**Готовимся к ЕГЭ.Алканы.**

**АЛКАНЫ (предельные углеводороды, парафины)**

Алканы – алифатические (ациклические) предельные углеводороды, в которых атомы углерода связаны между собой простыми (одинарными) связями в неразветвленные или разветвленные цепи, с общей формулой **CnH2n+2,** где **n** ≥1.

*Алканы* – название предельных углеводородов по международной номенклатуре.   
*Парафины*– исторически сложившееся название, отражающее свойства этих соединений (от лат. *parrum affinis* – имеющий мало сродства, малоактивный).   
*Предельными*, или *насыщенными*, эти углеводороды называют в связи с полным насыщением углеродной цепи атомами водорода.

**Гомологический ряд алканов**

Алканы, имея общую формулу **СnH2n+2**, представляют собой ряд родственных соединений с однотипной структурой, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на постоянную группу атомов (-CH2-). Такая последовательность соединений называется *гомологическим рядом* (от греч. *homolog* – сходный), отдельные члены этого ряда – *гомологами*, а группа атомов, на которую различаются соседние гомологи, – *гомологической разностью*.

* **CH4**– первый член гомологического ряда – *метан* (содержит 1 атом C);
* **CH3-CH3** или **СН3-СН3**– *этан* (2 атома С);
* **CH3-CH2-CH3** или **СН3-СН2-СН3**  – *пропан* (3 атома С);
* **CH3-CH2-CH2-CH3** или **СН3-СН2-СН2-СН3** – *бутан* (4 атома С).

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 С5Н12, гексан С6Н14, гептан С7Н16, октан С8Н18, нонан С9Н20, декан С10Н22 и т.д.

Гомологи отличаются молекулярной массой, и следовательно, физическими свойствами. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана в гомологическом ряду наблюдается закономерное изменение физических свойств гомологов: повышаются температуры кипения и плавления, увеличивается плотность. Все алканы легче воды, в ней не растворимы, однако растворимы в неполярных растворителях (например, в бензоле) и сами являются хорошими растворителями. Алканы от СН4 до С4Н10– газы, от С5Н12 до С17Н36 – жидкости, далее – твердые вещества. Имея одинаковый качественный состав и однотипные химические связи, гомологи обладают сходными химическими свойствами. Поэтому, зная химические свойства одного из членов гомологического ряда, можно предсказать химическое поведение и других членов этого ряда.

**Строение алканов**

В алканах имеются два типа химических связей:

**С–С** и **С–Н**.

Связь С–С является ковалентной неполярной. Связь С–Н - ковалентная слабополярная, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности).

Все атомы углерода в алканах находятся в состоянии sp3-гибридизации.

Четыре σ-связи углерода направлены в пространстве под углом 109о28', что соответствует наименьшему отталкиванию электронов. Поэтому молекула простейшего представителя алканов – метана СН4 – имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах – атомы водорода.

**Изомерия алканов**

Изомерия – явление существования соединений, которые имеют одинаковый состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение. Такие соединения называются *изомерами*.

Различия в порядке соединения атомов в молекулах (т.е. в химическом строении) приводят к *структурной изомерии (изомерии углеродного скелета)*. В ряду алканов структурная изомерия проявляется при содержании в цепи 4-х и более атомов углерода, т.е. начиная с бутана С4Н10. Например, алкан состава C4H10 может существовать в виде *двух* структурных изомеров:

СН3–СН2–СН2–СН3(бутан) и СН3–СН(СН3)–СН3 (2-метилпропан).

Структурные изомеры отличаются физическими свойствами. Алканы с разветвленным строением из-за менее плотной упаковки молекул и, соответственно, меньших межмолекулярных взаимодействий, кипят при более низкой температуре, чем их неразветвленные изомеры.

**Химические свойства алканов**

Тривиальное (историческое) название алканов - "парафины" - означает "не имеющие сродства". Алканы при нормальных условиях химически малоактивны. Низкая реакционная способность алканов обусловлена очень малой полярностью связей С-С и С-Н в их молекулах вследствие почти одинаковой электроотрицательности атомов углерода и водорода. Предельные углеводороды в обычных условиях не взаимодействуют ни с концентрированными кислотами, ни со щелочами, ни даже с таким активным реагентом как перманганат калия. К реакциям присоединения алканы вообще не способны в силу предельной насыщенности всех связей атомов углерода.

**I. Реакции замещения**

В определенных условиях (при нагревании, или на свету, или с применением катализаторов) происходит разрыв С-Н-связей и осуществляется замена атомов водорода на другие атомы или группы атомов. В этих реакциях происходит гомолитическое расщепление кoвалентных связей, т. е. они осуществляются по свободно-радикальному (цепному) механизму.

1) Галогенирование

Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов**R-Cl или Сn H2n+1 – Cl.**

Реакция алканов с хлором и бромом идет на свету или при нагревании.

*Хлорирование метана*:

CH4 + Cl2 hν → CH3Cl + HCl (1 стадия)

(hν - квант света; CH3Cl - хлорметан)

При достаточном количестве хлора реакция продолжается дальше:

CH3Cl + Cl2 hν → CH2Cl2 + HCl (2 стадия)

(CH2Cl2 – дихлорметан)

СH2Cl2 + Cl2 hν → CHCl3 + HCl (3 стадия)

(CHCl3 – трихлорметан или хлороформ)

CHCl3 + Cl2 hν → CCl4 + HCl (4 стадия)

(CCl4 – тетрахлорметан)

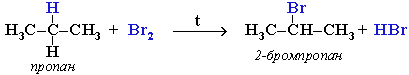
Реакция галогенирования алканов протекает по радикальному цепному механизму. В разработке теории цепных реакций большую роль сыграли труды академика, лауреата Нобелевской премии Н.Н.Семенова.

Скорость реакции замещения водорода на атом галогена у галогеналканов выше, чем у соответствующего алкана, это связано с взаимным влиянием атомов в молекуле. При увеличении углеводородного радикала наиболее подвижными остаются атомы водорода у атома углерода ближайщего к заместителю:

CH3 –CH2 –Cl + Cl2 *hν →* CH3 – CHCl2 + HCl

(CH3 – CHCl2 – 1,1-дихлорэтан)

При хлорировании или бромировании алкана с вторичными или третичными атомами углерода легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее у вторичного и еще труднее у первичного. Это объясняется большей устойчивостью третичных и вторичных углеводородных радикалов по сравнению с первичными вследствие делокализации неспаренного электрона. Поэтому, например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бромпропан:

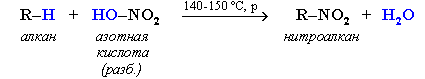


С фтором реакция идёт со взрывом*.*

2) Нитрование (реакция Коновалова)

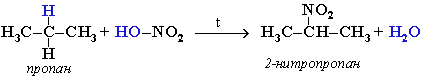
Несмотря на то, что в обычных условиях алканы не взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой, при нагревании до 140°С с разбавленной (10%-ной) азотной кислотой под давлением осуществляется реакция нитрования – замещение атома водорода нитрогруппой NO2. Пpодукты pеакции – нитpоалканы **R-NO2 или Сn H2n+1– NO2**.

Схема реакции:



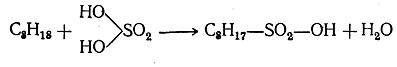
CH4 + HNO3*t˚С ,Р→* CH3NO2+ H2O (при нитровании метана получается нитрометан).

В реакциях легче всего замещаются атомы водорода у третичных атомов углерода, затем у вторичных и, в последнюю очередь, у первичных.



3) Сульфирование

Серная кислота при обыкновенной температуре не действует на алканы, а при слабом нагревании концентрированная [серная кислота](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4025.html) может действовать на предельные [углеводороды](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4630.html) приводя к замещению атома водорода на сульфогруппу SO3H



**II. Реакции окисления алканов**

При обычной температуре алканы не вступают в реакции даже с сильными окислителями (Н2Cr2O7, KMnO4 и т.п.).

1) При внесении в открытое пламя алканы горят. При этом в избытке кислорода происходит их полное окисление до СО2 и воды. Горение углеводородов сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция).

CH4 + 2O2 →CO2 + 2H2O+ Q

C5H12 + 8O2 →5CO2 + 6H2O + Q

Уравнение реакции горения алканов в общем виде:

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u254_4.gif

Из этого уравнения следует, что с увеличением числа углеродных атомов (*n*) в алкане увеличивается количество кислорода, необходимого для его полного окисления. При горении высших алканов (*n* >>1) кислорода, содержащегося в воздухе, может оказаться недостаточно для их полного окисления до СО2. Тогда образуются продукты частичного окисления: *угарный газ* СО,  
*сажа* (мелкодисперсный углерод, нулевая степень окисления). Поэтому высшие алканы горят на воздухе коптящим пламенем, а выделяющийся попутно токсичный угарный газ (без запаха и цвета) представляет опасность для человека.

Горение метана при недостатке кислорода происходит по уравнениям:

2CH4 + 3O2→2CO +4H2O

CH4 + O2→C +2H2O

2) Каталитическое окисление кислородом воздуха.

Частичное окисление алканов при относительно невысокой температуре и с применением катализаторов сопровождается разрывом только части связей С-С и С-Н и используется для получения ценных продуктов: карбоновых кислот, кетонов, альдегидов, спиртов.

2CH4 + O2→2CH3OH (CH3OH - метанол )

CH4 + O2→HCOH +H2O (HCOH - метаналь )

2CH4 + 3O2→2HCOOH +2H2O (HCOOH – метановая кислота)

При неполном окислении бутана получают уксусную кислоту:

2C4H10+ 5O2→4СH3COOH +2H2O

**III.Термические превращения алканов**

1) Крекинг алканов – процесс термического разложения углеводородов, в основе которого лежат реакции расщепления углеродной цепи крупных молекул с образованием молекул алканов и алкенов с более короткой цепью.

Крекинг алканов является основой переработки нефти с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы, которые используются в качестве моторных топлив, смазочных масел и т.п., а также сырья для химической и нефтехимической промышленности.  
Для осуществления этого процесса используются два способа: *термический крекинг* (при нагревании без доступа воздуха) и *каталитический крекинг* (более умеренное нагревание в присутствии катализатора).

C10H22 *t°С* → C5H12 + C5H10

2) Дегидрирование алканов

При нагревании алканов в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni, Cr2O3, Al2O3) происходит их каталитическое *дегидрирование* – отщепления атомов водорода за счет разрыва связей С—Н.

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u253_1.gif

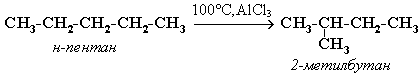
http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u253_2.gif

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u253_3.gif

3)Изомеризация алканов.

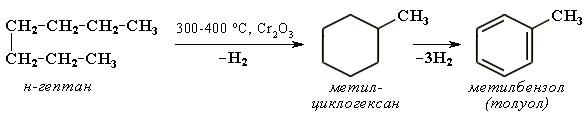
Алканы нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании способны превращаться в разветвленные алканы без изменения состава молекул, т.е. вступать в реакции изомеpизации. В этих pеакциях участвуют алканы, молекулы которых содержат не менее 4-х углеродных атомов.

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



4) Реакция дегидроциклизации или ароматизации

Алканы с основной цепью в 6 и более атомов углерода вступают в реакцию дегидроциклизации, но всегда образуют 6-членный цикл (циклогексан и его производные). В условиях реакции этот цикл подвергается дальнейшему дегидрированию и превращается в энергетически более устойчивый бензольный цикл ароматического углеводорода (арена). Например:



Эти реакции лежат в основе процесса риформинга – переработки нефтепродуктов с целью получения аренов (ароматизация предельных углеводородов) и водорода. Превращение н-алканов в арены ведет к улучшению детонационной стойкости бензина.

5)Термическое разложение до простых веществ

CH4 t → C + 2H2

6) Пиролиз метана.

При 1500 °С происходит *межмолекулярное дегидрирование* метана

с образованием ацетилена:

2CH4 *1500°С* → C2H2 + 3H2

Данная реакция используется для промышленного получения ацетилена.

**IV.Конверсия метана**

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

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u254_2.gif

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

**Получение алканов**

Алканы выделяют из природных источников (природный и попутный газы, нефть). Природный газ до 95 % состоит из метана. Такой же состав имеет болотный газ, образующийся в результате переработки бактериями (гниения) углеводов. Попутные нефтяные газы состоят в основном из этана, пропана, бутана и частично пентана. Их отделяют от нефти на специальных установках по подготовке нефти. При отсутствии газоконденсатных станций попутные нефтяные газы сжигают в факелах, что является крайне неразумной и разорительной практикой в нефтедобыче. Одновременно с газами нефть очищается от воды, грязи и песка, после чего поступает в трубу для транспортировки. Из нефти при ее перегонке получают  
более 100 индивидуальных соединений, нормальных и разветвленных алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов.

Используются также синтетические методы.

1. Крекинг алканов (промышленный способ)

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u27_1.gif

1. Гидpиpование непpедельных углеводоpодов:

CnH2n+ H2 *t˚С, Ni или Pd* → CnH2n+2

H3C- CH=CH2+H2s H3C-CH2-CH3

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

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u27_3.gif

1. Из синтез-газа (СО + Н2) получают смесь алканов:

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u27_4.gif

1. Реакция [Вюpца](http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/viurtc.htm).

Синтез более сложных алканов при действии металлического натрия на моногалогеналканы с меньшим числом атомов углеpода:

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u27_5.gif

2CH3–CH2Br+2Na→CH3–CH2–CH2–CH3+2NaBr   
 Реакция Вюрца имеет смысл лишь для получения из одного алкилгалогенида, поскольку в противном случае получается трудноразделимая в лабораторных условиях смесь алканов.

Например:

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u26_2.gif

Кроме пропана **C3H8** образуются бутан **C4H10** (из 2-х молекул C2H5Br) и этан **C2H6** (из 2-х молекул CH3Br).

1. Термическое декарбоксилирование. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочью (реакция Дюма):

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u27_7.gif

или в общем виде  
R-COONa + NaOH s R-H + Na2CO3

1. Электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе):

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u27_8.gif

1. Изомеризация. Под влиянием катализаторов при нагревании алканы нормального строения подвергаются изомеризации - перестройке углеродного скелета с образованием алканов разветвленного строения.

н-алкан AlCl3, t°С → изоалкан

CH3-CH2-CH-CH3 → CH3-CH(CH3)-CH3

1. Разложение карбида алюминия водой:

http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/pic/u27_9.gif

|  |
| --- |
|  |

**Применение алканов**

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

* Газообразные алканы (метан и пpопан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива.
* Жидкие углеводоpоды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей.
* Вазелиновое масло (смесь жидких углеводоpодов с числом атомов углерода до 15) - пpозpачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, паpфюмеpии и косметике.
* Вазелин (смесь жидких и твеpдых пpедельных углеводоpодов с числом углеpодных атомов до 25) пpименяется для пpиготовления мазей, используемых в медицине.
* Паpафин (смесь твеpдых алканов С19-С35) - белая твеpдая масса без запаха и вкуса (т.пл. 50-70 °C) - пpименяется для изготовления свечей, пpопитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых пpоцедуp в медицине. Служит сырьём при получении органических кислот и спиртов, моющих средств и поверхностно-активных веществ.
* 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, хладоагенты и сырье для дальнейших синтезов.
* В современной нефтехимической промышленности предельные улеводороды 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.

Источники

* 1. Г.И.Дерябина, Г.В.Кантария. Органическая химия.Электронный ресурс.
  2. И.И.Новошинский, Н.С.Новошинская. Органическая химия: пособие для старшеклассников и абитуриентов. – М.:ООО «Издательский дом ОНИКС 21 век»,2004
  3. Кузьменко Н.Е.,Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. М.: Экзамен, 2002.