

ТЕМА 1.1: НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Учебные вопросы:

1. Алканы – ациклические углеводороды, их гомологический ряд, общая формула, изомерия, сырьевая база. Особенность строения молекулы алканов (первичный, вторичный, третичный атомы углерода, энергия, длина, полярность, поляризуемость химических связей).
2. Номенклатура алканов, характеристика их физико-химических и пожароопасных свойств.
3. Алкилы – одновалентные остатки алканов. Понятие алкилов, образование их названий.
4. Физические свойства предельных углеводородов.

Ациклические насыщенные (предельные) углеводороды (парафины, алканы)

Наиболее простыми органическими соединениями являются вещества, молекулы которых построены только из атомов углерода и водорода и которые поэтому были названы углеводородами.

Углеводороды широко распространены в природе и находят очень большое и разнообразное практическое применение.

Значение углеводородов заключается еще и в том, что все остальные, более сложные по составу органические вещества являются *производными этих простейших соединений* и могут быть *выведены из этих углеводородов заменой атомов водорода в их молекулах на другие атомы или атомные группы*. В свою очередь все другие вещества путем химических реакций могут быть превращены в углеводороды.

Углеводороды служат **остовом, основой** всех прочих органических веществ.

Углеводороды, в молекулах которых углеродные атомы образуют открытые, незамкнутые цепи, называют ациклическими углеводородами, или углеводородами жирного ряда. Их подразделяют на два класса: насыщенные (предельные) углеводороды и ненасыщенные (непредельные) углеводороды.

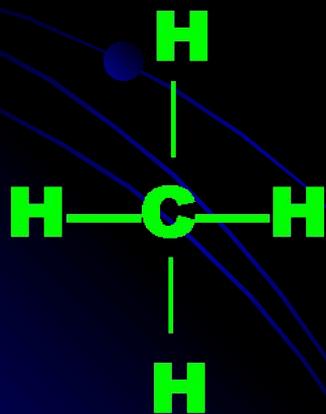
Насыщенные углеводороды в обычных условиях мало реакционноспособны и потому были так же названы парафинами (от латинских слов *parum affinis* - имеющий мало сродства).

К классу насыщенных углеводородов относятся такие углеводороды, в молекулах которых углеродные атомы соединены друг с другом простыми (одинарными) связями, а все валентности углеродных атомов, не участвующие в их взаимном соединении, образуют связи с атомами водорода.

Насыщенные углеводороды наиболее богаты водородом по сравнению с углеводородами других классов.

Гомология, изомерия и номенклатура предельных углеводородов

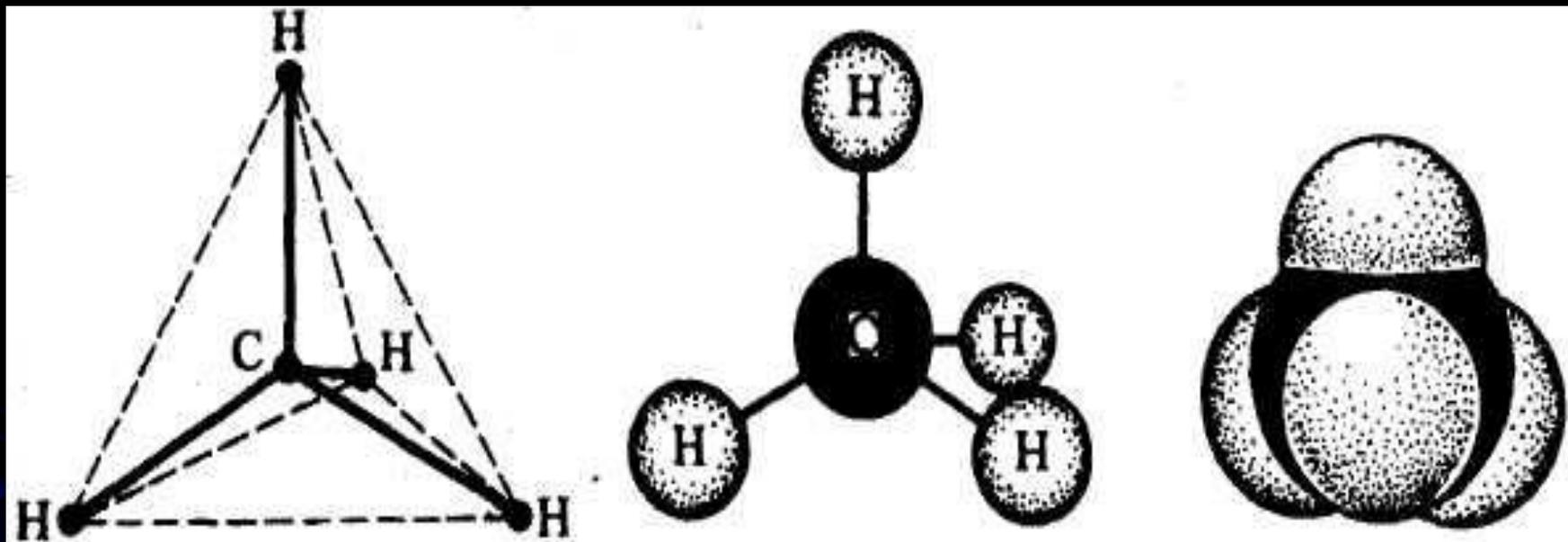
Простейшим предельным углеводородом является метан – углеводород, состав которого выражается формулой CH_4 . Поскольку, согласно теории строения, углерод четырехвалентен, то очевидно, что четыре атома водорода полностью насыщают четыре валентности углеродного атома и строение молекулы метана может быть представлено следующей структурной формулой:



или



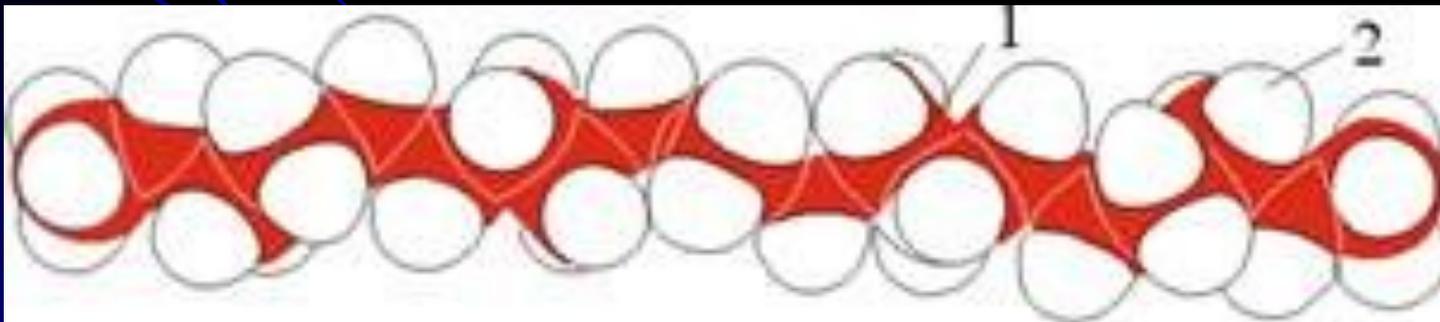
Пространственные и структурная модели строения молекулы метана



Все связи углерода с водородом
равноценны, располагаются
симметрично под углом $109^{\circ}28'$ друг к
другу

В насыщенных углеродных цепях для каждого из атомов углерода сохраняется принцип тетраэдрического строения, наиболее энергетически выгодно наивысшее расстояние группировок друг от друга.

Поэтому длинные цепи углеводородов имеют зигзагообразное строение – атомы двух



Если от молекулы метана CH_4 каким-либо путем отнять один атом водорода, то получится углеводородный остаток (ранее их называли также и радикалами) CH_3- , так называемый метил, в котором одна валентность углерода не насыщена.

Такого рода углеводородные остатки при многих химических превращениях органических веществ в неизменном виде переходят из одной молекулы в другую и, как правило, в свободном виде не существуют.

Углеводород

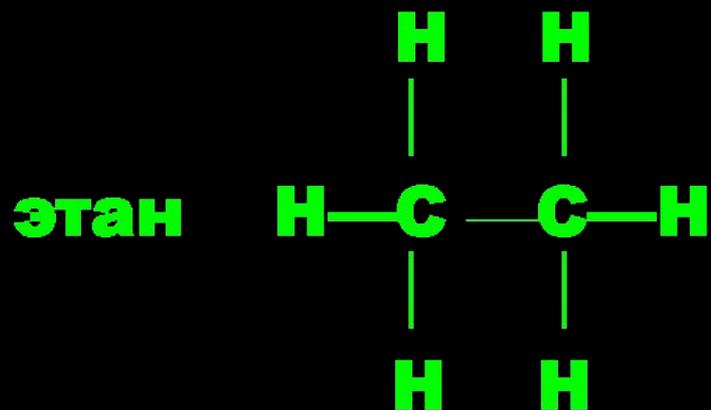
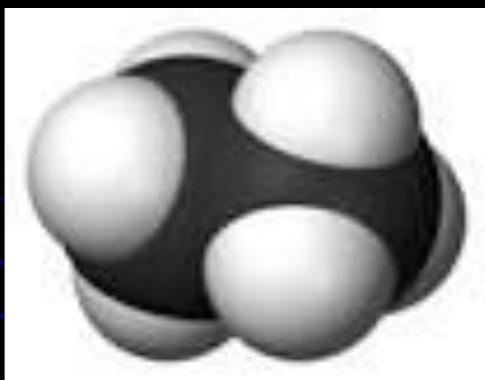
CH_4	метан
C_2H_6	этан
C_3H_8	пропан
C_4H_{10}	бутан
C_5H_{12}	пентан
C_6H_{14}	гексан
C_7H_{16}	гептан
C_8H_{18}	октан
C_9H_{20}	нонан
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан

Радикал

- CH_3	метил
- C_2H_5	этил
- C_3H_7	пропил
- C_4H_9	бутил
- C_5H_{11}	пентил
- C_6H_{13}	гексил
- C_7H_{15}	гептил
- C_8H_{17}	октил
- C_9H_{19}	нонил
- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	декил

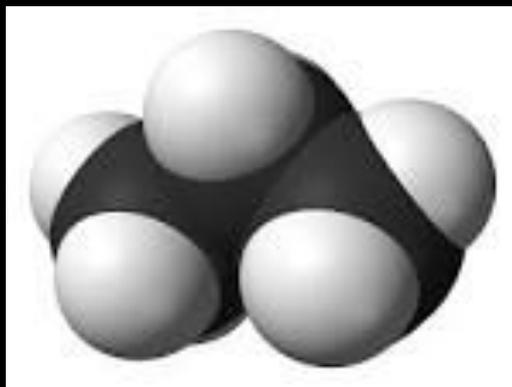
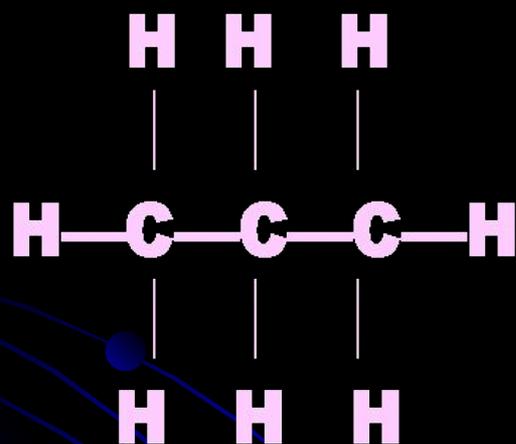
В момент образования они соединяются либо с другими атомами или группами, либо друг с другом.

При соединении друг с другом двух метильных остатков образуется следующий по сложности после метана углеводород, имеющий состав C_2H_6 – так называемый этан. Структурная формула его имеет следующий вид:



Структурная формула этана, так же и метана, представляет собой проекцию его модели на плоскость.

Если в молекуле этана один водородный атом заменить на остаток метил или, что то же самое, соединить метильный остаток с этильным, то образуется углеводород состава C_3H_8 – так называемый пропан. Его строение может быть представлено следующими структурной и упрощенной структурной формулами:



При отнятии от молекулы пропана C_3H_8 одного атома водорода образуется одновалентный остаток пропил состава C_3H_7- .

Замещая в молекулах углеводородов один атом водорода метильной группой, каждый раз получаем более сложный углеводород, отличающийся по составу от предыдущего на группу CH_2 . Если расположить выведенные таким образом углеводороды в порядке возрастания числа углеродных атомов, то они образуют следующий ряд: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} и т.д. гомологический ряд метана, или предельных (насыщенных) углеводородов.

Соотношение атомов водорода и углерода во всех образующих этот ряд соединениях одинаково и может быть выражено общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n – **число атомов углерода**. Все эти вещества подобно метану являются предельными, насыщенными углеводородами.

Такой ряд соединений, расположенных в порядке возрастания числа углеродных атомов, в котором каждый последующий член ряда отличается по составу от предыдущего на группу CH_2 , причем состав каждого члена характеризуется определенным постоянным соотношением атомов, называют гомологическим рядом, а вещества, образующие его - гомологами; группу CH_2 называют гомологической разностью состава.

Члены гомологического ряда обладают **сходным химическим строением**, для них характерна некоторая **общность физических и химических свойств** и в то же время свойства их постепенно изменяются в ряду по мере изменения количественного состава.

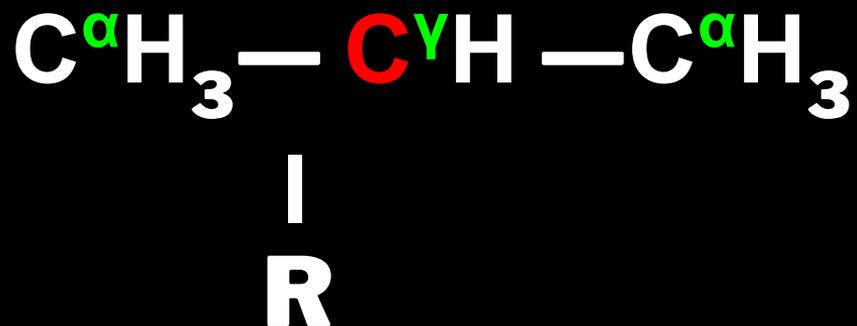
Открытие гомологии позволило выделить из огромного количества органических соединений определенные ряды веществ, что значительно облегчило изучение их свойств. Развитие представлений о гомологии позволило предсказать и открыть многие ранее неизвестные члены гомологических рядов.

Из этана C_2H_6 заменой 1 водорода на метильный радикал может быть выведен пропан – углеводород состава C_3H_8 , которому соответствует одновалентный радикал пропила состава C_3H_7 :



В пропане не все углеродные атомы одинаковы по своему положению в молекуле. Каждый из двух атомов углерода, обозначенных буквой α , затратил только по одной валентной связи на соединение с другим углеродным атомом. Такие атомы углерода называют первичными углеродными атомами.

Углеродный атом, обозначенный буквой β , затратил на соединение с другими углеродными атомами две валентные связи и поэтому называется вторичным углеродным атомом.

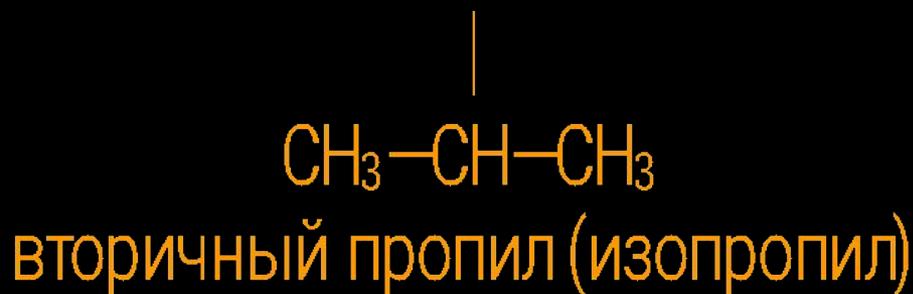
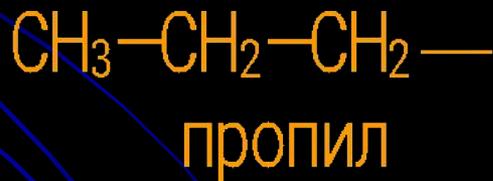


Углеродный атом, обозначенный буквой γ , затратил на соединение с другими углеродными атомами *три* валентные связи и поэтому называется *третичным* углеродным атомом.

Первичные углеродные атомы входят в состав метильных групп, вторичный — в состав группы $\text{—CH}_2\text{—}$.

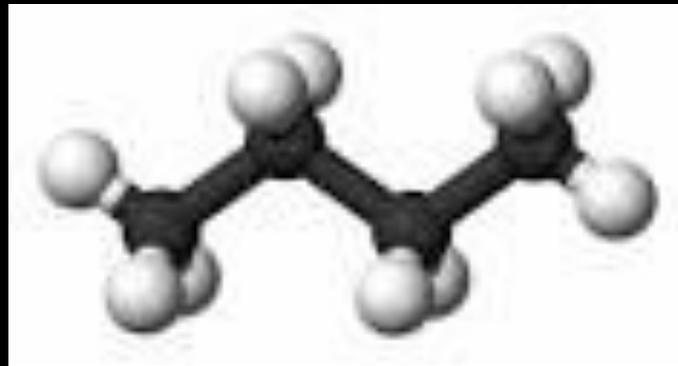
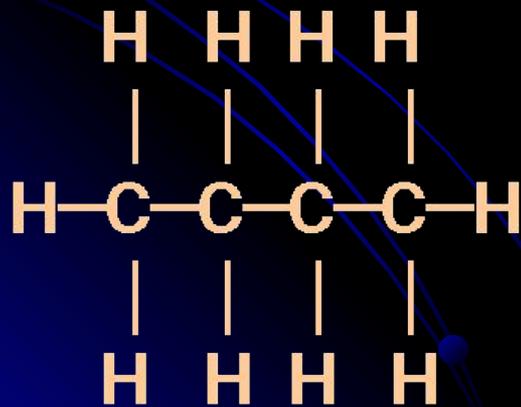
Первичные углеродные атомы в молекуле пропана равноценны между собой, так как они связаны с одним и тем же вторичным углеродным атомом. Следовательно, равноценны и все атомы водорода, связанные с обоими первичными углеродными атомами, но они отличаются по положению от атомов водорода, соединенных с вторичным углеродом.

При отнятии атома водорода от молекулы пропана могут образоваться два остатка состава C_3H_7 —: один при отнятии водорода от каждого из первичных углеродных атомов; его называют первичным пропилом, или просто пропилом; второй – при отнятии водорода от вторичного углеродного атома; его называют вторичным пропилом, или изопропилом:



При замещении одного атома водорода в молекуле пропана на остаток метил или, что то же самое, при соединении пропильного остатка C_3H_7 — с метильным остатком CH_3 — образуется следующий в ряду гомолог C_4H_{10} углеводород получивший название бутан.

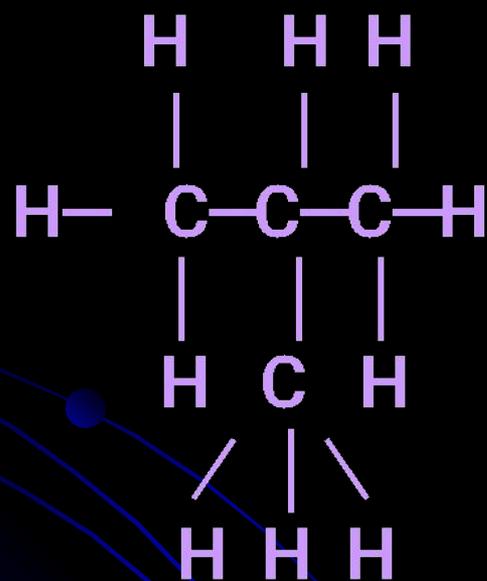
Бутанов может быть два. Один образуется при соединении метила с первичным пропильным остатком, его структурная формула и упрощенная формула имеет следующий вид:



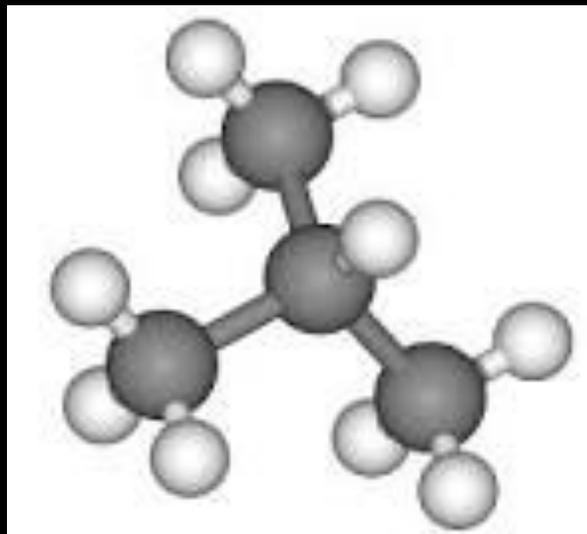
бутан (а)



Второй углерод состава C_4H_{10} образуется при соединении метила с вторичным пропильным остатком, и его строение может быть выражено формулами:



изобутан(б)



Вещества имеют одинаковый состав, но в одном четыре атома углерода образуют неразветвленную цепь, во втором имеется цепь из трех углеродных атомов, а один углерод (метильная группа) образует боковое ответвление (боковую цепь). Оба соединения являются предельными углеводородами, атомы углерода в них четырехвалентны, и все их валентные связи насыщены. Они отличаются по физическим свойствам: оба газы, но углеводород с неразветвленной цепью кипит при $-0,5^{\circ}\text{C}$, углеводород с разветвленной цепью – при $-11,7^{\circ}\text{C}$.

Выведенные углеводороды отличаются последовательным порядком взаимной связи атомов и, следовательно, являются изомерами.

Изомеры с неразветвленной цепью углеродных атомов называются нормальными соединениями; в частности, предельные углеводороды, у которых углеродные атомы образуют единую цепь, называются нормальными углеводородами или сокращенно н-углеводородами. Изомеры с разветвленной цепью углеродных атомов называются соединениями изостроения или изосоединениями (в частности, изоуглеводородами). Поэтому один из углеводородов C_4H_{10} (а) представляет собой н-бутан (или просто бутан), а второй (б) – изобутан.

Изомерные насыщенные углеводороды различаются лишь строением своих углеродных цепей. Поэтому изомерию насыщенных углеводородов обычно называют изомерией углеродного скелета или изомерией цепи. В других классах соединений встречаются иные, более сложные виды изомерии.

Число атомов углерода в молекуле:

1-3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

Число изомеров:

1

2

3

5

9

18

35

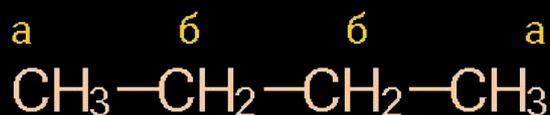
75

159

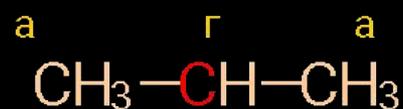
355

803

Из двух изомерных бутанов могут образоваться различные радикалы.



бутан



изобутан



Атомы углерода (а) являются первичными и равноценны по своему положению в молекуле. Атомы (б) представляют собой вторичные углеродные атомы и также равноценны между собой. Атом (г) называется третичным.

Из н-бутана путем отнятия одного атома водорода от каждого из первичных углеродных атомов может быть получен радикал – первичный бутил, при отнятии водорода от каждого из вторичных углеродных атомов образуется радикал – вторичный бутил.



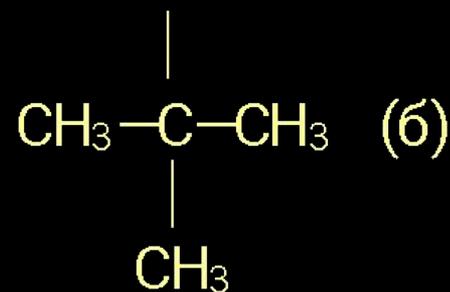
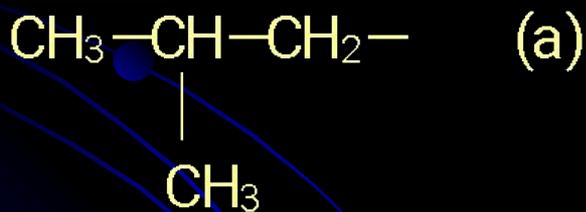
первичный бутил



вторичный бутил

В молекуле изобутана атом (г) – третичный, т.к. на соединение с другими углеродными атомами затрачено три его валентные связи.

Все первичные углеродные атомы равноценны между собой, поскольку они соединены с одним и тем же третичным углеродом. Поэтому при отнятии атома водорода от каждого из первичных углеродов изобутана образуется радикал первичный изобутил (или просто изобутил), а при отнятии водорода от третичного углеродного атома – третичный изобутил:



(а) – первичный изобутил, (б) – третичный изобутил.

Таким образом, возможны четыре бутильных остатка состава C_4H_9- .

Метан, этан, пропан, бутан – это тривиальные названия первых четырех представителей гомологического ряда углеводородов. Для них характерно общее родовое название – ан. Оно сохраняется и в названиях высших предельных углеводородов. **Углеводородам ряда метана дано еще общее наименование – алканы.**

Начиная с C_5H_{12} , названия предельных углеводородов уже являются систематическими, их образуют из греческого числительного, которым обозначают число углеродных атомов в данной молекуле, и из родового окончания – ан.

Так углеводород состава C_5H_{12} называется пентаном, состава C_6H_{14} – гексаном и т.д.

Более сложен вопрос о номенклатуре углеводородов изостроения. Пентанов изостроения существует два, гексанов - четыре, гептанов - восемь, и т.д., причем с возрастанием числа углеродных атомов в молекуле число изоуглеводородов резко повышается.

Наиболее удобна и распространена международная заместительная номенклатура, принятая правилами ИЮПАК (IUPAC).

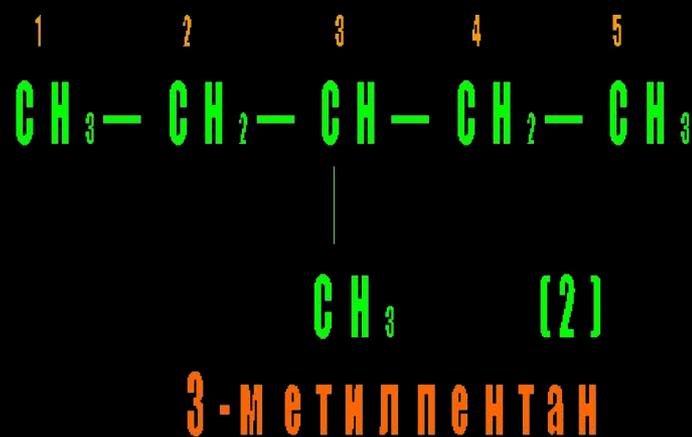
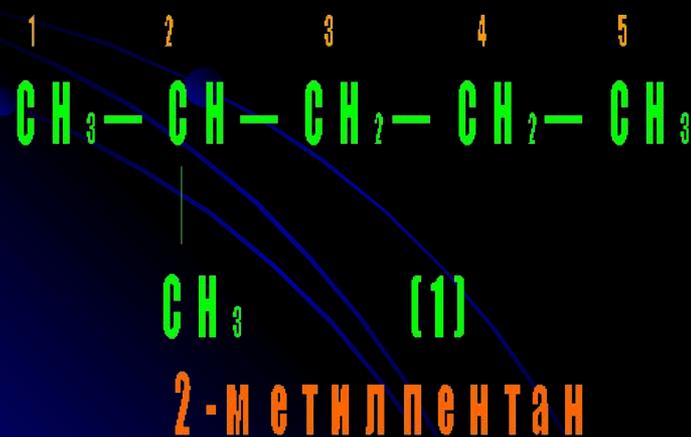
Простые углеводороды изостроения называют по старой рациональной номенклатуре, хотя по ней невозможно точно называть сложные углеводороды.

По заместительной номенклатуре углеводороды изостроения рассматриваются как производные нормальных углеводородов, в цепи которых атомы водорода замещены простыми углеводородными радикалами, образующими боковые цепи.

В формуле предельного углеводорода, который требуется назвать, выбирают основу, т.е. самую длинную (главную) цепь углеродных атомов. Затем эти атомы последовательно нумеруют, начиная с того конца главной цепи, к которому ближе боковое ответвление.

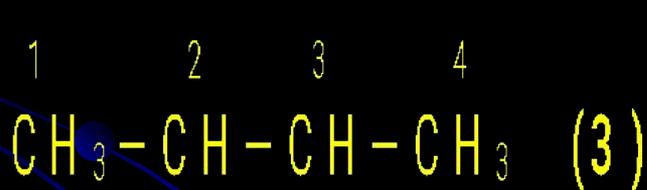
В названии соединения цифрами указывают номера углеродных атомов, при которых находятся боковые радикалы, затем названия этих радикалов и, наконец, название нормального углеводорода, с самой длинной цепи.

Гексаны (1) и (2) по заместительной номенклатуре называют:

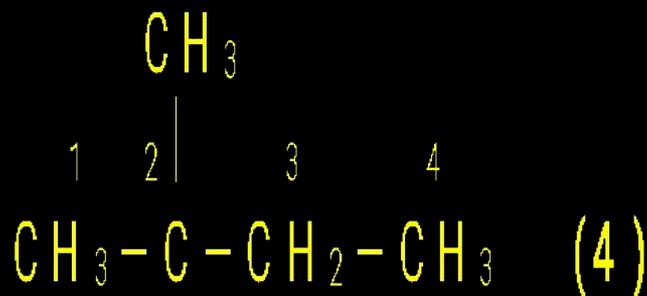


Если в углеводороде несколько одинаковых боковых радикалов, в названии (через запятые) пишут номера всех углеродных атомов цепи, при которых одинаковые радикалы находятся, потом прописью указывают число этих радикалов, а затем уже их название.

Так, гексаны (3) и (4) называют:



2,3-диметилбутан

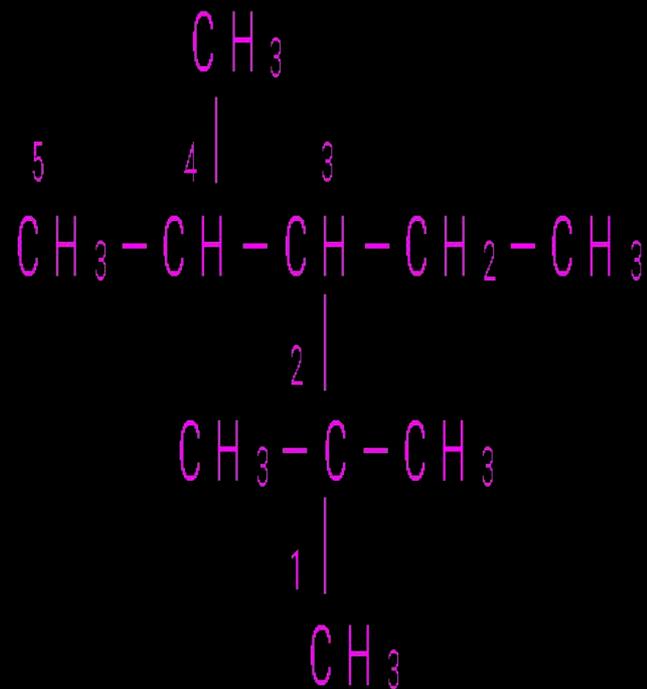


2,2-диметилбутан

Самую длинную углеродную цепь выбирают и нумеруют так, чтобы вне ее остались наиболее простые остатки, а цифры в названии, указывающие положение остатки, были бы наименьшими. Если на равных расстояниях от концов цепи имеется с одной стороны один, а с другой два таких же боковых остатка, нумерацию начинают со стороны двух остатков (со стороны наибольшего разветвления цепи). Если в равных положениях от концов цепи находятся различные по сложности боковые остатки, начало нумерации ведут со стороны простейшего.

В общем названии углеводорода вначале указывают положение, число и наименование простейших остатков, потом следующие по сложности, т.е. сначала метильных, затем этильных, пропильных, бутильных и т.п.

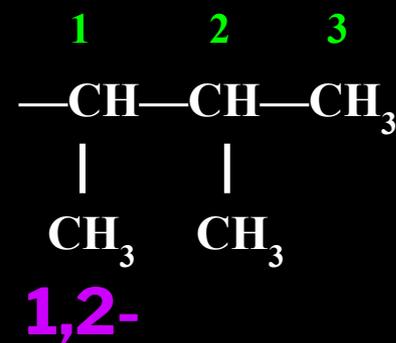
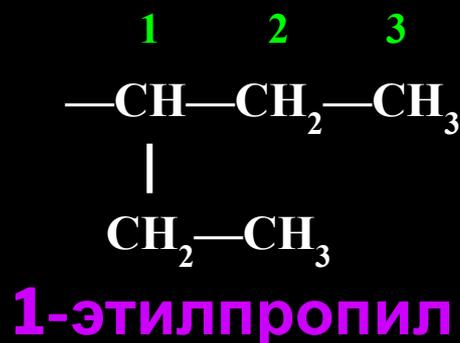
Один из деканов (C₁₀H₂₂) изоостроения:



2,2,4-триметил-3-этилпентан

В сложном разветвленном остатке, не имеющем установленных тривиальных названий, тоже выбирают и нумеруют самую длинную цепь и дают ей название соответствующего нормального остатка; при этом началом цепи и обозначенным цифрой 1 должен быть углерод, тот, который связан с главной цепью сложного углеводорода.

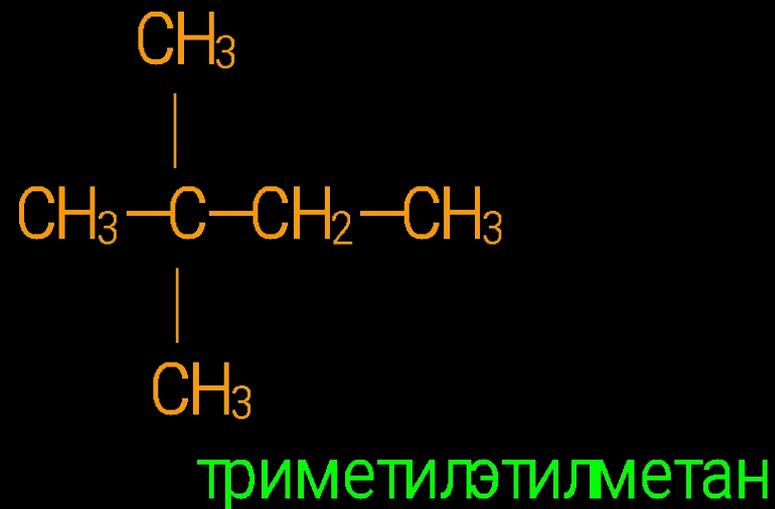
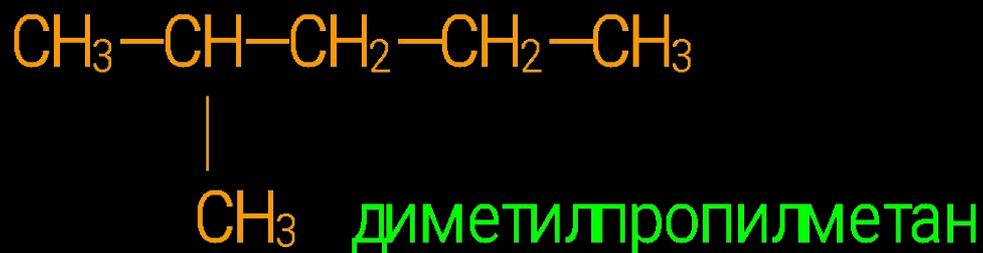
Например, для остатков C_5H_{11} –



По рациональной номенклатуре соединения рассматривают как производные простейшего члена данного гомологического ряда; **в частности, насыщенные углеводороды рассматриваются как производные метана, водородные атомы которого заменены углеводородными остатками (число последних, естественно, не может быть больше четырех).** В формуле соединения, которое требуется назвать, за основу берут какой-нибудь углеродный атом (обычно тот, вокруг которого сгруппировано наибольшее число наиболее простых остатков), принимая его за углерод молекулы метана.

Название составляют из наименований соединенных с этим углеродным атомом остатков (радикалов), а в конце ставят слово метан. При этом количество одинаковых радикалов обозначают с помощью греческих числительных.

Гексаны по рациональной номенклатуре называются следующим образом



Насыщенные углеводороды – бесцветные вещества, практически не растворимые в воде, с плотностью меньше 1. В зависимости от состава они представляют собой газообразные, жидкие или твердые вещества. При этом температура кипения, температура плавления и плотность отдельных членов в гомологических рядах повышается по мере возрастания числа углеродных атомов в молекулах.

Температуры кипения и плавления углеводородов зависят и от их строения. Нормальные углеводороды кипят выше, чем углеводороды изостроения. С другой стороны, самую высокую температуру плавления имеет тот изомер, цепь которого наиболее разветвлена

Изомер	Молекулярная формула	Структурная формула	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
Пентан	C_5H_{12}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	36,07	-129,8
2-метил Бутан (изопентан)	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	27,9	-159,9
2,2-диметилпропан (неопентан)	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9,5	-16,6 ³⁹

Метан, этан, пропан и бутан при обычных условиях представляют собой газы; они почти не имеют запаха.

Запах бытовому газу придают меркаптаны (R-SH)

Пентан и следующие за ним углеводороды (вплоть до $C_{16}H_{14}$) – жидкости с характерным "бензиновым" запахом и различной, постепенно снижающейся летучестью.

Высшие насыщенные углеводороды – твердые нелетучие вещества, не имеющие запаха.

Низшие алканы обладают сильнейшим наркотическим действием, увеличивающимся с длиной цепи. Гексан и его изомеры вызывают острые отравления при вдыхании паров клея, где являются растворителями. Гептан и нонан - яды наркотического действия. Высшие алканы могут вызывать раздражение кожи.

Пожарная опасность алканов уменьшается с ростом цепи и, соответственно, летучести паров.

Газообразные алканы с воздухом образуют взрывоопасные смеси.