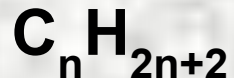


# ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)



1. Гомологический ряд предельных углеводородов.
2. Изомерия предельных углеводородов.
3. Физические свойства предельных углеводородов.
4. Основные способы получения алканов. Нефть и пути ее переработки.

**1. Гомологический ряд алканов**  
Еще в первой половине XIX века было замечено, что многие органические вещества образуют ряды, в каждом из которых вещества обладают сходными химическими свойствами и отличаются друг от друга на одну или несколько групп  $CH_2$ .

Это явление было названо гомологией  
(Ш. Жерар, 1844 г.).

# 1. ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ

**Гомологи** - это *соединения, имеющие одинаковый функциональный характер, но отличающиеся числом углеродных атомов, входящих в состав их углеводородных радикалов.*

Ниже представлены формулы и названия 10 первых представителей гомологического ряда алканов и соответствующих им одновалентных радикалов:

Название алкана	Формула	Название радикала	Формула
метан	$\text{CH}_4$	метил	$-\text{CH}_3$
этан	$\text{C}_2\text{H}_6$	этил	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$
пропан	$\text{C}_3\text{H}_8$	пропил	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

# 1. ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ

Название алкана	Формула	Название радикала	Формула
н-бутан	$C_4H_{10}$	бутил	$-C_4H_9$
н-пентан	$C_5H_{12}$	пентил	$-C_5H_{11}$
н-гексан	$C_6H_{14}$	гексил	$-C_6H_{13}$
н-гептан	$C_7H_{16}$	гептил	$-C_7H_{15}$
н-октан	$C_8H_{18}$	октил	$-C_8H_{17}$
.....			
н-алкан	$C_nH_{2n+2}$	алкил	$-C_nH_{2n+1}$

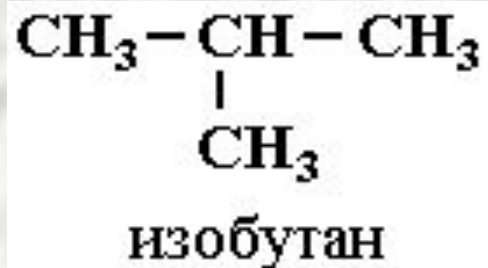
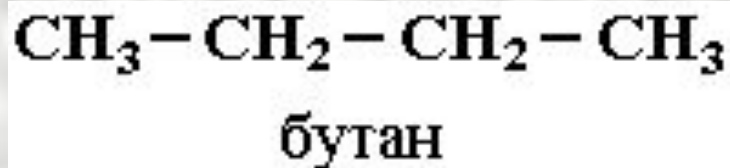
## 2. ИЗОМЕРИЯ АЛКАНОВ

Изомерия – *это явление, при котором вещества имеют одинаковый качественный и количественный состав, но различные свойства.*

**Возможные типы изомерии алканов:**

1. Структурная изомерия ( изомерия углеродного скелета)
2. Поворотная изомерия (конформационная изомерия)

### ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА





## ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА

Число структурных изомеров резко возрастает по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле алкана:

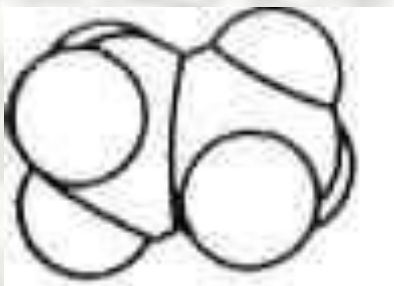
число атомов углерода в цепи	число изомеров	число атомов углерода в цепи	число изомеров
1	1	8	18
2	1	9	35
3	1	<b>10</b>	<b>75</b>
4	2	15	4 347
<b>5</b>	<b>3</b>	20	336 319
<b>6</b>	<b>5</b>	25	36 797 588
<b>7</b>	<b>9</b>	30	4 111 846 763

# СТЕРЕОХИМИЯ И НАГЛЯДНОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ

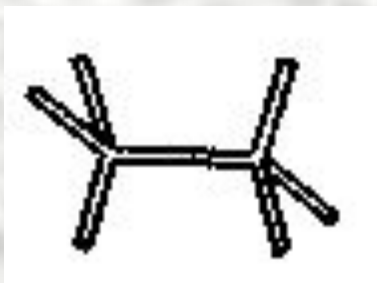
Молекулы являются трехмерными объектами, и многое зависит от того, знаем ли мы точное пространственное расположение атомов в них. Пространственная структура молекул и вытекающие из этого следствия изучаются одной из важнейших областей химии — ***стереохимией***.

Пространственную структуру молекул лучше всего можно представить с помощью ***молекулярных моделей***, которые бывают трех видов: ***сферические модели***, дающие прежде всего представление об объемных отношениях в молекуле, ***скелетные модели*** и ***шаростержневые модели***, подчеркивающие прежде всего пространственную ориентацию:

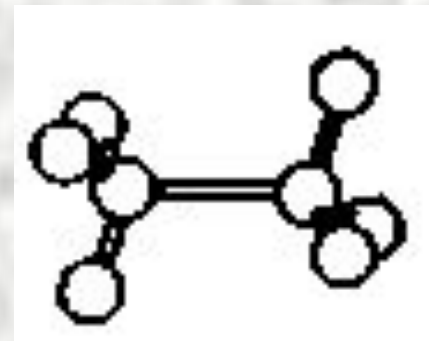
# ТИПЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ на примере этана



*a*



*б*



*в*

Рис. 1. Модели молекулы этана.

*a* — сферическая (по Стюарту—Бригглю); *б* — скелетная; *в*  
— шаростержневая

## **ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. МЕТАН**

Для характеристики строения предельных углеводородов важное значение имеет вопрос об их пространственной структуре - о расположении в пространстве атомов углерода и водорода.

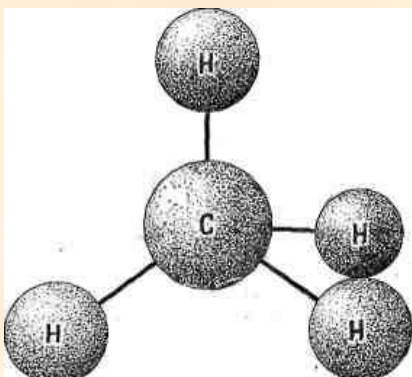


Рис. 1. Шаростержневая модель молекулы метана.

В метане атом углерода связан с четырьмя равноценными атомами водорода, которые располагаются совершенно симметрично относительно атома углерода (рис. 13). При подобном симметричном расположении угол, образованный направлением валентностей атомов водород — углерод — водород, будет одинаков и равен  $109^{\circ} 28'$ .



## ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. МЕТАН

Мысленное соединение линией всех атомов водорода в молекуле метана приводит к геометрической фигуре, называемой тетраэдром; в центре его находится атом углерода (рис. 2). Эти идеи были развиты в 1874 г. Я. Вант-Гоффом и независимо от него А. Ле Белей, получили название тетраэдрической теории. С учетом межъядерных расстояний и радиусов атомов модель молекулы метана будет выглядеть, как показано на рисунке 3.

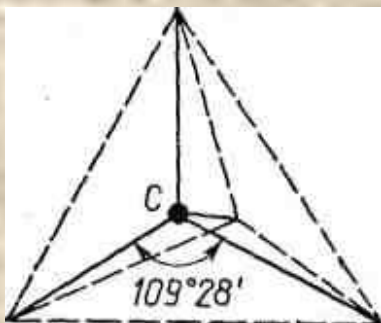


Рис.2. Тетраэдрическая модель молекулы метана.

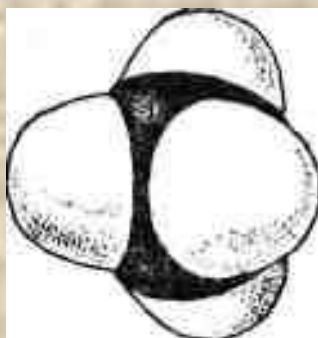


Рис.3. Структурная модель молекулы метана из шариковых сегментов с учетом ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов (по Стюарту—Бриглебу).

# ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. МЕТАН. ЭТАН

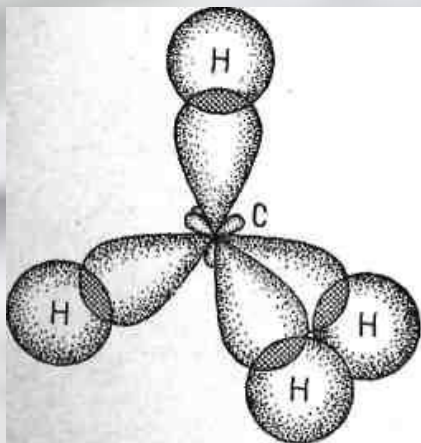
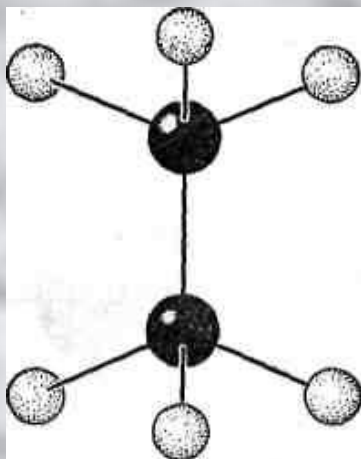


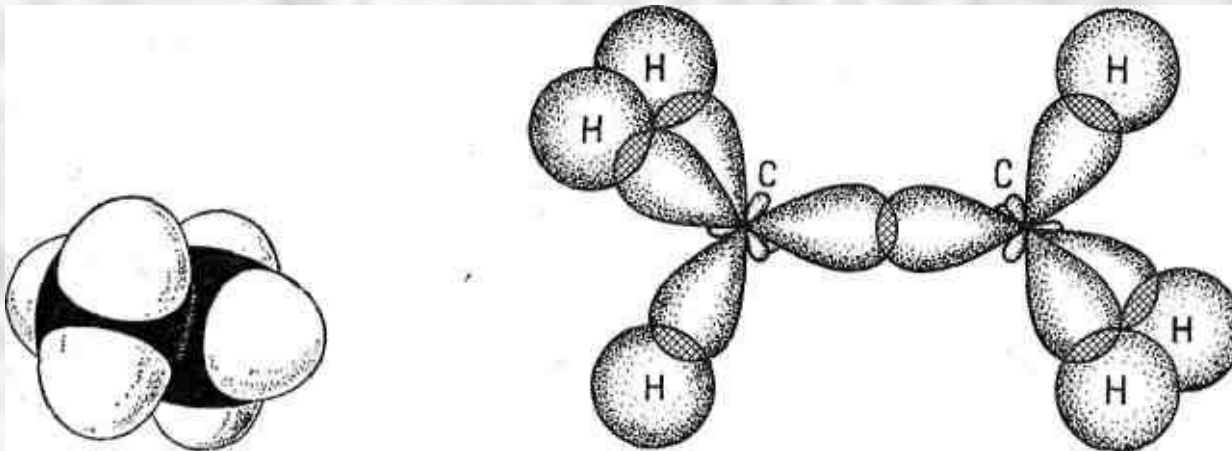
Рис.4. Расположение орбиталей в метане.



В этане, построенном из двух тетраэдрических атомов углерода, направление углерод-углеродной связи совпадает с направлением свободных валентностей атомов углерода в радикалах (рис. 5).

Рис.5. Шаростержневая модель молекулы этана.

# СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ ЭТАНА И РАСПОЛОЖЕНИЕ ОРБИТАЛЕЙ В ЭТАНЕ .



**Структурная модель  
молекулы этана.**

**Расположение  $\sigma$ -связей  
в молекуле этана,**

## **КОНФОРМАЦИИ**

Различные геометрические формы молекул, переходящие друг в друга путем вращения вокруг простых связей, называют **конформациями** или **поворотными изомерами (конформерами)**

Для молекулы этана возможны две крайние конформации. В одной из них атомы водорода метильных групп расположены один над другим, в другой они находятся в просветах. Естественно, что вследствие вращения по углерод-углеродной связи молекула принимает энергетически наиболее выгодную конформацию, в которой атомы водорода различных метильных групп наиболее разобщены.

Свободная энергия этой конформации на 12,6 кДж/моль меньше энергии конформации со сближенными атомами водорода.



# ПРОЕКЦИИ НЬЮМЕНА

Взаимное расположение атомов водорода обеих метильных групп отчетливо видно на проекциях конформации называемых проекциями Ньюмена:

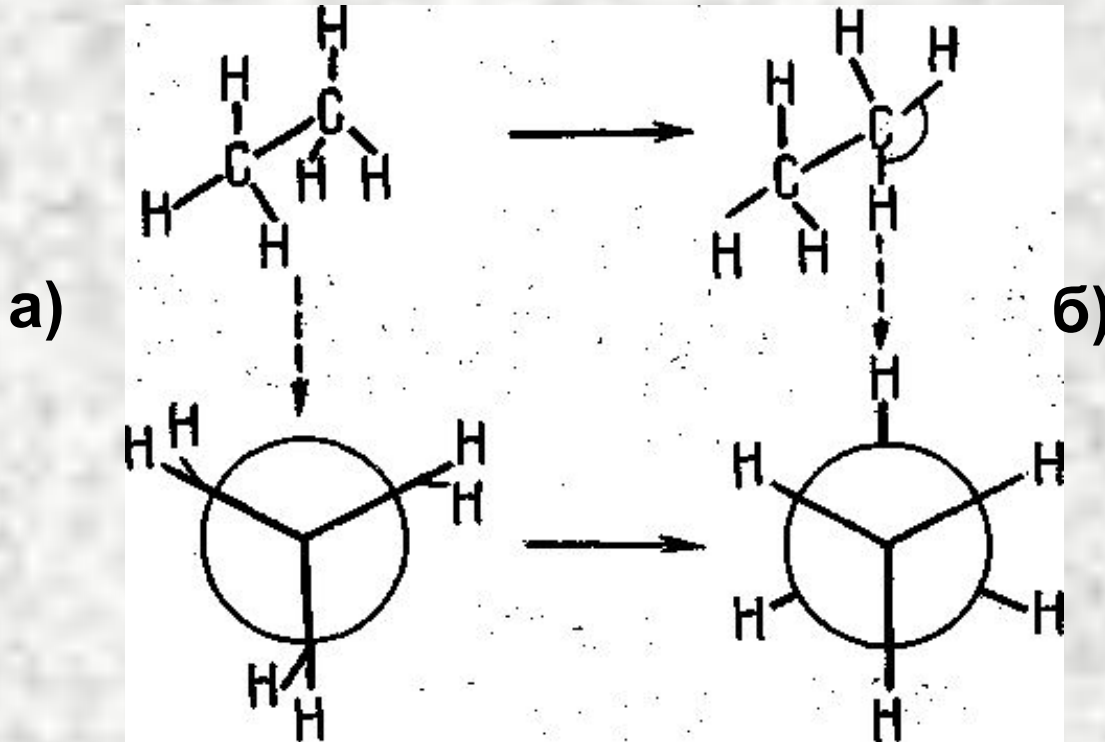
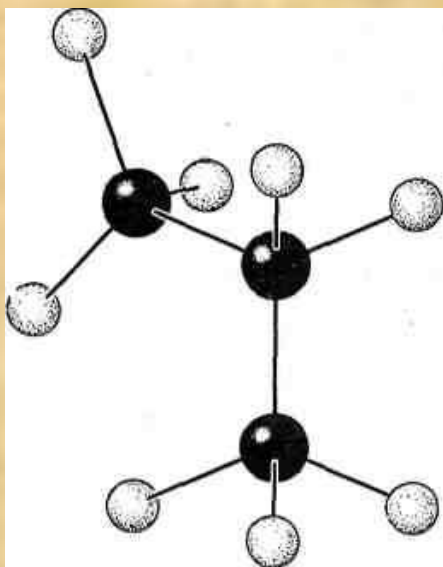


Рис. Конформации молекулы этана

а) – заслоненная; б) – заторможенная

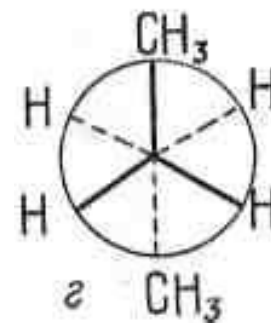
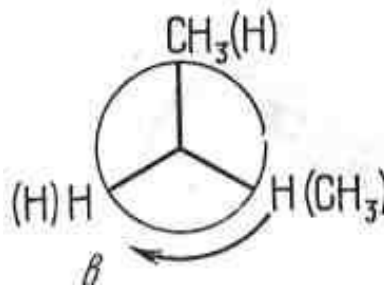
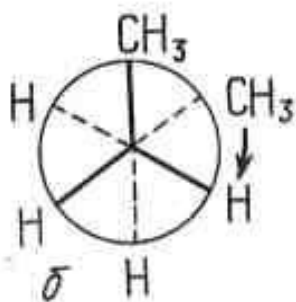
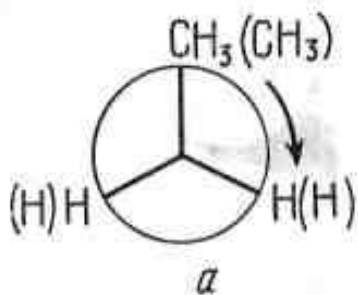
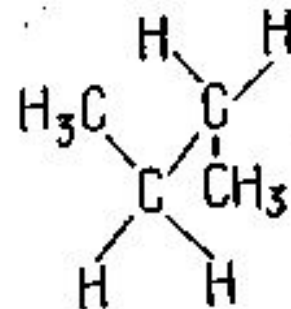
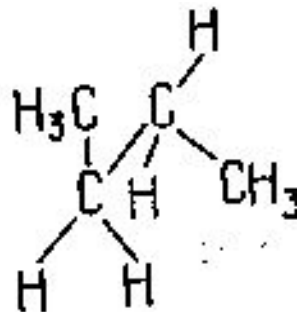
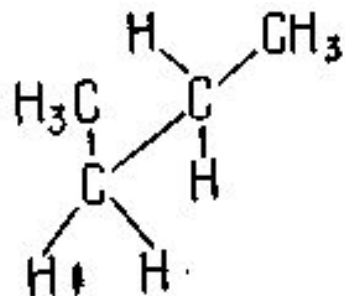
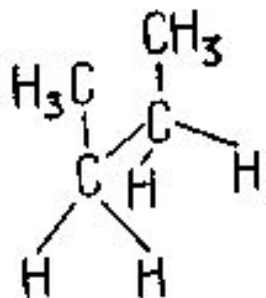


Структурная модель  
молекулы пропана.



Шаростержневая  
модель молекулы  
пропана.

# КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛЫ БУТАНА



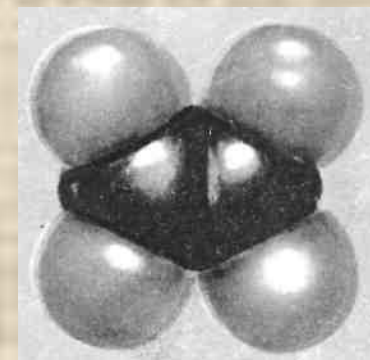
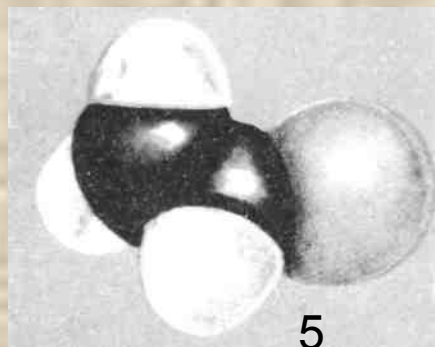
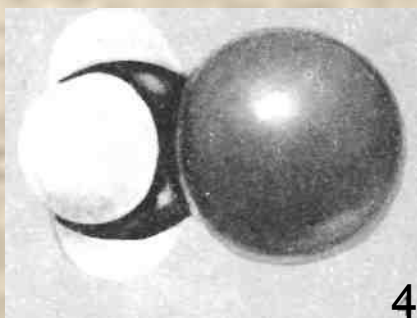
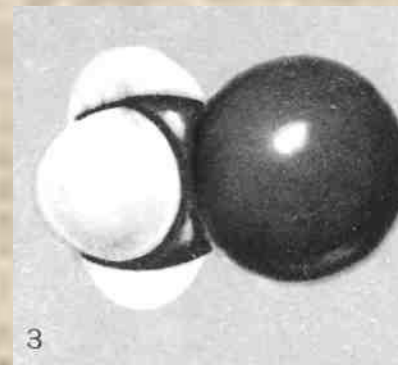
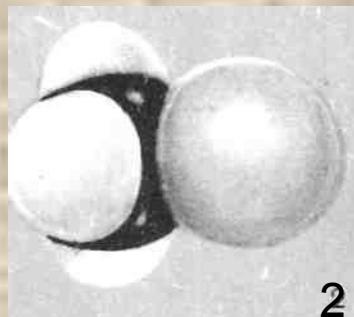
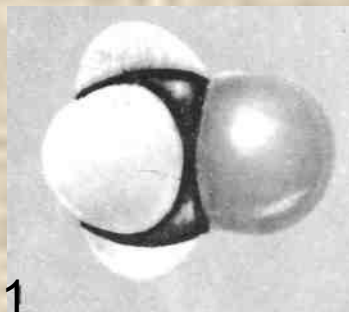
**Заслоненная  
конформация**

**Заторможенная  
конформация  
скошенная**

**Заслоненная  
конформация**

**Заторможенная  
конформация  
трансоидная**

## Структурные модели простейших галогеноалканов и галогеноалкенов:



1 — фтористый метил; 2 — хлористый метил; 3 — бромистый метил; 4 — йодистый метил; 5 — хлористый винил; 6 — тетрафторэтилен.



### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Физические свойства предельных углеводородов, как и других органических соединений, определяются их составом и строением. В гомологическом ряду углеводородов с нормальной цепью **четыре первых** члена при обычной температуре — **газы**, далее следуют жидкости и, начиная с  $C_{16}H_{34}$ , — твердые вещества (табл.).

Углеводород		Т,пл.,°С	Т,кип.,°С	Плотность
Метан	$CH_4$	—182,5	—161,6	0,416 <sup>1</sup>
Этан	$C_2H_6$	— 182,8	—88,6	0,546 <sup>1</sup>
Пропан	$C_3H_8$	—187,6	—42,1	0,508 <sup>2</sup>
н-Бутан	$C_4H_{10}$	— 138,3	— 0,5	0,584 <sup>2</sup>
Изобутан	$C_4H_{10}$	—159,4	—11,7	0,563 <sup>2</sup>
н-Пентан	$C_5H_{12}$	—129,8	36,07	0,626

<sup>1</sup> При температуре кипения. <sup>2</sup> В жидком состоянии, под давлением.

### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Углеводород	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Плотность
Изопентан $\text{C}_5\text{H}_{12}$	—159,9	27,9	0,620
Неопентан $\text{C}_5\text{H}_{12}$	— 16,6	9,5	0,613
н-Гексан $\text{C}_6\text{H}_{14}$	— 95,3	68,7	0,660
н-Гептан $\text{C}_7\text{H}_{16}$	— 90,6	98,5	0,684
н-Октан $\text{C}_8\text{H}_{18}$	—56,8	125,7	0,703
н-Нонан $\text{C}_9\text{H}_{20}$	— 53,6	150,8	0,718
н-Декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	— 29,7	174,0	0,730
Пентадекан $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	10,0	270,5	0,765
н-Эйкозан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	<b>36,4</b>	<b>205</b> ( $2 \cdot 10^3$ Па)	<b>0,777</b> (при т.пл.)
н-Гектан $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$	115,2	—	—

### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Температуры кипения в гомологическом ряду возрастают, причем разность температур кипения ближайших гомологов все время уменьшается.

***Изомеры с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем с разветвленной цепью.***

Это объясняется меньшим взаимодействием между молекулами с разветвленной цепью в жидком состоянии: ответвления от главной цепи создают пространственные препятствия для сближения молекул.

**Следует подчеркнуть, что углеводороды с разветвленной цепью имеют меньшую склонность к комплексообразованию, например с мочевиной. Поэтому нормальные изомеры можно отделять от изомеров с разветвленной структурой в виде комплексов с мочевиной (промышленный метод).**

### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

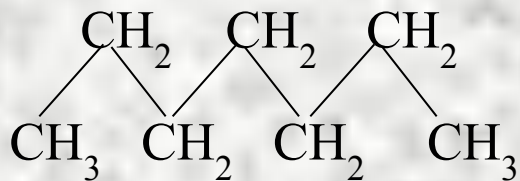
В промышленности в последнее время все большее значение приобретают методы разделения смесей с помощью **клатратов** — соединений включения. Эти методы основаны на различной способности молекул, отличающихся по форме и ветчине, размещаться между молекулами некоторых твердых веществ, имеющих слоистую или сетчатую кристаллическую структуру. Извлеченные в виде клатратов вещества достаточно легко освобождаются от «хозяина». В нефтеперерабатывающей промышленности наиболее широко используются в качестве клатратообразователей мочевина, тиомочевина, некоторые комплексные соли металлов, цеолиты и другие материалы.



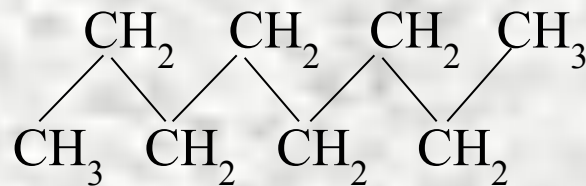
### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

**Температуры кипения** в гомологическом ряду возрастают, причем разность температур кипения ближайших гомологов все время уменьшается.

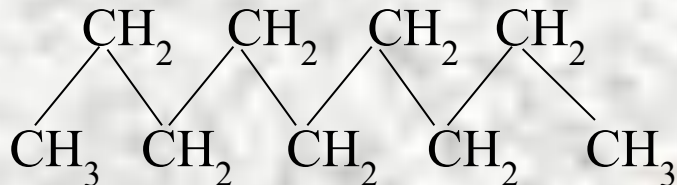
**Температуры плавления** в гомологическом ряду предельных углеводородов медленно возрастают. При этом предельные углеводороды образуют два ряда: четных и нечетных гомологов. Температуры плавления четных гомологов обычно выше, чем аналогично построенных нечетных.



н-Гептан; Т.пл. — 90,6 °С



н-Октан; Т.пл. — 56,8 °С



н-Нонан; Т.пл. — 53,6°С

**Чем это объясняется?**

### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

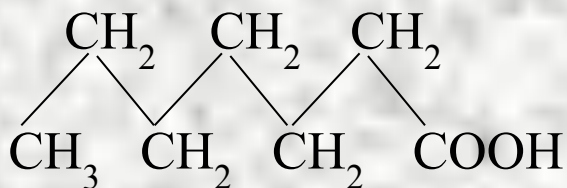
Это явление объясняют различным пространственным расположением концевых метильных групп относительно друг друга. В углеводородах четного ряда они расположены по разные стороны от оси молекулы, а нечетного — по одну сторону.

Благодаря более симметричному строению молекулы кислот с четным числом углеродных атомов сильнее взаимодействуют между собой в кристаллической решетке и ее труднее разрушить при нагревании.

Подобная закономерность проявляется и в рядах **производных предельных углеводородов**, например, температура плавления карбоновых кислот нормального строения с **четным числом** углеродных атомов выше, чем температура плавления соседних кислот с **нечетным** числом углеродных атомов:

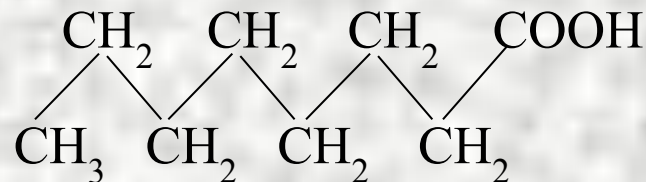
### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

#### Т.пл. четных и нечетных гомологов



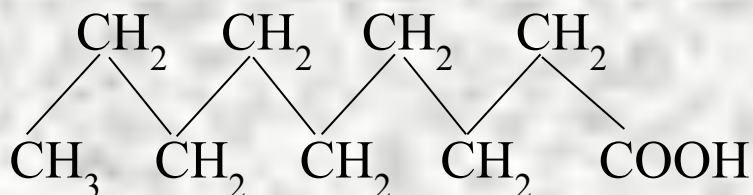
энантовая

Т<sub>пл.</sub> — 10,5°С



каприловая

Т<sub>пл.</sub> 16,2°С



пеларгоновая

Т<sub>пл.</sub> 12,5°С

**Алканы — вещества неполярные и трудно поляризуемые. Растворимость их в воде ничтожна. Алканы поглощают ультрафиолетовое излучение в области длин волн менее 200 нм. В спектрах инфра-красного поглощения для них характерны поосы в области 2800 – 3000 см<sup>-1</sup>.**

## 4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ. НЕФТЬ И ПУТИ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Алканы можно получить из соединений с тем же, меньшим или большим числом углеродных атомов.

### *1.1 Из сырой нефти:*

Нефть разгонкой при обычном давлении разделяется на три фракции: бензин, керосин и мазут; из этих основных фракций выделяют более узкие фракции:

<b>Фракция</b>	<b>Т.кип. °С</b>	<b>Число углеродных атомов</b>	<b>Применение</b>
Газовый бензин	До 40	1-5	Топливо
Петролейный эфир	30-80	5-7	Растворитель



## Фракционирование нефти

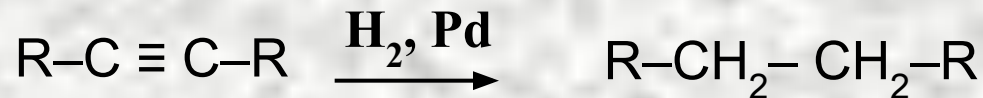
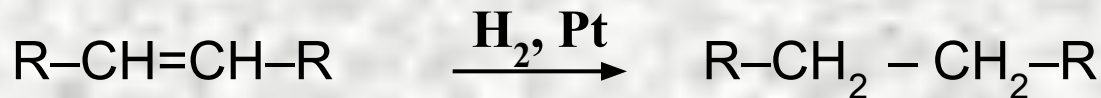
<b>Фракция</b>	<b>Т.кип. °С</b>	<b>Число углеродных атомов</b>	<b>Применение</b>
Бензин	40-180	5-10	Горючее для ДВС
Керосин	180-270	10-15	Горючее для РД
Газойль	270-360	12-20	Горючее для дизельных двигателей
Мазут	> 360	> 20	Сырьё для крекинга, получения смаз. масел, вазелина и др.

## 4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ. НЕФТЬ И ПУТИ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Для увеличения выхода бензина и др. ценных для хим. промышленности продуктов нефтяные фракции подвергают *крекингу*. Крекинг - термическое разложение углеводородов и других составных частей нефти.

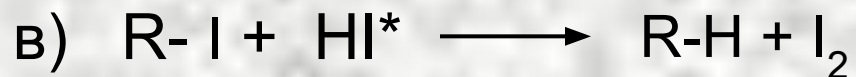
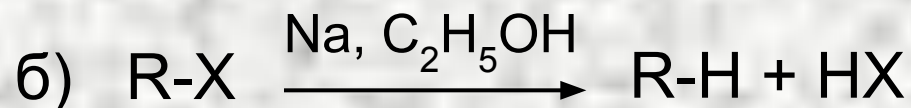
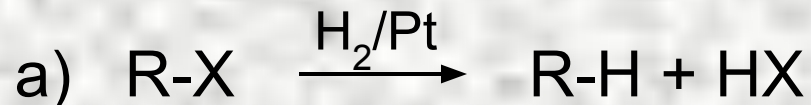
Твердый остаток после отгонки всех фракций - *гудрон*, содержащий высшие алканы (до C50), окисляют кислородом воздуха; образующийся *битум* используют для строительства дорог.

### 1.2 Каталитическое гидрирование алкенов и алкинов, начиная с пентана:



## 4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

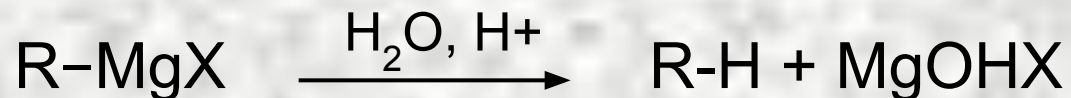
### 1.3 Восстановление галогенопроизводных R-X



\* Иодистый водород восстанавливает и кислородные соединения (кислоты, спирты, эфиры и др.).

## 4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

### 1.4 Гидролиз магнийорганических соединений $R-MgX$

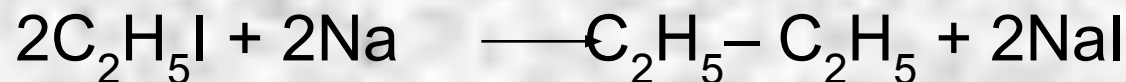


**Магнийорганические соединения можно получить из галогенопроизводных.**

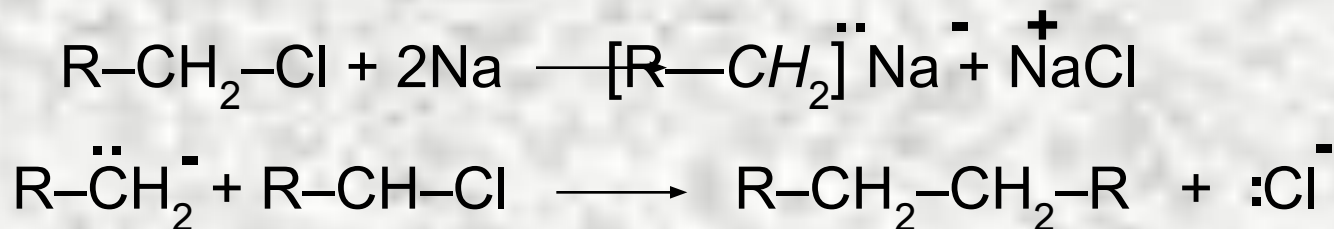


## 4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

### 1.5 Реакция Вюрца:



**возможный механизм:**



Вместо натрия в этой реакции могут быть использованы и другие металлы, например литий, магний, цинк.

## 4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

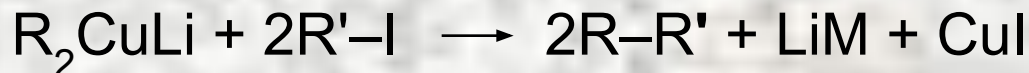
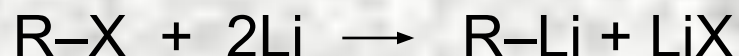
### 1.5 Реакция Вюрца:

Особенностью синтеза Вюрца является то, что он дает хорошие выходы в случае использования в качестве исходных веществ **первичных галогеналкилов**. Кроме того при использовании разных алкилгалогенидов в результате реакции получается смесь трех углеводородов:



### 1.6. Реакция Кори — Хауса.

Вместо натрия в этой реакции могут быть использованы и другие металлы, например литий, магний, цинк.



## **1.6. Реакция Кори — Хауса (примечание)**

В случае первичных галогеналкилов выходы предельных углеводородов типа R—R' близки к 100 %, в случае третичных — 30—50 %.

## **1.7 Электролиз солей карбоновых кислот**

