**Министерство образования Р.Ф.**

**Курская государственная сельскохозяйственная**

**академия им. Проф. И. И. Иванова**

РЕФЕРАТ ПО

Органической химии

ТЕМА:

*ПОЛУЧЕНИЕ АЛКАНОВ,АЛКЕНОВ,АЛКИНОВ.*

*ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ.*

*ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ.*

Выполнил: <Dark Knight>

***КУРСК-2001***

*План.*

* 1. **АЛКАНЫ (предельные углеводороды).**
  2. **МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ.**
  3. **ПРЕДСТАВИТЕЛИ АЛКАНОВ.**
  4. **АЛКЕНЫ (этиленовые углеводороды).**
  5. **МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКЕНОВ.**
  6. **ПРЕДСТАВИТЕЛИ АЛКЕНОВ.**
  7. **АЛКИНЫ (ацетиленовые углеводороды).**
  8. **МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИНОВ.**
  9. **ПРЕДСТАВИТЕЛИ АЛКИНОВ.**

**4. ПРИМЕНЕНИЕ АЛКАНОВ, АЛКЕНОВ, АЛКИНОВ.**

**1.1 ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (алканы).**

Предельными углеводородами (алканами) называются соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, соединенных между собой только Q-связями, и не содержащие циклов. В алканах атомы углерода находятся в степени гибридизации *sp3.*

**1.2 Методы получения алканов.**

Главным природным источником предельных углеводородов яв­ляется нефть, а для первых членов гомологического ряда — природный газ. Однако выделение индивидуальных соединений из нефти или продуктов ее крекинга- весьма трудоемкая, а часто и невыполнимая задача, поэтому приходится прибегать к синтетическим методам полу­чения.

1. Алканы образуются **при действии металлического натрия на моногалогенпроизводные** — *реакция Вюрца:*

НзС-СН2—Вг + Вг-СН2-СH3 СНз-СН2—СН2—СНз + 2NaBr



Если взяты разные галогенпроизводные, то образуется смесь трех различных алканов, так как вероятность встречи в реакционном комплексе молекул одинаковых или разных равна, а реакционная способность их близка:

3C2H5I + 3CH3CH2CH2IС4Н10 + С5Н12 + С6Н14 + 6NaI



2. Алканы могут быть получены **при восстановлении алкенов или алкинов водородом** в присутствии катализаторов :

НзС-СН=СН-СНз НзС-СН2-СН2-СНз



3. Самые разнообразные производные алканов могут быть **восста­новлены при высокой температуре иодистоводородной кислотой:**

H3C H3C

CHBr +2HI CH2 + HBr + I2



H3C H3C

Однако в этих случаях иногда наблюдается частичная изомеризация углеродного скелета — образуются более разветвленные алканы.

4. Алканы могут быть получены **при сплавлении солей карбоновых кислот со щелочью.** Образующийся при этом алкан содержит на один атом углерода меньше, чем исходная карбоновая кислота:

O

СНз—С +NaOH CH4+Na2C03



ONa

1.3 Представители алканов

Согласно теории строения А. М. Бутлерова, физические свойства веществ зависят от их состава и строения. Рассмотрим на примере предельных углеводородов изменение физических свойств в гомоло­гическом ряду .

Четыре первых члена гомологического ряда, начиная с метана, газообразные вещества. Начиная с пентана и выше, нормальные угле­водороды представляют собой жидкости. Метан сгущается в жидкость лишь при —162 °С. У последующих членов ряда температура кипения возрастает, причем при переходе к следующему гомологу она воз­растает приблизительно на 25°.

Плотность углеводородов при температуре кипения для нижних членов ряда увеличивается сначала быстро, а затем все медленнее: от 0,416 у метана до величины, несколько большей 0,78 .Температура плавления нормальных углеводородов в гомологичес­ком ряду увеличивается медленно. Начиная с углеводорода С16Н34, высшие гомологи при обычной температуре — вещества твердые.

Температура кипения у всех разветвленных алканов ниже, чем у нормальных алканов, и притом тем ниже, чем более разветвлена углеродная цепь молекулы. Это видно, например, из сравнения температур кипения трех изомерных пентанов. Наоборот, температура плавления оказывается самой высокой у изомеров с макси­мально разветвленной углеродной цепью. Так, из всех изомерных октанов лишь гекса-метилэтап (СН3)3С—С (СНз)3 является твердым веществом уже при обычной темпе­ратуре (т. пл. 104° С). Эти закономерности объясняются следующими причинами.

Превращению жидкости в газ препятствуют ван-дер-ваальсовы силы взаимодей­ствия между атомами отдельных молекул. Поэтому чем больше атомов в молекуле, тем выше температура кипения вещества, следовательно, в гомологическом ряду тем­пература кипения должна равномерно расти. Если сравнить силы взаимодействия молекул *н*-пентана и неопентана, то ясно, что эти силы больше для молекулы с нор­мальной цепью углеродных атомов, чем для разветвленных, так как в молекуле неопентана центральный атом вообще выключен из взаимодействия.

Главным фактором, влияющим на температуру плавления вещества, является плотность упаковки молекулы в кристаллической решетке. Чем симметричнее моле­кула, тем плотнее ее упаковка в кристалле и тем выше температура плавления (у *н*-пентана —132° C, у неопентана —20° С)

**2.1 АЛКЕНЫ (этиленовые углеводороды, олефины)**

Углеводороды, в молекуле которых помимо простых Q-связей углерод — углерод и углерод — водород имеются углерод-углеродные

-связи, называются *непредельными.* Так как образование -связи формально эквивалентно потере молекулой двух атомсв годорода, то непредельные углеводороды содержат на *2п* атомов иодорода меньше, чем предельные, где n число - связей



С6H14 C6H12C6H10C6H8C6H6



Ряд, члены которого отличаются друг от друга на (2Н)n, называется *изологическим рядом.* Так, в приведенной выше схеме изологами являются гексан, гексены, гексадиены, гексины, гексатриены и бензол.

Углеводороды, содержащие одну - связь (т. е. двойную связь), называваются *алкенами (олефинами)* или, по первому члену ряда - этилену, *этиленовыми углеводородами.* Общая формула их гомологического ряда — CnH2n



**2.2 Методы получения алкенов**

**При действии спиртовых растворов едких щелочей на галогенпроизводные:**отщепляется галогенводород и образуется двойная связь:

H3C-CH2-CH2BrH3C-CH=CH2+NaBr+H2O



Бромистый пропил Пропилен

Если в α-положении к атому углерода, связанному с галогеном, находится третичный, вторичный и первичный атомы водорода, то преимущественно отщепляется третичный атом водорода, в меньшей степени вторичный и тем более первичный *(правило Зайцева):*

CH3 CH3



CH2 CH2



H3C-C-CI H3C-C + KCL + H2O



CH C

H3C CH3 H3C CH3

2,3-Диметил-3-хлорпентан 2,3-Диметелпентен-2

Это связано с термодинамической устойчивостью образующихся алке-нoв. Чем больше заместителей имеет алкен у винильных атомов углерода, тем выше его устойчивость.

**2. Действием на спирты водоотнимающих средств:** а) при про­пускании спиртов над окисью алюминия при 300—400° С.

НзС-СН-СН2.-СНзНзС-СН=СН-СНз



OH Бутен-2

*Втор*-Бутиловый спирт

б) при действии на спирты серной кислоты в мягких условиях реакция идет через промежуточное образование эфиров серной кислоты:

НзС-СН-СНз НзС-СН-СН3 H3C-CH=CH2



OH O-SO3H

изопропнлопып спирт

При дегидратации спиртов в жестких условиях в кислых средах наблюдается та же закономерность в отщеплении водородных атомов разного типа, как и при отщеплении галогенводорода.

Первой стадией этого процесса является протонирование спирта, после чего от­щепляется молекула воды и образуется карбкатион:

СНз-СН2-СН-СНз + H CH3-CH2-CH-CH3 CH3-CH-CH-



OH O H

H H

CH3CH3-CH-CH-CH3CH3-CH=CH-CH3



Образовавшийся карбкатион стабилизируется выбросом протона из соседнего поло­жения с образованием двойной связи (β-элиминирование). В этом слу­чае тоже образуется наиболее разветвленный алкен (термодинамически более устойчивыи). При этом процессе часто наблюдаются перегруппировки карбкатионов связанные с изомеризацией углеродного скелета:

CH3 CH3

CH3 C-CH – CH3 CH3 C-CH-CH3



CH3 OH CH3

CH3 CH3 CH3 CH3

C-CH C=C



CH3 CH3 CH3 CH3

3. При действии Zn или Mg на дигалогенпроизводные с двумя

атомами галогена у соседних атомов углерода:

CI

H3C – C CH2CIH3C - C - CH2+MgCI2



CH3 CH3

1,2-дихлор-2-метал- изобутилен

пропан

**4. Гидрированием ацетиленовых углеводородов над катализато­рами** с пониженной активностью (Fe или «отравленные», т. е. обрабо­танные серусодержащнми соединениями для понижения каталити­ческой активности, Pt и Pd):

НСС-СН(СНз)2Н2С=СН-СН(СНз)2



**2.3 Представители алкенов.**

Как и алкаиы, низшие гомологи ряда простейших алкенов при обычных условиях — газы, а начиная с С5 — низкокипящие жидкости (см. табл. ).

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | | | |
|  |  | т.пл., | Т. | d4 |
| Формула | Название | °с | Кип.,°С |
| Ch2=CH2 | Этилен | -169 | -104 | 0,5660 (при —102° С) |
| СН3СН=СН3 | Пропилен | -185 | -47 | 0,6090 (при —47" С) |
| СНзСНзСН=СН2 СНз-СН=СН-СНз | (цис)Бутен-1 | -130 | -5 | 0,6696 (при —5° С) 0,6352 (приО°С) |
| -139 | +4 |
| *(цис)* |  |  |  |  |
| СНз-СН=СН-СНз | (транс)-Бутеп-2 | -105 | +1 | 0,6361 (при 0°С) |
| *(транс)* |  |  |  |  |
| (СНз)зС=СН2 | Иэобутилен | -140 | -7 | 0,6407 (при 0°С) |

Все алкены, как и алканы, практически нерастворимы в воде и хорошо растворимы в других органических растворителях, за исключением метилового спирта; все они имеют меньшую плотность, чем вода.

**3.1 АЛКИНЫ (ацетиленовые углеводороды)**

Алкинами называются углеводороды, содержащие кроме Q-связей две

-связи (тройную связь) у одной пары углеродных атомов. Общая формула гомологического ряда ацетиленовых углеводородов СnН2n-2образование одной-связи формально эквивалентно потере двух атомов водорода.



Различными физическими методами доказано, что ацетилен C2H2 — I простейший представитель гомологического ряда алкинов — имеет линейную молекулу, в которой длина углерод-углеродной тройной связи равна 1,20 А, а длина связей углерод—водород 1,06 A.

Связи С—Н в ацетилене относятся к числу Q-связей, образованных путем перекрывапия s-орбитали водорода с гибридизованной *sp-* орбиталью углерода; в молекуле имеется одна углерод-углеродная а-связь (образованная перекрыванием двух гибридизованных *sp-орби-*талей углерода) и две углерод-углеродные -связи — результат перекрывания двух взаимно перпендикулярных пар «чистых» p-орбиталей *(р* и*Р)* соседних атомов углерода. Валентные углы в ацетилене на основании этой модели равны 180° и молекула имеет линейную конформацию, что делает невозможной *цис-транс-*изомерию при тройной связи.



**3.2Методы получения алкинов.**

Наиболее общим способом получения ацетиленовых углеводородов является действие спиртового раствора щелочей на дигалогенпроиз-водные предельных углеводородов с вицинальным (а) или геминаль-ным (б) расположением атомов галогена

1. CH2Br –CH2Br *->* СНСН + 2НВг



б) СНз—СН2—СНСl2 *->*СHз-ССН+2ИСl



CH3-CH2-CCl2-CH3 *->* СНз-С С-СНз + 2НС1



Так как вицинальные дигалогенпроизводные обычно получают присоединением галогенов к этиленовым углеводородам, то реакцию (а) можно рассматривать как реакцию превращения этиленовых угле­водородов в ацетиленовые.

Геминальные дигалогенпроизводные (оба атома галогена у одного атома углерода) являются производными кетонов или альдегидов и, следовательно, с помощью реакций (б) можно осуществить переход от карбонильных соединений к алкинам. При отщеплении галогенводородов действует уже известное правило Зайцева, что водород отщеп­ляется от углеродного атома, содержащего меньшее количество атомов водорода.

Ацетилен можно получать непосредственно при высокотемператур­ном крекинге (термическом или электротермическом) метана или более , сложных углеводородов:

2СН4Н-СС-Н + ЗН2



**3.3 Представители алкинов.**

Как у алканов и алкенов, низшие члены гомологического ряда алкинов в обычных условиях—газообразные вещества. Данные табл. 22 показывают, что основные физико-химические характеристики углеводородов рассмотренных классов мало отличаются друг от друга (см. таблицу).

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | | | |
| Формула | Название | Т. пл., °С | Т кип., °С | D4 |
| HCCH  CH3CCH  HCC- CH2CH3 СНзСCСНз | Ацетилен Пропин  Бутин-1  Бутин-2 | -82  -105  -137  -33 | -84  (возг,-23) 9  27 | 0,6200 (при-84° С) 0,6785 (при -27° С) 0;669б (при -10° С) 0,6880 (при 25° С) |

**4. ПРИМЕНЕНИЕ АЛКАНОВ, АЛКИНОВ, АЛКЕНОВ**

Алкены вместе с алканами, ацетиленом и ароматическими уг­леводородами являются одним из главных сырьевых источников промышленности тяжелого (многотоннажного) органического син­теза.

Этилен в громадных количествах используется для переработки в полиэтилен и этиловый спирт, он идет на переработку в этилен-гликоль и употребляется в теплицах для ускорения вызревания плодов.

Пропилен перерабатывается в полипропилен, ацетон, изопропиловый спирт.

Ацетилен играет исключи­тельно важную роль в про­мышленности. Его мировое производство достигает не­скольких миллионов тонн. Громадное количество ацети­лена используется для свар­ки металлов, при его горении

в кислороде температура достигает 2800° С. Это значительно более высокая температура, чем при сгорании водорода в кислороде, не говоря уже о сгорании метана. Причина этого в значительно меньшей теплоемкости СО2 по сравнению с Н2О, которой образуется больше при сгорании алканов, чем алкинов:

2СзН6 + 7O2 *->* 4СО2 + 6Н2О

2С2 Н2 + 5O2 *->* 4СО2 + ЗН2О

Неприятный запах ацетилена, получаемого из карбида, обусловлен примесями PH3 и AsH3, чистый ацетилен пахнет, как и все низшие углеводороды (бензин). Ацетилен и его смеси с воздухом крайне взрывчаты; ацетилен хранят и транспортируют в баллонах в виде ацетоновых растворов, пропитывающих пористые материалы.

НЕФТЬ И ЕЕ ПЕРЕРАБОТКА

**Состав нефти.** Главным природным источником предельных углеводородов является нефть. Состав нефтей различается в зависимости от месторождения, однако все нефти при простой перегонке обычно разделяются на следующие фракции: газовая фракция, бензин, реак­тивное топливо, керосин, дизельное топливо, парафин, нефтяной гудрон.

*Газовая фракция* (т. кип. до40◦C) содержит нормальные и развет­вленные алканы до С,, в основном пропан и бутаны. Природный газ из газовых месторождений состоит в основном из метана и этана.

*Бензин авиационный* (т. кип. 40—180 °С) содержит углеводороды С6 — С10 В бензине обнаружено более 100 индивидуальных соедине­ний, в число которых входят нормальные и разветвленные алканы, циклоалканы и алкилбензолы (арены).

*Реактивное топливо* (т. кип. 150—280°С).

*Керосин тракторный* (т, кип. 110—300 °С) содержит углеводороды С7—С14.

*Дизельное топливо* (т. кип. 200—330 °С), в состав которого входят углеводороды C13 — C18, в больших масштабах подвергается крекингу, превращаясь в алканы (и алкены) с меньшей молекулярной массой (см. ниже).

*Смазочные масла* (т. кип. 340—400°С) содержат углеводороды C18 — C25.

*Парафин нефтяной* (т. кип. 320—500 °С), в его состав входят угле­водороды С26—С38, из которых выделяют вазелин. Остаток после перегонки обычно называют *асфальтом* или *гудроном.*

Помимо углеводородов самых различных классов в нефти содер­жатся кислородные, сернистые и азотсодержащие вещества; иногда их суммарное содержание доходит до нескольких процентов.

В настоящее время наиболее признанной является теория органического происхождения нефти как продукта превращения растительных и животных остатков. Это подтверждается тем, что в образцах нефтей были найдены остатки порфиринов, стероиды растительного и животного происхождения и так называемый «хемофоссилий» — самые разнообразные фрагменты, содержащиеся в планк­тоне.

Хотя общепризнанно, что нефть является наиболее ценным природ­ным источником химического сырья, до сих пор основное количество нефти и нефтепродуктов сгорает в двигателях внутреннего сгорания (бензин), дизелях и реактивных двигателях (керосин).

**Моторное топливо. Октановое число.** Бензины различного проис­хождения по-разному ведут себя в двигателях внутреннего сгорания.

Стремясь к максимальному повышению мощности двигателя при малых габаритах и массе, стараются увеличить степень сжатия горючей смеси в цилиндре. Однако в быстроходных четырехтактных двигателях, работающих с принудительным зажиганием, при этом иногда происхо­дит преждевременное воспламенение смеси — *детонация.* Это снижает мощность мотора и ускоряет его износ. Это явление связано с составом жидкого топлива, так как углеводороды разного строения при исполь­зовании их в качестве моторного топлива ведут себя различно. Наихуд­шие показатели — у парафинов нормального строения.

За стандарт горючего вещества с большой способностью к детона­ции принят нормальный гептан. Чем больше разветвлена углеродная цепь парафинового углеводорода, тем лучше протекает сгорание его в цилиндре и тем большей степени сжатия горючей смеси можно достичь. В качестве стандарта моторного топлива принят 2, 2, 4-триметилпентан (который обычно называют изооктаном) с хорошими антидетонационными свойствами. Составляя в различных пропорциях смеси этого октана с я-гептапом, сравнивают их поведение в моторе с поведением испытуемого бензина. Если смесь, содержащая 70% изооктана, ведет себя так же, как исследуемый бензин, то говорят, что последний имеет *октановое число* 70 (октановое число изооктана принято за 100; октановое число *н*-гептана принято равным нулю).

Одним из путей повышения детонационной стойкости топлив для двигателей с зажиганием от искры является применение *антидетона­торов.*

Антидетонаторы — это вещества, которые добавляют к бензинам (не более 0,5%) для улучшения аптидетопацнонных свойств. Доста­точно эффективным антидетонатором является *тетраэтилсвинец* (ТЭС) РЬ (C2H5)4

Однако бензин с ТЭС и продукты его сгорания очень токсичны. В настоящее время найдены новые антидетонаторы на основе марганец-органических соединений типа циклопентадиеиклпснтакарбонилмарганца С5Н5Мn (СО)5: они менее токсичны и обладают лучшими анти­детонационными свойствами. Добавление этих антидетонаторов к хоро­шим сортам бензина позволяет получать топливо с октановым числом до 135.

Для ракетных и дизельных двигателей, наоборот, наиболее ценны топлива с нормальной цепью углеродных атомов, обладающие наиболее низкой температурой воспламенения. Эту характеристику принято

оценивать в *цетановых числах.* Цетановое число 100 имеет углеводород н-Сц,Нд4, а цетаповое число 0 — 1-метилнафталин.

Синтез углеводородов из CO+H2. Пропуская над мелко раздробленным нике­лем смесь окиси углерода (II) и водорода при 250° С, можно получить метан:

СО+ЗН2СН4+Н2О



Если эту реакцию проводить при давлении 100—200 атм и температуре до 400°С, получается смесь, состоящая главным образом из кислородсодержащих продуктов, среди которых преобладают спирты; смесь эта была названа *счшполом.*

При применении железо-кобальтовых катализаторов и температуре 200° С образуется смесь алканов — *синтин.*

nСО + (2n + 1) Н2 СnН2n + 2 + H2О



Синтин и синтол являются продуктами многотоннажного органического синтеза и широко используются в качестве сырья для многих химических производств.

Клатраты. Синтин и бензиновые фракции нефти состоят из смесей углеводо­родов нормального строения и с разветвленными цепями. Недавно был найден эффек­тивный метод разделения органических соединений с нормальными цепями и развет­вленных, получивший в общем случае название *метода клатратного разделения.* Для разделения углеводородов была использована мочевина. Кристаллы мочевины построены таким образом, что внутри кристаллов имеются узкие шестигранные ка­налы. Диаметр этих каналов таков, что внутрь их может пройти и задержаться за счет адсорбционных сил только углеводород нормального строения. Поэтому при обработке смеси органических соединений мочевиной (или некоторыми другими соеди­нениями) вещества с нормальной цепью углеродных атомов кристаллизуются вместе с ней в виде комплексов. Этот метод имеет, безусловно, очень большое будущее — когда будет найдено большее число эффективных клатратообразователей.