Лекция 2. Алифатические системы, содержащие σ связи

План лекции:

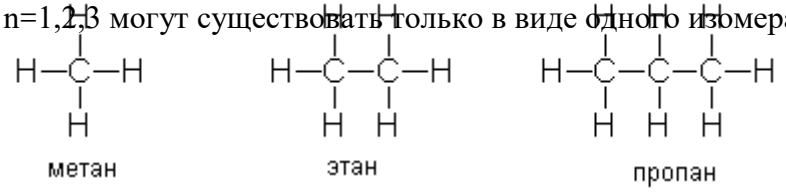
1. *Алканы. Гомологический ряд, изомерия и номенклатура.*
2. *Природные источники алканов.*
3. *Методы получения и физические свойства.*
4. *Природа С - С и С - Н связей в алканах.*
5. *Химические свойства алканов.*
6. *Циклоалканы и их производные.*
7. *Стереохимия кольцевых систем.*
8. *Номенклатура, свойства.*

1. Алканы Гомологический ряд, изомерия и номенклатура.. Простейшими органическими соединениями являются углеводороды, состоящие из углерода и водорода. В зависимости от характера химических связей в углеводородах и соотношения между углеродом и водородом они подразделяются на предельные и непредельные (алкены, алкины и др.)

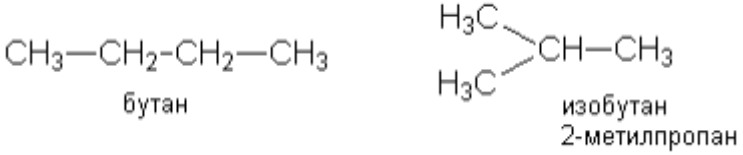
Предельными углеводородами (алканами, углеводородами метанового ряда) называются соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым другим соседним атомом не более одной валентности, причем, все не затраченные на соединение с углеродом валентности насыщены водородом. Все атомы углерода в алканах находятся в sp^3 - состоянии. Предельные углеводороды образуют гомологический ряд, характеризующийся общей формулой CnH2n+2. Родоначальником этого ряда является метан.

Изомерия. Номенклатура.

Алканы с n=1,2,3 могут существовать только в виде одного изомера



Начиная с n=4, появляется явление структурной изомерии.



Число структурных изомеров алканов быстро растет с увеличением числа углеродных атомов, например, пентан имеет 3 изомера, гептан - 9 и т.д.

Число изомеров алканов увеличивается и за счет возможных стереоизомеров. Начиная с C_7H_{16} возможно существование хиральных молекул, которые образуют два энантиомера. Номенклатура алканов.

Доминирующей номенклатурой является номенклатура IUPAC. В тоже время в ней присутствуют элементы тривиальных названий. Так, первые четыре члена гомологического ряда алканов имеют тривиальные названия.

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

Названия остальных гомологов образованы от греческих латинских числительных. Так, для следующих членов ряда нормального (неразветвленного) строения используются названия: C_5H_{12} - пентан, C_6H_{14} - гексан, C_7H_{18} - гептан, C_8H_{18} - октан, C_9H_{20} - нонан, $C_{10}H_{22}$ - декан, $C_{11}H_{24}$ - ундекан, $C_{12}H_{26}$ - додекан, $C_{13}H_{28}$ - тридекан, $C_{14}H_{30}$ - тетрадекан, $C_{15}H_{32}$ - пентадекан и т.д.

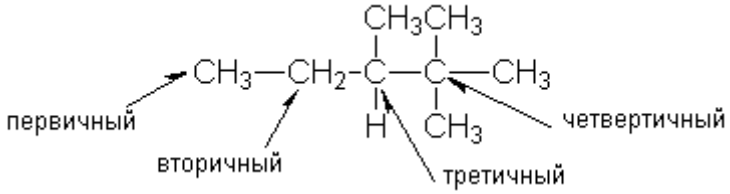
Основные правила IUPAC для разветвленных алканов

а) выбирают наиболее длинную неразветвленную цепь, название которой составляет основу (корень). К этой основе прибавляют суффикс “ан”

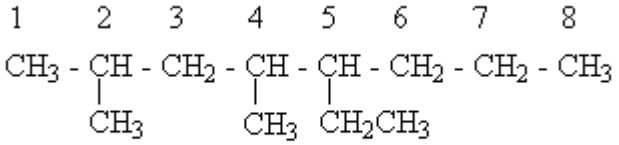
б) нумеруют эту цепь по принципу наименьших локантов,

в) заместитель указывают в виде префиксов в алфавитном порядке с указанием места нахождения. Если при родоначальной структуре находятся несколько одинаковых заместителей, то их количество указывают греческими числительными.

В зависимости от числа других углеродных атомов, с которыми непосредственно связан рассматриваемый углеродный атом, различают: первичные, вторичные, третичные и четвертичные углеродные атомы.



Пример:



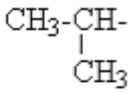
2,4-диметил-5-этилоктан

В качестве заместителей в разветвленных алканах фигурируют алкильные группы или алкильные радикалы, которые рассматриваются как результат отщепления от молекулы алкана одного водородного атома.

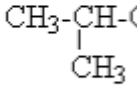
Название алкильных групп образуют от названия соответствующих алканов путем замены последних суффикса “ан” на суффикс “ил”.

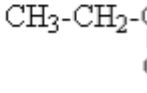
CH_3 - метил CH_3CH_2 - этил

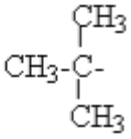
$CH_3CH_2CH_2$ – пропил

 - изопропил

$CH_3CH_2CH_2CH_2$ - -бутил

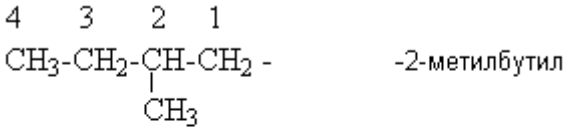
 -изобутил

 -*втор*-бутил

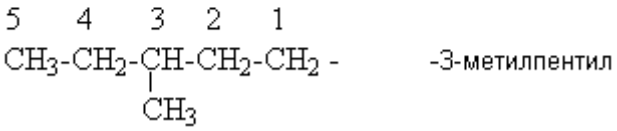


-*трет*-бутил

Для названия разветвленных алкильных групп используют также нумерацию цепи:



-2-метилбутил



-3-метилпентил

Начиная с этана, алканы способны образовывать конформеры, которым соответствует заторможенная конформация. Возможность перехода одной заторможенной конформации в другую через заслоненную определяется барьером вращения. Определение структуры, состава конформеров и барьеров вращения являются задачами конформационного анализа.

Методы получения алканов.

1. Фракционная перегонка природного газа или бензиновой фракции нефти. Таким способом можно выделять индивидуальные алканы до 11 углеродных атомов.

2. Гидрирование угля. Процесс проводят в присутствии катализаторов (оксиды и сульфиды молибдена, вольфрама, никеля) при 450-470^{o}C и давлениях до 30 Мпа. Уголь и катализатор растирают в порошок и в суспензированном виде гидрируют, борботируя водород через суспензию. Получающиеся смеси алканов и циклоалканов используют в качестве моторного топлива.

3. Гидрирование CO и CO_2.

$CO + H_2$ - алканы $CO_2 + H_2$ - алканы

В качестве катализаторов этих реакций используют Co, Fe, и др. d - элементы.

4. Гидрирование алкенов и алкинов.

$$RCH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{cat} RCH_2CH_3$$

$$RC{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow{cat} RCH_2CH_3$$

В качестве катализаторов используют Ni, Pt, Pd.

5. Металлоорганический синтез.

а). Синтез Вюрца.

2RHal + 2Na = R- R + 2NaHal

Этот синтез малопригоден, если в качестве органических реагентов используют два разных галогеналкана.

б). Протолиз реактивов Гриньяра. RHal + Mg = RMgHal

RMgHal + HOH = RH + Mg(OH)Hal

в). Взаимодействие диалкилкупратов лития (LiR_2Cu) с алкилгалогенидами

$LiR_2Cu + R\text{-}X = R\text{-}R + RCu + LiX$

Сами диалкилкупраты лития получают двухстадийным способом

$$R\text{-}X + 2\,Li \xrightarrow{\text{эфир}} R\text{-}Li + LiX$$

2R- Li + CuI = LiR2Cu + LiI

6. Электролиз солей карбоновых кислот (синтез Кольбе).

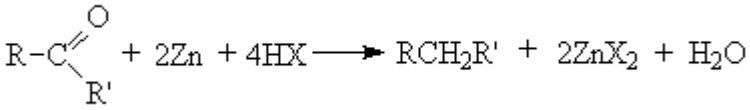
$2CH_3COONa + 2H_2O \rightarrow CH_3\text{-}CH_3 + 2CO_2 + 2NaOH + H_2$

7. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами.

$$RCOONa + NaOH \xrightarrow{t} RH + Na_2CO_3$$

Реакция используется для синтеза низших алканов.

8. Гидрогенолиз карбонильных соединений и галогеналканов. а). Карбонильные соединения. Синтез Клемменса.



$$R\text{-}C(=O)\text{-}R' + 2Zn + 4HX \longrightarrow RCH_2R' + 2ZnX_2 + H_2O$$

б). Галогеналканы. Каталитический гидрогенолиз.

$$RHal + H_2 \xrightarrow{cat} RH + HHal$$

В качестве катализаторов используют Ni, Pt, Pd.

в) Галогеналканы. Реагентное восстановление. RHal + 2HI = RH + HHal + I_2

Физические свойства алканов

Алканы представляют собой бесцветные вещества, в обычных условиях газообразные или жидкие. Алканы с большим числом углеродных атомов (nC >15) – твердые вещества. Жидкие и твердые алканы намного легче воды.

Молекулы алканов представляют собой совокупность s -связей (C-H и C-C), характеризующихся высокой прочностью, низкими полярностью и поляризуемостью. Возбуждение молекул алканов требует большой энергии, поэтому они поглощают только в вакуум-УФ-области (125-140 нм) и являются хорошими растворителями для снятия электронных спектров различных веществ.

В колебательных спектрах (ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния) для алканов характерно поглощение в интервалах 2800-2960 $см^{-1}$ (валентные колебания связей С-Н) и 1360-1480 $см^{-1}$ (деформационные колебания связей групп CH_2 и CH_3).

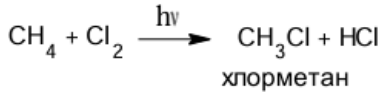
Химические свойства алканов

Высокая прочность С-С и С-Н связей в алканах обусловливают их высокую инертность, а низкая полярность и поляризуемость – склонность к гомолитическим реакциям. По этим причинам большинство реакций алканов имеет радикальный характер, а для успеха их протекания требуется внешнее энергетическое воздействие (например, температура, фотолиз, катализ).

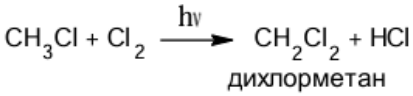
Свободнорадикальные реакции алканов

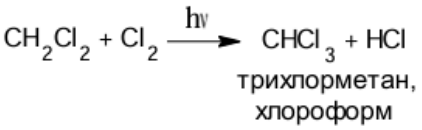
ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

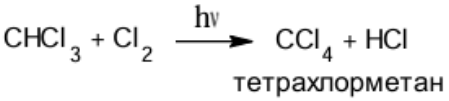
Хлорирование алканов протекает под действием солнечного света, УФ-излучения или сильного нагревания (до 300-500 оС):



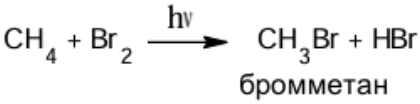
При избытке хлора может происходить дальнейшее замещение атомов водорода:







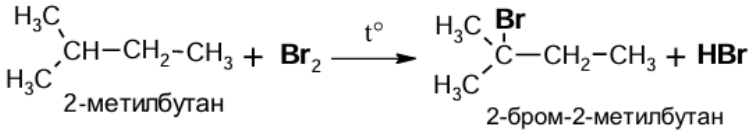
Эта реакция протекает по цепному радикальному механизму. Реакция бромирования протекает аналогично, но с меньшей скоростью:



Реакции с фтором и иодом на практике не проводят: фтор действует слишком энергично, разрушая молекулу, иодирование же, наоборот, протекает слишком медленно и с очень низкими выходами.

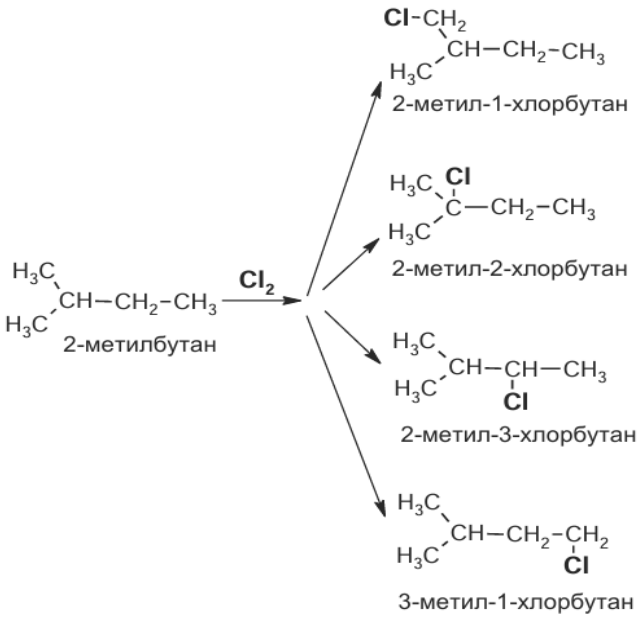
В ходе реакций радикального замещения с участием разветвленных алканов легче всего замещается атом водорода у третичного атома углерода, поскольку связь С-Н при третичном атоме наименее прочная. Труднее замещается атом водорода у вторичного атома углерода, и, наконец, сложнее всего разорвать связь С-Н при первичном атоме углерода.

Эта закономерность сказывается, прежде всего, на составе продуктов реакций алканов с бромом. Например, при бромировании 2-метилбутана происходит замещение атома водорода именно у третичного атома углерода и образуется только одно органическое вещество – 2-бром-2-метилбутан:



В то же время при хлорировании разветвленных алканов образуется смесь различных хлорзамещенных продуктов. Дело в том, что радикал Cl·, будучи более активным, чем Br·, практически «не чувствует» разницы в прочности связей, поэтому почти с равной вероятностью замещает любой из атомов водорода.

Так, при реакции 2-метилбутана с хлором образуется четыре монохлорзамещенных вещества в сопоставимых количествах:



НИТРОВАНИЕ

Нитрование алканов (реакция Коновалова) происходит при их нагревании с разбавленной азотной кислотой, например:

$$CH_4 + HNO_{3(разб.)} \xrightarrow{140\ ^\circ C} \underset{\text{нитрометан}}{CH_3\text{-}NO_2} + H_2O$$

При нитровании гомологов метана, так же как и при бромировании, в первую очередь замещается атом водорода у третичного атома углерода, затем - у вторичного, и в последнюю очередь – у первичного. Например, при нитровании бутана преимущественно образуется продукт замещения атома водорода у вторичного атома углерода:

$$\underset{\text{бутан}}{H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + HNO_{3\ (разб.)} \xrightarrow{140\ ^\circ C}$$

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$$

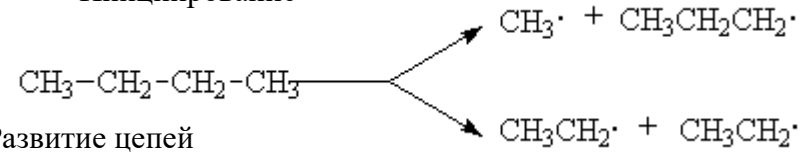
2-нитробутан

Реакции крекинга

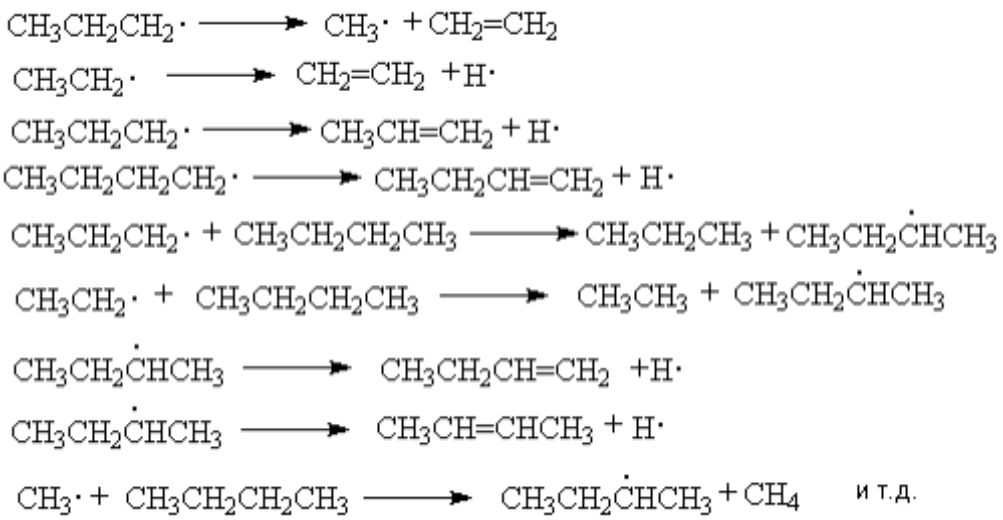
При нагревании выше 500^{O}C алканы подвергаются пиролитическому разложению с образованием сложных смеси продуктов, соотношение которых зависит от температуры и времени реакции. Вся совокупность протекающих при этом реакций называется крекингом.

Это типичный свободнорадикальный процесс, инициируемый гомолитическим распадом углерод-углеродных связей исходных алканов. Механизм этого процесса может быть представлен на примере крекинга *н*-бутана:

Инициирование



Развитие цепей



В соответствии с приведенным механизмом основными продуктами крекинга являются алканы и алкены, содержащие меньшее число углеродных атомов, чем исходный алкан. Если крекинг проводить более глубоко и в жестких условиях, то такой исчерпывающий процесс приводит к преимущественному образованию этилена. Этот процесс называется пиролизом. Он реализуется в широких масштабах для производства этилена.

Другим важным процессом превращения алканов является каталитический крекинг, осуществляемый на алюмосиликатных катализаторах при 400-450^{o}C. Изомеризующее и ароматизирующее действие катализаторов в этом процессе обусловливает образование в значительных количествах алканов с разветвленной структурой и арены. Благодаря этому образующиеся углеводородные фракции имеют высокое октановое число. Поэтому каталитический крекинг является основным процессом для промышленного производства высокооктановых бензинов.

Особое место среди процессов крекинга занимает термический крекинг метана, осуществляемый для промышленного синтеза ацетилена.

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2.$$

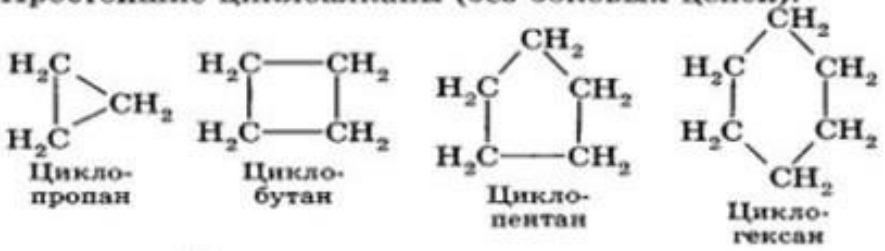
С целью обеспечения необходимой температуры процесса его совмещают с процессом сжигания метана в едином реакционном объеме.

Циклоалканы и их производные

● Циклоалканы (циклопарафины) — это насыщенные углеводороды, содержащие цикл из 3, 4, 5, 6 и более атомов углерода.

$$C_nH_{2n},\ n \geq 3$$

Простейшие циклоалканы (без боковых цепей):



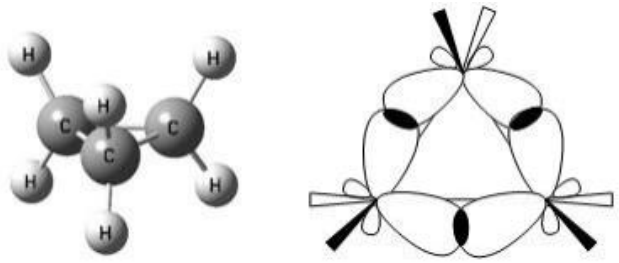
Строение циклоалканов

Атомы углерода в молекулах циклоалканов находятся в состоянии sp^3-гибридизации и образует четыре σ-связи С–С и С–Н. В зависимости от размеров цикла меняются валентные углы.

В малых циклах (циклопропан и циклобутан) валентные углы между связями С–С сильно отличаются от валентных углов между связями С–С в алканах ($109^o35'$). Поэтому в малых циклах возникает напряжение, которое приводит к **высокой реакционной способности** таких циклоалканов.

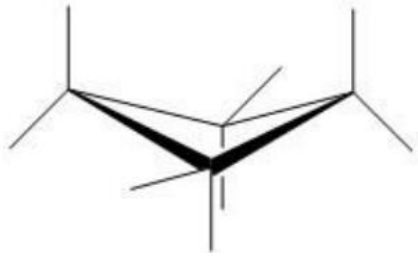
Самый простой циклоалкан — циклопропан, представляет, по сути, плоский треугольник.соединяющей ядра атомов, а отклоняются от неё, уменьшая напряжение в молекуле циклопропана.

По свойствам «банановые» связи напоминают π-связи. Они легко разрываются.



Поэтому циклопропан очень легко вступает в реакции присоединения с разрывом углеродного цикла.

Остальные циклоалканы имеют неплоское строение. Молекула циклобутана имеет перегиб по линии, соединяющей первый и третий атомы углерода в кольце:

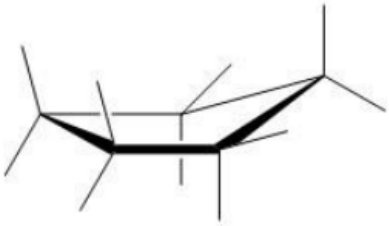


Циклобутан также вступает в реакции **присоединения,** но угловое напряжение в циклобутане меньше, чем в циклопропане, поэтому реакции присоединения к циклобутану протекают сложнее.

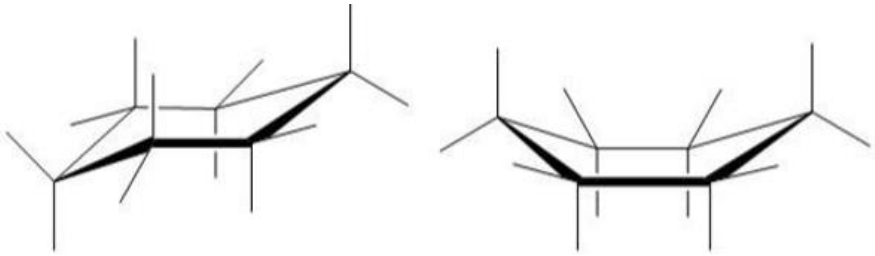
Большие циклы имеют более сложное, неплоское строение, вследствие чего угловое напряжение в молекулах больших циклоалканов почти отсутствует.

Циклоалканы с большим циклом не вступают в реакции присоединения. Для них характерны реакции замещения.

Строение циклопентана также неплоское, молекула представляет собой так называемый «конверт».

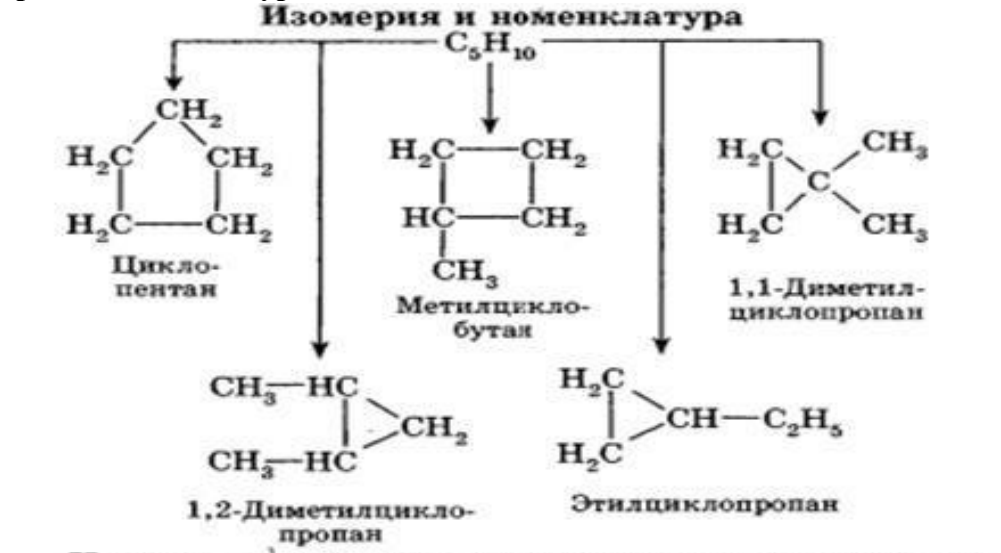


Молекула циклогексана не является плоским многоугольником и принимает различные конформации, имеющие названия «кресло» и «ванна»:



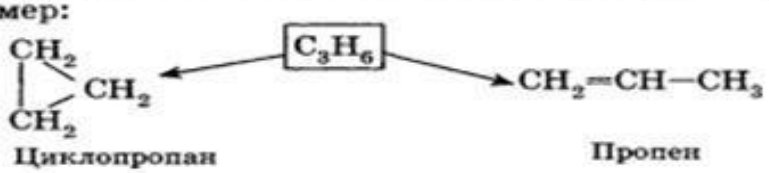
«кресло» «ванна»

Изомерия и номенклатура



Циклоалканы изомерны соответствующим алкенам.

Например:



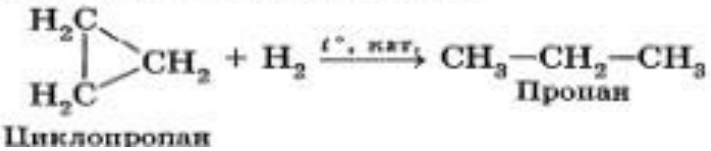
Свойства циклоалканов

Физические свойства

Циклопропан, циклобутан — газообразные вещества. Циклопентан, циклогексан — жидкие вещества; высшие циклоалканы — твердые вещества. Все циклоалканы плохо растворимы в воде.

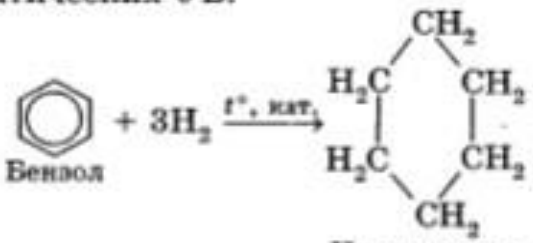
Химические свойства

Для циклоалканов характерны все химические свойства насыщенных углеводородов: реакции замещения, отщепления (дегидрирование), разложения и окисления. В отличие от алканов для циклоалканов возможны реакции присоединения. Например:

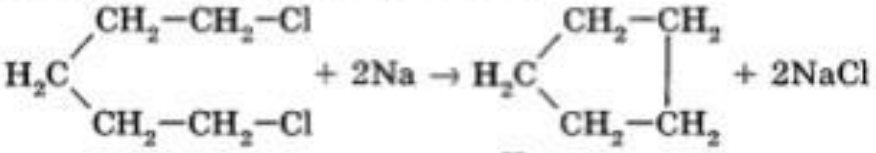


Получение

1. Из нефти (входят в состав нафтеновых нефтей).
2. Из ароматических УВ:



3. Из дигалогенпроизводных УВ:



Контрольные вопросы:

1. Какие природные источники углеводородов вам известны?
2. Каковы химические свойства алканов?
3. Какие углеводороды называются циклоалканами?

Рекомендуемая литература:

1. Москва, В. В. Органическая химия: базовые принципы: учебник для вузов / В. В. Москва. — 2-е изд. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 143 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-09419-0. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/585896/p.28

2. Гаршин, А. П. Органическая химия: учебное пособие для вузов / А. П. Гаршин. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 189 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20434-6. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/584325/p.3

3. Каминский, В. А. Органическая химия: учебник для вузов / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 583 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20926-6. — Текст: электронный — URL: https://urait.ru/bcode/590051/p.528.

4. Слабко, О. Ю. Органическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / О. Ю. Слабко. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 100 с. — ISBN 978-5-507-53553-8. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: https://e.lanbook.com/book/508910.

5. Реутов, О.А. и др. Органическая химия: В 4-х ч. /О.А. Реутов, А.И Курц, К.П. Бутин.- 3-е изд.- М.:БИНОМ, 2011.