

## Лекція за темою «Алкани»

*Алканами називають вуглеводні аліфатичного ряду, в молекулах яких атоми Карбону зв'язані між собою тільки простими ковалентними зв'язками ( $\sigma$ -зв'язками).*

Їх ще називають насиченими вуглеводнями. Раніше ці сполуки називалися також парафінами (від лат. *parum affinitas* — мало властивостей), що вказує на їх порівняно низьку реакційну здатність. Алкани мають загальну формулу  $C_nH_{2n+2}$ . Вони утворюють гомологічний ряд, першим представником якого є метан. Кожний член цього ряду відрізняється від дальшого на групу атомів  $-CH_2-$  (гомологічна різниця).

Таблиця 1

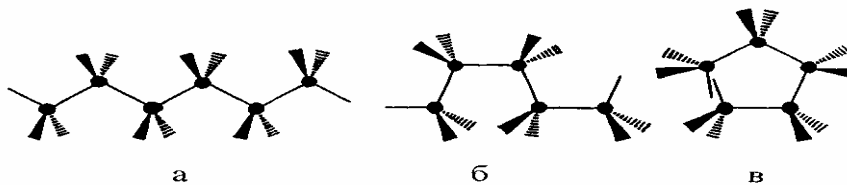
Перші члени гомологічного ряду алканів

Назва	Число атомів вуглецю	Молекулярна формула	Структурна формула
Метан	1	$CH_4$	$CH_4$
Етан	2	$C_2H_6$	$CH_3CH_3$
Пропан	3	$C_3H_8$	$CH_3CH_2CH_3$
Бутан	4	$C_4H_{10}$	$CH_3(CH_2)_2CH_3$
Пентан	5	$C_5H_{12}$	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
Гексан	6	$C_6H_{14}$	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
Гептан	7	$C_7H_{16}$	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
Октан	8	$C_8H_{18}$	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
Нонан	9	$C_9H_{20}$	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
Декан	10	$C_{10}H_{22}$	$CH_3(CH_2)_8CH_3$
Ундекан	11	$C_{11}H_{24}$	$CH_3(CH_2)_9CH_3$
Додекан	12	$C_{12}H_{26}$	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$
Тридекан	13	$C_{13}H_{28}$	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$
Тетрадекан	14	$C_{14}H_{30}$	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$
Пентадекан	15	$C_{15}H_{32}$	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$

Починаючи з вуглеводню  $C_4H_{10}$ , алкани можуть мати як нерозгалужений вуглецевий ланцюг, так і розгалужений. Алкани з нерозгалуженим ланцюгом атомів Карбону називають **нормальними** або *n*-алканами.

### Будова алканів

Усі атоми Карбону в алканах знаходяться в  $sp^3$ -гібридизованому стані, і тому мають тетраедричну конфігурацію. Валентні кути між зв'язками дорівнюють  $109^\circ28'$  (тетраедричний кут). Якщо атом Карбону зв'язаний з чотирма різними замісниками, то кути дещо відрізняються від тетраедричного. Відстань між атомами Карбону в алканах дорівнює 0,154 нм, а між атомом Карбону і Гідрогену — 0,110 нм. Навколо зв'язків  $C-C$  відбувається обертання, в результаті якого молекула може набувати різних просторових форм — конформацій.

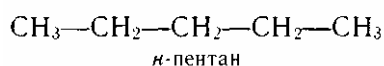


На рисунку: конформації алканів: а — зигзагоподібна; б — нерегулярна; в — клішневидна.

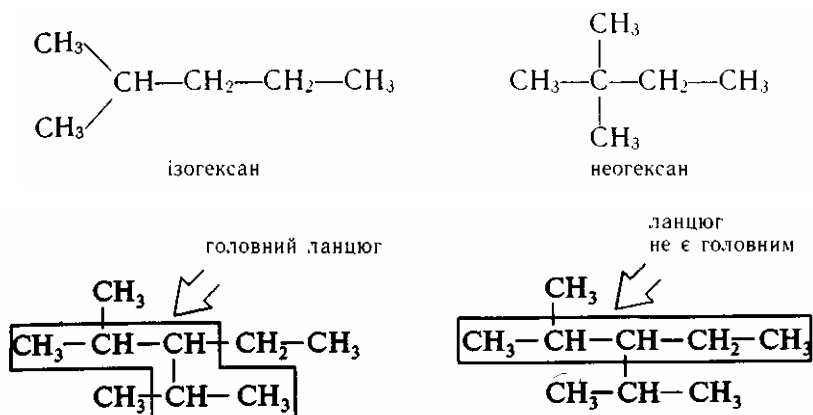
На підставі даних рентгеноструктурного аналізу встановлено, що алкани нормальної (нерозгалуженої) будови у кристалічному стані мають зигзагоподібну конформацію. Така будова є для молекули найвигіднішою, оскільки в цьому випадку всі атоми вуглецю у відношенні один до одного знаходяться в загальмованій анти-бутановій конформації. Наявність розгалужень може змінювати конформацію вуглецевого ланцюга.

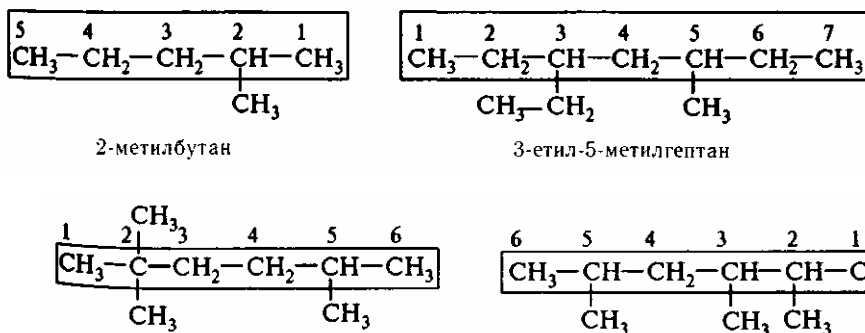
### Номенклатура

Перші чотири члени гомологічного ряду алканів мають тривіальні назви — метан, етан, пропан, бутан. Назви дальших вуглеводнів з нерозгалуженим вуглецевим ланцюгом утворюються з назви грецького або латинського числівника, що вказує на кількість атомів Карбону в молекулі з додаванням суфікса **-ан**, наприклад пентан, гексан тощо. Для позначення нерозгалуженого карбонового ланцюга до назви алканів додається приставка **n-**:



У назвах алканів з розгалуженим ланцюгом, у котрих дві метильні групи знаходяться на одному кінці карбонового ланцюга, який не має інших відгалужень, використовується префікс **ізо-**.





Якщо ж на кінці вуглецевого ланцюга є три метильні групи, у назву алкану вводиться префікс **нео-**.

Назви алканів з розгалуженим вуглецевим ланцюгом утворюються згідно з номенклатурою ІЮПАК таким чином.

1. За основу назви беруть назву вуглеводню, котрому відповідає найдовший нерозгалужений карбоновий ланцюг (головний карбоновий ланцюг); якщо у вуглеводні є декілька ланцюгів однакової довжини, то головним з них вважається той, що має найбільшу кількість розгалужень:

2. Нумерують атоми Карбону головного ланцюга з того кінця, до якого ближче розташований замісник; якщо у молекулі алкану замісники розміщені на однаковій відстані від обох кінців, починають нумерацію з того кінця, до якого ближче знаходиться замісник з назвою, що стоїть в алфавітному порядку раніше. Якщо ж на однаковій відстані від обох кінців головного ланцюга розміщені однакові замісники, але з одного боку розгалужень більше, ніж з іншого, то нумерацію починають з того кінця, де більша кількість замісників:

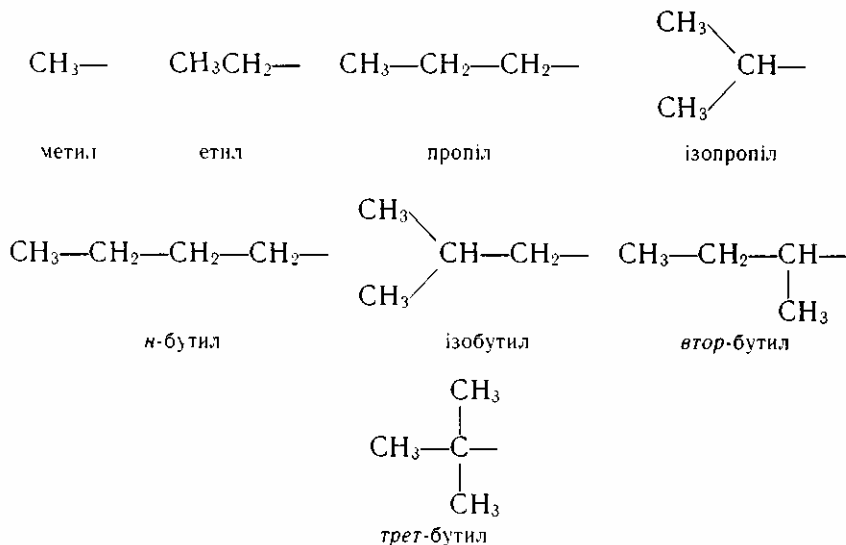
3. Складають назву сполуки в цілому, дотримуючись таких правил:

А. Спочатку перелічують в алфавітному порядку назви замісників, вказуючи цифру (локант), що відповідає положенню кожного замісника в головному карбоновому ланцюзі. Якщо вуглеводень містить декілька однакових замісників, то їх кількість позначають множними префіксами **ди-** (ді-), **три-**, **тетра-** тощо, а положення в головному ланцюзі, як звичайно, цифрами.

Б. Потім називають вуглеводень, якому відповідає головний карбоновий ланцюг у сполуці, що розглядається.

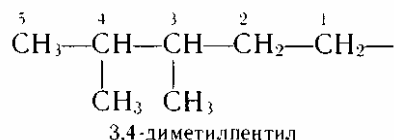
Замісниками при головному карбоновому ланцюзі в алканах є одновалентні залишки алканів, так звані **алкільні групи** або **алкільні радикали**, котрі

позначають **Alk** або **R**. Назви алкільних груп утворюють від назв відповідних алканів, замінюючи суфікс **-ан** на **-іл** (**-ил**). Нижче наведені алкільні радикали, які найчастіше зустрічаються у хімічній літературі:



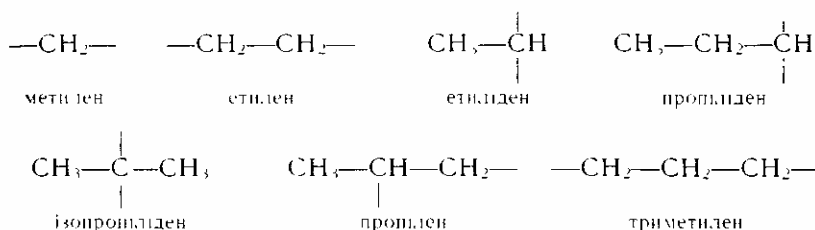
У наведених назвах префікси **втор-** (вторинний) і **трет-** (третинний) вказують на атом вуглецю з вільною валентністю.

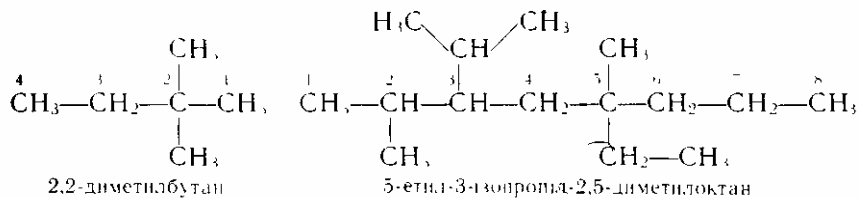
Для утворення назв складних розгалужених радикалів використовують нумерацію вуглецевого ланцюга радикала, причому починають нумерацію завжди з атома вуглецю, котрий має вільну валентність:



Назви залишків молекул алканів, що мають дві вільні валентності, утворюють від назв відповідних алканів шляхом заміни суфікса **-ан** на **-ілен**, **-илен** (якщо вільні валентності знаходяться біля різних атомів вуглецю) або **-іліден**, **-иліден** (якщо вільні валентності знаходяться біля одного і того самого атома вуглецю).

Використовуючи розглянуті правила складання назв алканів за замісничковою номенклатурою ІЮПАК, нижченаведені вуглеводні слід називати таким чином:

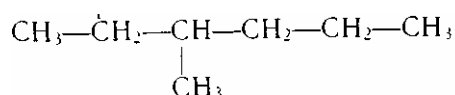




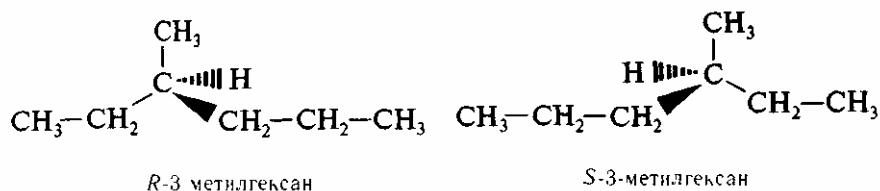
### Ізомерія

Для алканів властива **структурна і оптична ізомерія**.

**Структурна ізомерія** алканів зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів вуглецю в молекулі (ізомерія ланцюга). Вона можлива починаючи з бутану, який має два структурні ізомери: *n*-бутан та ізобутан. Зі збільшенням числа атомів вуглецю у молекулі алкану кількість структурних ізомерів швидко зростає. Так, пентан  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  має три ізомери, гексан має 5 ізомерів, гептан — 9, октан — 18, декан — 75, ейкозан  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  — 366319. Починаючи з вуглеводню  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , алканам притаманна оптична ізомерія. Наприклад, 3-метилгексан



має асиметричний атом вуглецю та існує у вигляді двох енантіомерів (дзеркальних ізомерів):



### Способи добування

#### 1. Природні джерела

Основними природними джерелами алканів є нафта і природний газ. **Нафта** — це складна суміш органічних сполук, основними компонентами котрої є нерозгалужені та розгалужені алкани. **Природний газ** складається з газоподібних алканів, головним чином метану (до 95 %), етану, пропану і бутану.

Для одержання з нафти суміші алканів та інших вуглеводнів її піддають фракційній перегонці. У результаті перегонки одержують декілька фракцій: петролейний ефір, бензин, гас (керосин), дизельне паливо, мазут. Кожна з них являє собою суміш вуглеводнів, які киплять у певному інтервалі температур.

Фракції, які одержують при перегонці нафти

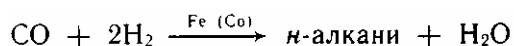
Фракція	Температура кипіння, °С	Суміш алканів з числом атомів вуглецю
Петролейний ефір	20—60	C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub>
Бензин	60—180	C <sub>7</sub> —C <sub>10</sub>
Газ	180—230	C <sub>11</sub> , C <sub>12</sub>
Дизельне паливо	230—300	C <sub>13</sub> —C <sub>17</sub>
Мазут	Понад 300	C <sub>18</sub> і вище

З мазуту перегонкою під вакуумом або з водяною парою одержують солярове масло (вуглеводні C<sub>18</sub>-C<sub>25</sub>), мастила (вуглеводні C<sub>28</sub>-C<sub>38</sub>), вазелін та парафін. При наступній перегонці фракцій нафти можна здобути, індивідуальні алкани.

Природний газ розділяють на складові компоненти шляхом зрідження з наступною фракційною перегонкою.

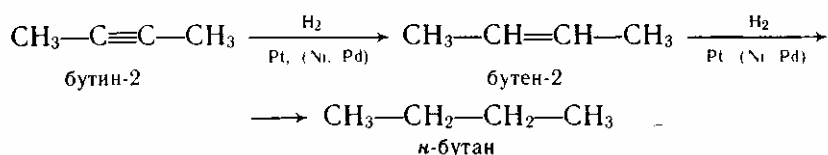
## 2. Синтетичні методи добування

а) *Каталітичне гідрування оксиду вуглецю (II) (синтез Фішера — Тропша).* При пропусканні суміші оксиду вуглецю (II) і водню над залізним або кобальтовим каталізатором при 180—300 °С утворюється суміш вуглеводнів, що складається головним чином з нормальних алканів, молекули яких містять 6—10 атомів вуглецю:

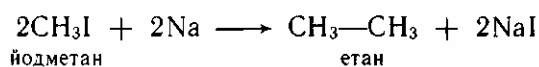


Синтез Фішера — Тропша застосовують у промисловості для добування синтетичного бензину і окремих вуглеводнів.

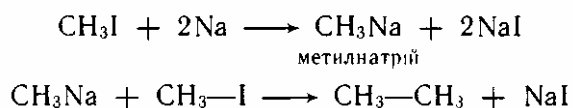
б) *Каталітичне гідрування алкенів і алкінів.* Як каталізатори застосовують дрібноподрібнені метали — платину, паладій або нікель. Реакція проходить при звичайних тиску і температурі:



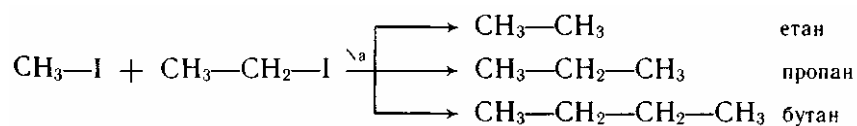
в) *Взаємодія галогеналканів із металічним натрієм (реакція Вюрца):*



Вона проходить через стадію утворення металоорганічних сполук:

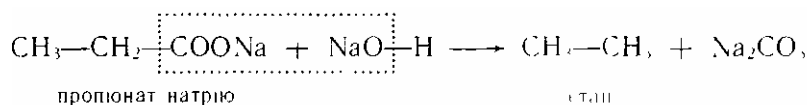


Коли як вихідні речовини використовують два різні галоген-алкани, то в результаті реакції утворюється суміш трьох вуглеводнів:



Замість натрію в цій реакції можуть бути використані й інші метали, зокрема Zn, Mg, Li. Найлегше реакція Вюрца проходить з первинними йодалканами, важче — з бром- і хлоралканами.

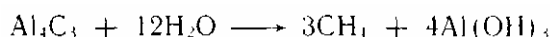
г) *Сплавлення солей карбонових кислот з лугами:*



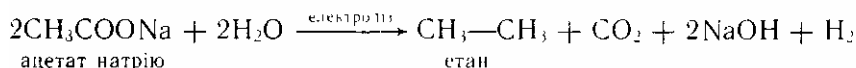
д) *Взаємодія металоорганічних сполук з водою.* При дії води на металоорганічні сполуки літію, натрію, магнію, цинку розривається зв'язок метал--вуглець з утворенням вуглеводнів:



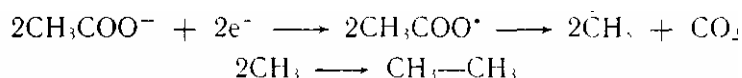
Дією води на карбід алюмінію добувають метан:



е) *Електроліз водних розчинів солей карбонових кислот.* Частіше використовують натрієві і калієві солі карбонових кислот:



На аноді:



На катоді утворюються водень і гідроксид відповідного лужного металу.

### *Фізичні властивості*

За звичайних умов чотири перші члени гомологічного ряду газоподібні речовини. Нормальні алкани з кількістю атомів вуглецю від 5 до 17 рідини, далі ідуть тверді речовини.

Зі збільшенням молекулярної маси алканів у гомологічному ряді зростають температури плавлення і кипіння. Ізомери з розгалуженим вуглецевим ланцюгом мають нижчі температури кипіння, ніж нормальні алкани. Газоподібні і тверді

алкани не мають запаху, рідкі мають характерний «бензиновий» запах. Усі алкани легші за воду і практично не розчиняються в ній. Поряд з цим вони добре розчиняються в неполярних розчинниках: діетиловому етері, чотирихлористому вуглеці, бензені та інших, причому зі збільшенням молярної маси розчинність зменшується.

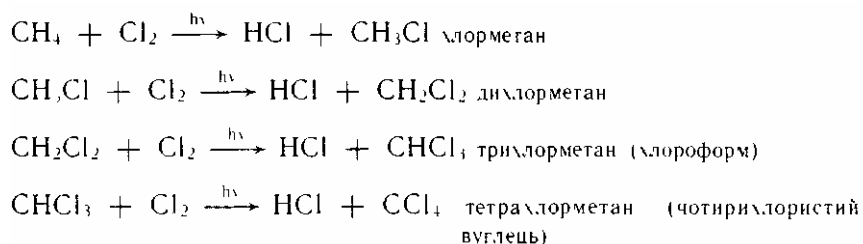
### *Хімічні властивості*

За звичайних умов алкани є малореакційноздатними сполуками. Вони стійкі до дії кислот, лугів і окислювачів. Хімічна інертність алканів зумовлена високою міцністю  $\sigma$ -зв'язків C—C і C—H. Хімічні перетворення алканів часто супроводжуються гемолітичним розщепленням зв'язків C—H з наступним заміщенням атома водню на інші атоми або групи атомів, тобто для них характерні реакції заміщення, які відбуваються за радикальним механізмом ( $S_R$ ). При високих температурах може спостерігатися гемолітичний розрив зв'язків C—C.

#### 1. Реакції радикального заміщення ( $S_R$ )

*Галогенування.* Алкани легко реагують з галогенами (окрім йоду), утворюючи суміші моно- і полігалогеналканів. За реакційною здатністю з алканами галогени розташовуються у ряд:  $F_2 > Cl_2 > Br_2$ . Зі фтором реакція набуває характеру вибуху.

Реакція з хлором значно менш екзотермічна, вона проходить при УФ-опромінуванні або нагріванні (300 °C). При взаємодії метану з хлором атоми Гідрогену поступово заміщуються на атоми Хлору:

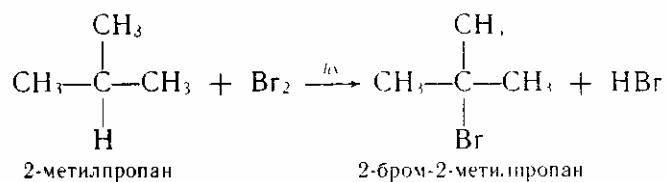


Реакція проходить за ланцюговим вільнорадикальним механізмом, який було вивчено руським вченим М.М. Семеновим.

Аналогічно проходить реакція бромовання метану, проте вона значно менш екзотермічна, ніж реакції фторування і хлорування, а тому проходить не так бурхливо. Слід відзначити, що заміщення Гідрогену на атом галогену в алканах проходить у більшості випадків регіоселективно (вибірково): у першу чергу, як правило, заміщується атом Гідрогену при третинному атомі Карбону, потім при

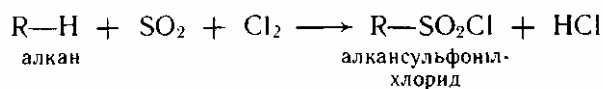


вторинному і в останню чергу при первинному. Так, при бромованні 2-мегилпропану утворюється продукт заміщення біля третинного атома Карбону:

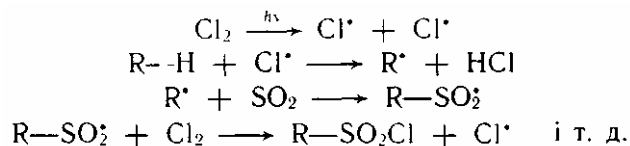


Така послідовність заміщення зумовлена стійкістю вільних радикалів, які утворюються при відщепленні атома Гідрогену.

*Сульфохлорування.* При опромінюванні УФ- випромінюванням алкани піддаються спільній дії  $\text{SO}_2$  та  $\text{Cl}_2$  з утворенням алкан - сульфонілхлоридів  $\text{R}-\text{SO}_2\text{Cl}$ :

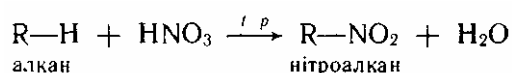


Як і у випадку галогенування, реакція сульфохлорування алканів проходить за ланцюговим радикальним механізмом (SR):

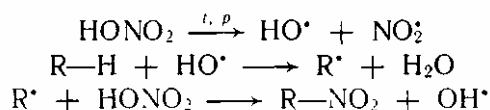


У результаті реакції одержують суміш первинних і вторинних алкансульфонілхлоридів. Третинні сульфохлориди не утворюються, очевидно, внаслідок просторових утруднень.

*Нітрування.* Реакція основана на взаємодії алканів з азотною кислотою. Концентрована азотна кислота за звичайних умов не взаємодіє з алканами; при нагріванні вона діє головним чином як окислювач. При нагріванні алканів з розбавленою азотною кислотою (температура близько  $140^\circ\text{C}$  і невеликий тиск) проходить заміщення одного з атомів водню нітрогрупою (М.І. Коновалов, 1888 р.):



Реакція проходить за вільнорадикальним механізмом

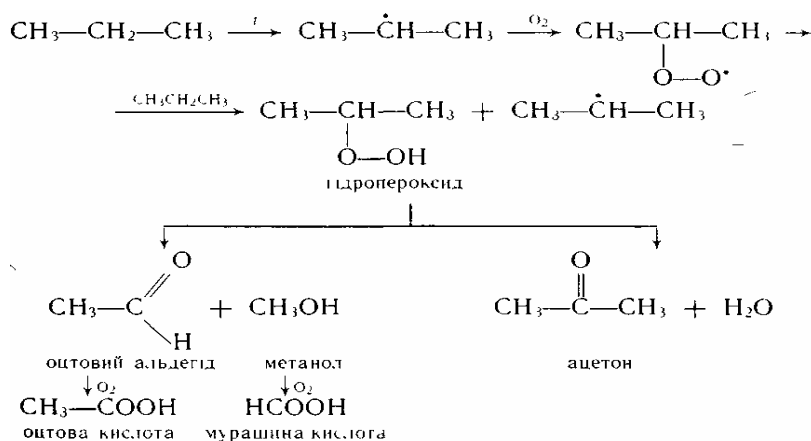


## 2. Окиснення алканів

За умов надлишку кисню або на повітрі алкани згоряють з утворенням  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  та виділенням великої кількості теплоти:



Окислення алканів киснем повітря в присутності каталізатора (солі марганцю, хром, свинець та ін.) при температурі 150—200 СС приводить до утворення суміші продуктів, яка складається в основному з карбонових кислот з різною довжиною карбонового ланцюга, альдегідів, кетонів і спиртів. Реакція проходить за радикальним механізмом і супроводжується розривом карбон-карбонових зв'язків. Як проміжні продукти окислення утворюються гідроперокси. Нижче подано схему окислення пропану:

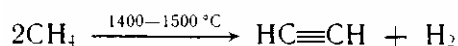


### 3. Крекінг алканів

*Крекінгом називають процес термічного розщеплення алканів.*

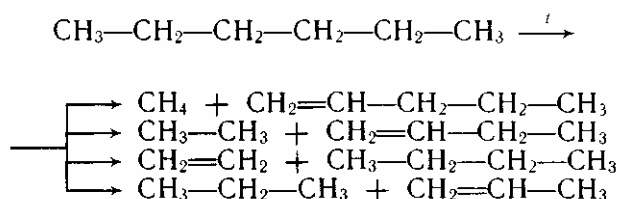
Під дією високих температур алкани розкладаються з розривом зв'язків С—С і С—Н. При цьому одночасно відбуваються процеси дегідрування, ізомеризації і циклізації. Початкова температура розпаду алканів залежить від їх будови і молекулярної маси. Чим більша молекулярна маса вуглеводню, тим легше він розщеплюється при нагріванні. Розрізняють **термічний крекінг** і **каталітичний крекінг**. Термічний крекінг проводять при температурах 800 °С і вищих, каталітичний — при температурах 450—550 °С в присутності алюмосилікатних каталізаторів (оксид алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на силікагелі  $\text{SiO}_2$ ).

Найстійкіший до термічного розкладу метан. При температурі 1400—1500 °С він піддається розпаду з утворенням ацетилену:



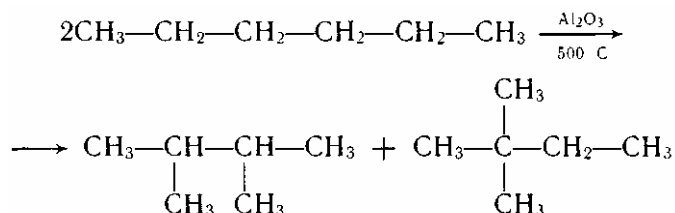
Вищі алкани за умов термічного крекінгу розкладаються з утворенням

складної суміші нижчих алканів і алкенів. Розрив вуглецевого ланцюга молекули може відбутися в будь-якому місці, наприклад:

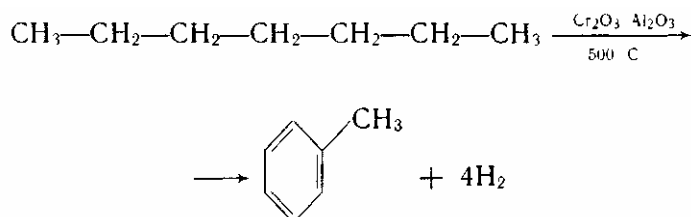


Термічний крекінг проходить за радикальним механізмом.

При каталітичному крекінгу розщеплення зв'язків С—С супроводжується переважно ізомеризацією *n*- алканів в алкани з розгалуженим ланцюгом:



У присутності каталізатора вищі алкани здатні до циклізації з утворенням ароматичних вуглеводнів:



Каталітичний крекінг відбувається за іонним механізмом.

*Медичне застосування алканів: вазелін, вазелінове масло, парафін.*

Вазелінове масло. Це безбарвна масляниста рідина без запаху і смаку, практично нерозчинна у воді. За хімічною структурою являє собою суміш алканів з числом вуглецевих атомів до 15. Використовується в медицині як проносний засіб, у фармації при виготовленні лікарських форм та в парфюмерно-косметичній промисловості.

Вазелін. Безбарвна або світло-жовтого кольору однорідна речовина, практично нерозчинна у воді. У хімічному відношенні являє собою суміш рідких і твердих алканів з числом вуглецевих атомів від 12 до 25. Вазелін широко застосовується у фармації як основа для виготовлення мазей.

Парафін. Біла тверда дрібнокристалічна маса без запаху і смаку, злегка жирна на дотик, нерозчинна у воді (т. пл. 50-57 °С). Парафін складається із суміші твердих

алканів з числом вуглецевих атомів від 19 до 35. Застосовується у фармації як основа для виготовлення мазей. У зв'язку з великою теплоємністю і низькою теплопровідністю парафін використовують у медицині для лікування теплом (парафіноterapia).