**Предельные, или насыщенные, углеводороды ряда метана (алканы, или парафины)**

Алканы, или парафины — алифатические предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) (-связью.

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.

**1.1. Строение алканов**

Простейшим представителем и родоначальником предельных углеводородов является метан СН4. Строение молекулы метана можно выразить структурной (I) или электронной (II) формулой:

|  |  |
| --- | --- |
| H  |  H—C—H  |  H  (I) | H  **..**  H **:**C **:** H  **..**  H  (II) |

В предельных углеводородах атомы углерода находятся в первом валентном состоянии (sp3-гибpидизaция). В этом случае, .как известно, все четыре гибридные орбитали в пространстве составляют геометрическую фигуру — тетраэдр (углы между осями связей С—Н равны 109° 28'). Пространственное расположение атомов в молекуле метана можно показать с помощью тетраэдрических и шаростержневых моделей. Для этого наиболее удобны объемные модели Бриглеба, которые более наглядно отражают относительные размеры атомов в молекуле. Эти модели изготовлены в соответствии с действительным соотношением радиусов атомов (в масштабе 0,05 нм = 1 см).

Если в молекуле метана один атом водорода заместить на метильную группу СН3, то можно вывести структурную формулу следующего за метаном углеводорода — этана C2H6:

|  |  |
| --- | --- |
| H H  | |  H—C—C—H  | |  H H | или H3C—CH3 |

Замещая в молекуле этана один атом водорода на метальную группу, выводим формулу третьего углеводорода — пропана С3Н8:

|  |  |
| --- | --- |
| H H H  | | |  H—C—C—С—H  | | |  H H H | или H3C—CH2—CH3 |

Повторяя это действие много раз, можно вывести формулы и других предельных углеводородов, отличающихся друг от друга числом углеродных атомов (табл. 1). В результате образуется ряд соединений, в котором каждый член отличается от предыдущего на одну группу СН2. Такой ряд называется *гомологическим рядом* (от греч. homos — последовательный), а его отдельные члены — *гомологами.* Они обладают близкими химическими свойствами и закономерным изменением физических свойств. Из табл. 1 видно, что у каждого члена гомологического ряда на *п* атомов углерода приходится 2n + 2 атомов водорода. Следовательно, состав любого члена этого ряда будет выражаться общей формулой СnН2n + 2. Используя эту формулу, можно легко написать молекулярную формулу любого предельного углеводорода — алкана, зная число углеродных атомов в его молекуле. Например, если *п =* 25, то углерод будет выражаться формулой C25H52.

Таблица 1. Гомологический ряд предельных углеводородов (алканов) нормального (неразветвленного) строения и их одновалентные радикалы

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Углеводород (алкан) | | Число возможных изомеров у алкана | Радикал (алкил) | |
| Формула | Название | Формула | Название |
| СН4 | Метан | 1 | СН3- | Метил |
| С2Н6 | Этан | 1 | С2Н5- | Этил |
| С3Н8 | Пропан | 1 | С3Н7- | Пропил |
| С4Н10 | Бутан | 2 | С4Н9- | Бутил |
| С5Н12 | Пентан | 3 | С5Н11- | Пентил |
| С6Н14 | Гексан | 5 | С6Н13- | Гексил |
| C7H16 | Гептан | 9 | C7H15- | Гептил |
| C8H18 | Октан | 18 | C8H17- | Октил |
| С9Н20 | Нонан | 35 | С9Н19- | Нонил |
| С10Н22 | Декан | 75 | С10Н21- | Децил  (декил) |

Гомологические ряды характерны для всех классов органических соединений. Они являются прекрасным подтверждением основного закона природы — *перехода количественных изменений в качественные.*

Если от алкана "отнять" один атом водорода, то образуется одновалентный углеводородный остаток — радикал (не смешивайте с реально существующим свободным радикалом). При потере двух или трех атомов водорода образуются соответственно двух- или трехвалентные радикалы (табл. 2).

Таблица 2. Наиболее часто встречающиеся углеводородные радикалы

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Название | Формула радикала | Название | Формула радикала |
| Метил | СН3— | Этил | CH3—CH2— |
| Метилен | СН2== | Этилиден | CH3—CH== |
| Метин | СН | Этилидин | CH3—C |
| *н*-Пропил | CH3—CH2—CH2— | Изобутил (первичный изобутил) | (СН3)2СН—СН2— |
| Пропилиден | CH3—CH2—CH== | *втор*-Бутил | CH3  |  CH3—CH2—CH— |
| Изопропил | (СН3)2СН— | *терет*-Бутил | (СН3)3С— |
| *н*-Бутил | CH3—CH2—CH2—CH2— | *н*-Пентил | CH3—CH2—CH2—CH2—CH2— |

В приведенных названиях радикалов используют обозначения: *н*-нормальный, *втор- —* вторичный, *трет- —* третичный.

Как видно из табл. 2, 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:.

Н3С— - первичный одновалентный радикал (метил);

(СН3)2СН— - вторичный одновалентный радикал (изопропил);

(СН3)3С— - третичный одновалентный радикал (mpem-бутил).

**1.2. Номенклатура и изомерия**

Номенклатура. Для названия предельных углеводородов применяют в основном систематическую и рациональную номенклатуры.

Названия первых четырех членов гомологического ряда метана тривиальные: метан, этан, пропан, бутан. Начиная с пятого названия образованы от греческих числительных с добавлением суффикса *–ан* (этим подчеркивается сходство всех предельных углеводородов с родоначальником этого ряда — метаном).

Общее (родовое) название предельных углеводородов — *алканы.* Названия по систематической номенклатуре составляют следующим образом:

В формуле молекулы алкана выбирают главную цепь — самую длинную.

|  |
| --- |
| H3C—CH—CH2—CH—CH2—CH3  -------- | ----------- |  CH3  **¦** CH2—CH2—CH3  --------------------- |

Затем эту цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположен заместитель (радикал). Если заместителей несколько, то поступают так, чтобы цифры, указывающие их положение, были наименьшими. Заместители перечисляют по алфавиту.

|  |
| --- |
| 1 2 3 4  H3C—CH—CH2—CH—CH2—CH3  |  5 |  6 7  CH3 CH2—CH2—CH3 |

3. Углеводород называют в таком порядке: вначале указывают (цифрой) место расположения заместителя, затем называют этот заместитель (радикал), а в конце добавляют название главной (самой длинной) цепи. Таким образом, углеводород может быть назван: 2-метил-4-этилгептан (но не 6-метил-4-этилгептан).

Если в главной цепи содержится несколько одинаковых заместителей, то их число обозначают греческим числительным, которое ставят перед названием этих заместителей. Приставки ди-, три-, тетра- и т.д. не влияют на алфавитное расположение заместителей в названии.

Для простейших углеводородов изостроения сохраняются их несистематические названия: изобутан, изопентан, неопентад.

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":

|  |  |
| --- | --- |
| CH3  |  H3C—C—CH3  |  CH3 | C2H5  |  H3C—CH—CH—CH3  |  CH3 |
| тетраметилметан (2,2-диметилпропан) | метилэтилизопропилметан (2,3-диметилпентан) |

Свою номенклатуру имеют и радикалы (углеводородные радикалы). Одновалентные радикалы называют *алкилами* и обозначают буквой R или Alk. Их общая формула CnH2n + 1. Названия радикалов составляют из названий соответствующих углеводородов заменой суффикса *-ан* на суффикс *-ил* (метан — метил, этан — этил, пропан — пропил и т.д.). Двухвалентные радикалы называют, заменяя суффикс *-ан* на *-илиден* (исключение — радикал метилен ==СН2). Трехвалентные радикалы имеют суффикс *-илидин* (исключение — радикал метин СН).

Изомерия.

Для алканов характерен самый простой вид изомерии — 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 С4Н10 возможны две структуры:

|  |  |
| --- | --- |
| H H H H  | | | |  H—C—C—С—С—H  | | | |  H H H H | H H H  | | |  H—C—C—С—H  | | |  H | H  H—C—H  |  H |
| *н*-бутан (*н*-C4H10) | изобутан (*изо*-С4Н10) |

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.

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.*

Здесь первичные углеродные атомы обведены кружком, вторичный — квадратом, третичный — треугольником, четвертичный — пунктирным кружком.

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

В ряду радикалов мы также встречаемся с явлением изомерии (см. табл. 2). 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:

|

СН3—СН3—СН2— и Н3С—СН—СН3

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

**1.3. Получение алканов**

Для получения алканов используют в основном природные источники. Газообразные алканы получают из природного и попутных нефтяных газов, а твердые алканы — из нефти. Природной смесью твердых высокомолекулярных алканов является *горный* *воск (озокерит) —* разновидность твердого природного битума.

Многие предельные углеводороды можно получать методом гидрирования углей:

500 С

*n*C + 2*n*Н2  С*n*Н2*n* + 2

оксиды железа

Так как при этом из твердого угля образуется смесь жидких продуктов, процесс называется *сжижением* угля.

С этой же целью используют смесь оксида углерода и водорода (синтез-газ) в присутствии катализатора (кобальта или никеля):

200 С

*n*CО + (2*n* + 1)Н2  С*n*Н2*n* + 2 + *n* Н2О

кат.

Образующиеся алканы находят применение в качестве моторного топлива (синтетический бензин — "синтин").

Для получения алканов часто применяют лабораторные методы - органический синтез.

1. Гидрирование этиленовых и ацетиленовых углеводородов в присутствии катализатора (Pt, Pd, Ni):

Pt Pt

H2C==CH2 + H2 H3C—CH3 H—CC—H + 2H2  H3C—CH3

этилен этан ацетилен этан

2. Действие металлического натрия на галогенопроизводные алканов (галогеналкилы) — реакция французского химика А.Вюрца:

Н3С—I + 2Na + I—СН3  Н3С—СН3 + 2NaI

йодистый метил

Этот синтез служит для получения алканов из однородных галогеналкилов. Если в реакцию вводят два различных галогеналкила, то образуется не один продукт, а их смесь. Например:

Н3С—I + 2Na + I—С2Н5  Н3С—С2Н5 + 2NaI

пропан

Н5С2—I + 2Na + I—С2Н5  Н5С2—С2Н5 + 2NaI

бутан

3. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами:

Н3С—СOONa + NaOH  СН4 + Na2CО3

4. Восстановление галогенопроизводных:

Pt

Н3С—С1 + Н2 CH4 + НС1

хлористый метил

**1.4. Физические и химические свойства**

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 (табл. 3).

Алканы — неполярные соединения и трудно поляризуемые. Они легче воды и в ней практически не растворяются. Не растворяются также в других растворителях с высокой полярностью. Жидкие алканы — хорошие растворители для многих органических веществ.

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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название | Формула | *t*пл *°С* | *t*кип *°С* | *d*204 |
| Метан | СН4 | -182,5 | -161,5 | 0,4150  (при -164 °С) |
| Этан | С2Н6 | -182,8 | -88,6 | 0,5610  (при -100 °С) |
| Пропан | С3Н8 | -187,7 | -42 | 0,5853  (при -44,5 °С) |
| Бутан | С4Н10 | -138,3 | -0,5 | 0,6000  (при 0°С) |
| Пентан | C5H12 | -129,7 | +36,1 | 0,6262 |
| Гексан | С6Н14 | -95,3 | 68,7 | 0,6594 |
| Гептан | С7H16 | -90,6 | 98,4 | 0,6838 |
| Октан | C8H18 | -56,8 | 124,7 | 0,7025 |
| Нонан | С9Н20 | -53,7 | 150,8 | 0,7176 |
| Декан | C10H22 | -29,6 | 174,0 | 0,7300 |
| Пентадекан | C15H32 | +10 | 270,6 | 0,7683 |
| Эйкозан | С20Н42 | 36,8 | 342,7 | 0,7780  (при 37 °С) |
| Пентакозан | C25H52 | 53,7 | 400 | 0,8012 |
| Триаконтан | С30Н62 | 66,1 | 457 | 0,8097 |

**Химические свойства.**

В алканах все атомы связаны между собой прочными (-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 С—Н с последующим замещением атома водорода на другой атом или группу атомов, или же разрыв молекулы по связи С—С. Несмотря на то что энергии этих связей равны соответственно 415-420 (для первичных углеродных атомов) и 350 кДж/моль, разрыв предпочтительнее идет по связи С—Н. Это связано с тем, что связь С—Н 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:

реакции замещения водорода (с разрывом связи С—Н);

реакции расщепления (с разрывом связей С—С и С—Н).

**Реакции замещения.** В этих реакциях замещение водорода легче происходит при третичном углеродном атоме, труднее — при вторичном и совсем плохо — при первичном.

1. *Галогепирование (замещение галогеном)* - важнейшая реакция алканов. Она протекает при освещении УФ-светом или в темноте при сильном нагревании, а также в присутствии катализаторов. Сравнительно легко алканы вступают в реакцию замещения с хлором и бромом, очень трудно — с иодом. С фтором реакция протекает со взрывом (поэтому обычно фтор разбавляют азотом или используют растворители). В результате замещения водорода галогеном образуются *галогено-производные* алканов. Например, хлорирование метана протекает с последовательным замещением в его молекуле всех атомов водорода на хлор:

СН4 + Cl2  СН3С1+ НС1

хлорметан

СН3С1 + Cl2  СН2С12 + НС1

дихлорметан

СН2С12 + Cl2  СНС13+ НС1

трихлорметан

СНС13 + Cl2  СС14 + НС1

тетрахлорметан

Реакция галогенирования имеет *цепной свободно-радикальный характер* (Н.Н.Семенов). На первой стадии этого процесса под влиянием УФ-облучения (или высокой температуры) происходит распад молекулы хлора на два свободных радикала. Такой процесс называется *инициированием:*

Сl **:** Сl  С1**** + С1****

Затем начинается *рост цепи.* Свободный радикал взаимодействует с молекулой метана:

СН4 + С1****  СН3**** + НС1

СН3**** + Cl2  СН3Сl + С1**** и т.д.

Эта реакция обрывается, если исчезнут свободные радикалы. Поэтому *обрыв цепи* часто связан с взаимодействием свободных радикалов друг с другом:

СН3**** + СН3****  Н3С**:**СН3

этан

С1**** + С1****  С1**:**С1

хлор

СН3**** + С1****  СН3**:**С1

хлорметан

2. *Нитрование (замещение нитрогруппой* NO2). Впервые эту реакцию открыл русский ученый М.И.Коновалов в 1888 г. (с тех пор она названа его именем). Алканы взаимодействуют с разбавленной азотнойкислотой при нагревании, образуя *нитропроизводные* алканов:

Н3С—СН2—СН3 + HNO3  Н3С—СН—СН3 + H2O

|

NO2

2-нитропропан

В промышленности реакцию нитрования проводят, нагревая алканы с парами азотной кислоты при 250—500 °С и давлении (парофазное нитрование). Реакция нитрования, как и галогенирования, идет по цепному радикальному механизму. Нитрующим агентом является радикалоподобный оксид азота NO2, который, взаимодействуя с алканом, образует свободный радикал — алкил R****:

R—H + NO2****  R**** + HNO2

Взаимодействие этих радикалов приводит к образованию нитросоединений:

R**** + NO2****  R—NO2

3. *Сульфирование.* Дымящая серная кислота (содержащая растворенный в ней SO3) с высшими алканами дает *сульфокислоты.* Например:

С17Н36 + H2SO4  С17Н35SО3Н + Н2O

гептадекан гептадецил-

сульфокислота

В результате таких реакций атом водорода в молекуле алкана замещается на сульфогруппу - SO3Н.

Соли сульфокислот (алкилсульфонаты) с C12-18 широко используются в качестве моющих средств. Эти соли можно получить и *реакцией сульфохлорирования —* действием на алканы смесью диоксида серы и хлора:

С10Н22 + SO2 + Cl2  C10H21SO2Cl + HC1

Декан сульфохлорид

декана

При взаимодействии сульфохлорида со щелочью образуется *алкилсульфонат:*

C10H21SO2Cl + 2NaOH  C10H21SO3Na + NaCI + H2O

**Реакции расщепления** протекают при нагревании (в присутствии катализаторов или без них).

1. *Отщепление водорода {дегидрирование).* При нагревании алканов присутствии катализатора (СrО3) происходит отщепление атомов водорода с образованием непредельных углеводородов:

*t*

Н3С—СН2—СН3  Н2С==СН—СН3

пропан -H2 пропилен

2. *Термическое разложение* (разрыв связей С—С и С—Н). Известно, что алканы устойчивы только при сравнительно невысоких температурах. При нагревании алканов до 500 ° С и выше, (без катализаторов или в их присутствии) они разлагаются с разрывом связей С—С и С—Н. В результате происходит образование более простых углеводородов — предельных и непредельных. Этот процесс называют *крекингом.*

3. *Изомеризация.* При этой реакции неразветвленная углеродная цепь превращается в разветвленную. Это сопровождается разрывом связей С—С:

Процесс изомеризации проходит при нагревании в присутствии катализатора (А1С13). В эту реакцию вступают только те алканы, которые в углеродной цепи содержат не менее четырех углеродных атомов.

**Реакции окисления**.

При обычных условиях алканы устойчивы к действию даже сильных окислителей (КМnO4, К2СrO4 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 образование многих кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, карбоновых кислот и др.).

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

СН4 + H2O  CO + 3H2

CH4 + 1/2O2  CO + 2H2

CH4 + CO2  2CO + 2H2

В результате этих реакций образуется *синтез-газ* (водяной газ) — ценное сырье для получения многих органических соединений (углеводородов, метилового и других спиртов и т.д.).

На воздухе алканы горят с образованием оксида углерода (IV) и воды. Например:

СН4 + 2O2  СO2 + 2Н2O

При этом выделяется значительное количество теплоты.

**1.5. Отдельные представители**

**Метан** СН4 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. В смеси с воздухом метан взрывоопасен.

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:

СН4 + O2  С + 2Н2O

**Этан** С2H6, **пропан** С3Н8, **бутан** С4Н10 и **пентан** C5H12 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** C8H18 (2,2,4-триметилпентан) — ценная составная часть высококачественного горючего (бензина) для двигателей внутреннего сгорания:

СH3

|

H3C—C—CH2—CH—CH3

| |

CH3 CH3

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 (C7 – C17) используют как растворители и моторное топливо.

**Высшие алканы** (C18 - С44) применяют для производства высших кислот и спиртов, синтетических жиров, смазочных масел, пластификаторов и непредельных соединений.