**Насыщенные (предельные) ациклические соединения.**

С.Ю. Елисеев

Алканы – ациклические углеводороды, их гомологический ряд, общая формула, изомерия, сырьевая база. Особенность строения молекулы алканов (первичный, вторичный, третичный атомы углерода, энергия, длина, полярность, поляризуемость химических связей).

Номенклатура алканов, характеристика их физико-химических и пожароопасных свойств.

Алкилы – одновалентные остатки алканов. Понятие алкилов, образование их названий.

Физические свойства предельных углеводородов.

Ациклические насыщенные (предельные) углеводороды

(парафины, алканы)

Наиболее простыми органическими соединениями являются вещества, молекулы которых построены только из атомов углерода и водорода и которые поэтому были названы углеводородами.

Углеводороды широко распространены природе и находят очень большое и разнообразное практическое применение.

Значение углеводородов заключается еще и в том, что все остальные, более сложные по составу органические вещества являются производными этих простейших соединений и могут быть выведены из этих углеводородов заменой атомов водорода в их молекулах на другие атомы или атомные группы. В свою очередь все другие вещества путем химических реакций могут быть превращены в углеводороды. Таким образом, углеводороды служат остовом, основой всех прочих органических веществ.

Углеводороды, в молекулах которых углеродные атомы образуют открытые, незамкнутые цепи, называют ациклическими углеводородами, или углеводородами жирного ряда. Их подразделяют на два класса: насыщенные (предельные) углеводороды и ненасыщенные (непредельные) углеводороды.

К классу насыщенных углеводородов относят такие углеводороды, в молекулах которых углеродные атомы соединены друг с другом простыми (одинарными) связями, а все валентности углеродных атомов, не участвующие в их взаимном соединении, образуют связи с атомами водорода. Так как в этих углеводородах имеются только простые связи между углеродными атомами, последние соединены с наибольшим числом атомов водорода, таким образом насыщенные углеводороды наиболее богаты водородом по сравнению с углеводородами других классов. В них углеродные атомы до предела насыщены водородом; поэтому эти углеводороды и называют насыщенными. Эти названия распространяются, как мы увидим далее, на все органические соединения, являющиеся производными предельных углеводородов.

Насыщенные углеводороды в обычных условиях мало реакционноспособны и потому были так же названы парафинами (от латинских слов parum affinis – имеющий мало сродства).

**Гомология, изомерия и номенклатура предельных углеводородов**

Вывод формул строения простейших предельных углеводородов.

Простейшим предельным углеводородом является метан – углеводород, состав которого выражается формулой CH4. Поскольку, согласно теории строения, углерод четырехвалентен, то очевидно, что четыре атома водорода полностью насыщают четыре валентности углеродного атома и строение молекулы метана может быть представлено следующей структурной формулой:

Н

⏐

Н—С—Н или СН4

⏐

Н

На рис. 7 (лекция 1.1) представлена модель молекулы метана. Атом углерода (черный шарик) расположен как бы в центре тетраэдра, а атомы водорода (белые шарики) – в его вершинах. При этом валентные углы (углы между направлениями связей) в метане равны между собой и составляют 109о28'. Нетрудно заметить, что структурная формула метана представляет не что иное, как проекцию его модели на плоскость чертежа.

Если от молекулы метана CH4 каким-либо путем отнять один атом водорода, то получится углеводородный остаток (ранее их называли также и радикалами) CH3— , так называемый метил, в котором одна валентность углерода не насыщенна. Такого рода углеводородные остатки при многих химических превращениях органических веществ в неизменном вид переходят из одной молекулы в другую и, как правило, в свободном виде не существуют. В момент образования они соединяются либо с другими атомами или группами, либо друг с другом. В частности, при соединении друг с другом двух метильных остатков образуется следующий по сложности после метана углеводород, имеющий состав C2H6 – так называемый этан. Структурная формула его имеет следующий вид:

H H

⏐ ⏐

этан H—C ⎯C—H

⏐ ⏐

H H

Очевидно, что структурная формула этана, так же и метана, представляет собой проекцию его модели на плоскость.

Для удобства обычно пользуются упрощенными структурными формулами, в которых черточки, изображающие некоторые связи, не пишут. В упрощенных формулах углеводородов водородные атомы группируют при атомах углерода. Строение этана достаточно ясно выражает следующая упрощенная структурная формула: СH3—CH3 или CH3

⏐

CH3

В молекуле этана оба углеродных атома структурно равноценны. Так же равноценны и все водородные атомы. Поэтому, при отнятии от молекулы этана С2Н6 любого из атомов водорода образуется одновалентный остаток С2Н5— или так называемый этил.

Если в молекуле этана один водородный атом заменить на остаток метил или, что то же самое, соединить метильный остаток с этильным, то образуется углеводород состава С3Н8 – так называемый пропан. Его строение может быть представлено следующими структурной и упрощенной структурной формулами:

Н Н Н

⏐ ⏐ ⏐

Н—С—С—С—Н или СН3—СН2—СН3

⏐ ⏐ ⏐

Н Н Н

При отнятии от молекулы пропана С3Н8 одного атома водорода образуется одновалентный остаток пропил состава С3Н7—.

Сопоставляя структурную формулу пропана, в которой все атомы углерода расположены в плоскости чертежа, с моделью этого углеводорода, следует обратить внимание на то, что на самом деле его молекула имеет определенную форму и углеродные атомы образуют цепь, изогнутую в пространстве под определенным углом; этот угол близок к нормальному валентному углу углеродного атома (109о28).

**Явление гомологии. Гомологический ряд метана**

Из выше изложенного видно, что замещая в молекулах углеводородов один атом водород метильной группой, мы каждый раз получаем более сложный углеводород, отличающийся по состав от предыдущего на один углеродный и два водородных атома, т.е. на группу СН2. Если расположить выведенные таким образом углеводороды в порядке возрастания числа углеродных атомов или, что то же самое, в порядке возрастания их молекулярных весов, то они образуют следующий ряд: СН4, С2Н6, С3Н8, С4Н10, С5Н12, С6Н14, С7Н16, С8Н18, С9Н20 и т.д. Простой подсчет подсказывает, что соотношение атомов водорода и углерода во всех образующих этот ряд соединениях одинаково и может быть выражено общей формулой СnH2n+2, где n – число атомов углерода. Все эти вещества подобно метану являются предельными, насыщенными углеводородами.

Такой ряд соединений, расположенных в порядке возрастания числа углеродных атомов, в котором каждый последующий член ряда отличается по составу от предыдущего на группу СН2, причем состав каждого члена характеризуется определенным постоянным соотношением атомов, называют гомологическим рядом, а вещества, образующие его гомологами; группу СН2 называют гомологической разностью состава.

Члены гомологического ряда обладают сходным химическим строением, для них характерна некоторая общность физических и химических свойств и в то же время свойства их постепенно изменяются в ряду по мере изменения количественного состава.

Гомологические ряды могут быть образованы не только углеводородами, но и органическими соединениями других классов. Существование такого рода рядов органических веществ получило название явления гомологии.

Открытие гомологии сыграло большую роль в развитии органической химии. Оно позволило выделить из огромного количества органических соединений определенные ряды веществ, что значительно облегчило изучение их свойств. Исчерпывающее объяснение гомологии оказалось возможным только на основании теории химического строения, согласно которой гомология является следствием способности углеродных атомов образовывать цепи различной длины. Развитие представлений о гомологии позволило предсказать и открыть многие ранее неизвестные члены гомологических рядов. Гомологический ряд углеводородов, в котором простейшим является метан, называют гомологическим рядом метана, или гомологическим рядом предельных (насыщенных) углеводородов.

**Изомерия насыщенных углеводородов**

Вернемся к выводу формул строения более сложных предельных углеводородов путем последовательного замещения атома водорода в молекуле более простого углеводорода на радикал метил. Из этана С2Н6 таким образом может быть выведен пропан – углеводород состава С3Н8, которому соответствует одновалентный радикал пропил состава С3Н7—. Напишем еще раз упрощенную структурную формулу пропана, обозначив в ней атомы углерода: СαН3—СβН2—СαН3. Из этой формулы видно, что в пропане не все углеродные атомы одинаковы по своему положению в молекуле. Каждый из двух атомов углерода, обозначенных буквой α, затратил только по одной валентной связи на соединение с другим углеродным атомом. Такие атомы углерода называют первичными углеродными атомами. Углеродный атом, обозначенный буквой β, затратил на соединение с другими углеродными атомами две валентные связи и поэтому называется вторичным углеродным атомом. Первичные углеродные атомы входят в состав метильных групп, вторичный – в состав группы ⎯СН2⎯ , которую называют метиленовой группой. Первичные углеродные атомы в молекуле пропана равноценны между собой, так как они связаны с одним и тем же вторичным углеродным атомом. Следовательно, равноценны и все атомы водорода, связанные с обоими первичными углеродными атомами, но они отличаются по положению от атомов водорода, соединенных с вторичным углеродом.

Таким образом, очевидно, что при отнятии атома водорода от молекулы пропана могут образоваться два остатка состава С3Н7 ⎯: один при отнятии водорода от каждого из первичных углеродных атомов; его называют первичным пропилом, или просто пропилом; второй – при отнятии водорода от вторичного углеродного атома; его называют вторичным пропилом, или изопропилом:

⎪

СН3—СН2—СН2 ⎯ СН3—СН—СН3

пропил вторичный пропил (изопропил)

При замещении одного атома водорода в молекуле пропана на остаток метил или, что то же самое, при соединении пропильного остатка С3Н7 ⎯ с метильным остатком СН3 ⎯ образуется следующий в ряду гомолог С4Н10 углеводород, получивший название бутан. Однако на основании выше изложенного следует сделать вывод, что бутанов может быть два. Один образуется при соединении метила с первичным пропильным остатком, его структурная формула и упрощенная формула имеет следующий вид:

Н Н Н Н

⎪ ⎪ ⎪ ⎪

Н—С—С—С—С—Н бутан (а) СН3—СН2—СН2—СН3

⎪ ⎪ ⎪ ⎪

Н Н Н Н

Второй углерод состава С4Н10 образуется при соединении метила с вторичным пропильным остатком, и его строение может быть выражено формулами:

Н Н Н СН3—СН—СН3

⎪ ⎪ ⎪ ⎪

Н—С—С—С—Н СН3 изобутил (б)

⏐ ⏐ ⏐

Н С Н

⏐

Н Н Н

Перед нами два вещества, имеющие одинаковый состав, но в одном (а) четыре атома углерода образуют неразветвленную цепь, во втором (б) имеется цепь из трех углеродных атомов, а один углерод (метильная группа) образует боковое ответвление (боковую цепь). Оба соединения являются предельными углеводородами, атомы углерода в них четырехвалентны, и все их валентные связи насыщены. Однако эти вещества отличаются по физическим свойствам: оба они газы, но углерод с неразветвленной цепью кипит при -0,5 оС,

углеводород с разветвленной цепью – при -11,7 оС. Выведенные углеводороды (а и б) – вещества, одинаковые по качественному и количественному составу, но различные по свойствам, так как они имеют различное химическое строение, т.е. отличаются последовательным порядком взаимной связи атомов и, следовательно, являются изомерами.

Изомеры с неразветвленной цепью углеродных атомов называются нормальными соединениями; в частности, предельные углеводороды, у которых углеродные атомы образуют единую цепь, называются нормальными углеводородами или сокращенно н-углеводородами. Изомеры с разветвленной цепью углеродных атомов называются соединениями изостроения или изосоединениями (в частности, изоуглеводородами). Поэтому один из углеводородов С4Н10 (а) представляет собой н-бутан (или просто бутан), а второй (б) – изобутан.

Как видно из изложенного, изомерные насыщенные углеводороды различаются лишь строением своих углеродных цепей. Поэтому изомерию насыщенных углеводородов обычно называют изомерией углеродного скелета или изомерией цепи. В других классах соединений встречаются иные, более сложны виды изомерии.

Разберем теперь, какие радикалы могут образоваться из двух изомерных бутанов. Для этого еще раз напишем их формулы и обозначим углеродные атомы:

а б б а а г а

СН3—СН2—СН2—СН3 СН3—СН—СН3

бутан изобутан ⎪а

СН3

В молекуле бутана атомы (а) являются первичными углеродными атомами и равноценны по своему положению в молекуле. Атомы (б) представляют собой вторичные углеродные атомы и также равноценны между собой. Таким образом, из бутана путем отнятия одного атома водорода от каждого из первичных углеродных атомов может быть получен радикал – первичный бутил (или просто бутил); при отнятии водорода от каждого из вторичных углеродных атомов образуется радикал – вторичный бутил:

СН3—СН2—СН2—СН2 СН3—СН—СН2—СН3

бутил ⎪ ⎪ вторичный бутил

В молекуле изобутана углеродные атомы (а) являются первичными, а атом (г) – третичным углеродным атомом, т.к. на соединение с другими углеродными атомами затрачено три его валентные связи.

Все первичные углеродные атомы равноценны между собой, поскольку они соединены с одним и тем же третичным углеродом. Поэтому при отнятии атома водорода от каждого из первичных углеродов изобутана образуется радикал первичный изобутил (или просто изобутил), а при отнятии водорода от третичного углеродного атома – третичный изобутил:

СН3—СН—СН2— (i) ⏐

⏐ СН3—С—CH3 (ii)

CH3 ⏐

CH3

(i)– первичный изобутил, (ii) – третичный изобутил.

Таким образом, возможны четыре бутильных остатка состава С4Н9—.

**Номенклатура насыщенных углеводородов**

Метан, этан, пропан, бутан – это тривиальные названия первых четырех представителей гомологического ряда углеводородов. Для них, однако, характерно общее родовое название – ан. Оно сохраняется и в названиях высших предельных углеводородов. Поэтому углеводородам ряда метана дано еще общее наименование – алканы. Начиная с С5Н12, названия предельных углеводородов уже являются систематическими, их образуют из греческого числительно, которым обозначают число углеродных атомов в данной молекуле, и из родового окончания – ан.

Так углеводород состава С5Н12 называется пентаном, состава С6Н14 – гептаном и т.д.

Названия предельных углеводородов ряда метана с нормальной цепью и их остатков даны в таблице 1:

Таблица 1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Углеводороды-алканы | | Остатки алканов (алкилы)  (устаревшее название - радикалы) | | | |
| формула | название | формула | название | формула | Название\* |
| СН4 | метан | СН3— | метил | СН2= | метилен |
| С2Н6 | этан | С2Н5— | этил | С2Н4= | этилиден |
| С3Н8 | пропан | С3Н7— | пропил | С3Н6= | пропелиден |
| С4Н10 | бутан | С4Н9— | бутил | С4Н8= | бутилиден |
| С5Н12 | пентан | С5Н11— | амил\*\* | С5Н10= | пентилиден |
| С6Н14 | гексан | С6Н13— | гексил | С6Н12= | гексилиден |
| С7Н16 | гептан | С7Н15— | гептил | С7Н14= | гептилиден |
| С8Н18 | октан | С8Н17— | октил | С8Н16= | октилиден |
| С9Н20 | Нонан\*\*\* | С9Н19— | нонил | С9Н18= | нонилиден |
| С10Н22 | декан | С10Н21— | децил | С10Н20= | децилиден |
| С11Н24 | ундекан | С11Н23— | ундецил | С11Н22= | ундецилиден |

\*Для трехвалентного остатка принято название – илидин;

\*\*Тривиальное название амил для остатка пентана общеупотребительно; строго по правилам номенклатуры этот остаток должен быть назван – пентил. Названия изоамил (изопентил) и неопентил приняты для следующих первичных остаток изопентана и неопентана: СН3

СН3—СН—СН2—СН2— ⎪

⎪ СН3—С—СН2—

СН3 ⎪

изоамил неопентил СН3

\*\*\*Название нонан происходит не от греческого, а от латинского числительного (нона – девять).

Названия углеводородов нормального строения не вызывают затруднений. Более сложен вопрос о номенклатуре углеводородов изостроения. Действительно, как мы уже видели, пентанов изостроения существует два, гексанов – четыре, гептанов – восемь, и т.д., причем с возрастанием числа углеродных атомов в молекуле число изоуглеводоров резко повышается. Чтобы название углеводорода точно выражало его строение, применяют различные принципы их систематической номенклатуры. Наиболее удобна и распространена международная заместительная номенклатура, принятая правилами ИЮПАК (IUPAC). Не очень сложные углеводороды изостроения называют и по старой рациональной номенклатуре. Однако, пользуясь последней, невозможно называть сложные углеводороды.

**Международная заместительная номенклатура**

По заместительной номенклатуре углеводороды изостроения рассматриваются как производные нормальных углеводородов, в цепи которых атомы водорода замещены простыми углеводородными радикалами, образующими боковые цепи. В формуле предельного углеводорода, который требуется назвать, выбирают основу, т.е. самую длинную (главную) цепь углеродных атомов. Затем эти атомы последовательно нумеруют, начиная с того конца главной цепи, к которому ближе боковое ответвление. В названии соединения цифрами указывают номера углеродных атомов, при которых находятся боковые радикалы, затем (через дефис) названия этих радикалов и, наконец, название нормального углеводорода, имеющего столько же углеродных атомов, сколько их содержится в самой длинной цепи, т.е. в основе данного углеводорода. Например, гексаны (1) и (2) по заместительной номенклатуре называют:

1 2 3 4 5 1 2 3 4 5

СН3—СН—СН2—СН2—СН3 СН3—СН2—СН—СН2—СН3

⎪ ⎪

СН3 (1) СН3 (2)

2-метилпентан 3-метилпентан

Если в углеводороде несколько одинаковых боковых радикалов, в названии (через запятые) пишут номера всех углеродных атомов цепи, при которых одинаковые радикалы находятся, потом прописью, пользуясь греческими, указывают число этих радикалов, а затем уже их название. Так, гексаны (3) и (4) называют:

1 2 3 4 СН3

СН3—СН—СН—СН3 (3) 1 2⎪ 3 4

⎪ ⎪ СН3—С—СН2—СН3 (4)

СН3 СН3 ⎪

2,3-диметил бутан СН3 2,2-диметилбутан

Самую длинную углеродную цепь выбирают и нумеруют так, чтобы вне ее остались наиболее простые остатки, а цифры в названии, указывающие положение остатки, были бы наименьшими. Если на равных расстояниях от концов цепи имеется с одной стороны один, а с другой два таких же боковых остатка, нумерацию начинают со стороны двух остатков (со стороны наибольшего разветвления цепи). А если в равных положениях от концов цепи находятся различные по сложности боковые остатки, начало нумерации ведут со стороны простейшего.

В общем названии углеводорода вначале указывают положение, число и наименование простейших остатков, потом следующие по сложности, т.е. сначала метильных, затем этильных, пропильных, бутильных и т.п. Приведем для примера формулу и название одного из деканов (С10Н22) изостроения:

СН3

5 4⎪ 3

СН3—СН—СН—СН2—СН3

2⏐

CH3—C—CH3

1⏐

2,2,4-триметил-3-этилпентан CH3

Если после выбора главной цепи боковые остатки оказываются в свою очередь разветвленными, они могут быть названы с использованием принятых для них наименований (изопропил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, изоамил и т.п.). Для наименования более сложных разветвленных остатков, не имеющих установленных тривиальных названий, в них тоже выбирают и нумеруют самую длинную цепь и дают ей название соответствующего нормального остатка; при этом началом цепи и обозначенным цифрой 1 должен быть углерод, тот, который связан с главной цепью сложного углеводорода. Например, для остатков С5Н11 –

1 2 3 4 1 2 3 1 2 3

—СН—СН2—СН2—СН3 —СН—СН2—СН3 —СН—СН—СН3

⎪ ⎪ ⎪ ⎪

СН3 СН2—СН3 СН3 СН3

1-метилбутил 1-этилпропил 1,2-диметилпропил

В общем названии сложного углеводорода название таких остатков заключается в скобки; перед скобкой ставят цифру, обозначающую положение этого остатка в главной цепи. Например:

СН3 СН2—СН3

1 2⎪ 3 4 5 6 7⎪ 8 9 10

СН3—СН—СН2—СН2—СН—СН—СН—СН2—СН2—СН3

⎪

СН3—СН—СН2 СН—СН—СН3

⎪ ⎪ ⎪ 2-метил-7-этил-5-изобутил-

СН3 СН3 СН3 6-(1,2-диметилпропил)декан.

**Рациональная номенклатура**

По рациональной номенклатуре соединения рассматривают как производные простейшего члена данного гомологического ряда; в частности, насыщенные углеводороды рассматриваются как производные метана, водородные атомы которого заменены углеводородными остатками (число последних, естественно, не может быть больше четырех). В формуле соединения, которое требуется назвать, за основу берут какой-нибудь углеродный атом (обычно тот, вокруг которого сгруппировано наибольшее число наиболее простых остатков), принимая его за углерод молекулы метана. Название составляют из наименований соединенных с этим углеродным атомом остатков (радикалов), а в конце ставят слово метан. При этом количество одинаковых радикалов обозначают с помощью греческих числительных. Так, вышеуказанные гексаны по рациональной номенклатуре называются следующим образом : СН3

⎪

СН3—СН—СН2—СН2—СН3 СН3—С—СН2—СН3

⎪ ⎪

СН3 диметилпропилметан СН3 триметилэтилметан

В таблице 2 сопоставлены заместительные и рациональные названия всх изомерных гексанов (С6Н14).

Таблица 2.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| формула | название | |
| заместительное | рациональное |
| СН3—СН2—СН2—СН2—СН2—СН3 | Гексан | н-гексан |
| СН3—СН—СН2—СН2—СН3  ⎪  СН3 | 2-метилпентан | диметилпропилметан |
| СН3—СН2—СН—СН2—СН3  ⎪  СН3 | 3-метилпентан | метилдиэтилметан |
| СН3—СН—СН—СН3  ⎪ ⎪  СН3 СН3 | 2,3-диметилбутан | диметил-втор-пропилметан (диметилизопропилметан) |
| СН3  ⎪  СН3—С—СН2—СН3  ⎪  СН3 | 2,2-диметилбутан | триметилэтилметан |

**Физические свойства насыщеных углеводородов**

Насыщенные углеводороды – бесцветные вещества, практически не растворимые в воде, с плотностью меньше 1. В зависимости от состава они представляют собой газообразные, жидкие или твердые вещества. При этом температура кипения, температура плавления и плотность отдельных членов в гомологических рядах повышается по мере возрастания числа углеродных атомов в молекулах.

Метан, этан, пропан и бутан при обычных условиях представляют собой газы; они почти не имеют запаха. Пентан и следующие за ним углеводороды (вплоть до С16Н14) – жидкости с характерным "бензиновым" запахом и различной, постепенно снижающейся летучестью. Высшие насыщенные углеводороды – твердые нелетучие вещества, не имеющие запаха. Эта зависимость в изменении свойств по мере усложнения количественного состава в гомологических рядах углеводородов была открыта К. Шорлеммером.

Температуры кипения и плавления углеводородов зависят и от их строения. Нормальные углеводороды кипят выше, чем углеводороды изостроения. С другой стороны, самую высокую температуру плавления имеет тот изомер, цепь которого наиболее разветвлена.

Зависимость физических свойств изомерных углеводородов (пентанов) от строения.

Таблица 3.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название | состав | Строение | Ткип., оС | Тпл., оС |
| Пентан | С5Н12 | СН3—СН2—СН2—СН2—СН3 | 36,07 | -129,8 |
| 2-метилбутан (изопентан) | С5Н12 | СН3—СН—СН2—СН3  ⎪  СН3 | 27,9 | -159,9 |
| 2,2-диметил- пропан (неопентан) | С5Н12 | СН3  ⎪  СН3—С—СН3  ⎪  СН3 | 9,5 | -16,6 |

Указанные различия в свойствах углеводородов разного состава и строения используют при разделении их смесей, например, при перегонке нефти.

**Список литературы**

Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии. М., Высшая школа, 1975. 510 с.

Нечаев А.П. Органическая химия. М., Высшая школа, 1976. 288 с.

Артеменко А.И. Органическая химия. М., Высшая школа, 2000. 536 с.

Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М., Высшая школа, 1999. 768 с.