. д.  
метил-радикал

Стадия обрыва цепи:  $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$   $Cl\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3Cl$



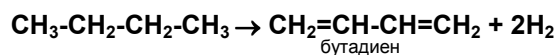
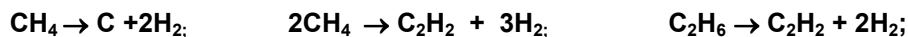
В случае гомологов метана замещение легче всего сначала по третичным, затем по вторичным и в конце по первичным атомам углерода. Так, 2-хлорпропан образуется в значительно больших количествах, чем 1-хлорпропан.



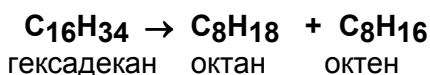


### Г. Реакции разложения.

Крекинг алканов проводят без доступа кислорода и при температуре около 1000° (термический крекинг) или в присутствии катализаторов (каталитический крекинг). При высокотемпературном крекинге метана идет его разложение до углерода (сажи) и водорода. При каталитическом крекинге метана и этана обычно образуется ацетилен. Из бутана получают бутadiен, а из 2-метилбутана - изопрен - полупродукты при синтезе искусственных каучуков.



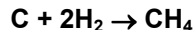
Крекинг высших алканов ведет к образованию смеси низкомолекулярных алканов и алкенов. Крекинг углеводородов нефти основной источник получения топлива для двигателей внутреннего сгорания.



## 3.4. Получение метана

### в промышленности:

1. Фракционированием природного газа и перегонкой нефти.
2. Синтез из элементов при высокой температуре (вольтова дуга)



3. Восстановлением монооксида или диоксида углерода с водородом на никелевом катализаторе при 250-400°С



4. Крекинг алканов:  $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$   
бутан    метан    пропен

### в лаборатории:

1. Восстановлением галогенопроизводных:



2. Гидролизом карбида алюминия:  $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + 4\text{Al}(\text{OH})_3$

## 3.5. Получение других алканов.

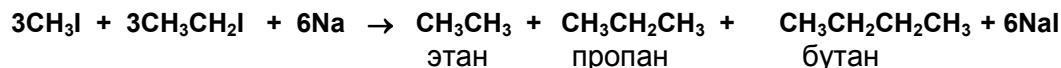
### В промышленности:

1. Главный способ это фракционирование углеводородов нефти.
2. Восстановление алкенов:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3$

### В лаборатории:

1. Сплавление ацетата натрия со щелочью:  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

2. Реакция Вюрца - нагревание галогензамещенными алканов с металлическим натрием. Реакция ведет к удлинению углеводородной цепи. Если ее проводят с двумя разными галогензамещенными то получают смесь трех углеводородов.



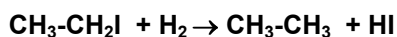
3. Щелочное плавление солей карбоновых кислот. Из солей одновалентных металлов получают алканы укороченные на один атом углерода (за счет отщепления карбоксильной группы). Из бариевых или кальциевых солей получают более длинные алканы.



4. Электролиз солей карбоновых кислот (синтез Кольбе).



5. Восстановление галогенпроизводных алканов.



### 3.6. Применение алканов

**Метан:** а) топливо б) получение сажи (наполнитель при производстве резины) в) получение ацетилена, метанола и формальдегида г) получение растворителей -  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  д) производство взрывчатых веществ - нитрометан е) производство моющих средств.

**Другие алканы:** а) пропан, бутан - бытовое и автомобильное топливо (сжиженный газ), получение этанола, уксусного альдегида, уксусной кислоты, этилена, дихлорэтана (растворитель). б) бензиновая фракция нефти - топливо для двигателей.