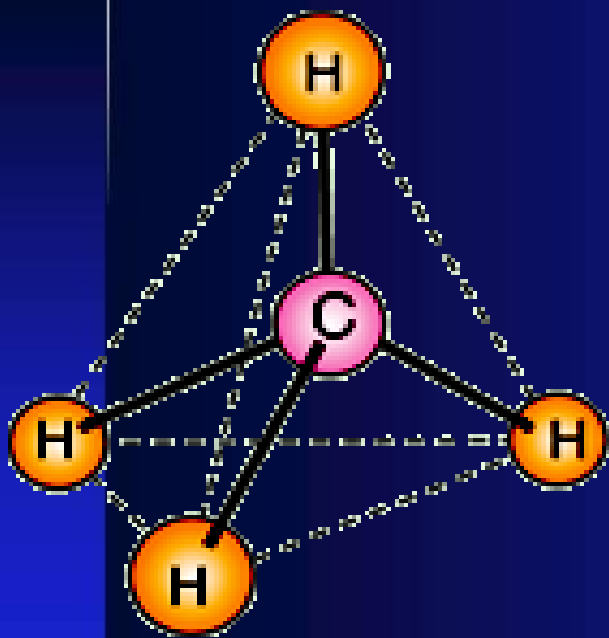




ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

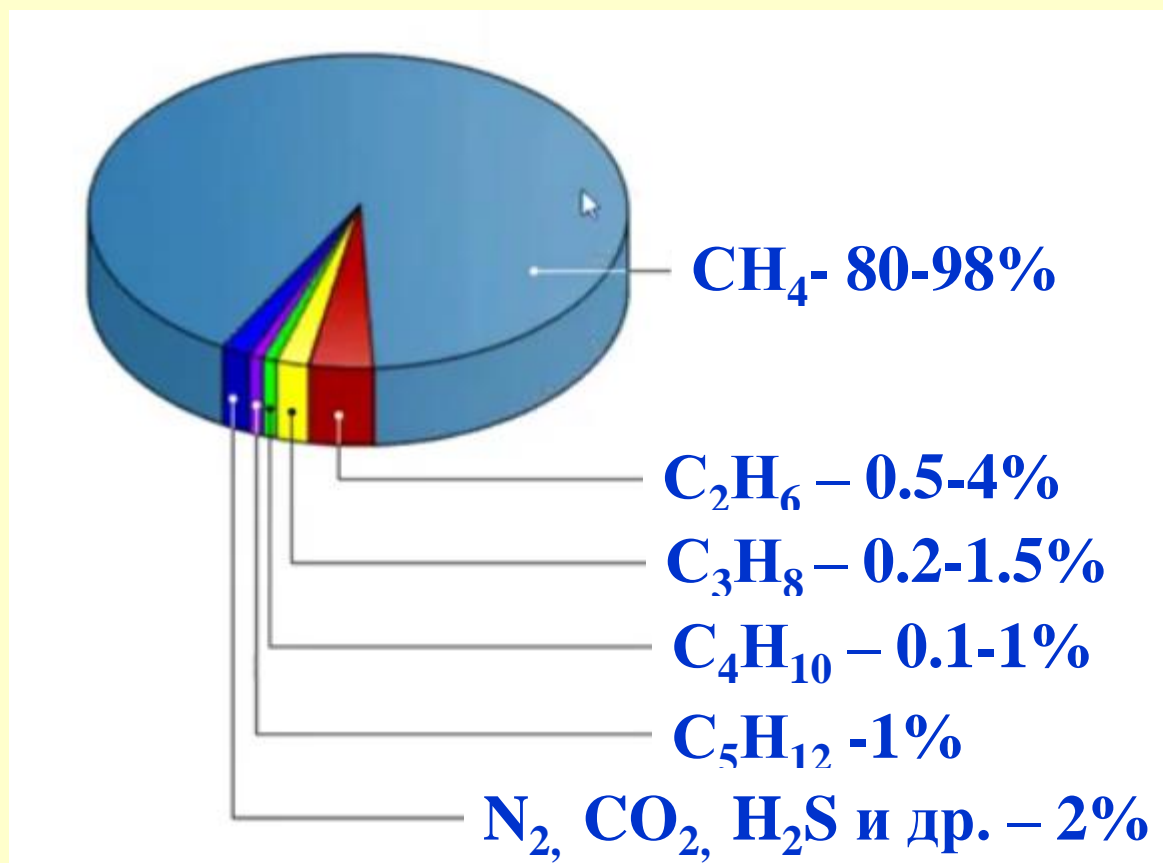
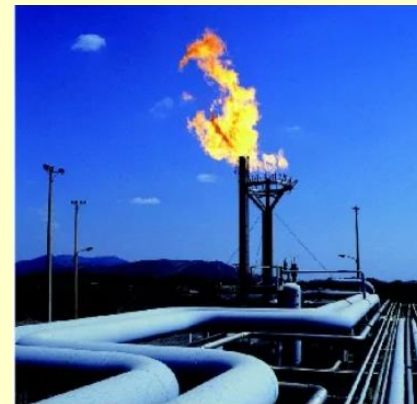
Лекция 4

Алканы



Природные источники алканов

Природный газ - одно из важнейших горючих ископаемых, занимающие ключевые позиции в топливно-энергетических балансах многих государств, важное сырьё для химической промышленности



Переработка природного газа

Природный газ широко применяется в качестве горючего в жилых частных и многоквартирных домах для отопления, подогрева воды и приготовления пищи; как топливо для машин, котельных, ТЭЦ и др.

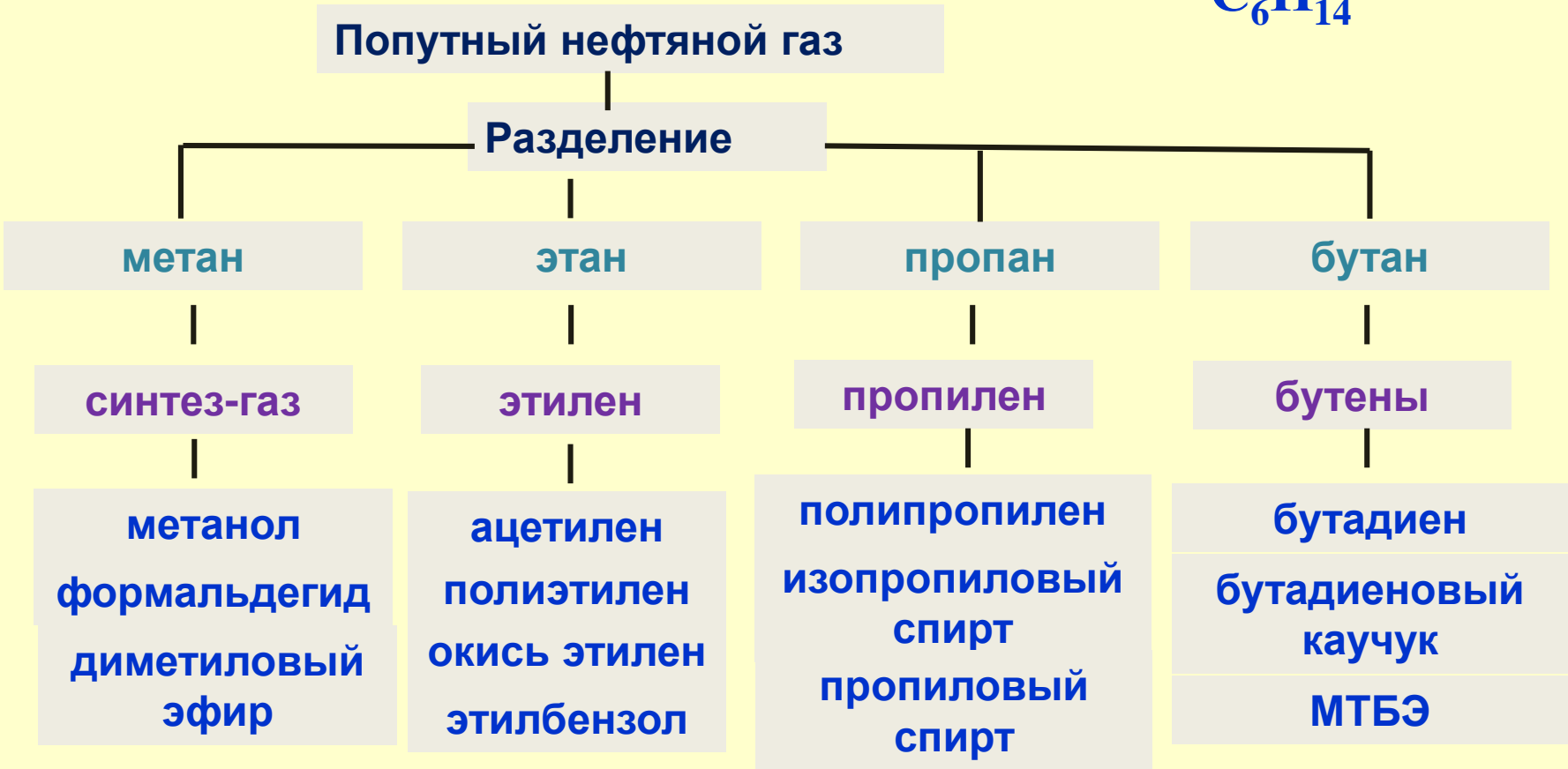
- ❑ В XIX веке природный газ использовался в первых светофорах и для освещения
- ❑ Сейчас газ используется в химической промышленности как исходное сырьё для получения различных органических веществ. Он служит для получения ацетилена, метилового спирта, сажи, хлорированных углеводородов и различных растворителей.

Природные источники алканов

Попутные нефтяные газы являются побочными продуктами при добыче нефти и находятся в ней в растворенном и в свободном состоянии в виде пузырьков или газовой шапки над поверхностью. Основными составляющими естественного нефтяного газа являются

- CH_4 - 40%
- C_2H_6 - 20%
- C_3H_8 - 20%
- C_4H_{10} - 20%
- C_5H_{12}
- C_6H_{14}

Окислительный
пиролиз



Переработка попутных нефтяных газов

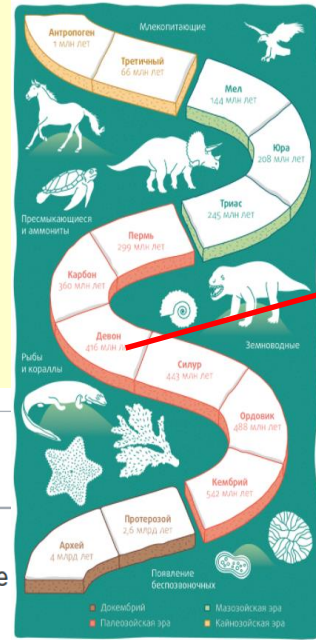
Попутные газы перерабатывают на газоперерабатывающих заводах. Из них получают метан, этан, пропан, бутан и "газовый бензин", содержащий углеводороды с C_5 и выше

- ❑ Этан и пропан подвергают дегидрированию и получают этилен и пропилен
- ❑ Смесь пропана и бутана применяют в качестве бытового топлива
- ❑ Продукт, содержащий легколетучие углеводороды ("газовый бензин"), добавляют к обычному бензину для ускорения его воспламенения при запуске двигателей внутреннего сгорания

Природные источники алканов

Нефть

Дата	Регион мира	Как использовалась	Доказательство использования
6000 – 4000 лет до н. э.	Берега Евфрата	Нефть и её образования использовались в качестве вяжущего материала в строительстве. Именно их — асфальт и битум — применяли при строительстве стен Вавилона	Подтверждено раскопками, установившими существование нефтяных промыслов
2600 лет до н. э.	Цивилизация долины Инда	Использовалась в качестве вяжущего материала в строительстве.	В развалинах древнеиндийского города Мохенджо-Даро был обнаружен огромный бассейн, построенный 5 тысяч лет назад, дно и стены которого были покрыты слоем асфальта (продуктом окисления нефти)
6 век до н. э.	Вавилон	Вавилонский царь Навуходоносор II топил нефтью гигантскую печь, и в ней, согласно библейским сказаниям, описанным в Ветхом Завете, попытался сжечь трёх еврейских юношей, что ему не удалось.	По свидетельству Геродота, нефть широко использовалась при создании стен и башен Вавилона. Он же описывает древний способ добычи нефти из «известного колодца», расположенного недалеко от Ардерикки — селения у Евфрата, где располагалось имение персидского царя Дария
4 тыс. до н. э.	Древний Египет	Использовалась для бальзамирования умерших	
3 тыс. до н. э.	Древняя Греция	В качестве зажигательной смеси, топлива	Упоминания об использовании нефти есть у Плутарха и Диоскорида. Использовалась как топливо морского маяка греческой колонии Танаиса (найлены амфоры с остатками нефти).



Состав нефти

Химический состав



Элементный состав



Нефть

Углеводороды

Алканы
 C_nH_{2n+2}
30-50%

Арены
 C_nH_{2n-2}
10-35%

Циклоалканы
(нафтены)
 C_nH_{2n}
25-75%

Органические вещества,
содержащие S, O, N и др.

Порфирины

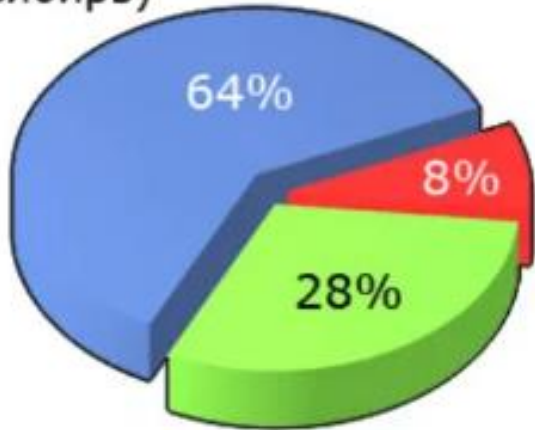
S, H₂S

Минеральные
вещества
(Fe, Ni, V и т.д.)

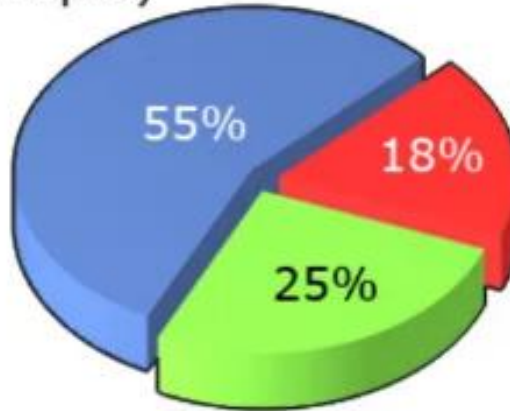
Глина, песок, вода

Химический состав нефти

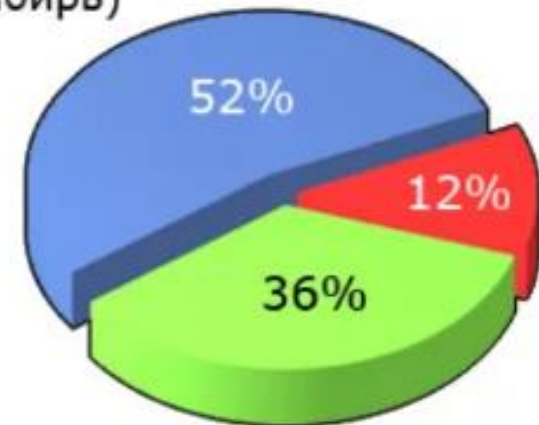
Усть-Балыкское месторождение
(Сибирь)





Ромашкинское месторождение
(Татария)



Соснинское месторождение
(Сибирь)



Углеводороды

-  - алканы
-  - ароматические
-  - циклоалканы



Состав нефти

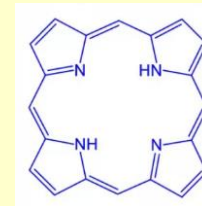


В составе нефти выделяют углеводородную, асфальтосмолистую и зольную составные части:

- Углеводороды, содержащиеся в нефти, подразделяют на три основные группы: **метановые, нафтеновые и ароматические**.
- Метановые (парафиновые) углеводороды химически наиболее устойчивы, а ароматические - наименее устойчивы (в них минимальное содержание водорода). При этом ароматические углеводороды являются наиболее токсичными компонентами нефти.
- Асфальтосмолистая составная нефти частично растворима в бензине: растворяемая часть - это асфальтены, нерастворяемая - смолы. В смолах содержание кислорода достигает 93% от его общего количества в составе нефти.

Состав нефти

□ Также в составе нефти выделяют **порфирины и серу**



Порфирины - это азотистые соединения органического происхождения, они разрушаются при температуре **200-250°C**.

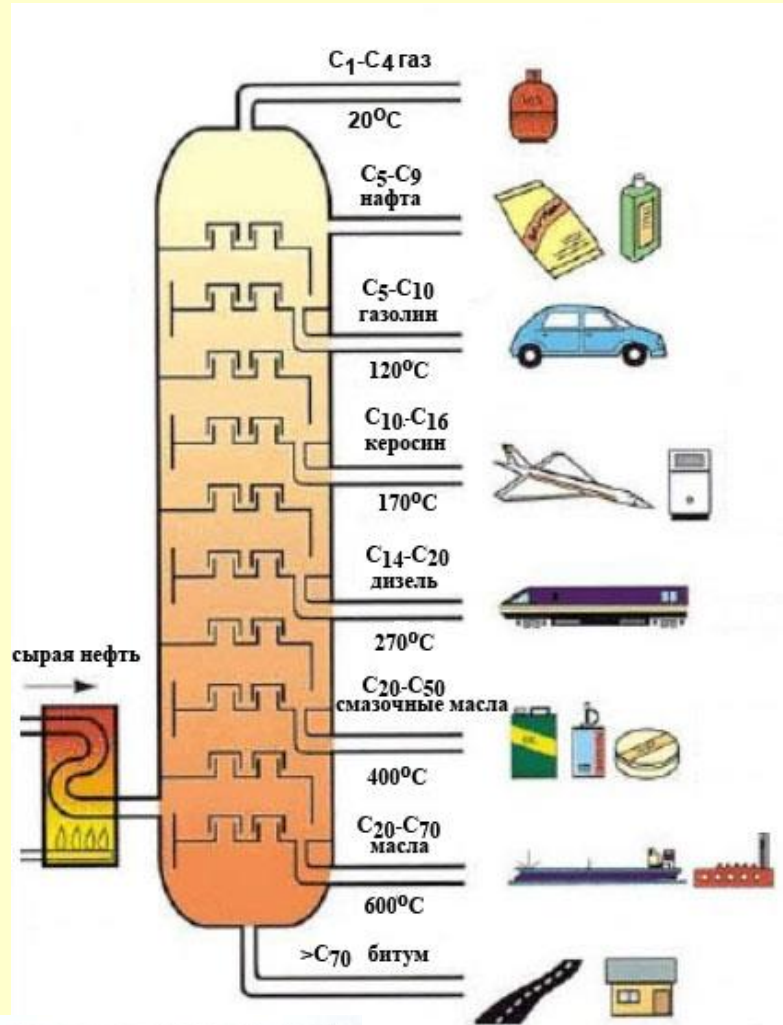
Сера присутствует в составе нефти либо в свободном состоянии, либо в виде соединений сероводородов и меркаптанов. Сера является наиболее широко распространённой коррозионной примесью, которую нужно удалять на нефтеперерабатывающем заводе. Поэтому цена на нефть с высоким содержанием серы оказывается на много ниже, чем на низкосернистую нефть.

Зольная часть состава нефти - это остаток, получаемый при ее сжигании, состоящий из различных минеральных соединений

Применение алканов



Ректификация



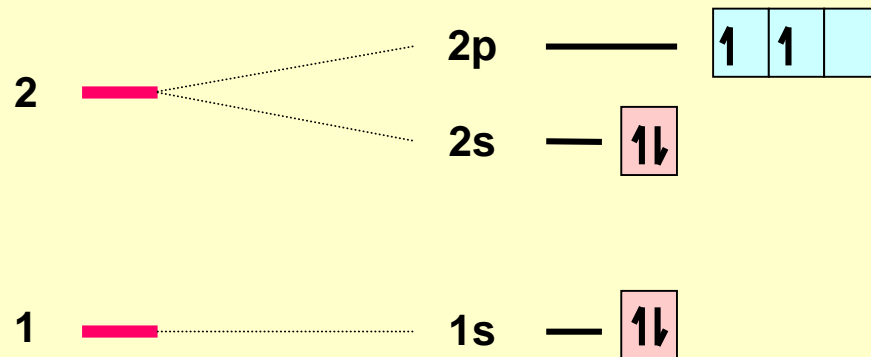
- **Ректификация** (от лат. *rectus* - правильный и *facio* - делаю) - разделение смесей жидкостей, основанное на неоднократном испарении жидкостей и конденсации паров. Ректификацию осуществляют в специальных ректификационных колоннах.

Ректификацию широко применяют в промышленности, например для получения спирта-ректификата, с отделением сивушных масел и альдегидных фракций, для выделения бензинов, керосинов и других фракций из нефти, а также получения компонентов воздуха (кислорода, азота, инертных газов).

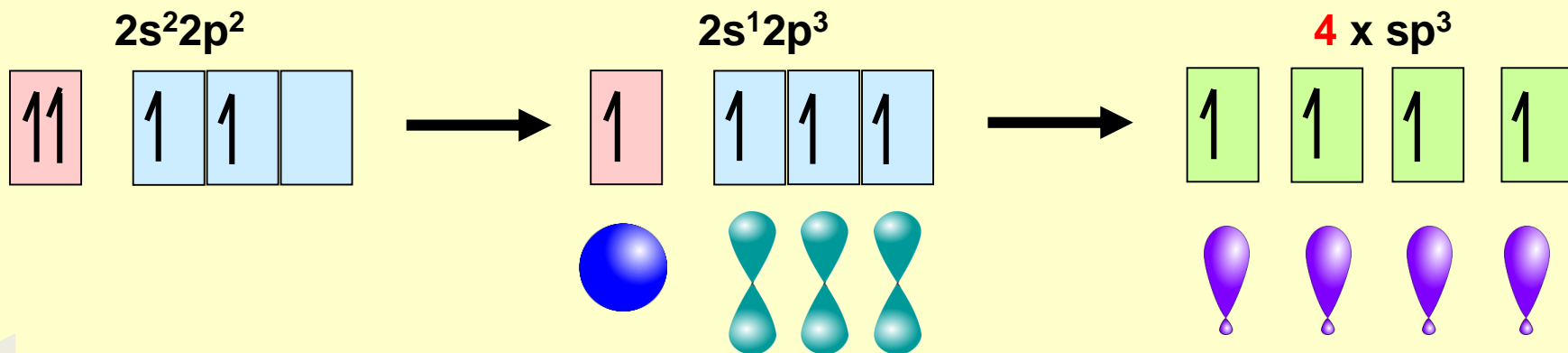
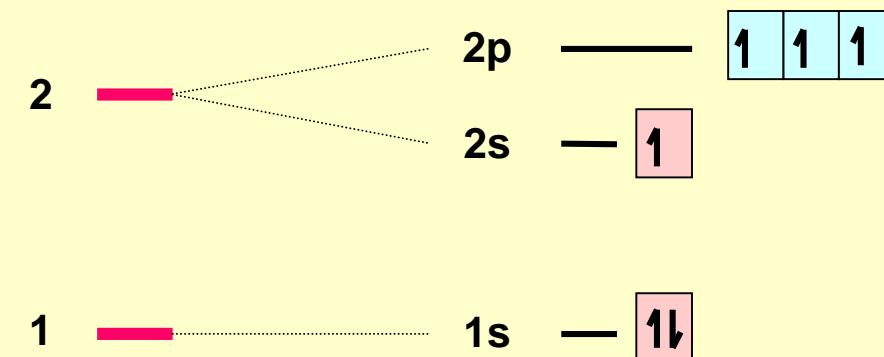


Электронное строение

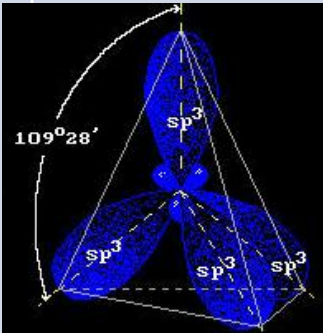
Электронная конфигурация атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$

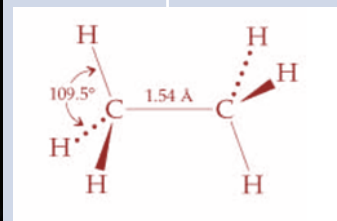


Электронная конфигурация «возбужденного» атома углерода $1s^2 2s^1 2p^3$

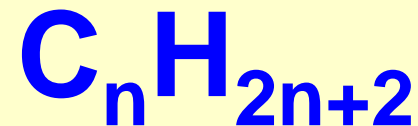


Электронное строение

Связь	Тип гибридизации	Валентный угол между гибридными орбиталями	Длина связи	Форма молекулы
C-C	Тетраэдрическое sp^3		1.54 А	CH_4 C_2H_6



Химия алканов



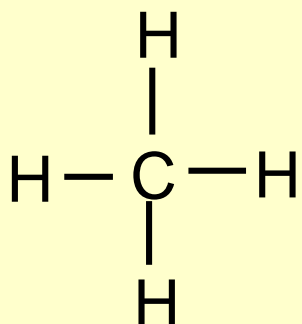
Простейшим представителем класса является метан (CH_4).
Углеводород с самой длинной цепью — нонактатриктан
 $C_{390}H_{782}$ синтезировали в 1985 году английские химики И. Билл
и М. К. Уайтинг

Гомологический ряд алканов (первые 10 членов)

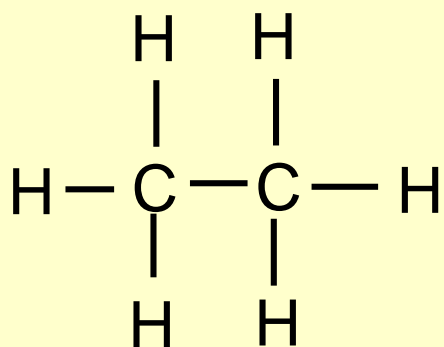
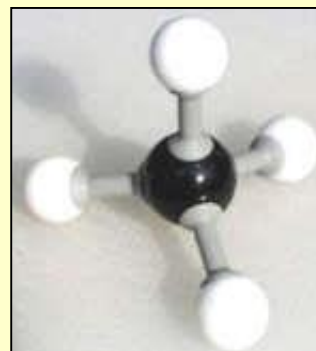
<u>Метан</u>	CH_4	CH_4
<u>Этан</u>	CH_3-CH_3	C_2H_6
<u>Пропан</u>	$CH_3-CH_2-CH_3$	C_3H_8
<u>Бутан</u>	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	C_4H_{10}
<u>Пентан</u>	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_5H_{12}
<u>Гексан</u>	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_{14}
<u>Гептан</u>	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_7H_{16}
<u>Октан</u>	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_8H_{18}
<u>Нонан</u>	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_9H_{20}
<u>Декан</u>	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{10}H_{22}$

Соединения, сходные по строению, а значит и по химическим свойствам, и отличающиеся друг от друга на одну или несколько групп CH_2 , называются гомологами

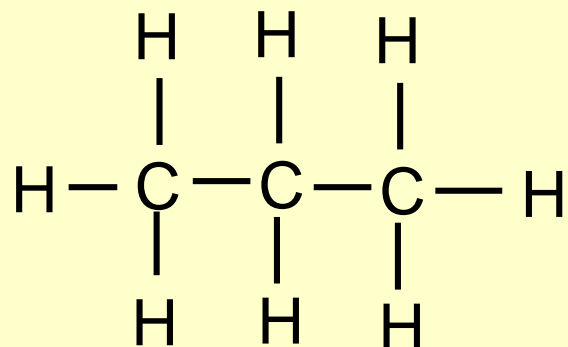
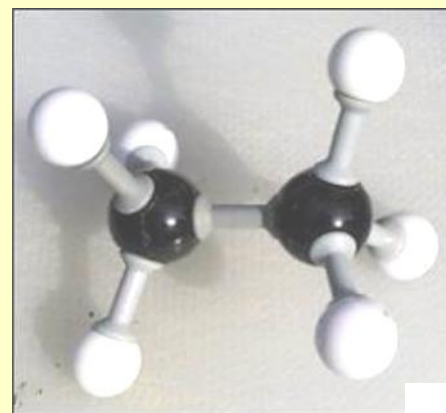
Модели алканов



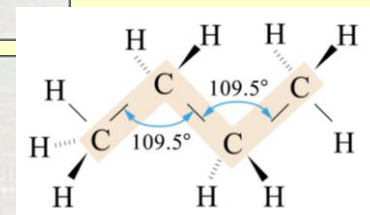
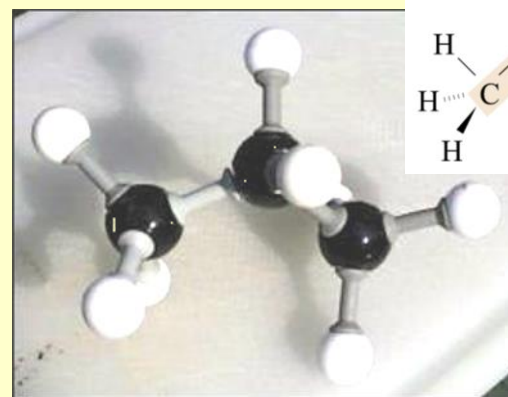
метан, CH_4



этан, C_2H_6

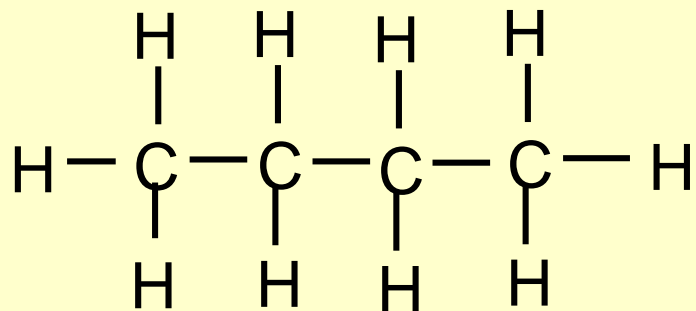


пропан, C_3H_8

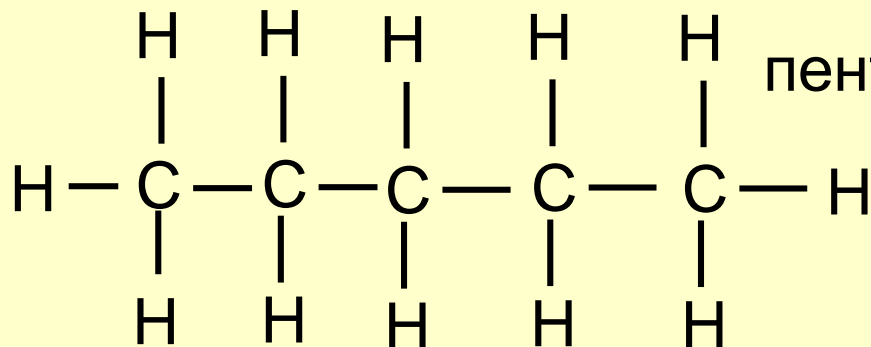
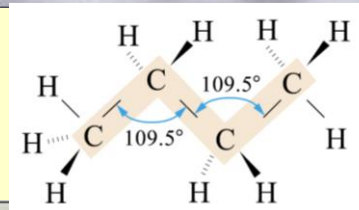
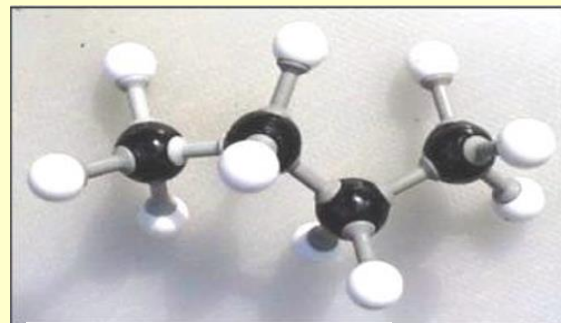


Модели алканов

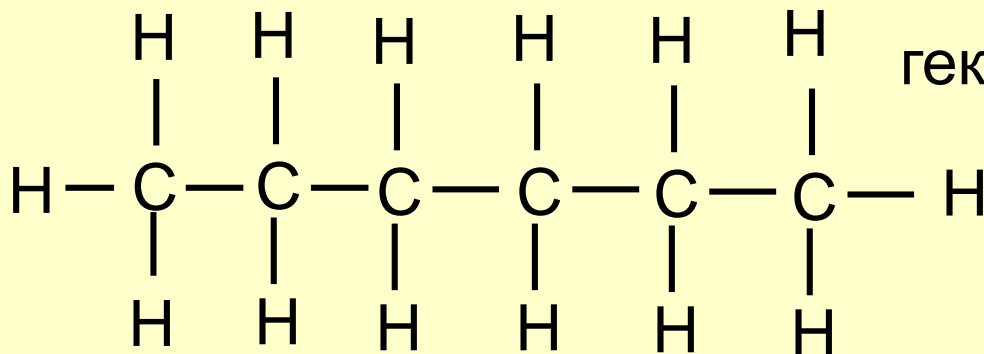
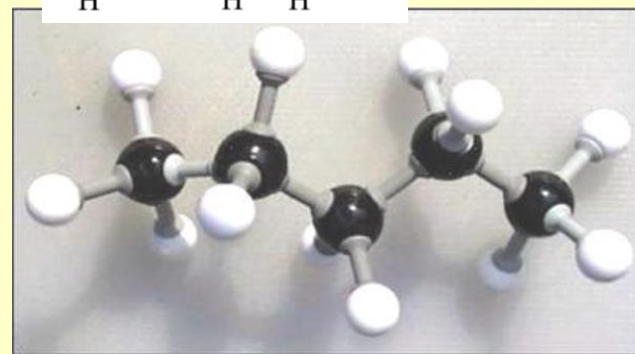
углеродные цепи нелинейные!



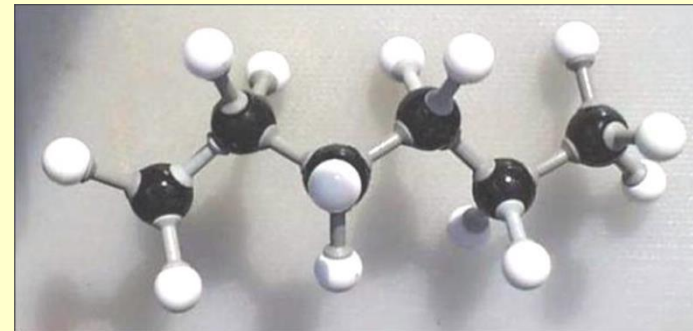
бутан, C_4H_{10}



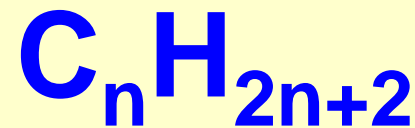
пентан, C_5H_{12}



гексан, C_6H_{14}



Изомерия алканов



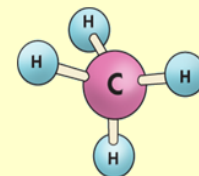
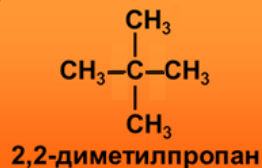
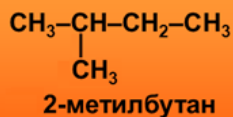
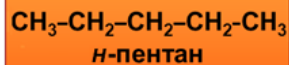
n	Число изомеров	С учётом стереоизомерии
4	<u>2</u>	2
5	<u>3</u>	3
6	<u>5</u>	5
7	<u>9</u>	<u>11</u>
8	<u>18</u>	<u>24</u>
9	<u>35</u>	<u>55</u>
10	<u>75</u>	<u>136</u>
11	<u>159</u>	<u>345</u>
12	<u>355</u>	<u>900</u>
13	<u>802</u>	2412
14	1858	6563
15	4347	18 127
20	366 319	3 396 844
25	36 797 588	749 329 719
30	4 111 846 763	182 896 187 256

Алканы, число атомов углерода в которых больше трёх, имеют изомеры.

Изомерия предельных углеводородов обусловлена простейшим видом структурной изомерии - изомерией углеродного скелета, а начиная с C_7H_{16} - также оптической изомерией.

Число структурных изомеров алканов C_nH_{2n+2} в зависимости от числа атомов углерода n без учёта стереоизомерии и с учётом стереоизомерии

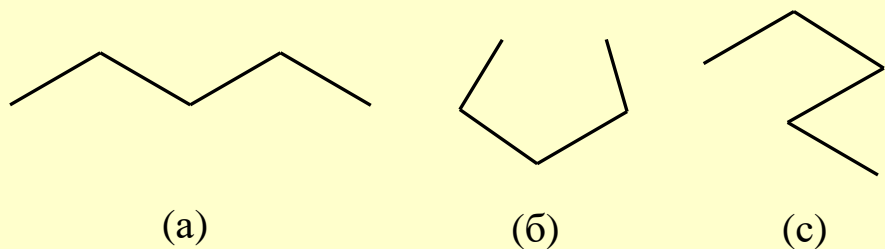
Изомерия углеродного скелета алканов



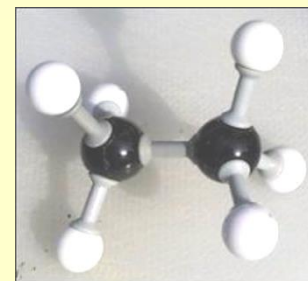
Конформационная изомерия

Конформации молекулы

представляют собой различные геометрические формы, возникающие в результате вращения вокруг одинарных связей



этан, C_2H_6



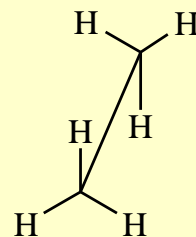
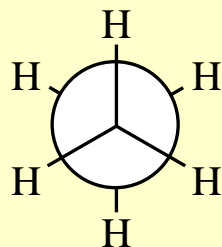
Условные изображения

Конформации

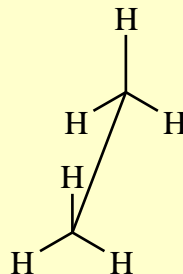
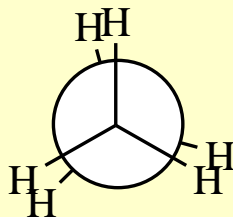
Проекция Ньюмена

Изображение типа «козел»

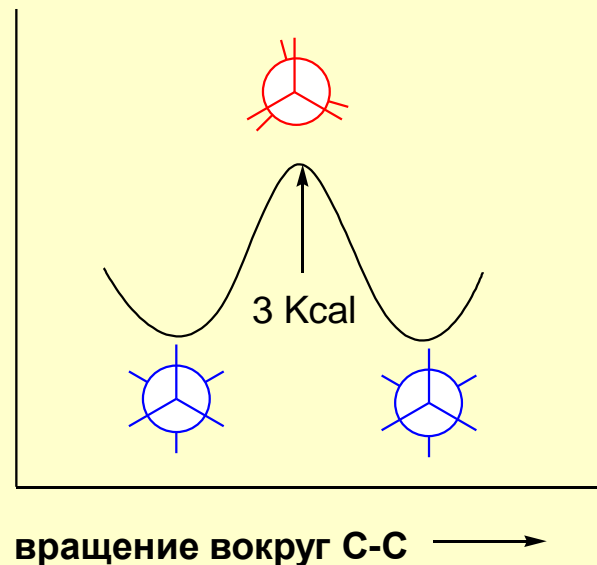
Заторможенная



Заслоненная

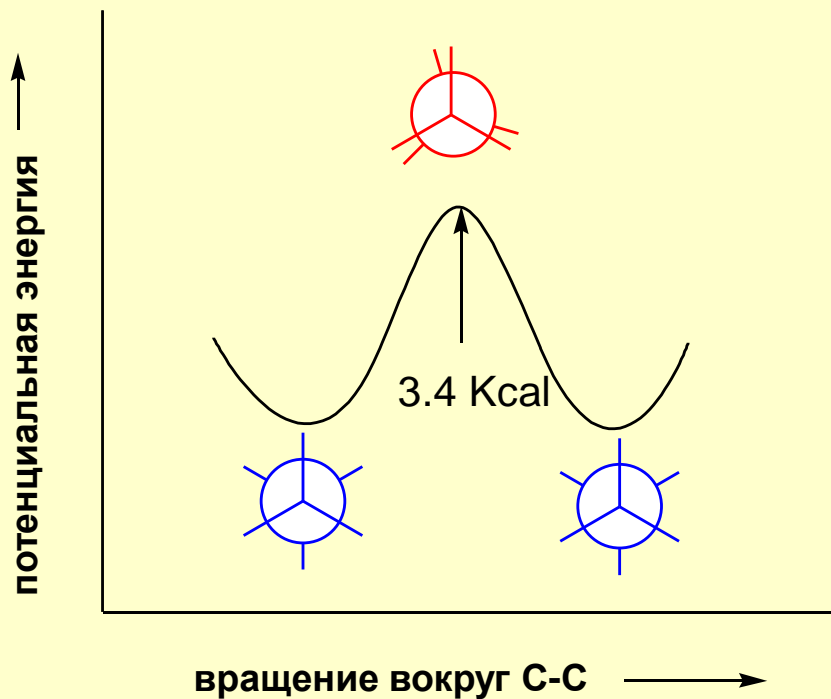
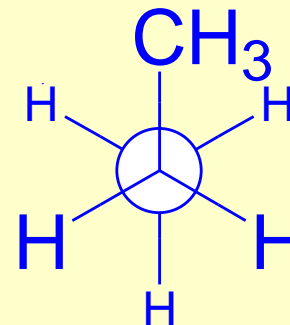
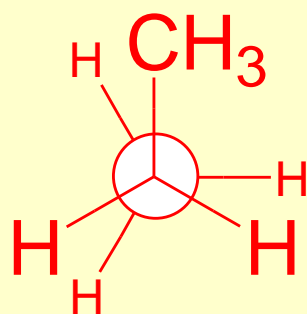
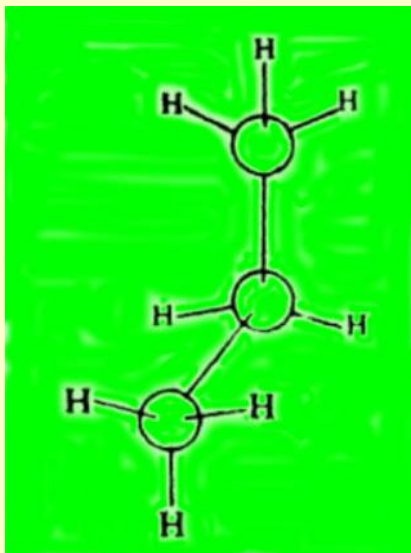
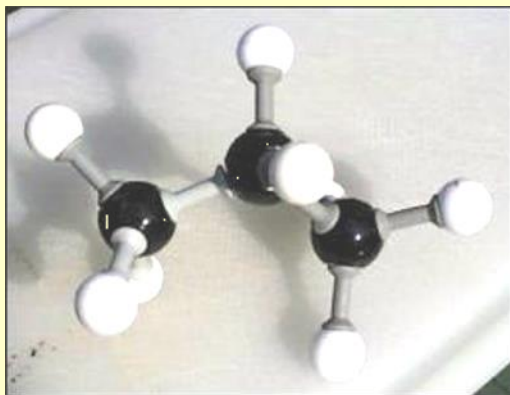


потенциальная энергия



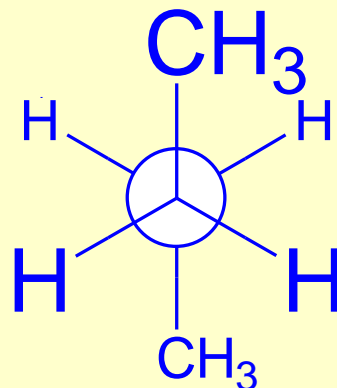
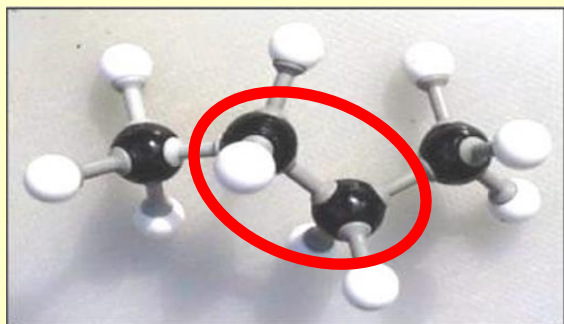
Конформационная изомерия

пропан, C_3H_8

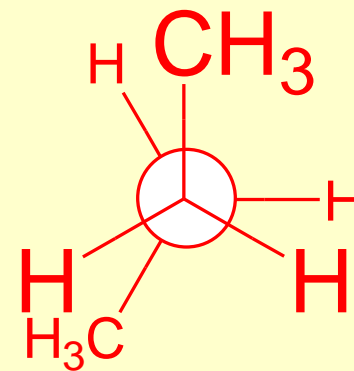


Конформационная изомерия

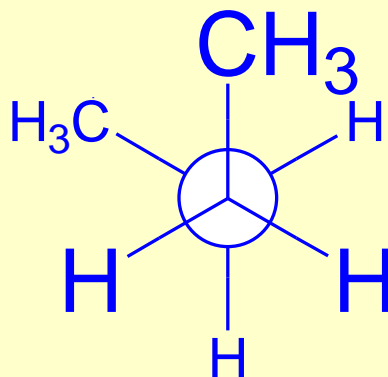
бутан, C_4H_{10}



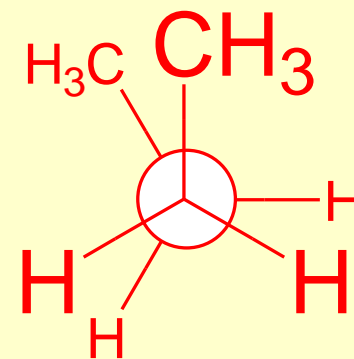
анти-



CH_3/H заслоненная



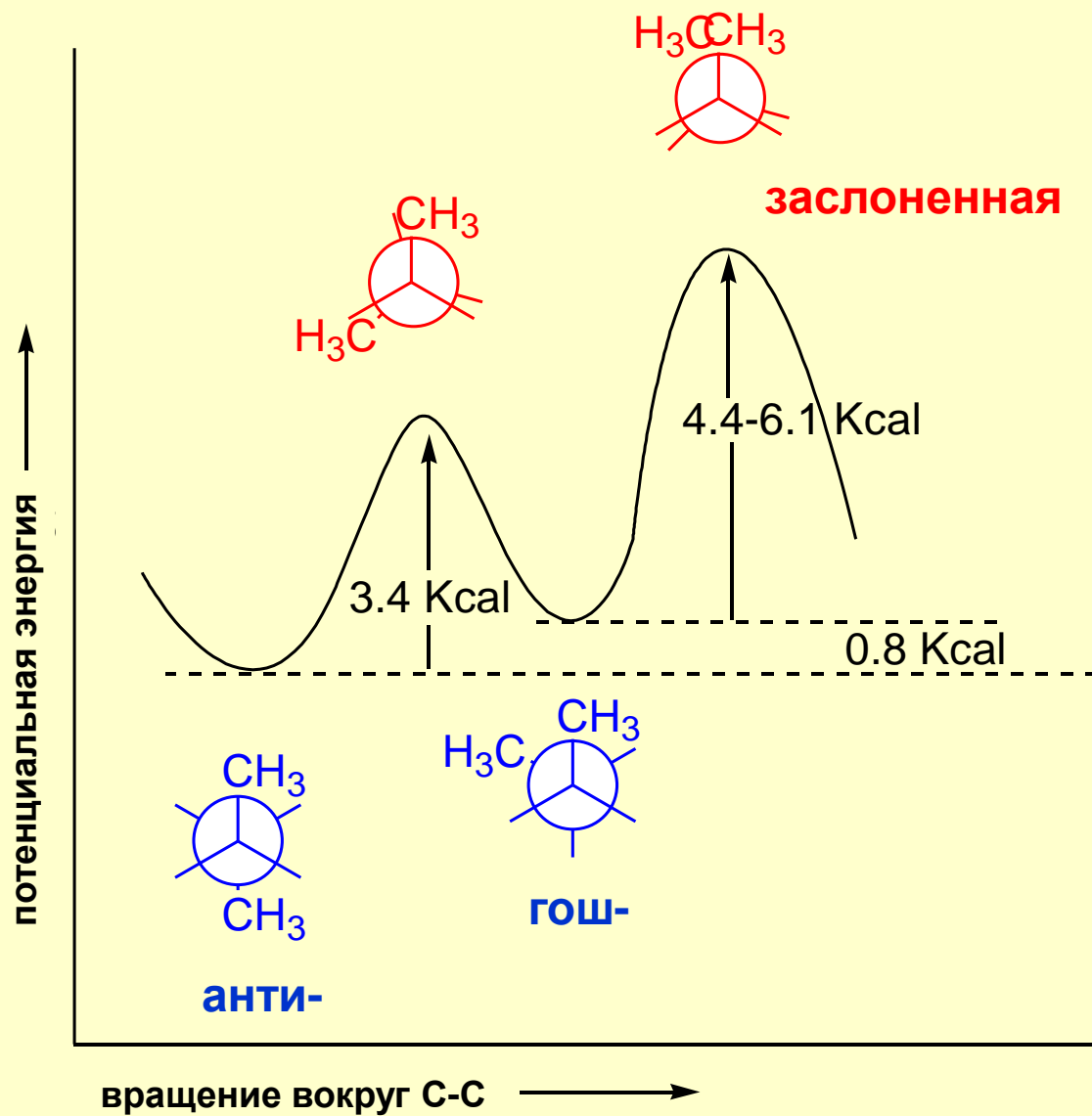
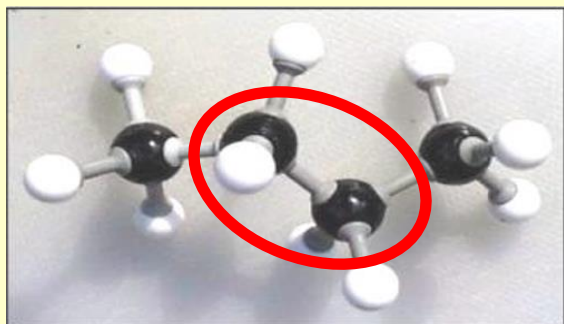
гош-



CH_3/CH_3 заслоненная

Конформационная изомерия

бутан, C_4H_{10}



Физические свойства алканов

алканы	C1 - C4	C5 - C7	> C18
физическое состояние при комнатной температуре	Газ	Жидкость	Твердое
			
	газовые горелки	керосиновые лампы	битум - дорожное покрытие

- **плотность алканов** ниже 1 г/см^3
- **алканы** плохо растворимы в полярных средах

Физические свойства алканов



Название	Формула	$T_{\text{пл}}$ °C	$T_{\text{кип}}$ °C	Плотность d_4^{20}
Метан	CH_4	-182.5	-161.5	0.415 (при -164°C)
Этан	C_2H_6	-182.8	-88.6	0.561 (при -100°C)
Пропан	C_3H_8	-187.6	-42.1	0.583 (при -44.5°C)
Бутан	C_4H_{10}	-138.3	-0.5	0.500 (при 0°C)
Изобутан	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$	-159.4	-11.7	0.563
Пентан	C_5H_{12}	-129.7	36.07	0.626
Изопентан	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$	-159.9	27.9	0.620
Неопентан	$\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	-16.6	9.5	0.613

Физические свойства алканов



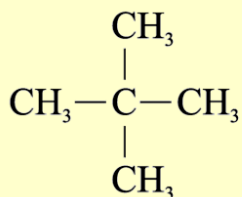
- **температура кипения** возрастает с увеличением числа атомов углерода
- **температура кипения** разветвленных УВ ниже, чем у линейных УВ



Пентан

$T_{\text{кип}} = 36^\circ\text{C}$

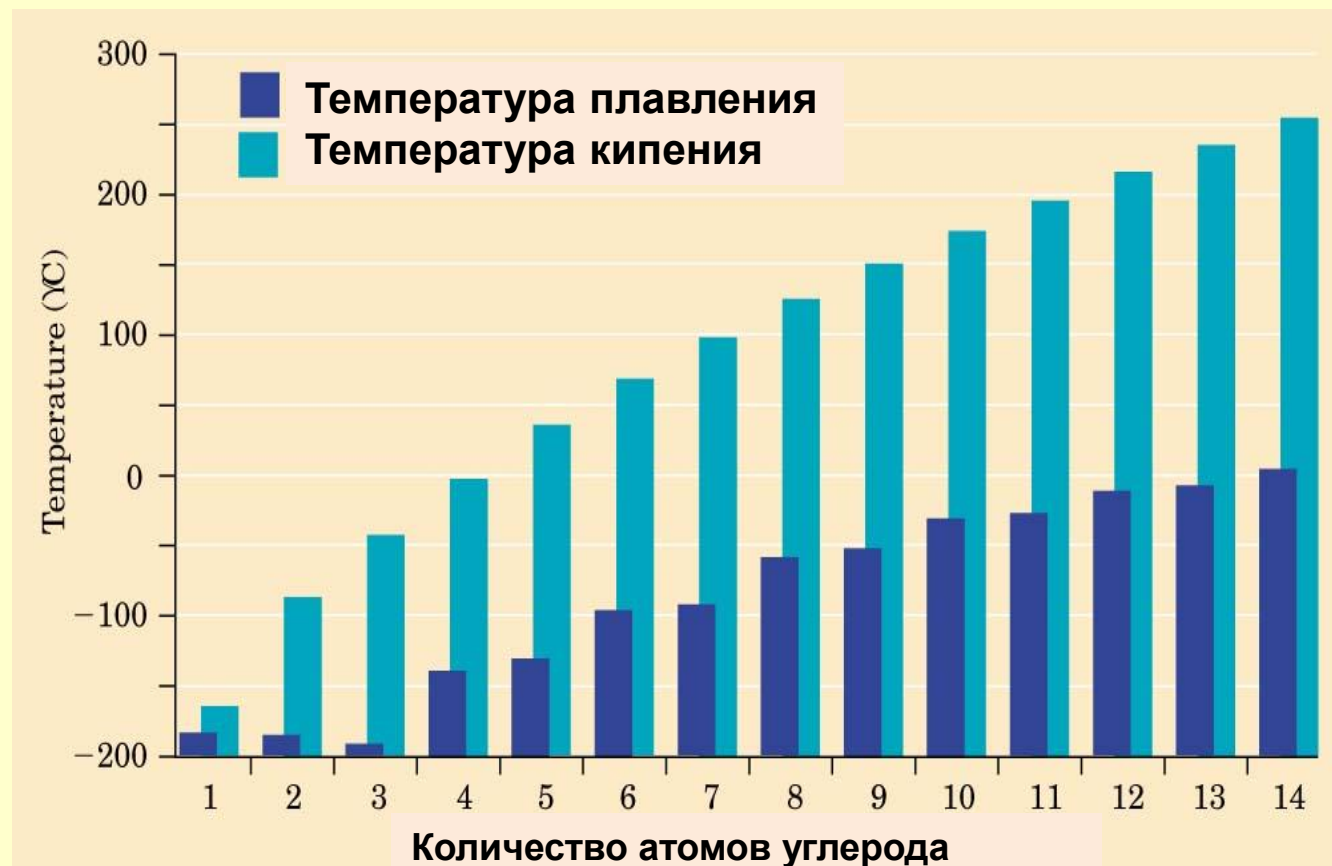
$T_{\text{пл}} = -130^\circ\text{C}$



Диметилпропан

$T_{\text{кип}} = 9.5^\circ\text{C}$

$T_{\text{пл}} = -15.9^\circ\text{C}$



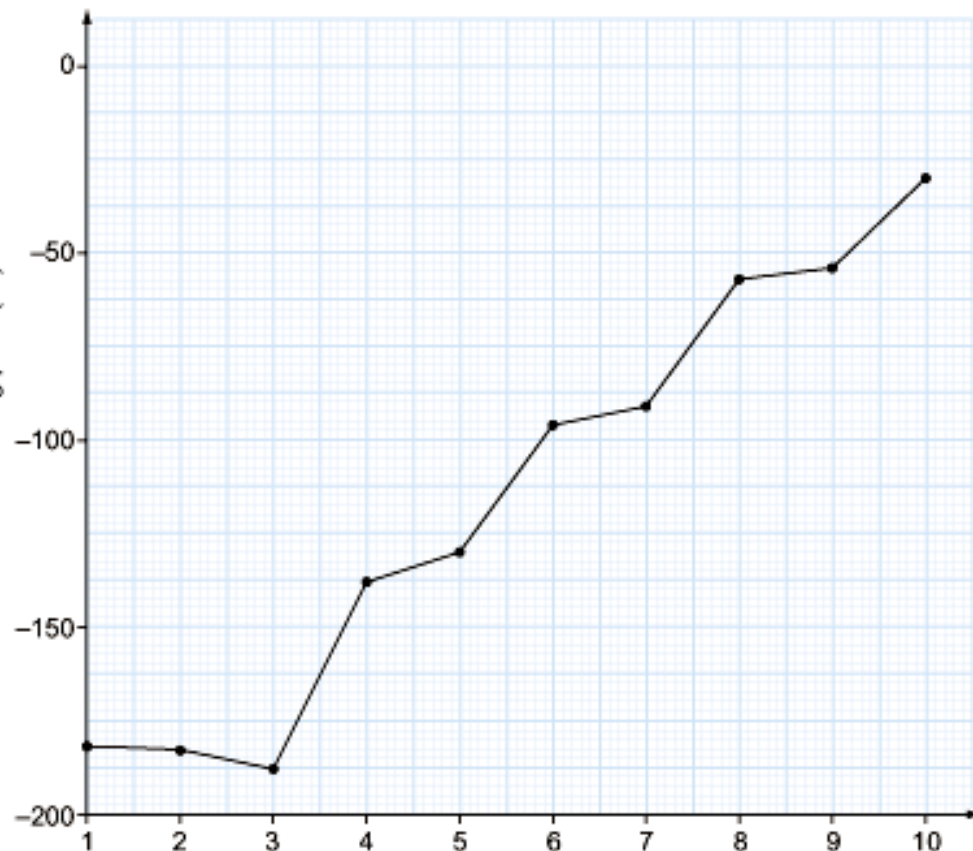
Физические свойства алканов

- **температура плавления** возрастает с увеличением числа атомов углерода
- **температура плавления** разветвленных УВ ниже, чем у линейных УВ

Причины:

- Возрастает молекулярный вес
- Возрастает сила межмолекулярного взаимодействия

температура плавления, °С



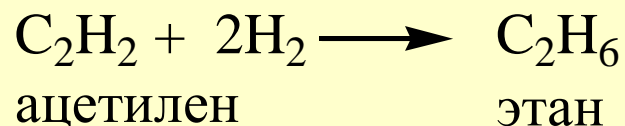
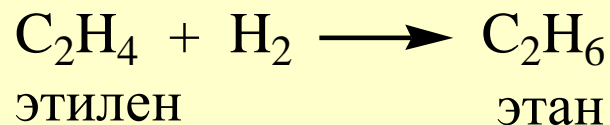
число атомов С в алкане

Получение алканов

Промышленные способы

1. Перегонка нефти

2. Реакция гидрирования



3. Крекинг нефтепродуктов

При нагревании до температуры выше 500°C в молекулах алканов происходит разрыв связей между атомами углерода.

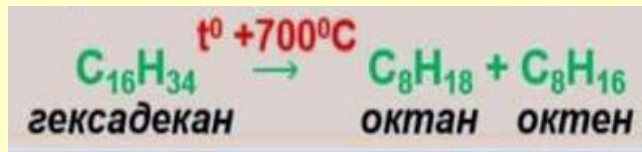
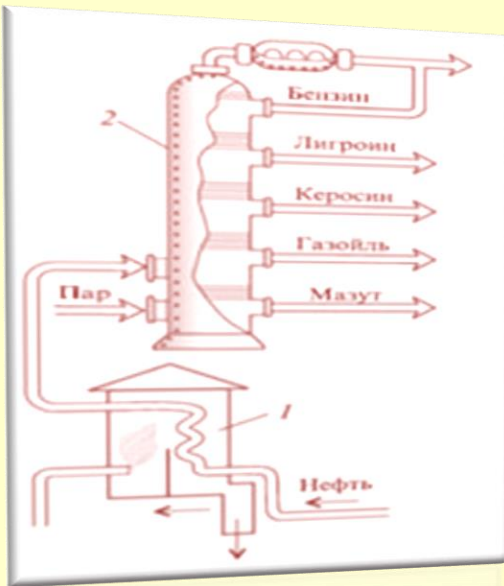


Этот процесс называется термическим крекингом (от англ. To crack – «колоть, расщеплять»).



Процесс Гудри (крекинг)

Крекинг - процесс расщепления высших углеводородов на углеводороды с меньшим молекулярным весом, сопровождающийся процессами частичной полимеризации, дегидрирования, циклизации, изомеризации и др.



Реакцию проводят при умеренных температурах 430-480°C и атмосферном давлении в отличие от процессов термического крекинга (450-550°C и 7-35 атм)

Глины и специальные алюмосиликатные составы, используемые в промышленном каталитическом крекинге, способствуют

- ускоренному разрыву углерод-углеродных связей больше, чем отрыву водорода
- изомеризации линейных молекул в разветвленные
- замедляют полимеризацию и образованию дегтя и асфальта

Деструкция нефти и ее обогащение полезными компонентами

Процесс Гудри (крекинг)

Крекинг	
термический	каталитический
Температура реакции	
470-550°C (без катализатора процесс протекает медленно)	450-500°C (в присутствии алюмосиликатных катализаторов)
Образование непредельных углеводородов и углеводородов с неразветвленным углеродным скелетом	
много	мало
Бензин	
низкое октановое число, неустойчив при хранении	высокое октановое число, устойчив при хранении



Риформинг

Риформинг - процесс переработки бензиновых фракций под давлением водорода при 500°C в присутствии платиновых катализаторов с целью получения ароматических и разветвленных углеводородов

Бифункциональные катализаторы

Первые катализаторы, применявшиеся для риформинга углеводородов при атмосферном давлении, содержали кислотные компоненты, которые вводились в катализатор с каолином или глиной - алюмосиликатами, выполняющими роль связующих веществ, а также облегчающими спекание и уплотнение твердого вещества в процессе производства.

Прокаленная смесь



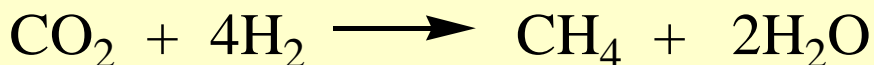
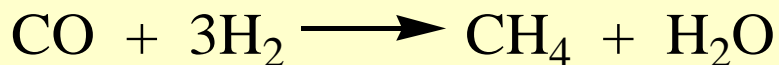
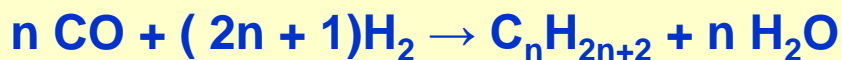
Непрокаленная смесь



Получение алканов

Промышленные способы

4. Синтез Фишера-Тропша



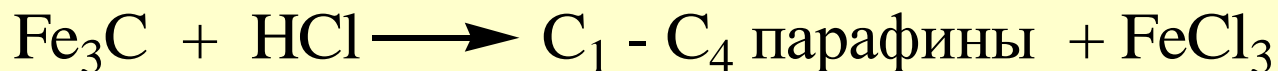
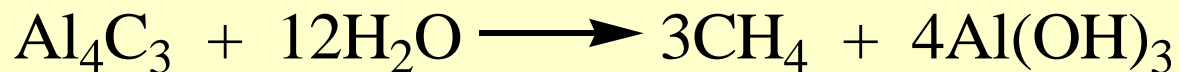
В 1923 году немецкие химики **Ганс ТРОПШ** и **Франц ФИШЕР** (на фото слева направо), сотрудники компании Ruhrchemie, сообщили о получении кислородсодержащих продуктов из синтез-газа над Fe-катализаторами, а тремя годами позже — углеводородов

Первый промышленный реактор начал работать в Германии в 1935 году. В 1930-1940-е годы на основе технологии Фишера–Тропша было налажено производство синтетического бензина с октановым числом 40-55, синтетической дизельной фракции с цетановым числом 75-100. Сырьем для процесса служил уголь, из которого получали синтез-газ, а из него углеводороды

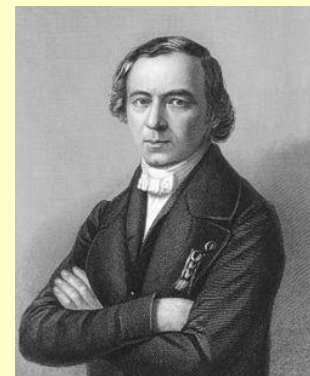
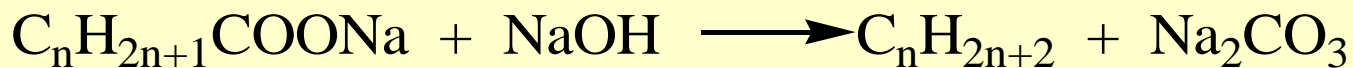
Получение алканов

Лабораторные способы

1. Получение метана и других парафинов из карбидов металлов



2. Декарбосилирование солей соответствующих кислот (реакция Дюма)

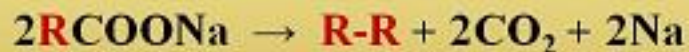


Жан Батист Андре Дюма,
1800 – 1884 гг.

Получение алканов

Лабораторные способы

3. Электролиз по Кольбе



Немецкий химик
Адольф Кольбе
1818 - 1884 г.г.

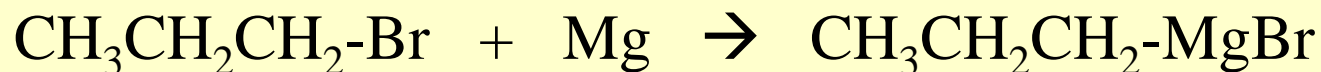
Реакция протекает при прохождении электрического тока через расплав или раствор соли карбоновой кислоты

Методы получения алканов

Лабораторные способы

4. Восстановление алкилгалогенидов

4.1. Гидролиз реактива Гриньяра



n-пропилбромид

n-пропилмагний бромид



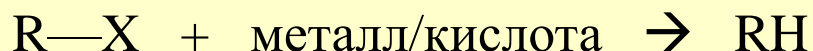
пропан



Виктор Гриньяр,
1871—1935, Франция
лауреат Нобелевской
премии по химии

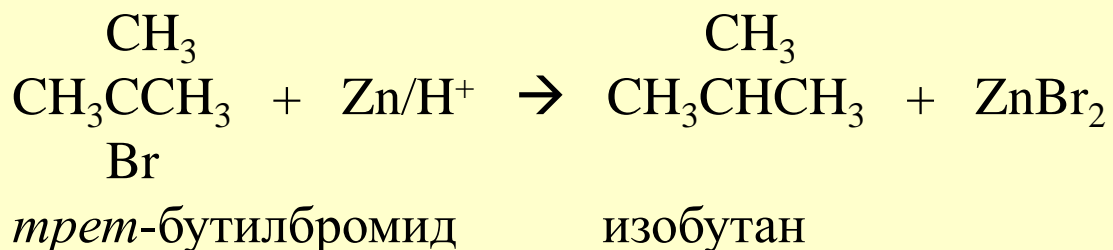
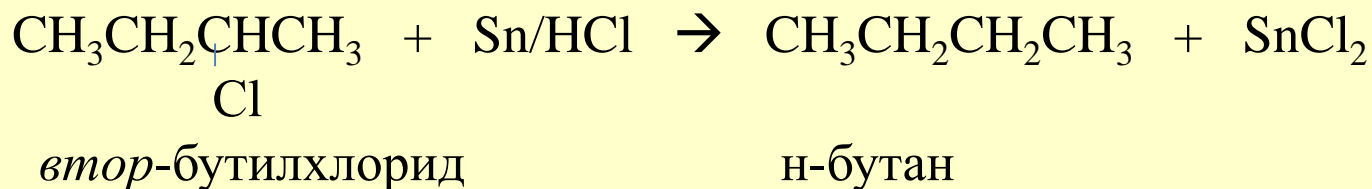
4. Восстановление алкилгалогенидов

4.2. Восстановление металлов в кислой среде



металл = Sn, Zn, Fe и др.

кислота = HCl и др. (H^+)



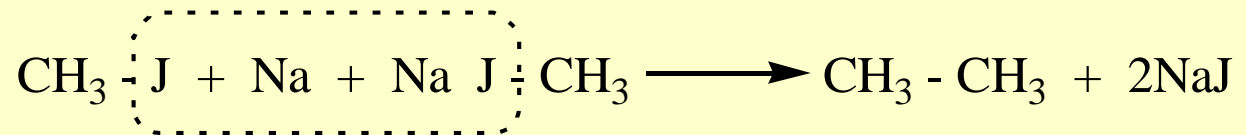
Получение алканов

5. Реакция Вюрца



Шарль Адольф Вюрц
1817- 1884
Президент Парижской
академии наук

Синтез симметричных алканов из алкилгалогенидов в реакции с натрием (еще легче с калием)



Химические свойства алканов



Ковалентные связи С-С
Ковалентные связи С-Н

Химические реакции алканов

Реакции замещения

Реакции отщепления
(элиминирования)

Крекинг

Реакции окисления

Реакции изомеризации

Химические свойства алканов

Реакции замещения

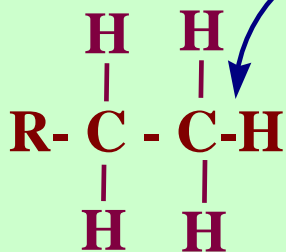


или



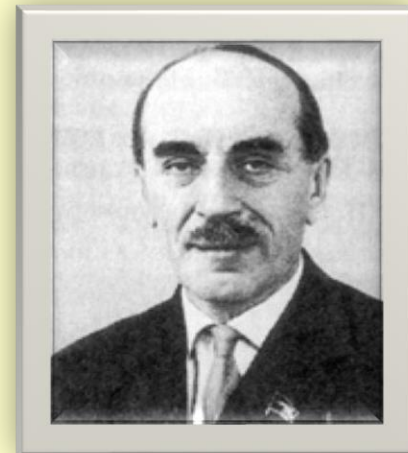
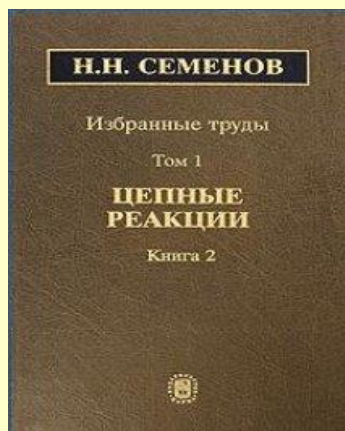
S_R (гомолитическое замещение)

реакции замещения



Реакции замещения

идут с разрывом С-Н связей



Хлорирование метана

Реагенты хлор и метан

Условия UV или солнечный свет/нагревание

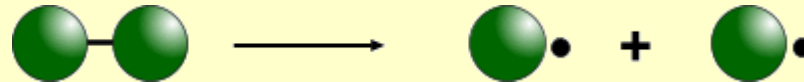
Уравнения

$\text{CH}_4(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \longrightarrow$	$\text{HCl}(\text{г}) + \text{CH}_3\text{Cl}(\text{г})$	хлорметан
$\text{CH}_3\text{Cl}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \longrightarrow$	$\text{HCl}(\text{г}) + \text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{ж})$	дихлорметан
$\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \longrightarrow$	$\text{HCl}(\text{г}) + \text{CHCl}_3(\text{ж})$	трихлорметан
$\text{CHCl}_3(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \longrightarrow$	$\text{HCl}(\text{ж}) + \text{CCl}_4(\text{ж})$	тетрахлорметан

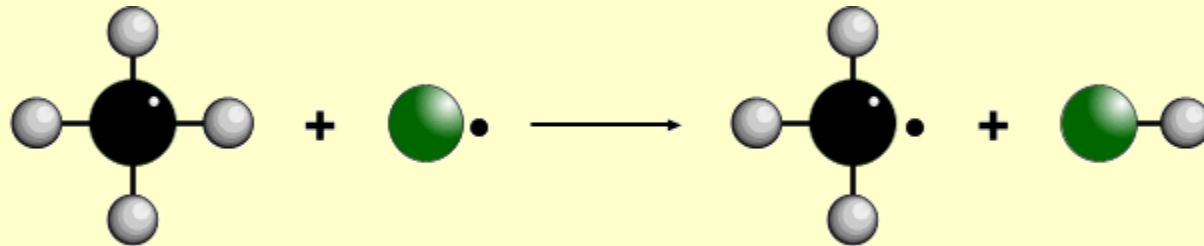
Механизм свободные радикалы – активные частицы

Хлорирование метана

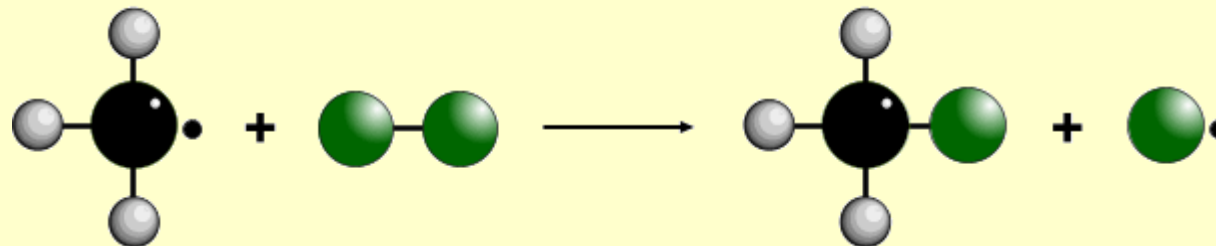
Инициирование цепи
стадия зарождения радикалов



Стадия роста цепи $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$



радикал реагирует с образованием нового радикала

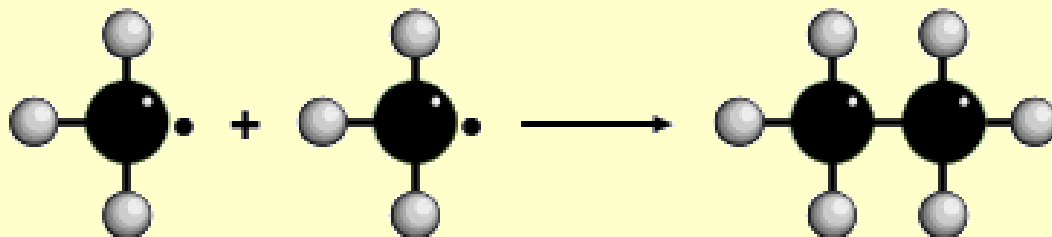
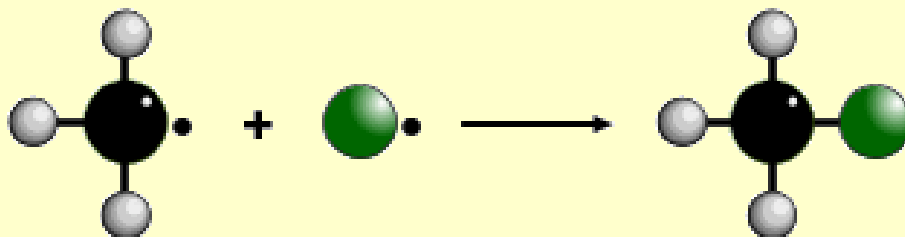
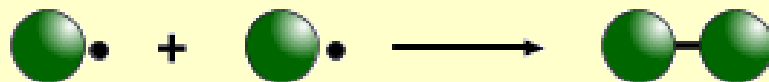


Хлорирование метана

Обрыв цепи

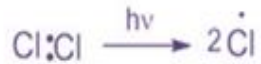


«гибель» радикалов



Хлорирование метана

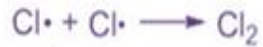
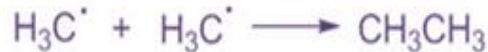
Механизм радикального замещения



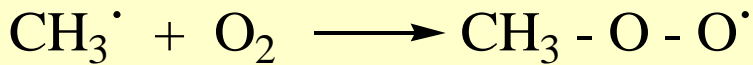
Инициирование цепи



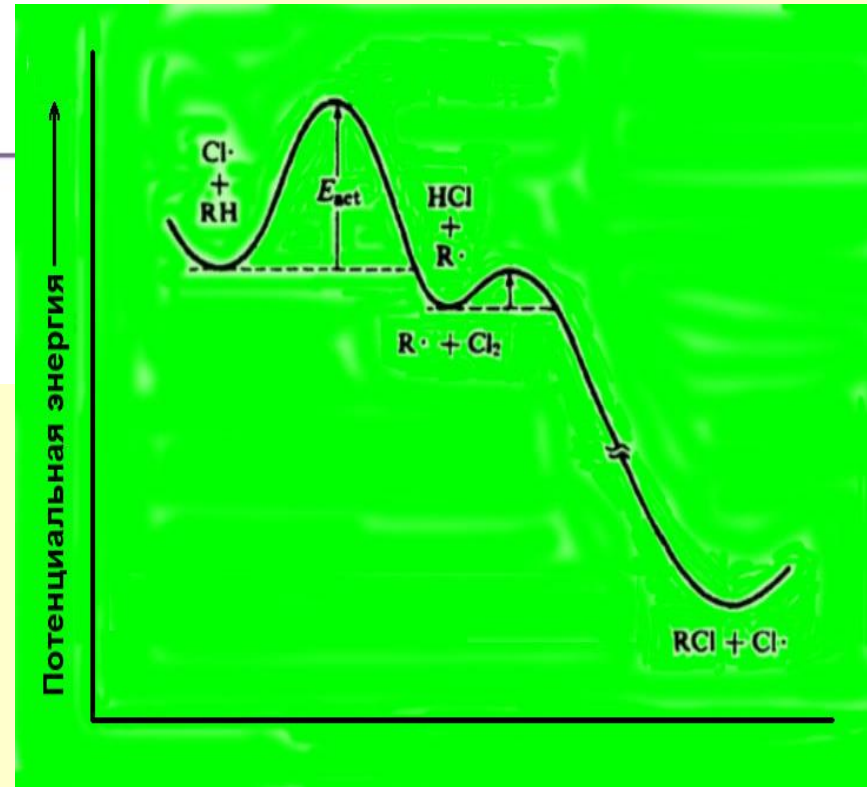
Рост цепи



Обрыв цепи



небольшое количество кислорода замедляет реакцию хлорирования на некоторый период времени, продолжительность которого зависит от количества кислорода



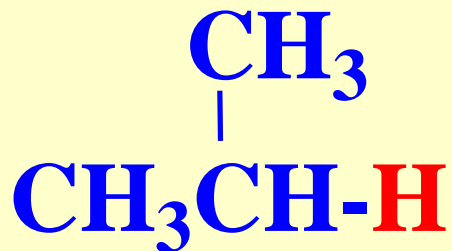
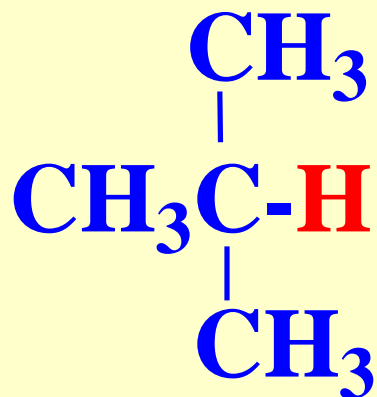
Хлорирование метана

Влияние природы галогена на скорость реакции

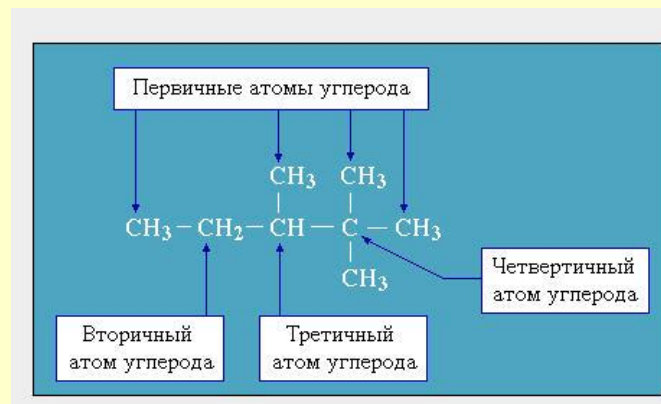


снижение скорости реакции

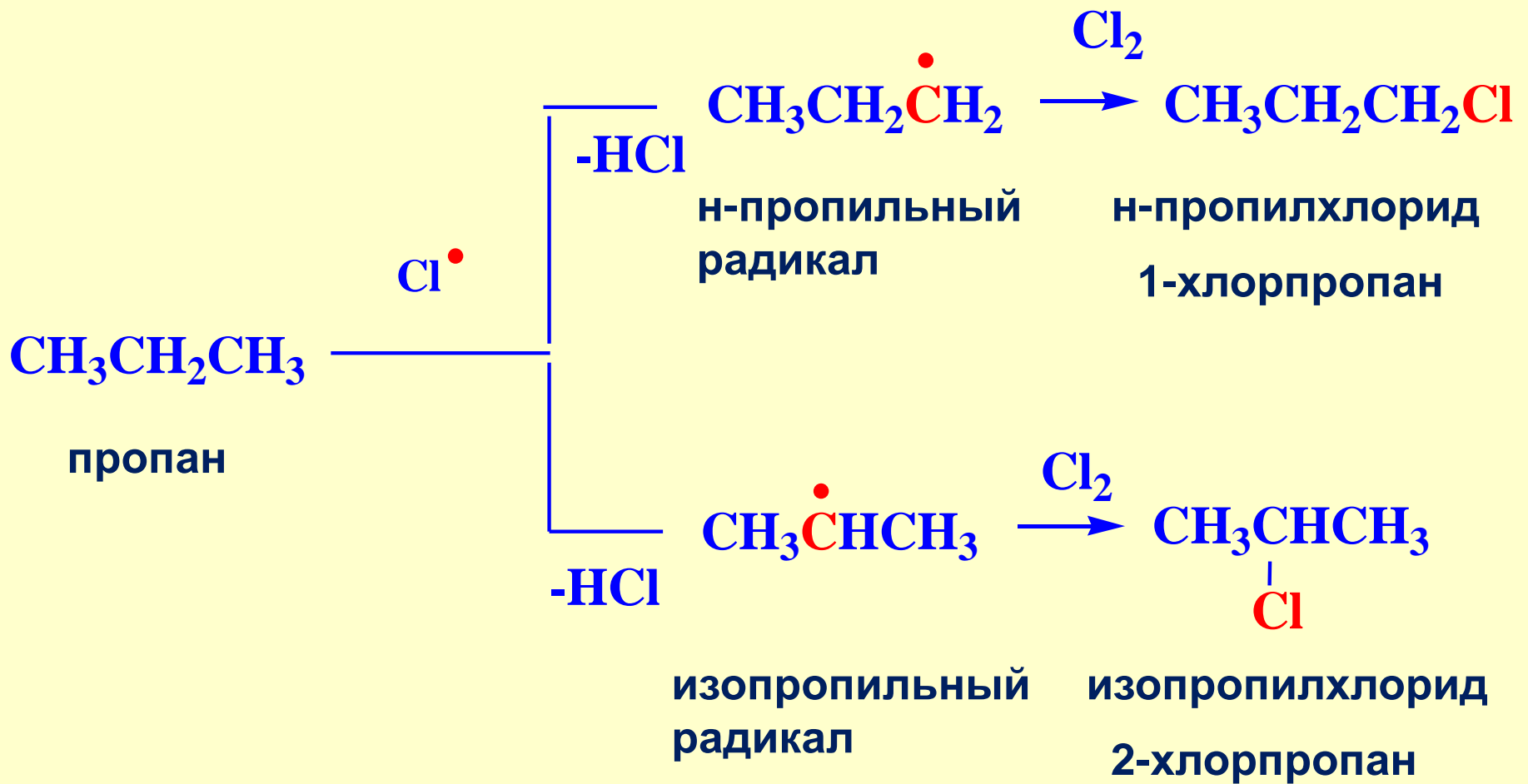
Влияние природы алкана на скорость реакции



снижение вероятности замещения атома водорода на атом галогена

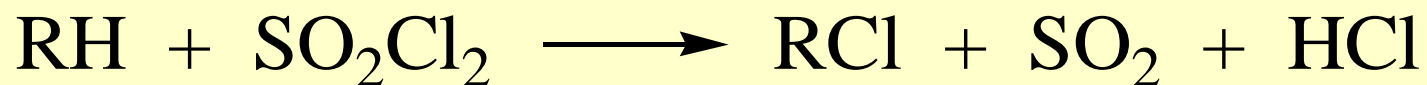


Хлорирование метана

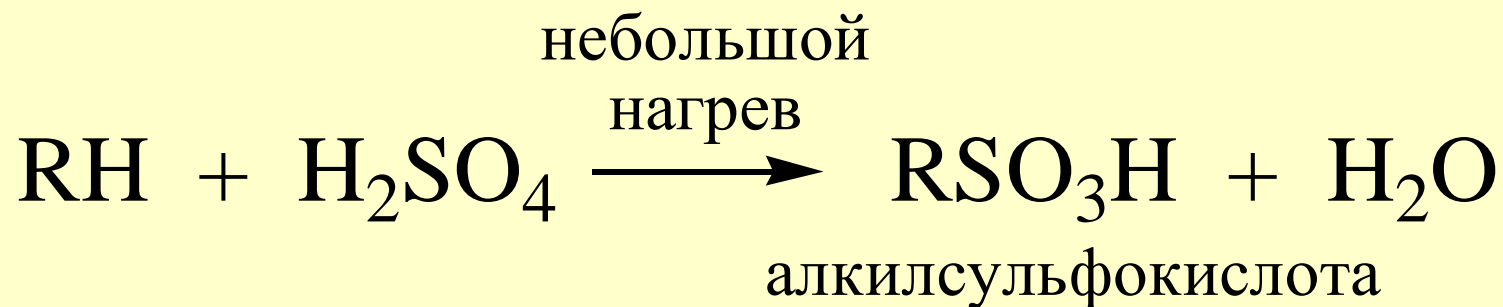


Химические свойства алканов

Взаимодействие с хлористым сульфурилом

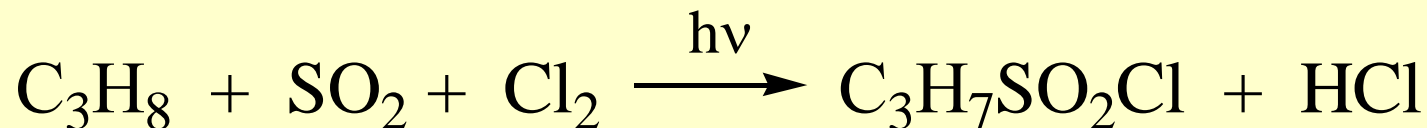
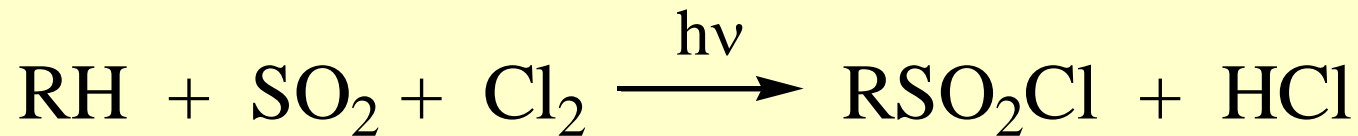


Взаимодействие с дымящей серной кислотой

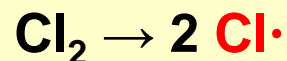


Химические свойства алканов

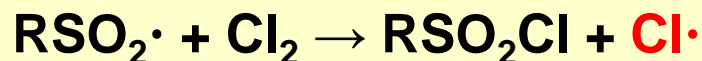
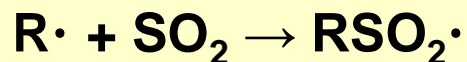
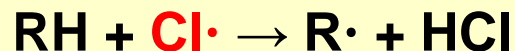
Реакция сульфохлорирования (реакция Рида)



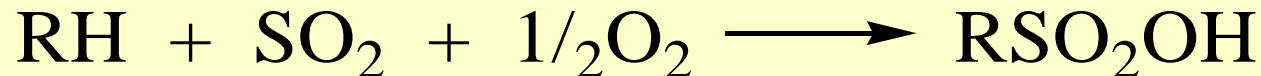
Инициирование цепного процесса:



Развитие цепного процесса:



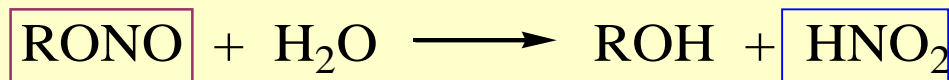
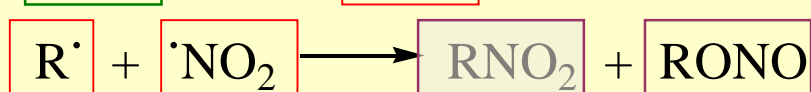
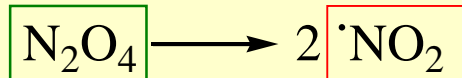
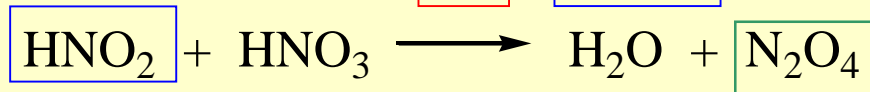
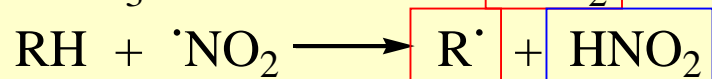
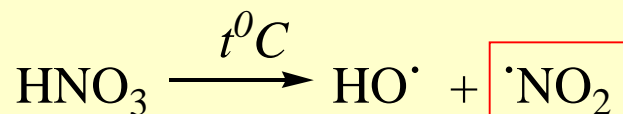
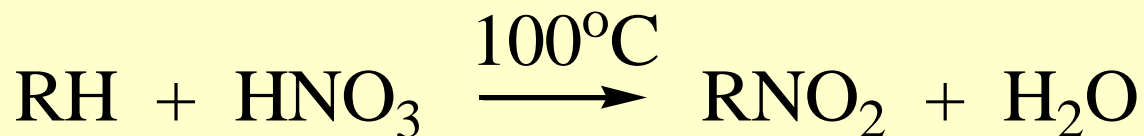
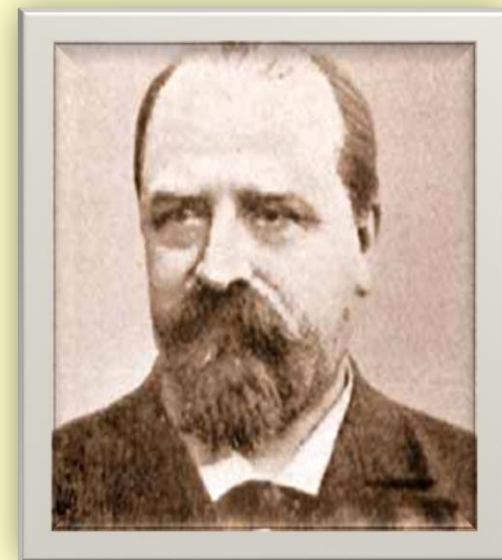
Сульфоокисление



Химические свойства алканов

Нитрование

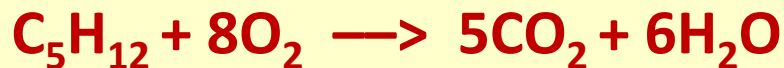
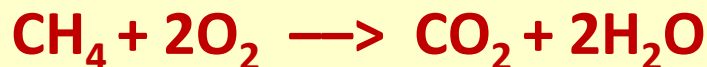
При нагревании алканов до 140°C с разбавленной (10%-ной) азотной кислотой под давлением осуществляется реакция нитрования – замещение атома водорода нитрогруппой (реакция М.И.Коновалова).



эфир азотистой кислоты
побочный продукт нитрования

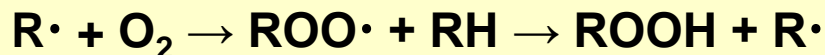
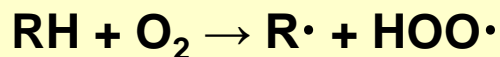


ОКИСЛЕНИЕ



Автоокисление

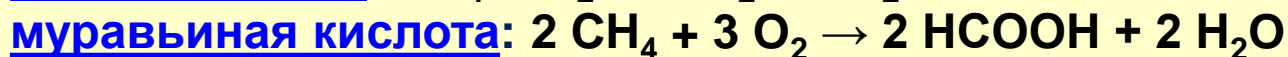
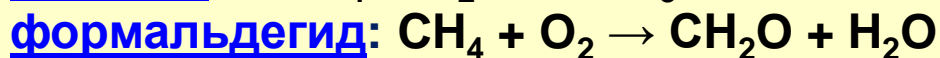
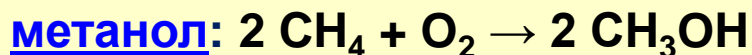
Окисление алканов в жидкой фазе протекает по свободно-радикальному механизму и приводит к образованию гидропероксидов, продуктов их разложения и взаимодействия с исходным алканом. Схема основной реакции автоокисления:



Каталитическое окисление

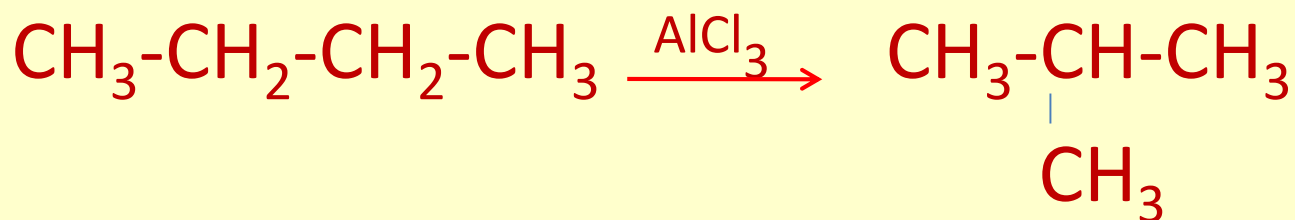
В реакциях каталитического окисления алканов могут образовываться спирты, альдегиды, карбоновые кислоты.

При мягком окислении CH_4 в присутствии катализатора кислородом при 200°C могут образоваться:



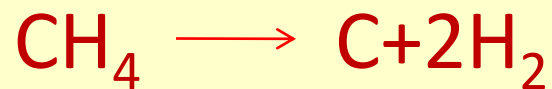
Изомеризация

Под влиянием катализаторов при нагревании углеводороды нормального строения подвергаются изомеризации - перестройке углеродного скелета с образованием алканов разветвленного строения.



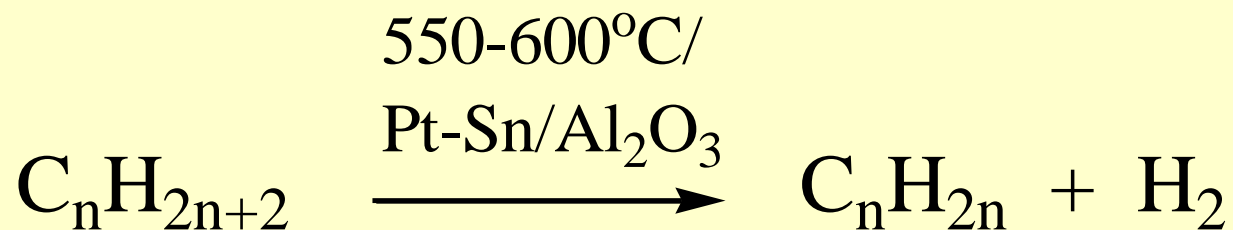
Пиролиз

При увеличении температуры можно достичь такой степени протекания реакции, при которой органические вещества – углеводороды – полностью разлагаются на углерод и водород. Такой процесс называется пиролизом.

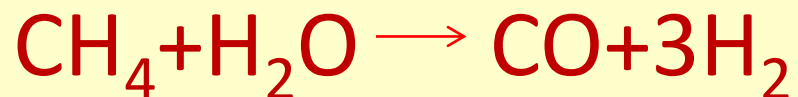


Дегидрирование

При пропускании нагретого алкана над платиновым или никелевым катализатором может отщепиться водород. Этот процесс называется дегидрированием



Паровая конверсия метана



Так называют взаимодействия алканов, из которых чаще всего используют природный газ с парами воды. Эту смесь называют синтез-газ. Часто ее не разделяют, а используют для получения разных органических веществ.