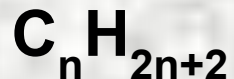


ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)



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	CH_4	метил	$-\text{CH}_3$
этан	C_2H_6	этил	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$
пропан	C_3H_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	$-C_nH_{2n+1}$

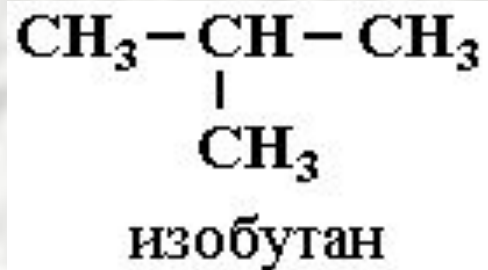
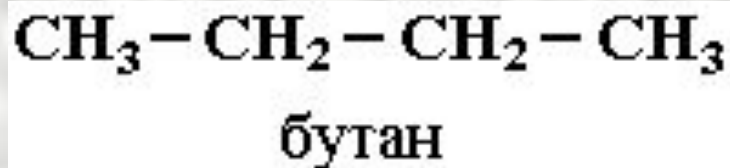
2. ИЗОМЕРИЯ АЛКАНОВ

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:

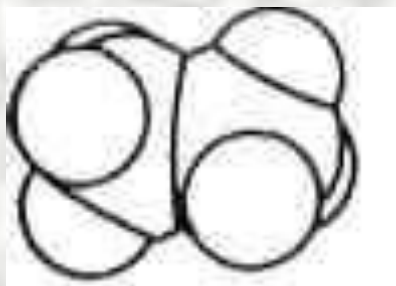
число атомов углерода в цепи	число изомеров	число атомов углерода в цепи	число изомеров
1	1	8	18
2	1	9	35
3	1	10	75
4	2	15	4 347
5	3	20	336 319
6	5	25	36 797 588
7	9	30	4 111 846 763

СТЕРЕОХИМИЯ И НАГЛЯДНОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ

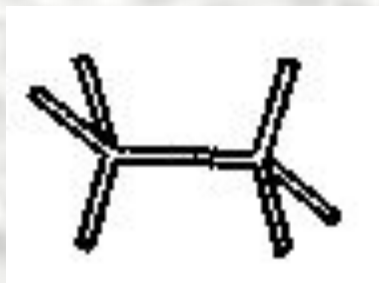
Молекулы являются трехмерными объектами, и многое зависит от того, знаем ли мы точное пространственное расположение атомов в них. Пространственная структура молекул и вытекающие из этого следствия изучаются одной из важнейших областей химии — ***стереохимией***.

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:

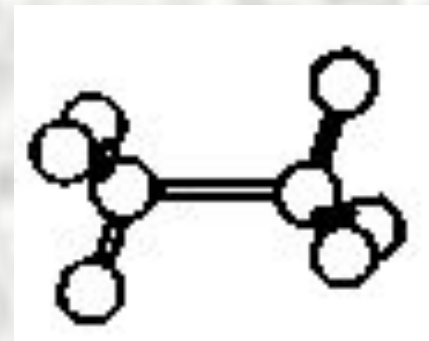
ТИПЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ на примере этана



a



б



в

Рис. 1. Модели молекулы этана.

a — сферическая (по Стюарту—Бриггс); *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.

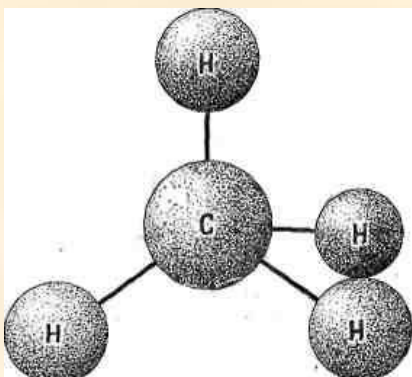


Рис. 1. Шаростержневая модель молекулы метана.

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.

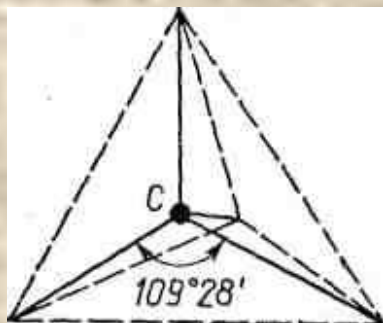


Рис.2. Тетраэдрическая модель молекулы метана.

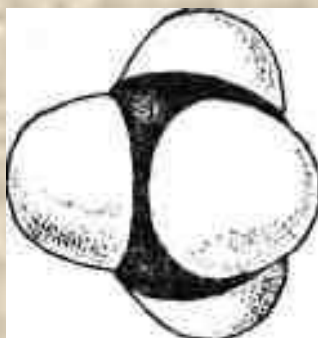


Рис.3. Структурная модель молекулы метана из шариковых сегментов с учетом ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов (по Стюарту—Бриглебу).

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. МЕТАН. ЭТАН

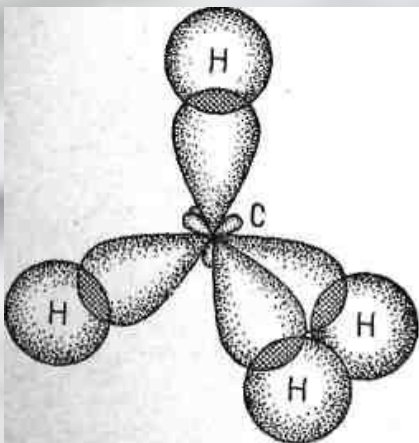
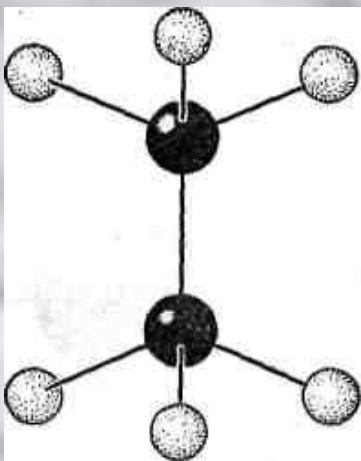


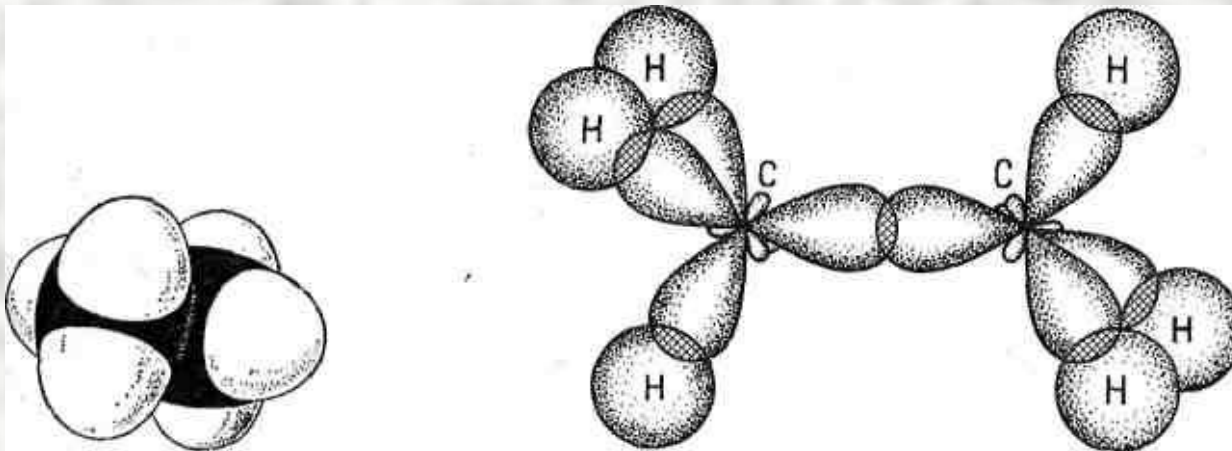
Рис.4. Расположение орбиталей в метане.



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 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 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:

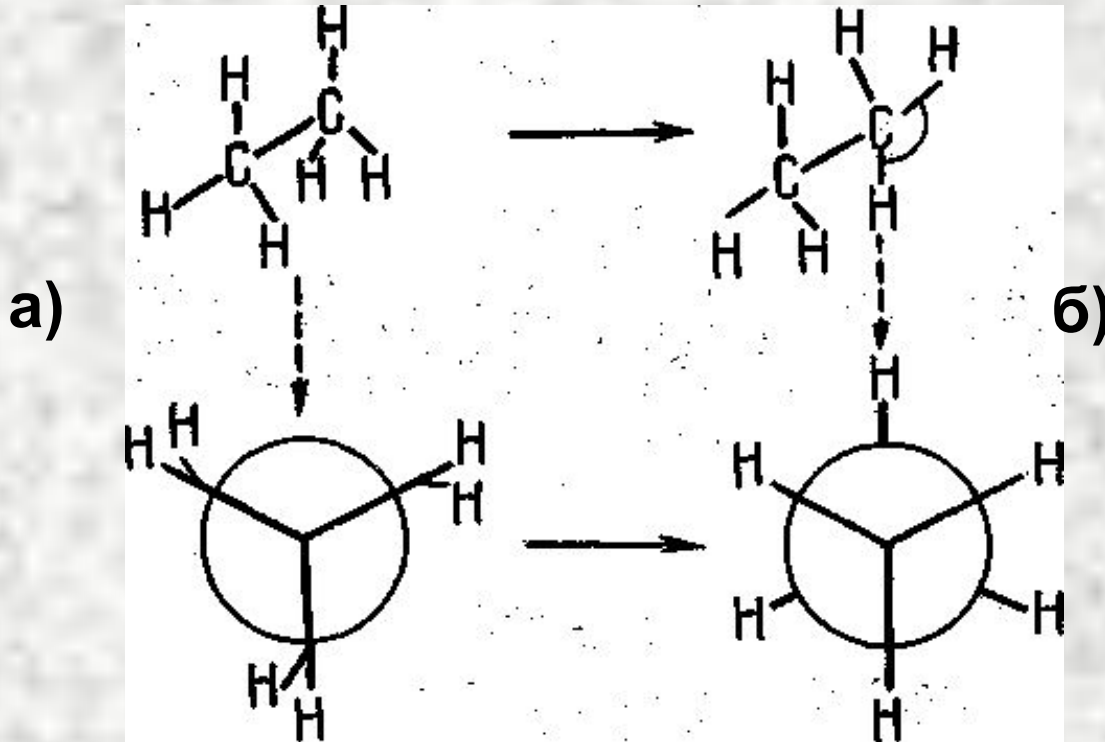
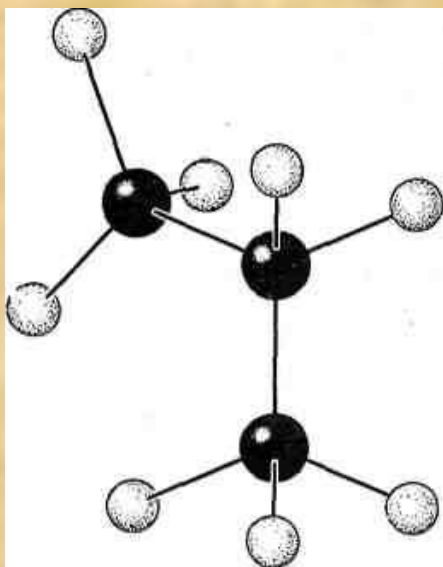


Рис. Конформации молекулы этана

а) – заслоненная; б) – заторможенная

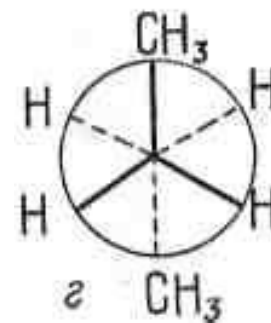
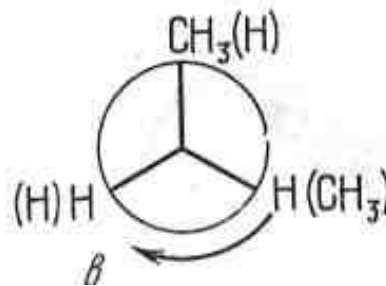
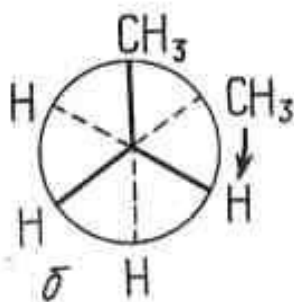
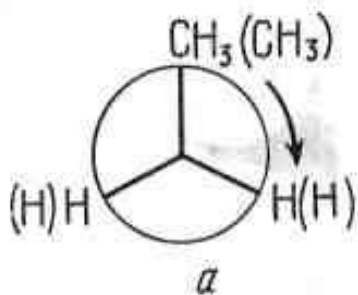
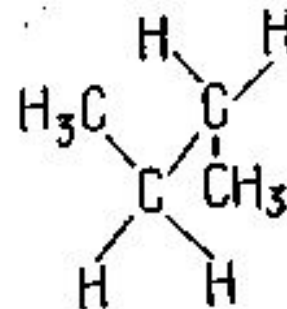
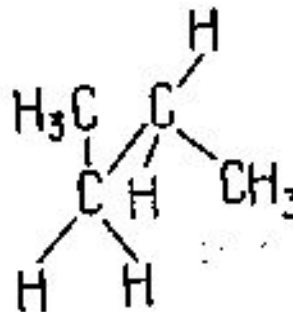
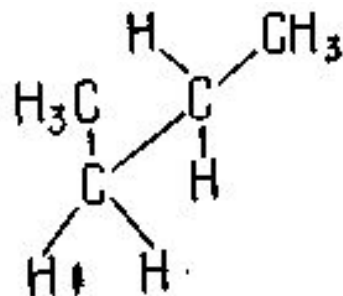
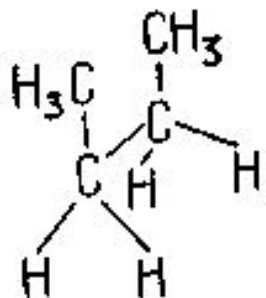


Структурная модель
молекулы пропана.



Шаростержневая
модель молекулы
пропана.

КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛЫ БУТАНА



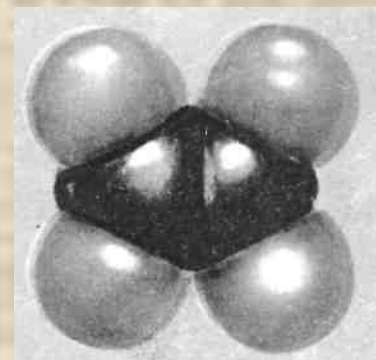
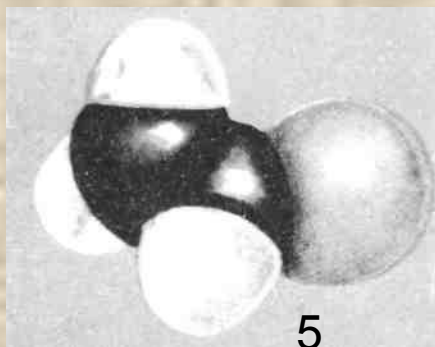
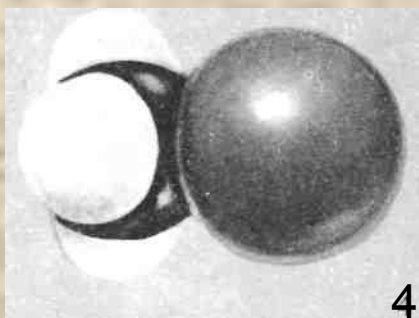
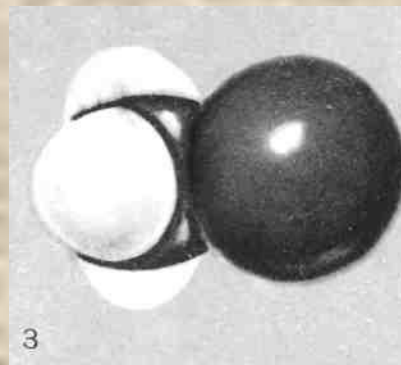
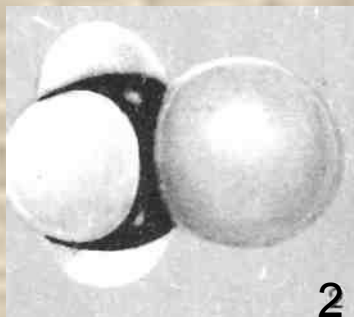
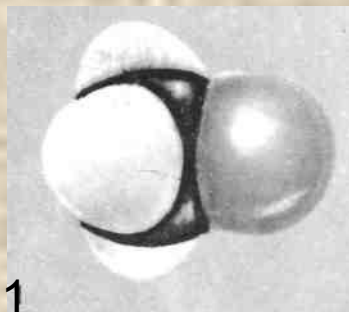
**Заслоненная
конформация**

**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 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	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	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 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	— 29,7	174,0	0,730
Пентадекан $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	10,0	270,5	0,765
н-Эйкозан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	36,4	205 ($2 \cdot 10^3$ Па)	0,777 (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).

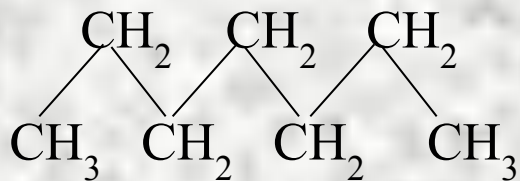
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

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.

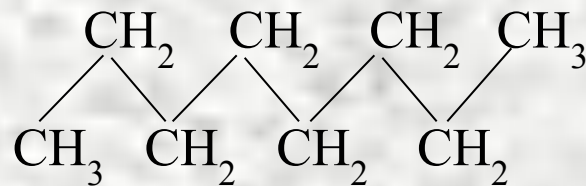
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

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

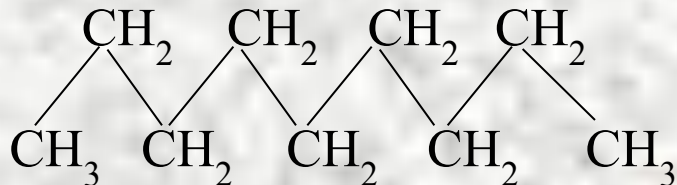
Температуры плавления в гомологическом ряду предельных углеводородов медленно возрастают. При этом предельные углеводороды образуют два ряда: четных и нечетных гомологов. Температуры плавления четных гомологов обычно выше, чем аналогично построенных нечетных.



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

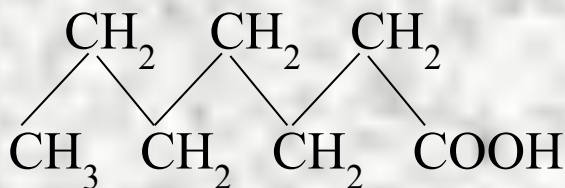
Это явление объясняют различным пространственным расположением концевых метильных групп относительно друг друга. В углеводородах четного ряда они расположены по разные стороны от оси молекулы, а нечетного — по одну сторону.

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:

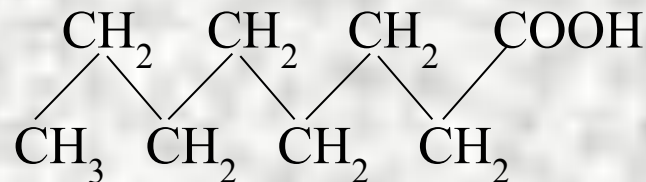
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Т.пл. четных и нечетных гомологов



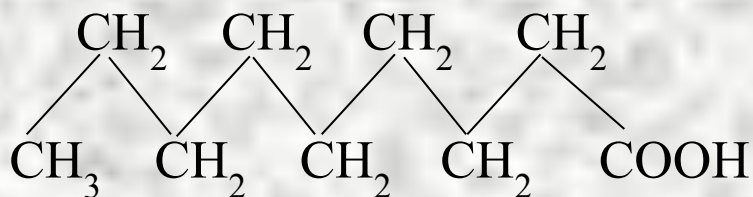
энантовая

Т_{пл.} — 10,5°С



каприловая

Т_{пл.} 16,2°С



пеларгоновая

Т_{пл.} 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⁻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. °С	Число углеродных атомов	Применение
Газовый бензин	До 40	1-5	Топливо
Петролейный эфир	30-80	5-7	Растворитель

Фракционирование нефти

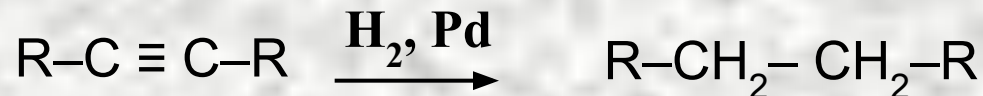
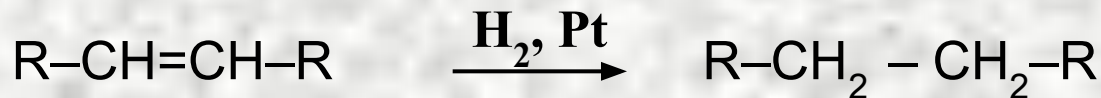
Фракция	Т.кип. °С	Число углеродных атомов	Применение
Бензин	40-180	5-10	Горючее для ДВС
Керосин	180-270	10-15	Горючее для РД
Газойль	270-360	12-20	Горючее для дизельных двигателей
Мазут	> 360	> 20	Сырьё для крекинга, получения смаз. масел, вазелина и др.

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 углеводородов и других составных частей нефти.

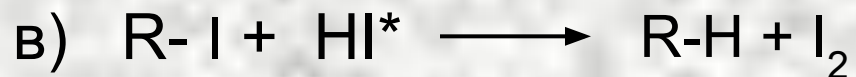
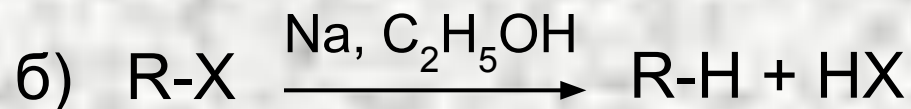
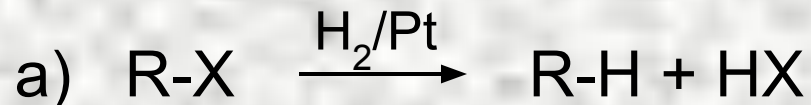
Твердый остаток после отгонки всех фракций- *гудрон*, содержащий высшие алканы (до C50), окисляют кислородом воздуха; образующийся *битум* используют для строительства дорог.

1.2 Каталитическое гидрирование алкенов и алкинов, начиная с пентана:



4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

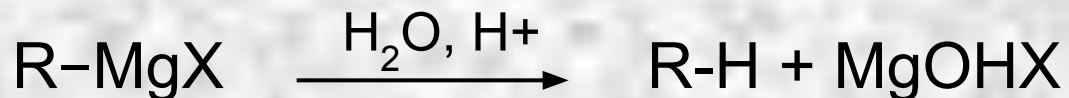
1.3 Восстановление галогенопроизводных R-X



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

4. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.

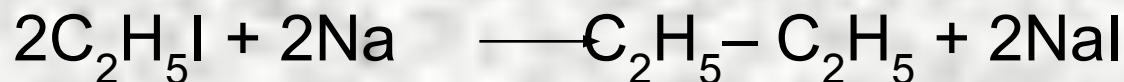
1.4 Гидролиз магнийорганических соединений $R-MgX$



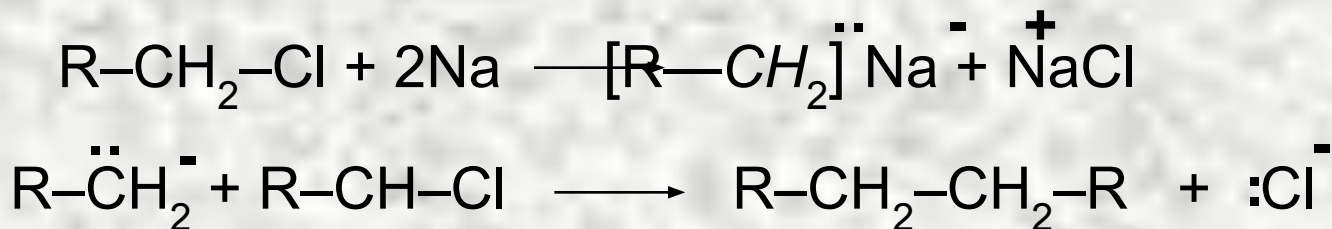
Магнийорганические соединения можно получить из галогенопроизводных.

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.

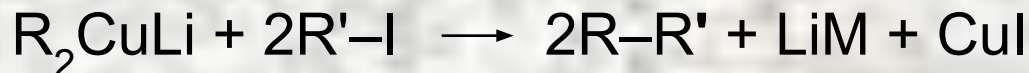
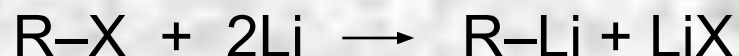
1.5 Реакция Вюрца:

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

