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

$$\mathbf{C_nH_{2n+2}}$$

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**.

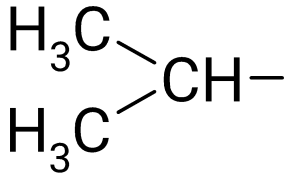
Радикал, который образуется от метана путем отнятия одного атома водорода и образования свободной связи $–CH_3$ *метил*. Двухвалентный радикал $>CH_2$ (*метилен*)
Далее, согласно вышеназванному правилу добавляем группу CH_2, получаем второго представителя C_2H_6 – **этан**. Радикал, образованный этаном: $–CH_2$-CH_3 **этил**. Двухвалентный радикал: $>CH$-CH_3 **этилиден**

Следующий представитель C_3H_8 – **пропан**.

Структурная формула $\mathbf{H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_3}$.

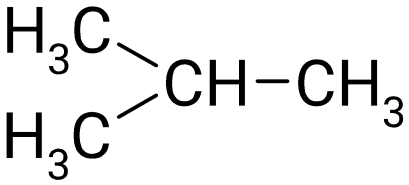
У пропана возможно образование уже двух изомерных радикалов, то есть радикалов, имеющих одинаковый атомный состав, но разное строение.

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



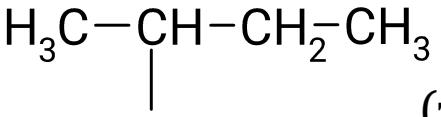
Здесь вводим новое номенклатурное правило. *Если у соединения на конце есть так называемая «вилка» из двух метильных радикалов, то к названию этого соединения автоматически добавляется приставка* «**изо-**», т.е второй возможный радикал образованный из пропана будет называться **изопропил**.

Далее все по такому же принципу. Четвертый представитель, еще плюс $-CH_2$ – **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 $H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$ так и называется **н-бутан**.
И бутан с вилкой из CH_3 на конце



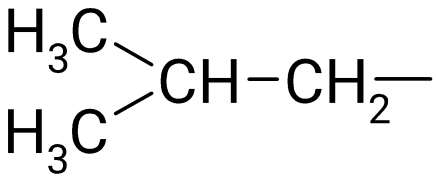
изобутан.

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:
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (так называемый **первичный бутил**) и от одного из центральных

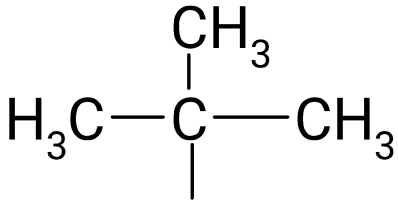


(так называемый вторичный бутил или ***втор*-бутил**, т. к. атом водорода отняли от вторичного атома углерода)

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**

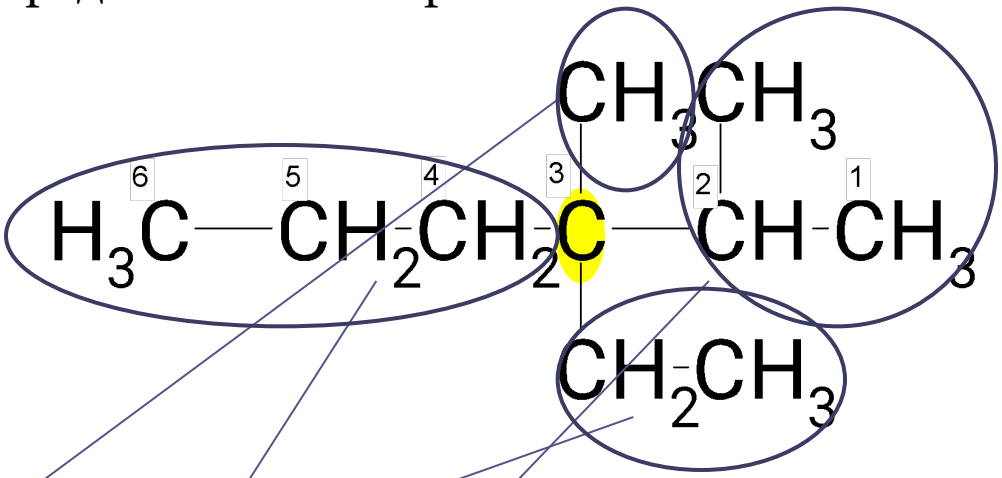


Пятый член гомологического ряда предельных углеводородов будет иметь формулу C_5H_{12}. Это **пентан**. Структурная формула $H_3C\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_3$
Далее идут **гексан** C_6H_{14}, **гептан** C_7H_{16}, **октан** C_8H_{18}, **нонан** C_9H_{20}, **декан** $C_{10}H_{22}$, **ундекан** $C_{11}H_{24}$, **додекан** $C_{12}H_{26}$, **тридекан** $C_{13}H_{28}$. Далее по аналогии (**тетрадекан**, **пентадекан** и т.д. до 20-го представителя, который называется **эйкозан** $C_{20}H_{42}$, далее **генэйкозан** $C_{21}H_{44}$, а далее по такому же принципу как предыдущая десятка – **докозан** $C_{22}H_{46}$, **трикозан** $C_{23}H_{48}$ 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 – **метилэтилпропилизопропилметан**.

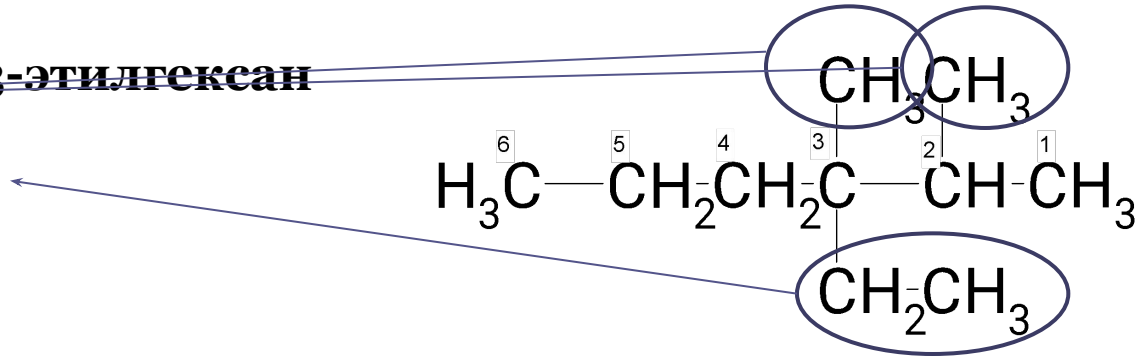
Систематическая номенклатура

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**

$CH_3COONa_{(тв.)} + NaOH_{(тв.)} \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$

2. Гидрирование непредельных углеводородов

$H_2C{=}CH_2 \overset{кат.}{+} H_2 \rightarrow H_3C\text{-}CH_3$

при комнатной температуре КАТ = Pt, Pd, Os
при температуре > 100°С КАТ = Ni Ренея

3. **Реакция Вюрца**

$CH_3\boxed{Cl + 2Na + Cl}CH_3 \rightarrow H_3C\text{-}CH_3 + 2NaCl$
хлористый
метил

5. **<u>Восстановление галогеналканов</u>**

$$R\text{-}Hal \xrightarrow{[H]} R\text{-}H + H\text{-}Hal$$

В качестве восстановителей применяются $LiAlH_4$, $NaBH_4$

Алкилиодиды могут быть восстановлены нагреванием с иодоводородной кислотой:

$$RI + HI \rightarrow R\text{-}H + I_2$$

6. **<u>Реакция Кольбе</u>** <u>(электролиз)</u>

$$RCOONa \xrightarrow{\text{эл. ток.}} RCOO^- + Na^+$$

<u>Анод</u> (*положительно заряженный электрод*):

$$RCOO^- \rightarrow RCOO^{\cdot} + e$$
$$RCOO^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + CO_2$$
$$2R^{\cdot} \rightarrow R\text{-}R$$

ПРОМЫШЛЕННЫЕ

1.**<u>Метод Бергиуса</u>**

$$yC + xH_2 \xrightarrow{Fe,\ 500^\circ,\ 200\ атм} C_nH_{2n+2}$$

2. **<u>Метод Фишера-Тропша</u>**

$$nCO + H_2 \xrightarrow{Fe+Ni,\ 200^\circ} C_nH_{2n+2} + Nh2o$$

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

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3\text{-}Cl + HCl$$

хлорметан (метилхлорид)

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

хлористый метилен (дихлорметан)

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

трихлорметан (более известный как **хлороформ**)

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

четыреххлористый углерод (тетрахлорметан)

Механизм реакции – **радикальная реакция**:

1.1. Инициирование цепи

$$Cl{:}Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$$

1.2. Рост, развитие цепи

$$Cl\cdot + H{:}CH_3 \rightarrow H{:}Cl + CH_3\cdot$$

$$CH_3\cdot + Cl{:}Cl \rightarrow CH_3{:}Cl + Cl\cdot$$ - в предыдущую стадию

1.3. Обрыв цепи. Происходит встреча двух свободных радикалов – **рекомбинация**

$$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$$

$$Cl\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3Cl$$

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$$

2. **<u>Реакция Коновалова</u>**

$$C_nH_{2n+2} + HNO_3 \rightarrow C_nH_{2n+1}\text{-}NO_2 + H_2O$$

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

3. **<u>Сульфохлорирование и Сульфоокисление</u>**

Тоже относится к реакциям радикального замещения и инициируется УФ-облучением

$$C_nH_{2n+2} + \overset{h\nu}{SO_2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}\text{-}SO_3H$$

алкансульфокислота

$$C_nH_{2n+2} + SO_2 + Cl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}\text{-}SO_2Cl + HCl$$

хлорангидрид алкансульфокислоты (алкансульфонилхлрид)

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

$$C_nH_{2n+2} + H_2SO_4 \rightarrow C_nH_{2n+1}\text{-}SO_3H + H_2O$$

4. **<u>Окисление (горение)</u>**

$C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow nCO_2 + H_2O + Q$

$C_{30}H_{62}\text{-}C_{40}H_{82} + O_2 \xrightarrow{\text{соли Mn, 180°}} C_{14}H_{29}COOH\text{-}C_{19}H_{39}COOH$

(высшие жирные кислоты)

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

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{O_2,\ 150—200\ ^\circ C,\ 30—90\ \text{атм}} CH_3COOH$$

5. **Пиролиз (воздействие высоких температур)**

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

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_2H_2 + H_2$$

ацетилен

700-800°

пиролиз

$$H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \text{-----}\rightarrow H_2C{=}CH_2 + CH_4 + C_2H_6 \textit{ или } H_2C{=}CH_2\text{-}CH_3 + H_2$$

этилен пропилен

600°

$$H_3C\text{-}CH_3 \text{---}\rightarrow H_2C{=}CH_2 + H_2$$

Cr2O3 этилен

При t = 450-500°С 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