



М И Р Х И М И И

Ю.А. Устынюк

Лекции
по органической химии

Часть 2. Химия углеводов.
Алканы, алкены, алкины и диены

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2016

*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Федерального агентства по печати
и массовым коммуникациям в рамках
Федеральной целевой программы
«Культура России (2012—2018 годы)»*

УДК 547
ББК 24.2
У82

У82 Устынюк Ю.А.

Лекции по органической химии. Часть 2.

Химия углеводов. Алканы, алкены, алкины и диены

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 496с. ISBN 978-5-94836-467-4

Во второй части цикла лекций представлен материал по химии алканов, алкенов, алкинов и диенов.

В книге ясно и компактно изложены основные представления о строении и свойствах органических молекул и дан критический анализ современных теоретических концепций. В самостоятельные разделы выделен материал по спектральным характеристикам соединений, большое внимание уделено промышленным процессам.

За последнее десятилетие был достигнут новый уровень понимания механизмов важнейших процессов биотрансформаций углеводов. Эти вопросы выходят за рамки программы курса, но ввиду их важности автор включил этот материал в приложения к лекции по алканам. В книге даны короткие биографические справки о выдающихся химиках, а также многочисленные примечания и комментарии, ссылки на дополнительные источники.

**УДК 547
ББК 24.2**

© 2016, Устынюк Ю.А.

© 2016, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-467-4

Содержание

<i>Предисловие</i>	9
<i>Предисловие автора</i>	12
ЛЕКЦИЯ 10. ХИМИЯ АЛКАНОВ	15
10.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства алканов	16
10.2. Спектральные характеристики алканов	21
10.2.1. ИК-спектроскопия	21
10.2.2. Спектроскопия в видимой и УФ-области	24
10.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР	24
10.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР	26
10.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство алканов	28
10.2.6. Масс-спектрометрия	33
10.3. Природные источники алканов	36
10.3.1. Природный газ и газовые гидраты	37
10.3.2. Нефть	45
10.4. Методы получения алканов в промышленности	49
10.4.1. Термический и каталитический крекинг нефти	49
10.4.2. Гидрирование угля по Бергиусу	56
10.4.3. Синтез Фишера — Тропша	59
10.5. Лабораторные методы получения алканов	64
10.5.1. Гидрирование алкенов и алкинов	65
10.5.2. Восстановление функциональных производных	66
10.5.3. Реакции синтеза алканов с наращиванием углеродной цепи	69
10.6. Химические свойства алканов	73
10.6.1. Реакции радикального замещения	74
10.6.1.1. Реакция галогенирования алканов	75
10.6.1.2. Сульфохлорирование алканов	81
10.6.1.3. Нитрование алканов	83
10.6.1.4. Окисление алканов	85

10.6.2. Электрофильная активация алканов	91
10.6.2.1. Алканы в суперкислых средах. Химия Джорджа Ола	91
10.6.2.2. Комплексы алканов с переходными металлами. Химия Александра Шилова	106
10.7. Дополнение 1. Биологическое окисление алканов	114
10.7.1. Цитохром P-450	117
10.7.2. Метанмонооксигеназы	122
10.8. Дополнение 2. Метаногенез	126
10.9. Заключение	140
ЛЕКЦИЯ 11. ХИМИЯ АЛКЕНОВ	141
11.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства алкенов	142
11.2. Спектральные характеристики алкенов	147
11.2.1. ИК-спектроскопия	147
11.2.2. Спектроскопия в видимой и УФ-области	149
11.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР	149
11.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР	151
11.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство алкенов	152
11.2.6. Масс-спектрометрия	155
11.3. Методы получения алкенов в промышленности	156
11.4. Лабораторные методы получения алкенов	159
11.4.1. Дегидрогалогенирование и дегалогенирование галоидных производных алканов	160
11.4.2. Дегидратация спиртов	164
11.4.3. Гидрирование алкинов и восстановление алкинов щелочными металлами в жидком аммиаке	166
11.4.4. Элиминирование по Гофману и реакция Коупа	169
11.4.5. Реакция Виттига	174
11.4.6. Реакция МакМурри	183
11.4.7. Реакции кросс-сочетания	188
11.4.7.1. Реакция Хека	190
11.4.7.2. Реакция Сузуки	192
11.5. Химические свойства алкенов	197
11.5.1. Реакции электрофильного присоединения Ad_E	197
11.5.1.1. Галоидирование и сопряженное присоединение	197

11.5.1.2. Гидрогалогенирование. Правило Марковникова	208
11.5.1.3. Гидратация алкенов	220
11.5.1.4. Оксимеркурирование алкенов	221
11.5.1.5. Гидроборирование (реакция Брауна)	224
11.5.1.6. Реакция Риттера	232
11.5.1.7. Присоединение сульфенгалогенидов	233
11.5.1.8. Присоединение карбенов по двойной связи алкенов	237
11.5.2. Окисление алкенов	252
11.5.2.1. Реакция Вагнера и <i>цис</i> -гидроксилирование алкенов	252
11.5.2.2. Эпоксидирование алкенов. Реакция Прилежаева	257
11.5.2.3. Озонолиз алкенов	267
11.5.2.4. Вакер-процесс	272
11.5.3. Каталитическое гидрирование алкенов	276
11.5.4. Полимеризация и олигомеризация алкенов	280
11.5.5. Гидроформилирование алкенов	297
11.5.6. Гидросилилирование алкенов	299
11.5.7. Метатезис алкенов	300
11.6. Заключение	309

ЛЕКЦИЯ 12. АЛКИНЫ — АЦЕТИЛЕНОВЫЕ

УГЛЕВОДОРОДЫ	31
12.1. Введение. Классификация, особенности структуры, физические свойства	312
12.2. Спектральные характеристики алкинов	320
12.3. Методы получения алкинов	325
12.3.1. Ацетилен	325
12.3.2. Лабораторные методы синтеза алкинов	327
12.3.2.1. Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогенидов или галоидалкенов	328
12.3.2.2. Окисление гидразонов α -дикетонов	331
12.3.2.3. Алкилирование алкинил-анионов	331
12.3.2.4. Реакция Кори — Фуча	333
12.3.2.5. Реакция Соногаширы	336
12.4. Химические свойства алкинов	341
12.4.1. Терминальные алкины — СН-кислоты	341

12.4.2. Реакции электрофильного присоединения	342
12.4.2.1. Присоединение галогенов	343
12.4.2.2. Присоединение галоидоводородов	344
12.4.2.3. Гидратация алкинов	348
12.4.2.4. Гидроборирование алкинов	351
12.4.3. Восстановление и гидрирование алкинов	357
12.4.3.1. Каталитическое гидрирование	357
12.4.3.2. Восстановление алкинов натрием или литием в жидком аммиаке	358
12.4.4. Реакция А.Е. Фаворского и ацетилен-алленовая перегруппировка	359
12.4.5. Окислительное сдвигание терминальных алкинов (реакция Глязера — Эглинтон)	364
12.4.6. Реакции нуклеофильного присоединения	366
12.4.7. Ацетиленовая химия Вальтера Реппе	371
12.4.8. Полиацетилен	378
12.4.9. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения и «клик-химия»	380
12.4.10. Реакции окисления алкинов	386
12.4.11. Алкиновые комплексы переходных металлов	387
12.5. Заключительные замечания	390
Приложение 1. Химические сдвиги и КССВ в спектрах ^1H -ЯМР некоторых алкинов	391
Приложение 2. Химические сдвиги в спектрах ^{13}C -ЯМР некоторых алкинов	393
Приложение 3. Дальние КССВ $^nJ_{\text{HH}}$ в спектрах ^1H -ЯМР алкинов	394
ЛЕКЦИЯ 13. ХИМИЯ ДИЕНОВ И ПОЛИЕНОВ (ЧАСТЬ 1)	396
13.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства диенов и полиенов	397
13.2. Спектральные характеристики диенов	408
13.2.1. ИК-спектроскопия	408
13.2.2. Спектроскопия в УФ и видимой области	409
13.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР	411
13.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР	414
13.2.5. Масс-спектрометрия	416
13.2.6. Потенциалы ионизации и электронное сродство диенов	417

13.3. Методы получения диенов в промышленности	419
13.4. Лабораторные методы получения диенов	425
13.4.1. Синтез алленов	429
13.4.2. Реакции кросс-сочетания в синтезах сопряженных диенов	434
13.5. Химические свойства сопряженных диенов	440
13.5.1. Реакции электрофильного присоединения	441
13.5.2. Реакция Дильса — Альдера	445
13.5.2.1. Классическая реакция диенового синтеза. Основные закономерности	445
13.5.2.2. Немного истории	456
13.5.2.3. Стереохимия реакции диенового синтеза	461
13.5.2.4. Катализ кислотами Льюиса	464
13.5.2.5. Механизм реакции в рамках концепции граничных орбиталей	468
13.5.2.6. Реакция диенового синтеза с обращенной полярностью реагентов	470
13.5.2.7. Обратимые реакции диенового синтеза и ретродиеновый распад	475
13.5.2.8. Карбонильные соединения как диенофилы в диеновом синтезе	480
13.5.3. Реакции [2+2]-циклоприсоединения в ряду диенов	484

Предисловие

Вряд ли существует наука, которая в последние два десятилетия развивается столь стремительно, как органическая химия. И это неудивительно, ведь именно органическая химия обеспечивает материальную базу современной цивилизации. Именно она создала основы важнейших химических технологий, которые дают нам новые конструкционные материалы и волокна, лекарства и средства защиты растений, новые виды экологически безопасных топлив и многое другое, без чего немыслима современная жизнь. К середине 1999 г. было описано около 12 млн индивидуальных органических веществ, из которых лишь около 1,5 млн было выделено из природных объектов. К середине 2014 г. к ним добавилось еще около 80 млн новых органических соединений, полученных химиками в лабораториях. За последние 20 лет были открыты и введены в широкую лабораторную и промышленную практику новые типы химических процессов, в том числе и в первую очередь новые каталитические реакции с участием переходных металлов, которые кардинально изменили лицо органической химии и многократно расширили ее синтетические возможности. Но непревзойденным мастером органического синтеза остается Природа. Она создает сложнейшие системы из простейших исходных веществ и в очень мягких «биологических условиях», не применяя ни высоких температур, ни вы-

соких давлений. Химики в тесном взаимодействии с биологами и медиками успешно познают пути и законы, по которым осуществляется биосинтез. Полученные при этом новые знания они успешно используют для разработки все более эффективных методов тонкого органического синтеза и новых безопасных химических производств. Вот почему значительный объем химических знаний — необходимый элемент образования любого члена цивилизованного общества.

Столь быстрое развитие органической химии создает особенно серьезные трудности в подготовке профессиональных химиков-исследователей и химиков-инженеров. Чрезвычайно трудно втиснуть в учебник разумного объема необходимые знания классических основ и огромный новый материал, при анализе которого часто возникает необходимость пересмотра базовых концепций. Высокая скорость накопления новых данных приводит к тому, что современные учебники по органической химии нередко оказываются уже сильно устаревшими, едва появившись на книжной полке. В Европе и США ежегодно появляется около десятка новых современных учебников или новых изданий классических руководств по органической химии. В нашей стране за последние 10 лет не было издано ни одного учебника университетского уровня. Издание текстов курса лекций по органической химии, которые профессор Ю.А. Устынюк читает студентам специализированной физико-химической группы химического факультета МГУ, представляется мне важным и значительным шагом, который хотя бы частично воспол-

нит создавшийся у нас дефицит учебной литературы по этой дисциплине.

Книга имеет несколько достоинств. В ней ясно и компактно изложены основные представления о строении и свойствах органических молекул и дан критический анализ современных теоретических концепций, которые иллюстрированы хорошо подобранными примерами. Сохраненная в книге форма живого диалога с читателем и четкие логические построения облегчают восприятие даже относительно сложных понятий. В дополнение к этому в каждой лекции автор стремится рассказать читателю что-то о последних самых интересных событиях «на передовом научном фронте» по рассматриваемой теме. Эти «новости» излагаются коротко, но при этом приводятся ссылки на оригинальные работы и обзоры, что позволяет заинтересованному читателю самостоятельно более глубоко изучить затронутую новую проблему. Органическая химия — живая наука, которая создается живыми людьми. И, как всякая наука, она всегда была и будет ареной соревнования умов, острого соперничества и столкновения характеров. Тем, кто выбрал для себя непростую карьеру ученого, очень важно знать, кто были его предшественники, какие логические пути привели их к новым открытиям и какие внешние обстоятельства наложили отпечаток на их судьбы. В книге даны короткие биографические справки о выдающихся химиках, содержащие много любопытных сведений, и перед читателем возникают живые человеческие образы этих людей.

Число книг, в доступной и увлекательной форме рассказывающих о современном состоянии органической химии и о ее творцах, очень мало. Одну из них вы сейчас держите в руках. Я уверена, что ее с большой пользой и удовольствием прочитают не только студенты и аспиранты, но и зрелые химики.

Академик *И.П. Белецкая*

Москва, декабрь 2016 г.

*Моему учителю академику
Александру Николаевичу Несмеянову
этот труд с благодарностью посвящаю*

Предисловие автора

Тексты первых девяти лекций этого курса, опубликованные в прошлом году, были посвящены основным этапам исторического развития органической химии, общим вопросам строения органических молекул, способам описания их электронной структуры, типам и характеристикам химических связей, органическим кислотам и основаниям, основам стереохимии, классификации органических реакций, а также основным типам межмолекулярных взаимодействий. Опираясь на этот фундамент, мы приступаем к «реальной органической химии», к изучению методов синтеза, структуры и свойств главных классов органических соединений. Мы традиционно начинаем это рассмотрение с химии углеводов. В этой части будет представлен материал по химии алканов, алкенов, алкинов и диенов. За последние два десятилетия в этой области был накоплен огромный новый фактический материал, анализ и обобщение которого привели к более глубокому пониманию механизмов химических трансформаций углеводов и к пересмотру базовых представлений об их реакционной способно-

сти. Углеводороды являются основным видом сырья в современной химической промышленности, и эти новые знания были сразу использованы в создании новых высокоэффективных многотоннажных промышленных технологий. Следуя новой структуре материала, я отступил от стандартного плана его изложения в лекциях. В отдельные самостоятельные разделы выделен материал по спектральным характеристикам соединений, значительно большее внимание уделено промышленным процессам. За последнее десятилетие был достигнут новый уровень понимания в механизмах важнейших процессов биотрансформаций углеводов, в первую очередь процессов метаногенеза и биологического окисления алканов. Эти вопросы выходят за рамки программы курса, но ввиду их исключительной важности каждый член современного общества должен иметь начальные сведения о них. Для студентов и аспирантов я провел (вне сетки лекционных часов в 2014 и 2015 годах) на эти темы два семинара, которые вызвали большой интерес. Представленный на них материал включен в два приложения к лекции по алканам.

Я выражаю искреннюю признательность моим коллегам профессорам Е.К. Белоглазкиной, В.Г. Ненайденко, Г.В. Лисичкину, О.Н. Темкину, Т.В. Мадгесиевой, Н.А. Устынюку, М.С. Нечаеву, а также докторам химических наук С.В. Лысенко и Ю.Ф. Опруненко, которые прочли тексты этих лекций и сделали много ценных замечаний. Я особенно

благодарен академику Ирине Петровне Белецкой за советы и постоянную помощь в работе над этой книгой. Я буду благодарен всем читателям за отзывы, критические замечания и предложения, которые прошу направлять по электронному адресу ustynyuk@nmr.chem.msu.ru.

ЛЕКЦИЯ 10

ХИМИЯ АЛКАНОВ

Содержание лекции

- 10.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства алканов
- 10.2. Спектральные характеристики алканов
 - 10.2.1. ИК-спектроскопия
 - 10.2.2. Спектроскопия в видимой и УФ-области
 - 10.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР
 - 10.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР
 - 10.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство алканов
 - 10.2.6. Масс-спектрометрия
- 10.3. Природные источники алканов
 - 10.3.1. Природный газ и газовые гидраты
 - 10.3.2. Нефть
- 10.4. Методы получения алканов в промышленности
 - 10.4.1. Термический и каталитический крекинг нефти
 - 10.4.2. Гидрирование угля по Бергиусу
 - 10.4.3. Синтез Фишера — Тропша
- 10.5. Лабораторные методы получения алканов
 - 10.5.1. Гидрирование алкенов и алкинов
 - 10.5.2. Восстановление функциональных производных
 - 10.5.3. Реакции синтеза алканов с наращиванием углеродной цепи
- 10.6. Химические свойства алканов
 - 10.6.1. Реакции радикального замещения
 - 10.6.1.1. Реакция галоидирования алканов
 - 10.6.1.2. Сульфохлорирование алканов
 - 10.6.1.3. Нитрование алканов
 - 10.6.1.4. Окисление алканов
 - 10.6.2. Электрофильная активация алканов
 - 10.6.2.1. Алканы в суперокислых средах. Химия Джорджа Ола
 - 10.6.2.2. Комплексы алканов с переходными металлами. Химия Александра Шилова

- 10.7. Дополнение 1. Биологическое окисление алканов
 10.8. Дополнение 2. Метаногенез
 10.9. Заключение

10.1. Введение. Классификация, структура и физические свойства алканов

Мы уже встречались с алканами в лекции 2 этого курса, изучая типы углеродных скелетов органических молекул. Вспомним этот материал.

Линейная цепочка углеродных атомов, соединенных одинарными σ -связями C—C, — простейший тип углеродного скелета. Именно он присутствует в молекулах предельных углеводородов **алканов** общей формулы C_nH_{2n+2} , составляющих гомологический ряд. Тривиальное название алканов «парафины» происходит от латинского *parum affinitis*, что означает «бедные родством» и подчеркивает инертность этого класса органических соединений в большинстве химических реакций.

Гомологи — соединения, относящиеся к общему классу и структурному типу и отличающиеся друг от друга на определенный структурный фрагмент — *гомологическую разность*. В этом и во многих других случаях гомологическая разность равна группе CH_2 . Кроме гомологического ряда алканов, существуют гомологические ряды алкенов, алкинов, спиртов, карбоновых кислот и многие другие. Рассматривая свойства разных классов органических соединений в последующих лекциях, мы увидим, что при движении вдоль по гомологическому ряду физические и химические свойства соединений обычно меняются закономерно и плавно.

Цепочки, образуемые углеродными атомами, могут быть линейными и разветвленными. Вследствие этого возникают структурные изомеры — соединения, имеющие одинаковый элементный состав (брутто-формулу), но различающиеся порядком связывания атомов в молекуле. Мы встретились с этим явлением структурной изомерии в лекции 1 нашего курса и детально разобрали его в лекции 2. Первые три члена ряда алканов не имеют структурных изомеров. Для бутана такая возможность появляется. Бутан и изобутан (2-метилпропан) существенно различаются по физическим свойствам. По мере роста длины углеродной цепи число структурных изомеров стремительно растет (табл. 10.1). Простой связи между числом атомов углерода n и числом структурных изомеров не существует, но существует рекуррентная формула, которая позволяет вычислить число структурных изомеров алкана с N углеродными атомами, если известно число изомеров для предыдущего члена ряда.

В дополнение к структурным изомерам в ряду алканов могут существовать и оптические изомеры. Как

Таблица 10.1. Число структурных изомеров алканов C_nH_{2n+2}

Формула	Название	Число изомеров
C_3H_8	Пропан	1
C_4H_{10}	Бутан	2
C_5H_{12}	Пентан	3
C_6H_{14}	Гексан	5
C_7H_{16}	Гептан	9
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан	4347
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан	366 319
$C_{25}H_{52}$	Пентакозан	36 797 588
$C_{30}H_{62}$	Триакоктан	4 111 846 763
$C_{40}H_{82}$	Тетракоктан	62 491 178 805 831

мы уже знаем (см. лекцию 7), если в молекуле присутствует атом углерода, который связан с четырьмя разными заместителями (*хиральный атом углерода*), в ряду алканов с ним могут быть связаны атом водорода и три разные алкильных группы или четыре разные алкильные группы), возникает еще один тип изомерии — *оптическая изомерия*. Мы детально изучали это явление в лекции 7. Такая молекула существует в виде пары энантиомеров (оптических антиподов), относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение, несовместимых в пространстве друг с другом. 3-Метилгексан, 3-метилгептан (рис. 10.1) и несколько других алканов C(7) и C(8) были разделены на энантиомеры методом ГЖХ с использованием в качестве хиральных фаз модифицированных циклодекстринов. С этими интересными соединениями, относящимися к классу полисахаридов, мы детально познакомимся в четвертой части нашего курса.

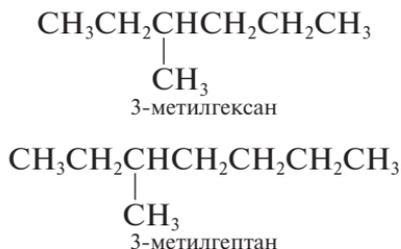


Рис. 10.1. Эти алканы с хиральным атомом углерода были разделены на энантиомеры методом капиллярной ГЖХ

Вращение вокруг одинарных связей С—С в органических молекулах, как мы уже знаем (см. лекцию 7), осуществляется очень легко. Поэтому такие молекулы могут существовать в виде различных *конформаций*, которые различаются по своей термодинамиче-

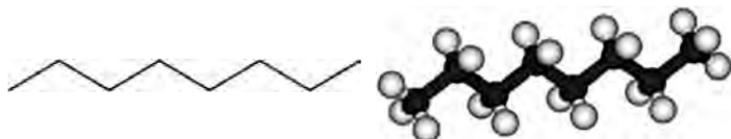


Рис. 10.2. Среди различных конформаций октана наиболее термодинамически устойчивой является конформация плоского зигзага

ской стабильности. Наиболее устойчивой конформацией линейных алканов является конформация плоского зигзага (рис. 10.2). Она и реализуется в кристаллическом состоянии.

В таблице 10.2 приведены температуры кипения и плавления алканов, а также их плотности. Легко видеть, что алканы C_1 — C_4 — это газы, а алканы

Таблица 10.2. Плотности, температуры кипения и плавления алканов

Число углеродов	Название	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Плотность, кг/л
1	Метан	-182,5	-164,0	0,5547
2	Этан	-183,3	-88,6	0,509
3	Пропан	-189,7	-42,1	0,5005
4	Бутан	-138,3	-0,5	0,5788
	Изобутан	-159,4	-11,7	0,579
5	Пентан	-129,7	36,1	0,6262
	Изопентан	-159,9	27,85	0,6201
	Неопентан	-16,5	9,5	0,6135
6	Гексан	-95,0	68,9	0,6603
8	Октан	-56,8	125,7	0,7025
	Изооктан	-107,4	99,3	0,6919
10	Декан	-29,7	174,1	0,7300
13	Тридекан	-5,5	235,4	0,7564
20	Эйкозан	36,8	343,0	0,7886
30	Триаконтан	65,8	450,0	0,8097

C_5 — C_{14} — это жидкости. Длинноцепочечные алканы, начиная с C_{14} , плавятся выше $0^\circ C$. Как и можно было предполагать, линейные алканы плавятся и кипят выше, чем изомеры разветвленного строения. В кристалле неразветвленные цепочки в конформации плоского зигзага, связанные дисперсионными взаимодействиями (см. лекцию 5), легко образуют плотную упаковку, которая сохраняется и в растворе. Разветвления делают ее более рыхлой. Это особенно отчетливо иллюстрирует рис. 10.3, на котором представлены температуры кипения всех пяти изомеров гексана.

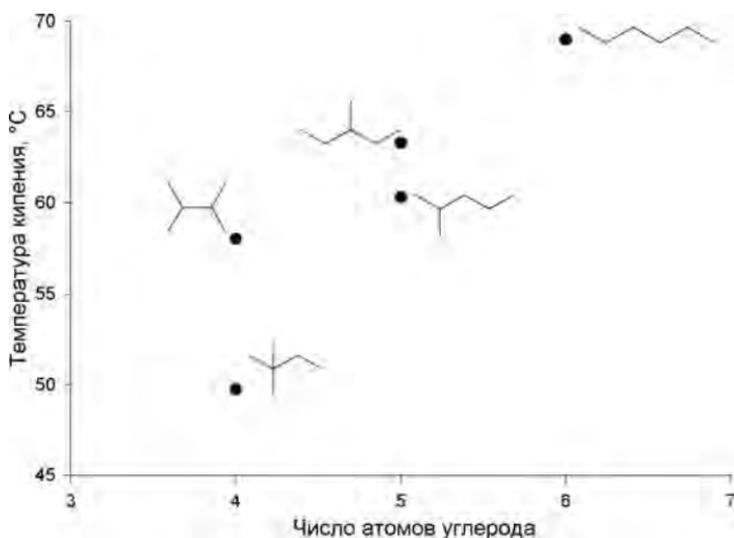


Рис. 10.3. Температуры кипения пяти изомерных гексанов

Плавное изменение температур плавления алканов нарушает неопентан. Его молекулы почти сферической формы образуют компактный плотный кристалл. Температура плавления неопентана сразу воз-

растает почти на 100 °С! Но температура его кипения существенно ниже, чем у других изомеров.



неопентан

Все алканы легче воды. Их плотность растет с увеличением длины углеродной цепи.

10.2. Спектральные характеристики алканов

Приступая к изучению каждого нового класса соединений, мы всегда будем знакомиться с его спектральными характеристиками, поскольку методы спектроскопии являются основными при идентификации органических соединений. Для идентификации любого органического вещества химик обязан описать его наиболее важные спектральные свойства.

10.2.1. ИК-спектроскопия

В ИК-спектрах линейных алканов отчетливо проявляются полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям С—Н. В ИК-спектре додекана (рис. 10.4) интенсивные полосы при 2953 и 2870 см⁻¹ принадлежат антисимметричным $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ и симметричным $\nu_s(\text{CH}_3)$ колеба-

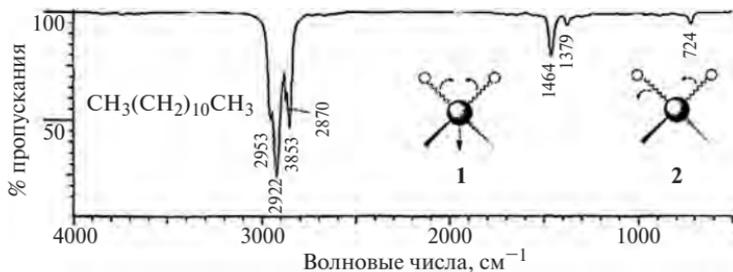


Рис. 10.4. ИК-спектр додекана $C_{12}H_{26}$ (тонкая пленка чистой жидкости)

ям метильных групп, а полосы при 2922 и 2853 см^{-1} — антисимметричным $\nu_{as}(CH_2)$ и симметричным $\nu_s(CH_2)$ колебаниям метиленовых звеньев. Слабая полоса при 1464 см^{-1} принадлежит ножничным деформационным колебаниям групп $\delta(CH_2)$ (1), а еще менее интенсивная полоса 724 см^{-1} — крутильным деформационным колебаниям групп $\delta(CH_2)$ (2).

ИК-спектр изооктана (2,2,4-триметилпентана) (рис. 10.5) имеет более сложный вид. Я надеюсь, что вы понимаете, в чем здесь дело. Вы помните, конечно, что в ИК-спектроскопии активны те колебания, которые связаны с изменением дипольного момента молекулы, и интенсивность полосы поглощения тем боль-

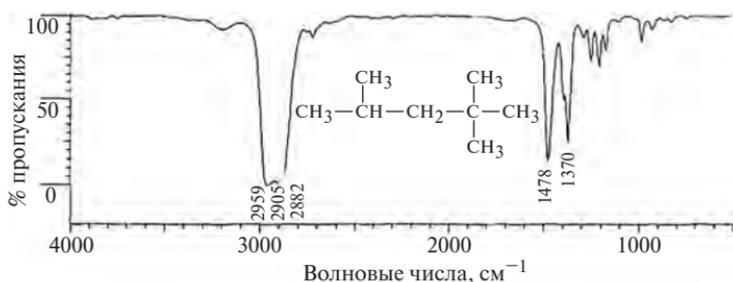


Рис. 10.5. ИК-спектр изооктана C_8H_{18} (тонкая пленка чистой жидкости)

ше, чем сильнее меняется при колебании дипольный момент. Например, в ИК-спектре этана отсутствует полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию $\nu(\text{CC})$. Молекула симметрична, и это колебание не приводит к изменению дипольного момента. Симметрична и молекула додекана. Изменения дипольных моментов при валентных колебаниях связей $\text{C}-\text{C}$ малы, и эти колебания не проявляются или проявляются в виде очень слабых полос в низкочастотной области $1250-1140 \text{ см}^{-1}$. В спектре додекана этих полос нет. Молекула изооктана не имеет элементов симметрии, а поэтому в его ИК-спектре полосы $\nu(\text{CC})$ проявляются. В высокочастотной области спектра присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний $\nu(\text{CH})$. Положения основных полос поглощения в спектрах алканов приведены в таблице 10.3.

Таблица 10.3. Полосы поглощения в ИК-спектрах алканов

Структурный фрагмент	Волновые числа, см^{-1}	Тип колебаний, интенсивность
CH_3	2975—2950 2885—2860 1470—1435 1385—1370	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, сильн. $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$, сильн. $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, средн. $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, сильн.
CH_2	2940—2915 2870—2845 1480—1440	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, сильн. $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$, сильн. $\delta(\text{CH}_2)$, средн. ножничное
$(\text{CH}_2)_n$	720—740	$\delta(\text{CH}_2)$, средн. маятниковое
$-\text{C}-\text{C}-$	1250—1140	$\nu(\text{CC})$, слаб.

Область ИК-спектра от 1500 см^{-1} и ниже называют «областью отпечатков пальцев». В ней нельзя провести отнесение полос поглощения к отдельным колебаниям, но вид спектра каждого индивидуального органического соединения в этой области совершенно

уникален. Машиночитаемые базы данных содержат ИК-спектры сотен тысяч органических соединений, и исследователь всегда имеет возможность сравнить с ними спектр своего соединения. Во многих случаях это позволяет сразу провести идентификацию.

Характерной особенностью спектров линейных алканов является наличие «пустой области» от 2700 до 1500 см^{-1} . В этом диапазоне частот они прозрачны. Именно в этой области находятся полосы поглощения многих важных функциональных групп. Поэтому часто спектры органических соединений измеряют, смешав образец с вазелиновым маслом, которое и представляет собой смесь алканов нормального строения.

10.2.2. Спектроскопия в видимой и УФ-области

Чистые алканы не поглощают в УФ-области выше 2000 Å и по этой причине часто оказываются отличными растворителями для измерения спектров в видимой и УФ-области других соединений.

10.2.3. Спектроскопия ^1H -ЯМР

Спектры протонного магнитного резонанса алканов обычно малоинформативны. Химические сдвиги атомов водорода групп CH_3 , CH_2 и CH различаются не слишком сильно, а поэтому все сигналы, как правило, находятся в достаточно узкой области в сильном поле (0,5—1,4 м.д.), и отдельные разрешенные мультиплеты удается наблюдать только при использовании спектрометров с высокими резонансными частотами (500 МГц и выше). В качестве примеров на рис. 10.6—10.8 показаны спектры ^1H -ЯМР додекана и изооктана на частотах 90 и 600 МГц.

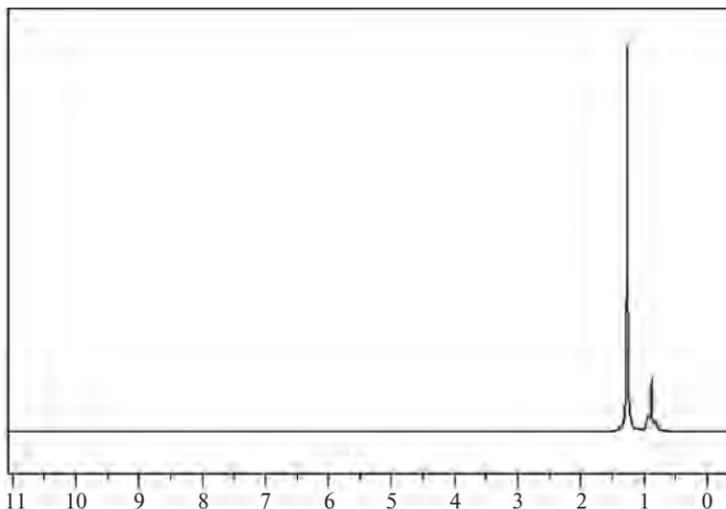


Рис. 10.6. Спектр ^1H -ЯМР додекана (чистая жидкость) на частоте 90 МГц

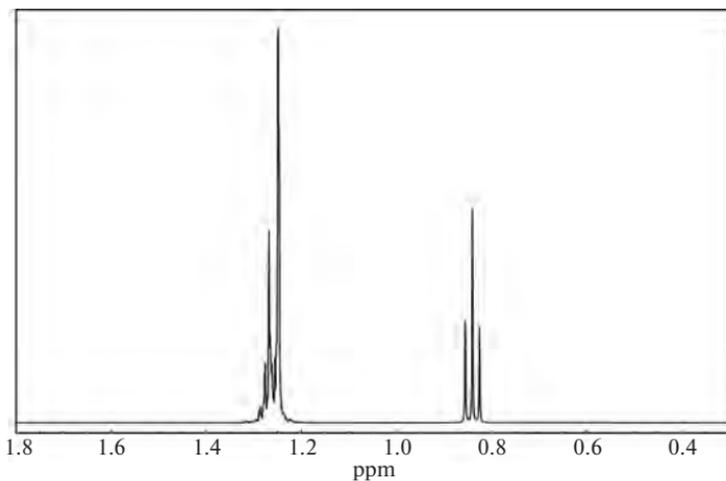


Рис. 10.7. Спектр ^1H -ЯМР додекана (чистая жидкость) на частоте 600 МГц (показана только область спектра от 0 до 1,8 м.д., содержащая сигналы)

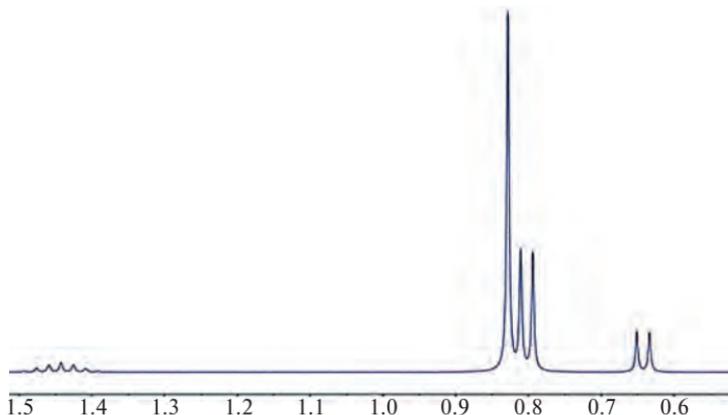


Рис. 10.8. Спектр ^1H -ЯМР изооктана (чистая жидкость) на частоте 600 МГц

Предлагаю вам самостоятельно сделать отнесение сигналов в спектре ^1H -ЯМР изооктана на рис. 10.8.

10.2.4. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР

В отличие от спектров ^1H -ЯМР, спектры углеродного магнитного резонанса алканов очень информативны. Шкала углеродных химических сдвигов составляет более 300 м.д., и, если спектры записаны в стандартном режиме двойного резонанса с подавлением всех спин-спиновых взаимодействий с протонами, все сигналы имеют вид узких синглетов. Число сигналов в спектре обычно соответствует числу неэквивалентных атомов углерода, но из этого правила бывают исключения. В качестве примеров на рис. 10.9 и 10.10 показаны спектры ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР уже знакомых нам додекана и изооктана на частоте 150 МГц.

Обратите внимание на то, что в спектре на рис. 10.9 вместо 6 сигналов наблюдаются только 5. Химические

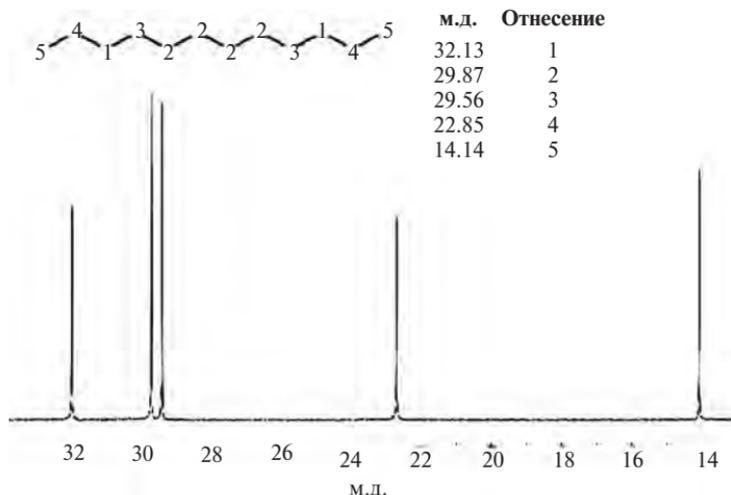


Рис. 10.9. Спектр ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР додекана (50%-ный раствор в дейтерохлороформе) на частоте 150 МГц

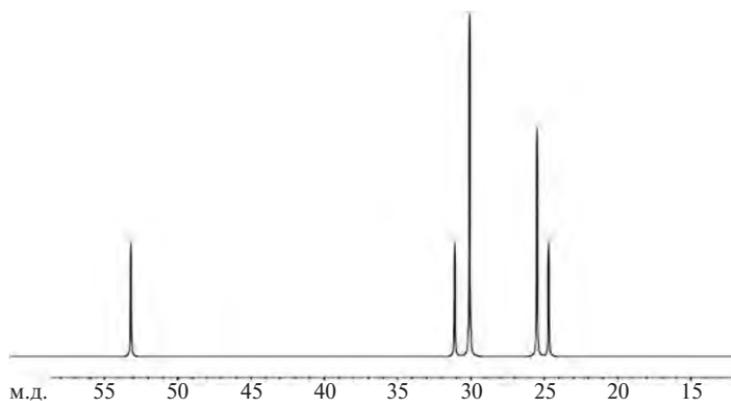


Рис. 10.10. Спектр ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР изооктана (50%-ный раствор в дейтерохлороформе) на частоте 150 МГц

сдвиги двух пар неэквивалентных углеродов, помеченных в цепочке цифрой «2» в точности совпадают.

Сделайте самостоятельно отнесение сигналов в этом спектре.

Работая с такими спектрами, следует всегда иметь в виду, что, в отличие от спектров ^1H -ЯМР, интенсивности сигналов в них нельзя использовать для определения числа ядер углерода данного типа. Они сильно зависят от времен релаксации углеродных ядер и от значений эффектов Оверхаузера. Поэтому сигналы «четвертичных углеродов», не имеющих связанных с ними протонов, обычно оказываются существенно менее интенсивными, чем сигналы групп CH_3 , CH_2 и CH . Обратите внимание на сигнал четвертичного углерода в спектре изооктана.

Существует метод регистрации спектров ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР, который позволяет сохранить «правильные» интенсивности сигналов. Рекомендую вам еще раз просмотреть текст лекции 6 вводного курса лекций по ЯМР.

10.2.5. Потенциалы ионизации и электронное сродство алканов

Химическое поведение органических молекул определяется многими факторами, из которых важнейшее значение имеют энергии граничных молекулярных орбиталей. В рамках принятой нами модели энергия высшей занятой молекулярной орбитали ($E_{\text{ВЗМО}}$) равна потенциалу ионизации (ПИ) молекулы, а энергия нижней вакантной молекулярной орбитали ($E_{\text{НВМО}}$) определяет ее электронное сродство. В связи с этим, изучая химические свойства нового класса соединений, мы всегда будем уделять серьезное внимание рассмотрению значений $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$. Напомню, что под термином «потенциал ионизации», если за ним не следует уточнений, понимают наименьшую энергию отрыва электрона от молекулы для превращения ее

в катион-радикал. Подборка значений ПИ алканов, определенных методом фотоэлектронной спектроскопии, дана в таблице 10.4. В нижней части таблицы для сравнения даны значения ПИ нескольких других молекул и атомов, которые позволят вам определить положение алканов в общем ряду.

Таблица 10.4. Потенциалы ионизации алканов и некоторых других молекул и атомов

Алкан	ПИ, эВ	Алкан	ПИ, эВ
Метан	12,98	2-Метилбутан (изопентан)	10,32
Этан	11,65	2,2-Диметилпропан (неопентан)	10,35
Пропан	11,07	2-Метилпентан	10,12
Бутан	10,63	3-Метилпентан	10,08
Пентан	10,35	2,2-Диметилбутан	10,06
Гексан	10,18	2,3-Диметилбутан	10,02
Гептан	10,08	2,2,4-Триметилпентан (изооктан)	9,86
2-Метилпропан (изобутан)	10,57		
Этилен	10,57	Водород	15,43
Ацетилен	11,41	Азот	14,50
Бензол	9,245	Аргон	15,755

На рис. 10.11 приведена зависимость ПИ алканов нормального строения от числа атомов в углеродной цепи. Хорошо видно, что при увеличении длины цепочки ПИ уменьшаются, постепенно выходя на насыщение. Потенциалы ионизации алканов достаточно высоки. Это означает, что они являются плохими донорами электронов.

Энергией сродства атома или молекулы к электрону, или просто его сродством к электрону (EA), называют энергию, которая выделяется или поглощается

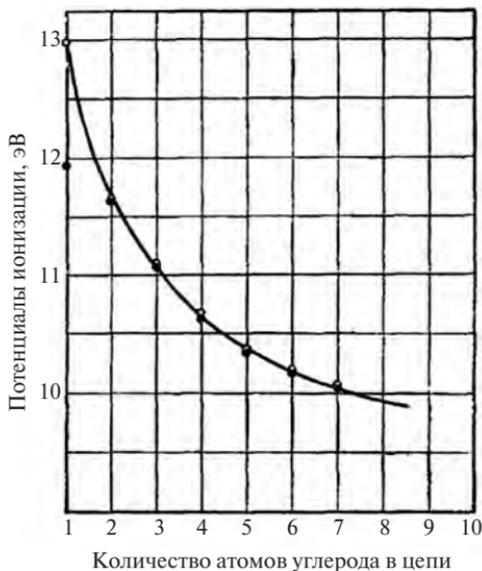


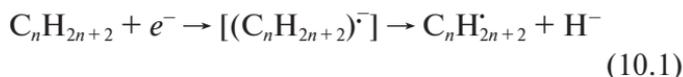
Рис. 10.11. Зависимость ПИ алканов нормального строения от числа атомов углерода в цепи

в процессе присоединения электрона к свободному атому или молекуле в основном состоянии с превращением его (e_e) в отрицательный ион. Средство атома к электрону численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации соответствующего изолированного однозарядного аниона. Значения EA электроноакцепторных частиц положительны. Метастабильные частицы, которые склонны к самопроизвольному распаду, имеют отрицательные значения EA . В рамках представлений метода МО значения EA органических молекул принимаются равными энергиям их нижних вакантных орбиталей (НВМО) с обратным знаком.

Подробные сведения о значениях EA , способах их определения и использования при интерпретации данных по реакционной способности можно найти в обзоре: Rienstra-

Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer III H.F., Nandi S., Ellison G.B. Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations // Chem. Rev., 2002, 102 (1), 231—282.

Анион-радикалы алканов, которые образуются при присоединении электрона к молекуле, метастабильны, и их трудно наблюдать. В газовой фазе они самопроизвольно распадаются с отщеплением гидрид-иона (10.1):



Экспериментальные данные относительно *EA* алканов малочисленны. В таблице 10.5 приведены значения *EA* алканов, рассчитанные методом функционала плотности в нелокальном приближении, а также экспериментальные значения *EA* для нескольких дру-

Таблица 10.5. Значения энергий НВМО алканов и некоторых других молекул

Алкан	<i>EA</i> , эВ*	Атом (молекула)	<i>EA</i> , эВ
Метан	-2,91	Ne	-0,55
Этан	-2,05	H ₂	-0,715
Пропан	-1,97	Cl	3,61
Бутан	-1,80	O	1,47
Пентан	-1,69	Cl ₂	1,70
Гексан	-1,58	O ₂	0,87
...		O ₃	2,10
Тридекан	-1,3	Этилен	-1,8
Гексатриаконтан	-0,75	(NC) ₂ C=C(CN) ₂	1,6

* По данным: Meunier M., Quirke N. & Binesti D. The Calculation of the Electron Affinity of Atoms and Molecules // Molecular Simulation, 1999, 23(2), 109—125.

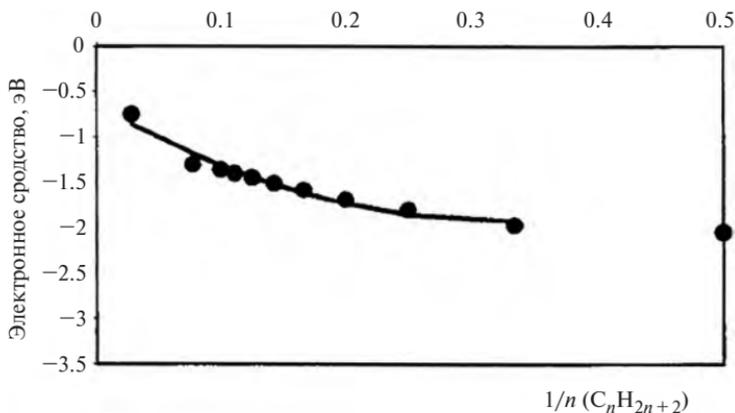


Рис. 10.12. Изменения E_A алканов нормального строения от длины цепи

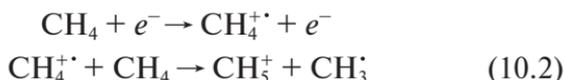
гих атомов и молекул, которые помогут вам найти место алканов в общем ряду. Ясно видно, что с увеличением длины цепи электронное сродство растет. Наиболее значительные изменения наблюдаются для первых четырех членов ряда, после чего изменения становятся более плавными.

На рис. 10.12 более полный набор величин представлен в графической форме как зависимость $E_{\text{НВМО}}$ от $1/n$, где n — число атомов водорода.

Данные таблицы 10.5 показывают, что алканы — не только плохие доноры, как это следует из значений ПИ в таблице 10.4, но также плохие акцепторы электронов. Вот теперь на цифровом материале мы видим, что алканы действительно «бедны сродством». Они должны быть весьма инертны как по отношению к электрофилам, так и по отношению к нуклеофилам. Просмотрите еще раз материал лекции 3 вводного курса, и эти закономерности станут для вас совершенно понятными.

10.2.6. Масс-спектрометрия

Поскольку потенциалы ионизации алканов достаточно высоки, катион-радикалы, образующиеся при отрыве электрона с ВЗМО молекул, обладают низкой термодинамической стабильностью. Мы уже рассматривали этот вопрос в лекции 3. Метан под электронным ударом претерпевает ионизацию. Катион-радикал метана CH_4^+ немедленно вступает в ион-молекулярную реакцию с нейтральной молекулой метана, передавая ей протон, образуя ион метония CH_5^+ (10.2):



Он ведет себя совершенно аналогично иону H_2^+ , о чем я уже говорил вам в лекции 2 этого курса. Создавая значительные концентрации иона метония в газовой фазе, его далее используют как исключительно сильную брэнстедовскую кислоту для протонирования других органических молекул в стандартном методе химической ионизации в масс-спектрометрии. Энергия протонирования метана в газовой фазе (данные масс-спектрометрии ион-циклотронного резонанса) составляет 126 ккал/моль!

При ионизации электронным ударом катион-радикалы алканов образуются в колебательно-возбужденных состояниях. Они легко распадаются (*претерпевают фрагментацию*) с разрывом связей С—С. Поэтому интенсивности пиков M^+ в масс-спектрах алканов при ионизации электронным ударом малы, а иногда их просто не удается наблюдать. В качестве примера на рис. 10.13 показан

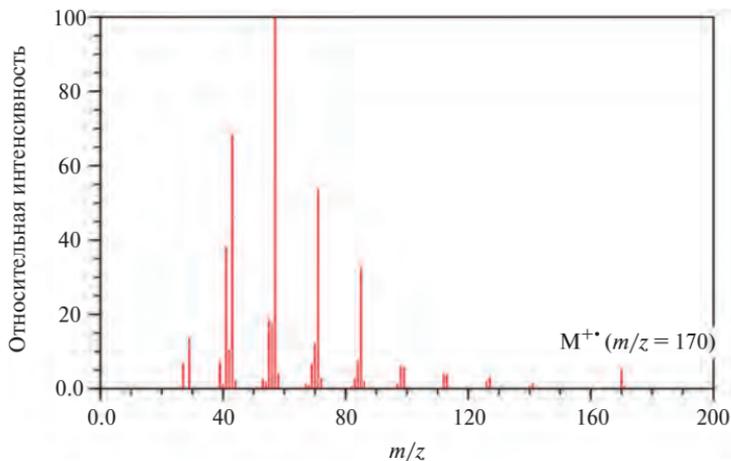


Рис. 10.13. Масс-спектр додекана C₁₂H₂₆ при ионизации электронным ударом

масс-спектр додекана. Хотя интенсивность пика M⁺ (m/z = 170) в нем мала, но достаточна, чтобы увидеть даже пик (M + 1)⁺, соответствующий молекулам, содержащим изотоп ¹³C. Разрывы связей C—C протекают по всей цепочке. При этом образуются алкильные радикалы и карбениевые ионы. Мы наблюдаем малоинтенсивный пик (M - 29)⁺, соответствующий потере молекулярным ионом этильного радикала, и затем серию пиков дочерних ионов, отличающихся друг от друга по массе на 14 единиц, каждый из которых содержит на одно звено CH₂ меньше, чем предыдущий.

Масс-спектр изооктана (рис. 10.14) выглядит совсем по-другому. Мы уже знаем, что наибольшей термодинамической стабильностью среди алкильных катионов обладает *трет*-бутильный катион и другие третичные карбениевые ионы (см. лекцию 4), поэтому разрывы C—C-связей у третичного и четвертично-

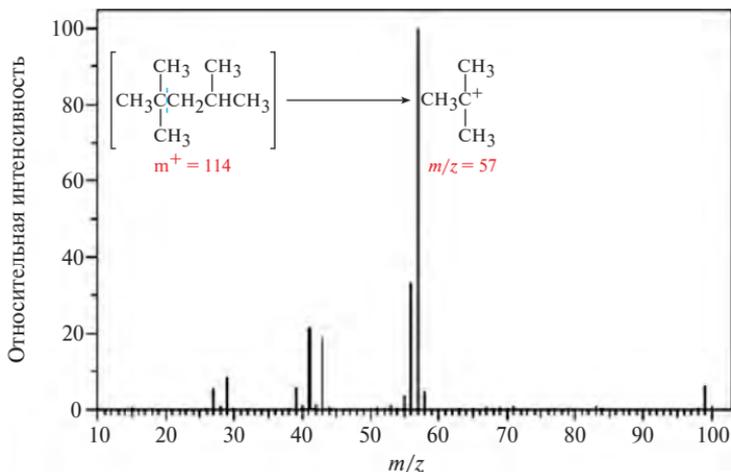


Рис. 10.14. Масс-спектр изооктана C₈H₁₈ при ионизации электронным ударом

го атомов углерода протекают легко. В этом масс-спектре совсем не наблюдается пика M⁺, максимальную интенсивность имеет пик *tert*-бутильного катиона C₄H₉⁺ (m/z = 57), но виден также пик (M - 15), соответствующий потере CH₃-радикала.

Масс-спектры алканов нормального строения очень похожи и мало характеристичны. Масс-спектры разветвленных алканов различаются сильнее. Имея спектр индивидуального алкана, можно сравнить его с имеющимися в базе данных масс-спектрами других органических веществ (современные базы данных содержат сотни тысяч масс-спектров). Иногда это позволяет сразу провести идентификацию вещества. Но квалифицированный химик-органик должен помнить, что для надежного установления структуры любого органического соединения всегда нужно опираться на данные нескольких спектральных методов.

10.3. Природные источники алканов

Алканы являются главным источником энергии для человечества, и их природные запасы имеют стратегическое значение для развития нашей цивилизации. Удовлетворение энергетического спроса безопасным образом и с ответственным отношением к окружающей среде остается задачей грандиозного масштаба. Сегодня численность населения в мире приближается к 7 млрд. Есть основания полагать, что к 2030 г. она составит примерно 8 млрд. В настоящее время населению земного шара каждую секунду требуется в среднем 16 млрд британских тепловых единиц (БТЕ) энергии. Британская тепловая единица равна 252 калориям. При сжигании одного барреля (159 л) нефти выделяется $5,825 \cdot 10^6$ БТЕ. Таким образом, для удовлетворения своих энергетических нужд сегодня человечество должно ежесекундно сжигать около 400 т нефти или 450 000 м³ природного газа. Специалисты фирмы ExxonMobil прогнозируют стабильное повышение спроса на энергоресурсы к 2030 г. почти на 35% по сравнению с 2005 г.

На рис. 10.15 представлена диаграмма изменений в структуре спроса на энергетические носители в мире за последние полтора

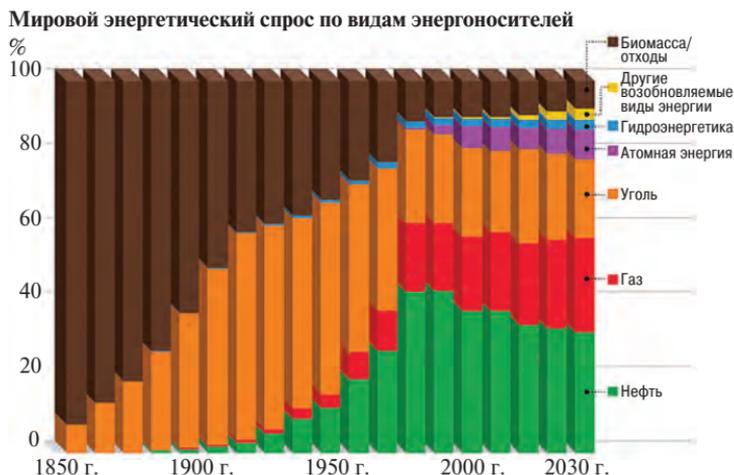


Рис. 10.15. Диаграмма изменений в структуре спроса на энергетические носители в мире в период с 1850 по 2030 г.

столетия с перспективой до 2030 г. В конце XVIII в. человечество на 97% удовлетворяло свои нужды в энергии за счет сжигания биомассы, т. е. в основном за счет древесины. Затем основным источником энергии в начале прошлого века стал каменный уголь, а к середине прошлого века его на второе место оттеснила нефть. В середине 1970-х гг. в энергетическом балансе начала резко увеличиваться доля природного газа, которая к 2015 г. превысила долю угля. По различным прогнозам, при нынешнем темпе роста энергопотребления человечеству хватит доказанных запасов каменного угля на 100—150 лет, запасов нефти — на 30—50 лет, природного газа — на 150—200 лет. В будущем, полагает большинство футурологов, главным источником энергии для человечества должен стать управляемый термоядерный синтез. Но ученым и инженерам понадобится не менее 100 лет для разработки необходимых материалов и технологий в этой области. В этот период именно природный газ должен стать не только главным источником энергии, но также главным видом сырья для химической промышленности. Поэтому в некоторых авторитетных источниках наше столетие принято именовать «газовой паузой».

10.3.1. Природный газ и газовые гидраты

В промышленно разрабатываемых месторождениях природный газ содержится под большим давлением в пластах пористых пород (рис. 10.16а). В зависимости от месторождения состав газа меняется. Основным его компонентом является метан (82—94%) с примесями этана (8,5—3,2%), пропана (2,9—0,6%) и бутана (0,9—0,2%). В более широких пределах колеблется содержание углекислого газа (12—0,1%) и азота (9—0,5%). Природный газ не имеет запаха, и для того, чтобы сделать его утечки легко обнаруживаемыми, в него добавляют ничтожное количество смеси меркаптанов, резкий неприятный запах которых легко распознается. Добыча природного газа в мире

в 2014 г. составила 3,48 трлн м³. В число крупнейших газодобывающих стран входят США (21%), Россия (18%), Иран и Катар (по 5%).

Традиционный газ добывается из пористых коллекторов, глубина залегания которых колеблется от 700 до 4000 м. Из-за большого количества пор коллекторы имеют высокую проницаемость (около 25%), и голубое топливо легко выкачивать после того, как скважина пробурена. Такие газовые месторождения (см. рис. 10.16а) разрабатываются без поддержания давления, в естественном режиме.

Сланцевый газ залегает в плотном сланцевом слое осадочной породы. Его концентрация в таком слое достаточно мала, и он отличается от природного газа повышенным содержанием углекислого газа, сероводорода и аммиака. Для его добычи первоначально бурят вертикальную скважину до сланцевого слоя (рис. 10. 16b, 1 → 2), а затем меняют угол наклона бура, направляя его вдоль слоя (см. рис. 10.16b, 3 → 6). Современная техника позволяет в этом случае осуществлять бурение даже в горизонтальном направлении. Затем в скважину под давлением закачивают смесь воды, песка и химикатов, осуществляя гидроразрыв пласта (фрекинг). Вытесняемый газ собирают в трубу. Эта же технология используется для добычи метана из угольных пластов (рис. 10.16с). Добыча сланцевого газа обходится примерно в 2,5—3 раза дороже, чем добыча природного газа. Но именно широкое использование новой техники позволило США за относительно короткий срок (2008—2011 гг.) за счет добычи больших объемов сланцевого газа стать мировым лидером по газодобыче.

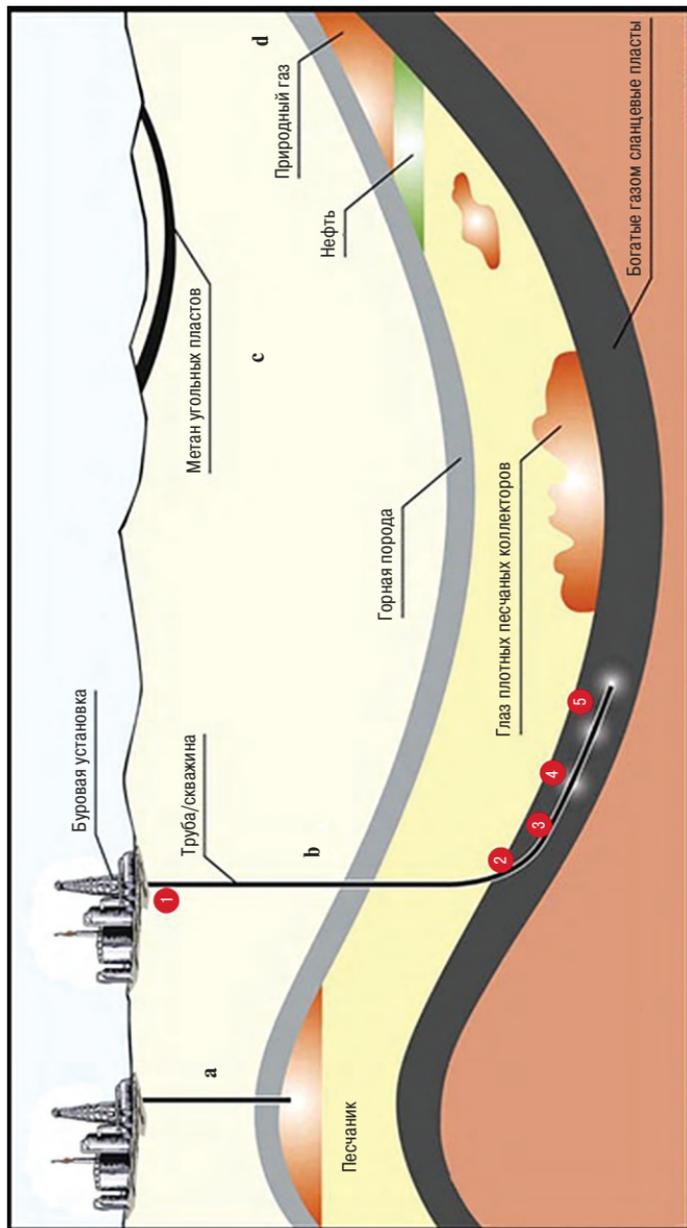


Рис. 10.16. Типы газовых месторождений и способы добычи газа

При добыче нефти также получают значительное количество попутного газа, обычно находящегося в верхних горизонтах месторождения (рис. 10.16d).

В начале 1950-х гг., когда во всех странах началось активное строительство и эксплуатация крупных газопроводов, было обнаружено необычное явление. Если в зимние месяцы в газопровод подавался влажный газ под большим давлением, в нем неожиданно возникали пробки. При вскрытии трубы обнаруживалось, что она забита прозрачными бесцветными кристаллами, которые быстро испарялись, оставляя после себя лужицу воды. Так были открыты газовые гидраты — клатратные соединения, в которых молекулы метана находятся в полостях ажурной трехмерной сетки, построенной из молекул воды. При исследовании кристаллических структур обнаружилось, что существуют малые и большие полости, показанные на рис. 10.17. Их характеристики приведены в таблице 10.6.

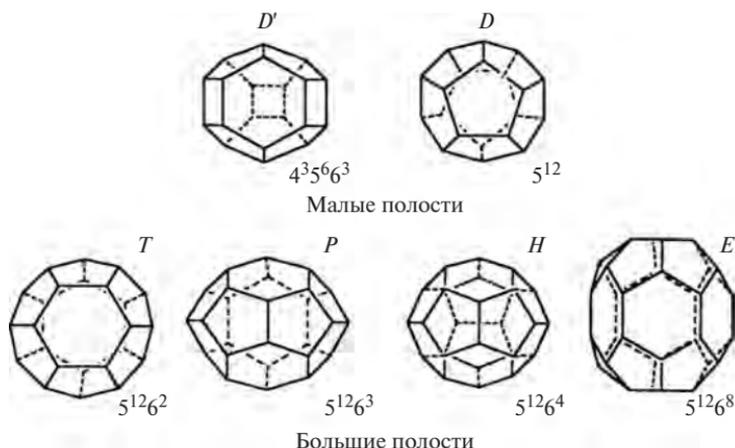


Рис. 10.17. Структуры малых и больших полостей в газовых гидратах

Таблица 10.6. Типы полостей — полиэдров в водных клатратных каркасах

Полость	Число вершин	Число ребер	Число и тип граней	Свободные диаметры полостей, Å	Объем полости, Å ³
<i>D</i> (12-эдр)	20	30	12(5 ¹²)	5,2	168
<i>T</i> (14-эдр)	24	36	14(5 ¹² 6 ²)	5,3	230
				6,4	
<i>P</i> (15-эдр)	26	39	15(5 ¹² 6 ³)	6,1	260
				7,0	
<i>H</i> (16-эдр)	28	42	16(5 ¹² 6 ⁴)	6,6	290
<i>E</i> (20-эдр)	36	54	20(5 ¹² 6 ⁸)	9,6	
				7,3	

В вершинах полиэдров расположены атомы кислорода, а их ребра составляют водородные связи $O \cdots H - O$. Полиэдры построены из пентагональных и гексагональных граней. Например, 14-вершинный полиэдр *T*(14-эдр) содержит 12 пентагональных граней и 2 гексагональные грани, что и отражает представление $14(5^{12}6^2)$. В малые полости легко входят молекулы метана (рис. 10.18), а более крупные полости могут вмещать также этан и CO_2 . В среднем на одну молекулу метана в газовых гидратах приходится шесть молекул воды.

Газовые гидраты могут существовать только при повышенном давлении ($P \geq 5$ атм) и достаточно низкой температуре ($t \leq 20$ °С). Широким фронтом развернувшиеся исследования показали, что мощные пласты газовых гидратов расположены в придонных слоях отложений на дне океанов, морей и озер. Они были найдены на суше на различных глубинах в вечной мерзлоте и на континентальном шельфе. На рис. 10.19а показан кусок кристаллов газовых гидра-

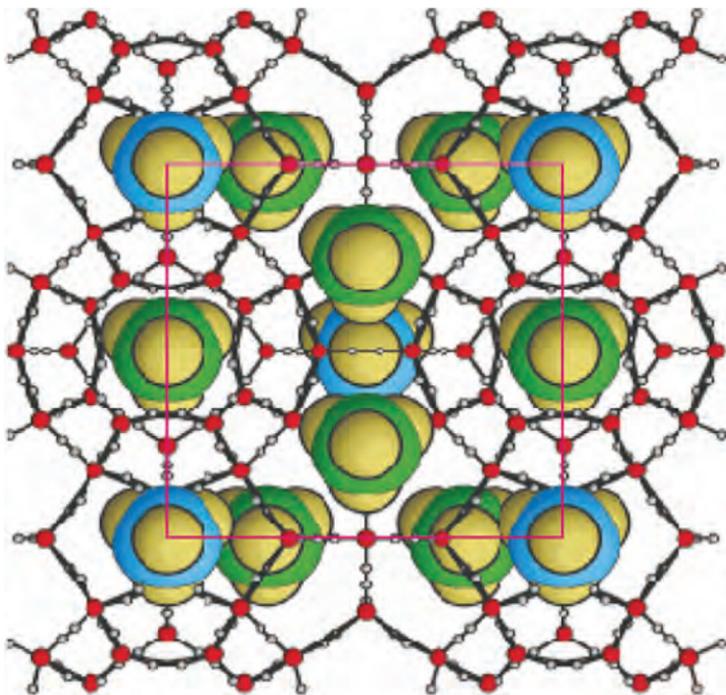


Рис. 10.18. Структурный фрагмент газового гидрата с молекулами метана в полостях *D* (голубого цвета) и *T* (зеленого цвета)

тов, поднятый со дна Мексиканского залива с глубины 100 м. Эти кристаллы иногда самовозгораются (рис. 10.19б). Теплота разложения гидрата метана $(\text{CH}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$ на газ и жидкую воду составляет всего 54,2 кДж/моль. В некоторых местах на морском дне, близких к разломам коры, газовые гидраты оказываются неприкрытыми донными отложениями. Струи метана в этих местах выходят на поверхность воды (рис. 10.20). В Охотском море на глубине 770 м обнаружен настоящий газовый фонтан.

Газовые гидраты в вечной мерзлоте иногда образуют большие скопления. Если температура повышает-



Рис. 10.19. Кусок кристаллов газовых гидратов, поднятый со дна Мексиканского залива с глубины 100 м (а) и горение газового гидрата (б)



Рис. 10.20. В некоторых местах на морском дне, близких к разломам коры, газовые гидраты оказываются неприкрытыми донными отложениями. Струи метана в этих местах выходят на поверхность



Рис. 10.21. Воронка на полуострове Ямал — результат взрывного выброса при разложении газовых гидратов

ся, кристаллы разрушаются, и происходят мощные выбросы. В 2014 г. на полуострове Ямал была обнаружена огромная воронка диаметром 60 м и глубиной более 30 м, образовавшаяся в результате такого выброса (рис. 10.21).

В оценках количества газовых гидратов существуют заметные разногласия. Но даже по самым скромным подсчетам, именно в них содержится не менее половины всего органического углерода на нашей планете (рис. 10.22). Это внушает определенный оптимизм, поскольку резко увеличивает наши энергетические ресурсы. Однако, поскольку количество природного метана в составе газовых гидратов примерно в 3000 раз превосходит его количество в атмосфере, возникает серьезная опасность того, что наблюдающееся потепление может привести к высвобождению этого огромного количества метана. А ведь метан — один из газов, обладающих мощным парниковым эффектом! Результат распада даже части газовых гидра-

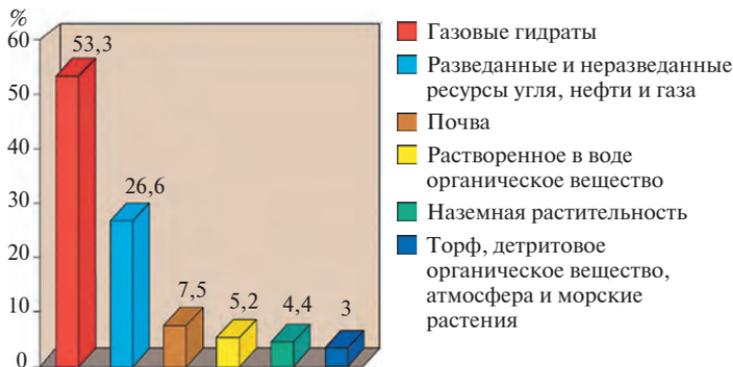


Рис. 10.22. Распределение органического углерода на Земле

тов может привести к глобальной катастрофе. Как образовались мощные залежи газовых гидратов — особый и очень интересный вопрос. Мы рассмотрим его отдельно на специальном семинаре для тех, кому это интересно.

10.3.2. Нефть

Изучением состава и химии нефтей занимаются несколько дисциплин. Это в первую очередь нефтехимия, а также возникшая примерно два десятилетия назад *петролеомика* — специальная наука, изучающая детальный состав нефтей с помощью современных физико-химических методов, среди которых главное место занимают ГЖХ и ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией. Состав и свойства нефтей изменяются в весьма широких пределах. С помощью современных методов в них можно идентифицировать и количественно определить сотни тысяч индивидуальных соединений, но алканы всегда являются ее основным компонентом. В высокопарафинистых не-

фтях их содержание составляет около 30%. Кроме алканов, нефти в значительных количествах содержат ароматические углеводороды и циклоалканы. В течение долгого времени считалось, что в нефтях не содержится олефинов, но в небольших количествах в некоторых типах нефтей они были найдены. «Тяжелые нефти» содержат большие количества поликонденсированных ароматических углеводородов, составляющих битумы, и минеральных веществ.

В настоящее время углеводороды нефти являются главным источником энергии и основным сырьем для химической промышленности. Переработка нефти начинается с ее прямой разгонки, осуществляемой с помощью ректификационных колонн. Современные нефтеперерабатывающие предприятия (рис. 10.23) — огромные комплексы сложнейших производств. Мощности многих из них превышают 20 млн т сырой нефти в год. В нашей стране в 2012 г. на 32 крупных нефтеперерабатывающих предприятиях было переработано более 265 млн т нефти.

При атмосферной перегонке нефтей получают «светлые» фракции, выкипающие до 350 °С.

- От начала кипения до 85 °С отгоняется *легкий бензин*, представляющий собой смесь гексанов и гептанов.
- В диапазоне от 85 до 180 °С отгоняется *тяжелый бензин*, в который входит более 200 различных алканов до C₁₁, а также циклоалканы (циклогексан, метилциклогексан) и ароматические углеводороды (толуол, *m*-ксилол).
- В интервале 180—220 °С отгоняется керосиновая фракция, в которой содержатся углеводороды C₉—C₁₆. Наряду с парафинами, моноциклически-



Рис. 10.23. Современный нефтеперерабатывающий завод

ми нафтенами и замещенными бензолами она содержит в своем составе бициклические нафтенновые, ароматические и нафтенно-ароматические углеводороды. Керосиновые фракции ввиду высокого содержания изопарафинов и низкого содержания бициклических ароматических углеводородов являются высококачественным топливом для реактивных двигателей.

- В интервале 220—350 °С отгоняется дизельная фракция. Она содержит много ароматических углеводородов (до 25%), а нафтены в ней преобладают над парафинами. В дизельной фракции присутствуют также разнообразные органические кислород- и азотсодержащие соединения: спирты и кетоны, алкилфенолы, пиридины, хинолины и другие азотсодержащие гетероциклические соединения.

Доля светлых фракций при разгонке большинства нефтей не превышает 50%.