

Лекция 1

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

АЛКАНЫ

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Алканы – это предельные углеводороды нециклического строения. Их называют также **парафинами**.

Общая формула алканов – C_nH_{2n+2} .

В гомологическом ряду алканов температуры плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы веществ (табл. 1). Метан, этан, пропан и бутан – газы без цвета и запаха. Алканы с числом атомов углерода от 5 до 15 при обычных условиях бесцветные жидкости, начиная с углеводорода $C_{16}H_{34}$ – твердые, белые, воскоподобные вещества.

Таблица 1

Формулы, названия и физические свойства некоторых нормальных алканов

Название	Формула	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	Состояние при обычных условиях
Метан	CH_4	-184	-162	газы без запаха
Этан	C_2H_6	-172	-88	
Пропан	C_3H_8	-190	-42	
Бутан	C_4H_{10}	-135	-0,5	
Пентан	C_5H_{12}	-132	36	жидкости с запахом нефти или бензина
Гексан	C_6H_{14}	-95	68	
Гептан	C_7H_{16}	-90	98	
Октан	C_8H_{18}	-57	126	
Нонан	C_9H_{20}	-54	151	
Декан	$C_{10}H_{22}$	-30	174	

Алканы практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, например, в бензоле. Плотность жидких алканов немного меньше, чем у воды.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ АЛКАНОВ

Каждый атом углерода в молекулах алканов образует четыре простые **σ -связи** с атомами водорода или другими атомами углерода. Электронные орбитали атомов углерода находятся в состоянии **sp^3 -гибридизации**. Гибридные орбитали, а, значит, и связи каждого атома углерода направлены **к вершинам тетраэдра** (рис. 1).

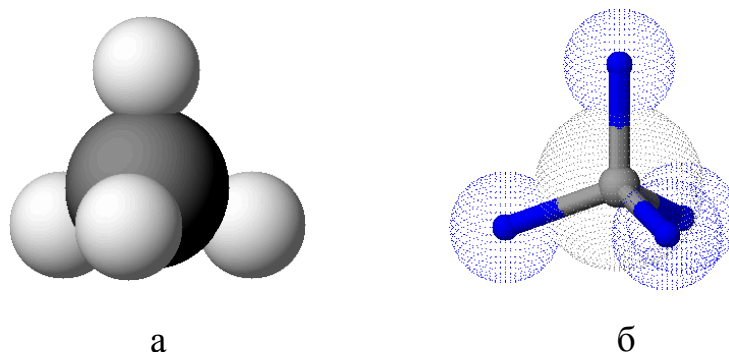
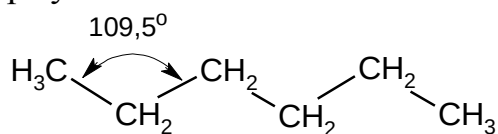
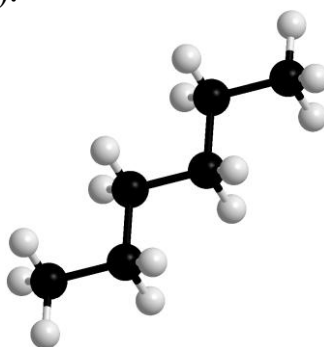


Рисунок 1. Модели молекул метана: а – полусферическая; б – шаростержневая (показано распределение электронной плотности).

Валентный угол в молекуле метана и его гомологов составляет $109,5^\circ$. Поэтому углеродная цепь в молекулах алканов имеет зигзагообразную форму:



Вокруг σ -связей С-С возможно вращение, в результате которого молекулы могут принимать различные формы, называемые **конформациями** (рис. 2).



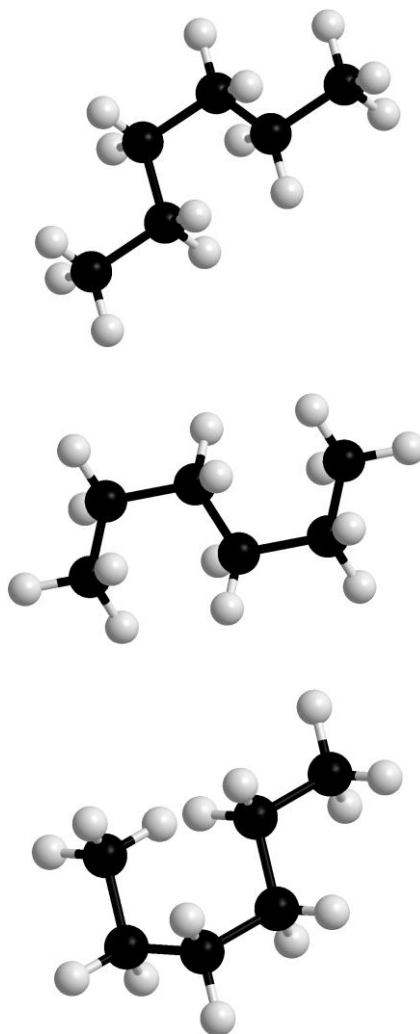
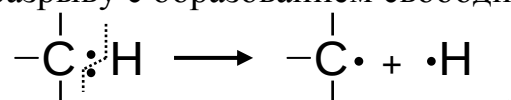


Рисунок 2. Модели молекулы гексана в разных конформациях.

Углеродный скелет молекул алканов может иметь как **нормальное**, так и **разветвленное** строение. В молекулах гомологов метана различают **первичные**, **вторичные**, **третичные** и **четвертичные** атомы углерода (см. приложение 1).

Связи **С-С** в молекулах алканов являются ковалентными неполярными, а связи **С-Н** – ковалентными полярными. Однако значения электроотрицательности атомов углерода и водорода близки и равны соответственно 2,5 и 2,1 по Полингу. Поэтому по свойствам связь **С-Н** близка к неполярной и проявляет склонность к гомолитическому разрыву с образованием свободных радикалов:



Следовательно, для алканов характерны реакции, протекающие по радикальному механизму.

НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК при построении названий алканов соблюдают следующие правила.

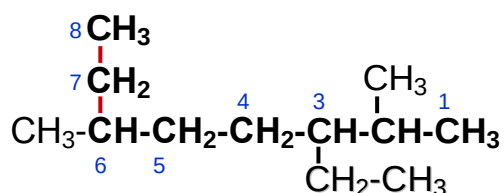
1. Находят основную, то есть самую длинную углеродную цепь. Название основной цепи совпадает с названием алкана с тем же числом углеродных атомов (см. табл. 1). Суффикс **-ан** указывает на принадлежность углеводорода к классу алканов.

2. Нумеруют атомы углерода в основной цепи, начиная с того конца, к которому ближе располагается первый из имеющихся заместителей.

3. Формулируют название алкана. Для этого перечисляют заместители в алфавитном порядке, (например, сначала метил-, затем этил-), указывая перед каждым заместителем номер атома углерода основной цепи, к которому он прикреплен, и добавляют название основной цепи.

Если одинаковых заместителей два, три или четыре, то используют умножающие приставки **ди-**, **три-** и **тетра-** соответственно.

Пример. Назовем алкан, структурная формула которого изображена ниже.



Самая длинная углеродная цепь в формуле алкана выделена жирным шрифтом. Она содержит 8 атомов углерода. Алкан с таким же числом атомов углерода называется **октан**. Это слово и будет основой названия всего вещества.

В молекуле три заместителя – два радикала CH_3 - и один $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -. Нумерацию атомов углерода ведем в данном случае справа налево, тогда атом углерода, к которому прикреплен ближайший к началу цепи заместитель CH_3 - получит номер 2.

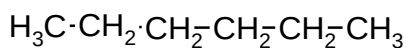
Перечисляем заместители по алфавиту, указывая перед каждым из них цифрой номер атома углерода основной цепи, к которому он прикреплен, и добавляем название основной цепи - слово **октан**.

Итак, название алкана **2,6-диметил-3-этилоктан**.

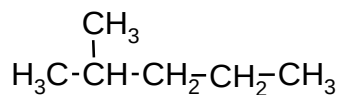
ВИДЫ ИЗОМЕРИИ

Для алканов характерен только один вид **структурной изомерии** - **изомерия углеродного скелета**.

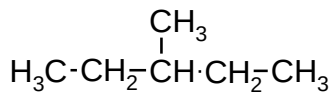
Ниже приведены структурные формулы всех изомеров **гексана** C_6H_{14} .



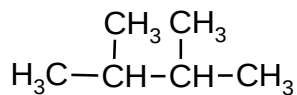
гексан



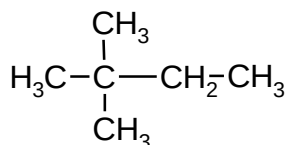
2-метилпентан



3-метилпентан

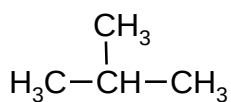


2,3-диметилбутан



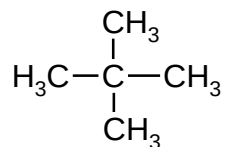
2,2-диметилбутан

Для некоторых разветвленных алканов наряду с систематическими названиями используют и **тривиальные**:



2-метилпропан

изобутан



2,2-диметилпропан

неопентан

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Предельные углеводороды при обычных условиях **химически инертны**, поскольку для начала реакции с их участием нужно разорвать весьма прочные связи С-С или С-Н.

Поэтому алканы **не реагируют при обычных условиях** с такими активными веществами, как серная и азотная кислоты, металлический натрий, перманганат калия.

Важно помнить, что с **бромную воду и раствор перманганата калия алканы не обесцвечивают**.

Реакции присоединения для алканов невозможны, так как все их валентности насыщены. Для этих веществ характерны, в основном, **реакции радикального замещения атомов водорода** на другие атомы или группы атомов, протекающие в довольно жестких условиях – при УФ-освещении или сильном нагревании.

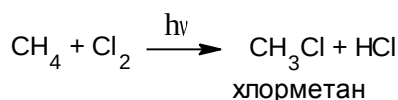
При высоких температурах могут протекать реакции с разрывом связей С-С, а также дегидрирование и ароматизация.

Наконец, как и для большинства органических веществ, алканы могут вступать в реакции горения и каталитического окисления. Рассмотрим подробно примеры реакций с участием алканов.

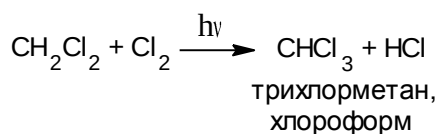
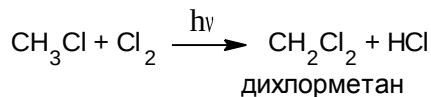
РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА

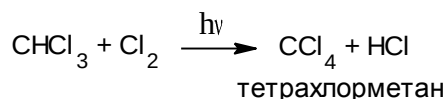
ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Хлорирование алканов протекает под действием солнечного света, УФ-излучения или сильного нагревания (до 300-500 °С):



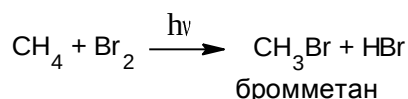
При избытке хлора может происходить дальнейшее замещение атомов водорода:





Эта реакция протекает по цепному радикальному механизму (см. приложение 2).

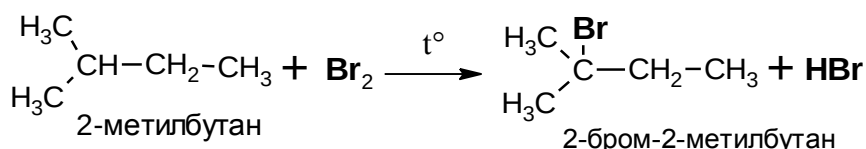
Реакция **бромирования** протекает аналогично, но с меньшей скоростью:



Реакции с **фтором** и **иодом** на практике не проводят: фтор действует слишком энергично, разрушая молекулу, иодирование же, наоборот, протекает слишком медленно и с очень низкими выходами.

В ходе реакций радикального замещения с участием **разветвленных алканов** легче всего замещается атом водорода у третичного атома углерода, поскольку связь **С-Н** при третичном атоме наименее прочная. Труднее замещается атом водорода у вторичного атома углерода, и, наконец, сложнее всего разорвать связь **С-Н** при первичном атоме углерода.

Эта закономерность сказывается, прежде всего, на составе продуктов реакций алканов с бромом. Например, при бромировании 2-метилбутана происходит замещение атома водорода именно у третичного атома углерода и образуется только одно органическое вещество – 2-бром-2-метилбутан:



В то же время при хлорировании разветвленных алканов образуется смесь различных хлорзамещенных продуктов. Дело в том, что радикал $\text{Cl}\cdot$, будучи более активным, чем $\text{Br}\cdot$, практически «не чувствует» разницы в прочности связей, поэтому почти с равной вероятностью замещает любой из атомов водорода.

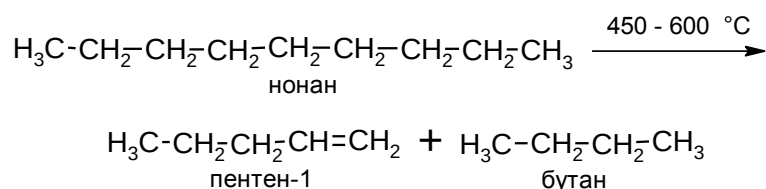
Так, при реакции 2-метилбутана с хлором образуется четыре монохлорзамещенных вещества в сопоставимых количествах:

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ

При нагревании алканов до высоких температур без доступа воздуха в присутствии катализаторов протекают **реакции, сопровождающиеся разрывом связи С-С** (крекинг, изомеризация). В промышленности эти процессы используют при переработке нефти. Возможны также реакции дегидрирования и дегидроциклизации, приводящие к получению алкенов, алкадиенов и ароматических углеводородов.

КРЕКИНГ

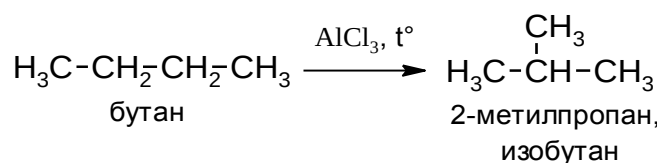
Разрыв связей между атомами углерода в молекулах алканов происходит при температурах выше 400 °С. Этот процесс носит название **крекинг** (от англ. to crack – давать трещину, расщепляться). При крекинге алканов образуется смесь алканов и алкенов с меньшим числом углеродных атомов, например:



Эта реакция имеет большое практическое значение. При помощи крекинга высококипящие фракции нефти (мазут) превращают в ценные низкокипящие продукты – бензин, керосин, а также газообразные углеводороды – сырье для органического синтеза, например, этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

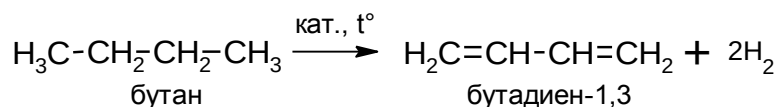
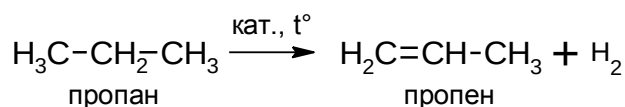
Использование при крекинге хлорида алюминия в качестве катализатора вызывает превращение алканов с нормальной цепью в их изомеры с разветвленной цепью. Этот процесс называется **изомеризацией**:



ДЕГИДРИРОВАНИЕ

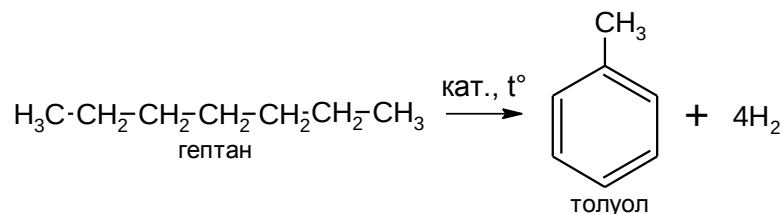
Дегидрирование алканов (отщепление водорода) - обратимый каталитический процесс. В качестве катализаторов используют

металлы платиновой группы (Pt, Pd, Ni) или Cr_2O_3 , нанесенный на пористый инертный носитель. Температура варьируется от 300 до 600 °C. В зависимости от условий образуются алкены или алкадиены:



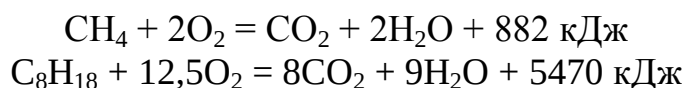
АРОМАТИЗАЦИЯ

Если алкан содержит шесть и более атомов углерода, то дегидрирование может сопровождаться замыканием цикла с образованием бензола или его гомологов:



ГОРЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

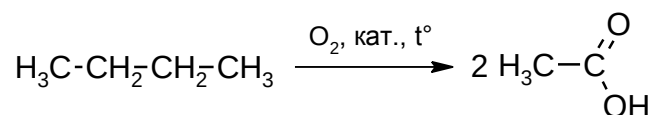
Как и другие углеводороды, алканы **горят на воздухе** с образованием углекислого газа и воды:



Количество выделяющейся при горении алканов теплоты очень велико, поэтому их использование в качестве энергоносителей так привлекательно. Однако надо помнить, что смеси метана и других газообразных алканов с воздухом взрывоопасны, и соблюдать осторожность при пользовании бытовым газом, бензином и т.д.

В обычных условиях алканы устойчивы к действию таких лабораторных окислителей, как перманганат и дихромат калия, хромовая смесь и т.д. В то же время реакции **неполного каталитического окисления** используются в промышленности для получения кислородсодержащих соединений – спиртов, альдегидов, карбоновых кислот.

Например, из бутана путем окисления кислородом воздуха в присутствии катализаторов получают уксусную кислоту:



ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ АЛКАНОВ

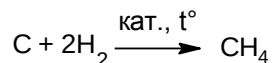
Основными природными источниками алканов являются нефть и природный газ.

Состав природного газа зависит от месторождения: обычно в нем содержится от 75% до 95% метана, а этана и пропана значительно меньше. Нефть содержит алканы от C_5H_{12} до $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ нормального и разветвленного строения. Кроме того, иногда рядом с угольными пластами встречаются и отдельные залежи твердых высших алканов в виде озокерита, или горного воска.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНОВ

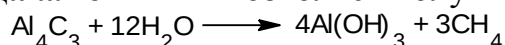
ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ

Основной промышленный способ получения алканов — переработка нефти. Альтернативой может служить прямой синтез из угля и водорода:



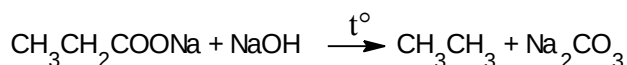
ЛАБОРАТОРНЫЕ СПОСОБЫ

Гидролиз карбида алюминия позволяет получить метан:



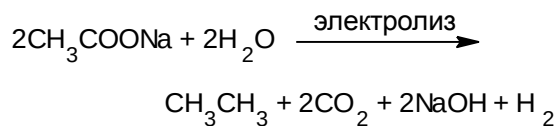
Другие алканы этим способом получить нельзя.

Сплавление натриевых солей карбоновых кислот со щелочами. Эта реакция протекает при нагревании смеси порошков соли карбоновой кислоты и гидроксида натрия и сопровождается декарбоксилированием, то есть отщеплением группы $-\text{COONa}$ от молекулы соли. В молекуле образующегося алкана остается на один атом углерода меньше, чем в молекуле исходной соли, например:



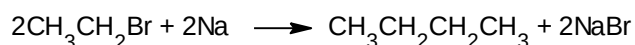
Электролиз водных растворов натриевых или калиевых солей карбоновых кислот (синтез Кольбе) также сопровождается

декарбоксилированием. Продуктами реакции являются симметричные углеводороды, например:

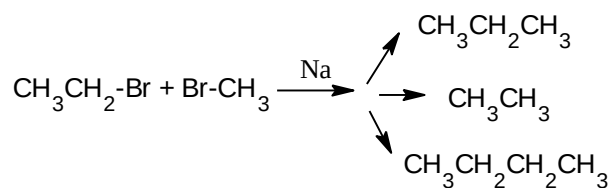


В ходе электролиза на аноде анионы CH_3COO^- окисляются до радикалов $\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$, которые распадаются с образованием радикалов $\text{CH}_3^\bullet$ и углекислого газа CO_2 . Радикалы $\text{CH}_3^\bullet$ соединяются попарно, и образуется молекула этана.

Реакция галогеналканов с натрием (реакция Вюрца) позволяет получать углеводороды с удвоенным числом атомов углерода по сравнению с исходным соединением, например:



Если в реакцию ввести смесь двух галогеналканов, то образуются одновременно три продукта, например:

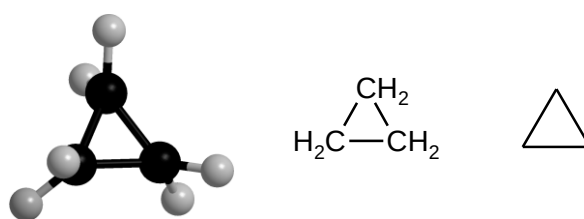


ЛЕКЦИЯ 2

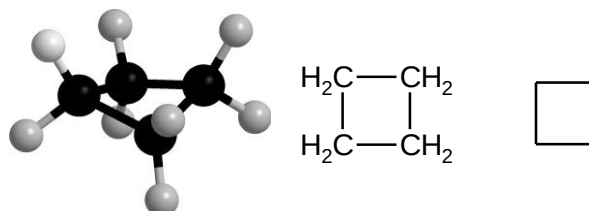
ЦИКЛОАЛКАНЫ

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ, НОМЕНКЛАТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

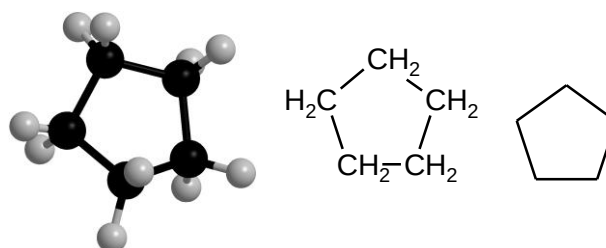
Циклоалканы – это предельные углеводороды циклического строения (рис. 3). Как и в молекулах алканов, электронные орбитали атомов углерода в молекулах циклоалканов находятся в состоянии **sp^3 -гибридизации** (об особенностях строения молекулы циклопропана будет сказано ниже). Атомы углерода связаны между собой и атомами водорода **σ -связями**. Общая формула циклоалканов – C_nH_{2n} .



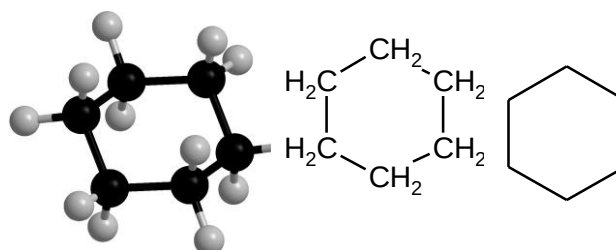
циклопропан



циклобутан



циклопентан



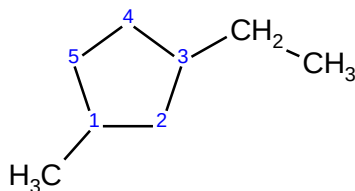
циклогексан

Рисунок 3. Модели молекул и структурные формулы некоторых циклоалканов.

Названия незамещенных циклоалканов получают путем добавления приставки цикло- к названию алкана с тем же числом атомов углерода. Часто при изображении структурных формул этих веществ символы атомов углерода и водорода опускают. Так, сокращенная структурная формула циклопропана представляет собой равносторонний треугольник, циклобутана – квадрат и т.д. (рис. 3).

Принципы построения названий циклоалканов, имеющих боковые заместители, в целом те же, что и для алканов. За основу всегда берут название цикла. Заместители перечисляют в алфавитном порядке. При необходимости атомы углерода в цикле нумеруют, причем первый номер получает тот атом, с которым связан первый по алфавиту заместитель. Далее нумерацию ведут таким образом (все равно, по часовой стрелке или против нее), чтобы следующий заместитель получил наименьший номер.

Пример. Назовем циклоалкан, структурная формула которого изображена ниже.

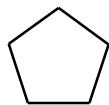


Молекула содержит пятичленный цикл и два боковых заместителя - метил и этил. Таким образом, основой названия будет циклопентан, а начало нумерации атомов углерода в цикле определяет первый по алфавиту заместитель - метил: атом углерода, с которым он связан, получает номер 1. Нумерацию атомов ведем в данном случае против часовой стрелки, чтобы атом углерода, с которым связан второй заместитель – этил, получил наименьший номер. Итак, название вещества **1-метил-3-этилциклопентан**.

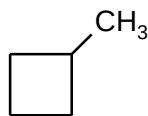
ВИДЫ ИЗОМЕРИИ

Для циклоалканов характерна как структурная, так и пространственная (геометрическая) изомерия.

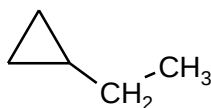
Структурная изомерия может быть обусловлена изменением размера цикла, состава и взаимного расположения боковых заместителей. Ниже приведены формулы всех структурных изомеров циклоалкана состава C_5H_{10} :



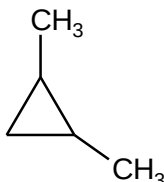
циклопентан;



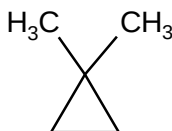
метилциклобутан;



этилциклопропан;

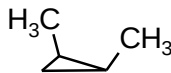


1,2-диметилциклопропан;

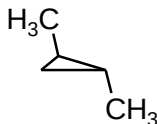


1,1-диметилциклопропан.

Пространственная изомерия проявляется в существовании веществ, имеющих одну и ту же структурную формулу, но различающихся положением атомов в пространстве. В случае циклоалканов этот вид изомерии обусловлен различным пространственным расположением двух заместителей относительно плоскости цикла. Вещество, в котором заместители находятся по одну сторону плоскости цикла, называется *цис*-изомером, а вещество, в котором заместители находятся по разные стороны плоскости цикла - *транс*-изомером. Примером может служить существующий в виде двух геометрических изомеров 1,2-диметилциклопропан:



цис-1,2-диметилциклопропан;



транс-1,2-диметилциклопропан.

Такой тип изомерии называют *геометрической* или *цис-транс-изомерией*.

Отметим, что общая формула C_nH_{2n} характерна не только для циклоалканов, но и для алкенов. Следовательно, Циклоалканы и алкены являются **межклассовыми изомерами**.

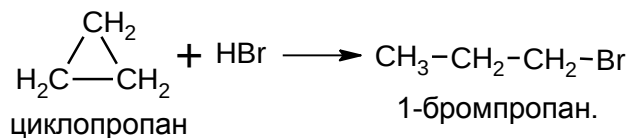
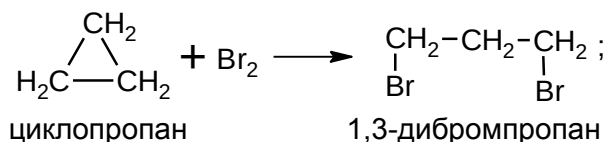
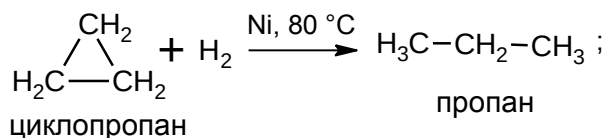
Физические свойства циклоалканов и алканов схожи: циклопропан и циклобутан при обычных условиях нерастворимы в воде газы, циклопентан и циклы с большим числом атомов углерода – жидкие вещества.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

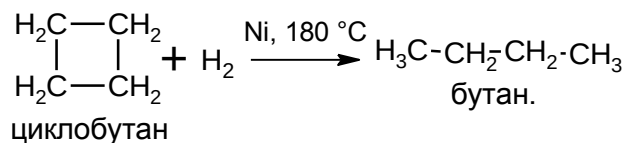
Химические свойства циклоалканов зависят от размеров цикла. Соединения, содержащие малые (C_3-C_4) и обычные циклы (C_5-C_7) существенно различаются по устойчивости и химическим свойствам.

Химические свойства циклопропана и циклобутана

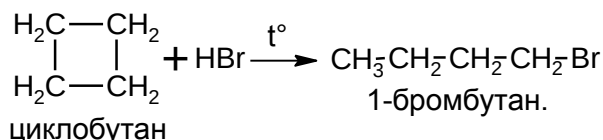
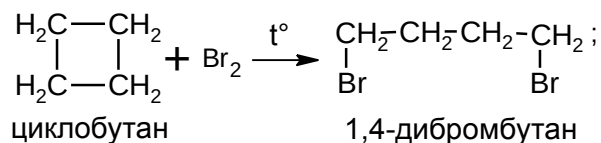
«Визитной карточкой» углеводородов с малыми циклами является низкая устойчивость: для них характерны реакции присоединения водорода, галогенов и галогеноводородов, приводящие к *размыканию цикла*. Наиболее легко эти реакции протекают с участием циклопропана:



Циклобутан вступает в аналогичные реакции, но в более жестких условиях. Его **гидрирование** начинается при температуре около 180°C :



Галогенирование и гидрогалогенирование циклобутана протекают при нагревании:



Склонность малых циклов, особенно циклопропана, к раскрытию и реакциям присоединения объясняют особенностями химических связей между атомами углерода в их молекулах. Рассмотрим в качестве примера строение молекулы циклопропана. Исходя из того, что трехчленный цикл является плоским равносторонним треугольником, валентные углы между атомами углерода должны быть равными 60° , то есть существенно отличаться по величине от соответствующего sp^3 -гибридизации тетраэдрического угла. Такого сильного искажения валентного угла в действительности не происходит: электронные облака, связывающие атомы углерода, перекрываются не на прямой, соединяющей ядра, а вне ее (рис. 4). Поскольку в этом случае максимальная электронная плотность располагается вне линии, соединяющей ядра атомов, образовавшаяся связь приобретает частично ненасыщенный характер и становится похожей на π -связь в алкенах. Связи такого типа называют «банановыми».

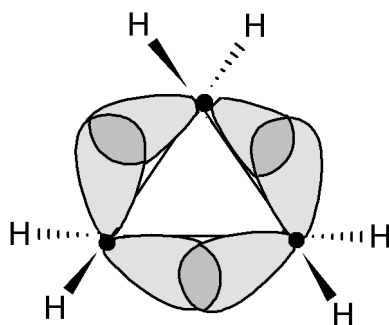
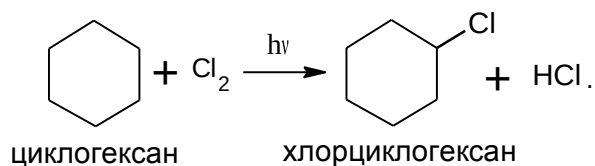


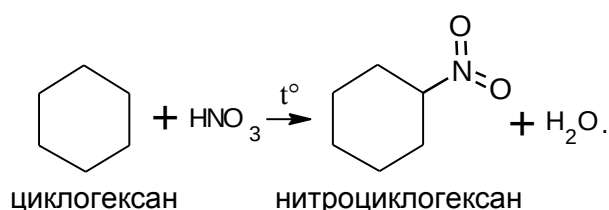
Рисунок 4. Схема перекрывания электронных облаков в молекуле циклопропана (черными точками обозначены ядра атомов углерода).

Химические свойства циклоалканов с пятью и более атомами углерода в цикле

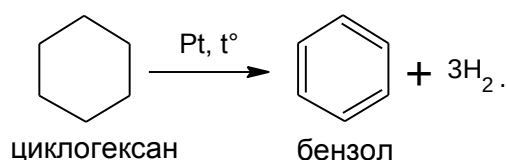
Циклоалканы с пятью и более атомами углерода в цикле по химическим свойствам практически не отличаются от алканов. Так, при их **хлорировании** происходит замещение атома водорода на галоген:



При действии разбавленной азотной кислоты при нагревании протекает реакция **нитрования**:



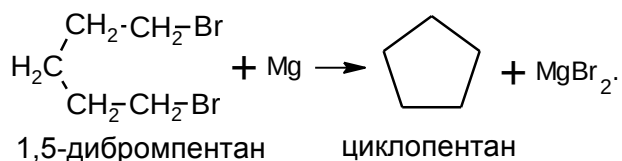
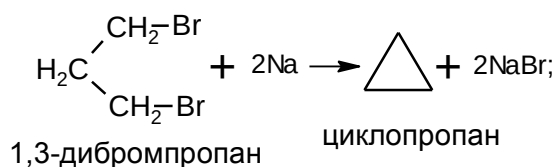
Характерной особенностью циклогексана и его гомологов является реакция **дегидрирования** с образованием ароматических углеводородов, которая протекает при пропускании их паров над никелем или платиной при температуре около 300 °С:



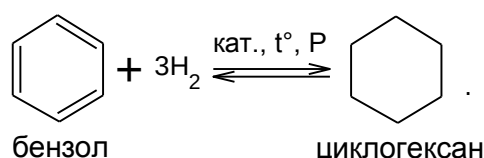
НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

В природе наиболее распространены циклоалканы, содержащие наиболее устойчивые пяти- и шестичленные циклы. Они входят в состав нефти, а также содержатся в эфирных маслах некоторых растений.

Общим способом получения циклоалканов является действие активных металлов (натрия, лития, магния, цинка) на дигалогенпроизводные алканов. Так, циклопропан можно получить действием натрия на 1,3-дибромпропан, а циклопентан – действием магния на 1,5-дибромпентан:



Циклогексан чаще всего получают гидрированием бензола в присутствии катализаторов. Эта реакция обратима (сравните с реакцией дегидрирования циклогексана). Чтобы сместить равновесие в сторону образования циклогексана, процесс ведут при повышенном давлении:



Лекция 3

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Непредельными или ненасыщенными называются углеводороды, содержащие в составе молекулы одну или несколько кратных (двойных или тройных) связей. Рассмотрим свойства важнейших классов непредельных углеводородов – алкенов, алкадиенов и алкинов.

АЛКЕНЫ

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

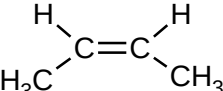
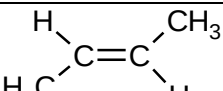
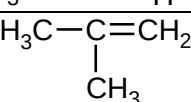
Алкены – это непредельные углеводороды, молекула которых содержит одну двойную связь. Поскольку первым представителем гомологического ряда алкенов является **этилен** $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, эти вещества называют также углеводородами **ряда этилена**

(этиленовыми углеводородами). Часто применяют и еще одно название алкенов – **олефины***.

Молекулы алкенов содержат на два атома водорода меньше, чем молекулы алканов с тем же числом атомов углерода. **Общая формула алкенов – C_nH_{2n} .**

Физические свойства алкенов и алканов схожи. Первые три представителя гомологического ряда этиленовых углеводородов при обычных условиях газообразны. Алкены с числом атомов углерода от 5 до 18 жидкости, начиная с углеводорода $C_{19}H_{38}$ – твердые вещества (табл. 1). В воде алкены практически не растворяются. Плотность большинства жидких алкенов лежит в пределах 0,6 - 0,7 г/мл.

Таблица 1. Физические свойства некоторых алкенов

Название	Формула	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$
Этилен	$H_2C=CH_2$	-169	-105
Пропилен	$H_3C-CH=CH_2$	-185	-48
Бутен-1	$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	-130	-6
<i>цис</i> -Бутен-2		-139	3
<i>транс</i> -Бутен-2		-105	1
2-Метилпропен (изобутилен)		-140	-6,9
Пентен-1	$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	-138	30
Пентен-2	$H_3C-CH=CH-CH_2-CH_3$	-139	37

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ АЛКЕНОВ

Установлено, что в молекуле этилена ядра всех атомов лежат в одной плоскости, а валентные углы равны 120° (рис. 1). Такое строение молекулы может быть объяснено на основе представлений о гибридизации орбиталей.

* Название «олефины» произошло от латинского названия этилена *gaz olefiant* – маслородный газ, которое он получил из-за способности образовывать в результате реакции с хлором маслянистую жидкость - $C_2H_4Cl_2$.

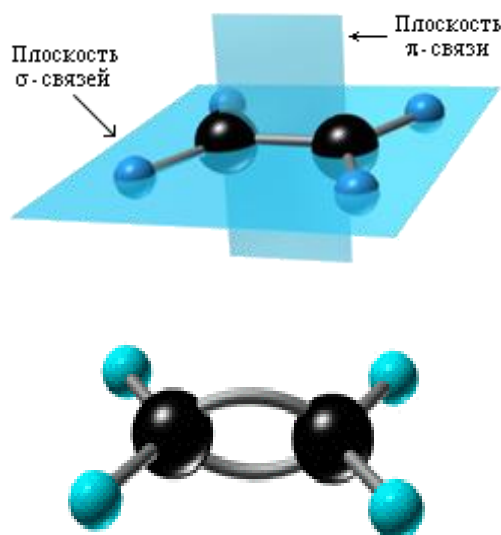
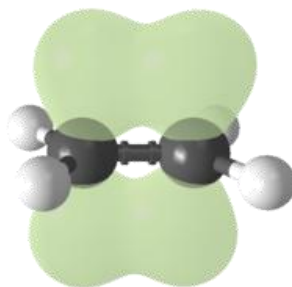


Рисунок 1. Модели молекул этилена.

Электронные орбитали атомов углерода, связанных двойной связью, находятся в состоянии **sp^2 -гибридизации**. Каждый из этих атомов образует три **σ -связи**, лежащие в одной плоскости под углами, близкими к 120° . Не участвующие в гибридизации орбитали p -электронов расположены перпендикулярно плоскости σ -связей и путем бокового перекрывания образуют **π -связь**. Таким образом, двойная связь представляет собой сочетание одной σ - и одной π -связи (рис. 1).

Двойная связь короче, чем простая: длина связи $C=C$ составляет 0,134 нм, в то время как длина связи $C-C$ равна 0,154 нм.

Электроны π -связи располагаются выше и ниже плоскости σ -связей и создают область повышенной электронной плотности. Таким образом, именно двойная связь становится реакционным центром молекулы алкена.



НОМЕНКЛАТУРА АЛКЕНОВ

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК при построении названий алкенов соблюдают следующие правила.

1. Основную углеродную цепь выбирают таким образом, чтобы она обязательно включала двойную связь и имела при этом наибольшую

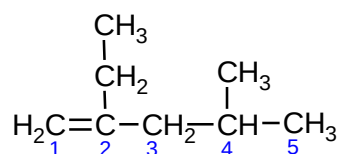
длину. На принадлежность углеводорода к классу алкенов указывает суффикс **-ен**.

2. Атомы углерода в основной цепи нумеруют с того конца, к которому ближе расположена двойная связь.

3. Перечисляют заместители в алфавитном порядке, указывая перед каждым заместителем номер атома углерода основной цепи, к которому он прикреплен, и добавляют название основной цепи.

4. Чтобы обозначить положение двойной связи, в конце названия цифрой указывают номер атома углерода, от которого она начинается.

Пример. Назовем алкен, структурная формула которого изображена ниже.

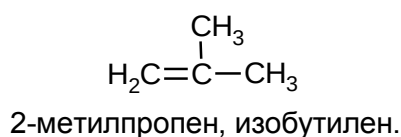
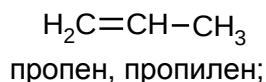
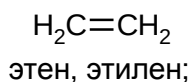


В качестве основной выбираем цепь, содержащую двойную связь и включающую пять атомов углерода. (Отметим, что самая длинная цепь в молекуле состоит из 6 атомов углерода, но, поскольку она не включает двойную связь, выбирать ее в качестве основной нельзя). Атомы углерода основной цепи нумеруем с того конца, к которому ближе располагается двойная связь. Названием основной цепи будет *пентен-1*.

В молекуле два заместителя – радикалы $\text{CH}_3\text{-}$ и $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$. Перечисляем названия заместителей по алфавиту, указывая перед каждым из них цифрой номер атома углерода основной цепи, к которому он прикреплен, и добавляем название основной цепи.

Итак, название алкена **4-метил-2-этилпентен-1**.

Для некоторых простейших алкенов наряду с систематическими часто употребляются и исторически сложившиеся названия, например:



Радикал $\text{CH}_2=\text{CH-}$ называется *этинил* или *винил*.

ВИДЫ ИЗОМЕРИИ

Для алкенов характерна как **структурная**, так и **геометрическая (цис-транс-)** изомерия (рис. 2).

Общая формула C_nH_{2n} соответствует и алкенам, и циклоалканам. Следовательно, алкены и циклоалканы являются **межклассовыми** изомерами. Структурная изомерия алкенов обуславливается также различным строением углеродного скелета молекулы (**изомерия углеродного скелета**) и различным положением двойной связи в углеродной цепи (**изомерия положения двойной связи**).

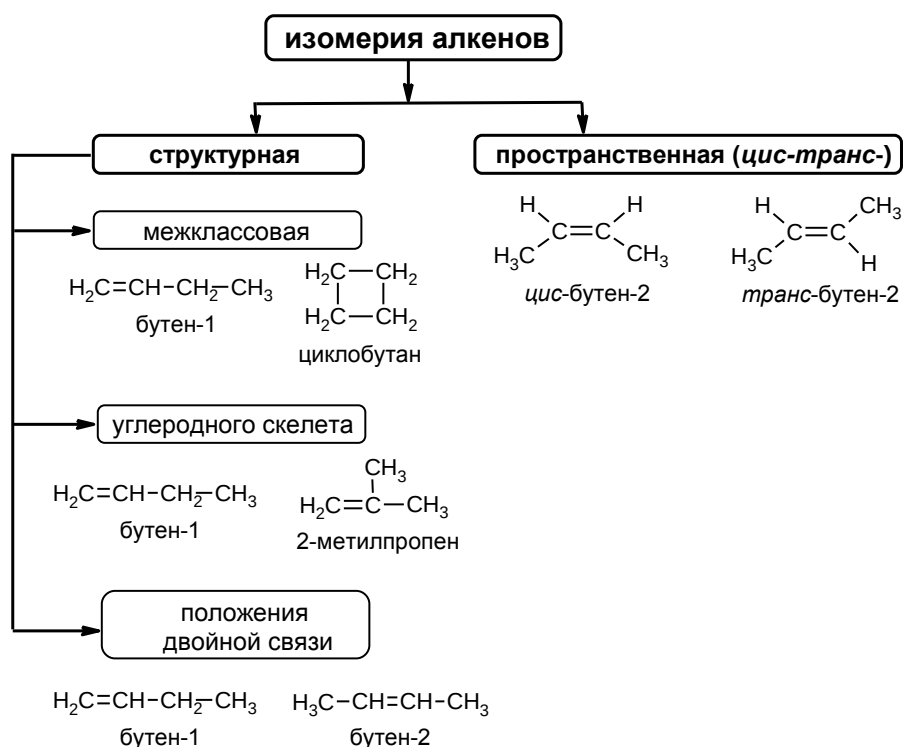
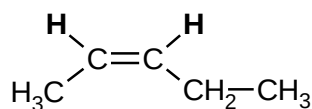


Рисунок 2. Виды изомерии алкенов.

Пространственная, или **цис-транс-изомерия** алкенов обусловлена различным положением заместителей относительно плоскости двойной связи.

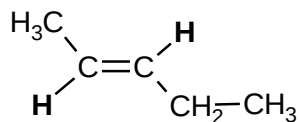
Этот вид изомерии проявляется тогда, когда каждый из атомов углерода при связи $C=C$ связан с двумя разными заместителями (атомами или группами атомов).

Тот изомер, у которого одинаковые заместители при разных атомах углерода (ими могут считаться и атомы водорода) оказываются расположенными по одну сторону плоскости двойной связи, называется *цис*-изомером (от латинского *cis* – по эту сторону):



цис-пентен-2.

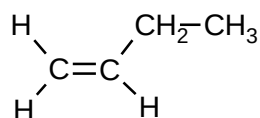
Тот изомер, у которого заместители оказываются расположенными по разные стороны плоскости двойной связи, называется *транс*-изомером (от латинского *trans* – через):



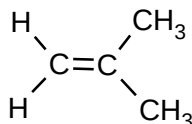
транс-пентен-2.

Отметим, что поскольку вокруг двойной связи C=C свободное вращение невозможно, *цис*- и *транс*- изомеры не могут в обычных условиях переходить друг в друга. Такое превращение требует разрыва π-связи и может происходить только при сообщении молекуле достаточного количества энергии, например, при нагревании или освещении. Поэтому *цис*- и *транс*- изомеры представляют собой разные индивидуальные вещества, которые имеют отличия по физическим, а иногда и по химическим свойствам (сравните свойства *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2, приведенные в табл. 1).

Алкены, у которых хотя бы один из атомов углерода при двойной связи соединен с двумя одинаковыми заместителями, не имеют *цис*- и *транс*-изомеров. Например, геометрическая изомерия невозможна для бутена-1 и 2-метилпропена:



бутен-1,



2-метилпропен.

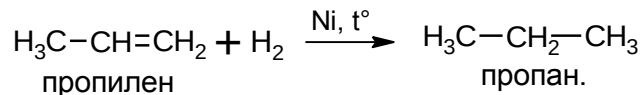
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

Благодаря присутствию двойной связи алкены гораздо более химически активны, чем алканы. Именно двойная связь является реакционным центром их молекул. Для алкенов наиболее характерны реакции **присоединения, окисления и полимеризации**.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

ГИДРИРОВАНИЕ

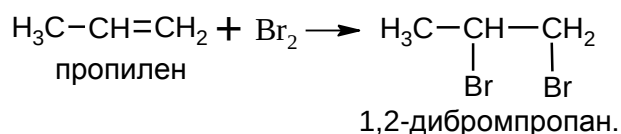
Присоединение водорода (гидрирование) алкенов протекает в присутствии металлических катализаторов (никель, платина, палладий) и приводит к образованию алканов:



При использовании более активных, чем никель, катализаторов – платины или палладия – реакция гидрирования может протекать и без нагревания.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Присоединение хлора, брома, иода (галогенирование) алкенов протекает в обычных условиях. Продуктами реакций являются дигалогензамещенные алканы:

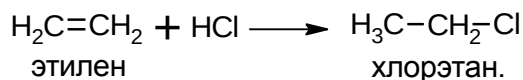


Обычно для проведения бромирования алкенов используют раствор брома в воде – бромную воду. В ходе реакции оранжево-бурая окраска, характерная для бромной воды, исчезает, происходит ее обесцвечивание. Эта реакция является **качественной на непредельные углеводороды**, в том числе на алкены.

Галогенирование, а также гидрогалогенирование и гидратация алкенов протекают по **ионному механизму** с образованием в качестве промежуточной частицы **карбокатиона** (можно дать приложение 1).

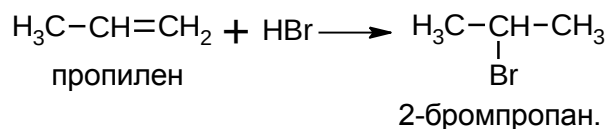
ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

При взаимодействии алкенов с **галогеноводородами** (хлороводородом, бромоводородом) образуются галогензамещенные алканы:



При присоединении галогеноводородов к несимметричным алкенам выполняется **правило Марковникова**: **атом водорода преимущественно присоединяется к более гидрированному атому углерода при двойной связи.**

Так, основным продуктом реакции пропилена с бромоводородом является 2-бромпропан (1-бромпропан образуется лишь в незначительных количествах):



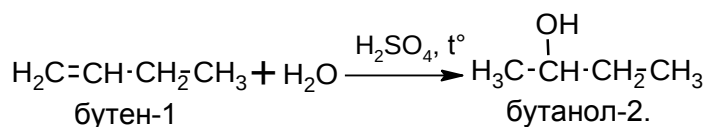
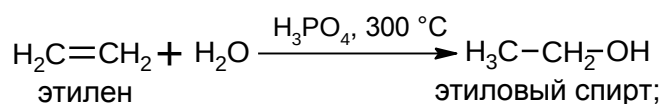
Приведем еще один пример реакции гидрогалогенирования, протекающей по правилу Марковникова:



Важно понимать, что правило Марковникова не универсально: оно применимо только в том случае, если молекула алкена не содержит никаких более электроотрицательных, чем углерод, атомов, а реакция присоединения протекает по ионному механизму (*можно дать приложение 2 об обращении правила Марковникова*).

ГИДРАТАЦИЯ

Присоединение воды к алкенам – **гидратация** - протекает в присутствии разбавленных серной или фосфорной кислот и приводит к образованию спиртов. Эта реакция также протекает в соответствии с правилом Марковникова:

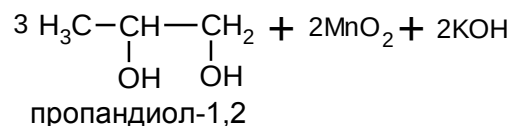
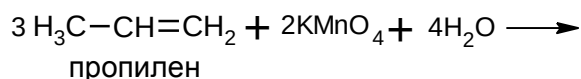


РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

Алкены, в отличие от алканов, легко подвергаются действию различных окислителей.

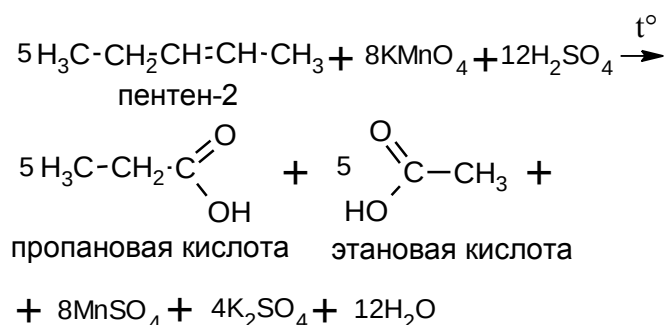
При действии на алкены водного или слабощелочного раствора перманганата калия протекает **мягкое окисление**. При этом двойная

связь C=C превращается в простую (разрывается только π-связь) и образуются двухатомные спирты*:

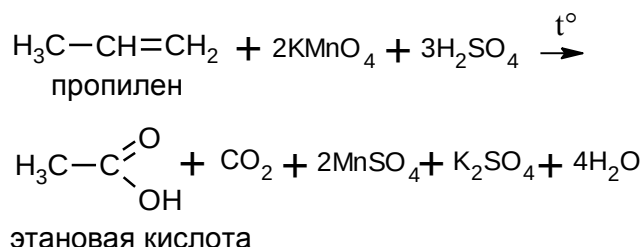


Для проведения этой реакции нагревания не требуется. В ходе ее наблюдается исчезновение характерной фиолетовой окраски перманганата калия и образуются коричневые хлопья диоксида марганца. Говорят, что **алкены обесцвечивают водный раствор перманганата калия на холоду**. Это еще одна **качественная реакция** на наличие двойной связи.

При более энергичном окислении – действии перманганата калия в кислой среде при нагревании – протекает **жесткое окисление** алкенов. При этом происходит расщепление молекулы по месту двойной связи с образованием смеси карбоновых кислот:



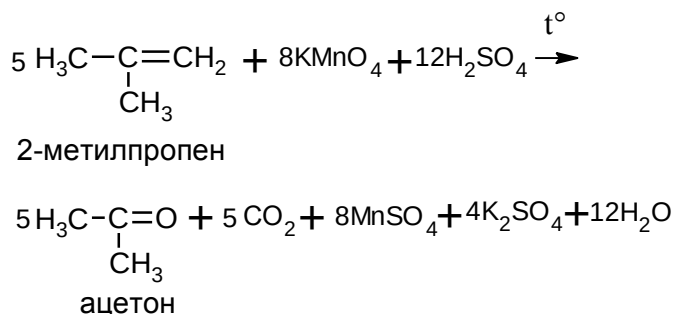
Если двойная связь концевая, то одним из продуктов окисления алкена будет углекислый газ:



Если же у атома углерода, образующего двойную связь, имеется дополнительный углеводородный заместитель, и нет атома водорода,

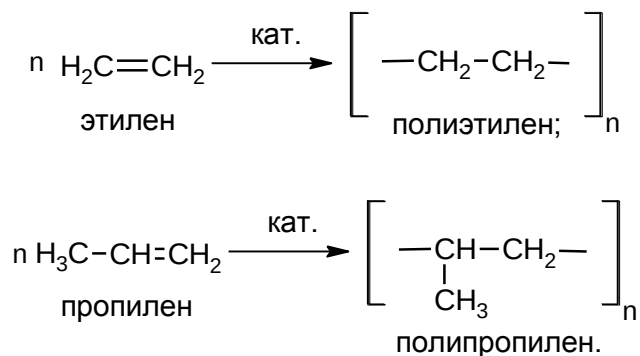
* О том, как подобрать коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ вы можете прочитать в первом номере журнала «Химия для школьников» за 2010 год.

то в результате его окисления образуется не карбоновая кислота, а кетон:



ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Молекулы алкенов при воздействии различных иницирующих факторов (например, повышении давления, УФ-облучении, действии органических перекисей) или в присутствии катализаторов способны соединяться друг с другом, образуя длинные цепи – молекулы полимеров:



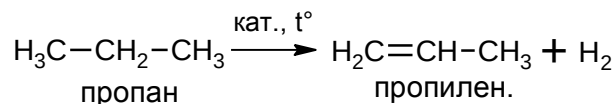
Молекула полимера состоит из многократно повторяющихся простейших фрагментов – **элементарных звеньев**. При записи формулы полимера элементарное звено заключают в скобки и индексом *n* указывают **степень полимеризации**. Полимеризацией алкенов и их производных получают ценные материалы, например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид (ПВХ) и др.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ АЛКЕНОВ

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ

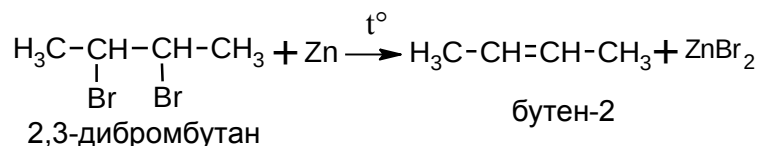
В промышленности алкены в больших количествах получают в процессах переработки нефти, в частности, при крекинге алканов (см. конспект «Алканы»).

Другим важным промышленным способом получения алкенов является **дегидрирование алканов**. В качестве катализаторов этого процесса используют металлы платиновой группы (Pt, Pd, Ni) или Cr_2O_3 , нанесенный на пористый инертный носитель. Температура варьируется от 300 до 600 °C:

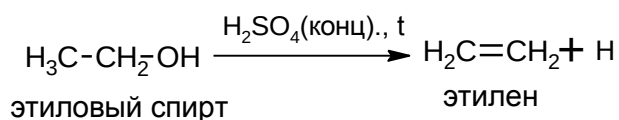


ЛАБОРАТОРНЫЕ СПОСОБЫ

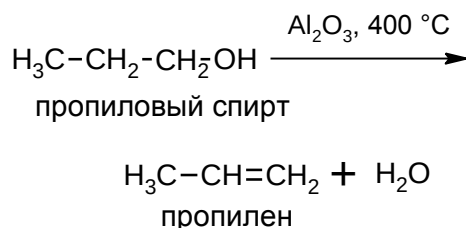
Дегалогенирование протекает при действии активных металлов (цинковой пыли, магниевой стружки) на дигалогензамещенные алканы, атомы галогенов в молекулах которых расположены у соседних атомов углерода:



Дегидратация спиртов происходит при нагревании их с концентрированной серной кислотой. В случае этилового спирта температуру поддерживают не ниже 170 °C (при более низких температурах в этих же условиях преимущественно образуются простые эфиры):

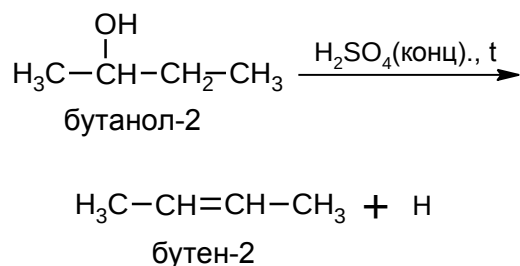


Для проведения этой реакции используют и другие водоотнимающие вещества, например, оксид алюминия:

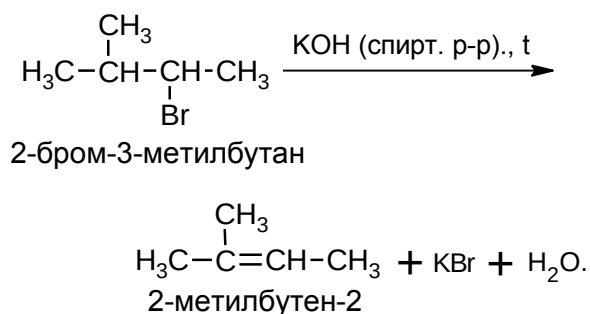


Гидроксильная группа и атом водорода отщепляются от соседних атомов углерода, при этом выполняется **правило Зайцева**: атом водорода отщепляется преимущественно от наименее

гидрированного атома углерода. Так, при дегидратации бутанола-2 основным продуктом реакции является бутен-2:



Дегидрогалогенирование с образованием алкенов происходит при нагревании моногалогензамещенных алканов со спиртовыми растворами щелочей. Эта реакция, как и дегидратация, протекает в соответствии с правилом Зайцева:



Алкены - важные исходные вещества для промышленного органического синтеза. Из этилена получают этиловый спирт, полиэтилен, полистирол, используют в овощехранилищах для ускорения созревания плодов. Пропилен используют для синтеза полипропилена, фенола, ацетона, глицерина и других веществ.

Лекция 4

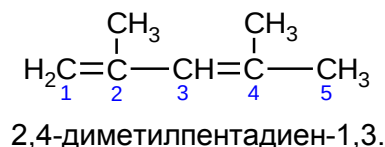
АЛКАДИЕНЫ

НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ АЛКАДИЕНОВ

Алкадиены (диеновые углеводороды) – это непредельные углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи. Общая формула диеновых углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

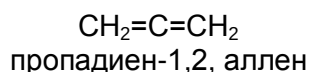
Принципы построения названий алкадиенов аналогичны таковым для алкенов. Отличие состоит в добавлении суффикса **–ди–** (два) перед суффиксом **–ен**, означающим присутствие в молекуле двойной связи.

Таким образом, суффикс **–диен** в названии вещества указывает на наличие в нем двух двойных связей. Положение каждой из двойных связей указывают цифрами после суффикса, например:



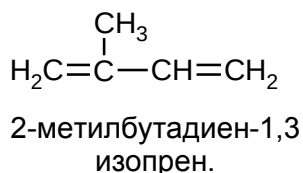
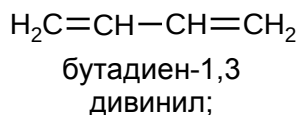
В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три вида диеновых углеводородов: **кумулированные, сопряженные и изолированные**.

Если двойные связи находятся при одном и том же атоме углерода, их называют **кумулированными двойными связями**, а соответствующие алкадиены – **кумулированными диенами**. Простейший представитель таких углеводородов имеет тривиальное название аллен:



Центральный атом углерода в молекуле аллена участвует в образовании сразу двух двойных связей и находится в состоянии *sp*-гибридизации. Кумулированные алкадиены – реакционноспособные вещества и используются в лабораторной практике для различных синтезов.

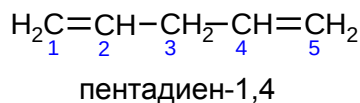
Если две двойные связи разделены одной простой связью, то их называют сопряженными двойными связями, а соответствующие алкадиены – **сопряженными диенами**. Наибольшее практическое значение имеют два простейших представителя этих углеводородов, **бутадиен-1,3** (дивинил) и **2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)**:



Дивинил при обычных условиях газообразное вещество, изопрен – жидкость с температурой кипения 34 °С.

Наконец, если двойные связи в молекуле диена разделены двумя и более простыми связями, то такие связи называют

изолированными, а соответствующие алкадиены — изолированными диенами:

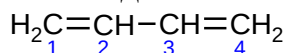


Химические свойства алкадиенов с изолированными двойными связями такие же, как и у алкенов, с той разницей, что в реакции могут вступать не только одна, но и две двойные связи независимо друг от друга.

Наибольший теоретический и практический интерес представляют сопряженные диены, свойства которых мы рассмотрим более подробно.

СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Простейшим сопряженным алкадиеном является бутадиен-1,3:



Все четыре атома углерода в его молекуле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и располагаются в одной плоскости. Негибридные p -орбитали расположены перпендикулярно плоскости. Боковое перекрывание этих орбиталей с образованием π -связей происходит не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами углерода, между которыми обозначена двойная связь, но и частично между вторым и третьим атомами (рис. 3).

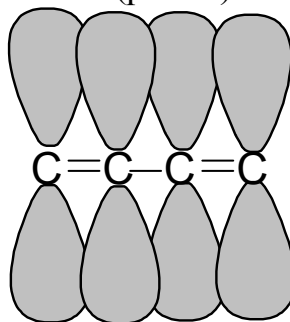
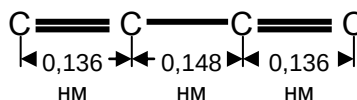


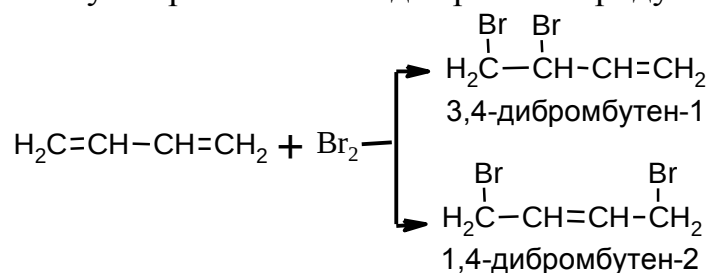
Рисунок 3. Схема образования π -связей в молекуле бутадиена-1,3.

Такое взаимодействие двух соседних π -связей называется сопряжением. Четыре p -электрона образуют общее π -электронное облако. При этом меняются свойства связей: двойная связь становится длиннее по сравнению с обычной двойной связью, а простая — укорачивается:



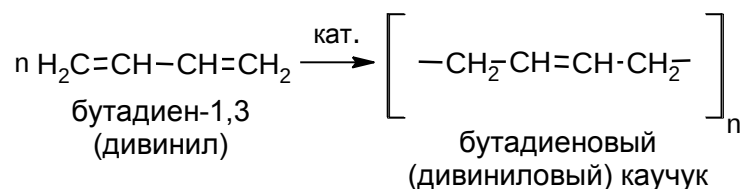
Напомним, что длина простой связи в алканах составляет 0,154 нм, а двойной связи в алкенах – 0,134 нм.

Имея двойные связи в молекулах, диеновые углеводороды вступают в обычные реакции присоединения: обесцвечивают бромную воду, присоединяют водород и галогеноводороды. Однако эффект сопряжения накладывает свои особенности на протекание этих реакций. Присоединение может протекать в двух направлениях: к одной из двойных связей (1,2-присоединение) или к крайним атомам сопряженной системы с образованием новой двойной связи в центре молекулы (1,4-присоединение). Так, при неполном бромировании бутадиена-1,3 могут образовываться два разных продукта:

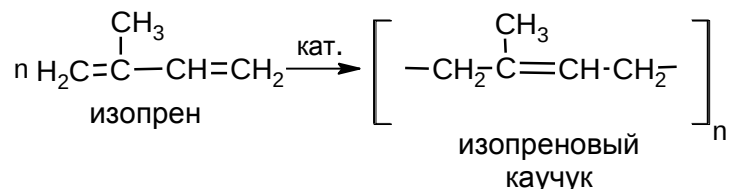


В обычных условиях или при небольшом нагревании основным является продукт 1,4-присоединения – 1,4-дибромбутен-2.

Практически важной является полимеризация сопряженных диенов, которая также протекает в основном по типу 1,4-присоединения. Полимеризацией бутадиена-1,3 получают бутадиеновый (дивиниловый) каучук:

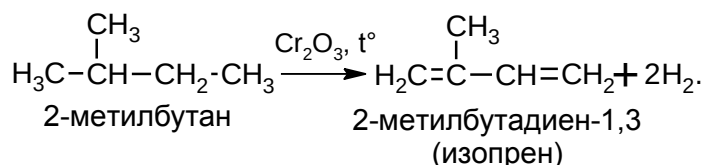
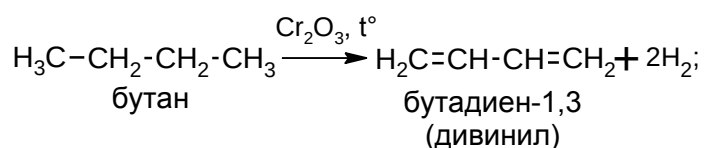


Аналогичная реакция с 2-метилбутадиеном (изопреном) дает синтетический изопреновый каучук, который по строению и свойствам близок к натуральному:

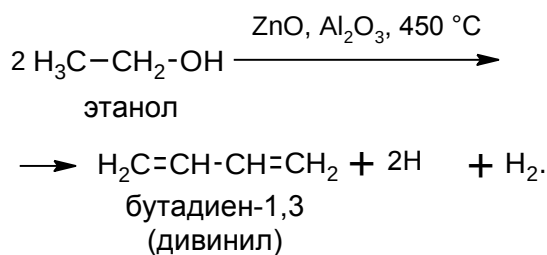


Таким образом, основной областью применения сопряженных диенов является синтез каучуков.

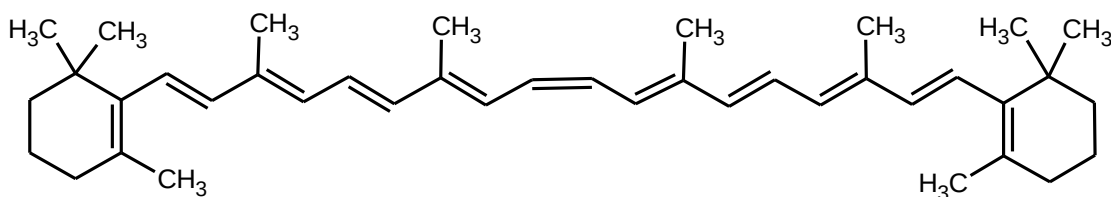
Основной промышленный способ получения диенов – дегидрирование соответствующих алканов:



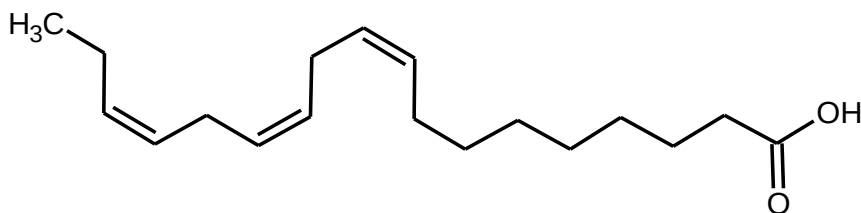
Первым промышленным способом получения бутадиена из этилового спирта была реакция Лебедева (1928 г.), в ходе которой под действием катализаторов протекает одновременно дегидратация и дегидрирование исходного вещества:



Полиены

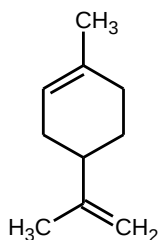


***в-каротин** – провитамин А, содержится в моркови, репе, салате, крапиве, некоторых других овощах и фруктах*

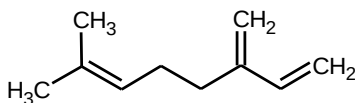


***Линоленовая кислота** относится к незаменимым ω-3 жирным кислотам, содержится в льняном масле и рыбьем жире*

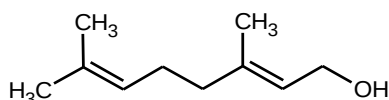
Терпены - вещества природного происхождения, составляющие основную часть эфирных масел



Лимонен – составная часть лимонного масла, масла тмина и хвойных игл



Ми́рцен – составная часть масла лавра благородного



Гераниол – составная часть розового и гераниевого масел

Лекция 5

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОЛА. АРОМАТИЧНОСТЬ

Ароматические углеводороды (арены) – это углеводороды, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных колец.

Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол, молекулярная формула которого C_6H_6 . Установлено, что все атомы углерода в молекуле бензола лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник (рис. 1). Каждый атом углерода связан с одним атомом водорода. Длины всех связей углерод-углерод одинаковы и составляют 0,139 нм.

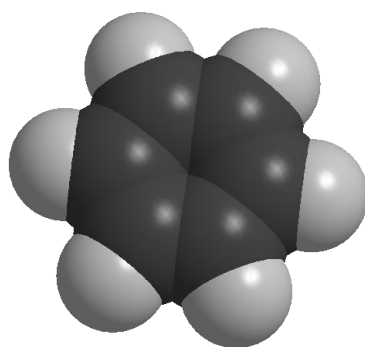
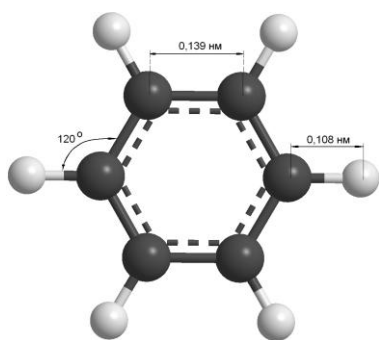
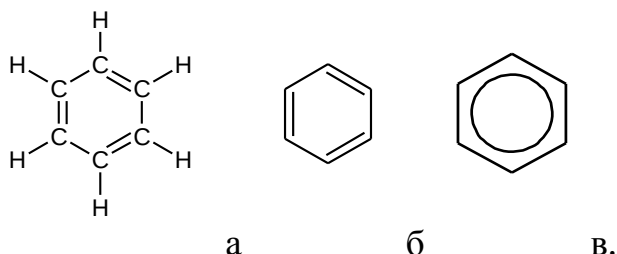


Рис. 1. Модели молекулы бензола: а) шаростержневая; в) полусферическая.

Для изображения молекулы бензола пользуются следующими структурными формулами:



Формулы а) и б) предложил в 1865 г немецкий химик Август Кекуле. Несмотря на то, что они недостаточно точно передают строение молекулы бензола, их используют до сих пор и называют формулами Кекуле.

Исторически название «ароматические углеводороды» сложилось потому, что многие производные бензола, которые первыми были выделены из природных источников, обладали приятным запахом.

В настоящее время под понятием «ароматичность» подразумевают, прежде всего, особый характер реакционной способности веществ, обусловленный, в свою очередь, особенностями строения молекул этих соединений.

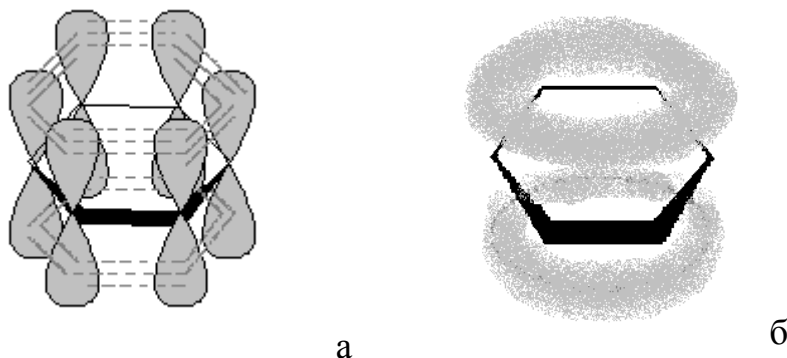
В чем же состоят эти особенности?

В соответствии с молекулярной формулой C_6H_6 бензол является ненасыщенным соединением, и можно ожидать, что для него были бы характерны типичные для алкенов реакции присоединения. Однако в условиях, в которых алкены быстро вступают в реакции присоединения, бензол не реагирует или реагирует медленно. **Бензол не дает и характерных качественных реакций, свойственных непредельным углеводородам: он не обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.**

Такой характер реакционной способности объясняется наличием в ароматическом кольце сопряженной системы — единого π -электронного облака.

В молекуле бензола каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и связан тремя σ -связями с двумя атомами углерода и одним атомом водорода. Четвертый валентный электрон атома углерода находится на p -орбитали, перпендикулярной плоскости молекулы. В молекуле бензола происходит боковое перекрывание p -орбиталей каждого атома углерода с p -орбиталями обоих соседних атомов углерода (рис. 2). В результате такого сопряжения образуется

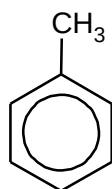
Такая циклическая система с общим облаком из шести электронов очень устойчива, энергетически выгодна; поэтому бензол преимущественно вступает в те реакции, в которых ароматическое кольцо сохраняется.



Подчеркнем еще раз, что в молекуле бензола нельзя выделить трех двойных и трех простых связей. Электронная плотность распределяется в молекуле равномерно, и все связи между атомами углерода оказываются совершенно одинаковыми. Поэтому нужно помнить, что формула Кекуле, которая часто используется для изображения бензола, условна и не отражает реального строения его молекулы.

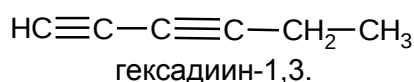
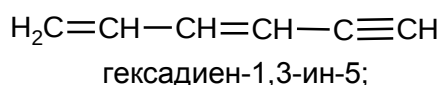
ГОМОЛОГИ БЕНЗОЛА, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

Ближайшим гомологом бензола является метилбензол. Чаше употребляют его тривиальное название – толуол:



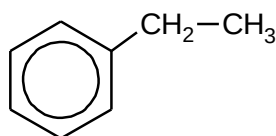
метилбензол,
толуол

Бензол и толуол не имеют ароматических изомеров. Для этих веществ характерна лишь *межклассовая изомерия*. Так, соответствуют молекулярной формуле C_6H_6 и, следовательно, изомерны бензолу неперedefельные нециклические углеводороды, содержащие две тройных или две двойные и одну тройную связи в молекуле, например:

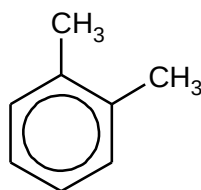


Начиная с аренов с восьмью атомами углерода появляется возможность изомерии, связанной с **составом и взаимным расположением углеводородных радикалов**. Если с бензольным кольцом связаны два заместителя, то они могут находиться в трех различных положениях относительно друг друга: рядом (такое положение обозначают приставкой *орто*-), через один атом углерода (*мета*-), и напротив друг друга (*пара*-). Диметилбензол, структурные формулы изомеров которого приведены ниже, имеет тривиальное название **ксилол**.

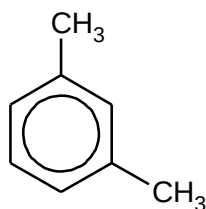
Таким образом, молекулярной формуле C_8H_{10} отвечают четыре изомерных ароматических углеводорода:



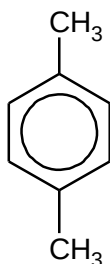
этилбензол



1,2-диметидбензол;
орто-диметилбензол;
орто-ксилол;

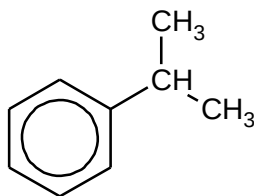


1,3-диметилбензол;
мета-диметилбензол;
мета-ксилол;



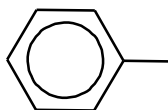
1,4-диметилбензол;
пара-диметилбензол;
пара-ксилол.

Многие гомологи бензола имеют не только систематические (когда их рассматривают как производные бензола), но и тривиальные названия, например:

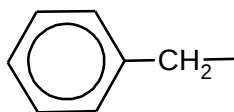


изопропилбензол,
 кумол.

Следует запомнить названия радикалов, образованных ароматическими углеводородами:

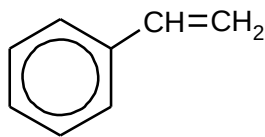


фенил;

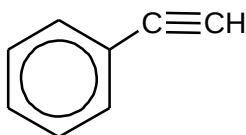


бензил.

Существуют и производные бензола с ненасыщенными боковыми цепями (разумеется, они не являются его гомологами):



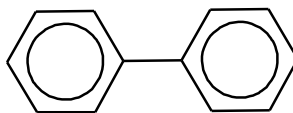
винилбензол;
стирол;



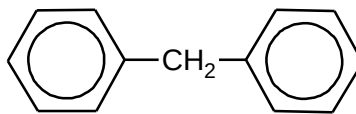
этинилбензол;
фенилацетилен.

Напомним, что непредельные радикалы $\text{CH}_2=\text{CH}-$ и $\text{CH}\equiv\text{C}-$ имеют названия **ВИНИЛ** и **ЭТИНИЛ** соответственно.

Арены могут содержать несколько бензольных ядер в молекуле. Такие вещества называют полиядерными ароматическими углеводородами. Их разделяют на соединения с изолированными бензольными ядрами, например

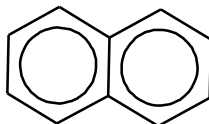


дифенил;



дифенилметан;

и соединения с конденсированными бензольными ядрами, простейшим примером которых является нафталин:



нафталин.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкости с характерным запахом (табл.1). Все они практически не смешиваются с водой, однако являются хорошими растворителями органических веществ.

Таблица 1. Физические свойства некоторых аренов

Название	$T_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
Бензол	5,5	80
Толуол	-95	110
Этилбензол	-94	136
<i>o</i> -Ксилол	-25	144
<i>m</i> -Ксилол	-47	139
<i>n</i> -Ксилол	13	138
Пропилбензол	-99	159
Изопропилбензол	-96	152
Стирол	-31	145
Фенилацетилен	-45	142

Многие ароматические углеводороды токсичны, причем вредны не только сами жидкости, но и их пары. Поэтому при работе с ними необходимо соблюдать особую осторожность. Разумеется, для нагревания аренов, как и других органических веществ, нельзя пользоваться открытым пламенем, так как они легко могут вспыхнуть. Их нагревают с помощью плиток или колбонагревателей с закрытой спиралью.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗОЛА

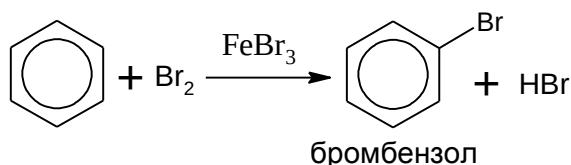
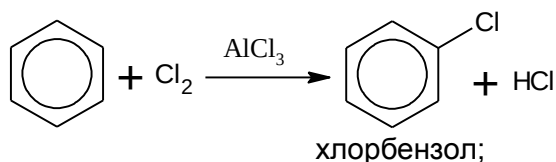
РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Для бензола наиболее характерны реакции замещения атомов водорода ароматического ядра, в которых сохраняется устойчивая шести- π -электронная ароматическая система.

Реакции замещения протекают по ионному механизму (точнее, по механизму электрофильного замещения, см. приложение 1). Важнейшими примерами реакций замещения в ароматическом ряду являются галогенирование, нитрование и алкилирование бензола.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

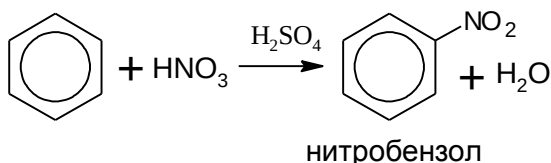
Замещение атома водорода в бензольном ядре на бром или хлор протекает в присутствии катализаторов – хлоридов алюминия и железа:



Обратите внимание на то, что в других условиях, например, при освещении или нагревании, взаимодействие бензола с хлором будет протекать не по ионному, а по радикальному механизму, что приведет к образованию других продуктов (см. разделы «Реакции замещения», «Особенности химических свойств гомологов бензола»).

НИТРОВАНИЕ

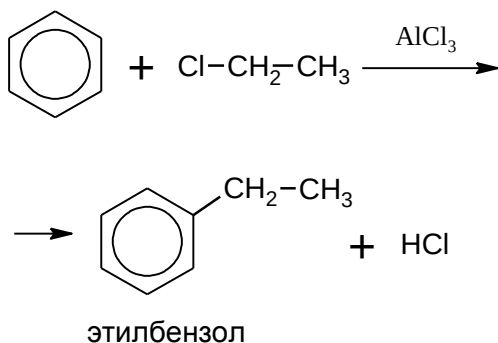
Реакция протекает под действием смеси концентрированных азотной HNO_3 и серной H_2SO_4 кислот (нитрующая смесь):



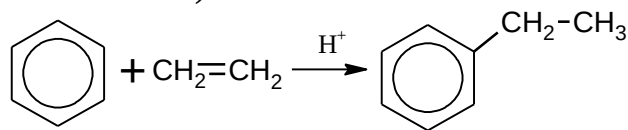
АЛКИЛИРОВАНИЕ

Алкилирование – это введение в молекулу алкильного радикала ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ и др.), в результате чего образуются гомологи бензола.

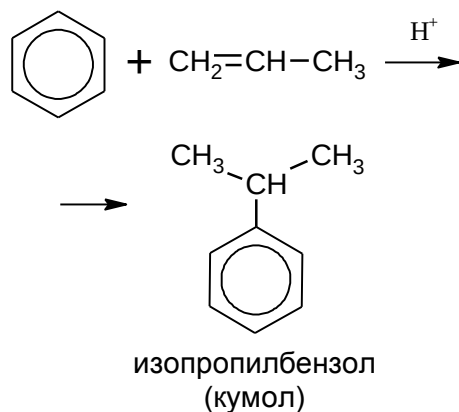
Алкилирование бензола можно осуществить двумя путями. Во-первых, действием на бензол галогензамещенными алканами в присутствии катализаторов – галогенидов алюминия (**алкилирование по Фриделю-Крафтсу**):



Во-вторых, взаимодействием бензола с этиленовыми углеводородами в присутствии кислотных катализаторов (алкилирование алкенами):



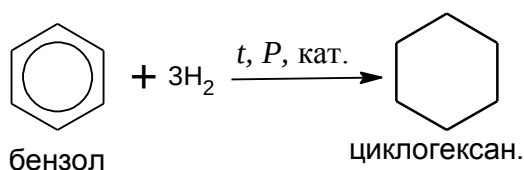
При алкилировании бензола пропиленом образуется преимущественно изопропилбензол¹:



РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

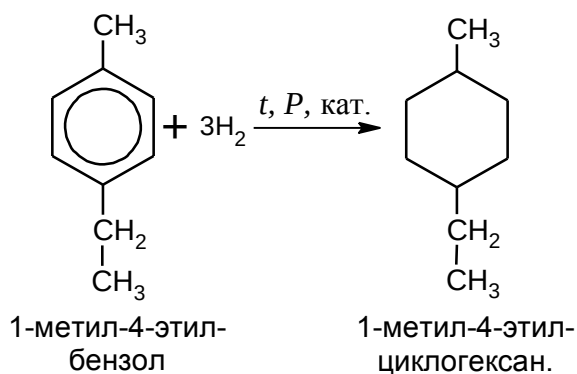
В отдельных случаях бензол способен вступать в реакции присоединения.

Гидрирование бензола протекает при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd):

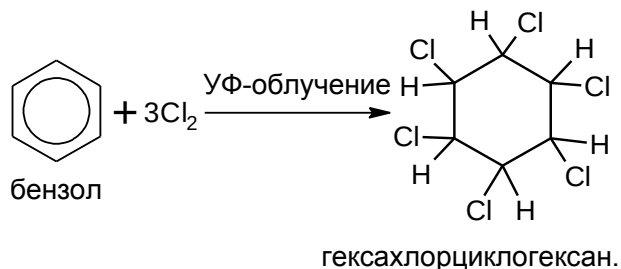


Аналогично протекает гидрирование и гомологов бензола, например:

¹ Формально эту реакцию можно рассматривать как присоединение молекулы бензола C₆H₅-H к пропилену, в которой выполняется правило Марковникова: атом H направляется к более гидрированному атому углерода при двойной связи пропилена, тогда фенил C₆H₅- присоединяется ко второму атому углерода пропилена.

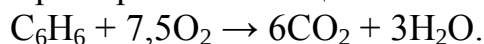


Присоединение хлора происходит при действии солнечного света или ультрафиолетового излучения на раствор хлора в бензоле. Одновременно присоединяются сразу три молекулы хлора и образуется твердый продукт – гексахлорциклогексан:



ОКИСЛЕНИЕ

Бензол устойчив к окислению: он, в отличие от непредельных углеводородов, **не обесцвечивает раствор перманганата калия**. При поджигании бензол горит ярким коптящим пламенем:



Лекция 6

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОМОЛОГОВ БЕНЗОЛА

Для гомологов бензола характерны те же типы химических реакций, что и для него самого, но из-за взаимного влияния бензольного ядра и боковых заместителей появляется ряд особенностей. Реакции могут протекать как по бензольному ядру, так и по углеводородному радикалу.

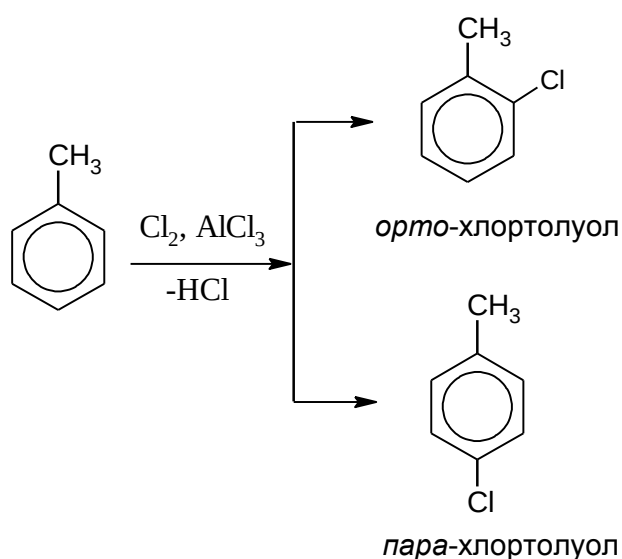
РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ

Гомологи бензола вступают в реакции замещения с теми же реагентами, что и бензол.

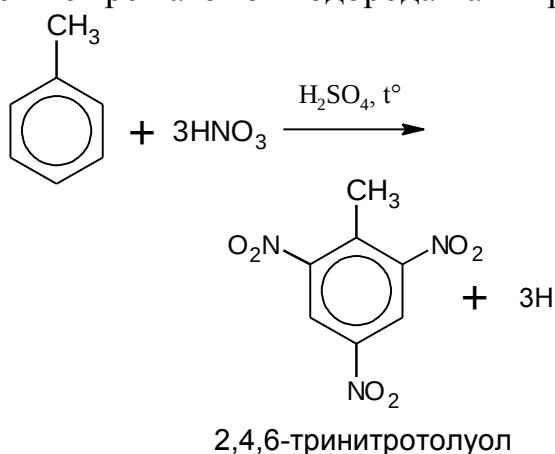
Однако присутствующие в молекулах гомологов бензола алкильные радикалы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ и др.) являются донорами электронной плотности, проявляют положительный индуктивный эффект. Увеличение электронной плотности происходит, в основном, в положениях 2, 4 и 6 по отношению к радикалу.

Из-за такого перераспределения электронной плотности бензольное ядро становится более активным в реакциях замещения (реакции протекают легче, в более мягких условиях), а вновь входящий заместитель направляется в *орто*- и *пара*- положения по отношению к алкильному радикалу.

Например, при **хлорировании** толуола образуется смесь *орто*- и *пара*- хлортолуолов:



Нитрование толуола нитрующей смесью при нагревании может привести к замещению трех атомов водорода на нитрогруппы:

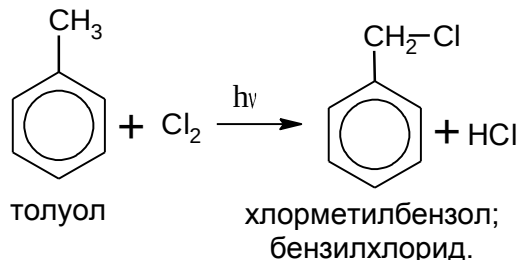


В более мягких условиях образуется смесь *орто*- и *пара*- нитротолуолов (см. приложение 1).

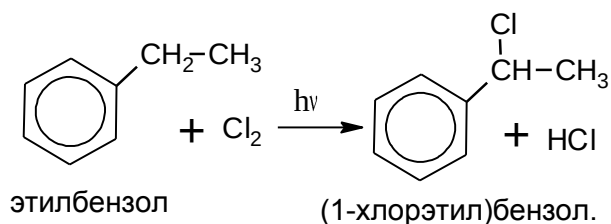
РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ БОКОВОЙ ЦЕПИ

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$$

толуол хлорметилбензол;
 бензилхлорид.


$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3 + \text{HCl}$$

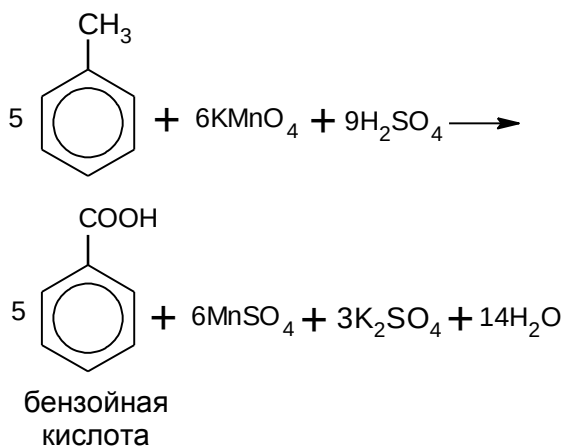
этилбензол (1-хлорэтил)бензол.



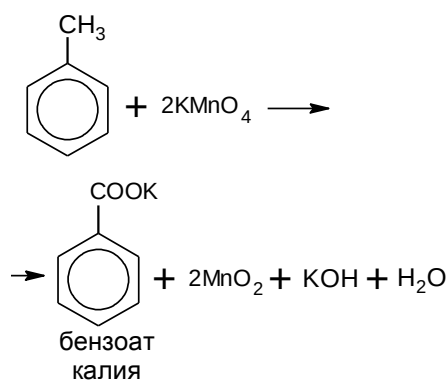
ОКИСЛЕНИЕ

$$5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$$

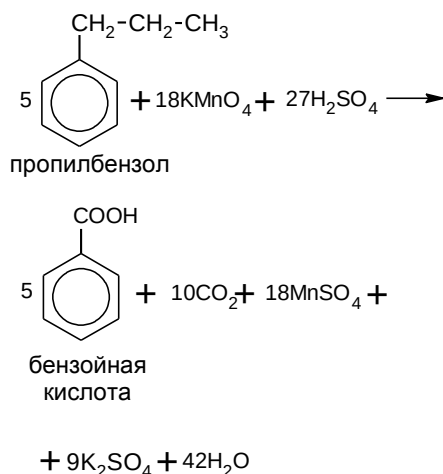
бензойная кислота



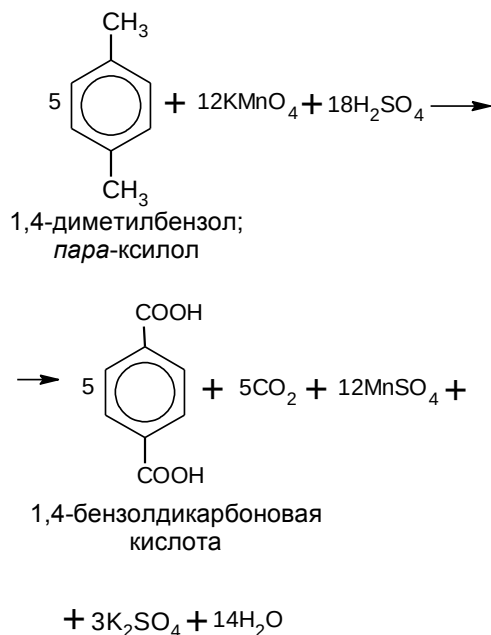
При действии на толуол перманганата калия в нейтральной среде образуется соль бензойной кислоты – бензоат калия:



Более сложные боковые цепи под действием окислителей «сгорают»: ближайший к бензольному кольцу атом углерода остается в составе карбоксильной группы, а остальные атомы углерода окисляются до углекислого газа:



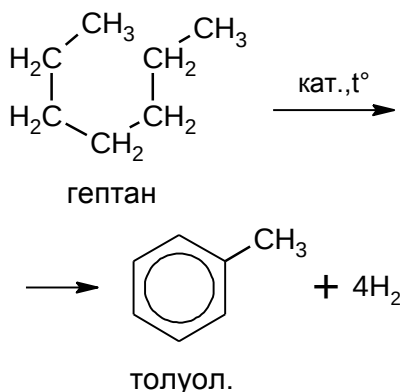
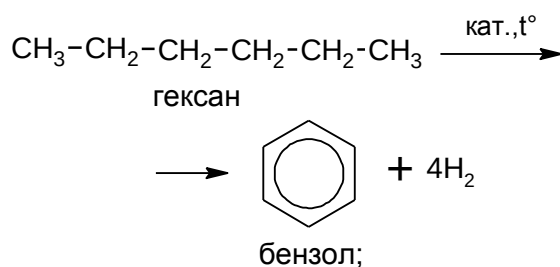
Гомологи бензола, содержащие две боковые цепи, дают при окислении двухосновные кислоты или их соли:



ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

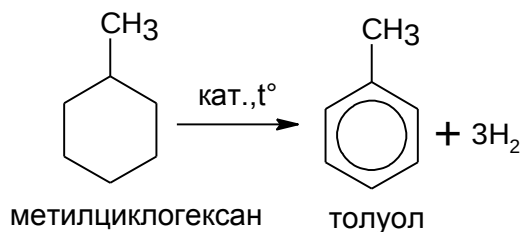
ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРО-ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Процесс превращения **алканов в арены** называется **дегидроциклизацией**, т.к. одновременно включает в себя две реакции: замыкание в цикл линейного углеводорода и отщепление водорода. Из гексана получается бензол, из гептана – толуол, из октана – смесь этилбензола и ксилолов:



В качестве катализаторов в этих процессах используют платину, палладий или Cr_2O_3 , нанесенные на оксид алюминия.

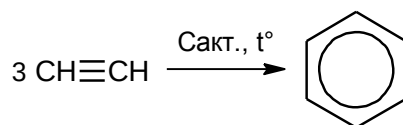
Ароматические углеводороды образуются также при **дегидрировании циклогексана и его гомологов**:



Промышленный процесс, в ходе которого из углеводородов нефти путем описанных выше реакций дегидроциклизации и дегидрирования получают арены, называется **риформингом**.

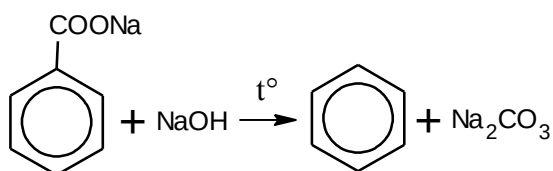
ТРИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА

При пропускании ацетилена над активированным углем при 400-600 °С происходит тримеризация ацетилена с образованием бензола:

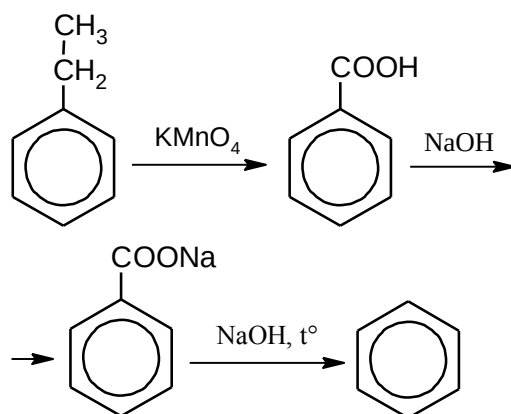


СПЛАВЛЕНИЕ СОЛЕЙ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ СО ЩЕЛОЧЬЮ

При сплавлении солей бензойной кислоты со щелочью происходит отщепление карбоксильной группы с образованием бензола:

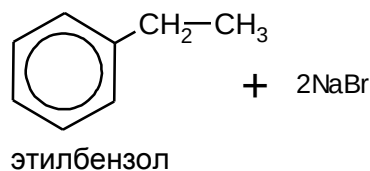
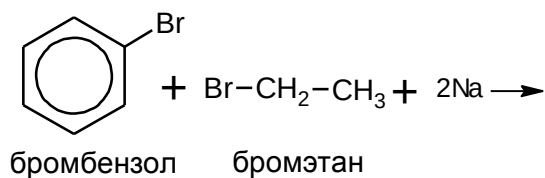


С помощью этой реакции можно получить бензол из его гомологов через ряд стадий, например, по схеме



РЕАКЦИЯ ВЮРЦА – ФИТТИГА

При взаимодействии ароматических галогенпроизводных с галогеналканами образуются гомологи бензола, например:



Напомним, что получить из бензола его гомологи можно также с помощью реакций алкилирования галогеналканами или алкенами (см. раздел «Химические свойства ароматических углеводородов»).

Лекция 6

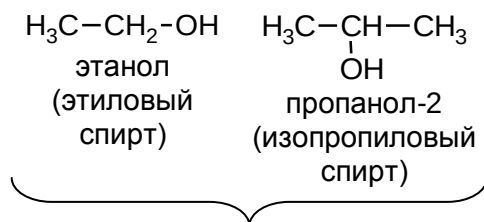
СПИРТЫ

Производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на *гидроксильную группу* –ОН, называются *гидроксильными соединениями*. Гидроксильные соединения, у которых группа –ОН соединена непосредственно с бензольным кольцом, называются *фенолами*. Остальные гидроксильные соединения относятся к *спиртам*.

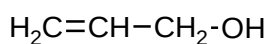
КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ СПИРТОВ

Спирты – это производные углеводородов, содержащие в молекуле одну или несколько гидроксильных групп –ОН у насыщенных атомов углерода.

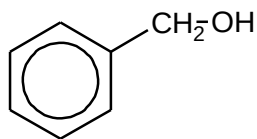
По составу углеводородных радикалов спирты классифицируют на *предельные, непредельные и ароматические спирты*, например:



предельные спирты;

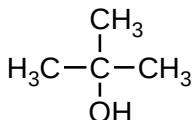


пропен-2-ол-1
непредельный спирт;

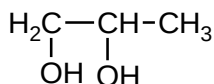


бензиловый спирт
ароматический спирт.

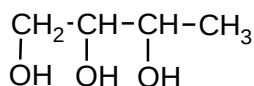
В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле различают *одноатомные* и *многоатомные* спирты, например:



2-метилпропанол-2
одноатомный спирт;



пропандиол-1,2
двухатомный спирт;



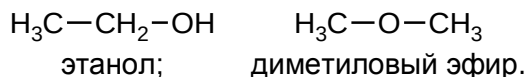
бутантриол-1,2,3
трехатомный спирт.

Названия спиртов образуют, добавляя суффикс **–ол** к названию углеводорода с самой длинной цепью, включающей гидроксильную группу. Нумерацию цепи начинают с того края, ближе к которому расположена гидроксильная группа. Используется также заместительная номенклатура, согласно которой название спирта производится от соответствующего углеводородного радикала с добавлением слова «спирт», (например, $\text{CH}_3\text{-OH}$ - метиловый спирт).

Перейдем к рассмотрению свойств *предельных одноатомных спиртов*.

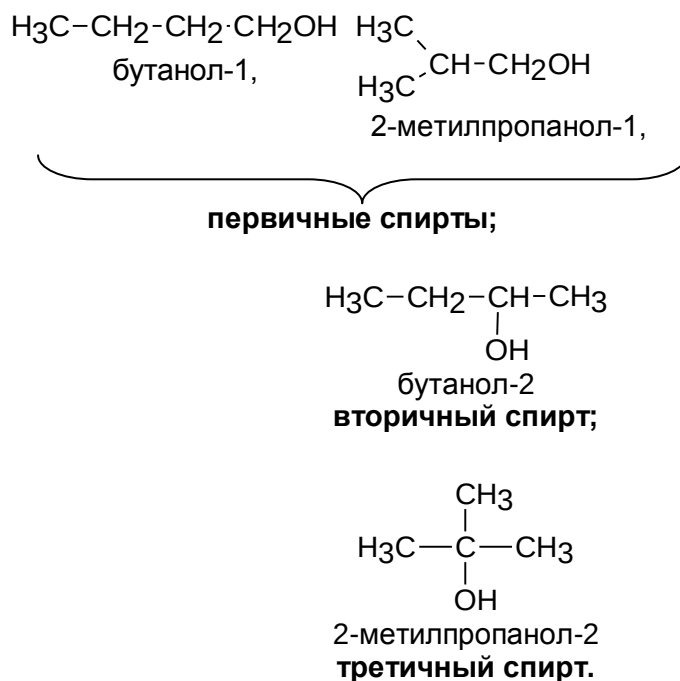
Общая формула предельных одноатомных спиртов – $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

Изомерия предельных одноатомных спиртов связана со строением углеродного скелета и положением группы -OH . Кроме того, одноатомные спирты изомерны простым эфирам (*межклассовая изомерия*). Так, этанол является изомером диметилового эфира:

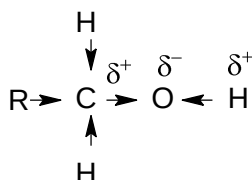


В зависимости от того, при каком углеродном атоме (первичном, вторичном или третичном) находится гидроксильная

группа, различают *первичные, вторичные и третичные* спирты, например:



Атомы углерода в предельных спиртах находятся в состоянии sp^3 – *гибридизации*. Молекулы спиртов содержат полярные связи С–Н, С–О, О–Н. Электронная плотность связей С→О и О←Н смещена в сторону атома кислорода, поэтому *атом кислорода имеет частичный отрицательный заряд, а атомы углерода и водорода - частичные положительные заряды*:



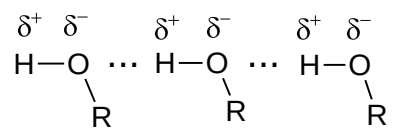
Полярность связи О–Н больше полярности связи С–О вследствие большей разности электроотрицательностей кислорода и водорода. Однако полярность и этой связи недостаточна для диссоциации ее с образованием ионов H^+ . Поэтому спирты являются *неэлектролитами*.

Следует помнить, что *метиловый спирт очень ядовит*: прием внутрь 2-10 мл этого вещества вызывает слепоту, 30 мл – смерть. Этиловый спирт в небольших дозах обладает наркотическими свойствами, в более высоких дозах токсичен.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Присутствие в молекулах спиртов *полярных групп* –ОН определяет их физические свойства.

Температуры кипения спиртов существенно выше температур кипения соответствующих алканов с тем же числом атомов углерода. Это объясняется ассоциацией молекул спиртов вследствие образования межмолекулярных *водородных связей* (водородные связи изображены точками, буквой R обозначен углеводородный радикал):



В водных растворах водородные связи образуются не только между молекулами спиртов, но также между молекулами спиртов и воды.

В гомологическом ряду спиртов нет газообразных веществ. Низшие спирты – жидкости, высшие – твердые вещества. Спирты легче воды, бесцветны, имеют резкий характерный запах.

Поскольку группа –ОН является *гидрофильной*, спирты с небольшим углеводородным радикалом – метанол и этанол – неограниченно *растворяются в воде*. С увеличением числа углеродных атомов растет влияние гидрофобного углеводородного радикала, и растворимость спиртов в воде уменьшается: спирты состава C₅H₁₁ОН и их высшие гомологи не растворимы в воде.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

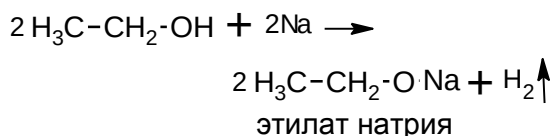
Спирты – активные в химическом отношении вещества. Важнейшие химические свойства спиртов обусловлены присутствием в составе их молекул *гидроксильной группы*, и могут протекать как с разрывом связи С-О, так и с разрывом связи О-Н.

Важно помнить, что спирты *не являются электролитами*. Ни сами они, ни их водные растворы не проводят электрический ток. Спирты не изменяют окраски индикаторов, не вступают в реакции ни с водными растворами щелочей, ни с разбавленными кислотами. Тем не менее, поскольку атом водорода группы –ОН способен в определенных условиях замещаться на металл, говорят о кислотных свойствах спиртов. Однако *кислотные свойства спиртов очень слабые, слабее, чем у воды*.

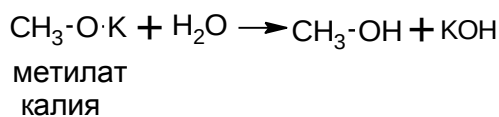
Наконец, как и большинство органических веществ, спирты могут вступать в реакции *горения и окисления*. Рассмотрим подробно примеры реакций с участием предельных одноатомных спиртов.

1. Взаимодействие с активными металлами.

При действии на спирты щелочных металлов в безводной среде атом водорода гидроксильной группы замещается на металл, и выделяется газообразный водород:



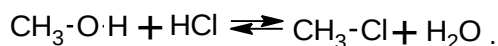
Образующиеся соединения называются *алкоголятами* (производные метилового спирта – метилатами, производные этилового спирта – этилатами). Алкоголяты – твердые бесцветные вещества. При действии воды они разлагаются с образованием исходного спирта и щелочи:



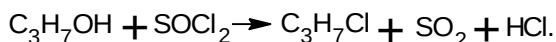
Эта реакция доказывает, что спирты являются более слабыми кислотами, чем вода.

2. Замещение ОН-группы на атом галогена

При действии галогеноводородов на спирты происходит замещение гидроксильной группы на атом галогена. Реакция протекает с разрывом связи С-О:



Выход этой реакции, как правило, не достигает 100 % из-за ее обратимости. Для более полного превращения спиртов в галогеналканы можно использовать специальные галогенирующие агенты – галогениды фосфора (PCl_3 , PCl_5) или хлористый тионил (SOCl_2), например:

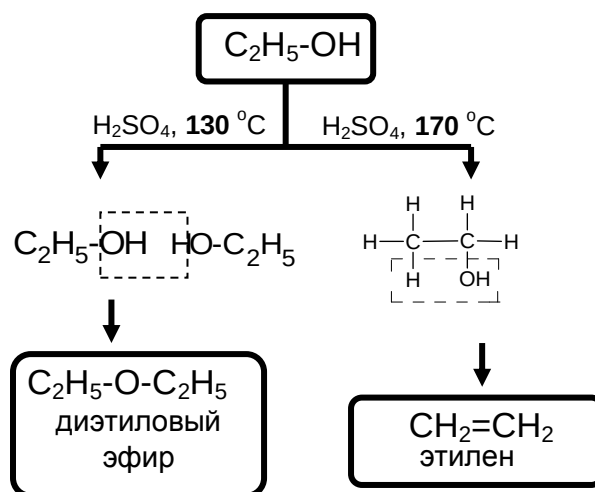


Эти реакции практически необратимы и протекают с более высокими выходами, чем взаимодействие спиртов с галогеноводородами.

3. Внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация

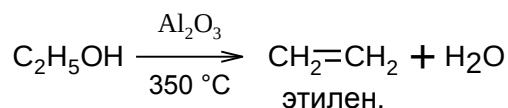
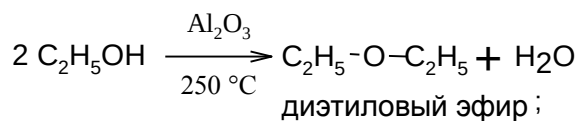
При действии на спирты водоотнимающих реагентов, например, концентрированной серной кислоты, происходит отщепление воды – дегидратация. Она может протекать по двум направлениям: с участием одной молекулы спирта (*внутримолекулярная дегидратация*, приводящая к образованию алкенов) или с участием

двух молекул спирта (*межмолекулярная дегидратация*, приводящая к получению простых эфиров).

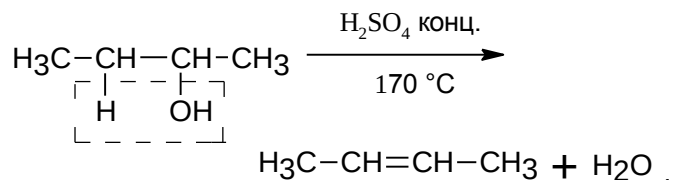


Обратите внимание на то, что *внутримолекулярная дегидратация протекает при более высокой температуре, чем межмолекулярная*.

В качестве водоотнимающих средств используют не только концентрированную серную кислоту, но и другие вещества, например, оксид алюминия:

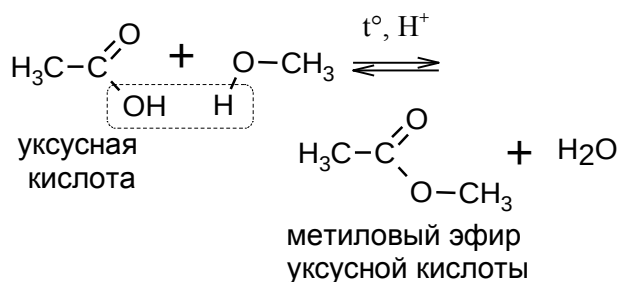


Внутримолекулярная дегидратация спиртов протекает в соответствии с правилом Зайцева. Так, из бутанола-2 образуется преимущественно бутен-2:



4. Образование сложных эфиров

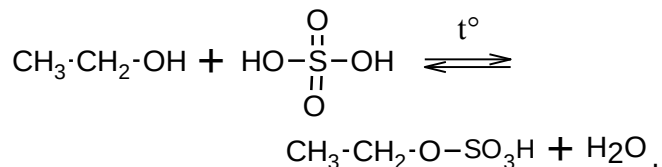
При взаимодействии спиртов с кислотами образуются *сложные эфиры* - протекает *реакция этерификации*:



Реакция этерификации обратима. В качестве катализатора используют обычно небольшие количества сильных кислот, например, серной кислоты.

Доказано, что при протекании этой реакции *группа –ОН отщепляется от молекулы кислоты, а том H – от молекулы спирта*. Следовательно, реакция этерификации сопровождается разрывом связи О–Н в молекуле спирта.

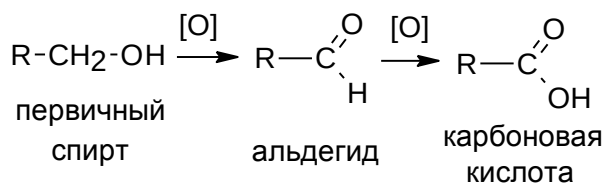
Сложные эфиры могут образовываться с участием не только органических, но и неорганических кислот, например, фосфорной, азотной, серной:



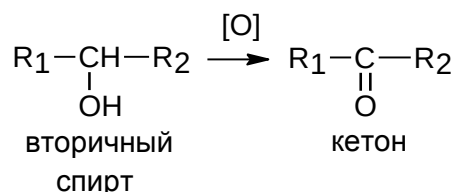
5. Окисление

Для спиртов характерны реакции *горения* с образованием углекислого газа и воды, а также реакции *окисления*, приводящие к получению альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. В лабораторных условиях для окисления спиртов обычно используют подкисленные растворы перманганата или дихромата калия, оксид меди и т.д.

При окислении *первичных спиртов* сначала образуются альдегиды, которые, в свою очередь, могут окислиться до карбоновых кислот:

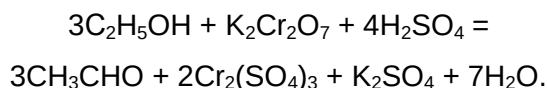


Вторичные спирты окисляются до кетонов:

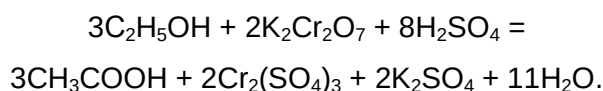


Третичные спирты могут окисляться только с разрывом связей углерод-углерод.

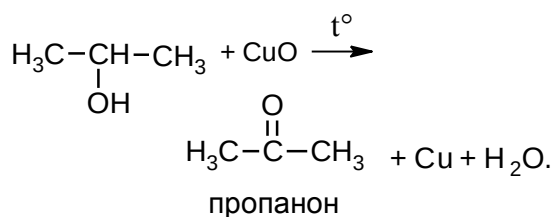
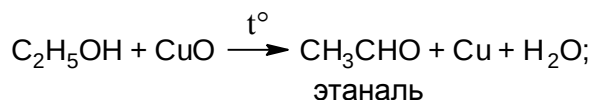
Приведем примеры реакций. Окисление этанола $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KMnO_4 приводит к образованию этаналь:



Если образовавшийся альдегид не выделить сразу из реакционной смеси, то он будет окисляться дальше, и конечным продуктом реакции будет этановая (уксусная) кислота:

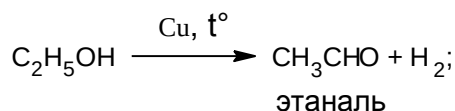


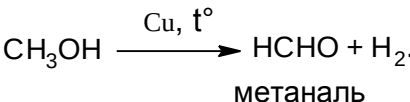
В качестве окислителя можно использовать нагретый оксид меди (II):



Для проведения этой реакции обычно из медной проволоки делают спираль, нагревают ее до образования на поверхности черного налета CuO и, не давая остыть, опускают в спирт. Появляется характерный запах альдегида, черный налет исчезает, и проволока снова приобретает характерный для меди розово-красный цвет. Эту реакцию можно считать *качественной пробой на спирты*.

Преобразование спиртов в альдегиды можно осуществить и путем *дегидрирования*, протекающего при пропускании паров спиртов над нагретым металлическим катализатором, например, медью:



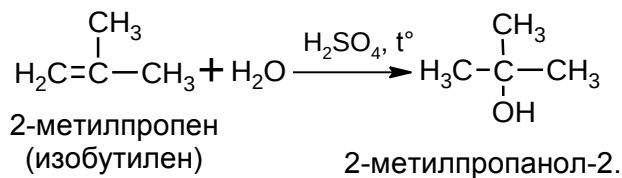
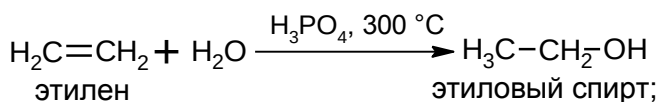


С формальной точки зрения эти реакции также можно отнести к реакциям окисления спиртов.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

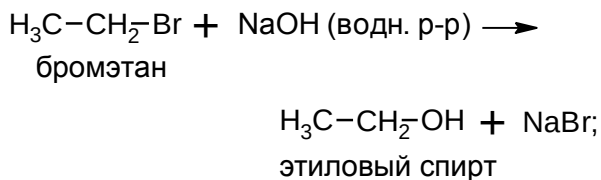
1. Гидратация алкенов.

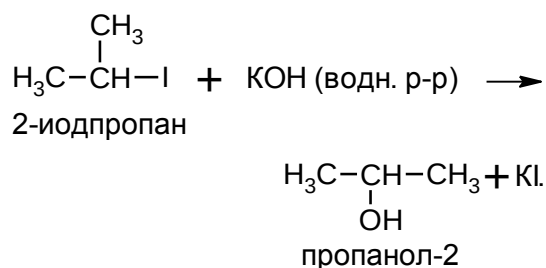
Присоединение воды к алкенам происходит в присутствии разбавленной серной или фосфорной кислот. Эта реакция протекает в соответствии с правилом Марковникова, поэтому первичный спирт можно получить только из этилена, а остальные алкены дают вторичные или третичные спирты:



2. Замещение атома галогена на группу –ОН.

Реакция протекает при действии *водных растворов щелочей* на галогензамещенные углеводороды:

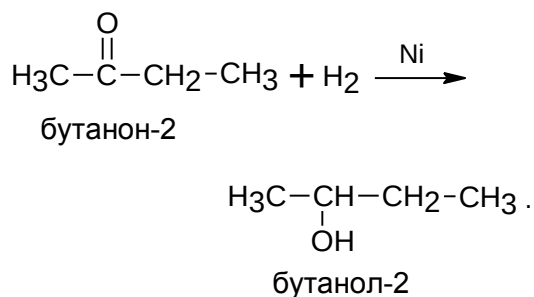
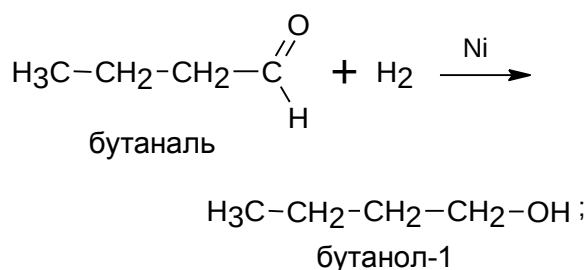




Обратите внимание, что при действии *спиртовых растворов щелочей* на галогеналканы происходит отщепление галогеноводорода и образование алкена.

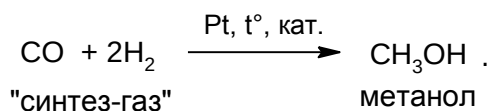
3. Гидрирование альдегидов и кетонов.

При действии водорода присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd) альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, а кетоны – до вторичных спиртов:



4. Специфические способы получения метанола и этанола.

Метанол в промышленности получают из смеси оксида углерода (II) с водородом (эта смесь называется «синтез-газ»):



В качестве катализаторов используют смесь оксидов цинка, меди и хрома, температуру поддерживают в интервале 200-300 °С, а давление – от 40 до 150 атм.

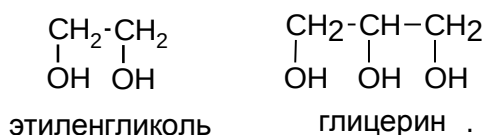
Этанол образуется при спиртовом брожении (ферментации) глюкозы:



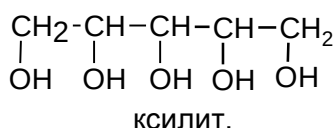
Лекция 7

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Важнейшими представителями многоатомных спиртов являются *двухатомный* спирт этандиол-1,2 (этиленгликоль), и *трехатомный* спирт пропантриол-1,2,3 (глицерин):



Существуют многоатомные спирты, содержащие и большее количество групп –ОН в молекуле, например, пятиатомный спирт ксилит, который используют в качестве заменителя сахара:



Этиленгликоль и глицерин – вязкие бесцветные жидкости, смешивающиеся с водой в любых соотношениях. Между молекулами многоатомных спиртов, так же как и между молекулами одноатомных спиртов, действуют *водородные связи*.

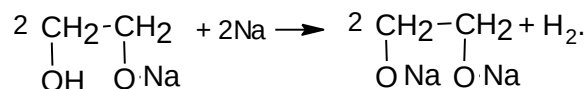
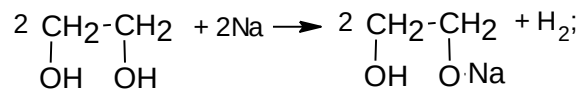
Водные растворы этиленгликоля определенной концентрации не замерзает даже при -70°C , поэтому такие растворы используют в качестве антифризов для охлаждения автомобильных двигателей. Этиленгликоль *очень ядовит*.

Глицерин, напротив, нетоксичен, хорошо смягчает кожу. Его вводят в состав различных косметических средств, используют в пищевой промышленности.

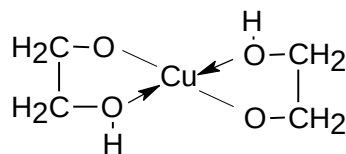
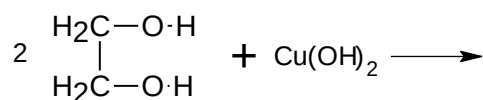
Химические свойства многоатомных спиртов во многом схожи со свойствами одноатомных спиртов. Для них характерны кислотные свойства (более сильные, чем у одноатомных спиртов, но все еще более слабые, чем у воды); реакции замещения групп –ОН; образование сложных эфиров; различные виды дегидратации и окисления.

Особенность их реакционной способности состоит в том, что две или три группы –ОН во многих случаях реагируют независимо

друг от друга, Так, при действии *щелочных металлов* на этиленгликоль сначала замещается атом водорода у одной гидроксильной группы, а затем и у второй:



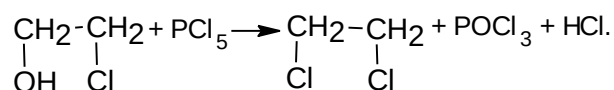
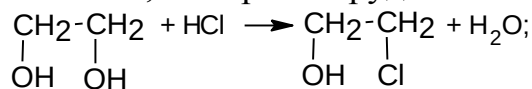
Обладая несколько более сильными кислотными свойствами по сравнению с одноатомными спиртами, многоатомные спирты вступают в реакцию с гидроксидами некоторых переходных металлов, например, со свежеосажденным гидроксидом меди (II). При этом голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется, и наблюдается образование *ярко-синего* гликолята меди:



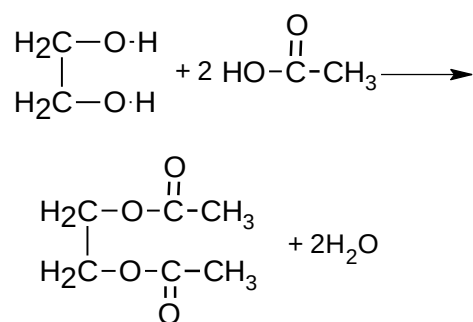
гликолят меди

Эта реакция характерна и для других многоатомных спиртов и является *качественной реакцией*, позволяющей обнаружить в составе органического вещества наличие *нескольких гидроксильных групп*.

Замещение групп $-\text{OH}$ на галоген в случае многоатомных спиртов также происходит поочередно, причем первая гидроксильная группа замещается легче, а вторая – труднее:

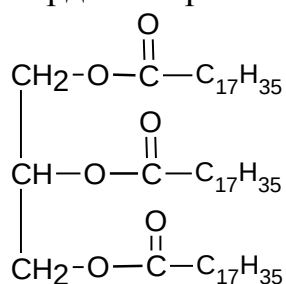


Многоатомные спирты, как и одноатомные, *взаимодействует с органическими и неорганическими кислотами* с образованием сложных эфиров, например:



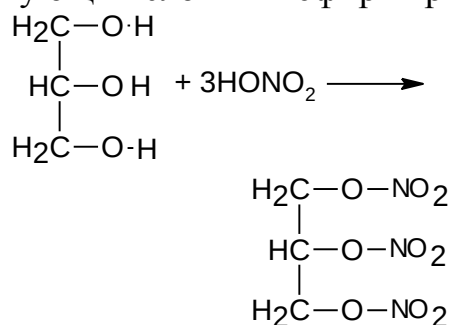
диацетат этиленгликоля.

Особенно важны в практическом отношении сложные эфиры глицерина. Так, сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот (например, стеариновой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$, олеиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$) представляют собой *жиры*, примером которых может служить тристеарат глицерина – твердый жир животного происхождения:



тристеарат глицерина.

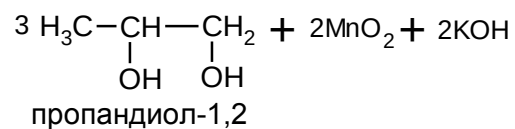
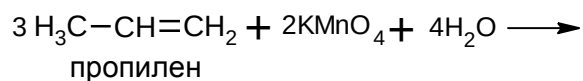
При взаимодействии глицерина с азотной кислотой можно получить соответствующий сложный эфир - тринитрат глицерина:



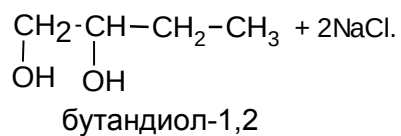
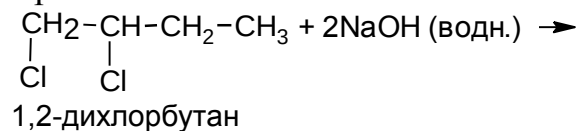
тринитрат глицерина.

Тринитрат глицерина (нитроглицерин) – взрывчатое вещество и одновременно лекарственный препарат: его 1%-й спиртовой раствор применяют в медицине в качестве сосудорасширяющего средства.

Двухатомные спирты можно *получить* при «мягком» окислении *алкенов* водным или слабощелочным раствором перманганата калия



а также путем *гидролиза* соответствующих дигалогензамещенных алканов, например:



Глицерин образуется при гидролизе природных жиров, в промышленности его получают через ряд стадий из пропилена.