**АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Углеводороды - это органические соединения, молекулы которых состоят только из атомов С и Н. Ациклические, или алифатические, углеводороды построены из неразветв­ленных или разветвленных углеродных цепей и не содержат циклов (зам­кнутых цепей).

Алканы - это насыщенные ациклические углеводороды, их называют также предельными углеводородами. Молекулы алканов содержат только одинар­ные связи С-С и С-Н. Общая суммарная формула алканов СnН2n+2. Уже син­тезированы алканы с более чем ста атомами углерода (n > 100).

При удалении от молекулы алкана одного атома водорода при гомоли­тическом разрыве связи С-Н остается группа СnН2n+1 алкильная группа, или алкильный радикал. Радикал - это группировка атомов, обычно не способная к существо­ванию при нормальных условиях и обладающая хотя бы одним неспаренным электроном (свободной валентностью).

**Распространение в природе.** Алканы - главная составная часть нефти и природного газа. **Получение**. Газообразные алканы выделяют из отходящих газов сухой перегонки древесины, полукоксования бурого угля и гидрогенизация нефтяных остатков. Для получения жидких и твердых алканов в промышленности ис­пользуются следующие способы:

1. Фракционная перегонка нефти.

2. Полукоксование бурого угля. Одним из продуктов процесса являются высококипящие фракции, состоящие из алканов С10-СЗО.

3. Каталитическое гидрирование угля, смолы и нефтяных фракций (процесс Бергиуса). Процесс проводят при температуре 300-500 оС и давлении 10-20 МПа.

4. Низкотемпературное гидрирование буроугольноЙ смолы при высоком давлении. Процесс ведут при температуре 280-380 оС, давлении 30 МПа с использованием катализатора NiS/WS2/АI2О3.

5. Каталитическое гидрирование монооксида углерода (синтез Фише­ра – Тропша). Процесс проводят при температуре 160-200 оС и нормальном (атмосферном) давлении. Продукт содержит ~ 15 % пропана и бутана, 50 % бензина, 28 % керосина, 6 % мягких парафинов и 2% церезинов, с другими катализаторами и при высоком давлении образуются олефины.

nСО + (2n+1)Н2 = СnH2n+2 + nH2O на катализаторе Со/MgO/ThO2/SiO2

6. Гидрирование алкенов CH2=CH2 + H2 = CH3-CH3.

7. Действие на алкилиодиды металлического натрия (реакция Вюрца) лабораторный способ.

RCH2I + 2Na + ICH2R = RCH2-CH2R + NaI2

**Свойства.** Для первых членов ряда алканов различия в физических свойствах более велики, чем для высших гомологов. Алканы мало реакционноспособны (отсюда происходит их старое груп­повое название парафины). Химически стойки по отношению к растворам сильных кислот, растворам щелочей и кислороду воздуха. Однако легко воспламеняются при нагревании до температуры вспышки; продуктами сго­рания являются диоксид углерода и вода. С галогенами вступают в реакции замещения с образованием различных алкилгалогенидов. При повышенной температуре алканы, особенно высокомолекулярные, реагируют с О2, со смесью S02+C12 (сульфохлорирование), очень медленно взаимодействуют с концентрированной НNО3 (нитрование).

Отдельные представители. Применение.

Ценными техническими продуктами являются газообразные низшие члены гомологического ряда алканов. Метан СН4 - важнейший компонент природного газа, рудничного газа (образуется в каменноугольных пластах) и болотного газа (выделяется при бактериальном гниении целлюлозы). Содержание метана в полукоксовом газе, получаемом из бурого угля, составляет от 10 до 25 % (об.), в светиль­ном газе ~ 25 %. Пределы взрываемости в смеси с О2 6-12 % СН4.

Метан применяют как топливо и как исходное вещество для нефтехи­мических процессов. Из метана получают такие важные продукты, как аце­тилен, циановодород, хлорпроизводные метана (растворители, продукты в производстве силиконов), сероуглерод и фторуглероды (хладагенты, меры в производстве термостойких пластмасс).

Этан С2Н6 - составная часть нефтяных попутных газов; применяют в ос­новном для получения этилена.

Пропан С3Н8 получают в нефтехимических процессах (пиролиз) и в про­цессе Бергиуса (см. выше). Применяют в качестве горючего газа (пропан­-бутановые смеси). Жидкий пропан транспортируют в стальных цистернах при 20 оС и под давлением 0,8МПа (критические температура и давление пропана равны 96,81 оС и 4,3 МПа). Жидкие алканы (гомологи, жидкие при комнатной температуре) - со­ставная часть нефти и буроугольной смолы.

Твердые алканы (парафины в узком смысле) содержатся в нефти. Гор­ный воск, или озокерит (в очищенном виде - церезин), является смесью твердых парафинов. Применяют для изготовления свечей, для пропитки бу­маги и картона, в качестве изолирующего материала. Получаемые искус­ственно углеводороды С10-С30 перерабатывают в мыла, моющие средства и пластификаторы.

**Алкены и алкадинеы.** Алкены, или олефины,- цепные ненасыщенные углеводороды с одной двойной связью С=С в молекулах. Их называют также непредельными угле­водородами гомологического ряда этилена. Общая суммарная формула СnН2n. Алкадиены - цепные ненасыщенные углеводороды с двумя двойными связями С=С В молекулах. Общая суммарная формула СnН2n-2. Известны углеводороды с большим числом связей С=С в молекулах, например алкатриены (три двойные связи), общая суммарная формvла ко­торых СnН2n-4.

**Получение.** Для получения алкенов используются следующие способы.

1. Пиролиз при умеренных температурах. По этому способу проводят разложение алканов, в основном этана, пропана и н-бутана, а также легких и тяжелых бензиновых фракций. Достигается отделение алканов от газойль-фракций нефти. Наряду с газо­образными алкенами образуется пиролизный бензин.

2. Пиролиз бензиновой фракции при высоких температурах, выделяются также СН4, Н2, СО.

3. Крекинг легких фракций бензина. Этот процесс проводят в ре­акторе с псевдосжиженным слоем при 800 0С, песок используется в качестве теплоносителя. Наряду с этиленом и пропиленом образуются жидкие про­дукты различного состава.

4. Каталитическое гидрирование монооксида углерода (синтез Фишера-Тропша). Процесс проводят при 2000С и 1-10 МПа на железном катализаторе. Выход алкенов C2-C4 ~ 30 %.

5. Дегидратация спиртов (отщепление воды). В промышленности про­цесс ведут при 360 0С с использованием катализатора Аl2О3 или AlPO4. В лабораторных условиях для получения алкенов спирты нагревают с фос­форной или концентрированной серной кислотой, а также с ZnCl2.

6. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов.

**Химические свойства.** Для алкенов и алкадиенов характерны реакции присоединения и полимеризации.

nCH2=CH2 = -(CH2-CH2)-n

**Важнейшие представители.** Самыми распространенными из алкенов являются этилен, пропилен и бутен, а из алкадиенов - бутадиен и изопрен.

Этилен (этен) CH2=CH2 представляет собой бесцветный и пахнущий нефтью газ, т. пл. -169,2 ос, т. .кип. -103,7°C. Ценный нефтехимический полупродукт. Его используют для получения полиэтилена, пропанола, випил­хлорида, стирола, этиленгликоля, акрилонитрила, этанола.

Пропилен (пропен) CH2=CH-СН3 представляет собой газ, т. пл. -185 ОС, т. кип. -47,7 ос. Применяют для получения полипропилена, а также в промышленном производстве ацетона, акрилонитрила, изопропанола, недето­нирующего и не содержащего свинца карбюраторного топлива, глицерина, кумола (полупродукта в синтезе фенола.

Бутилен (бутен) имеет четыре изомера. Большая часть бутена пе­рерабатывается в компоненты карбюраторного топлива (алкилбензин). Ис­пользуется в производстве таких эластомеров, как бутил каучук, изопреновый каучук и полиизобутилен.

Бутадиен-l,3 CH2=CH-СН=СН2 представляет, собой бесцветный легко сжижающийся газ. Важное сырье в производстве синтетического каучука.

2-Метилбутадиен-l,3 (изопрен) СН2=С(СНЗ)-СН=СН2 входит в состав природных веществ, таких как каротиноиды (например, каротиноид, участвую­щий в синтезе витамина А) и фитол (содержится в хлорофилле); из изопре­новых остатков построены терпены - природные углеводороды, содержащиеся главным образом в растениях. Натуральный каучук, выделяемый из природ­ного сырья, представляет собой полимер изопрена. Синтез изопрена проводят, исходя из изобутилена или пропилена, на первой стадии происходит димеризация двух молекул исходного про­пилена, на второй стадии - изомеризация (смещение двойной связи вдоль молекулы) и на третьей стадии - пиролиз.

**Алкины.** Алкины - ненасыщенные углеводороды ряда ацетилена, в молекулах которых содержится тройная связь С≡С. Суммарная формула гомологического ряда алкинов СnН2n-2. Начальные члены ряда: ацетилен (этин), пропин, 6утин. Благодаря наличию тройной связи углерод-углерод алкины еще более ре­акционноспособны, чем алкены. Единственно промышленно важным компонентом является ацетилен.

Ацетилен (этин) СН≡СН представляет собой бесцветный газ с эфир­ным запахом; неприятный запах ацетилена, полученного карбидным способом определяется примесями, прежде всего фосфином. При -83,6 оС ацетилен воз­гоняется (без плавления). В 1 л Н2О при 20 оС и 0,1 МПа растворятся 1,21 r C2H2.

Ацетилен - горючий газ, дающий высокотемпературное, но коптящее (при недостатке кислорода) пламя; смеси его с воздухом взрывчаты. Полное сго­рание ацетилена (в избытке кислорода) происходит без образования копоти.

Ацетилен хранят в стальных баллонах, которые наполнены кизельгуром (разновидностью SiO2), пропитанным ацетоном, а в ацетоне растворен аце­тилен (350 г ацетилена растворяется в 1 л ацетона при 1,24 МПа). Это необходимая мера безопасности, поскольку чистый газообразный ацетилен при сильном сжатии разлагается со взрывом на углерод (сажа) водород. Ацетиленовые баллоны (обязательно бесшовные) маркируются желтой полосой и снабжаются без резьбовым вентилем, для изготовления которого нельзя применять медь (ацетилен образует с медью взрывчатое соединение - ацетиленид меди (1) Cu2C2).

**Для получения ацетилена применяют следующие методы.** 1.Высокотемпературный пиролиз. Легкие или средние фракции нефти или природного газа при (200 0С) превращается в СН=СН + СН2=СН2

Смесь продуктов быстро охлаждают водой до 200 оС во избежание разло­жения ацетилена.

2. Термоокислительный пиролиз метана; исходное сырье - смесь природного газа и О2 в отношении 5: 3. Процесс осуществляется при быстром, в течение 0,01 с, разогревании смеси и резком охлаждении. Состав продукта: 9 % ацетилена, 5 % Н2 и 24 % СО; водород и монооксид углерода утилизируются в синтезе Фишера - Тропша.

3. Гидролиз карбида кальция:

СаС2 + 2Н2О = СН≡СН + Са(ОН)2

В лабораторных условиях карбид кальция обрабатывают промышленности - водяным паром. Технический карбид кальция спеканием в электрической печи негашеной извести СаО и угля.

Ацетилен - реакционноспособное вещество, для него характерны всего реакции присоединения.

1. Присоединение хлороводорода (дигидрохлорирование). Реакция протекает при 140-200 оС с участием катализатора HgCl2 + С (активный) Продукт реакции используется как мономер в производстве поливинилхлорида.

2. Присоединение циановодородов. Реакция осуществляется при 80 оС в присутствии хлорида меди (1) СuСl и NH4CI. Продукт реакции полимеризуется с образованием полиакрилонит­рила, используемого в производстве химических волокон.

3. Присоединение уксусной кислоты. Реакция протекает при 170-200 оС в присутствии ацетата цинка и активного угля.

4. Винилирование - введение винильной группы -СН=СН2 В мо­лекулы спиртов ROH, карбоновых кислот RCOOH и других соединений с подвижным атомом водорода в присутствии щелочных катализаторов при 150-180 оС и 0,7-3,4 МПа.

5. Этилинирование - конденсация ацетилена с альдегидами при участии катализатора - ацетиленида меди (1) с образованием насыщенных спиртов.

6. Циклизация, или циклоолигомеризация, - образование из ацети­лена аренов и циклополиолефинов в присутствии никелевых катализаторов, получаемые продукты зависят от условий проведения реакции.

7. Карбонилирование - присоединение к ацетилену монооксида углерода и веществ с подвижным атомом водорода при 150-180 оС и 3 МПа.

Ацетилен применяется в химической промышленности как исходное сырье для многих органических синтезов. Благодаря высокой теплотворной способности используется для автогенной сварки металлов.

**НЕФТЬ.**

Нефть - жидкое горючее полезное ископаемое. По химическому составу это смесь различных углеводородов с примесями других органических веществ. ВИДЫ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ В зависимости от преобладающего содержания того или иного класса в нефтяной фракции с температурой различают следующие основные виды нефти:

1) метановая нефть, состоит преимущественно из неразветвленных ал­канов;

2) нафтеновая нефть, состоит в основном из - циклоалканов, или нафтенов;

3) смешанная нефть, включает смесь алканов, нафтенов и ароматических углеводородов. Смешанная нефть встречается наиболее часто.

Иногда нефть классифицируют по физическим свойствам, например лег­кая нефть плотностью менее 0,9 г/мл и более тяжелая нефть. Во всех видах нефти имеются примеси азот- и серосодержащих органических соединений.

Существует несколько теорий происхождения нефти. Очень вероятно; что нефть образовалась из остатков морских организмов и растений, оседавших в течение миллионов лет на морском дне. Неорганические вещества служили катализаторами гниения, Вызываемого анаэробными бактериями, т. е. живущим, 6ез доступа воздуха. при тектонических сдвигах донные органические слои оказывались в толще Земли, где на них действовали давление земной коры и теплота внутренних слоев Земли. Донные слои превращались таким 06разом в смеси углеводородов; жидкая нефть скапливалась в виде нефтеносных слоев над непроницаемыми для нее горными породами..

Кроме этой, органической, теории можно указать неорганическую теорию происхождения нефти, автором которой является Д. И. Менделеев. Согласно этой теории нефть могла образоваться из находящихся в недрах Земли карбидов металлов и просочившейся туда воды. Предложена также космическая теория, по которой нефть могла образоваться из водорода и углерода при формировании нашей планеты.

***Добыча и переработка нефти***. Почти вся добываемая нефть извлекается из Земли посредством бурения скважин, которое проводится с помощью турбобуров. Если давление в неф­теносном слое выше атмосферного и над слоем нефти имеются попутные газы, то часто нефть сама выходит на поверхность, в противном случае нефть выдавливают на поверхность, закачивая в скважину воздух, газ или воду под давлением (при очень низком давлении нефтеносного слоя исполь­зуются глубинные насосы).

Все процессы переработки нефти объединяются названием «нефтехимия». Предварительно перед переработкой нефти из нее извлекают растворенные неорганические соли, другие примеси отделяются в отстойниках. Обезвожива­ние нефти проводят электростатическим методом - действием поля перемен­ного электрического тока напряжением 4000 В. Попутные газы отделяют в сепараторах под вакуумом. Нефть транспортируют в морских или речных танкерах, в цистернах по железной дороге.

Основным процессом переработки нефти (после удаления газов, солей и воды) является фракционная перегонка - термическое разделение нефти на составные части (фракции). Перегонку нефти проводят в ректификационных ко­лонах. Основные фракции нефти, отбираемые в определенных температурных пределах при ее перегонке: бензин, состоит из углеводородов С6 – С11; керосин C10 – C14; газойль С11 - С20; мазут - остаток атмосферной перегонки нефти.

Путем вакуумной перегонки мазута получают более высококипящие фракции: вакуумный тяжелый, газойль, который используется как моторное, машинное и смазочное масла (причем из него может быть выделен парафин), и гудрон (остаток), который применяют как смазочное средство, ко­тельное топливо и сырье для производства битумов.

Смазочные масла, выделяемые при перегонке мазута, называют минеральными (нефтяными) маслами, в отличие от синтетических масел, получаемых искусственно (хотя все масла являются смесями органических соединений).

Крекинг – высокотемпературная переработка нефтяных фракций для получения более низкомолекулярных продуктов. Риформинг – каталитическая переработка бензиновых фракций прямой перегонки нефти с помощью водорода под давлением., для получения высокооктановых бензинов.

**Уголь**.

Уголь - твердое горючее полезное ископаемое органического происхождения, образовавшееся из отмерших растений и планктонов в результате жиз­недеятельности микроорганизмов (биогенная гипотеза происхождения угля). Уголь дешевле нефти, и он более равномерно распределен в земной коре. Его природные запасы намного превосходят запасы нефти и по прогнозам ученых не будут исчерпаны еще в течение века

***Виды происхождения угля***. Уголь в виде горной породы содержат довольно мало свободного углерода (10 % в каменном угле, несколько процентов в буром угле). В основном ископаемые угли состоят из сложных циклических органических соеди­нений, содержащих элементы С, Н, О, N, S, примесей неорганических веществ (зола) и влаги; содержание золы и влаги может быть 50 % и более. 06разоrзание угля из растительных остатков в результате их биохимического разложения без доступа воздуха происходит через стадию углефикации: торф - бурый уголь - каменный уголь - антрацит. Переход бурого угля в каменный уголь происходит только под воздействием повышенных темпе­ратуры и давления. Характеристика трех основных видов угля приведена в табл. 45. уголь Широко используют как топливо, он служит также исходным сырьем для получения различных химических продуктов. Основными методами переработки угля являются сухая перегонка и газификация.

***Терпены и их производные*.** Терпены - широко распространенные в природе, главным образом в эфир­ных маслах растений, ненасыщенные ациклические и циклические углеводо­роды состава (С5Н8)n, где n≥2. Обычно терпены формально рассматри­ваются как продукты полимеризации изопрена (хотя в природе они обра­зуются иным способом). В эфирных маслах, например в камфорном масле, содержатся не только терпены, но и их производные (спирты, альде­гиды, кетоны, простые и сложные эфиры).

Большинство этих веществ являются жидкими или твердыми; каждое из них обладает характерным запахом, поэтому их применяют в качестве душистых веществ в парфюмерии. Ациклические производные терпенов встречаются сравнительно редко, важнейшие из них:

гераниол C10H17OH - спирт (с запахом роз);

Цитранеллол C10H19OH - спирт (с нежным запахом роз);

цитраль C9H15 СOH - альдегид (с запахом лимона);

линалилацетат СН3СООС10Н17 - сложный эфир (с запахом лаванды).

К производным одноядерных (моноциклических) терпенов относятся:

ментол C10H19OH (с запахом мяты);

цинеол (эвкалиптол) C10H18O (с запахом эвкалипта);

терпинеол C10H17OH (с запахом сирени);

карвон C10H14O (с запахом тмина).

Данные эфирные масла являются защитными веществами растений и обладают бактерицидными свойствами.

Скипидар (терпентинное масло) - смесь моно- и бициклических терпенов, 70-75 % составляет пинен C10H16 (бициклический терпен). Представляет со­бой бесцветную или желтоватую жидкость со смолистым запахом. Скипидар является дистиллятом (летучей частью) при производстве канифоли из жи­вицы. Используется как растворитель для смол, жиров, лаков, красок и каучука, а также как сырье для производства синтетической камфары.

***Каротиноиды*.** Природные окрашенные пигменты, сходные по строению с каротином –желто-окрашенным веществом. Они являются полиеновыми растительными пигментами. Содержат большое количество сопряженных = связей, ратсворимы в растительных и животных жирах, не расторимы в воде, легко окисляются О2. Живые оргнаизмы не могут вырабатывать егосами и вынуждены получать его с пищей. Например: ликопин – каротиноид томатов и шиповника С40Н56. Кристаллическое вещество, с температурой плавления 169 градусов Цельсия. Содержит 13 = связей в одной молекуле.

**Ароматические соединения.**

Ароматические соединения содержат в молекулах особую, так называемую ароматическую кольцевую систему атомов углерода - бензольное ядро С6.

В молекуле простейшего ароматического соединения - в бензоле С6Н5 содер­жится одно бензольное ядро. Строение молекулы бензола нельзя однозначно описать классической структурной формулой, мы с вами уже говорили о резонансных структурах.

Согласно правил у Хюккеля, ароматические системы - это плоскостные циклы, в которых все атомы осуществляют образование единой многоцентро­вой n-связи при участии (4n+2)n-электронов (n=0,1,2...). К наиболее распространенным ароматическим системам с n = 1 (6n-электронов) относятся бензол и его гетероциклические аналоги (пиридин, фуран).

Бензольные циклы могут быть конденсированными нафталин, антрацен;



Изолированными бифенил (в), дифенлметан (г).

Получение.

1. Промышелнный способ – выделение из каменноугольной смолы и коксового угля.
2. Ароматизация алифатических и непредельных углеводородов (дегидрирование циклогексана, дегидроциклизация углеводородов, дегидроизомеризация производных циклопентана).
3. Синтез Фриделя-Крафтса гомологов и производных бензола.

С6Н6 + Сl-CH2-CH3 = C6H6-CH2CH3 + HCl

**Физические свойства.** Низшие члены ряда – бесцветные жидкости с характерным запахом. Плотность больше, чем у алканов и алкенов. Из-за высокого содержания углерода горят коптящим пламенем. Не растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растлителях.

**Химические свойства.** В отличие от нерпедельных углеводородов бензол не обесцвечивает раствор КMnO4 и для него хараткерны реакции замещения, а не присоединения.

1. Реакции замещения осуществляются в присутствии кислот Льюиса. Галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование, ацилирование.

С6Н6 + Н2SO4/HNO3 = C6H6-NO2 + H2O С6Н6 + Н2SO4 = C6H6-SO3H+ H2O

В реакциях электрофильного замещения важную роль играет имеющийся заместитель в бензольном кольце:

1 рода (орто- и пара-оритентация) ОН, NH2, NHR, NR2, OR, R (CH3 и т.д.), SH, SR, NHCOR, галогены.

2 рода (мета- ориентация) NH3, NO2, SO3H, CHO, COR, COOH, COOR, CN.

2. Реакции присоединения к бензолу протекают как исключения в определенных условиях: радикальное присоединение галогенов (3Cl2) под воздействием УФ; присоединение 3Н2 при 10001500С и катализаторе Pt.

3. Специфическая реакция окисления гомологов бензола протекает по альфа- атому углерода.

C6H6-CH2CH3+ [O/KMnO4] = C6H6-COOH