

1.2: ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ.

Учебные вопросы:

1. 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).

2. Термическая устойчивость алканов. Оценка антидетонационных свойств топлив. Октановое и цетановое число.

3. Способы получения насыщенных углеводородов. Промышленные методы получения алканов.

4. Нефть и способы ее переработки. Метан и способы его получения.

Насыщенные (предельные) углеводороды – это вещества, трудно вступающие реакции при обычных температурах.

Для всех углеводородов гомологического ряда метана характерна несклонность к реакциям присоединения.

При энергичном воздействии температур или химических реагентов молекулы углеводородов разлагаются с разрушением углеродного скелета.

Малополярные связи C-H в алканах относительно легко подвергаются гомолитическому разрыву по механизму радикального замещения (галогенирования, нитрования, сульфирования).

При определенных условиях (концентрация реагента и растворитель, давление, специфический катализатор) они вступают в реакции замещения, в результате которых атомы водорода их молекул замещаются другими атомами или группами и образуются производные углеводородов.

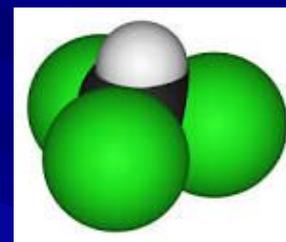
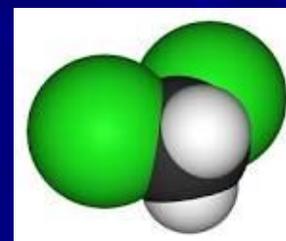
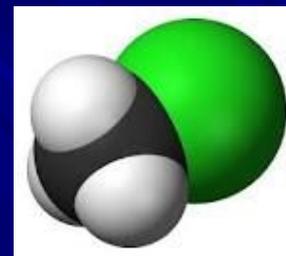
Взаимодействие с галогенами

В обычных условиях хлор и бром практически не реагируют с насыщенными углеводородами. Так, бром лучше растворим в углеводороде, чем в воде 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.

Атомы галогена постепенно замещают в углеродных молекулах атомы водорода. При этом образуются смеси галогенпроизводных углеводородов; реакция сопровождается выделением галогенводорода.

При действии хлора на метан происходит постепенное замещение всех атомов водорода.



(четырёххлористый углерод)

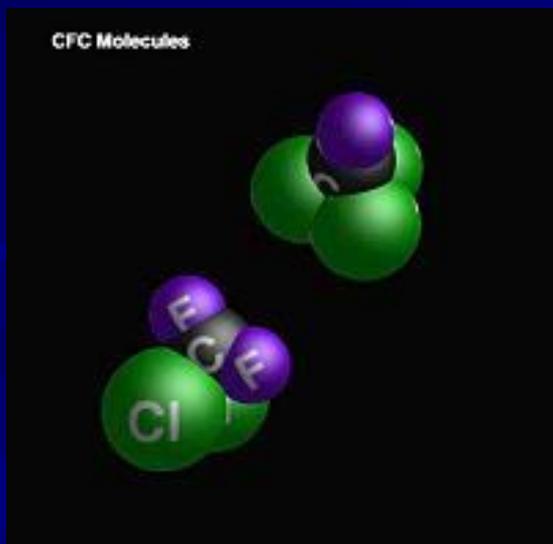
Смесь хлора и метана взрывоопасна, хранение совместно баллонов хлора и метана недопустимо!

Реакция протекает по цепному механизму:
 Cl_2 под действием света $\rightarrow 2\text{Cl}\cdot$
Атомарный хлор отщепляет водород от метана, образуя метильный радикал, и т.д.

В.В. Марковников установил, что после замещения одного атома водорода хлором облегчается замещение оставшихся водородных атомов.

Обычно образуется смесь различных продуктов. В промышленности разработаны методы синтеза преимущественно одного из соединений.

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

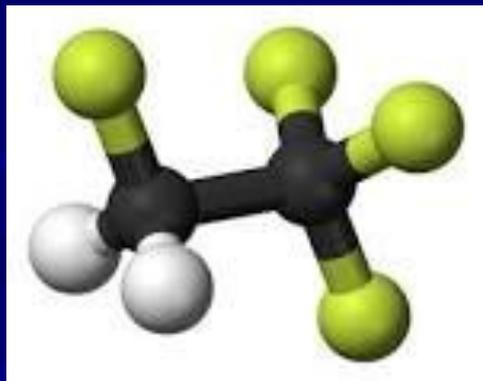


Галогеналканы очень хорошо растворяют жиры и масла, и являются **фреонами** (хладагентами). Легко сжижаемые смешанные галогеналканы (CCl_3F , CCl_2F_2) используются в холодильных машинах, аэрозольных дезодорантах и т.д.

К большинству реагентов они инертны, но в стратосфере реагируют с озоном.

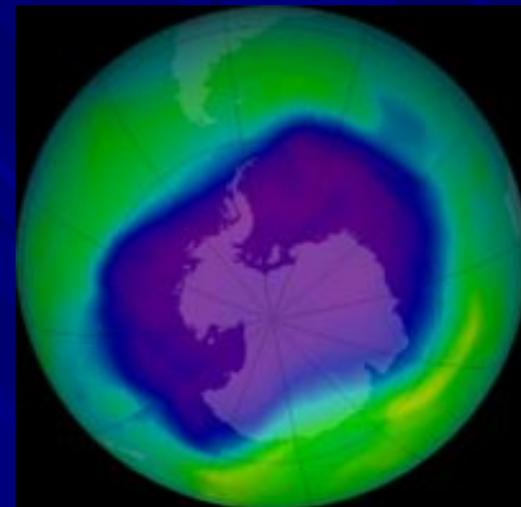
Галогеналканы используются в качестве флегматизаторов – добавление их в горючую смесь обеспечивает ее пожаровзрывобезопасность.

Эмульсии на основе тетрафторэтана, бромэтана C_2H_5Br используются для тушения органических жидкостей, древесины, хлопка:



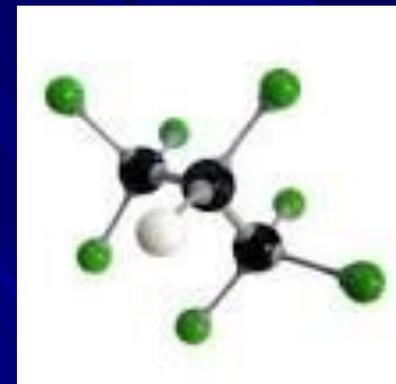
тетрафторэтан

в очаг пожара попадают капли бромэтана в водяной оболочке, они мгновенно превращаются в пар, распыляя мелкодисперсную воду. *Одновременно паром разбавляются горючие газы и тормозится реакция окисления.*

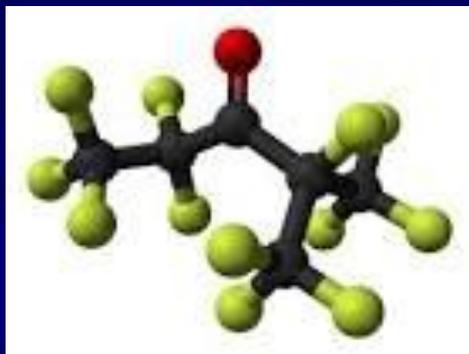


Озоновая дыра над Антарктидой 2006

$C_2Br_2F_4$ (хладон или фреон 114В2) вместе с углекислотой представляет огнетушащий состав, в 10 раз более эффективный чем инертные газы и почти в 20 раз – чем вода.



хладон



*Novac 1230,
используемый в
системах
автоматического*

газового пожаротушения



Тетрафторид углерода

$CHCl_3$ - еще более эффективный ингибитор горения, но при высоких температурах окисляется до $COCl_2$ (СДЯВ). В пожарной практике вместо него применяется $CFCIBr_2$.

Огнеингибирующее действие галогеналканов увеличивается в ряду:

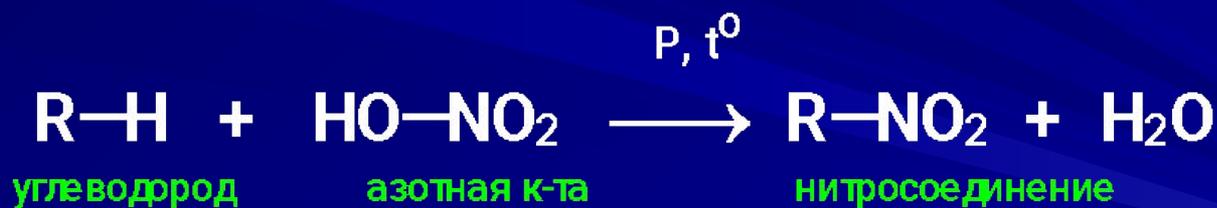


Все галогеналканы очень токсичны!

Являются кровяными ядами, растворяют жиры в тканях печени и почек.

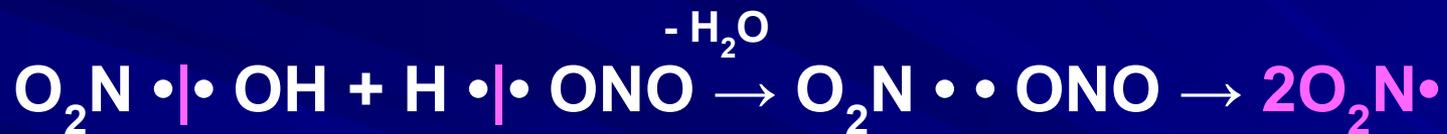
Реакция Коновалова (нитрование)

Концентрированная азотная кислота при нагревании окисляет насыщенные углеводороды, а на холоду - не действует на них. В 1889 г. 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 – NO_2 (нитрогруппу):



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

Реакция нитрования протекает по радикальному механизму. Ее инициатором является двуокись азота с неспаренным электроном, образующаяся при распаде азотистой кислоты, всегда присутствующей в разбавленной азотной:



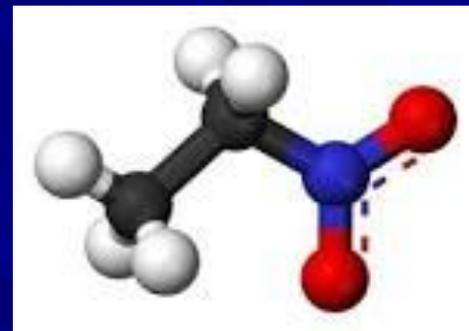
Промышленное нитрование осуществляется по непрерывному газофазному методу.

Нитросоединения являются основой синтеза аминов, взрывчатых веществ и твердых ракетных топлив.

Нитроалканы – высококипящие, плохо растворимые в воде, легко воспламеняемые и взрывоопасные жидкости. Способны к взрывному горению и детонации без участия кислорода:



Нитрометан и нитроэтан – добавки к горючему при автогонках. Высшие нитроалканы со многими нитрогруппами – твердые ракетные топлива.

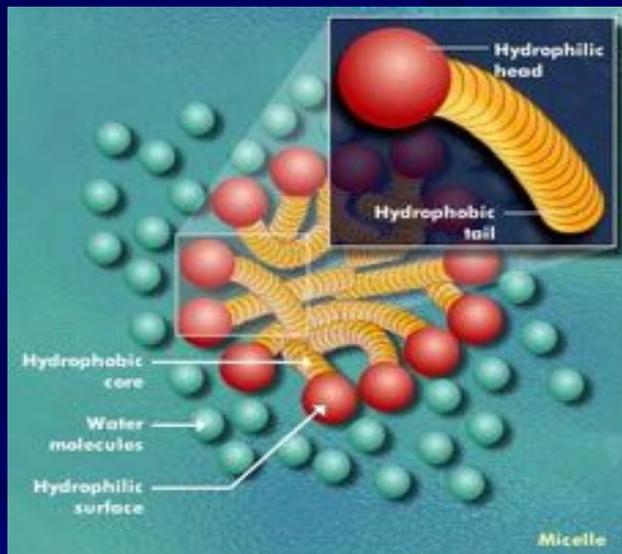


нитроэтан

Нитроалканы очень токсичны!

$\text{CCl}_3\text{-NO}_2$ трихлорнитрометан (хлорпикрин) – боевое ОВ слезоточивого действия.

Эффективный инсектицид.



Как и при нитровании, в случае сульфирования водородные атомы у вторичных и третичных атомов углерода замещаются легче, чем у первичных.

Образующиеся вещества называют сульфокислотами. 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.

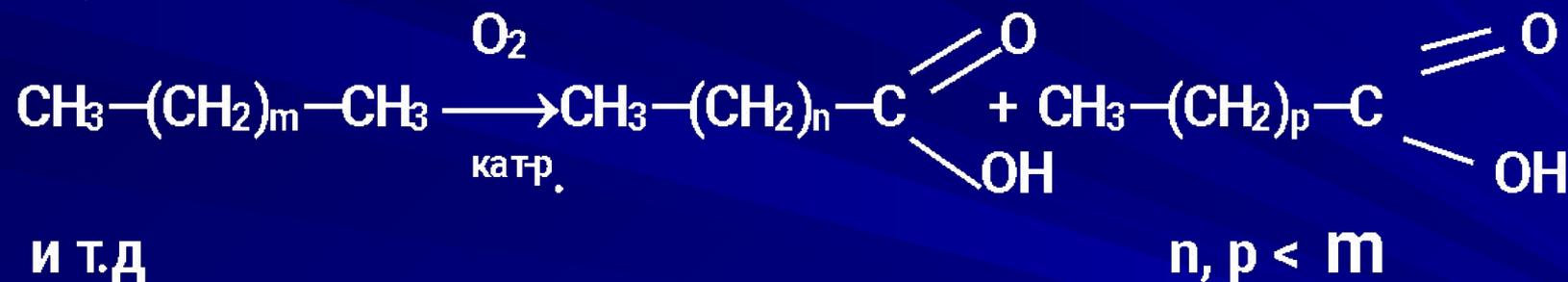
Отношение к действию окислителей и высоких температур

При низких температурах предельные углеводороды устойчивы даже к действию сильных окислителей.

Раствор KMnO_4 или хромовая смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) при комнатной температуре не окисляют предельные углеводороды и при действии на них не изменяют своей окраски.

Действие кислорода воздуха. При высоких температурах на воздухе алканы воспламеняются и сгорают с образованием CO_2 и H_2O , 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 - из смеси высших углеводородов нефти путем окисления удастся получить смеси высших жирных кислот, а также спирты, альдегиды и кетоны. Катализаторами служат соли и оксиды цветных металлов.



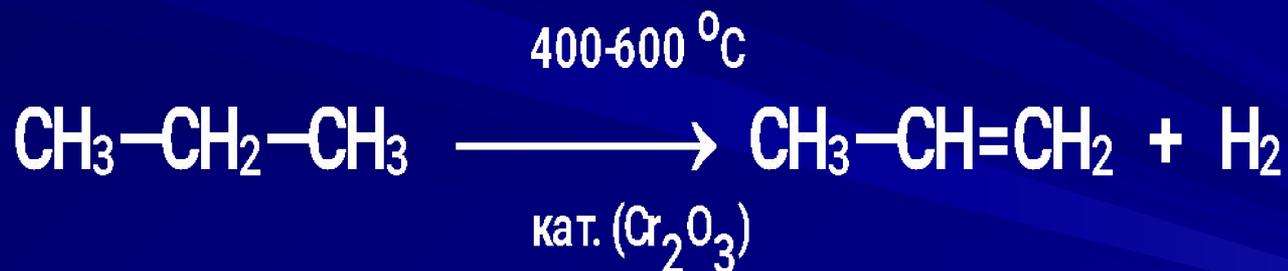
Так как окисление сопровождается разрывом углеродных цепей, образующиеся кислоты содержат меньшее число углеродных атомов, чем исходные углеводороды.

Крекинг углеводородов. При нагревании углеводородов до высоких температур (450—550°C) 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—650°C 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 удастся 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.

образование пропилена:

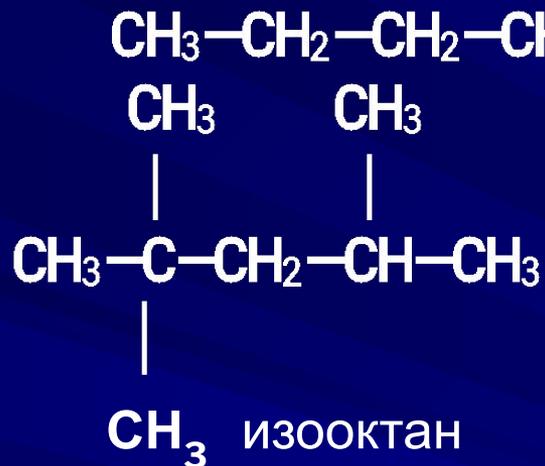


Детонационные свойства углеводородов

Углеводороды входят в состав бензинов, являющихся горючим двигателям внутреннего сгорания. В последних пары горючего подвергаются максимальному сжатию; при воспламенении входящие в его состав углеводороды мгновенно разлагаются со взрывом, образуя продукты полного сгорания (CO_2 , пары H_2O). Этот процесс может сопровождаться так называемой детонацией, т.е. преждевременным взрывом горючего до достижения максимального сжатия. При этом происходит неполное сгорание с образованием CO , H_2 и "остатков" (осколков) углеводородов.

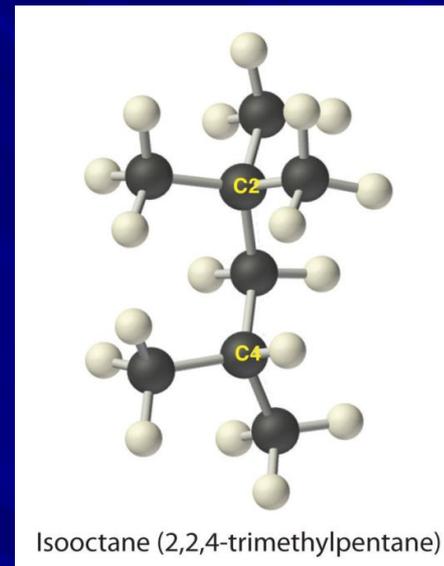
Детонационные свойства углеводородов зависят от их строения: чем больше разветвлена цепь углеводорода (т.е. чем больше в его молекуле третичных и четвертичных углеродных атомов), тем меньше он склонен к детонации и тем выше его качество как горючего; чем меньше разветвлена цепь, тем склонность к детонации больше.

Так, высокими антидетонационными свойствами обладает входящий в состав бензинов углеводород 2,2,4-триметилпентан (изооктан); крайне склонен к детонации н-гептан:



н-гептан

Из изооктана и н-гептана готовят стандартные смеси, с детонационными свойствами которых сравнивают детонационные свойства различных горючих (бензинов и т.п.), которые

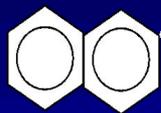


характеризуют октановым числом (о.ч.). Например, если о.ч. горючего равно 85, это значит, что оно по детонационным свойствам подобно смеси, содержащей 85% изооктана и 15% н-гептана. Высококачественное горючее для авиационных и автомобильных моторов должно иметь о.ч. выше 90. Иначе говоря, высококачественные бензины должны быть богаты углеводородами с разветвленной углеродной цепью.

Цетановое число

В случае дизельного топлива горючее впрыскивается в камеру с нагретым до нескольких сот градусов (за счет адиабатического сжатия) воздухом и должно сгореть со взрывом. Идеальным топливом для дизелей является н-цетан ($C_{16}H_{34}$ – 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 ° и 290 °С.

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.



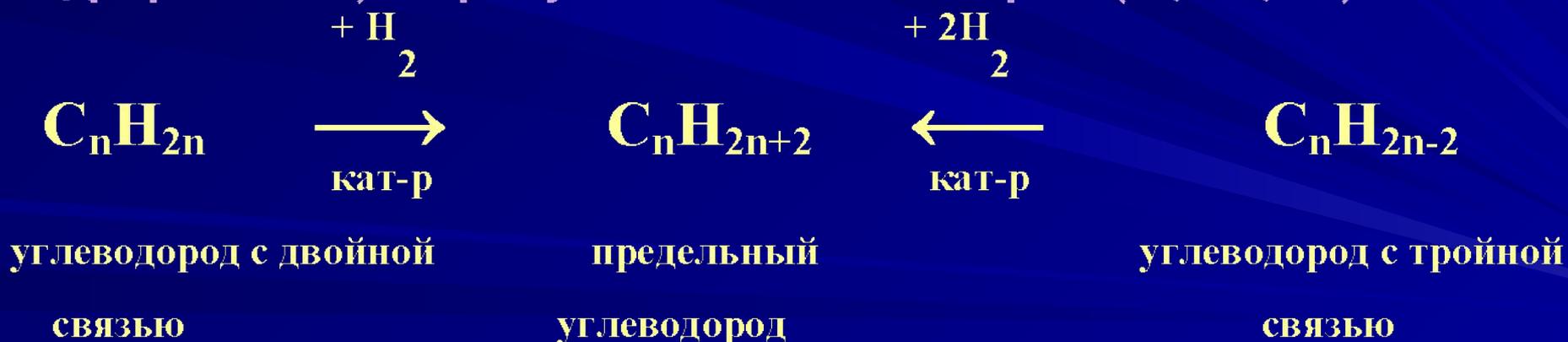
CH₃

β-метилнафталин (эталон вещества с наиболее плохой способностью к воспламенению)

Способы получения насыщенных углеводородов

Синтез из ненасыщенных углеводородов

Состав ненасыщенных углеводородов, содержащих, например, двойную или тройную связи, выражается общими эмпирическими формулами: C_nH_{2n} или C_nH_{2n-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):



Восстановление галогенпроизводных

При замещении атомов галогенов в молекулах насыщенных (предельных) галогенпроизводных на водород образуются насыщенные углеводороды. **Наиболее удобно действие водорода в момент выделения или иодистоводородной кислотой на иодпроизводные:**

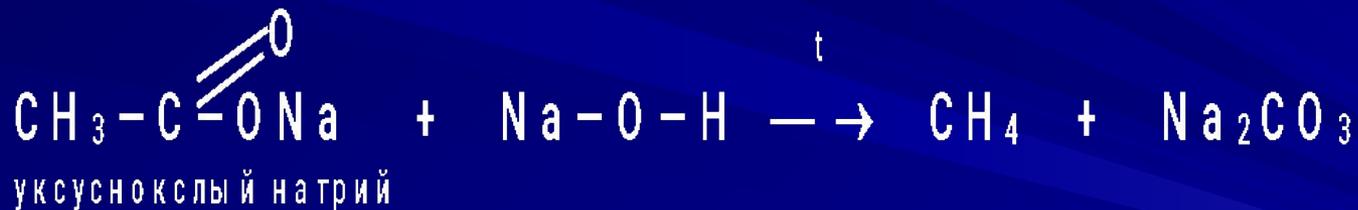


Получение из органических кислот

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



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



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:



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



Допустим требуется получить один из изомерных пентанов
- 2-метилбутан: $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



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:



Однако 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:



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

Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода

При пропускании смеси окиси углерода (CO) и водорода (H₂) над нагретым до 200 °С катализатором, содержащим восстановленное железо, образуются смеси преимущественно предельных углеводородов:



Процесс имеет большое практическое значение, т.к. полученные смеси углеводородов представляют собой синтетический бензин. Исходным продуктом для синтеза могут служить получаемые различными методами смеси CO и H₂. Смесью этих газов является, например, синтез-газ, получаемый из природных газов, содержащих метан, или водяной газ, образующийся при пропускании водяного пара на раскаленном 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 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. Иногда в нефтяном газе содержится и значительное количество паров низкокипящих углеводородов, входящих в состав бензинов; поэтому он может служить источником легких бензиновых фракций.

Нефть представляет собой сложную смесь органических веществ, главным образом углеводородов, с водой может образовывать стойкие эмульсии.

В качестве примесей нефть содержит нафтеновые кислоты, сернистые и азотистые соединения, воду, минеральные соли.

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

Было выдвинуто много теорий, объясняющих происхождение нефти. Из них основными являются: неорганическая, космическая и органическая.

Согласно неорганической теории, автором которой был Д.И.Менделеев, нефть образовалась в результате взаимодействия карбидов металлов, находящихся в ядре Земли, с водой, проникшей по трещинам к раскаленным карбидам.

По космической теории нефть образовалась из углерода и водорода при формировании Земли. Эта теория находит подтверждение в наличии метана в атмосфере некоторых планет.

Согласно органической теории, получившей наибольшее распространение, нефть образовалась из остатков морских животных, низших организмов или растительных остатков, которые скапливались в течение миллионов лет и под давлением находившихся над ними пород и под действием тепла ядра Земли превращались в углеводороды.

Состав нефти неодинаков в различных месторождениях. Некоторые нефти содержат значительные количества ароматических углеводородов.

Содержание углеводородов в нефтях, масс. %

Месторождение	Алканы	Нафтенны (алициклические)	Ароматические
Суруханское (Баку)	30.2	61.2	8.6
Озексуатское (Кавказ)	61.2	23.9	14.8
Соснинское (Сибирь)	52	36	12
Ромашкинское (Татария)	55.7	25.5	18.8

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 При вторичной перегонке выделяют несколько фракций авиационный и автомобильный:

Легкий с плотностью 0.64-0.66

Средний 0.66-0.7

Тяжелый 0.7-0.77

Керосин делится на осветительный, тракторный легкий и тракторный тяжелый (дизельное топливо).

После каталитического гидрирования служит топливом для реактивных двигателей.

Парафины и церезины применяются для изготовления свечей, для пропитки соломки спичек, в производстве восковой бумаги, в качестве диэлектрика в электротехнической и радиотехнической промышленности.

При окислении хорошо очищенного парафина воздухом в присутствии катализаторов образуются карбоновые кислоты, применяемые в мыловарении как заменители жиров. Крекингом парафина получают α -олефины — сырье для производства моющих веществ и др.

Из мазута при температуре выше 300 °С отгоняется некоторое количество соляровых масел, применяемых в качестве различных смазочных средств. Кроме того, из мазута путем очистки, перегонки под уменьшенным давлением или с водяным паром получают вазелин и парафин (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.

Отдельные представители насыщенных углеводородов

Метан – бесцветный газ, не имеющий запаха. В природе образуется в результате различных процессов брожения или при гниении клетчатки растений без доступа кислорода под влиянием особых микроорганизмов:



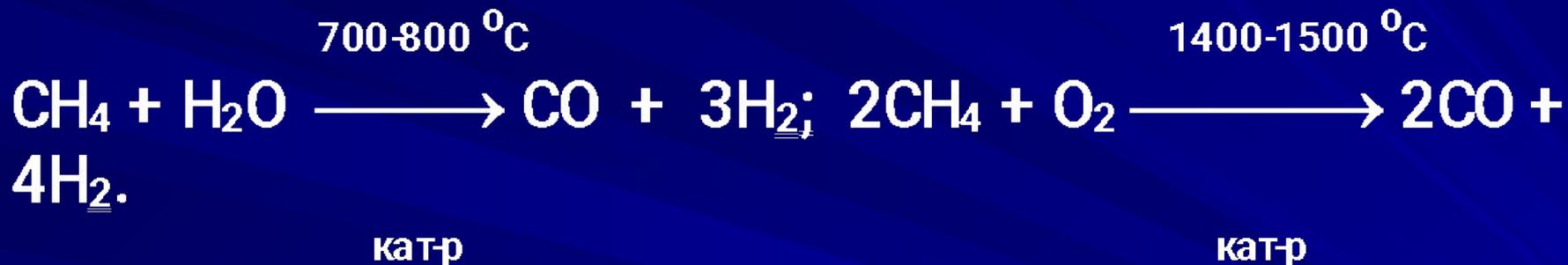
Метан является главной составной частью выделяющегося со дна болот болотного газа. Газ, образующийся в каменноугольных пластах, также содержит до 90% метана; поэтому метан еще называют рудничным газом.

На воздухе метан горит бесцветным пламенем. Смесь одного объема метана с двумя объемами кислорода сгорает с сильным взрывом (гремучая смесь):



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

Метан – ценное химическое сырье; большие количества метана подвергают конверсии в синтез-газ (смесь CO и H₂). Для этого метан с парами воды пропускают над никелевым катализатором при 700-800 °С или же подвергают неполному окислению кислородом в печах при 1400-1500 °С (кислородная конверсия):



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

