

Алканы

Алканы

1
Номенклатура

5
Химические свойства

2
Гомологический ряд и изомерия

3
Физические свойства

4
Спектральные свойства

6
Нахождение в природе

7
Получение

8.
Литература

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 σ -связи, отличающиеся низкой полярностью и поляризуемостью. Длина связи С—С составляет 0,154 нм, длина связи С—Н — 0,1087 нм.

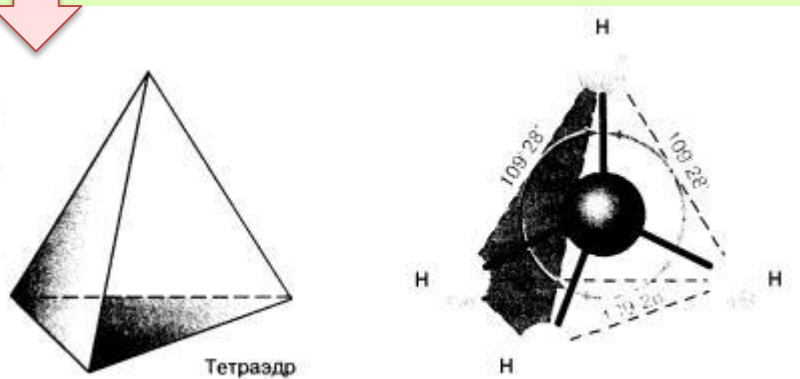
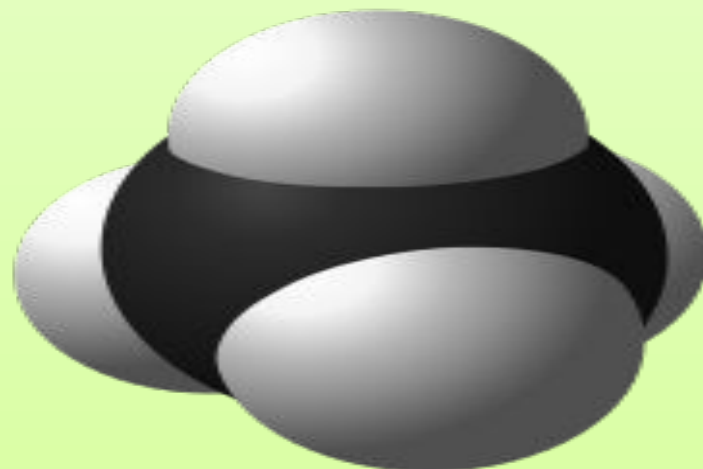


Рис. 11. Строение молекулы метана



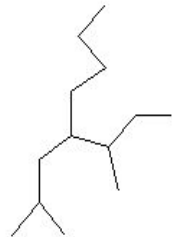
1 Номенклатура

Рациональная

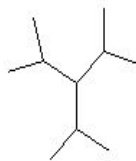
Выбирается один из атомов углеродной цепи, он считается замещённым метаном и относительно него строится название

«алкил1алкил2алкил3алкил4метан», например:

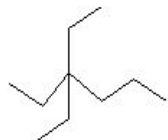
а: *n*-бутил-втор-бутилизобутилметан
б: триизопропилметан
в: триэтилпропилметан



а



б



в

Систематическая ИЮПАК

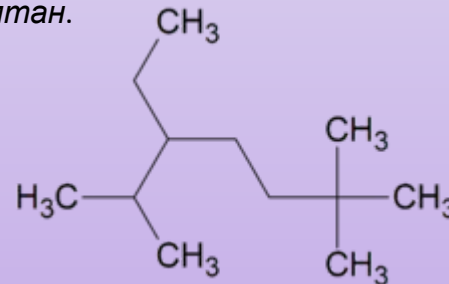
По номенклатуре [ИЮПАК](#) названия алканов образуются при помощи суффикса **-ан** путём добавления к соответствующему корню от названия углеводорода. Выбирается наиболее длинная неразветвлённая углеводородная цепь, при этом нумерация этой цепи начинается со стороны ближайшего к концу цепи заместителя. 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 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 C_7H_{16} — также оптической изомерией^[3]. Число структурных изомеров алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в зависимости от числа атомов углерода n без учёта стереоизомерии^{[4][5]} и с учётом стереоизомерии

Гомологический ряд алканов (первые 10 членов)

<u>Метан</u>	CH_4	CH_4
<u>Этан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	C_2H_6
<u>Пропан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_3H_8
<u>Бутан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_4H_{10}
<u>Пентан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_5H_{12}
<u>Гексан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_6H_{14}
<u>Гептан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_7H_{16}
<u>Октан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_8H_{18}
<u>Нонан</u>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	C_9H_{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°C), неразветвлённые алканы с C_1H_4 до C_4H_{10} являются газами, с C_5H_{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°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	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	<u>Плотность</u> , г/см ³	Показатель преломления
1	Метан	-182,48	-161,5	0,416 при $T_{\text{кип}}$	
2	Этан	-183,3	-88,63	0,546 при $T_{\text{кип}}$	
3	Пропан	-187,7	-42,1	0,585 при $T_{\text{кип}}$	
4	Бутан	-138,35	-0,5	0,6 при $T_{\text{кип}}$	1,3326
	Изобутан	-159,60	-11,73	0,5510 при $T_{\text{кип}}$	
5	Пентан	-129,7	36,07	0,6262	1,3575
6	Гексан	-95,3	68,7	0,6594	1,3749
7	Гептан	-90,6	98,4	0,638	1,3876
8	Октан	-55,8	125,7	0,7025	1,3974
9	Нонан	-54	150,8	0,718	1,4054
10	Декан	-29,7	174,1	0,730	1,4119
11	Ундекан	-25,6	195,9	0,7402	1,4151
12	Додекан	-9,6	216,3	0,7487	1,4216
13	Тридекан	-5,4	235,5	0,7564	1,4256
14	Тетрадекан	5,9	253,6	0,7628	1,4289
15	Пентадекан	9,9	270,6	0,7685	1,4310
16	Гексадекан	18,2	286,8	0,7734	1,4345
17	Гептадекан	22,0	301,9	0,778*	1,4369*
18	Октадекан	28,2	316,1	0,7819*	1,4390*
19	Нонадекан	32,1	329,76	0,7855*	1,4409*
20	Эйкозан	36,8	342,7	0,7887*	1,4426*
21	Генэйкозан	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 см^{-1} .

УФ-спектроскопия

Чистые алканы не поглощают в ультрафиолетовой области выше 2000 \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:

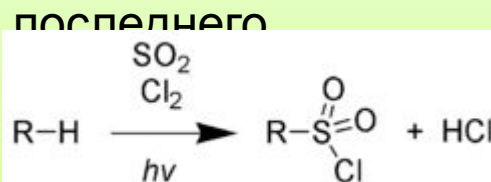
Галогенирование:
 $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$
дихлорметан хлористый
метилен

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

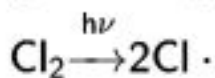
$\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_4$
тетрахлорметан
четырёххлористый углерод

5.1.2
Сульфохлорирование
(реакция
Рида)

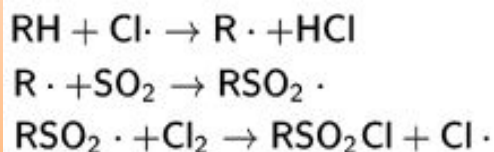
При облучении УФ-излучением алканы реагируют со смесью SO_2 и Cl_2 . После того, как с уходом хлороводорода образуется алкильный радикал, присоединяется диоксид серы. Образовавшийся сложный радикал стабилизируется захватом атома хлора с разрушением очередной молекулы



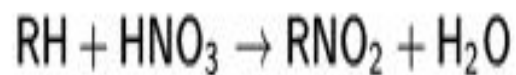
Инициирование цепного процесса:



Развитие цепного процесса:



Алканы реагируют с 10% раствором азотной кислоты или оксидом азота NO_2 в газовой фазе при температуре 140°C и небольшом давлении с образованием нитро

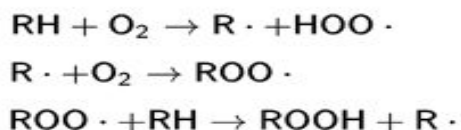


5.1.3
Нитрование

**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

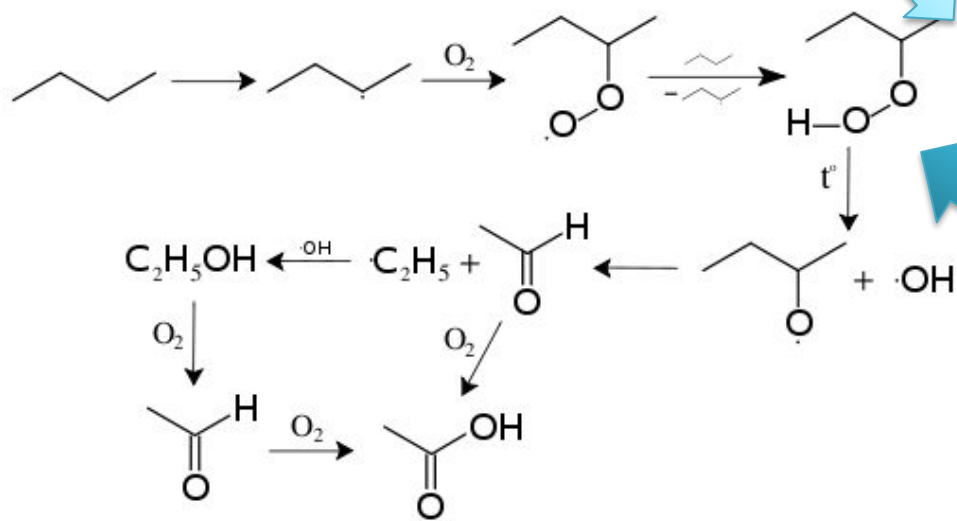
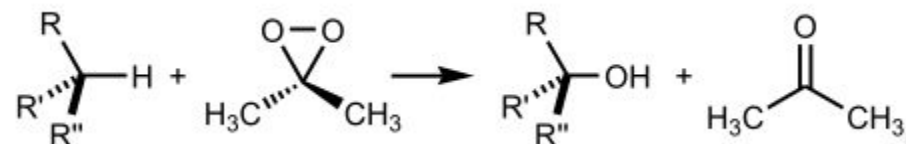


Каталитическое окисление

В реакциях каталитического окисления алканов могут образовываться спирты, альдегиды, карбоновые кислоты. При мягком окислении CH_4 в присутствии катализатора кислородом при 200°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:



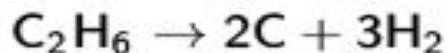
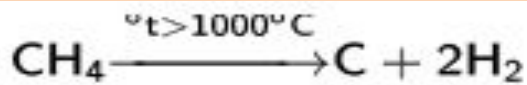
Механизм реакций получения кислот путём каталитического окисления и расщепления алканов показан ниже на примере получения из бутана уксусной кислоты:

Термические превращения алканов Разложение

Крекинг

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

Примеры:

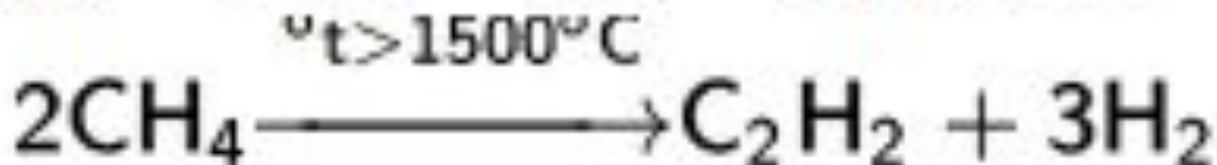
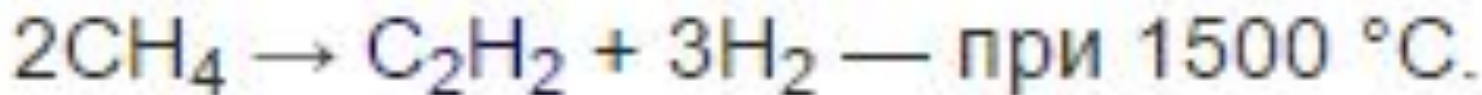


При нагревании выше 500 °С алканы подвергаются пиролизическому разложению с образованием сложной смеси продуктов, состав и соотношение которых зависят от температуры и времени реакции. При [пиролизе](#) происходит расщепление углерод-углеродных связей с образованием алкильных радикалов.

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.

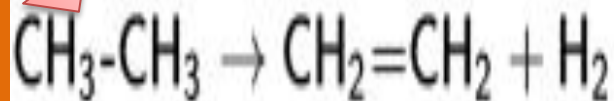
Для метана:



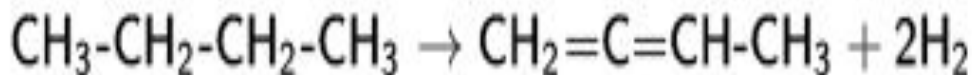
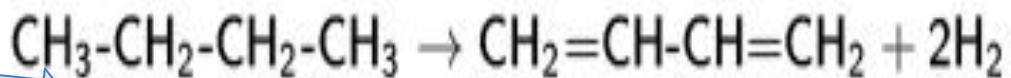
1) В углеродном скелете 2 (этан) или 3 (пропан) атома углерода — получение (терминальных) алкенов, так как других в данном случае не может получиться; выделение водорода:

Условия протекания: 400—600 °С, катализаторы — Pt, Ni, Al₂O₃, Cr₂O₃, например, образование этилена из этана:

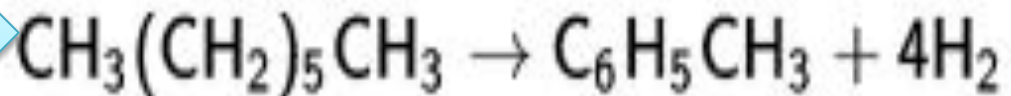
Дегидрирование



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:

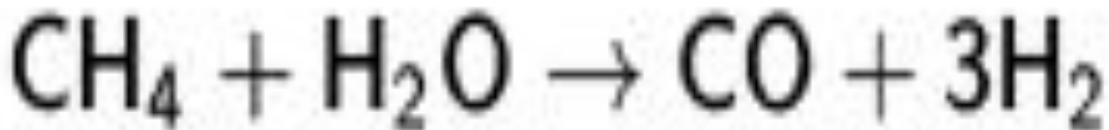


3) В углеродном скелете 6 (гексан) и более атомов углерода — получение бензола и его производных:



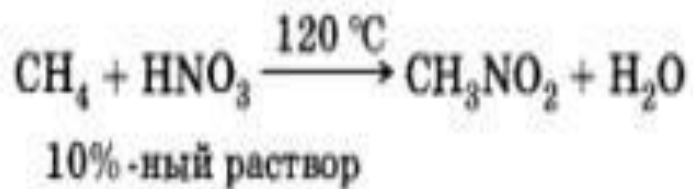
Конверсия метана

Продукт этой реакции (смесь CO и H₂) 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:
 $\text{CH}_4 + [\text{O}] \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

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
галогенпроизв
одных алканов:

Восстановл
ение
спиртов:

Восстановлен
ие
карбонильны
х соединений

Гидрирование
непредельных
углеводородо
в

Синтез
Кольбе

Реакция
Вюрца

Синтез
Фишера —
Тропша



Восстановление
галогенпроизводных алканов:

При каталитическом гидрировании в присутствии палладия галогеналканы превращаются в алканы



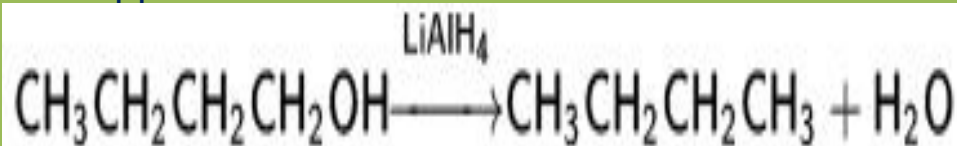
Восстановление иодалканов происходит при нагревании последних с иодоводородной кислотой:



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

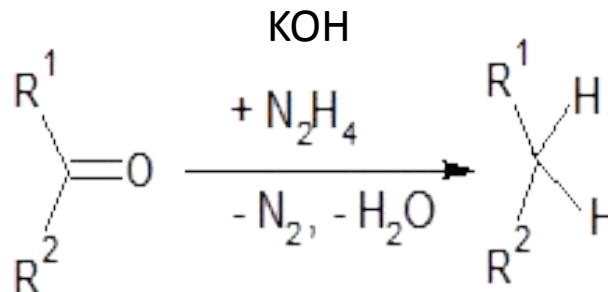
Восстановление спиртов:

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 LiAlH_4 . При этом выделяется вода

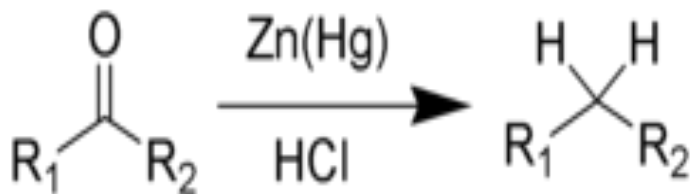


Восстановлен
ие
карбонильны
х соединений

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



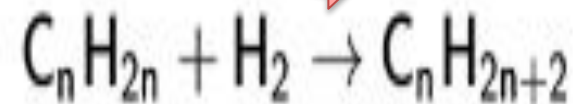
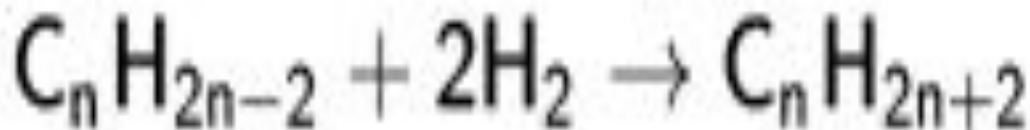
Реакция Клемменсена



Гидрирование
непредельных
углеводородо
в

Из алкинов

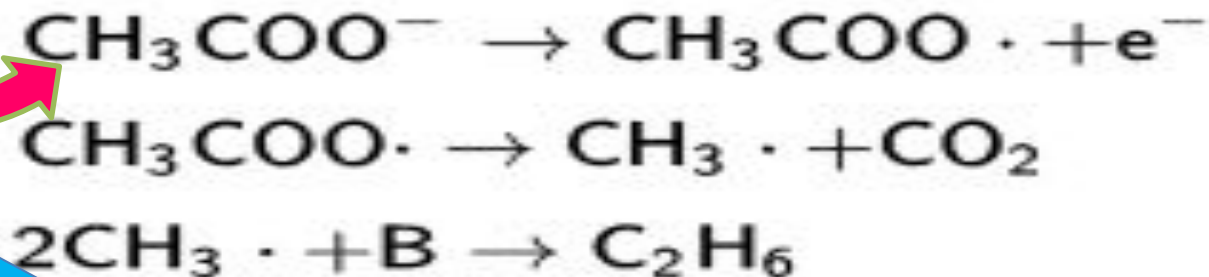
Из
алкенов



Синтез Кольбе

При электролизе солей карбоновых кислот, анион кислоты — 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 R-R
Например:

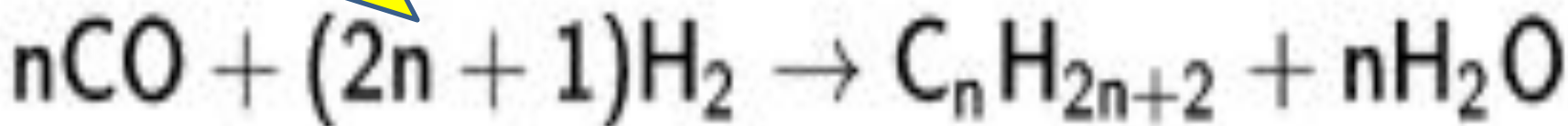
Реакция Вюрца



Синтез Фишера — Тропша



Реакция идёт в ТГФ при температуре -80°C При взаимодействии R и R' возможно образование смеси продуктов (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](#).