

ЛЕКЦИЯ №2 ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

это углеводороды, в которых достигнут предел содержания водорода в молекуле

Другие названия – алканы, парафины, насыщенные углеводороды

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Изомеры – соединения, имеющие одинаковый состав, но разное строение

Первичный углеродный атом – атом, связанный лишь с одним другим атомом углерода

Вторичный углеродный атом – атом, связанный с двумя другими атомами углерода

По такому же принципу третичный и четвертичный атомы

Радикал – частица, которая имеет неспаренный электрон. В общем обозначается **R**–

Двухвалентный радикал – частица, которая имеет два неспаренных электрона. В общем обозначается **R**<

Гомологический ряд – ряд органических соединений, каждый член которого отличается от предыдущего на группу CH_2 (**метиленовая группа**) (**гомологическая разница**)

Общая формула гомологического ряда предельных углеводородов



Названия всех предельных углеводородов заканчиваются на **–ан**

Радикалы называются так же как и предельные углеводороды, которыми они образованы, только с заменой окончания **–ан** на **–ил**

В названии двухвалентных радикалов окончание **–ан** меняется на **–илен** или **-илиден**

Поэтому первый представитель гомологического ряда предельных углеводородов:

CH_4 – **метан**.

Радикал, который образуется от метана путем отнятия одного атома водорода и образования свободной связи $-\text{CH}_3$ **метил**. Двухвалентный радикал $>\text{CH}_2$ (**метилен**)

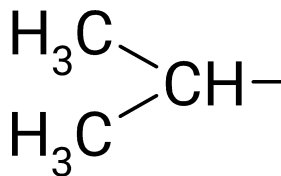
Далее, согласно вышеназванному правилу добавляем группу CH_2 , получаем второго представителя C_2H_6 – **этан**. Радикал, образованный этаном: $-\text{CH}_2-$ CH_3 **этил**. Двухвалентный радикал: $>\text{CH}-\text{CH}_3$ **этилиден**

Следующий представитель C_3H_8 – **пропан**.

Структурная формула $H_3C-CH_2-CH_3$.

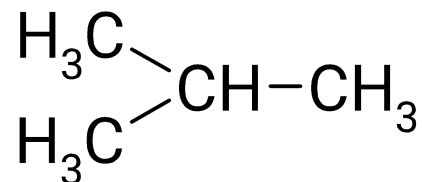
У пропана возможно образование уже двух изомерных радикалов, то есть радикалов, имеющих одинаковый атомный состав, но разное строение.

Если отнять атом водорода от бокового атома углерода, то по аналогии с предыдущими радикалами получим радикал **пропил** $-H_2C-CH_2-CH_3$. Но мы можем отнять атом и у центрального атома углерода. Это уже будет другой изомерный радикал:



Здесь вводим новое номенклатурное правило. *Если у соединения на конце есть так называемая «вилка» из двух метильных радикалов, то к названию этого соединения автоматически добавляется приставка «**ИЗО-**», т.е второй возможный радикал образованный из пропана будет называться **изопропил**.*

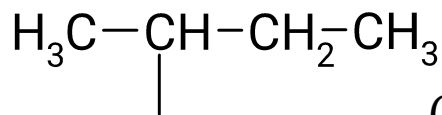
Далее все по такому же принципу. Четвертый представитель, еще плюс $-\text{CH}_2$ – **бутан** C_4H_{10} . Если у предыдущего представителя гомологического ряда пропана изомерия возникала только на уровне радикалов, то у бутана, она возможна уже на уровне нейтральных молекул: нормальный неразветвленный бутан $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ так и называется **н-бутан**. И бутан с вилкой из CH_3 на конце



изобутан.

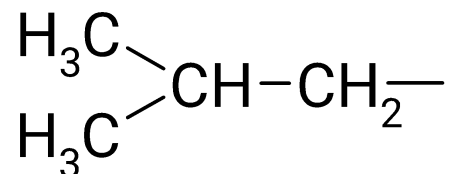
Что касается радикалов бутана, то каждый из изомеров бутана способен образовать по 2 уникальных радикала. У н-бутана можно отнять водороды от бокового атома углерода:

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (так называемый **первичный бутил**) и от одного из центральных

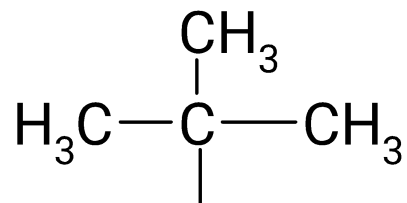


(так называемый вторичный бутил или **втор-бутил**, т. к. атом водорода отняли от вторичного атома углерода)

Изобутан тоже может дать 2 радикала. При отнятии атома водорода от бокового атома углерода получаем **изобутил**



При отнятии атома водорода от центрального атома углерода, который является третичным атомом, т.е. связанным с тремя атомами углерода, получаем третичный бутил или **трет-бутил**



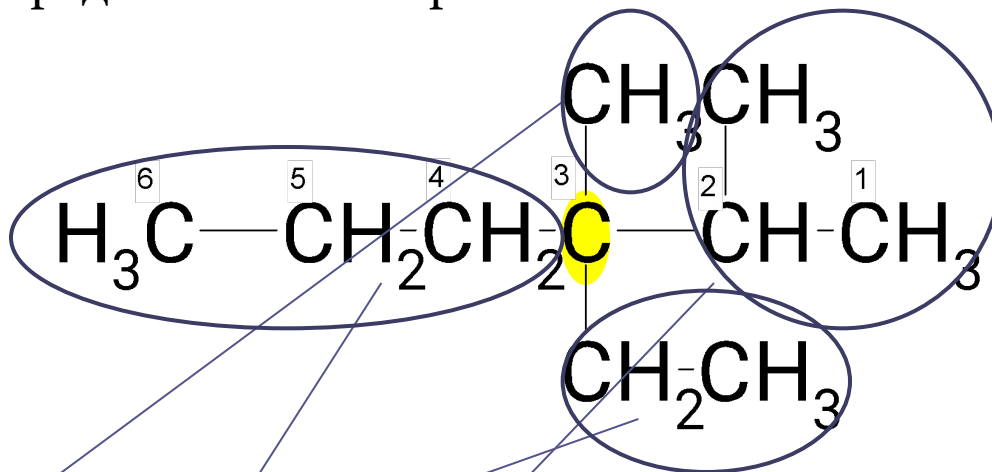
Пятый член гомологического ряда предельных углеводородов будет иметь формулу C_5H_{12} . Это **пентан**. Структурная формула $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$. Далее идут **гексан** C_6H_{14} , **гептан** C_7H_{16} , **октан** C_8H_{18} , **нонан** C_9H_{20} , **декан** $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, **ундекан** $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$, **додекан** $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, **тридекан** $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$. Далее по аналогии (**тетрадекан**, **пентадекан** и т.д. до 20-го представителя, который называется **эйкозан** $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, далее **генэйкозан** $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$, а далее по такому же принципу как предыдущая десятка – **докозан** $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$, **трикозан** $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ и т.д.

НОМЕНКЛАТУРА ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Рациональная номенклатура

Все соединения считаются производными первого члена гомологического ряда – метана.

Например, этан – **метилметан**. То есть один атом водорода в метане заменили на радикал метил. Пропан – **этилметан** и т.п.

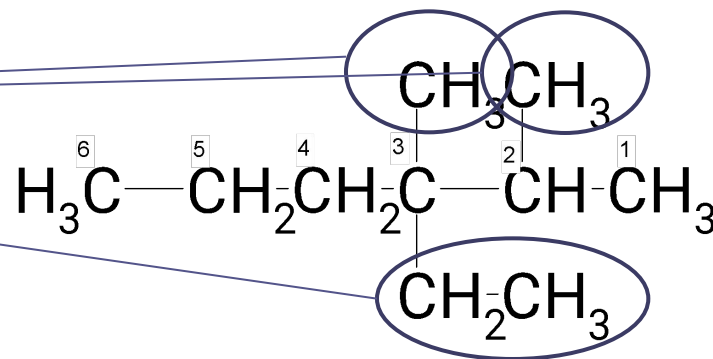


Принимаем, что это соединение тетразамещенный метан, т.е. все 4 атома водорода у метана замещены радикалами. И называем соединение, начиная от простейшего заместителя – к более сложному – **метилэтилпропилизопротилметан**.

Систематическая номенклатура

1. Выбирают наиболее длинную цепочку углеродных атомов, так называемую *главную цепь*. При этом у главной цепи должно быть максимальное количество боковых углеродных групп. Соответствующий углеводород станет основой названия. То есть в нашем случае главная цепь имеет 6 углеродных атомов, а значит у нас будет *гексан*.
2. Нумеруем цепь, начиная с того конца, к которому ближе первое разветвление
3. В итоговом названии указываем номер углеродного атома, у которого произошла замена на радикал и название самого радикала. **При этом сумма номеров всех заместителей должна быть наименьшей из всех возможных. В итоговом названии заместители располагаются в алфавитном порядке.**

Получаем – **2,3-диметил-3-этилгексан**



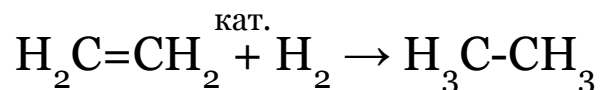
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ЛАБОРАТОРНЫЕ

1. Реакция Дюма



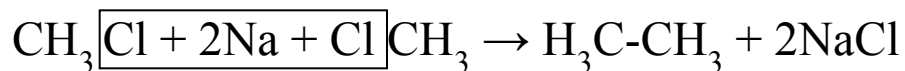
2. Гидрирование непредельных углеводородов



при комнатной температуре КАТ = Pt, Pd, Os

при температуре > 100°C КАТ = Ni Ренея

3. Реакция Вюрца



хлористый

метил

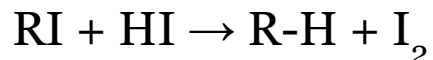
5. Восстановление галогеналканов

[H]



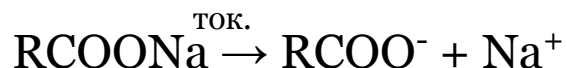
В качестве восстановителей применяются LiAlH_4 , NaBH_4

Алкилиодиды могут быть восстановлены нагреванием с иодоводородной кислотой:

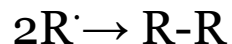
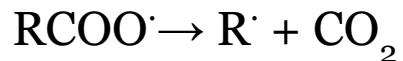
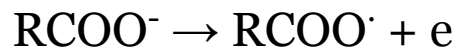


6. Реакция Кольбе (электролиз)

эл.

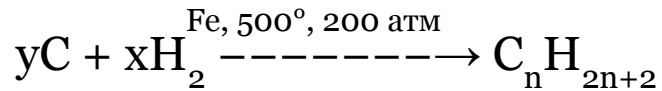


Анод (положительно заряженный электрод):

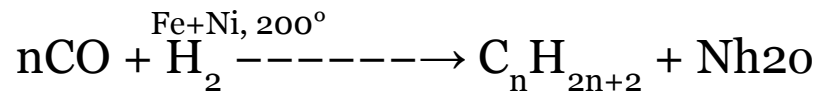


ПРОМЫШЛЕННЫЕ

1. Метод Бергиуса



2. Метод Фишера-Тропша

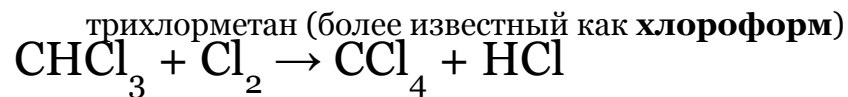
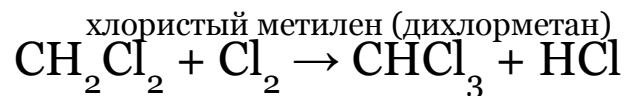
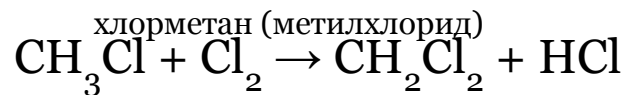
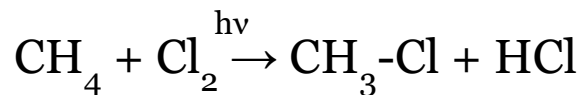


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Относятся к наиболее инертным в химическом отношении веществам. В обычных условиях на них не действуют концентрированные кислоты, расплавленные или концентрированные щелочи, не окисляются сильными окислителями ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$), не взаимодействуют с щелочными металлами. Такая инертность полезна в химической практике.

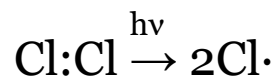
Концентрированная серная кислота и щелочи применяются для очистки нефтепродуктов, а щелочные металлы хранят под слоем керосина.

1. Галогенирование

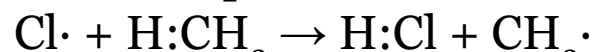


четырёххлористый углерод (тетрахлорметан)
Механизм реакции – **радикальная реакция**:

1.1. Инициирование цепи

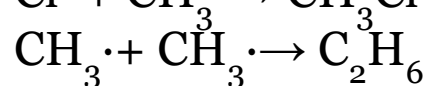
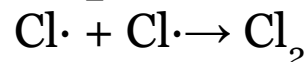


1.2. Рост, развитие цепи

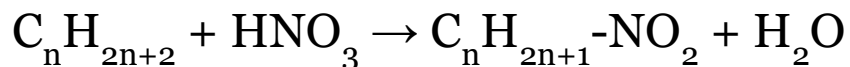


1.3. Обрыв цепи. Происходит встреча двух свободных радикалов –

рекомбинация



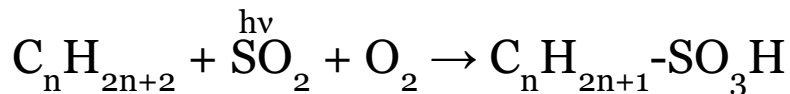
2. Реакция Коновалова



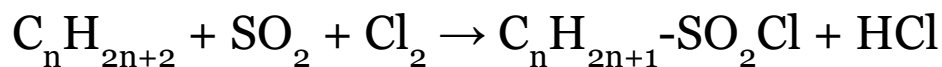
Условия реакции: 13%-ная азотная кислота, 100-120°C.

3. Сульфохлорирование и Сульфоокисление

Тоже относится к реакциям радикального замещения и инициируется УФ-облучением

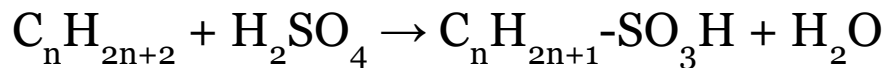


алкансульфоокислота

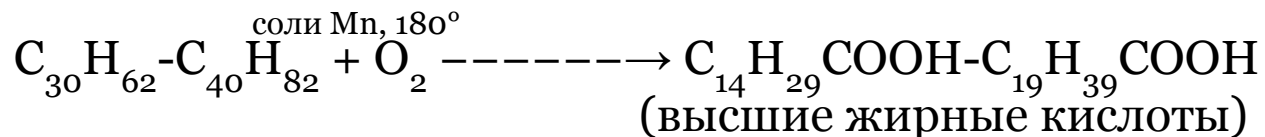
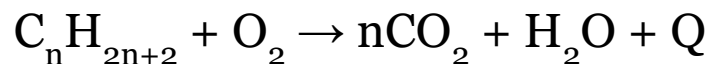


хлорангидрид алкансульфоокислоты (алкансульфонилхлрид)

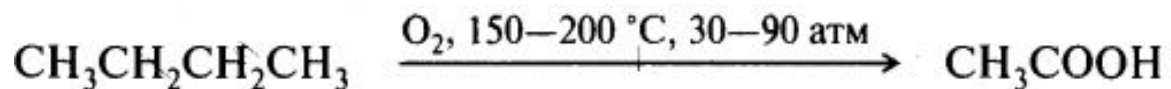
Возможна и реакция прямого сульфирования, но она протекает намного тяжелее:



4. Окисление (горение)

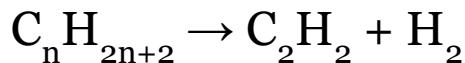


В еще более жестких условиях подобным образом могут окисляться и низкомолекулярные алканы:



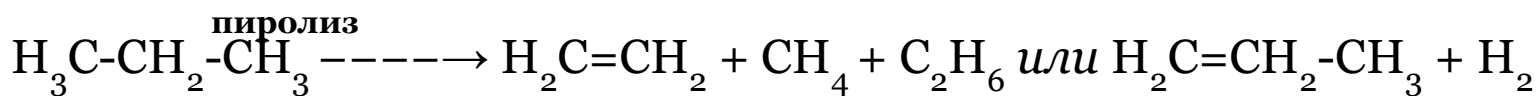
5. Пиролиз (воздействие высоких температур)

При температурах свыше 1400°C алканы распадаются на элементы.
При более низких температурах возможны следующие превращения:



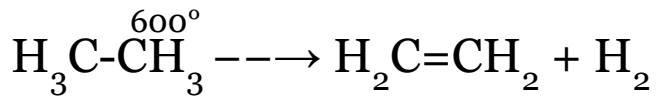
ацетилен

700-800°



этилен

пропилен



Cr₂O₃ этилен

При $t = 450-500^\circ C$ протекает **крекинг** (термическое расщепление углеводородов нефти). При этом образуется смесь предельных и непредельных углеводородов. Если крекинг проводить в присутствии катализатора (каталитический крекинг), например алюмосиликатов, то в продуктах крекинга преобладают углеводороды разветвленного строения, что увеличивает октановое число