



АЛКАНЫ

ДИСЦИПЛИНА ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- 
- ▶ **Алканами** называются углеводороды, в которых все валентности атомов углерода, не затраченные на образование простых С–С-связей, насыщены атомами водорода. Атомы углерода в алканах насыщены атомами водорода до предела, поэтому их называют **предельными**, или **насыщенными** углеводородами.

Гомологический ряд алканов
Строение метана

- Первым представителем гомологического ряда алканов является метан CH_4 . Если в метане заменить один атом водорода группой атомов CH_3 , то получится следующий представитель ряда – этан и т.д.

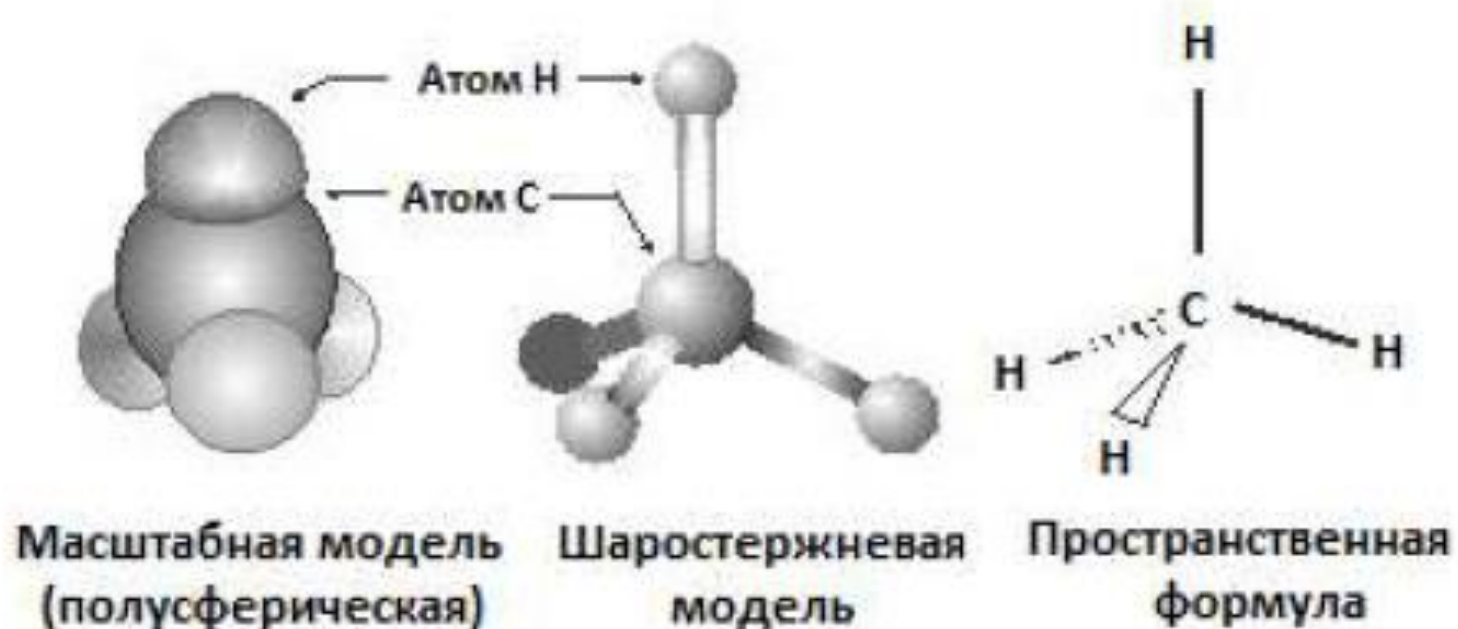
Названия и формулы некоторых алканов

Формула	Название	Формула	Название
CH_4	метан	C_9H_{20}	нонан
C_2H_6	этан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан
C_3H_8	пропан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	ундекан
C_4H_{10}	бутан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	додекан
C_5H_{12}	пентан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	тридекан
C_6H_{14}	гексан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	тетрадекан
C_7H_{16}	гептан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	гексадекан
C_8H_{18}	октан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	эйкозан

- Углеводород данного ряда отличается по составу от других членов ряда на одну или несколько групп $-\text{CH}_2-$. Эту группу называют гомологической разностью.

- ▶ Гомологическим рядом называют совокупность органических соединений, обладающих сходным строением и свойствами и отличающихся друг от друга по составу на одну или несколько групп $-H_2-$.
- ▶ Представители одного гомологического ряда называются гомологами.
- ▶ Общая формула ряда алканов – $C_n H_{2n+2}$.

Строение метана

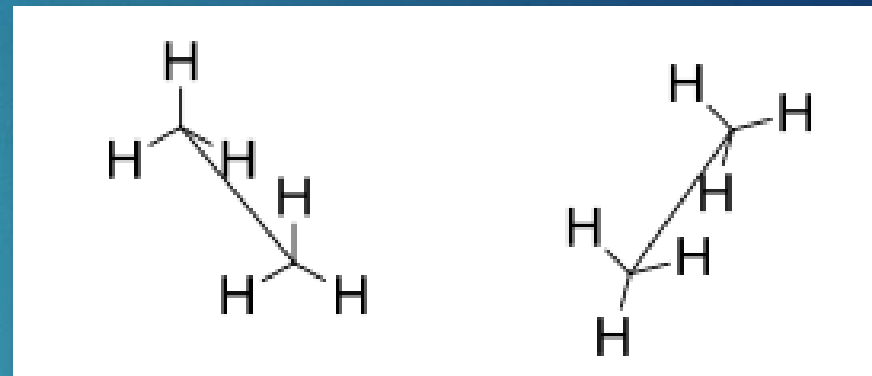


► Углы между связями – $109^{\circ}28'$

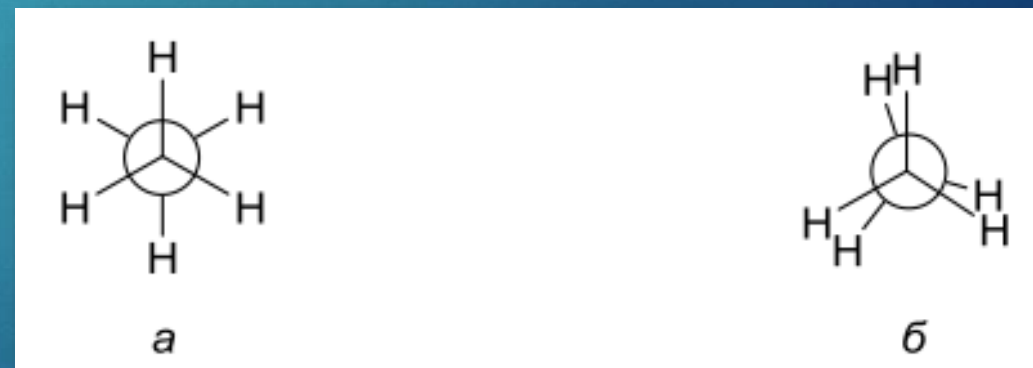
Модель молекулы метана

Строение гомологов метана. Конформации

- Связи **углерод – углерод** образованы перекрыванием sp^3 -орбиталей. Длина связи составляет **0,154 нм**. Цепочка углеродных атомов не линейна, а зигзагообразна из-за угла между связями **$109^\circ 28'$** , причем вокруг связи С–С возможно относительно свободное вращение, что приводит к существованию поворотных изомеров (**конформеров**). **Конформеры**, или **конформации**, – это различные положения атомов одной молекулы в пространстве, которые могут взаимно превращаться друг в друга путем вращения вокруг простых углерод-углеродных связей.



Перспективные формулы двух конформаций этана



Формулы Ньюмена для двух конформаций этана:
а – заторможенная, б – заслоненная

Изомерия алканов
Типы углеродных атомов

Для алканов
возможны два
вида изомерии

```
graph TD; A[Для алканов  
возможны два  
вида изомерии] --> B[структурная]; A --> C[оптическая]
```

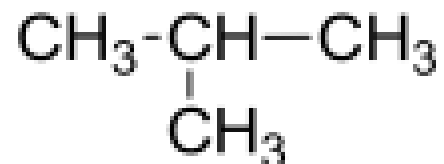
структурная

оптическая

- ▶ Структурная изомерия или изомерия углеродного скелета для алканов начинается с бутана C_4H_{10} . Для него известны два изомера: нормальный бутан – соединение с неразветвленной углеродной цепью и изобутан, имеющий разветвленную углеродную цепь:



н-бутан

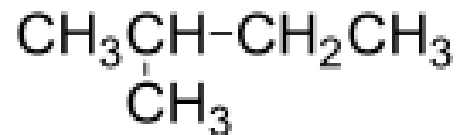


изобутан

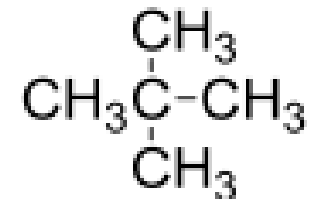
- ▶ Для вещества состава C_5H_{12} известны три изомера:



н-пентан



изопентан

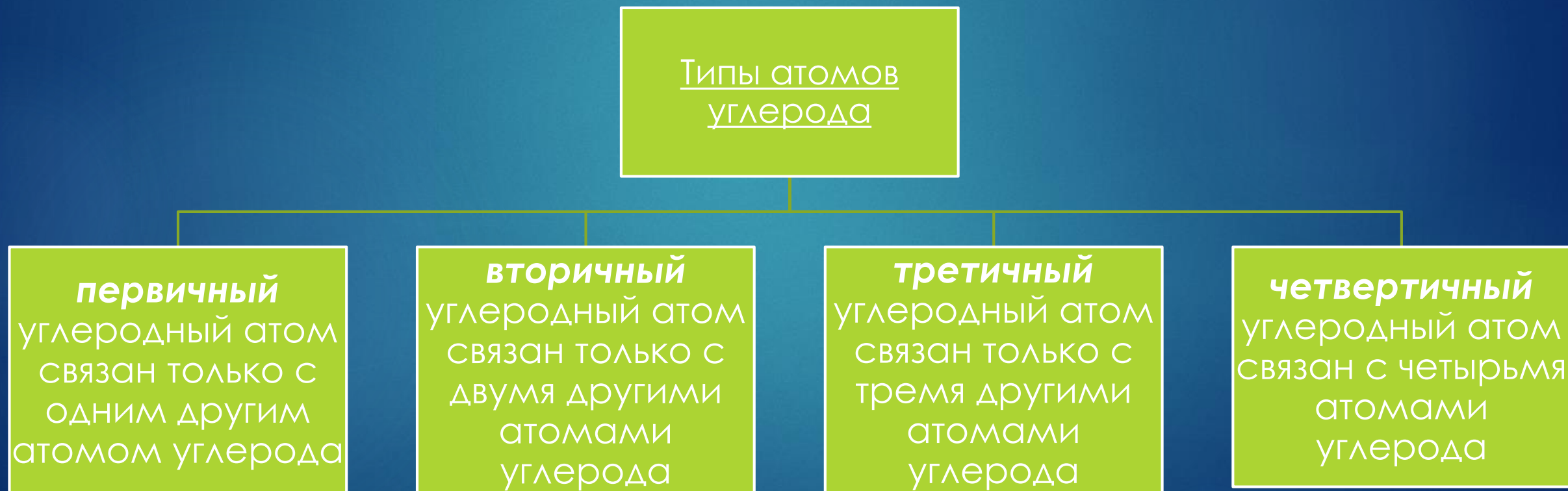


неопентан

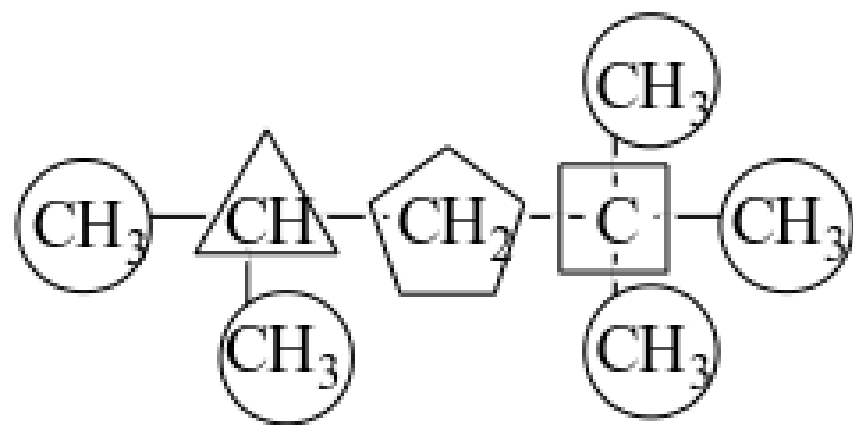
- 
- ▶ С увеличением числа углеродных атомов в молекуле возрастает и число теоретически возможных изомеров. Так, для гексана оно составляет 5, для **гептана** – 9, для **октана** – 18, для **нонана** – 35, для **декана** – 75, а для **эйкозана** ($C_{20}H_{42}$) – 366319.

Типы углеродных атомов

- ▶ Каждый атом углерода в молекуле алкана принято классифицировать с точки зрения числа связанных с ним других углеродных атомов.
- ▶ Различают 4 типа атомов углерода:



Рассмотрим это на примере 2,2,4-триметилпентана (изооктана):



Обозначения типов атомов углерода:



первичный



вторичный



третичный



четвертичный

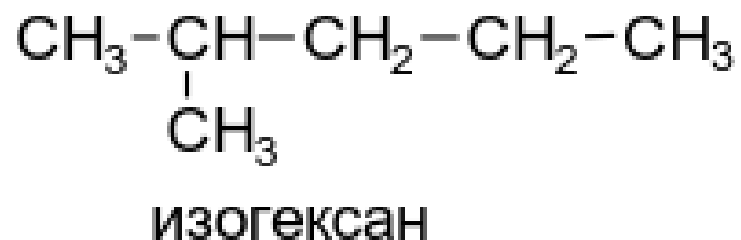
- ▶ Аналогично классифицируют атомы водорода, их обозначают как первичные, вторичные или третичные, в зависимости от типа атома углерода, с которым они связаны. В приведенной формуле первичных атомов водорода – 15 (они связаны с пятью первичными атомами углерода), вторичных атомов водорода – 2.



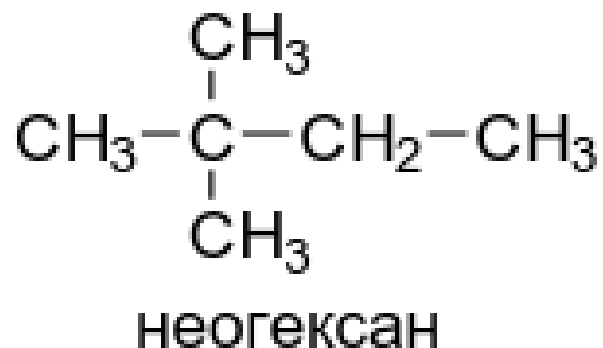
Номенклатура алканов

- 
- ▶ Первые четыре алкана названы – **метан, этан, пропан** и **бутан**. Эти названия, наряду с названиями **изобутан, неопентан**, считаются случайными, или тривиальными. Начиная с пятого члена ряда, названия алканов происходят от названия греческих числительных, обозначающих число атомов углерода в молекуле с добавлением общего для всего гомологического ряда алканов окончания **-ан**, например: C_5 – **пентан**, C_8 – **октан** и т.д.

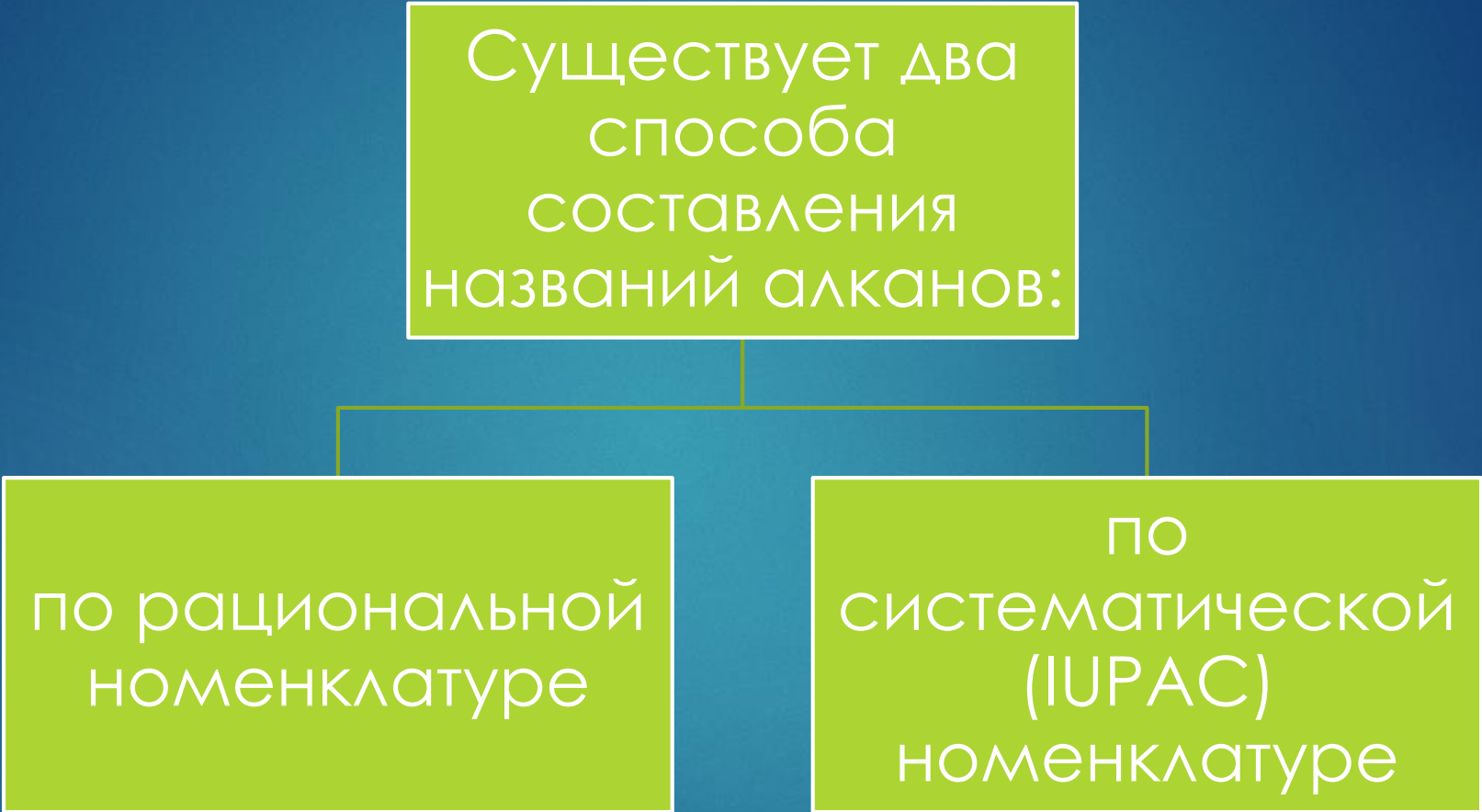
- ▶ Приставка н- (н-пентан) используется для обозначения неразветвленных алканов независимо от величины; приставка изо – для алканов с шестью или менее атомами углерода, имеющих только одну метильную группу у второго по счету атома углерода $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, например изогексан:



- ▶ Приставка нео- используется, если в составе молекулы присутствует группировка $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ на конце неразветвленной прямой цепи, например неогексан:



Существует два
способа
составления
названий алканов:



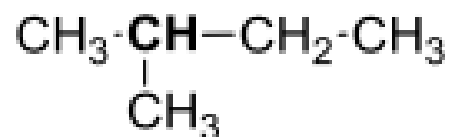
```
graph TD; A[Существует два способа составления названий алканов:] --> B[по рациональной номенклатуре]; A --> C[по систематической (IUPAC) номенклатуре];
```

по рациональной
номенклатуре

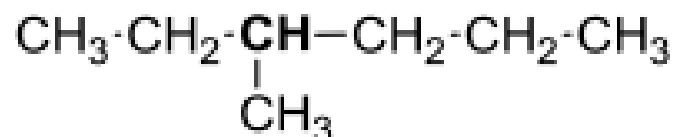
по
систематической
(IUPAC)
номенклатуре

Рациональная номенклатура

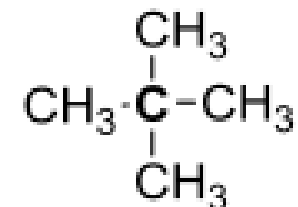
- ▶ За основу названия любого алкана принимают метан, в котором один или несколько атомов углерода замещены алкильными группами.
- ▶ Название алкана начинается с перечисления алкильных групп в порядке усложнения структуры; если имеется несколько одинаковых радикалов, то число их указывается с помощью приставок – числительных: ди (две)-, три (три)-, тетра (четыре)-; заканчивается название словом «метан». Например:



диметилэтилметан



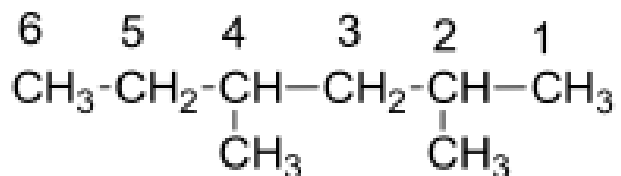
метилэтилпропилметан



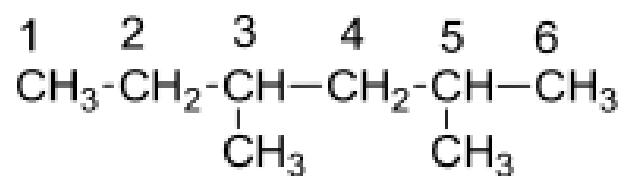
тетраметилметан

Номенклатура IUPAC

- ▶ Для составления названий разветвленных алканов по ИЮПАК поступают следующим образом:
- ▶ а) в качестве основы выбирают самую длинную цепь атомов углерода и считают, что соединение образуется из данной структуры путем замены атомов водорода алкильными группами;
- ▶ б) атомы углерода главной цепи нумеруют таким образом, чтобы сумма цифр, указывающая положение заместителей, была наименьшей:



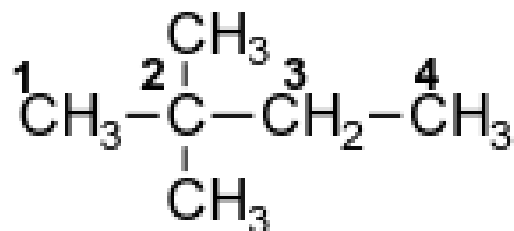
верно! сумма цифр 2+4=6



неверно! сумма цифр 3+5=8

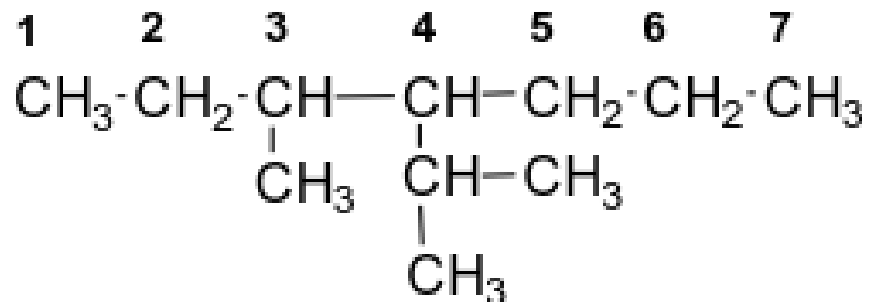
Номенклатура IUPAC

- ▶ в) если одна и та же алкильная группа встречается более одного раза, то перед её названием ставят приставку, соответствующую числу групп ди-, три-, тетра-, пента- и т.д., цифрами обозначают положение групп в основной цепи;
- ▶ г) при построении названия вначале перечисляют заместители в алфавитном порядке с указанием номеров углеродных атомов, при которых они стоят; в конце называют алкан, соответствующий самой длинной цепи;
- ▶ д) цифры, указывающие положение заместителей отделяют друг от друга запятыми, буквы от цифр – дефисом, название пишут без пробелов. Если при одном атоме углерода находятся два заместителя, его номер повторяют дважды (например, 2,2-диметилбутан):

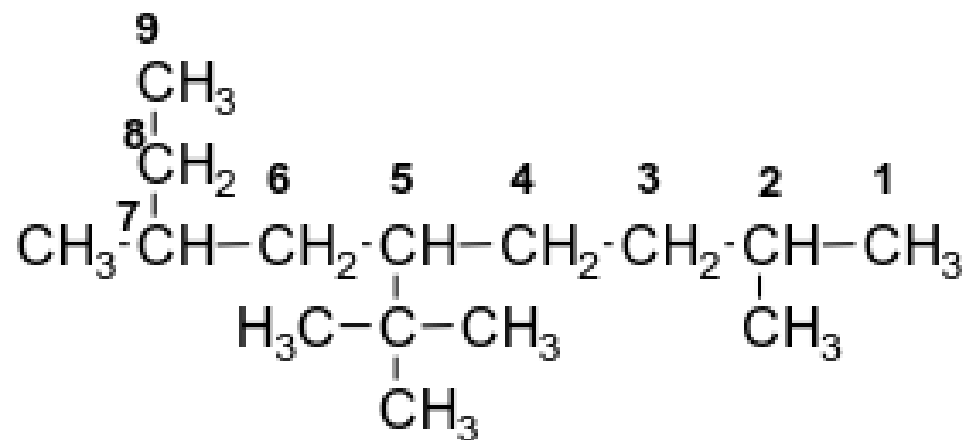


2,2-диметилбутан

Примеры названий алканов по IUPAC-номенклатуре:



4-изопропил-3-метилгептан



5-*трет*-бутил-2,7-диметилнонан



Физические свойства Нахождение в природе

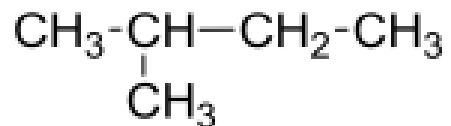
Физические свойства

- ▶ Первые четыре члена гомологического ряда алканов при обычных условиях – газообразные вещества, соединения от C_5 до C_{16} – жидкости, от C_{17} и выше – твердые вещества. В гомологическом ряду алканов постепенно повышаются температуры кипения, плавления, а также относительная плотность.
- ▶ Например, температура кипения гексана – $68,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, гептана – $98,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Разница в составе на одну группу CH_2 приводит к повышению температуры кипения на $29,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (гомологическая разность температур кипения). Для октана на основании этого можно рассчитать температуру кипения: $98,4 + 29,6 = 128\text{ }^{\circ}\text{C}$; это всего на $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ отличается от экспериментально найденной. Алканы с разветвленной цепью кипят при более низкой температуре, чем изомеры с нормальной цепью. Так, например,



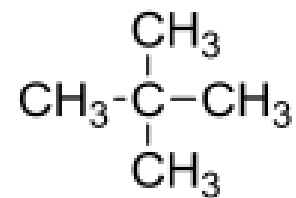
пентан

$$T_{\text{кип.}} = 36\text{ }^{\circ}\text{C}$$



изопентан

$$T_{\text{кип.}} = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$$



неопентан

$$T_{\text{кип.}} = 9,4\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Физические свойства

- ▶ Плотность алканов меньше единицы. Они практически нерастворимы в воде, однако растворимы в эфире и других неполярных растворителях. Метан, этан, пропан и бутан – газы, не имеющие цвета и запаха, углеводороды C_5 – C_{17} – бесцветные жидкости, имеющие запах бензина или керосина; высшие члены ряда (с C_{18}) – твердые вещества белого цвета, лишенные запаха из-за их малой летучести.

Нахождение в природе



Нефть

- В состав нефти наряду с алканами входят циклоалканы и ароматические углеводороды.
- Различные сорта нефти содержат от 30 до 90 % алканов.



Природный газ

- Метан является основным компонентом (от 75 до 99 %) природного газа, оставшаяся часть приходится на этан и пропан.



Болотный газ

- Метан с примесью углекислого газа, водорода и азота в небольших количествах выделяется в виде «болотного газа» при анаэробном брожении, вызываемом жизнедеятельностью некоторых микроорганизмов.



Горный воск

- Твердые, относительно высокоплавкие парафины встречаются в виде залежей озокерита (горного воска).



Способы получения алканов

Различные способы получения алканов можно разделить на три группы

Способы получения алканов

```
graph TD; A[Способы получения алканов] --> B[Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле]; A --> C[Реакции, сопровождающиеся уменьшением числа углеродных атомов в молекуле]; A --> D[Реакции, сопровождающиеся удлинением углеродного скелета];
```

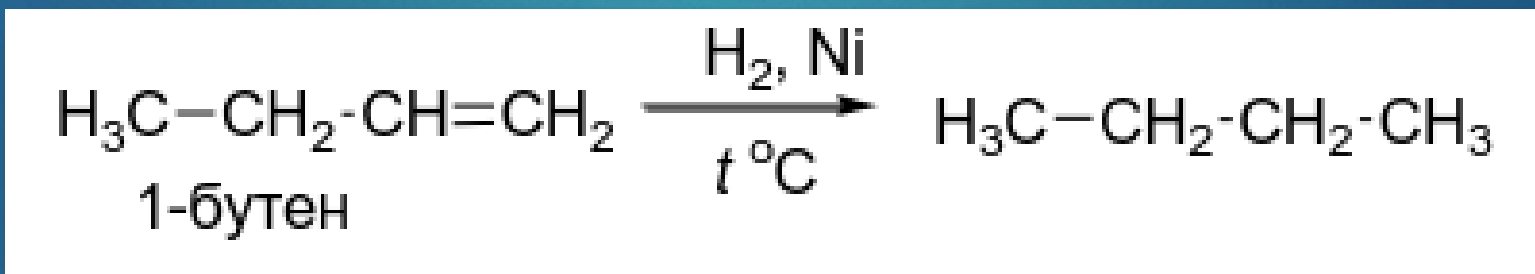
Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле

Реакции, сопровождающиеся уменьшением числа углеродных атомов в молекуле

Реакции, сопровождающиеся удлинением углеродного скелета

Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле

- ▶ Гидрирование непредельных углеводородов
- ▶ Гидрирование алкенов – один из наиболее важных методов синтеза алканов. В присутствии таких катализаторов, как никель, платина или палладий алкены под небольшим давлением присоединяют водород и количественно превращаются в алканы с тем же строением углеродного скелета.



Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле

- ▶ Восстановление алкилгалогенидов
- ▶ Алкилгалогениды можно восстанавливать каталитическими или химическими методами. Каталитическое восстановление осуществляют водородом в присутствии металлического палладия:

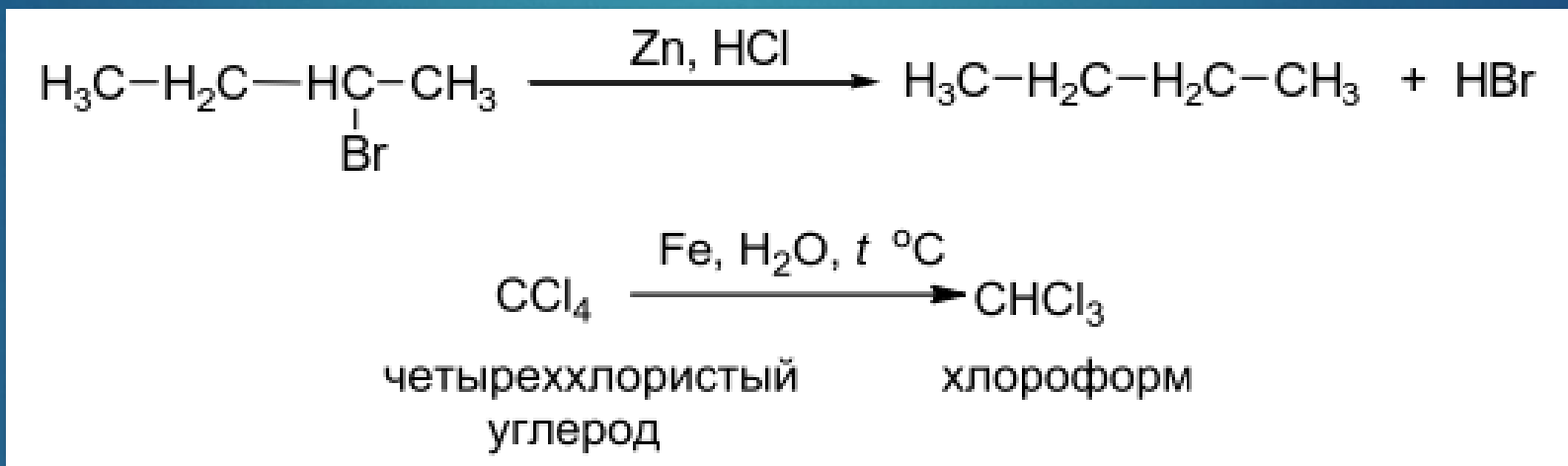


- ▶ Чем слабее связь C-Hal, тем легче осуществить каталитическое восстановление. Каталитическое восстановление замедляется в ряду

алкилиодиды > алкилбромиды > алкилфториды.

Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле

- ▶ Восстановление алкилгалогенидов
- ▶ Для химического восстановления используют водород в момент выделения, который получают при взаимодействии активных металлов с кислотами, водой или спиртами:



- ▶ Исходные алкилгалогениды, как и алкены, можно получать из спиртов.

Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле

► Гидролиз металлоорганических соединений



- При прибавлении раствора алкилгалогенида в сухом диэтиловом эфире к металлическому магнию происходит бурная реакция; раствор мутнеет, начинает кипеть, а магний постепенно растворяется. При этом образуется алкилмагнийгалогенид, названный по имени ученого **реактивом Гриньяра**:



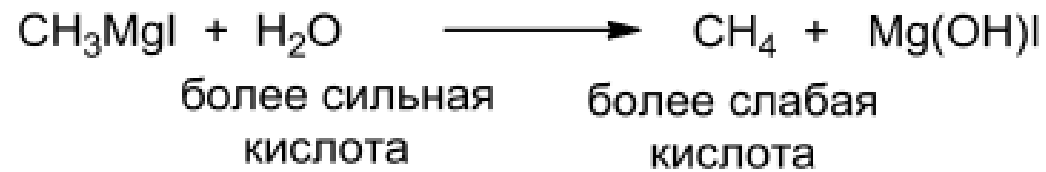
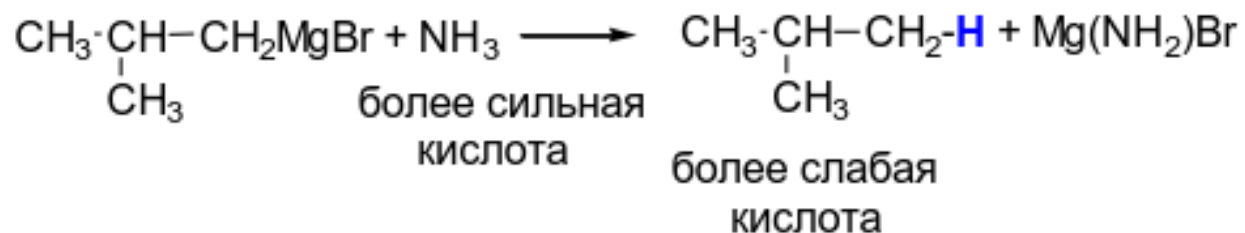
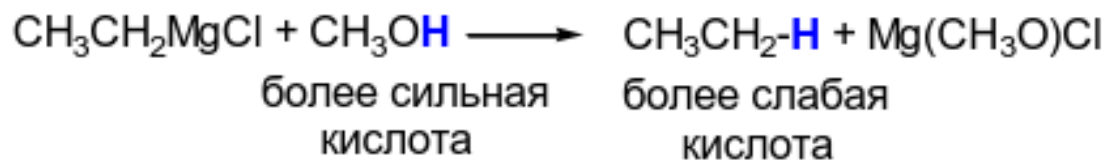
► **Виктор Гриньяр**

(Лионский университет)
за открытие и изучение
реакций с участием
магнийорганических
соединений в 1912 г.
был награжден
Нобелевской премией
по химии.



Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле

- ▶ Гидролиз металлоорганических соединений
- ▶ Алкан – очень слабая кислота и вытесняется из реактива Гриньяра любыми более сильными кислотами:



- ▶ Для получения алкана можно использовать любую кислоту, на практике берут наиболее доступную и удобную – воду.

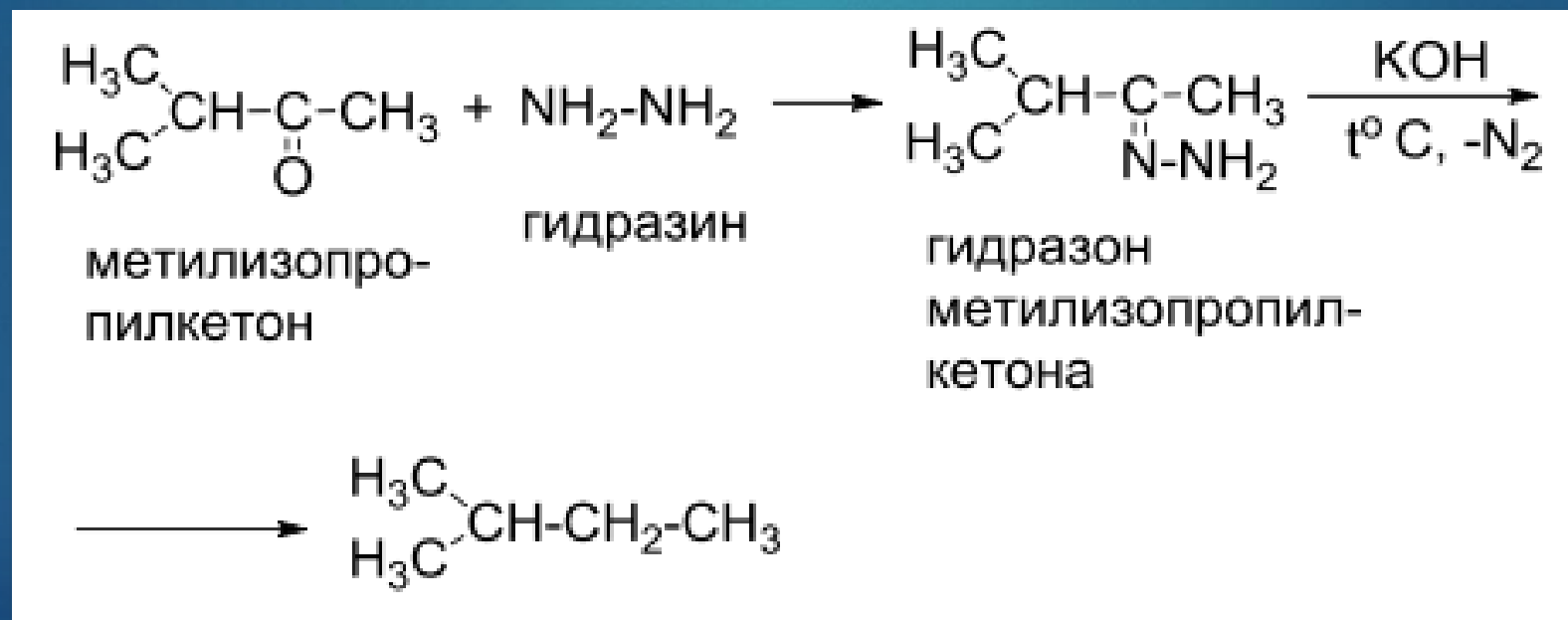
Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле

- ▶ Гидролиз металлоорганических соединений
- ▶ Гидролиз карбида алюминия – это пример специфического способа получения метана. Для проведения этого процесса можно использовать не только воду, но и раствор кислоты:



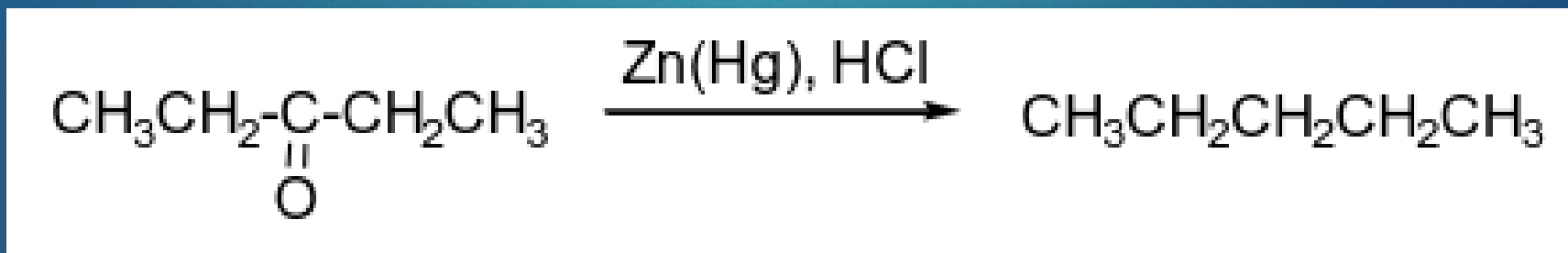
Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле

- ▶ Восстановление кетонов
- ▶ а) по Кижнеру
- ▶ Реакция восстановления кетонов гидразином и сильным основанием была открыта Кижнером в Томском технологическом институте на кафедре органической химии в 1911 г.:



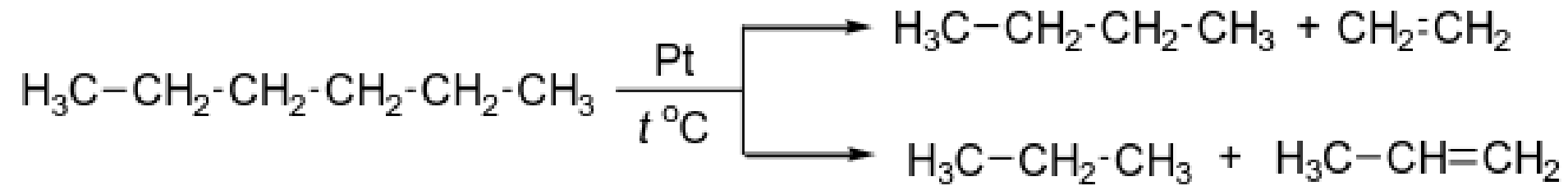
Реакции, не сопровождающиеся изменением числа углеродных атомов в молекуле

- ▶ Восстановление кетонов
- ▶ б) по Клемменсену
- ▶ Восстановление карбонильных соединений по Клемменсену амальгамой цинка в соляной кислоте используется для соединений, чувствительных к основаниям:



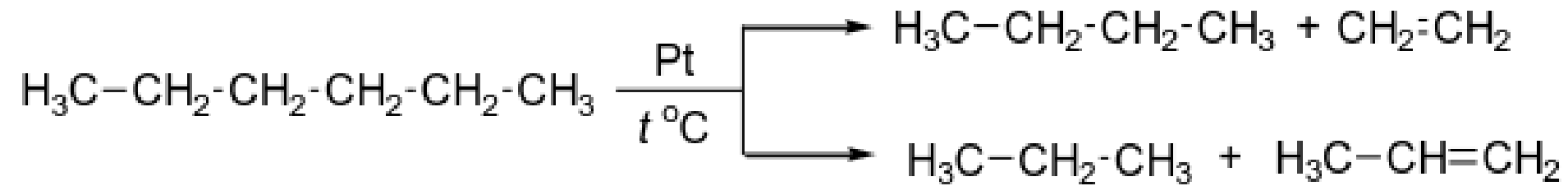
Реакции, сопровождающиеся уменьшением числа углеродных атомов в молекуле

- Крекинг нефти
- При крекинге нефти цепи высших алканов под действием высоких температур и катализаторов разрушаются, образуя смеси низших алканов (начиная с метана) и олефинов:



Реакции, сопровождающиеся уменьшением числа углеродных атомов в молекуле

- Крекинг нефти
- При крекинге нефти цепи высших алканов под действием высоких температур и катализаторов разрушаются, образуя смеси низших алканов (начиная с метана) и олефинов:

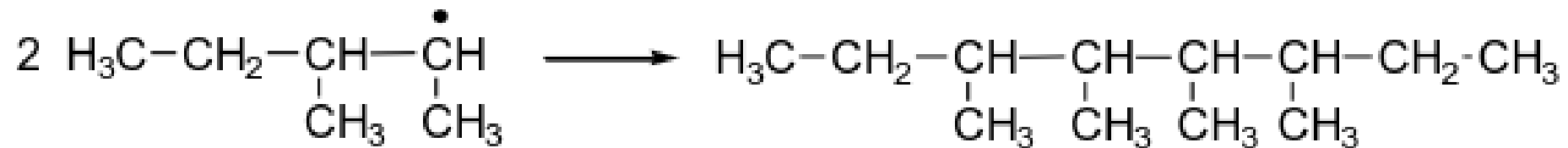


Механизм образования смеси алканов и алкенов можно представить приведенными ниже схемами реакций

- ▶ При высокой температуре высшие алканы распадаются в любом месте углеводородной цепи, образуя радикалы:

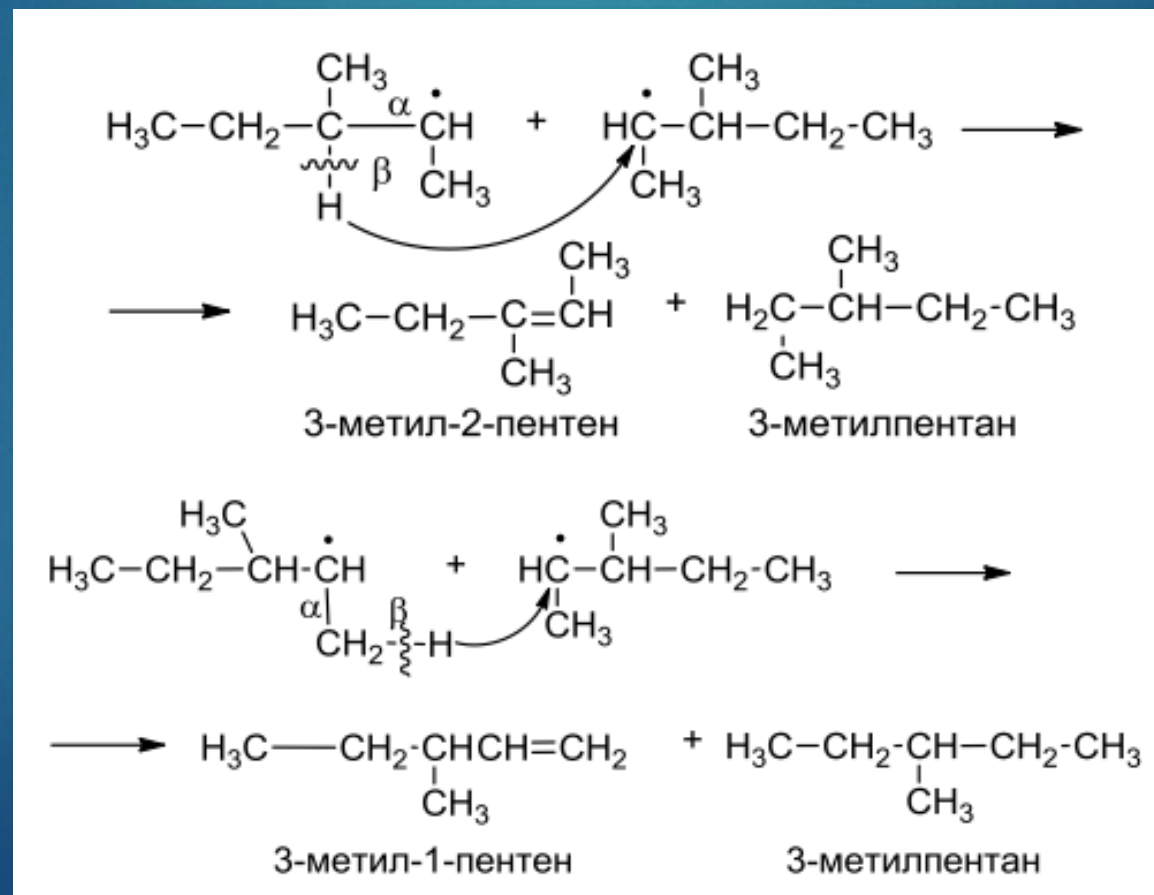


- ▶ Свободные радикалы подвергаются следующим превращениям:
- ▶ 1) рекомбинации (соединение). При рекомбинации двух радикалов образуется алкан, содержащий суммарное число атомов углерода двух радикалов:



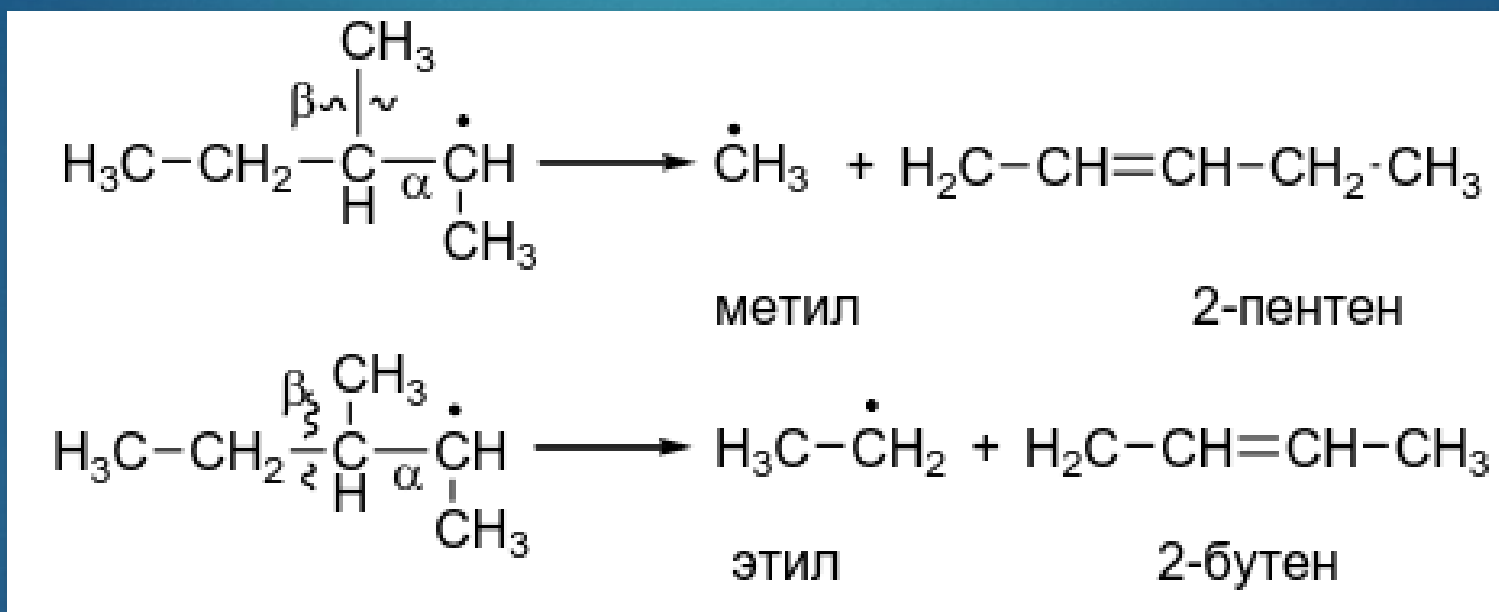
Механизм образования смеси алканов и алкенов можно представить приведенными ниже схемами реакций

- 2) диспропорционированию (происходит по β -связи C-H). При диспропорционировании отрывается один из атомов водорода по β -связи и присоединяется к другому радикалу. При этом образуются алкан и алкен:



Механизм образования смеси алканов и алкенов можно представить приведенными ниже схемами реакций

- 3) распаду (происходит по β -связи C–C). При распаде радикала по β -связи C–C образуется другой радикал и алкен. Возникновение π -связи в алкене происходит при взаимодействии неспаренного электрона и одного из электронов σ -связи:



- 



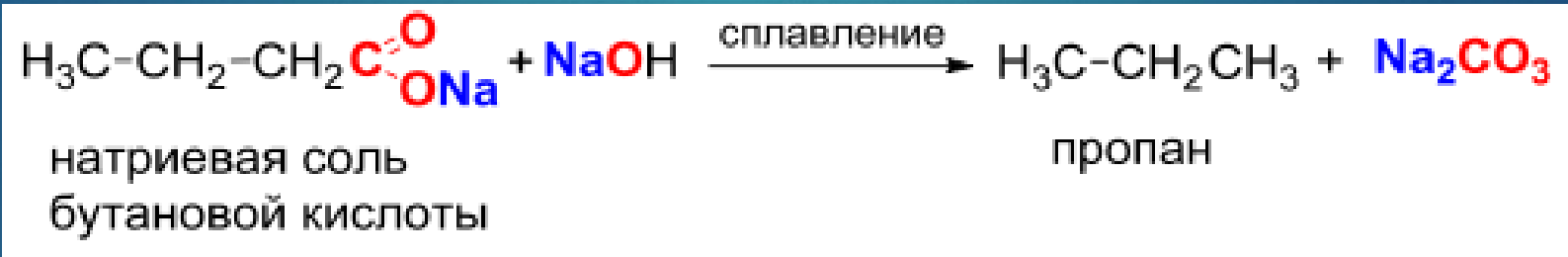
Реакции, сопровождающиеся удлинением углеродного скелета

- ▶ Синтез из оксида углерода (метод Фишера – Тропша)
- ▶ Синтез из оксида углерода – это один из важных промышленных процессов. Суть его состоит в том, что при пропускании смеси окиси углерода с водородом при температуре около 200 °С и атмосферном давлении над катализатором (обычно смеси железа с кобальтом) образуется смесь алканов, состоящая главным образом из нормальных парафинов с примесью разветвленных. Полученная смесь служит сырьем для производства бензинов:



100

- ## ► Реакция Дюма



Реакции, сопровождающиеся удлинением углеродного скелета

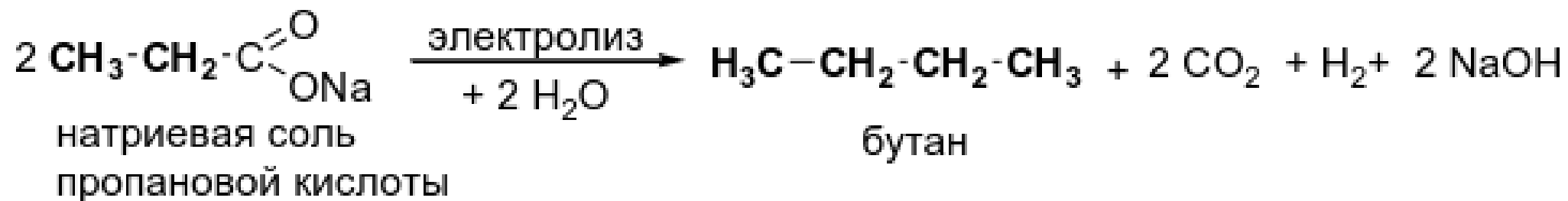
- ▶ Прямой синтез из элементов
- ▶ Метан образуется в вольтовой дуге между угольными электродами в присутствии водорода:



- ▶ Реакции такого типа, проводимые в иных условиях, получили практическое значение в процессе гидрирования угля.

Реакции, сопровождающиеся удлинением углеродного скелета

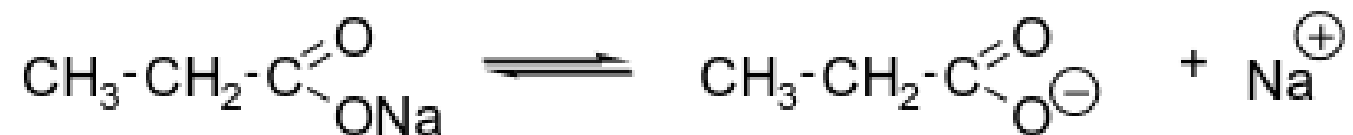
- ▶ Электролиз солей карбоновых кислот (синтез Кольбе, 1849 г.)
- ▶ При электролизе водных растворов натриевых и калиевых солей карбоновых кислот на аноде выделяется CO_2 и образуются алканы. На катоде образуется водород и гидроксид соответствующего щелочного металла:



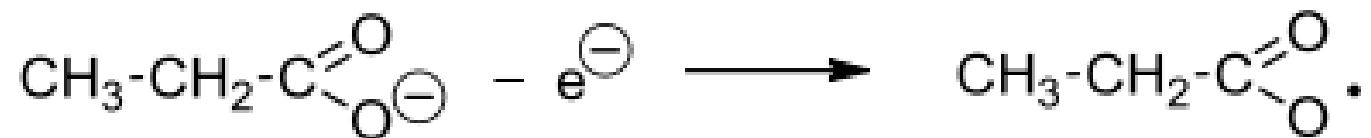
Электролиз солей карбоновых кислот (синтез Кольбе, 1849 г.)

Механизм реакции

Соль в водном растворе диссоциирует:



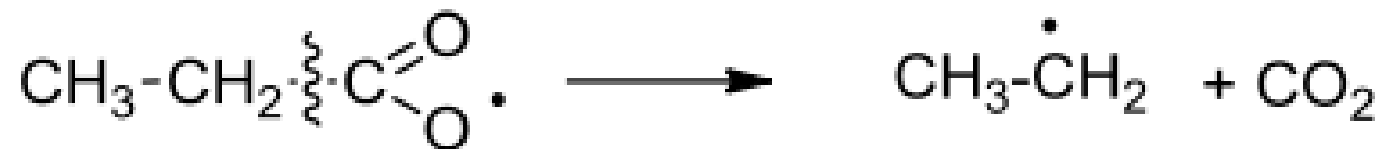
На аноде сначала происходит окисление анионов до ацетильных радикалов:



Электролиз солей карбоновых кислот (синтез Кольбе, 1849 г.)

Механизм реакции

Затем радикалы распадаются по β -связи, образуя алкильные радикалы и углекислый газ:



Алкильные радикалы соединяются друг с другом, образуя алкан:





Химические свойства алканов

- 
- ▶ В обычных условиях алканы не реагируют с концентрированными кислотами и щелочами и устойчивы к действию сильных окислителей (перманганат калия, хромовая смесь).
 - ▶ Поскольку в алканах связи C–C неполярны, а C–H слабополярны, то наиболее вероятно, что они будут разрушаться по **гомолитическому механизму**. Следовательно, для алканов предпочтительны **радикальные реакции**. Алканы – насыщенные углеводороды, и для них характерны **реакции замещения** водорода на другие атомы или функциональные группы. Кроме того, они могут отщеплять водород и превращаться в непредельные углеводороды.

Реакции радикального замещения

Галогенирование алканов

Реакция фтора с углеводородами экзотермична: со свободным фтором она идет со взрывом и сопровождается полной деструкцией молекулы углеводорода. Это происходит потому, что при фторировании выделяется 435,4 кДж/моль, а для разрыва связи C–C требуется всего 350 кДж/моль. Продуктами реакции являются CF_4 и HF:



Реакция иодирования алканов не имеет практического применения ввиду обратимости. Выделяющийся иодоводород, в отличие от других галогеноводородов, является восстановителем, и равновесие смещается влево:

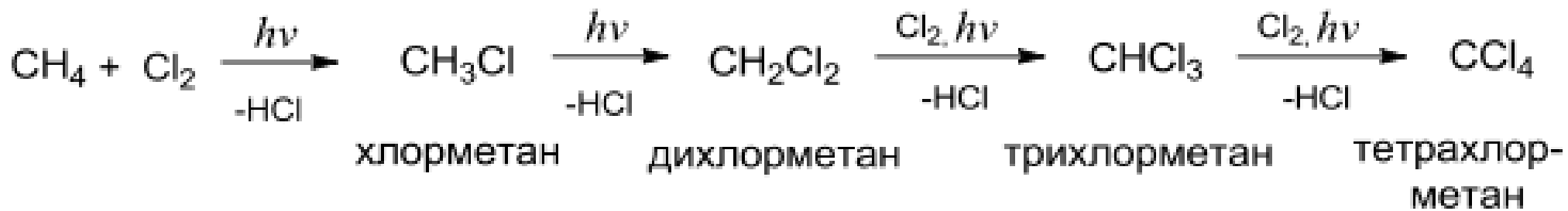


Реакции радикального замещения

Галогенирование алканов

Наиболее широко применяются реакции хлорирования и бромирования. Эти процессы инициируются ультрафиолетовым светом или высокой температурой.

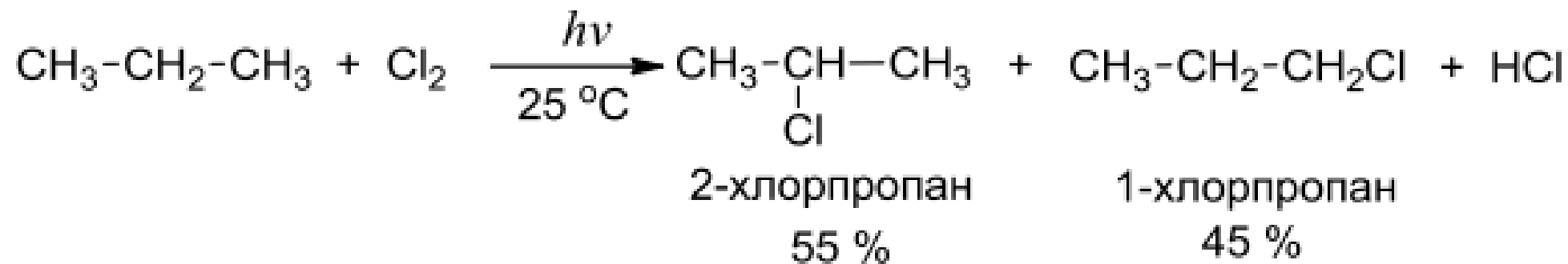
Смесь метана и хлора бурно реагирует с образованием хлорметана и хлористого водорода. Хлорметан может подвергнуться дальнейшему хлорированию с образованием дихлорметана, трихлорметана и тетрахлорметана.



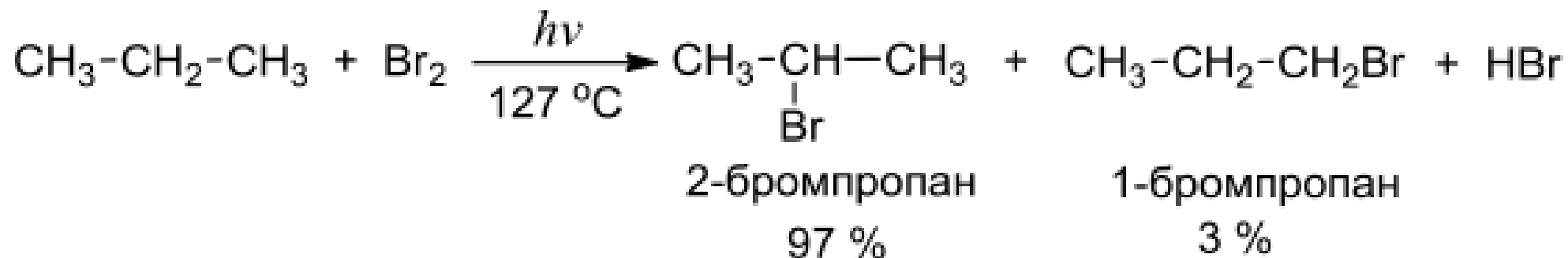
Реакции радикального замещения

Галогенирование алканов

При хлорировании алканов более сложного строения образуется смесь продуктов.



При бромировании образуются соответствующие монобромиды, но в другом соотношении:



Реакции радикального замещения

Галогенирование алканов

Реакционная способность галогенов:

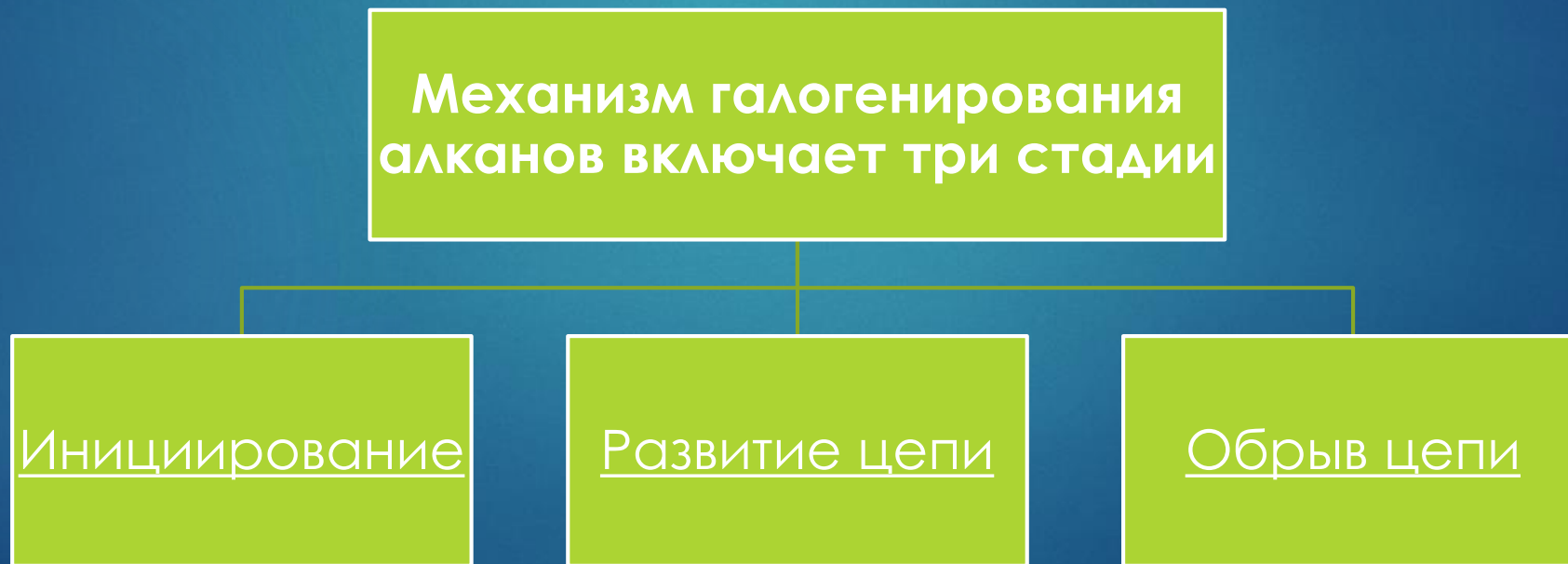


Реакционная способность H:



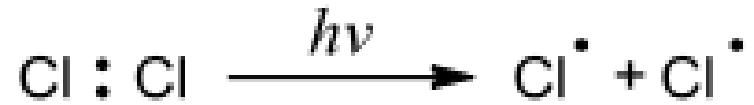
Механизм галогенирования алканов

- ▶ **Механизмом реакции** называют детальное описание химической реакции, которое включает элементарные стадии. Галогенирование алканов относится к реакциям **цепного свободно-радикального замещения (S_R)**. Следует вспомнить, что **свободный радикал** – это атом (или группа атомов), имеющий неспаренный (нечетный) электрон.
- ▶ Галогенирование алканов – пример цепной радикальной реакции. **Цепная реакция** включает ряд стадий, на каждой из которых образуется реакционноспособная частица, вызывающая следующую стадию.

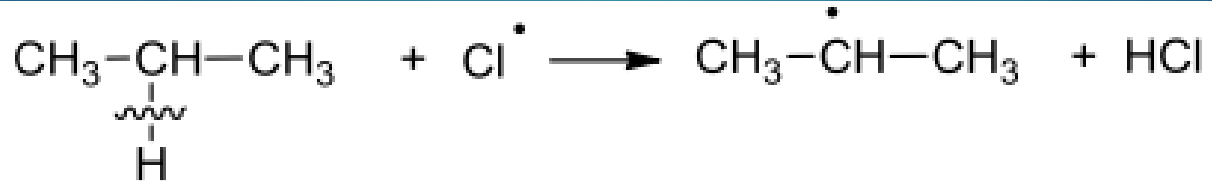


Механизм галогенирования алканов

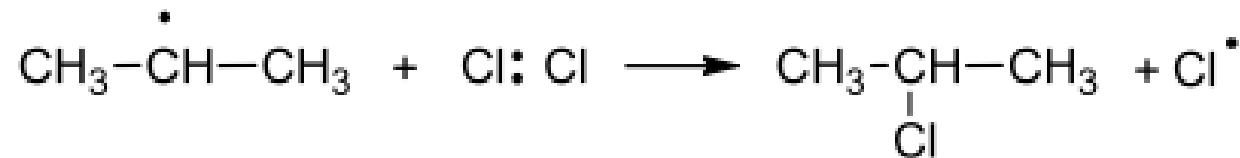
- **Инициирование** (зарождение цепи). Под действием УФ-облучения или при нагревании происходит гомолитический разрыв связи и галоген распадается на атомы:



- **Развитие цепи** (цепь последовательных взаимодействий свободных радикалов и неактивных молекул, в результате которых образуются новые молекулы и новые радикалы).

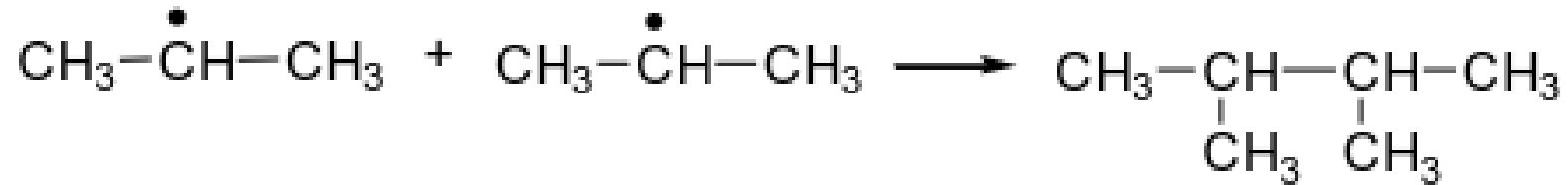
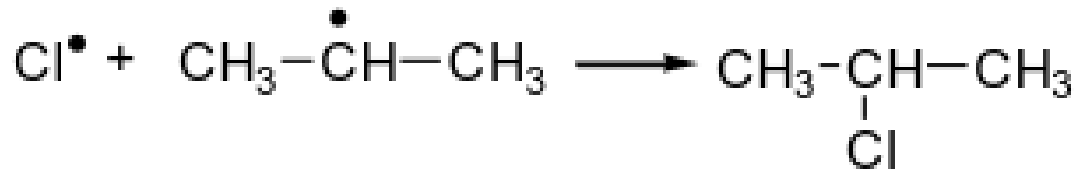


- Образовавшиеся алкильные радикалы (в нашем случае это радикал изопропил) сталкиваются с молекулами галогена и гомолитически разрушают их. При этом получают новые радикалы галогена и образуется алкилгалогенид:



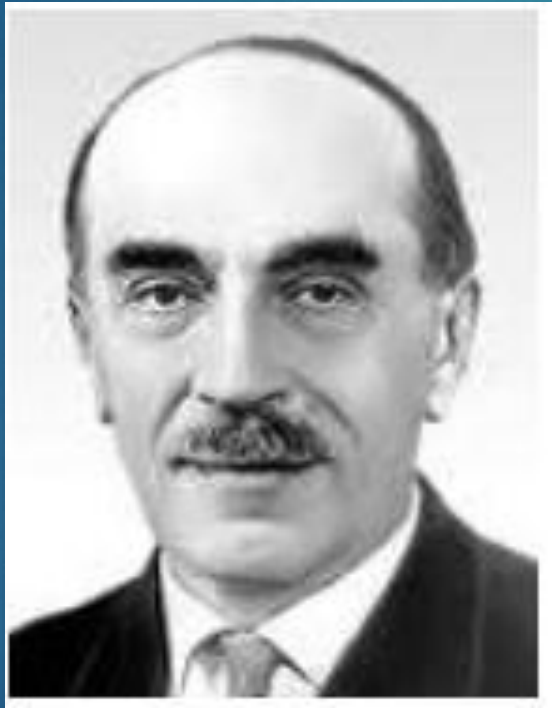
Механизм галогенирования алканов

- ▶ **Обрыв цепи** (соединение радикалов друг с другом с образованием неактивных молекул).
- ▶ Столкновение двух короткоживущих частиц маловероятно, но все же оно иногда происходит и приводит к обрыву какой-либо стадии реакции:



- ▶ В результате последней реакции образуется 2,3-диметилбутан. Это побочный продукт реакции.

- За разработку теории цепных реакций советский академик Семёнов Николай Николаевич и английский химик, член Лондонского королевского общества Хиншелвуд Сирил Норман в 1956 г. были удостоены Нобелевской премии по химии.



Семёнов Николай Николаевич
(1896–1986 гг.)

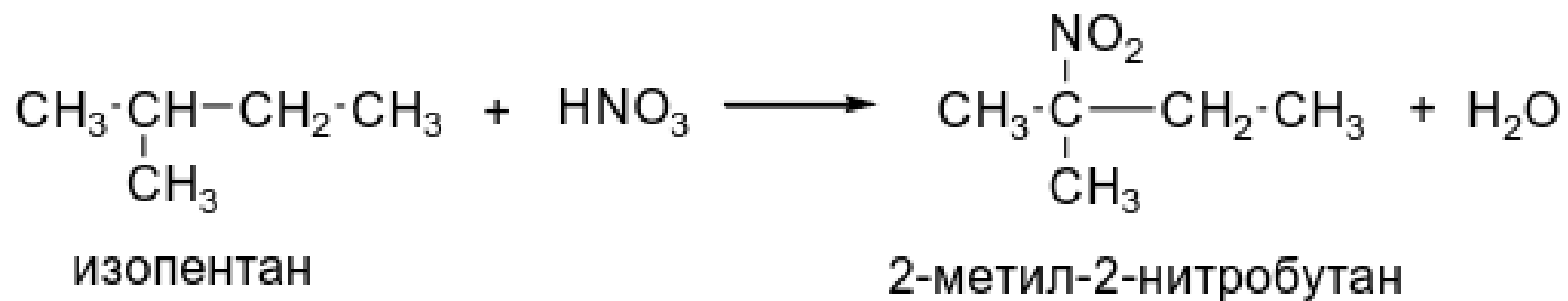


Хиншелвуд Сирил Норман
(1897–1967 гг.)

Реакции радикального замещения

Нитрование алканов

При нитровании используется разбавленная азотная кислота (12–25 %) и температура 140–150 °С. В этих условиях в первую очередь замещаются третичные атомы водорода:

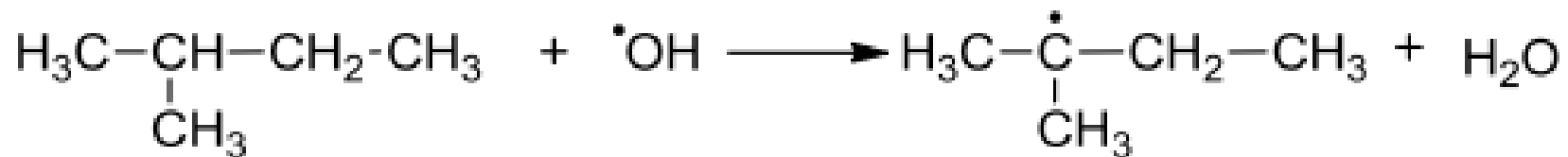


Реакцию нитрования алканов в 1888 г. осуществил русский химик-органик Михаил Иванович Коновалов. Эта реакция названа его именем.

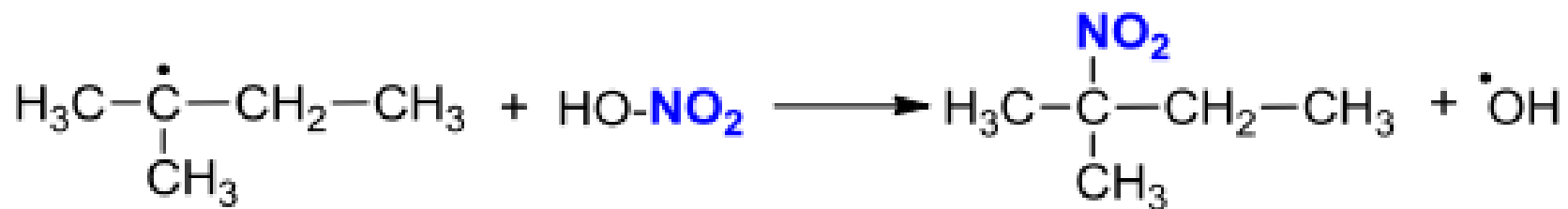
Реакции радикального замещения

Нитрование алканов

Реакция происходит по свободно-радикальному механизму. Свободные радикалы возникают в результате термического расщепления азотной кислоты:



2-метилбутан

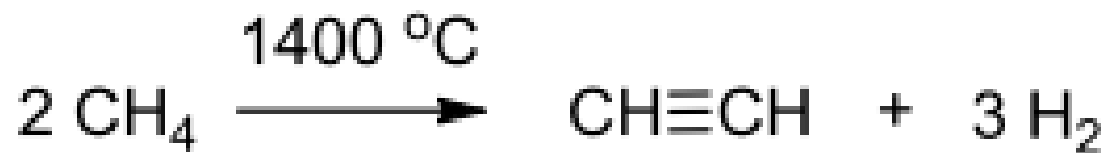


2-метил-2-нитробутан

Пиролиз алканов

Пиролиз – это разрушение соединений при нагревании. Этот термин происходит от греческих слов *pyr* – огонь и *lysis* – разрушение и обозначает расщепление при нагревании. При нагревании алканов без доступа воздуха до 1000 °С они разлагаются на углерод и водород.

Метан термически разрушается при температуре выше 1400 °С:



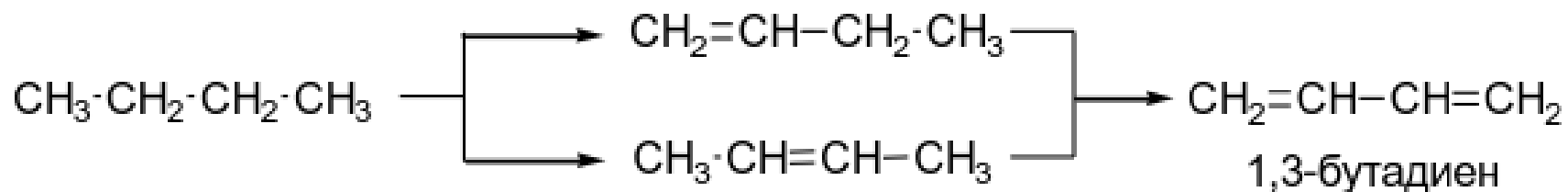
Этот эндотермический процесс положен в основу одного из промышленных способов получения ацетилена. Этан при нагревании до 500–600 °С превращается в этилен:



Пиролиз алканов, особенно когда речь идет о нефти, называется **крекингом**.

Дегидрирование алканов

Дегидрирование – это процесс отщепления водорода от молекулы исходного вещества. Дегидрирование алканов проводят в присутствии катализатора (Ni, Pd, Cr_2O_3). В процессе дегидрирования из алканов получают алкены и сопряженные диены.



Окисление алканов

Алканы с большим числом атомов углерода не удастся окислить по концевому атому углерода, и они могут разрушаться по связи C–C. Так, в промышленном масштабе окислением бутана получают уксусную кислоту:



Следует отметить, что окисление алканов протекает по радикальному механизму.

Применение алканов



Бензин
(температура
кипения 40–180 °С,
углеводороды $C_6 - C_{10}$)



Керосин
(температура
кипения 180–230 °С,
углеводороды $C_{11} - C_{12}$)



Дизельное топливо
(температура
кипения 230–305 °С,
углеводороды $C_{13} - C_{17}$)



Мазут, из которого
перегонкой под
уменьшенным
давлением или с
водяным паром
получают солярное
масло
(углеводороды
 $C_{18} - C_{25}$)



Смазочные масла
(углеводороды
 $C_{28} - C_{38}$)



вазелин, твердый
парафин

При разгонке нефти получают несколько фракций:

Спасибо за
внимание!