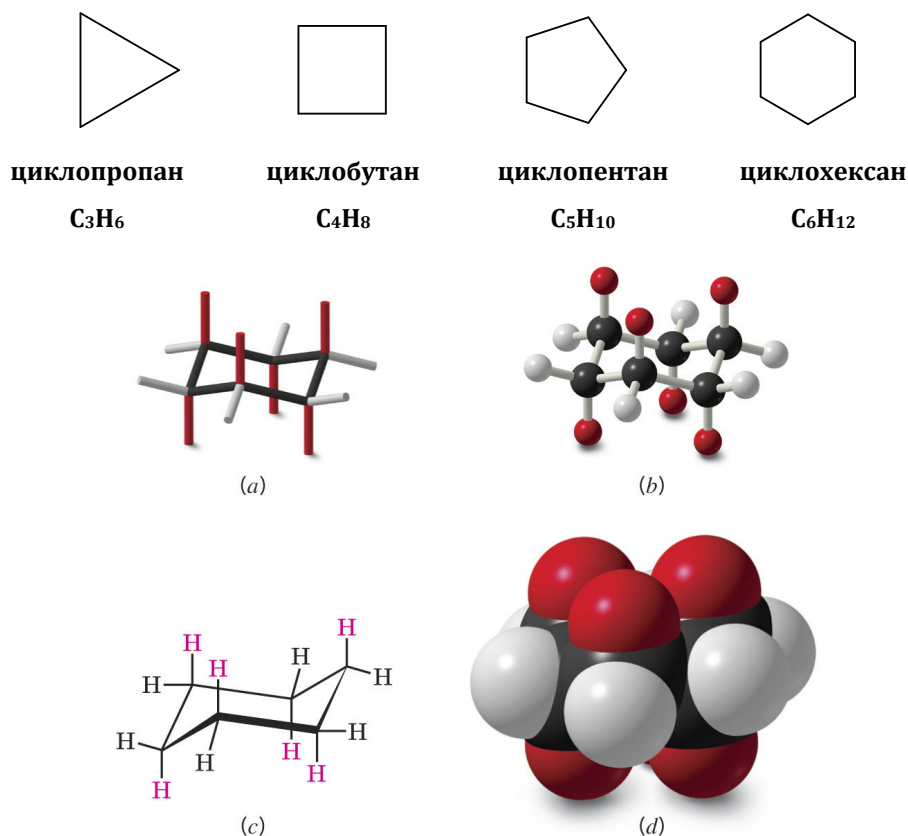


АЛКАНИ И ЦИКЛОАЛКАНИ

1. Класификация и номенклатура

Алканите и циклоалканите принадлежат към **наситените въглеводороди**. Всички химични връзки в молекулите им са единични σ -връзки, а въглеродните атоми са в sp^3 -хибридизация. По-рано са се наричали **парафини** и **циклопарафини**, поради ниската им реакционна способност (от lat. *parum + affinis* = липса на афинитет). И наистина, само малко по вид и по брой реакции са подходящи за химическото им преобразуване. Най-важните от тях са **радикаловото заместване** (S_R) и **крекинга**. Но – както обикновено – ще започнем с наименованията им. От хомоложния ред на алканите първите четири наименования по IUPAC са тривиални по произход, а по-висшите се назовават според числото на въглеродните атоми на гръцки или латински език.

Брутната формула на алканите е C_nH_{2n+2} , а на **циклоалканите** – C_nH_{2n} . Най-простият циклоалкан разбира се е с три въглеродни атома – циклопропанът C_3H_6 :



Фиг. 1: Молекулни модели на циклохексана

На Фиг. 1 е показана перспективната формула на циклохексана (*c*) и три различни по вид негови молекулни модели (*a,b,d*).

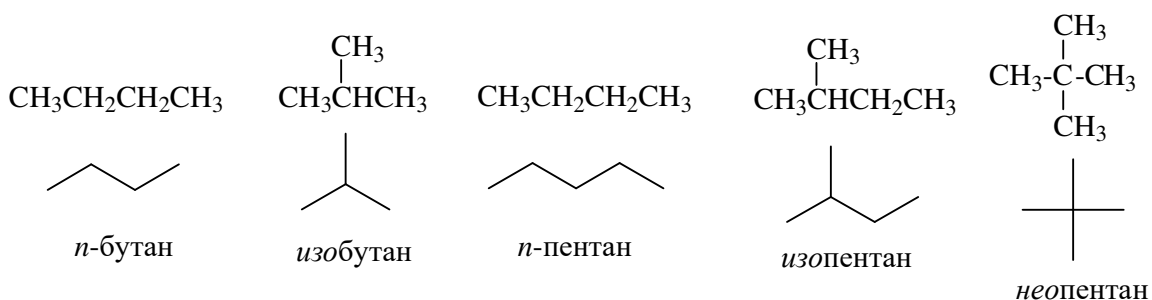
Важно е да се знаят наименованията на алканите (таблица 1), защото, съгласно заместителната номенклатура на IUPAC, те служат като основа на наименованията на органичните съединения след определяне на главната въглеродна верига. От тях произлизат и названията на алкиловите радикали, като наставката „-ан” се замени с „-ил” (метил, етил, пропил и т.н.). Алканите биват „нормални” (с неразклонена въглеродна верига; бележат се с *n*, напр. *n*-хептан) и разклонени.

Таблица 1: Наименования на първите 100 алкани от хомоложния им ред

Неразклонени алкани		Брутна формула	Неразклонени алкани		Брутна формула
	Брой С-атоми	C_nH_{2n+2}		Брой С-атоми	C_nH_{2n+2}
метан	1	CH ₄	тетрадекан	14	C ₁₄ H ₃₀
етан	2	C ₂ H ₆	и т.н.
пропан	3	C ₃ H ₈	нонадекан	19	C ₁₉ H ₄₀
бутан	4	C ₄ H ₁₀	икозан	20	C ₂₀ H ₄₂
пентан	5	...	хеникозан	21	C ₂₁ H ₄₄
хексан	6	...	докозан	22	...
хептан	7	...	трикозан	23	...
октан	8	...	и т.н.	C ₃₀ H ₆₂
нонан	9	C ₁₀ H ₂₂	триаконтан	30	C ₃₁ H ₆₄
декан	10	...	хентриаконтан	31	...
ундекан	11	...	и т.н.	C ₄₀ H ₈₂
додекан	12	...	тетраконтан	40	...
тридекан	13	...	и т.н.
			хектан	100	C ₁₀₀ H ₂₀₂

Изомерия. До третия алкан от хомоложния ред изомери не са възможни. Бутанът има два *верижни* изомера¹, а пентанът - три:

¹ *Верижните* изомери се причисляват към т. нар. **конституционни изомери**. Да си припомним, че по дефиницията на IUPAC понятието *структура* следва да се избягва, а е препоръчително да се говори за *конституция* (на български най-подходящата дума е *строеж*).



По-висшите алкани имат бързо нарастващ брой верижни изомери. Например деканът има 75 изомера, а пентадеканът – 4 347 изомера!

Задача № 1. Изразете със структурни формули възможните верижни изомери (а) на хексана; (б) на циклопентана. Назовете ги по IUPAC.

Главен природен източник за промишлено производство на алканите в чист вид или като смеси от няколко изомери и/или хомолози е земното масло (нефта). Те се добиват главно чрез фракционна дестилация, наречена ректификация, в т. нар. нефтени рафинерии. Най-голямата рафинерия у нас е в Бургас. Нефтените фракции и техните търговски или битови названия са дадени в табл. 2. Голяма част от тях се използват като горива (бензин, дизел, керосин), а други – в козметиката (напр. вазелин) или във фармацията (напр. течен парафин). Дестилационният остатък, който почти не съдържа полезни алкани и представлява черна смолообразна маса, се нарича в зависимост от качествата си *мазут*, *битум*, *асфалт* и др. Нефтените продукти съдържат често още циклоалкани и разклоненоверижни алкани (напр. *изоалкани*).

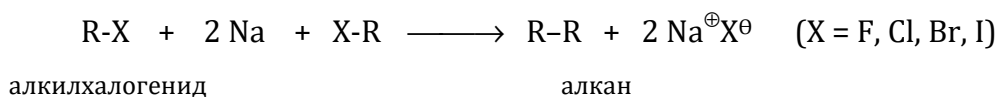
Таблица 2: Фракции при ректификация на земното масло

Фракции на нефта		
Т. к. °С	Брой С-атоми	Наименование
под 0	C ₁ -C ₄	природен газ
под 0	C ₃ -C ₄	газ пропан-бутан
30-65	C ₅ - C ₆	петролев етер
30-80	C ₆ -C ₇	лигроин (лек бензин)
30-210	C ₄ -C ₁₁	бензин
150-300	C ₈ -C ₁₃	керосин (самолетно гориво)
170-390	C ₉ - C ₂₂	дизел (нафта, газьол)
нелетливи течни	над C ₂₀	смазочни масла*
нелетливи течни	C ₁₅ -C ₄₀	течен парафин
вазелин (т.т. 38-58 °С)	-	смес от течни и твърди парафини
твърди (т.т. 46-68 °С)	над C ₂₅	твърд парафин

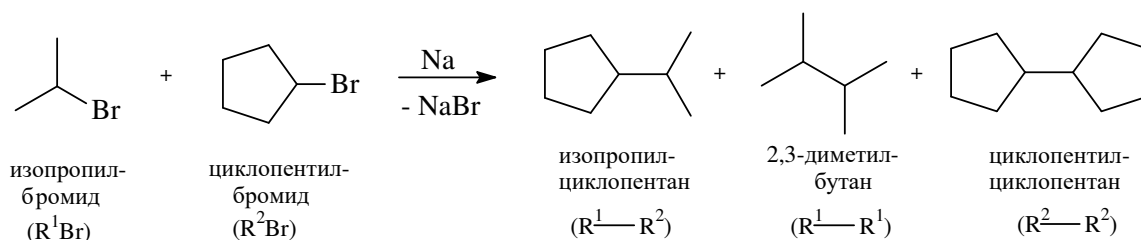
* Освен течни парафини смазочните масла съдържат редица добавки, които подобряват устойчивостта им и техническите им качества.

2. Получаване на алкани и циклоалкани

(а) **Синтез на Вюрц:** от халогеноалкани (алкилхалогениди, R-X или R-Hal) с метален натрий в безводна среда:

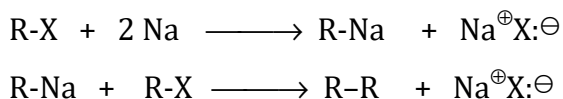


Тъй като въглеродният остатък R се вдвоява в хода на реакцията, то полученият алкан R-R винаги има четен брой въглеродни атоми. Реакционната способност на халогенопроизводните спада в реда R-I > R-Br > R-Cl >> R-F (обяснете защо?). Ако се излезе от два различни халогеноалкана R¹-X и R²-X, реакцията се усложнява, понеже се образуват три различни продукта: освен свързването R¹-R² става и вдвояване на всеки от алкиловите остатъци до R¹-R¹ и R²-R², т. е. получават се три продукта, които трябва да се разделят (напр. чрез фракционна дестилация) и добивът на всеки от тях е относително по-нисък. Нека вземем за илюстрация следния пример :



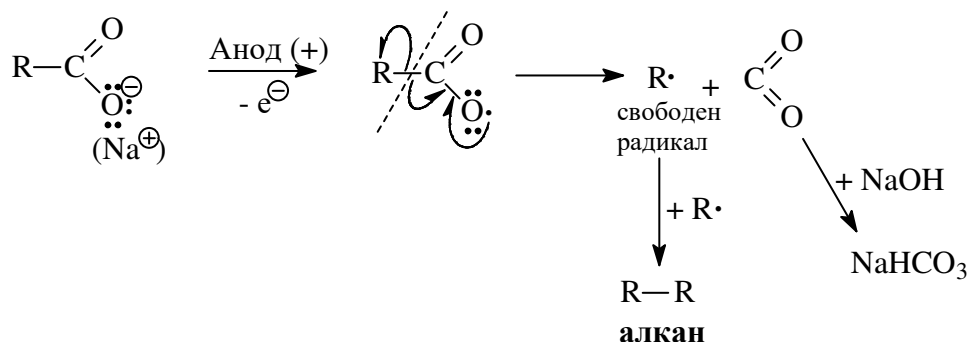
Ето защо реакцията на Вюрц се прилага обикновено за получаване от един алкилхалогенид на алкани с четен брой въглеродни атоми и симетричен строеж.

Механизмът на тази реакция включва междинно образуване на металорганично съединение – алкил-натрий (R-Na), който е много реактивоспособен и веднага взаимодейства с втора молекула алкилхалогенид (R-X):



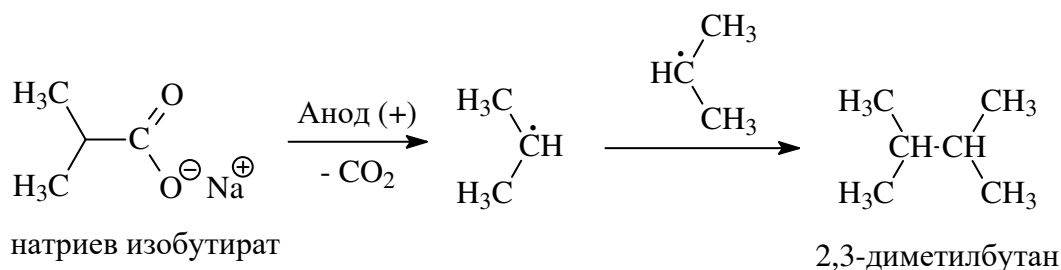
Доказано е, че връзката натрий-въглерод в R-Na е по-близка до йонна и двата йона R[⊖] и Na[⊕] се отнасят всъщност като *йонна двойка*, т. е. те не са кинетично независими частици в реакционната среда, а се движат навсякъде заедно като R[⊖]Na[⊕] поради електростатичното привличане между тях и липсата на солватация в неполярна безводна среда.

(б) **Метод на Колбе** – чрез електролиза на алкални карбоксилати във воден разтвор:

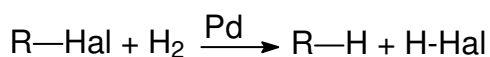
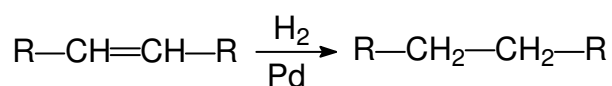


Натриевата основа се получава на катода (-), където протоните от водата приемат електрон и се отделят като газообразен водород, а йоните HO^{\ominus} остават в излишък ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + \text{OH}^{\ominus}$; $\text{H}^{\oplus} + 1\text{e}^{\ominus} \rightarrow \text{H}^{\bullet} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow$).

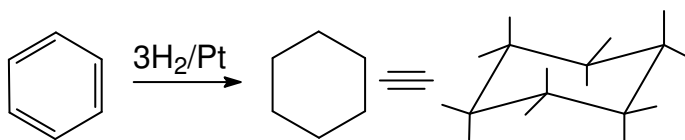
На анода карбоксилатният йон отдава електрон, превръщайки се в карбоксилен радикал RCOO^{\bullet} , който обаче е нестабилен и веднага спонтанно се декарбоксилира до свободен алкилен радикал R^{\bullet} . Сдвояването на два такива много реактивоспособни радикала води до стабилната молекула на алкана $\text{R}-\text{R}$. Например от натриев изобутират по метода на Колбе ще се получи *2,3-диметилбутан*:



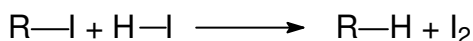
(в) каталитично *хидрогениране* на алкени, алкини и арени, както и *хидрогенолиза* на алкилхалогениди ($\text{R}-\text{Hal}$):



Най-удобният метод за получаване на циклохексан е каталитичното хидрогениране на бензен (евтина суровина от каменовъгления катран):



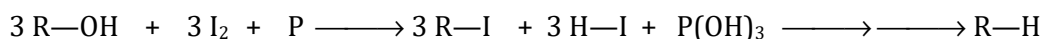
Йодоалканите вместо каталитично могат лесно да се редуцират с помощта на йодоводородна киселина:



Самите йодоалкани се добиват лесно от съответния алкохол пак с йодоводородна киселина:



Ако се използва реактива йод-червен фосфор ($\text{I}_2 + \text{P}$), йодоводородната киселина се образува директно в реакционната смес и по-нататък извършва споменатата по-горе редукция:



Така че по тези реакции от алкохоли през алкилйодиди се получават съответните алкани.

3. Физични свойства

Низшите алкани $\text{C}_1\text{--C}_4$ са газове (срв. Табл. 2), средните – течности, висшите – твърди вещества. Всички те са безцветни, неразтворими във вода и добре разтворими в неполярни разтворители като бензен, хлороформ, ацетон, етилацетат и др. По-нисшите имат лека, опияняваща миризма, средните – бензинова миризма, а твърдите парафини са без мирис.

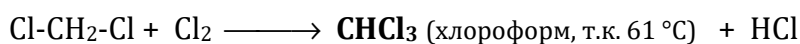
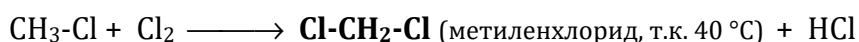
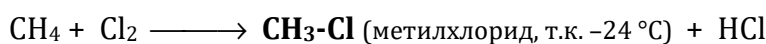
В алканите има само два типа валентни връзки C—C и C—H . В резултат на това инфрачервените (ИЧ) им спектри са значително опростени: най-интензивни са ивиците, дължащи се на поглъщане от валентните трептения на връзките C—H при $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ и деформационните трептения на групите CH_2 и CH_3 при ~ 1380 и $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ (две ивици). В останалите области на инфрачервената светлина алканите са почти прозрачни (не поглъщат), поради което добре пречистен течен парафин под наименованието **нуйол** се из-

ползва като среда за диспергиране на твърди вещества при заснемането на техните ИЧ спектри.

В протонните спектри на ядреномагнитен резонанс (^1H ЯМР-спектри) се появяват сигнали на протоните от метиловите (CH_3), метиленовите (CH_2) и метиновите (CH) протони най-често в интервалите $\delta = 0.7\text{-}1.2$ м.ч. (за CH_3), $\delta = 1.3\text{-}2.0$ м.ч. (за CH_2) и $\delta = 1.6\text{-}2.5$ м.ч. (за CH). Сигналите обаче често са разцепени на мултиплети поради спин-спиновото взаимодействие с протони на съседните групи и понякога имат твърде усложнен вид.

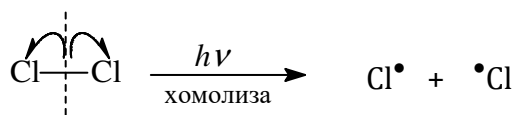
4. Химични свойства

(а) **Халогениране** – реакция на свободнорадикалово заместване (S_{R} или S_{H})². Реакцията се осъществява при облъчване със светлина и се получават четири хлорирани продукта, които лесно се разделят чрез фракционна дестилация.



Ако се използва голям излишък от хлор, главният продукт ще бъде CCl_4 (тетрахлорметан). Подробното описание на хода на тази реакция³ е добър пример за верижно-радикалов механизъм:

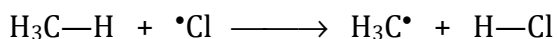
(1) **Инициране**. При облъчване със светлина става хомолитично разкъсване на хлорната молекула и се образуват високореактивни свободни хлорни радикали – хлорни атоми (Cl^\bullet). Този етап се нарича **инициране** на верижно-радикаловата реакция:



Освен чрез облъчване свободни радикали могат да се генерират и при висока температура ($> 300\text{ }^\circ\text{C}$).

² Символът **S** за реакциите на заместване идва от думата **substitution** (англ.); R - от *radical*, H - от *homolytic*.

(2) **Развитие на верижно-радикаловия процес.** Следващ стадий е взаимодействие на така получените хлорни радикали с молекулата на метана, при което се отцепва водороден атом и се образува метилов радикал (CH_3^\bullet) и хлороводород:

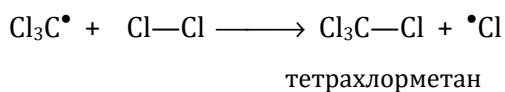
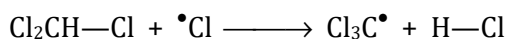
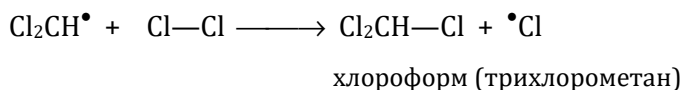
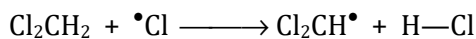
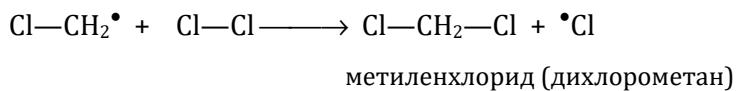
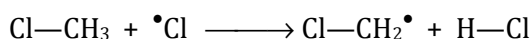
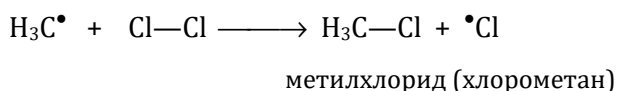


Този междинен етап протича през преходно състояние, в което връзката въглерод-водород не е докрай разкъсана, а връзката водород-хлор не е докрай образувана. Едновременно с това неподделеният електрон, придаващ радикаловия характер, се разпределя между въглерода и хлора – означава се с δ^\bullet (частичен електрон):



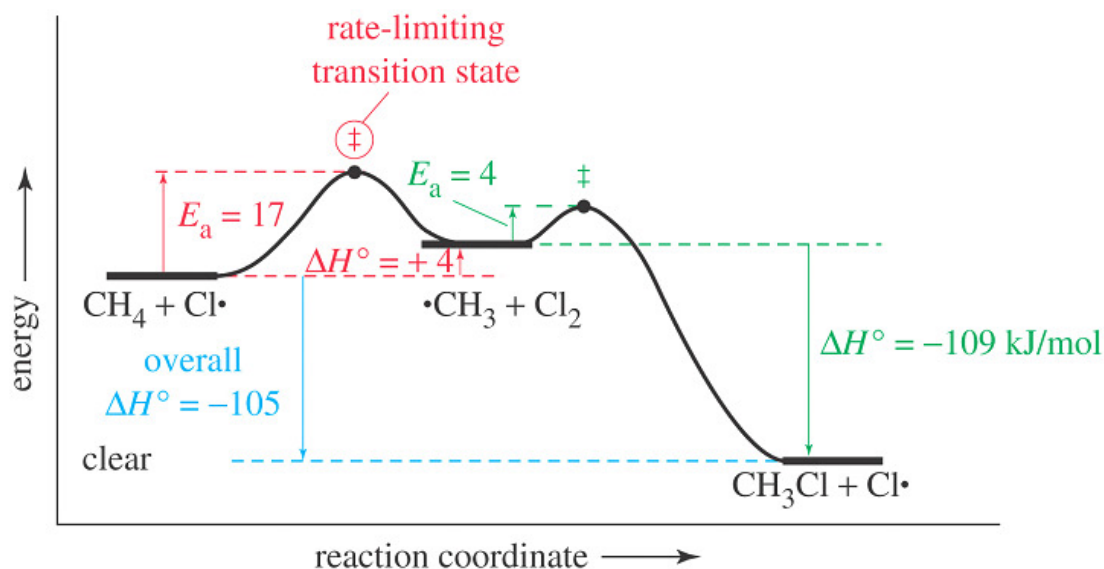
преходно състояние

По-нататък така възникналият метилов радикал с нова молекула хлор дава метилхлорид и хлорен радикал, който на свой ред взаимодейства с друга неутрална молекула. Подобни реакции се повтарят докато се заместят всички водородни атоми и се получи тетрахлорметан. Тази група еднотипни превръщания имат една обща характеристика: на всеки отделен етап се образува **свободен радикал** (въглероден или халогенен), който реагира по-нататък във всеки следващ етап и по този начин поддържа верижно-радикаловия процес.



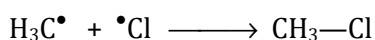
³ Вж. също: http://en.wikipedia.org/wiki/Free_radical_halogenation

За по-любознателните читатели: на Фиг. 2 е представена енергетичната диаграма на първите две реакции от разгъването на верижно-радикаловия процес. Ясно се вижда, че образуването на метилхлорид (CH_3Cl) е силно екзотермично, съпроводено с отделяне на 109 kJ/mol топлина. Скоростопределящ стадий обаче е взаимодействието на метана с хлорен радикал (вж. първото от двете преходни състояния).



Фиг. 2: Енергетична диаграма на първите два стадия от хлорирането на метана.

(3) **Прекратяване на верижнорадикаловия процес.** Наред с изброените дотук междинни реакции разбира се е възможно и сдвояване на радикалите (колигация) до стабилни молекули. Така верижнорадикаловите процеси се прекъсват, тъй като не се генерира нов радикал.

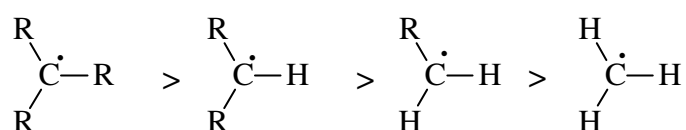


И действително, измежду продуктите на халогениране на метан е изолирано малко количество **етан** и това е косвено доказателство за радикаловия механизъм на реакцията.

(4) **Реакционна способност и избирателност (селективност).** Скоростта на халогенирането на алканите зависи от вида на халогена. Флуорът (F_2) реагира бурно, почти взривообразно, хлорът (Cl_2) – по-умерено, бромът (Br_2) – спокойно, а йодът (I_2) въобще не атакува алканите при облъчване със светлина. Експерименталните изследвания са показали освен това, че раз-

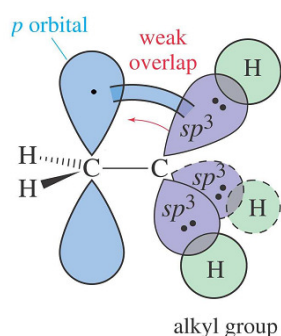
бромът реагира много по-бавно и по-спокойно, отколкото хлора ($\text{Cl}_2/h\nu$). Това е един общ принцип в химията: *колкото по-голяма е реакционната способност, толкова по-малка е селективността*⁴ и обратното, малка реакционна способност – висока селективност.

От квантовохимична гледна точка свободните алкилови радикали са в sp^2 -хибридизация по отношение на въглеродния атом, който съдържа несдвоения електрон в нехибридирана p_z -орбитала. Стабилността на алкиловите радикали намалява в следния ред:



третичен > вторичен > първичен > метилов,

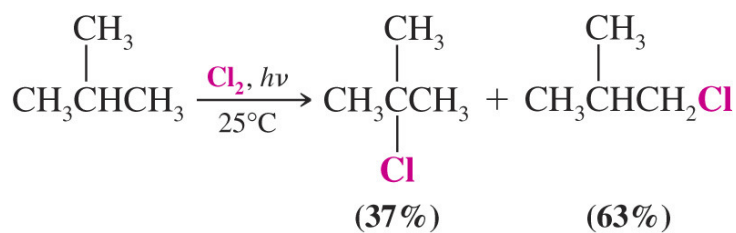
тъй като повечето на брой алкилови остатъци при въглеродния атом с неподделен електрон в по-голяма степен стабилизират свободния радикал. Стабилизацията се обяснява с положителния индукционен ефект на алкиловите остатъци и с т. нар. *хиперконюгация (свърхспрежение)* на връзките C—H от алкиловите групи с незапълнената p -орбитала при въглеродния атом, носещ единичния електрон (Фиг. 3).



Фиг. 3: Хиперконюгация – частично припокриване на свързващите σ -орбитали (C-H) с p -орбиталата, заета от единичния електрон. Поради това радикалът се стабилизира.

Реакции, при които се образува смес от конституционни изомери в количествено съотношение, различно от очакваното статистическо разпределение, се наричат **региоселективни реакции**. Хлорирането и бромилането на 2-метилбутана, илюстрирани на стр. 10, са региоселективни реакции. Ето още един пример за типична **региоселективна** реакция:

⁴ Англ.: *The more reactivity, the less selectivity* (the reactivity-selectivity-principle).

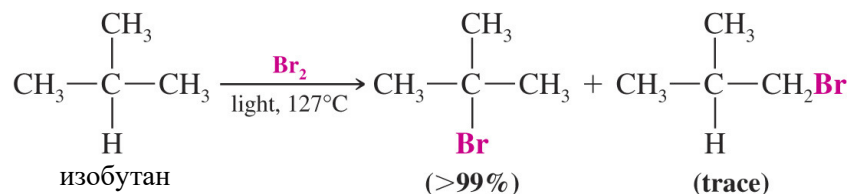
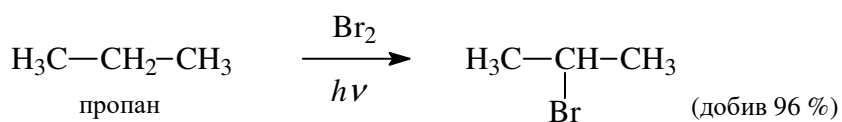


изобутан

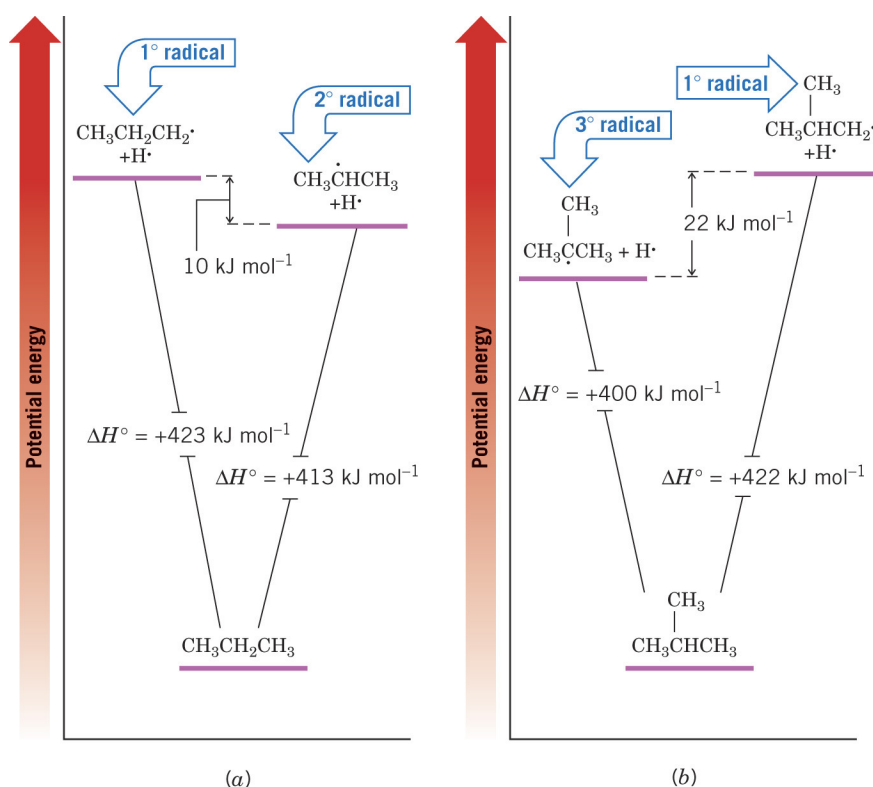
трет-бутилхлорид изобутилхлорид

Очакваното статистическо разпределение тук би предопределило 10 % добив на *трет*-бутилхлорид и 90 % – на изобутилхлорид, тъй като вероятността да се замести водород от метиловите групи е 9 пъти по голяма, отколкото при третичния въглероден атом. В действителност обаче добивът на двете моноклорни производни е прибл. 1:2 (вместо 1:9) и следователно тук радикаловото хлориране наистина протича региоселективно. *трет*-Бутилхлорид се получава с по-висок добив (37 %) вместо очаквания (10 %), а изобутилхлоридът – с по-нисък добив от очаквания.

Ако разгледаме радикаловото бромиране на пропан и изобутан, ще установим, че селективността е много близка до 100 %. Статистическата вероятност да се замести първичен водород е съответно 3 и 9 пъти по-голяма, но се заместват главно водородни атоми при вторичния (от пропана) или при третичния (от изобутана) въглероден атом. Отново обяснението се крие в по-ниската енергия (по-голямата стабилност) на съответния въглеводороден радикал в сравнение с енергията на първичните радикали (вж. Фиг. 4).



Реакции, при които се получава само един от възможните конституционни изомерни продукти, се наричат **региоспецифични реакции**. Посочените по-горе примери за бромиране на пропан и изобутан можем основателно да причислим именно към този тип – региоспецифични реакции.

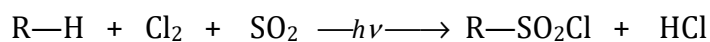


Фиг. 4: Съотношения на енергиите на първични (1°), вторични (2°) и третични (3°) радикали, получени от пропан (a) и от изобутан (b)

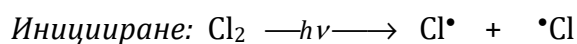
Задача № 2. Изразете с формули и уравнения хлорирането и бромирането до монохалогенопроизводни (а) на 3-метилхексана; (б) на метилциклопентана. Означете главните продукти.

(б) Сулfoxлориране (S_R):

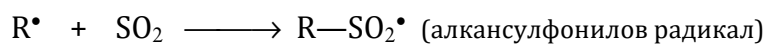
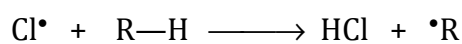
Чрез пряка обработка на алкани с хлор и серен диоксид при облъчване със светлина или при нагряване се получават важните за практиката алкансулфонилхлориди (алкансулfoxлориди):

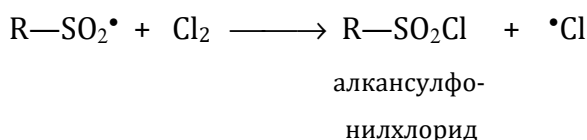


Механизмът отново е свободнорадикалово заместване S_R :

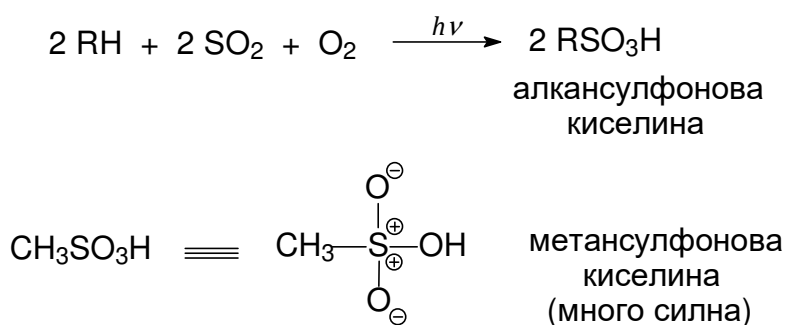


Развитие на верижно-радикаловия процес:



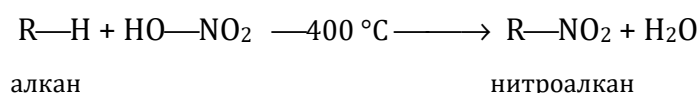


(в) **Сулфоокисление** – отново реакция на радикалово заместване (S_R) – взаимодействие на алкани със серен диоксид в присъствие на кислород при облъчване с ултравиолетова светлина:



Алкансулфовите киселини ($\text{R-SO}_2\text{OH}$), които се получават промишлено по този метод, са силни колкото сярната киселина. Алкалните соли на повисшите от тях (алкални алкансулфонати) са отлични йоногенни повърхностноактивни вещества (ПАВ), наричани още *тензиди*.

(г) **Нитриране** (S_R) на алканите: протича в газова фаза с азотна киселина при температури от порядъка на 400°C . Както при всички радикалови реакции, така и тук най-лесно радикаловото заместване протича при третичен, по-трудно – при вторичен и най-трудно – при първичен въглероден атом:

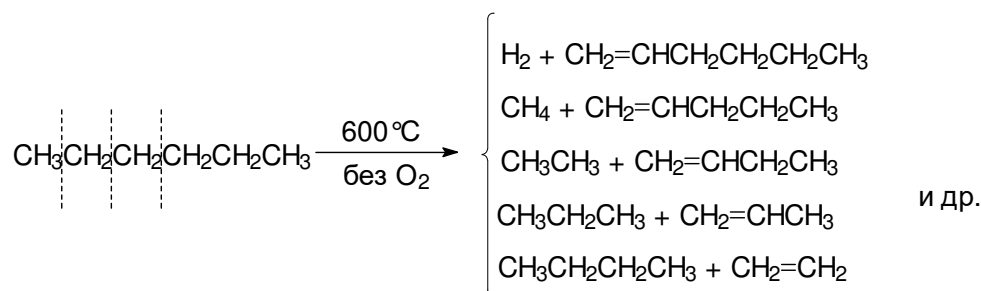


Нитрометанът е отличен разтворител на много органични вещества. Нитроалканите са CH -киселинни съединения и лесно образуват карбаниони, поради което намират важно приложение в органичния синтез.

Задача № 3. Напишете химичните уравнения за сулfoxлориране, сулфоокисление и нитриране на бутана до **моно**производни, като имате предвид, че тези реакции протичат региоселективно. Назовете продуктите по IUPAC.

(д) **Крекинг** (от англ. *to crack* - троша, разбивам): представлява високотемпературно каталитично разпадане на висши алкани в отсъствие на кислород, при което се получава смес от по-нисши алкани и алкени. Например

при крекинг на хексан би се получила сложна смес от водород, метан, етан, пропан и бутан, както и съответните алкени с 2 до 6 въглеродни атоми:



Крекингът на по-висшите нефтени фракции се прилага широко в индустриалната преработка на нефта в рафинериите и е най-добрият начин да се повиши добивът на горивен газ и на бензин от земното масло. Катализаторите са алуминиев оксид или алуминиеви силикати (зеолити), но точният им състав обикновено представлява производствена тайна.