

**Алканы**

# Алканы

1  
Номенклату  
ра

5  
Химически  
е свойства

2  
Гомологич  
еский ряд  
и  
изомерия

3  
Физичес  
кие  
свойств  
а

4  
Спектр  
альные  
свойств  
а

6  
Нахождение  
в природе

7 Получение

8.  
Литератур  
а

# Алканы

**Алканы** (также **насыщенные алифатические углеводороды**, **парафины**) — ациклические углеводороды линейного или разветвлённого строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд с общей формулой  $C_n H_{2n+2}$ . Алканы являются насыщенными углеводородами и содержат максимально возможное число атомов водорода. Каждый атом углерода в молекулах алканов находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации — все 4 гибридные орбитали атома С идентичны по форме и энергии, 4 связи направлены в вершины тетраэдра под углами  $109^\circ 28'$ . Связи С—С представляют собой  $\sigma$ -связи, отличающиеся низкой полярностью и поляризуемостью. Длина связи С—С составляет 0,154 нм, длина связи С—Н — 0,1087 нм.

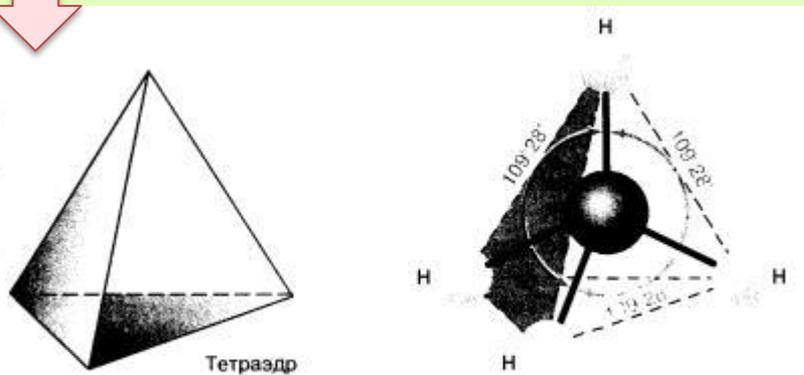
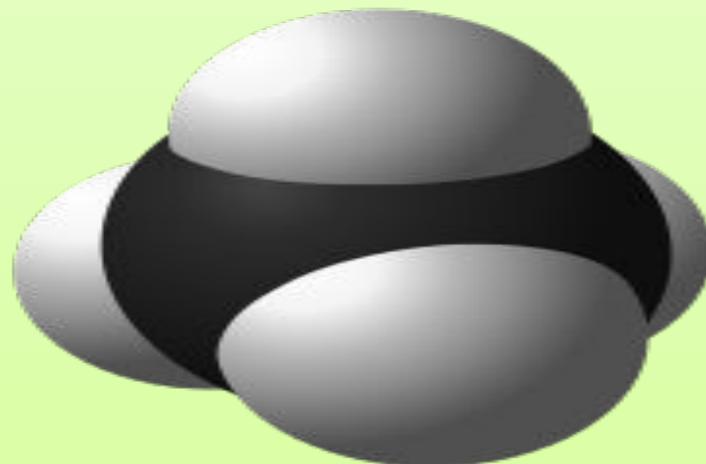


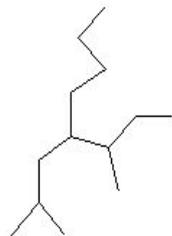
Рис. 11. Строение молекулы метана



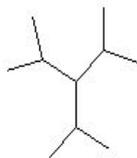
# 1 Номенклатура

## Рациональная

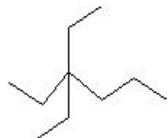
Выбирается один из атомов углеродной цепи, он считается замещённым метаном и относительно него строится название «алкил1алкил2алкил3алкил4метан», например:  
**а:** *н-бутил-втор-бутилизобутилметан* **б:** *триизопропилметан* **в:** *триэтилпропилметан*



а



б



в

## Систематическая ИЮПАК

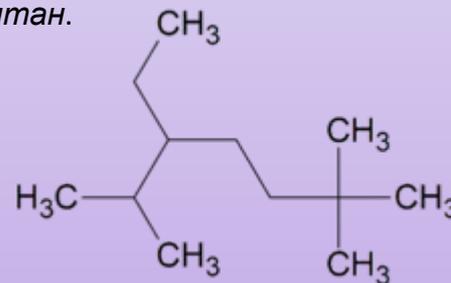
По номенклатуре [ИЮПАК](#) названия алканов образуются при помощи суффикса **-ан** путём добавления к соответствующему корню от названия углеводорода. Выбирается наиболее длинная неразветвлённая углеводородная цепь, при этом нумерация этой цепи начинается со стороны ближайшего к концу цепи заместителя. В названии соединения цифрой указывают номер углеродного атома, при котором находится замещающая группа или [гетероатом](#), затем название группы или гетероатома и название главной цепи. Если группы повторяются, то перечисляют цифры, указывающие их положение, а число одинаковых групп указывают приставками ди-, три-, тетра-. Если группы неодинаковые, то их названия перечисляются в алфавитном порядке.

Например:

*2,6,6-триметил-3-этилгептан (слева направо) / 2,2,6-*

*триметил-5-этилгептан (справа налево)*

При сравнении положений заместителей в обеих комбинациях, предпочтение отдается той, в которой первая отличающаяся цифра является наименьшей. Таким образом, правильное название — *2,2,6-триметил-5-этилгептан*.



## Гомологический ряд и изомерия

гомологи — это вещества, сходные по строению и свойствам и отличающиеся на одну или более групп  $\text{CH}_2$ . Предельные углеводороды составляют гомологический ряд метана.

Алканы, число атомов углерода в которых больше трёх, имеют изомеры. Изомерия предельных углеводородов обусловлена простейшим видом структурной изомерии — изомерией углеродного скелета, а начиная с  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  — также оптической изомерией<sup>[3]</sup>. Число структурных изомеров алканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  в зависимости от числа атомов углерода  $n$  без учёта стереоизомерии<sup>[4][5]</sup> и с учётом стереоизомерии

### Гомологический ряд алканов (первые 10 членов)

<u>Метан</u>	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_4$
<u>Этан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6$
<u>Пропан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_8$
<u>Бутан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
<u>Пентан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$
<u>Гексан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$
<u>Гептан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$
<u>Октан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$
<u>Нонан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	$\text{C}_9\text{H}_{20}$
<u>Дека</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

$n$	Число изомеров	С учётом стереоизомерии
4	<u>2</u>	2
5	<u>3</u>	3
6	<u>5</u>	5
7	<u>9</u>	<u>11</u>
8	<u>18</u>	<u>24</u>
9	<u>35</u>	<u>55</u>
10	<u>75</u>	<u>136</u>
11	<u>159</u>	<u>345</u>
12	<u>355</u>	<u>900</u>
13	<u>802</u>	2412
14	1858	6563
15	4347	18 127
20	366 319	3 396 844
25	36 797 588	749 329 719
30	4 111 846 763	182 896 187 256

## 3 Физические свойства

Температуры плавления и кипения увеличиваются с молекулярной массой и длиной главной углеродной цепи. При стандартных условиях, установленных ИЮПАК (давление  $10^5$  Па, температура  $0^\circ\text{C}$ ), неразветвлённые алканы с  $\text{C}_1\text{H}_4$  до  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  являются газами, с  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  до  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$  — жидкостями, а начиная с  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  и далее — твёрдыми веществами. Температуры плавления и кипения понижаются от менее разветвлённых к более разветвлённым. Так, например, при  $20^\circ\text{C}$  н-пентан — жидкость, а неопентан — газ. Газообразные алканы горят бесцветным или бледно-голубым пламенем с выделением большого количества тепла.

Физические свойства нормальных алканов

n	Название	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления
1	<a href="#">Метан</a>	-182,48	-161,5	0,416 при $T_{\text{кип}}$	
2	<a href="#">Этан</a>	-183,3	-88,63	0,546 при $T_{\text{кип}}$	
3	<a href="#">Пропан</a>	-187,7	-42,1	0,585 при $T_{\text{кип}}$	
4	<a href="#">Бутан</a>	-138,35	-0,5	0,6 при $T_{\text{кип}}$	1,3326
	<a href="#">Изобутан</a>	-159,60	-11,73	0,5510 при $T_{\text{кип}}$	
5	<a href="#">Пентан</a>	-129,7	36,07	0,6262	1,3575
6	<a href="#">Гексан</a>	-95,3	68,7	0,6594	1,3749
7	<a href="#">Гептан</a>	-90,6	98,4	0,638	1,3876
8	<a href="#">Октан</a>	-55,8	125,7	0,7025	1,3974
9	<a href="#">Нонан</a>	-54	150,8	0,718	1,4054
10	<a href="#">Декан</a>	-29,7	174,1	0,730	1,4119
11	<a href="#">Ундекан</a>	-25,6	195,9	0,7402	1,4151
12	<a href="#">Додекан</a>	-9,6	216,3	0,7487	1,4216
13	<a href="#">Тридекан</a>	-5,4	235,5	0,7564	1,4256
14	<a href="#">Тетрадекан</a>	5,9	253,6	0,7628	1,4289
15	<a href="#">Пентадекан</a>	9,9	270,6	0,7685	1,4310
16	<a href="#">Гексадекан</a>	18,2	286,8	0,7734	1,4345
17	<a href="#">Гептадекан</a>	22,0	301,9	0,778*	1,4369*
18	<a href="#">Октадекан</a>	28,2	316,1	0,7819*	1,4390*
19	<a href="#">Нонадекан</a>	32,1	329,76	0,7855*	1,4409*
20	<a href="#">Эйкозан</a>	36,8	342,7	0,7887*	1,4426*
21	<a href="#">Генэйкозан</a>	40,5	355,1	0,7917*	1,4441*

## 4 Спектральные свойства

### ИК-спектроскопия

В ИК-спектрах алканов четко проявляются частоты валентных колебаний связи С—Н в области  $2850\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ . Частоты валентных колебаний связи С—С переменны и часто малоинтенсивны. Характеристические деформационные колебания в связи С—Н в метильной и метиленовой группах обычно лежат в интервале  $1400\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ , однако метильная группа дает в спектрах слабую полосу при  $1380\text{ см}^{-1}$ .

### УФ-спектроскопия

Чистые алканы не поглощают в ультрафиолетовой области выше  $2000\text{ \AA}$  и по этой причине часто оказываются отличными растворителями для снятия УФ-спектров других соединений.

# 5 Химические свойства

5.1 Реакции радикального замещения

5.2 Реакции электрофильного замещения

5.1.1 Галогенирование

5.1.2 Сульфохлорирование (реакция Рида)

5.1.3 Нитрование

5.1.4 Реакции окисления

5.1.5 Термические превращения алканов

5.1.6 Конверсия метана



### 5.1.1

## Галогенирова ние

Галогенирование:  
 $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$   
В случае избытка  
галогена хлорирование  
может пойти дальше,  
вплоть до полного  
замещения всех атомов  
водорода на хлор:

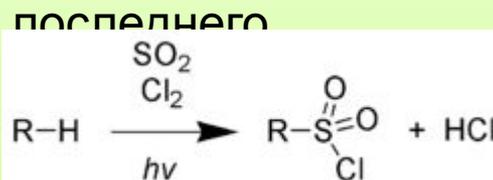
Галогенирование:  
 $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$   
дихлорметан хлористый  
метилен

$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CHCl}_3$   
трихлорметан хлороформ

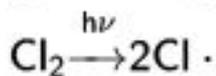
$\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_4$   
тетрахлорметан  
четырёххлористый углерод

5.1.2  
Сульфохлорирование  
(реакция  
Рида)

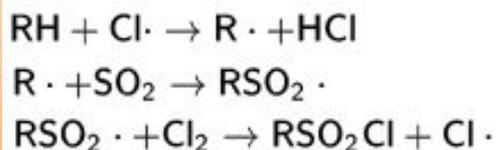
При облучении УФ-излучением алканы реагируют со смесью  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . После того, как с уходом хлороводорода образуется алкильный радикал, присоединяется диоксид серы. Образовавшийся сложный радикал стабилизируется захватом атома хлора с разрушением очередной молекулы



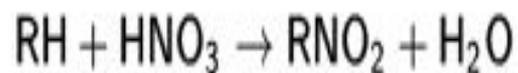
Инициирование цепного процесса:



Развитие цепного процесса:



Алканы реагируют с 10% раствором азотной кислоты или оксидом азота  $\text{NO}_2$  в газовой фазе при температуре  $140^\circ\text{C}$  и небольшом давлении с образованием нитро

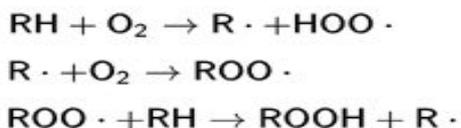


5.1.3  
Нитрование

**Реакция  
Коновалова**

5.1.4  
Реакции  
окисления

Окисление алканов в жидкой фазе протекает по свободно-радикальному механизму и приводит к образованию гидропероксидов, продуктов их разложения и взаимодействия с исходным алканом. Схема основной реакции автоокисления



**Горение**

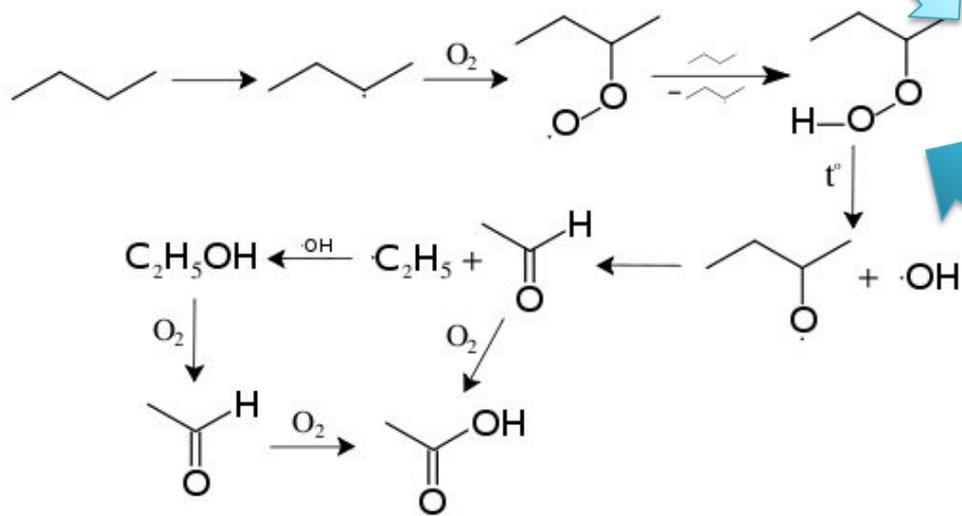
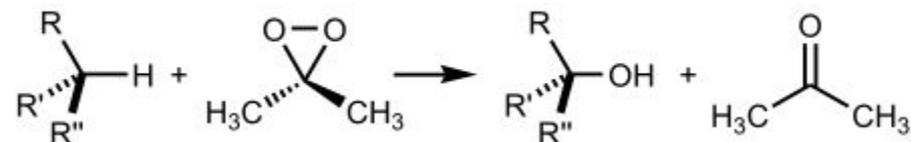


## Каталитическое окисление

В реакциях каталитического окисления алканов могут образовываться спирты, альдегиды, карбоновые кислоты. При мягком окислении  $\text{CH}_4$  в присутствии катализатора кислородом при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  могут образоваться:

- метанол:  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$
- формальдегид:  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$
- муравьиная кислота:  $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$

Окисление также может осуществляться воздухом. Процесс проводится в жидкой или газообразной фазе. В промышленности так получают высшие жирные спирты и соответствующие кислоты. Реакция окисления алканов диметилдиоксираном:



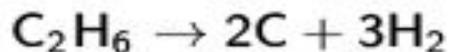
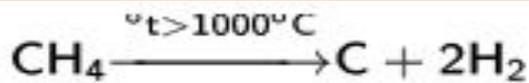
Механизм реакций получения кислот путём каталитического окисления и расщепления алканов показан ниже на примере получения из бутана уксусной кислоты:

## Термические превращения алканов Разложение

### Крекинг

Реакции разложения происходят лишь под влиянием больших температур. Повышение температуры приводит к разрыву углеродной связи и образованию

Примеры:

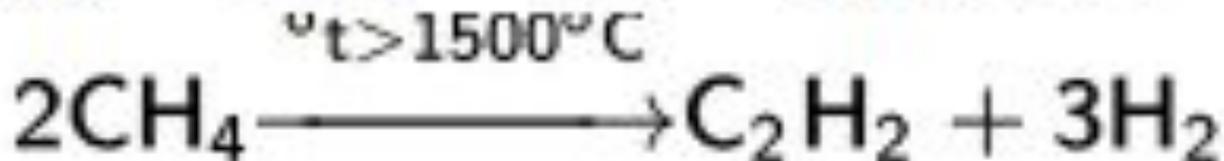
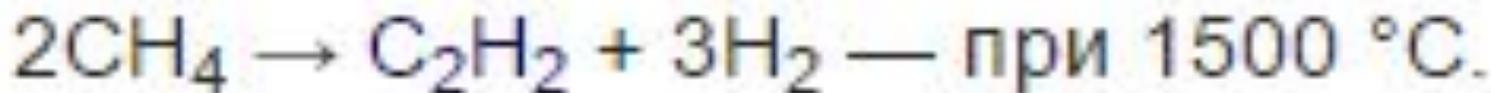


При нагревании выше 500 °С алканы подвергаются пиролизическому разложению с образованием сложной смеси продуктов, состав и соотношение которых зависят от температуры и времени реакции. При [пиролизе](#) происходит расщепление углерод-углеродных связей с образованием алкильных радикалов.

В 1930—1950 гг. пиролиз высших алканов использовался в промышленности для получения сложной смеси алканов и алкенов, содержащих от пяти до десяти атомов углерода. Он получил название «термический крекинг». С помощью термического крекинга удавалось увеличить количество бензиновой фракции за счёт расщепления алканов, содержащихся в керосиновой фракции (10—15 атомов углерода в углеродном скелете) и фракции солярового масла (12—20 атомов углерода). Однако октановое число бензина, полученного при термическом крекинге, не превышает 65, что не удовлетворяет требованиям условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания.

В настоящее время термический крекинг полностью вытеснен в промышленности каталитическим крекингом, который проводят в газовой фазе при более низких температурах — 400—450 °С и низком давлении — 10—15 атм на алюмосиликатном катализаторе, который непрерывно регенерируется сжиганием образующегося на нём кокса в токе воздуха. При каталитическом крекинге в полученном бензине резко возрастает содержание алканов с разветвлённой структурой.

Для метана:



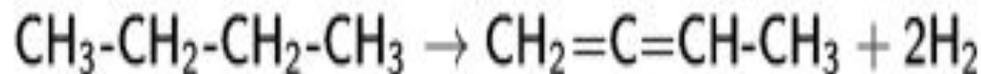
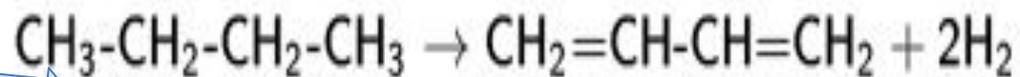
1) В углеродном скелете 2 (этан) или 3 (пропан) атома углерода — получение (терминальных) алкенов, так как других в данном случае не может получиться; выделение водорода:

Условия протекания: 400—600 °С, катализаторы — Pt, Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, например, образование этилена из этана:

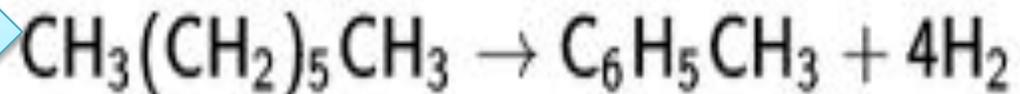
Дегидрирование



2) В углеродном скелете 4 (бутан, изобутан) или 5 (пентан, 2-метилбутан, [неопентан](#)) атомов углерода — получение алкадиенов, например, бутадиена-1,3 и бутадиена-1,2 из бутана:

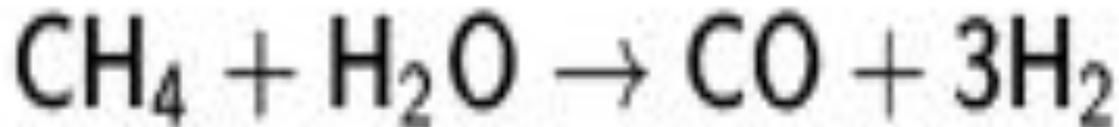


3) В углеродном скелете 6 (гексан) и более атомов углерода — получение бензола и его производных:



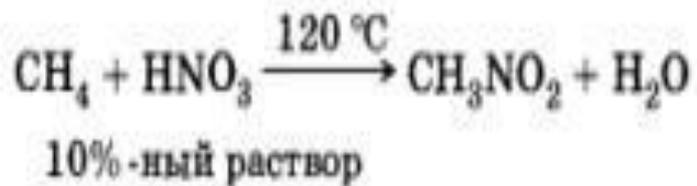
Конверсия метана

Продукт этой реакции (смесь CO и H<sub>2</sub>) называется «синтез-газом»



### 5.1.3 Нитрование

Реакция нитрования (реакция Коновалова)  
Реакция применяется для получения нитросоединений — растворителей, исходных веществ для многих синтезов.



### 5.1.4 Реакции окисления

**Каталитическое окисление алканов кислородом**  
Эти реакции являются основой важнейших промышленных процессов получения альдегидов, кетонов, спиртов непосредственно из предельных углеводородов, например:  
 $\text{CH}_4 + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

## 6 Нахождение в природе

Нахождение  
в космосе

Нахождение  
на Земле

В небольших количествах алканы содержатся в атмосфере внешних газовых планет Солнечной системы: на [Юпитере](#) — 0,1 % метана, 0,0002 % этана, на Сатурне метана 0,2 %, а этана — 0,0005 %, метана и этана на [Уране](#) — соответственно 1,99 % и 0,00025 %, на [Нептуне](#) же — 1,5 % и  $1,5 \cdot 10^{-10}$ , соответственно. На спутнике Сатурна [Титане](#) метан (1,6 %) содержится в жидком виде, причем, подобно воде, находящейся на Земле в [круговороте](#), на Титане существуют (полярные) озёра метана (в смеси с этаном) и метановые дожди. К тому же, как предполагается, метан поступает в атмосферу Титана в результате деятельности вулкана. Кроме того, метан найден в хвосте [кометы](#) Хиякутаке и в [метеоритах](#) ([углистых хондритах](#)). Предполагается также, что метановые и этановые кометные льды образовались в межзвёздном пространстве

В земной атмосфере метан присутствует в очень небольших количествах (около 0,0001 %), он производится некоторыми [археями](#) ([архебактериями](#)), в частности, находящимися в кишечном тракте [крупного рогатого скота](#). Промышленное значение имеют месторождения низших алканов в форме [природного газа](#), [нефти](#) и, вероятно, в будущем — [газовых гидратов](#) (найлены в областях [вечной мерзлоты](#) и под океанами). Также метан содержится в [биогазе](#).

Высшие алканы содержатся в [кутикуле растений](#), предохраняя их от высыхания, паразитных грибков и мелких растительноядных организмов. Это обыкновенно цепи с нечётным числом [атомов углерода](#), образующиеся при [декарбоксилировании жирных кислот](#) с чётным количеством углеродных атомов. У животных алканы встречаются в качестве [феромонов](#) у [насекомых](#), в частности у [мухи цеце](#) (2-метилгептадекан  $C_{18}H_{38}$ , 17,21-диметилгептатриаконтан  $C_{39}H_{80}$ , 15,19-диметилгептатриаконтан  $C_{39}H_{80}$  и 15,19,23-триметилгептатриаконтан  $C_{40}H_{82}$ ). Некоторые [орхидеи](#) при помощи алканов-феромонов привлекают опылителей.



Добыча  
нефти

7

# Получени



Восстановлени е галогенпроизводных алканов:

Восстановлени е спиртов:

Восстановлени е карбонильных соединений

Синтез Кольбе

Гидрирование непредельных углеводородов

Реакция Вюрца

Синтез Фишера — Тропша

Восстановление  
галогенпроизводных алканов:

При каталитическом гидрировании в присутствии палладия галогеналканы превращаются в алканы



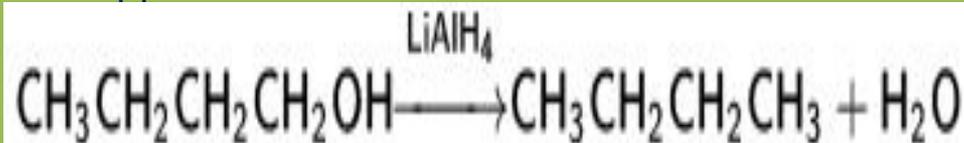
Восстановление иодалканов происходит при нагревании последних с иодоводородной кислотой:



Для восстановления галогеналканов пригодны также амальгама натрия, гидриды металлов, натрий в спирте, цинк в соляной кислоте или цинк в спирте

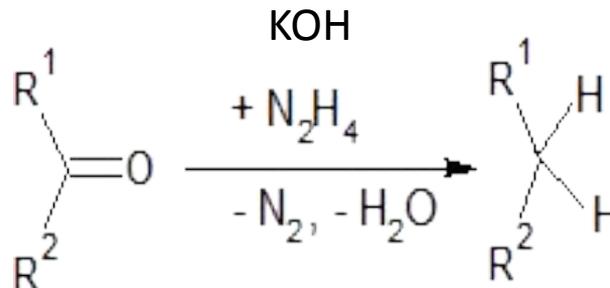
Восстановление спиртов:

Восстановление спиртов приводит к образованию углеводородов, содержащих то же количество атомов С. Так, например, проходит реакция восстановления бутанола ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), проходящую в присутствии  $\text{LiAlH}_4$ . При этом выделяется вода



Восстановлен  
ие  
карбонильны  
х соединений

Реакция Кижнера — Вольфа:  
Реакцию проводят в избытке гидразина в  
высококипящем растворителе в присутствии



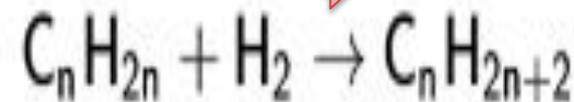
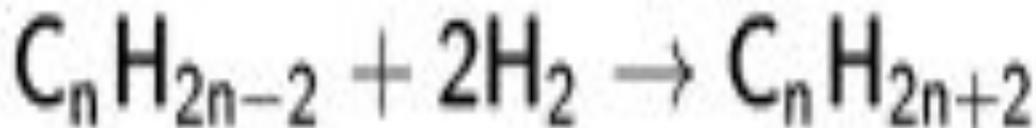
Реакция Клемменсена



Гидрирование  
непредельных  
углеводородо  
в

Из алкинов

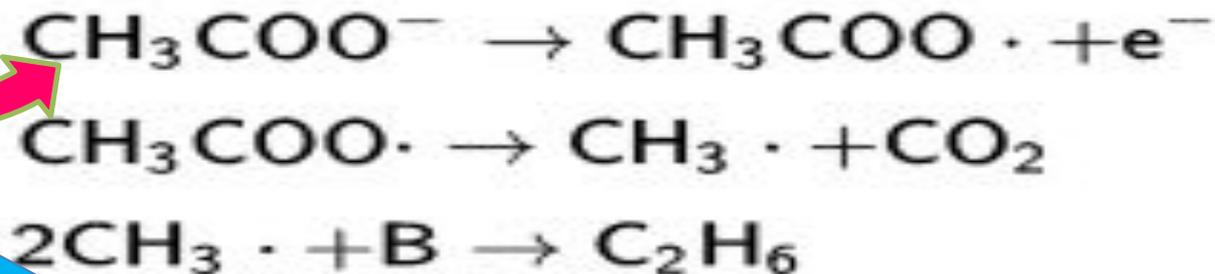
Из  
алкенов



## Синтез Кольбе

При электролизе солей карбоновых кислот, анион кислоты —  $\text{RCOO}^-$  перемещается к аноду, и там, отдавая электрон превращается в неустойчивый радикал  $\text{RCOO}\cdot$ , который сразу декарбоксилируется. Радикал  $\text{R}\cdot$  стабилизируется путём сдвигания с подобным радикалом, и образуется  $\text{R-R}$   
Например:

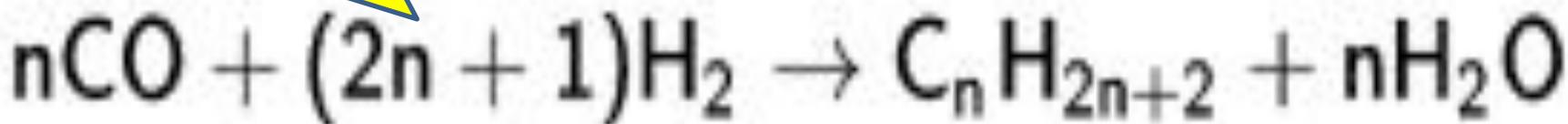
## Реакция Вюрца



## Синтез Фишера — Тропша



Реакция идёт в ТГФ при температуре  $-80^\circ\text{C}$  При взаимодействии  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  возможно образование смеси продуктов ( $\text{R-R}$ ,  $\text{R}'\text{-R}'$ ,  $\text{R-R}'$ )



## 8. Литература

Активация и каталитические реакции алканов / Пер. с англ.; под ред. К. Хилла. — М.: Мир, 1992.

Петров Ал. А. Химия алканов. — М.: Наука, 1974. — 243 с.

Физер Л., Физер М. Органическая химия. Углубленный курс. — М., 1966. — Т. 1. — 680 с.

Рудаков Е. С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. — Киев: Наукова думка, 1985.

Химическая энциклопедия / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. — Т. 3: Меди сульфиды — Полимерные красители. — 640 с. — [ISBN 5-85270-039-8](#).