

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводородами называют самые простые органические соединения, состоящие из углерода и водорода (табл. 2). В зависимости от характера связей и соотношения между количествами углерода и водорода они разделяются на: предельные и непредельные (этиленовые, ацетиленовые и т. д.).

Таблица 2

Важнейшие ряды класса углеводородов

Название ряда	Отличительный признак	Пример
Алканы	Цепь C – C	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
Циклоалканы	Цикл $[-\text{C}-]_n$	C_6H_{12} – цикло
Алкены	$\text{C} = \text{C}$	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$
Алкадиены	$\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
Алкины	$\text{C} \equiv \text{C}$	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$
Арены	Цикл $[-\text{C}=\text{C}-]$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$

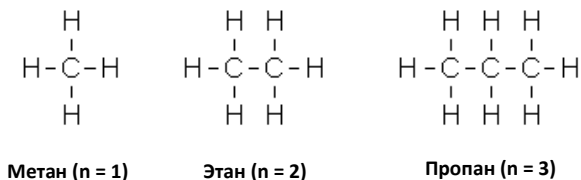
ГЛАВА 2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ (МЕТАНОВЫЕ, АЛКАНЫ, ПАРАФИНЫ) УГЛЕВОДОРОДЫ

Предельными углеводородами называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним углеродным атомом не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеродными атомами) его валентности насыщены водородом.

Предельные углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Первым членом этого ряда является метан.

Изомерия. Номенклатура

Углеводороды с $n = 1, 2$ и 3 могут существовать только в виде одного изомера:



Начиная с четвертого члена гомологического ряда, мы встречаемся с явлением структурной изомерии. Углеводород с $n = 4$ (бутан) существует в виде двух, углеводород с $n = 5$ (пентан) в виде трех, углеводород с $n = 6$ (гексан) в виде пяти структурных изомеров. Далее количество изомеров быстро возрастает $n = 10-75$, $n = 20-336319$; $n = 30-4111846763$.

Такое большое количество и многообразие структурных изомеров требует четкости в их наименовании – номенклатуре.

В органической химии используются *эмпирическая (тривиальная)* и *рациональная номенклатуры*.

Эмпирическая номенклатура – это случайные названия органических соединений, обычно указывающие или на их природный источник, или на какое-либо свойство, обратившее на себя в первую очередь внимание химика, впервые получившего это соединение. В настоящее время так называются только наиболее часто используемые соединения, например ацетон, уксусная кислота и т. д.

Рациональная номенклатура учитывает строение называемого соединения. В органической химии долгое время применялась номенклатура, основным принципом которой было обозначение всех изомеров и гомологов как производных родоначальника ряда, в случае предельных углеводородов – метана. В настоящее время эта номенклатура под названием рациональной применяется только в тех случаях, если она дает начальное представление о соединении.

Основные принципы современной **систематической номенклатуры** были приняты в 1892 г. на съезде химиков в Женеве. Поэтому ее иногда называют женевской. На последующих съездах химиков в эту номенклатуру были внесены изменения и дополнения. Последние изменения были приняты на съездах химиков в 1957 и 1965 гг. в Париже (номенклатура ЮПАК) (Всемирный союз чистой и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC)).

Первые четыре предельные углеводорода с нормальной (без разветвлений, когда каждый углерод связан не более чем с двумя углеродами) цепью имеют эмпирические названия:

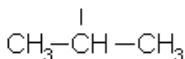
метан – CH_4 ; этан – C_2H_6 ; пропан – C_3H_8 ; бутан – C_4H_{10} .

Далее названия углеводородов образуются из греческих и латинских (НОНАН) числительных добавлением окончания **-ан-**:

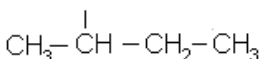
пентан – C_5H_{12} , гексан – C_6H_{14} , гептан – C_7H_{16} , октан – C_8H_{18} , нонан – C_9H_{20} , декан – $C_{10}H_{22}$, ундекан – $C_{11}H_{24}$, додекан – $C_{12}H_{26}$ и т. д.

Чтобы дать названия изомерам с разветвленной цепью, необходимо знать наименование простейших одновалентных органических радикалов, т. е. остатков образующихся в результате отрыва атомов водорода от предельных углеводородов. Одновалентные радикалы называют, заменяя окончания **ан** представленных углеводородов на **ил** : алканы – алкилы, метан – метил (CH_3-), этан – этил (CH_3-CH-), пропан-пропил (CH_3-CH_2-CH-) бутан-бутил ($CH_3-CH_2-CH_2-CH-$), пентан-пентил (амил) и т. д.

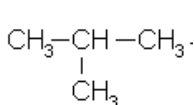
Для других простейших остатков применяются следующие названия:



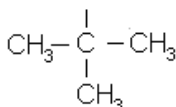
Изопропил



Вторичный бутил



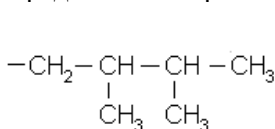
Изобутил



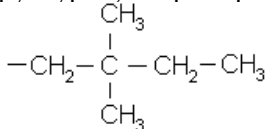
Третичный бутил

Таким образом от пропана может быть произведено два радикала (пропил и изопропил), от бутана – четыре радикала.

Радикалы с разветвленной структурой можно называть как замещенные радикалы с нормальной структурой, например:

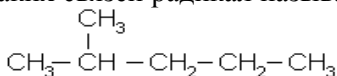


2,3-Диметилбутил



2,2-Диметилбутил

Если свободная валентность в радикале принадлежит атому, имеющему только одну непосредственную связь с углеродными атомами, то радикал называется **первичным**, при наличии двух таких связей радикал называется **вторичным**, трех – **третичным**.



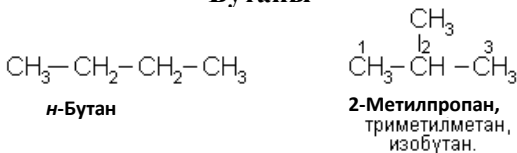
2-Метилпентан

Понятия первичный, вторичный, третичный и четвертичный часто в органической химии относятся к углеродным атомам. Так, напри-

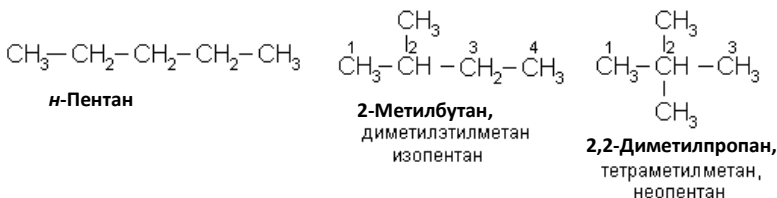
мер, 2-метилпентан имеет три первичных, два вторичных и один третичный углеродных атомов.

Названия изомеров с разветвленной цепью строятся следующим образом. За основание принимается название углеводорода, которому отвечает в рассматриваемом соединении самая длинная цепь. Далее вся эта цепь нумеруется, начиная с того конца, к которому ближе радикал-замениТЕЛЬ. В названии вещества цифрой показывают место радикала и называют этот заместитель, а затем называют углеводород, которому отвечает главная цепь. Ниже приводятся названия некоторых углеводородов по систематической и эмпирической номенклатурам.

Бутаны

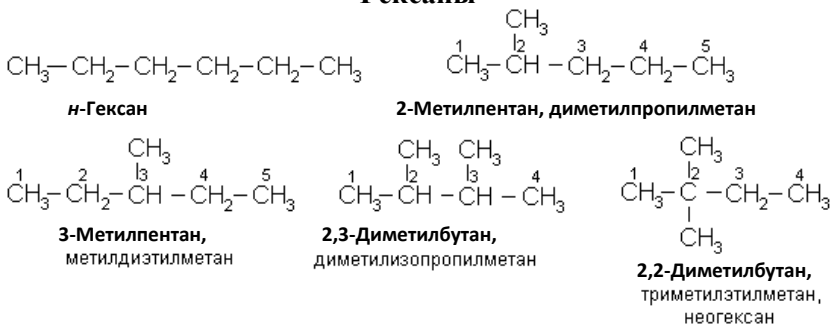


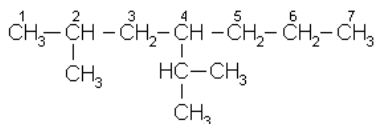
Пентаны



Радикалы перечисляются в порядке возрастания сложности (метил, этил, пропил и т. д.)

Гексаны





пропил-изопропил-изобутанметан.

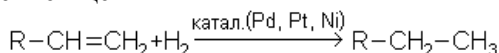
Углеводород может быть назван 2-метил, 4-изопропилгептан или 2-метил- 4 (1-метилэтил)- гептан (систематическая номенклатура) или

Способы получения

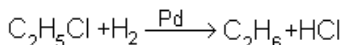
Предельные углеводороды могут быть получены из соединений с тем же, меньшим и большим числом углеродных атомов.

1. Предельные углеводороды с небольшим числом углеродных атомов (до 11 включительно) можно выделить **фракционной перегонкой** природного газа или **бензиновой фракции** нефти или смеси углеводородов, полученных **гидрированием угля** (давление водорода до 250 атм., $t = 400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) в присутствии катализаторов оксидов железа. Получается жидкая смесь углеводородов, используются низкосортные бурые угли (в Германии из 5 т угля получают 1 т качественного бензина).

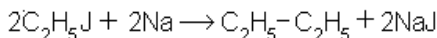
2. Предельные углеводороды, начинаются от пентана, получают **каталитическим гидрированием** этиленовых или более непредельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов и таким же строением цепи



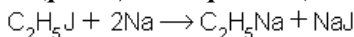
3. Восстановлением галогенопроизводных



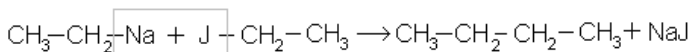
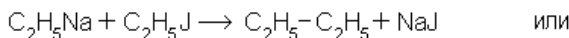
4. **Реакция Вюрца** (из соединений с меньшим числом углеродных атомов)



При действии на галогенопроизводные металлического натрия легко образуются натрийалкины, которые далее реагируют с галогеноалкилами (**реакция Шорыгина**):



Этилнатрий

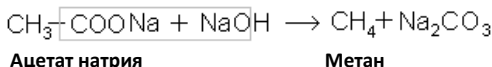


5. Разложением солей карбоновых кислот:

а) **электролизом**, когда анионы распадаются на аноде с образованием свободных радикалов, которые объединяются в молекулы более сложных предельных углеводородов (**реакция Кольбе**):



б) **нагреванием солей карбоновых кислот с едкими щелочами** (натронная известь и натриевые соли кислот) при этом происходит их декарбоксилирование (отщепление CO_2) и образуются предельные углеводороды с меньшим числом углеводородных атомов, чем в исходной кислоте:



Физические свойства

Физические свойства предельных углеводородов определяют их составом и строением.

Четыре первые члена ряда – газы, далее жидкости, а с $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ – твердые вещества.

Температуры кипения в ряду возрастают, причем разность в температурах кипения ближайших гомологов все время уменьшается. Изомеры с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем с разветвленной цепью.

Температуры плавления в гомологическом ряду предельных углеводородов медленно возрастают. При этом температуры плавления четных гомологов обычно выше, чем нечетных. Первым твердым углеводородом (тпл. = 104°C) является один из изооктанов – гексаметилэтан (2,2,3,3-тетраметилбутан).

Плотности предельных углеводородов в начале быстро, а затем медленно возрастают до величины 0,78.

Растворимость в воде ничтожна.

Атомы в молекулах предельных углеводов соединены только σ -связями.

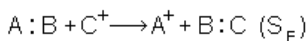
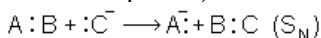
Химические свойства

Химические превращения предельных углеводов могут происходить либо за счет *разрыва цепи углеродных атомов*, либо за *счет отрыва атомов водорода* с последующим замещением их другими атомами или группами. Поэтому для предельных углеводов характерны реакции расщепления или замещения.

Расщепление цепи по σ -связи C–C требует меньшей энергии, т. к. эта связь менее прочная (83,6 Ккал/моль), чем σ -связь C–H (98,8 Ккал/моль), однако химические реакции идут чаще с расщеплением связи C–H, так как эти связи доступны действию реагентов.

Процессы расщепления связей C–C с образованием свободных радикалов требуют большой энергии активации и поэтому при обычной температуре идут только в присутствии катализаторов.

Реакции замещения могут протекать по ионному или радикальному механизму. Эти реакции условно обозначаются S (замещение по латыни – Substitutio). Реакции нуклеофильного замещения условно обозначаются S_N , электрофильного – S_E , радикальные – S_R . Эти реакции схематически можно написать так (точки – символическое изображение электронов):

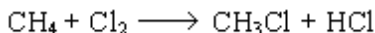


Рассмотрим примеры таких реакций.

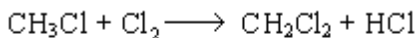
1. Галогенирование

Галогенирование – замещение водородных атомов на галогены является одной из наиболее характерных реакций предельных углеводов.

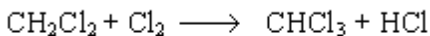
Предельные углеводороды вступают в реакцию со всеми галогенами. Со свободным фтором реакция идет со взрывом, возможны взрывы и в реакции с хлором. Хлор реагирует с предельными углеводородами под действием света, нагревания или в присутствии катализаторов, причем последовательно замещаются на хлор все атомы водорода:



Хлористый метил



Хлористый метилен



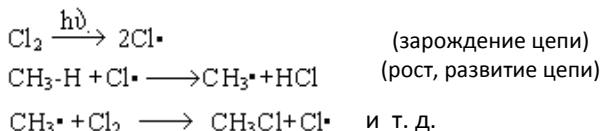
Хлороформ



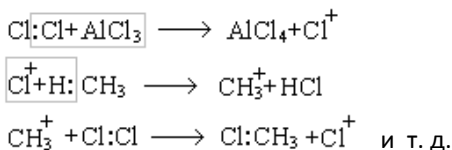
Четыреххлористый
углерод

Катализаторами для реакции хлорирования являются многие вещества: сера, йод; хлориды меди, сурьмы, олова, алюминия.

Механизм реакции хлорирования под действием света (фотохимическое хлорирование) является цепным радикальным механизмом S_R и установлен Н. Н. Семеновым.

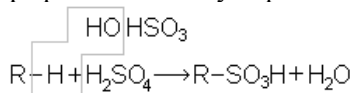


Процесс хлорирования в присутствии катализаторов, например, хлоридов некоторых металлов, имеет цепной ионный механизм S_E :



2. Сульфохлорирование и сульфоокисление

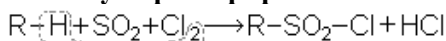
Парафины трудно реагируют с концентрированной серной кислотой. При обычной температуре серная кислота на них не действует. При нагревании действует как окислитель. Дымящая серная кислота с высшими парафинами дает сульфоокислоты:



Большое практическое значение имеет другой способ превращения парафинов в сульфоокислоты и их производные – реакции

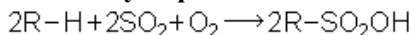
сульfoxлорирования и сульфокисления, протекающие по следующим общим уравнениям.

Сульфохлорирование:



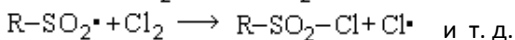
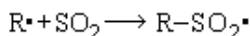
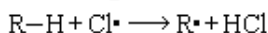
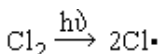
Алканысульfoxлорид

Сульфокисление:



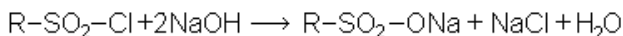
Алканысульfoxислота

Реакция сульфохлорирования алканов имеет цепной радикальный механизм S_R . Носителями цепи, как и в других реакциях предельных углеводов, являются свободные углеводородные радикалы. Наиболее вероятна следующая схема фотохимического сульфохлорирования:

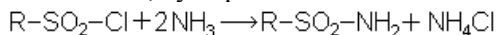


Сульфохлорид

Реакция сульфохлорирования алканов впервые была использована в Германии в 1939–1940 гг. для получения *заменителей мыла*. Продукты реакции сульфохлорирования дизельной фракции моторного топлива, полученного гидрированием угля, содержащие непрореагировавшие углеводороды и продукты хлорирования, были названы «мерзолами». «Мерзолы» действием щелочей перерабатывались в соли сульфокислот («мерзоляты»), которые смешивались с содой или силикатами и применялись как стиральные порошки.



Сульфохлориды могут быть также использованы в кожевенной и текстильной промышленности. Получаемые из сульфохлоридов, действием аммиака, сульфоамиды



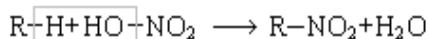
Амид

сульfoxислоты

используются в промышленности как эмульгаторы, для изготовления отбеливающих средств, как поверхностно-активные вещества при обработке металлов.

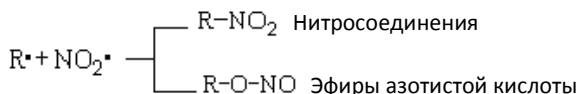
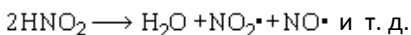
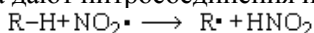
3. Нитрование

Атомы водорода в углеводородах могут быть замещены на нитрогруппу. Эта реакция носит название реакции нитрования и идет по схеме:



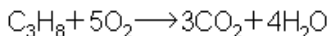
Нитруются парафины только разбавленной азотной кислотой при нагревании (М. И. Коновалов 1888 г.). Азотная кислота как нитрующий агент может быть заменена окислами азота (П. П. Шорыгин).

Реакция нитрования парафинов – радикальный процесс. Начальной стадией нитрования является взаимодействие двуокиси азота (двуокись азота содержится в азотной кислоте и образуется в результате окисления углеводородов азотной кислотой, по строению она является свободным радикалом) с углеводородом, приводящее к возникновению свободных радикалов. Последние с двуокисью азота дают нитросоединения или эфиры азотистой кислоты:

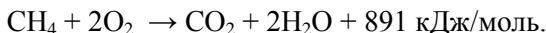


4. Окисление

Парафины при обычных условиях устойчивы к действию не только кислорода воздуха, но и к действию обычных окислителей (KMnO₄, K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇ и др.). При поджигании на воздухе парафины воспламеняются и горят, превращаясь в двуокись углерода и воду:



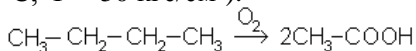
Окисление парафинов протекает по цепному механизму. Парафины – ценное, высококалорийное топливо; в них много водорода, а теплотворная способность водорода больше, чем углерода. Наиболее важный результат горения метана – выделяющееся при реакции тепло:



При сгорании 1 кг метана выделяется 57.000 кДж. Горение – одна из главных реакций парафинов, используемых на практике: природный газ, нефть – важнейшие источники тепла и энергии.

Окисление парафинов кислородом воздуха в более мягких условиях приводит к получению кислородосодержащих органиче-

ских веществ-спиртов, альдегидов, кетонов, кислот. Например, при окислении бутана получают в промышленности уксусную кислоту ($t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 50\text{ кгс/см}^2$).

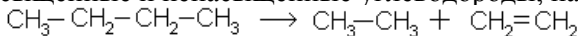


Важное промышленное значение приобрело окисление высших парафинов с целью получения высших жирных кислот, преимущественно для мыловаренной промышленности. Окисления проводят при температуре порядка $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии катализаторов, например соединений марганца. При этом получают смесь кислот с различной длиной цепи, оксикислоты, кетокислоты, сложные эфиры, спирты, кетоны и т. д.

5. Крекинг

Нагревание до $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ сообщает молекулам парафинов достаточно энергии для того, чтобы произошел гомолитический разрыв углерод-углеродных связей. Этот процесс носит название крекинга (от англ. Crack – расщепление).

При крекинге предельных углеводородов образуются более простые насыщенные и ненасыщенные углеводороды, например:



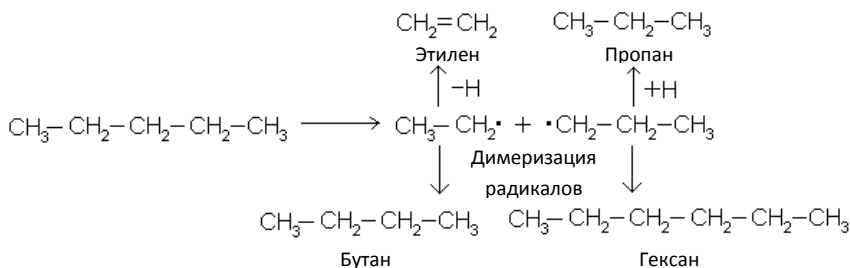
Бутан

Этан

Этилен

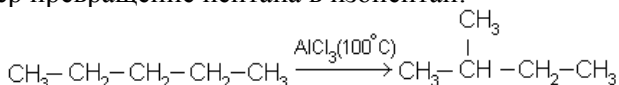
Эта реакция имеет большое практическое значение. При помощи крекинга высококипящие фракции нефти (мазут) превращают в ценные низкокипящие жидкие продукты – бензин, керосин, а также простейшие газообразные углеводороды – сырье для органического синтеза.

Сущность крекинга – гомолитический разрыв углерод-углеродных связей под действием высокой температуры или при содействии катализаторов. Образующиеся при этом радикалы стабилизируются разными путями:



На результаты крекинга, т. е. на соотношение жидких и газообразных продуктов, долю предельных и непредельных углеводородов, оказывают влияние условия крекинга. При более высоких температурах (650–700 °С) идет более глубокий распад – **пиролиз**, при котором образуется много водорода, кокса, простейших предельных и непредельных углеводородов. Наряду с собственно крекингом, т. е. с разрывом сложных молекул на более простые, при термокаталитической обработке предельных углеводородов и их смесей (т. е. нефтяных фракций) идут и другие процессы, главные из которых:

- **дегидрирование** – отнятие водорода с превращением предельных углеводородов в непредельные;
- **ароматизация** алканов и циклоалканов с превращением в ароматические углеводороды;
- **изомеризация** – перестройка углеводородного скелета, например превращение пентана в изопентан:



Под действием еще более высоких температур (1000 °С и выше) молекулы алканов распадаются на элементы.

Отдельные представители

Метан – CH_4 – известен под различными названиями, указывающими на его нахождение в природе. Название **болотный газ** связано с образованием метана при гниении растительных веществ на дне болот. Скопление метана нередко можно встретить в залежах каменного угля, откуда и происходит его название – **рудничный газ**. Накапливаясь в шахтах, он может служить причиной опасных взрывов.

Атмосфера больших планет (Сатурн, Юпитер) содержит много метана: это указывает на то, что метан может возникать в естественных условиях в отсутствие органической жизни.

Одна из теорий возникновения жизни предполагает, что жизнь возникла тогда, когда Земля была окружена атмосферой, содержащей CH_4 , NH_3 , H_2O и H_2 . Энергия Солнца и электрические разряды молний способствовали распаду этих молекул до свободных радикалов, которые превратились в сложные органические соединения, включая аминокислоты.

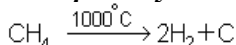
В недрах Земли содержатся большие запасы горючих газов. Они находятся в свободном состоянии в виде природного газа или в растворенном виде в нефти и в надземных водах – попутные нефтяные газы. Природный газ содержит до 98 % метана, а в качестве примесей – этан, пропан и др. Попутный нефтяной газ более беден метаном (30–80 %), но содержит значительные количества его гомологов: этана 4–20 %, пропана 5–22 %, бутанов 5–20 %, а также пентаны и др. Высшие алканы входят в состав нефтей.

Добываемый газ используется как топливо для бытовых и промышленных целей, а также как химическое сырье.

Средняя теплотворная способность 1 м^3 природного газа превышает 46000 кДж; энергии содержащейся в 1 м^3 газа достаточно, чтобы выплавить 30 кг чугуна. Замена газом других видов топлива, в частности угля, дает большую экономию, поскольку добыча угля дороже, чем газа, и теплотворная способность его ниже. С использованием природного газа производится около 86 % мартеновской стали, около 42 % проката. Использование природного газа в промышленности вместо кокса и другого топлива снижает себестоимость продукции.

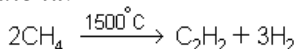
Природный газ как химическое сырье используется в следующих производствах.

1. Получение сажи и водорода путем пиролиза метана:



Сажу используют как добавку к каучуку в производстве резины, для приготовления типографской краски и др., водород – для различных синтезов: например, на основе природного газа получают около 75 % NH_3 .

2. Получение ацетилена.



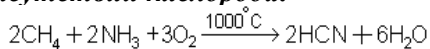
3. Конверсия метана водяным паром в смесь окиси углерода и водорода:



Образовавшаяся смесь служит сырьем для получения синтетического бензина, метилового спирта.

4. Окисление метана воздухом в присутствии катализаторов дает метиловый спирт CH_3OH , формальдегид HCHO , муравьиную кислоту HCOOH .

5. Получение синильной кислоты пиролизом смеси метана и аммиака в присутствии кислорода:



6. Хлорирование метана дает возможность получить хлористый метан CH_3Cl , хлороформ CHCl_3 , четыреххлористый углерод CCl_4 .