**Насыщенные (предельные) ациклические соединения (алканы).**

С.Ю. Елисеев

Реакции, в которых участвуют алканы:

-замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование и т.д.);

-окисления (неполное окисление, горение, склонность к самовозгоранию в

атмосфере фтора и хлора);

-расщепления (крекинг, пиролиз).

Термическая устойчивость алканов. Оценка антидетонационных свойств топлив. Октановое и цетановое число. Промышленные методы получения алканов. Способы получения насыщенных углеводородов. Нефть и способы ее переработки.

**Химические свойства насыщенных углеводородов**

Насыщенные (предельные) углеводороды – это вещества, трудно вступающие реакции при обычных температурах. Для всех углеводородов гомологического ряда метана характерна несклонность к реакциям присоединения. При определенных условиях они вступают в реакции замещения, в результате которых атомы водорода их молекул замещаются другими атомами или группами и образуются производные углеводородов. При энергичном воздействии температур или химических реагентов молекулы углеводородов разлагаются с разрушением углеродного скелета.

**Взаимодействие с галогенами**

В обычных условиях хлор и бром реагируют с насыщенными углеводородами, но лишь очень медленно. Если встряхивать жидкий предельный углеводород с бромной водой, то после расслаивания жидкостей углеводородный слой оказался окрашенным в желтый или коричневый цвет, т.к. бром лучше растворим в углеводороде и переходит в него из водного слоя; однако окраска брома не исчезает, т.к. он практически не вступает в реакцию. Взаимодействие насыщенных углеводородов с хлором или бромом ускоряется при нагревании и, особенно, при действии света. И атомы галогена постепенно замещают в углеродных молекулах атомы водорода. При этом образуются смеси галогенпроизводных углеводородов; реакция сопровождается выделением галогенводорода. Например, при действии хлора на метан происходит постепенное замещение всех атомов водорода и образуется смесь хлорпроизводных:

СН4 + Сl2 → СН3Cl + HCl

свет хлористый метил

СН3Cl + Cl2 → CH2Cl2 + HCl

свет дихлорметан

CH2Cl2 + CL2 → CHCl3 + HCl

свет трихлорметан

(хлороформ)

СНCl3 + Cl2 → CCl4 + HCl

свет тетрахлорметан

(четыреххлористый углерод)

(Смесь хлора и метана взрывоопасна, хранение совместно баллонов хлора и метана – недопустимо.)

При прямом галогенировании более сложных углеводородов замещение водорода может происходить у различных углеродных атомов. Например, уже при хлорировании пропана реакция протекает по двум направлениям – образуется смесь двух галогеналкилов:

⏐→ СH3—CH2—CH2Cl + HCl

CH3—CH2—CH3 + Cl2 ⎯→⏐ перв-хлоритый пропил



свет ⏐ → СH3—CHCl—CH3 + HCl

втор-хлористый пропил

Реакция с азотной кислотой (реакция нитрования)

Концентрированная азотная кислота при нагревании окисляет насыщенные углеводороды, а на холоду - не действует на них. В 1889г. М.И. Коновалов открыл, что при действии на насыщенные углеводороды разбавленной азотной кислоты, но при нагревании и под давлением, возможно замещение водорода в углеводородах на остаток азотной кислоты – NO2 (нитрогруппу):

P, to

R—H + HO—NO2 ⎯→ R—NO2 + H2O

углеводород азотная к-та нитросоединение

Образующиеся вещества называют нитросоединениями. В их молекулах азот нитрогрупы непосредственно связан с углеродом.

Впоследствии было разработано нитрование насыщенных углеводородов, основанное на взаимодействии их паров с парами азотной кислоты. Например, при нитровании этана образуется нитроэтан:

CH3—CH3 + HO—NO2 ⎯→ CH3—CH2—NO2 + H2O

этан азотная к-та нитроэтан

Если исходный углеводород содержит различные углеродные атомы – первичные, вторичные или третичные, то образуется смесь изомерных нитросоединений. При нитровании по Коновалову наиболее легко на нитрогруппу замещается водород у третичного атома углерода, медленнее – у вторичного и труднее всего – у первичного[[1]](#footnote-1). Например, реакции нитрования бутана и 2-метилбутана (изопентана) протекают преимущественно следующим образом:

СН3—СН2—СН2—СН3 + НО—NO2 ⎯→ CH3—CH2—CH—CH3 + H2O

бутан ⏐ 2-нитробутан

CH3 СН3 NO2

⏐ ⏐

СH3—CH—CH2—CH3 + HO—NO2 ⎯→ CH3—C—CH2—CH3 + H2O

2-метилбутан ⏐ 2-нитро-2-метилбутан

NO2

Как видно из приведенных примеров, название нитросоединений образуется добавлением к названию углеводорода (по международной номенклатуре) приставки нитро-; перед этой приставкой ставят цифру – номер углеродного атома главной цепи, при котором находится нитрогруппа.

Нитросоединения жирного ряда – бесцветные жидкости, не растворимые в воде, со слабым эфирным запахом.

Реакция нитрования наиболее характерна ароматических соединений. Однако в последнее время практическое значение приобрело и нитрование предельных углеводородов.

Реакция с серной кислотой (реакция сульфирования)

На холоду даже дымящаяся серная кислота (олеум) почти не действует на предельные углеводороды, но при высокой температуре она может их окислять. При умеренном нагревании углеводороды, преимущественно изостроения, с третичным углеродом в молекуле, вступают во взаимодействие с дымящейся серной кислотой. В результате выделяется вода и образуется продукт замещения водород при третичном углероде на остаток серной кислоты – SO2OH (сульфогруппу):

R R

⏐ ⏐

R—C—H + HO—SO2OH ⎯→ R—C—SO2OH + H2O

⏐

R R

углеводород сульфокислота

Образующиеся вещества называют сульфокислотоми. Реакция сульфирования имеет особенно большое практическое значение для ряда ароматических углеводородов. Сульфокислоты предельных углеводородов (алкансульфокислоты) с цепью из 8-20 атомов углерода нашли ценное применение для получения детергентов – синтетических моющих средств.

Отношение к действию окислителей и высоких температур

При низких температурах предельные углеводороды устойчивы даже к действию сильных окислителей. Так, например, раствор KMnO4 или хромовая смесь (K2Cr2O7+H2SO4) при комнатной температуре не окисляют предельные углеводороды и при действии на них не изменяют своей окраски.

Действие кислорода воздуха. При высоких температурах под действием кислорода воздуха предельные воспламеняются и сгорают с образованием СО2 и Н2О, выделяя большое количество тепла; на этом основано применение их в качестве топлива.

В настоящее время разработаны способы окисления углеводородов кислородом воздуха при низких температурах при помощи катализаторов. Так, например, из смеси высших углеводородов нефти путем окисления удается получить смеси высших жирных кислот, что может представить схемой:

О2 О О

СН3—(СН2)m—CH3 ⎯→ CH3—(CH2)n—C + CH3—(CH2)p—C и т.д.

кат-р ОН n, p < m ОН

Так как окисление сопровождается разрывом углеродных цепей, образующиеся кислоты содержат меньшее число углеродных атомов, чем исходные углеводороды (т.е. в приведенной схеме n и p меньше, чем m).

Этот процесс имеет большое значение, так как высшие жирные кислоты идут для приготовления мыла, свечей и т.п., а получали их до недавнего времени только из жиров. В последнее время их предельных углеводородов путем каталитического окисления стали получать и другие ценные кислородсодержащие вещества (спирты, альдегиды).

Крекинг углеводородов. При нагревании углеводородов до высоких температур (450—550оС) без доступа воздуха они распадаются с разрывом углеродных цепей и образованием более простых и непредельных углеводородов. Такой процесс называют крекингом (расщеплением). Разложение углеводородов при еще более высоких температурах (550—650оС и выше) приводит к образованию простейших (главным образом газообразных) углеводородов; кроме того, при этом происходит замыкание углеродных цепей в циклы и получаются значительные количества ароматических углеводородов. Этот процесс называют пиролизом. Применением в процессах крекинга и пиролиза специальных катализаторов и давления удается регулировать эти процессы и получать необходимые продукты.

Реакция дегидрирования. Эта реакция заключается в отщеплении от молекул предельных углеводородов атомов водорода и приводит к образованию непредельных и циклических углеводородов. Она имеет большое промышленное значение.

Например, образование пропилена:

400-600 оС

СН3—СН2—СН3 ⎯⎯⎯→ СН3—СН=СН2 + Н2

кат. (Cr2O3)

**Детонационные свойства углеводородов**

Как мы увидим дальше, углеводороды входят в состав бензинов, являющихся горючим двигателей внутреннего сгорания. В последних пары горючего подвергаются максимальном сжатию; при воспламенении входящие в его состав углеводороды мгновенно разлагаются со взрывом, образуя продукты полного сгорания (СО2, пары Н2О). Однако этот процесс может сопровождаться так называемой детонацией, т.е преждевременным взрывом горючего до достижения максимального сжатия. При этом происходит неполное сгорание (с образованием СО, Н2 и "остатков" (осколков) углеводородов), энергия топлива используется не полностью, нарушается ритм работы двигателя. Выяснено, что детонационные свойства углеводородов зависят от их строения: чем больше разветвлена цепь углеводорода (т.е. чем больше в его молекуле третичных и четвертичных углеродных атомов), тем меньше он склонен к детонации и тем выше его качество, как горючего; чем меньше разветвлена цепь, тем склонность к детонации больше. Так, высокими антидетонационными свойствами обладает входящий в состав бензинов углеводород 2,2,4-триметилоктан (изооктан); крайне склонен к детонации н-гептан:

СН3 СН3

⎪ ⎪

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

⏐ н-гептан

СН3 изооктан

Из изооктана и н-гептана готовят стандартные смеси, с детонационными свойствами которых сравнивают детонационные свойства различных горючих (бензинов и т.п.). Последние характеризуют так называемым октановым числом (о.ч.). Например, если о.ч. горючего равно 85, это значит, что оно по детонационным свойствам подобно смеси, содержащей 85% изооктана и 15% н-гептана. Высококачественное горючее для авиационных и автомобильных моторов должно иметь о.ч. выше 90. Иначе говоря, высококачественные бензины должны быть богаты углеводородами с разветвленной углеродной цепью. Антидетонационные свойства бензинов могут быть повышены добавлением к ним различных веществ (антидетонаторов), например тетраэтилсвинец (С2Н5)4Pb.

**Цетановое число**

Совершенно иные требования предъявляются к дизельному топливу. В этом случае горючее впрыскивается в камеру с нагретым до нескольких сот градусов (за счет адиабатического сжатия) воздухом и должно сгореть со взрывом. Поэтому здесь "способность к воспламенению" играет большую роль. Идеальным топливом для дизелей является н–цетан (С16Н34 – н-гексадекан) с цетановым числом 100; эталоном наиболее плохого дизельного топлива является β-метилнафталин (цетановое число 0). В качестве дизельного горючего особенно пригодны средние фракции парафиновых нефтей, кипящие

между 230 о и 290 оС. Фракции с цетановым числом ниже 45 для этих целей непригодны. Для повышения способности дизельных масел к воспламенению к ним добавляют органические нитросоединения в качестве так называемых ускорителей зажигания.

СН3 β-метилнафталин (эталон вещества с наиболее плохой

способностью к воспламенению)

Способы получения насыщенных углеводородов

Каждый класс органических веществ, в том числе предельные углеводороды, характеризуется рядом общих методов синтеза. Последние позволяют судить о связи соединений данного класса с веществом других классов и о путях их взаимных превращений. Кроме того, синтез веществ из других соединений, строение которых известно, служит одним из лучших способов доказательства строения этого вещества.

**Синтез из насыщенных углеводородов**

Состав насыщенных углеводородов, содержащих, например, двойную или тройную связи, выражается общими эмпирическими формулами: СnH2n или СnH2n-2: т.е. они отличаются от предельных углеводородов по содержанию водорода. Для получения предельных углеводородов непредельные подвергают воздействию водорода (реакция гидрирования) в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Pt):

+ H + 2H

CnH2n ⎯→ CnH2n+2 ←⎯ CnH2n-2

кат-р кат-р

углеводород с двойной предельный углеводород с тройной

связью углеводород связью

Таким образом, например, из этилена или ацетилена может быть получен этан.

**Восстановление галогенпроизводных**

При замещении атомов галогенов в молекулах насыщенных галогенпроизводных на водород образуются насыщенные углеводороды. Наиболее удобно действие водорода в момент выделения[[2]](#footnote-2)1 или иодистоводородной кислотой на иодпроизводные:

+2Н

R—I ⎯→ RH + HI

иодпроизводное углеводород

углеводорода

+HJ

R—I ⎯→ RH + I2

иодпроизводное углеодород

углеводорода

Например: CH3—CH2I + 2H ⎯→ CH3—CH3 + HI

иодистый этил этан

I

⏐

CH3—CH—CH2—CH3 + HI ⎯→ CH3—CH2—CH2—CH3 + I2

вторичный иодистый бутил

По этому способу получаются углеводороды с тем же числом углеродных атомов, какое было в исходном иодпроизводном.

Получение из органических кислот

Органические кислоты в различных условиях могут разлагаться с образованием предельного углеводорода по общей схеме

O

R—C ⎯→ RH + CO2

кислота OH углеводород

Реакцию удобно вести, если брать соли кислот и сплавлять их с твердыми щелочами. Например:

О t

CH3—C—ONa + Na—O—H ⎯→ CH4 + Na2CO3

уксуснокслый натрий

Этот метод приводит к образованию углеводородов с меньшим числом углеродных атомов, чем в исходном соединении

Синтез более сложных углеводородов из галогенпроизводных с меньшим числом атомов углерода (синтез Вюрца)

Данный метод заключается в получении углеводородов из галогенпроизводных при действии на них металлического натрия. Реакция протекает при нагревании по схеме: t

R—I + 2Na + I—R ⎯→ R—R + 2NaI

иодпроизводное иодпроизводное углеводород

В результате получается углеводород, содержащий большее число углеродных атомов, чем исходное галогенпроизводное.

Например: CH3—I + 2Na + I—CH3 ⎯→ CH3—CH3 + 2NaJ

иодистый метил иодистый метил этан

Таким образом, беря в качестве исходных веществ соответствующие галогенпроизводные, можно получить любой углеводород заданного строения и тем самым подтвердить это строение. Допустим требуется получить один из изомерных пентанов - 2-метилбутан: CH3—CH—CH2—CH3

⏐

CH3

Очевидно, что наиболее простым и удобным для синтеза этого углеводорода исходными галогенпроизводными будут 2-иодпропан (иодистый изопропил) и иодэтан (иодистый этил); действуя на их смесь металлическим натрием, получают заданный углеводород:

CH3 CH3

⏐ ⏐

CH3—CH—J + 2Na + J—CH2—CH3 ⎯→ CH3—CH—CH2—CH3 + 2NaJ

иодистый изопропил иодистый этил 2-метилбутан

Однако нетрудно понять, что когда в реакцию вводят смесь двух галогенпроизводных, эта реакция будет протекать еще по двум направлениям, т.к. молекулы каждого из галогенпроизводных могут реагировать попарно друг с другом, а именно:

CH3 CH3 CH3 CH3

⏐ ⏐ ⏐ ⏐

CH3—CH—J + 2Na + J—CH—CH3 ⎯→ CH3—CH—CH—CH3 + 2NaJ

иодистый пропил иодистый пропил 2,3-диметилбутан

CH3—CH2—J + 2Na + J—CH2—CH3 ⎯→ CH3—CH2—CH2—CH3 + 2NaJ

иодистый этил иодитый этил бутан

Таким образом, из смеси двух галогенпроизводных по реакции Вюрца образуется смесь трех углеводородов, которая может разделен на составляющие соединения (обычно при помощи дробной перегонки).

**Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода**

При пропускании смеси окиси углерода (СО) и водорода (Н2) над нагретым до 2000С катализатором, содержащим восстановленное железо, образуются смеси преимущественно предельных углеводородов:

2nCO + (n+1)H2 ⎯→ CnH2n+2 + nCO2

Fe

Процесс имеет большое практическое значение, т.к. полученные смеси углеводородов представляют собой синтетически бензин. Исходным продуктом для синтеза могут служить получаемые различными методами смеси СО и Н2. Смесью этих газов является, например, синтез газ, получаемый из природных газов, содержащих метан, или водяной газ, образующийся при пропускании водяного пара на раскаленным углем.

Получение насыщенных углеводородов (алканов) из природных продуктов

Природными источниками предельных углеводородов служат разнообразные продукты, из которых наиболее важны природные горючие газы, нефть и горный воск.

Природные горючие газы представляют собой смеси газообразных углеводородов; они содержатся земной коре, образуя иногда огромные газовые месторождения. Кроме того, горючие газы сопутствуют нефти (природный нефтяной газ) и часто в больших количествах выделяются из скважин в процессе нефтедобычи (попутный нефтяной газ). Главная составная часть природных газов – метан. Нефтяной газ наряду с метаном содержит этан, пропан, бутан и изобутан. Содержание углеводородов неодинаково для газов различных месторождений. Иногда в нефтяном газе содержится и значительное количество паров низкокипящих углеводородов, входящих в состав бензинов; поэтому он может служить источником легких бензиновых фракций.

Природные газы – дешевое и эффективное топливо, используемо как в промышленности, так и в быту. Кроме того, они служат ценным химическим сырьем. Особенно перспективно в этом отношении использование попутного нефтяного газа: содержащиеся в нем углеводы являются исходными веществами для получения синтетического каучука, пластических масс и других синтетических материалов.

**Нефть и ее переработка**

Нефть – природное ископаемое, представляющее собой сложную смесь органических веществ, главным образом углеводородов. Она является ценнейшим продуктом, с использованием ее связаны самые разнообразные отрасли хозяйства. Состав нефти неодинаков в различных месторождениях. Некоторые нефти содержат значительные количества ароматических углеводородов.

Нефть содержит как жидкие, так и растворенные в ней твердые и в некотором количестве газообразные углеводороды. При большом содержании последних нефть иногда под давлением газов фонтанирует из буровых скважин.

Нефть – эффективное и дешевое топливо. Кроме того, она является наиболее ценным химическим сырьем, на основе которого получают синтетический каучук, пластмассы и т.д.

Путем перегонки из нефти получают продукты различного назначения. Главный способ переработки нефти – фракционирование (перегонка), при котором (после предварительного удаления газов) выделяют следующие основные нефтепродукты:

Бензин (сырой) (С5-С12), Ткип. 35-195 оС, плотность 0,700-0,780 г/см3

Лигроин (смесь углеводородов), Ткип. 120-235 оС, плотность 0,785-0,795 г/см3. Применяется как наполнитель жидкостных приборов, экстрагент.

Керосин (С9-С16), Ткип. 200-300 оС, плотность 0,790-0,846 г/см3.

Газойль (С15-С20), Ткип. 220-450 оС, плотность 0,820-0,919 г/см3.

Нефтяные остатки (мазут).

Бензиновая фракция содержит углеводороды с 5-12 атомами углерода. Повторными разгонками из нее выделяют петролейный или нефтяной эфир (Ткип. 40-70 оС), бензины различных назначений – авиационный, автомобильный (Ткип. 70-120 оС) и другие. Керосиновая фракция содержит углеводороды с 9-16 углеродными атомами, а нефтяные остатки (мазут) – смесь высших углеводородов.

Из мазута при температуре выше 300 оС отгоняется некоторое количество не разлагающихся при этой температуре продуктов, которые называют соляровыми маслами и применяют в качестве различных смазочных средств. Кроме того, из мазута путем очистки, перегонки под уменьшенным давлением или с водяным паром получают и такие ценные продукты, как вазелин и парафин (последний представляет собой смесь твердых углеводородов, которыми особенно богаты некоторые сорта нефти). Остаток после переработки мазута – так называемый гудрон – применяют для покрытия дорог. Мазут используют и непосредственно как топливо.

Наиболее ценными для современной техники продуктами переработки нефти являются бензины. Однако, при прямой перегонке из нефти получается лишь 20 % (в зависимости от сорта и месторождения нефти) бензиновой фракции. Выход ее может быть увеличен до 60-80 % при помощи крекинга высших нефтяных фракций. Первая установка по крекингу нефти была построена в 1891г. в России инженером В.Г. Шуховым.

В настоящее время различают следующие основные типы крекинга:

Жидкофазный, при котором сырье (мазут) подается в печи крекинга в жидком виде;

Парофазный, когда сырье подается в виде паров;

Каталитический, при котором сырье разлагается на специальных катализаторах.

В зависимости от типа крекинга получаются крекинг-бензины, отличающиеся по составу и имеющие различные назначения.

При крекинге наряду с жидкими бензиновыми углеводородами получаются более простые газообразные, главным образом непредельные углеводороды. Они образуют так называемые газы крекинга (до 25 % от крекируемого нефтепродукта). Последние являются ценным промышленным источником непредельных углеводородов.

Некоторое количество легкого бензина может быть получено путем сжатия из нефтяного газа, при этом содержащиеся в нем пары бензиновых углеводородов сгущаются, образуя так называемый газовый бензин.

**Горный воск**

Горный воск, или озокерит, представляет собой смесь твердых углеводородов. (Запасы его имеются на острове Челекен в Каспийском море), в Средней Азии, в Краснодарском крае, в Польше. Из озокерита выделяют твердое вещество церезин – заменитель воска.

**Отдельные представители насыщенных углеводородов**

Метан – бесцветный газ, не имеющий запаха. В природе образуется в результате различных процессов брожения. Так, он получается при гниении клетчатки растений под влиянием особых микроорганизмов:

(С6Н10О5)х + Н2О ⎯→ 3хСН4 + 3хСО2

клетчатка метан

Метан является главной составной частью выделяющегося со дна болот болотного газа. Газ, образующийся в каменноугольных пластах, также содержит до 90% метана; этот газ в больших количествах накапливается в некоторых угольных рудниках. Поэтому метан еще называют рудничным газом.

Метан может быть получен путем сплавления уксуснокислого натрия со щелочью (см. ранее). На воздухе метан горит бесцветным пламенем. Смесь одного объема метана с двумя объемами кислорода сгорает с сильным взрывом (гремучая смесь): СН4 + 2О2 ⎯→ СО2 + 2Н2О

Образование такого рода смеси является причиной взрывов рудничного газа, крайне опасных при разработке углей.

Метан – ценное химическое сырье; он является главной составной частью природных горючих газов и может быть использован для получения очень многих необходимых хозяйстве веществ. Огромные количества метана подвергают конверсии (превращению) в так называемый синтез-газ (смесь СО и Н2). Для этого метан с парами воды пропускают над никелевым катализатором при 700-800 оС (конверсия водяным паром) или же подвергают неполному окислению кислородом в печах при 1400-1500 оС (кислородная конверсия):

700-800 оС 1400-1500 оС

СН4 + Н2О ⎯⎯→ СО + 3Н2; 2СН4 + О2 ⎯⎯⎯→ 2СО + 4Н2.

кат-р кат-р

Синтез-газ используют для получения углеводородов, метанола, аммиака и др. Из метана при высокой температуре может быть получен ацетилен:

1500 оС

2СН4 ⎯⎯→ СН ≡ СН + 3Н2.

**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.

Ким А.М. Органическая химия. Новосибирск, Сибирское университетское издательство, 2002. 972 с.

1. 1 Энергия связи С—Н для Стрет.= 370 кДж/моль; для Свтор.= 390 кДж/моль; Сперв.= 414 кДж/моль. [↑](#footnote-ref-1)
2. 1 Газообразный Н2 в обычных условиях инертен. Весьма активен атомарный водород, выделяющийся в процессе реакции из какого-либо соединения, например:

   2HCl + Zn ⎯→ 2H + ZnCl2; C2H5OH + Na ⎯→ H + C2H5ONa.

   спирт алкоголят натрия

   такой водород называют водородом в момент выделения. [↑](#footnote-ref-2)