

Тема 3: Алканы

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
2. Химические свойства. Общие представления о механизме цепных радикальных реакций замещения в алканах (на примере реакции галогенирования).
3. Способы получения и практическое использование

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Предельные углеводороды (алканы, парафины, насыщенные углеводороды) – органические вещества, состоящие из атомов углерода и водорода, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой одинарными (или σ -связями), и имеющие общую формулу C_nH_{2n+2} .

Используя эту формулу, можно легко написать молекулярную формулу любого предельного углеводорода - алкана, зная число углеродных атомов в его молекуле. Например, если $n = 25$, то углерод будет выражаться формулой $C_{25}H_{52}$. Оставшиеся валентности углеродного атома, не затраченные на связь с другими атомами углерода, полностью насыщены водородом. Поэтому предельные (насыщенные) углеводороды содержат в молекуле максимальное число водородных атомов.

В пределах каждого класса органические вещества объединяются в **гомологические ряды**. **Гомологический ряд** - это ряд веществ одного класса, в пределах которого каждый последующий представитель отличается от предыдущего на группу CH_2 , которая называется **гомологической разностью**. Вещества, входящие в один гомологический ряд, являются по отношению друг к другу **гомологами**, т. е. отличаются друг от друга на одну или несколько гомологических разностей.

Суффикс **-ан** является характерным для названия всех алканов. Начиная с пятого гомолога, название алкана образуется из греческого числительного, указывающего число атомов углерода в молекуле, и суффикса **-ан**: пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $C_{10}H_{22}$ и т.д.

Названия предельных углеводородов ряда метана с нормальной цепью и их остатков даны в таблице 1:

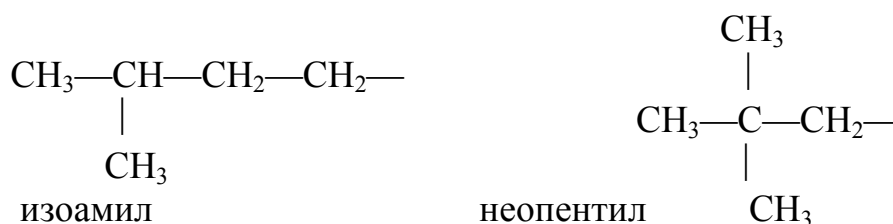
Таблица 1

Углеводороды-алканы		Остатки алканов (алкилы) (устаревшее название - радикалы)			
формула	название	формула	название	формула	Название*
CH_4	метан	CH_3-	метил	$CH_2=$	метилен
C_2H_6	этан	C_2H_5-	этил	$C_2H_4=$	этилиден
C_3H_8	пропан	C_3H_7-	пропил	$C_3H_6=$	пропелиден
C_4H_{10}	бутан	C_4H_9-	бутил	$C_4H_8=$	бутилиден

C_5H_{12}	пентан	$C_5H_{11}-$	амил ^{**}	$C_5H_{10}=$	пентилиден
C_6H_{14}	гексан	$C_6H_{13}-$	гексил	$C_6H_{12}=$	гексилиден
C_7H_{16}	гептан	$C_7H_{15}-$	гептил	$C_7H_{14}=$	гептилиден
C_8H_{18}	октан	$C_8H_{17}-$	октил	$C_8H_{16}=$	октилиден
C_9H_{20}	Нонан ^{***}	$C_9H_{19}-$	нонил	$C_9H_{18}=$	нонилиден
$C_{10}H_{22}$	декан	$C_{10}H_{21}-$	децил	$C_{10}H_{20}=$	децилиден
$C_{11}H_{24}$	ундекан	$C_{11}H_{23}-$	ундецил	$C_{11}H_{22}=$	ундецилиден

* Для трехвалентного остатка принято название – илидин;

** Тривиальное название амил для остатка пентана общеупотребительно; строго по правилам номенклатуры этот остаток должен быть назван – пентил. Названия изоамил (изопентил) и неопентил приняты для следующих первичных остаток изопентана и неопентана:



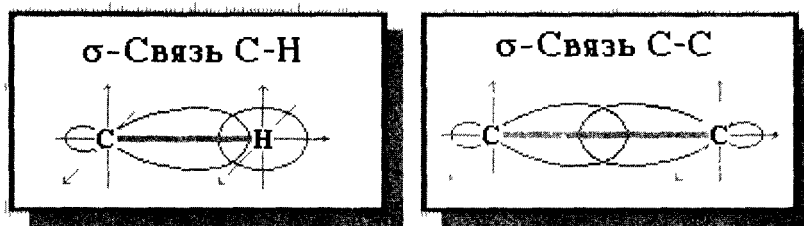
*** Название нонан происходит не от греческого, а от латинского числительного (нона – девять).

Строение.

Из этих формул видно, что в алканах имеются два типа химических связей: $C-C$ и $C-H$.

Связь $C-C$ является ковалентной неполярной. Связь $C-H$ - ковалентная слабополярная, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2.5 - для углерода и 2.1 - для водорода). Образование ковалентных связей в алканах за счет общих электронных пар атомов углерода и водорода можно показать с помощью электронных формул:

Атомы углерода и атомы углерода и водорода в молекулах алканов связаны σ -связью.

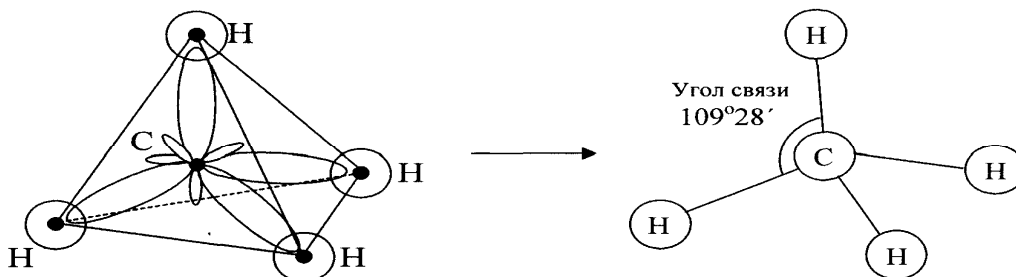


Характеристики связей в алканах

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм	Дипольный момент, Д
$C-C$	348	0,154	0
$C-H$	414	0,110	0,40

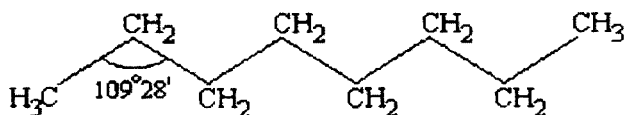
Атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации или в *первом валентном* состоянии. Следовательно, в каждом из них имеются 4 гибридных электронных облака, которые, стремясь к

максимальному расталкиванию, по отношению друг к другу, располагаются в пространстве под углом $109^{\circ}28'$. Зная это, можно наглядно показать пространственное электронное строение алканов. Так, для метана оно будет следующим:



Данная структура называется **тетраэдром**.

У более тяжёлых представителей класса алканов углеродная цепь имеет следующее пространственное строение:

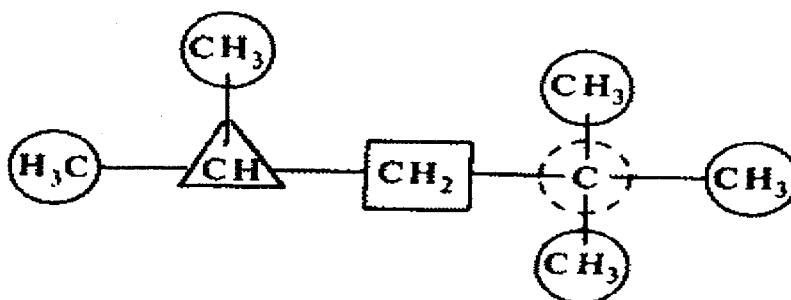


Атомы углерода в алканах могут различаться по характеру своего соединения с другими углеродными атомами. Атом углерода, связанный только с одним углеродным атомом, называется **первичным**, с двумя - **вторичным**, с тремя - **третичным** и, наконец, с четырьмя - **четвертичным**.

Такое деление имеет большое значение, так как водородные атомы при первичном, вторичном и третичном углеродных атомах обладают различной реакционной способностью.

Это можно пояснить на примере:

здесь первичные углеродные атомы обведены кружком, вторичный - квадратом, третичный - треугольником, четвертичный - пунктирным кружком.



Номенклатура алканов

Химическая номенклатура - это система формул и названий химических веществ.

На данный момент развития науки используется три вида номенклатуры:

Международная или заместительная;

Рациональная;

Тривиальная.

Наибольшее применение нашла **международная** номенклатура (ИЮПАК). Согласно её правилам, названия всех предельных углеводородов оканчиваются суффиксом «ан». Но если требуется назвать вещество, молекулы которого имеют очень сложное строение, то необходимо придерживаться определённой очередности действий:

Порядок построения названия разветвленного алкана по ИЮПАК

1. Выбрать в молекуле главную углеродную цепь. Во-первых, она должна быть самой длинной. Во-вторых, если имеются две или более одинаковые по длине цепи, то из них выбирается наиболее разветвленная.

Например, в молекуле есть 2 цепи с одинаковым числом (7) атомов С (выделены цветом):

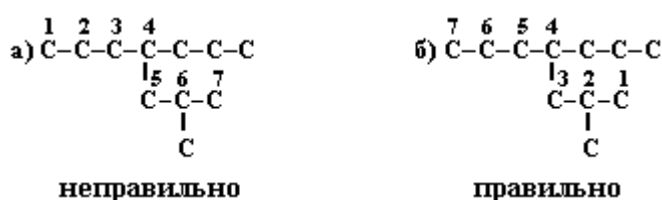


В случае (а) цепь имеет 1 заместитель, а в (б) – 2. Поэтому следует выбрать вариант (б).

2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи так, чтобы атомы С, связанные с заместителями, получили возможно меньшие номера.

Поэтому нумерацию начинают с ближайшего к ответвлению конца цепи.

Например:



3. Назвать все радикалы (заместители), указав впереди цифры, обозначающие их местоположение в главной цепи. Если есть несколько одинаковых заместителей, то для каждого из них через запятую записывается цифра (местоположение), а их количество указывается приставками *ди-, три-, тетра-, пента-* и т.д. (например, *2,2-диметил* или *2,3,3,5-тетраметил*).

4. Названия всех заместителей расположить в алфавитном порядке (так установлено последними правилами ИЮПАК).

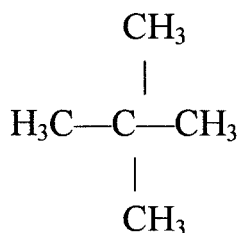
5. Назвать главную цепь углеродных атомов, т.е. соответствующий нормальный алкан.

Таким образом, в названии разветвленного алкана
корень+суффикс – *название нормального алкана*
(греч. числительное+суффикс "ан"),

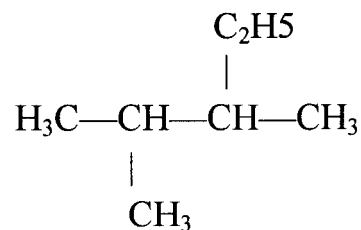
приставки – *цифры и названия углеводородных радикалов*.

По **рациональной** номенклатуре алканы рассматривают как производные простейшего углеводорода — метана, в молекуле которого один

или несколько водородных атомов замещены на радикалы. Эти заместители (радикалы) называют по старшинству (от менее сложных, к более сложным). Если эти заместители одинаковые, то указывают их количество. В основу названия включают слово "метан":



тетраметилметан (2,2-диметилпропан)



метилэтилизопропилметан
(2,3-диметилпентан)

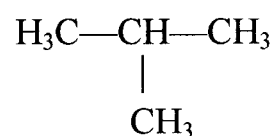
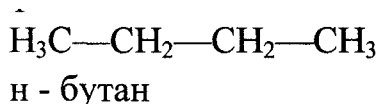
Наряду с международной номенклатурой в быту часто используется **тривиальная номенклатура**, сохраняющая традиционные исторически сложившиеся названия веществ. Так, согласно ей, метан называется «болотным газом», «природным газом», «рудничным газом».

Изомерия

Изомеры – это соединения с одинаковым качественным и количественным составом. Одинаковой относительной молекулярной массой, которые отличаются по химическому строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие, этого различаются по физическим и химическим свойствам.

1. Структурная изомерия

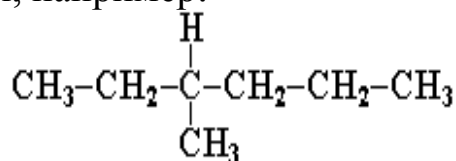
В молекулах метана, этана и пропана может быть только один порядок соединения атомов. Если в молекуле алкана содержится более трех углеродных атомов, то порядок их соединения может быть различным — появляется возможность изомерии. Например, для углеводорода C_4H_{10} возможны два изомера. Один из этих изомеров (н-бутан) содержит неразветвленную углеродную цепь, а другой – изобутан – разветвленную (изостроение). Таким образом, молекулы бутана и изобутана, имея одинаковый состав, различаются между собой химическим строением, т.е. они являются структурными изомерами. Изомеры обладают сходными химическими свойствами и различными — физическими.



изобутан
2-метилпропан
триметилметан

2. Оптическая изомерия

Если атом углерода в молекуле связан с четырьмя различными атомами или атомными группами, например:



то возможно существование двух соединений с одинаковой структурной формулой, но отличающихся пространственным строением. Молекулы таких соединений относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение и являются пространственными изомерами.

Изомерия этого вида называется оптической, изомеры – оптическими изомерами или оптическими антиподами:



Молекулы оптических изомеров несовместимы в пространстве (как левая и правая руки), в них отсутствует плоскость симметрии. Таким образом,

- **оптическими изомерами** называются пространственные изомеры, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

Оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но различаются отношением к поляризованному свету. Такие изомеры обладают оптической активностью (один из них вращает плоскость поляризованного света влево, а другой - на такой же угол вправо). Различия в химических свойствах наблюдаются только в реакциях с оптически активными реагентами.

Оптическая изомерия проявляется в органических веществах различных классов и играет очень важную роль в химии природных соединений.

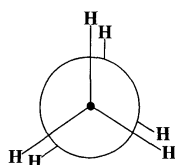
Конформационная изомерия (её ещё называют поворотной) обусловлена различным положением атомов водорода относительно σ -связи без изменения валентных углов и длины связи.

Поворотные изомеры молекулы представляют собой энергетически неравновесные ее состояния. Их взаимопревращение происходит быстро и постоянно в результате теплового движения. Поэтому поворотные изомеры не удается выделить в индивидуальном виде, но их существование доказано физическими методами. Некоторые конформации

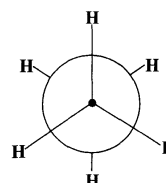
более устойчивы (энергетически выгодны) и молекула пребывает в таких состояниях более длительное время.

Например, у этана:

Заслонённая формула Ньюмена:



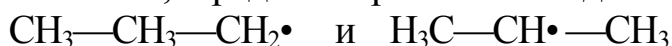
Заторможенная формула



В состав углеводородов разветвлённого строения входят боковые радикалы или заместители.

Радикал - это атом или группа атомов, имеющая один или несколько неспаренных электронов. Их можно изображать либо со свободными связями (CH_3- , C_2H_5- , C_1- и т. д.), либо с неспаренными электронами ($\text{CH}_3\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_5\bullet$, $\text{C}_1\bullet$). Названия радикалов образуются от названий соответствующих алканов с заменой суффикса «ан» на «ил».

В ряду радикалов мы также встречаемся с явлением изомерии. Причем число изомеров у радикалов значительно больше, чем у соответствующих им алканов. Например, пропан, как известно, изомеров не имеет, а радикал пропил имеет два изомера: н-пропил и изо-пропил:



Это связано с тем, что свободная валентность может находиться при разных углеродных атомах (вторичном и третичном).

*В предыдущей таблице 1 приведены первичные радикалы, образованные из алканов нормального строения. В таблице 2 приведены наиболее широко употребляемые углеводородные радикалы.

Алкан		Соответствующий алкильный радикал	
Название	Строение	Название	Строение
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	пропил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$
		изопропил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \end{array}$
Бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	н-бутил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
		втор-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \end{array}$

2-Метилпропан (изобутан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		трет-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2,2- диметилпропан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

В приведенных названиях радикалов используют обозначения:

н-нормальный,

втор-вторичный,

трет-третичный.

Как видно из таблицы, свободная валентность в радикале может находиться при разных углеродных атомах. Если свободная валентность в радикале находится у первичного атома углерода, то такой радикал называется **первичным**. Соответственно этому могут быть **вторичные** (свободная валентность принадлежит вторичному атому углерода) и **третичные** (свободная валентность у третичного углеродного атома) радикалы:

- H_3C - первичный одновалентный радикал (метил);
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - вторичный одновалентный радикал (изопропил);
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - третичный одновалентный радикал (трет-бутил).

Физические свойства



Первые четыре члена гомологического ряда метана — газообразные вещества, начиная с пентана — жидкости, а углеводороды с числом углеродных атомов 16 и выше — твердые вещества (при обычной температуре). Температура кипения алканов с разветвленной цепью ниже, чем соединений нормального строения. С увеличением длины цепи на один атом углерода температура кипения повышается на $20^\circ - 30^\circ \text{C}$, за исключением метана, этана, пропана. Химически чистые алканы - бесцветные, практически нерастворимые в воде вещества. Нерастворимость в воде объясняется неполярным строением их молекул. Они легче воды и в ней практически не растворяются. Не растворяются также в других растворителях с высокой полярностью. Но жидкие алканы являются хорошими растворителями для твёрдых представителей.

Метан и этан, а также высшие алканы не имеют запаха, но среди других легколетучих низших углеводородов встречаются соединения, обладающие слабым запахом. Алканы - горючие вещества. Метан горит бесцветным пламенем.

Таблица 3 – Физические свойства алканов

Отдельные представители		Физические свойства	
Название	Структурная формула	Т пл. °С	Т кип. °С
Метан	CH_4	-183	-161,5
Этан	CH_3CH_3	-172	-89
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-188	-42
Бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-138	-0,5
Пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-130	36
2-Метилбутан (изопентан)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} $	-160	28
2,2-Диметилпропан (неопентан)		-20	9,5
Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-95	69
Гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-91	98
Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-57	126
Нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-54	151
Декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	-30	174
Пентадекан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	10	270,5
Эйкозан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	37	343

2. Химические свойства. Общие представления о механизме цепных радикальных реакций замещения в алканах (на примере реакции галогенирования).

В алканах все атомы связаны между собой прочными (s-связями, а валентности углеродных атомов полностью насыщены водородом. Поэтому алканы *не вступают* в реакции присоединения. При обычных условиях они проявляют высокую химическую устойчивость. По этой причине алканы в свое время получили название *парафинов* (от лат. *parum affinis* — мало деятельный, мало сродства).

Основные химические превращения алканов идут только при сообщении им достаточно высокой энергии (при нагревании или облучении УФ-светом). При этом может произойти или разрыв связи (C—H) с последующим замещением атома водорода на другой атом или группу атомов, или же разрыв

молекулы по связи (C—C). Несмотря на то что энергии этих связей равны соответственно 415-420 (для первичных углеродных атомов) и 350 кДж/моль, разрыв предпочтительнее идет по связи (C—H). Это связано с тем, что связь (C—H) более доступна для реагента.

Поскольку алканы – соединения неполярные, то при разрыве связей образуются главным образом не ионы, а радикалы, т.е. этот процесс идет по гомолитическому механизму.

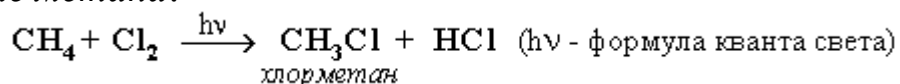
Таким образом, для алканов различают два основных типа химических реакций:

- А. реакции замещения водорода (с разрывом связи C—H);
- Б. реакции расщепления (с разрывом связей C—C и C—H);
- В. изомеризации;
- Г. окисления.

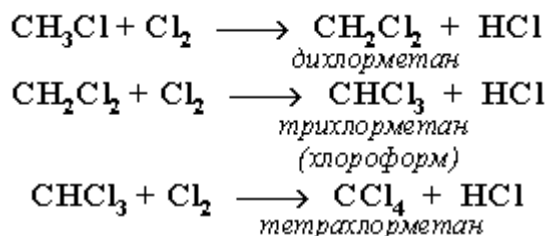
А. Реакции замещения

1. Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов. Реакция алканов с хлором и бромом идет на свету или при нагревании.

Хлорирование метана:



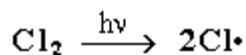
При достаточном количестве хлора реакция продолжается дальше и приводит к образованию смеси продуктов замещения 2-х, 3-х и 4-х атомов водорода:



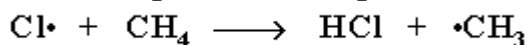
Данная реакция инициируется светом и протекает по цепному механизму. **Фторирование** метана и его ближайших гомологов протекает со взрывом. Взрыв при хлорировании возможен только при интенсивном освещении, а также при УФ - облучении. **Бромирование** протекает относительно медленно, а прямое **иодирование** невозможно.

Галогенирование протекает в несколько стадий. При этом на каждой из них образуются всё более галогензамещённые продукты:

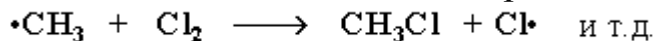
Стадия 1 – зарождение цепи – появление в зоне реакции свободных радикалов. Под действием световой энергии гомолитически разрушается связь в молекуле Cl:Cl на два атома хлора с неспаренными электронами (свободные радикалы) ·Cl:



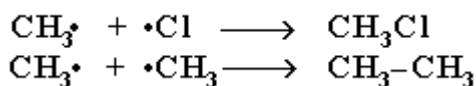
Стадия 2 – рост (развитие) цепи. Свободные радикалы, взаимодействуя с молекулами, порождают новые радикалы и развивают цепь превращений:



(Реакция $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}\cdot$ не идет, т.к. энергия атомарного водорода $\text{H}\cdot$ значительно выше, чем метильного радикала $\cdot\text{CH}_3$).

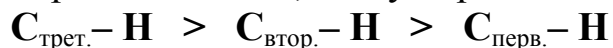


Стадия 3 – обрыв цепи. Радикалы, соединяясь друг с другом, образуют молекулы и обрывают цепь превращений:

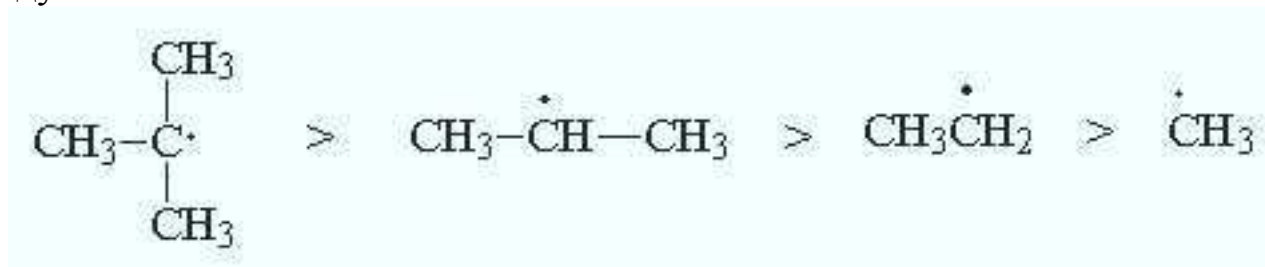


В заключении можно сделать некоторые выводы:

1. Реакционная способность водорода у третичного атома углерода выше, чем у вторичного, а вторичного выше, чем у первичного.

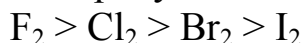


Свободный атом галогена атакует, прежде всего, атом водорода у третичного атома углерода, затем у вторичного и в последнюю очередь у первичного, т.е. проявляется избирательность в атаке галогена. Это объясняется тем, что легче всего гомолитически разрывается связь третичного атома углерода с водородом - энергия связи 376 кДж/моль; затем вторичного - 390 кДж/моль и, наконец, первичного - 415 кДж/моль. Поэтому и устойчивость образующихся при этом радикалов будет уменьшаться в ряду:



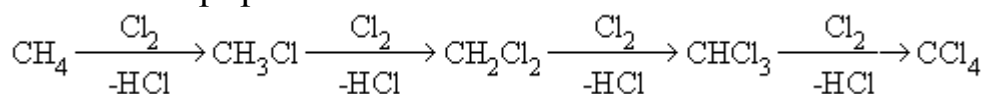
2. Галогенирование начинается только под действием инициатора радикальных реакций (УФ-свет, радикальные реагенты, нагревание).

3. Реакционная способность в ряду галогенов уменьшается в ряду:



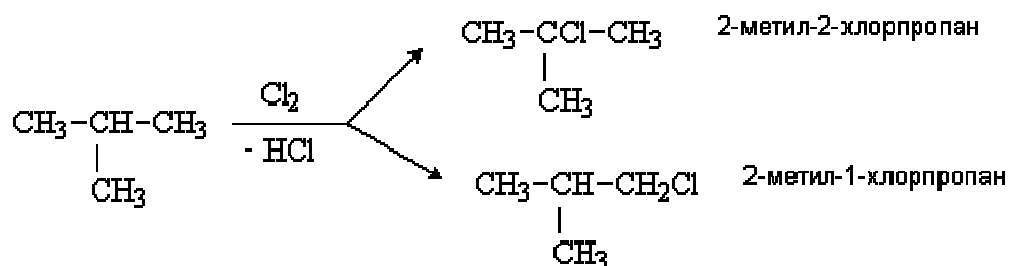
Галогенирование под действием фтора и хлора может выйти из под контроля и приобрести взрывной характер.

Хлорирование, как правило, не удастся остановить на стадии монозамещения. Так, при хлорировании метана образуется смесь продуктов моно- и полихлорирования:



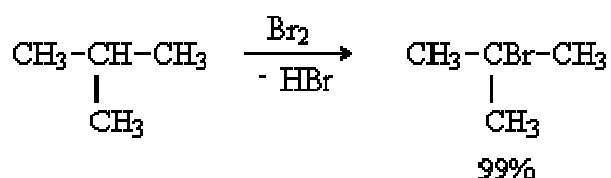
Если алкан имеет более сложное строение, то возможно несколько направлений замещения с образованием изомерных

моногогалогенпроизводных. Например, при хлорировании изобутана образуется смесь двух моноклорпроизводных:

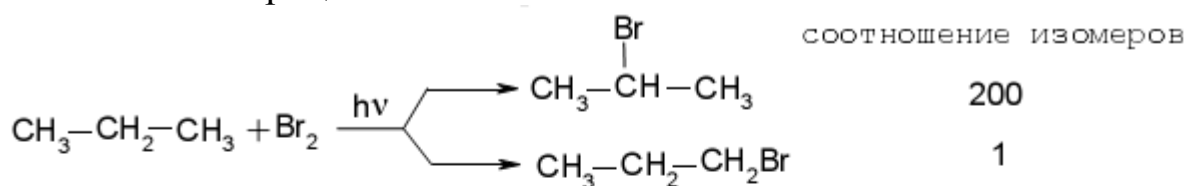


Таким образом, реакции хлорирования протекают **неселективно** с образованием смеси продуктов замещения.

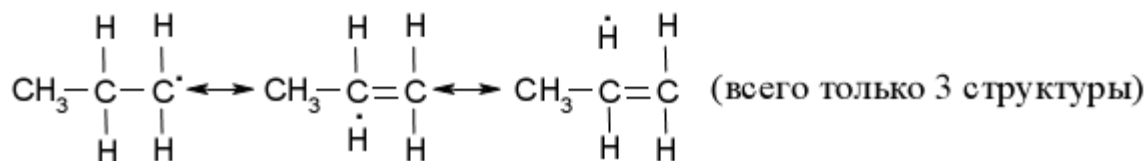
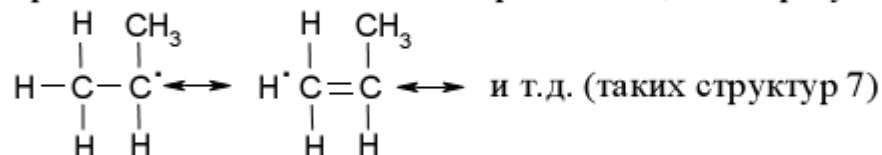
Бромирование алканов, в отличие от хлорирования, протекают **региоселективно**, так как радикалы брома обладают существенно меньшей реакционной способностью. Например, бромирование изобутана в таких условиях протекает с образованием исключительно 2-бром-2-метилпропана:



Региоселективные процессы.



Причина селективности – гиперконъюгация в образующихся радикалах:



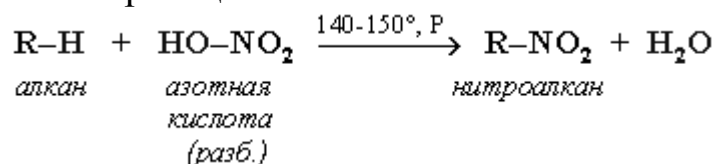
Поскольку в качестве промежуточного продукта изопропильный радикал стабильнее (имеет место цепной радикальный механизм), чем пропильный, то и образуется практически бромистый изопропил.

Развитие теории цепных свободнорадикальных реакций связано с именем крупнейшего советского ученого Н.Н. Семенова.

2. Нитрование алканов (реакция Коновалова)

На алканы действует разбавленная азотная кислота при нагревании и давлении. В результате происходит замещение атома водорода на остаток азотной кислоты – нитрогруппу NO₂. Эту реакцию называют реакцией нитрования, а продукты реакции – нитросоединениями.

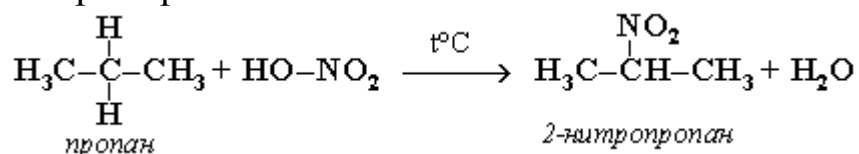
Схема реакции:



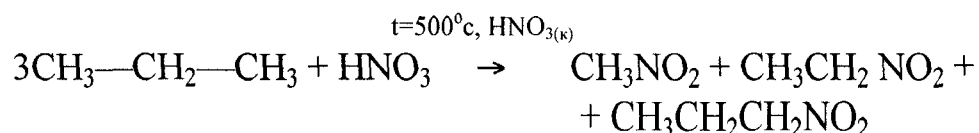
При нитровании алканов также соблюдается порядок реакционной способности С-Н-связей, характерный для реакций радикального замещения:



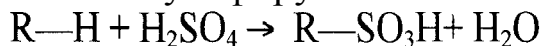
Например:



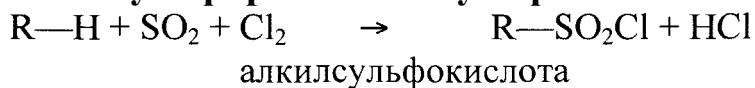
Если алканы нитруют концентрированной HNO_3 при $t = 500^\circ\text{C}$, то наблюдается разрыв связи (С-С) и образуются моонитропроизводные, имеющие разную длину цепи:



3. Сульфирование. При обычной температуре серная кислота с алканами не реагирует, но при слабом нагревании дымящаяся серная кислота сульфировает алканы:



4. Сульфирование и сульфоокисление:

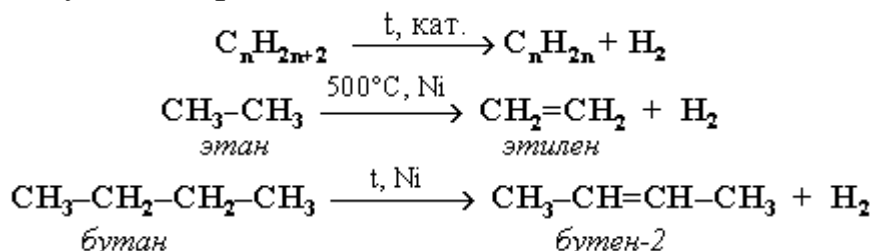


Катализатором данной реакции являются органические пероксиды или УФ - излучение.

Б.Реакции расщепления.

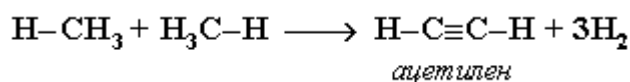
1. Дегидрирования

Реакция дегидрирования или отщепления водорода происходит в присутствии катализатора, например, Cr_2O_3 и при нагревании, то есть, из предельных углеводородов за счёт разрыва связи (C-H) можно получить непредельные углеводороды:



Наряду с бутеном-2 в этой реакции образуется также бутен-1.

При $t = 1500^\circ C$ происходит межмолекулярное дегидрирование метана по схеме:



Эта реакция используется для промышленного получения ацетилена.

2. Крекинг – расщепление молекул органических соединений с разрывом связей (C-C) под действием высоких температур.

Различают два вида крекинга: **термический и каталитический** (более подробно смотри в лекции природные источники углеводородов). При крекинге алканов образуются алканы с меньшей длиной углеродной цепи и непредельные соединения (иногда водород), например:

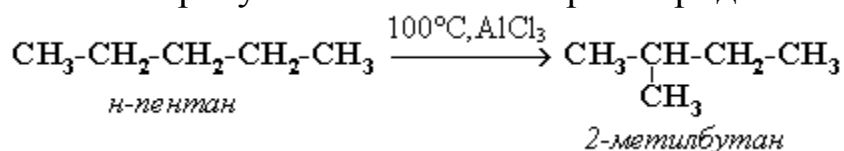


Ещё одной реакцией, идущей с разрывом (C-C) связи является **пиролиз** (более подробно смотри в лекции природные источники углеводородов).

В. Изомеризация

Алканы нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании способны превращаться в разветвленные алканы без изменения состава молекул, т.е. вступать в реакции изомеризации. В этих реакциях участвуют алканы, молекулы которых содержат не менее 4-х углеродных атомов.

Например, изомеризация н-пентана в изопентан (2-метилбутан) происходит при 100°C в присутствии катализатора хлорида алюминия:



Г. Реакции окисления

Окисление органического вещества – введение в его состав кислорода и (или) отщепление водорода. Восстановление – обратный процесс (введение водорода и отщепление кислорода). Учитывая состав алканов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), можно сделать вывод о их неспособности вступать в реакции восстановления, но возможности участвовать в реакциях окисления.

Алканы – соединения с низкими степенями окисления углерода (рис.) и в зависимости от условий реакции они могут окисляться с образованием различных соединений.

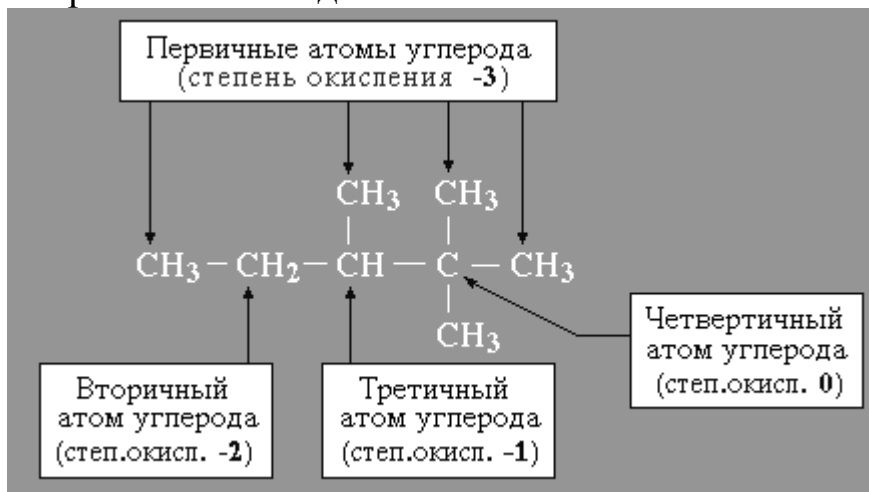
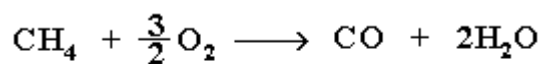


Рисунок 1– Степени окисления атомов углерода

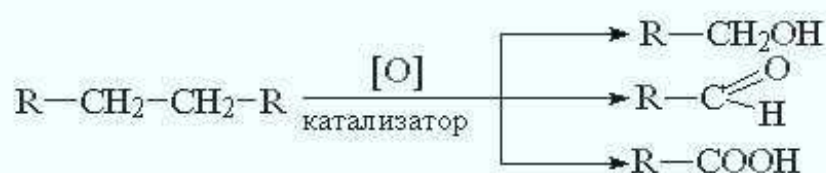
1. При обычной температуре алканы не вступают в реакции даже с сильными окислителями ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 и т.п.). При внесении в открытое пламя алканы горят. При этом в избытке кислорода происходит их полное окисление до CO_2 , где углерод имеет высшую степень окисления +4, и воды. Горение углеводородов приводит к разрыву всех связей C--C и C--H и сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция).

Горение метана при недостатке кислорода происходит по уравнениям:

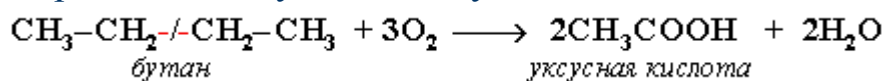


Последняя реакция используется в промышленности для получения сажи из природного газа, содержащего 80-97% метана.

2. При обычных условиях алканы устойчивы к действию даже сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). Поэтому при добавлении к алканам водного раствора перманганата калия окраска раствора не меняется. Однако при каталитическом окислении (в присутствии солей марганца) и одновременном нагревании происходит окисление алканов (особенно высших) с образованием многих кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, карбоновых кислот и др.).



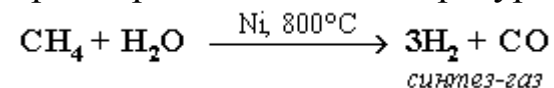
Например, в промышленности широко используется способ получения уксусной кислоты окислением кислородом воздуха бутана. Реакция протекает по радикальному механизму.



Высшие алканы ($n > 25$) под действием кислорода воздуха в жидкой фазе в присутствии солей марганца превращаются в смесь карбоновых кислот со средней длиной цепи $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$, которые используются для получения моющих средств и поверхностно-активных веществ.

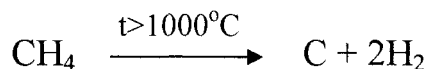
3. Важное значение имеет реакция взаимодействия метана с водяным паром (**конверсия метана**), в результате которой образуется смесь оксида углерода (II) с водородом – "синтез-газ":

Основным способом переработки метана является его конверсия - окисление водяным паром, кислородом или оксидом углерода (IV) в присутствии катализатора и при высокой температуре:



Эта реакция используется для получения водорода. Синтез-газ служит сырьем для получения различных углеводородов.

При температурах выше 1000°C происходит разрыв всех химических связей и продуктами термического расщепления алканов является углерод и водород:



3. Способы получения и практическое использование

Алканы выделяют из природных источников (природный и попутный газы, нефть, каменный уголь). Природной смесью твёрдых высокомолекулярных алканов является горный воск (озокерит) — разновидность твердого природного битума.

Используются также синтетические методы.

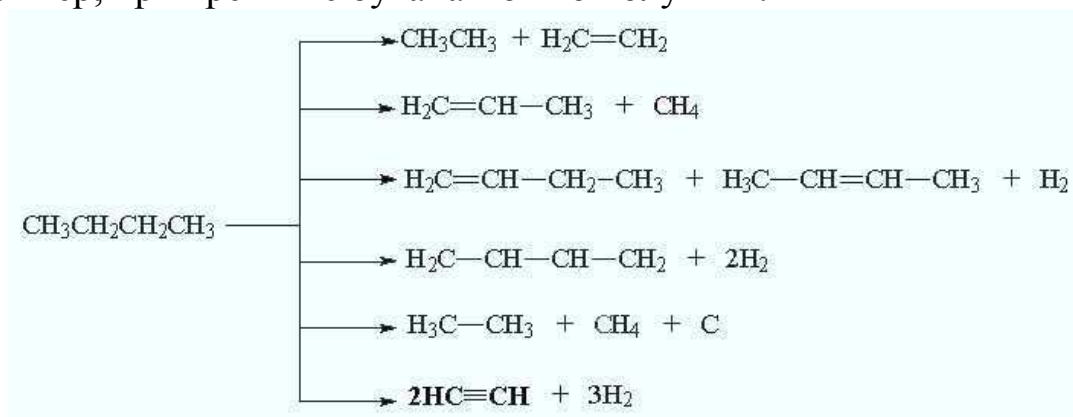
1. Крекинг (термическое разложение) нефти (промышленный способ)



При крекинге алканы получают вместе с непредельными соединениями (алкенами). Этот способ важен тем, что при разрыве молекул высших алканов получается очень ценное сырьё для органического синтеза: пропан, бутан, изобутан, изопентан и др.

Различают два основных типа крекинга - *термический* и *каталитический*.

Термический крекинг проводят при температуре 470-650 °C и давлении до 7 МПа. Углеводороды с большой молекулярной массой при крекинге превращаются в более ценные продукты - предельные и непредельные углеводороды с более низкой молекулярной массой. Например, при крекинге бутана можно получить:



Строение продуктов крекинга определяется структурой исходного алкана и условиями проведения крекинга. Термический крекинг - свободнорадикальный процесс.

Продукты крекинга разделяют на ректификационной колонне. Наиболее ценная жидкая фракция - бензиновая. Бензин, полученный при крекинге, имеет более высокое октановое число, чем бензин прямой

перегонки нефти. Однако химическая стойкость такого бензина невысокая, так как в его состав входят алкены, которые со временем окисляются и образуют смолообразные продукты.

Каталитический крекинг протекает в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, Cr_2O_3 , алюмосиликаты) при температуре $470-500^\circ C$ и давлении $0,01-0,1$ МПа. Каталитическому крекингу подвергают в основном дизельную фракцию. При этом происходит не только разрыв углеводородных цепей в молекуле (как при термическом крекинге), но и процессы *изомеризации* – превращение неразветвленных углеводородов в разветвленные. Это способствует образованию высокооктанового горючего.

Каталитический крекинг – более прогрессивный метод переработки нефтяного сырья, чем термический.

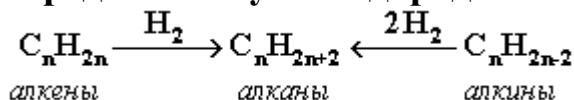
В результате каталитического крекинга образуется смесь жидких и газообразных углеводородов, которые разделяют на ректификационных колоннах. Газы каталитического крекинга содержат предельные (пропан и бутан) и непредельные (пропен и бутен) углеводороды. После разделения их используют для синтеза разнообразных органических соединений.

Пиролиз и риформинг. Если продукты нефтепереработки нагревать до температуры $650-700^\circ C$ при обычном давлении, то такой процесс называют пиролизом. При этом также происходит разрыв длинных углеродных цепей на более короткие. В результате увеличивается выход газообразных продуктов.

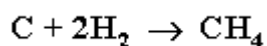
Бензин, полученный перегонкой нефти, можно превратить в высокосортный путем каталитического **риформинга**. Он протекает *при $500^\circ C$ в присутствии платинового катализатора*. Если при крекинге в качестве сырья используют различные фракции нефти (от лигроина до мазута), то при риформинге сырьем служат низкооктановые бензины или лигроины, из которых получают высокооктановые бензины и ароматические углеводороды (в основном бензол).

Пиролиз и каталитический риформинг являются разновидностью крекинга нефтепродуктов.

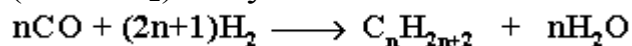
2 Гидрирование непредельных углеводородов:



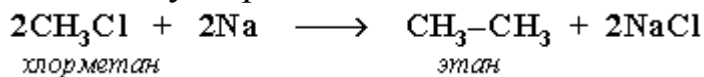
3. Газификация твердого топлива (при повышенной температуре и давлении, катализатор Ni):



4. Из синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) получают смесь алканов:

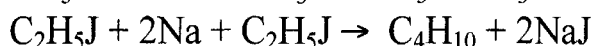
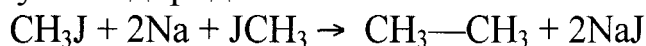


5. Синтез более сложных алканов из галогенопроизводных с меньшим числом атомов углерода:



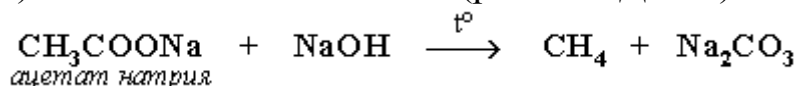
(реакция Вюрца)

Если в реакцию ввести два различных галогеноводорода, то получится смесь углеводородов:

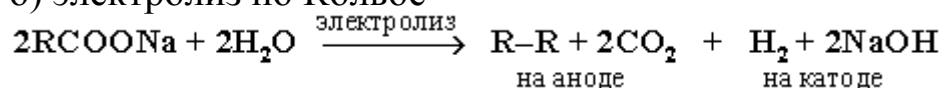


6. Из солей карбоновых кислот:

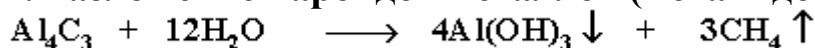
а) сплавление со щелочью (реакция Дюма)



б) электролиз по Кольбе



7. Разложение карбидов металлов (метанидов) водой:



Применение алканов

Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека.

- Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива.
- Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей.
- Вазелиновое масло (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) - прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике.
- Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине.
- Парафин (смесь твердых алканов $\text{C}_{19}-\text{C}_{35}$) - белая твердая масса без запаха и вкуса ($t_{\text{пл}} = 50-70^\circ\text{C}$) - применяется для изготовления свечей,

пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д.

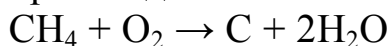
- Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти.
- Большое значение имеют галогенопроизводные алканов, которые используются как растворители, хладагенты и сырье для дальнейших синтезов.
- В современной нефтехимической промышленности предельные углеводороды являются базой для получения разнообразных органических соединений, важным сырьем в процессах получения полупродуктов для производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и многих других веществ.

Отдельные представители

Метан является главной составной частью природных (до 98 %) и попутных газов. В значительных количествах он присутствует в газах нефтепереработки. Метан используют в основном в качестве дешевого топлива в промышленности и быту.

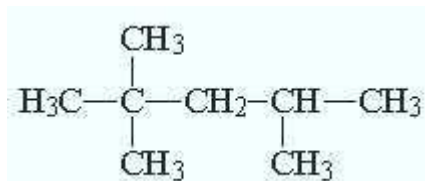
Метан – бесцветный газ, без запаха. Для обнаружения его утечки в газопроводах используют некоторые сильно пахнущие вещества (одоранты), например низшие тиоспирты

Метан является ценным сырьем для химической промышленности. Из него получают ацетилен, галогенопроизводные, метанол, формальдегид и другие вещества. Метан служит для производства синтез-газа, газовой сажи:



Этан C_2H_6 , **пропан** C_3H_8 , **бутан** C_4H_{10} и **пентан** C_5H_{12} применяют для получения соответственно этилена, пропилена, дивинила и изопрена. Пропан в смеси с бутаном используют в качестве топлива (бытовой сжиженный газ, транспортируемый в баллонах).

Изооктан C_8H_{18} (2,2,4-триметилпентан) - ценная составная часть высококачественного горючего (бензина) для двигателей внутреннего сгорания:



Моторное топливо должно обладать максимальной устойчивостью к детонации. В двигателях внутреннего сгорания детонация вызывается преждевременным воспламенением горючей смеси. Наименее детонируют разветвленные углеводороды, например такие, как

изооктан. Его стойкость к детонации принята за 100 (н-гептан, наоборот, за 0). Поэтому качество бензинов характеризуют **"октановым числом"** (например, 76; 93 и др.). Для повышения детонационной стойкости бензина к нему добавляют антидетонаторы (тетраэтилсвинец и др.).

Средние члены гомологического ряда метана ($C_7 - C_{17}$) используют как растворители и моторное топливо.

Высшие алканы ($C_{18} - C_{44}$) применяют для производства высших кислот и спиртов, синтетических жиров, смазочных масел, пластификаторов и непредельных соединений.