ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

C_nH_{2n+2}

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 впервой 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	CH_4	метил	$-CH_3$
этан	C_2H_6	этил	$-CH_2-CH_3$
пропан	C_3H_8	пропил	$-CH_2-CH_2-CH_3$

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)

<u>ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА</u>

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

бутан

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

изобутан

ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА

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

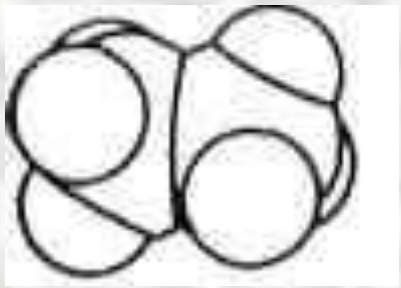
число атомов углерода в цепи	число изомеров	число атомов углерода в цепи	число изомеров
1	1	8	18
2	1	9	35
3	1	**10**	**75**
4	2	15	4 347
5	**3**	20	336 319
6	**5**	25	36 797 588
7	**9**	30	4 111 846 763

СТЕРЕОХИМИЯ И НАГЛЯДНОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ

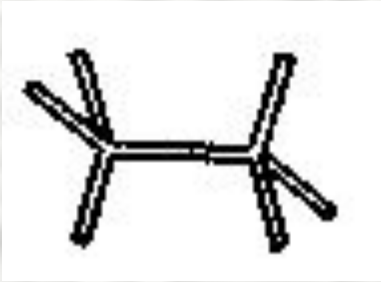
Молекулы являются трехмерными объектами, и многое зависит от того, знаем ли мы точное пространственное расположение атомов в них. Пространственная структура молекул и вытекающие из этого следствия изучаются одной из важнейших областей химии — ***стереохимией.***

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:**

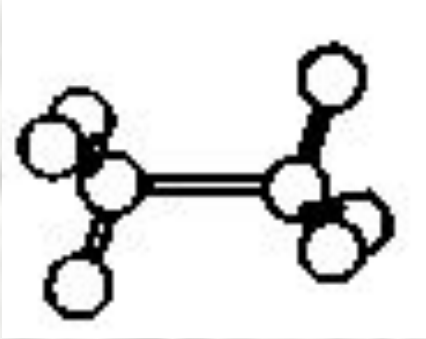
ТИПЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ
на примере этана



а



б



в

Рис. 1. Модели молекулы этана.
а — сферическая (по Стюарту—Бриглебу); *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.

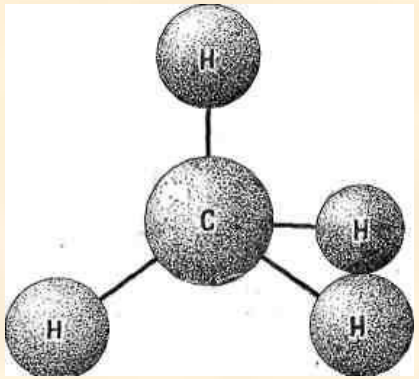


Рис. 1. Шаростержневая модель молекулы метана.

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° 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.

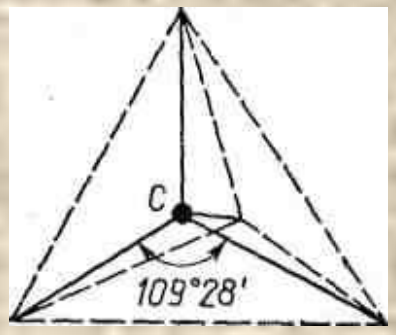


Рис.2. Тетраэдрическая модель молекулы метана.

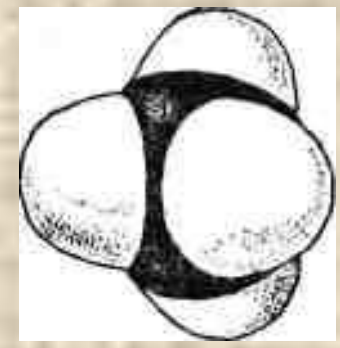


Рис.**3.** Структурная модель молекулы метана из шариковых сегментов с учетом ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов (по Стюарту—Бриглебу).

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. МЕТАН. ЭТАН

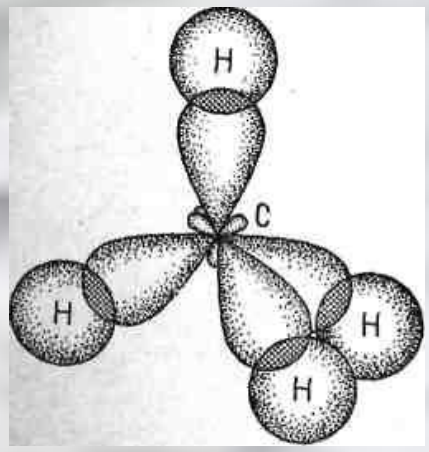


Рис.4. Расположение орбиталей в метане.

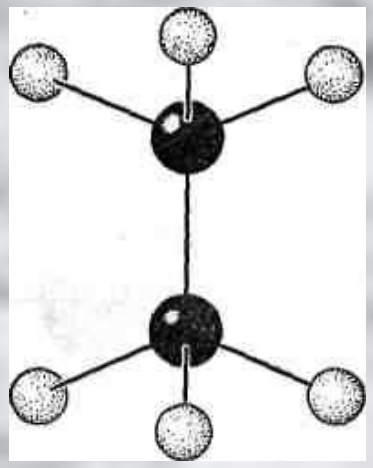
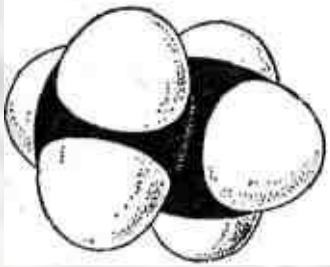


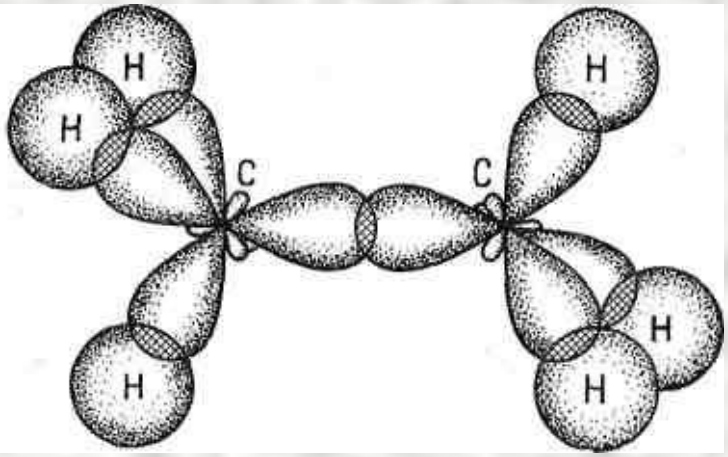
Рис.5.Шаростержневая модель молекулы этана.

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

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ ЭТАНА И РАСПОЛОЖЕНИЕ ОРБИТАЛЕЙ В ЭТАНЕ .



Структурная модель молекулы этана.



Расположение σ-связей в молекуле этана,

КОНФОРМАЦИИ

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

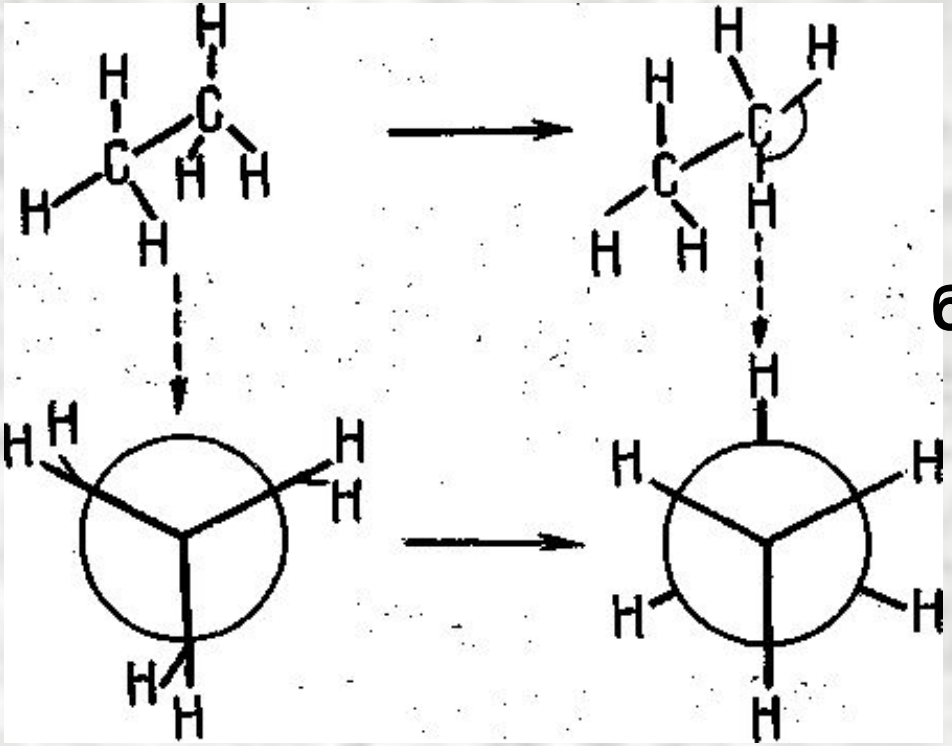
Для молекулы этана возможны две крайние конформации. В одной из них атомы водорода метильных групп расположены один над другим, в другой они находятся в просветах. Естественно, что вследствие вращения по углерод-углеродной связи молекула принимает энергеическм наиболее выгодную конформацию, в которой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

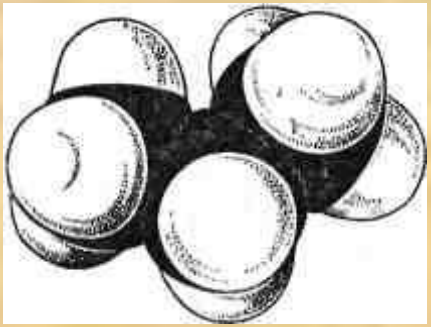
а)



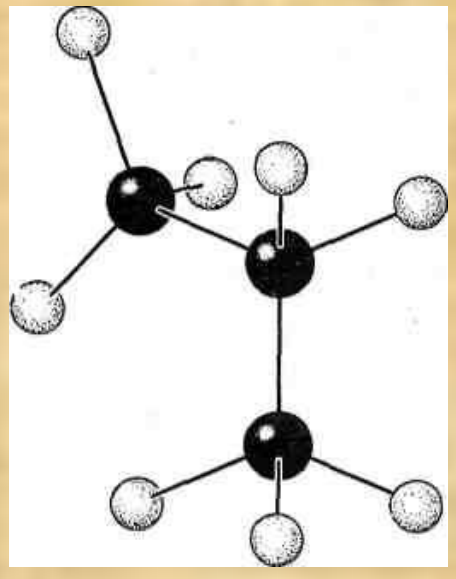
б)

Рис. Конформации молекулы этана

а) – заслоненная; б) – заторможенная

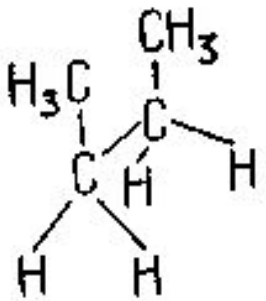


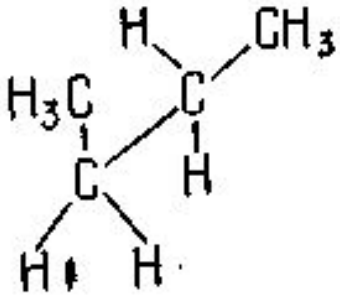
Структурная модель молекулы пропана.

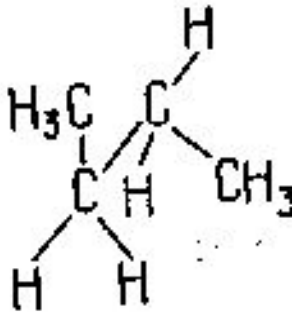


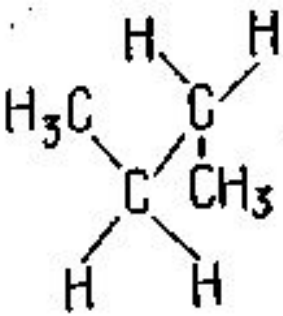
Шаростержневая модель молекулы пропана.

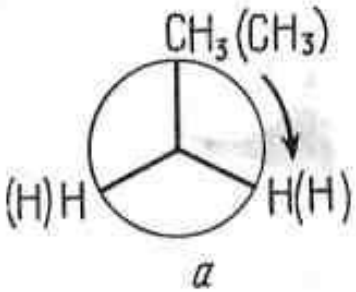
КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛЫ БУТАНА

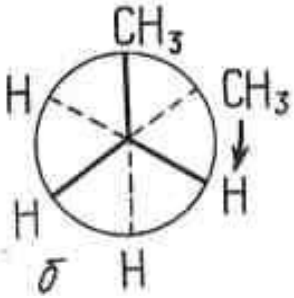


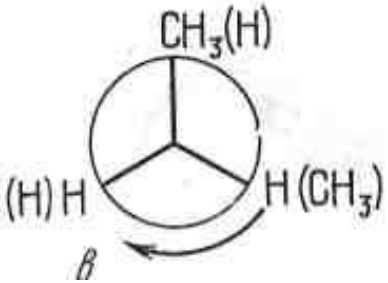


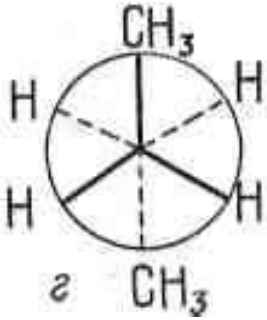












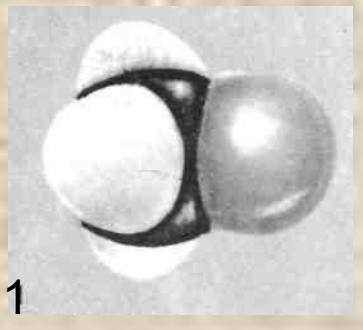
Заслоненная конформация

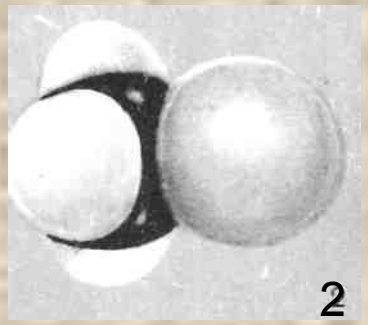
Заторможенная конформация скошенная

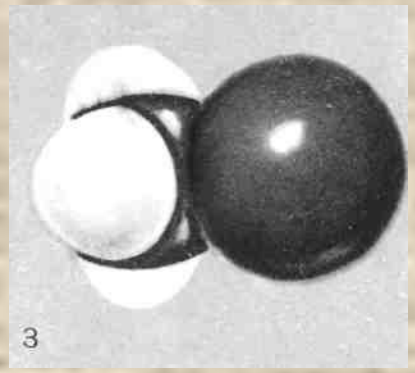
Заслоненная конформация

Заторможенная конформация **трансоидная**

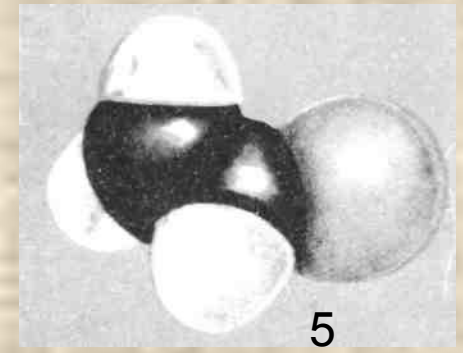
Структурные модели простейших галогеноалканов и галогеноалкенов:

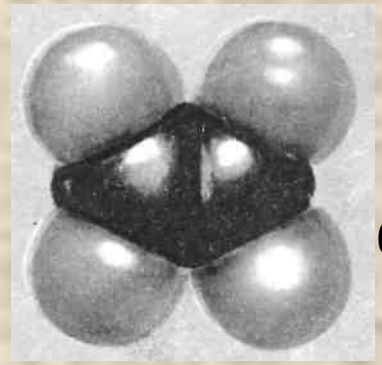

1


2


3

4


5


6

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**[1]
Этан	C_2H_6	**— 182,8**	**—88,6**	**0,546**[1]
Пропан	C_3H_8	**—187,6**	**—42,1**	**0,508**[2]
н-Бутан	C_4H_{10}	**— 138,3**	**— 0,5**	**0,584**[2]
Изобутан	C_4H_{10}	**—159,4**	**—11,7**	**0.563**[2]
н-Пентан	C_5H_{12}	—129,8	36,07	0,626

[1] При температуре кипения. [2] В жидком состоянии, под давлением.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Углеводород	Т,пл.,°С	Т,кип.,°С	Плотность
Изопентан C_5H_{12}	—159,9	27,9	0,620
Неопентан C_5H_{12}	— 16,6	9,5	0,613
н-Гексан C_6H_{14}	— 95,3	68,7	0,660
н-Гептан C_7H_{16}	— 90,6	98,5	0,684
н-Октан C_8H_{18}	—56,8	125,7	0,703
н-Нонан C_9H_{20}	— 53,6	150,8	0,718
н-Декан $C_{10}H_{22}$	— 29,7	174,0	0,730
Пентадекан $C_{15}H_{32}$	10,0	270,5	0,765
н-Эйкозан $C_{20}H_{42}$	**36,4**	**205** (2·103 Па)	**0,777** (при т.пл.)
н-Гектан C100H202	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).

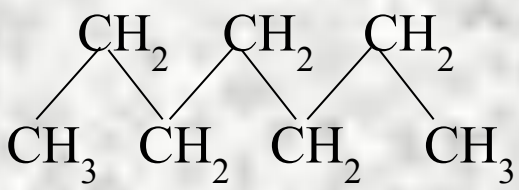
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

В промышленности в последнее время все большее значение приобретают методы разделения смесей с помощью *катратов* — соединении 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 клатрато-образователей мочевина, тиомочевина, некоторые комплексные соли металлов, цеолиты и другие материалы.

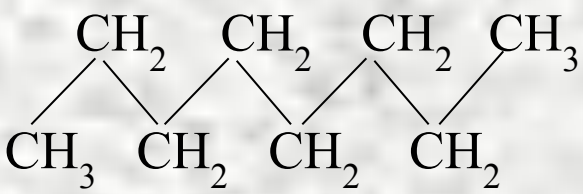
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

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

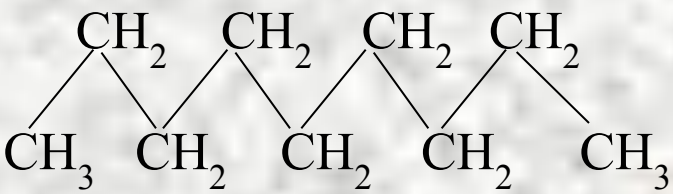
Температуры плавления в гомологическом ряду предельных углеводородов медленно возрастают. При этом предельные углеводороды образуют два ряда: четных и нечетных гомологов. Температуры плавления четных гомологов обычно выше, чем аналогично построенных нечетных.



н-Гептан; Т.пл. — 90,6 ºС



н-Октан; Т.пл. —56,8 ºС



н-Нонан; Т.пл. — 53,6ºС

Чем это объясняется?

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

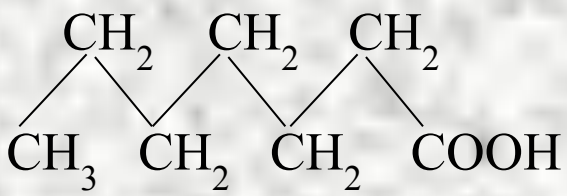
Это явление объясняют различным пространственным расположением концевых метильных групп относительно друг друга. В углеводородах четного ряда они расположены по разные стороны от оси молекулы, а нечетного — по одну сторону.

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:**

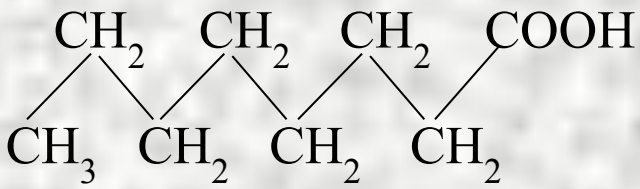
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Т.пл. четных и нечетных гомологов



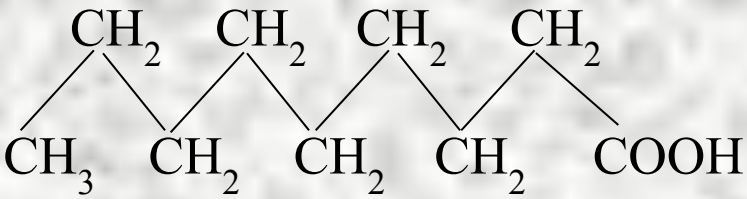
энантовая

Т,пл. — 10,5°С



каприловая

Т,пл. 16,2°С



пеларгоновая

Т,пл. 12,5°С

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

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:

Фракция	**Т.кип. ^{o}C**	**Число углеродных атомов**	**Применение**
Газовый бензин	До 40	1-5	Топливо
Петролейный эфир	30-80	5-7	Растворитель

Фракционирование нефти

Фракция	**Т.кип. ^{o}C**	**Число углеродных атомов**	**Применение**
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 улеводородов и других составных частей нефти.

Твердый остаток после отгонки всех фракций- ***гудрон***, содержащий высшие алканы (до С50), окисляют кислородом воздуха; образующийся ***битум*** используют для строительства дорог.

1.2 Каталитическое гидрирование алкенов и алкинов, начиная с пентана:

$$R{-}CH{=}CH{-}R \xrightarrow{H_2,\ Pt} R{-}CH_2 - CH_2{-}R$$

$$R{-}C \equiv C{-}R \xrightarrow{H_2,\ Pd} R{-}CH_2{-}\ CH_2{-}R$$

$$R{-}C \equiv C{-}R \xrightarrow{H_2,\ Ni} R{-}CH_2{-}\ CH_2{-}R$$

4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

1.3 Восстановление галогенопроизводных R-X

а) $R\text{-}X \xrightarrow{H_2/Pt} R\text{-}H + HX$

б) $R\text{-}X \xrightarrow{Na,\ C_2H_5OH} R\text{-}H + HX$

в) $R\text{-}I + HI^* \longrightarrow R\text{-}H + I_2$

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

4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

1.4 Гидролиз магнийорганических соединений R-MgX

$$R{-}MgX \xrightarrow{H_2O,\ H^+} R\text{-}H + MgOHX$$

$$R{-}MgX \xrightarrow{ROH} R\text{-}H + ROMgX$$

$$R{-}MgX \xrightarrow{RC{\equiv}CH} R\text{-}H + R\text{-}C{\equiv}CMgX$$

Магнийорганические соединения можно получить из галогенопроизводных.

4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

1.5 Реакция Вюрца:

$$2C_2H_5I + 2Na \longrightarrow C_2H_5 - C_2H_5 + 2NaI$$

возможный механизм:

$$R{-}CH_2{-}Cl + 2Na \longrightarrow [R{-}CH_2]^{-}\,Na^{+} + NaCl$$

$$R{-}CH_2^{-} + R{-}CH{-}Cl \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}R + :Cl^{-}$$

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:

$$RX + R'-X \xrightarrow{Na} (R-R + R-R' + R'-R')$$

1.6. Реакция Кори — Хауса.

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

$$R-X + 2Li \longrightarrow R-Li + LiX$$

$$2R-Li + CuI \longrightarrow R_2Cu-Li + LiI$$

$$R_2CuLi + 2R'-I \longrightarrow 2R-R' + LiM + CuI$$

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

$$RCOONa \longrightarrow RCOO^- + Na^+$$

$$RCOO^- \xrightarrow{-e} RCO{-}O\bullet$$

$$RCO{-}O\bullet \longrightarrow R\bullet + CO_2$$

$$2R\bullet \longrightarrow R{-}R$$