

АЛКАНИ

(доц. Г. Велинов)

КЛАСИФИКАЦИЯ И НАИМЕНОВАНИЯ (НОМЕНКЛАТУРА) И ХОМОЛОГИЯ

1. Наименованията на въглеводородите се образуват по систематичната номенклатура IUPAC. За ациклически насыщени въглеводороди с пет и с повече въглеродни атома, наименованието се образува като към гръцките числителни имена, които показват броя на въглеродните атоми се прибави окончанието "ан".

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	пентан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	хексан
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	хептан

2. Първите четири члена на хомологния ред на алканите имат тривиални имена:

CH_4 - метан, C_2H_6 - етан, C_3H_8 - пропан, C_4H_{10} - бутан.

3. Ред от съединения, чийто молекули са изградени от еднакви по вид атоми, т.е. имат еднакъв качествен състав, притежават сходни химични свойства и всеки два члена се различават с една метиленова група ($-\text{CH}_2-$), се нарича хомологен ред. Съединенията се наричат хомологи, а явлението хомология. Общата формула на хомологния ред на алканите е $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

4. Съществуването на хомологните редове улеснява много систематиката и изучаването на органичните съединения.

Ако се отнеме един водороден атом от молекулата на насыщените въглеводороди, остават атомни групи или остатъци (радикали), които не съществуват в свободно състояние или са способни да съществуват много късо време. Тези остатъци се наричат алкили и имат общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ и обикновено се означават с R (радикал) със свободен електрон при съответния въглероден атом.

метан CH_4

етан C_2H_6

пропан C_3H_8

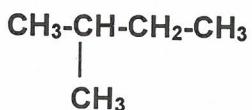
CH_3 - метилов остатък (метилова група)

$\text{CH}_3\text{-CH}_2$ - етилов остатък (етилова група)

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ - пропилов остатък

(пропилова група)

Наименованията на по-сложни построени алканни се образуват като производни на най-дългата въглеродна верига, която се приема за главна, а страничните се означават като заместители алкилови групи. Местата им се означават с арабски цифри, като началото на веригата се избира така, че заместителят да приема по-малък номер.



2-метилбутан (а не 3-метилбутан!)

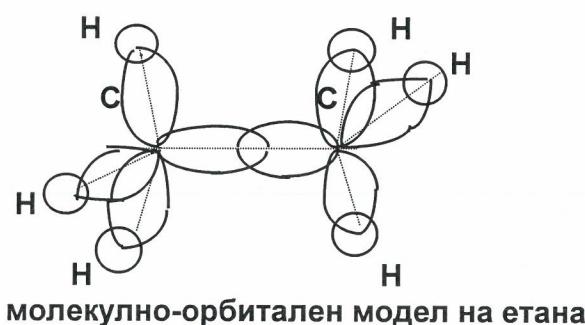
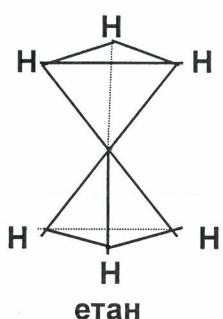
Ако присъстват няколко алкилови заместителя, то началото на веригата се избира по такъв начин, че сумата от номерациите на заместителите да е най-малка.



СТРОЕЖ НА МОЛЕКУЛИТЕ И ИЗОМЕРИЯ

В молекулите на алканите всички въглеродни атоми са в sp^3 -хибридно състояние и участват в съединения с по четири равностойни sp^3 -хибридни орбитали. Въглеродните атоми са съединени помежду си и с водородните атоми чрез прости σ -връзки. Алканите се наричат наситени или пределни въглеводороди, защото въглеродните атоми в молекулите им са съединени с максимален брой водородни атоми.

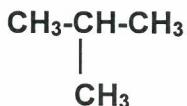
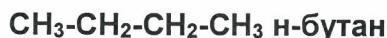
Според стереохимичната теория връзката между отделните тетраедрични въглеродни атоми се илюстрира с общ връх на тетраедрите:



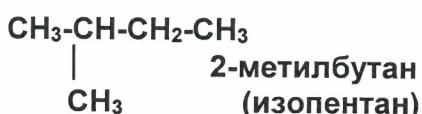
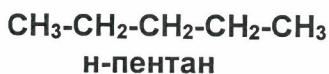
ИЗОМЕРИЯ

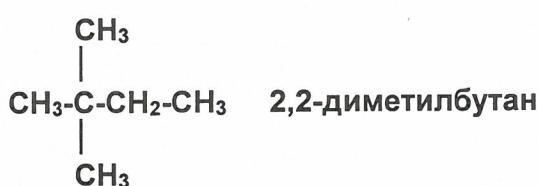
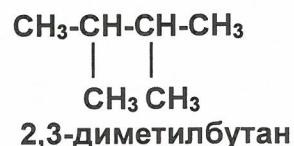
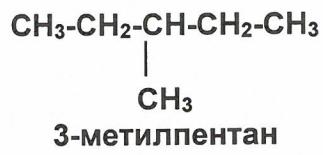
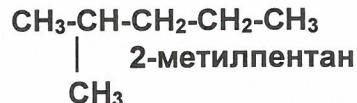
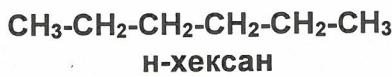
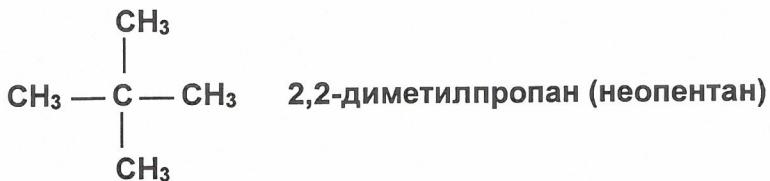
Съединения, които имат еднакъв качествен и количествен състав, но се различават по свойствата си се наричат **изомери**, а явлението **изомерия**.

Изомерията при алканите е открита от Бутлеров. Той установява, че има две съединения с емпирична формула C_4H_{10} , които се различават по температурата на кипене:

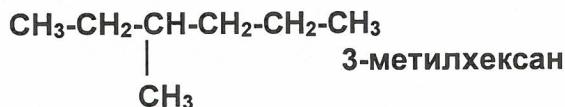


По-късно се установява, че пентанът има три изомера, хексанът - пет и т.н. С увеличаване броят на въглеродните атоми в молекулата бързо нараства и броят на изомерите. Характерната изомерия за алканите е **верижната**. Тя се наблюдава при алканови молекули с повече от три въглеродни атома.

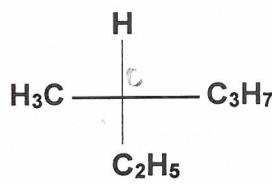




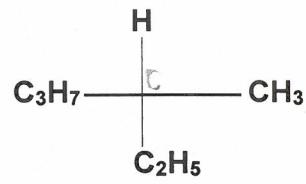
Когато в молекулата на някой алкан се съдържа асиметричен въглероден атом (с четири различни заместителя), то е възможна и пространствена (оптична) изомерия. Например при 3-метилхексана са познати две пространствени форми, които се отнасят помежду си като предмет към огледален образ или както лявата към дясната ръка:



Проекционните формули на двета пространствени изомера на насыщения въглеводород 3-метилхексан могат да се представят по следния начин:



D-форма



L-форма

ФИЗИЧНИ СВОЙСТВА

Въглеводородите образуват хомологни редове. Съединенията от даден хомологен ред имат сходен строеж на въглеродните вериги и се различават помежду си с една или няколко метиленови групи. Физичните свойства на хомологите с права въглеродна верига от отделните редове се изменят правилно с увеличаване на молекулните им маси.

При стайна температура низшите въглеводороди са газове, средните - течности, а висшите - твърди вещества. Плътността на въглеводородите се

увеличава, но само при отделни съединения надминава единица. Температурите на кипене и топене също се повишават, поради нарастване на междумолекулните сили. Като съединения, образувани чрез неполярни ковалентни връзки, въглеводородите са практически неразтворими в полярни разтворители, каквато е водата, но се разтварят добре в неполярни разтворители. Някои от течните въглеводороди са добри разтворители на органични съединения.

ХИМИЧНИ СВОЙСТВА

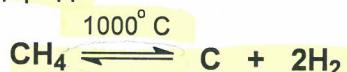
Въглеводородите от даден хомологен ред имат сходен строеж на молекулите си, поради което проявяват сходство и в химичните си свойства.

Названието "парафини" за наситените въглеводороди е свързано с тяхната инертност при обикновени условия спрямо най-често използваните реагенти - киселини и основи. Сега е известно, че при подходящи условия "парафините" участват в разнообразни реакции с различни вещества.

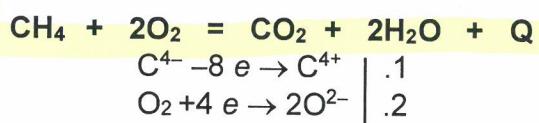
Поради наличието на практически неполярни връзки в молекулите си, наситените въглеводороди са склонни към заместителни реакции, свързани с разкъсване на връзките между въглерода и водорода (**C-H връзката**) и в крекинг процеси, свързани с разкъсването на въглерод-въглеродни връзки (**C-C**). Тези реакции протичат преимуществено по свободно-радикалов механизъм.

1. Окисление.

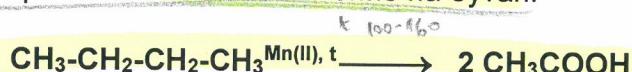
При висока температура ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$) в отсъствие на кислород метанът се разлага на въглерод и водород:



Запалени в присъствие на въздух алканите горят. Реакцията е силно екзотермична:



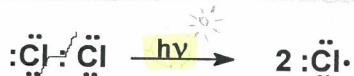
Освен деструктивно окисление при алканите е възможно и направлявано окисление в присъствие на катализатори при сравнително по-ниски температури - $100-160^{\circ}\text{C}$. Така напр. при пропускане на въздух през алкани в течна среда и при катализатори соли на преходни метали - например на **Mn(II)**, се получава смес от карбоксилови киселини, която се използва за промишлени цели. На тази основа е един от перспективните методи за получаване на оцетна киселина - при каталитично окисление на бутан:



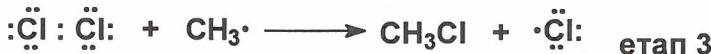
При обикновени условия алканите са устойчиви към окислители като бромна вода, калиев перманганат и др., с което качествено могат да се различат от ненаситените въглеводороди (алкени и алкини).

2. Халогениране.

Взаимодействието е типично за алкановите въглеводороди и протича като заместителна реакция по верижно-радикалов механизъм. При облъчване със светлина хлорната молекула се разкъсва до хлорни атоми:



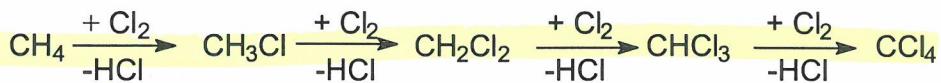
етап 1



При среща на две активни частици, в резултат на която се получава неактивна частица, реакционната верига се прекъсва:



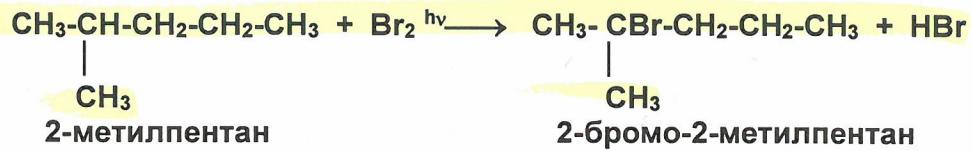
При нискомолекулните алкани халогенирането протича до цялостното заместване на водородните атоми с халогенни.



По принцип под халогениране на алкани се разбира взаимодействие със хлор или бром, тъй като флуорът е много активен и деструктира алканите, а йодът - обратно поради малката си активност практически не взаимодейства с тях. При определени условия (облъчване с пряка слънчева светлина) хлорът, също като флуорът, деструктира алканите, като реакцията протича експлозивно:



При по-дълговерижни алкани с разклонена верига най-лесно се заместват водородните атоми при третичен въглероден атом, а след това при вторичен и първичен, като там където е заместен H-атом с халогенен елемент, халогенирането по-нататък продължава до заместването на всички останали водородни атоми.

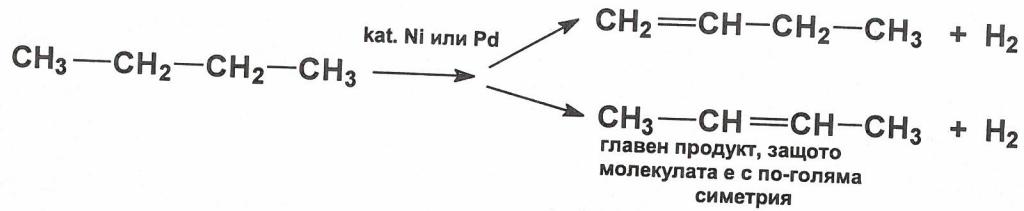


Тези правила по принцип се спазват при бромиране на алканите, независимо от дълчината и разклонеността на веригата. При хлориране, обаче, при алканите с по-къси вериги, хлорът замества водородни атоми предимно при първичен С-атом:

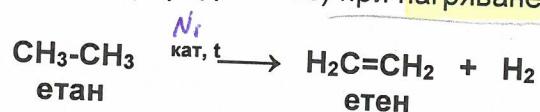


3. Дехидриране (дехидрогениране).

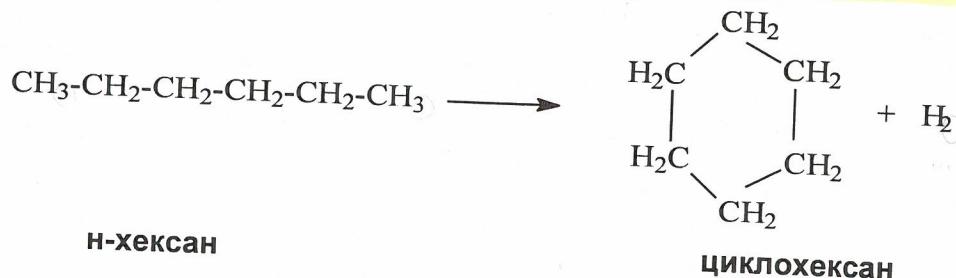
Отнемането на водород с цел получаване на ненаситени въглеводороди протича като катализитично взаимодействие. Като катализатори се използват Ni или още по-добре Pd, който обаче е по-скъп:



На тази основа почива промишленото получаване на етен (етилен) от етан (съдържащ се в природния газ) при нагряване в присъствие на катализатори:



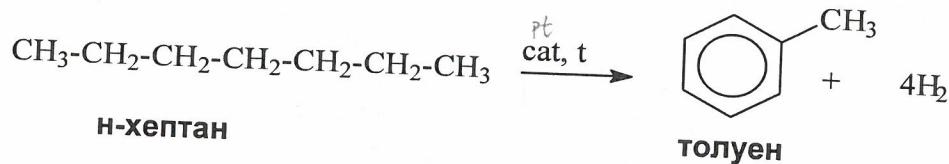
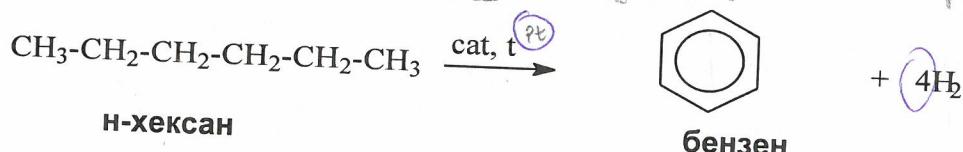
4. Циклизация. Алканите с въглеродна верига от 6 и 7 вглеродни атома при определени условия - нагряване в присъствие на катализатори, образуват пръстенни въглеродни вериги - циклизират се с отделяне на водород:



Много често процесите циклизация и особено образуването на шестатомни пръстени протичат успоредно с процес на дехидрогениране. Този комбиниран процес се означава като **дехидроциклизация** или процес на **ароматизация**. В химичната технология процесът се нарича **риформинг** (refining).

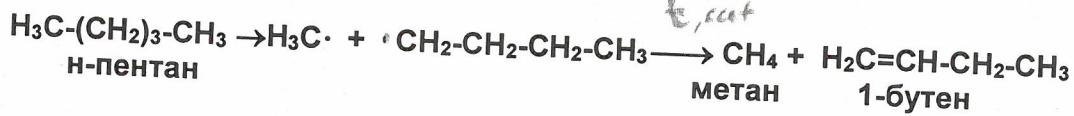
5. Дехидроциклизация (reforming). Промежуточната технология процесът се нарича риформинг (reforming).

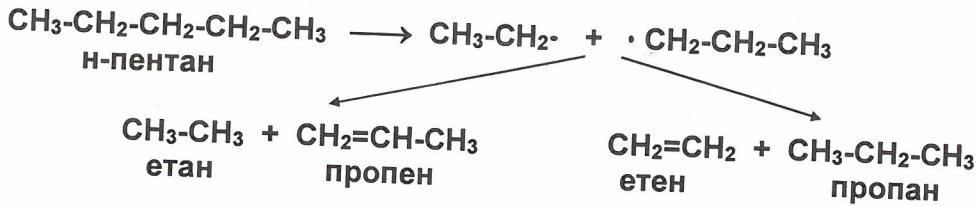
• Дехидроциклизация (reforming). Процесът протича най-често в присъствие на катализатор платина Pt.



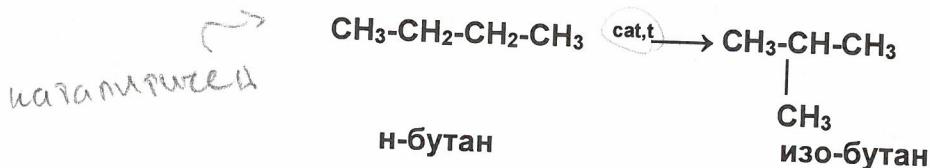
6. Каталитичен крекинг и изомеризация

При нагряване при около **500°C** в присъствие на катализатори - природни алумосиликати, алуминиев хлорид, висшите алкани се превръщат в смес от по-ниски въглеводороди.





Крекинг-процесът намира приложение при обработката на тежки нефтени фракции, при което се получават по-леки фракции - смес от **наситени и ненаситени въглеводороди**, които след подходящо разделяне се използват като горива или препродукти за органичния синтез или за полимеризация. Успоредно с каталитичния крекинг протичат и реакции на **изомеризация**, при които **алканите с права верига се изомеризират до такива с разклонена**. Например:

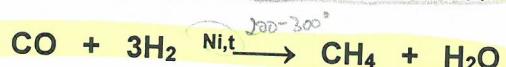


РАЗПРОСТРАНЕНИЕ И ПОЛУЧАВАНЕ

За задоволяване нуждите от въглеводороди се използват природните източници на нефт и газ. Големи залежи на природен **газ** се намират в Русия и САЩ, а нефт - в Близкия Изток, Иран, Ирак, Северно море, Казахстан, САЩ и др. Нефтьт от различните находища има различен състав. В едни находища преобладават парафини и циклопарафини, а в други - ароматни въглеводороди.

Тези въглеводороди се разделят чрез фракционна дестилация на смеси, които представляват фракции от близококипящи въглеводороди. Въглеводороди се получават също така и при различни процеси:

1. **Метан** се получава при хидриране на въглероден оксид (от воден газ), при температура 200-300°C и катализатор фино диспергиран никел :



2. **Метан** се получава и чрез директна (пряка) синтеза от въглерод и водород при температура около 500°C и катализатор никел:



Този метод има само теоретично значение и не се прилага при промишленото синтетично добиване на въглеводороди.

За промишлени цели метан се добива от природни газове.

3. **Метан** за лабораторни цели се получава от алуминиев карбид и вода:



4. Общ метод за получаване на по-дълговерижни алкани е синтезата на Вюрц:



като при различни въглеводородни остатъци на изходните халогеноалкани се получават освен главния ($R-R'$), още два странични продукта ($R-R$ и $R'-R'$).



хлорометан хлороетан пропан -основен продукт
странични продукти CH_3-CH_3 етан и $CH_3CH_2CH_2CH_3$ бутан

Разбира се получаването на странични продукти по Вюрцовата синтеза не може се избегне при получаване на въглеводороди с нечетен брой на въглеродните атоми във веригата или по-общо - когато броят на въглеродните атоми в радикала R е различен от този в радикала R' .

Забележка: Вюркова синтеза може да се извърши по същия начин, когато халогенните атоми в изходните съединения са различни (напр. хлор и бром). В този случай освен основния продукт се получават две молекули натриев халогенид – хлорид и бромид:



Основно приложение на алкановите въглеводороди е за гориво на двигателите с вътрешно горене и за смазочни масла.

Друго приложение те намират при производството на синтетични миещи средства, ръзворители и полупродукти на органичния синтез.

Октомври, 2002 г.