

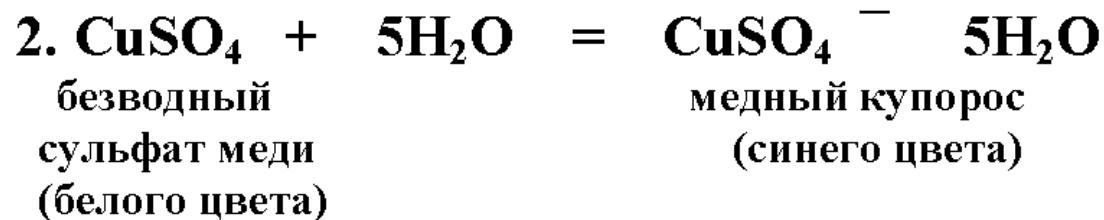
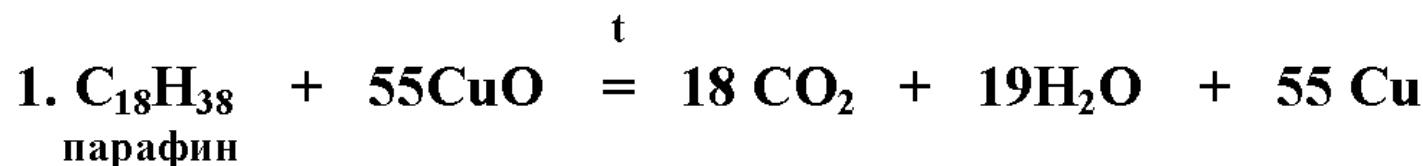
Насыщенные (предельные) углеводороды

Алканы (парафины)

Алканами или предельными углеводородами называются соединения, в молекулах которых каждый углеродный атом затрачивает на соединение с соседним углеродом одну валентность, остальные валентности насыщены атомами водорода, поэтому данный класс соединений называется насыщенным или предельным.

C_nH_{2n+2} – общая формула

Реакции определения качественного состава предельных углеводородов



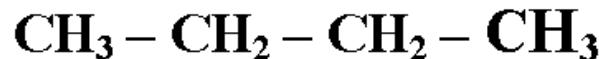
Предельные углеводороды состоят из
углерода **С** и водорода **Н**

I. Изомерия и номенклатура предельных углеводородов

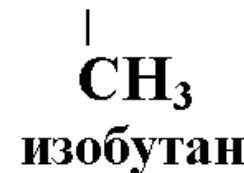
Изомерия предельных углеводородов связана со структурным строением молекулы. Вещества, тождественные по составу и молекулярной массе, но отличающиеся по химическому строению, называются структурными изомерами.

Например:

бутан - C_4H_{10} , имеет два изомера:



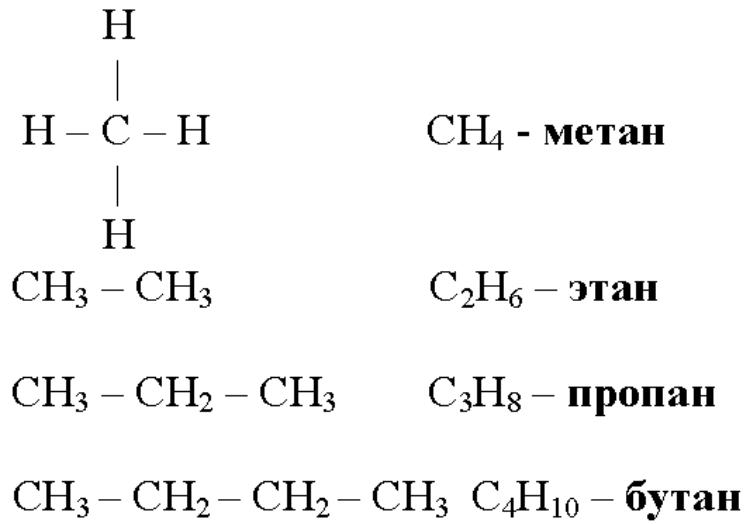
н-бутан



Существует 3 основных вида номенклатур:

- 1. Эмпирическая (тривиальная) номенклатура** – это историческое название соединений.
- 2. Рациональная номенклатура.** По рациональной номенклатуре за основу принимается родоначальник гомологического ряда, а все соединения этого ряда рассматриваются как его замещенные.
- 3. Систематическая международная номенклатура IUPAC** – международный союз чистой и прикладной химии.

Первые члены гомологического ряда имеют триivialные названия



Далее названия образуются из греческих и латинских числительных добавлением суффикса – ан:

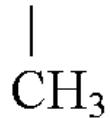
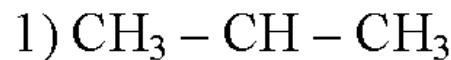
C_5H_{12} – **пентан**, C_6H_{14} – **гексан**, C_7H_{16} – **гептан**, C_8H_{18} - **октан**, C_9H_{20} - **nonан**, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – **декан** и т.д.

Рациональная номенклатура учитывает строение называемого соединения. За основу принимается первый член гомологического ряда (метан) и соединение рассматривается как производное метана с последовательным перечислением введённых радикалов (от простого к сложному или по алфавиту). Для этого необходимо знать названия радикалов – **алкилов**

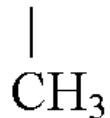
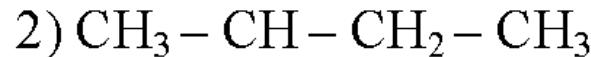
№	Радикал	Название радикала
1	2	3
1	$\text{CH}_3 -$	метил
2	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$	этил
3	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	н-пропил
4	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ 	изопропил (вторичный)
5	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	н-бутил
6	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ 	вторичный бутил
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	третичный бутил
8	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 -$ CH_3	первичный изобутил
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентил

Если свободная валентность в радикале принадлежит атому углерода, имеющему только одну непосредственную связь с углеродными атомами, то радикал называется первичным. При наличии двух таких связей радикал называется **вторичным**, трёх – **третичным**.

Например:



- а) изобутан (эмпирическая номенклатура);**
- б) триметилметан (рациональная номенклатура).**



- а) изопентан (эмпирическая номенклатура);**
- б) диметилэтилметан (рациональная номенклатура).**

Систематическая номенклатура IUPAC

Правила наименования по номенклатуре IUPAC следующие:

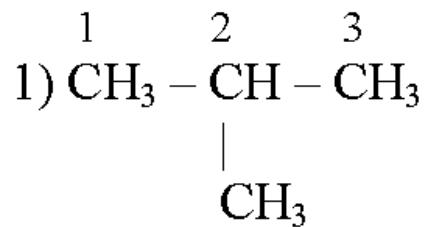
1. В качестве основы выбирается самая **длинная цепь** атомов углерода, и считается, что соединение образуется из этой структуры при замене атомов водорода на различные алкильные группы.

2. Основную углеродную цепь нумеруют арабскими цифрами так, чтобы цифры, указывающие положение боковых цепей, были **наименьшими**.

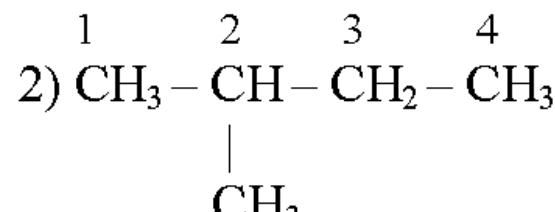
3. Если одна и та же алкильная группа встречается более одного раза, то перед ней ставят приставку **ди-, три-, тетра-** и т.д., чтобы указать число этих групп, и обозначают арабскими цифрами (локантами) положение каждой группы.

4. При наличии нескольких различных алкильных групп их перечисляют либо в порядке **увеличения сложности**, либо в **алфавитном порядке**.

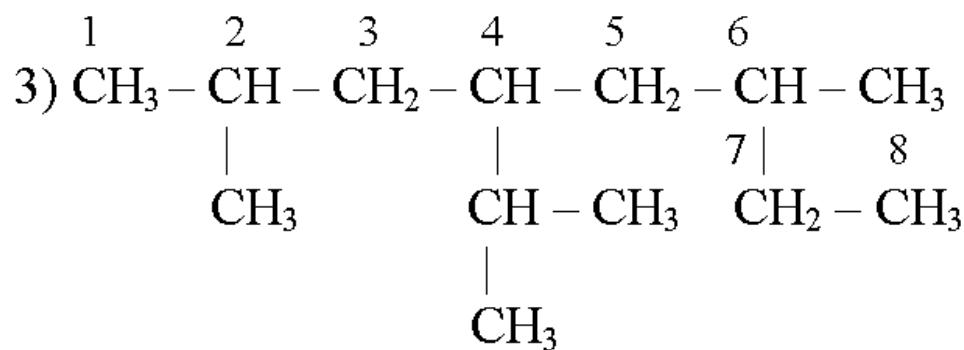
Например:



2- метилпропан



2-метилбутан



2,6- диметил-4-изопропилоктан

II. Способы получения алканов

**Природными источниками алканов являются
нефть и природный газ.**

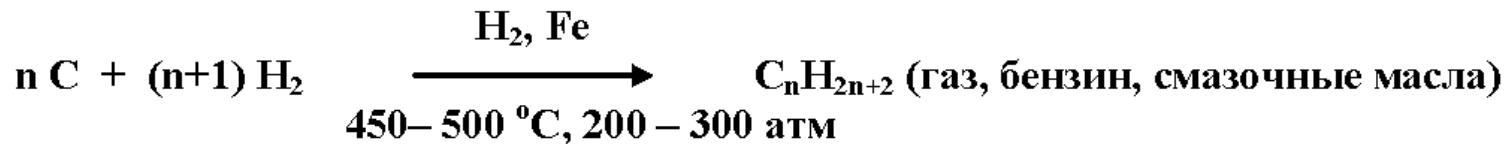
Природный газ на 75 – 85% состоит из метана.

**Перегонка нефти позволяет получить смеси
насыщенных углеводородов с различной длиной
цепи:**

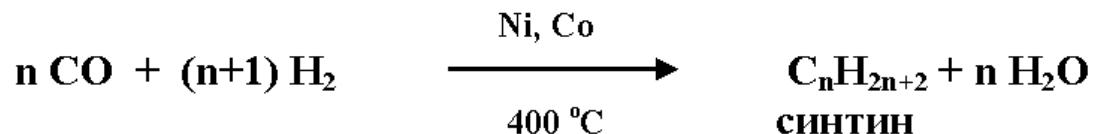
Фракция	Состав	Т кипения, °C
Природный газ	C₁ – C₄	Ниже 20
Петролейный эфир	C₅ – C₆	20 – 60
Бензин	C₄ – C₈	40 – 200
Керосин	C₁₀ – C₁₆	175 – 275
Мазут (диз. топливо)	C₁₅ – C₁₆	250 – 400
Смазочные масла	C₁₈ – C₂₂	Выше 300
Асфальт	Сложная смесь углеводородов (C₂₀ и выше)	–

Промышленные методы получения

1. Метод Бергиуса (гидрогенизация бурых углей):

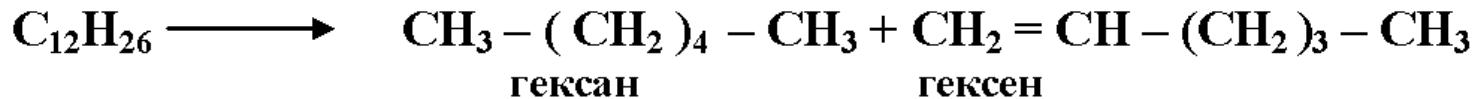


2. Метод Фишера-Тропша:



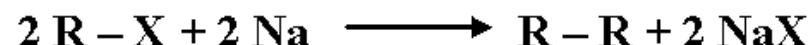
Синтин – смесь углеводородов

3. Крекинг нефти.



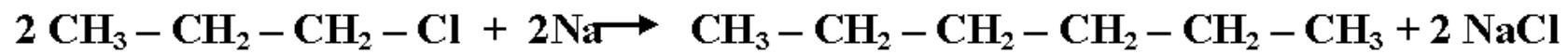
Лабораторные методы получения

1. Реакция Вюрца – это взаимодействие галогенозамещённых алканов со щелочными металлами (K, Na, Li):



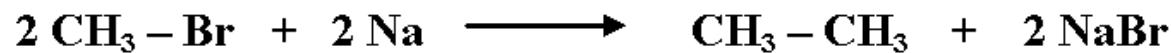
где X = Hal, а R – алкильный радикал

Пример:



хлористый пропил

гексан

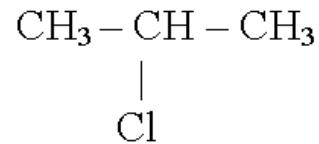


бромистый метил

этан

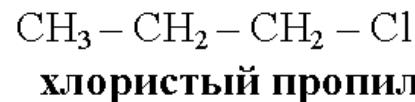
Если в реакции Вюрца использовать в качестве исходных веществ различные галогенопроизводные, то образуется смесь трёх продуктов реакции.

Пример:



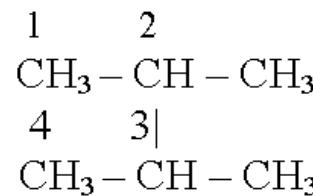
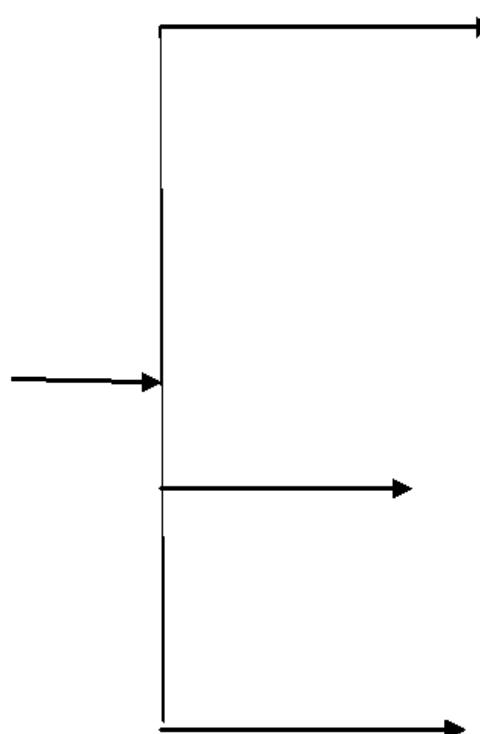
хлористый изопропил

+

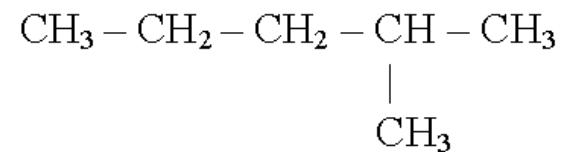
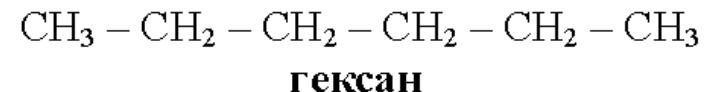


+

2 Na

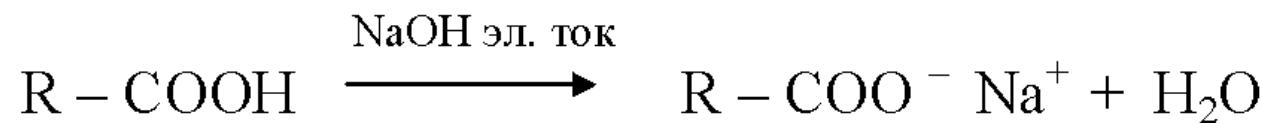


2,3 – диметилбутан

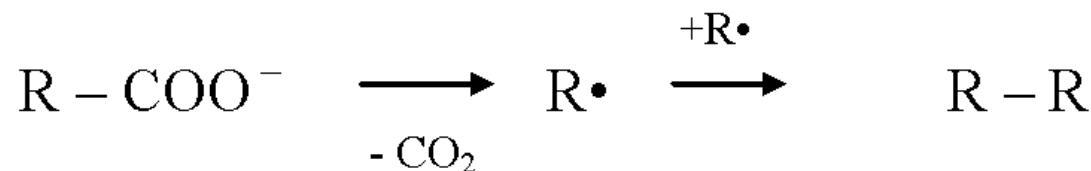


2 – метилпентан

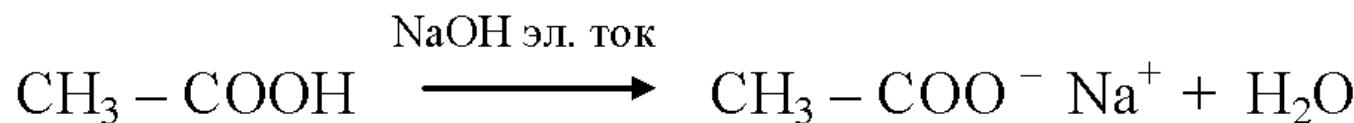
2. Реакция Кольбе – электролиз солей одноосновных карбоновых кислот:



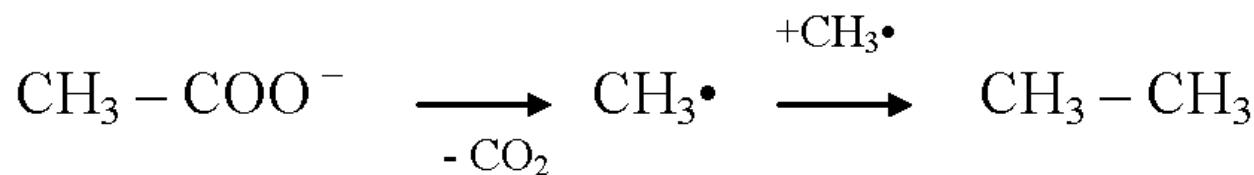
Анод:



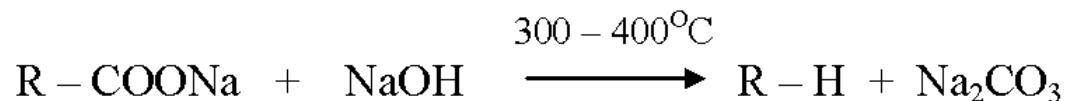
Пример:



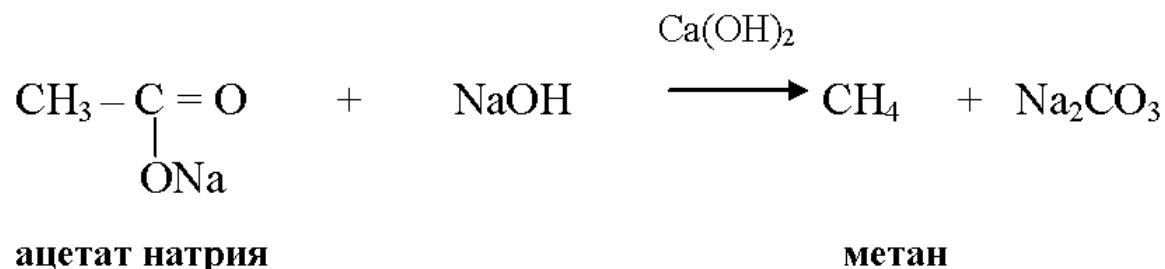
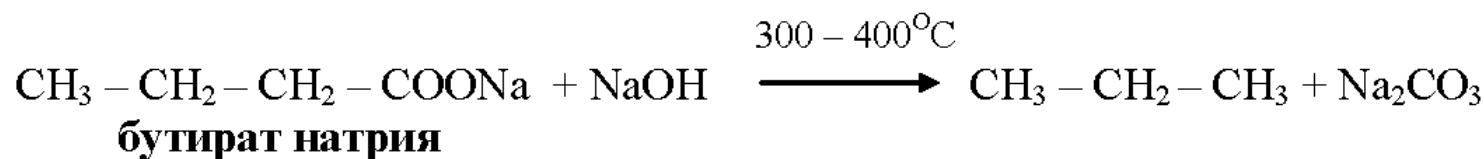
Анод:



3. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот:

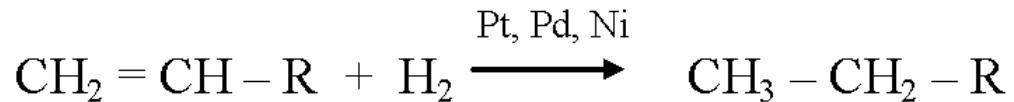


Пример:

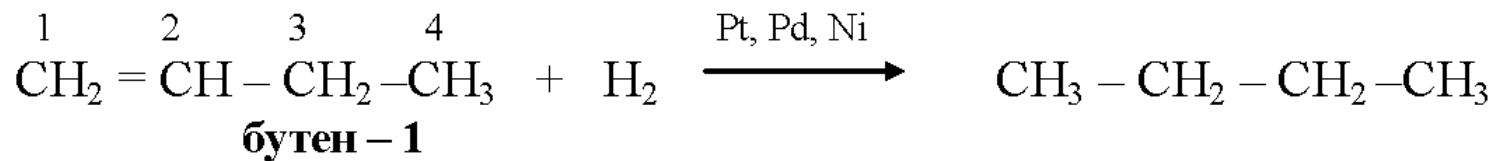


NaOH + Ca(OH)₂ - натронная известь

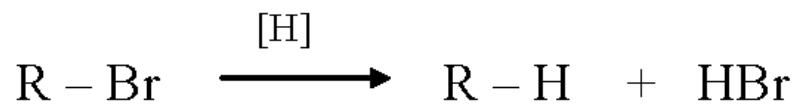
4. Гидрирование алканов:



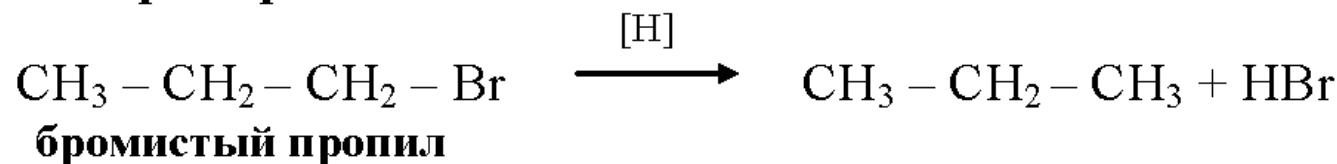
Пример:



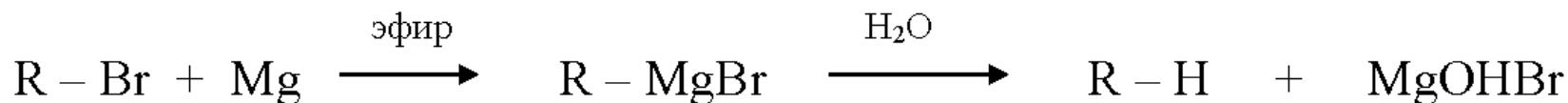
5. Восстановление галоидных алкилов:



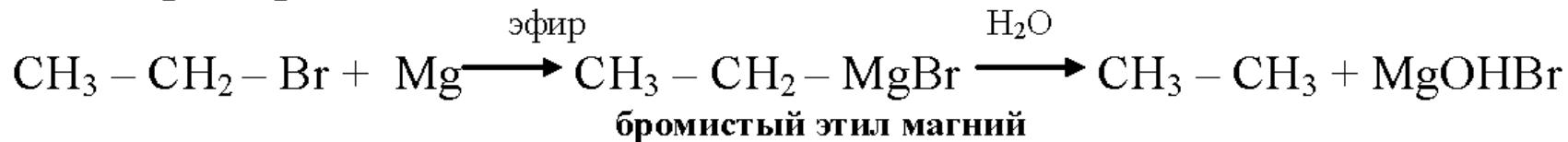
Пример:



6. Разложение реактива Гриньяра соединениями, содержащими подвижный атом водорода:

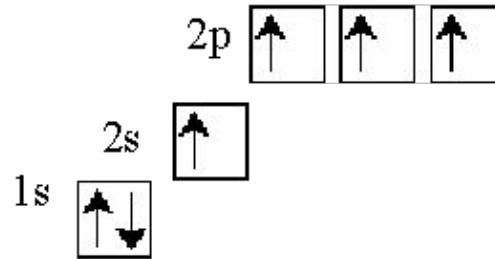
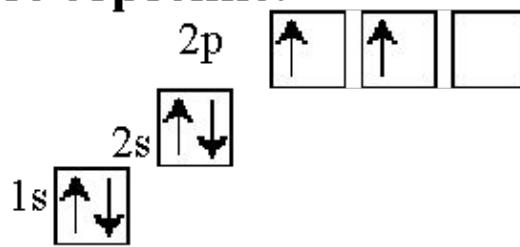


Пример:



III. Строение предельных углеводородов

В не возбужденном состоянии углеродный атом имеет следующее электронное строение:

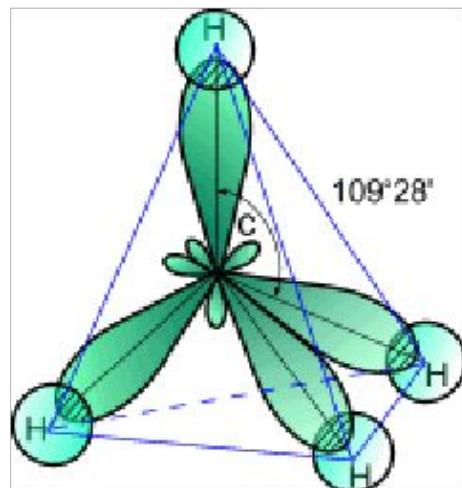


в возбужденном состоянии

Гибридизация облаков:



Строение молекулы метана



Валентный угол предельных углеводородов: $109^{\circ}28'$.
Длина связи между углеродом и водородом: 0,109 нм.

Длина связи между углеродами: 0,154 нм.
Средняя величина энергии связи: 413,7 кДж/моль
Энергия σ -связи C – C: 350 кДж/моль.
Энергия σ -связи C – H: 420 кДж/моль.

IV. Химические свойства предельных углеводородов

Реакции алканов

Замещения (S)

расщепления

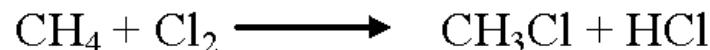
окисления

1. Реакции замещения

К реакциям замещения относятся реакции **галогенирования, нитрования, сульфогалогенирования, сульфоокисления**.

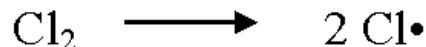
1) **Галогенирование** – реакция замещения атома водорода на галоген . Основным условием протекания реакции является УФ – излучение или температура ($250^{\circ} – 400^{\circ}\text{C}$) (иницирование).

По реакционной способности галогены располагаются в следующем порядке

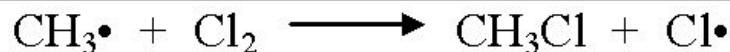
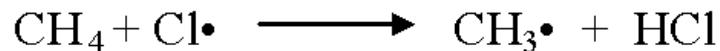


Механизм реакции галогенирования:

Стадия 1 – зарождение цепи (инициирование):



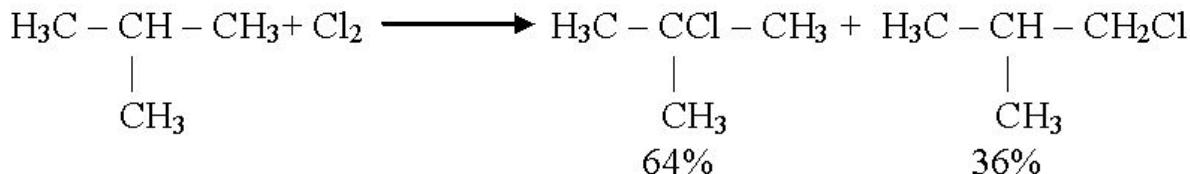
Стадия 2 – рост цепи:



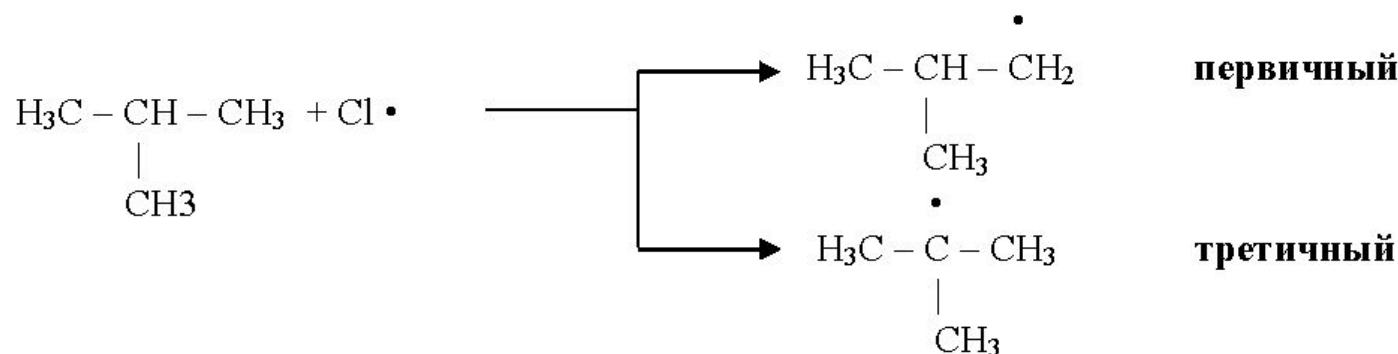
Стадия 3 - обрыв цепи:



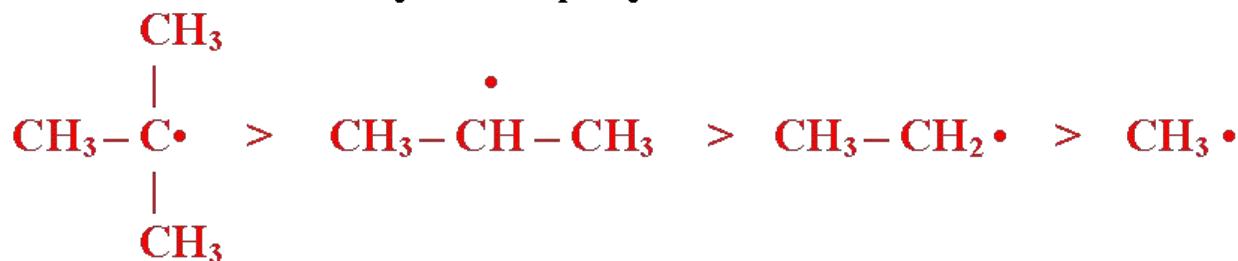
При галогенировании изобутана образуется смесь изомеров :



В процессе хлорирования изобутана на стадии роста цепи образуется два радикала – первичный и третичный:



Более устойчивым радикалом является третичный, так как устойчивость радикалов уменьшается в следующем ряду:

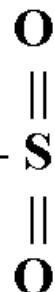


2) Сульфирование

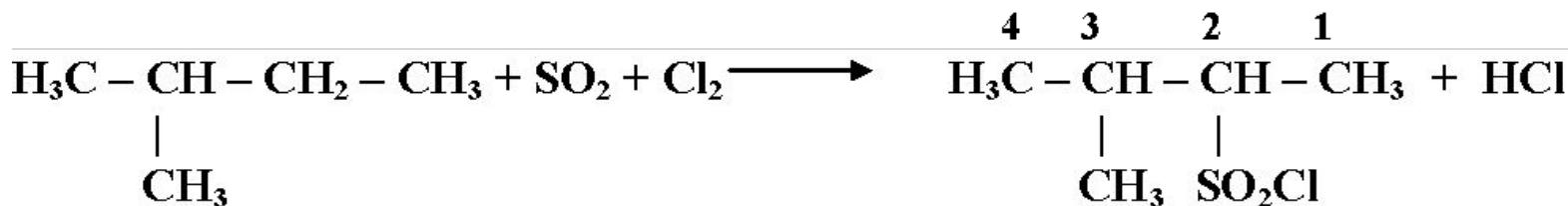
Предельные углеводороды при нормальной температуре с кислотами не реагируют. Если нагреть предельные углеводороды с H_2SO_4 (конц), произойдет окисление. Поэтому сульфокислоты из предельных углеводородов можно получить при помощи реакции сульфохлорирования.

3) Сульфохлорирование

Замещение водорода у третичного углеродного атома не происходит (объем сульфогруппы больше, чем объем галогена)
Замещение происходит легче у вторичного углеродного атома, а затем у первичного.

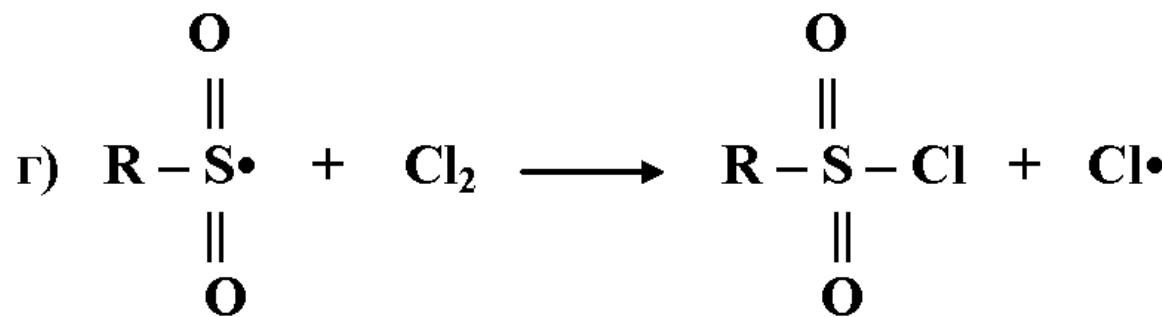
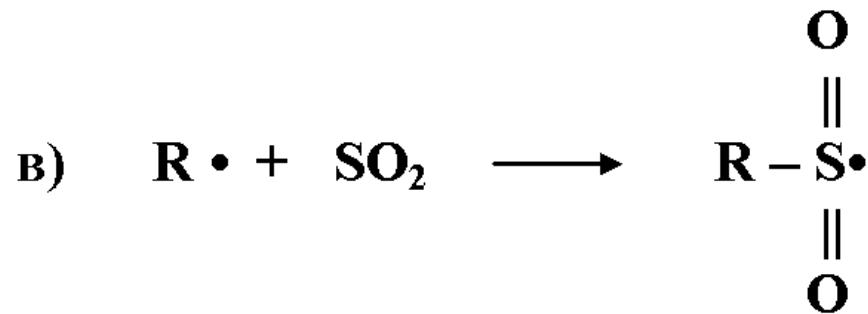
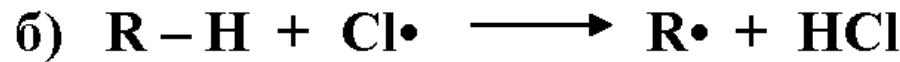
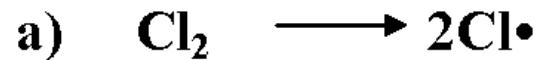


алкансульфохлорид



3-метилбутансульфохлорид-2

Механизм реакции:

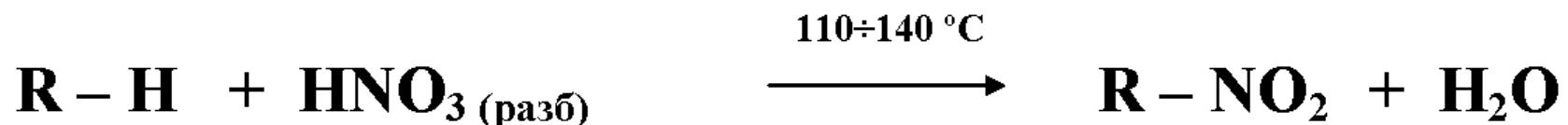


4) Нитрование

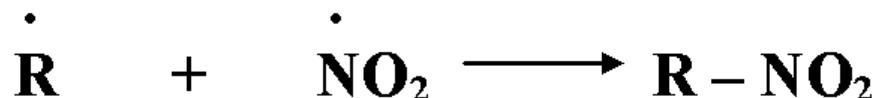
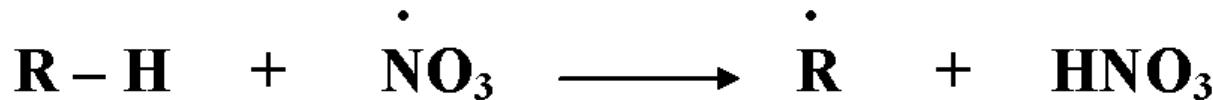
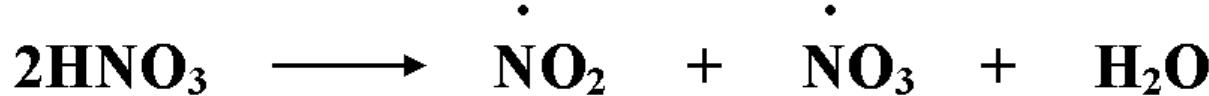
Существует два типа реакций:

a) нитрование HNO_3 (разб) – **жидкофазное нитрование (реакция Коновалова)**.

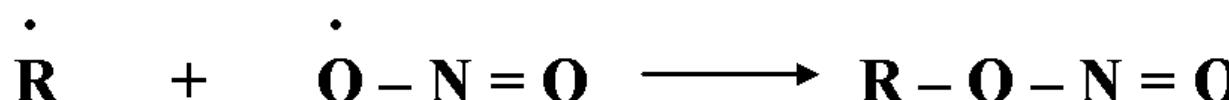
Концентрация HNO_3 – 6÷12%. Температура процесса – 110÷140 °C. Температура в зависимости от количества углеродных атомов меняется.



Механизм реакции:

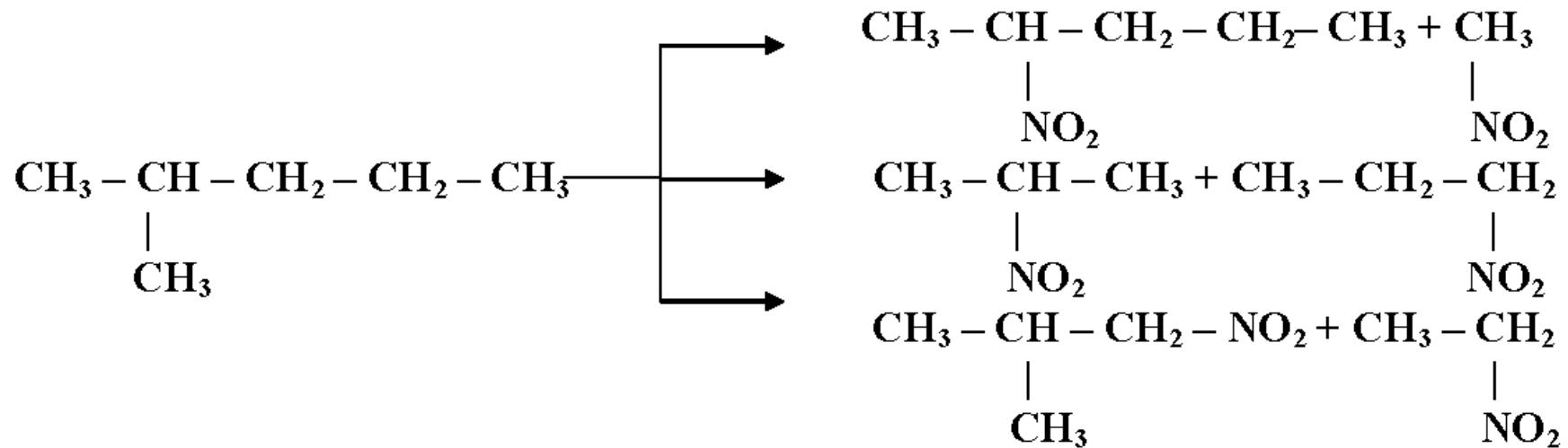


Нитросоединение



эфир азотистой кислоты

б) нитрование HNO_3 (конц) – парофазное нитрование.
Температура процесса – $300 \div 500$ °C.

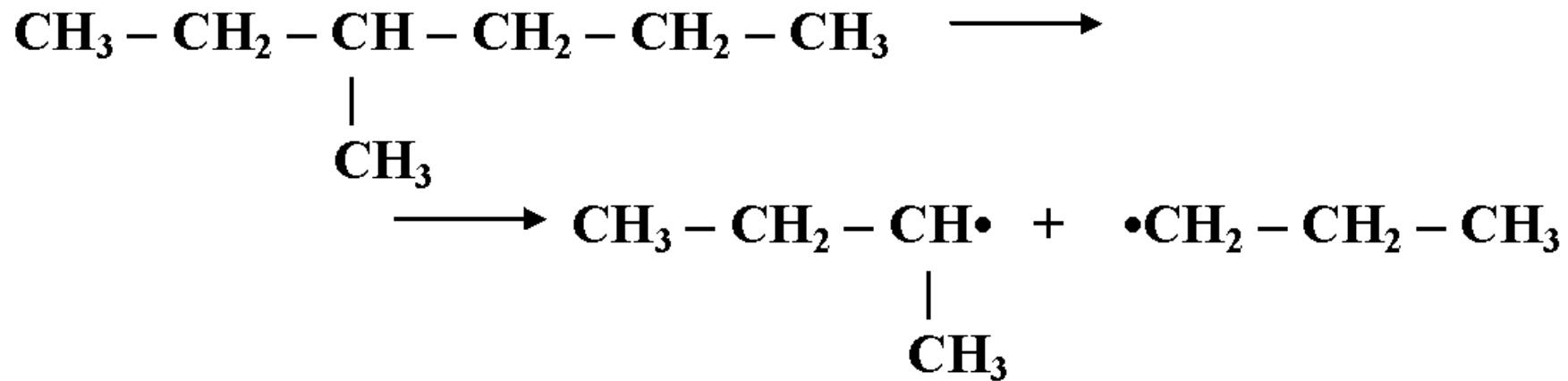


Происходит расщепление молекулы по различным С–С и С–Н связям. Образуется большой набор нитросоединений которые можно разделить при помощи ректификации.

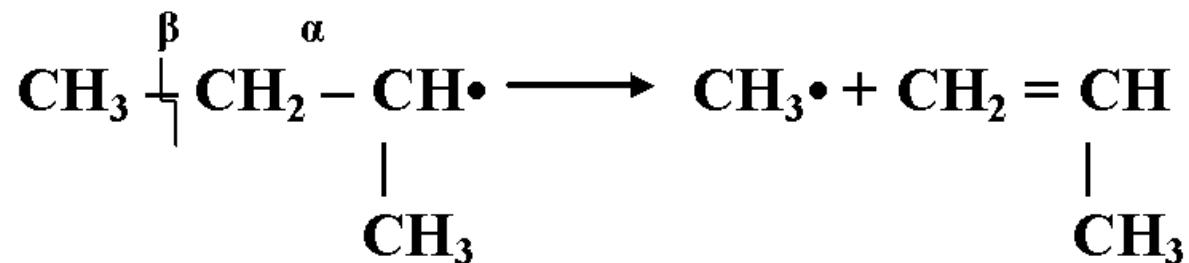
2. Реакции ращепления

1) Крекинг

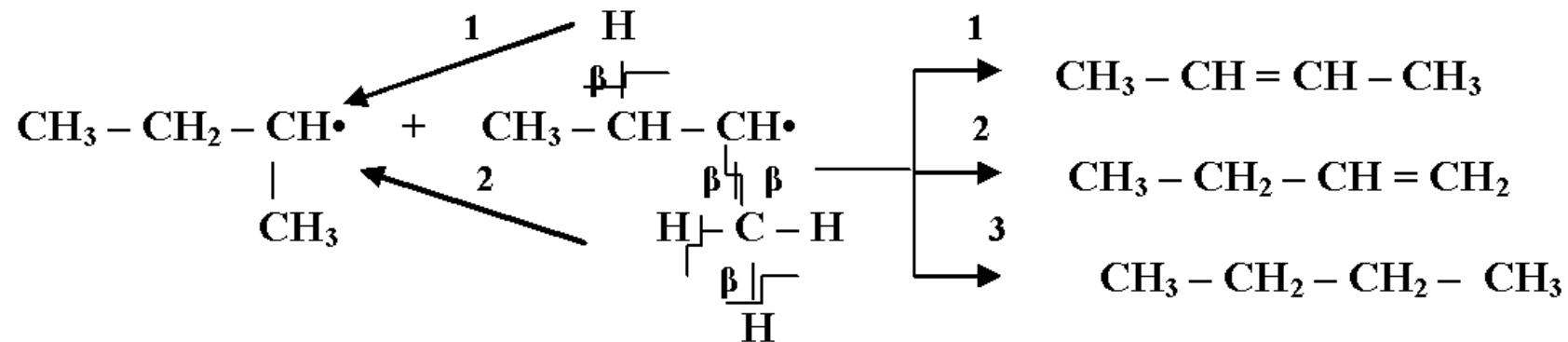
Механизм:



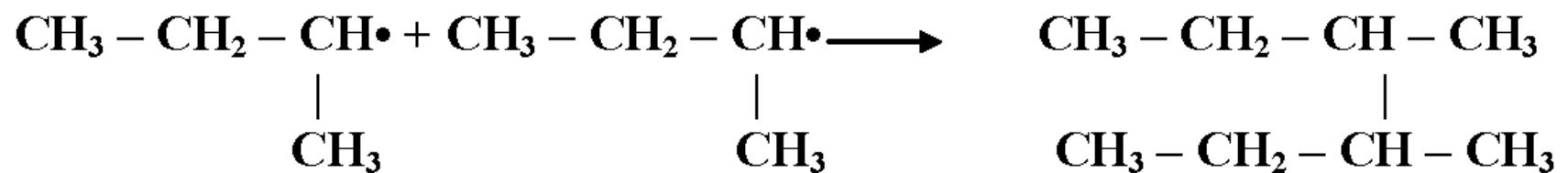
a) β – распад:



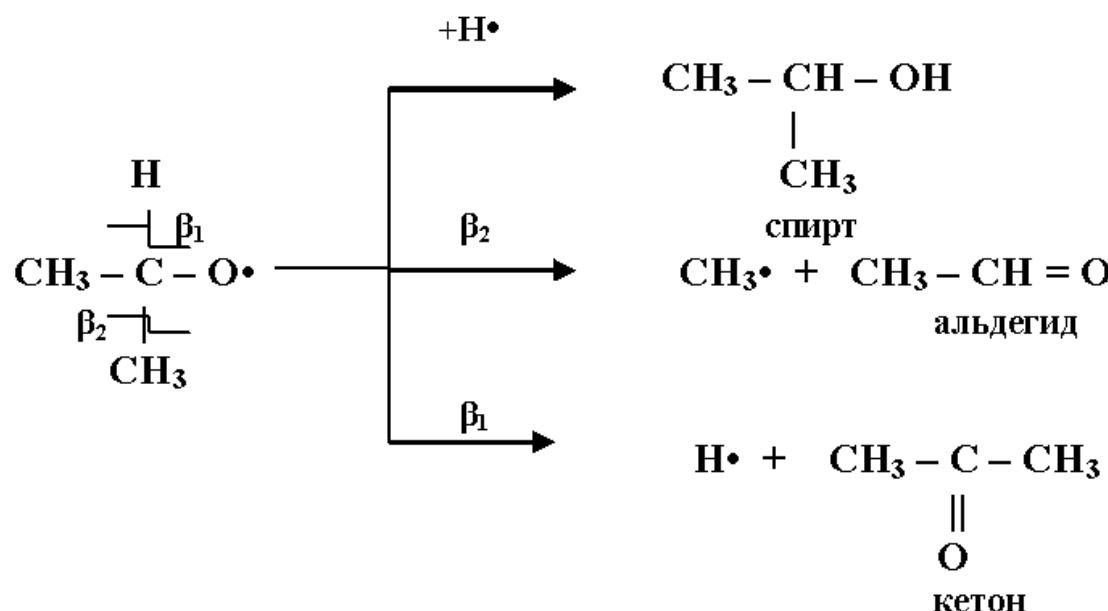
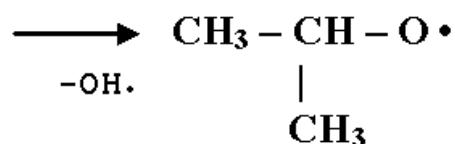
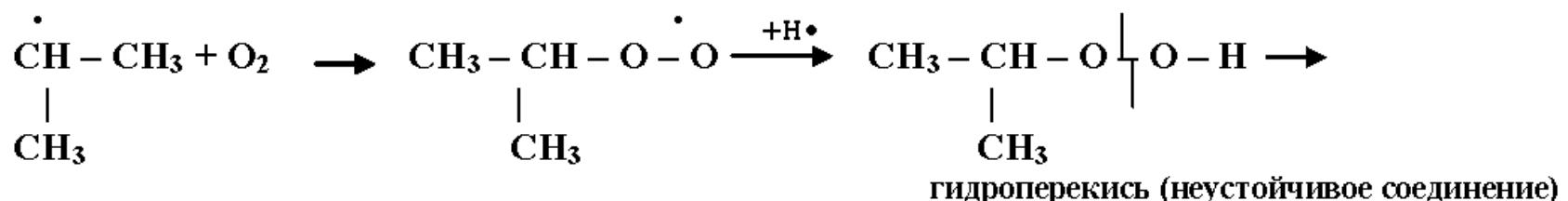
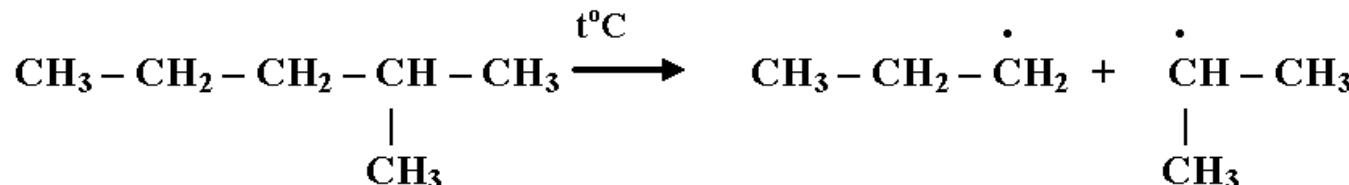
б) реакция диспропорционирования:



в) соединение (рекомбинация):



3. Окисление (образование кислородосодержащих углеводородов)



Горение метана



Горение жидких алканов



коптящее пламя



гексан

Горение твёрдых алканов

