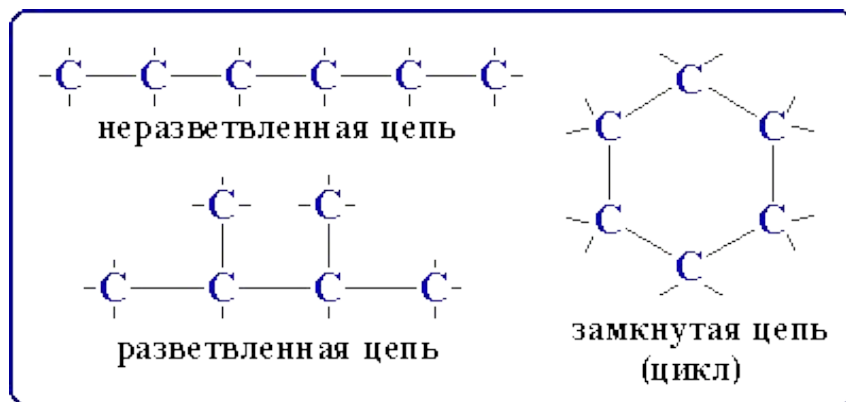


УГЛЕВОДОРОДЫ

Многообразие углеводородов

В силу особенностей строения и свойств углерода его соединения с водородом весьма многочисленны и разнообразны. Это обусловлено рядом структурных факторов.

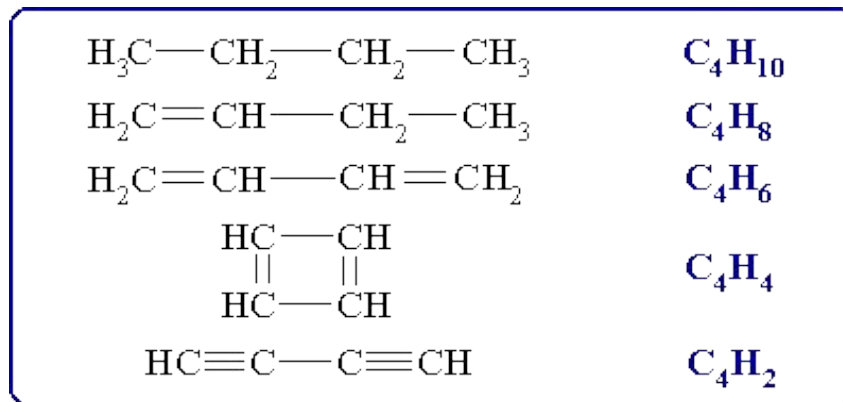
- Атомы углерода способны соединяться между собой в цепи различного строения:



и разной длины: от двух атомов углерода (*этан* $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, *этилен* $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, *ацетилен* $\text{CH}\equiv\text{CH}$) до сотен тысяч (*полиэтилен*, *полипропилен*, *полистирол* и другие высокомолекулярные соединения).

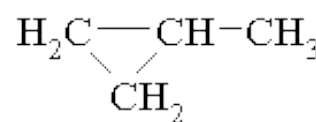
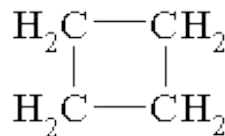
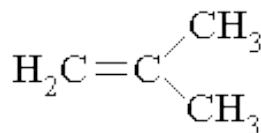
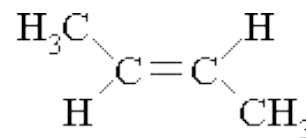
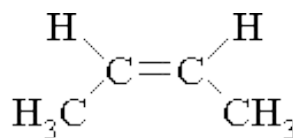
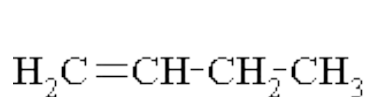
-При одинаковом количестве атомов углерода в молекулах углеводороды могут отличаться числом атомов водорода.

Пример:



-Одному и тому же элементному составу молекул (одной молекулярной формуле) может соответствовать несколько различных веществ – **изомеров**.

Например, молекулярную формулу C_4H_8 имеют **6** изомерных соединений:



Многочисленность и разнообразие углеводородов требуют их классификации.

Классификация углеводородов

Классификацию углеводородов проводят по следующим структурным признакам, определяющим свойства этих соединений:

- 1) строение углеродной цепи (углеродного скелета);
- 2) наличие в цепи кратных связей $C=C$ и $C\equiv C$ (степень насыщенности).

1. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды подразделяют на две группы:

ациклические или **алифатические**, т.е. "жирные" (от греческого слова "алеифар" – "жир", т.к. впервые структуры с длинными углеродными цепями были обнаружены в составе жиров);

циклические.



Открытая (незамкнутая) цепь алифатических углеводородов может быть *неразветвленной* или *разветвленной*. Углеводороды с неразветвленной углеродной цепью называют **нормальными (n-)** углеводородами.

Среди циклических углеводородов выделяют:

алициклические (т.е. алифатические циклические);
ароматические (*арены*).

В этом случае классификационным признаком служит строение цикла.

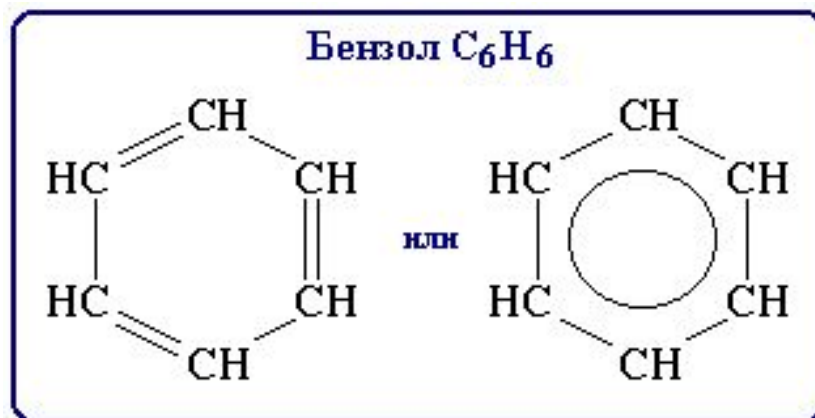
К ароматическим углеводородам относят соединения, содержащие один или несколько бензольных циклов (формула бензола C_6H_6).

2. По степени насыщенности различают:

насыщенные (предельные) углеводороды (*алканы* и *циклоалканы*), в которых имеются только простые связи C-C и отсутствуют кратные связи;

ненасыщенные (непредельные), содержащие наряду с одинарными связями C-C двойные и/или тройные связи (*алкены*, *алкадиены*, *алкины*, *циклоалкены*, *циклоалкины*).

Следует заметить, что хотя по составу бензол C_6H_6 формально соответствует ненасыщенным циклическим углеводородам (его молекулу часто изображают как шестичленный цикл с тремя двойными связями):



по свойствам это соединение резко отличается от ненасыщенных веществ из-за делокализации кратных связей. Поэтому соединения ряда бензола относят к самостоятельной группе **ароматических углеводородов** (*аренов*).

АЛКАНЫ (предельные углеводороды, парафины)

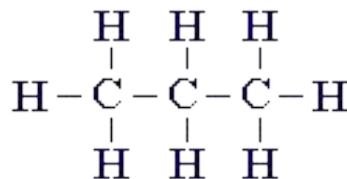
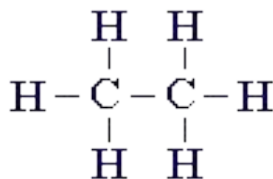
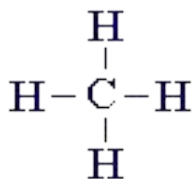
- Алканы – алифатические (ациклические) предельные углеводороды, в которых атомы углерода связаны между собой простыми (одинарными) связями в неразветвленные или разветвленные цепи.

Алканы – название предельных углеводородов по международной номенклатуре.

Парафины – исторически сложившееся название, отражающее свойства этих соединений (от лат. *parrum affinis* – имеющий мало сродства, малоактивный).

Предельными, или насыщенными, эти углеводороды называют в связи с полным насыщением углеродной цепи атомами водорода.

Простейшие представители алканов:



структурные
формулы

молекулярные
формулы

При сравнении этих соединений видно, что они отличаются друг от друга на группу $-\text{CH}_2-$ (метилен). Добавляя к пропану еще одну группу $-\text{CH}_2-$, получим бутан C_4H_{10} , затем алканы C_5H_{12} , C_6H_{14} и т.д.

Следовательно, состав алканов соответствует общей формуле C_nH_{2n+2} .
Поэтому часто используется такое определение:

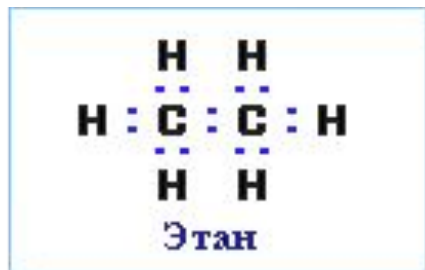
Алканы — углеводороды, состав которых выражается общей формулой C_nH_{2n+2} , где n — число атомов углерода.

Строение алканов

Химическое строение (порядок соединения атомов в молекулах) простейших алканов — метана, этана и пропана — показывают их структурные формулы, из которых видно, что в алканах имеются два типа химических связей:

C—C и C—H.

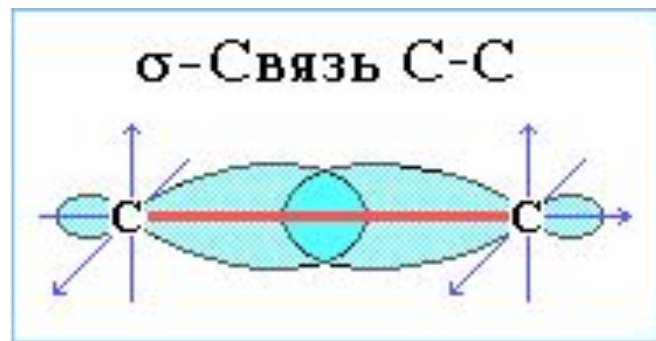
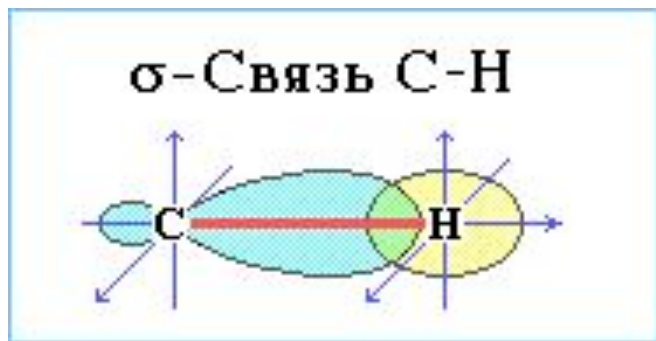
Связь C—C является ковалентной неполярной. Связь C—H — ковалентная слабополярная, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2.5 — для углерода и 2.1 — для водорода). Образование ковалентных связей в алканах за счет общих электронных пар атомов углерода и водорода можно показать с помощью электронных формул:



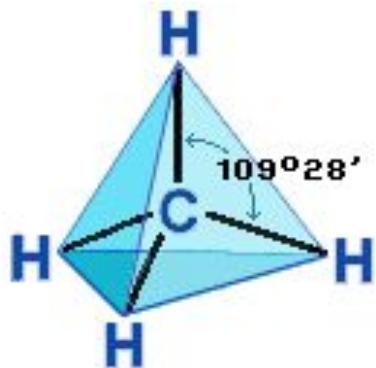
Электронные и структурные формулы отражают *химическое строение*, но не дают представления о *пространственном строении молекул*, которое существенно влияет на свойства вещества.

Пространственное строение, т.е. взаимное расположение атомов молекулы в пространстве, зависит от направленности атомных орбиталей (АО) этих атомов. В углеводородах главную роль играет пространственная ориентация атомных орбиталей углерода, поскольку сферическая 1s-АО атома водорода лишена определенной направленности.

Пространственное расположение АО углерода в свою очередь зависит от типа его гибридизации. Насыщенный атом углерода в алканах связан с четырьмя другими атомами. Следовательно, его состояние соответствует sp^3 -гибридизации. В этом случае каждая из четырех sp^3 -гибридных АО углерода участвует в осевом (σ -) перекрывании с s-АО водорода или с sp^3 -АО другого атома углерода, образуя σ -связи C-H или C-C.

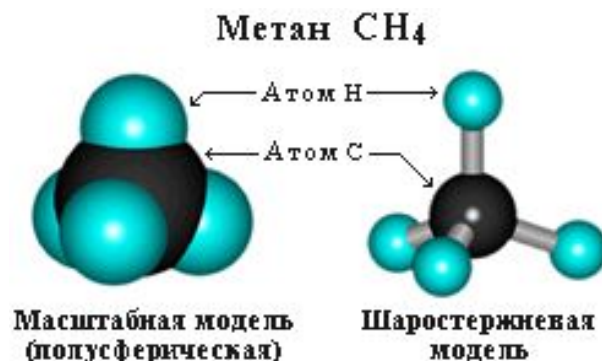
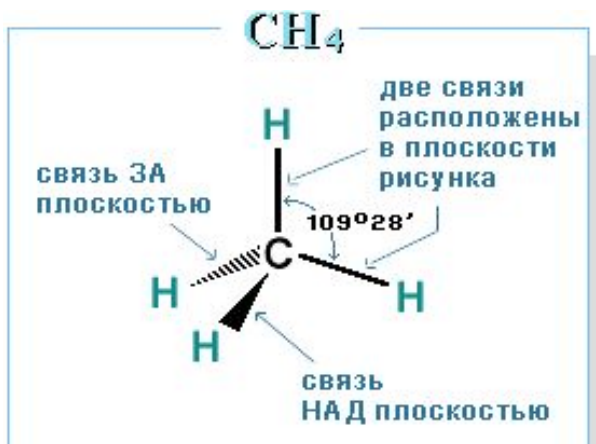


Четыре σ -связи углерода направлены в пространстве под углом $109^{\circ}28'$, что соответствует наименьшему отталкиванию электронов. Поэтому молекула простейшего представителя алканов – метана CH_4 – имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах – атомы водорода:

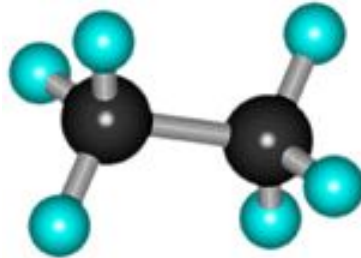


Валентный угол H-C-H равен $109^{\circ}28'$. Пространственное строение метана можно показать с помощью объемных (масштабных) и шаростержневых моделей.

Для записи удобно использовать пространственную (стереохимическую) формулу.

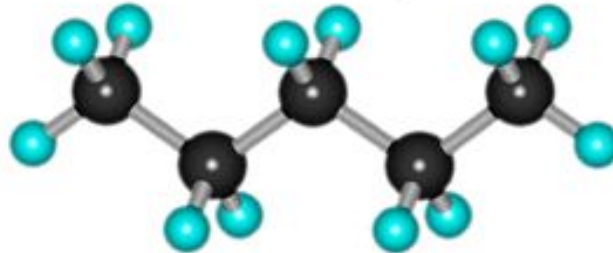


В молекуле следующего гомолога – этана C_2H_6 – два тетраэдрических sp^3 -атома углерода образуют более сложную пространственную конструкцию:

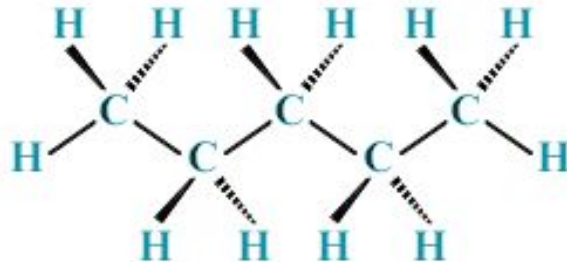


Для молекул алканов, содержащих свыше 2-х атомов углерода, характерны изогнутые формы. Это можно показать на примере *n*-бутана или *n*-пентана:

Пентан C_5H_{12}



Модель молекулы



Стереохимическая формула

Гомологический ряд алканов

Алканы, имея общую формулу C_nH_{2n+2} , представляют собой ряд родственных соединений с однотипной структурой, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на постоянную группу атомов ($-CH_2-$). Такая последовательность соединений называется *гомологическим рядом* (от греч. *homolog* – сходный), отдельные члены этого ряда – *гомологами*, а группа атомов, на которую различаются соседние гомологи, – *гомологической разностью*.

Гомологический ряд алканов легко составить, прибавляя каждый раз к предыдущей цепочке новый атом углерода и дополняя его оставшиеся валентности до 4-х атомами водорода. Другой вариант – добавление в цепь группы $-CH_2-$

CH_4 или $H-CH_2-H$ – первый член гомологического ряда – *метан* (содержит 1 атом C)

CH_3-CH_3 или $H-CH_2-CH_2-H$ – 2-й гомолог – *этан* (2 атома C);

$CH_3-CH_2-CH_3$ или $H-CH_2-CH_2-CH_2-H$ – 3-й гомолог – *пропан* (3 атома C);

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ или $H-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-H$ – *бутан* (4 атома C).

Суффикс **-ан** является характерным для названия всех алканов. Начиная с пятого гомолога, название алкана образуется из греческого числительного, указывающего число атомов углерода в молекуле, и суффикса **-ан**: пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $C_{10}H_{22}$ и т.д.

Гомологи отличаются молекулярной массой, и следовательно, физическими характеристиками. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана (с ростом молекулярной массы) в гомологическом ряду наблюдается *закономерное изменение физических свойств гомологов* (переход количества в качество): повышаются температуры кипения и плавления, увеличивается плотность. Алканы от C_1H_4 до C_4H_{10} – газы, от C_5H_{12} до $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ – жидкости, далее – твердые вещества.

Имея одинаковый качественный состав и одготипные химические связи, гомологи обладают *сходными химическими свойствами*. Поэтому, зная химические свойства одного из членов гомологического ряда, можно предсказать химическое поведение и других членов этого ряда.

Изомерия алканов

Изомерия – явление существования соединений, которые имеют одинаковый состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение. Такие соединения называются *изомерами*.

Различия в порядке соединения атомов в молекулах (т.е. в химическом строении) приводят к *структурной изомерии*. Строение структурных изомеров отражается структурными формулами. В ряду алканов структурная изомерия проявляется при содержании в цепи 4-х и более атомов углерода, т.е. начиная с бутана C_4H_{10} .

Если в молекулах одинакового состава и одинакового химического строения возможно различное взаимное расположение атомов в пространстве, то наблюдается *пространственная изомерия (стереоизомерия)*. В этом случае использование структурных формул недостаточно и следует применять модели молекул или специальные формулы - стереохимические (пространственные) или проекционные.

Алканы, начиная с этана $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, существуют в различных пространственных формах (*конформациях*), обусловленных внутримолекулярным вращением по σ -связям $\text{C}-\text{C}$, и проявляют так называемую *поворотную (конформационную) изомерию*.

Кроме того, при наличии в молекуле атома углерода, связанного с 4-мя различными заместителями, возможен еще один вид пространственной изомерии, когда два стереоизомера относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение (подобно тому, как левая рука относится к правой). Такие различия в строении молекул называют *оптической изомерией*.

Номенклатура

- Номенклатура органических соединений – система правил, позволяющих дать однозначное название каждому индивидуальному веществу.

В настоящее время общепринятой является систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC – *International Union of the Pure and Applied Chemistry* – Международный союз теоретической и прикладной химии).

Наряду с систематическими названиями используются также тривиальные (обыденные) названия, которые связаны с характерным свойством вещества, способом его получения, природным источником, областью применения и т.д., но не отражают его строения.

Для применения номенклатуры ИЮПАК необходимо знать названия и строение определенных фрагментов молекул – органических радикалов.

Радикалы в ряду алканов

Если от молекулы алкана "отнять" один атом водорода, то образуется одновалентный "остаток" – углеводородный радикал (***R***–).

Общее название одновалентных радикалов алканов – ***алкилы*** – образовано заменой суффикса ***-ан*** на ***-ил***:

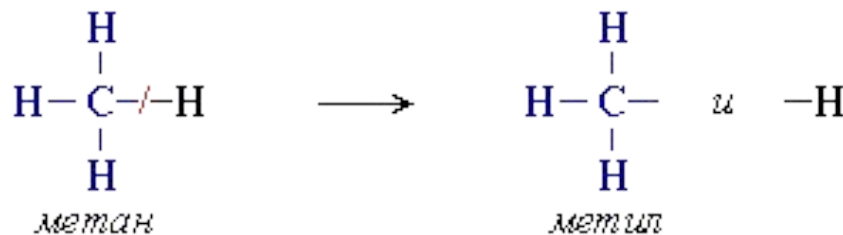
метан – *метил*, этан – *этил*, пропан – *пропил* и т.д.

Одновалентные радикалы выражаются общей формулой **C_nH_{2n+1}** .

Двухвалентный радикал получается, если удалить из молекулы 2 атома водорода. Например, из метана можно образовать двухвалентный радикал $-\text{CH}_2-$ *метилен*. В названиях таких радикалов используется суффикс *-илен*.

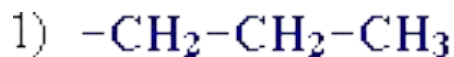
Названия радикалов, особенно одновалентных, используются при образовании названий разветвленных алканов и других соединений. Такие радикалы можно рассматривать как составные части молекул, их конструкционные детали. Чтобы дать название соединению необходимо представить, из каких "деталей"-радикалов составлена его молекула.

Метану CH_4 соответствует один одновалентный радикал *метил* CH_3 .

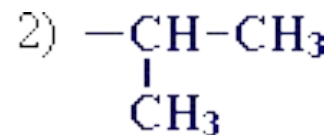


От этана C_2H_6 можно произвести также только один радикал - *этил* - CH_2-CH_3 (или - C_2H_5).

Пропану $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ соответствуют два изомерных радикала - C_3H_7 :



н-пропил
(нормальный пропил)



изопропил

Радикалы подразделяются на *первичные*, *вторичные* и *третичные* в зависимости от того, у какого атома углерода (первичного, вторичного или третичного) находится свободная валентность. По этому признаку *n*-пропил относится к первичным радикалам, а *изо*пропил – к вторичным.

Двум алканам C₄H₁₀ (*n*-бутан и изобутан) соответствует 4 одновалентных радикала –C₄H₉:

| Алкан | Радикал | Название радикала |
|--|--|--------------------|
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ <i>n</i> -бутан | $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ | <i>n</i> -бутил |
| | $-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | <i>втор</i> -бутил |
| $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ <i>изобутан</i> | $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ | <i>изобутил</i> |
| | $-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ | <i>трет</i> -бутил |

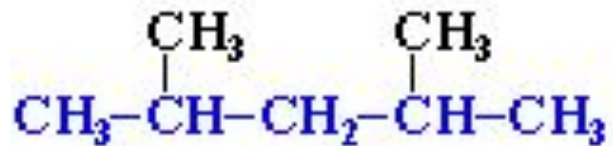
-от *n*-бутана производятся *n*-бутил (первичный радикал) и *втор*-бутил (вторичный радикал), - от изобутана – *изобутил* (первичный радикал) и - *трет*-бутил (третичный радикал).

Правила построения названий алканов по систематической международной номенклатуре ИЮПАК

Для простейших алканов (C1-C4) приняты тривиальные названия: метан, этан, пропан, бутан, изобутан.

Начиная с пятого гомолога, названия *нормальных* (неразветвленных) алканов строят в соответствии с числом атомов углерода, используя греческие числительные и суффикс *-ан*: пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан и [далее...](#)

В основе названия *разветвленного* алкана лежит название входящего в его конструкцию нормального алкана с наиболее длинной углеродной цепью. При этом углеводород с разветвленной цепью рассматривают как продукт замещения атомов водорода в нормальном алкане углеводородными радикалами. Например, алкан

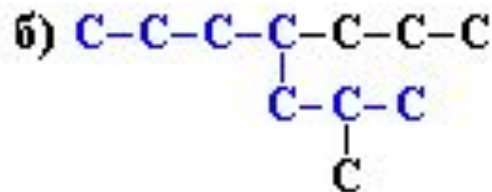
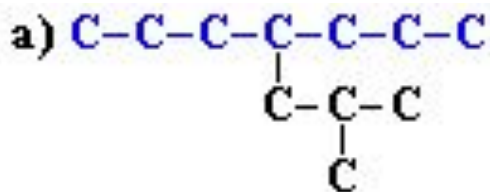


рассматривается как замещенный *пентан*, в котором два атома водорода замещены на радикалы **-CH₃**(метил).

Порядок построения названия разветвленного алкана

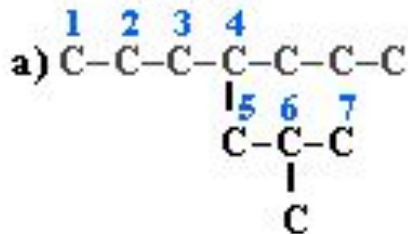
1. Выбрать в молекуле главную углеродную цепь. Во-первых, она должна быть самой длинной. Во-вторых, если имеются две или более одинаковые по длине цепи, то из них выбирается наиболее разветвленная.

Например, в молекуле есть 2 цепи с одинаковым числом (7) атомов С (выделены цветом):

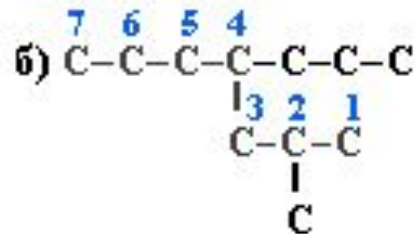


В случае (а) цепь имеет 1 заместитель, а в (б) – 2. Поэтому следует выбрать вариант (б).

2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи так, чтобы атомы С, связанные с заместителями, получили возможно меньшие номера. Поэтому нумерацию начинают с ближайшего к ответвлению конца цепи. Например:



неправильно



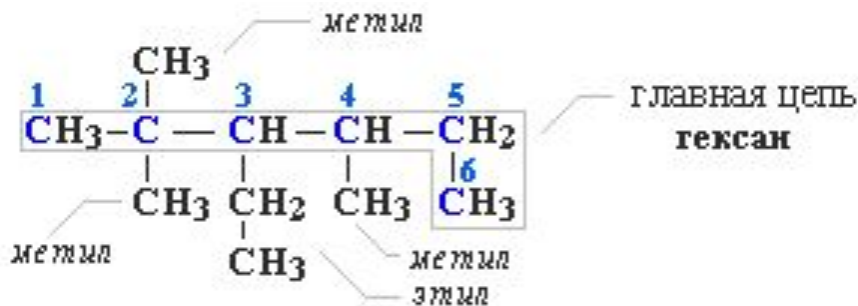
правильно

3. Назвать все радикалы (заместители), указав впереди цифры, обозначающие их местоположение в главной цепи. Если есть несколько одинаковых заместителей, то для каждого из них через запятую записывается цифра (местоположение), а их количество указывается приставками *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т.д. (например, *2,2-диметил* или *2,3,3,5-тетраметил*).

4. Названия всех заместителей расположить в алфавитном порядке (так установлено последними правилами ИЮПАК).

5. Назвать главную цепь углеродных атомов, т.е. соответствующий нормальный алкан.

Таким образом, в названии разветвленного алкана
корень+суффикс – *название нормального алкана*
(*греч. числительное+суффикс "ан"*),
приставки – *цифры и названия углеводородных радикалов*.



2,2,4-триметил-3-этилгексан

Химические свойства алканов

- Химические свойства любого соединения определяются его строением, т.е. природой входящих в его состав атомов и характером связей между ними.

Для реакций алканов характерен *радикальный механизм*.

Поскольку гетеролитический разрыв связей C–C и C–H в обычных условиях не происходит, то в ионные реакции алканы практически не вступают.

Это проявляется в их устойчивости к действию полярных реагентов (кислот, щелочей, окислителей ионного типа: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.). Такая инертность алканов в ионных реакциях и послужила ранее основанием считать их неактивными веществами и назвать парафинами.

В зависимости от того, какая связь в молекуле разрывается в первую очередь, реакции алканов подразделяются на следующие типы.

С разрывом связей C–C происходят реакции *разложения* (крекинг алканов) и *изомеризации* углеродного скелета.

По связям C–H возможны реакции *замещения* атома водорода или его *отщепления* (дегидрирование алканов).

Кроме того, атомы углерода в алканах находятся в наиболее восстановленной форме (степень окисления углерода, например, в метане равна -4 , в этане -3 и т.д.) и в присутствии окислителей в определенных условиях будут происходить реакции *окисления* алканов с участием связей C–C и C–H.

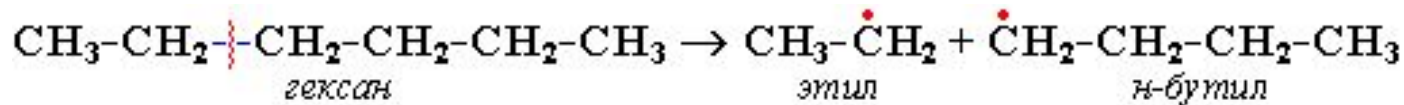
Крекинг алканов

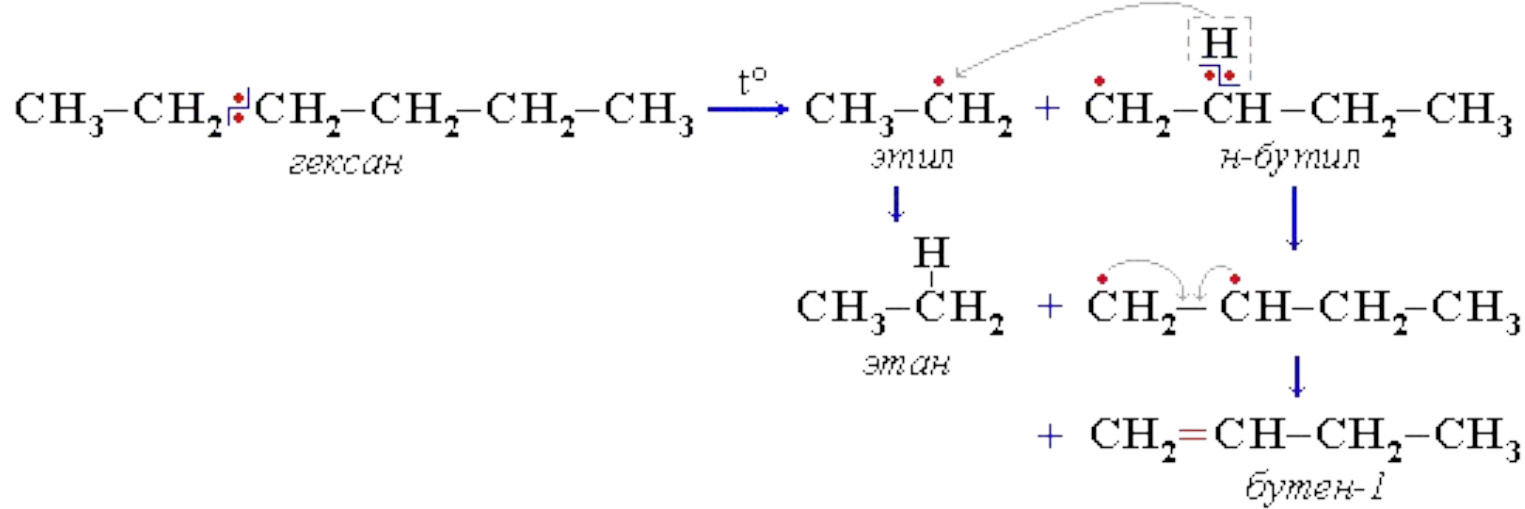
• Крекинг – процесс термического разложения углеводородов, в основе которого лежат реакции расщепления углеродной цепи крупных молекул с образованием соединений с более короткой цепью.

Крекинг алканов является основой переработки нефти с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы, которые используются в качестве моторных топлив, смазочных масел и т.п., а также сырья для химической и нефтехимической промышленности.

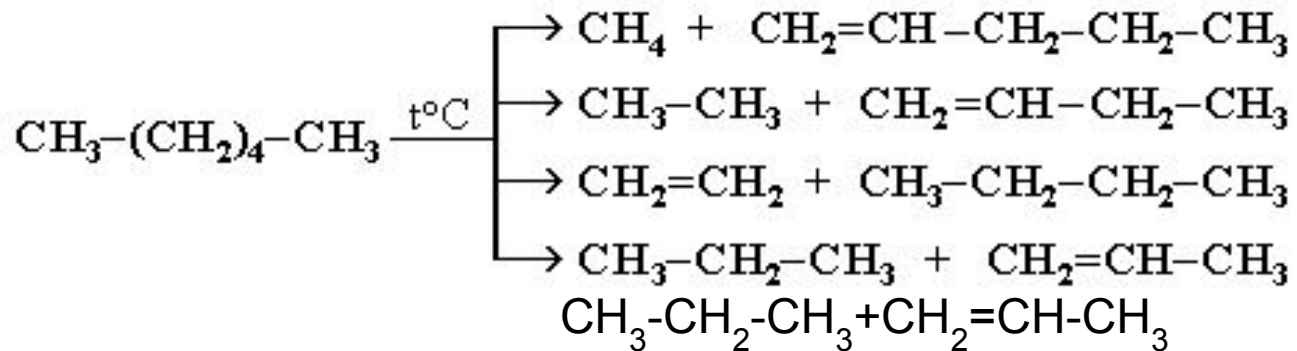
Для осуществления этого процесса используются два способа: *термический крекинг* (при нагревании без доступа воздуха) и *каталитический крекинг* (более умеренное нагревание в присутствии катализатора).

Термический крекинг. При температуре 450–700 оС алканы распадаются за счет разрыва связей С–С (более прочные связи С–Н при такой температуре сохраняются) и образуются алканы и алкены с меньшим числом углеродных атомов.

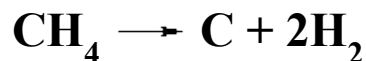




Разрыв С–С-связи возможен в любом случайном месте молекулы. Поэтому образуется смесь алканов и алкенов с меньшей, чем у исходного алкана, молекулярной массой.



При более высокой температуре (свыше 1000°C), термический крекинг метана используется для получения сажи (чистый углерод) и водорода:



Изомеризация алканов

Алканы нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании способны превращаться в разветвленные алканы без изменения состава молекул, т.е. вступать в реакции изомеризации. В этих реакциях участвуют алканы, молекулы которых содержат не менее 4-х углеродных атомов.

Например, изомеризация н-пентана в изопентан (2-метилбутан) происходит при 100°C в присутствии катализатора хлорида алюминия:

