

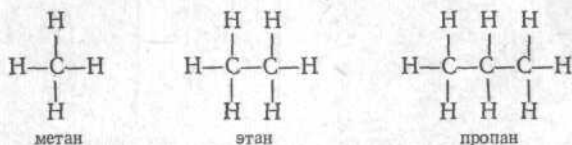
ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

Предельными углеводородами (алканами) называются соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, соединенных между собой только σ -связями. В алканах атомы углерода находятся в степени гибридизации sp^3 (см. разд. 7 гл. I).

1. ПОНЯТИЕ О ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДЕ

Простейшим соединением этого класса является углеводород, содержащий один атом углерода и в соответствии с валентностью углерода четыре атома водорода. Этот углеводород — *метан*.

Рассматривая формулу *этана* — предельного углеводорода с двумя атомами углерода, мы видим, что с формальных позиций он как бы образован из метана: разорвана одна из эквивалентных связей $C-H$ и в место разрыва вставлена группа $-CH_2-$. Точно так же из *этана* может быть образован предельный углеводород с тремя атомами углерода — *пропан* и т. д.:



Такой ряд сходных по строению соединений, обладающих близкими химическими свойствами, в котором отдельные члены ряда отличаются друг от друга лишь количеством групп $-CH_2-$, называется *гомологическим рядом*. В данном случае речь идет о гомологическом ряду предельных углеводородов.

Понятие гомологического ряда оказалось очень важным для развития органической химии. Дело в том, что у членов любого гомологического ряда (например, ряда спиртов, альдегидов или кислот) подавляющее большинство реакций протекает одинаково (исключение составляют только первые члены рядов). Следовательно, зная химические реакции лишь одного члена ряда, можно с большой степенью вероятности утверждать, что такого же типа превращения протекают и с остальными членами данного гомологического ряда.

Это еще раз подчеркивает, что свойства органического соединения определяются функциональной группой, что дает возможность систематизировать реакции по гомологическим рядам, или, как часто говорят, по классам органических соединений. Функциональной группой обычно считают наиболее легко изменяющуюся в реакциях часть молекулы органического соединения, как правило, содержащую атомы и группы, отличные от C и H .

Для любого гомологического ряда может быть выведена общая формула, отражающая соотношение между атомами углерода и водорода у членов этого ряда; такая формула называется *общей формулой гомологического ряда*. Рассмотрев структурную формулу любого члена гомологического ряда предельных углеводородов с неразветвленной углеродной цепью, мы видим, что его молекула состоит из n групп $-\text{CH}_2-$ и еще двух атомов водорода у концевых групп. Таким образом, на n атомов углерода в ней приходится $2n + 2$ атомов водорода, следовательно, и общая формула гомологического ряда имеет вид $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Таблица 12

Некоторые члены гомологического ряда алканов

Формула	Название	Г. пл., °C	Г. кип., °C	d_4^{20}
CH_4	Метан	-184	-162	—
C_2H_6	Этан	-172	-88	—
C_3H_8	Пропан	-190	-42	—
C_4H_{10}	Бутан	-135	-0,5	—
<i>изо</i> - C_4H_{10} *	Изобутан	-140	-10	—
C_5H_{12}	Пентан	-132	36	0,6261
<i>изо</i> - C_5H_{12}	Изопентан	-161	28	0,6197
<i>изо</i> - C_5H_{12}	Неопентан	-20	10	0,5910
C_6H_{14}	Гексан	-94	69	0,6603
C_7H_{16}	Гептан	-90	98	0,6838
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	-30	174	0,7301
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Пентадекан	10	271	0,7689
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Эйкозан	37	348	—

* Приставкой *изо*-отмечены структурные изомеры (см. разд. 2).

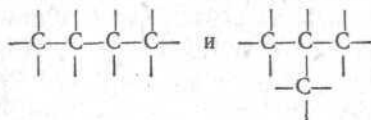
В табл. 12 приведены члены гомологического ряда предельных углеводородов и их физические константы.

2. ИЗОМЕРИЯ

Если два или больше индивидуальных веществ имеют одинаковый количественный состав, т. е. одинаковую молекулярную формулу, но отличаются друг от друга какими-то химическими или физическими свойствами, то в общем случае они называются *изомерами*.

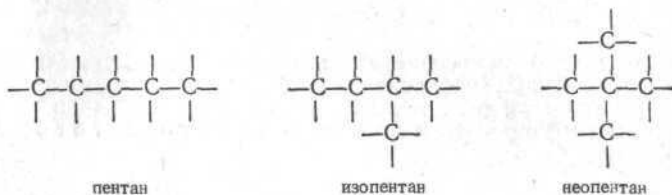
В курсе органической химии мы встретимся с различного типа изомерией. Одним из типов изомерии является *структурная изомерия*, когда изомеры отличаются друг от друга порядком связей между отдельными атомами в молекуле.

В метане, этане и пропане мыслим только один единственный порядок связей между атомами. Но уже четыре атома углерода могут быть соединены двумя различными способами:

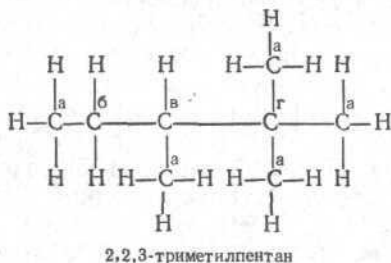


В обоих случаях углеводороды имеют одну и ту же молекулярную формулу — C_4H_{10} . Однако в первом случае все четыре атома углерода образуют прямую, или *нормальную, цепь*, а во втором — разветвленную, или *цепь изо-строения*. Как видно из табл. 12, это разные вещества: бутан и изобутан, которые имеют различные физические константы.

Для углеводорода C_5H_{12} существует уже три изомера (см. табл. 12):

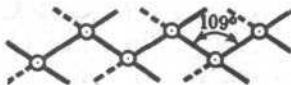


С увеличением числа углеродных атомов в молекуле углеводорода число изомеров быстро растет: для C_6 оно равно 5; для C_7 — 9; для C_8 — 18; для C_{20} — 366 319; для C_{40} — 62 491 178 805 831 изомеров. Иногда такого типа изомерию называют *изомерией углеродного скелета*, или *структурной изомерией*. Теоретическое число возможных изомеров может быть доказано опытным путем. Рассмотрим разветвленный углеводород такого строения:

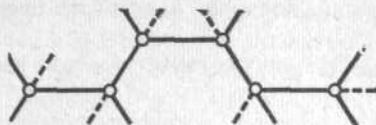


В этом углеводороде имеются атомы углерода четырех различных типов. Атомы, обозначенные значком C^a , соединены с одним углеродным атомом — они называются *первичными*, соответственно называются первичными и три атома водорода у первичного углеродного атома. Атом углерода, обозначенный значком C^b , соединен с двумя атомами углерода, он называется *вторичным*, а два атома водорода у него называются *вторичными* атомами водорода. Атом C^c называется *третичным*, как и единственный атом водорода при нем; а атом углерода C^d — *четвертичным*.

Понятие о конформации. Даже в нормальных углеводородах атомы углерода в молекуле не располагаются по прямой, а имеют следующий вид:



В связи с тем, что в такого рода системах поворот вокруг С—С-связи совершается сравнительно легко (см. гл. I), углеводородная цепь может принимать разные формы (конформации). Самой выгодной (с энергетической точки зрения) оказывается конформация такого типа:



Определяют конформацию молекулы имеющиеся заместители и особенно функциональные группы. Конформационные формы легко переходят друг в друга и поэтому не являются различными соединениями — это разные формы молекул одного и того же вещества.

3. НОМЕНКЛАТУРА

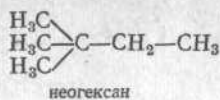
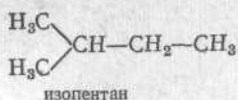
Первые четыре члена гомологического ряда предельных углеводородов с нормальной цепью углеродных атомов называются метан, этан, пропан, бутан. В основу названий следующих гомологов кладется греческое числительное, соответствующее числу атомов углерода, и окончание *-ан* (см. табл. 12). В случае углеводородов с разветвленной цепью атомов углерода название усложняется.

Если от молекулы предельного углеводорода отнять один атом водорода, то остаток называется *радикалом* или *алкилом* (не следует путать номенклатурное понятие *радикал* с истинными *свободными радикалами* — соединениями с неспаренными электронами). Название радикала образуют из названия соответствующего алкана, заменяя окончание *-ан* на *-ил*. Ниже перечислены наиболее простые алкилы, содержащие до четырех углеродных атомов:

$\text{H}_3\text{C} -$	метил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -$	<i>n</i> -бутил
$\text{C}_2\text{H}_5 -$	этил	$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	изобутил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 -$	<i>n</i> -пропил	$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \underset{\text{ }}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	<i>втор</i> -бутил
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	изопропил	$(\text{CH}_3)_3\text{C} -$	<i>трет</i> -бутил

В приведенных названиях сокращения обозначают: *n* — нормальный, *втор* — вторичный, *трет* — третичный.

Приставка *изо-* в конкретном названии используется для названия соединений или радикалов, в которых две метильные группы находятся на одном конце в остальной неразветвленной цепи углеродных атомов, приставка *нео-* указывает на наличие трех метильных групп на конце неразветвленной цепи, например:



Номенклатура ЮПАК (систематическая номенклатура). По номенклатуре ЮПАК, названия предельных углеводородов характеризуются суффиксом *-ан*. Первые четыре углеводорода носят исторически сложившиеся названия, начиная с пятого в основу названия углеводорода кладется греческое название соответствующего числа углеродных атомов.

Углеводороды с нормальной цепью углеродных атомов имеют следующие названия:

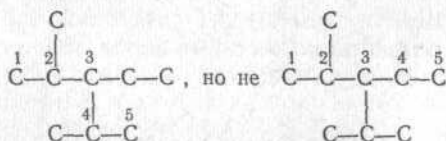
CH_4	— метан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ — гептан
CH_3CH_3	— этан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ — октан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	— пропан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ — нонан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	— бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ — декан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	— пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ — ундекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	— гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ — додекан и т. д.

Названия предельных углеводородов с разветвленными цепями (изоалканов) строятся следующим образом.

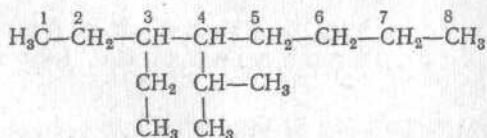
1. За основу названия данного соединения берется название углеводорода, соответствующее числу углеродных атомов главной цепи. Главной цепью углеродных атомов считают:

- а) самую длинную;
- б) самую сложную (с максимальным числом разветвлений).

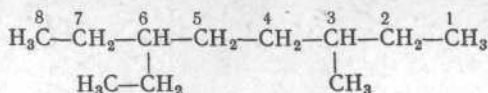
Если в углеводороде можно выделить две или несколько одинаково длинных цепей, то за главную выбирают ту из них, которая имеет наибольшее число разветвлений:



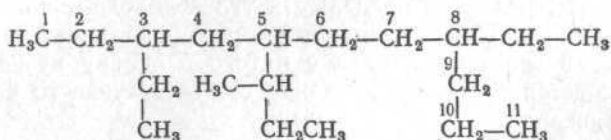
2. После установления главной цепи необходимо перенумеровать углеродные атомы. Нумерацию начинают с того края цепи, к которому ближе примыкает любой из алкилов. Если разные алкилы находятся на равном расстоянии от обоих концов цепи, то нумерацию начинают от того края цепи, к которому ближе радикал с меньшим числом углеродных атомов (метил, этил, пропил и т. д.). Например:



3-этил-4-изопропилотан (начало нумерации определяет этил)

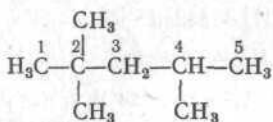


3-метил-6-этилоктан (начало нумерации определяет метил)

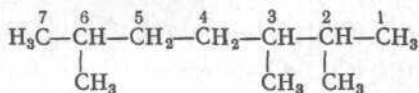


3,8-диэтил-5-втор-бутилундекан (начало нумерации определяет этил)

Если же одинаковые радикалы, определяющие начало нумерации, находятся на равном расстоянии от обоих концов цепи, но с одной стороны их имеется большее число, чем с другой, то нумерация начинается с того края, где число разветвлений больше:



2,2,4-триметилпентан



2,3,6-триметилгептан

Называя соединение, сначала перечисляют заместители в порядке увеличения числа углеродных атомов в радикале*, причем перед названием радикала ставят цифру, соответствующую номеру углеродного атома главной цепи, при котором находится данный радикал. После этого называют углеводород, соответствующий главной цепи углеродных атомов.

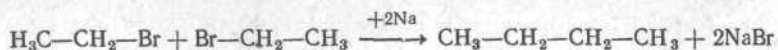
Если углеводород содержит несколько одинаковых радикалов, то число их обозначают греческим числительным (ди, три, тетра и т. д.) и ставят перед названием этих радикалов, а их положение указывают, как обычно, цифрами, причем цифры разделяют запятыми, располагают в порядке их возрастания и ставят перед названием данных радикалов, отделяя их от него дефисом.

4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

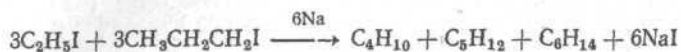
Главным природным источником предельных углеводородов является нефть, а для первых членов гомологического ряда — природный газ. Однако выделение индивидуальных соединений из нефти или продуктов ее крекинга — весьма трудоемкая, а часто и невыполнимая задача, поэтому приходится прибегать к синтетическим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

1. При действии металлического натрия на моногалогенопроизводные (реакция Вюрца) образуются алканы:

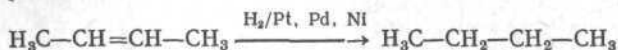
* Правила ЮПАК в этом случае разрешают пользоваться и алфавитным порядком.



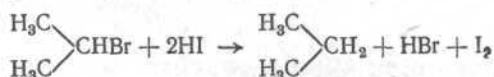
Если взяты разные галогенопроизводные, то образуется смесь трех различных алканов, так как вероятность встречи в реакционном комплексе молекул одинаковых или разных равна, а реакционная способность их близка:



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

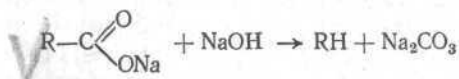


3. Самые разнообразные производные алканов могут быть восстановлены при высокой температуре иодистоводородной кислотой:



Однако в этих случаях иногда наблюдается частичная изомеризация углеродного скелета.

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:



5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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 (см. стр. 88, табл. 12).

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 температуре -162°C . У последующих членов ряда температура кипения возрастает, причем у соседних гомологов при переходе к следующему гомологу она возрастает приблизительно на 25° .

Плотность углеводородов при температуре кипения увеличивается сначала быстро, а затем все медленнее — от 0,416 у метана до величины, несколько большей 0,78 (см. табл. 12).

Температура плавления нормальных углеводородов в гомологическом ряду увеличивается медленно. Начиная с углеводорода $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$,

высшие гомологи при обычной температуре — вещества твердые.

Температура кипения у всех изоалканов 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 гексаметилэтан $(\text{CH}_3)_6\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_6$ является веществом твердым уже при обыкновенной температуре (т. пл. 104°). Эти закономерности объясняются следующими причинами.

Превращению жидкости в газ препятствуют 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 *n*-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.

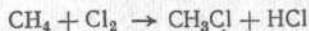
Главным фактором, влияющим на температуру плавления вещества, является плотность упаковки молекулы в кристаллической решетке. Чем симметричнее молекула, тем плотнее ее упаковка в кристалле и тем выше температура плавления (у *n*-пентана — 132°C , у неопентана — 20°C).

6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

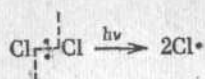
Предельные (парафиновые) углеводороды при обычных условиях обладают большой химической инертностью. Это объясняется тем, что все σ -связи углерод — углерод и углерод — водород в них весьма прочны (энергии этих связей порядка 90 ккал/моль). К реакциям присоединения они вообще не способны вследствие насыщенности всех связей атомов углерода. С большинством химических реагентов алканы или вовсе не реагируют, или реагируют чрезвычайно медленно. Так, концентрированная серная кислота, обугливающая многие органические соединения, на предельные углеводороды не действует при комнатной температуре. Сильные окислители (например, марганцевокислый калий), при комнатной температуре тоже не действуют на парафины.

При сравнительно невысоких температурах протекает лишь небольшое число реакций, при которых происходит замена атомов водорода парафиновых углеводородов на различные атомы и группы — *реакции замещения*.

1. **Радикальное галогенирование.** На свету галоген (энергичнее всего хлор, с иодом реакция не идет) последовательно замещают атомы водорода в предельных углеводородах:



Механизм этой реакции сложен. На первой стадии под влиянием света происходит гомолитический разрыв связи в молекуле хлора и она распадается на два радикала:

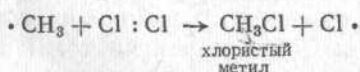


Атом или молекула такого типа, содержащие неспаренный электрон, называются *свободными радикалами* и, как правило, существуют лишь доли секунды, так как мгновенно реагируют с присутствующими веществами. Они чрезвычайно реакционноспособны и стремятся к взаимодействию с любым соединением.

Поэтому на следующей стадии реакции радикал $\text{Cl}\cdot$ атакует молекулу метана, образуя HCl и генерируя углеводородный радикал метил:



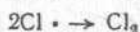
Радикал метил атакует молекулу хлора с образованием молекулы хлористого метила и регенерацией радикала $\text{Cl}\cdot$:



Итак, процесс начинается снова и точно таким же образом получают и другие продукты процесса: CH_2Cl_2 — хлористый метилен, CHCl_3 — хлороформ и CCl_4 — четыреххлористый углерод.

Процессы такого типа называются *цепными реакциями*, поскольку в принципе один радикал хлора может вызвать (или, как говорят, инициировать) хлорирование бесконечно большого числа молекул метана, действуя по описанному выше механизму цикла превращений.

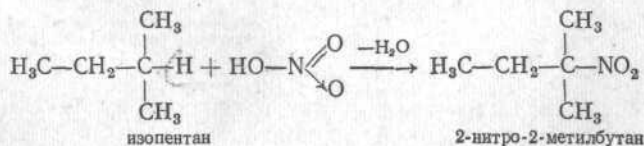
На практике течение цепных реакций ограничивается так называемыми процессами *обрыва цепи*, при которых радикалы, реагируя один с другим, выбывают из процесса, например



Кроме того, они могут взаимодействовать также с примесями или со стенками сосуда.

На прямом солнечном свете взаимодействие метана и хлора происходит со взрывом.

2. Нитрование. Азотная кислота при обыкновенной температуре почти не действует на предельные углеводороды; при нагревании же действует главным образом как окислитель. В 1889 г. М. И. Коновалов — ученик В. В. Марковникова — нашел, что при нагревании (около 140°C) и под давлением разбавленная азотная кислота действует как нитрующий агент, т. е. один из атомов водорода предельного углеводорода замещается на остаток $-\text{NO}_2$ (нитрогруппа) и выделяется вода:



В случае несимметричной, разветвленной молекулы легче всего замещается водород у третичного атома, затем у вторичного и труднее всего у первичного атома углерода.

3. **Окисление.** Окислители, даже такие, как хромовая смесь и марганцевокислый калий, при обычных температурах не действуют на предельные углеводороды с нормальной углеродной цепью. Легче окисляются углеводороды, в молекулах которых имеется третичный атом углерода.

При температуре выше 300° С предельные углеводороды воспламеняются и сгорают с образованием CO₂ и H₂O:



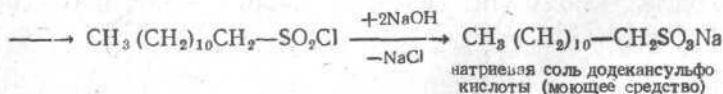
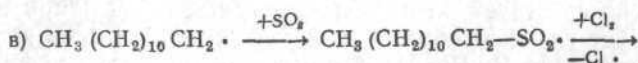
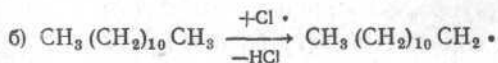
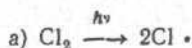
При температуре около 200° С эти углеводороды окисляются кислородом воздуха в присутствии марганцевых катализаторов, образуя кислородсодержащие вещества с меньшим числом атомов углерода в молекуле; следовательно, при этом происходит не только окисление, но и расщепление молекул углеводородов.

При очень высоких температурах в промышленности реализован процесс взаимодействия метана с водой:



Получающаяся смесь газов идет на синтез синтина (см. стр. 99).

4. **Сульфохлорирование.** Эта реакция имеет большое значение в производстве моющих средств (см. гл. XVIII). Тяжелые фракции синтина — смеси синтетических углеводородов C₁₂—C₁₈ в условиях ультрафиолетового облучения подвергаются совместному действию Cl₂ и SO₂. Образующиеся сульфохлориды при омылении щелочами дают соли сульфокислот:



Реакция сульфохлорирования, как и реакция радикального галогенирования, является цепной реакцией.

7. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ АЛКАНОВ

Отсутствие типичных реакций на функциональные группы и большая химическая инертность обычно позволяют с уверенностью отнести исследуемое соединение к классу алканов.

Алканы не поглощают в УФ-области выше 200 нм. Для ИК-спектров алканов характерны следующие типичные полосы поглощения: $\nu_{C-H} = 2850-3000 \text{ см}^{-1}$; δ_{C-H} в CH_3 -группах равно 1380 см^{-1} ; δ_{C-H} в CH_2 -группах — $1460-1470 \text{ см}^{-1}$.

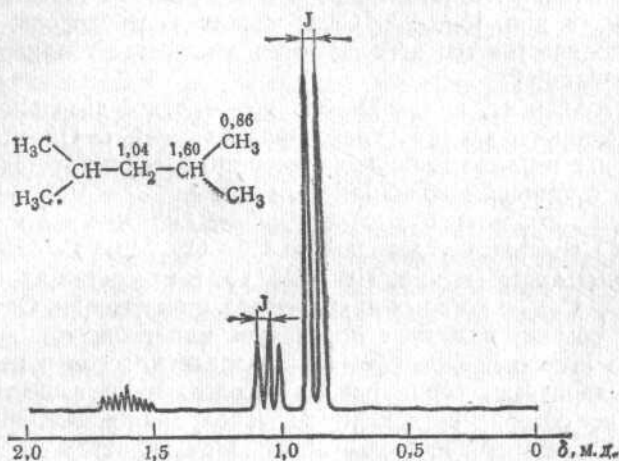


Рис. 37. ПМР-спектр 2,4-диметилпентана ($J = 7,6 \text{ гц}$)

Протоны алканов в ПМР-спектрах лежат в сильных полях (0,8—1,7 м. д.): протоны метильных групп CH_3-R в области 0,8—1,4 м. д., протоны метиленовых групп $-CH_2-R$ в области 1—1,2 м. д., а протоны метинных групп $-CH-R$ в области 1,5—1,7 м. д. На рис. 37 приведен ПМР-спектр 2,4-диметилпентана. На нем отчетливо виден дублет протонов четырех эквивалентных CH_3 -групп (0,86 м. д.) с интенсивностью 12 протонов. Дублет обусловлен расщеплением сигнала на соседней $C-H$ -группе ($J = 7,6 \text{ гц}$). Эквивалентные протоны двух $C-H$ -групп дают сложный мультиплет в области 1,60 м. д. из-за расщепления на соседних CH_3 - и CH_2 -группах (интенсивность 2 протона). Группа CH_2 дает ясно выраженный триплет 1,04 м. д. ($J = 7,6 \text{ гц}$) из-за расщепления на соседних эквивалентных $C-H$ -группах (интенсивность 2 протона).

8. 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, керосин, легкий газойль, тяжелый газойль, смазочные масла, гудрон.

Газовая фракция (т. кип. до 40°C), содержащая нормальные и разветвленные алканы до C_5 . Природный газ обычно состоит главным образом из метана и этана, тогда как «баллонный» газ (сжиженный нефтяной газ) — в основном из пропана и бутана.

Бензин (газолин) (т. кип. $40\text{—}180^{\circ}\text{C}$) содержит до 20% от общего состава углеводороды $\text{C}_6\text{—C}_{10}$. В бензине обнаружено более 100 индивидуальных соединений, в число которых входят нормальные и разветвленные алканы, циклоалканы и алкилбензолы (арены).

Керосин (т. кип. $180\text{—}230^{\circ}\text{C}$) содержит углеводороды C_{11} и C_{12} . Большие количества его используются в качестве топлива для реактивных двигателей.

Легкий газойль (т. кип. $230\text{—}305^{\circ}\text{C}$) — легкое дизельное топливо, в состав которого входят углеводороды $\text{C}_{13}\text{—C}_{17}$. Он используется как дизельное топливо и в больших масштабах «крекируется» в алканы (и алкены) с меньшим молекулярным весом.

Тяжелый газойль и легкий дистиллят смазочного масла (т. кип. $305\text{—}405^{\circ}\text{C}$) содержат углеводороды $\text{C}_{18}\text{—C}_{25}$.

Смазочные масла (т. кип. $405\text{—}515^{\circ}\text{C}$), в их состав входят углеводороды $\text{C}_{26}\text{—C}_{38}$, из которых наиболее известен 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 во всех образцах нефтей находят остатки порфиринов (см. гл. XXIII).

Хотя общепризнано, что нефть является наиболее ценным природным источником химического сырья, до сих пор основное количество нефти сжигается в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания (бензин), дизелей и реактивных двигателей (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 весе, стараются по возможности увеличить степень сжатия горючей смеси в цилиндре. Однако в быстрходных четырехтактных двигателях, работающих с принудительным зажиганием, при этом иногда происходит преждевременное воспламенение смеси — *детонация*. Это снижает мощность мотора и приводит его к преждевременному износу.

Оказалось, что 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 происходит процесс горения его в цилиндре и тем

большую степень сжатия горючей смеси можно допускать. 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 *n*-гептаном, 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 *n*-гептана принято равным нулю).

Антидетонаторы. 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 антидетонационных свойств. Достаточно эффективным антидетонатором в течение долгого времени является *тетраэтилсвинец* (ТЭС) $Pb(C_2H_5)_4$.

Бензин с ТЭС и продукты его сгорания очень токсичны. В настоящее время найдены новые антидетонаторы на основе марганецорганических соединений типа $C_5H_5Mn(CO)_5$; они не 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 $n = C_{16}H_{34}$, а цетановое число 0 — 1-метилнафталин.

Синтез углеводородов из $CO + H_2$. Пропуская над мелко раздробленным никелем смесь окиси углерода и водорода при 250° С, можно получить метан:



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 *синтолом*.

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



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

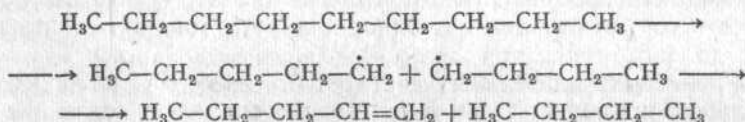
Клатраты*. Синтин и бензиновые фракции нефти состоят из смесей углеводородов нормального строения и с разветвленными цепями. Недавно был найден эффективный метод разделения органических соединений с нормальными цепями и разветвленных, получивший название *метода клатратного разделения*. Кристаллы мочевины 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 уг-

* Подробно о клатратах можно прочитать в кн. М. Х а г а н а. «Клатратные соединения включения». М., «Мир», 1966.

леродных атомов кристаллизуются вместе с ней в виде комплексов. Этот метод имеет безусловно очень большое будущее, когда будут найдены и другие эффективные клатратообразователи.

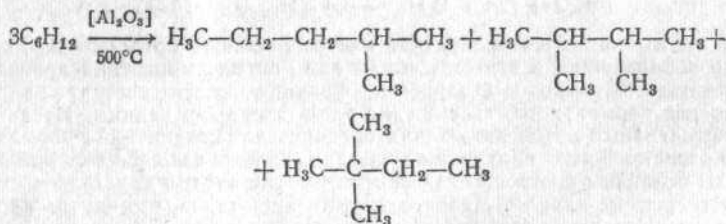
Крекинг нефти. Первичная переработка нефти перегонкой без разложения позволяет получать разнообразные топливные продукты: бензины, керосины, топливо для реактивных двигателей и для дизелей. Однако количество и качество продуктов, получаемых при перегонке, связано с содержанием в данной нефти соответствующих фракций и их химическим составом. Поэтому наряду с прямой перегонкой в нефтеперерабатывающей промышленности получили очень широкое распространение процессы вторичной переработки газов, различных дистиллятов и нефтяных остатков, позволяющие увеличить выход бензинов и улучшить их качество. Среди многочисленных современных процессов нефтепереработки, главным образом каталитических, еще сохраняет свое значение и чисто термический метод деструктивной переработки — *крекинг*.

При нагревании алканов до температуры около 500° С происходит разрыв связи —С—С, причем в осколках (радикалах) водород перераспределяется так, что получается смесь алкана и алкена:



На этой схеме изображен лишь один из возможных процессов. Связи —С—С— в молекуле практически равноценны и разрыв может произойти в любом месте молекулы. Таким образом, при крекинге *n*-нонана образуется сложная смесь алканов и алкенов от C₁ до C₈.

Наиболее перспективной оказалась разработка методов каталитического крекинга (алюмосиликатные катализаторы). При каталитическом крекинге помимо превращения длинных углеводородов в алканы и алкены с короткими цепями происходит изомеризация углеродного скелета с образованием преимущественно разветвленных молекул:



Такой процесс приводит к получению бензинов с более высоким октановым числом.

Если, как говорилось выше, простая перегонка нефти дает не более 20% бензина, то при применении каталитического крекинга его коли-

чество может достигать 80%. Первоначально процесс крекинга разрабатывался и осуществлялся для получения ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилола, необходимых для производства взрывчатых и разнообразных химических продуктов. Одно из важнейших назначений крекинга, помимо получения высокооктанового бензина — получение газообразного непредельного сырья (этилен, пропилен, бутилены, изобутилен) для химической переработки. Сырьем для крекинга теперь служат не только нефтяные фракции, но и природные газы, так как в условиях крекинга могут происходить не только разрывы С—С-связей, но и образование новых.