

Глава 12. Некоторые вопросы химии углеводов

12.1 Общая характеристика и классификация углеводов.

Углеводы – это сложные вещества, состоящие из углерода и водорода. Это обширная группа органических веществ. По особенностям углеводородной цепи их вещества под-разделяют на *ациклические* (открыто-цепные) и *циклические* соединения.

Ациклические углеводороды подразделяют на *алканы* (предельные, парафины) и *непредельные*. Непредельные углеводороды подразделяют на классы, из которых будут рассмотрены *алкены* (олефины, углеводороды ряда этилена), *алкины* (*ацетиленовые*) и *алкандиены* (диеновые) углеводороды.

Из циклических углеводородов будут рассмотрены циклоалканы (циклопарафины) и *арены* (ароматические углеводороды).

Задания для самостоятельной работы.

1. Чем углеводороды отличаются от других веществ? К каким веществам по числу химических элементов они относятся и почему их считают органическими веществами?
2. Назовите классы углеводородов по наличию в их молекулах циклических группировок.
3. Назовите классы известных вам непредельных углеводородов.

12.2. Алканы – углеводороды ряда метана.

Углеводороды ряда метана иначе называют алканами, предельными или парафинами. Их формулы приведены в разделе 10.4. В молекулах этих веществ углерод находится в первом валентном состоянии, т.е. его валентные электроны находятся в sp^3 -гибридном состоянии, поэтому в их молекулах реализуется сигма (sq и qq) химическая связь.

Общая формула алканов – C_nH_{2n+2} .

В гомологическом ряду метана (как и в других гомологических рядах) происходит закономерное изменение свойств гомологов, т.е. четко проявляется один из важнейших законов диалектики – **переход количественных изменений в качественные** (растет число атомов углерода – количественные изменения; это приводит к появлению новых свойств у соединений – качественные изменения). Например, рост углеводородной цепи у гомологов приводит к увеличению температуры плавления и кипения (метан – бутан) являются газами; (пентан – тетрадекан) представляют собой жидкости, а остальные гомологи – твердые вещества.

С ростом числа атомов углерода в молекуле алкана меняется и его химическая активность: чем больше величина углеводородной цепи, тем легче разлагается это вещество при нагревании и легче окисляется с разрывом углеводородной цепи.

У гомологов метана реализуется изомерия *строения углеводородной цепи* *конформационная* изомерия (последний вид изомерии в пособии не рассматривается).

Изомеры в классическом их понимании среди парафинов появляются только у бутана (C_4H_{10})

1. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ (н-бутан); 2) $CH_3-CH-CH_3$

|
 CH_3 (изобутан, 2-метилпропан)

Принципы номенклатуры алканов см. 10.7.

В молекулах органических веществ атомы углерода различаются по их положению в углеводородной цепи. Различают четыре вида атомов углерода: **первичный** – связан с одним атомом углерода; **вторичный** – с двумя; **третичный** – с тремя; **четверичный** – с четырьмя атомами углерода (см. рис. 12.1).

Общие химические свойства парафинов.

1. Как и все органические вещества они горят в кислороде и на воздухе (продукты полного сгорания – CO_2 , H_2O).

2. Разлагаются при нагревании; продукты реакции углерод, H_2 , могут образовываться другие вещества. Характер продуктов этой реакции зависит от условий проведения. Этот процесс лежит в основе крекинга (как термического, так и каталитического). Крекинг при высокой температуре (более $1000^\circ C$) называют **пиролизом**.

3. Алканы вступают в реакции замещения.

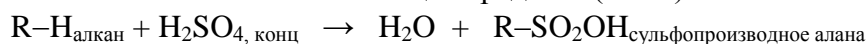
Реакции замещения у парафинов, содержащих разные атомы углерода (вторичные, третичные, первичные) протекает так, что сначала идет замещение атома водорода у третичного атома углерода, затем у вторичного и только потом – у первичного. Например, при хлорировании 2-метилпропана вначале получается 2-хлор-2-метилпропан.

3.1*. С галогенами, реакция носит радикально-цепной характер.

3.2*. С азотной кислотой (в парах и жидкой фазе).

3.3*. С серной кислотой.

Эта реакция имеет большое значение для получения поверхностно-активных веществ (ПАВ); применяют как синтетические моющие средства (СМС)



Для парафинов характерны и другие свойства (дегидрогенизация и т.д.).

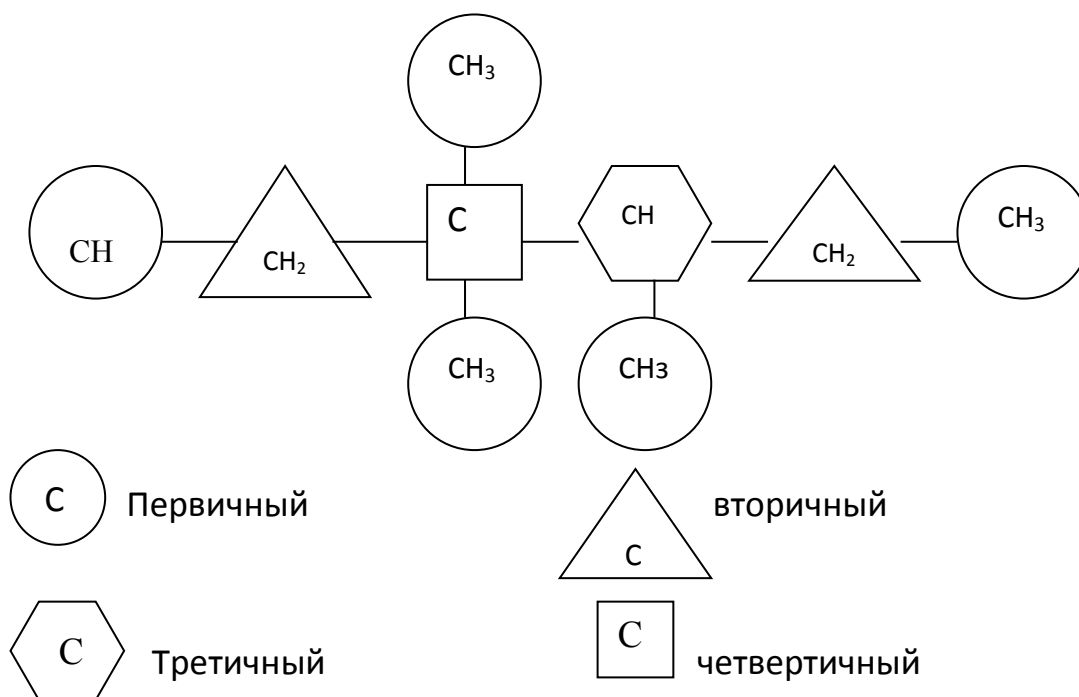


Рис. 12.1 Формула 3,3,4-триметилгексана, иллюстрирующая различные виды атомов углерода в молекуле.

Получение алканов

1. Разгонка природных смесей углеводородов – перегонка нефти (в промышленности).
2. Разложение сложных парафинов на более простые (крекинг-процесс):

$$C_8H_{18} \rightarrow C_4H_{10} \text{ (бутан)} + C_4H_8 \text{ (бутен)}$$
3. Гидрогенизация непредельных углеводородов (теоретически):

$$C_2H_4 \text{ (этен)} + H_2 \rightarrow C_2H_6 \text{ (этан)}$$
4. Методом Вюрца из галогенопроизводных (в лаборатории):

$$2 CH_3Cl \text{ (хлорметан)} + 2 Na \rightarrow C_2H_6 \text{ (этан)} + 2 NaCl$$
5. Разложение солей предельных одноосновных карбоновых кислот в смеси со щелочами (в лаборатории):

$$C_2H_5COOK_{\text{пропионат калия}} + KOH \rightarrow K_2CO_3 + C_2H_6 \uparrow_{\text{этан}}$$

Задания для самостоятельной работы.

1. Напишите общую формулу алканов и на ее основе составьте формулы 3, 5, 7 и 10-го гомологов этого ряда.
2. Какие виды изомерии встречаются у алканов? Напишите формулы возможных изомеров пятого гомолога этого ряда; назовите их.
3. Напишите уравнение реакции 2-метилпропана с одной молекулой брома, назовите продукт реакции, содержащий углерод.
4. Напишите схему реакции Вюрца для получения хлорэтана из метана, назовите все получающиеся вещества.

12.3. Метан.

Общая характеристика и физические свойства

Метан является первым членом гомологического ряда алканов. Эмпирическая формула – CH_4 (строение молекулы метана см. 10.9); $M(\text{CH}_4) = 16 \text{ г/моль}$.

Метан – газ, без цвета, запаха и вкуса, легче воздуха, сжижается при 111,5 К, плохо растворим в воде, лучше – в органических растворителях.

Химические свойства.

1. Горит: $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

2. Разлагается: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$. При полном разложении образуется тонкодисперсный углерод – сажа. Проводя эту реакцию в особых условиях (1500⁰С в реакционной зоне и быстрое выделение смеси газов из зоны реакции) можно получить ацетилен, так как разложение метана в этих условиях идет в две стадии: в первой образуется C_2H_2 – ацетилен, а во второй ацетилен разлагается до углерода и водорода (высокотемпературный крекинг).

1 стадия: $2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{H}_2$

2 стадия: $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{C} + \text{H}_2$

3. Вступает в реакцию замещения с галогенами. Реакция протекает при ультрафиолетовом облучении и носит радикальный характер (см. 12.1). Ниже рассмотрены схемы последовательного замещения атомов Н на атомы С1 в метане и его производных.

1-ая фаза: $\text{H}_3\text{C}\underline{\text{H}} + \underline{\text{Cl}}-\text{Cl} \rightarrow \underline{\text{HCl}} + \text{CH}_3\text{Cl}$ (хлорметан, хлористый метил)

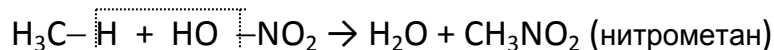
2-ая фаза: $\text{H}_2\text{CCl}-\underline{\text{H}} + \underline{\text{Cl}}-\text{Cl} \rightarrow \underline{\text{HCl}} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (хлористый метилен, дихлорметан)

3-я фаза: $\text{HCCl}_2-\underline{\text{H}} + \underline{\text{Cl}}-\text{Cl} \rightarrow \underline{\text{HCl}} + \text{CHCl}_3$ (хлороформ, трихлорметан)

4-я фаза: $\text{CCl}_3-\underline{\text{H}} + \underline{\text{Cl}}-\text{Cl} \rightarrow \underline{\text{HCl}} + \text{CCl}_4$ (тетрахлорметан, четыреххлористый углерод).

Если условия проведения реакции строго не соблюдаются, то в ее результате получается смесь рассмотренных выше веществ.

4. Вступает в реакцию замещения с азотной кислотой; реакция происходит в парах HNO_3 (образуются радикалы HO^* и NO_2^* ; NO_2^* – инициатор реакции): (этот процесс называют *реакцией Коновалова*)



5. Проводя окисление метана в особых условиях, можно получить много различных соединений (берется разное соотношение кислорода и метана, различный температурный режим и аппаратное оформление, различное давление и т.д.)

5.1. $4\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2$

5.2. $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$ (эта смесь называется *синтез-газ* и применяется для синтеза различных органических веществ); реакцию проводят при $T = 1673 \dots 1773 \text{ К}$, в присутствии паров воды.

5.3. $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (метанол)

5.4. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCHO}$ (формальдегид). Возможны и другие вариации этого процесса.

Получение. Метан получают разными способами. Рассмотрим некоторые из них.

1. Из природных источников, так как метан – главная составная часть природных и попутных газов.

2. Его можно получить синтезом из углерода и водорода в присутствии никеля (катализатор) при $T=773 \text{ К}$: $\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$. Эта реакция очень важна в генетическом отношении. **Помните**, что при взаимодействии С и H_2 можно получить только метан!

3. В лаборатории метан получают нагреванием смеси ацетата натрия (калия) с гидроксидом натрия (калия): $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_4\uparrow + \text{K}_2\text{CO}_3$

4. В промышленности метан получают из *водяного газа* – смеси CO и H₂; а последний образуется при взаимодействии раскаленного углерода и паров воды:

$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$; $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$; так можно получать и другие алканы.

5. Метан образуется при гидролизе карбида алюминия; способ интересен с теоретическом отношении; его применяют в лаборатории: $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4\uparrow + 4 \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$

6. Метан образуется при разложении органических веществ в природе.

Нахождение в природе, применение. Метан называют *болотным газом*: он образуется на болотах за счет разложения органических веществ без доступа воздуха. Из-за наличия в нем примесей фосфина (PH₃) может самовозгораться («блуждающие» огни), что явилось причиной различных суеверий. Входит в состав попутных и природных газов, образует либо собственные месторождения (природный газ) либо сопутствует нефтяным или каменноугольным месторождениям. Метан скапливается в рудниках, поэтому называется *рудничным газом*; он может служить причиной взрывов в рудниках и шахтах.

Метан широко используется в народном хозяйстве. При его горении выделяется много тепла, поэтому он является и дешевым и удобным топливом, ведь при его сгорании не образуется золы. Однако в смесях с воздухом метан образует взрывоопасные смеси, поэтому требует крайне осторожного обращения, т.е. необходимо тщательно соблюдать правила техники безопасности. В экологическом отношении это одно из лучших видов топлива, но при транспортировке природного газа нужно очень тщательно следить за сохранностью труб, ибо утечка газа может привести к созданию аварийных ситуаций, так как в местах утечки транспортируемого газа возникают области пространства, где возможен взрыв. Кроме того, при горении природного газа образуется углекислый газ, который в больших количествах является вредным газом. Накопление больших количеств метана в рудниках, шахтах и т.д. приводит к гибели организмов за счет их «удушения».

Метан – ценное сырье для химической промышленности. Из него получают метанол, формальдегид, синтез-газ, ацетилен, которые, в свою очередь, являются ценным сырьем для органического синтеза.

Из метана получают различные галогенопроизводные, которые используют как растворители (например, CCl₄ – тетрахлорметан), как анестезирующие вещества (хлороформ, иодоформ) и как промежуточные вещества для синтеза других органических веществ.

Метан применяют для получения нитропроизводных и др.

Задания для самостоятельной работы.

1. Изобразите структурную формулу метана и объясните, почему его молекула в пространстве является тетраэдром.

2. Получите четыре вещества при реакции метана с бромом, дайте им названия.

3. Напишите уравнения реакций, поясняющих причину получения из метана: а) ацетилена; б) тонкодисперсной сажи; в) метанола.

4. Напишите уравнения реакций получения метана в лаборатории – три способа.

12.4. Циклопарафины (циклоалканы), полиметилены.

Углеводороды, в молекулах которых содержится циклическая группировка и реализуются только сигма-связи, называются **циклоалканами (циклопарафинами)**.

C_nH_{2n} – общая формула. Самым простым гомологом является **циклопропан (почему?)** $(CH_2)_3$ или C_3H_6 – циклопропан (формуле C_3H_6 соответствует и пропен);

$(CH_2)_4$ или C_4H_8 – циклобутан;

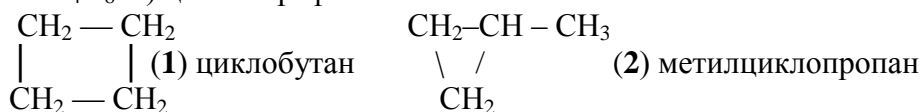
$(CH_2)_5$ или C_5H_{10} – циклопентан;

$(CH_2)_6$ или C_6H_{12} – циклогексан и т.д.

Циклопарафинам характерна изомерия строения углеводородной цепи, межклассовая изомерия – циклопарафинам изомерны олефины (алкены).

Рассмотрим пример:

C_4H_8 : а) циклопарафины



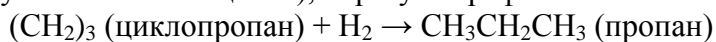
б) как олефины: $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ бутен-1

(для этого вещества характерны и другие изомеры, см. 12.5)

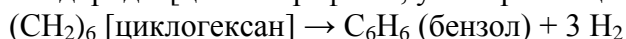
Характер изменения физических свойств у циклоалканов подобен таковым для алканов: циклопропан и циклобутан, газы, циклоалканы с C_5 до C_{10} – жидкости, остальные гомологи – твердые вещества.

По химическим свойствам циклопарафины сходны с парафинами – они вступают в реакции замещения, горят, разлагаются. Однако циклоалканы имеют некоторые особенности, связанные с их строением.

1. Циклопропан и циклобутан при определенных условиях (повышенная температура до 393 К; никель – катализатор) вступают в реакцию гидрогенизации (связано с неустойчивостью цикла), образуя парафин

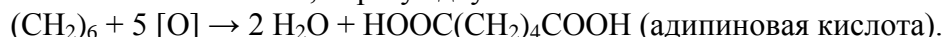


2. Вступают в реакцию дегидрогенизации, образуя ароматические углеводороды [циклопарафины, у которых в цикле 6 атомов углерода]:



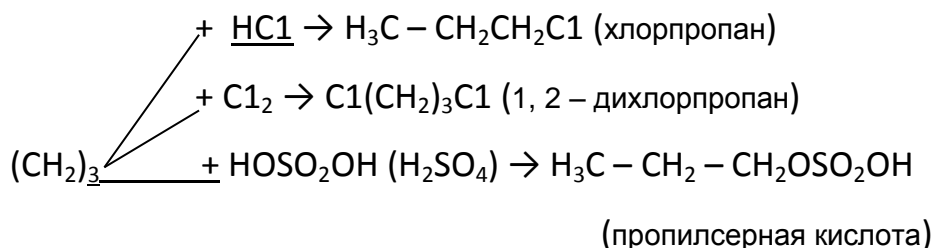
Эта реакция протекает при $P = 2 \text{ МПа}$, $T = 833 \text{ К}$, катализатор – $Mn_2O_3 \cdot Al_2O_3$.

3. Довольно легко окисляются, образуя двухосновные кислоты:



4. Циклопропан и циклобутан не вступают в реакцию замещения, так как цикл легко разрушается и получаются двухзамещенные галогенопроизводные. Аналогично идет реакция с галогенопроизводными и минеральными кислотами.

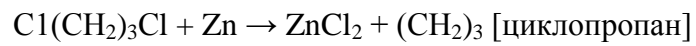
Циклоалканы являются сырьем для получения ароматических углеводородов и



применяются как реактивы в органическом синтезе.

Циклопарафины получают многообразными способами. Рассмотрим некоторые из них.

1. Воздействие металлов на дигалогенопроизводные:



2. Гидрогенизация ароматических углеводородов (циклопарафины с 6 атомами углерода в цикле): C_6H_6 (бензол) + $\text{H}_2 \xrightarrow{\text{T, катализатор}} \text{C}_6\text{H}_{12}$ (циклогексан); и др.

Задания для самостоятельной работы.

1. В чем общность и различие алканов и циклоалканов?
2. Почему циклоалканы являются изомерами алкенов? (обоснуйте).
3. Напишите уравнения реакций циклопропана с: а) Cl_2 ; б) HCl ; в) H_2 .

12.5. Общая характеристика алкенов.

Алкены (олефины, углеводороды ряда этилена) – углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь. Особенностью олефинов является то, что по месту двойной связи одна из них является пи-связью. Алкены – непредельные углеводороды, образующие гомологический ряд соединений с общей формулой C_nH_{2n} . Самый простой олефин содержит два атома углерода (*почему?*)

C_2H_4 ; $CH_2 = CH_2$; этилен, этен

C_3H_6 ; $CH_2=CH-CH_3$; пропилен, пропен

C_4H_8 ; $CH_2=CH-CH_2-CH_3$; бутилен, бутен-1

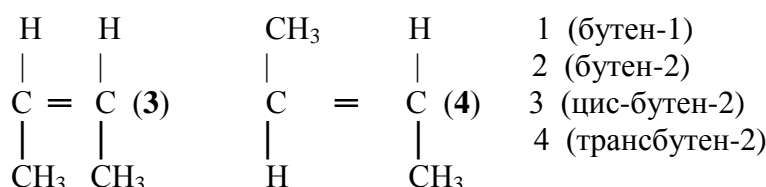
C_5H_{10} ; $CH_2=CH-(CH_2)_2-CH_3$; петилен, амилен, пентен-1

C_6H_{12} ; $CH_2=CH-(CH_2)_3-CH_3$; гексилен, гексен-1 и т.д.

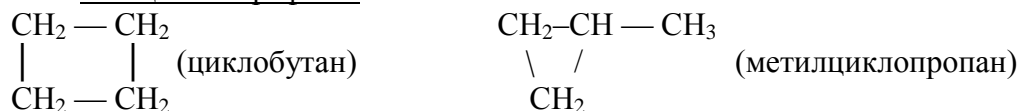
Принципы номенклатуры алкенов (см. 11.7). Олефинам характерна изомерия положения двойной связи, строения углеводородной цепи, цис-, транс- и межклассовая изомерия (олефинам изомерны циклоалканы)

Изомерию рассмотрим на примере веществ с формулой C_4H_8 .

I. Как олефины:



II. Как циклопарафины:

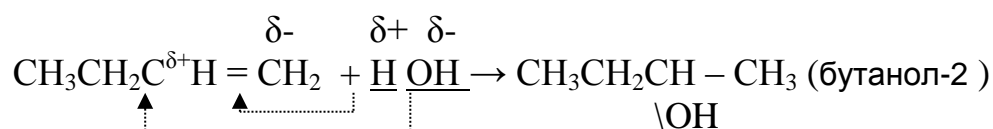


У гомологов этена **физические** свойства меняются также, как у парафинов: этилен – бутилены – газы; гомологи от C_5 до C_{10} – жидкости, остальные – твердые вещества.

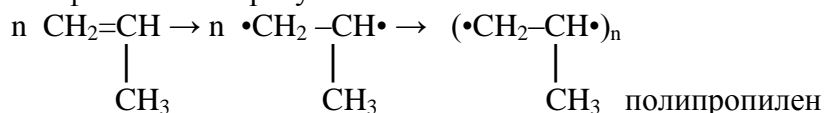
В отличие от парафинов, олефины **химически более активны**, ведь их молекулы содержат пи-связь. Как все органические вещества, олефины горят и разлагаются.

Качественной реакцией на **непредельность** является способность непредельных соединений обесцвечивать бромную воду (реакция *присоединения*) или подкисленный раствор перманганата калия (*окисление*). Олефины легко вступают в реакцию присоединения.

Алкены галогидрируются, (с галогенами) галогенгидрируются (с галогеноводородами, например с HCl), гидратирования и гидрирования. Записывая уравнения реакций присоединения (с водой, галогеноводородами и др.) нужно применять правило Марковникова.

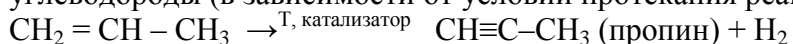


Олефины полимеризуются:



2-х валентные радикалы

Алкены подвергаются дегидрогенизации, образуя ацетиленовые или диеновые углеводороды (в зависимости от условий протекания реакций)



Олефины окисляются в мягких условиях, образуя двухатомные спирты (см. 11.1)

Получают алкены или дегидрогенизацией парафинов (**1**) или гидрогенизацией ацетиленовых (**2**) либо диеновых (**3**) углеводородов, можно их получать и дегидратацией предельных одноатомных спиртов (**4**).

1. $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$;
2. $\text{CH}\equiv\text{C} - \text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$
3. $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$;
4. $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Олефины **применяют** в органическом синтезе: для получения полимеров (полиэтилен, полипропилен и др.), спиртов, галогенопроизводных и др.

Задания для самостоятельной работы.

1. Чем олефины отличаются от циклопарафинов и алканов?
2. Алкены или алканы более реакционноспособны? (обоснуйте).
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия пропена с H_2 , HCl , H_2O , Cl_2 и схему его полимеризации; назовите получающиеся вещества..

12.6. Этилен (этен).

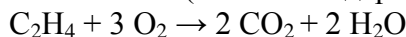
Общая характеристика, физические свойства.

C_2H_4 – эмпирическая формула (строение молекулы этена см. 10.9) .

$M(C_2H_4) = 28$ г/моль. Этен - газ, без цвета и запаха, вкуса, в воде плохо растворим, $T_{сж} = 376,7$ К.

Химические свойства:

1. Горит на воздухе коптящим пламенем (высокое содержание углерода):



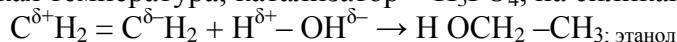
2. Вступает в реакцию галогенирования (обесцвечивает бромную воду и др.):



3. Реагирует с галогеноводородами: $CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$ хлорэтан

4⁰. Реагирует с водородом (гидрогенизация): $CH_2 = CH_2 + H-H \rightarrow CH_3-CH_3$; этан

5⁰. Гидратируется (высокая температура; катализатор – H_3PO_4 , на силикагеле):

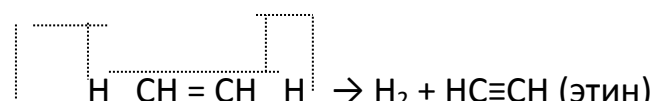


(у этена « $\delta-$ » и « $\delta+$ », т.е. «наведенный диполь» возникли за счет поляризации под воздействием диполя воды)

Реакции 2...5 являются реакциями присоединения. Возможно присоединение и других веществ, например циановодорода (HCN).

6 . Разлагается: $C_2H_4 \rightarrow 2 C + 2 H_2$ (возможно получение и других веществ).

7. В определенных условиях подвергается дегидрогенизации:

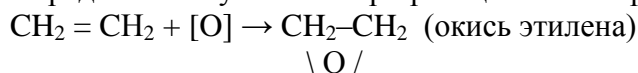


8. Окисляется перманганатом калия в мягких условиях:



9. Этилен полимеризуется: $n CH_2 = CH_2_{\text{этилен}} \rightarrow n \bullet CH_2-CH_2 \bullet$ 2-х валентные радикалы \rightarrow
 $\rightarrow (\bullet CH_2-CH_2 \bullet)_n$; полиэтилен

10. В определенных условиях при реакции с кислородом образует окись этилена:



11. Реагирует с хлорноватистой кислотой, образуя этиленхлоргидрин, используемый при синтезе акрилонитрила и акролеиновой кислоты:



Получение, применение. Важнейшими способами получения этилена являются:

1. Дегидратация этанола: $CH_3CH_2OH \rightarrow H_2O + CH_2 = CH_2$

2. Дегидрогенизация этана: $CH_3CH_3 \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2$

3. Гидрогенизация этина: $HC \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_2 = CH_2$

Этилен – химически активное вещество; из него можно получить большое число разнообразных, применяемых в практической деятельности, соединений. Его применяют для получения полиэтилена, галогенопроизводных, окиси этилена, этанола и др. веществ; для резки металлов, если его сжигать в кислороде. Он ускоряет созревания томатов.

Задания для самостоятельной работы.

1. Чем в строении молекул этилен отличается от этана.

2. Какое вещество: этан или этен химически более активны, почему?

3. Из углерода и водорода получите этен наименьшим числом стадий.

4. Назовите три области применения этена, исходя из его химических свойств.

12.7. Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Углеводороды, в молекулах которых содержится одна тройная связь, называются **алкинами** или **ацетиленовыми**.

В молекулах алкинов между двумя атомами углерода реализуется одна сигма- и две пи-связи, что приводит к увеличению химической активности этих углеводородов по сравнению с олефинами и другими веществами, содержащими одну или несколько двойных связей. Общая форма алкинов: C_nH_{2n-2} . Они образуют гомологический ряд:

C_2H_2 ; $HC\equiv CH$; этин, ацетилен

C_3H_4 ; $HC\equiv C-CH_3$; пропин, пропилен

C_4H_6 ; $HC\equiv C-CH_2-CH_3$; бутин-1, бутилиден

C_5H_8 ; $HC\equiv C-(CH_2)_2-CH_3$; пентин-1, пентилиден, амилиден и т.д.

Название ацетиленовых углеводородов производят от названия алканов, заменяя окончание «ан» на «ин». Для ацетиленовых углеводородов характерна изомерия строения углеводородной цепи, положения тройной связи, межклассовая изомерия (алкинам изомерны диеновые углеводороды и циклоалкены, т.е. циклические углеводороды, содержащие одну двойную связь).

Рассмотрим особенности изомерии алкинов на примере веществ с формулой C_4H_6 .

1. Как алкины: $HC\equiv C-CH_2-CH_3$ бутин-1 (1); $H_3C-C\equiv C-CH_3$ бутин-2 (2)
2. Как диеновые: $CH_2=C=CH-CH_3$ (бутадиен-1,2) (остальное см. 13.9)
3. Как циклоалкены: $CH-CH_2$ (циклобутен); возможен метилцикло-
пропан (изобразите его формулу)



Для C_4H_6 не характерна изомерия по строению углеводородной цепи.

Алкины, содержащие от 2 до 4 атомов углерода газы, 4-15 являются жидкостями, а остальные – твердые вещества.

Ацетиленовые углеводороды (как и все органические вещества): а) горят; б) разлагаются; вступают в реакции присоединения (с галогенами, с галогеноводородами, с водородом); в реакцию Кучерова (см. 11.2); способны к реакциям полимеризации.

Химические свойства алкинов рассмотрены в 12.8 на примере ацетилена. Особенности реакции Кучерова с гомологами этина разобраны в 11.2 на примере взаимодействия пропина с водой, в результате этой реакции всегда получают кетоны (для всех гомологов, кроме ацетилена).

Способы получения алкинов многообразны. Наибольшее значение имеет дегидрогенизация алканов или алкенов: C_3H_8 пропан $\rightarrow 2 H_2 + HC\equiv C-CH_3$ пропин
 $CH_2=CH-CH_3$ пропен $\rightarrow H_2 + HC\equiv C-CH_3$ ($t_{высая}$; катализатор – Ni).

Задания для самостоятельной работы.

1. Назовите главный признак, характерный для алкинов; напишите их общую формулу.
2. Какое вещество, пропин или пропен химически более активен (почему?)
3. Назовите классы углеводородов, являющиеся изомерами алкинов; напишите формулы изомеров для веществ с эмпирической формулой C_3H_4 .
4. Как изменяются физические свойства в гомологическом ряду алкинов?

12.8. Ацетилен (этин).

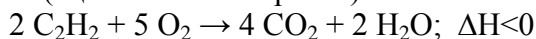
Общая характеристика, физические свойства

C_2H_2 – этин, ацетилен. Строение молекулы (см. 11.9).

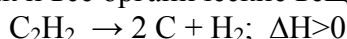
$M(C_2H_2) = 24$ г/моль. Ацетилен – газ, легче воздуха, плохо растворим в воде, лучше – в органических растворителях; без цвета, запаха и вкуса, $T_{кип} = -189,4$ К. Неочищенный этин, полученный из карбида кальция, имеет резкий, неприятный запах, что связано с наличием в нем примесей.

Химические свойства

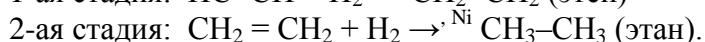
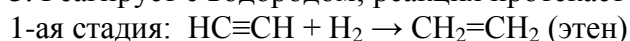
1. Ацетилен горит в воздухе сильно коптящим пламенем, которое становится бесцветным в кислороде; в последнем случае развивается $T = 3273$ К, что применяется при сварке и резке металлов (ацетиленовая горелка)



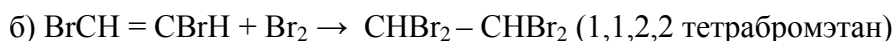
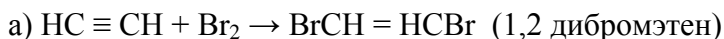
2. При нагревании разлагается (как и все органические вещества)



3. Реагирует с водородом; реакция протекает в две стадии:



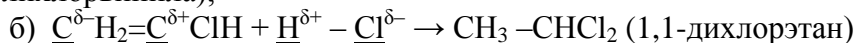
4. Взаимодействует с галогенами: с бромной водой, хлором и др.



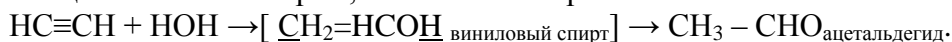
Обесцвечивание бромной воды доказывает непредельность ацетилена.

5. Реагирует с галогеноводородами:

а) $HC^{\delta+} \equiv C^{\delta-}H + H^{\delta+} - Cl^{\delta-} \rightarrow ClCH = CH_2$ (хлорвинил, сырье для получения полихлорвинила);



6. Вступает в реакцию Кучерова: взаимодействует с водой в присутствии солей ртути, являющихся катализатором; небольшое нагревание:

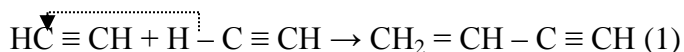


(виниловый спирт неустойчив, изомеризуется в альдегид; это реакция *таутомеризаций*).

Реакции 3...6 относятся к реакциям присоединения.

Ацетилен способен к реакциям полимеризации (реакции 7...8)

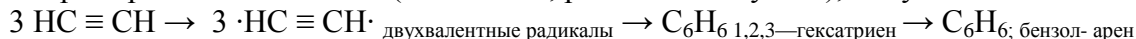
7. **Димеризация** ацетилена (в реакции участвуют две молекулы, такой вид полимеризации называют «миграционным», он связан с перемещением атома водорода). Катализатором этой реакции являются соли меди(I).



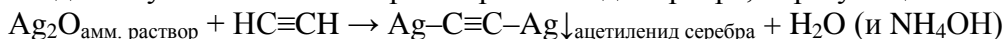
1 – винилацетилен; из него получают бутади-

ен-1,3; хлоропрен, которые являются сырьем для получения каучуков.

8. Тримеризация ацетилена ($T = 1073$ К, раскаленный уголь), получается бензол:

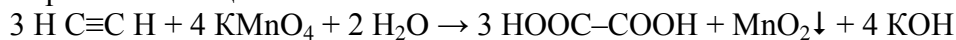


9. Взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра, образуя ацетиленид

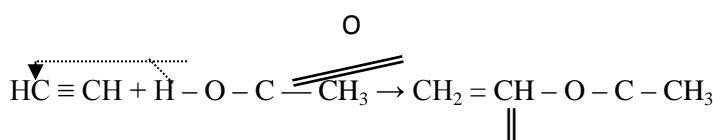


При действии азотной кислоты на ацетиленид серебра получается ацетилен.

10. Окисляется в мягких условиях под действием перманганата калия при обычных условиях с образованием щавелевой кислоты.



11. Реагирует с концентрированной уксусной кислотой, при $T = 293-393$ К в



О (винилацетат)

присутствии сульфат ртути(II) [катализатор], образуя винилацетат:

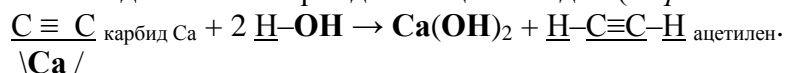
Ацетилен проявляет и другие химические свойства.

Получение и применение этина. Способы получения ацетилена многообразны.

Наиболее важные из них:

1. Пиролиз метана (см. 12.3 – в промышленности)

2. Взаимодействием карбида кальция с водой (в промышленности и лаборатории):



3. Дегидрогенизацией этана (теоретически) $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

Ацетилен – вещество с высокой реакционной способностью, образующее много разнообразных ценных веществ, поэтому его применяют для получения галогенопроизводных, винилацетата, винилацетиленов, хлорвинила, уксусного альдегида и др. Они являются исходными веществами для органического синтеза. Этин применяют при сварке и резке металлов (при его сжигании в избытке кислорода выделяется большое количество теплоты и развивается высокая температура).

Задания для самостоятельной работы.

1. Этин или этен химически более активен, почему?

2. Изобразите схему, иллюстрирующую образование химических связей в ацетилене, охарактеризуйте особенности строения этого вещества.

3. Поясните особенности реакции присоединения галогеноводородов (на примере взаимодействия с HI) к этину.

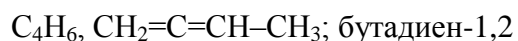
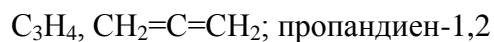
4. Назовите три области применения ацетилена исходя из его химических свойств.

5. Из углерода и водорода минимальным числом стадий получите: а) бензол; б) винилацетилен.

12.9. Диеновые углеводороды (алкадиены, диолефилены).

Углеводороды, в молекулах которых содержится две двойные связи, называются **диеновыми** или **алкандиенами**.

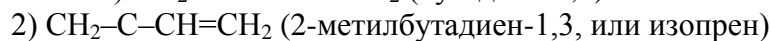
Алкадиены образуют гомологический ряд, в котором вещества имеют общую формулу C_nH_{2n-2} . Она показывает, что диеновые углеводороды изомерны алкинам и циклоалкенам. Самый простой алкадиен содержит 3 атома углерода (*почему?*):



Для алкадиенов характерна изомерия положения двойных связей, строения углеводородной цепи, межклассовая изомерия.

По взаиморасположению двойных связей различают **кумулярованные** (двойные связи располагаются рядом, например бутадиен-1,2); **сопряженные** (расположение двойных связей через один атом углерода; бутадиен-1,3) и **изолированные**: (двойные связи располагаются через два более атомов углерода, например, пентадиен-1,4).

Наибольшее практическое значение имеют **сопряженные** диеновые соединения, а именно: 1) $CH_2=CH-CH=CH_2$ (бутадиен-1,3)



Хлорбутадиен-1,3 не является углеводородом (это галогенопроизводное этих веществ), но имеет большое практическое значение как сырье для получения каучука

Сопряженные диеновые углеводороды имеют ряд особенностей (см. 12.10).

Задания для самостоятельной работы.

1. Что общего и в чем различие диеновых и этеновых углеводородов (строение молекул набору видов химической связи)?
2. В чем отличие сопряженных алкандиенов от кумулированных?
3. Различается ли химическая активность ли пропина и пропандиена; почему?

12.10. Дивинил (бутадиен-1,3).

Общая характеристика и физические свойства.

C_4H_6 – эмпирическая молекулярная формула дивинила; сопряженный диеновый углеводород; строение молекулы (см. 10.9). $M(C_4H_6) = 54$ г/моль

Дивинил – газ, тяжелее воздуха, сжигается при 268 К, без цвета и запаха, вкуса; плохо растворяется в воде, лучше в органических растворителях.

Химические свойства

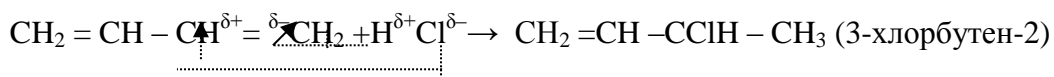
Бутадиен-1,3 как и все органические вещества, горит и разлагается при нагревании (схемы реакций напишите самостоятельно).

Он вступает в реакции присоединения с галогенами и водородом: присоединение происходит в положение 1,4 (а не в 1,2); с водой и галогеноводородами – как обычно, по правилу Марковникова. Рассмотрим некоторые из этих процессов.

1. Реакция галогенирования:

$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br-Br \rightarrow CH_2-Br-CH=CH_2$ (1,4-дибромбутен-2)
(если бром взят в избытке, то разрывается и вторая двойная связь и получается 1,2,3,4-тетрабромбутан).

2. Взаимодействие с галогеноводородами: (после присоединения 2-й молекулы HCl получится 2,3-дихлор-бутан) .



Наибольшее практическое значение имеет реакция полимеризации диеновых (в том числе и дивинила), так как ее результатом является получение ценного продукта для человеческой цивилизации – каучука.

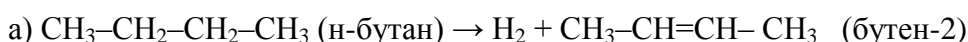
3. n $CH_2=CH-CH=CH_2$ дивинил $\rightarrow n$ $\cdot CH_2 - \cdot CH - \cdot CH - \cdot CH_2$ четырехвалентные радикалы \rightarrow
 $\rightarrow n$ $\cdot CH_2 - CH = CH - CH_2 \cdot$ двухвалентные радикалы $\rightarrow (CH_2 - CH = CH - CH_2)_n$; дивиниловый каучу

Для дивинила характерны и другие свойства.

Получение и применение дивинила

Бутадиен-1,3 можно получать разными способами. Наиболее важные из них:

1. Бутадиен-1,3 получают дегидрированием n -бутана, из которого сначала образуется бутен-2 ($T = 873$ К, смесь Cr_2O_3 и Al_2O_3 – катализатор), из которого получают дивинил ($T = 923$ К, катализатор тот же; вакуум):



2. Способ Лебедева: Дивинил получают из этанола пропуская при $T = 673...773$ К пары этанола над катализатором – смесью оксидов алюминия и цинка (Al_2O_3 ; ZnO в отношении 3:1). Реализуется реакция совместной дегидрогенизации и дегидратации этанола (ее впервые осуществил С.В. Лебедев, поэтому этот процесс называют **реакцией Лебедева**) Дивинил используется для получения бутадиенового и бутадиенстирольного каучуков.

Задания для самостоятельной работы.

1. Изобразите схему молекулы дивинила, поясните, что такое «пи-сопряжение».
2. Почему дивинил можно назвать «хлебом» резинотехнической промышленности?
3. Сформулируйте понятие «реакция Лебедева».
4. Из углерода и водорода получите бутадиеновый каучук.

12.11. Ароматические углеводороды (арены).

Углеводороды, молекулы которых содержат в своем составе особую группировку – бензольное кольцо, называют **аренами** или **ароматическими**.

Арены в составе своих молекул могут содержать одно или несколько бензольных ядер. Наибольшее практическое значение имеют бензол и его гомологи.

Бензол, как и циклопарафины, карбоциклическое вещество. C_nH_{2n-6} – общая формула аренов. Самый простой по строению гомолог содержит 6 атомов углерода.

C_6H_6 ; $(CH)_6$ – бензол;

C_7H_8 или $CH_3-C_6H_5$ – толуол; метилбензол;

C_8H_{10} или $C_2H_5-C_6H_5$ – этилбензол;

C_9H_{12} или $CH_3(CH_2)_2-C_6H_5$ – пропилбензол и др.

Изомерия и номенклатура аренов.

У бензола и толуола изомеров, относящихся к аренам нет (это следует из строения молекул этих веществ [см. 10.9]). Изомеры, относящиеся к аренам характерны для этилбензола и других гомологов бензола, содержащих два более атомов углерода в боковой цепи. Теоретически возможно наличие изомеров, содержащих кратные связи или циклы.

Наличие в аренах *бензольного кольца (ядра)* придает им особые свойства (ароматичность и др.). Кроме гомологов бензола существуют и другие ароматические вещества, например конденсированные ароматические соединения, в частности нафталин.

Среди аренов наибольшее значение имеют бензол и толуол.

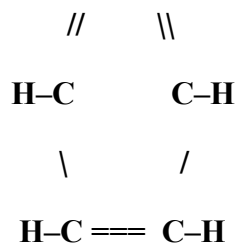
12.12. Бензол

Общая характеристика, физические свойства.

Эмпирическая молекулярная формула бензол C_6H_6 . Строение его молекулы (см. 10.9).

$M_{\text{бензола}} = 78 \text{ г/моль}$.

Формула $H-C - C-H$

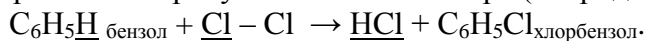


предложена немецким химиком Кекуле; она наглядна, не объясняет ароматичности бензола, тем не менее, ее применяют в настоящее время, но учитывают то, что в молекуле бензола нет двойных связей.

Бензол – бесцветная легкоподвижная жидкость, легче воды, не растворяется в ней, обладает характерным запахом, $T_{\text{кип}} = 353 \text{ К}$; $T_{\text{пл}} = 278 \text{ К}$.

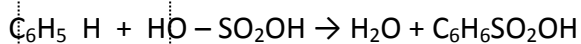
Химические свойства. *Ароматичность* бензола с точки зрения его химических свойств состоит в способности его молекул вступать и в реакции *присоединения*, и в реакции *замещения*, но оба эти свойства выражены у бензола очень слабо, так как «гексет электронов», т.е. шестичленный пи-сопряженный комплекс придает особую устойчивость бензольному кольцу.

1. Бензол вступает в реакции замещения с галогенами. Реакция протекает при нагревании в присутствии катализатора (хлорид алюминия или железа(III)):



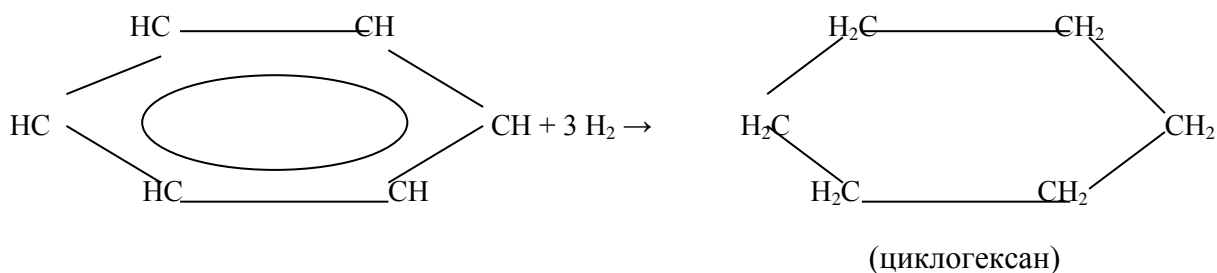
2. Реагирует с азотной кислотой в присутствии серной кислоты (катализатор) при нагревании: $C_6H_5H_{\text{бензол}} + HO - NO_2$; азотная кислота $\xrightarrow{\text{серн. к-та, t}}$ $H_2O + C_6H_5NO_2$; нитробензол

3. Взаимодействует с концентрированной серной кислотой (реакция сульфирования)



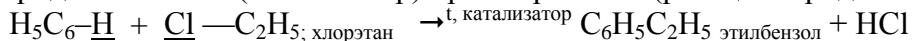
Бензол вступает в реакции присоединения.

4. В присутствии никеля или платины при $T = 473 \text{ К}$ и $P = 5 \text{ МПа}$ взаимодействует с водородом, образуя циклогексан



5. Под влиянием яркого света реагирует галогенами образуя галогенопроизводное циклопарафинов: $(CH)_6$; бензол + 3 $Cl - Cl \rightarrow (ClCH)_6$; 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан; гексахлоран

6. Способен взаимодействовать с галогенопроизводными углеводородов в присутствии хлорида алюминия (катализатор) при нагревании (реакция Фриделя-Крафтса



7-8. Бензол горит и разлагается (уравнения – самостоятельно). И т.д.

Получение и применение бензола. Бензол *получают* при дегидрогенизации гексана, циклогексана, в результате тримеризации ацетилена (см. 12.8), из каменноугольной смолы (при ее разгонке) (напишите соответствующие уравнения). Его *применяют* как растворитель различных органических веществ, из него получают нитробензол, являющийся сырьем для получения анилина, различные вещества, используемые для синтеза других химических соединений (лекарственных, взрывчатых и других веществ).

Необходимо отметить, что бензолом и его производными требуют строгого соблюдения правил техники безопасности с ними, так как они отрицательно влияют на организм животных (включая человека) и на растения. Операции, реализуемые с ароматическими соединениями, следует проводить так, чтобы исключить их попадание в среду, окружающую человека.

Задания для самостоятельной работы.

1. В чем проявляется ароматичность бензола (обоснуйте уравнениями реакций)?
2. Изобразите схему образования «гексета электронов»; как это отражается на свойствах бензола?
3. Обоснуйте экологическую роль бензола (один пример).
4. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующий применение бензола.

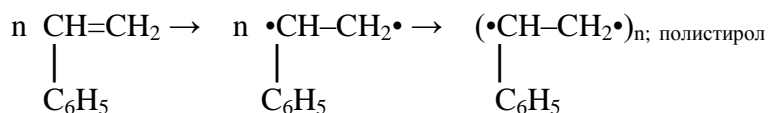
12.13. Стирол. Взаимосвязь классов углеводородов.

Винилбензол, фенилэтен или стирол характеризуется полуструктурной формулой: $C_6H_5-CH=CH_2$. Это полифункциональный углеводород, обладающий свойствами непредельных углеводородов (олефинов) и аренов. Свойства алкенов он проявляет потому, что в состав его молекул входит радикал винил ($-CH=CH_2$); ареном он является потому, что содержит бензольное ядро (радикал фенил: C_6H_5-).

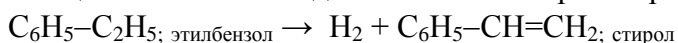
Стирол – бесцветная жидкость с приятным запахом; нерастворим в воде, кристаллизуется при $30,6^\circ C$. Легче воды.

Обладает многообразными химическими свойствами: способен к реакциям при соединения как по радикалу винилу, так по радикалу фенилу; способен к реакции замещения в бензольном ядре. Необходимо отметить, что стирол с электрофильными реагентами вступает в реакцию труднее, чем толуол, так как радикал винил относится к заместителям 2-го рода. В практическом отношении наибольшее значение имеет способность винилбензола вступать в реакции полимеризации. Это свойство позволяет получать из стирола полистирол и бутадиен-стирольный каучук.

Получение полистирола можно выразить схемой:



Стирол получают дегидрогенизацией этилбензола при $T = 923 K$ на катализаторе, состоящем из смеси оксидов алюминия и хрома при обычном давлении:



Взаимосвязь классов углеводородов показана на схеме в разделе 11.9.1. Эта схема показывает, как из углеводорода одного класса можно получить другого класса.

Генетическая связь углеводородов иллюстрирует химическую эволюцию органических веществ, состоящих из углерода и водорода.

Задания для самостоятельной работы.

1. Напишите полуструктурную формулу фенилэтена и назовите класс углеводородов, к которым он принадлежит.

2. Почему стирол используют для получения полимеров; (обоснуйте схемой реакции)?

3. Изобразите схему взаимосвязи классов углеводородов; почему ее считают примером химической эволюции углеводородов?

4. Из метана получите полистирол.

4. Из метана получите полистирол.

12.14. Природные источники углеводородов.

Углеводороды являются сырьем для синтеза различных химических соединений, поэтому необходимо знать природные источники их получения. Ими являются природные и попутные газы, нефть, каменный уголь, торф и древесина. Рассмотрим некоторые из этих источников.

12.14.1. *Природный и попутный газы.*

Природным называется газ, содержащий органические вещества, который имеет собственные месторождения. Такие месторождения имеются в разных местах земного шара.

Известным месторождением является Дашавское (Украина); такие месторождения есть в Азербайджане, России, Казахстане и т.д. Состав газов для разных месторождений неодинаков, но его основу составляет метан (80 – 90%). В природном газе содержится этан (0,5 – 4%), пропан (0,2 – 1,5%), бутан (0,1 – 1%), до 1% пентана, остальное – азот и некоторые другие газы. Как правило, тяжелых углеводородов в природном газе мало.

Главной областью использования природного газа является применение его как топлива в различных природно-промышленных комплексах и быту. Перспективно его применение на автотранспорте в качестве горючего (сжиженный природный газ). Кроме этого, природный газ – сырье для органического синтеза.

Газы, сопровождающие месторождения нефти, называют **попутными**.

Нефть всегда содержит растворенные газообразные углеводороды, которые при попадании нефти на поверхность выделяются из неё, образуя **попутные** газы. В отличие от природных, попутные газы содержат довольно большой процент газообразных углеводородов с большой молярной массой. Так попутные газы Татарского нефтяного месторождения содержат 39%-тов CH_4 , 20%-тов C_2H_6 , 18%-тов C_3H_8 , 0,2%-та бутанов и до 4,7% пентанов (остальное азот, диоксид углерода и др.).

Утилизация попутных газов затруднена, поэтому часто горят «факелы» горящего попутного газа. Это наносит большой вред окружающей среде и приносит многомиллионные убытки хозяйственной деятельности. В настоящее время ставится задача полной утилизации попутных газов. Попутные газы являются более ценным сырьем (чем природный газ) для органического синтеза, так как содержат более богатый набор исходных углеводородов. Разрабатывается технология получения *сжиженного газа* (смесь пропана и бутана) из попутных газов, а также *газового бензина* (смеси гексана с пентаном), которые применяются в быту и на автотранспорте.

12.14.2. *Нефть.*

1. **Общая характеристика нефти (состав, физические свойства).**

Раствор твердых и газообразных углеводородов и некоторых их производных в жидких углеводородах называется **нефтью**.

Нефть – смесь большого числа веществ и химический состав ее зависит от месторождений, поэтому свойства непостоянны в определенных пределах.

Она представляет собой маслянистую жидкость, различных цветов, нерастворимую в воде, легче воды. Бывают светлые (светло-желтые, светло-бурые) и темные (черно-смоляного цвета) нефти. Химический состав различных разновидностей нефти разнообразен. Есть нефти, которые в большей степени состоят из парафинов, другие образованы ароматическими соединениями; в нефти могут содержаться вещества, не относящиеся к углеводородам, молекулы которых содержат атомы азота, серы и других химических элементов. Так как нефть – смесь разных веществ, то она *не* имеет *постоянной* температуры кипения: с ростом температуры из нее выделяются вещества, обладающие более низкой температурой кипения, чем другие компоненты нефти.

Нефть, добытая из недр и не подвергшаяся обработке, называется **сырой нефтью**.

Сырую нефть применяют для получения различных веществ и видов топлива.

2. **Нефтепродукты. Переработка нефти.**

Смеси веществ и отдельные химические соединения, получаемые из нефти, называют **нефтепродуктами**.

Нефтепродукты многообразны. К ним, в частности относят различные виды жидкого топлива (бензин, керосин и др.), парафин, вазелин, гудрон и т.д.

Получают нефтепродукты в результате переработки нефти.

Различают первичную, вторичную и третичную нефтепереработку.

Первичная переработка состоит в перегонке нефти.

Перегонка как процесс подразделяется на *простую* и *ректификационную*.

Простой называют перегонку, при которой происходит однократная конденсация и испарение перегоняемой смеси.

При простой перегонке получают дистиллированную воду. Для выделения компонентов из нефти такая перегонка не применима, так как она не позволяет получить из нефти все многообразие содержащихся в ней веществ. Нефть подвергают **ректификационной** перегонке.

Перегонка, при которой происходит многократная конденсация и испарение перегоняемой смеси называется **ректификационной**.

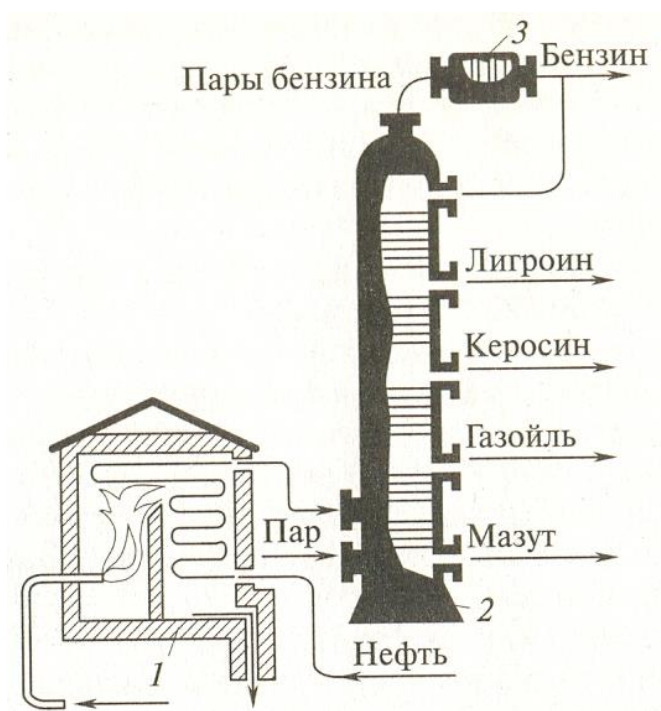


Рис. 12.1. Схема промышленной установки для непрерывной перегонки нефти:

1 — печь; 2 — ректификационная колонна; 3 — холодильник

Ректификационная перегонка реализуется в ректификационных башнях (рис.12.1), состоящих из бочек, каждая из которых образована ректификационными тарелками. Суть этой перегонки состоит в том, что процессы испарения и конденсации реализуются столько раз, сколько ректификационных тарелок содержится в ректификационной башне. Особенностью процесса на ректификационной тарелке является то, что пары нефти, идущие снизу, барбатируют (пробулькивают) через жидкость, находящуюся на тарелке. Пары частично охлаждаются и конденсируют из себя вещества с более высокой температурой испарения (конденсации). Жидкость (флегма) частично нагревается, что приводит к испарению веществ с более низкой температурой конденсации и так на каждой ректификационной тарелке. Все это позволяет более полно разделить нефть на компоненты, ее составляющие.

Продуктами первичной переработки нефти являются бензин лигроин, керосин, газойль, мазут. Из них наиболее ценным и необходимым продуктом является бензин, но его выход относительно невелик, что делает необходимым реализацию вторичной переработки. Вторичной обработке могут подвергаться любые фракции ректификационной перегонки.

Вторичной называют переработку нефти, сырьем для которой являются продукты первичной ее переработки.

Ей подвергают лигроин, керосин, газойль и мазут, иногда и бензин, если из него выделяют отдельные углеводороды. Мазут разгоняют под вакуумом, получают различные масла и твердый остаток – пек, который применяют для изготовления асфальта.

Керосин и газойль подвергают крекингу.

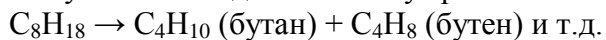
Термическое разложение, при котором из углеводородов с большой молярной массой получают углеводороды с меньшей молярной массой, называется **крекингом**.

Различают термический и каталитический крекинг.

Термическим называют **крекинг**, который происходит под действием высокой температуры (743 – 823 К). В этих условиях протекают реакции:



Полученные соединения могут разлагаться и дальше:



Главной особенностью термического крекинга является образование непредельных соединений, что делает получающийся бензин термического крекинга низкокачественным, так как этот бензин легко взрывается (т.е. обладает низким октановым числом) и, кроме того, олефины, входящие в состав этого бензина способны полимеризоваться и забивать трубки в двигателях внутреннего сгорания.

Значительно лучшими свойствами обладает бензин **каталитического** крекинга.

Каталитическим называют крекинг-процесс, протекающий под действием относительно высокой температуры в присутствии **катализаторов**.

В качестве катализаторов используют алюмосиликаты («молекулярные сита»). Под действием катализаторов крекинг-процесс сопровождается образованием предельных и ароматических углеводородов. Каталитический крекинг вызывает изомеризацию.

Изомеризация – процесс образования изомеров, т.е. веществ иной структуры из исходных органических веществ. Изомеризация при каталитическом крекинге сопровождается образованием молекул разветвленной структуры, что приводит к повышению октанового числа каталитического крекинг-бензина (он устойчив к взрыванию, спокойно реагирует с кислородом воздуха). Кроме этого этот бензин не способен к полимеризации.

Реализация каталитического крекинга довольно трудна технологически, но в настоящее время эта задача практически решена за счет обжига отработанного катализатора в «кипящем слое» и последующего возвращения очищенного катализатора в сферу реакции.

«Кипящий слой» – состояние системы, в котором твердые частицы находятся во **взвешенном состоянии** за счет тока газа, подающегося в реактор по определенным давлением, не позволяющем частицам упасть на дно аппарата, и в то же время не «улететь» с потоком газа.

Крекинг реализуется в особых установках, состоящих из печей и реакторов, где осуществляется крекинг. Продукты крекинга собираются в сборниках и отправляются в хранилища, из которых отправляются потребителям.

К вторичной переработке нефти относят риформинг.

Воздействие не бензины повышенных температур катализаторов (платины, никеля и др.), в результате которого из алканов и циклоалканов образуются арены, приводящее к возрастанию октанового числа бензинов, называется **ароматизацией** или **риформингом**.

Ароматизация бензинов позволяет не только повысить качество бензинов, она делает возможным получение и выделение бензола и толуола.

С целью снижения негативного воздействия нефтехимических производств и их продуктов нефть подвергают гидроочистке, являющейся разновидностью вторичной переработки нефти.

Обработка нефти и нефтепродуктов водородом при повышенных температурах и давлении в присутствии катализатора с целью удаления из них серы и азота, называется **гидроочисткой**.

При гидроочистке в качестве побочных продуктов образуются аммиак и сероводород, которые улавливаются и утилизируются. Аммиак является источником связанного азота, а сероводород – сырьем для производства серы и ее соединений (серной кислоты и др.).

Третичная переработка нефти состоит в том, что из соединений, входящих в ее состав, который выделили тем или иным способом, получают различные соединения.

Выделение из нефти бутана, его превращение в бутadiен-1,3 и получили из него каучука; получение из ароматизированного бензина бензола или толуола и последующее их использование для получения других веществ является примерами третичной переработки нефти

Рассмотрим некоторые наиболее важные нефтепродукты (см. рис. 12.2.).

Бензины.

Бензинами называют смеси веществ, температура кипения которых составляет 40 – 200 °С.

Бензины получают либо в результате ректификационной перегонки, либо в результате крекинга и риформинга. Бензины, получаемые при крекинге, называют **крекинг-бензинами**. Эти бензины подразделяют на бензины термического и каталитического крекинга. Бензины, полученные при ректификационной перегонки относят к **светлым** нефтепродуктам.

Важнейшей эксплуатационной характеристикой бензинов является **октановое число**.

Число (от нуля до 100), показывающее устойчивость бензина к детонации (взрыванию) называется **октановым**.

Нормальный гептан (н-гептан) очень легко взрывается и его октановое число (О.ч.) принято равным **нулю** (0).

Изооктан (2,2,4-триметилпентан) практически не взрывается и его О.ч. принято за 100.

Октановое число бензина, равное 95 означает, что этот бензин взрывается также, как смесь, состоящая из 95%-ов изооктана и 5%-ов н-гептана. Для повышения значения О.ч. бензина в него добавляют антидетонаторы. Наиболее часто в этих целях используют тетраэтилсвинец $[Pb(C_2H_5)_4]$. В последнее время от него отказываются, так как он загрязняет окружающую среду, из-за наличия в его составе атомов свинца, которые ядовиты для животных, включая человека.

Бензины термического крекинга обладают низким октановым числом, способны к полимеризации, поэтому перед использованием подвергаются ароматизации (в этом случае последняя является третичной переработкой нефти). Бензины используют как топливо в двигателях внутреннего сгорания (авиация и автотранспорт). Их можно использовать и как сырье в органическом синтезе, так как они являются смесью различных углеводородов ($C_5 - C_9$).

Лигроины – светлые нефтепродукты, получающиеся в ректификационных колоннах, температура кипения которых колеблется в пределах от 120 до 240 °С. Они являются смесью углеводородов ($C_7 - C_{11}$). Лигроины используются как топливо для дизельных двигателей, растворители в лакокрасочной промышленности, сырье для получения бензинов.

Керосины – светлые нефтепродукты, получающиеся в ректификационных колоннах, температура кипения которых колеблется в пределах от 150 до 300 °С. Они являются смесью углеводородов ($C_9 - C_{16}$). Главной областью их использования является применение в качестве топлива для реактивных и тракторных двигателей. Керосин широко используется в быту (горючее для бытовых приборов в местах, где отсутствует газификация). Применяют керосин и как сырье для органического синтеза и получения крекинг-бензина.

Газойли (соляровое масло) – светлые нефтепродукты, получающиеся в ректификационных колоннах, их температура кипения более 300 °С. Они являются смесью углеводородов (C₁₄ и более атомов углерода). Применяются как моторное топливо, смазочный материал для разных механизмов и как сырье для органического синтеза.

В результате отгонки светлых нефтепродуктов в ректификационной колонне получается вязкая черная жидкость - **мазуты** различного состава. Температура кипения мазутов более 300 °С. Мазуты подвергаются вторичной переработке. Их используют и как жидкое топливо в котельных установках.

Вторичная переработка мазутов состоит в вакуумной перегонке (перегонки при пониженном давлении и относительно высоких температурах; предотвращает термическое разрушение органических веществ). В результате такой переработки из мазутов получают большое число нефтепродуктов. Рассмотрим некоторые из них.

Вазелин – смесь жидких и твердых углеводородов. Применяется в медицине.

Парафин – смесь твердых, относительно легкоплавких углеводородов. Широко используется для пропитки древесины, в спичечном производстве, для изготовления свечей, при получении жирных карбоновых кислот и синтетических моющих средств (СМС).

Твердым остатком при вакуумной перегонке мазута является **гудрон** – твердая нелетучая масса, являющаяся сырьем для получения **асфальтов**, из которых получают покрытия для автодорог.

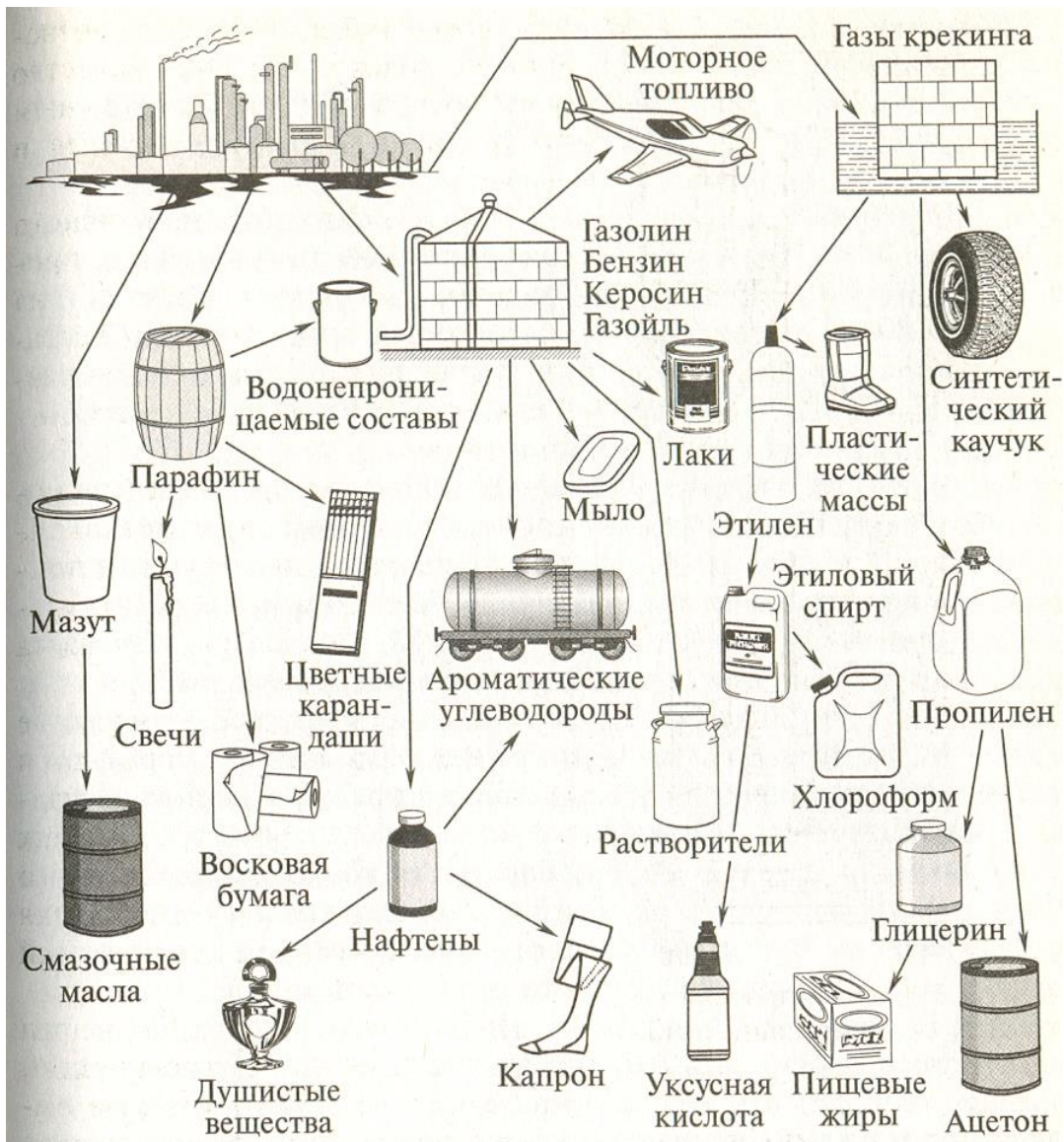


Рис. 13.4. Важнейшие продукты, получаемые из нефти

Нефть является невозобновляемым сырьем, ее запасы на Земле постоянно уменьшаются. Это делает необходимым оптимизацию технологии ее добычи и использования. Поэтому в последние годы разрабатываются технологии большего использования нефти как сырья для химического синтеза и уменьшения использования нефтепродуктов в качестве топлива.

Следует глубоко проанализировать, как влияет добыча нефти на сейсмические процессы, какое влияние оказывает попадание нефти в водоемы и в почву. Очень часто люди, не задумываясь, допускают попадание бензина, керосина и других нефтепродуктов в почву и водоемы и тем самым вызывают гибель животных и растений, оказывают вредное воздействие на свое здоровье. Все это свидетельствует о том, что необходимо работать с нефтью и веществами, полученными из нее как можно бережнее, осторожнее, с тем, чтобы оказывать как можно меньшее вредное воздействие на окружающую среду.

Работая с нефтью и продуктами ее переработки необходимо соблюдать меры предосторожности и помнить о вредном экологическом воздействии нефти на окружающую среду.

12.14.3. Коксохимия как источник углеводородов.

Коксохимия – раздел химии, изучающий и осуществляющий переработку каменного угля. Схема печи для коксования – см. рис 12.3. В результате коксохимического производства получают разнообразные продукты (см. рис. 12.4).

Кокс – твердое топливо и восстановитель в доменном производстве.

Сырьем в коксохимическом производстве является каменный уголь, который подвергают термической обработке. Суть коксохимического производства состоит в том, что каменный уголь нагревают до 1000 °С без доступа воздуха в коксохимических печах. В этих условиях образуются газообразные жидкие и твердые вещества. Главным продуктом этого производства является кокс (твердое вещество, состоит практически из углерода [96-98%-ов] и характеризуется определенными физико-механическими и химическими свойствами). В качестве пробочных продуктов получают газообразную и жидкую фракции, которые являются ценным источником углеводородов и других химических соединений.

Газообразная фракция (коксовый газ) состоит из водорода (до 60%-ов), метана (до 25%-ов), угарного газа (до 5%-ов), этилена (до 2%-ов) и других газов (остальное – углекислый газ, азот, аммиак и др.). Коксовый газ можно применять как газообразное топливо, а также в качестве сырья для получения водорода, метана, этилена, солей аммония и др.

Жидкая фракция образована водой и каменноугольной смолой. Из водной смеси выделяют аммиак и используют его для получения солей аммония. Каменноугольная смола подвергается разгонке и служит источником ароматических углеводородов, фенола и других веществ. Продукты коксохимии многообразны и представляют большую ценность для человека.

Задания для самостоятельной работы.

1. Назовите основные природные источники углеводородов.
2. Чем природные газы отличаются от попутных, почему?
3. Кратко охарактеризуйте нефть и поясните, почему она является основным природным источником углеводородов.
4. Назовите и кратко охарактеризуйте светлые нефтепродукты.
5. Как опытным путем отличить бензин каталитического крекинга от бензина термического крекинга?
6. Почему коксохимическое производство считают природным источником углеводородов?
7. Кратко охарактеризуйте экологическую роль нефтехимических и коксохимических производств на природные экологические процессы.

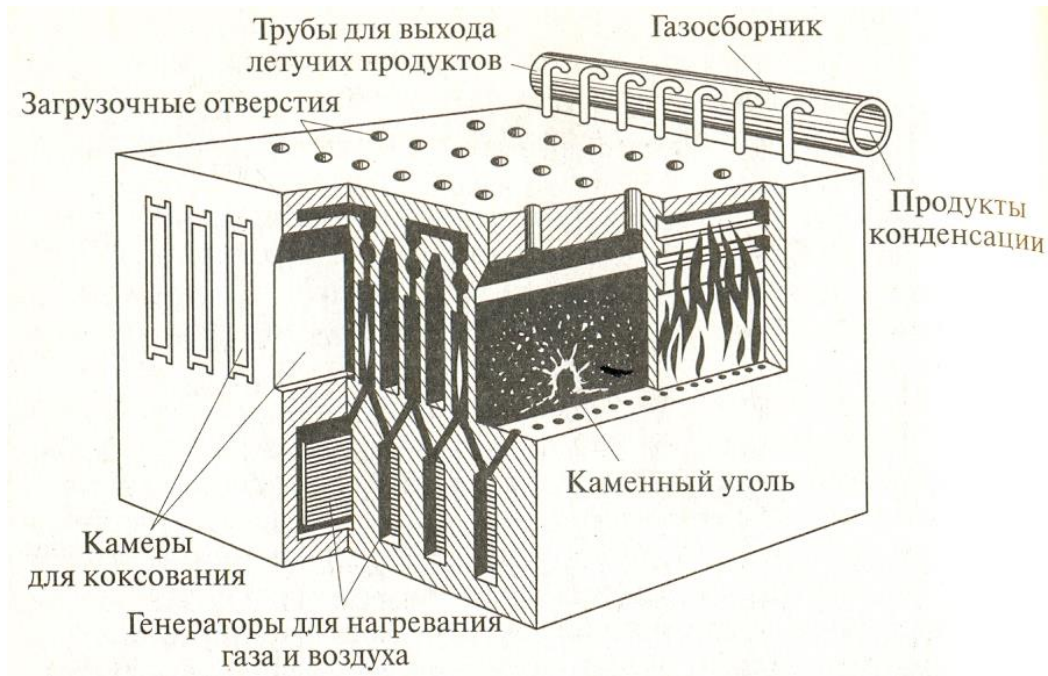


Рис. 12.3. Схема коксовой печи

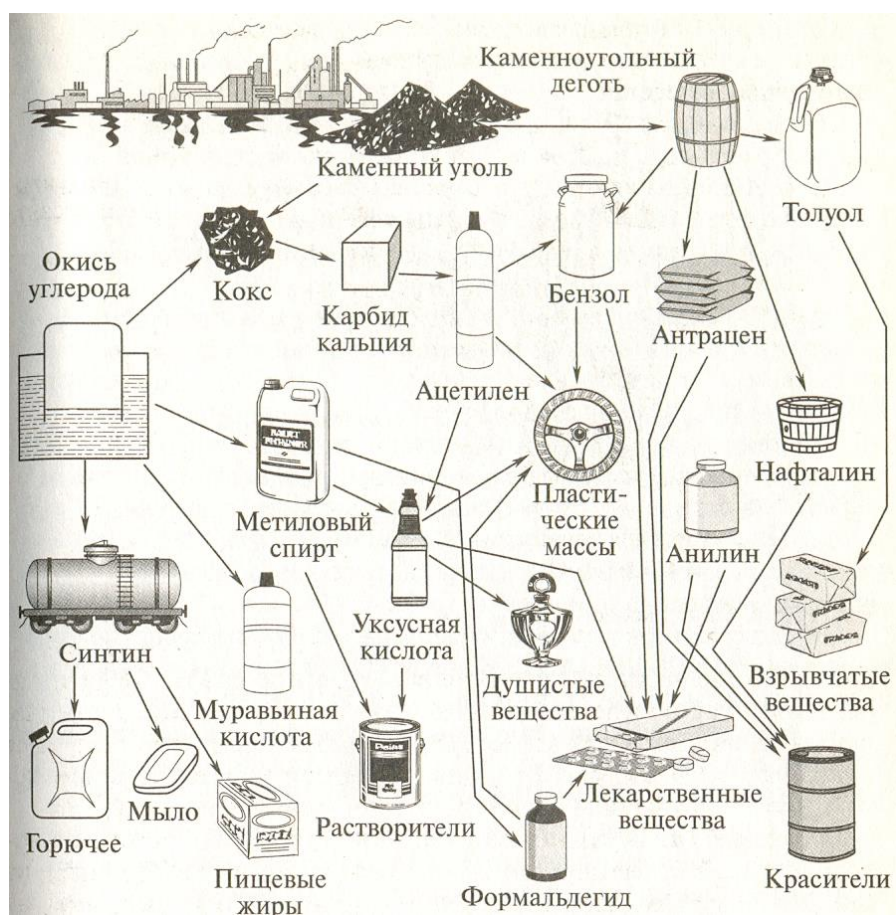


Рис. 12.4. Важнейшие продукты, получаемые при переработке каменного угля

12.15. Галогенопроизводные углеводородов.

При взаимодействии различных углеводородов с галогенами или галогеноводородами за счет реакций замещения или присоединения, образуются галогенопроизводные углеводородов.

Органические вещества, молекулы которых содержат атомы галогенов, связанные с углеводородными радикалами, называются **галогенопроизводными**.

По характеру углеводородного радикала различают предельные, непредельные и ароматические галогенопроизводные.

Галогенопроизводные, в молекулах которых атомы галогенов связаны с предельным углеводородным радикалом, называются **предельными галогенопроизводными углеводородов** (CH_3Cl – хлорметан; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ – дихлорэтан и др.).

Галогенопроизводные, в молекулах которых атомы галогенов содержат бензольное ядро, называются **ароматическими галогенопроизводными углеводородов** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ – хлорбензол; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ – дихлорбензол и др.).

Галогенопроизводные, в молекулах которых атомы галогенов связаны с непредельным углеводородным радикалом, называются **непредельными галогенопроизводными углеводородов** (хлорвинил $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})\text{H}$; хлоропрен $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$ и др.). Существуют галогенопроизводные циклопарафинов и других классов этих углеводородов.

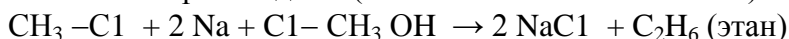
По числу атомов галогена, содержащихся в молекуле, различают моно- (CH_3Cl), ди- (CH_2Cl_2), три- (CHCl_3) и другие галогенопроизводные.

Химические свойства галогенопроизводных зависят, как от характера углеводородного радикала, так и от содержания в молекулах атомов галогенов.

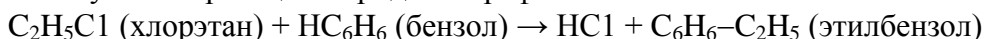
1. В генетическом отношении важным химическим свойством галогенопроизводных является их гидролиз (разрушение водой) или омыление (действие гидроксидов металлов):



2. Галогенопроизводные (в связи с наличием галогена) вступают в реакцию Вюрца:



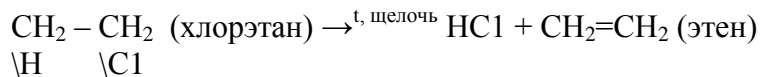
3. Вступают в реакцию Фриделя-Крафтса:



4. Взаимодействуют с амиаком, образуя амины:



5. Моногалогенопроизводные отщепляют галогеноводород и превращаются в олефины:



Возможны и другие реакции в связи с наличием в молекулах галогенопроизводных атомов галогенов.

Получают галогенопроизводные при реакциях замещения или присоединения галогенов с углеводородами (см. свойства углеводородов).

Большое практическое значение имеют непредельные галогенопроизводные олефинового и диенового рядов: они способны к полимеризации, в результате которой образуются различные полимеры. Многие галогенопроизводные применяются как растворители (дихлорэтан и др.) и ядохимикаты (гексахлоран и др.), как сырье для органического синтеза. Их применяют для изготовления лекарств, или они сами применяются в медицине (хлороформ и др.). Галогенопроизводные токсичны для человека и других теплокровных животных, в чем состоит их *негативная экологическая* роль.

Задания для самостоятельной работы.

1. Назовите классы галогенопроизводных исходя из: а) характера углеводородного радикала; б) числа атомов галогена в молекуле.
2. Напишите уравнения реакций омыления хлорэтана; Вюрца для хлорэтана; Фриделя-Крафтса для хлорметан.
3. Приведите три обоснованных примера использования галогенопроизводных.
4. Приведите обоснованный пример иллюстрирующий экологическую роль галогенопроизводных.

12.16. Краткий обзор ядохимикатов.

Ядохимикатами или **пестицидами** называют вещества, которые используют для химической борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений и животных.

Пестициды по назначению подразделяют на несколько групп. Рассмотрим некоторые из них

Зооциды – ядохимикаты, которые применяют для борьбы с млекопитающими (например, с грызунами: мышами, крысами, сусликами и т.п.), приносящими вред сельскохозяйственным растениям.

Зооцидам являются как неорганические вещества [фосфид цинка, сульфат таллия(I) и др.]; так органические соединения – сероуглерод (CS_2), крысид и др.

Гербициды – ядовитые вещества, применяемые для борьбы с сорняками. Разработаны гербициды избирательного действия, которые уничтожают одни виды растений, не действуя на другие растения. Гербицидами являются многие галогенопроизводные различных классов органических веществ, например далапон (2,2-дихлорпропионовая кислота CH_3CCl_2COOH). Широко используют симазин $C_7H_{12}N_5Cl$, который уничтожает сорняки на посевах кукурузы, не влияя на возделываемую культуру.

Инсектициды – вещества, уничтожающие насекомых.

Среди органических соединений наибольшее значение имеет гексахлоран ($C_6H_6Cl_6$).

В качестве инсектицидов используют неорганические соединения меди, серы, бора, мышьяка.

Фунгициды – токсические вещества, применяемые для борьбы с грибковыми заболеваниями, а также с микроорганизмами.

Ценным органическим фунгицидом является формалин (30%-ый раствор формальдегида в воде). Как фунгицид широко используют медный купорос ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), сулему (хлорид ртути(II) $HgCl_2$) и ряд других веществ.

Дефолианты – вещества, применяемые для удаления листьев у растений с целью облегчения механизированной уборки.

В качестве дефолиантов применяют хлорат магния, цианамид кальция и т.д.

При использовании пестицидов необходимо тщательно выполнять требования техники безопасности, так как многие ядохимикаты токсичны не только для вредителей сельского хозяйства, но и для человека и домашних животных.

Необходимо учитывать то обстоятельство, что не все ядохимикаты легко разрушаются в окружающей среде, они могут накапливаться в организмах растений и животных, вызывают генетические изменения в их организмах. Некоторые вредители сельскохозяйственных растений приспособляются к часто применяемым ядохимикатам, приобретают устойчивость к их воздействию, поэтому использование последних теряет смысл.

Задания для самостоятельной работы.

1. Какие химические соединения относят к ядохимикатам?
2. Назовите известные Вам группы пестицидов, приведите примеры.
3. Из углерода, водорода и хлора через минимальное число стадий получите гексахлоран и назовите группу пестицидов, к которым он относится.

Схемы получения фенолформальдегидных смол в отдельном файле