

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №6

Тема: Химия насыщенных углеводородов. алканы, циклоалканы

Учебно-целевые задачи: Изучить насыщенные углеводороды, их физические и химические свойства. Биологическая роль и применение насыщенных углеводородов.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Гомологический ряд алканов, строение, номенклатура и изомерия.
2. Физические свойства алканов
3. Способы получения алканов
4. Химические свойства алканов.
5. Гомологический ряд циклоалканов, строение, номенклатура и изомерия.
6. Физические свойства циклоалканов
7. Способы получения циклоалканов
8. Химические свойства циклоалканов.
9. Применение алканов и циклоалканов.

§1. Строение, номенклатура, изомерия

В заместительной номенклатуре ИЮПАК первым четырем членам гомологического ряда алканов утверждены их исторически сложившиеся названия - метан, этан, пропан, бутан (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Названия нормальных алканов по заместительной номенклатуре

Углеводород (формула)	Название углеводорода	Структурная формула	Название радикала
CH_4	Метан	$\text{CH}_3\cdot$	Метил
CH_3CH_3	Этан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$	Этил

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Пропил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$	бутил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	пентил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$	гексил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2-$	гептил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-$	октил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-$	нонил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$	децил

Названия остальных алканов с нормальной, т.е. неразветвленной, углеродной цепью, составляются из греческого или латинского названий числительного, соответствующего числу атомов углерода в цепи, с добавлением суффикса -ан (табл. 6.1). Так, греческое название числительного 5 - "пента", отсюда углеводород C_5H_{12} называется пентан. Для этого же соединения можно встретить название н-пентан, что подчеркивает наличие нормальной цепи.

Атомы углерода в алканах могут различаться по характеру своего соединения с другими углеродными атомами. Атом углерода, связанный только с одним углеродным атомом, называется первичным, с двумя - вторичным, с тремя - третичным и, наконец, с четырьмя - четвертичным. Это можно пояснить на примере:

Такое деление имеет большое значение, так как водородные атомы при первичном, вторичном и третичном углеродных атомах обладают различной реакционной способностью.

Если от алкана "отнять" один атом водорода, то образуется одновалентный углеводородный остаток - радикал (не смешивайте с реально существующим свободным радикалом) (табл. 6.1). При потере двух или трех атомов водорода образуются соответственно двух- или трехвалентные радикалы (табл. 6.1). Наиболее часто употребляемые радикалы приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 Углеводородные радикалы.

Алкан		Соответствующий алкильный радикал	
Название	Строение	Название	Строение
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	пропил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$
		изопропил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \end{array}$
Бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	н-бутил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
		втор-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \end{array}$
2-Метилпропан (изобутан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		трет-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

2,2-диметилпропан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
-------------------	---	-----------	---

Как видно из таблицы 6.2, свободная валентность в радикале может находиться при разных углеродных атомах. Если свободная валентность в радикале находится у первичного атома углерода, то такой радикал называется первичным. Соответственно этому могут быть вторичные (свободная валентность принадлежит вторичному атому углерода) и третичные (свободная валентность у третичного углеродного атома) радикалы.

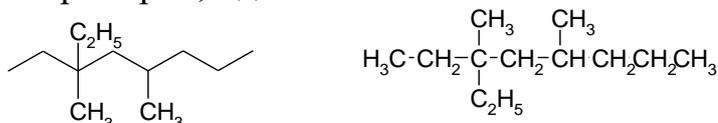
Для названия предельных углеводородов применяют в основном систематическую и рациональную номенклатуры.

Названия первых четырех членов гомологического ряда метана тривиальные: метан, этан, пропан, бутан. Начиная с пятого названия образованы от греческих числительных с добавлением суффикса -ан (этим подчеркивается сходство всех предельных углеводородов с родоначальником этого ряда - метаном).

Общее (родовое) название предельных углеводородов - алканы. Алканы с разветвленной цепью рассматриваются как производные нормального алкана, в котором один или несколько атомов водорода заменены на углеводородные радикалы. Названия алканов с разветвленной цепью составляют по следующим правилам:

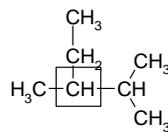
1. определяют самую длинную цепь атомов углерода. Число атомов углерода в этой цепи служит основой названия;
2. нумеруют главную цепь с того конца, ближе к которому находится заместитель, т.е. углеводородный радикал;
3. перед основной названия указывают цифровой номер того атома углерода в главной цепи, у которого находится заместитель, а затем в виде префикса называют этот заместитель;
4. при наличии двух и более заместителей нумерацию цепи производят так, чтобы заместители получили наименьшие номера. В названии алкана радикалы перечисляются в алфавитном порядке. Перед названием каждого радикала ставят цифру, обозначающую его положение в главной углеродной цепи. Если заместители одинаковые, то к их названию добавляют множительные приставки ди-, три-, тетра-, пента- и т. д.
5. если в главной цепи на равном расстоянии от концов стоят одинаковые радикалы, то нумерацию производят таким образом, чтобы радикалы получили наименьшие номера.

Например: 3,5-диметил-3-этилоктан



По рациональной номенклатуре алканы рассматривают как производные простейшего углеводорода - метана, в молекуле которого один или несколько водородных атомов замещены на радикалы. Эти заместители (радикалы)

называют по старшинству (от менее сложных к более сложным). Если эти заместители одинаковые, то указывают их количество. В основу названия включают слово "метан".

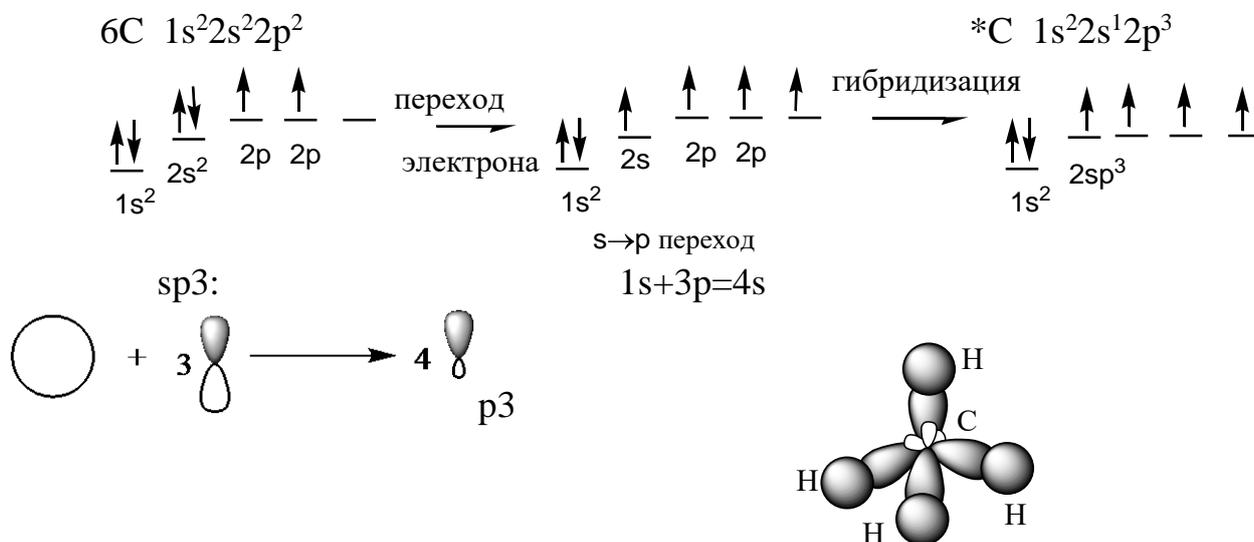


Например: метилэтилизопропилметан

Свою номенклатуру имеют и радикалы (углеводородные радикалы). **Одновалентные радикалы называют алкилами и обозначают буквой R или Alk.** Их общая формула C_nH_{2n+1} . Названия радикалов составляют из названий соответствующих углеводородов заменой суффикса -ан на суффикс -ил (метан - метил, этан - этил, пропан - пропил и т.д.). Двухвалентные радикалы называют, заменяя суффикс -ан на -илиден (исключение - радикал метилен $-CH_2-$). Трехвалентные радикалы имеют суффикс -илидин (исключение - радикал метин $>CH-$).

Атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Каждый такой атом способен образовывать четыре одинарные σ -связи как с атомами углерода, так и с атомами водорода.

Атомы углерода в алканах находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Атом углерода способен образовать четыре равноценные связи (σ -связи). Оси четырех sp^3 -орбиталей направлены к вершинам тетраэдра, валентные углы равны $109^\circ 28'$. Основное состояние:



Пространственное строение метана: метан – правильный тетраэдр. Такая геометрия обеспечивает минимальное отталкивание между четырьмя связывающими парами электронов.

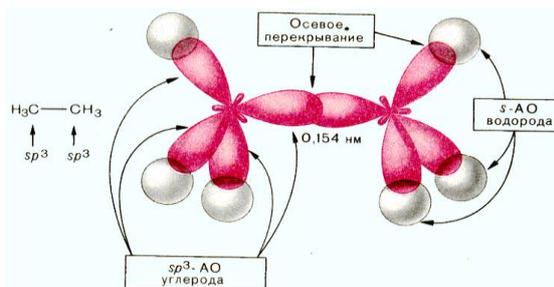
Характеристики связи: Энергия C-C связи $E_{C-C} = 351$ кДж/моль, длина C-C связи 0.154 нм; $\alpha = 109^\circ 28'$ (H-C-H).

Фрагменты молекул могут свободно вращаться относительно друг друга вокруг углерод-углеродных связей. И поэтому алканы, начиная с этана CH_3-CH_3 , существуют в различных пространственных формах (конформациях),

обусловленных внутримолекулярным вращением по σ -связям С-С, и проявляют так называемую поворотную (конформационную) изомерию.

Связь С-С в алканах является ковалентной неполярной. Связь С-Н - ковалентная слабополярная, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2.5 - для углерода и 2.1 - для водорода). Например, в этане каждый атом углерода образует одну s -связь за счет осевого перекрывания гибридной орбитали с гибридной орбиталью другого атома углерода и три σ -связи за счет перекрывания гибридных орбиталей с s -орбиталями трех атомов водорода (рис. 6.1).

Рисунок 6.1



При образовании нормальной цепи каждый атом углерода (кроме концевых) образует с предыдущим и последующим атомами углерода по одной s -связи. Для низших членов гомологического ряда - этана и пропана - единственно возможным порядком связывания атомов углерода является прямая последовательность: $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

Начиная с бутана и далее, число вариантов соединения атомов углерода возрастает, и атом углерода уже может образовывать не две, а три и даже четыре связи с другими атомами углерода. Это осуществляется в таких углеродных цепях, где имеется разветвление. Например, четыре атома-углерода в бутане C_4H_{10} могут быть соединены или в виде прямой (нормальной) цепи (н-бутан), или в виде разветвленной цепи (изобутан). Из этого следует, что за счет изменения последовательности связывания атомов углерода, т.е. изменения строения, появляются два соединения с различными свойствами, хотя они имеют один и тот же состав, выражаемый молекулярной формулой C_4H_{10} . Такие вещества называются изомерами строения, или структурными изомерами, а явление в целом называется структурной изомерией (изомерией строения).

§2. Физические свойства

В обычных условиях (при 25°C и атмосферном давлении) первые четыре члена гомологического ряда алканов ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-газы. Нормальные алканы от пентана до гептадекана ($\text{C}_5\text{-C}_{17}$) - жидкости, начиная с C_{18} и выше - твердые вещества (табл. 6.3). По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, т.е. с ростом относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов.

Таблица 6.3 Физические свойства алканов

Отдельные представители		Физические свойства	
Название	Структурная формула	Тпл. $^\circ\text{C}$	Ткип. $^\circ\text{C}$

Метан	CH_4	-183	-161,5
Этан	CH_3CH_3	-172	-89
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-188	-42
Бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-138	-0,5
Пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-130	36
2-Метилбутан (изопентан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	-160	28
2,2-Диметилпропан (неопентан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-20	9,5
Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-95	69
Гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-91	98
Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-57	126
Нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-54	151
Декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	-30	174
Пентадекан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	10	270,5
Эйкозан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	37	343

При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы (рис. на примере гексана).

Алканы практически не растворимы в воде, так как их молекулы малополярны и не взаимодействуют с молекулами воды. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом. Они хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких как бензол, тетрахлорметан (четырёххлористый углерод), диэтиловый эфир и др.

Природными источниками алканов являются нефть, попутные нефтяные газы и природный газ. Наибольшее значение имеет нефть. Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, в основном углеводородов. В ней также содержатся в небольшом количестве кислород-, азот- и серосодержащие соединения. В зависимости от месторождения нефти углеводородный состав может быть представлен как алканами, так и другими группами углеводородов. Нефть используется как топливо и ценное сырье для химической промышленности.

§3. Получение алканов

Для получения алканов используют в основном природные источники. Газообразные алканы получают из природного и попутных нефтяных газов, а твердые алканы - из нефти. Природной смесью твердых высокомолекулярных

алканов является горный воск (озокерит) - разновидность твердого природного битума.

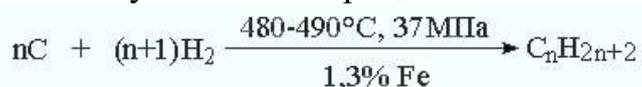
1. Перегонка. Это физический способ переработки нефти. Углеводороды нефти различаются по молекулярным массам, а следовательно, и температурам кипения. Поэтому простой перегонкой нефть можно разделить на ряд фракций, различающихся по температурам кипения.

Таким способом получают петролейный эфир (до 60°C; C₅-C₆); авиационный бензин (60-180°C; C₆-C₁₀); бензин (до 200°C; C₁₁-C₁₂); керосин и реактивное топливо (175-280°C; C₇-C₁₄); дизельное топливо (200-350°C; C₁₃-C₁₈). Фракция, имеющая температуру кипения выше 360°C, называется мазутом (C₁₈-C₂₅). Фракция, содержащая углеводороды C₂₅ и более высокомолекулярные углеводороды, не перегоняется; из нее получают тяжелые масла, вазелин, парафин.

2. Каталитический крекинг. В отличие от перегонки, крекинг (от англ. cracking-расщепление) представляет собой процесс химической переработки нефти, заключающийся в расщеплении высших углеводородов и получении более ценных низших алканов, составляющих, например, фракцию бензина и т. д. При нагревании нефти до температуры 500°C в присутствии алюмосиликатных катализаторов (оксид алюминия Al₂O₃ на силикагеле SiO₂) происходит разрыв связей между атомами углерода в цепи и образуются алканы с меньшим числом атомов углерода (C₅-C₁₀) и разветвленной цепью.

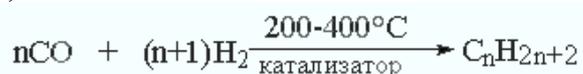
Природный газ состоит в основном из метана (до 95%) с небольшой примесью этана и пропана. Попутный нефтяной газ, кроме метана, содержит значительное количество этана, пропана, бутана. Природный и нефтяной газы используются как высококалорийное топливо, а также как сырье для ряда крупных химических производств.

3. Многие предельные углеводороды можно получать методом гидрирования углей. Этот процесс называют газификацией угля (Бертло, 1869)



Так как при этом из твердого угля образуется смесь жидких продуктов, процесс называется сжижением угля. С тех пор исследования в этой области с каждым годом приобретают все больший размах, т.к. имеются большие запасы угля, а запасы нефти уменьшаются с катастрофической быстротой. В настоящее время разработано и внедрено в производство много вариантов получения различных химических продуктов газификации угля. Этим способом сейчас промышленно получают газолин, дизельное масло, керосин, мазут, смазочное масло и др. Газы (оксид углерода и водород), получаемые газификацией угля, используют как исходный продукт для синтеза по Фишеру-Тропшу.

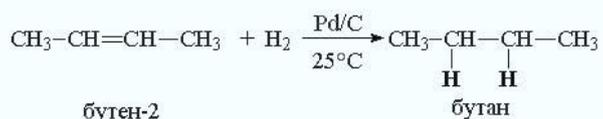
4. Метод Фишера-Тропша. С этой же целью используют смесь оксида углерода и водорода (синтез-газ) в присутствии катализатора (кобальта или никеля):



В качестве катализатора используют, чаще всего, никель и кобальт. Образующиеся алканы находят применение в качестве моторного топлива (синтетический бензин - "синтин").

Также для получения алканов используется ряд синтетических лабораторных методов.

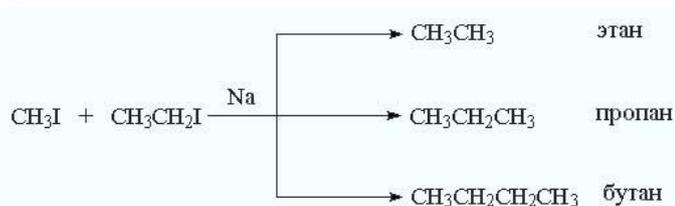
5. При взаимодействии алкенов с водородом (реакция гидрирования) в присутствии металлических катализаторов (никель, платина, палладий) происходит присоединение водорода по двойным связям с образованием алканов.



6. Получение из галогенопроизводных. При взаимодействии галогеналканов с металлическим натрием получают алканы с удвоенным числом атомов углерода. Эта реакция была открыта французским химиком Ш.А. Вюрцем (1854) и носит его имя.



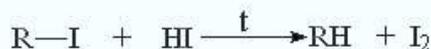
Если взять два разных галогеналкана, то получится смесь различных алканов.



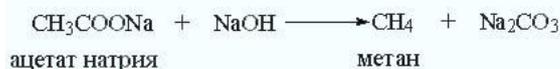
7. Восстановление галогеналканов. Часто проводят восстановление галогеналканов водородом в присутствии катализаторов - металлов платиновой группы.



Одним из методов замещения атома галогена является восстановление галогеналканов и спиртов действием иодоводородной кислотой.

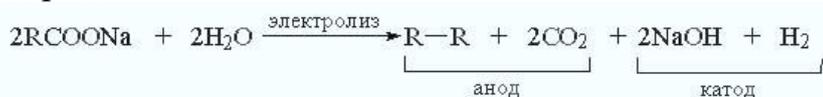


8. Получение из солей карбоновых кислот. При сплавлении безводных солей карбоновых кислот со щелочами получают алканы, содержащие на один атом углерода меньше по сравнению с углеродной цепью исходных карбоновых кислот. Справедливости ради необходимо отметить, что с хорошим выходом по такой схеме получается только метан. Декарбокислирование дает более удовлетворительные результаты в случае ароматических и гетероциклических карбоновых кислот.



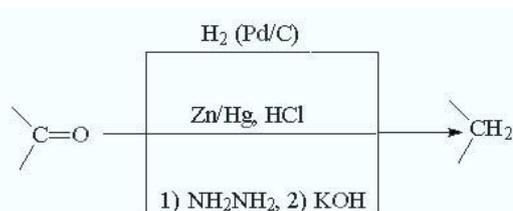
В этих реакциях, как правило, берется не сам гидроксид натрия NaOH, а его смесь с гидроксидом кальция Ca(OH)₂, называемая натронной известью.

9. Электролиз солей щелочных металлов и карбоновых кислот (реакция Кольбе). Реакция может быть использована для получения симметричных углеводородов.



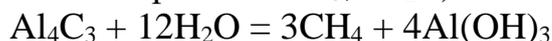
Реакция аналогична реакции Вюрца. Из смеси двух карбоновых кислот аналогично реакции Вюрца получают один несимметричный и два симметричных алкана.

10. Получение алканов из альдегидов и кетонов. Карбонильная группа альдегидов и кетонов легко превращается в метиленовую группу различными путями, которые можно использовать для синтеза. 2) Кижнер, Вольф, 3) Клеменсен



11. Гидролиз карбидов металлов. Углерод при взаимодействии со многими металлами образует карбиды металлов. Они делятся на две большие группы: карбиды металлического характера, называемые также карбидами внедрения; и карбиды солеобразного характера, или ионные карбиды. Ионные карбиды легко реагируют с водой или разбавленной кислотой, образуя углеводороды. Эти карбиды, в свою очередь, делятся на три группы:

11.1. Карбиды, при гидролизе, которых образуется метан. (Карбиды алюминия и бериллия Al_4C_3 , Be_2C)



11.2. Карбиды при гидролизе, которых образуется ацетилен. (Na_2C_2 , K_2C_2 , CaC_2 , BaC_2 , Cu_2C_2 , Ag_2C_2)

11.3. Карбиды при гидролизе, которых образуется смесь углеводородов (карбиды переходных металлов).

12. Переработка отходов биологического происхождения. В безвоздушной среде при разложении остатков животных и растительных организмов образуется метан. Этот способ в настоящее время, начинают использовать на практике, т.к. он позволяет бытовые отходы и другие загрязнители окружающей среды (биологического происхождения) превращать в ценное топливо.

В результате жизнедеятельности анаэробных бактерий ежегодно в атмосферу выделяется 500-800 млн.т. метана, что эквивалентно 4-7 млн. баррелей нефти. Функционирование бактерий приводящее к образованию метана, называется анаэробным дыханием. В настоящее время существуют биогазовые установки, которые могут перерабатывать отбросы и отходы жизнедеятельности животных.

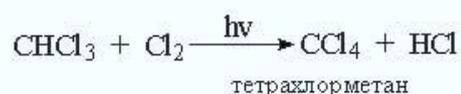
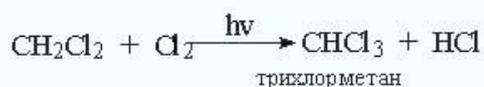
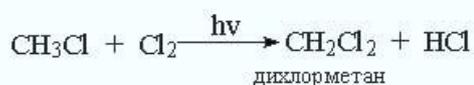
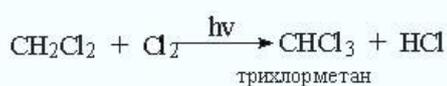
§4. Химические свойства алканов.

В обычных условиях алканы химически инертны. Они устойчивы к действию многих реагентов: не взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами, с концентрированными и расплавленными щелочами, не окисляются сильными окислителями - перманганатом калия KMnO_4 , хромовой смесью (дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, и концентрированная серная кислота H_2SO_4). Русский химик М.И. Коновалов (1858-1906) назвал алканы "химическими мертвецами".

Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью σ -связей С-С и С-Н, а также их неполярностью, т.е. симметричным распределением электронной плотности в межъядерном пространстве. Равномерное распределение электронной плотности связано с небольшим различием в электроотрицательности атома углерода в sp^3 -гибридном состоянии и атома водорода.

1. неполярные связи С-С и С-Н в алканах не склонны к ионному разрыву, но способны расщепляться гомолитически под действием активных свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны радикальные реакции, в результате которых получают соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. Следовательно, алканы вступают в реакции, протекающие по механизму радикального замещения, обозначаемого символом SR (от англ. radical substitution).

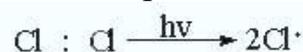
1.1. Галогенирование. Она протекает при освещении УФ-светом или в темноте при сильном нагревании, а также в присутствии катализаторов. Сравнительно легко алканы вступают в реакцию замещения с хлором и бромом, очень трудно - с иодом. С фтором реакция протекает со взрывом (поэтому обычно фтор разбавляют азотом или используют растворители). В результате замещения водорода галогеном образуются галогенпроизводные алканов. Например, хлорирование метана протекает с последовательным замещением в его молекуле всех атомов водорода на хлор:



Механизм реакции

Реакция протекает в несколько стадий.

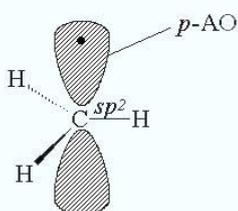
1. Инициирование. На этой стадии происходит распад молекулы хлора на два свободных радикала (например, под действием УФ-излучения).



2.Рост цепи. Радикал хлора атакует связь С-Н в молекуле метана, вырывает радикал водорода и образует нейтральную молекулу хлороводорода HCl. Связь С-Н при этом разрывается гомолитически. Молекула метана превращается в свободный метильный радикал CH₃.



В метильном радикале атом углерода находится в состоянии sp³-гибридизации, т.е. имеет плоское строение. На негибридизованной р-орбитали находится один неспаренный электрон (рис.). Высокая реакционная способность метильного радикала объясняется стремлением к образованию ковалентной связи с участием этого электрона и доступностью для взаимодействия р-орбитали. Стадия образования свободного углеводородного радикала является лимитирующей (т.е. самой медленной) и определяет скорость всего процесса



Метильный радикал атакует молекулу хлора, происходит гомолитический разрыв связи и образуются молекула хлорметана и свободный радикал хлора.



Радикал хлора снова атакует молекулу метана и далее повторяются описанные выше реакции. По мере накопления в реакционной среде первого продукта реакции - хлорметана, он становится объектом атаки свободным радикалом хлора. Таким образом идет образование ди-, а в дальнейшем три- и тетрахлорзамещенного метана.

В результате получается смесь продуктов различной степени хлорирования - хлорметан CH₃Cl, дихлорметан CH₂Cl₂ трихлорметан CHCl₃ и тетрахлорметан CCl₄. Процессы такого типа называют цепными, так как один свободный радикал хлора мог бы инициировать хлорирование всех молекул метана, имеющих в реакционной среде.

3.Обрыв цепи. Последовательно идущие реакции роста цепи могут прерваться, если произойдет исчезновение свободного радикала. Чаще всего обрыв цепи происходит за счет взаимодействия радикалов хлора между собой. Поэтому реакционную смесь алкана и хлора нужно постоянно облучать или нагревать для образования свободных радикалов хлора.



Высшие алканы также подвергаются галогенированию в условиях цепной свободнорадикальной реакции.

В заключении можно сделать некоторые выводы:

1. Галогенирование начинается только под действием инициатора радикальных реакций (УФ-свет, радикальные реагенты, нагревание).

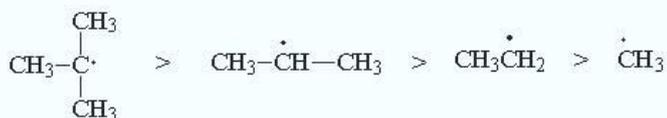
2. Реакционная способность в ряду галогенов уменьшается в ряду:



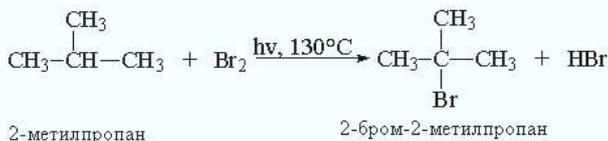
Галогенирование под действием фтора и хлора может выйти из под контроля и приобрести взрывной характер.

3. Реакционная способность водорода у третичного атома углерода выше, чем у вторичного, а вторичного выше, чем у первичного.

Свободный атом галогена атакует прежде всего атом водорода у третичного атома углерода, затем у вторичного и в последнюю очередь у первичного, т.е. проявляется избирательность в атаке галогена. Это объясняется тем, что легче всего гомолитически разрывается связь третичного атома углерода с водородом – энергия связи 376 кДж/моль; затем вторичного – 390 кДж/моль и, наконец, первичного – 415 кДж/моль. Поэтому и устойчивость образующихся при этом радикалов будет уменьшаться в ряду:

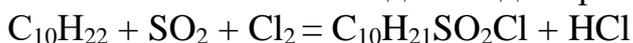


Так, при взаимодействии 2-метилпропана с бромом получается исключительно 2-бром-2-метилпропан.



Развитие теории цепных свободнорадикальных реакций связано с именем крупнейшего советского ученого Н.Н. Семенова.

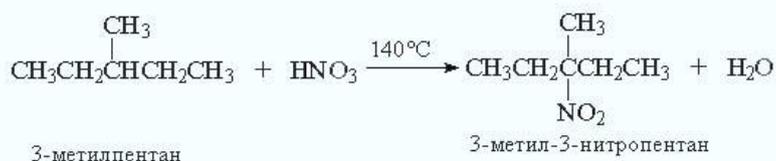
1.2. Сульфохлорирование Реакция сульфохлорирования осуществляется действием на алканы смесью диоксида серы и хлора:



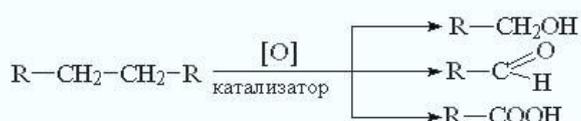
При взаимодействии сульфохлорида со щелочью образуется алкилсульфонат:



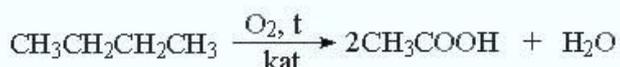
2. Нитрование. При действии на алканы разбавленной азотной кислотой (10–20%) при температуре 110–140 °С и небольшом давлении происходит замещение атома водорода на нитрогруппу. Реакция носит имя открывшего ее в 1888 г. русского ученого М.И. Коновалова. Нитрование протекает по механизму свободнорадикального замещения. Инициатором реакции является радикал NO_4 . Как и в других свободно-радикальных процессах, при нитровании в молекулах алканов легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода.



3. Окисление. При обычных условиях алканы устойчивы к действию даже сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). Поэтому при добавлении к алканам водного раствора перманганата калия окраска раствора не меняется. Однако при каталитическом окислении (в присутствии солей марганца) и одновременном нагревании происходит окисление алканов (особенно высших) с образованием многих кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, карбоновых кислот и др.).



Например, в промышленности широко используется способ получения уксусной кислоты окислением кислородом воздуха бутана. Реакция протекает по радикальному механизму.

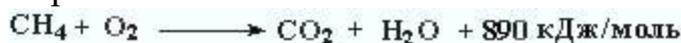


Основным способом переработки метана является его конверсия – окисление водяным паром, кислородом или оксидом углерода (IV) в присутствии катализатора и при высокой температуре:



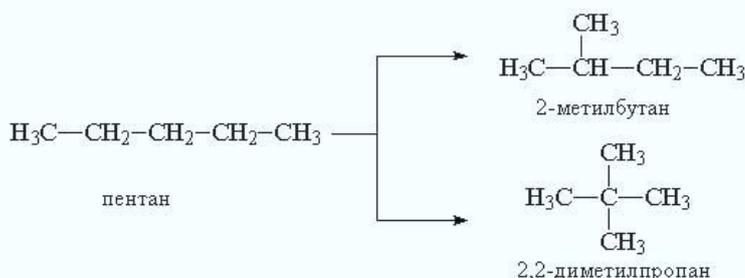
В результате этих реакций образуется синтез-газ (водяной газ) – ценное сырье для получения многих органических соединений (углеводородов, метилового и других спиртов и т.д.).

На воздухе алканы горят с образованием оксида углерода (IV) и воды. Например:



При этом выделяется значительное количество теплоты. Поэтому они широко используются в быту и технике в качестве высококалорийного топлива.

4. Изомеризация. При этой реакции неразветвленная углеродная цепь превращается в разветвленную. Это сопровождается разрывом связей C-C:



Процесс изомеризации проходит при нагревании в присутствии катализатора (AlCl_3). В эту реакцию вступают только те алканы, которые в углеродной цепи содержат не менее четырех углеродных атомов.

5. Термическое разложение (Крекинг). Известно, что алканы устойчивы только при сравнительно невысоких температурах. При нагревании алканов до 500°C и выше (без катализаторов или в их присутствии) они разлагаются с разрывом связей С–С и С–Н. В результате происходит образование более простых углеводородов – предельных и непредельных. Этот процесс называют крекингом.

Крекинг нефтяных продуктов. Этот метод переработки нефтяных продуктов был открыт в 1891 г русским инженером (впоследствии – академиком) В.Г. Шуховым.

Различают два основных типа крекинга – термический и каталитический.

Термический крекинг проводят при температуре 470 – 650 °С и давлении до 7 МПа. Углеводороды с большой молекулярной массой при крекинге превращаются в более ценные продукты - предельные и непредельные углеводороды с более низкой молекулярной массой.

Строение продуктов крекинга определяется структурой исходного алкана и условиями проведения крекинга. Термический крекинг - свободнорадикальный процесс.

Продукты крекинга разделяют на ректификационной колонне. Наиболее ценная жидкая фракция - бензиновая. Бензин, полученный при крекинге, имеет более высокое октановое число, чем бензин прямой перегонки нефти. Однако химическая стойкость такого бензина невысокая, так как в его состав входят алкены, которые со временем окисляются и образуют смолообразные продукты.

Каталитический крекинг протекает в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, Cr_2O_3 , алюмосиликаты) при температуре 470 – 500°C и давлении 0,01 – 0,1 МПа. Каталитическому крекингу подвергают в основном дизельную фракцию. При этом происходит не только разрыв углеводородных цепей в молекуле (как при термическом крекинге), но и процессы изомеризации - превращение неразветвленных углеводородов в разветвленные. Это способствует образованию высокооктанового горючего.

Каталитический крекинг - более прогрессивный метод переработки нефтяного сырья, чем термический.

В результате каталитического крекинга образуется смесь жидких и газообразных углеводородов, которые разделяют на ректификационных колоннах. Газы каталитического крекинга содержат предельные (пропан и бутан) и непредельные (пропен и бутен) углеводороды. После разделения их используют для синтеза разнообразных органических соединений.

6. Пиролиз и риформинг. Если продукты нефтепереработки нагревать до температуры 650 – 700°C при обычном давлении, то такой процесс называют пиролизом. При этом также происходит разрыв длинных углеродных цепей на более короткие. В результате увеличивается выход газообразных продуктов.

Бензин, полученный перегонкой нефти, можно превратить в высокосортный путем каталитического риформинга. Он протекает при 500°C в присутствии платинового катализатора. Если при крекинге в качестве сырья используют различные фракции нефти (от лигроина до мазута), то при риформинге сырьем служат низкооктановые бензины или лигроины, из которых

получают высокооктановые бензины и ароматические углеводороды (в основном бензол).

Пиролиз и каталитический риформинг являются разновидностью крекинга нефтепродуктов.

§5. Отдельные представители и их применение

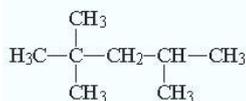
Метан CH_4 является главной составной частью природных (до 98%) и попутных газов. В значительных количествах он присутствует в газах нефтепереработки. Метан используют в основном в качестве дешевого топлива в промышленности и быту.

Метан – бесцветный газ, без запаха. Для обнаружения его утечки в газопроводах используют некоторые сильно пахнущие вещества (одоранты), например низшие тиоспирты. В смеси с воздухом метан взрывоопасен.

Метан является ценным сырьем для химической промышленности. Из него получают ацетилен, галогенопроизводные, метанол, формальдегид и другие вещества. Метан служит для производства синтез-газа, газовой сажи:

Этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и пентаны C_5H_{12} применяют для получения соответственно этилена, пропилена, дивинила и изопрена. Пропан в смеси с бутаном используют в качестве топлива (бытовой сжиженный газ, транспортируемый в баллонах).

Изооктан C_8H_{18} (2,2,4–триметилпентан) - ценная составная часть высококачественного горючего (бензина) для двигателей внутреннего сгорания:



Моторное топливо должно обладать максимальной устойчивостью к детонации. В двигателях внутреннего сгорания детонация вызывается преждевременным воспламенением горючей смеси. Наименее детонируют разветвленные углеводороды, например такие, как изооктан. Его стойкость к детонации принята за 100 (н-гептан, наоборот, за 0). Поэтому качество бензинов характеризуют "октановым числом" (например, 76; 93 и др.).

Для повышения детонационной стойкости бензина к нему добавляют антидетонаторы (раньше добавляли тетраэтилсвинец и др.).

Вазелиновое масло - смесь алканов до C_{15} , бесцветная жидкость, без запаха и вкуса, используется в медицине и парфюмерии. В технике - основа кислотостойких, неокисляющихся смазочных масел.

Вазелин - смесь жидких и твердых алканов до C_{25} . В медицине применяется как основа мазей.

Парафин - смесь твердых алканов C_{18} - C_{35} . Белая масса без запаха и вкуса, применяется для пропитки различных материалов (бумага, ткани, древесина) для придания им гидрофобных свойств, т.е. несмачиваемости водой. В медицине используется для физиотерапевтических процедур (парафинолечение).

Озокерит, горный воск-природная смесь высших алканов. После выделения из горных пород и очистки озокерит применяется в медицине с той

же целью, что и парафин. Имеет более высокую по сравнению с парафином температуру плавления (около 80 °С).

§6. Лабораторная работа «Получение и химические свойства предельных углеводородов»

Оборудование: фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровая чашка, стеклянные палочки, газоотводные трубки, зажимы, пробирки, лучина (спички), тигли, пипетки, синяя лакмусовая бумага.

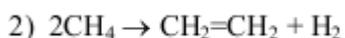
Реактивы: кислоты: серная (концентрированная), соляная (конц); натронная известь (смесь гидроксида натрия с оксидом кальция), гидроксид натрия, мыльный раствор (1 г мыла на 30-40 мл воды с добавлением 4-5 мл глицерина), 5% бром в четыреххлористом углеводе, бромная вода, перманганат калия (водный 5% и кристаллический), карбонат натрия (5%), известковая (баритовая) вода, раствор аммиака (25%), ацетат натрия (калия или кальция), жидкие углеводороды (гексан, пентан), смесь жидких углеводородов бензин (C₅ – C₁₁) или керосин (C₁₂ – C₁₈), парафин (C₁₆ – C₄₀).

Опыт 1. Получение метана

Наиболее удобный лабораторный метод получения метана – взаимодействие ацетата натрия (калия или кальция) с натронной известью. Щелочное плавление солей карбоновых кислот является общим способом получения предельных углеводородов. Образующиеся при этом углеводороды содержат в молекуле на один атом углерода меньше, чем исходная соль карбоновой кислоты. Запишите уравнение реакции получения метана из ацетата натрия и натронной извести:



Реакция получения метана требует сильного нагревания. Однако чрезмерный нагрев смеси ведет к побочным реакциям и получению нежелательных продуктов – ацетона, этилена, углекислого газа, водорода и др. Например:



Предельные углеводороды можно получать двумя способами: в пробирке с газоотводной трубкой или в колбе Вюрца (если необходимо получить большое количество алкана). При использовании метана для следующих опытов его желательно очищать от примесей, которые могут привести к нехарактерным реакциям. Для получения метана предварительно в ступке готовят смесь ацетата натрия и натронной извести (в объемном отношении 1:3 соответственно); эту смесь тщательно перемешивают и растирают в ступке. Затем этой смесью наполняют половину сухой пробирки, плотно закрывают газоотводной трубкой (рис. 1) и начинают нагревать на пламени. Через 1-2 мин образующийся метан частично собирают (методом вытеснения воды) в две пробирки и закрывают их; первую – резиновой пробкой, а вторую пробкой с газоотводной трубкой,

снабженную зажимом. Образующийся метан в пробирке с реакционной смесью используют для изучения его физических свойств.

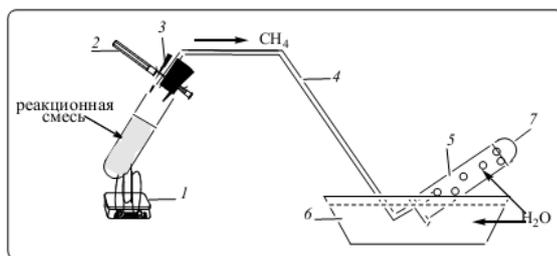


Рис. 1. Получение метана в пробирке.
1- сухое горючее, 2- держатель, 3- резиновая пробка, 4- газоотводная трубка, 5- наполненная водой пробирка, 6- кристаллизатор с водой, 7- собирающийся в пробирке метан.

Опыт 2. Определение качественного состава метана

Над пламенем горящего метана держат повернутый вверх дном чистый и сухой химический стакан (рис. 2). Стенки стакана становятся влажными, что свидетельствует о содержании в метане воды. После этого ополаскивают стакан известковой (баритовой) водой. На стенках стакана появляются белые пятна и полосы образующегося нерастворимого карбоната бария (или кальция), что свидетельствует о содержании в метане CO₂. Уравнения реакций образования карбонатов запишите.

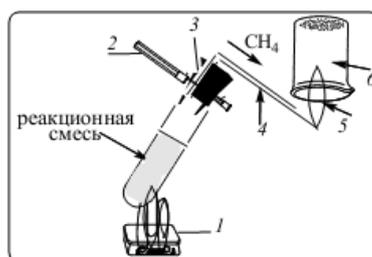


Рис. 2. Определение состава метана.
1- сухое горючее, 2- держатель, 3- резиновая пробка, 4- газоотводная трубка, 5- пламя горящего метана, 6- химический стакан.

Опыт 3. Реакции с жидкими насыщенными углеводородами

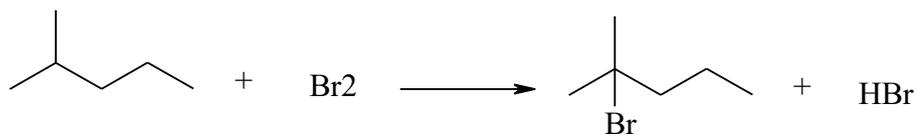
В качестве жидких насыщенных углеводородов используют очищенные гексан (или пентан), бензин (керосин).

а) Отношение жидких алканов к водному раствору перманганата калия. В пробирку наливают 1 мл насыщенных углеводородов и 1 мл 5% раствора карбоната натрия, затем по каплям при встряхивании добавляют раствор перманганата калия. Изменяется ли окраска раствора? Сделайте вывод по отношению алканов к водному раствору перманганата калия.

Жидкие углеводороды как и метан **не реагируют с перманганатом калия**

б) Бромирование алканов. К 1 мл насыщенных углеводородов приливают несколько капель 5% раствора брома в четыреххлористом углероде. Содержимое пробирки перемешивают и отмечают исчезает ли окраска при комнатной температуре. Затем смесь нагревают на водяной бане. Окраска брома постепенно исчезает, одновременно образуется газообразный бромоводород. Его обнаруживают по изменению цвета влажной синей лакмусовой бумажки, внесенной пинцетом в верхнюю часть пробирки и по образованию тумана, который получается при внесении стеклянной палочки, смоченной 25% раствором аммиака, в пары, выделяющиеся из пробирки. Напишите уравнение

реакции на примере бромирования 2-метилпентана (получение монобромпроизводного).



Укажите условия этой реакции. По какому механизму осуществляется взаимодействие алканов с бромом?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №7.

Тема: Химия ненасыщенных углеводородов. Алкены, алкадиены, алкины

Учебно-целевые задачи: Изучить ненасыщенные углеводороды.

Перечень практических навыков.

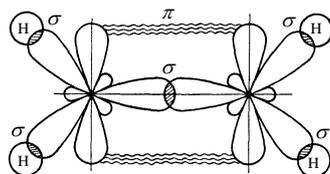
- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

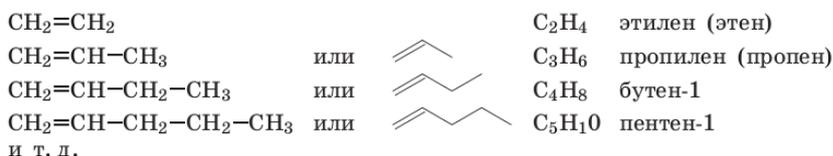
1. Гомологический ряд алкенов, строение, номенклатура и изомерия.
2. Физические свойства алкенов
3. Способы получения алкенов
4. Химические свойства алкенов.
5. Применение алкенов.
6. Гомологический ряд, строение, номенклатура и изомерия алкадиенов.
7. Физические свойства алкадиенов
8. Способы получения алкадиенов
9. Химические свойства алкадиенов.
10. Гомологический ряд алкинов, строение, номенклатура и изомерия.
11. Физические свойства алкинов
12. Способы получения алкинов
13. Химические свойства алкинов.
14. Применение алкинов.

§1. Гомологический ряд алкенов

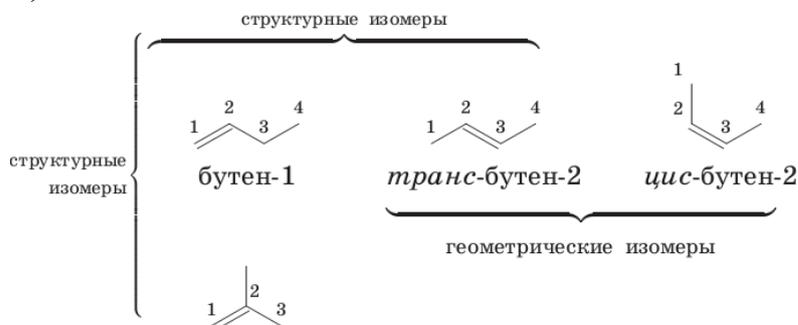
Алкенами называются углеводороды с двойной связью. Атомы углерода, связанные двойной связью sp^2 -гибридизованы, т.е. имеют плоское строение – угол связи составляет 120° . Негибридные p -орбитали перекрываясь образуют π -связь.



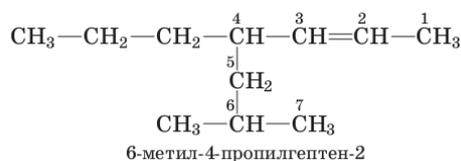
Гомологический ряд алкенов начинается этиленом (по номенклатуре ИЮПАК — этеном):



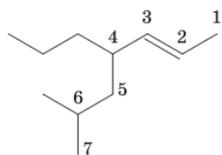
В молекулах алкенов только одна двойная связь. В этом случае атомов водорода ровно вдвое больше, чем атомов углерода, поэтому общая формула гомологического ряда алкенов C_nH_{2n} . Если двойных связей две, три или больше, такие соединения выделяют в отдельные классы диенов, триенов и т. д. (в общем случае — полиенов). Химические свойства полиенов обычно отличаются от свойств алкенов, поскольку двойные связи способны влиять друг на друга — в этом мы убедимся уже в следующем параграфе. Изомерия алкенов более разнообразна по сравнению с алканами, и причина тому — наличие двойной связи. К изомерии углеродного скелета добавляется изомерия положения кратной связи. А поскольку свободное вращение вокруг двойной связи не происходит, к структурным изомерам добавляются еще и пространственные (геометрические).



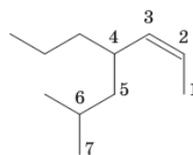
Молекула этилена имеет плоское строение, все углы между связями близки к 120. В других алкенах плоским является лишь тот участок молекулы, который принадлежит двойной связи. Двойная связь короче и прочнее простой связи С С. На рис. 8 показаны шаростержневые модели молекул некоторых алкенов. Алкены называют по тем же правилам, что и алканы, но суффикс «ан» заменяется на «ен». Главную цепь выбирают аналогично — она должна быть самой длинной и разветвленной. Новое требование — главную цепь нумеруют так, чтобы двойная связь получила наименьший номер. По правилам ИЮПАК двойная связь старше таких заместителей, как метил, этил и других подобных. К суффиксу «ен» добавляют номер атома углерода, от которого начинается двойная связь.



В приведенной выше структурной формуле не учтена возможность цис/транс-изомерии. Если это несущественно для химической реакции алкена, вид геометрического изомера указывать необязательно. Тем не менее полезно ознакомиться с современным написанием структурных формул геометрических изомеров таких соединений:



транс-6-метил-4-пропилпентен-2



цис-6-метил-4-пропилпентен-2

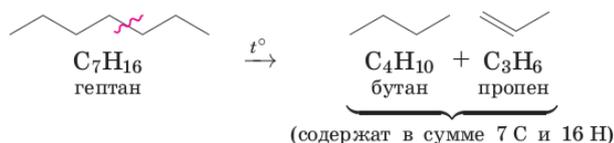
Физические свойства некоторых алкенов

<i>n</i>	Название	Формула	Строение без учета геометрической изомерии	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
2	этилен	C_2H_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-105
3	пропен	C_3H_6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-48
4	бутен-1	C_4H_8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-6
4	<i>цис</i> -бутен-2	C_4H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	4
4	<i>транс</i> -бутен-2	C_4H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1
5	пентен-1	C_5H_{10}	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	30
5	<i>цис</i> -пентен-2	C_5H_{10}	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	38
5	<i>транс</i> -пентен-2	C_5H_{10}	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	36
6	гексен-1	C_6H_{12}	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	64

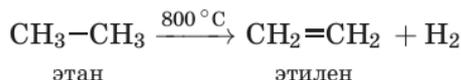
§2. Получение алкенов

Наличие двойной связи в молекулах углеводородов делает такие соединения чрезвычайно ценными химическими продуктами. Это связано с тем, что реакциял-связи гораздо разнообразнее реакций простых связей С С. Ниже описываются важнейшие способы введения двойной связи в остовы углеводородов.

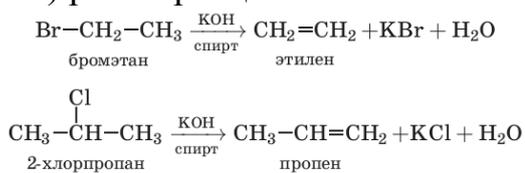
1. Термический крекинг алканов. Этот способ используется в промышленности. Газообразные алканы, разбавленные водяным паром, пропускают через нагретые трубки при температуре около 800 С. Время пребывания реагентов в реакторе-трубке должно быть очень небольшим, иначе образующиеся продукты вступят в дальнейшие реакции. Крекинг протекает по радикальному механизму. При крекинге происходят реакции разрыва связей С-С и дегидрирования, т. е. отщепления молекул водорода от углеводородного остова. Приставка «де» в названии реакции означает удаление, отщепление. Запишем одну из возможных реакций крекинга.



Таким образом, при крекинге образуется смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов с меньшим (чем у исходных алканов) числом атомов углерода. Продукты реакции имеют разные температуры кипения, поэтому их разделяют перегонкой. В промышленности очень широко используется крекинг этана. В этом случае продуктами крекинга являются этилен и водород.

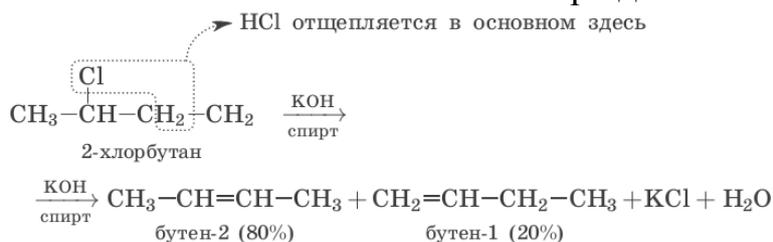


2. Взаимодействие галогеналканов со спиртовым раствором щелочи или дегидрогалогенирование. «Гидрогалогены» — это переименованное название галогенводородов HX, где X — F, Cl, Br, I. Следовательно, дегидрогалогенирование — это отщепление атома галогена и атома H из соединений типа R X (галогеналканов) под действием спиртового (но не водного!) раствора щелочи.



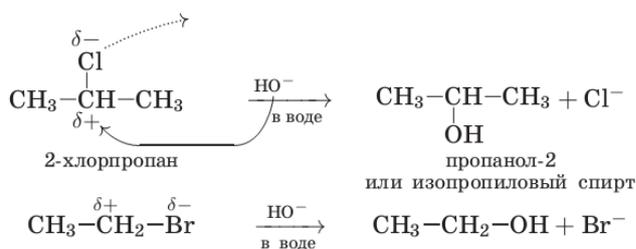
Алкены с двойной связью в середине углеродной цепи более устойчивы, чем с двойной связью на конце цепи. Опытным путем это установил русский химик Александр Михайлович Зайцев.

ПРАВИЛО ЗАЙЦЕВА Если возможен выбор между двумя разными направлениями отщепления HX, основным продуктом будет алкен с наибольшим числом заместителей при двойной связи.



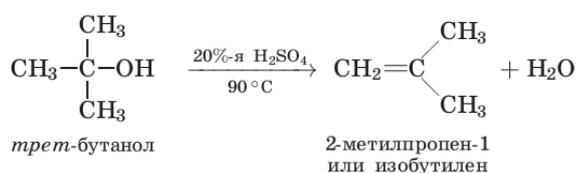
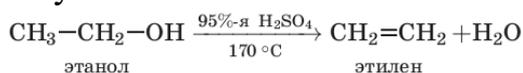
Эта реакция идет по ионному механизму, т. е. действующими промежуточными частицами здесь являются уже не радикалы, а ионы. Сильное основание OH⁻ — отнимает атом водорода связи C-H с образованием молекулы воды. Одновременно от соседнего углеродного атома в раствор уходит ион галогена.

Дегидрогалогенирование всегда сопровождается побочной реакцией замещения галогена на OH-группу с образованием спиртов — соединений с общей формулой ROH, где R — углеводородный остаток. Побочную реакцию можно сделать основной, если использовать водный раствор щелочи.

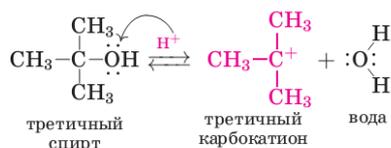
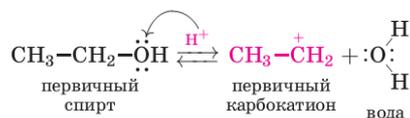


Вводном растворе ион OH^- не такое сильное основание, как в спиртовом. Поэтому он не способен отщепить атом водорода от прочной связи $\text{C}-\text{H}$ и в водном растворе быстрее происходит замещение галогена на OH -группу.

3. Дегидратация спиртов. Из спиртов в присутствии сильных кислот тоже можно получить алкены.



Дегидратация— отщепление молекулы воды (не путайте с дегидрированием— отщеплением молекулы водорода). Спирты с OH -группой при третичном атоме углерода (третичные спирты) подвергаются дегидратации легче, чем вторичные, а вторичные легче, чем первичные. Знание механизма реакции позволяет объяснить этот факт: кислота помогает превращать спирты в короткоживущие промежуточные частицы —карбокатионы.



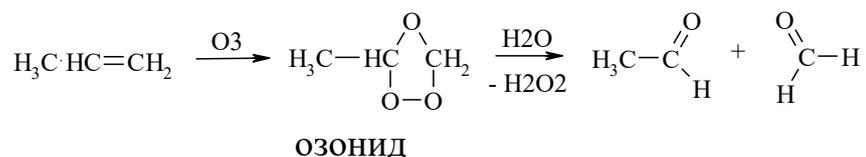
Карбокатионы — это неустойчивые органические ионы с положительным зарядом на атоме углерода. На внешней электронной оболочке атома C^+ в карбокатионе формально уже не 8, а 6 электронов, поэтому карбокатионы — частицы с дефицитом (недостатком) электронов. Соседние алкильные группы, как вы знаете, являются донорами электронов и способны частично гасить электронный дефицит на атоме углерода, несущем положительный заряд. Поэтому ряд относительной устойчивости карбокатионов такой же, как у радикалов: наиболее устойчивы третичные, затем вторичные и самые неустойчивые — первичные карбокатионы. Карбокатионы способны избавляться от положительного заряда (и связанного с этим дефицита электронов), отщепляя ион водорода H^+ от соседнего атома C . При этом образуется устойчивое нейтральное соединение — алкен.

на серебряном катализаторе $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (оксид этилена)

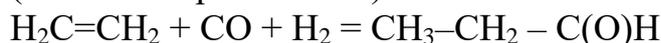


В присутствии солей меди $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO}$ (уксусный альдегид).

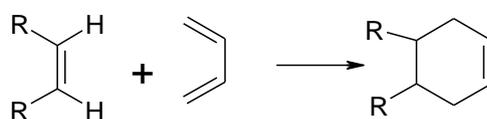
2.4. Окисление озоном – озонлиз



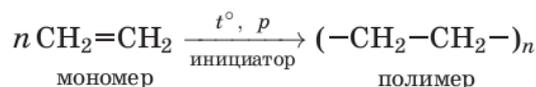
3. Гидроформилирование алкенов (оксосинтез) – получение альдегидов (катализатор - кобальт)



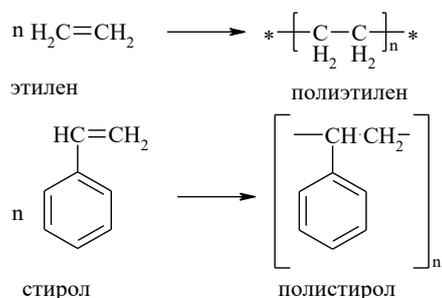
4. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера) – алкен способен взаимодействовать с сопряженной системой диенов и давать производные циклогексена:



5. Полимеризация – молекулы алкенов способны присоединяться друг к другу, как это происходит в реакции полимеризации этилена.



Исходное вещество для полимеризации называется мономером, а продукт этой реакции — полимером. Индекс n в формуле полимера называется степенью полимеризации (значение n может достигать десятков тысяч).



В результате полимеризации этилена образуются гигантские макромолекулы с молекулярной массой от 30 000 до 800 000 в зависимости от сорта полиэтилена. В промышленных реакторах полиэтилен получают в виде гранул, которые затем направляют на переработку в изделия. В повседневной жизни нас окружает большое количество разнообразных предметов из полиэтилена. Полимеризации подвергается не только этилен, но и его гомологи и галогенпроизводные.

§4. Применение этилена и его производных

Производство полимеров — чрезвычайно важная область применения этилена и его производных. Алкены играют большую роль и в других сферах —

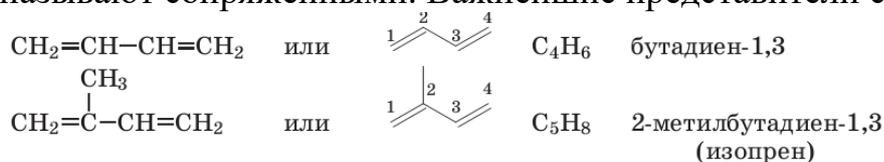
как в промышленности, так и в живой природе. Например, этилен — это гормон растений; он ускоряет созревание плодов, опадание листьев осенью, стимулирует синтез в поврежденных растениях защитных фенольных соединений. Фрагменты алкенов мы встретим в молекулах растительных жиров, феромонов (веществ для внутривидовой сигнализации у животных), душистых веществ. Галогенпроизводные этилена ежегодно производят в мире миллионами тонн. Они применяются как растворители в промышленности, служат исходными веществами для синтеза полимеров и фреонов — легкокипящих жидкостей для холодильной техники.

§5. Строение, изомерия, номенклатура алкадиенов

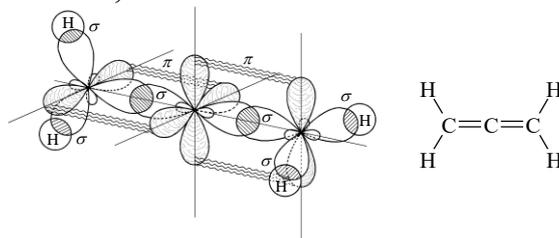
Алкадиены — непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} .

Если двойные связи разделены в углеродной цепи двумя или более одинарными связями (например, пентадиен-1,4), то такие двойные связи называются изолированными. Химические свойства алкадиенов с изолированными двойными связями не отличаются от свойств алкенов с той лишь разницей, что в реакции могут вступать не одна, а две двойные связи независимо друг от друга.

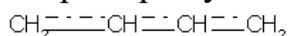
Если двойные связи разделены в цепи только одной s-связью, то их называют сопряженными. Важнейшие представители сопряженных диенов:



Существуют также диены с системой $C=C=C$, называемые аленами: такие двойные связи называют кумулированными. Первый член гомологического ряда — аллен $CH_2=C=CH_2$: бесцветный газ с $t_{пл} = -136,2\text{ }^\circ\text{C}$ и $t_{кип} = -34,5\text{ }^\circ\text{C}$.



Рассмотрим только сопряженные диены, имеющие большое практическое значение. В сопряженных диенах p-электронные облака двойных связей перекрываются между собой и образуют единое p-электронное облако. В сопряженной системе p-электроны уже не принадлежат определенным связям, они делокализованы по всем атомам, поэтому структуру диенов можно изобразить следующим образом (на примере бутадиена):



Пунктирные линии показывают область делокализации электронов и обозначают промежуточный порядок связи между $C-C$ и $C=C$. Цепь сопряжения

может включать большое число двойных связей. Чем она длиннее, тем больше делокализация р-электронов и тем устойчивее молекула.

Для алкадиенов характерны те же виды изомерии, что и для алкенов:

- 1) изомерия углеродного скелета.
- 2) изомерия положения двойных связей
- 3) цис-транс-изомерия.

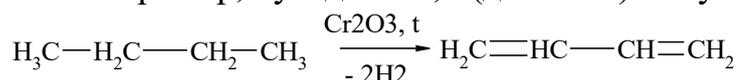
Номенклатура. Главную цепь в диенах выбирают так, чтобы она содержала обе двойные связи, и нумеруют с того конца, при котором сумма номеров положений двойных связей минимальна. В названии соответствующего алкана окончание -ан заменяется на -диен.

§6. Получение и физические свойства алкадиенов

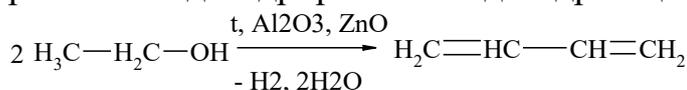
Бутадиен-1,3 — легко сжижающийся газ с неприятным запахом. Изопрен — жидкость с $t_{\text{кип}} 34^\circ\text{C}$.

Получение.

1. Основной промышленный способ получения диенов — **дегидрирование алканов**. Например, бутадиен-1,3 (дивинил) получают из бутана:

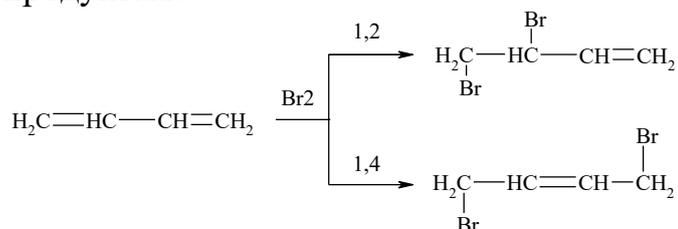


2. Бутадиен-1,3 можно также получать по **реакции Лебедева** путем одновременного дегидрирования и дегидратации этанола:



§7. Химические свойства алкадиенов.

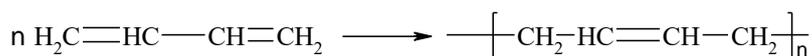
Для алкадиенов характерны обычные реакции электрофильного присоединения A_E , свойственные алкенам. Особенность сопряженных диенов состоит в том, что две двойные связи в их молекулах функционируют как единое целое, поэтому реакции присоединения могут протекать в двух направлениях: а) к одной из двойных связей (1,2-присоединение) или б) в крайние положения сопряженной системы с образованием новой двойной связи в центре системы (1,4-присоединение). Так, присоединение брома к бутадиену может привести к двум продуктам:



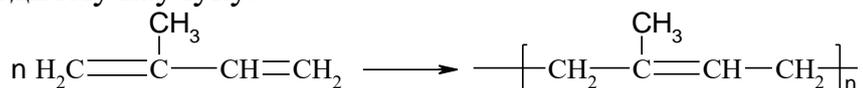
Подбор реагентов и условий реакций позволяет направлять присоединение по любому из двух направлений.

Важнейшее свойство диенов — их способность к полимеризации, которая используется для получения синтетических каучуков. При полимеризации

бутадиена-1,3, которая протекает как 1,4-присоединение, получают бутадиеновый каучук:



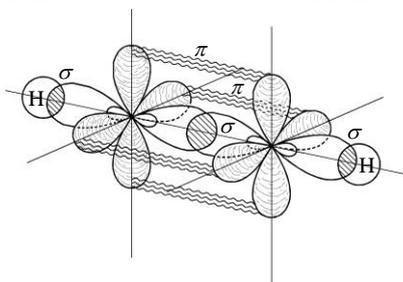
Использование металлоорганических катализаторов в этой реакции позволяет получить каучук с регулярным строением, в котором все звенья цепи имеют цис-конфигурацию. Аналогичная реакция с изопреном дает синтетический изопреновый каучук, который по строению и свойствам близок к природному каучуку:



Основная область применения алкадиенов – синтез каучуков.

§8. Строение, физические свойства, изомерия алкинов

В молекулах алкинов атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в *sp*-гибридном состоянии. В *sp*-гибридном состоянии атом углерода соединён с двумя атомами. С каждым он образует σ -связь за счёт двух гибридных орбиталей. Два оставшихся *p*-облака участвуют в образовании двух π -связей с одним из соседей, либо возникает по одной π -связи с каждым из заместителей. Тройная связь включает в себя одну σ - и две π -связи. Так строение ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ может быть представлено на рисунке.

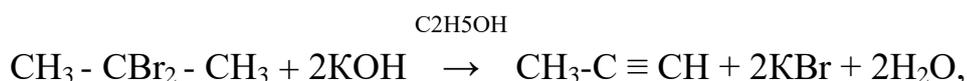
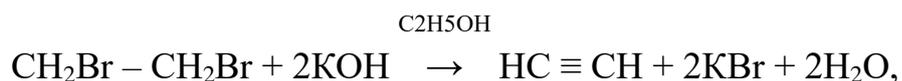


Физические свойства алкинов похожи на свойства алканов и алкенов. При обычных условиях ($\text{C}_2 - \text{C}_4$) — газы, ($\text{C}_5 - \text{C}_{16}$) — жидкости, начиная с C_{17} — твердые вещества. Температуры кипения алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Так, этилен имеет $t_{\text{кип}} = -103^\circ\text{C}$, ацетилен кипит при $-83,6^\circ\text{C}$; пропен и пропин соответственно при -47°C и -23°C .

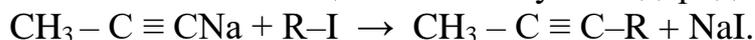
Растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов и алканов, однако она все же очень мала. Алкины хорошо растворимы в неполярных органических растворителях.

§9. Получение алкинов.

1. **Дегидрогалогенирование.** Общий способ получения алкинов — отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних, либо у одного атома углерода, под действием спиртового раствора щелочи.



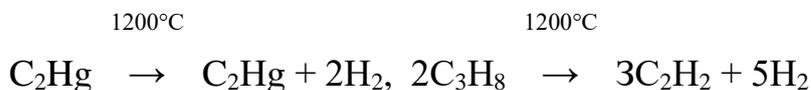
2. **Металлорганический синтез.** Гомологи ацетилена можно также получать, действуя галогеналканами на соли ацетиленовых углеводородов (ацетилениды):



3. Ацетилен получают в промышленности путем высокотемпературного **крекинга** метана:



или его ближайших гомологов — этана и пропана, причем в этом случае ацетилен образуется при более низких температурах:



Сырьем в этих способах служит природный газ или нефть.

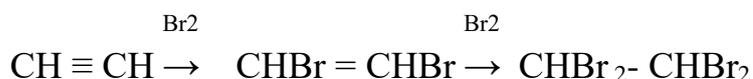
4. В лабораторных условиях ацетилен получают **гидролизом карбида кальция**:



§10. Химические свойства алкинов. Применение

Химические свойства обусловлены наличием в их молекулах тройной связи. Типичными реакциями для ацетилена и его гомологов являются реакции электрофильного присоединения A_E . Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что реакции присоединения могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии — присоединение к двойной связи. Реакции присоединения для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Это объясняется тем, что π -электронная плотность тройной связи расположена более компактно, чем в алкенах, и поэтому менее доступна для взаимодействия с различными реагентами.

1. **Галогенирование.** Галогены присоединяются к алкинам в две стадии. Например, присоединение брома к ацетилену приводит к образованию дибромэтена, который, в свою очередь, реагирует с избытком брома с образованием тетрабромэтана:



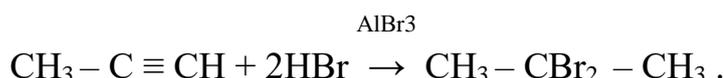
Алкины, так же, как и алкены, обесцвечивают бромную воду.

2. **Гидрогалогенирование.** Галогеноводороды присоединяются к тройной связи труднее, чем к двойной. Для активации галогеноводорода используют AlCl_3 — сильную кислоту Льюиса. Из ацетилена при этом можно получить

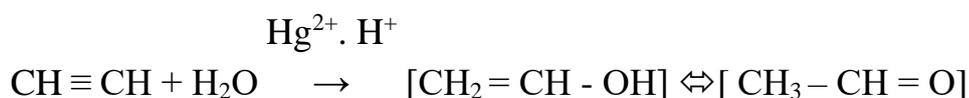
винилхлорид (хлорэтен), который используется для получения важного полимера поливинилхлорида.



В случае избытка галогеноводорода происходит полное гидрогалогенирование, причем для несимметричных алкинов на каждой стадии присоединение идет по правилу Марковникова, например:



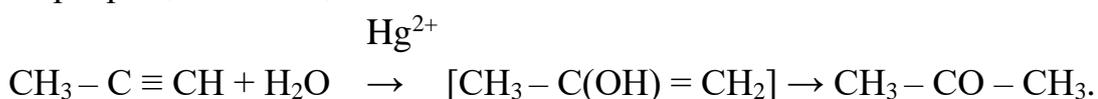
3. Гидратация. Присоединение воды к алкинам катализируется солями ртути (II)'



На первой стадии реакции образуется непредельный спирт, в котором гидроксильная группа находится непосредственно у атома углерода при двойной связи. Такие спирты принято называть виниловыми или енолами.

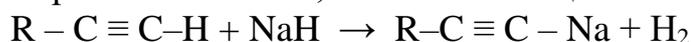
Отличительной чертой енолов является их неустойчивость. В момент образования они изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) за счет переноса протона от гидроксильной группы к соседнему атому углерода при двойной связи. При этом σ -связь между атомами углерода разрывается, и образуется σ -связь между атомом углерода и атомом кислорода. Причиной изомеризации является большая прочность двойной связи $\text{C} = \text{O}$ по сравнению с двойной связью $\text{C} = \text{C}$.

В результате реакции гидратации только ацетилен превращается в альдегид; гидратация гомологов ацетилена протекает по правилу Марковникова; и образующиеся енолы изомеризуются в кетоны. Так, например, пропиин превращается в ацетон:



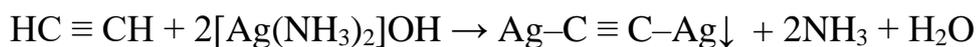
Реакция гидратации алкинов была открыта М.Г. Кучеровым (1881 г.) и носит название реакции Кучерова.

4. Кислотные свойства. Особенностью алкинов, имеющих концевую тройную связь, является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т.е. проявлять слабые кислотные свойства. Возможность отщепления протона обусловлена сильной поляризацией σ -связи: $\equiv \text{C} \leftarrow \text{H}$. Причиной поляризации является высокая электроотрицательность атома углерода в sp -гибридном состоянии. Поэтому алкины, в отличие от алкенов и алканов, способны образовывать соли, называемые ацетиленидами:

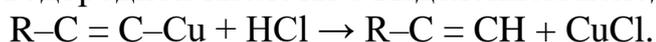


Ацетилениды серебра и меди (I) легко образуются и выпадают в осадок при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида

меди (I). Эти реакции служат для обнаружения алкинов с тройной связью на конце цепи.

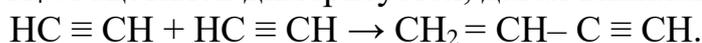


Ацетилениды серебра и меди как соли очень слабых кислот легко разлагаются при действии хлороводородной кислоты с выделением исходного алкина:



Таким образом, используя реакции образования и разложения ацетиленидов, можно выделять алкины из смесей с другими углеводородами.

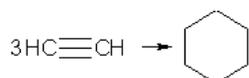
5. Полимеризация. В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем в зависимости от условий образуются различные продукты. Так, под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl ацетилен димеризуется, давая винилацетилен:



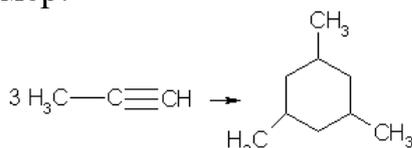
Винилацетилен обладает большой реакционной способностью; присоединяя хлороводород, он образует хлоропрен, используемый для получения искусственного каучука:



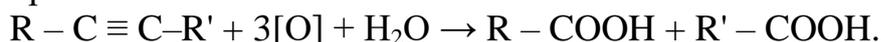
При пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C происходит тримеризация ацетилена с образованием бензола:



В аналогичные реакции тримеризации могут вступать также и ближайшие гомологи ацетилена, например:



6. Реакции окисления и восстановления. Алкины легко окисляются различными окислителями, в частности перманганатом калия. При этом раствор перманганата калия обесцвечивается, что служит указанием на наличие тройной связи. При окислении обычно происходит расщепление тройной связи, и образуются карбоновые кислоты:



В присутствии металлических катализаторов алкины восстанавливаются путем последовательного присоединения молекул водорода, превращаясь сначала в алкены, а затем в алканы:



Применение. На основе ацетилена развились многие отрасли промышленности органического синтеза. Выше уже отмечена возможность получения уксусного альдегида из ацетилена и различных кетонов из гомологов

ацетилену по реакции Кучерова. В свою очередь, большой интерес представляют реакции алкинов с кетонами. Например, реакцией ацетилену с ацетоном можно получить изопрен — исходный продукт для получения синтетического каучука. Хлоропрен также получают из винилацетилену. Ацетилен используется для сварки (кислородноацетиленовая сварка) металлов, поскольку при его горении развивается высокая температура.

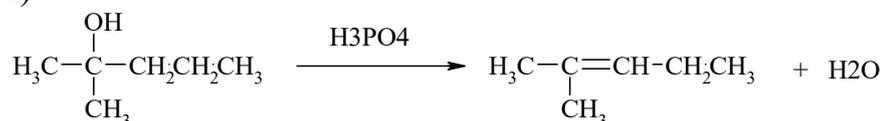
§11. Лабораторная работа «Получение и свойства алкена»

Оборудование: фарфоровая чашка, штатив, конические колбы, стеклянные палочки, плитка, газоотводные трубки, зажимы, пробирки, лучина (спички), тигли, пипетки, синяя лакмусовая бумага.

Реактивы: 2-метилпентанол-2, кислоты: фосфорная (конц, 1:1), соляная (конц), азотная (конц); гидроксид натрия (10%, конц), мыльный раствор, бром (3% в четыреххлористом углероде), бромная вода, перманганат калия (крист. и 1%, 2%, 5% водный раствор), безводный сернокислый натрий, раствор карбоната натрия (10%), баритовая (известковая) вода, сухой хлорид кальция, раствор аммиака (25%), цинк, смесь жидких углеводородов бензин (C5-C11) или керосин (C12-C18), раствор индиго (фуксина).

Опыт 1. Получение 2-метилпентена-2

Наиболее доступный и распространенный способ получения 2-метилпентена-2 — нагревание смеси 2-метилпентанола-2 с концентрированной серной кислотой. 2-Метилпентен-2 получают в пробирке с газоотводной трубкой (рис. 1).



В круглодонной колбе смешивают 10 г (12,5 мл) 2-метилпентанола-2 и 0,5 г (0,3 мл) 85%-ной фосфорной кислоты. Реакционную колбу с помощью насадки Вюрца соединяют с нисходящим холодильником, через рубашку которого пропускают сильную струю холодной воды. Водяной холодильник с помощью аллонжа соединяют с приемником — плоскодонной колбой. Реакционную смесь нагревают на масляной или песчаной бане при 120–130°C до прекращения выделения продукта реакции.

По окончании процесса содержимое приемника переливают в делительную воронку и после отстаивания сливают 2-Метилпентен-2 (верхний слой) в сухую коническую колбу. Для осушения алкена туда же добавляют безводный сернокислый натрий. Через 20–30 мин жидкость становится прозрачной и ее перегоняют. Перегонку ведут на водяной бане. Собирают фракцию, отгоняющуюся в интервале 65–70°C. Выход 5,7 г (70 %).

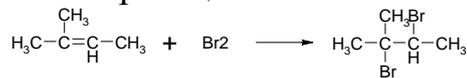
2-Метилпентен-2 — бесцветная жидкость нерастворима в воде и спирте, $t_{\text{кип}} 67,3^\circ\text{C}$, $d_4^{20} 0,6865$.

Опыт 2. Свойства жидких непредельных углеводородов ряда этилена

а) Бромирование (тяга!). В сухую пробирку наливают 1 мл непредельных углеводородов и добавляют по каплям при встряхивании 3% раствор брома в четыреххлористом углероде. Если желтая окраска исчезает медленно, смесь осторожно подогревают в бане с горячей водой.

Напишите уравнение реакции присоединения брома к 2-метилбутену-2 и рассмотрите ее механизм (А_Е). Рассчитайте, сколько граммов 3% раствора брома потребуется для бромирования 1г 2-метилбутена-2.

Схема реакции:

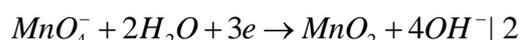
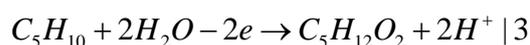
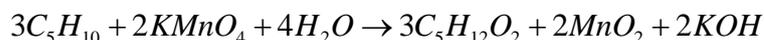
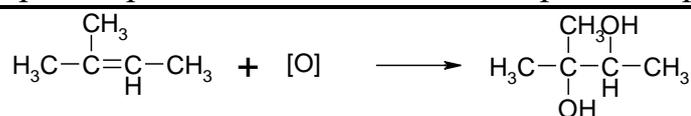


Расчет $m = 76,2$ г 3% р-ра

б) Окисление водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера)

В пробирку наливают 1 мл ненасыщенных углеводородов, добавляют 1 мл 10% раствора соды, затем по каплям при встряхивании - 2% раствор перманганата калия. Фиолетовая окраска раствора исчезает, появляется хлопьевидный осадок бурого цвета. Если исчезновение фиолетовой окраски заметить трудно, в смесь опускают полоску фильтровальной бумаги, которая впитывает лишь раствор, но не осадок. Окраска раствора на фильтровальной бумаге видна отчетливо.

Напишите уравнение реакции окисления 2-метилбутена-2 водным раствором перманганата калия и подберите коэффициенты.

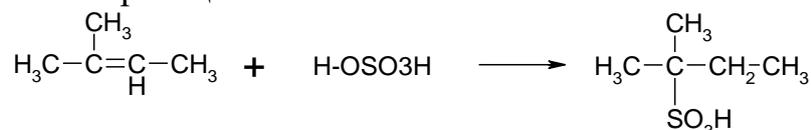


в) **Взаимодействие с серной кислотой (конц).** В сухую пробирку наливают 1

мл непредельных углеводородов, добавляют 1 мл конц. серной кислоты и взбалтывают смесь в течение нескольких минут. (Вначале осторожно!) Если смесь сильно разогревается, пробирку охлаждают водой. Слой алкена исчезает, смесь приобретает бурю окраску.

Напишите уравнение реакции образования алкилсерной кислоты на примере 2-метил-бутена-2. (Эта реакция используется для очистки предельных углеводородов от примесей непредельных углеводородов.)

Схема реакции

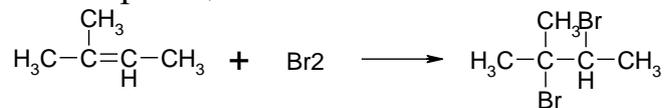


г) Взаимодействие с бромной водой.

В сухую пробирку помещают 5–10 капель бромной воды, затем взбалтывая к ней добавляют по каплям непредельного углеводорода до обесцвечивания бромной воды.

Напишите уравнение реакции взаимодействия алкена с бромом

Схема реакции



Работа 2. Получение и свойства ацетиленовых углеводородов

Оборудование: конические колбы, плитка, зажимы, пробирки, лучина (спички), пи-петки, капельная воронка, цилиндр, фильтровальная бумага, фарфоровые чашки, клеенка.

Реактивы: кислоты: азотная (конц), соляная (конц); карбид кальция, раствор хлорида натрия, хлорид меди, бромная вода, перманганат калия (раствор, крист), аммиак (конц), раствор нитрата серебра (1%), ацетон, солянокислый гидроксилламин (крист), этиловый спирт.

Опыт 1. Получение ацетилена

В пробирку с газоотводной трубкой поместите несколько кусочков карбида кальция и 1 мл воды. Реакция проходит быстро. Выделяющийся ацетилен используют для изучения его свойств. $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow + \text{Ca}(\text{OH})_2$

Опыт 2. Физические свойства ацетилена

Цвет **бесцветен**, запах **без запаха (запах карбида)**

Растворение ацетилена в воде.

Ацетилен пропускают через воду в пробирке в течение нескольких минут.

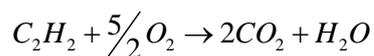
После этого нагревают воду до кипения и к отверстию пробирки подносят зажженную лучинку. Выделяющийся из воды ацетилен вспыхивает.

Цилиндр или пробирку с чистым (без воздуха) ацетиленом опрокидывают отверстием в стакан с подкрашенной холодной водой. При покачивании цилиндра (пробирки) уровень воды в нем заметно поднимается.

Таким образом, ацетилен в воде **Более растворим**, чем метан и этан. Укажите причину **наличие кратной связи**

Растворение ацетилена в ацетоне. Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне. В виде такого раствора он и хранится в стальных баллонах (с пористым наполнителем). В пробирку с ацетиленом наливают 3-4 мл ацетона. Пробирку закрывают пробкой, встряхивают несколько раз и опрокидывают в ванну с подкрашенной водой. При опрокидывании и открывании пробки вода поднимается в пробирку.

Опыт 3. Горение ацетилена. Для сжигания ацетилен получают отдельно в пробирке. На конце газоотводной трубки поджигают выделяющийся ацетилен, он горит сильным коптящим пламенем. Если в коптящее пламя ацетилена направить струю воздуха или кислорода из газометра пламя становится ярким, копоть исчезает. Уравнение горения ацетилена:



Объясните причину коптящего пламени ацетилена и подтвердите ее расчетом процентного содержания в нем углерода и водорода.

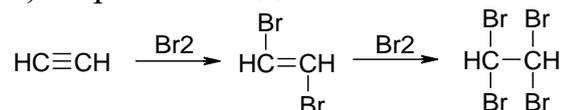
92,3 % углерода, 7,7 % водорода

Опыт 4. Взаимодействие ацетилена с бромной водой и раствором перманганата калия. В одну пробирку налейте 1 мл бромной воды, в другую – столько же раствора перманганата калия. Пропускайте через эти растворы ацетилен.

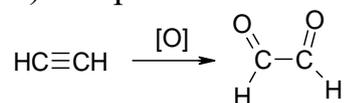
Опишите наблюдаемые явления

Напишите уравнения реакций взаимодействия ацетилена:

а) с бромной водой



б) с перманганатом калия



Так как в результате проведенных реакций наблюдается обесцвечивание растворов бромной воды и перманганата калия.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №8.

Тема: Химия ароматических углеводородов (аренов). Бензол и его гомологи.

Учебно-целевые задачи: Изучить ароматические углеводороды.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

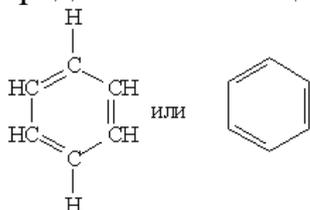
Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Гомологический ряд алкинов, строение, номенклатура и изомерия.
2. Физические свойства алкинов
3. Способы получения алкинов
4. Химические свойства алкинов.
5. Применение алкинов.

§1. Строение бензола, изомерия, номенклатура гомологов.

Ароматическими углеводородами (аренами) называются вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец — циклических групп атомов углерода с особым характером связей.

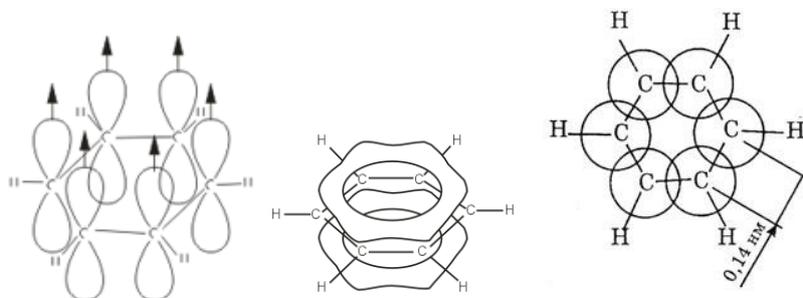
Понятие “бензольное кольцо” требует расшифровки. Для этого необходимо рассмотреть строение молекулы бензола. Первая структура бензола была предложена немецким ученым А. Кекуле:



Эта формула правильно отражает равноценность шести атомов углерода, однако не объясняет ряд особых свойств бензола. Например, несмотря на ненасыщенность, бензол не проявляет склонности к реакциям присоединения: он не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, т. е. не дает типичных для непредельных соединений качественных реакций.

Особенности строения и свойств бензола удалось полностью объяснить только после развития современной квантово-механической теории химических связей. По современным представлениям все шесть атомов углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует σ -связи с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, лежащие в одной плоскости. Валентные углы между тремя σ -связями равны 120° . Таким образом, все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник (σ -скелет молекулы бензола).

Каждый атом углерода имеет одну негибризованную p -орбиталь. Шесть таких орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому σ -скелету и параллельно друг другу (см. рис.). Все шесть электронов взаимодействуют между собой, образуя π -систему, не локализованные в пары как при образовании двойных связей, а объединенные в единое π -электронное облако. Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение. Наибольшая электронная плотность в этой сопряженной системе располагается над и под плоскостью σ -скелета.



В результате все связи между атомами углерода в бензоле выровнены и имеют длину $0,139\text{ нм}$. Эта величина является промежуточной между длиной одинарной связи в алканах ($0,154\text{ нм}$) и длиной двойной связи в алкенах ($0,133\text{ нм}$). Равноценность связей принято изображать кружком внутри цикла (см. рис. в). Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии 150 кДж/моль . Эта величина составляет энергию сопряжения — количество энергии, которое нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола.

Такое электронное строение объясняет все особенности бензола. В частности, понятно, почему бензол трудно вступает в реакции присоединения, — это привело бы к нарушению сопряжения. Такие реакции возможны только в очень жестких условиях.

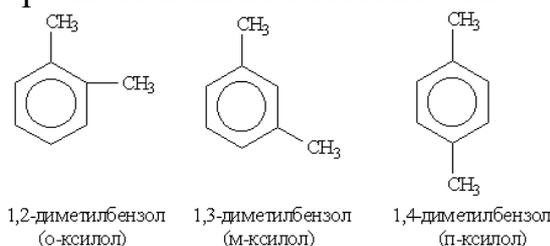
Условно арены можно разделить на два ряда. К первому относят производные бензола (например, толуол или дифенил), ко второму — конденсированные (полиядерные) арены (простейший из них — нафталин):



Гомологический ряд бензола отвечает общей формуле C_6H_{2n-6} .

Структурная изомерия в гомологическом ряду бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в ядре. Монозамещенные производные бензола не имеют изомеров положения, так как все атомы в бензольном ядре

равноценны. Дизамещенные производные существуют в виде трех изомеров, различающихся взаимным расположением заместителей.



Положение заместителей указывают цифрами или приставками: орто- (*o*-), мета- (*m*-), пара- (*p*-).

Радикалы ароматических углеводородов называют арильными радикалами. Радикал C_6H_5 — называется фенил, а $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ — бензил.

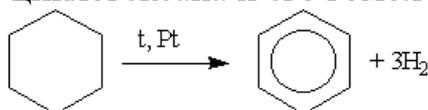
Физические свойства. Первые члены гомологического ряда бензола (например, толуол, этилбензол и др.) — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и нерастворимы в ней. Хорошо растворяются в органических растворителях. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Все арены горят коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода в их молекулах.

§2. Способы получения ароматических углеводородов.

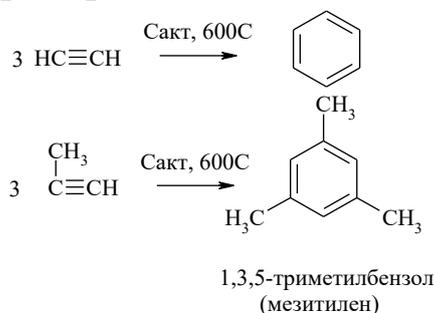
1. Получение из алифатических углеводородов. При пропускании алканов с неразветвленной цепью, имеющих не менее шести атомов углерода в молекуле, над нагретой платиной или оксидом хрома происходит дегидроциклизация — образование арена с выделением водорода:



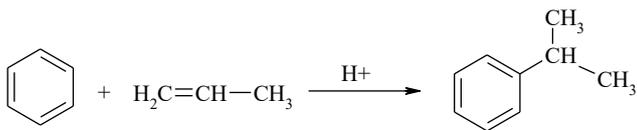
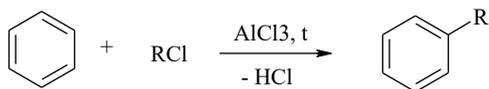
2. Дегидрирование циклоалканов. Реакция происходит при пропускании паров циклогексана и его гомологов над нагретой платиной:



3. Получение бензола тримеризацией ацетилена и его гомологов.

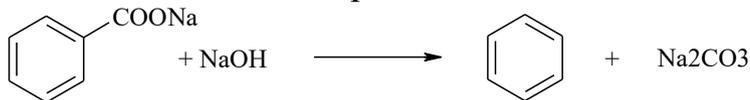


4. Получение гомологов бензола по реакции Фриделя—Крафтса.



изопропилбензол (кумол)

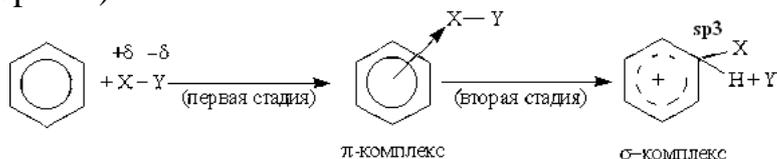
5. Сплавление солей ароматических кислот со щелочью:



§3. Химические свойства

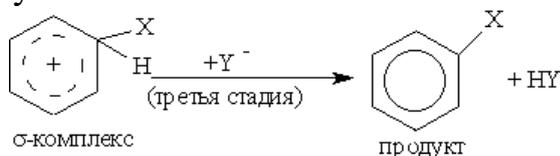
Обладая подвижной шестеркой π -электронов, ароматическое ядро является удобным объектом для атаки электрофильными реагентами. Этому способствует также пространственное расположение π -электронного облака с двух сторон плоского σ -скелета молекулы.

1. Для аренов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму электрофильного замещения, обозначаемого символом S_E (от англ. substitution electrophilic).



Механизм электрофильного замещения можно представить следующим образом. Электрофильный реагент XY (X является электрофилом) атакует электронное облако, и за счет слабого электростатического взаимодействия образуется неустойчивый π -комплекс. Ароматическая система при этом еще не нарушается. Эта стадия протекает быстро. На второй, более медленной стадии формируется ковалентная связь между электрофилом X и одним из атомов углерода кольца за счет двух π -электронов кольца. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Ароматичность системы при этом нарушается. Четыре оставшиеся π -электрона распределяются между пятью другими атомами углерода, и молекула бензола образует карбокатион, или σ -комплекс.

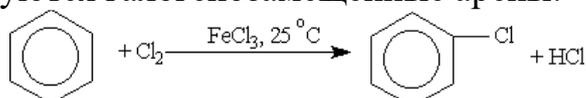
Нарушение ароматичности энергетически невыгодно, поэтому структура σ -комплекса менее устойчива, чем ароматическая структура. Для восстановления ароматичности происходит отщепление протона от атома углерода, связанного с электрофилом (третья стадия). При этом два электрона возвращаются в π -систему и тем самым восстанавливается ароматичность:



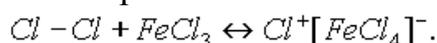
Реакции электрофильного замещения широко используются для синтеза многих производных бензола.

К реакциям S_E относятся:

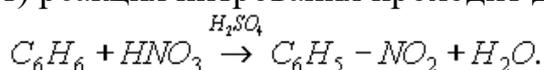
1.1. *Галогенирование*. Бензол не взаимодействует с хлором или бромом в обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов — безводных $AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$. В результате реакции образуются галогенозамещенные арены:



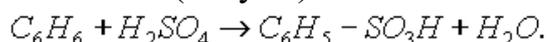
Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы:



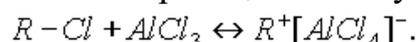
1.2. *Нитрование*. Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии так называемой нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко:



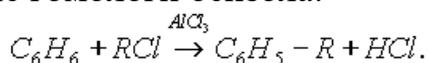
1.3. *Сульфирование*. Реакция легко проходит под действием “дымящей” серной кислоты (олеума):



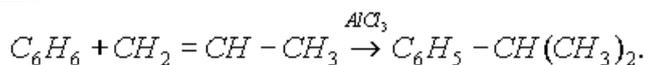
1.4. *Алкилирование по Фриделю—Крафтсу*. В результате реакции происходит введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола. Реакция протекает при действии на бензол галогеналканов RCl в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия. Роль катализатора сводится к поляризации молекулы RCl с образованием электрофильной частицы:



В зависимости от строения радикала в галогеналкане можно получить разные гомологи бензола:



1.5. *Алкилирование алкенами*. Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование алкенами проводят в присутствии катализатора $AlCl_3$ или минеральной кислоты. Механизм реакции сходен с механизмом предыдущей реакции:

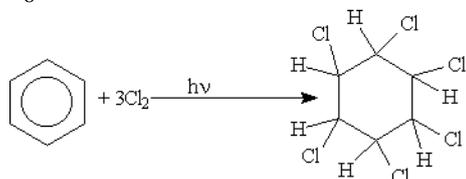


Все рассмотренные выше реакции протекают по механизму электрофильного замещения S_E .

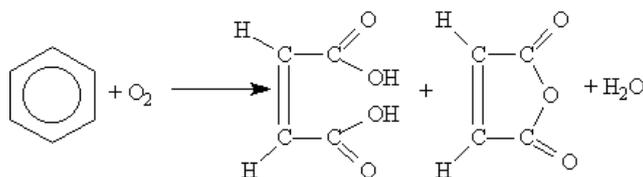
Реакции присоединения к аренам приводят к разрушению ароматической системы и требуют больших затрат энергии, поэтому протекают только в жестких условиях.

2. Реакции с потерей ароматичности

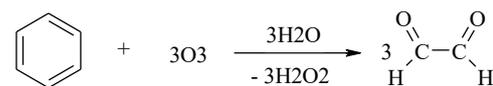
2.1. *Радикальное галогенирование.* Взаимодействие паров бензола с хлором протекает по радикальному механизму только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует твердый продукт – гексахлорциклогексан (гексахлоран) $C_6H_6Cl_6$:



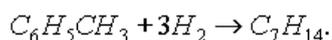
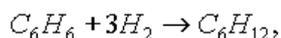
2.2. *Окисление кислородом воздуха.* По устойчивости к действию окислителей бензол напоминает алканы. Только при сильном нагревании ($400^\circ C$) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 получается смесь малеиновой кислоты и ее ангидрида:



2.3. *Озонирование.* Подобно алкенам, бензол подвергается озонированию с разрывом связей:

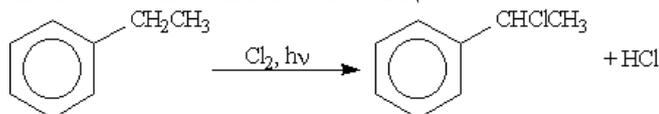


2.4. *Гидрирование.* Реакция присоединения водорода к аренам идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd). Бензол превращается в циклогексан, а гомологи бензола — в производные циклогексана:



3. **Химические свойства гомологов бензола.** Гомологи бензола имеют целый ряд особых химических свойств, связанных со взаимным влиянием алкильного радикала на бензольное кольцо, и наоборот.

3.1. *Реакции в боковой цепи.* По химическим свойствам алкильные радикалы подобны алканам. Атомы водорода в них замещаются на галоген по свободно-радикальному механизму. Поэтому в отсутствие катализатора при нагревании или УФ-облучении идет радикальная реакция замещения в боковой цепи. Влияние бензольного кольца на алкильные заместители приводит к тому, что замещается всегда атом водорода у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом.

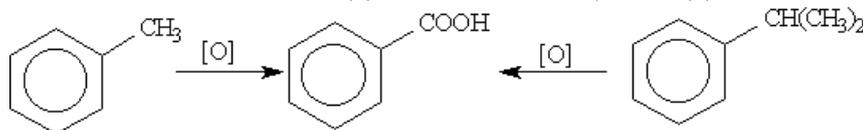


Замещение в бензольном кольце возможно только по механизму S_E в присутствии катализатора $AlCl_3$:

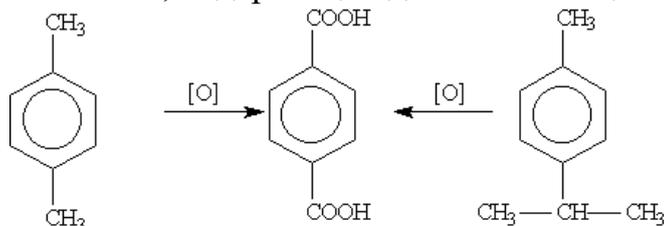


3.2. *Окисление.* При действии на гомологи бензола перманганата калия и других сильных окислителей боковые цепи окисляются. Какой бы сложной ни была цепь заместителя, она разрушается, за исключением атома углерода, который окисляется в карбоксильную группу.

Гомологи бензола с одной боковой цепью дают бензойную кислоту:



Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты:



Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце.

Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.

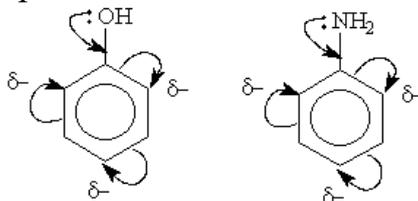
В молекулах, имеющих только σ -связи, взаимное влияние атомов осуществляется через индуктивный эффект. В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие мезомерного эффекта.

Влияние заместителей, передающееся по сопряженной системе π -связей, называется мезомерным (М) эффектом.

В молекуле бензола π -электронное облако распределено равномерно по всем атомам углерода за счет сопряжения. Если же в бензольное кольцо ввести какой-нибудь заместитель, это равномерное распределение нарушается и происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

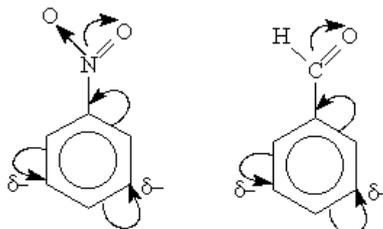
Заместители подразделяют на две группы в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного): электронодонорные и электроноакцепторные.

Электронодонорные заместители проявляют +М- и +I -эффект и повышают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся гидроксильная группа $-\text{OH}$ и аминогруппа $-\text{NH}_2$. Неподделенная пара электронов в этих группах вступает в общее сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы. В результате электронная плотность сосредоточивается в орто- и пара-положениях:



Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют +I-эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π -электронной плотности.

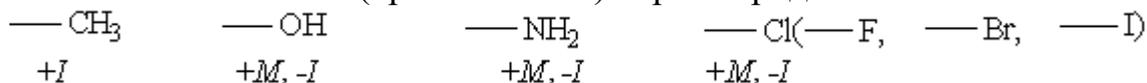
Электроноакцепторные заместители проявляют –M-эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся нитрогруппа –NO₂, сульфогруппа –SO₃H, альдегидная –CHO и карбоксильная –COOH группы. Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, причем меньше всего она уменьшается в мета-положениях:



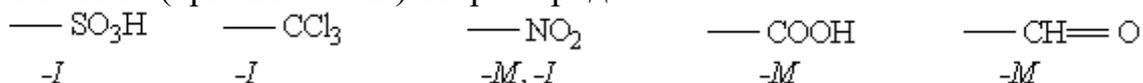
Полностью галогенизированные алкильные радикалы (например, –CCl₃) проявляют –I-эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца.

Закономерности преимущественного направления замещения в бензольном кольце называют правилами ориентации.

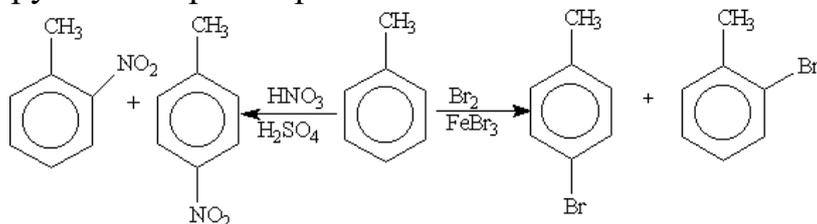
Заместители, обладающие +I-эффектом или +M-эффектом, способствуют электрофильному замещению в орто- и пара-положениях бензольного кольца и называются заместителями (ориентантами) первого рода:



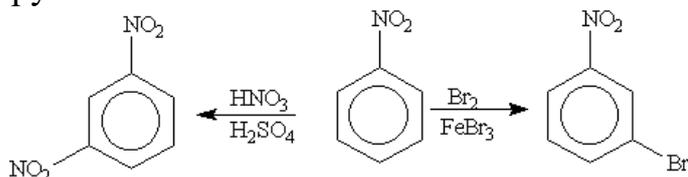
Заместители, обладающие –I-эффектом или –M-эффектом, направляют электрофильное замещение в мета-положения бензольного кольца и называются заместителями (ориентантами) второго рода:



Так, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромруется в пара- и орто-положения:



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромруется в мета-положение:



Помимо ориентирующего действия заместители оказывают влияние и на реакционную способность бензольного кольца: ориентанты 1-го рода (кроме галогенов) облегчают вступление второго заместителя; ориентанты 2-го рода (и галогены) затрудняют его.

Применение. Бензол и его гомологи применяются как химическое сырье для производства лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ. Широко используются как растворители. Бензол в качестве добавки улучшает качество моторного топлива.

§4. Лабораторная работа «Получение и свойства бензола и алкилбензолов»

Оборудование: стаканы, плитка, газоотводные трубки, лед, фильтровальная бумага, тигель, термометр, пробки со стеклянными трубками, водяная баня, хлоркальцевая трубка, синяя лакмусовая бумажка.

Реактивы: кислоты: азотная (конц), серная (конц, 2н), соляная (10%), бензойная; активированный уголь, карбид кальция, натронная известь (смесь гидроксида натрия и оксида кальция), хлорид кальция (гранулы), хлорид алюминия (крист, безв), бромная вода, перманганат калия (раствор), йод (крист), алюминий, железные опилки, формалин, жир или растительное масло; растворители: спирт, эфир, бензол, толуол, ксилол, стирол, хлороформ.

Опыт 1. Растворимость бензола

В три различные пробирки наливают по 1-2 мл воды, спирта, эфира. К жидкостям добавляют по равному числу капель бензола. Пробирки встряхивают и ставят в штатив. Отмечают где он растворяется: в воде **нет**, в спирте **да**, в эфире **да**.

Опыт 2. Бензол как растворитель

В одну пробирку наливают 1 мл бензола, в другую столько же воды. В пробирки помещают по маленькому кусочку жира (или растительного масла), взбалтывают и наблюдают, где растворился жир. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю чистого бензола и рядом каплю раствора жира в бензоле. Бензол испаряется полностью, от капли раствора остается жирное пятно.

Опыт 3. Горение бензола

В тигель (фарфоровую чашку) налейте по 1 мл бензола и подожгите его. Появляется коптящее пламя. Рассчитайте элементный состав бензола (углерод составляет **92,3** %, водород **7,7**%) и используйте его для объяснения коптящего пламени.

Опыт 4. Отношение бензола к бромной воде и раствору перманганата калия Исходя из структурной формулы бензола можно предположить, что он будет обесцвечивать бромную воду и перманганат калия. В пробирку наливают 1-2 мл бензола и затем немного бромной воды. Смесь взбалтывают. Обесцвечивания не происходит. (Почему? Запишите.) Бром переходит в верхний слой бензола и окрашивает его. (**Оранжевый**)

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №9

Тема: Взаимосвязь между основными классами органических соединений (Работа в группах)

Учебно-целевые задачи: Ознакомиться с явлениями взаимного превращения углеводов.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Генетическая взаимосвязь между предельными и непредельными углеводородами
2. Генетическая взаимосвязь с ароматическими углеводородами

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №10

Тема: Итоговая работа №5

Учебно-целевые задачи: Контроль знаний по части раздела 3

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Строение углеводородов. Типы гибридизации атома углерода. Виды изомерии.
2. Методы получения алканов
3. Химические свойства насыщенных углеводородов
4. Методы получения алкенов и алкадиенов.
5. Окисление алкенов.
6. Взаимодействие алкенов с галогенами, галогеноводородами, хлорноватистой кислотой. Правило Марковникова.
7. Реакция гидрирования алкенов. Катализаторы гидрирования. Понятие "степень окисления" в органической химии.
8. Ацетиленовые углеводороды: номенклатура, получение, химические свойства.
9. Методы синтеза 1,3-бутадиена и изопрена. Полимеризация 1,3-диенов (каучук, гуттаперча).
10. Методы получения циклоалканов.
11. Геометрия циклоалканов.
12. Химические свойства циклоалканов. Теория напряжения Байера.
13. Бензол. История открытия. Строение и ароматичность. Источники получения. Гомологи бензола.
14. Правило Хюккеля. Ароматичность. Типы ароматических соединений.
15. Механизм электрофильного замещения в ароматическом ряду. σ - и π -Комплексы.
16. Факторы, определяющие ориентацию электрофильного замещения в монозамещенных бензола.
17. Ориентация электрофильного замещения в дизамещенных бензола.

18. Орто-пара-ориентанты и механизм их электронного взаимодействия с бензольным ядром.
19. Мета-ориентанты и механизм их электронного взаимодействия с бензольным ядром.
20. Алкилирование и ацилирование бензола по Фриделю-Крафтсу.
21. Реакции нитрования и галогенирования бензола.
22. Сульфирование и сульфохлорирование бензола. Применение арилсульфохлоридов в органическом синтезе.
23. Реакции галогенирования и окисления боковой цепи в ароматическом ряду.
24. Реакции окисления и восстановления бензольного кольца.