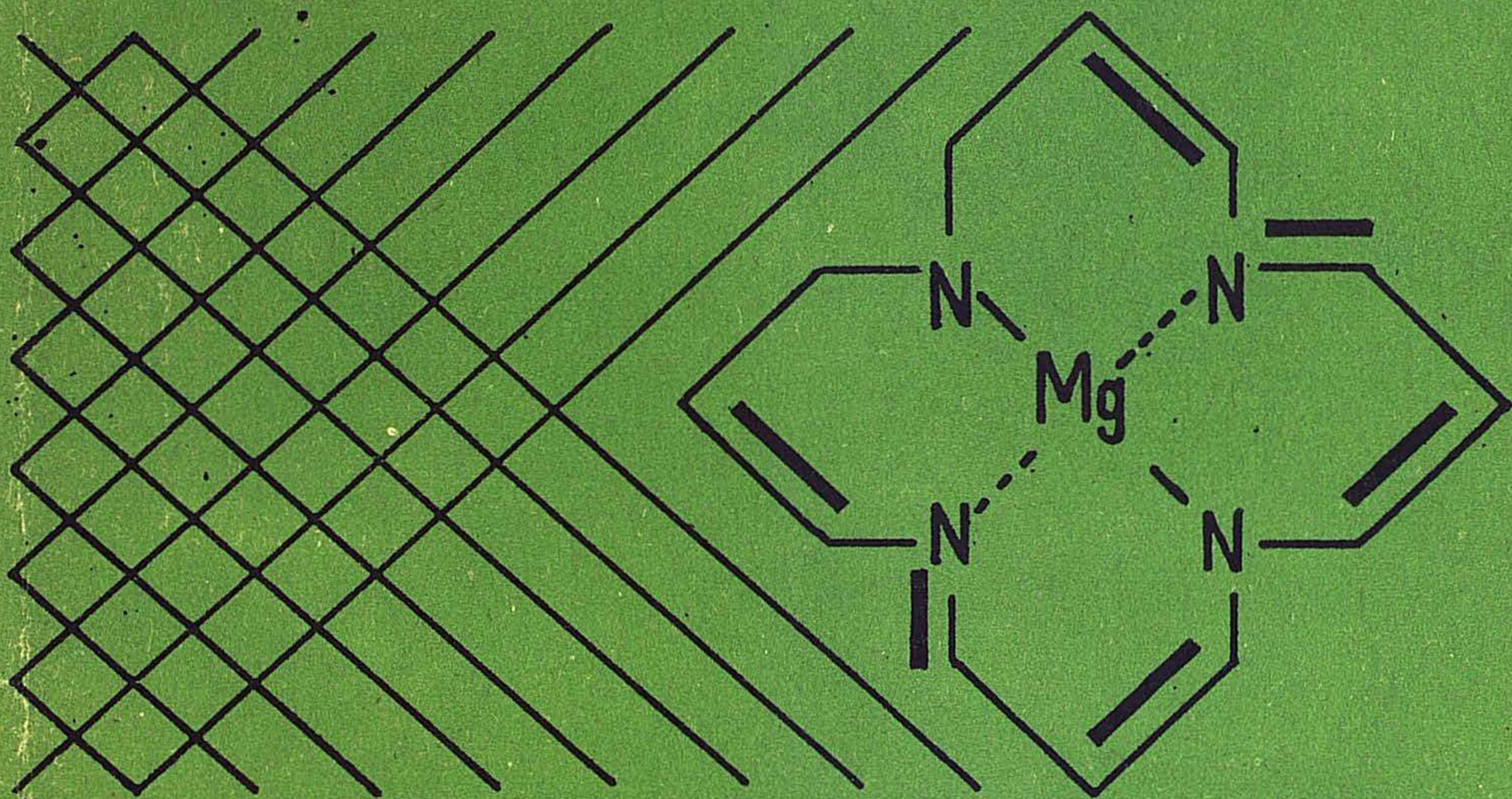


547(075)К

Н 312

Р. Н. НАСИРОВ, Ю. Г. ВИКУЛОВ, Р. Р. МУЛИКОВ.



Краткий курс
по органической
ХИМИИ

Р. Н. НАСИРОВ, Ю. Г. ВИКУЛОВ, Р. Р. МУЛИКОВ

Краткий курс по органической ХИМИИ



**АЛМАТЫ
«ГЫЛЫМ»
1996**

547(075)

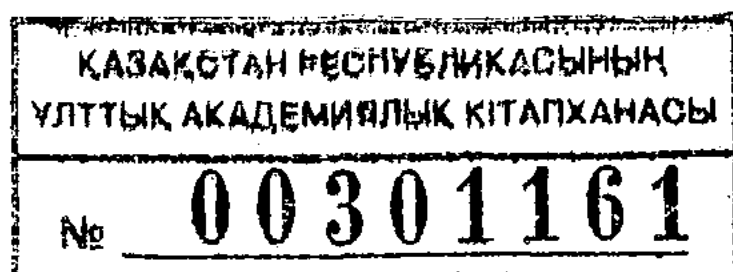
E:\kra+kra0.tif page 4

Н 312

Рецензент
— зав. кафедрой химии нефти и органической химии Государственной академии
нефти и газа имени И. М. Губкина, доктор химических наук, профессор

Р. А. КАРАХАНОВ

Рецензия



**Насиров Р. Н., Викулов Ю. Г., Муликов Р. Р. Краткий курс
по органической химии. — Алматы: Гылым. 1996. — 116 с.**

В информативной форме представлены основные сведения по органической химии. В основу построения учебника положен принцип классификации органических соединений по функциональным группам.

Теоретические положения органической химии рассмотрены с позиций электронной теории строения веществ. Описаны получение и свойства органических веществ. Даны рекомендации ИЮПАК по номенклатуре химических соединений.

Для широкого круга читателей — студентов вузов, преподавателей, лаборантов, химиков-техников, экологов, нефтехимиков и рабочих химических предприятий.

Ил. 9. Табл. 11.

ISBN 5-628-01929-1

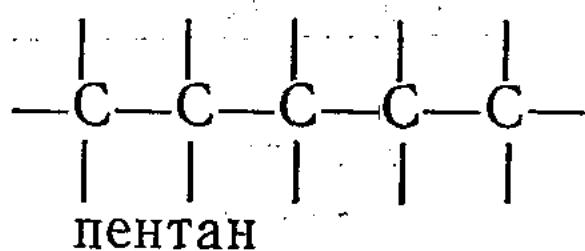
© Насиров Р. Н., Викулов Ю. Г., Муликов Р. Р., 1996

ВВЕДЕНИЕ

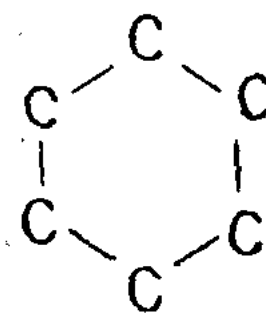
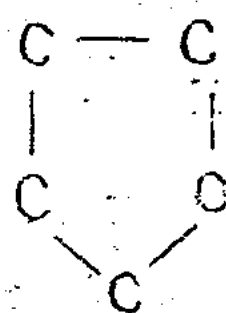
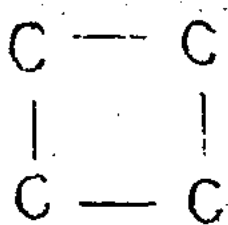
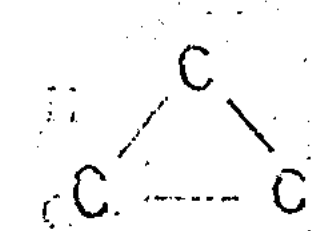
1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В зависимости от структуры углеродного скелета все органические соединения классифицируются следующим образом:

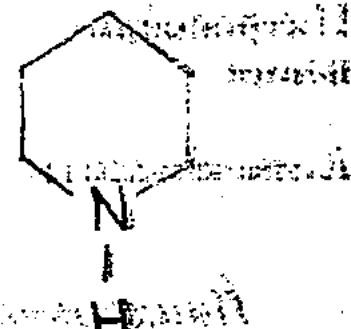
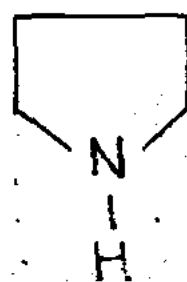
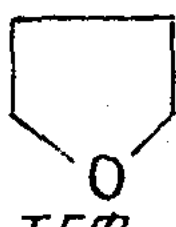
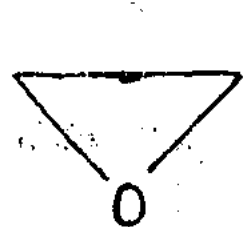
1. Ациклические соединения или соединения с открытой цепью — вещества, имеющие прямую или разветвленную, но обязательно открытую цепь углеродных атомов (насыщенные и ненасыщенные).



2. Карбоциклические соединения — вещества, содержащие в составе своей молекулы кольца (циклы) из углеродных атомов.



3. Гетероциклические соединения — вещества, содержащие в составе своей молекулы замкнутые кольца, в которые кроме атомов углерода входят атомы других элементов (гетероатомы), например азот, кислород, сера.



2. ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

От соединений ациклического, карбоциклического и гетероциклического рядов можно получить различные производные. Производными углеводородов являются вещества, полученные путем замещения одного или нескольких атомов водорода другими атомами или группами атомов. Эти группы называются функциональными, и именно от них в первую очередь зависят химические свойства органических веществ.

В табл. 1 приведены существующие производные углеводородов, отличающиеся друг от друга по функциональным группам (табл. 1).

Таблица 1. Производные углеводородов и функциональные группы

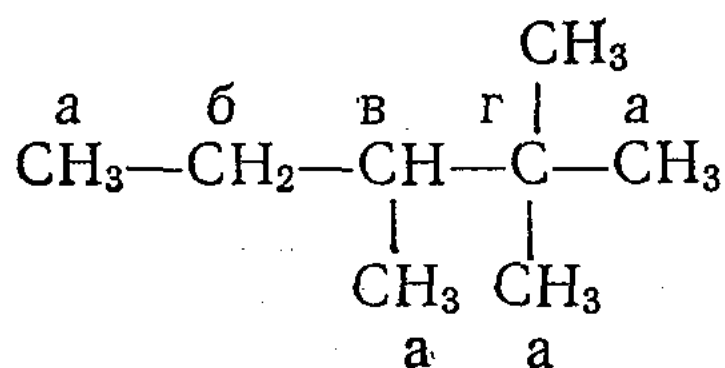
Производные	Функциональная группа	Общая формула
Галогенопроизводные Спирты Простые эфиры	—Cl, —Br (галоген) —OH (гидроксил) —O—	$R - Cl$ $R - OH$ $R_1 - O - R_2$
Кетоны	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$ (карбонил)	$R_1 - \begin{array}{c} O \\ \\ C - R_2 \end{array}$
Альдегиды	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ H \end{array}$ (альдегидная)	$R - \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ H \end{array}$
Кислоты	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ OH \end{array}$ (карбоксил)	$R - \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ OH \end{array}$
Сложные эфиры	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O- \end{array}$ (сложноэфирная)	$R_1 - \begin{array}{c} O \\ \\ C - O - R_2 \end{array}$
Амины	—NH ₂ (амино)	$R - NH_2$
Нитросоединения	—NO ₂ (нитро)	$R - NO_2$
Аминокислоты	$NH_2 - CH - COOH$ 	$NH_2 - \begin{array}{c} CH - COOH \\ \\ R \end{array}$

Примечание. R — углеводородная часть, присоединяется к функциональной.
Органические соединения можно классифицировать также по их элементному составу.

Глава I. НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Радикалы — это остатки соединений, в структуре которых отсутствует один атом водорода. Например, CH_3 — метильный радикал, C_2H_5 — этильный, C_6H_5 — фенил, $\text{CH}_2=\text{CH}$ — винильный и т. д.

Типы углеродных и водородных атомов. Рассмотрим разветвленный углеводород такого строения:



2,2,3-триметилпентан

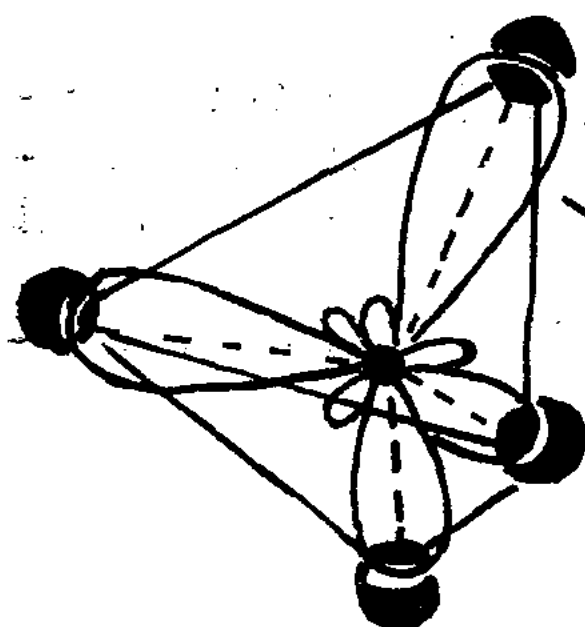
В этом углеводороде имеются атомы углерода четырех различных типов. Атомы, обозначенные значком $\text{C}^{\text{а}}$, соединены с одним углеродным атомом, они называются первичными, а три атома водорода у него — первичными. Атом углерода, обозначенный значком $\text{C}^{\text{б}}$, соединен с двумя атомами углерода, он называется вторичным, а два атома водорода у него именуется вторичными атомами водорода. Атом $\text{C}^{\text{в}}$ называется третичным, а атом углерода $\text{C}^{\text{г}}$ — четвертичным.

Теория гибридизации. После перехода одного s -электрона на вакантную p -орбиталь электронная конфигурация атома углерода приобретает такой вид: $1s^2 2s^1 2p^3$. Орбитали валентных электронов отличаются друг от друга.

В начале 30-х годов нашего столетия крупнейший американский ученый, дважды лауреат Нобелевской премии Л. Полинг создал теорию гибридизации. Согласно этой теории четыре одинаковые связи у атома углерода возникают за счет того, что электронные облака s - и p -электронов «смешиваются», т. е. выравниваются по форме и энергии. Л. Полинг указал три типа гибридизации (sp^3 , sp^2 и sp).

а) Первое валентное состояние атома углерода (sp^3 -гибридизация). При sp^3 -гибридизации смешиваются все валентные орбитали, т. е. из четырех атомных орбиталей ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$) образуются четыре sp^3 -гибридные орбитали. Если представить себе тетраэдр и в центре его — атом углерода, то четыре его гибридные

орбитали направлены к четырем углам тетраэдра и образуют между собой угол $109^{\circ}28'$ (рис. 1).



sp^3 -гибридная орбиталь

Рис. 1. sp^3 -гибридные орбитали атома углерода в молекуле метана

В результате перекрывания гибридных sp^3 -орбиталей атома углерода и s -орбиталей четырех атомов водорода образуется молекула метана с прочными σ -связями.

б) Второе валентное состояние атома углерода (sp^2 -гибридизация). Если взаимодействуют две p -орбитали и одна s -орбиталь, то образуются три гибридные sp^2 -орбитали, это второе валентное состояние атома углерода. Три получившиеся sp^2 -орбитали располагаются в одной плоскости, образуя между собой угол 120° , а перпендикулярно им находится негибридная $2p_z$ -орбиталь (рис. 2).

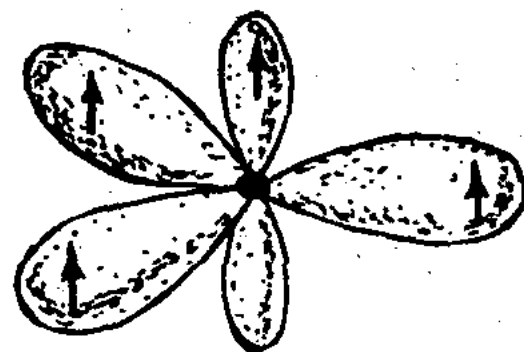
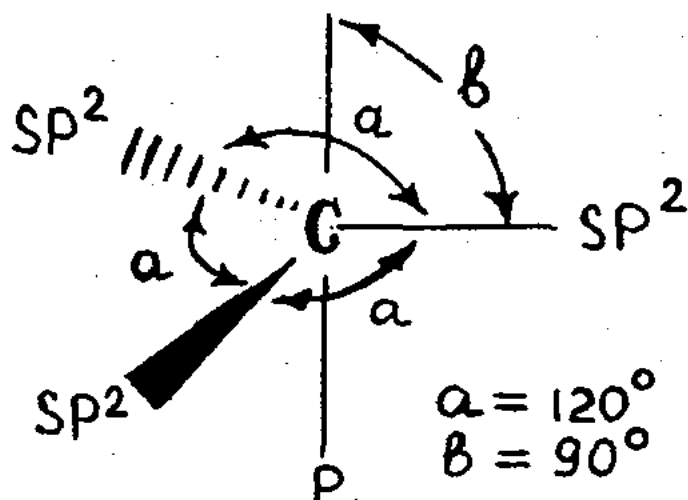


Рис. 2. sp^2 -гибридизованный атом углерода

Это характерно для этиленовых углеводородов (см. рис. 5).

в) Третье валентное состояние атома углерода возникает при гибридизации одной $2s$ -орбитали с одной $2p$ -орбиталью (sp -гибридизация); две p -орбитали остаются негибридизованными. Такое состояние характерно для ацетиленовых углеводородов.

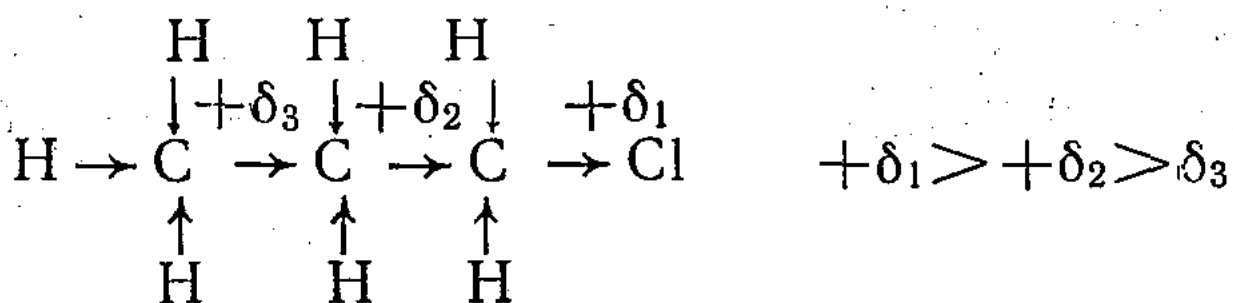
Глава II. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СМЕЩЕНИЙ

Способность органических молекул к тем или иным типам превращений прежде всего определяется распределением и подвижностью электронов.

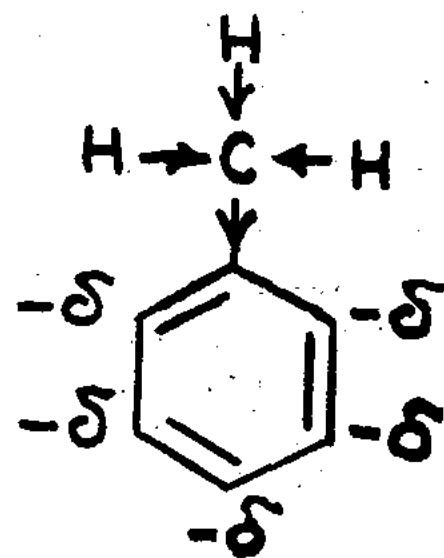
Согласно современным представлениям теории электронных смещений, электронная плотность в молекулах каждого вещества распределена в соответствии с химическим строением.

ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ, ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СИСТЕМУ σ -СВЯЗЕЙ

Индуктивный эффект наблюдается в галогеноалканах, где имеется полярная C—X-связь.



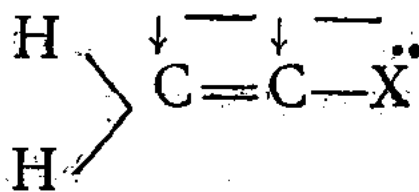
Поляризация связи C—Cl вызывает поляризацию соседних связей углерод — углерод и углерод — водород. Галоген вызывает сильный сдвиг электронов к себе от первого углеродного атома, который становится заряженным более положительно и поэтому будет притягивать электроны от второго углеродного атома и т. д. Такой механизм взаимного влияния атомов в молекуле называется индуктивным эффектом или *I*-эффектом. *I*-эффект может иметь два противоположных направления. Описанный механизм действия галогена — притяжение электронов — понижает электронную плотность в молекуле, в первую очередь у соседнего углеродного атома, и называется отрицательным —*I*-эффектом. Возможен обратный — положительный — индуктивный эффект (*+I*), оказываемый алкильными радикалами: CH_3 , C_2H_5 и т. д. $\pm I$ -эффекты имеют огромное значение для объяснения механизмов многих органических реакций. Например, в толуоле CH_3 -группа сообщает ядру бензола общую повышенную электронную плотность. Этот эффект объясняется большой электроотрицательностью атома углерода кольца, находящегося в состоянии sp^2 -гибридизации (2,62), чем электроотрицательность sp^3 -гибридизованного углерода метильной группы (2,5).



МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ (ЭФФЕКТ СОПРЯЖЕНИЯ)

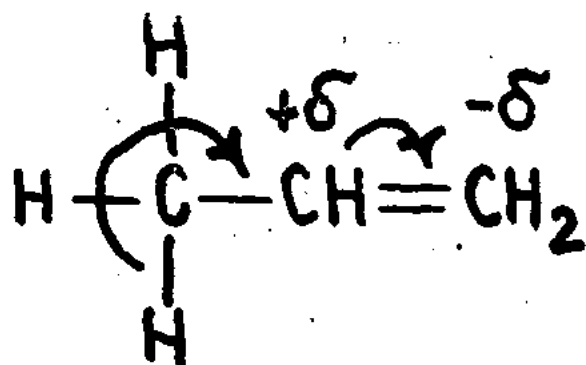
Мезомерный эффект (М) наблюдается, когда X (заместитель) связан с sp^2 - или sp -гибридизованным атомом углерода.

а) p, π -сопряжение

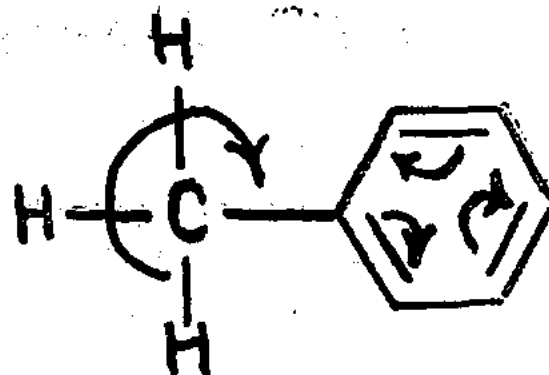


+М-эффект;

б) σ, π -сопряжение (сверхсопряжение)

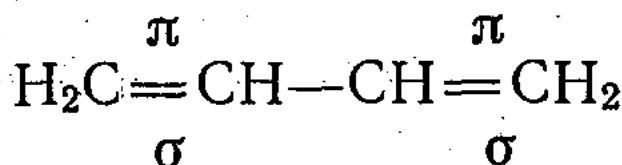


+М-эффект;



+М-эффект;

в) π, π -сопряжение



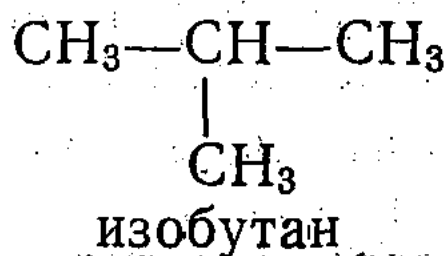
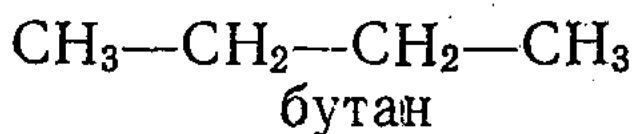
Глава III. ИЗОМЕРИЯ

Изомерия — это существование веществ, имеющих одинаковый молекулярный состав, но отличающихся друг от друга по своей структуре и, следовательно, по физическим и химическим свойствам.

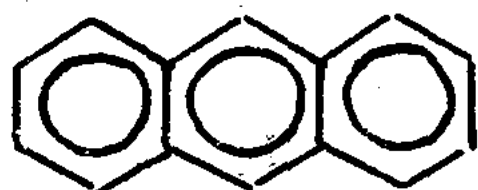
Все типы изомерии органических соединений классифицируются следующим образом:

1. Структурная изомерия —

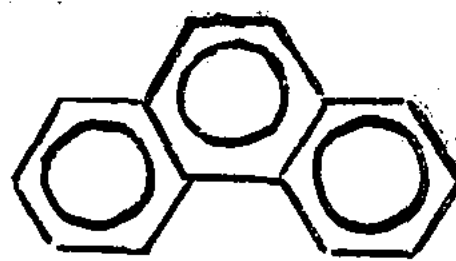
а) изомерия углеродного скелета



зависит от характера углеродной цепи — прямая или разветвленная.

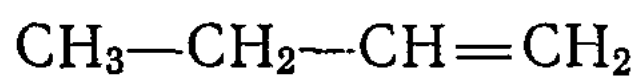


антрацен

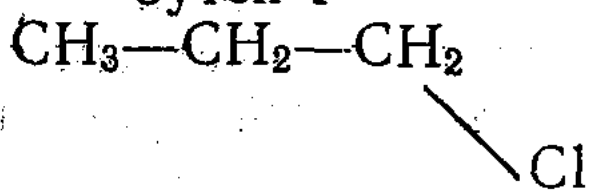


фенантрен

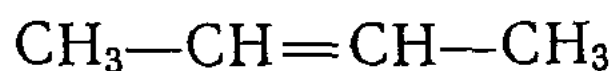
б) изомерия положения (заместителя или кратной связи)



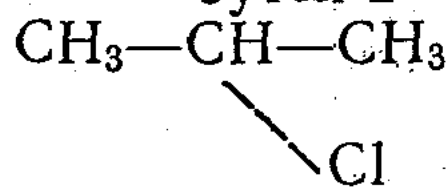
бутен-1



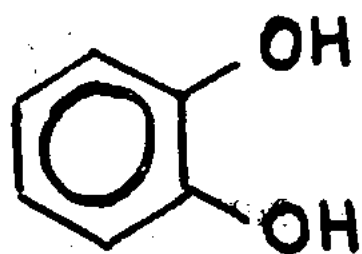
1-хлорпропан



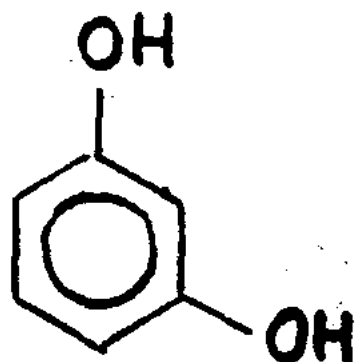
бутен-2



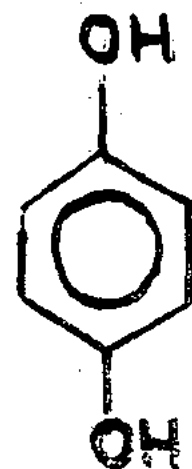
2-хлорпропан



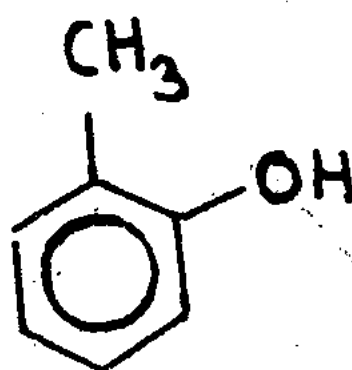
пирокатехин



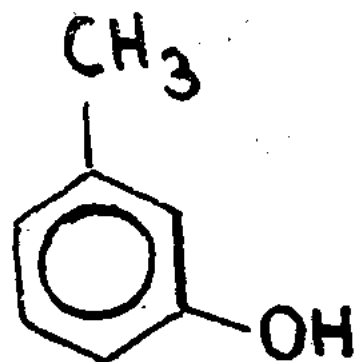
резорцин



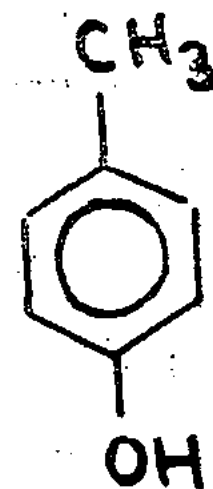
гидрохинон



o-крезол



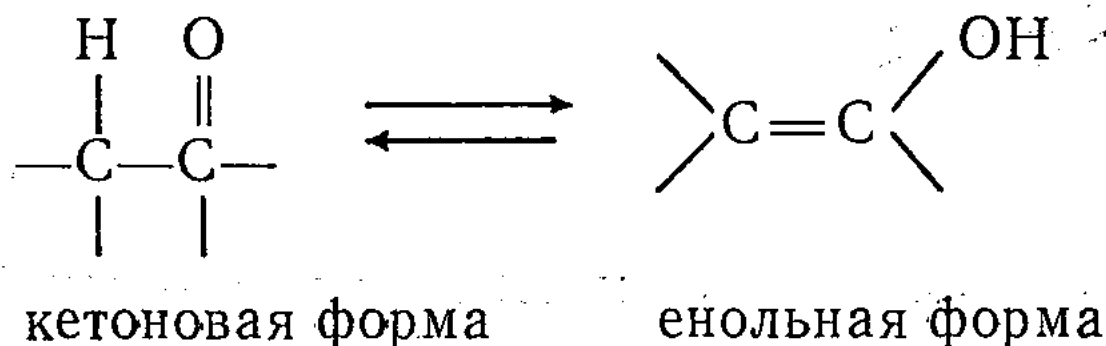
m-крезол



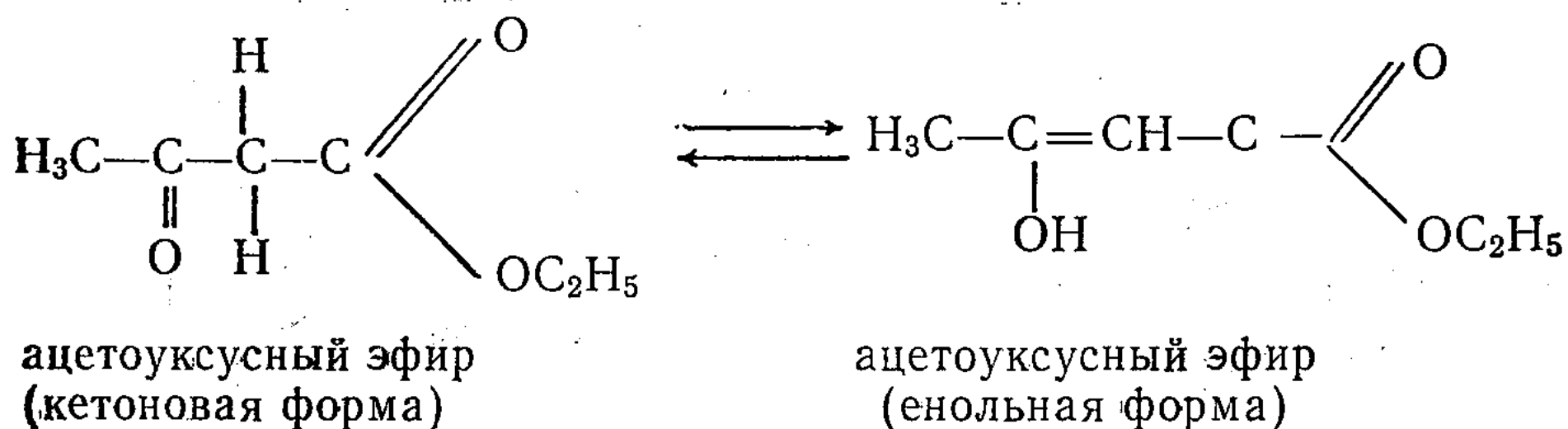
p-крезол

2. Таутомерия (динамическая изомерия). Соединения, в которых по крайней мере один атом водорода присоединен к атому углерода, соседнему с карбонильной группой, могут существовать

в двух изомерных формах. Изомер, содержащий карбонильную группу, называется кетоформой. У другого, не содержащего карбонильной группы, вместо нее имеется гидроксильная группа при двойной углерод-углеродной связи. Этот изомер называется енольной формой.

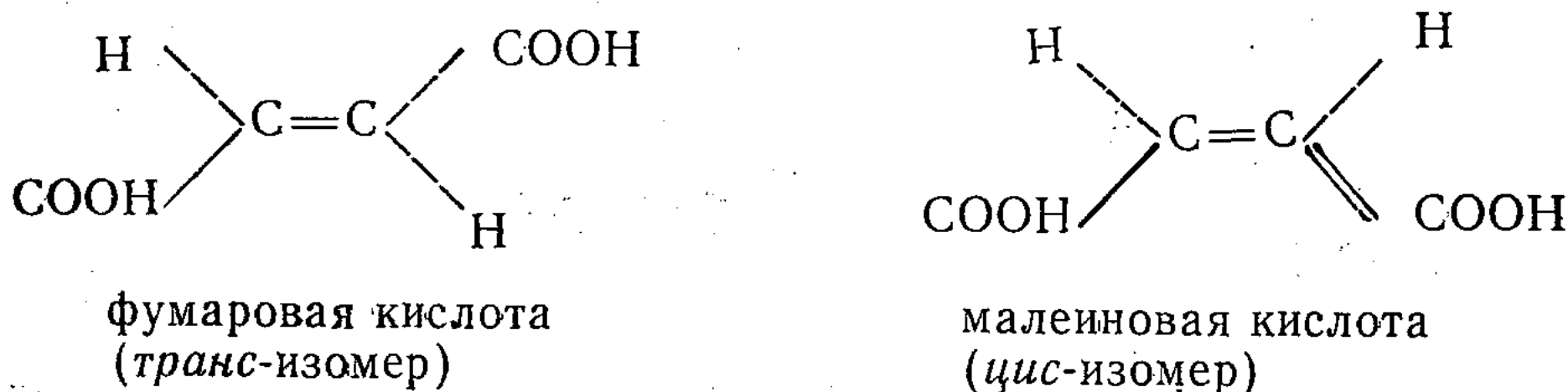


Процесс, в котором осуществляется переход кетонной формы в енольную, называется енолизацией, что является частным случаем таутомерии. В качестве примера возьмем этиловый эфир ацетоуксусной кислоты

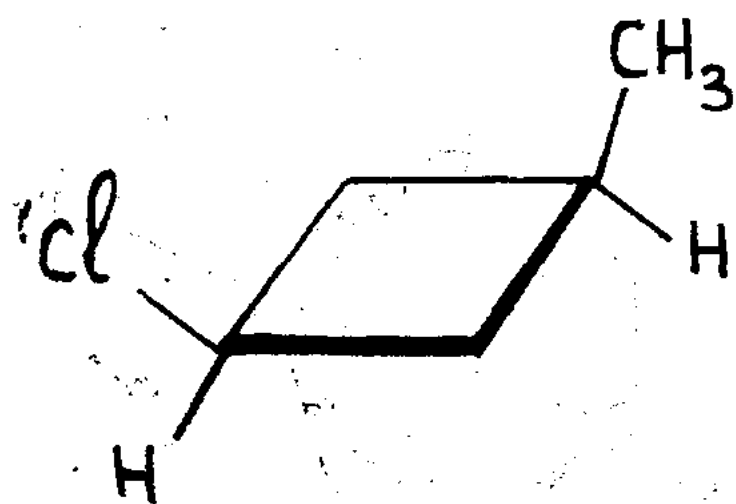


3. Stereoisomerism (spatial isomerism). Compounds have the same structural formula, but differ in the arrangement of atoms or groups in space.

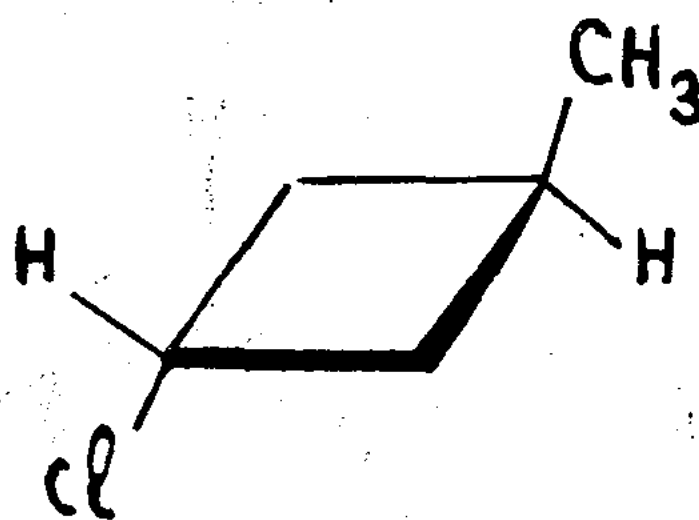
a) geometric isomerism (*cis*- and *trans*-)



This type of isomerism is also possible for cyclic saturated compounds (with ring size up to C_8). Substituents can be located either on the same (*cis*-), or on different (*trans*-) sides of the conditional plane of the ring.

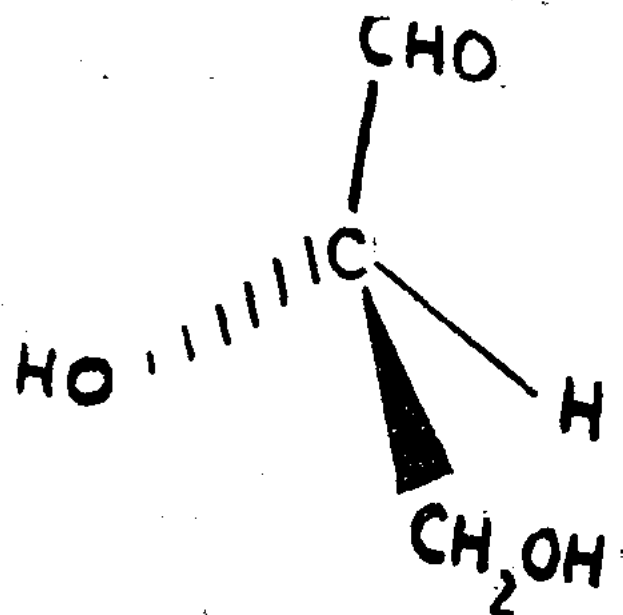
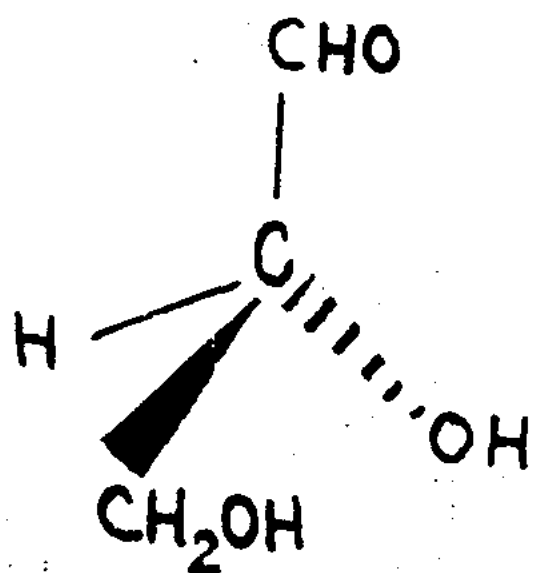


цис-1-метил-3-хлор-циклобутан



транс-1-метил-3-хлор-циклобутан

б) оптическая изомерия

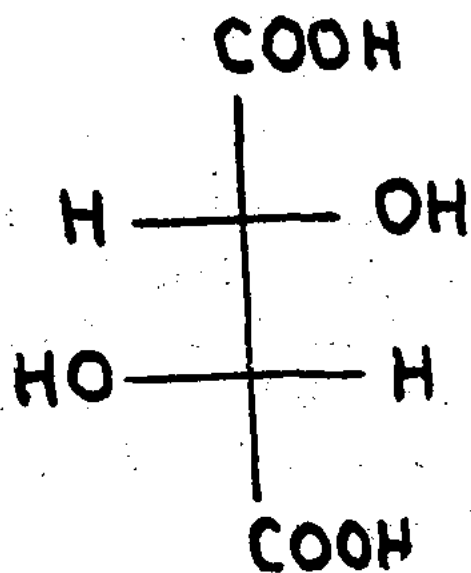


D (+) глицириновый альдегид

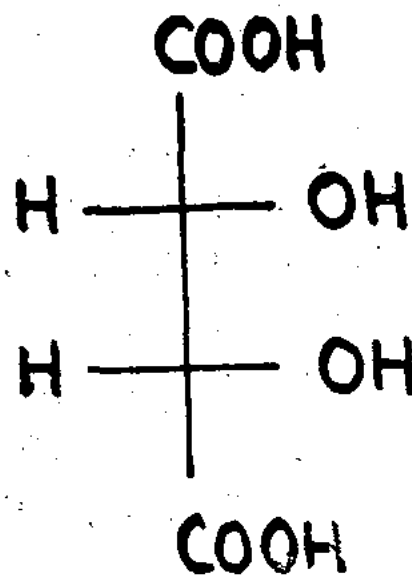
L (-) глицириновый альдегид

↑ энантиомеры ↑

в) диастереомерия



D-винная кислота



мезо-винная кислота

г) поворотная изомерия (конформация)

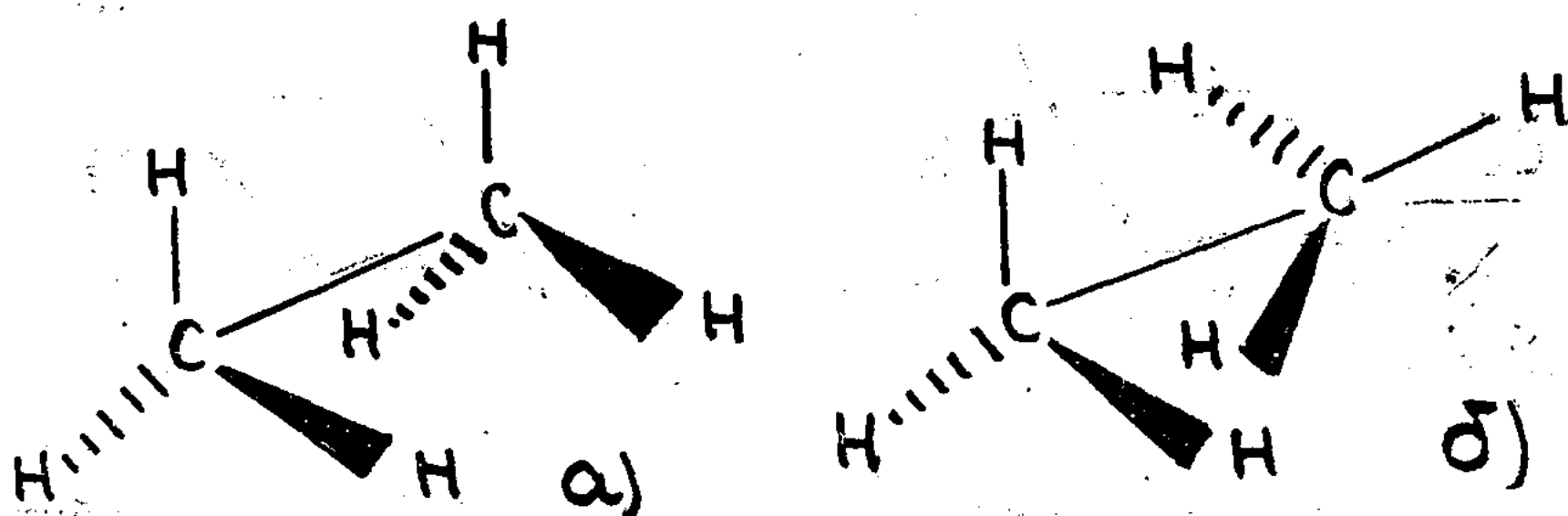


Рис. 3. Поворотные изомеры этана: а — заслоненная конформация; б — заторможенная

Для более наглядного изображения конформации часто пользуются другой, ньюменовской проекцией (рис. 4, а и б).

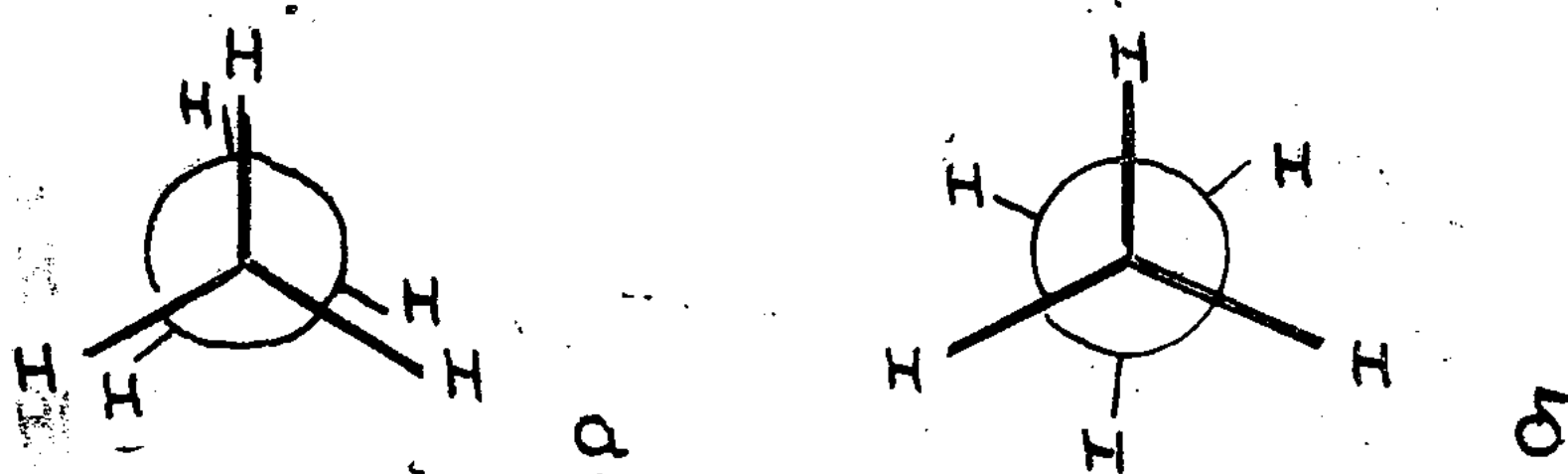


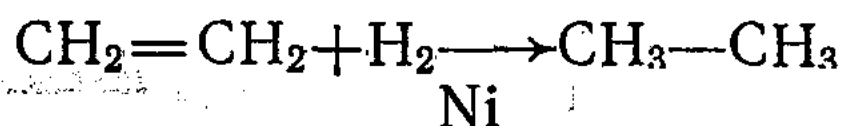
Рис. 4. Ньюменовская проекция

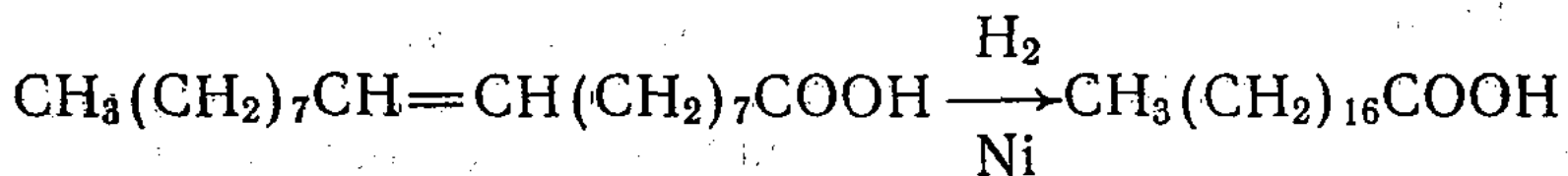
Глава IV. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реакции органических соединений можно прежде всего классифицировать по направлению.

I. По направлению химических превращений различают: реакции присоединения, реакции элиминирования (отщепления), реакции замещения и перегруппировки. К четырем типам таких реакций приходят обычно исходя из уравнения химической реакции, сравнивая структуры реагентов и продуктов реакции. Они были известными до возникновения электронных представлений.

1. Реакции присоединения (Addition — А)



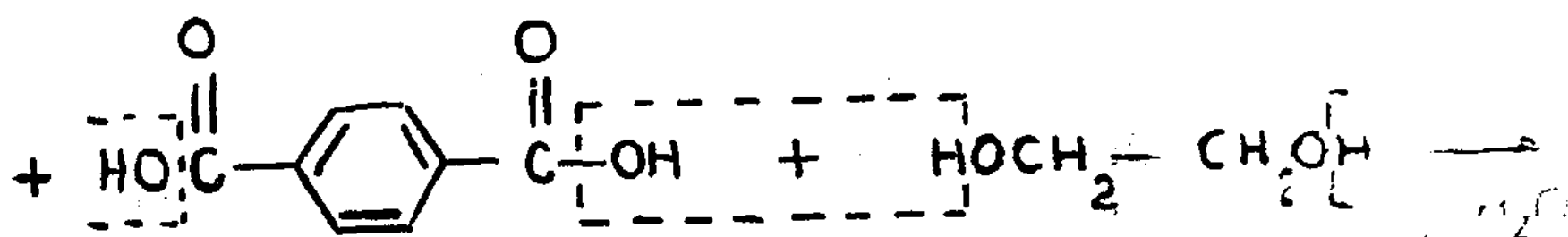


олеиновая кислота

стеариновая кислота

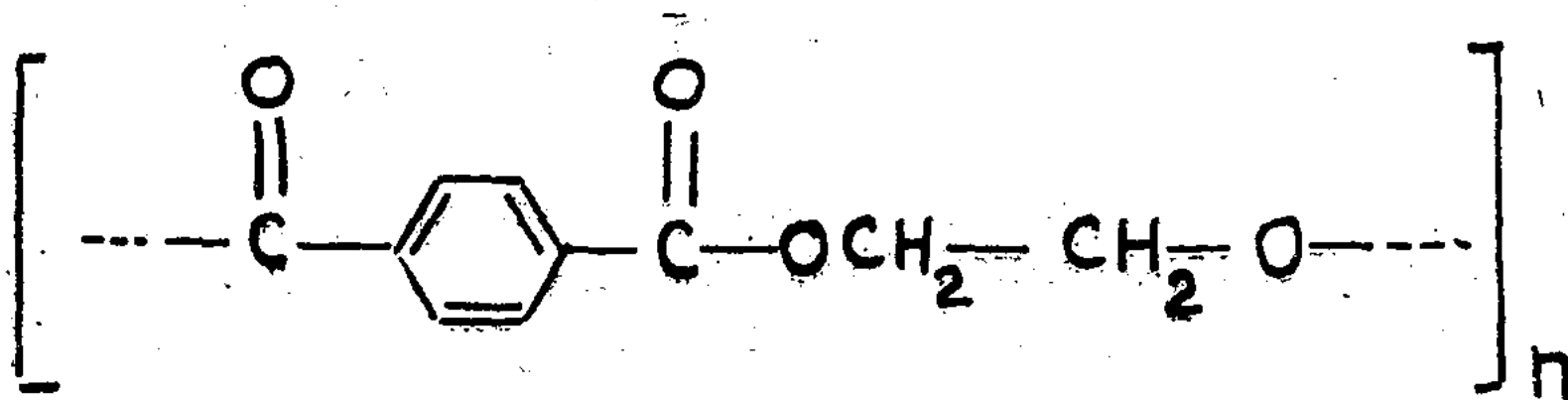
Частным случаем реакции присоединения являются реакции полимеризации и поликонденсации.

а) конденсация



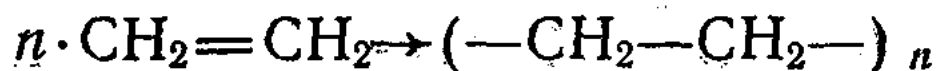
терефталевая кислота

этиленгликоль



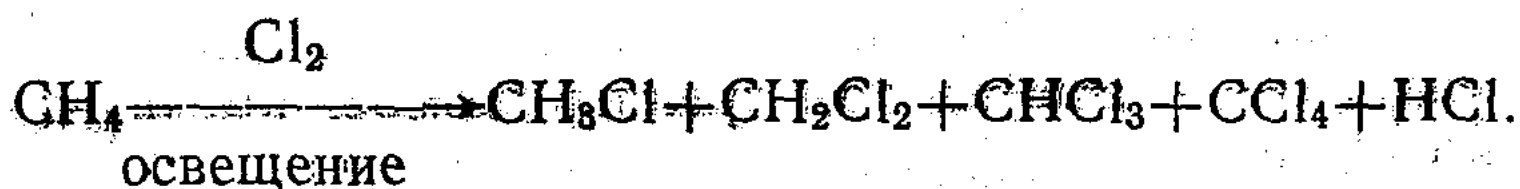
лавсан (терилен)

б) полимеризация

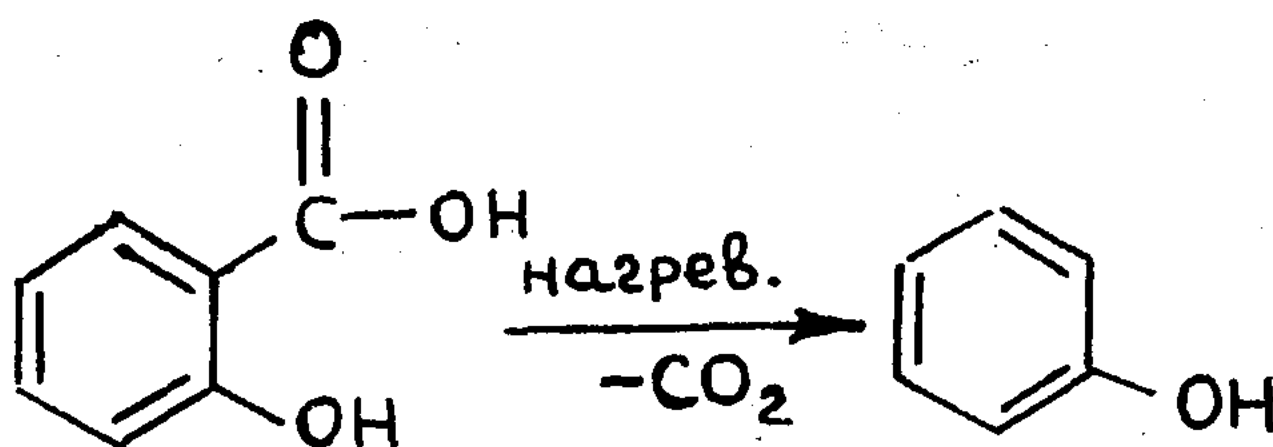
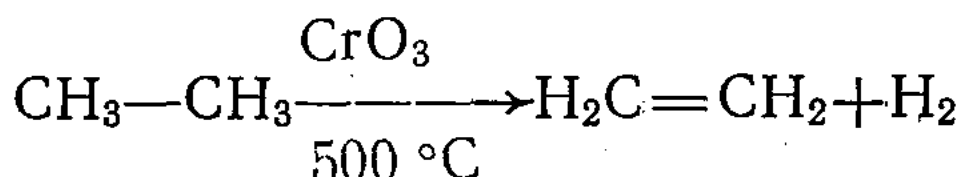
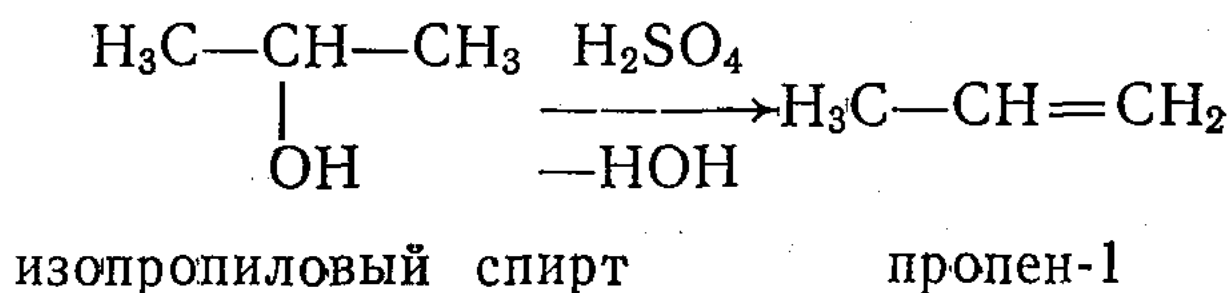


полиэтилен

2. Реакции замещения (S — substitution). В подобных процессах какой-либо атом или атомная группировка в соединении замещаются на другой атом или другую атомную группу:



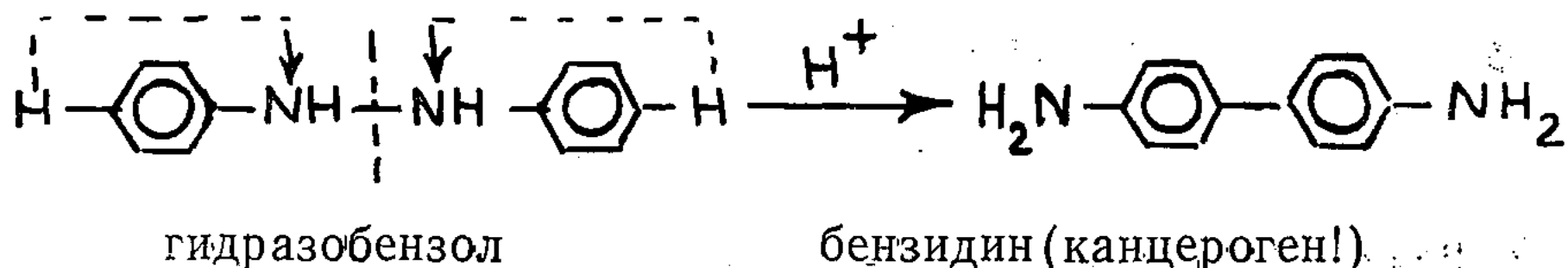
3. Элиминирование (E — elimination). В этом случае от органического соединения отщепляются простые и сложные вещества и образуются преимущественно непредельные соединения:



Элиминирование водорода называют дегидрированием, отщепление воды — дегидратацией, галогенводорода — дегидрогалогенированием, а отщепление диоксида углерода — декарбоксилированием.

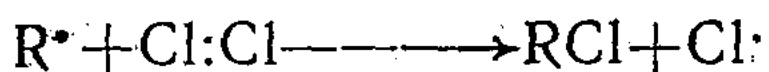
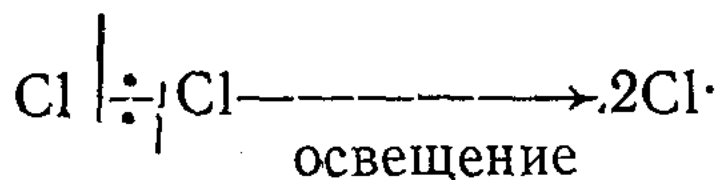
4. Перегруппировка. В процессе перегруппировки атомы и атомные группы внутри молекулы меняются местами, в результате существенно меняется строение всей молекулы в целом.

Бензидиновая перегруппировка (Н. Н. Зинин)

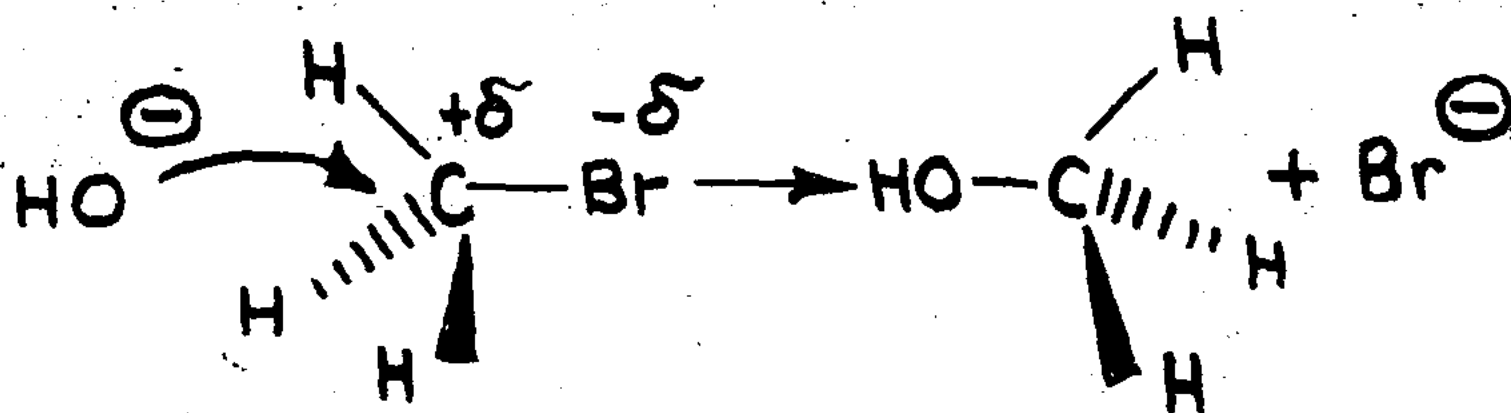


II. По способу разрыва связей. По способу разрыва ковалентной связи реакции могут быть радикальными или ионными.

Радикальные реакции (R·) сопровождаются гомолитическим разрывом ковалентных связей. Реагентами в них являются свободные радикалы — атомов или группы атомов, имеющие неспаренный электрон:



Ионные реакции сопровождаются гетеролитическим разрывом ковалентных связей. В этих реакциях, как правило, основное органическое вещество, участвующее в реакции, называют субстратом, а другой ее компонент условно рассматривают как реагент. В зависимости от характера реагента ионные реакции подразделяются на нуклеофильные (N) и электрофильные (E). Нуклеофильные реагенты — это анионы или молекулы, содержащие атом с неподеленной парой электронов (OH^- , OR^- , RCOO^- , Hal^- , CN^- , >N: , >O: , >S:). Они атакуют в молекуле субстрата положительный реакционный центр.



нуклеофильный субстрат
реагент

Электрофильные реагенты — это катионы или вещества, в молекуле которых имеются атомы с незаполненными валентными оболочками (H^+ , NO_2^+ , SO_3 , R_3C^+ , AlCl_3 , ZnCl_2). Они атакуют отрицательно заряженный центр органического субстрата.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

АЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

Глава V. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

Пределными углеводородами называются соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, соединенных между собой только σ -связями и не содержащих циклов. В алканах атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации.

ПОНЯТИЕ О ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДЕ. ИЗОМЕРИЯ

Состав предельных углеводородов выражается эмпирической формулой C_nH_{2n+2} . Простейшим представителем подгруппы предельных углеводородов является метан, содержащий один атом

Таблица 2. Некоторые члены гомологического ряда алканов

Формула	Название	Т. пл., °С	Т. кия., °С	Число возможных изомеров
CH_4	Метан	-184	-162	1
C_2H_6	Этан	-172	-88	1
C_3H_8	Пропан	-190	-42	1
C_4H_{10}	Бутан	-135	-0,5	2
C_5H_{12}	Пентан	-131,5	+36,3	3
C_6H_{14}	Гексан	-94,3	+69,0	5
C_7H_{16}	Гептан	-90,0	+198,4	9
C_8H_{18}	Октан	-56,5	+124,6	18
$C_{10}H_{22}$	Декан	-30	+174	75
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан	37	+348	366,319

углерода и четыре атома водорода. Из метана можно получить все другие предельные углеводороды, и в связи с этим все предельные углеводороды часто называют углеводородами ряда метана. Каждое последующее соединение отличается от предыдущего на CH_2 -группу. Соединения, являющиеся членами гомологического ряда, называются гомологами. В табл. 2 приведены члены гомологического ряда предельных углеводородов и их физические константы.

Как видно из таблицы, количественные изменения увеличения числа атомов углерода и водорода в молекуле вызывают качественные — появляются вещества с новыми свойствами: метан, этан, пропан и бутан в нормальных условиях — газы, пентан и следующие алканы вплоть до $C_{20}H_{42}$ — жидкости, а $C_{21}H_{44}$ и высшие алканы — воскообразные твердые вещества.

Огромную роль в исследовании гомологов метана сыграл Карл Шорлеммер — немецкий химик, друг К. Маркса и Ф. Энгельса, участник I Интернационала. Он изучил состав и свойства легких масел, получаемых из каменноугольной смолы, выделил из них предельные углеводороды и подробно исследовал их. Ф. Энгельс в «Диалектике природы» использует результаты, полученные К. Шорлеммером при изучении гомологических рядов предельных углеводородов, как наглядный пример проявления закона перехода количества в качество. «...Прибавляя каждый раз группу CH_2 , мы получаем тело, — писал Ф. Энгельс, — качественно отличное от предыдущего».

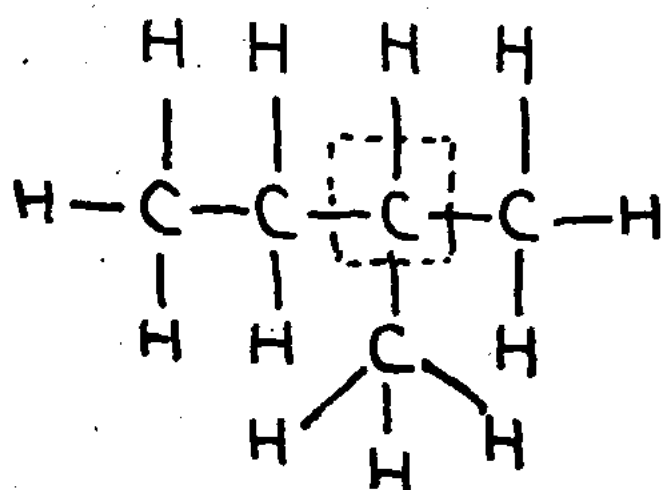
Предельные углеводороды в воде растворяются очень плохо, но хорошо растворяются в обычных органических растворителях.

Первые три алкана не имеют изомеров. Начиная с четвертого члена гомологического ряда мы встречаемся с характерной для алканов *структурной изомерией*.

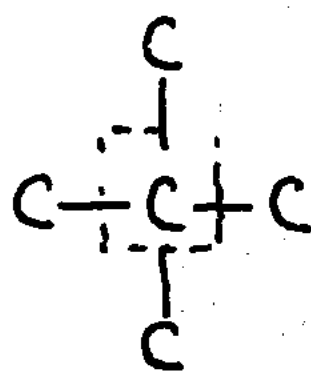
Номенклатура. Для названия алканов используются: а) тривиальная (эмпирическая) номенклатура; б) рациональная номенклатура; в) систематическая номенклатура.

Эмпирическая номенклатура — это случайные названия органических соединений, обычно указывающие или на их природный источник, или на какое-либо их свойство. Первые четыре алкана имеют тривиальные названия. Начиная с углеводородов состава C_5H_{12} нормального строения названия производятся от греческих числительных с прибавлением суффикса *-ан*. Но указанная тривиальная (историческая) номенклатура недостаточна из-за невозможности назвать структурные изомеры. Не расшифровывая строение веществ, очень трудно их запомнить. Поэтому в первой половине XIX в. была предложена *рациональная* номенклатура, рассматривающая все предельные углеводороды как производные метана, в котором один или все четыре атома водорода замещены одновалентными радикалами. Метановым углеводородом условились считать тот атом углерода, который связан с наибольшим числом атомов водорода. Названия углеводородных радикалов

производятся от названия соответствующих углеводородов с изменением суффикса *-ан* на *-ил*. Так, изопентаны будут иметь следующие названия:



диметилэтилметан



тетраметилметан



диэтилметан

Пунктиром обведены атомы углерода, принятые за углероды метана.

Рациональную номенклатуру целесообразно применять для простейших углеводородов разветвленного строения. Начиная с углеводородов состава C_8H_{18} не все структурные изомеры могут быть названы с ее помощью. При переходе к более сложным углеводородам рациональная номенклатура становится весьма сложной.

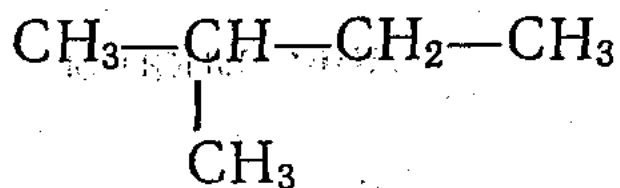
Поэтому на Международном химическом конгрессе в Женеве (Швейцария, 1892 г.) была принята номенклатура, основанная на теории химического строения (женевская номенклатура). Женевская номенклатура стала первым вариантом заместительной номенклатуры и с некоторыми изменениями и дополнениями легла в основу систематической номенклатуры IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), широко применяемой в настоящее время. Согласно IUPAC (ЮПАК):

1. В качестве основы выбирается наиболее длинная неразветвленная цепь атомов углерода: соединенные с ней алкильные группы рассматриваются как заместители. По правилам ЮПАК, название основной цепи определяет наименование всей молекулы. Для этого используют тривиальные названия алканов.

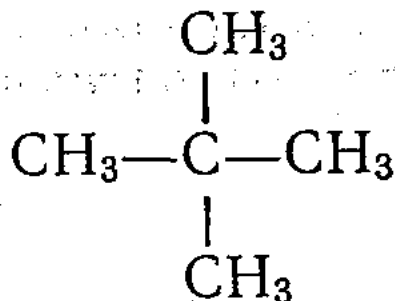
2. После установления главной цепи нумеруют углеродные атомы, причем нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе стоит заместитель. Если разные заместители находятся на равном расстоянии от обоих концов цепи, то нумерацию начинают от того конца, к которому ближе радикал с меньшим числом углеродных атомов.

Название углеводорода разветвленного строения составляется в следующем порядке: вначале обозначается место заместителя

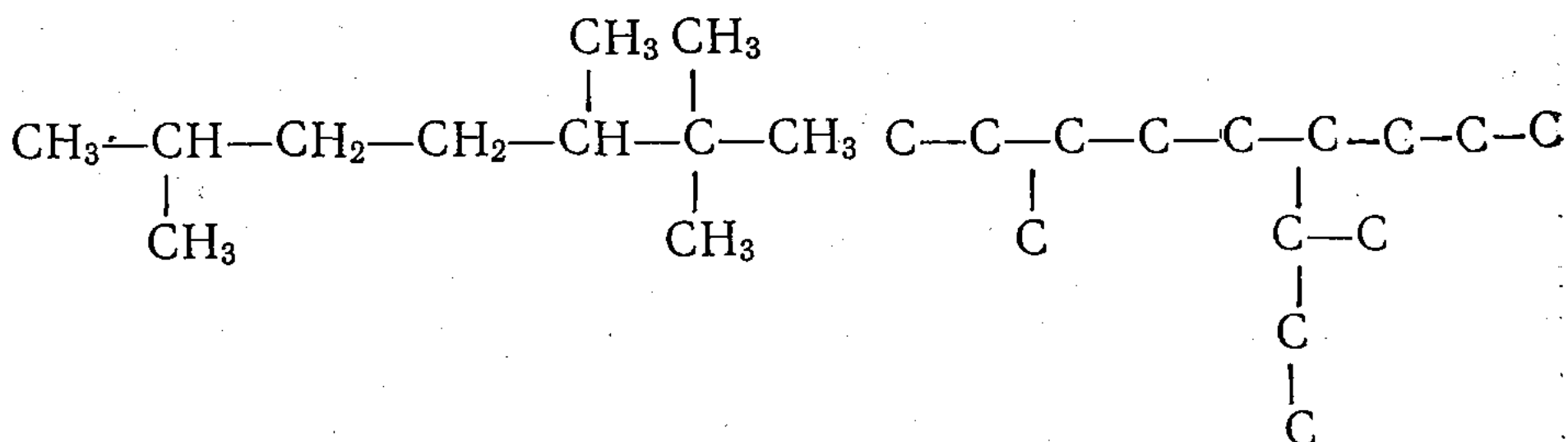
т. е. номер углеродного атома, с которым он связан, затем называется сам заместитель и, наконец, пишется название углеводорода по числу атомов углерода в наиболее длинной цепи.



2-метилбутан

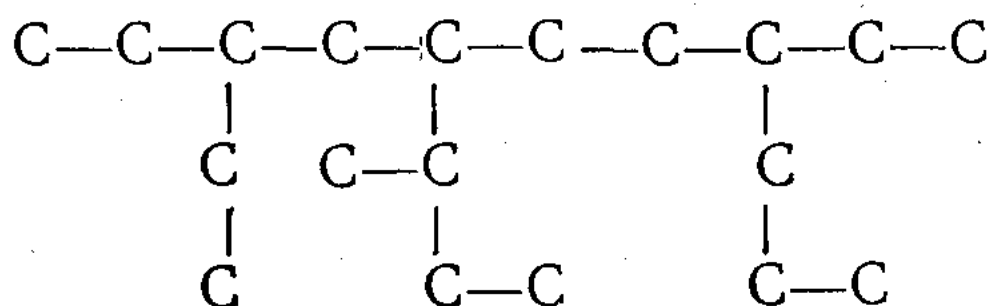


2, 2-диметилпропан



2, 2, 3, 6-тетраметилгептан

2-метил-5-втор-бутилнонан



3, 8-диэтил-5-втор-бутилундекан

Получение алканов. В настоящее время алканы можно получать практически в неограниченном количестве из природного газа и нефти. Природный газ состоит примерно на 90 % из углеводородов, главным образом из метана. Содержит и более тяжелые углеводороды — этан, пропан, бутан, а также меркаптаны.

Нефть — маслянистая жидкость от желтого до черного цвета с характерным запахом, легче воды, содержит углеводороды различных классов. Чтобы извлечь из нефти углеводороды, ее подвергают фракционной перегонке. При прямой гонке нефти выделяется ряд летучих фракций — газовая фракция, петролейный эфир, бензин, керосин. Остатком гонки является мазут.

Газовая фракция (т. кип. до 40 °C) содержит нормальные и разветвленные алканы до C₅, в основном пропан и бутаны.

Петролейный эфир (фракция 40—75 °С) представляет собой смесь пентана, гептана и гексана, используется в качестве растворителя и средства для чистки одежды от жира.

Бензин (фракция 70—120 °С) содержит углеводороды с числом атомов от 6 до 10.

Керосиновая фракция (т. кип. 150—350 °С) представляет собой смесь углеводородов от декана до гексадекана. Применяется в качестве моторного топлива для тракторов и реактивных самолетов. Остатком прямой гонки (выше 350 °С) является мазут. Его перегоняют в вакууме. При этом из мазута выделяют так называемые соляровые масла и различные смазочные масла. Соляровое масло используется в качестве моторного топлива. Смазочные масла (340—400 °С) содержат углеводороды C_{18} — C_{22} и применяются для смазки механизмов.

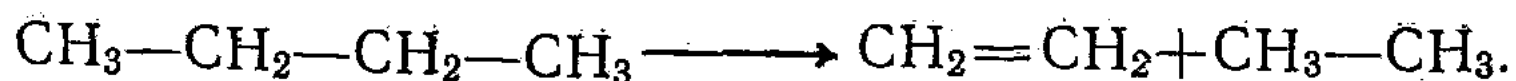
Парафин, выделяемый из масляной фракции и состоящий из твердых углеводородов от C_{19} до C_{35} , применяется для изготовления свечей, в качестве сырья для получения высших карбоновых кислот, моющих средств. Больше всего парафина потребляет спичечная промышленность — им пропитывают древесину, чтобы она горела ровно. Из парафинированного картона делают пакеты для молока. Бумага, пропитанная парафином, водостойчива. Из солярового масла получают вазелин.

Остаток мазута после отгонки соляровых и смазочных масел называется *асфальтеном* или *гудроном*, его используют в дорожном строительстве для покрытия дорог.

Бензин в нефтях содержится в незначительных количествах, в зависимости от сорта нефти содержание этого продукта достигает до 20% от общего количества нефти. Поэтому для повышения выхода бензина применяют крекинг (от англ. to crack — расщеплять): превращают высококипящие нефтяные фракции (керосин, мазут) в низкокипящие (крекинг бензина).

Крекинг нефти — вторичный процесс, следует после прямой перегонки. Существует несколько видов крекинга нефти.

Термический крекинг ведут при давлении 20—25 атм и температуре до 500 °С, т. е. продукт (мазут, керосин) подвергается действию высокой температуры и давления. При этом крупные молекулы углеводородов с большим числом углеродных атомов расщепляются на более мелкие молекулы предельных и непредельных углеводородов, составляющие бензин и газы крекинга. Например,



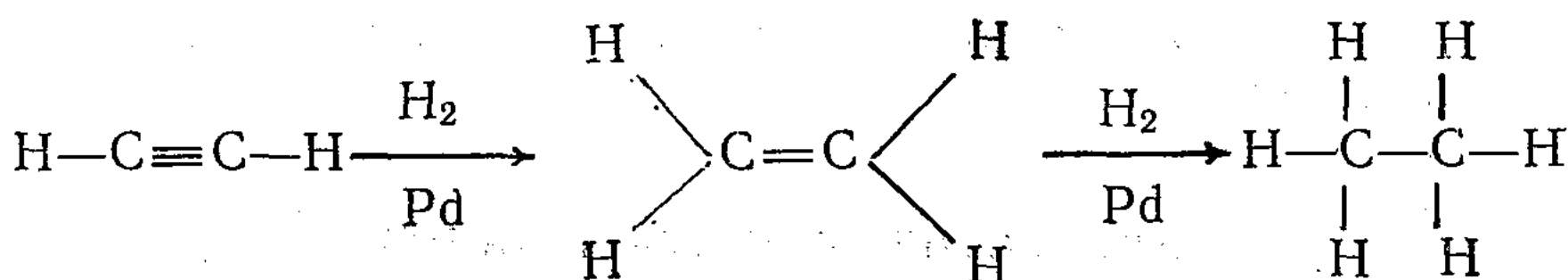
Газы крекинга используются для синтеза каучука и пластмассы.

Крекинг нефти повышает выход бензина из сырой нефти до 70%, т. е. приблизительно в три раза.

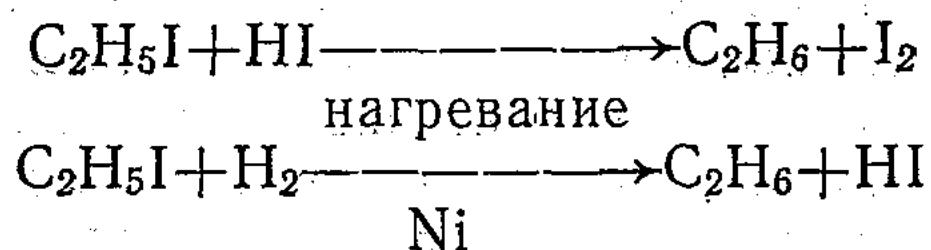
Бензин можно получать из угля. Уголь обрабатывают водородом при температуре около 500 °С и давлении $2 \cdot 10^7$ Па в присутствии железного катализатора. Во время второй мировой войны в Германии таким способом получили значительное количество бензина, смазочных масел и различных углеводородов для химического синтеза.

Выделение индивидуальных соединений из нефти — весьма трудоемкая работа, поэтому представляют интерес синтетические методы.

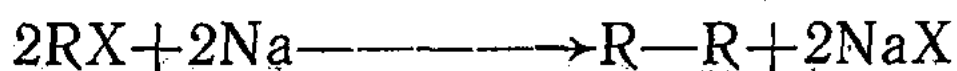
1. Гидрирование алкенов и алкинов



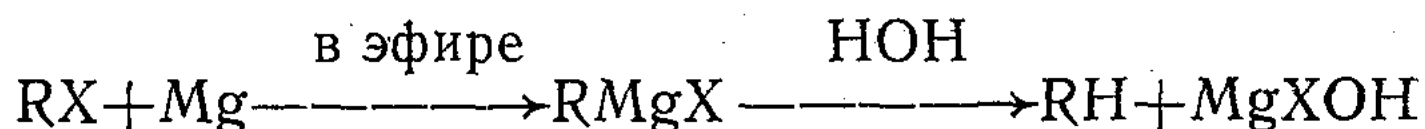
2. Восстановление галогеноалканов



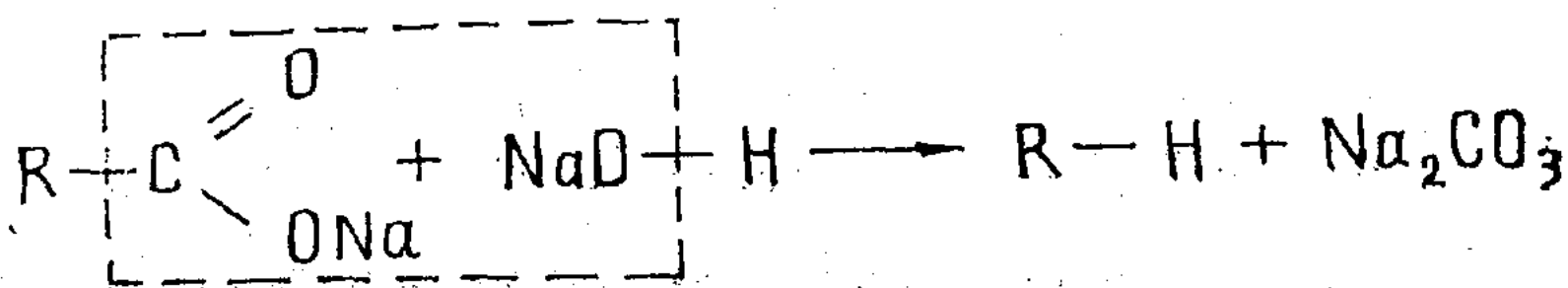
3. Реакция Вюрца (1855 г.)



4. Гидролиз реактивов Гриньяра (1900 г.)

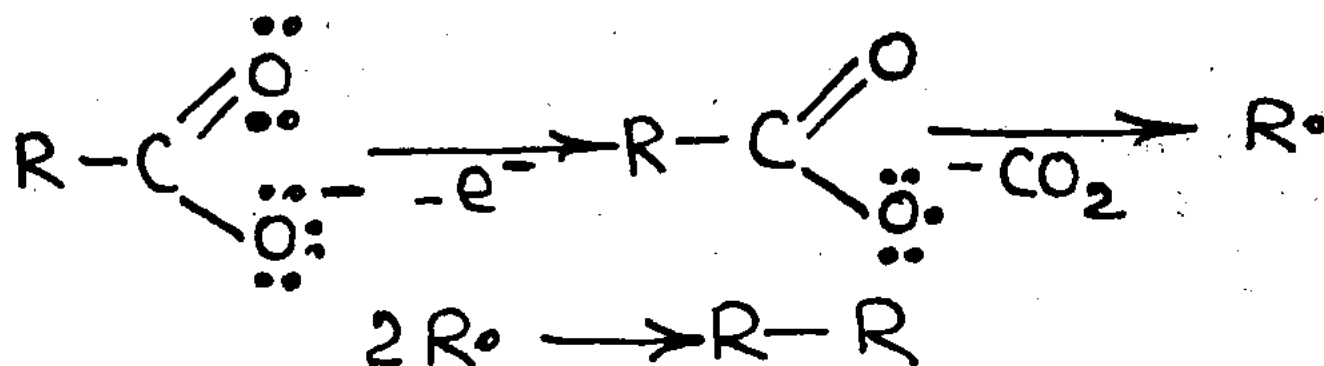


5. Синтез Дюма (лабораторный синтез)



Образующийся при этом углеводород содержит в молекуле на один углерод меньше, чем исходная соль.

6. *Реакция Кольбе (1849 г.)*. Электролиз натриевых и калиевых солей карбоновых кислот также приводит к получению алканов. Первой стадией процесса является анодное окисление анионов кислот до радикалов:

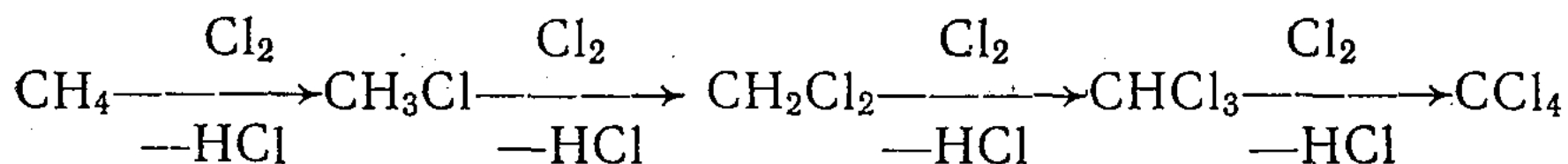


Как и синтез Вюрца, реакция Кольбе пригодна для получения высших алканов.

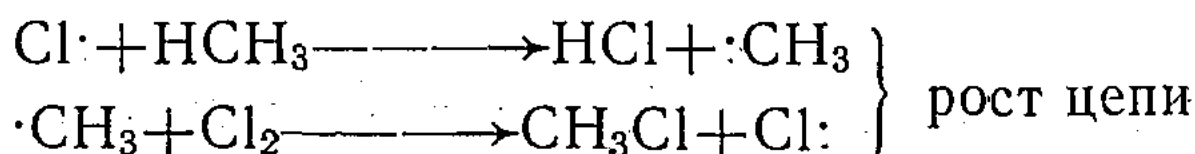
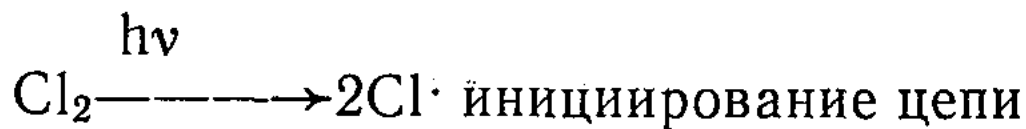
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Предельные углеводороды характеризуются малой реакционной способностью, так как связи С—С и С—Н имеют большую прочность. Они мало полярны и поэтому не склонны к гетеролитическому разрыву. Для них характерны гомолитические реакции замещения, т. е. реакции, протекающие по свободно-радикальному механизму. Большинство из них являются цепными.

1. Галогенирование алканов.

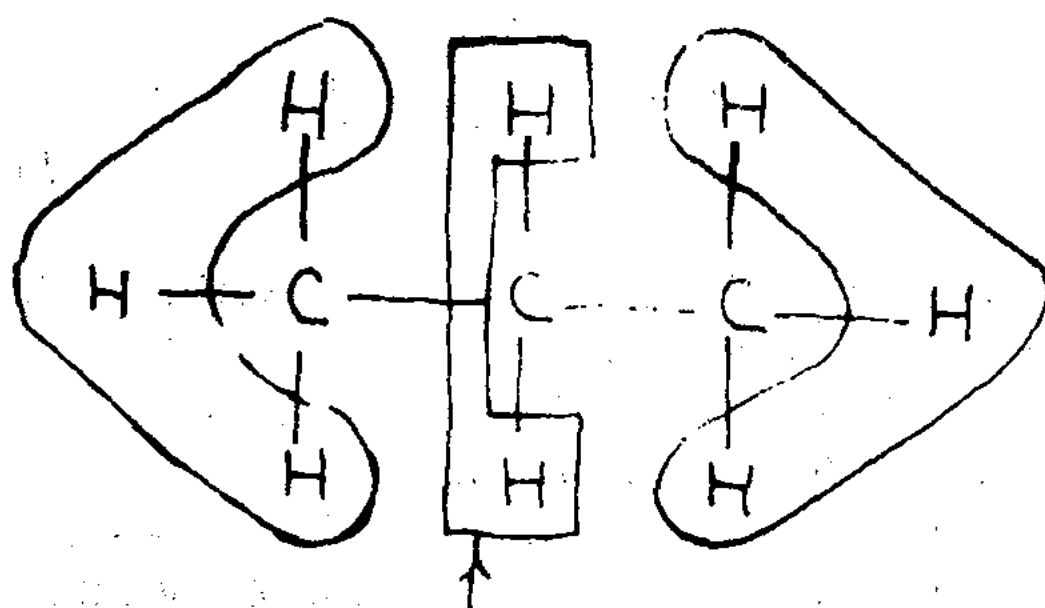


Реакция индуцируется ультрафиолетовым светом или нагреванием. Механизм:



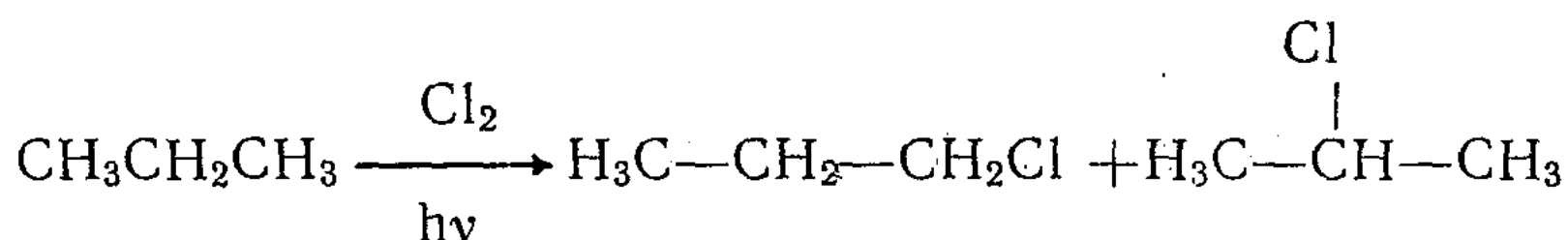
и т. д. Реакция идет цепным радикальным механизмом. Механизм хлорирования высших алканов отличается от механизма хлорирования метана. Например, в пропане, в отличие от метана и этана, не все атомы водорода эквивалентны. Шесть из них, принадлежа-

щих к метильным группам, являются первичными, остальные два, относящиеся к метиленовой группе, — вторичными.

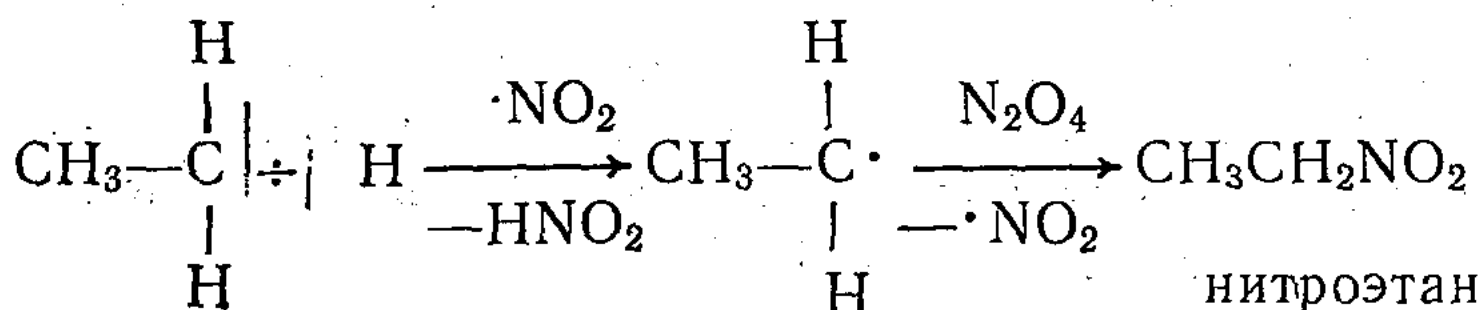


вторичные атомы водорода

Как заметил еще Марковников (1875 г.), относительная реакционная способность связей С—Н при реакциях радикального замещения алканов увеличивается в ряду первичный — вторичный — третичный атомы углерода:



2. *Нитрование* по методу М. И. Коновалова (1889 г.) разбавленной азотной кислотой идет также по радикальному механизму по схеме:



Образовавшаяся $\cdot\text{NO}_2$ группа является инициатором реакции нитрования алканов.

Эта реакция подчиняется тем же закономерностям, что и реакция галогенирования, т. е. в случае несимметричной разветвленной молекулы легче всего замещается водород у третичного атома, затем у вторичного и труднее всего — у первичного углерода.

3. *Окисление*. Предельные углеводороды окисляются каталитически до различных кислородсодержащих соединений спиртов,