

Глава 2. АЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ (ЦИКЛАНЫ) (насыщенные углеводороды)

В этой главе, кроме рассмотрения химии предельных углеводородов, излагаются также некоторые основополагающие принципы, являющиеся ключевыми для практического использования реакций всех классов органических соединений.

Углеводороды – соединения из двух видов элементов: углерода и водорода. Они различаются по строению углеродного скелета и по характеру связей между атомами углерода.

Классификация углеводородов



2.1. Гомологический ряд алканов

Алканы – углеводороды с открытой цепью (алифатические), в молекулах которых атомы углерода находятся в первом валентном состоянии (sp^3) и связаны простой (одинарной) σ -связью между собой и с атомами водорода, *насыщенные или предельные углеводороды* (C_nH_{2n+2}).

Простейший их представитель – м е т а н CH_4 . Ряд (серия) соединений, отличающихся друг от друга на одну или несколько групп – CH_2 – называется гомологическим рядом, а члены этого ряда – гомологами. Группа – CH_2 – называется гомологической разностью.

Понятие гомологии позволило систематизировать огромное число соединений и значительно упростило изучение органической химии. Гомологи – соединения с однотипной структурой, близкими химическими свойствами и закономерно изменяющимися физическими свойствами (табл. 4).

Гомологический ряд алканов по названию его первого представителя называется рядом метана. Названия первых четырех членов ряда – тривиальные: начиная с пятого (пентан) их названия образуются от греческих числительных:

1 – моно	5 – пента	9 – нона (лат.)
2 – ди	6 – гекса	10 – дека
3 – три	7 – гепта	11 – ундека
4 – тетра	8 – окта	12 – додека

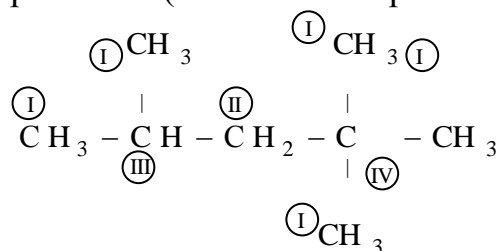
Т а б л и ц а 4

Гомологический ряд метана ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) с нормальной (неразветвленной) цепью

№ п/п	Название	Формула	Т пл., °С	Т кип., °С	Плотн. d, см ³	Число изомеров
1	Метан	CH_4	– 183	– 161,5	0,424	1
2	Этан	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	– 182	– 88,6	0,546	1
3	Пропан	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	– 188	– 42,1	0,585	1
4	Бутан	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$	– 135	– 0,5	0,600	2
5	Пентан	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	– 130	36,1	0,626	3
6	Гексан	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	– 95	68,7	0,659	5
7	Гептан	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	– 91	98,4	0,684	9
8	Октан	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$	– 57	125,7	0,703	18
9	Нонан	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$	– 54	150,8	0,718	35
10	Декан	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_3$	– 30	174,1	0,730	75
20	Эйкозан	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{CH}_3$	+ 37	342,7	0,786	366 319
30	Триаконтан	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{28} - \text{CH}_3$	+ 66	446,4	0,810	$4,11 \cdot 10^9$

2.2. Изомерия и номенклатура алканов

В зависимости от положения в цепи атом углерода может быть первичным (связан с одним С, «концевой»), вторичным (связан с двумя С), третичным (с тремя С) и четвертичным (связан с четырьмя С):



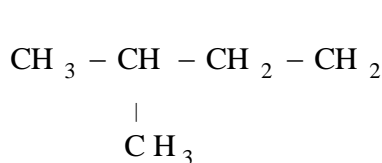
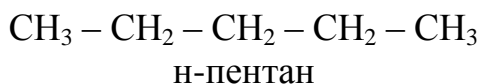
На формуле обозначены атомы углеродов: I – первичный, II – вторичный, III – третичный, IV – четвертичный.

И атомы водорода, с этими углеродами связанные, тоже называются первичный, вторичный и третичный (четвертичных H – нет).

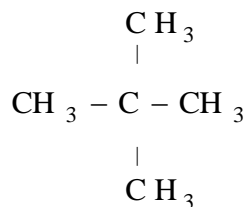
Это положение очень важно для органической химии, так как различные прочности связей С–Н (у I, II и III соответственно 410, 395 и 380 кДж/моль) в значительной мере обуславливают направление отщепления и замещения. Этим и объясняется **правило А.М. Зайцева** (1841–1910):

Первым отщепляется (замещается) третичный водород, затем – вторичный, в последнюю очередь – первичный

Возможность существования разветвленных структур впервые возникает в случае бутана ($n = 4$), а с дальнейшим увеличением n число возможных изомеров очень быстро возрастает (см. табл. 4). Углеводородные цепи нормального строения содержат только первичные и вторичные углероды. Разветвленные цепи содержат не менее одного третичного (или четвертичного) углерода:



изо-пентан



нео-пентан

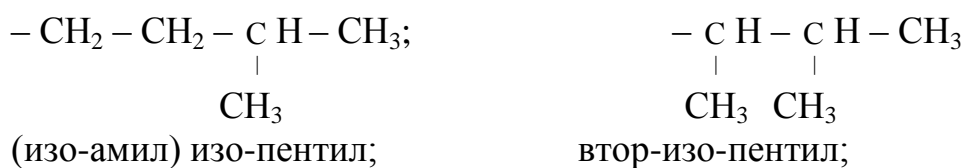
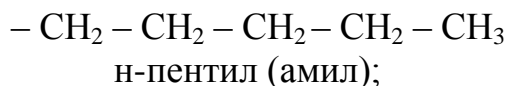
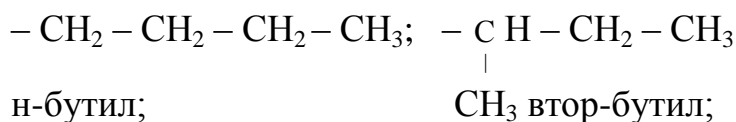
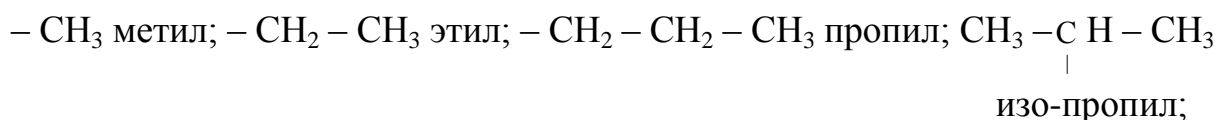
Приставка «изо» используется для названия соединений, в которых две метильные группы находятся на конце цепи; приставка «нео» указывает на наличие трех метильных групп на конце цепи.

2.2.1. Углеводородные радикалы (алкилы)

Для наименования алканов с разветвленной структурой используют названия замещающих групп – радикалов, частиц, условно выделенных из молекулы углеводорода отнятием одного атома водорода. Название радикала образуется от названия соответствующего алкана путем замены суффикса «ан» на «ил»: CH_4 – метан, CH_3 – метил, C_4H_{10} – бутан, C_4H_9 – бутил. Общее название одновалентных углеводородных радикалов* – алкилы, условное их обозначение R.

Кроме количества атомов углерода, алкилы различаются положением свободной валентности у первичного, вторичного или третичного углерода.

Структуры и названия алкилов:



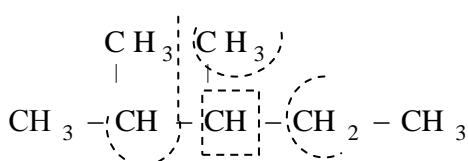
* Не путать понятия (а) «радикал» – условно выделенная часть молекулы и (б) «свободный радикал» – частица с неспаренным электроном, реальный участок реакции.

Названия алканов и алкилов являются базовыми для номенклатуры всех классов органических соединений.

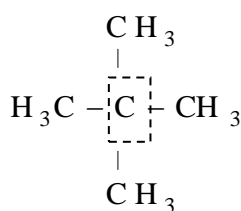
2.2.2. Рациональная номенклатура (Р. н.)

Для Р. н. алкан представляется как производное метана, в молекуле которого атомы водорода замещены на радикалы. В качестве «метанового» выбирается углерод, который связан с наибольшим числом заместителей, а замещающие группы (радикалы) можно назвать.

Название соединения по Р. н. составляется перечислением радикалов (в порядке возрастания их сложности) с добавлением термина «метан». Если несколько одинаковых замещающих R, то называется их количество (греческим числительным) и название R в единственном числе.



метилэтилизопропилметан

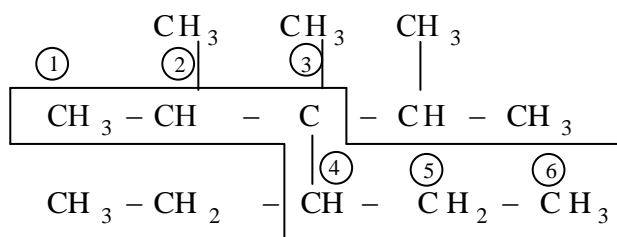


тетраметилметан

2.2.3. Международная номенклатура (М. н.)

Для М. н. алкан представляется производным углерода – наиболее длинной нормальной С-цепи в называемой разветвленной структуре. Соединенные с этой цепью алкильные группы рассматриваются как заместители. Поэтому замещающие группы (радикалы) могут быть у разных углеродов. С-атомы выбранной цепи нумеруются со стороны ближайшего ответвления или большего числа ответвлений (сумма цифр должна быть минимальной).

Название соединения по М. н. составляется перечислением замещающих радикалов в порядке возрастания их сложности с указанием номеров углеродов, с которыми эти радикалы связаны. Если имеется несколько одинаковых замещающих радикалов, сначала перечисляются цифры их «адресов», потом греческим числительным (ди-, три-, тетра- и т. д.) их количество и название этого радикала в единственном числе. При этом количество «адресов» должно соответствовать количеству радикалов. При записи названия цифры и буквы разделяются (-), а цифры друг от друга запятыми.



[2,3-диметил-4-этил-3-изопропилгексан]

2.3. Физические свойства алканов

Четыре первых представителя ряда метана ($C_1...C_4$) в стандартных условиях (1 атм. и $25^\circ C$) – газы, с C_5 до C_{16} – жидкости, с C_{17} – твердые вещества (табл. 4). Алканы с разветвленной структурой кипят при более низких температурах, чем соответствующие неразветвленные (с одинаковым числом углеродов), а температура плавления у алканов с изостроением в ряде случаев более высокая.

Все алканы легче воды, их плотность не превышает $0,8 \text{ г/см}^3$. Практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях и сами являются растворителями для многих органических веществ.

2.4. Химические свойства алканов

Кислоты (серная, азотная), щелочи (гидроксиды натрия и калия), окислители, металлы, в том числе и щелочные, при обычных условиях на алканы не действуют. Отсюда и возникло их старое название «парафины» (от латинского «*parum affinis*» – лишённые средства).

Алканы не способны к реакциям присоединения, так как в их молекулах все связи насыщены атомами водорода.

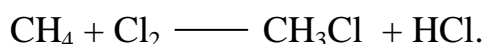
На свету при повышенной температуре и давлении алканы способны к реакциям замещения, отщепления, расщепления (крекинга) и изомеризации. Хотя прочность связей $C-H$ более высока, чем связей $C-C$ ($380...410$ и 350 кДж/моль соответственно), наиболее часто идут реакции с разрывом именно связи $C-H$. Это связано с большей доступностью последней для атакующего реагента.

Так как все связи в алканах обладают незначительной полярностью, при их разрыве образуются, главным образом, радикалы (радикальный механизм реакций).

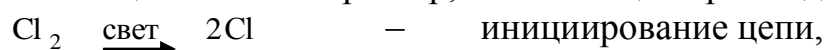
2.4.1. Реакции замещения

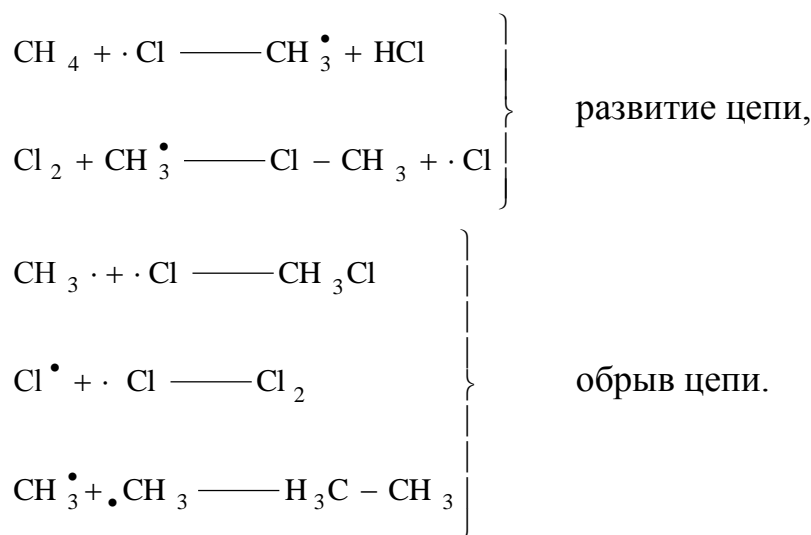
1. Галогенирование.

Простейшая реакция взаимодействия метана с хлором приводит к образованию хлорметана (хлористого метила) и хлористого водорода



Реакция идет по свету (УФО) или при нагревании ($300^\circ C$). Как было установлено академиком Н.Н. Семеновым (1896–1986), эта реакция имеет радикально-цепной характер, включающий три стадии:

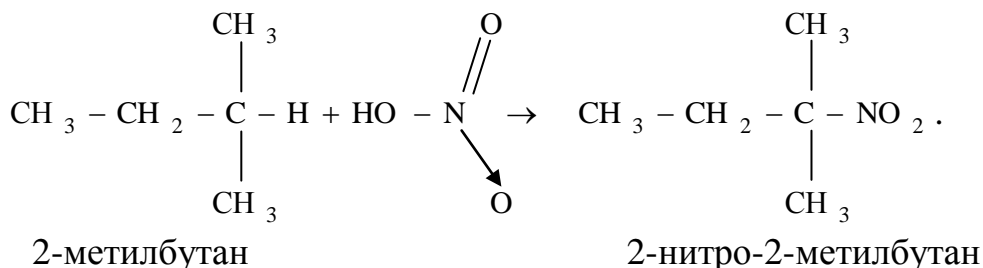




Таким же образом получают и другие продукты реакции: CH_2Cl_2 хлористый метилен, CHCl_3 хлороформ и CCl_4 четыреххлористый углерод. На прямом солнечном свете реакция ($\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$) идет со взрывом.

2. Нитрование.

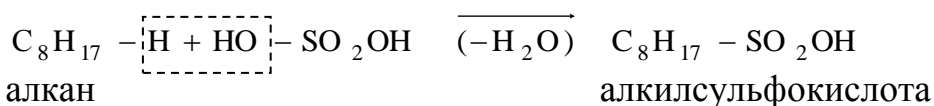
При повышенных температурах и под давлением HNO_3 действует как нитрующий агент (т. е. идет замещение атома водорода в алкане на нитрогруппу NO_2), реакция М.И. Коновалова (1858–1906):



Соблюдается правило Зайцева, но образуется и много побочных продуктов, могут замещаться водороды и у других атомов углерода, а также идут реакции окисления и крекинга. Выход основного продукта около 40 %.

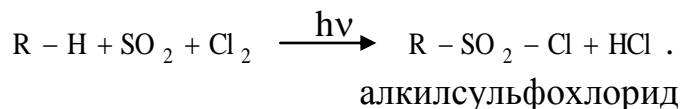
3. Сульфирование.

При сравнительно небольшом нагреве H_2SO_4 (конц.) сульфирует алканы (содержащие не менее восьми атомов углерода). Водород замещается на сульфогруппу SO_2OH):



4. Сульфохлорирование

Реакция алканов со смесью ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$) идет при комнатной температуре и УФО

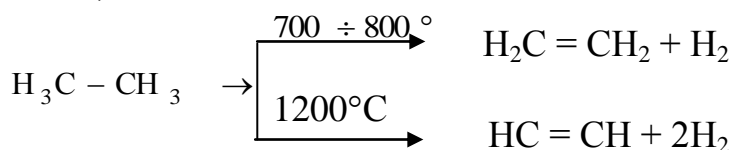


Реакция имеет большое практическое значение, так как ее продукты при омылении щелочами дают соли сульфокислот – сульфонаты, которые являются синтетическими моющими средствами (R имеет $C_{10} \div C_{18}$). В промышленности сульфохлорированию подвергают керосиновые фракции нефти.

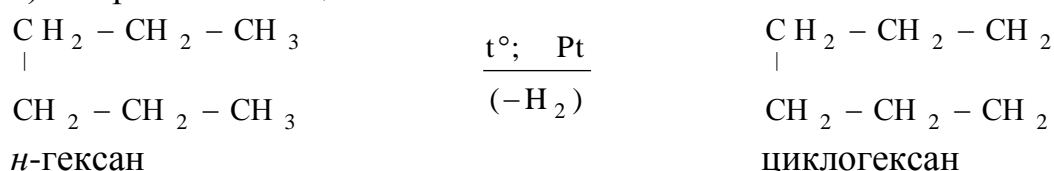
2.4.2. Реакции отщепления водорода (дегидрирование)

Отщепляются два атома водорода от разных углеродов алкана, а между этими углеродами образуется связь:

а) с образованием непредельных углеводородов (термическое разложение):



б) с образованием циклов:



2.4.3. Расщепление (крекинг)

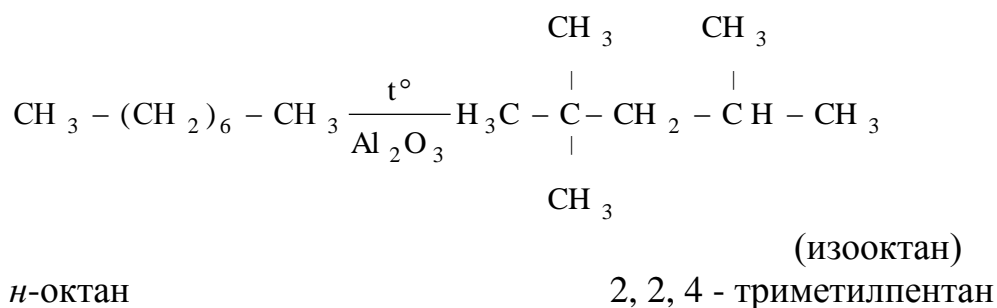
Способность алканов к реакциям разрыва связей (C–C) широко используется в промышленном крекинге нефти для получения высококачественного топлива для ДВС:



При расщеплении молекулы алкана получают алкан и алкен.

2.4.4. Изомеризация алканов

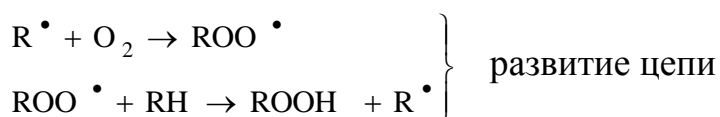
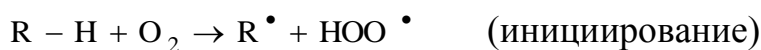
Превращение нормальных парафинов под действием AlCl_3 в углеводороды изостроения реализуется также в нефтепереработке для повышения качества топлива для ДВС:



2.4.5. Окисление

Реакции окисления алканов широко используются в промышленности. Окисляя предельные углеводороды в газовой или жидкой фазе, можно получать различные кислородсодержащие соединения: спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и т.д.

Окисление алканов – сложный многостадийный автокаталитический процесс цепного характера, идущий через промежуточное образование неустойчивых гидроперекисей:



При бесконечном течении процесса может получиться сложная смесь органических соединений. Учитывая это, окисление алканов ведут при 110–130°C в присутствии катализаторов (например, солей марганца). В результате можно добиться получения только одного определенного продукта (с небольшими примесями). Так, при окислении высших алканов нормального строения получают синтетические жирные кислоты или спирты, идущие для синтеза ПАВ типа алкилсульфонатов.

2.5. Получение алканов

2.5.1. Промышленное

Предельные углеводороды широко распространены в природе. Природные газы содержат до 98 % CH₄ и до 5 % C₂H₆; нефть – смесь углеводородов самого разного состава (C₅...C₅₀), это непосредственные источники алканов.

1. Фракционирование (перегонка) нефти – разделение ее на фракции, основанное на различии температур кипения (физический метод переработки):

а) бензиновая – смесь углеводородов с $C_5 \dots C_{12}$, ($180^\circ C$);

б) керосиновая – $C_9 \dots C_{16}$, ($180 \dots 300^\circ C$);

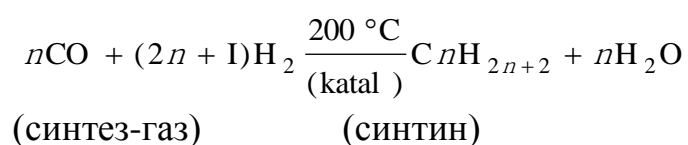
в) соляровые масла – $C_{12} \dots C_{20}$, (до $360^\circ C$);

г) мазут (нефтяной остаток) – (выше $360^\circ C$).

После прямой перегонки нефти выход бензина (наиболее ценной фракции) достигает $10 \dots 20\%$ от исходного количества нефти.

2. **Крекинг нефти** – вторичная переработка высококипящих фракций с целью увеличения количества бензина за счет деструкции «больших» молекул на более ценные «маленькие».

3. Получение синтетического бензина из синтез-газа:



Образующаяся смесь алканов называется «синтином».

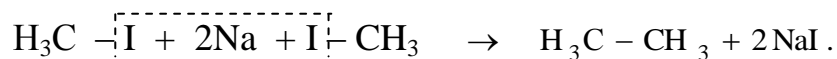
Используются также промышленные способы получения алканов переработкой углей (в основном бурых), торфа, горючих сланцев.

Во всех этих случаях получаются смеси алканов. Индивидуальные соединения получают синтетически.

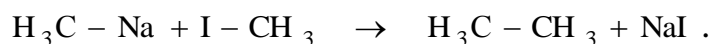
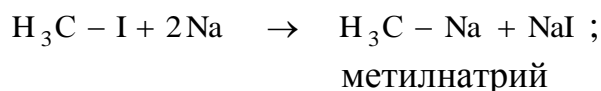
2.5.2. Синтезы алканов

1. Синтез Ш. Вюрца (1817–1884).

Этот метод позволяет получать алканы с бо́льшим количеством атомов углерода в цепи, чем в исходных соединениях:

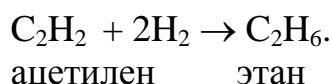
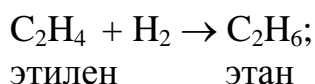


П. П. Шорыгин (р. 1911 г.) показал, что в этих реакциях, в качестве промежуточных, образуются натрийорганические соединения, которые затем взаимодействуют с галогеналкилами:

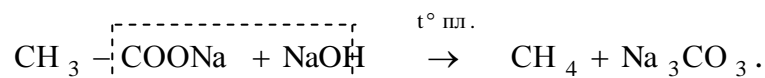


С применением реакции металлического Na с декаметилендибромидом $Br(CH_2)_{10}Br$ были синтезированы (по Вюрцу) нормальные алканы с числом углеродов до 70.

2. **Гидрирование непредельных углеводородов** (алкенов и алкинов) в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni):

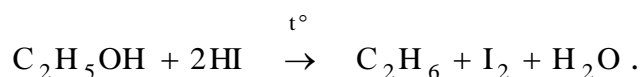
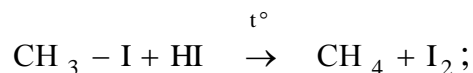


3. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами:



При этом углеродная цепь укорачивается на один углерод.

4. Восстановление производных алканов (галогенидов, спиртов, кетон) йодоводородной кислотой при нагреве:



2.6. Использование алканов

В природе – алканы $\text{C}_{20} \dots \text{C}_{30}$ входят в состав восковых оболочек плодов, листьев и семян, защищая их от воздействия воды и воздуха.

В промышленности:

а) CH_4 (и его ближайшие гомологи) используются как промышленное и бытовое топливо и как источник получения различных веществ, в частности, сажи (чистый углерод), используемой в больших количествах в шинной промышленности в качестве наполнителя; водорода; ацетилена, метанола и др.;

б) бензиновые, керосиновые и соляровые фракции нефти – топливо для ДВС и растворители;

в) высшие алканы ($\text{C}_{18} \div \text{C}_{44}$) применяют для производства высших алифатических кислот, синтетических жиров, смазочных масел, непредельных углеводородов, используемых для получения полимеров и др.

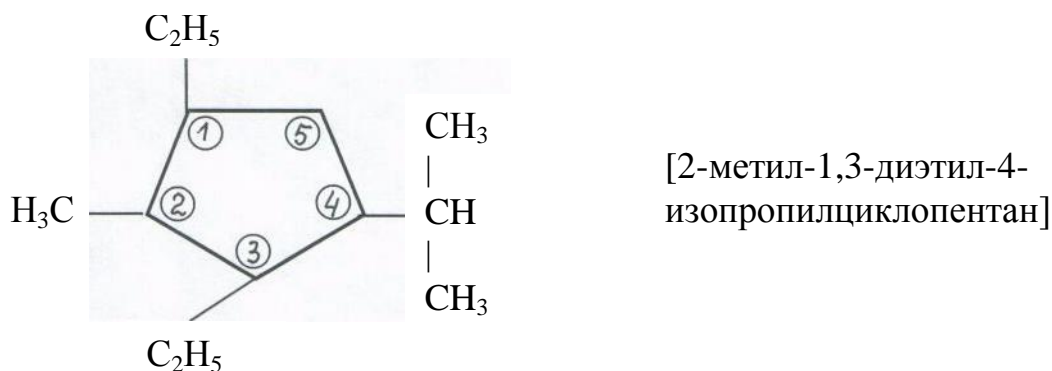
2.7. Циклоалканы (цикланы, циклопарафины)

Эти углеводороды содержат в молекуле циклы (кольца), построенные из атомов углерода, соединенных между собой σ -связью. Общая их формула C_nH_{2n} . Молекулы цикланов, не имеющие заместителей, состоят из замкнутых в кольца групп CH_2 (метиленовая группа); отсюда и другое их название – полиметиленовые соединения. В.В. Марковников дал им название «нафтены» (от греч. «нафта» = нефть).

2.7.1. Гомология и номенклатура цикланов

В табл. 5 приведены формулы и названия важнейших цикланов с некоторыми их физическими свойствами. Структуры чаще всего изображаются условной записью.

По рациональной номенклатуре цикланы рассматриваются как полиметилены. По международной – цикланы имеют те же названия, что и алканы с соответствующим числом углеродов, но с прибавлением приставки «цикло». Если в цикле несколько заместителей, углероды цикла нумеруются от первого заместителя в направлении ближайших других ответвлений (сумма цифр минимальна):



Т а б л и ц а 5

Гомологический ряд циклоалканов

№ п/п	Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность, г/см ³
3	Циклопропан (Триметилен)		- 126,6	- 32,8	0,720
4	Циклобутан (Тетраметилен)		- 90,0	12,9	0,700
5	Циклопентан (Пентаметилен)		- 93,3	49,5	0,745
6	Циклогексан (Гексаметилен)		6,5	81,4	0,778
8	Циклооктан (Октаметилен)		14,3	148	0,830

2.7.2. Изомерия циклоалканов

Для цикланов возможны следующие виды изомерии.

А. Структурная изомерия:

- 1) изомерия цикла;
- 2) изомерия боковой цепи (например, пропилциклобутан и изо-пропилциклобутан);
- 3) изомерия положения заместителей в цикле (например, 1,1-диметилциклобутан и 1,2-диметилциклобутан);

Б. Пространственная изомерия:

- 1) цис-транс-изомерия положения заместителей относительно плоскости цикла;
- 2) конформационная изомерия.

2.7.3. Понятие о конформациях

Поворотная изомерия в молекуле органических соединений является результатом не вполне свободного (ограниченно свободного) вращения групп атомов молекулы вокруг σ -связей. Возникающие при этом поворотные изомеры получили название конформеров (или КОНФОРМАЦИИ). Конформации обладают разными запасами свободной энергии и, соответственно, различной вероятностью существования.

Так, две наиболее устойчивые конформации молекулы этана могут быть изображены так (см. рис.7).

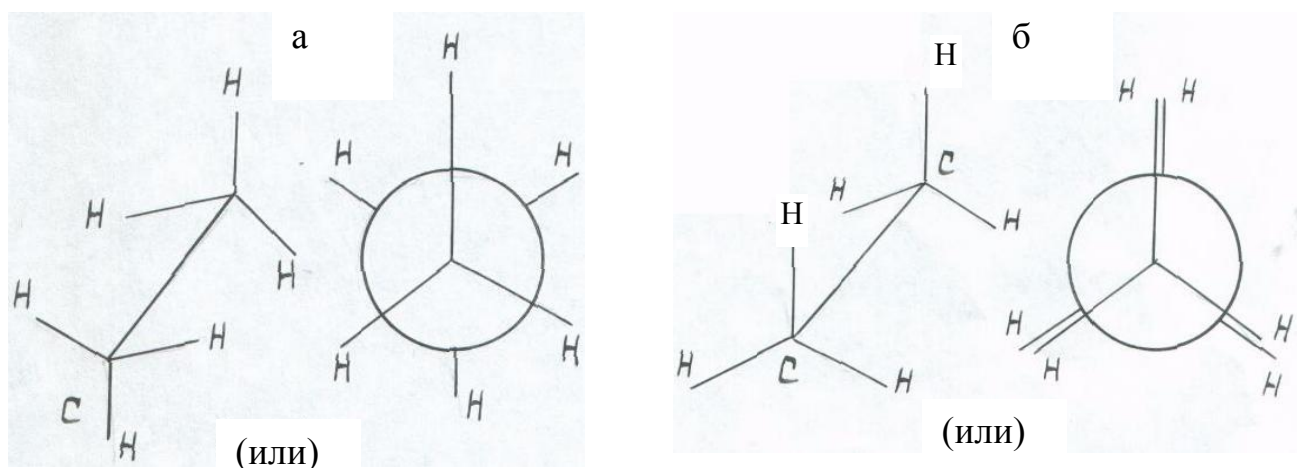


Рис. 7. Заторможенная (а) и заслоненная (б) конформации молекулы этана

Энергетически более выгодная из них – заторможенная. В простых органических соединениях превращение одной конформации в другую происходит легко и выделить конформеры в чистом виде не удастся. То есть строго

говоря, конформеры – это не изомеры, которые являются самостоятельными веществами и обладают разными свойствами.

В сложных молекулах, например в цикланах, информационное состояние молекулы существенно влияет на ее реакционную способность. Любое соединение стремится принять такую пространственную конфигурацию, при которой внутренняя энергия молекулы была бы минимальной, а валентные углы – естественными (без искажения).

Естественным валентным углом в цикланах является тетраэдрический ($109^{\circ}28'$), так как углерод в этих соединениях находится в первом валентном состоянии (sp^3).

У одного из главных представителей цикланов – циклогексана – при плоском строении молекулы валентные углы должны быть 120° , что существенно больше тетраэдрического и, следовательно, энергетически не выгодно. Отсутствовать угловые напряжения в молекуле циклогексана могут, если она примет один из двух вариантов конформации, которые получили названия «кресла» и «ванны» (рис. 8).

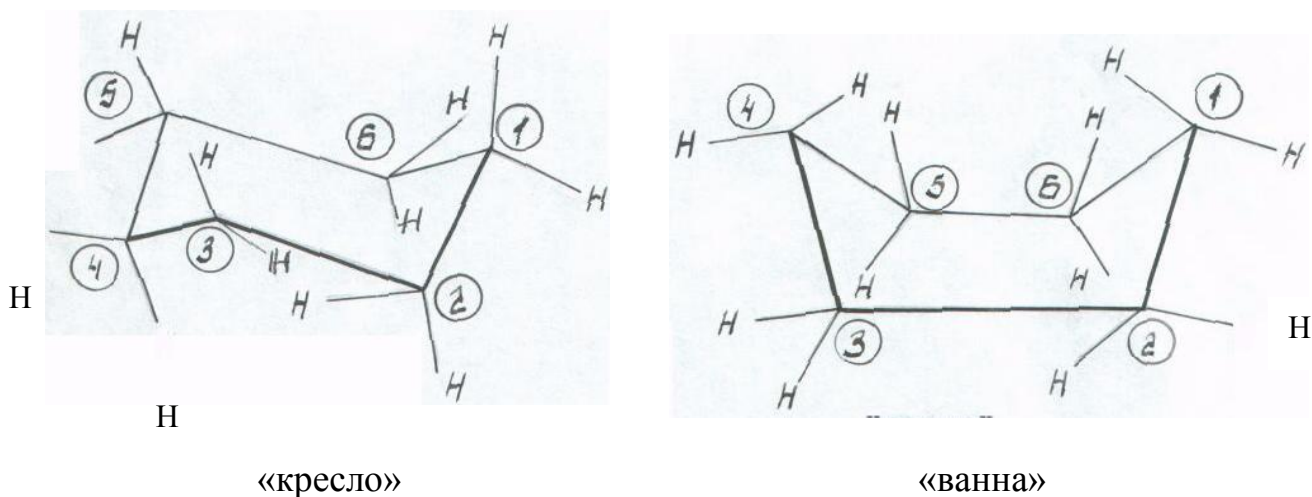


Рис. 8. Устойчивые конформации молекулы циклогексана

Углероды 2, 3, 5 и 6 в обоих вариантах конформации лежат в одной плоскости. Для «ванны» углероды 1 и 4 располагаются над этой плоскостью, а для «кресла» 1 – выше, а 4 – ниже плоскости. Конформация «кресло» примерно на 30 кДж/моль более устойчива, чем «ванна».

Некоторые физические свойства приведены в табл. 5. Для них наблюдаются те же закономерности в изменении физических свойств, что и для алканов (сравни табл. 4 и 5). Отличие состоит в более высоких температурах плавления и кипения цикланов, чем у соответствующих алканов.

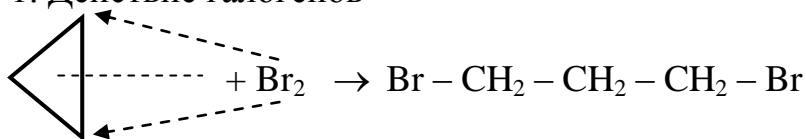
2.7.4. Химические свойства цикланов

Цикланы, содержащие различные по размеру циклы, неодинаково ведут себя в химических реакциях.

Соединения с малыми циклами (C_3 и C_4) отличаются повышенной реакционной способностью вследствие напряжений из-за искажения естественного тетраэдрического валентного угла. Валентные углы в циклопропане 60° , а в циклобутане 90° вместо $109^\circ 28'$. Этим объясняется склонность малых циклов к разрыву, а их молекул – к реакциям присоединения.

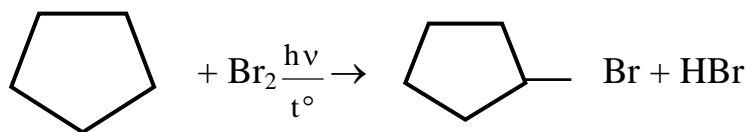
Начиная с циклопентана (внутренние углы 108°), напряжение в циклах исчезает, а их молекулы по своему химическому поведению становятся похожими на соответствующие алканы, т. е. прежде всего проявляют склонность к реакциям замещения.

1. Действие галогенов



[циклопропан]

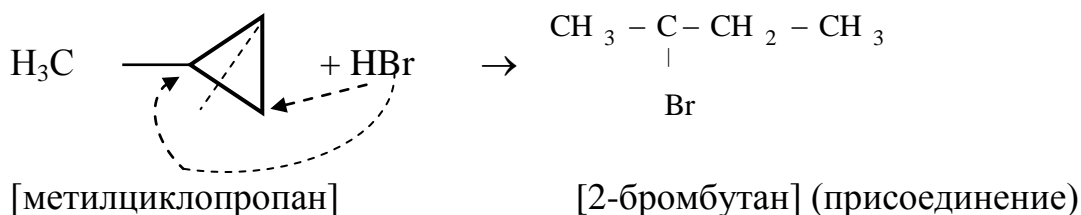
[1,3-дибромпропан] (присоединение)



[циклопентан]

[бромциклопентан] (замещение)

2. Действие галогеноводородов



[метилциклопропан]

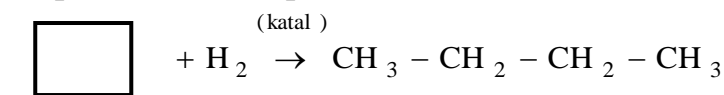
[2-бромбутан] (присоединение)

В этих реакциях присоединения соблюдается правило Марковникова (для алкилзамещенных цикланов).

Большие циклы (C_5 и более) с галогеноводородами не взаимодействуют.

3. Действие водорода.

В присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) циклы $C_3 \dots C_5$ способны раскрываться с образованием нормальных алканов.



циклобутан

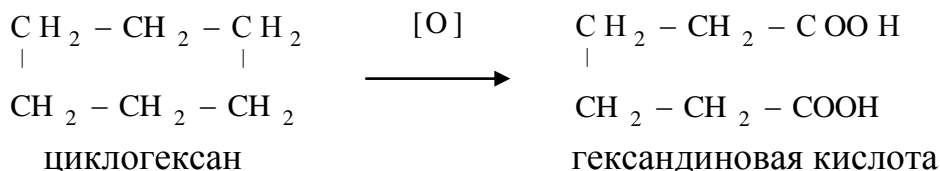
н-бутан

Начиная с циклогексана, цикланы теряют способность к разрыву цикла в реакции с H_2 (к гидрогенолизу).

4. Реакции окисления.

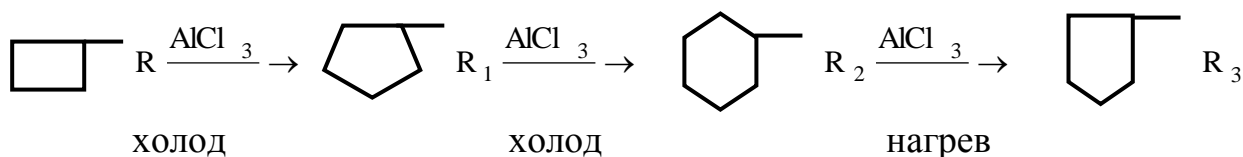
Малые циклы устойчивы к действию окислителей в обычных условиях (р-р $KMnO_4$ не обесцвечивают).

Большие циклы при повышенных температурах разрываются с образованием двухосновных кислот с тем же числом углеродов в молекуле:



5. Превращение циклов:

а) под действием $AlCl_3$ на алкилциклобутаны при низких температурах образуются циклопентан или их производные; при нагреве же циклогексана в присутствии $AlCl_3$ идет сужение цикла:



Здесь R, R₁, R₂ и R₃ – различные алкиды;

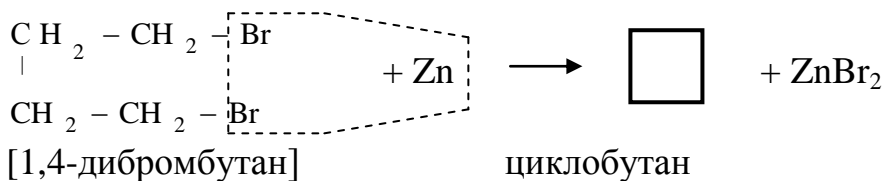
б) действие йодоводородной кислоты



2.7.5. Получение и применение цикланов

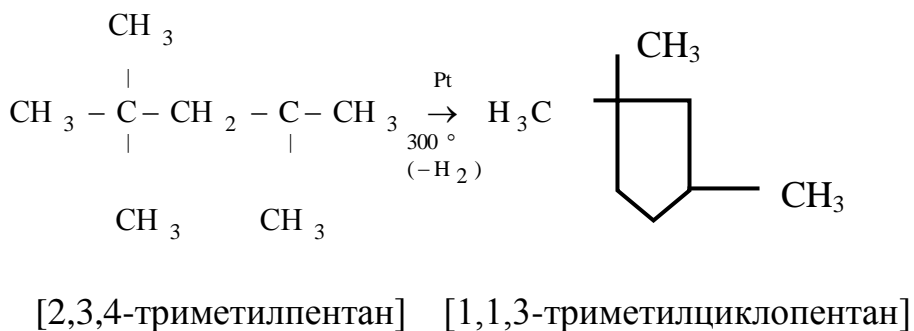
Самым большим источником этих углеводородов являются нефти (в некоторых из них содержится до 50 % цикланов). Кроме того, они содержатся в скипидаре и некоторых эфирных маслах, откуда могут быть извлечены. Синтетическим путем цикланы получают или из алифатических соединений (циклизация), либо из производных цикланов. При синтезе цикланов часто получают не углеводород, а его производные, поэтому на практике циклизация и получение цикланов из производных объединяются.

1. Получение из дигалогенидов:

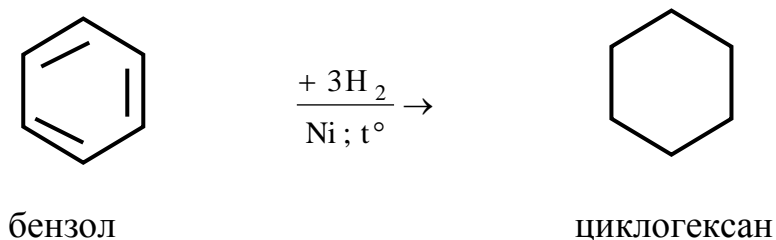


Процесс ведется в спиртовом растворе, используется цинковая пыль или натрий. Большие циклы этим методом получаются с трудом.

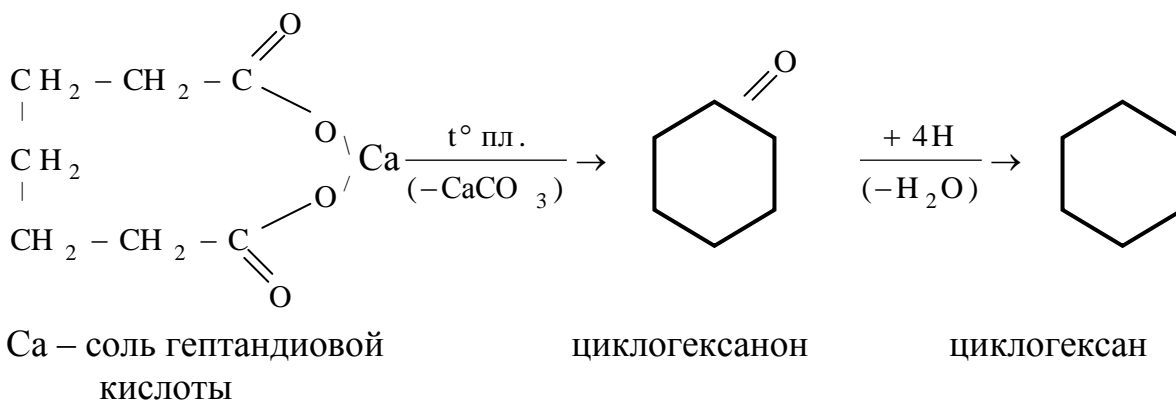
2. Прямая циклизация алканов:



3. Гидрирование бензола и его производных:



4. Декарбосилирование солей двухосновных кислот с последующим восстановлением циклокетонов:



Для получения кетонов можно также использовать сухую перегонку двухосновных кислот с оксидами металлов (MnO; BaO). Метод применяется для получения больших циклов.

Применение цикланов весьма разнообразно. Циклопропан C_3H_6 обладает наркотическим действием и используется в хирургии; C_5H_{10} улучшает качество моторного топлива; C_6H_{12} является промежуточным продуктом в получении адипиновой кислоты (идущей на производство нейлона), циклогексанона, превращаемого в капролактам (идущего на производство капрона) и др.

