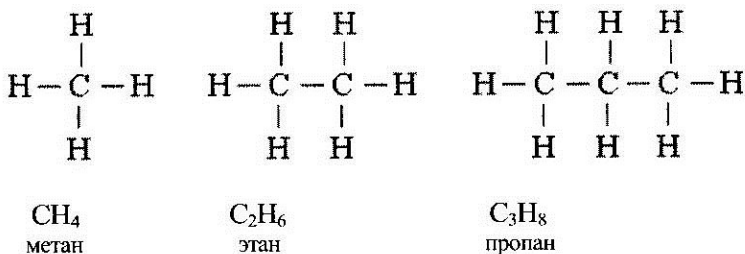


IV тарау АЛКАНДАР (ҚАНЫҚҚАН КӨМІРСУТЕКТЕР)

1. Анықтамасы және гомологтық қатары

Көміртек пен сутектен ғана тұратын, өзара тек σ -байланыстармен байланысқан, циклсыз қосылыстарды қаныққан көмірсутектер немесе алкандар деп атайды. Бұларды басқаша парафиндер деп те атайды. Алкандарда көміртіктің төрт валенттілігі түгел жай байланыстармен қаныққан және көміртек атомдары sp^3 -гибридтелген. Алкандардың мысалдары:



Метан, этан, пропанды өзара салыстырсақ, біз олардың құрамының бір-бірінен CH_2 -тобына айырмашылығы барын байқаймыз.

Құрылысы және химиялық қасиеттері ұқсас, бір-бірінен бір немесе бірнеше CH_2 -тобына айырмашылығы бар мұндай қосылыстардың қатарын **ГОМОЛОГТЫҚ ҚАТАР** деп атайды. Бұл қатардың мүшелері өзара гомологтар болады. Кез келген гомологтық қатарды жалпы формуламен сипаттауға болады және оларға көбінесе бірдей химиялық қасиеттер (реакциялар) тән. Тек бірінші өкілдері ауытқуы мүмкін. Алкандардың гомологтық қатарының жалпы формуласы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Мұндағы $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, т.с.с. бүтін сандар қатары.

2. Номенклатурасы, изомериясы және физикалық қасиеттері

Алкандардың гомологтық қатарының алғашқы төрт мүшесінің тривиалды аттары бар: метан, этан, пропан, бутан. Келесі алкандардың аттары көміртек атомының санын білдіретін грек сан есімдеріне **-ан** жалғауы жалғану арқылы пайда болады (5-кесте).

Қаныққан көмірсутек молекуласынан бір сутек атомын алып тастаса, қалған бөлігі радикал немесе алкил деп аталады. Алкил радикалын атау үшін алканның атауындағы «**ан**» жалғауы «**ил**» жалғауымен алмастырылады (6-кесте).

Бұдан былайғы жерде жиі қолданылатын біріншілік, екіншілік, үшіншілік, төртіншілік көміртек атомы ұғымдарын енгізіп алайық. Егер көміртек атомы бір көміртекпен байланысқан болса – біріншілік, екі көміртекпен байланысса – екіншілік, үш көміртекпен – үшіншілік, төрт көміртекпен байланысса төртіншілік көміртек атомы деп аталады.

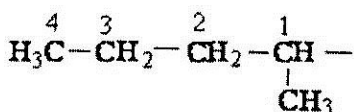
Алкандардың гомологтық қатарының аттары

Формуласы	Аты	Формуласы	Аты
CH ₄	Метан	C ₁₁ H ₂₄	Ундекан
C ₂ H ₆	Этан	C ₁₂ H ₂₆	Додекан
C ₃ H ₈	Пропан	C ₁₃ H ₂₈	Тридекан
C ₄ H ₁₀	Бутан	C ₁₄ H ₃₀	Тетрадекан
C ₅ H ₁₂	Пентан	C ₁₅ H ₃₂	Пентадекан
C ₆ H ₁₄	Гексан	C ₁₆ H ₃₄	Гексадекан
C ₇ H ₁₆	Гептан	C ₁₇ H ₃₆	Гептадекан
C ₈ H ₁₈	Октан	C ₁₈ H ₃₈	Октадекан
C ₉ H ₂₀	Нонан	C ₂₀ H ₄₂	Эйкозан
C ₁₀ H ₂₂	Декан	C ₃₀ H ₆₂	Триаконтан
-	-	C ₄₀ H ₈₂	Тетраконтан

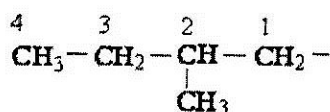
Кейбір радикалдардың аттары (үлкендігі арту бағытында келтірілген)

Радикалдың формуласы	Аты	Радикалдың формуласы	Аты
CH ₃ -	Метил	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Изобутил
CH ₃ -CH ₂ -	Этил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Үшіншілік-бутил
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	Пропил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентил
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Изопропил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Неопентил
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Бутил	CH ₂ =CH-	Винил, этенил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Екіншілік-бутил	C ₆ H ₅ -	Фенил

Күрделі радикалдардың аттары бүйірлік тізбектегі ең ұзын және тармақталмаған радикалдың атынан құралады. Ұзын тізбекті нөмірлеу бос валенттілігі бар көміртек атомынан басталады:

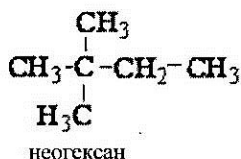
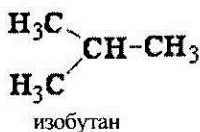


1-метилбутил

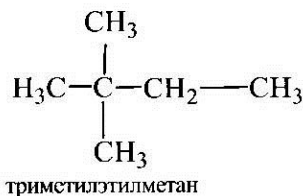
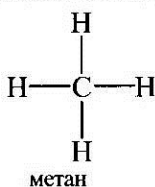


2-метилбутил

Қосылыстар мен радикалдардың атауларының алдында келетін **изо-** қосымшасы басқа тармақталуы жоқ көміртек тізбегінің ұшында екі метил тобының, ал **нео-** қосымшасы үш метил тобы барын көрсетеді:



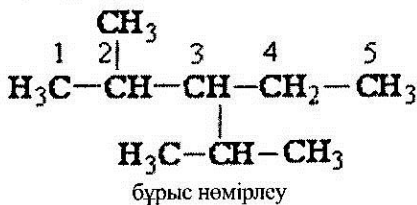
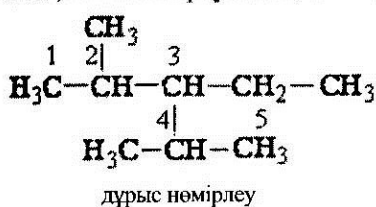
Молекуладағы көміртек атомы көбейген сайын оның изомерлері көбейс беретіні белгілі. Изомерлер көбейген сайын көмірсутектерді тривиалды номенклатура бойынша атау қиындай береді, тіпті мүмкін болмай қалады. Мұндай жағдайларда рационал, ИЮПАК номенклатураларын қолданады. **Рационал номенклатура** бойынша алкандар сутек атомдарын алкил радикалдары орын басқан **метанның** туындылары ретінде қарастырылады. Метан көміртегісі ретінде орынбасарлары ең көп көміртек атомы алынады. Радикалдар ең кішісінен бастап аталады, яғни метил, этил, т.с.с., бірдей радикалдарды **ди-, три-, тетра-** қосымшаларымен (ди – екі, три, - үш, тетра – төрт, грек.) бір атауға біріктіреді, радикалдарды атағаннан соң негіздің атын, яғни **метан** сөзін қосады. Мысалы:



ИЮПАК номенклатурасы бойынша көміртек атомдарының тізбегі қалыпты (тармақталмаған) алкандар **ан** жұрнағы бар 1-кестеде келтірілген аттарымен аталады.

Тізбегі тармақталған алкандардың атаулары былайша құралады:

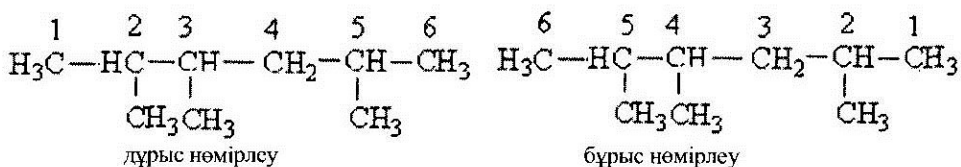
1) Ең ұзын және ең күрделі (ең көп тармақталған) көміртек тізбегін тауып алып, соны көмірсутектің атының негізі етіп алады:



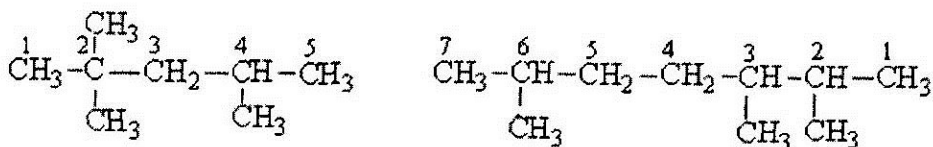
2) Негізгі тізбекті анықтаған соң көміртек атомдарын нөмірлеу керек. Нөмірлеуді тізбектің бүйірлік радикал жақын шетінен бастайды. Егер әр түрлі алкил радикалдары тізбектің шетінсн бірдей қашықтықта тұрса, нөмірлеуді көміртек атомының саны аз радикал тұрған шетінен бастайды:



Егер бірдей радикалдар тізбектің шетінен бірдей қашықтықта тұрса, нөмірлеуді тармақталу көп шетінен бастайды:

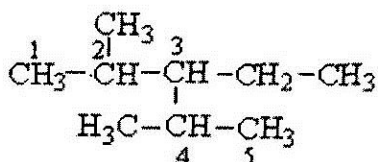


3) Енді қосылысты атаймыз. Бірінші, орынбасарларды алфавиттік ретпен алдына олар тұрған көміртек атомының нөмірін көрсететін цифрларды қойып атайды. Ескертетін жағдай, **ди**, **три**, **изо**, **екіншілік**, т.с.с. жұрнақтар мен сан есімдер есептелмейді. Егер қосылыста бірнеше бірдей радикал болса, олардың санын грек сан есімдерімен (ди, три, тетра, т.с.с.) белгілеп, осы радикалдың атының алдына қояды. Цифрлар бір-бірінен үтірмен, ал цифрлар мен сөздер дефиспен бөлінеді. Мысалы:



2,2,4-триметилпентан

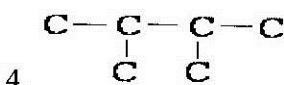
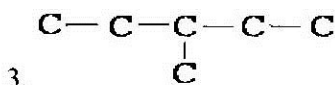
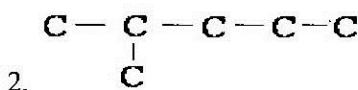
2,3,6-триметилпентан

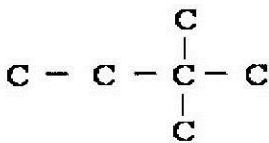


2,4-диметил-3-этилпентан

Изомериясы. Алкандардың изомериясы бір факторға – көміртек қаңқасының құрылымына байланысты, яғни оларға **құрылымдық изомерия** тән. Гомологтық қатардың алғашқы үшеуінің изомері жоқ. Бутаннан бастап изомерия басталады. Бутанда екі изомер, пентанда үш изомер бар. Көміртек атомының саны артқан сайын изомер саны күрт көбейеді. Оған 7-кестедегі мәліметтерден көз жеткізуге болады.

Изомерлердің формулаларын шығару үшін мынадай әдісті қолданған жөн. Негізгі тізбекті біртіндеп бір-бір көміртек атомына қысқарта отырып, қысқартып алған көміртек атомдарын бүйірлік тізбекке мүмкін болатын барлық жағдайларға орналастыра отырып, көміртек қаңқаларының схемаларын салады. Мысалы, гексанның изомерлерінің көміртек қаңқаларын салып көрейік:





5.

Толық формуласын алу үшін көміртек қаңқаларына сутек атомдарын қосып жазу керек.

7-кесте

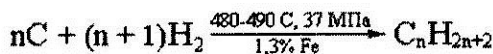
Алкандардың изомерлері санының көміртек атомы санына тәуелділігі

Көміртек атомының саны	Изомер саны	Көміртек атомының саны	Изомер саны
1	1	8	18
2	1	9	35
3	1	10	75
4	2	15	4 347
5	3	20	336 319
6	5	30	4 111 846 763
7	9	40	62 491 491 178 805 831

3. Алу әдістері

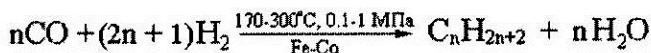
Қаныққан көмірсутектердің негізгі табиғи көзі – мұнай, ал алғашқы мүшелерінікі – табиғи газ. Мұнайда – 30-89% алкандар, газда – 98% метан, 2% басқа көмірсутектер (этан, пропан, бутан) болады.

1) **Көмірден алу**, оны 1869 ж. Бергто «тас көмірді газификациялау» деп атады:



1 тонна көмірден 25 кг газ + 600 кг сұйық көмірсутектер (алкандар мен циклоалкандардың бірдей мөлшері) алынады.

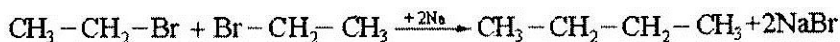
2) **Фишер-Тропш әдісі** (1925 ж. Германия), көміртек монооксиді мен сутек қоспасын қысым, температура және катализатор қатысында әрекеттестіру:



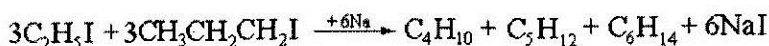
Егер $\text{CO}:\text{H}_2 = 6:1$ болса, t_k төмен көмірсутектер 2:1 болса, t_k жоғары көмірсутектер, екі жағдайда да тармақталмаған алкандар пайда болады.

Бұл әдістермен және мұнайдан жеке қосылыстарды бөліп алу қиын. Сондықтан синтетикалық әдістер қолданылады:

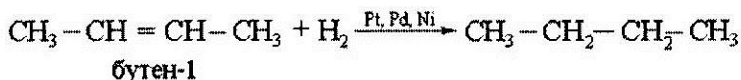
3) **Метал Na-мен алкандардың моногалогентуындыларына әсер ету (Вюрц реакциясы, 1855 ж.):**



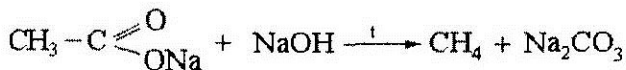
Егер әр түрлі галогентуындылар алынса, үш алканның қоспасы шығады:



4) **Қанықпаған көмірсутектерді гидрлеу** (катализаторлар қатысында):



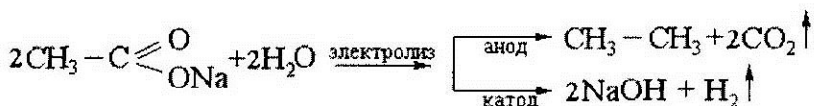
5) Карбон қышқылдарының тұздарын сілтімен балқыту:



6) Алкандардың моногалогентуындыларын немесе спирттерді йодты сутек қышқылымен тотықсыздандыру:



7) Кольбе әдісі, бір негізді карбон қышқылдарының тұздарын электролиздеу, бұл кезде түзілген алканның көміртек саны жұп болады:



4. Физикалық қасиеттері

Алғашқы төртеуі газ, C₅-C₁₅ сұйық заттар, ≥C₁₆ қатты заттар. Судан жеңіл, суда ерімейді, органикалық еріткіштерде ериді. Гомологтық қатарда көміртек саны артқан сайын балқу, қайнау температуралары және тығыздық артады (8-кесте).

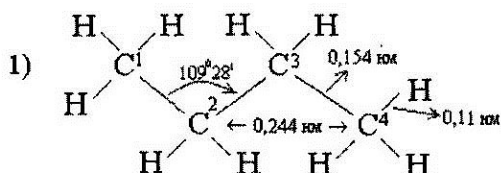
8-кесте

Кейбір алкандардың физика-химиялық қасиеттері

Формуласы	Аты	Балқу температурасы, °C	Қайнау температурасы, °C	d_4^{20}
CH ₄	Метан	-184	-162	-
C ₂ H ₆	Этан	-172	-88	-
C ₃ H ₈	Пропан	-190	-42	-
C ₄ H ₁₀	Бутан	-135	-0,5	-
изо-C ₄ H ₁₀	Изобутан	-140	-10	-
C ₅ H ₁₂	Пентан	132	36	0,6261
изо-C ₅ H ₁₂	Изопентан	161	28	0,6197
C ₅ H ₁₂	Неопентан	-20	10	-
C ₆ H ₁₄	Гексан	-94	69	0,6603
C ₇ H ₁₆	Гептан	-90	98	0,6838
C ₁₀ H ₂₂	Декан	-30	174	0,7301
C ₁₅ H ₃₂	Пентадекан	10	271	0,7689
C ₂₀ H ₄₂	Эйкозан	37	348	-

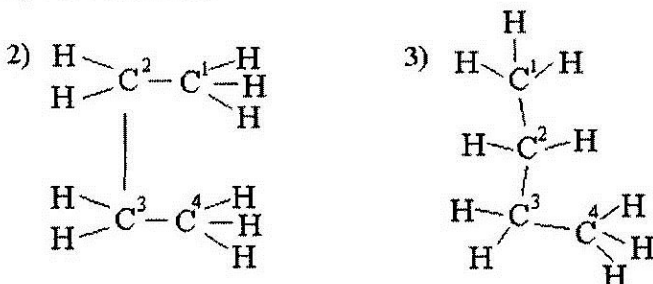
5. Алкандардың құрылысы, конформациялық анализ

Алкандарда көміртек атомдары түзу тізбек құрып емес, зигзаг тәрізді (иректеліп) орналасады:



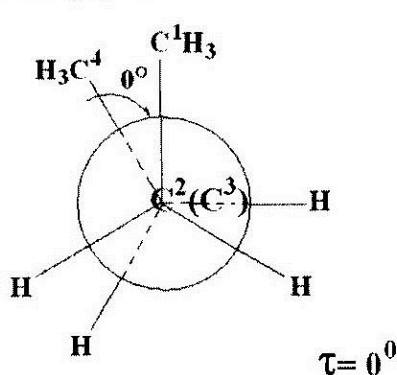
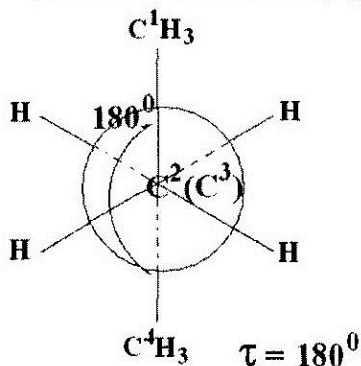
Тізбекте С–С байланыстары емін-еркін айналып тұра алады, сондықтан қалыпты бутанның атомдары алуан түрлі орналасуы мүмкін.

Орынбасарлардың С–С жай байланыстарының айналасында айналуы нәтижесінде молекуладағы атомдардың кеңістікте әр түрлі орналасуы **конформация** деп аталады. Мысалы, қалыпты бутан үшін жоғарыдағыдан 1) басқа да конформациялар болуы мүмкін. Айталық:

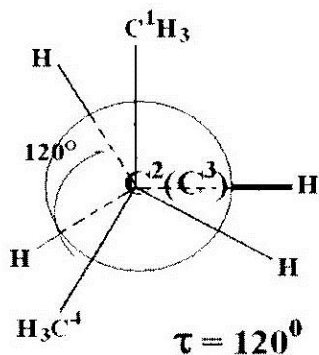


Неліктен 1) конформация көп? Бұл сұраққа жауап беру үшін қай конформация энергетикалық тиімді екенін қарастыру керек. Мұны Ньюмен ұсынған конформациялық формалардың көмегімен қарастырған қолайлы. Ол үшін С² және С³ атомдарының үстінен С² жағынан қарау керек. Сонда С² арнайы жүргізілген шеңбердің центрі болады, оның астындағы С³ те сол сияқты тағы бір шеңбердің центрі болады. С² орынбасарлары шеңбердің үстінде – тұтас сызықтармен, ал С³ орынбасарлары шеңбердің астында – үзік сызықтармен белгіленген. Сонда келесідей варианттар болуы мүмкін:

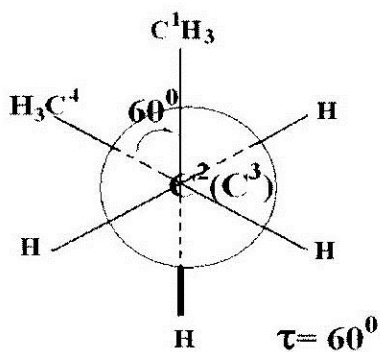
- 1) тежелген немесе анти-форма 2) бүркелген форма



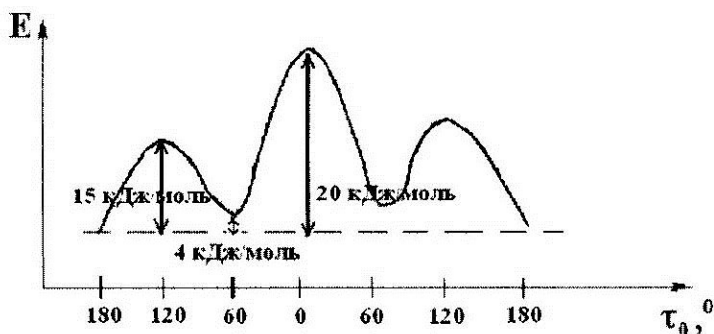
3) ішінара бүркелген форма



4) ауытқыған немесе гош-форма



Бұл формаларда 1) конформацияда бейвалентті әрекеттесулер (C^2 , C^3 атомдарындағы орынбасарлардың тебілуі) ең аз, ал 2)-де ең көп. Сондықтан 1) конформацияның энергиялық күйі ең тиімді және оның үлесі ең көп, **тежелген конформация** деп аталады. Ал 2) конформация – бүркелген, ең аз. Бұлардың арасындағы энергия айырымы 20 кДж/моль. Бұлар ең шеткі күйлер, олардың арасында көптеген күйлер бар. 13-суретте қ-бутанның конформацияларының энергетикалық күйлері келтірілген.



13-сурет. Қалыпты бутанның $C^2 - C^3$ байланысы арасындағы метил топтарының айналу энергетикалық күйлері

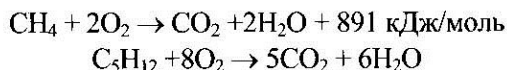
Бөлме температурасында 20 кДж/моль кедергіден өту өтс оңай, сондықтан бутан конформерлер қоспасы түрінде болады, оның ішінде анти- және гош-формалар басым.

6. Химиялық қасиеттері

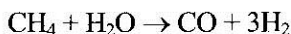
Қаныққан көмірсутектер қалыпты жағдайда өтс инертті, оның себебі σ -байланыстардың беріктігі. Олар қосылу реакциясына түспейді. Оларға тән химиялық реакциялар – тотығу (жану) және орын басу реакциялары (нитрлеу, галогендеу, сульфохлорлау).

1) **Тотығу (жану)**. Қалыпты температурада қалыпты тізбекті алкандар тіпті

күшті тотықтырғыштардың (хром қоспасы, калий перманганаты) да әсеріне тұрақты, құрамында үшіншілік көміртек атомы бар алкандар жеңілрек тотығады. Алкандар ауада жаққан кезде тұтанып, көмірқышқыл газы мен суға дейін жанады:

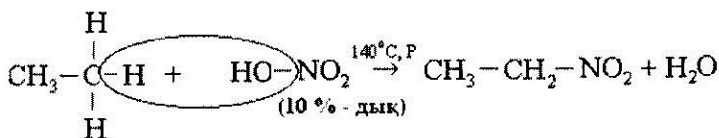


Өнеркәсіпте (өте жоғары температурада) метанның сумен әрекеттесуі жүзге асырылған:



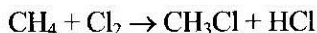
Түзілген қоспа синтол синтезінде пайдаланылады.

2) Нитрлеу (Коновалов реакциясы, 1888 ж.):

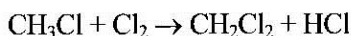


нитроэтан

3) Галогендеу:



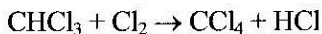
хлорлы
метил



хлорлы
метилсн



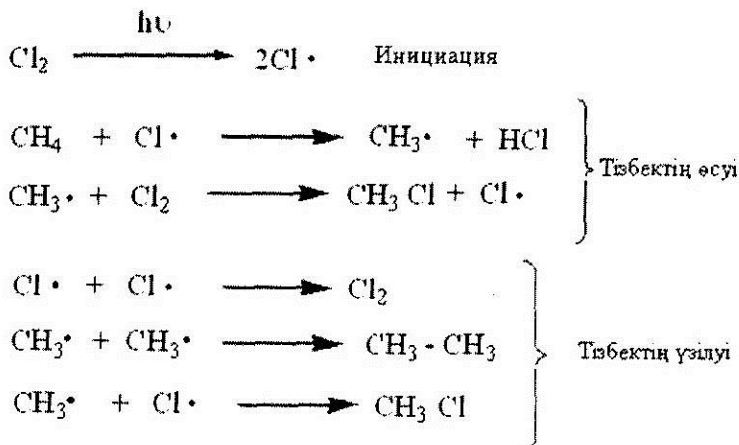
хлороформ



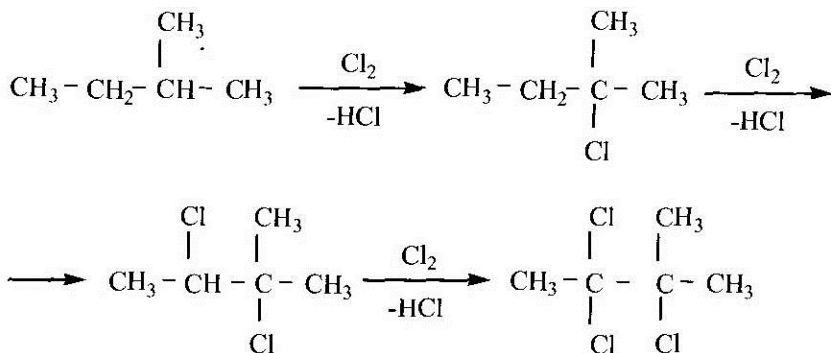
төрт хлорлы
көміртек

Бұл реакциялар (нитрлеу де, галогендеу де) радикалдық орын басу реакциясына, атап айтқанда, сутек атомдарын орын басу реакциясына жатады. Ескеретін нәрсе, шын мәнінде С-Н байланысы (413 кДж/моль) С-С байланысына (350 кДж/моль) қарағанда берігірек. Солай бола тұрса да, химиялық реакциялар негізінен С-Н байланысы үзіле жүреді. Оның себебі – С-Н байланыстары органикалық молекуланың бетіне жақын және реагенттердің әсеріне оңай ұшырайды.

Алкандарда сутек атомдарын радикалдық орын басу реакциясының механизмі хлорлау немесе бромдау реакциялары мысалында жақсы зерттелген. Хлорлау реакциясы үшін Н.Н. Семенов келесідей тізбектік механизм ұсынған:



Басқа алкандар да метан сияқты хлорлау реакциясына түседі. Галогеннің орын басатын орны **В.В. Марковников ережесіне** сай жүреді: **Орын басу үшіншілік көміртек атомында ең оңай жүреді, сосын – екіншілік көміртек, ең соңында біріншілік көміртек атомында орын басу жүзеге асады.** Полигалогентуындылар түзілгенде галоген атомдары негізінен бір көміртек атомындағы немесе көрші көміртек атомдарындағы сутек атомдарын орын басады. Мысалы:

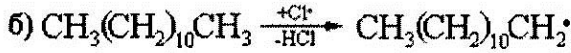
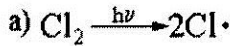


Оның себебі, сутектің біріншілік, екіншілік және үшіншілік көміртек атомдарымен байланыс энергиясы әр түрлі, олар, сәйкесінше, 415, 390 және 376 кДж/моль. Сондықтан бірінші ең әлсіз байланысқан сутек атомы орын басады. Реакцияның таңдамалылығы реакцияның жүру шартына байланысты. Мысалы, бу фазасында 100 °С температурада хлорлау кезінде біріншілік, екіншілік және үшіншілік көміртек атомдарында орын басу жылдамдықтарының қатынасы 1:4,3:7, жарықта хлорлағанда 1:3,8:5, ал 300°С температурада – 1:3,3:4,4, яғни таңдамалылық төмендейді. Бромдау реакциясының таңдамалылығы едәуір жоғары. Мысалы, 127 °С температурада бромдау жылдамдығы 1:82:1600 қатынасымен сипатталады.

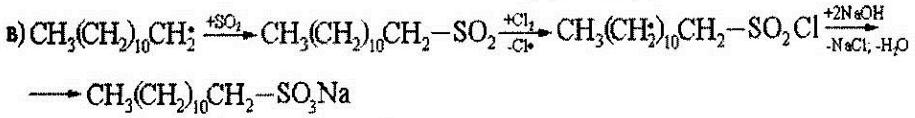
Галогендеу жылдамдығы $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ қатарында күрт төмендейді.

Есте сақтайтын жәйт, В.В. Марковников ережесі алкандарда басқа да орын басу реакциялары (нитрлеу) үшін орындалады.

4) Сульфохлорлау – жуғыш заттар алуда маңызы зор (1936 ж. Рид және Хорн):

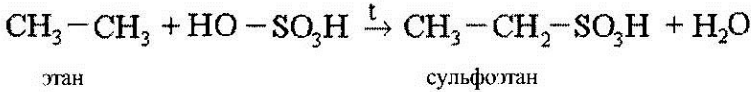


радикалдар қоспасы

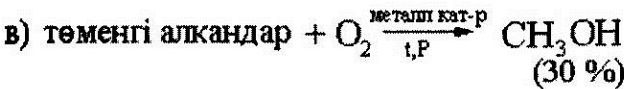
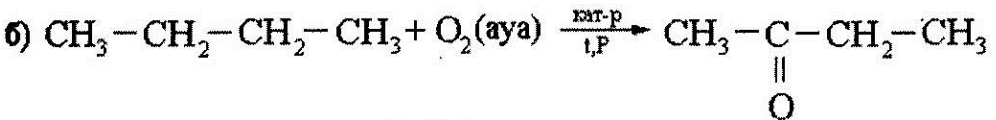
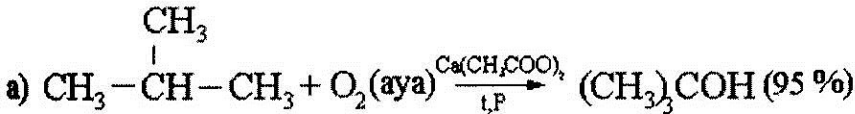


додецилсульфоқышкылдың натрий тұзы (жуғыш зат, БАЗ)

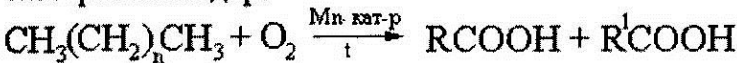
5) Сульфирлеу, қыздыру және түтіндеп тұрған H_2SO_4 қатысында:



б) Тотықтыру. Тотықтырғыштар: ауа оттегісі, KMnO_4 , t (аралық пероксид өнімдер арқылы):

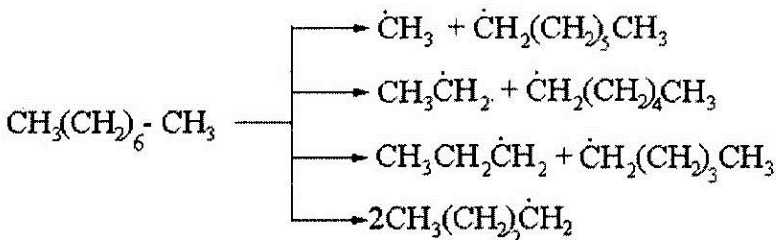


г) жоғары алкандар:



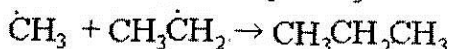
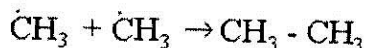
7) Крекингілеу. 700-800 °С және жоғары температураларда (катализатормен және катализаторсыз) жоғарғы алкандардан кіші молекулалы алкандарды алу үшін жүргізіледі:

а) ыдырау

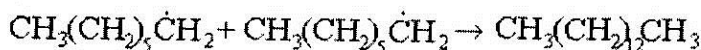


калыпты октан

б) рекомбинация

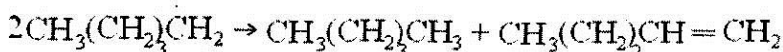
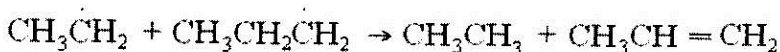


⋮



тетрадекан

б) диспропорциялану:



Мұны болдырмау үшін гидрототықтыру керек.

Алынған қоспаны қайта айдау арқылы қажетті кіші молекулалы алкандарды алады. Егер крекинг катализатор қатысында жүрссе – **катализдік крекинг**, катализатор Pt болса – **платформинг** деп аталады.

7. Жеке өкілдері, қолданылуы

CH_4 – метан, газ отын.

C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} – газ отын.

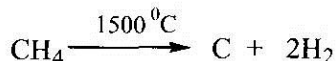
C_5H_{12} , C_6H_{14} – жанар май, сұйық отын.

C_8H_{18} – **изооктан** (2,2,4-триметилпентан) – бензиннің құрамындағы, оның сапасын (октан санын) анықтайтын қосылыс.

Вазелин, $\text{C}_{12} \div \text{C}_{25}$, сұйық және қатты қаныққан көмірсутектердің қоспасы, медициналық препарат.

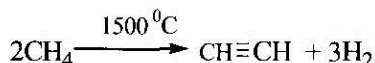
Ең көп қолданылатыны **метан**. Метан басқаша батпақ газы деп аталады, батпақты, қорысты жерлерде өсімдіктердің шіруінен түзілетіндіктен солай аталған. Тас көмірмен бірге де кездеседі – руда газы деп аталады, көптеген қауіпті жарылыстар тудырады. Ең көп табиғи газда – 98%-ға дейін. Табиғи газ химиялық шикізат ретінде келесі өндірістерде қолданылады.

4) **Метанды пиролиздеу арқылы күйе және сутек алу:**

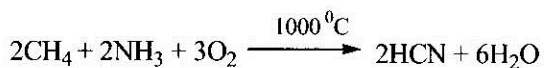


Күйе каучукке қоспа ретінде резина өндірісінде, типографиялық бояу дайындау т.б., ал сутек әр түрлі синтездерде, мысалы, аммиак синтезінде қолданылады.

5) **Ацетилен алу:**



- 6) Синтол газын алу үшін (жоғарыда).
- 7) Метанды ауада катализатор қатысында тотықтыру арқылы метанол, формальдегид, құмырсқа қышқылын алады.
- 8) Цианды сутек қышқылын алу:



Метанды хлорлау арқылы хлорлы метил, еріткіштер – хлороформ және төрт хлорлы көміртек алынады.