

# УГЛЕВОДОРОДЫ

*Учебное пособие*

Самара  
Самарский государственный технический университет  
2016



МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

# УГЛЕВОДОРОДЫ

*Учебное пособие*

Самара  
Самарский государственный технический университет  
2016

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 547 (075.8)

У 25

У 25 **Углеводороды:** учебное пособие / Сост. *М.Н. Земцова, К.М. Бормашева, И.К. Моисеев.* – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. – 147 с.

В учебном пособии по органической химии «Углеводороды» рассмотрены различные классы углеводородов: алканы, алкены, алкадиены, алкины, циклические алифатические и ароматические углеводороды. Для каждого класса приведены гомологический ряд, номенклатура, изомерия, способы получения, строение и физические и химические свойства. Кратко представлены сведения по применению отдельных представителей каждого класса.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям: 19.03.01 «Биотехнология», 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья»; 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания»; 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»; 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»; 18.03.01 «Химическая технология» (профили: «Технология переработки пластических масс и эластомеров», «Технология органических красителей, пигментов и лакокрасочных материалов»); по специальности 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов».

Рецензенты: канд. хим. наук Т.Н. Нестерова

УДК 547 (075.8)

У 25

© М.Н. Земцова, К.М. Бормашева,  
И.К. Моисеев, составление, 2016

© Самарский государственный  
технический университет, 2016

## ВВЕДЕНИЕ

В условиях быстрого развития науки и обновления технологических процессов все большую роль начинает играть фундаментальная и, в частности, химическая подготовка инженеров. В основе этой системы лежит подготовка бакалавров, приобретающих высшее образование широкого профиля и способных надежно адаптироваться в новых, быстро меняющихся условиях.

Органическая химия является одной из наиболее быстро развивающихся химических дисциплин и влияет на все стороны жизни человека. Новейшие достижения органической химии существенно изменили современную медицину, производство продуктов питания, обеспечение человека материалами, необходимыми для создания комфортных условий.

Предлагаемое вниманию студентов учебное пособие знакомит их с современным уровнем органической химии.

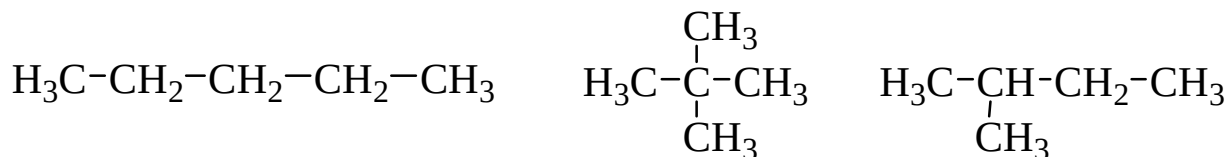
В пособии изложены способы получения и химические свойства отдельных классов органических соединений. Избранная последовательность классов такова, что позволяет постепенно знакомить читателя с новыми реакциями, понятиями и концепциями органической химии с максимальным соблюдением принципа «от простого к сложному». Кроме того, пособие знакомит с классификацией и номенклатурой органических соединений, дает начальные знания о пространственном и электронном строении соединений с ковалентной связью.

Чтобы не допустить разрыва между теорией строения органических соединений и способами их получения и свойствами, в пособии рассматриваются механизмы протекания отдельных реакций. Для закрепления теоретического материала по химии отдельных классов органических соединений в конце каждой главы приводятся контрольные вопросы для проверки и закрепления полученных знаний.

Свою искреннюю признательность авторы выражают д.х.н., профессору В.А. Осянину, ознакомившемуся с учебным пособием и высказавшему ряд полезных критических замечаний.

# 1. АЛКАНЫ

Алканы - это насыщенные углеводороды, построенные из атомов углерода и водорода, имеющие линейную и разветвленную структуры, содержащие только простые связи ( $\sigma_{C-C}$  и  $\sigma_{C-H}$ )



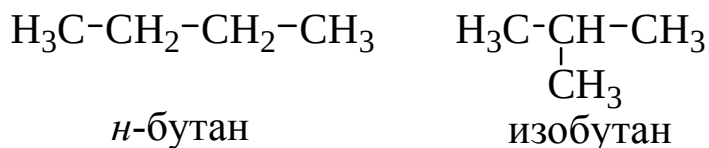
## 1.1. Гомологический ряд

Общая формула алканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Гомологический ряд:  $\text{CH}_4$  - метан,  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  - этан,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  - пропан и т.д. Каждый следующий представитель гомологического ряда отличается от предыдущего на гомологическую разность ряда  $-\text{CH}_2-$  - метиленовое звено.

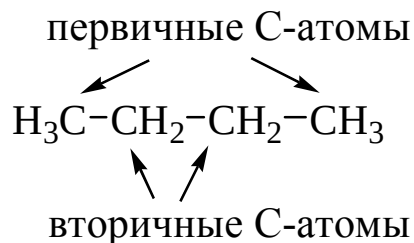
## 1.2. Изомерия

Изомерами называются соединения, имеющие одинаковую брутто-формулу и различные структурные формулы. Так, например, бутан  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  имеет 2 изомера:

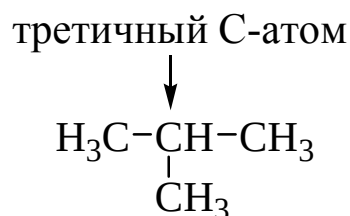


Изомеры отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами.

Рассматривая структуру нормального бутана, можно выделить два типа углеродных атомов – первичные и вторичные:



В структуру изобутана входит третичный углеродный атом:



Остатки предельных углеводородов называются алкильными радикалами или алкилами. В табл. 1 приведены названия углеводородов, их структурные формулы и названия и формулы алкильных радикалов.

Таблица 1

| Название углеводорода | Структурная формула                                                                                            | Название алкильного радикала | Структурная формула алкильного радикала                                                                         |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Метан                 | CH <sub>4</sub>                                                                                                | метил                        | CH <sub>3</sub> —                                                                                               |
| Этан                  | CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>                                                                               | этил                         | CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —                                                                              |
| Пропан                | CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>                                                              | <i>n</i> -пропил             | CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —                                                             |
|                       |                                                                                                                | изопропил                    | $\begin{array}{c}   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$                                    |
| Бутан                 |                                                                                                                |                              |                                                                                                                 |
| <i>n</i> -Бутан       | CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>                                             | <i>n</i> -бутил              | CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —                                            |
|                       |                                                                                                                | <i>втор-</i> бутил           | $\begin{array}{c}   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$                        |
| Изобутан              | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                    | изобутил                     | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                    |
|                       |                                                                                                                | <i>трет-</i> бутил           | $\begin{array}{c}   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                 |
| Пентан                |                                                                                                                |                              |                                                                                                                 |
| <i>n</i> -Пентан      | CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>                            | <i>n</i> -пентил             | CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —                           |
| Изопентан             | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$        | изопентил                    | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$        |
|                       |                                                                                                                | <i>трет-</i> пентил          | $\begin{array}{c}   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$     |
| Неопентан             | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | неопентил                    | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |

### 1.3. Номенклатура

Для названия алканов используют три номенклатуры:

- тривиальную;
- рациональную;
- систематическую (IUPAC - международный союз чистой и прикладной химии).

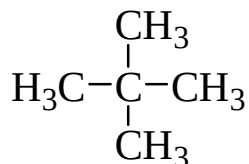
#### 1.3.1. Рациональная номенклатура

По рациональной номенклатуре соединения рассматриваются как производные метана, у которого атомы водорода замещены алкильными радикалами.

Пользуясь такой номенклатурой, один из изомеров пентана, имеющий строение



называют диметилэтилметаном, а другой – тетраметилметаном:

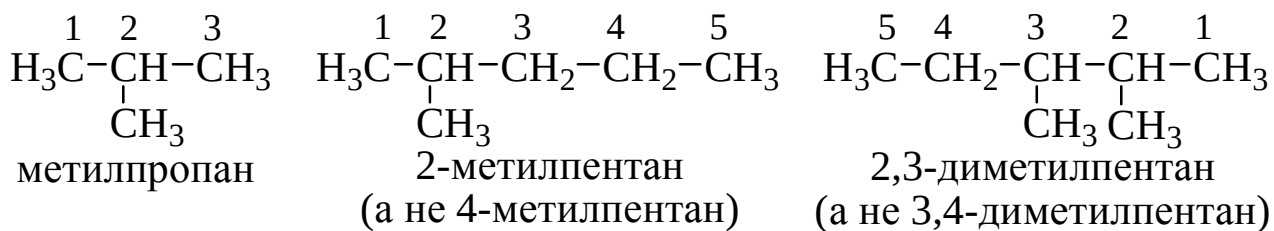


Перечисление радикалов производят по старшинству.

#### 1.3.2. Систематическая номенклатура (IUPAC)

Основные правила IUPAC для алканов заключаются в следующем.

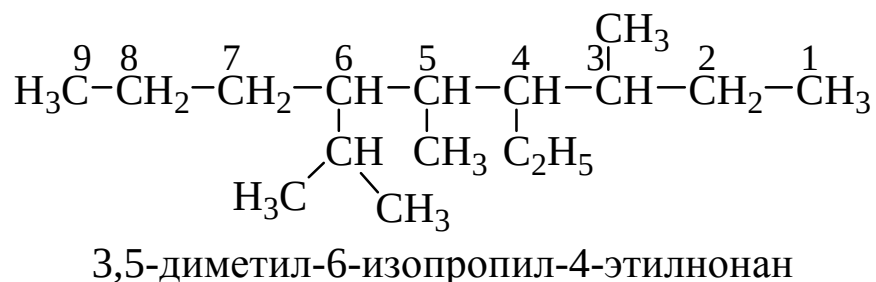
1. За основу названия берется самая длинная цепь углеродных атомов.
2. Основную цепь нумеруют арабскими цифрами так, чтобы сумма цифр, указывающих положение заместителей в цепи, была наименьшей:



3. Если одна и та же алкильная группа встречается несколько раз, то перед ней ставят приставку ди-, три-, тетра- и т.д., чтобы указать число этих групп, и обозначают арабскими цифрами положение каждой группы:



4. При наличии нескольких различных алкильных групп их перечисляют в алфавитном порядке



### 1.4. Способы получения алканов

Природными источниками алканов являются нефть и природный газ. Природный газ на 75 – 85% состоит из метана. Перегонка нефти позволяет получить смеси насыщенных углеводородов с различной длиной цепи (табл. 2).



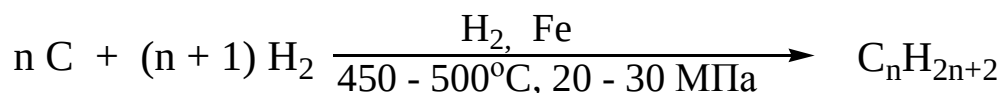
Таблица 2

| Фракция              | Состав                                               | Т кипения, °С |
|----------------------|------------------------------------------------------|---------------|
| Природный газ        | C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>                       | Ниже 20       |
| Петролейный эфир     | C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>                       | 20-60         |
| Бензин               | C <sub>4</sub> -C <sub>8</sub>                       | 40-200        |
| Керосин              | C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>                     | 175-275       |
| Мазут (диз. топливо) | C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>                     | 250-400       |
| Смазочные масла      | C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub>                     | Выше 300      |
| Асфальт              | Сложная смесь углеводородов (C <sub>20</sub> и выше) | Нелетуч       |

Методы получения алканов делятся на промышленные и лабораторные.

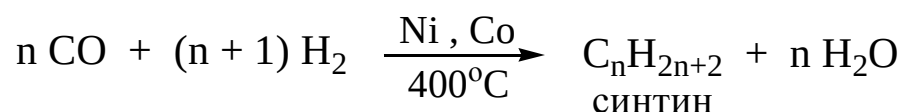
#### 1.4.1. Промышленные методы

##### 1. Метод Бергиуса (гидрогенизация бурых углей):



В состав образующейся смеси входят газ, бензин, смазочные масла, тяжелый погон.

##### 2. Метод Фишера-Тропша:

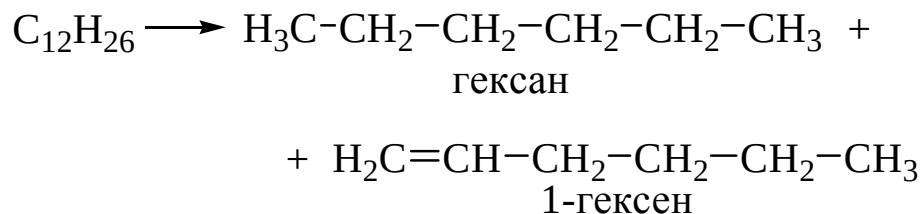


Синтин – синтетический бензин.

В 1936 г. в Германии было налажено промышленное производство синтетических углеводородов. В 1941 г. по этому методу работало 9 заводов, а в 1942 г. объемы получения синтетического топлива составляли 740 тыс. т/год.

**3. Крекинг нефти.** Крекинг - это процесс расщепления углеводородов, т.е. образование углеводородов с меньшим числом углеродных

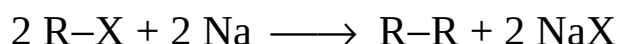
атомов из углеводородов с большим числом углеродных атомов:



Существуют разновидности крекинга нефти – термический и каталитический.

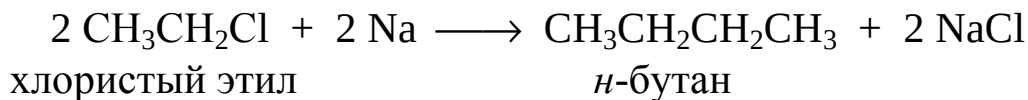
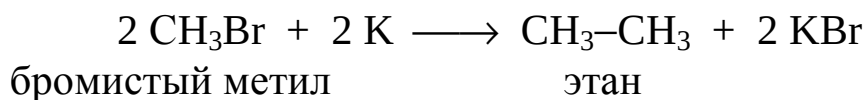
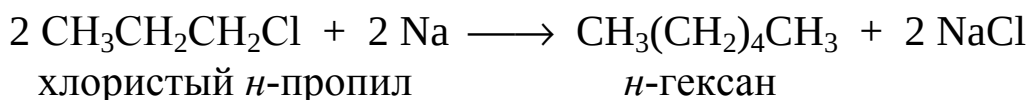
### 1.4.2. Лабораторные методы

**1. Реакция Вюрца** - это взаимодействие галогензамещенных алканов со щелочными металлами (K, Na, Li):



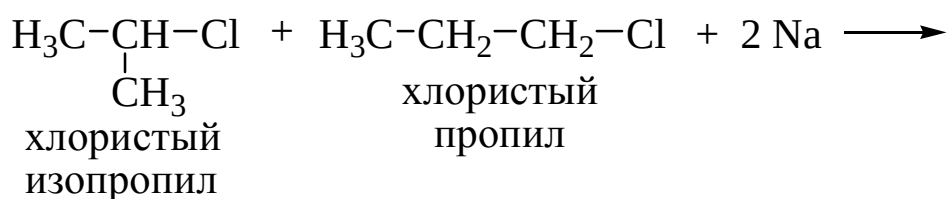
где X = Cl, Br, R - алкильный радикал ( $\text{CH}_3-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$  и др.)

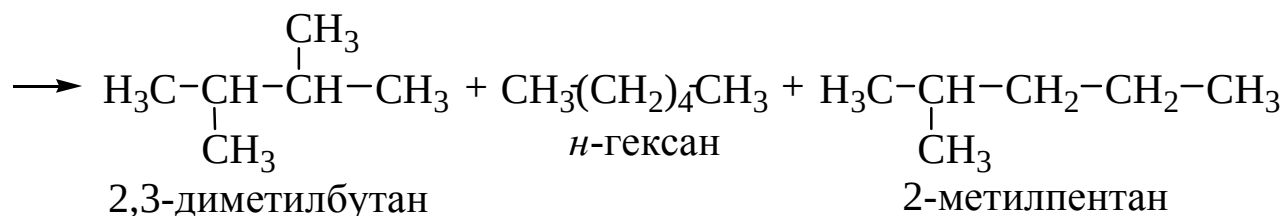
**Пример:**



Если в реакции Вюрца использовать в качестве исходных веществ различные галогенпроизводные, то образуется смесь трех различных углеводородов (алканов).

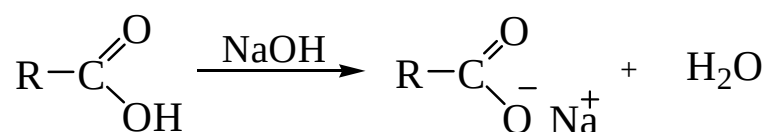
**Пример:**



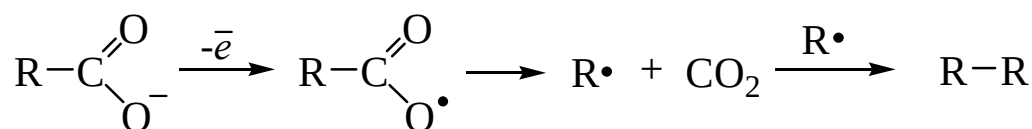


Недостатки способа: при взаимодействии различных по строению алкилгалогенидов образуется смесь углеводородов.

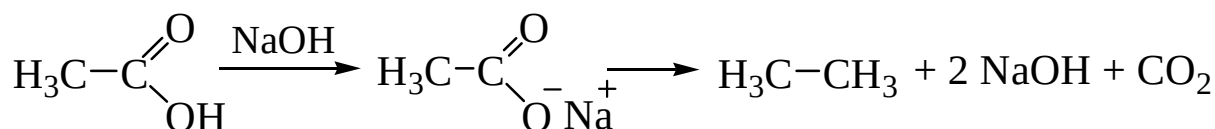
**2. Реакция Кольбе** - электролиз солей одноосновных карбоновых кислот:



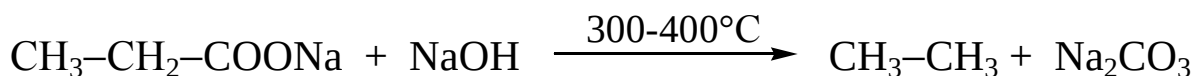
Анод:



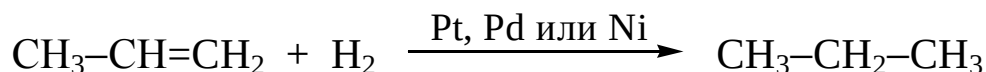
**Пример:**



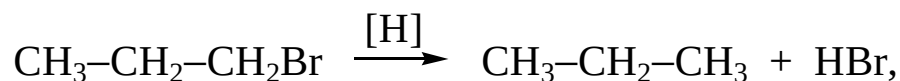
**3. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот:**



**4. Гидрирование алкенов:**

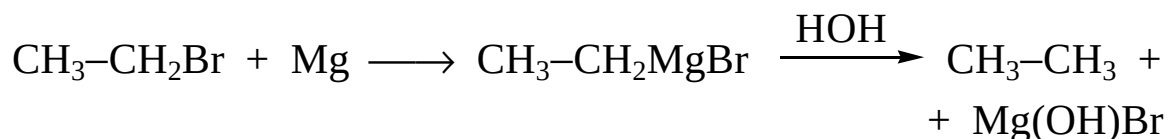


**5. Восстановление галоидных алкилов:**



где  $[\text{H}] = \text{H}_2, \text{Pd}; \text{LiAlH}_4; \text{HI}$  и др.

**6. Разложение реактивов Гриньяра** соединениями, содержащими подвижный водород:



### 1.5. Физические свойства алканов

Физические свойства веществ зависят от их состава и строения.

Четыре первых члена гомологического ряда предельных углеводородов - вещества газообразные.

Начиная с пентана и выше нормальные углеводороды представляют собой жидкости, а с углеводорода  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  высшие гомологи при обычной температуре - твердые вещества.

Температура кипения всех изоалканов ниже, чем нормальных алканов, причем тем ниже, чем более разветвлена цепь молекулы.

Относительная плотность алканов лежит в интервале 0,416 - 0,816 г/см<sup>3</sup>.

Парафины нерастворимы в воде, в эфире растворяются хорошо.

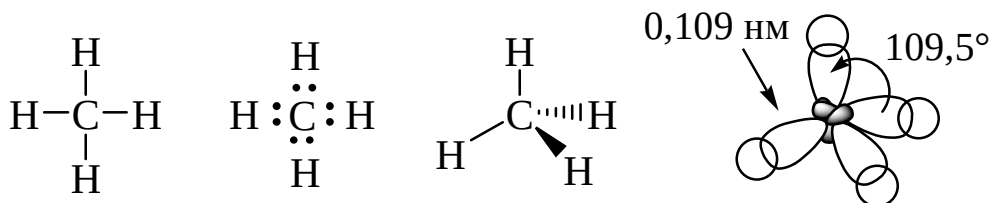
Таблица 3

**Физические свойства алканов**

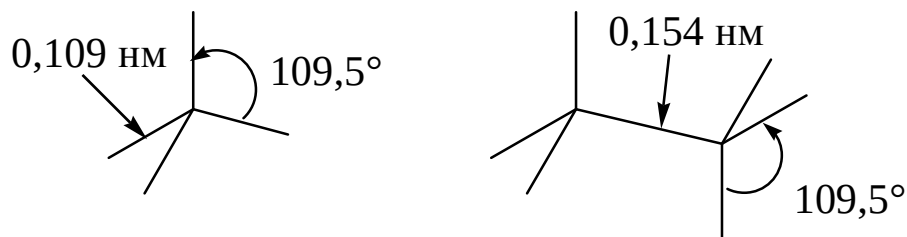
| Углеводород      | Т. кип., °С | Т. пл., °С | $d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup> |
|------------------|-------------|------------|--------------------------------|
| Метан            | -161,7      | -182,5     | -                              |
| Этан             | -88,6       | -183,3     | -                              |
| Пропан           | -42,1       | -187,7     | -                              |
| <i>n</i> -Бутан  | -0,5        | -138,3     | -                              |
| <i>n</i> -Пентан | 36,1        | -129,8     | 0,5572                         |
| <i>n</i> -Гексан | 68,7        | -95,3      | 0,6603                         |
| <i>n</i> -Гептан | 98,4        | -90,6      | 0,6837                         |
| <i>n</i> -Октан  | 125,7       | -56,8      | 0,7026                         |
| <i>n</i> -Нонан  | 150,8       | -53,5      | 0,7177                         |
| <i>n</i> -Декан  | 174,0       | -29,7      | 0,7299                         |

## 1.6. Строение и химические свойства алканов

Углерод в насыщенных углеводородах находится в  $sp^3$ -гибризованном состоянии. Для алканов характерны 2 вида  $\sigma$ -связей –  $\sigma_{C-H}$  и  $\sigma_{C-C}$ :

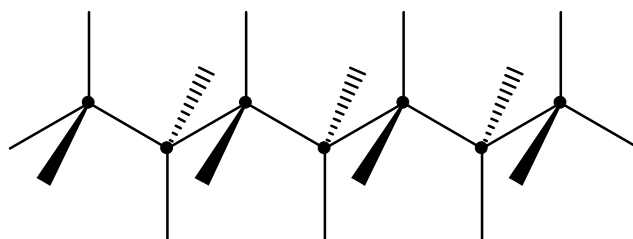


Как и любая ковалентная связь, связь в углеводородах характеризуется энергией, длиной, полярностью и направленностью. Угол и длина связей приведены на рисунке:



Энергия связи  $\sigma_{C-H}$  составляет 413,7 кДж/моль (105 ккал/моль), а энергия  $\sigma_{C-C}$  - 350 кДж/моль (85 ккал/моль).

Нормальная цепь насыщенного углеводорода имеет вид

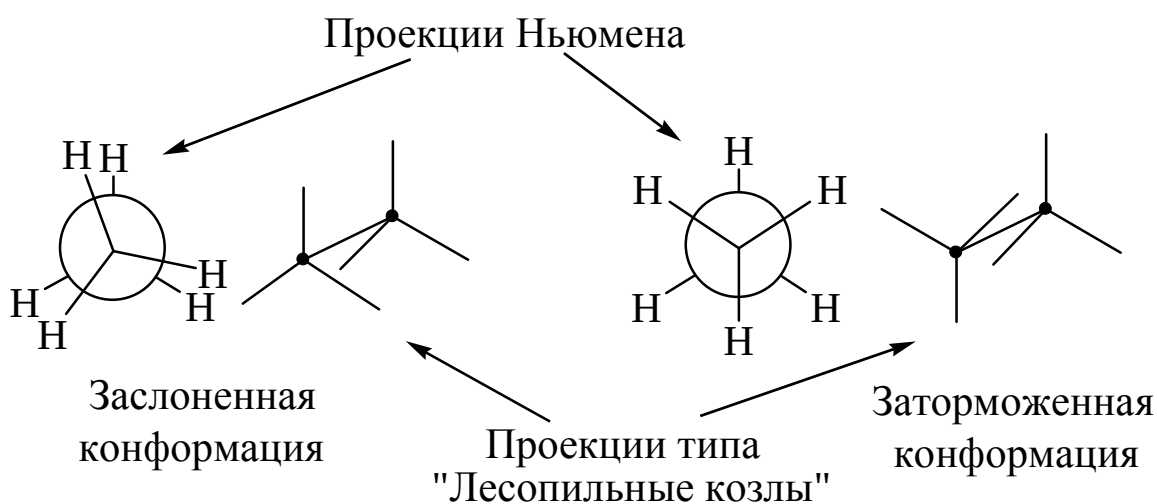


### 1.6.1. Пространственное строение алканов

Пространственная структура гомологов метана определяется возможностью свободного вращения фрагментов их молекул, соединенных простыми связями, вокруг этих связей. При таком вращении молекула приобретает определенную геометрию (*конформацию*). Конформации одного соединения различаются степенью поворота фраг-

ментов молекулы относительно одной или нескольких  $\sigma$ -связей. Например, при повороте метильных групп относительно С–С-связи молекула этана может принимать бесконечное число конформаций. Эти конформации различаются по устойчивости. Устойчивые конформации называют **конформерами**. Конформеры также называются **конформационными изомерами**. В отличие от структурных изомеров они имеют одинаковые структурные формулы, но различаются степенью поворота фрагментов молекулы относительно одной или нескольких  $\sigma$ -связей.

Ниже на примере этана показаны два способа изображения конформаций алканов.



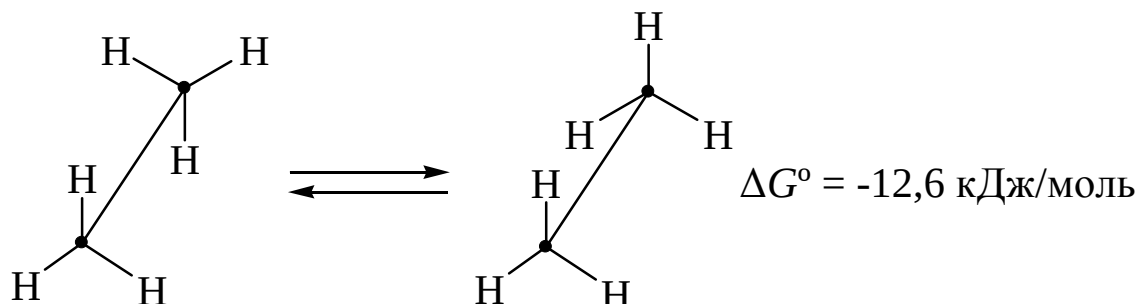
Перспективные проекции (проекция типа «лесопильные козлы») и проекция Ньюмена основаны на тетраэдрической конфигурации атомов углерода в молекулах алканов. При построении и тех, и других проекций выбирают центральную С–С-связь, относительно которой вращаются два фрагмента молекулы. Атомы углерода этой С–С-связи в перспективных проекциях изображают в виде точек. В проекциях Ньюмена центральная С–С-связь предполагается перпендикулярной плоскости чертежа. Задний атом углерода изображают в виде круга, а передний – в виде точки в центре круга.

Две конформации этана, показанные выше, больше других различаются между собой по энергии; эти конформации получили названия «заслоненная» и «заторможенная».

**Заслоненной конформацией** называют конформацию, в которой группы у соседних атомов находятся одна за другой (см., например, в проекции Ньюмена); двугранный угол между заместителями, находящимися у соседних атомов углерода, в этой конформации равен  $0^\circ$ .

**Заторможенной конформацией** называют конформацию с двугранным углом между заместителями у соседних атомов углерода, равным  $60^\circ$ .

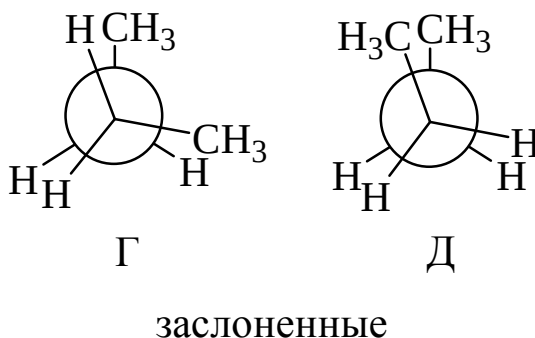
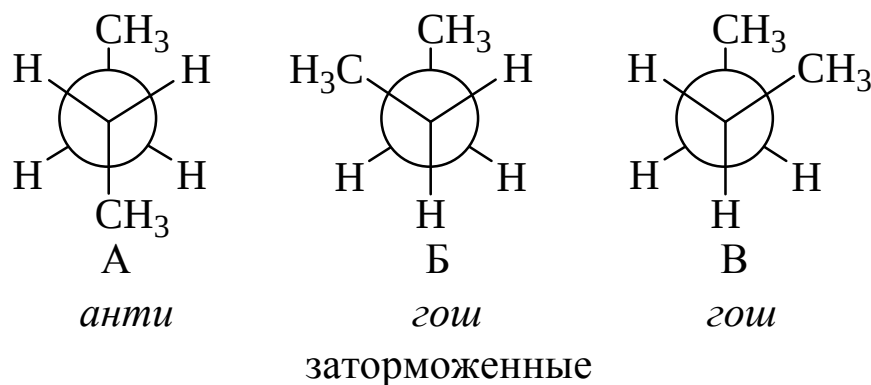
**Барьер вращения** фрагментов молекулы определяется энергией, требуемой для превращения одной конформации в другую. Например, барьер вращения при переходе заторможенной конформации этана (наиболее устойчивая конформация) в заслоненную конформацию (наименее устойчивую) равен разности их свободных энергий  $\Delta G^\circ$  и составляет 12,6 кДж/моль (3 ккал/моль). Энергия заслоненного взаимодействия каждой пары соседних С–Н-связей может быть оценена, таким образом, в 4,2 кДж/моль (1 ккал/моль).



Большой запас энергии в заслоненной конформации этана обусловлен отталкиванием С–Н-связей у соседних атомов углерода – связей, двугранный угол между которыми равен  $0^\circ$ .

Те же эффекты определяют энергии барьеров вращения в средних и высших алканах.

Большее число конформационных переходов, чем в этане, претерпевает молекула *n*-бутана. Ниже показаны шесть ее конформаций (А – Е).



Заторможенные конформации бутана неодинаковы. Чтобы различить их между собой, конформер **А** называют *анти*-конформером, а конформеры **Б** и **В** – *гош*-конформерами:

Так как молекула алкана неполярна, то между атомами существуют только Ван-дер-Ваальсовы силы взаимодействия.

Конформации пентана:



### 1.6.2. Электронное строение алканов

В изолированном атоме углерода в его основном состоянии  $L$ -оболочка имеет строение  $2s^2 2p_x 2p_y$ . Если предположить, что один электрон с орбитали  $2s$  поднят (с затратой энергии) на свободную орбиталь  $2p_z$ , углеродный атом должен приобрести электронную струк-



туру  $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$  с одним неспаренным электроном на каждой орбитали  $L$ -оболочки (рис. 1). При этом он должен быть способен образовывать ковалентные связи с четырьмя другими атомами, например с атомами водорода. Но три  $2p$ -орбитали могут перекрываться достаточно хорошо, например с  $1s$ -орбиталями трех атомов водорода. Перекрывание же  $2s$ -орбитали с  $1s$ -орбиталью четвертого атома водорода не может быть достаточно полным по пространственным условиям. В результате этого должны образоваться три прочные углерод-водородные связи и одна слабая. Согласно квантово-химической теории такая молекула образоваться не может. Все четыре связи C–H должны быть равноценными.

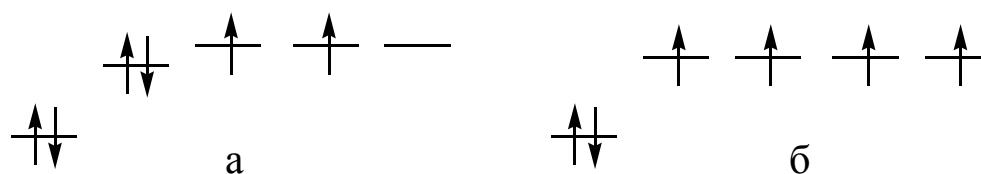


Рис. 1. Схематическое изображение электронных состояний атома углерода

В валентных состояниях углеродных атомов электроны оказываются распределенными не на чистых  $s$ - и  $p$ -орбиталях, а на смешанных или так называемых *гибридных орбиталях* (Полинг). Гибридные орбитали эффективнее перекрываются с орбиталями других атомов и, следовательно, образуют более прочные связи.

У атома углерода в молекуле метана  $\text{CH}_4$  четыре чисто атомные орбитали  $2s 2p_x 2p_y 2p_z$  заменяются четырьмя гибридными орбиталями одинакового вида и равной энергии (рис. 1). Эти орбитали имеют концентрацию электронного облака вдоль некоторых осей, направленных к вершинам правильного тетраэдра (под углом  $109^\circ 28'$ ), и цилиндрическую симметрию относительно этих осей.

Электронное строение алканов в терминах правила октетов Льюиса и концепции гибридизации атомных орбиталей иллюстрируется на примере метана.

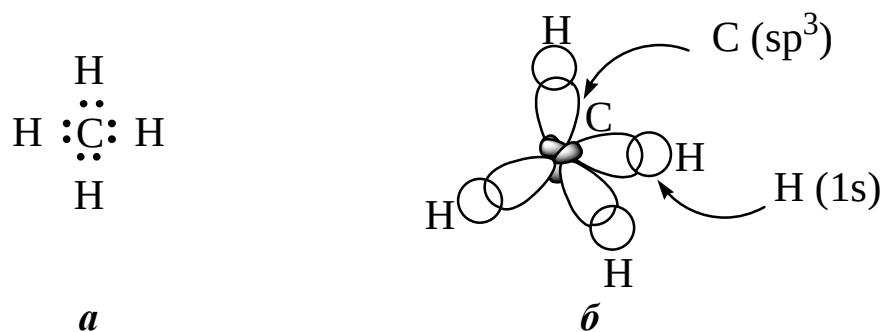
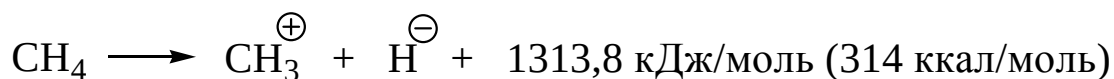
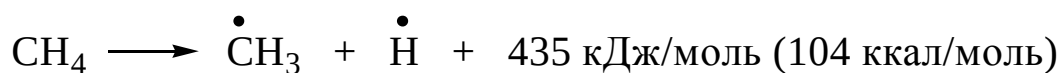


Рис. 2. Электронное строение метана: а) октетная формула; б) атомно-орбитальная модель

Энергии гетеролитического разрыва С–С- и С–Н-связей в алканах составляют значительные величины. Например, энергия разрыва связи С–Н в метане с образованием метил-катиона  $^+\text{CH}_3$  и гидрид-иона  $\text{H}^-$  составляет значительную величину.



Энергии гомолитического разрыва С–С- и С–Н-связей существенно ниже:



Поэтому алканы склонны, прежде всего, к радикальным реакциям. Эти реакции связаны с гомолитическим расщеплением связей и инициируются нагреванием до высокой температуры или УФ-облучением.

### 1.6.3. Химические свойства алканов

Химические свойства алканов определяются природой химической связи и строением.

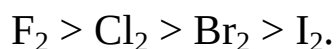
Для алканов характерны реакции замещения (S), отщепления (E) (дегидрирования), расщепления, окисления.

## *Реакции замещения*

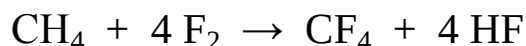
К реакциям замещения относятся реакции галогенирования, нитрования, сульфогалогенирования, сульфоокисления.

### *1. Галогенирование.*

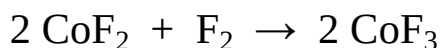
Галогенирование алканов протекает в основном по радикальному механизму. При галогенировании алканов свободными галогенами скорость реакции образования алкилгалогенидов зависит не только от устойчивости алкильного радикала, но и от реакционной способности реагентов (галогена). Реакционная способность галогенов уменьшается в ряду



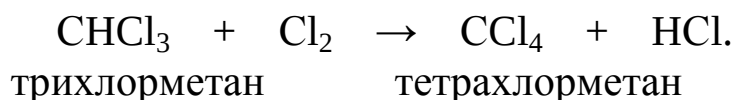
С фтором реакция протекает настолько бурно, что даже в темноте и при комнатной температуре ее следует проводить осторожно: реагирующие вещества, разбавленные инертным газом, азотом или растворителем (полностью фторированным углеводородом), смешивают при пониженном давлении. И в этом случае реакция протекает весьма энергично с образованием полифторзамещенных алканов.



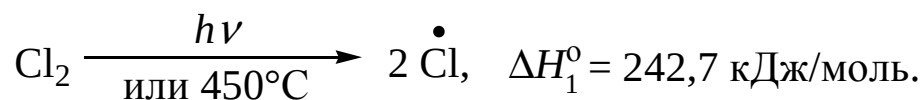
Для прямого фторирования чаще применяют вещества – генераторы фтора (трифторид кобальта и тетрафторид свинца).



Хлорирование является промышленно важным процессом. Последовательное замещение атомов водорода на атомы хлора, например, в метане, ведет к получению хлорметана  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , дихлорметана  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , трихлорметана (хлороформ)  $\text{CHCl}_3$  и тетрахлорметана (четырёххлористый углерод)  $\text{CCl}_4$ . Все четыре продукта находят широкое применение в органическом синтезе, прежде всего (кроме хлорметана) в качестве растворителей:



19



Стадия 2 – развитие цепи (образование метильного радикала):



Стадия 3 – рост цепи (взаимодействие метильного радикала с молекулой хлора):



Стадия 4 – обрыв цепи (взаимодействие двух свободных радикалов):

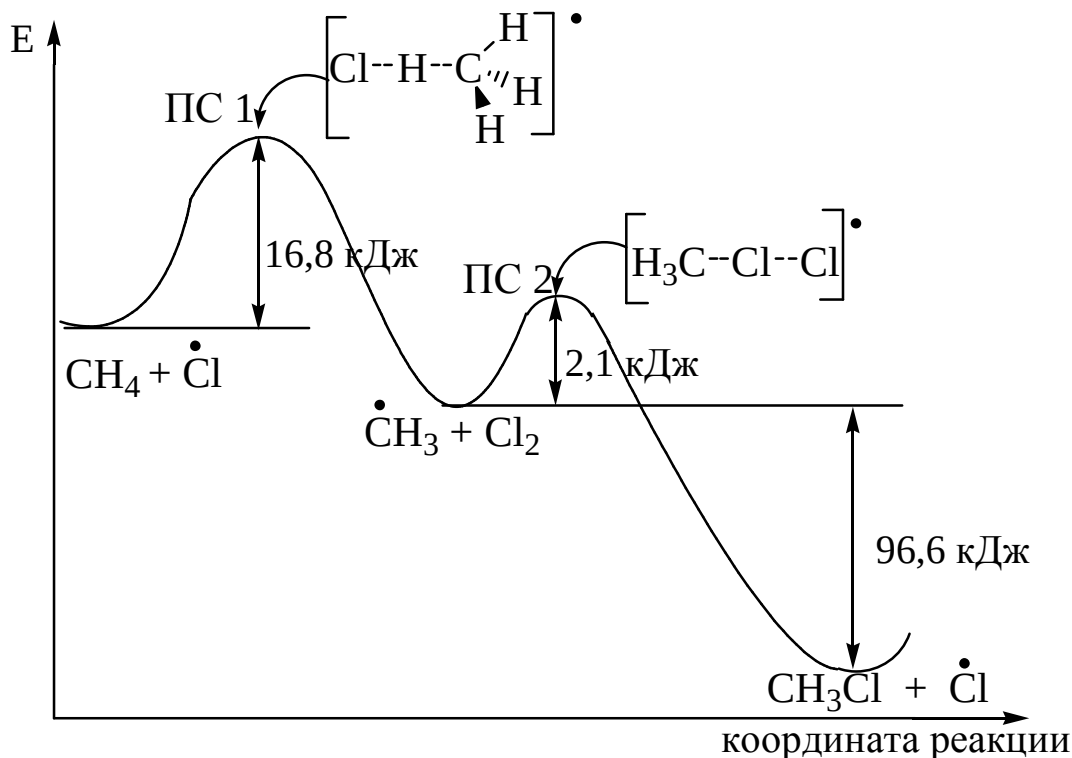
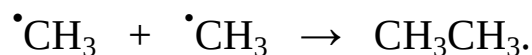
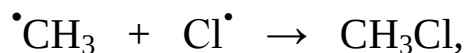
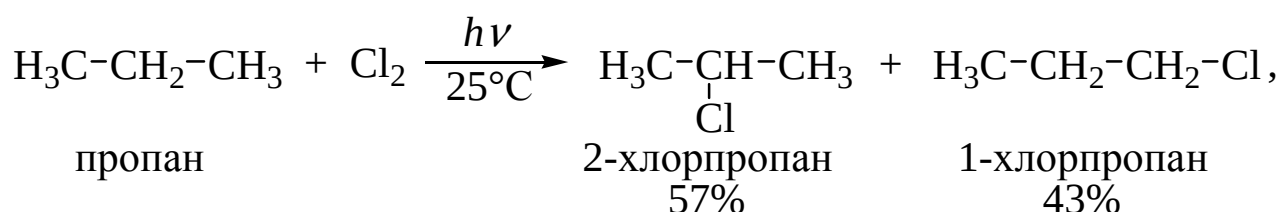


Рис. 3. Энергетическая диаграмма стадий развития цепи при хлорировании метана

Теплоты отдельных стадий и относительные высоты энергетических барьеров, соответствующих этим стадиям, показаны на энергетической диаграмме (рис. 3). Хлорирование метана является экзотермической реакцией и протекает с выделением значительного количества тепла.

При хлорировании пропана хлором на свету при температуре 25°C образуется смесь из 57% 2-хлорпропана и 43% 1-хлорпропана.

Различная устойчивость промежуточно образующихся алкильных радикалов определяет относительную активность третичных, вторичных и первичных С–Н-связей в алканах:



т.е. величины относительной активности вторичной и первичной С–Н-связей равны 4:1:

$$\frac{\text{отн. активность втор. С-Н-связей}}{\text{отн. активность перв. С-Н-связей}} = \frac{2\text{-хлорпропан}/2}{1\text{-хлорпропан}/6} = \frac{57/2}{43/6} = \frac{4}{1}.$$

Относительная активность подсчитана с учетом статистического фактора. Поскольку в молекуле пропана имеется шесть первичных С–Н-связей и лишь две вторичные С–Н-связи, содержание 1-хлорпропана в смеси продуктов хлорирования следует разделить на 6, а содержание 2-хлорпропана – на 2.

Реакция хлорирования пропана при 25°C протекает, таким образом, региоселективно. *Региоселективная реакция* – реакция, в ходе которой химическим изменениям подвергается преимущественно одно из двух или нескольких положений молекулы субстрата.

Региоселективные реакции чрезвычайно распространены в органической химии. Реакции называются *полностью* (100%) *региоселективными* (*региоспецифическими*), если изменениям подвергается только одно положение. Реакции называют *частично* (X%) *региоселективными*, если изменение по одному положению преобладает над остальными положе-

ниями. Различие можно проводить и на полуколичественном уровне и различать *высокую* и *низкую региоселективность*.

Региоспецифичность в значительной мере зависит также от температуры. В частности, при хлорировании пропана при 450°C образуется 25% 2-хлорпропана и 75% 1-хлорпропана.

Различную активность третичных, вторичных и первичных С–Н-связей при галогенировании алканов можно проиллюстрировать соответствующей энергетической диаграммой, приведенной на рис. 4.

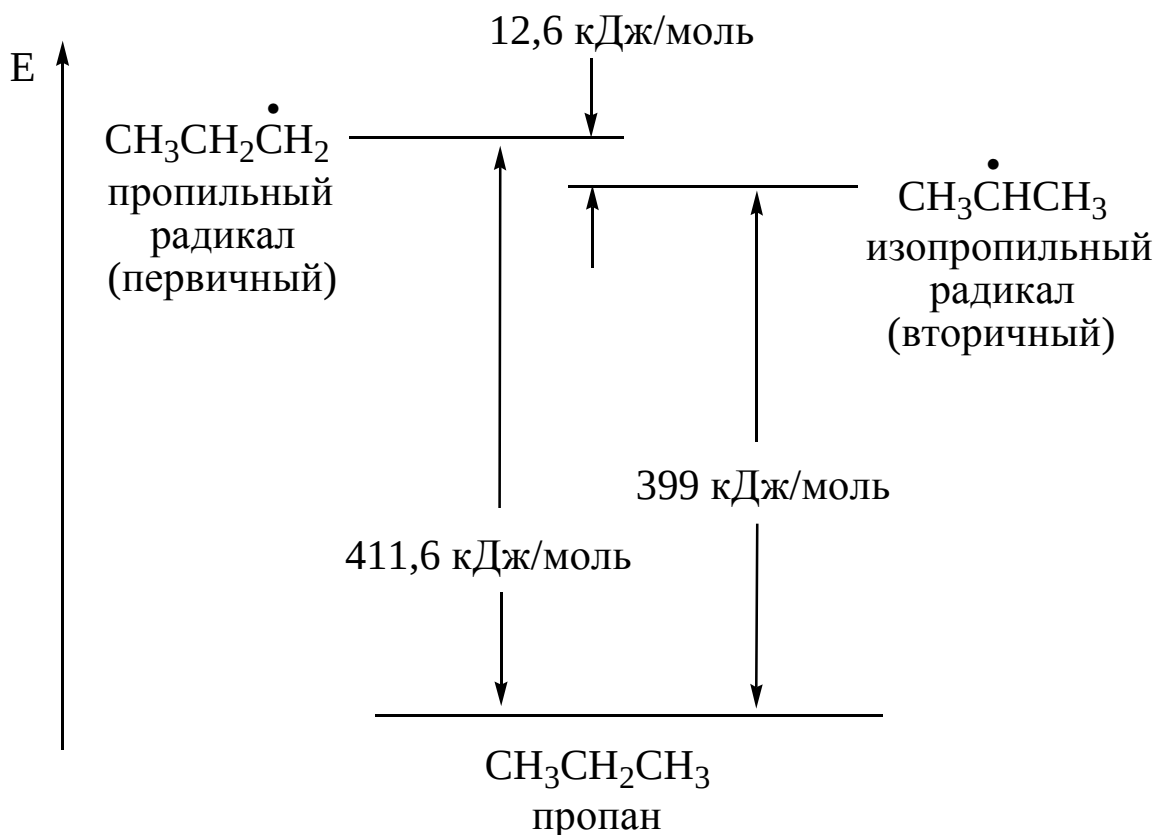
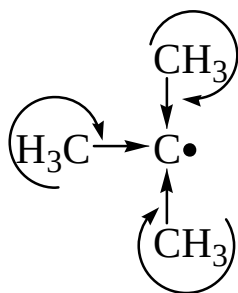
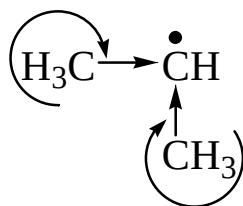


Рис. 4. Сравнение энергий образования пропильного и изопропильного радикалов

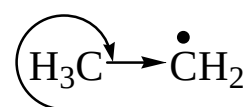
Основными факторами при рассмотрении устойчивости алкильных радикалов являются эффект сверхсопряжения (гиперконъюгации), положительный индукционный эффект алкильных групп и пространственный эффект.



3 +I-эффекта,  
9  $\sigma_{C-H}$  связей



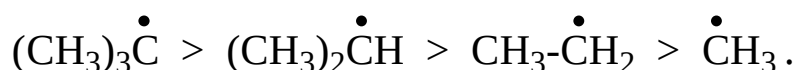
2 +I- эффекта,  
6  $\sigma_{C-H}$  связей



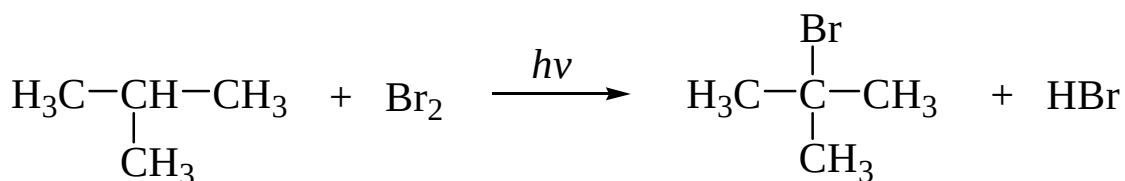
+I- эффект,  
3  $\sigma_{C-H}$  связи

Положительный индукционный эффект алкильных групп и явление гиперконъюгации (перекрывание  $\sigma$ -орбиталей соседних C–H-связей с p-орбиталью, на которой находится неспаренный электрон) приводит к делокализации электронной плотности в радикале и его стабилизации. Накопление метильных групп у радикального центра увеличивает стабильность соответствующего радикала.

Таким образом, устойчивость радикалов уменьшается в ряду:



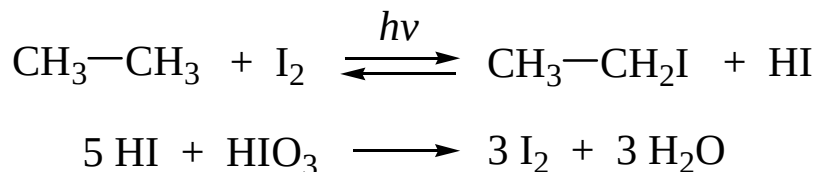
В отличие от описанного выше хлорирования алканов, бромирование является более селективной реакцией. Так, атом брома настолько мало активен, что если в субстрате имеются только первичные атомы водорода, как, например, в неопентане, то реакция протекает очень медленно или вообще не идет. В то же время 2-метилпропан (изобутан) можно селективно бромировать до *трет*-бутилбромида с высоким выходом.



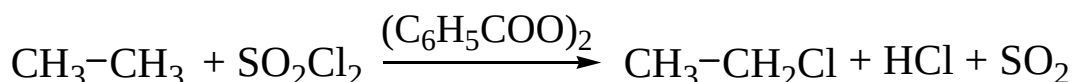
Галогенирование йодом можно осуществить, используя активирующее облучение УФ-светом. Йод легко диссоциирует на атомы, но реакция протекает с трудом из-за низкой активности атомов йода, кроме того, образующийся HI восстанавливает алкилйодид. Поэтому при проведении реакции йодирования образующийся HI связывают



окислителями (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



Алканы можно галогенировать также смешанными галогенидами (ICl, IBr, BrCl) и хлористым сульфурилом, например, в присутствии дибензоилпероксида:

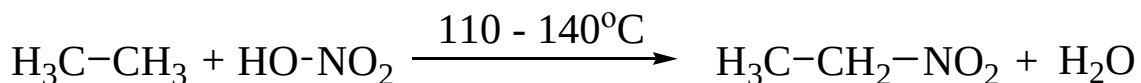


## 2. Нитрование.

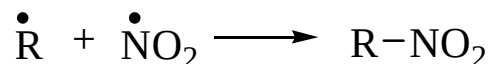
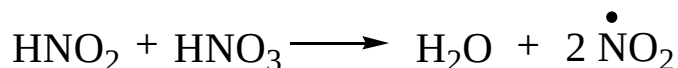
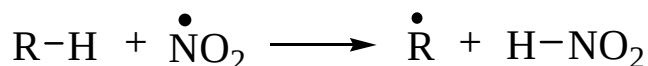
Нитрование - реакция замещения атома водорода на нитрогруппу (NO<sub>2</sub>).

Нитрование может быть жидкофазным (М.И. Коновалов) и паровым (Хесс, 1936-1937). В первом случае реакцию проводят с использованием 10–12% раствора азотной кислоты при 110-140°C, во втором случае температуру повышают до 350-400°C.

Общая схема реакции:



Свободнорадикальный механизм нитрования алканов:



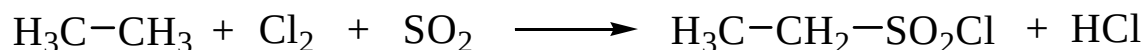
Состав продуктов нитрования, так же, как и в случае галогенирования, определяется относительной активностью различных С–Н-связей.

Парофазное нитрование углеводородов, как, например, бутана, сопровождается расщеплением углеродной цепи:

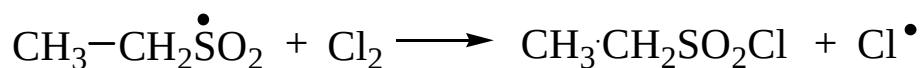
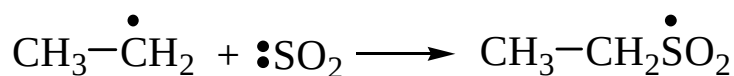
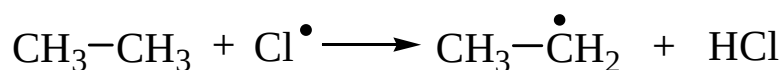
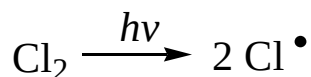


### 3. Сульфохлорирование.

Сульфохлорирование алканов протекает по цепному радикальному механизму при УФ – облучении:



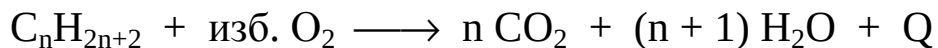
Механизм реакции:



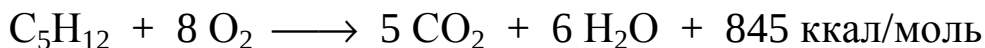
Обрыв цепи происходит при взаимодействии радикалов. Следует отметить, что третичный атом замещению на сульфохлоридную группу не подвергается, вероятно, из-за пространственных эффектов. Однако если в молекуле есть вторичные и первичные углеродные атомы, то замещение протекает в первую очередь у вторичного.

## Реакции окисления

Углеводороды - источник энергии. При полном сгорании углеводородов в избытке кислорода образуются углекислый газ и вода, а также выделяется тепло ( $Q$  - теплота сгорания)



Пример:



$$Q = 845 \text{ ккал/моль}$$

Реакция полного окисления (сгорания) алканов используется в двигателях внутреннего сгорания, поэтому расчет теплового эффекта этого процесса весьма важен.

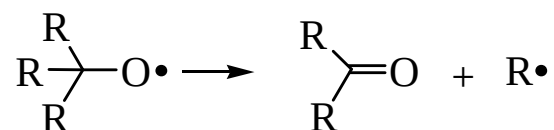
Теплота сгорания  $Q$  – это теплота реакции сгорания углеводорода. Для ее расчета необходимо знать теплоту образования исходных алканов.

Окисление алканов протекает по радикальному механизму. Окисление проводят молекулярным кислородом в присутствии различных катализаторов (соли  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Cr$ ,  $Fe$ ,  $V_2O_5$  и др.). Первичными продуктами окисления являются гидропероксиды  $ROOH$ .

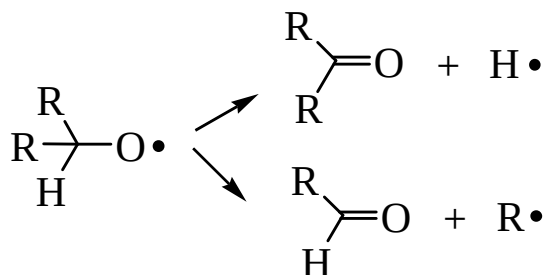
В условиях проведения процесса окисления гидропероксиды обычно подвергаются разложению, причем первоначально происходит разрыв наиболее слабой связи  $O-O$ .



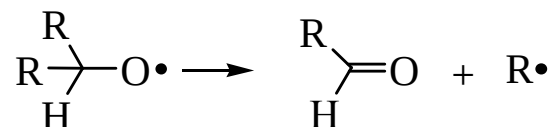
Разложение третичных гидропероксидов сопровождается отщеплением одного из радикалов и образованием кетонов:



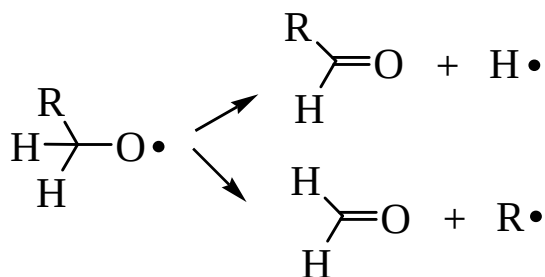
Разложение вторичных гидропероксидов зависит от температурных условий. При низкой температуре образуется смесь альдегида и кетона:



при высокой температуре основными продуктами являются альдегиды:



Первичные гидропероксиды дают при разложении смесь альдегидов:

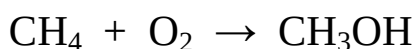


Кроме карбонильных соединений при разложении гидропероксидов образуются и спирты в результате отрыва атома водорода от молекулы алкана алкоксидным радикалом:



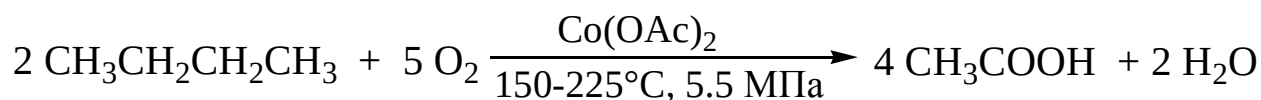
Образующиеся карбонильные соединения и спирты могут далее окисляться до карбоновых кислот.

Природные газы и низкокипящие фракции нефти при окислении под большим давлением (10-20 МПа) в присутствии металлических катализаторов и температуре 390-400°C дают метанол в качестве главного продукта реакции:

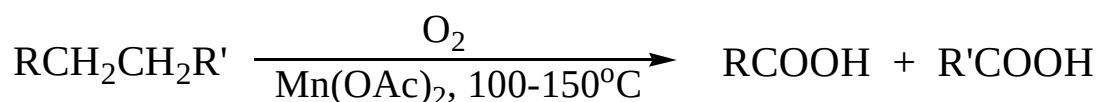


Бутан окисляют в уксусную кислоту кислородом воздуха в присутствии ацетата кобальта (II), выход уксусной кислоты составляет

50%:

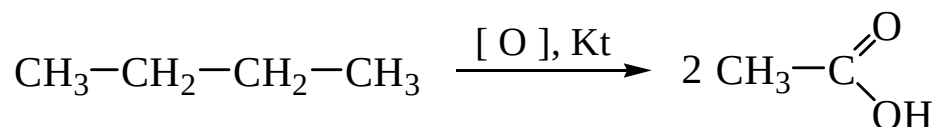


В промышленности также используют и окисление высших алканов кислородом воздуха при 100-150°C в присутствии ацетата марганца как катализатора. Окисление происходит при продувании тока воздуха через расплавленный парафин, содержащий соль марганца. В результате разрыва углерод-углеродной связи образуется сложная смесь кислот:



Кислоты отделяют от непрореагировавшего парафина растворением в водной щелочи с последующей нейтрализацией минеральной кислотой.

Важнейшим промышленным применением жидкофазного процесса окисления является производство уксусной кислоты из бутана (катализаторы – соединения хрома, кобальта, свинца):

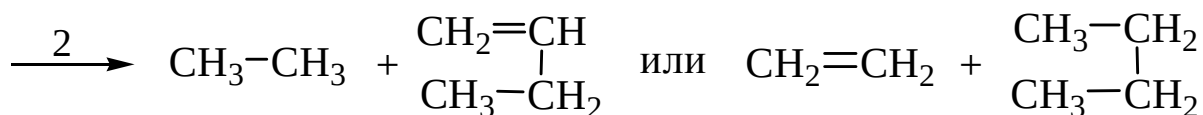
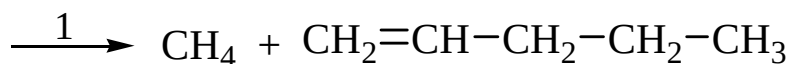
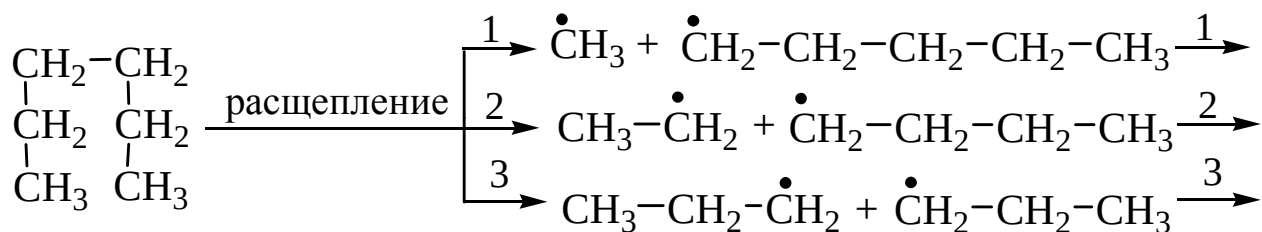


### ***Реакция расщепления (крекинг и пиролиз)***

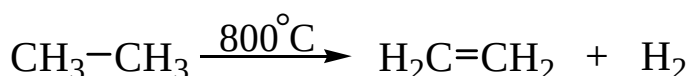
Крекинг - процесс деструктивной переработки нефти или ее фракций, проводимый для увеличения выхода легких продуктов и повышения их качества, главным образом для получения легких моторных топлив.

Крекинг бывает термический, каталитический, крекинг с водяным паром, гидрокрекинг (температура 250 - 450°C, H<sub>2</sub>, давление).

Пример:



Пиролиз алканов также носит радикальный характер и протекает с образованием различных продуктов:



Применение пиролиза идет по двум основным направлениям - топливному и «химическому». В первом случае основной целью является получение высококачественных (газообразных, жидких и твердых) топлив и масел. Во втором случае целевым назначением пиролиза является получение химического сырья, в первую очередь олефинов и ароматических углеводородов, для промышленного органического синтеза.

## 1.7. Отдельные представители

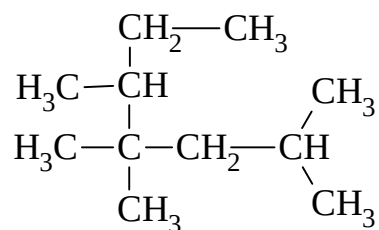
Первый в ряду предельных углеводородов – *метан* – является основной частью природных и попутных газов и широко используется в качестве промышленного и бытового газа. Химически перерабатывается главным образом в ацетилен, газовую сажу, фторо- и хлоропроизводные.

*Этан, пропан, бутан и пентаны* используются в технике для получения соответственно этилена, пропилена, дивинила и изопрена (дегидрирование, в последнем случае с изомеризацией). Смесь пропана и бутана используется в качестве топлива (бытовой сжиженный газ). Значительные количества бутана используются в технике для получения уксусной кислоты (окисление).

*Высшие жидкие и твердые парафины* применяют как дизельное топливо, смазочный материал, в виде твердого парафина, озокерита и т.д.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1.1. Напишите структурные формулы всех изомеров *n*-гептана и назовите их. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.
- 1.2. Напишите структурные формулы следующих углеводородов и назовите их по систематической номенклатуре:
  - а) этилдиизопропилметан;
  - б) изопропил-втор-бутил-трет-бутилметан;
  - в) метилэтилизобутилметан.
- 1.3. Назовите соединение по систематической и рациональной номенклатурам и отметьте в нем первичные, вторичные, третичные и четвертичные углеродные атомы:



- 1.4. Изобразите атомно-орбитальные модели пропана, изобутана, изопентана.
- 1.5. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на следующие смесь йодистого метила и йодистого этила?
- 1.6. Какие углеводороды можно получить из Na-соли масляной кислоты ( $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COONa}$ )? Полученным соединениям дайте название по двум номенклатурам

- 1.7. Какова структурная формула углеводорода  $C_5H_{12}$ , если известно, что при его нитровании получается только первичное нитросоединение  $C_5H_{11}NO_2$ ?
- 1.8. Уменьшится или увеличится объем газа при превращении метана в ацетилен и во сколько раз?
- 1.9. Установите структуру углеводорода  $C_8H_{18}$ , если он может быть получен по реакции Вюрца из первичного галоидного алкила в качестве единственного продукта реакции, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение.

## 2. АЛКЕНЫ

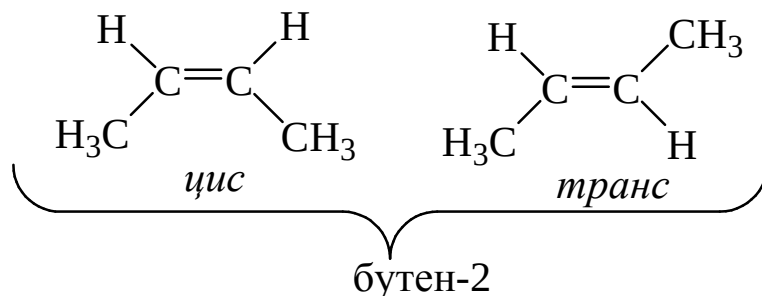
### 2.1. Гомологический ряд. Изомерия

Двойная углерод - углеродная связь является отличительным признаком алкенов. Алкены образуют гомологический ряд с общей формулой  $C_nH_{2n}$ :  $C_2H_4$  (этилен),  $C_3H_6$  (пропилен),  $C_4H_8$  (бутилены) и т.д.

Для алкенов характерна структурная и геометрическая изомерия. Структурная изомерия связана с изомерией углеродного скелета и положением двойной связи. Так, углеводород  $C_4H_8$  существует в виде трех структурных изомеров:



Геометрическая изомерия алкенов связана с расположением заместителей относительно двойной углерод - углеродной связи: по одну сторону связи (*цис*-изомеры) либо по разные стороны связи (*транс*-изомеры):





Существование геометрической изомерии связано с затрудненным вращением вокруг двойной связи, которое невозможно без разрыва  $\pi$ -связи, а это требует дополнительной затраты энергии.

Геометрические изомеры имеют различные физические свойства (*температуру плавления, температуру кипения, показатель преломления, растворимость, плотность*). Это позволяет разделить их перегонкой, кристаллизацией.

Геометрические изомеры имеют аналогичные химические свойства, но скорости реакций различны.

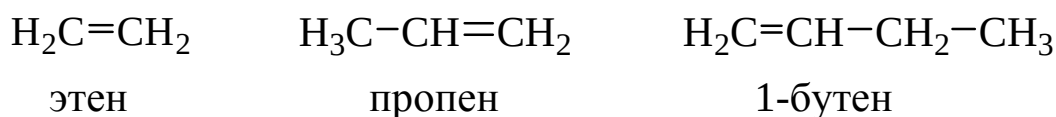
## 2.2. Номенклатура

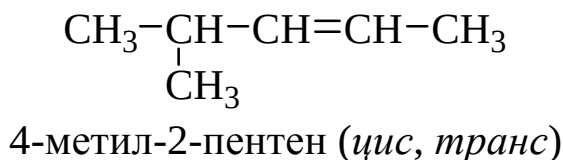
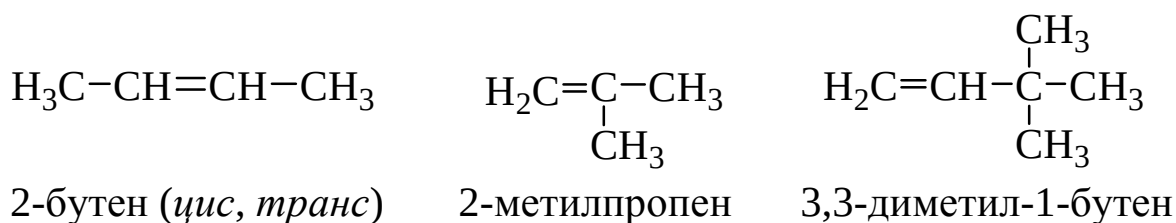
Существует несколько способов названия алкенов (тривиальная, рациональная и систематическая номенклатуры). Простейшие алкены имеют тривиальные названия - этилен, пропилен, бутилены.

По рациональной номенклатуре углеводороды с двойной связью называют как производные этилена, положение заместителей у углеродных атомов обозначается буквами  $\alpha$  и  $\beta$ :

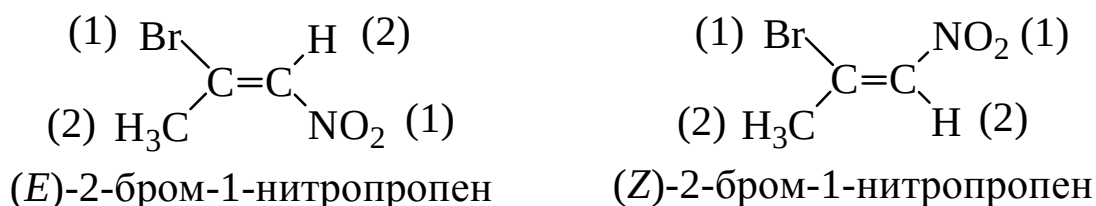
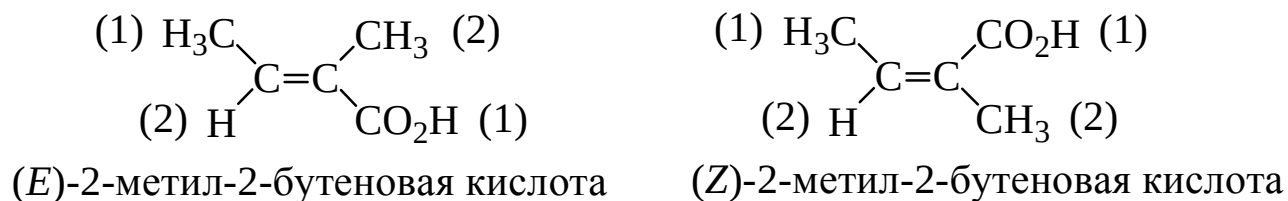


По систематической номенклатуре IUPAC за основу названия принимают самую длинную углеродную цепь, содержащую двойную связь, нумерация начинается с углеродного атома, расположенного ближе к двойной связи. Положение двойной связи обозначается цифрой. Цифрами обозначают и положения алкильных групп, связанных с основной цепью. В названии основной углеводородной цепи окончание **-ан** названия соответствующего алкана заменяют на **-ен**:





Для названия *цис*-, *транс*-изомеров применяют *E,Z*-номенклатуру. Используя систему Канна–Ингольда–Прелога (заместитель тем старше, чем больше порядковый номер в периодической системе атома, связанного с атомом углерода кратной связи, либо, если это атом углерода, то чем более он окислен), определяют сначала относительное старшинство заместителей, связанных с двойной связью, и дают им номера по старшинству 1 или 2. Если две наиболее старые группы расположены по одну сторону от плоскости  $\pi$ -связи, то конфигурация обозначается *Z*, если же по разные стороны, то *E*:



### 2.3. Промышленные источники алкенов

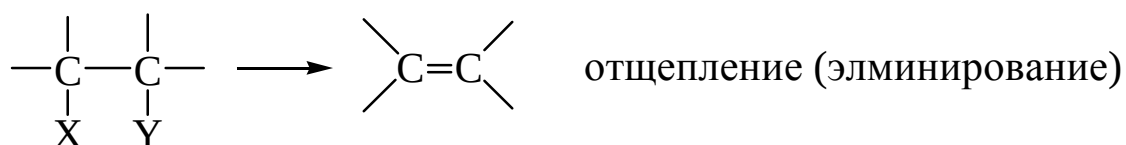
Олефины в природе встречаются редко. Низшие алкены в небольших количествах могут входить в состав нефтяного газа. В большом количестве олефины образуются при крекинге и пиролизе нефти. Так, например, этилен, пропилен, бутилены содержатся в газах

крекинга. Высшие алкены, которые выделить затруднительно, входят в состав бензинов. Алкены-1 с четным числом атомов углерода используют в производстве детергентов и получают ионной полимеризацией по методу Циглера-Натта.

## 2.4. Методы синтеза алкенов

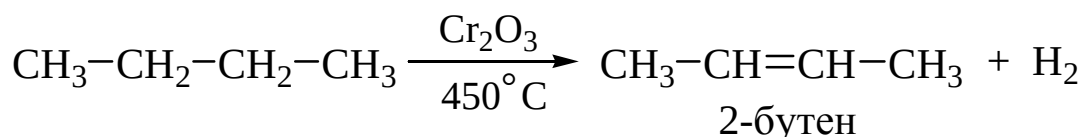
Алкены могут быть получены реакциями отщепления (элиминирования) из различных функциональных производных и гидрирования из ацетиленовых углеводородов.

Получение алкенов отщеплением может быть представлено общей схемой:

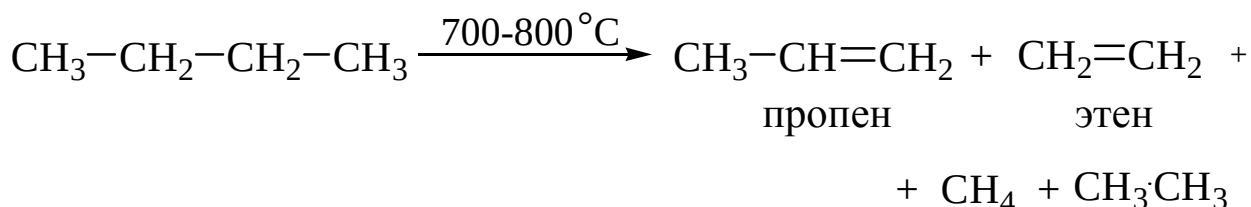


Здесь  $\text{X}=\text{Y}=\text{H}$ ,  $\text{Hal}$ ;  $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{Y}=\text{Hal}$ ,  $\text{OH}$ .

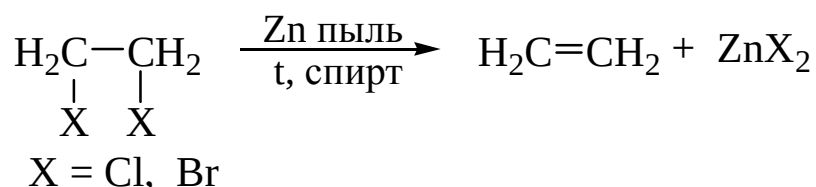
**1. Дегидрирование алканов.** Алкены от  $\text{C}_2$  до  $\text{C}_4$  получают дегидрированием алканов. Например, при дегидрировании бутана образуются бутены. В качестве катализаторов используют оксиды металлов:

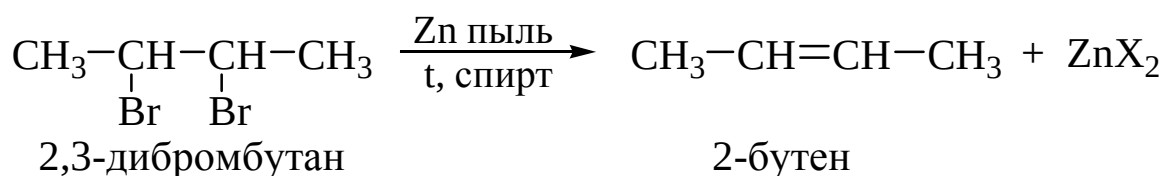


**2. Крекинг** (расщепление) алканов приводит к смеси алкенов:

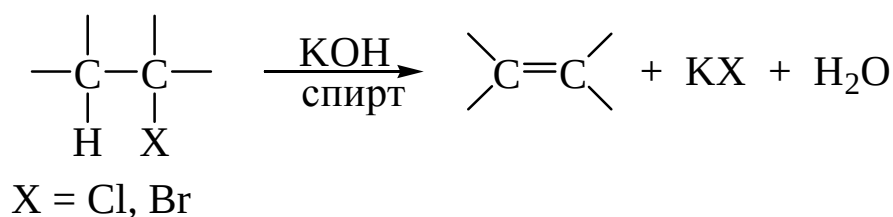


**3. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов:**

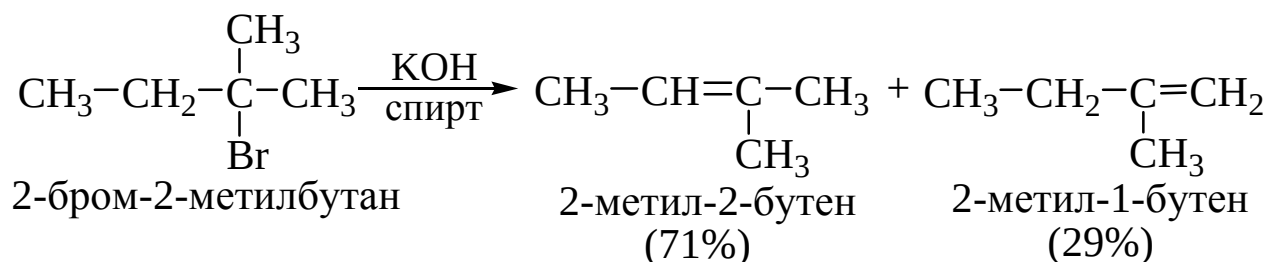
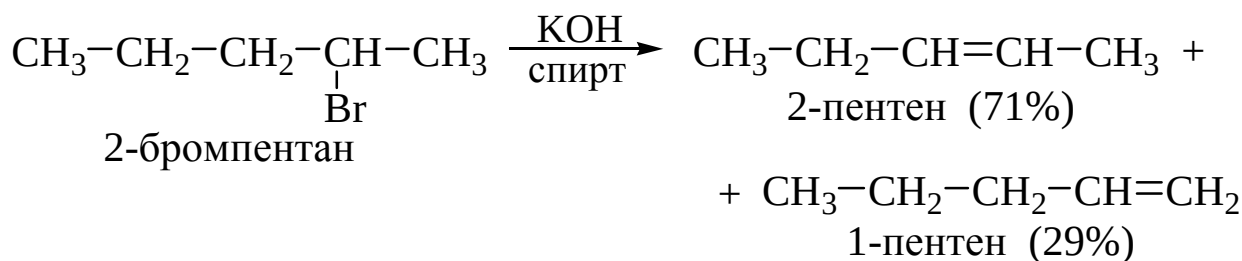
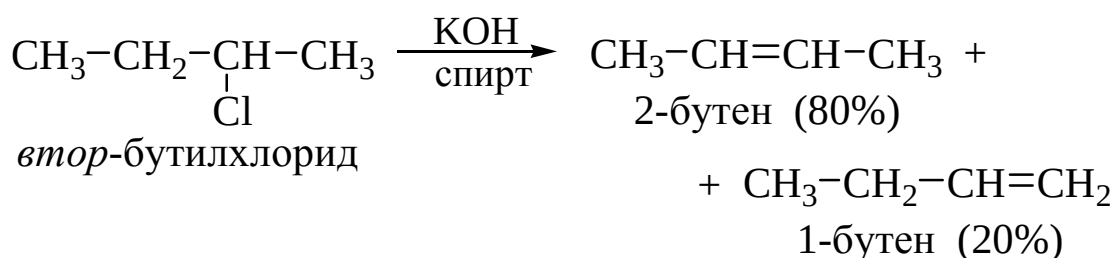
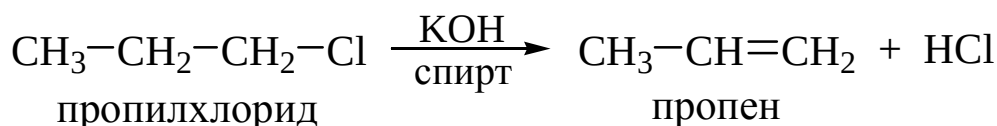




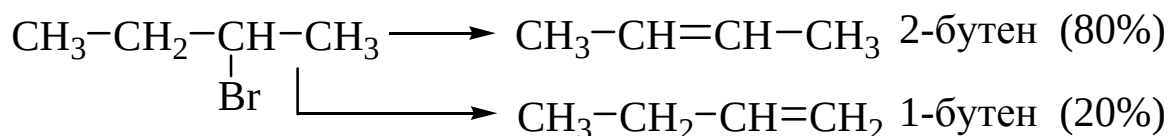
**4. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов.** В реакции дегидрогалогенирования используют третичные, вторичные и первичные галоидные алкилы. Реакцию проводят в среде этилового спирта в присутствии основания (KOH, NaOH) или при действии *трет*-бутилата калия в ДМСО:



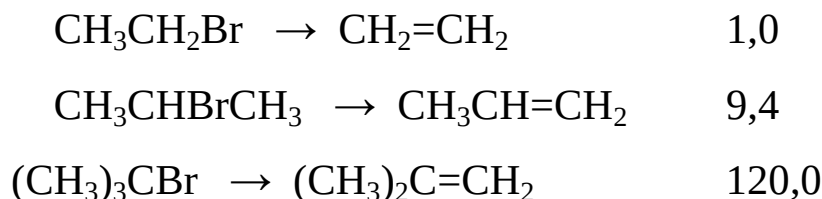
Например:



Направление реакции определяется относительными скоростями конкурирующих реакций.

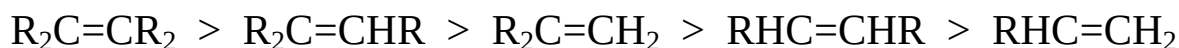


Чем устойчивей алкен, тем легче он образуется в реакции дегидрогалогенирования. Относительная скорость образования алкенов:

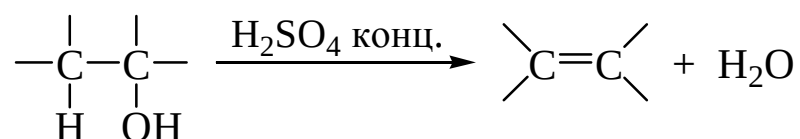


Реакционная способность алкилгалогенидов в реакциях дегидрогалогенирования уменьшается в порядке третичный > вторичный > первичный.

Ряд легкости образования алкенов:

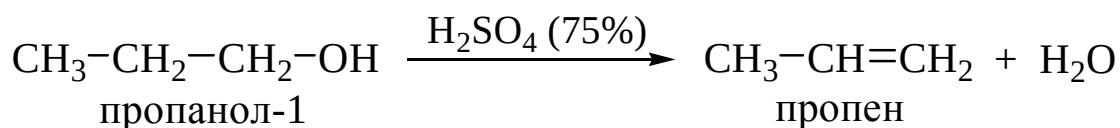
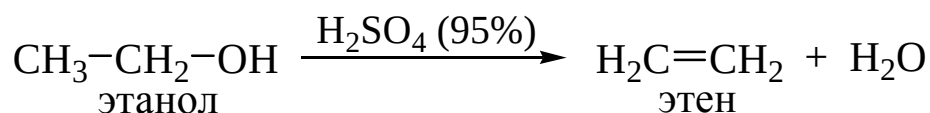


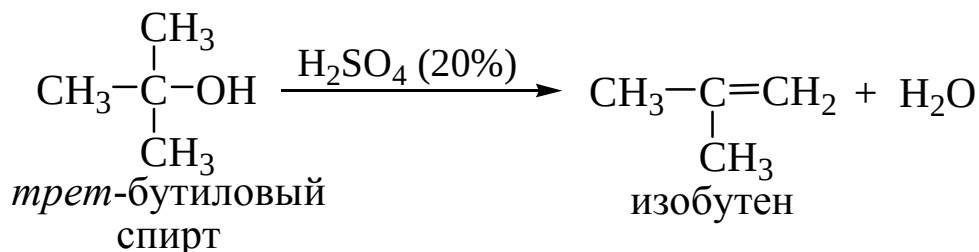
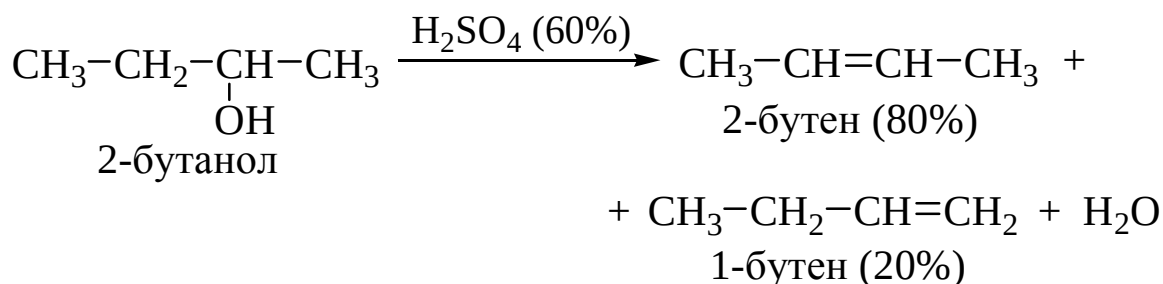
**5. Дегидратация спиртов** (в присутствии серной или 85%-ной фосфорной кислот):



Легкость реакции дегидратации изменяется в ряду третичные > вторичные > первичные спирты.

## Примеры:



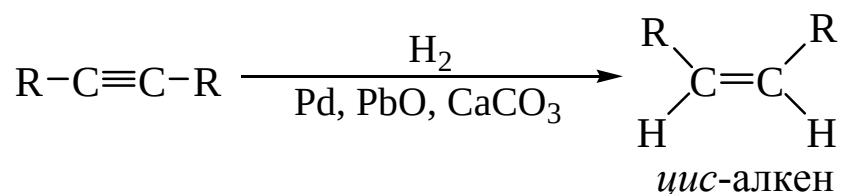


Изомерный состав продуктов в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации находится в соответствии с **правилом Зайцева**: протон отщепляется от углерода с наименьшим числом водородных атомов, т.е. вторичные или третичные галогенпроизводные и спирты при отщеплении образуют олефины с наибольшим числом алкильных групп при кратной связи.

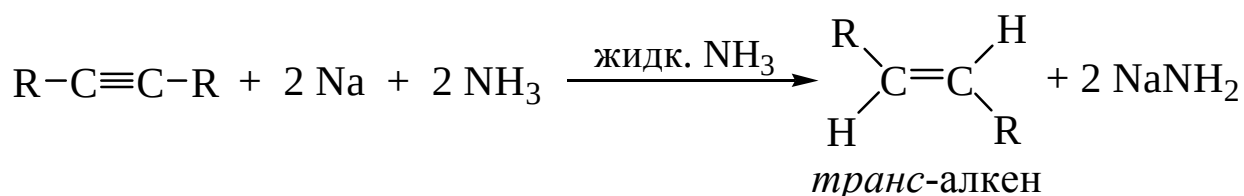
Правило Зайцева объясняется существованием наиболее замещенного, термодинамически более устойчивого алкена.

Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов и дегидратация спиртов - важнейшие реакции получения алкенов.

**6. Восстановление алкинов.** Выбор метода восстановления позволяет получить либо *цис*-, либо *транс*-изомеры. Так, например, использование катализаторов Линдлара (Pd, PbO и CaCO<sub>3</sub>) позволяет получить *цис*-изомер:



Восстановление натрием или литием в жидком аммиаке или этиламине приводит к *транс*-алкенам:



## 2.5. Физические свойства алкенов

Как и в гомологическом ряду метана, первые члены этиленового ряда - вещества газообразные. Олефины с числом углеродных атомов от 5 до 17 - жидкости, высшие же гомологи при обычной температуре - твердые кристаллические вещества.

Олефины с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более низкой температуре, чем разветвленные. Температура кипения олефинов зависит и от положения двойной связи - перемещение двойной связи в центр молекулы повышает температуру кипения. *цис*-Изомеры кипят обычно выше, чем *транс*-изомеры.

Плотность олефинов выше, чем у соответствующих алканов. Олефины плохо растворимы в воде, но лучше, чем парафины. Олефины образуют растворимые комплексы с водными растворами солей тяжелых металлов (например, в растворах  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ).

Физические свойства некоторых этиленовых углеводородов приведены в табл. 4.

Таблица 4

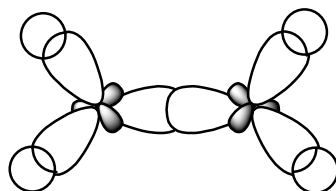
| Углеводород                                                            | Т. пл.,<br>°C | Т. кип.,<br>°C | Плотность,<br>$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup> | Показатель<br>пре-<br>ломления,<br>$n_d^{20}$ |
|------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$                                       | -169,2        | -103,8         | 0,570                                        | 1,3630                                        |
| Пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$                           | -185,2        | -47,7          | 0,610                                        | 1,3623                                        |
| 1-Бутен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$                   | -185,3        | -6,7           | 0,630                                        | 1,3777                                        |
| <i>цис</i> -2-Бутен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$      | -138,9        | 3,5            | 0,644                                        | 1,3992                                        |
| <i>транс</i> -2-Бутен<br>$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | -105,9        | 0,9            | 0,660                                        | 1,3842                                        |

| Углеводород                                                                                        | Т. пл.,<br>°С | Т.<br>кип.,<br>°С | Плотность,<br>$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup> | Показатель<br>пре-<br>ломления,<br>$n_d^{20}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Изобутилен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$                                         | -140,8        | -6,9              | 0,631                                        | 1,3798                                        |
| 1-Пентен<br>$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                            | -165,2        | 30,1              | 0,641                                        | 1,3715                                        |
| <i>цис</i> -2-Пентен<br>$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                  | -151,4        | 37,0              | 0,656                                        | 1,3822                                        |
| <i>транс</i> -2-Пентен<br>$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                | -140,2        | 36,4              | 0,649                                        | 1,3793                                        |
| 2-Метил-1-бутен<br>$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                     | -137,6        | 231,2             | 0,650                                        | 1,3777                                        |
| 3-Метил-1-бутен<br>$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$                      | -168,5        | 20,1              | 0,633                                        | 1,3640                                        |
| 2-Метил-2-бутен<br>$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$                       | -133,6        | 38,6              | 0,662                                        | 1,3869                                        |
| 1-Гексен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$                                              | -139,8        | 63,5              | 0,673                                        | 1,3877                                        |
| 1-Гептен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{11}$                                           | -119,0        | 93,6              | 0,697                                        | 1,3998                                        |
| 1-Октен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_{13}$                                            | -101,7        | 121,3             | 0,716                                        | 1,4090                                        |
| 2,4,4-Триметил-1-пентен<br>$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 93,5          | 101,4             | 0,715                                        | 1,4096                                        |
| 1-Децен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_8\text{H}_{17}$                                            | -66,3         | 170,6             | 0,740                                        | 1,4215                                        |
| 1-Октадецен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$                                     | 18,0          | 179,0             | 0,791                                        | 1,4443                                        |

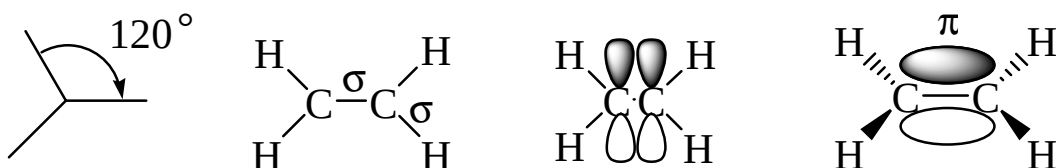
## 2.6. Строение алкенов

Электронную структуру этилена можно описать посредством четырех  $\sigma$ -связей С–Н, одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связи С–С. Для образования  $\sigma$ -связей с тремя другими атомами каждый из атомов углерода использует эквивалентные гибридные орбитали –  $sp^2$ -орбитали, представляющие собой комбинацию одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей. Все образующиеся таким образом  $\sigma$ -связи лежат в одной плоскости:





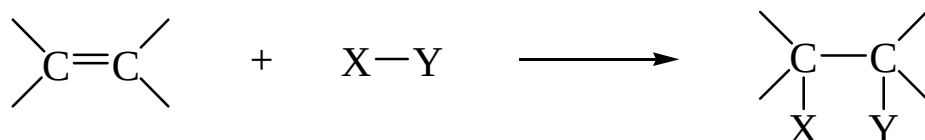
Оставшиеся негибридные p-орбитали двух атомов углерода расположены перпендикулярно этой плоскости и взаимодействуют по типу бокового перекрытия, образуя  $\pi$ -связь, менее прочную, чем  $\sigma$ -связь, с соблюдением принципа максимального перекрытия.



Энергия связи этилена равна 130,4 ккал/моль. Длина связи C–C равна 0,1337 нм; C–H - 0,1085 нм.

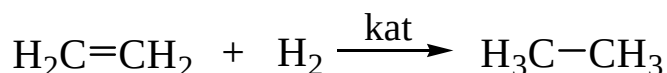
## 2.7. Химические свойства алкенов

Наиболее типичными реакциями алкенов являются реакции присоединения, в которых происходит разрыв  $\pi$ -связи с образованием вместо нее двух прочных  $\sigma$ -связей:

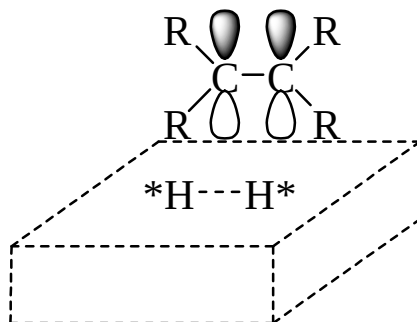


### 2.7.1. Гетерогенное каталитическое гидрирование

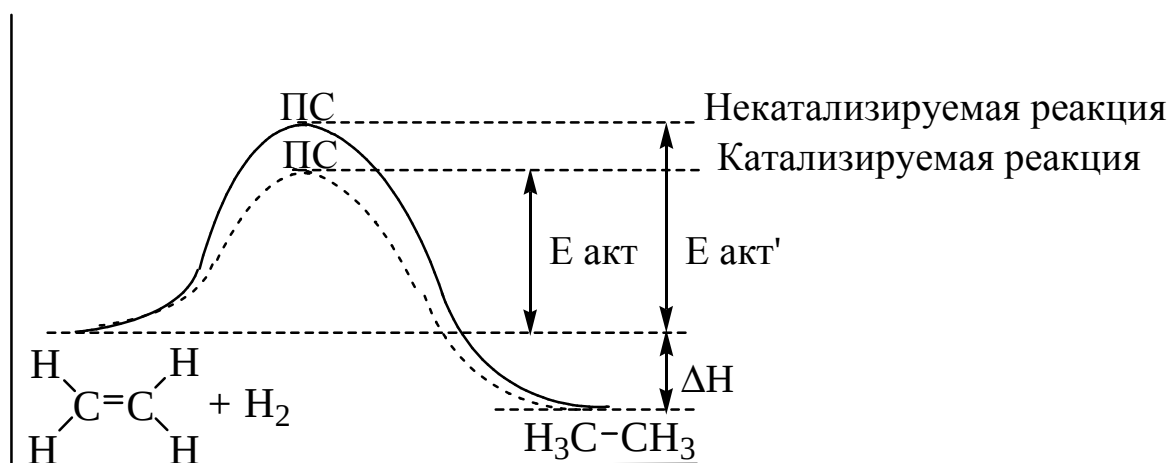
Реакция гидрирования сопровождается расщеплением  $\pi$ -связи и присоединением водорода с образованием соответствующего алкана. Двойные связи в алкенах по сравнению с другими функциональными группами принадлежат к числу наиболее легко каталитически восстанавливаемых групп:



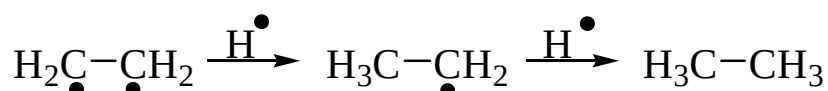
Палладий, платина, скелетный никель позволяют осуществить гидрирование большинства олефинов при комнатной температуре и давлении водорода 0,2-0,3 МПа. Эти металлы способны адсорбировать водород и образовывать связи с алкенами.



Роль катализатора состоит в снижении энергии активации. Ниже приведена энергетическая диаграмма реакции гидрирования этилена:



Такого типа реакция - пример гетерогенного катализа. Реакция протекает таким образом, что активированный адсорбцией атом водорода присоединяется к атому углерода, после чего образовавшийся радикал реагирует со следующим атомом водорода:



Таким образом, реакцию гидрирования можно представить себе как одновременное присоединение водорода к углеродным атомам с последующей десорбцией этана с поверхности катализатора. *транс*-Изомеры этиленовых соединений обычно гидрируются труднее, чем соответствующие *цис*-изомеры.

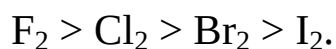
Гидрирование алкенов служит не только для целей синтеза алканов, а является общим методом превращения C=C связи в простые C–C связи. Кроме того, реакция гидрирования используется для целей аналитического и термохимического исследования.

### ***2.7.2. Реакции электрофильного присоединения***

Реакции электрофильного присоединения начинаются с атаки двойной связи электрофильной частицей. В этой стадии молекула алкена выступает в качестве  $\pi$ -донора и быстро образует  $\pi$ -комплекс, который переходит в карбониевый катион. Образование карбониевого катиона является главной скоростью-лимитирующей стадией процесса. К реакциям электрофильного присоединения относят галогенирование, гидрогалогенирование, гидратацию алкенов, образование хлоргидринов.

#### ***1. Галогенирование.***

Скорость реакции галогенирования алкенов зависит от природы галогена и строения олефина. Фтор очень активен и вызывает деструкцию алкена. Присоединение йода к алкенам в большинстве случаев представляет собой обратимую реакцию, равновесие которой смещено в сторону исходных реагентов. Активность галогена в реакциях с алкенами снижается в следующем ряду:



Реакция присоединения галогенов облегчается при увеличении числа заместителей у двойной связи. Это объясняется большей поляризацией этиленовой связи под влиянием заместителей и увеличением устойчивости промежуточных радикалов или ионов благодаря сверхсопряжению.

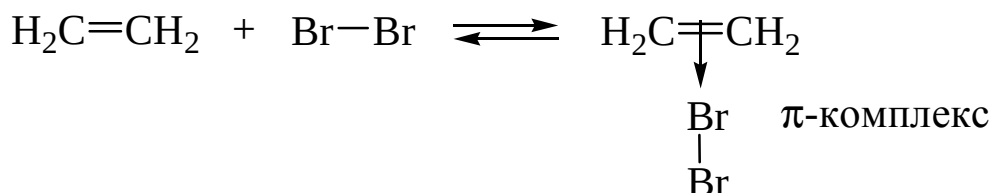
Присоединение галогенов к олефинам протекает в основном по ионному механизму.

Типичным примером реакции электрофильного присоединения галогенов к алкенам является, например, реакция бромирования этилена в неполярных растворителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):



Механизм электрофильного присоединения брома к этилену приведен ниже.

На основании большого числа экспериментальных данных известно, что на первой стадии происходит поляризация молекулы галогена под действием  $\pi$ -электронов кратной связи. Атом галогена, приобретающий некоторый дробный положительный заряд, образует с электронами  $\pi$ -связи нестабильный интермедиат, называемый  $\pi$ -комплексом. Следует отметить, что в  $\pi$ -комплексе галоген не образует направленной связи с конкретным атомом углерода.  $\pi$ -Комплекс образуется в результате донорно-акцепторного взаимодействия электронной пары  $\pi$ -связи как донора и галогена как акцептора.



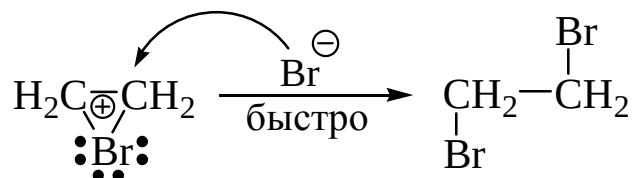
Далее  $\pi$ -комплекс превращается в циклический бромониевый катион:



Циклический бромониевый катион более стабилен, чем открытый 2-бромэтил-катион. Причина такой стабильности состоит в том, что в циклическом бромониевом ионе все атомы имеют по восемь электронов во внешнем электронном слое, в то время как в 2-бромэтил-катионе у атома углерода имеется лишь шесть электронов. Образова-

ние циклического бромониевого катиона сопровождается гетеролитическим разрывом связи Br–Br и отщеплением бромид-аниона.

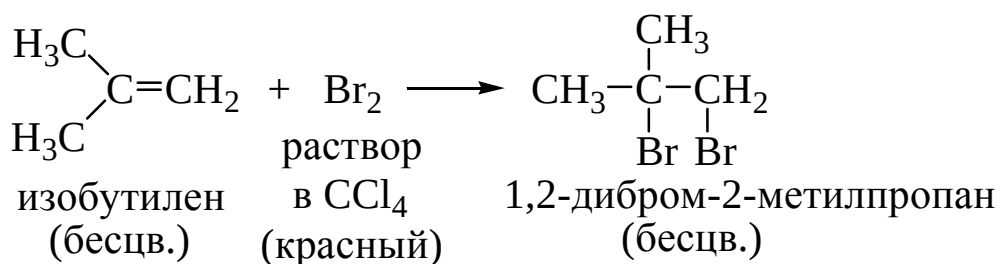
Далее к циклическому бромониевому катиону присоединяется бромид-анион:



При этом трехчленный цикл раскрывается, а бромид-ион образует ковалентную связь с атомом углерода. Продуктом такого присоединения оказывается вицинальный дибромид. В связи с тем, что в бромониевом ионе с одной стороны атом углерода экранирован положительно заряженным атомом брома и бромид-анион может атаковать  $\sigma$ -комплекс только с противоположной стороны, реакция алкенов с бромом протекает как анти-присоединение.

Следует отметить, что склонность хлора к образованию такого иона существенно меньше и присоединение хлора протекает, как правило, с образованием открытой формы карбкатиона. Такой карбениевый катион является плоским и присоединение к нему не будет стереоспецифичным.

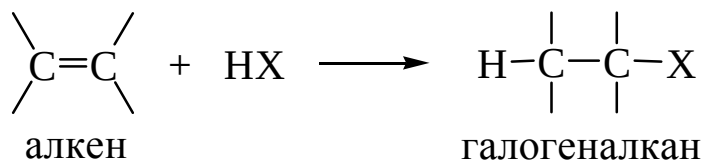
Реакция протекает при смешении реагентов в инертном растворителе при комнатной температуре и не требует освещения солнечным светом. Присоединение Br<sub>2</sub> используют обычно для обнаружения двойной C=C связи. При взаимодействии алкена с бромной водой происходит ее быстрое обесцвечивание.



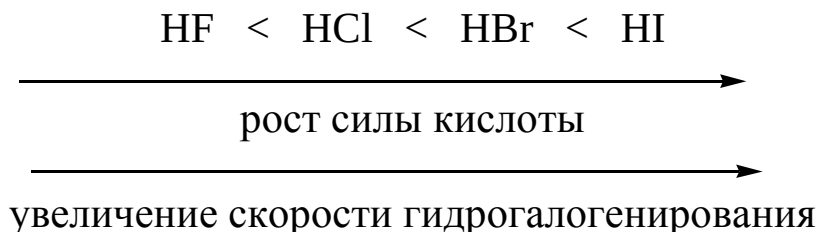
Реакция галогенирования служит также для количественного определения олефинов в смесях.

## 2. Присоединение галогеноводородных кислот (гидрогалогенирование).

Гидрогалогенированием называют присоединение галогеноводорода по кратной углерод-углеродной связи.



Олефины присоединяют все галогеноводороды. Реакционная способность галогеноводородов в этой реакции возрастает с ростом силы кислоты:



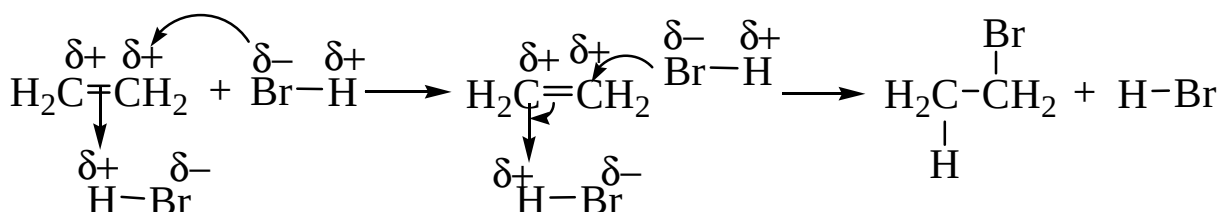
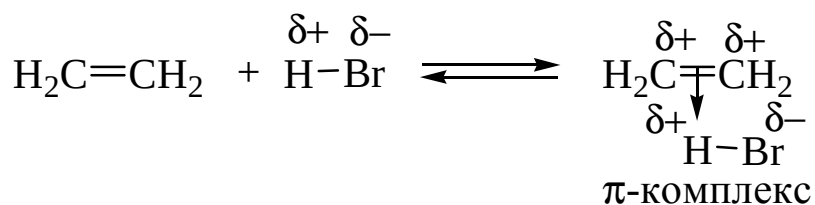
Наиболее легко реагирует йодистый водород. Фтористый водород вступает в эту реакцию значительно труднее.

При проведении реакции применяют различные растворители: пентан, бензол, дихлорметан, хлороформ, уксусную кислоту.

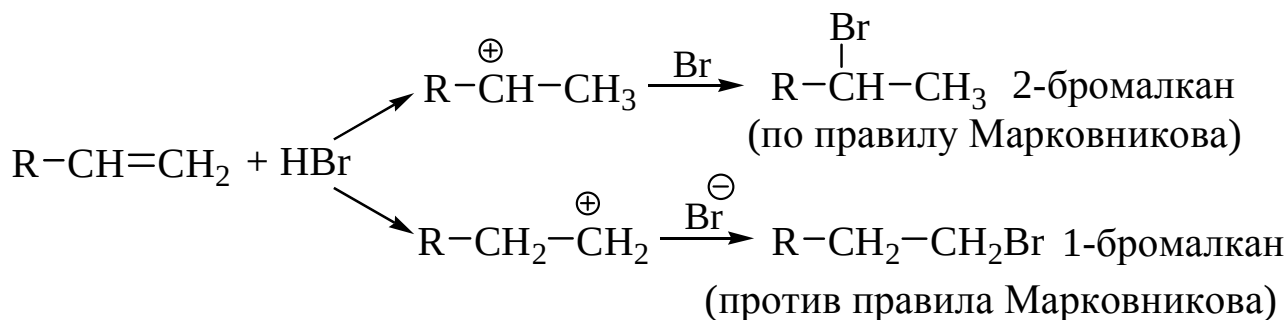
Механизм реакции присоединения обычно рассматривается как ионный. Присоединение протона приводит к образованию карбениевого иона, который затем присоединяет анион.

Однако образование свободных карбениевых ионов ввиду их высокой реакционной способности, за исключением наиболее устойчивых, является весьма маловероятным процессом. Рассмотрим механизм гидробромирования на примере этилена.

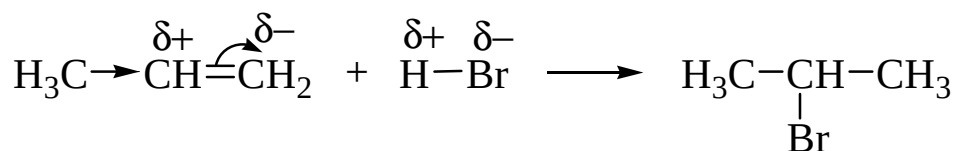
Присоединение бромистого водорода к этилену можно рассматривать как тримолекулярный процесс ( $\text{Ad}_\text{E}3$ ), в котором одна молекула галогеноводорода поляризует  $\pi$ -связь с образованием  $\pi$ -комплекса, а вторая молекула дает анион:



В случае несимметричных алкенов реакция гидробромирования протекает по двум направлениям:



Основным продуктом является продукт присоединения по правилу Марковникова. Такая направленность легко объясняется классической электронной теорией (статический эффект): молекула несимметричного замещенного алкена является поляризованной, а алкильные группы как электронодонорные определяют место наиболее вероятного присоединения протона:

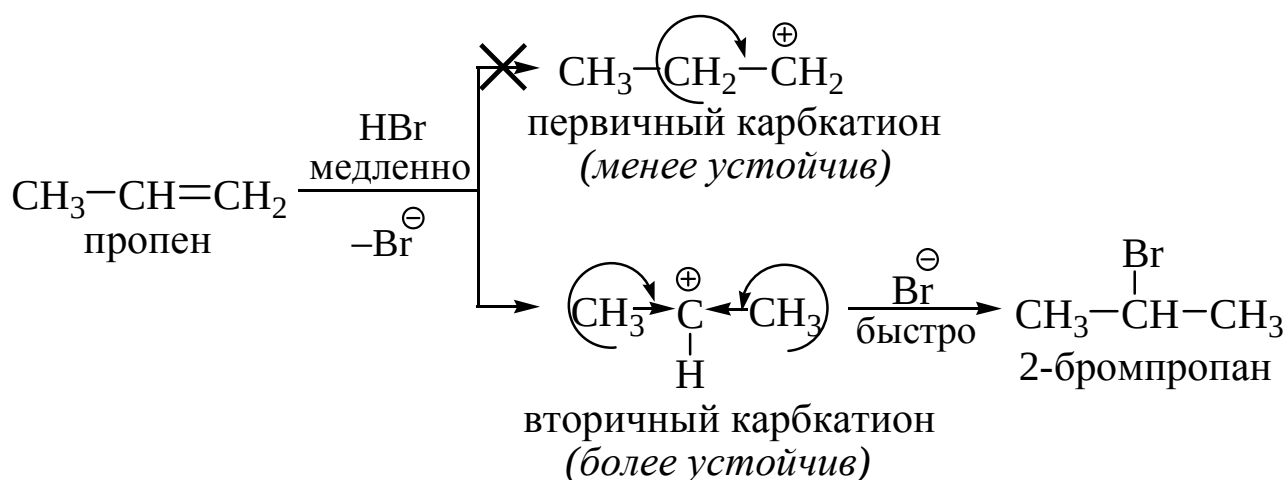


Реакции гидрогалогенирования несимметричных алкенов отличаются высокой региоселективностью, что подтверждает предложенный механизм, и происходят в соответствии с правилом Марковникова.

### Правило Марковникова (1869 г.):

при присоединении галогеноводорода к несимметричному алкену водород преимущественно присоединяется к более гидрогенизированному (имеющему большее число атомов водорода) атому углерода.

Такое направление реакции определяется относительной стабильностью образующихся на первой стадии карбениевых катионов:



Причины высокой региоселективности этой реакции хорошо видны на её энергетической диаграмме (рис. 5). Различие в энергиях образования первичного и вторичного пропильных катионов слишком велико, чтобы можно было ожидать образования 1-бромпропана.

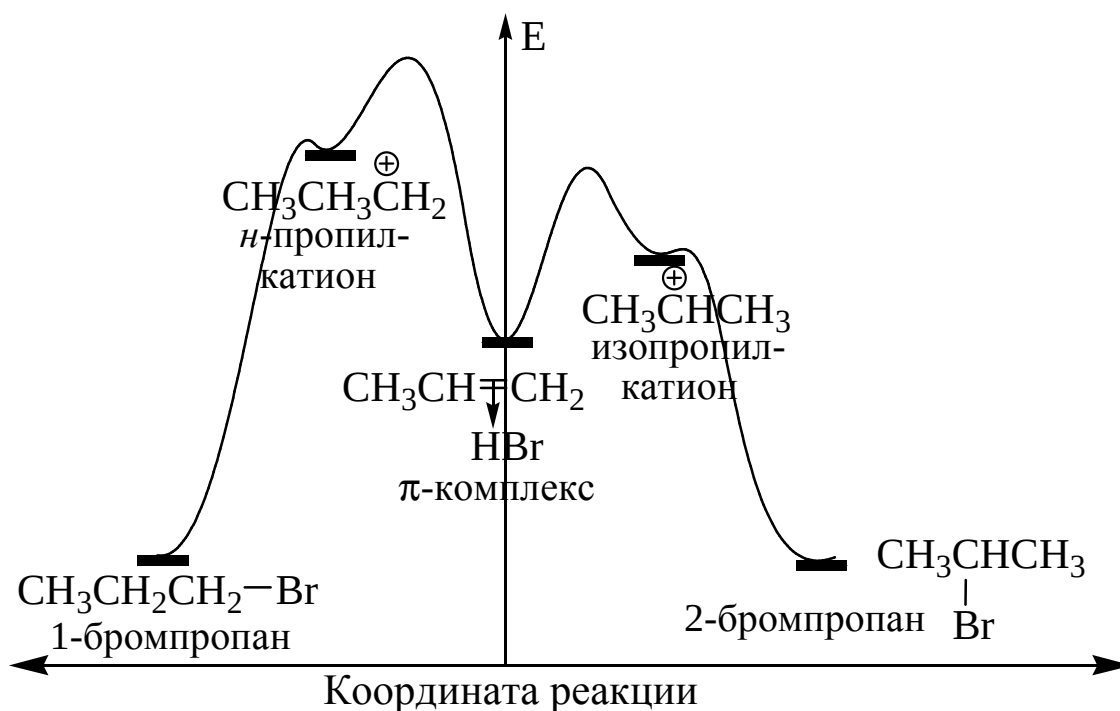
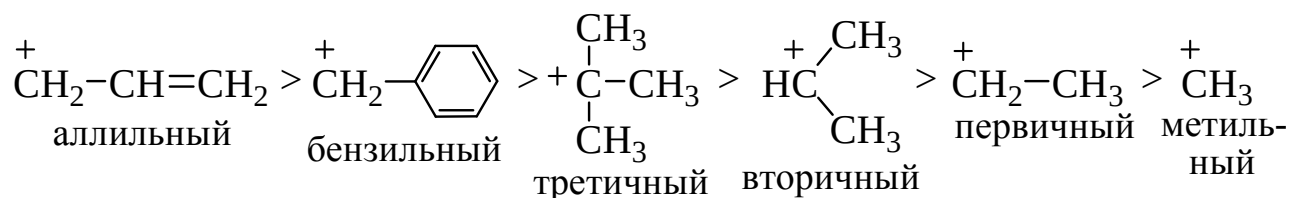


Рис. 5. Энергетическая диаграмма реакции гидробромирования пропена

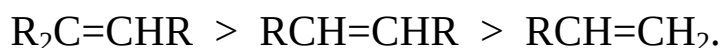


Как видно из энергетической диаграммы, более устойчивому карбениевому иону отвечает переходное состояние с меньшей энергией, которое обеспечивает большую скорость реакции.

Легкость образования карбениевых катионов, их устойчивость и реакционная способность уменьшаются в следующей последовательности:

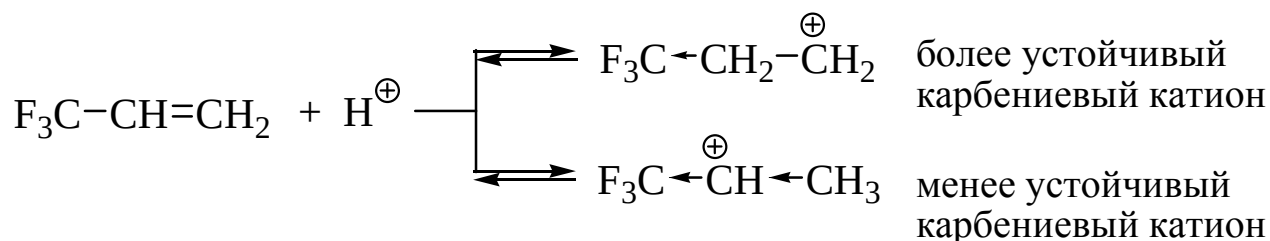
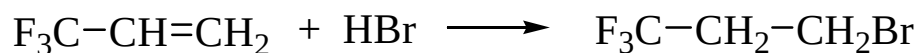


Влияние алкильных заместителей у двойной связи на скорость присоединения описывается следующей последовательностью:



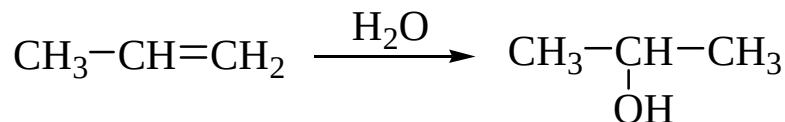
Это согласуется с предлагаемым выше механизмом, по которому в стадии, определяющей скорость реакции, происходит образование наиболее стабильного карбениевого катиона.

При наличии рядом с двойной связью электроноакцепторного заместителя реакция идёт против правила Марковникова. Теоретическим объяснением этого результата является различие в энергиях образования соответствующих промежуточных карбкатионов. В таком случае более стабильным оказывается первичный (т.е. менее замещенный) карбкатион, в котором дестабилизирующее действие электроноакцепторного заместителя слабее.

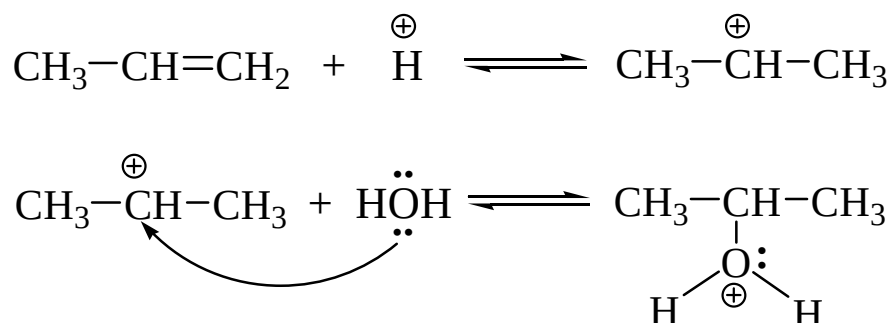


### 3. Гидратация.

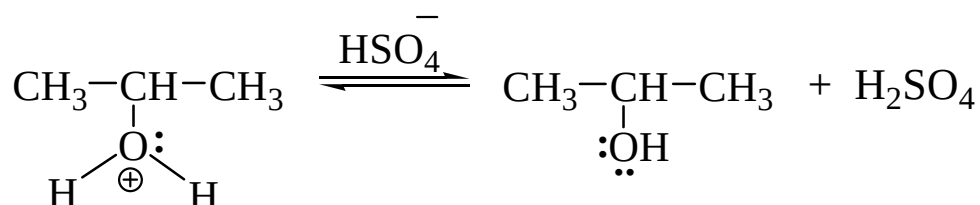
Прямое присоединение воды к олефинам происходит в присутствии кислого катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Ниже приведен механизм гидратации алкенов в присутствии разбавленных кислот.



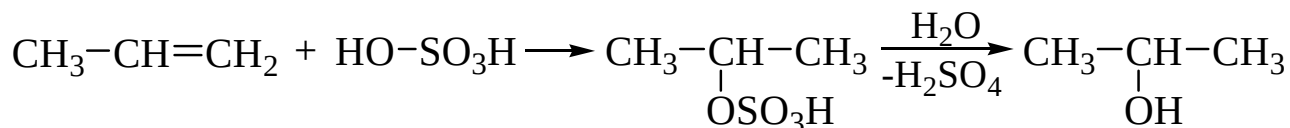
Реакция протекает по правилу Марковникова через стадию образования наиболее устойчивого карбониевого катиона по следующему механизму:



Образующийся оксониевый катион стабилизируется отщеплением протона, что приводит к образованию вторичного спирта:

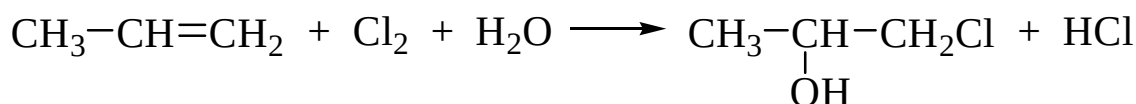


В присутствии концентрированной серной кислоты происходит присоединение кислоты к алкену с образованием алкилсерной кислоты, гидролиз которой приводит к образованию спирта:



### 4. Образование хлоргидринов.

Для получения хлоргидринов можно использовать хлор и воду:

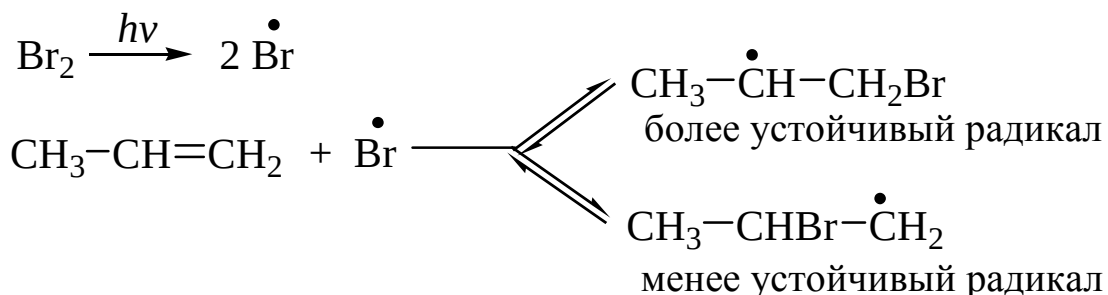


### 2.7.3. Реакции радикального присоединения

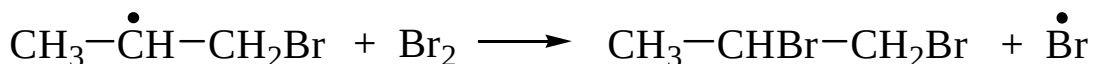
В условиях, способствующих гомолитическому разрыву связей (газовая фаза, освещение, повышение температуры, присутствие перекисей), присоединение к алкенам протекает по радикальному механизму. К таким реакциям относятся галогенирование алкенов на свету и присоединение HBr в присутствии пероксида водорода.

#### 1. Галогенирование алкенов на свету.

Получающиеся на свету атомы галогена присоединяются к атому углерода с образованием наиболее стабильного из возможных радикалов:



Образовавшийся радикал реагирует с новой молекулой галогена:



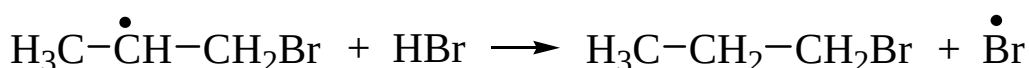
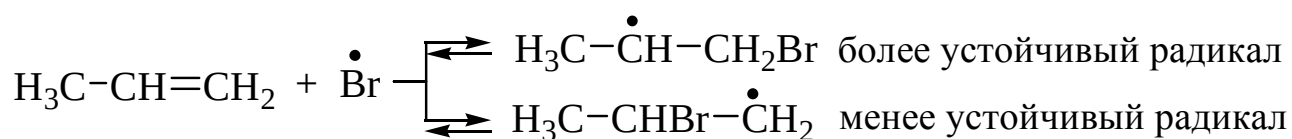
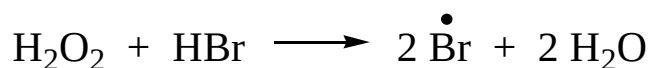
Активность галогенов в этой реакции меняется в ряду  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ . Йод к алкенам по радикальному механизму не присоединяется.

#### 2. Свободнорадикальное присоединение к алкенам HBr.

Было отмечено, что в присутствии кислорода или каталитических количеств пероксидов присоединение HBr к несимметричным алкенам осуществляется против правила Марковникова. Наиболее эффективными инициаторами такого присоединения являются такие пероксиды, как пероксид бензоила  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ , *трет*-бутилгидропероксид  $(\text{CH}_3)_3\text{C—O—OH}$ , пероксид водорода  $(\text{H}_2\text{O}_2)$  и др. Объяснение этого явления было дано М. Карашем (1933 г.). Он доказал, что механизм реакции в этом случае является цепным радикальным, что приводит к

региоселективности гидробромирования алкена (*перекисный эффект Караша*).

Бромистый водород взаимодействует с пероксидом водорода, образуя атом брома, который присоединяется по кратной связи с образованием более стабильного радикала. Образующийся радикал далее продолжает цепь:



Аномальное гидрогалогенирование, инициируемое перекисями, характерно только для HBr, но не для HF, HCl или HI.

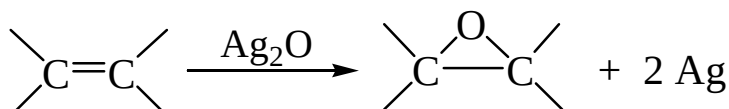
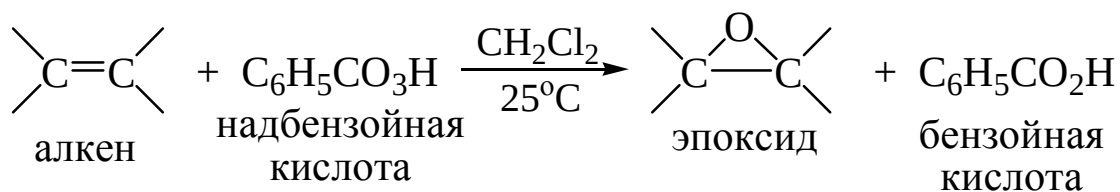
#### 2.7.4. Реакции окисления

При окислении разрывается или только  $\pi$ -связь, или и  $\pi$ -связь, и  $\sigma$ -связь.

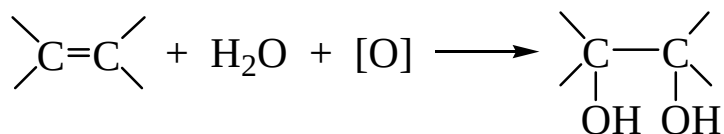
Возможные продукты окисления:



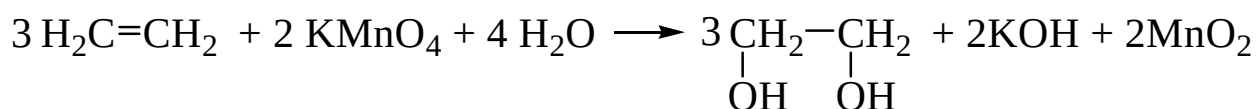
##### 1. Эпоксидирование (реакция Прилежаева):



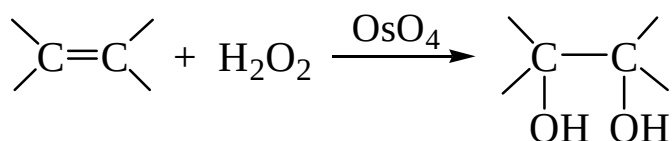
**2. Гидроксилирование (образование гликолей, реакция Вагнера):**



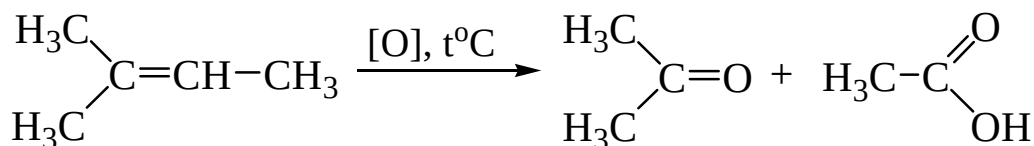
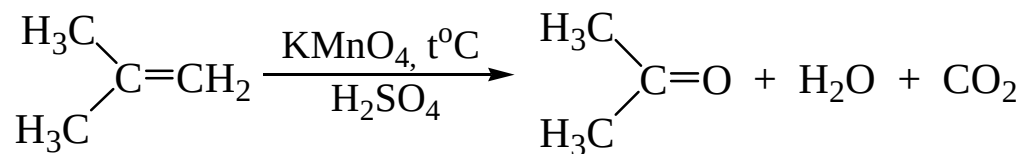
Гидроксилирование алкенов - наиболее важный из методов синтеза гликолей (двухатомные спирты). Обычные окислители легко превращают алкены в гликоли. При помощи перманганата калия гидроксилирование проводят при комнатной температуре, перемешивая алкен с нейтральным или слабощелочным раствором  $\text{KMnO}_4$  (реакция Вагнера).



Вместо  $\text{KMnO}_4$  можно использовать  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{OsO}_4$ :

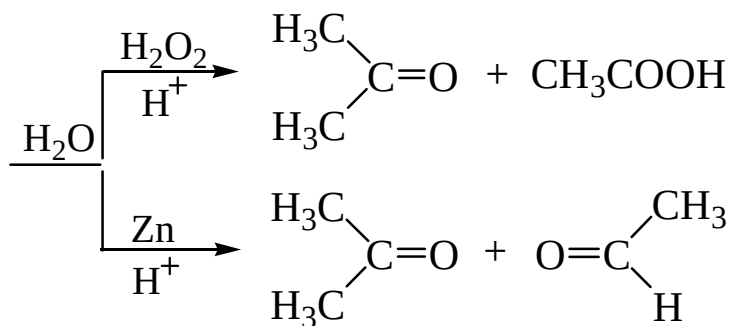
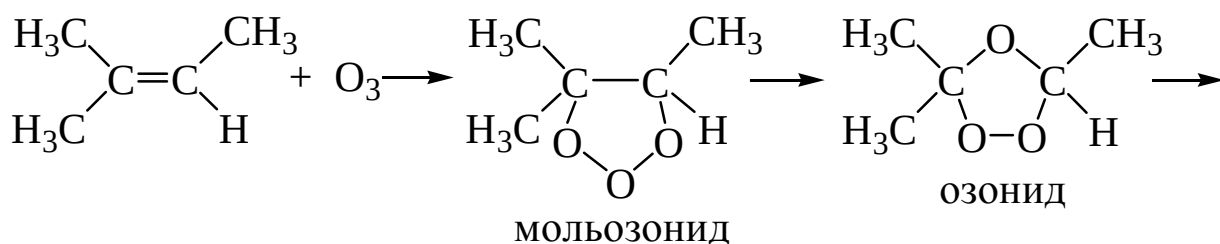


**3. Окисление с разрывом углерод-углеродной связи** происходит в жестких условиях. При нагревании алкенов с  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде, азотной или хромовой кислотами, происходит разрыв  $\text{C}=\text{C}$ -связи с образованием альдегидов, кетонов и карбоновых кислот в зависимости от строения алкена:

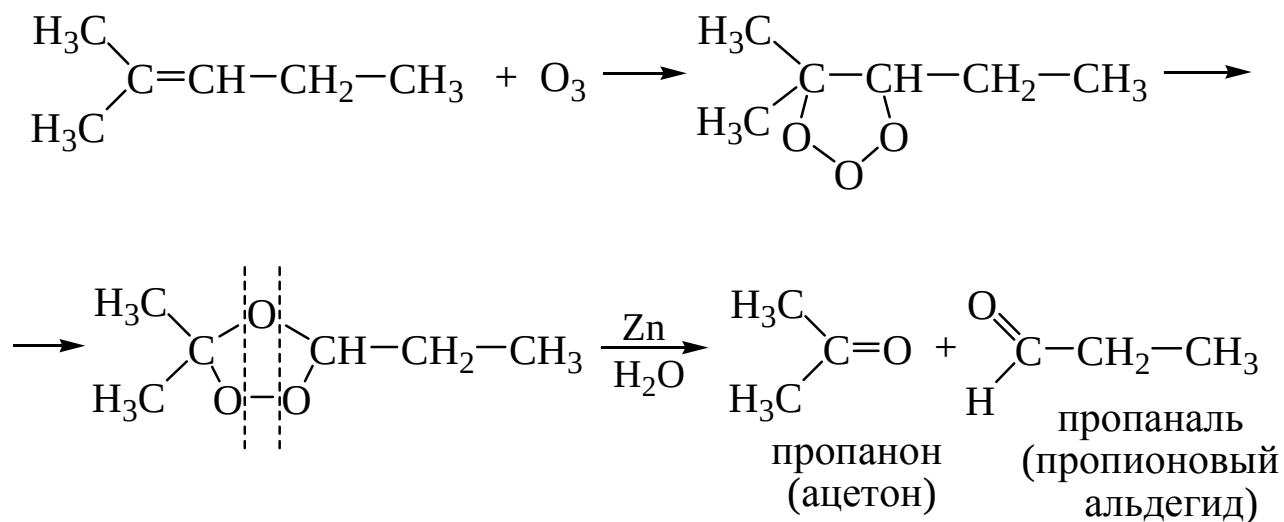


**4. Озонирование.** Озонолиз проводят в два этапа: присоединение озона по двойной связи с образованием озонида и последующий гидролиз озонида с образованием продуктов расщепления.

Озон пропускают через раствор алкена в инертном растворителе. Расщепление озонида проводят водой в присутствии восстанавливающего агента (Zn пыль), в результате чего образуются альдегиды или кетоны, или окисляющего агента (пероксида водорода в кислой среде), в качестве продуктов реакции в этом случае получают карбоновые кислоты или кетоны:

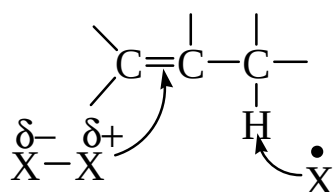


Озонирование служит для установления структуры олефинов, поскольку при разрушении образуется несколько легко идентифицируемых фрагментов:

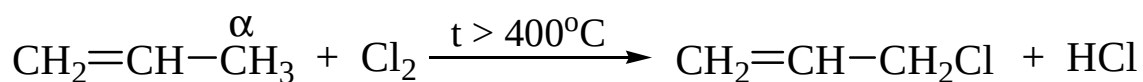


### 2.7.5. Реакции по $\alpha$ -углеродному атому

До сих пор были рассмотрены реакции присоединения по двойной связи и реакции расщепления. Однако алкены, содержащие алкильные группы, могут вступать в реакции замещения. В молекуле алкена имеется два реакционных центра ( $C=C$  и алкил), и можно создать такие условия, когда реакция будет идти по одному из реакционных центров:



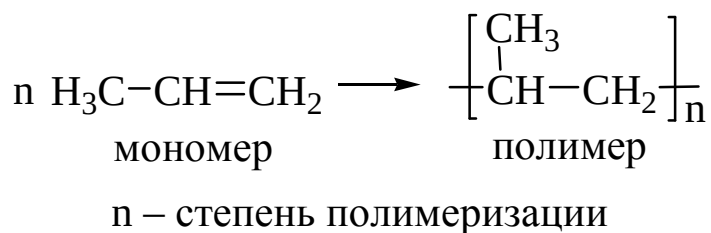
Реакция замещения протекает при высоких температурах при наличии малой концентрации галогена:



Реакция протекает как радикальный цепной процесс ( $S_R$ ). Высокая температура способствует гомолизу молекулы хлора и образованию радикалов.

### 2.7.6. Полимеризация

Одной из наиболее важных в промышленном отношении реакций алкенов является их превращение в соединения с большой молекулярной массой (полимеры). Полимеры образуются путем присоединения одной молекулы алкена к другой за счет разрыва  $\pi$ -связи и образования новой  $\sigma$ -связи.

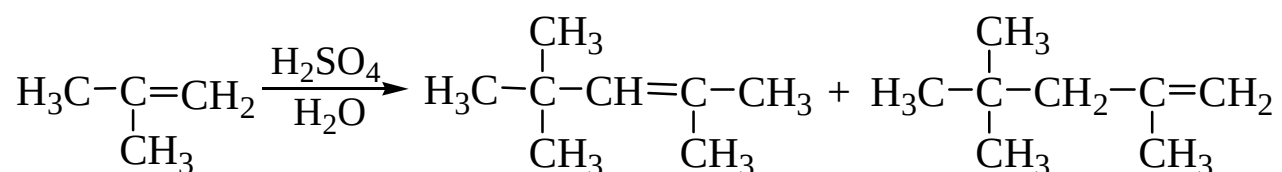


Различают два вида полимеризации: линейная или цепная и ступенчатая.

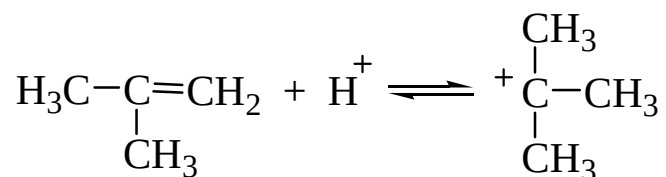
**1. Ступенчатая полимеризация** приводит к низкомолекулярным полимерам – олигомерам ( $n = 2, 3$  и т.д.).

Процесс ступенчатой полимеризации состоит в присоединении одной молекулы олефина к другой в кислой среде. Продукты ступенчатой полимеризации могут быть выделены на каждой стадии.

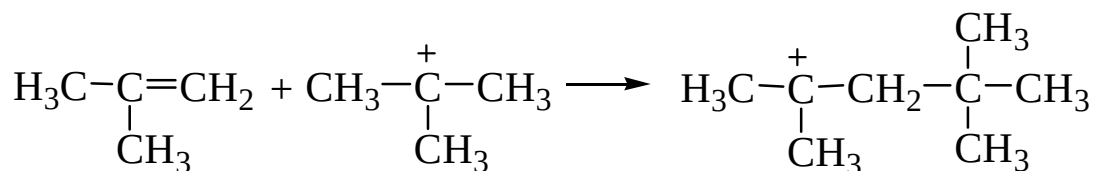
Примером ступенчатой полимеризации является димеризация изобутилена, протекающая в кислой среде:



На первой стадии происходит присоединение протона к алкену с образованием карбкатиона:

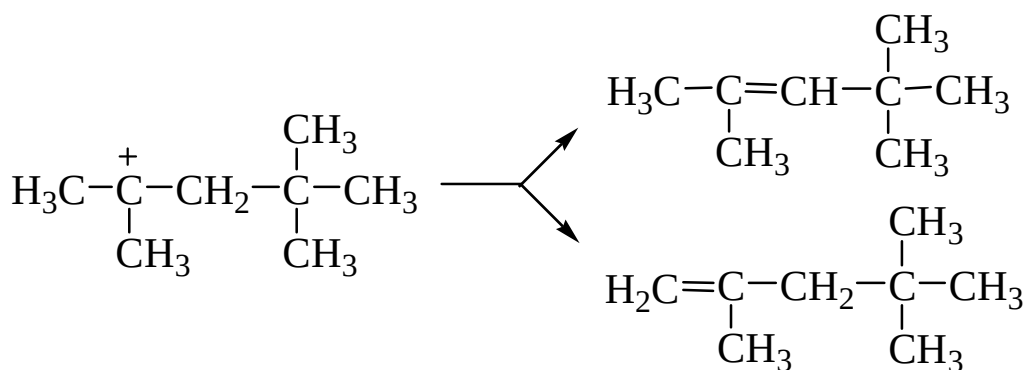


Поскольку двойная связь является донором электронов, то карбениевый ион может вступать в реакции присоединения с образованием нового карбениевого катиона, в процессе чего оболочка положительно заряженного атома углерода заполняется электронами до октета:



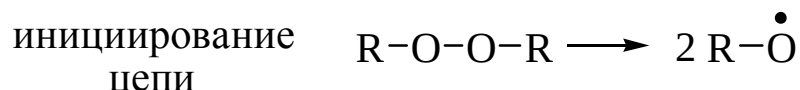
Вновь образовавшийся карбениевый катион путем отщепления протона превращается в смесь олефинов:



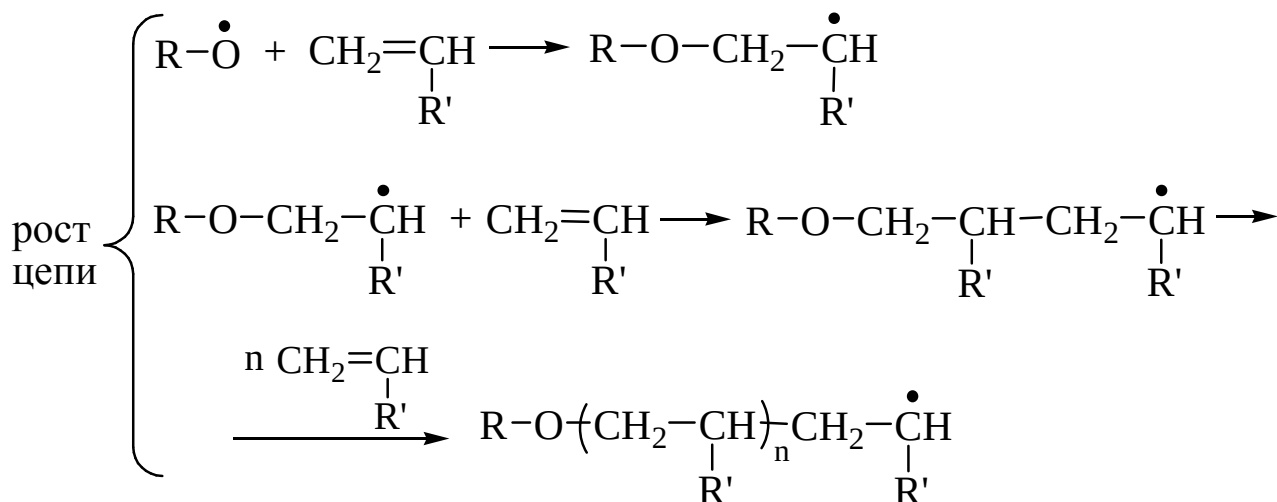


**2. Линейная (цепная) полимеризация.** Если реакция полимеризации протекает по цепному механизму, то происходит последовательное присоединение к молекулам алкена атакующей частицы. В зависимости от того, что представляет собой атакующая частица, различают ионную (катионную или анионную), радикальную и координационную полимеризации.

**а) Радикальная полимеризация.** Полимеризация протекает обычно в присутствии небольшого количества инициатора. Наиболее часто используют в качестве инициаторов перекиси, т.е. те же соединения, которые вызывают свободнорадикальное присоединение к алкенам. Перекись является источником свободных радикалов:



Образовавшийся алкоксидный радикал присоединяется к молекуле алкена с образованием нового радикала:

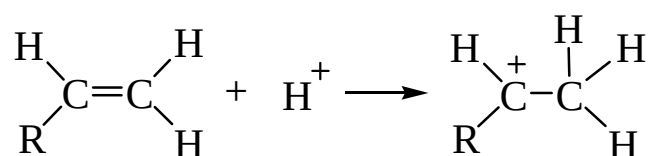


Рост цепи может протекать до тех пор, пока свободный радикал не встретит другой свободный радикал (рекомбинация), молекулу регулятора полимеризации или не произойдет диспропорционирование. Молекула инициатора всегда входит в концевую группу полимера.

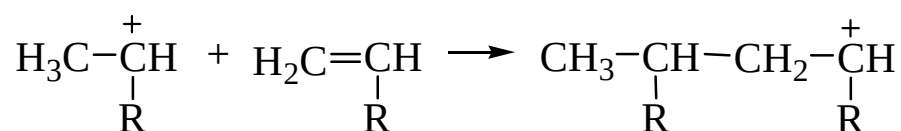
По свободнорадикальному механизму легко протекает полимеризация этилена (100°C, 10 МПа). Полиэтилен содержит от 100 до 1000 звеньев. Он широко применяется для производства упаковочной пленки, изготовления труб, изоляционных материалов и т.д.

Недостатком свободнорадикальной полимеризации является то обстоятельство, что полиэтилен сильно разветвлен, поскольку при высокой температуре растущий радикал присоединяется не только по двойной связи молекулы мономера, но и отщепляет атом водорода от уже образовавшейся цепи, в результате чего образуется новый реакционный центр. Такой полиэтилен обладает плохими механическими свойствами и низкой температурой плавления.

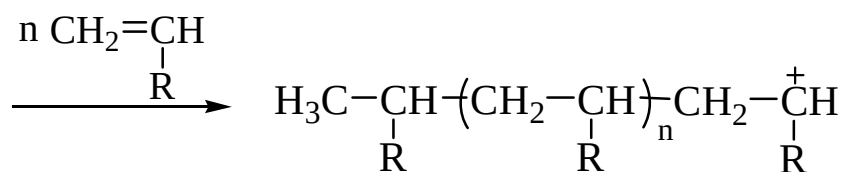
**б). Катионная полимеризация** протекает в присутствии кислых агентов и сходна с реакцией димеризации, которая является ее частным случаем. На первой стадии образуется карбениевый катион в результате присоединения протона к алкену:



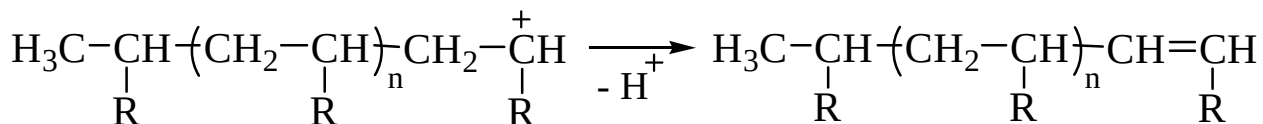
Далее карбениевый катион способен присоединяться к другой молекуле алкена:



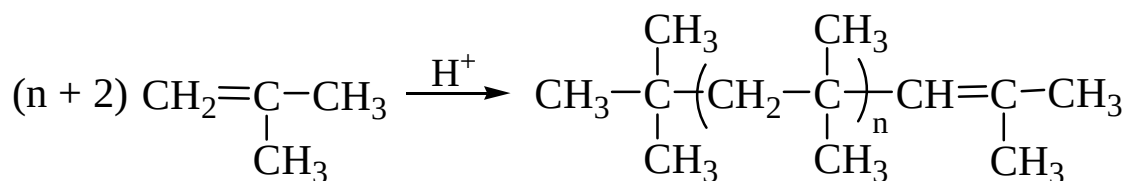
Многократное повторение процесса приводит к образованию карбениевого катиона большей молекулярной массы:



Обрыв цепи происходит в результате потери протона. Например:

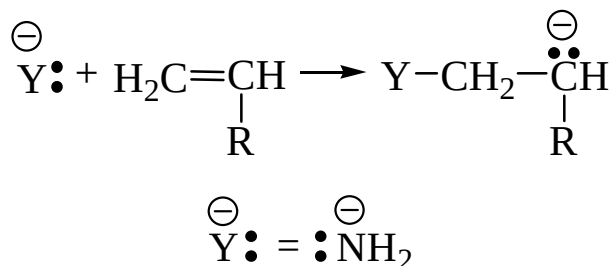


Катионная полимеризация характерна для олефинов, содержащих электронодонорные заместители, которые облегчают взаимодействие карбониевого иона с двойной связью (R – электронодонорные заместители). Например, изобутилен легко полимеризуется по катионному механизму в присутствии концентрированной серной или фтороводородной кислоты (в условиях, близких к безводным) с образованием полиизобутилена:

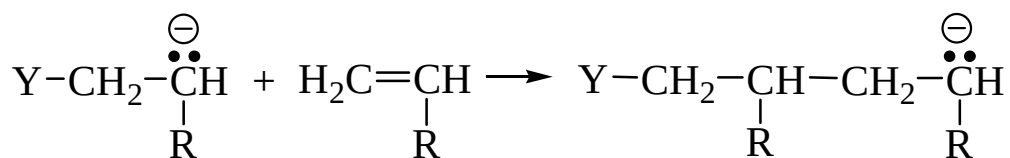


Полиизобутилен представляет собой липкое вещество, используемое для производства печатных лент.

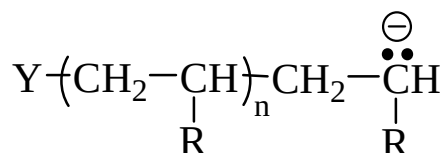
**в). Анионная полимеризация** инициируется присоединением нуклеофильного агента по двойной связи, что приводит к образованию карбаниона:



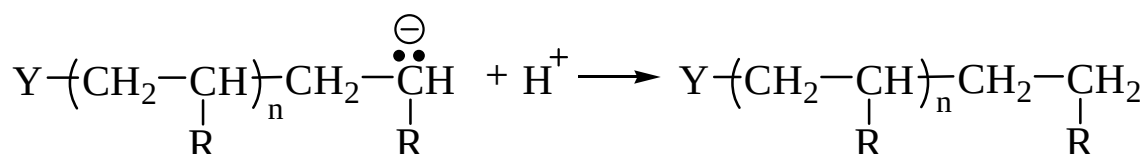
Образовавшийся карбанион атакует следующую молекулу алкена с образованием аниона большей молекулярной массы:



Многократное повторение процесса приводит к макромолекулярному карбаниону:



Обрыв цепи может происходить в результате присоединения протона или любой реакции, приводящей к исчезновению анионного центра:



Анионная полимеризация осуществляется с большим трудом, поскольку лишь немногие анионы способны присоединяться к двойной связи алкенов. Анионная полимеризация облегчается при наличии у алкенов электроноакцепторных групп (R – электроноакцептор), которые должны быть достаточно сильными, чтобы сделать возможной нуклеофильную атаку.

Катализаторами анионной полимеризации являются щелочные металлы, амиды щелочных металлов и металлоорганические соединения.

**г). Координационная полимеризация.** В последнее время большое распространение получила полимеризация в присутствии катализаторов Циглера – Натта (в 1963 г. получили Нобелевскую премию) – комплекса триэтилалюминия с хлоридом титана  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_4$  и мелкораздробленного металлического лития.

Реакция заключается во внедрении молекул алкена в связь между металлом и растущей алкильной группой:



## 2.8. Отдельные представители

Большое практическое значение среди алкенов имеют этилен, пропилен, бутилены.

*Этилен* используют для получения полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид), растворителей (спирты, дихлорэтан, эфиры гликолей), «антифризов» (жидкости, понижающие температуру замерзания воды), уксусного альдегида и уксусной кислоты.

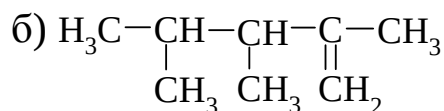
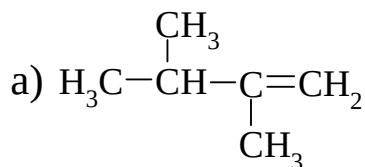
*Пропилен* идет на изготовление полипропилена и изопропилового спирта. Из последнего получают ацетон. Пропилен служит исходным веществом для изготовления акрилонитрила, глицерина и фенола.

*Бутилены* нормального строения перерабатываются в дивинил (важнейший мономер в производстве синтетического каучука). *Изобутилен* – исходное вещество для синтеза изопрена (мономер, используемый в производстве изопренового каучука), высокооктанового топлива (изооктана), полиизобутилена.

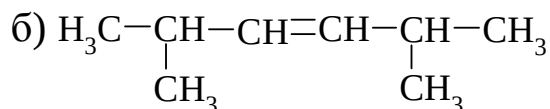
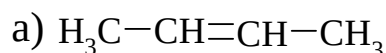
## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

2.1. Напишите изомеры  $C_5H_{10}$  и дайте им название по двум номенклатурам.

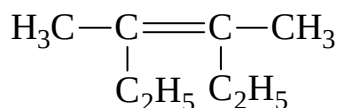
2.2. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



2.3. Напишите формулы геометрических изомеров следующих углеводородов:



2.4. Назовите по рациональной и систематической номенклатурам

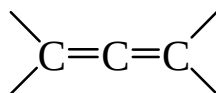


- 2.5. Изобразите строение изобутилена, 2-бутена, используя  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованные орбитали атомов углерода и s-орбитали атомов водорода.
- 2.6. Какие реагенты надо использовать, чтобы синтезировать 3,4-диметил-3-гексен из следующих веществ:
- 3,4-дихлор-3,4-диметилгексан;
  - 3-бром-3,4-диметилгексан;
  - метилэтил-*втор*-бутилкарбинол  $CH_3(C_2H_5)_2CH(OH)CH(CH_3)C_2H_5$  ?
- 2.7. Напишите реакции пропилена со следующими веществами:
- водород (в присутствии катализатора, какого?);
  - бром;
  - серная кислота;
  - хлорноватистая кислота.
  - бромистый водород;
  - озон;
- 2.8. Осуществите схему следующих превращений (какие реагенты надо использовать?):
- $$\begin{array}{ccc}
 \text{а) } H_3C-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH=CH_2 & \longrightarrow & H_3C-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}=CH-CH_3
 \end{array}$$
- 2.9. Установите структурную формулу вещества  $C_5H_{10}$ , если при его озонировании и разложении озонида водой получается ацетон и уксусный альдегид.
- 2.10. Какими методами можно очистить каждый из следующих углеводородов:
- н-гексан от примеси 3-гексена;
  - 2,4-диметилпентан от примеси 1-гексена?
- 2.11. Напишите продукт сополимеризации пропилена и винилбензола.
- 2.12. Проведите ступенчатую полимеризацию изобутилена (3 молекулы).

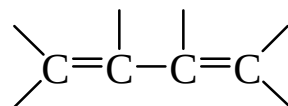
### 3. АЛКАДИЕНЫ

Диеновые углеводороды имеют две двойные связи и являются структурными изомерами ацетиленовых. Диеновые углеводороды делятся на три типа:

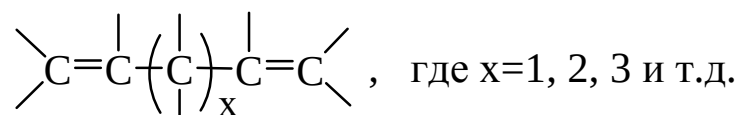
- 1) диены с кумулированными двойными связями, т.е. с двойными связями у одного углеродного атома (алленовые)



2) диены с конъюгированными (сопряженными) двойными связями



3) диены с изолированными двойными связями



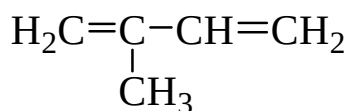
### 3.1. Гомологический ряд диенов

Общая формула диенов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

- |                                                                       |                     |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1. $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ аллен                           | пропадиен-1,2       |
| 2. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ дивинил              | бутадиен-1,3        |
| 3. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ метилаллен            | бутадиен-1,2        |
| 4. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ пиперилен  | пентадиен-1,3       |
| 5. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ изопрен  | 2-метилбутадиен-1,3 |
| 6. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ этилаллен | пентадиен-1,2       |

### 3.2. Номенклатура

По систематической номенклатуре в названии соответствующих алканов окончание **–ан** заменяют на **–диен** с указанием местоположения двойных связей. Так, например, соединение  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  называют 1,3-бутадиен (дивинил), а диен, имеющий строение



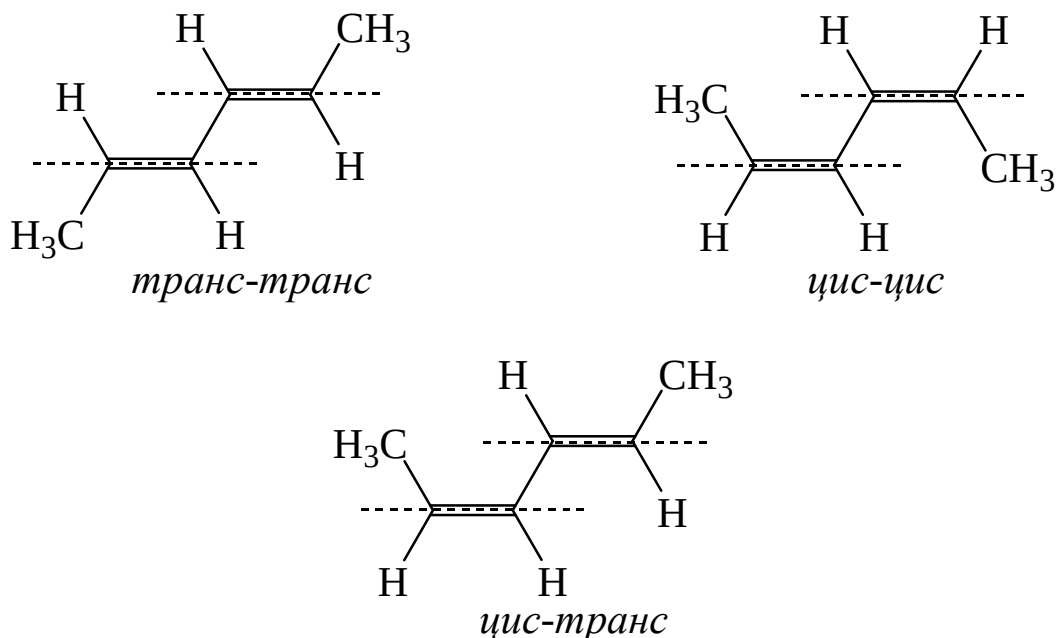
2-метил-1,3-бутадиен (изопрен).

Для алкадиенов используются также тривиальные названия: аллен, дивинил, изопрен, хлоропрен.



### 3.3. Изомерия

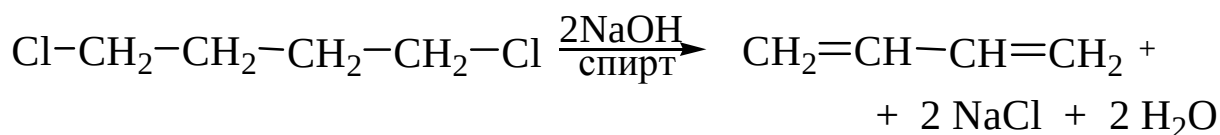
Структурная изомерия зависит от местоположения двойных связей и углеродного скелета. Для сопряженных и изолированных диенов характерна *цис*- и *транс*-изомерия.



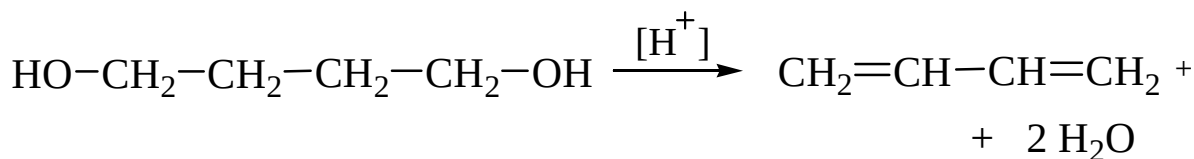
### 3.4. Способы получения алкадиенов

Общие способы получения диенов аналогичны способам получения этиленовых углеводородов.

#### 1. Из дигалогеналканов:



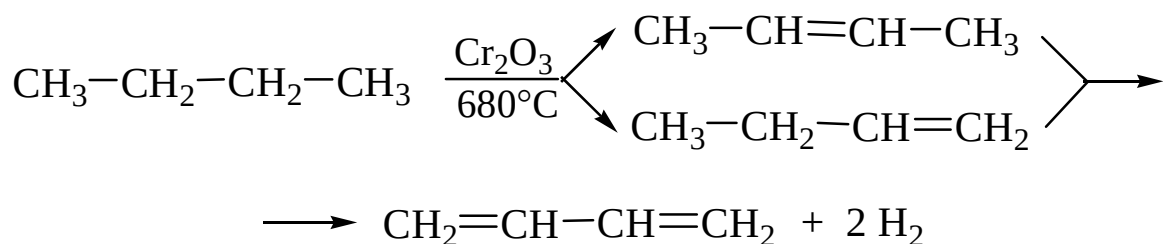
#### 2. Из двухатомных спиртов:



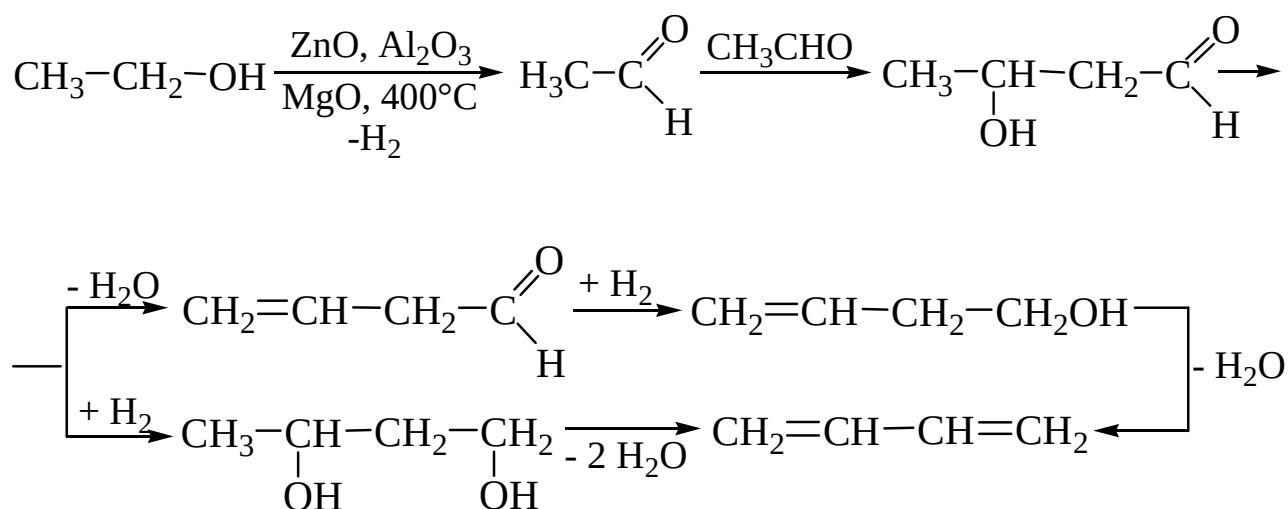
Ниже приведены промышленные способы получения некоторых сопряженных диенов, используемых в качестве мономеров для синтеза каучуков.

## Синтезы дивинила

### 1. Из бутан-бутиленовой фракции:

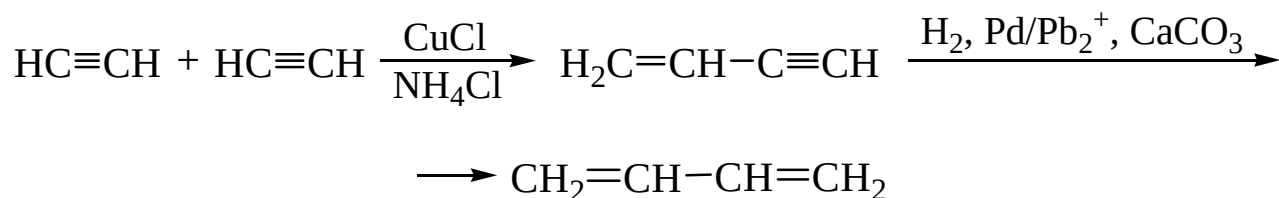


### 2. По способу Лебедева (1932г., первый синтетический каучук в СССР):

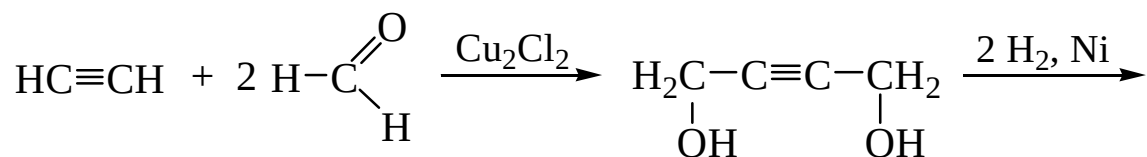


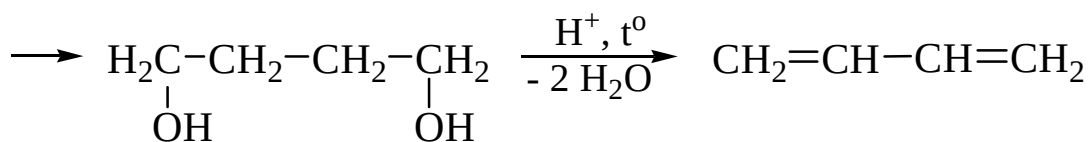
### 3. Из ацетилена:

#### а) димеризация ацетилена



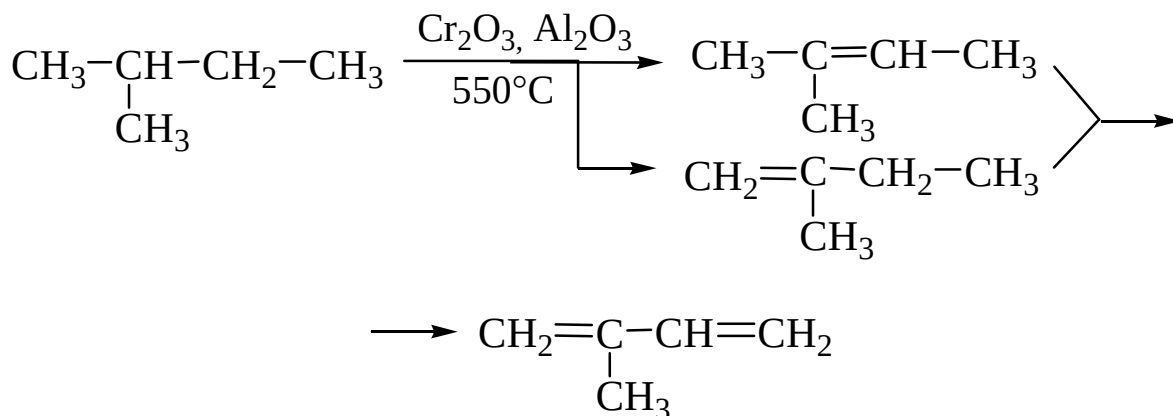
#### б) Синтез Релле



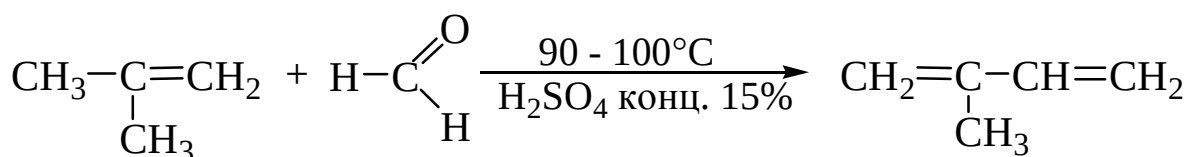


## *Синтез изопрена*

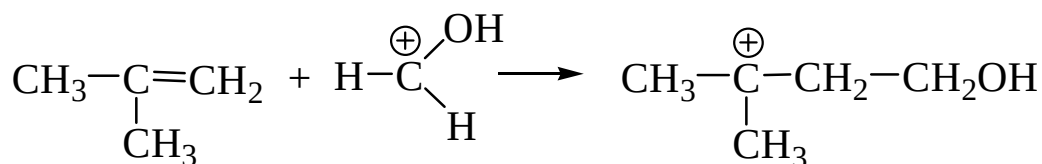
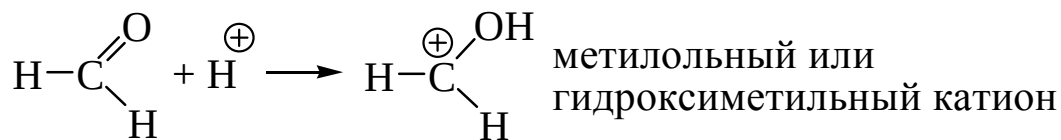
### *1. Из изопентан-амиленовой фракции:*



### *2. Реакция Принса:*



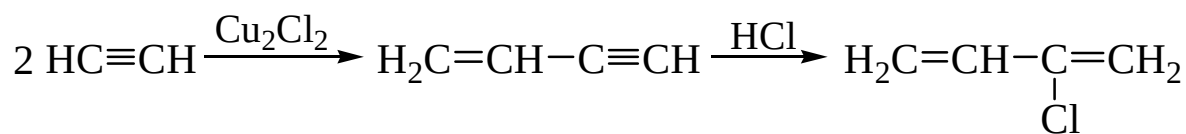
Катализаторами служат соли фосфорной кислоты на оксиде кремния  $\text{SiO}_2$ . Механизм реакции включает протонирование формальдегида с образованием гидроксиметильного катиона и затем электрофильное присоединение катиона к изобутилену с образованием нового карбениевого катиона:



Далее образовавшийся катион претерпевает превращения:



### Синтез хлоропрена:



### 3.5. Строение и свойства алленов

Химические свойства диенов с изолированными двойными связями аналогичны свойствам алкенов, так как двойные связи мало влияют друг на друга.

Соединения с кумулированными двойными связями имеют специфическое строение. Так, у аллена два крайних атома углерода находятся в  $sp^2$ -гибридизации, а центральный – в  $sp$ -гибридизации. В связи с этим  $\pi$ -связи находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях, и между ними не может быть сопряжения (рис. 6).

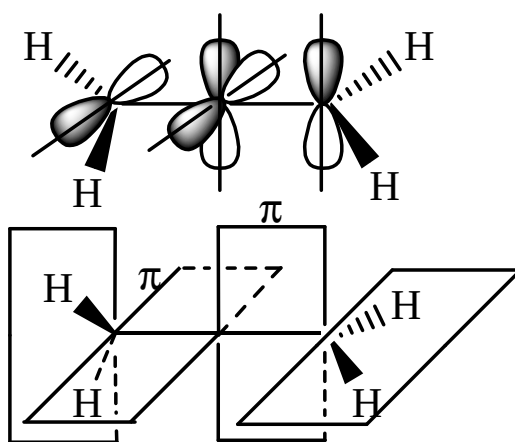
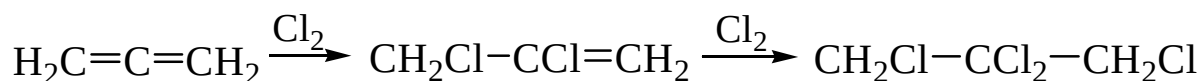


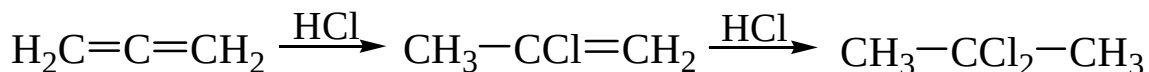
Рис. 6. Изображение пространственного расположения  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекуле аллена

Свойства алленов аналогичны свойствам алкенов. Реакции проходят по обоим связям.

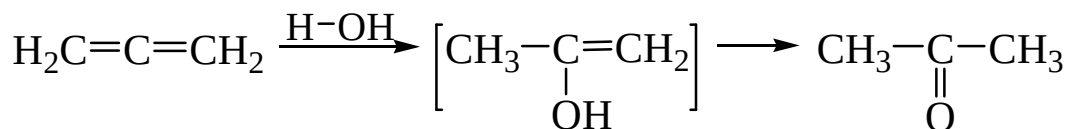
#### 1. Галогенирование:



## 2. Гидрогалогенирование:



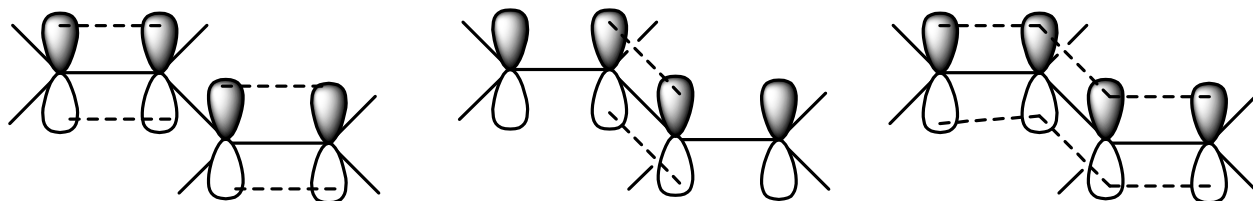
## 3. Гидратация:



### 3.6. Строение сопряженных диенов

Сопряженные диены отличаются от алкенов большей устойчивостью, способностью вступать в реакции присоединения по атомам 1,2 и 1,4 и большей реакционной способностью.

$\pi$ -Связи в молекуле дивинила образованы за счет перекрывания р-орбиталей атомов  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$ . Возможно до некоторой степени и перекрывание р-орбиталей атомов  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ . Возникающая в результате этого делокализация  $\pi$ -электронов делает молекулу более энергетически выгодной и устойчивой.

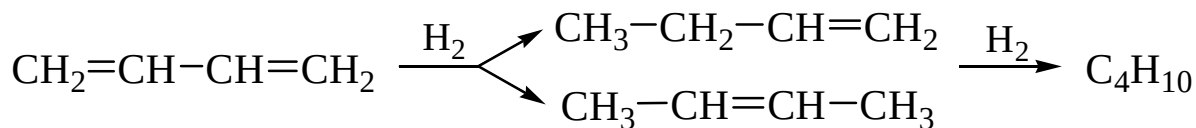


Связь  $\text{C}_2-\text{C}_3$  приобретает некоторый характер двойной связи. Длина ее меньше, чем в алканах (0,148 нм), что вызвано эффектом сопряжения. Это и объясняет поведение диенов в реакциях электрофильного присоединения, где реагент может присоединяться не только к соседним атомам при кратной связи (1,2-присоединение), но и к двум концам сопряженной системы (1,4-присоединение).

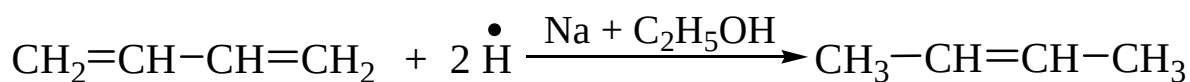
### 3.7. Химические свойства сопряженных диенов

#### 1. Гидрирование.

Каталитическое гидрирование водородом может идти по пути 1,2- и 1,4-присоединения:

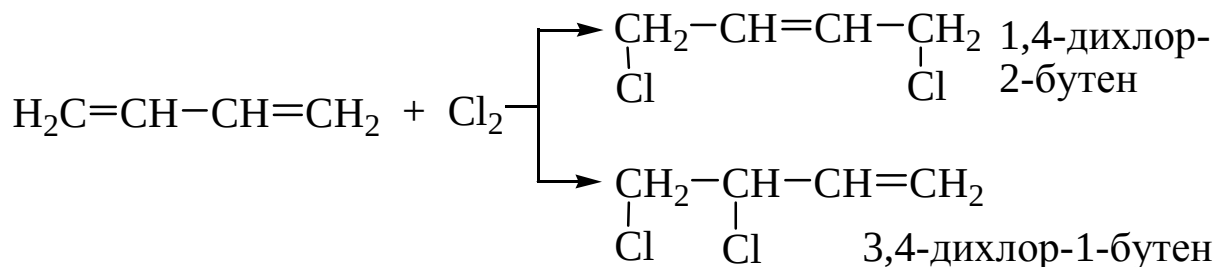


При взаимодействии с водородом в момент выделения (свободнорадикальная реакция) присоединение идет преимущественно в положении 1,4:

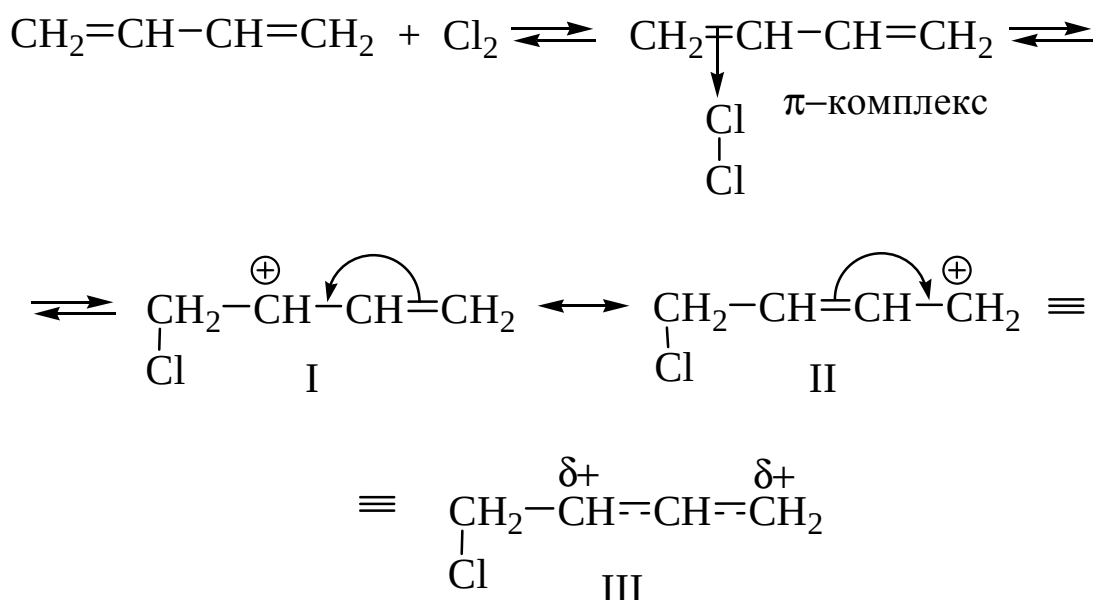


#### 2. Галогенирование.

Галогены могут присоединяться к сопряженным диенам с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, причем соотношение продуктов зависит от строения диенового углеводорода, от природы галогена и условий реакции.

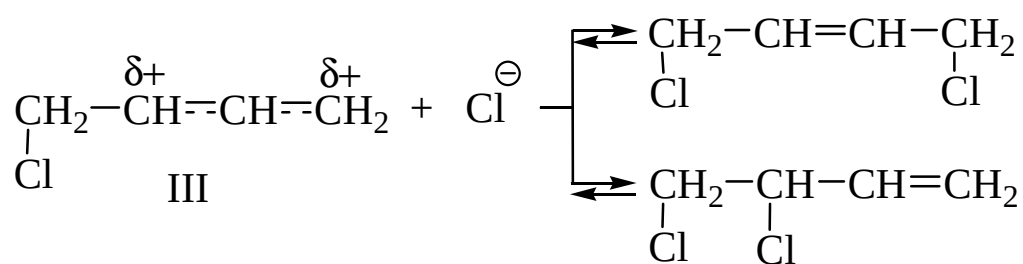


Реакции присоединения протекают в основном по ионному механизму. При взаимодействии диенового углеводорода с галогеном по ионному механизму образуется  $\pi$ -комплекс, который быстро превращается в сопряженный карбениевый катион, изображаемый с помощью граничных структур I и II или тождественной структуры III, имеющей частичные положительные заряды на атомах C<sub>2</sub> и C<sub>4</sub> сопряженной системы:



Карбокатионы, образующиеся в реакциях электрофильного присоединения к сопряженным диенам, представляют собой *карбокатионы аллильного типа*. Они более устойчивы, чем третичные карбокатионы, и по этой причине сопряженные диены в реакциях электрофильного присоединения более реакционноспособны, чем алкены и алкины.

Далее катион III присоединяет анион хлора в положение 2 или 4 с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения:



Относительные количества продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависят от условий проведения реакции – температуры, природы растворителя и продолжительности процесса.

Продукт 1,4-присоединения термодинамически более устойчив, в то время как продукт 1,2-присоединения образуется с большей скоростью ( $E_{\text{акт.}}^{1,2} < E_{\text{акт.}}^{1,4}$ ). Если галогенирование диенового углеводорода проводят при низкой температуре, то в этих условиях основным продуктом реак-



ции является продукт 1,2-присоединения, скорость образования которого больше, т.е. реакция *кинетически контролируема* (рис. 7).

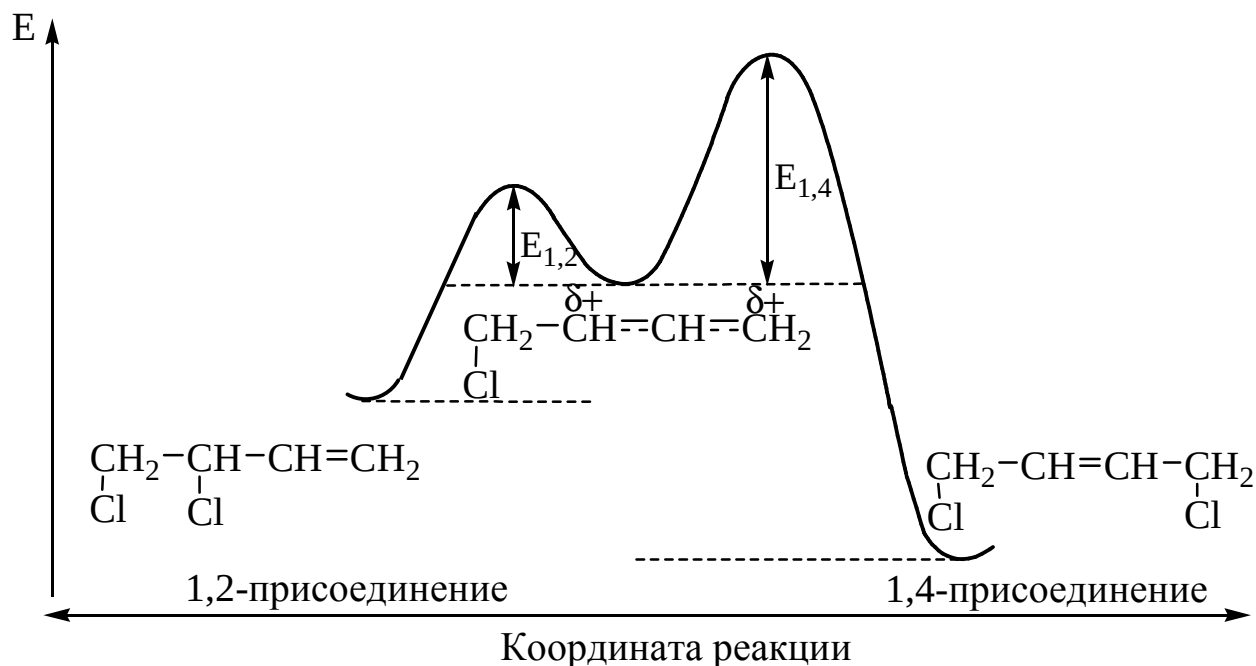
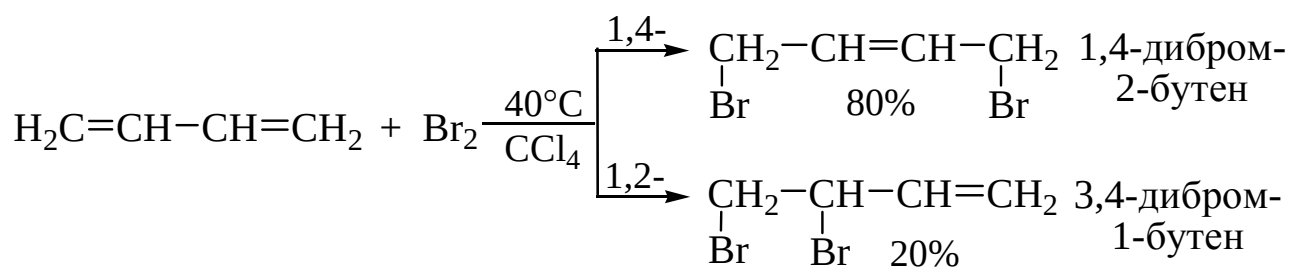


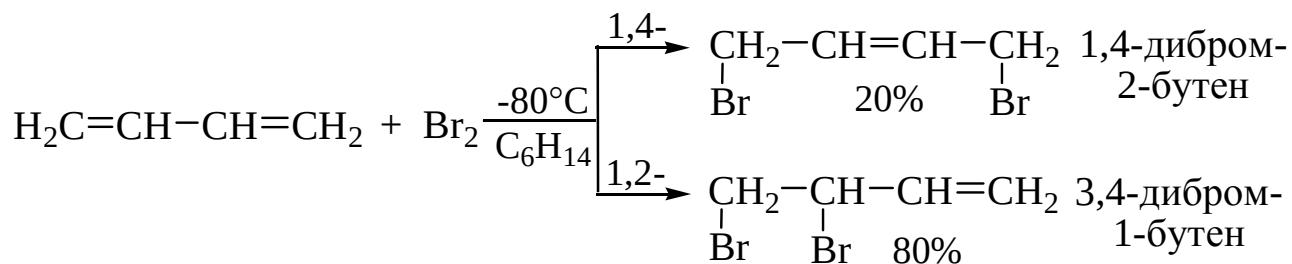
Рис. 7. Энергетическая диаграмма реакции 1,2- и 1,4-присоединения хлора к 1,3-бутадиену

Если реакция идет при повышенной температуре, то возможна и обратная реакция дегидрогалогенирования. В реакционной массе накапливается продукт 1,4-присоединения как термодинамически более стабильный. В этом случае состав продуктов реакции определяется *термодинамическим контролем*. Например, реакция бромирования дивинила подчиняется, в зависимости от температуры, кинетическому или термодинамическому контролю.

*Термодинамический контроль:*

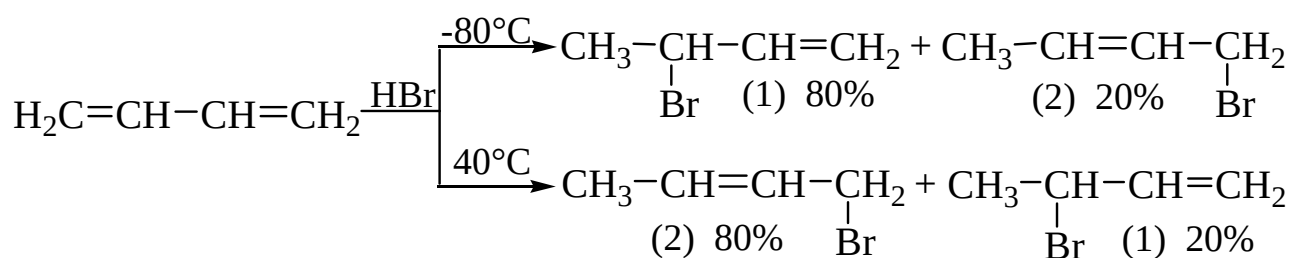


*Кинетический контроль:*



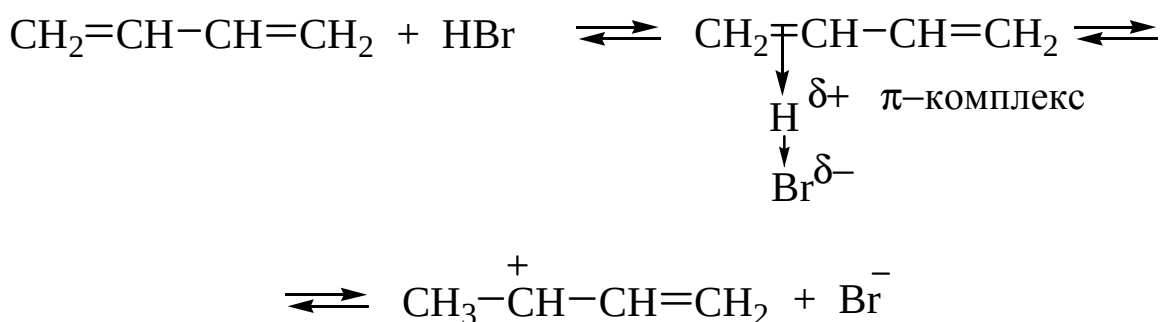
При радикальном присоединении галогенов к диенам преимущественно образуется продукт 1,4-присоединения.

**3. Гидрогалогенирование.** При присоединении галогеноводородов к сопряженным диенам образуются продукты 1,2- и 1,4-присоединения. Направление реакции зависит в значительной степени от температуры.

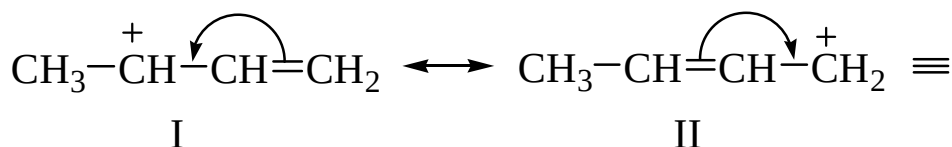


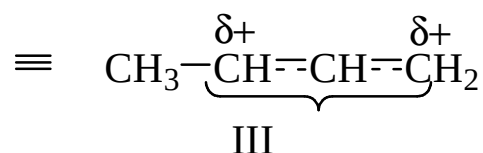
Механизм реакции включает две стадии.

Стадия 1 – присоединение протона через образование  $\pi$ -комплекса:



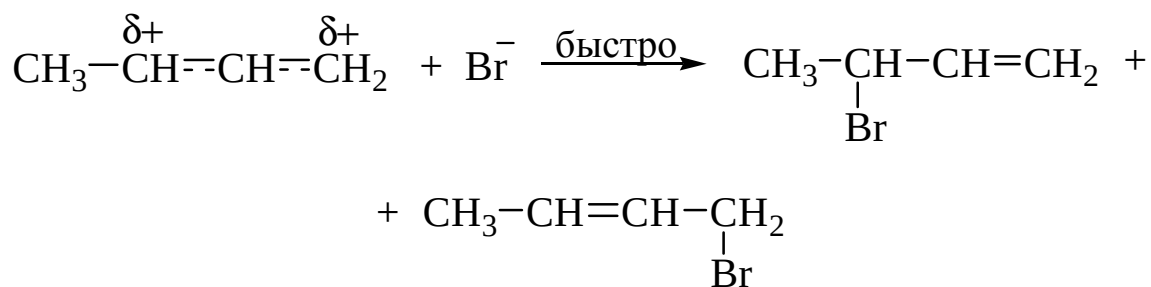
Образующийся карбкатион является мезомерным аллильным карбкатионом:





Полученный мезомерный карбкатион отличается повышенной устойчивостью.

Стадия 2 – стабилизация карбкатиона взаимодействием с бромид-анионом  $\text{Br}^-$ :



В мезомерном карбкатионе имеется два реакционных центра, и поэтому присоединение бромид-иона идет по двум направлениям, что приводит к образованию смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. Отношение количества продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависит от условий проведения реакции – температуры, растворителя и времени реакции.

При низкой температуре имеет место кинетический контроль, а при высокой – термодинамический. При кинетическом контроле образуются продукты реакции, протекающей с более высокой скоростью (1,2-присоединение), а при термодинамическом – реакции, приводящие к наиболее стабильному продукту (1,4-присоединение).

Энергетическая диаграмма реакций 1,2-присоединения и 1,4-присоединения бромистого водорода показана ниже (рис. 8).

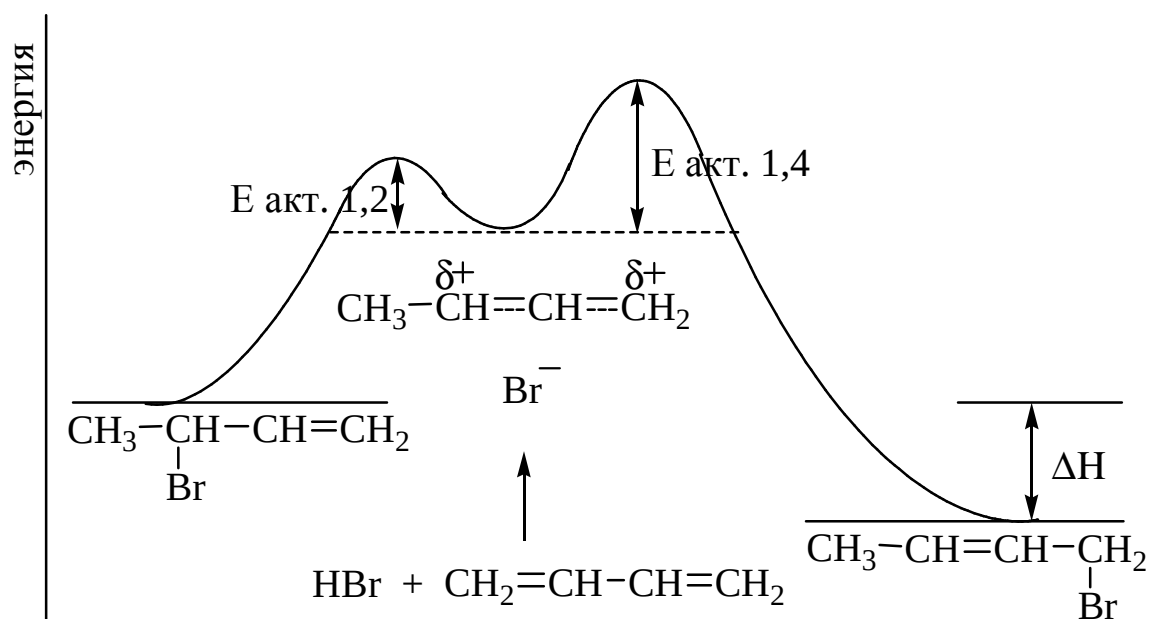
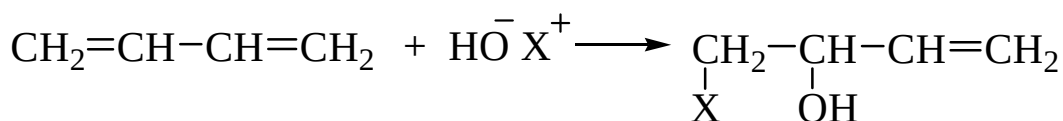


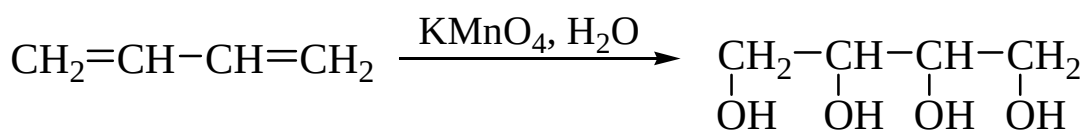
Рис. 8. Энергетическая диаграмма реакции 1,2- и 1,4-присоединения бромоводорода к 1,3-бутадиену

**4. Гипогалогенирование** преимущественно идет по 1,2 – положениям:

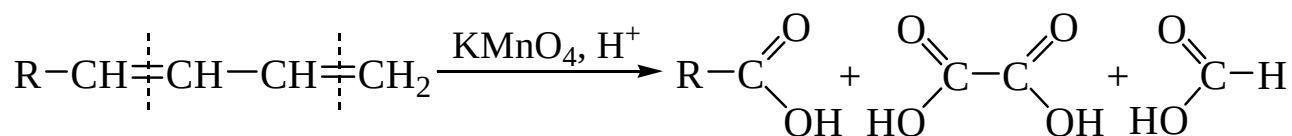


#### 5. Окисление:

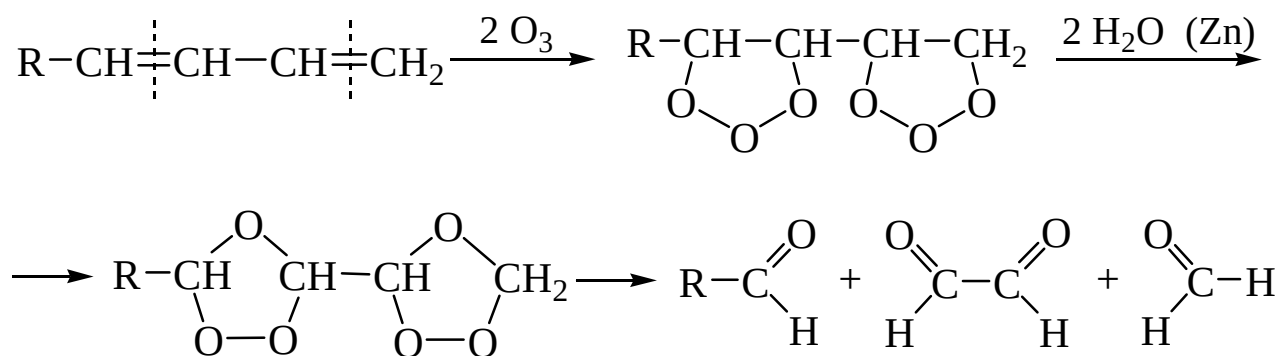
а) водным раствором  $\text{KMnO}_4$



б) в жестких условиях ( $\text{KMnO}_4, \text{H}^+$ ) происходит разрыв двойных связей:



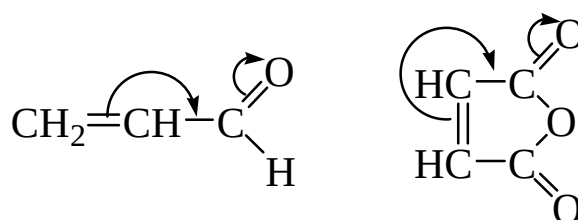
в) озонлиз протекает, как и для алкенов, с образованием бифункциональных производных:



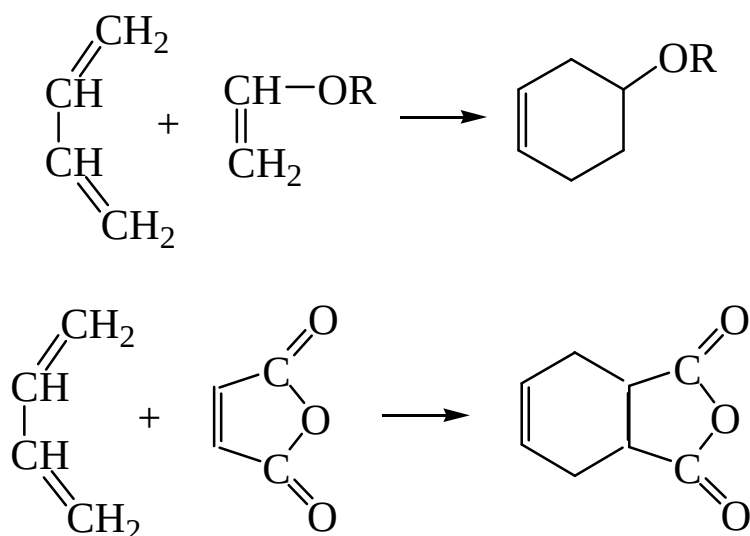
**6. Реакции диенового синтеза (Дильса – Альдера).** В этой реакции наряду с диеном участвуют диенофилы – соединения, имеющие двойную связь, сопряженную с электронной парой электроотрицательного атома (p-π-сопряжение)



или соединения, имеющие π-связь, сопряженную с поляризованной кратной связью (π-π-сопряжение)



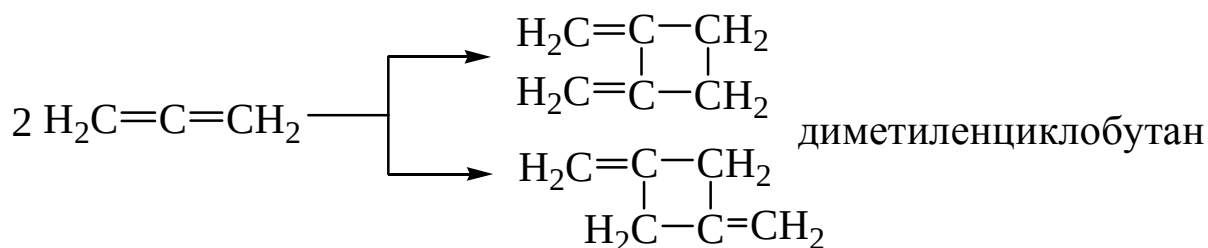
Реакция проходит по механизму 1,4-присоединения:



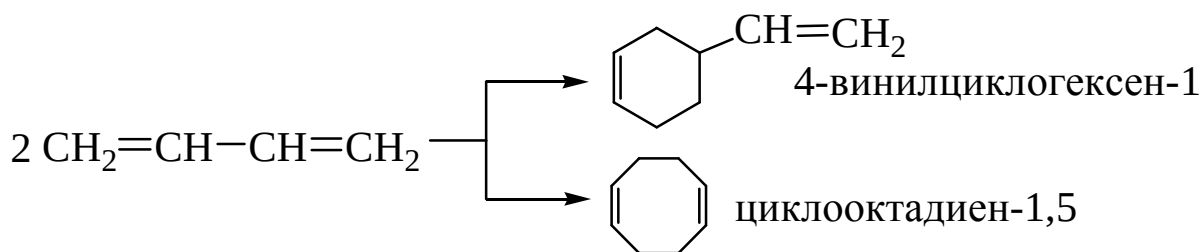
### 3.8. Полимеризация диенов

#### 3.8.1. Димеризация

В реакцию димеризации вступают диены с кумулированными и сопряженными двойными связями. Аллен при димеризации образует четырехчленный цикл:

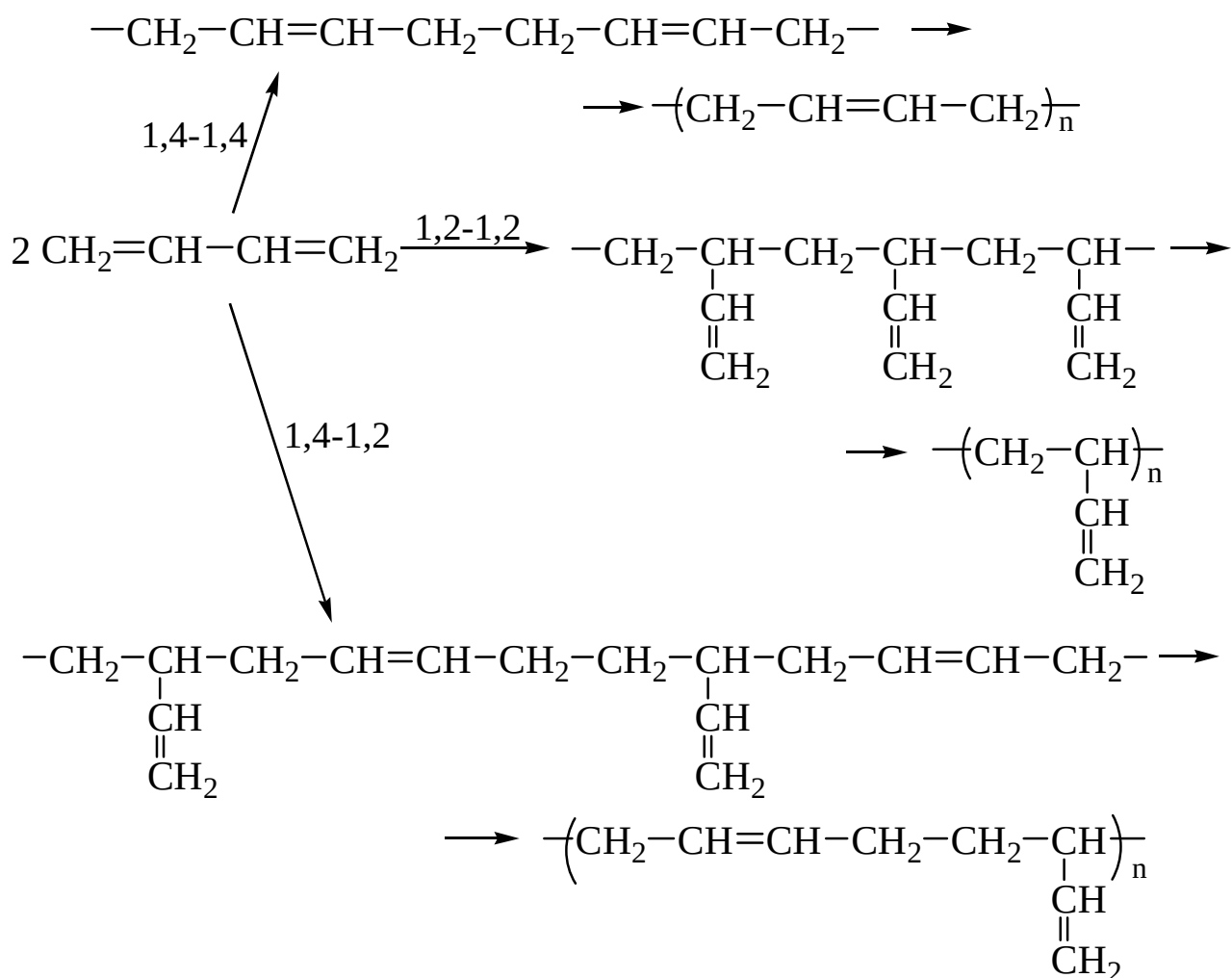


Реакция димеризации 1,3-бутадиена протекает по механизму 1,2- или 1,4-присоединения с образованием шести- и восьмичленных циклов:



#### 3.8.2. Полимеризация

Реакция полимеризации имеет большое промышленное значение, так как на ее основе получают синтетические каучуки. Полимеризация может протекать по трем направлениям:

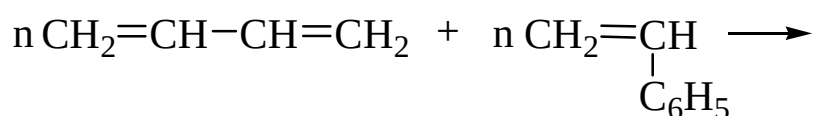


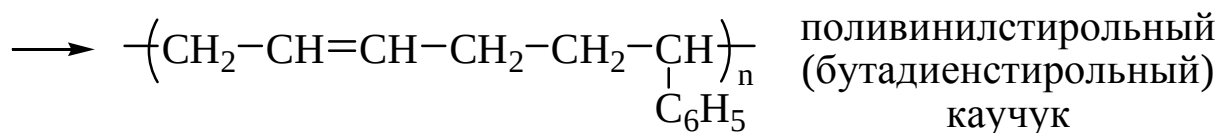
Для каучуков характерны два первых типа. Полимеризация диенов, так же, как и полимеризация алкенов, может идти по свободно-радикальному или ионному механизму и включает в себя три стадии:

- 1) образование активного центра;
- 2) рост цепи;
- 3) обрыв цепи.

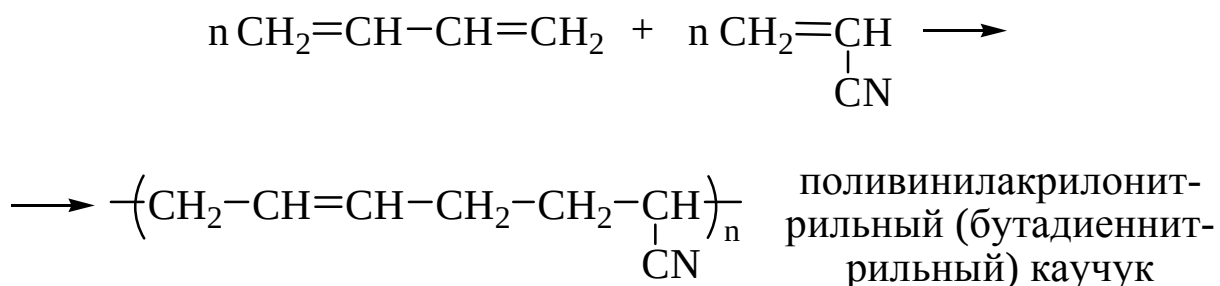
Наряду с полимеризацией получила признание сополимеризация, позволяющая получать каучуки с заданными свойствами.

1. Поливинилстирольный (бутадиенстирольный) каучук устойчив к механическим воздействиям, к истиранию, применяется для изготовления шин:





2. Поливинилакрилонитрильный (бутадиеннитрильный) каучук устойчив к бензину, маслам. Используется для изготовления бензопроводов.



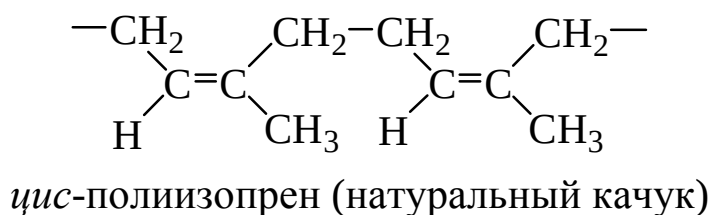
Процесс получения резины складывается из трех стадий:

1 – синтез мономера, 2 – полимеризация (синтез каучука), 3 – вулканизация.

Ранее единственным источником получения каучука были растения – каучуконосы: гевея, кок-сагыз, тау-сагыз, гваялла, одуванчик. Из млечного сока этих растений получали натуральный каучук. Промышленное производство натурального каучука в настоящее время осуществляется только на основе культивированных плантаций гевеи (Бразилия, Америка, Африка, Индия).

Из гевеи получают млечный сок – латекс, который коагулируют с получением клейкой густой массы и транспортируют на заводы, где проводят вулканизацию и получают резины.

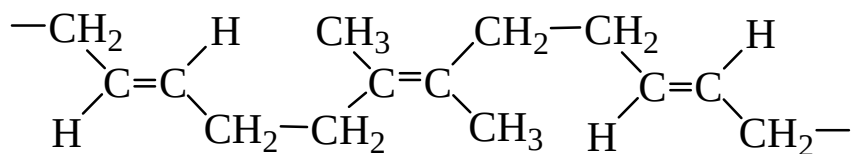
Натуральный каучук представляет собой 1,4-цис-полимер изопрена:



В настоящее время такой полимер можно получить, применяя катализаторы Циглера - Натта ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$ ).



Гуттаперча является натуральным полимером изопрена исключительно *транс*-структуры:

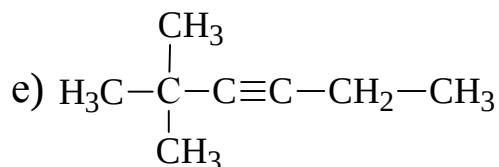
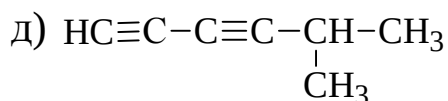
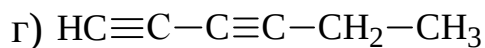
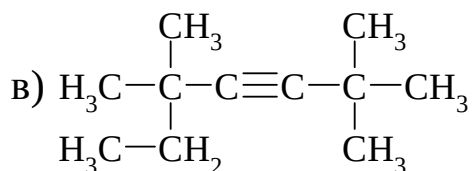
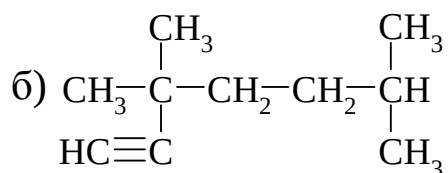
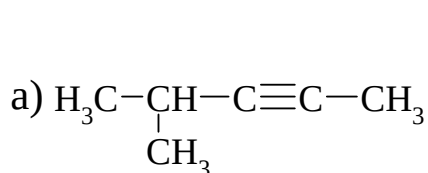


*транс*-полиизопрен (гуттаперча)

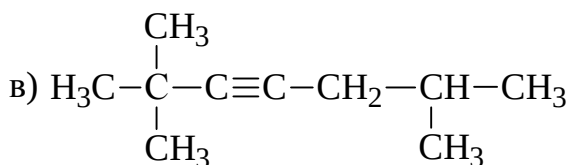
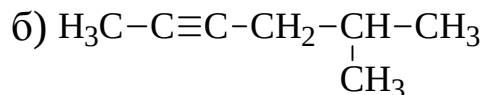
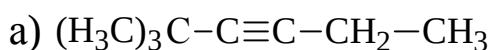
Синтетический каучук в промышленном масштабе впервые стали получать в СССР с 1932 г., используя диены. Наибольшее значение имеют стереорегулярные каучуки. Кроме полимеризации диенов для синтеза каучука, аналогичного натуральному, можно использовать сополимеризацию.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

3.1. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



3.2. Назовите соединения по рациональной номенклатуре:



3.3. Напишите, с помощью каких реактивов и в каких условиях можно получить

- а) 2-бутин из 1-бутина; б) метилэтилацетилен из 2-пентена;  
 в) 2-бутин из *n*-бутана.
- 3.4. Какое соединение образуется при последовательной обработке 1-бутина метилатом натрия и бромистым этилом?
- 3.5. Осуществите превращение: 3-метил-1-бутен в 3-метил-1-бутин.
- 3.6. При помощи каких химических реакций можно отличить этилацетилен от диметилацетилена?
- 3.7. Как разделить смесь этана, этилена и ацетилена?
- 3.8. М.Г. Кучеров синтезировал из ацетилена уксусный альдегид (условия?). Напишите уравнения реакции Кучерова для следующих соединений:  
 а) 1-пентин; б) изопропилацетилен.
- 3.9. Определите структурную формулу углеводорода  $C_7H_{12}$ , который при гидрировании дает 3-метилгексан, в условиях реакции Кучерова присоединяет одну молекулу воды с образованием кетона и не взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра.

## 4. АЛКИНЫ

Алкины – это алифатические углеводороды, содержащие тройную углерод - углеродную связь. Они относятся к ненасыщенным углеводородам.

### 4.1. Гомологический ряд

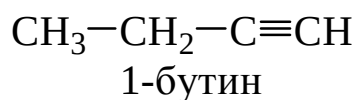
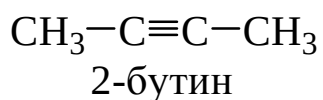
Гомологический ряд ацетилена  $C_2H_2$ ;  $C_3H_4$ ;  $C_4H_6$ ; и т.д.



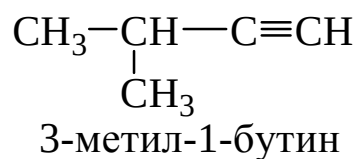
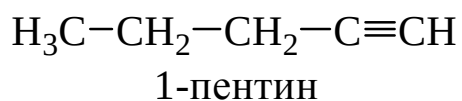
Общая формула  $C_nH_{2n-2}$ .

### 4.2. Изомерия

Изомерия алкинов связана с положением тройной связи

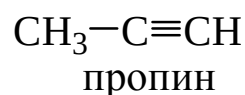
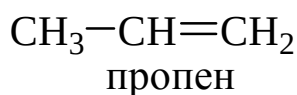
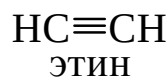
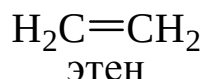


а также с изомерией углеродного скелета:



### 4.3. Номенклатура

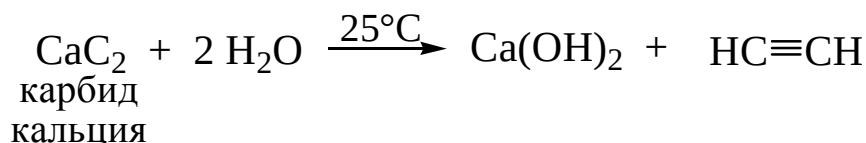
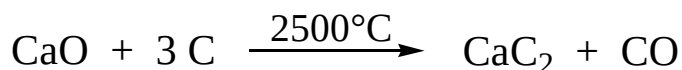
Правила построения названия алкинов в системе IUPAC такие же, как и для алкенов, с той разницей, что вместо окончания **-ен** прибавляют окончание **-ин**:



### 4.4. Способы получения

#### 4.4.1. Промышленные способы получения ацетилена

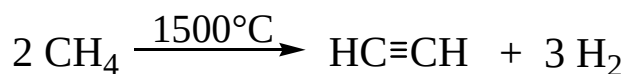
##### 1. Из карбида кальция



Для производства 1 кг ацетилена, требуется 1 квт/час энергии, поэтому разрабатываются другие методы синтеза: плазмохимические

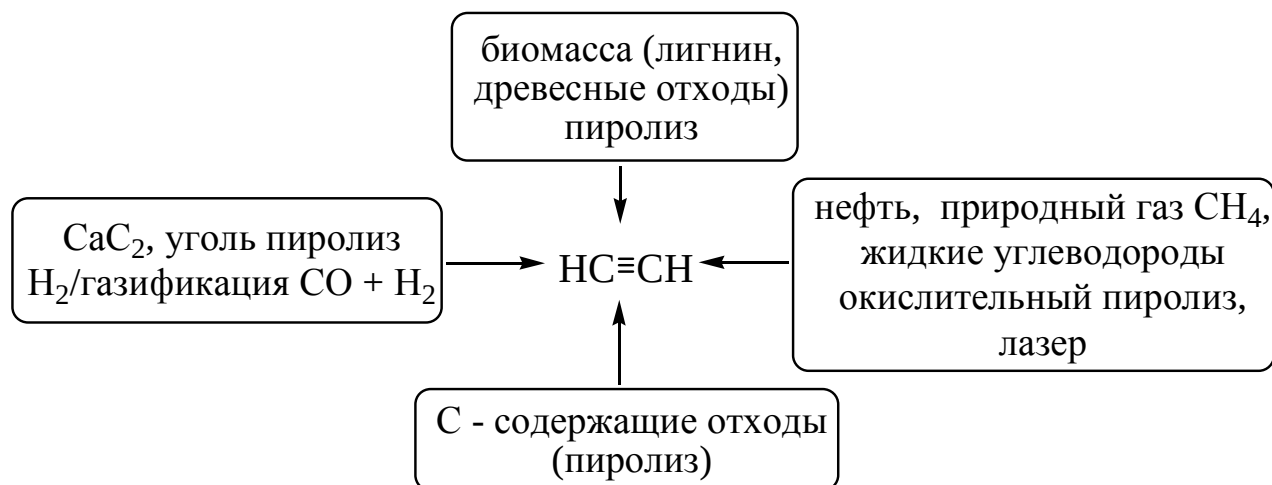
превращения угля, углеродсодержащих промышленных и бытовых отходов, получение ацетилена из природного газа, оксида углерода.

## 2. Пиролиз метана.



Время контакта с раскаленными металлическими сетками, через которые пропускают метан, очень небольшое (0,1 с), затем следует быстрое охлаждение.

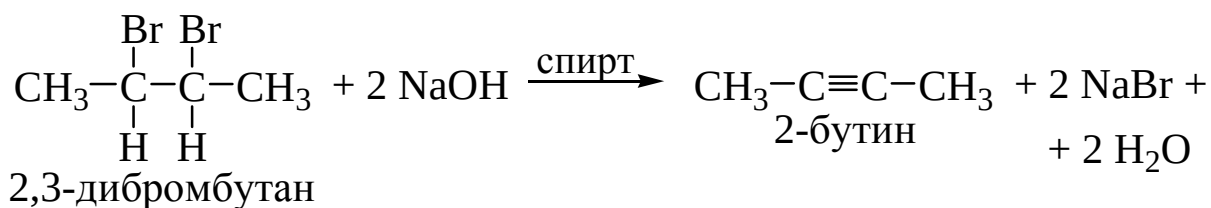
Промышленные способы получения ацетилена можно представить в виде схемы:



### 4.4.2. Лабораторные способы получения ацетилена и его гомологов

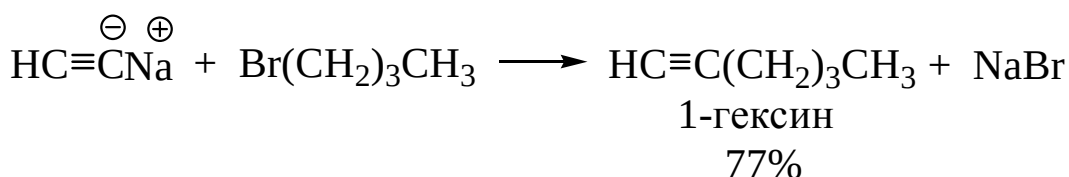
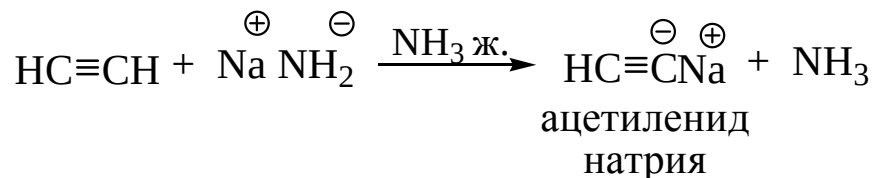
Лабораторные способы получения основаны, главным образом, на реакциях отщепления (Е) и реакциях алкилирования ацетиленидов.

#### 1. Реакция дегидрогалогенирования:



Реакцию проводят при действии спиртовой щелочи при повышенной температуре или под действием  $\text{NaNH}_2$ .

**2. Алкилирование ацетиленидов.** При взаимодействии ацетилена с амидом натрия (натрий + аммиак) образуется ацетиленид-анион, который способен вступать в реакцию с алкилгалогенидами, что приводит к образованию алкинов с концевой тройной связью:



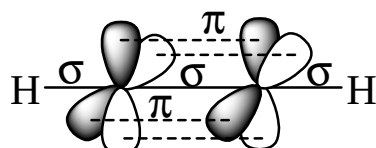
#### 4.5. Физические свойства

Основные закономерности в изменении температур плавления и кипения в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов сходны с закономерностями в ряду этиленовых углеводородов.

Положение тройной связи в цепи влияет на температуру кипения. Так, например, 1-бутин кипит при 8,5°C, а 2-бутин – при 27°C. Плотности и показатели преломления ацетиленов выше, чем олефинов и, тем более, парафинов.

#### 4.6. Строение алкинов

Атом углерода при тройной связи находится в состоянии *sp*-гибридизации

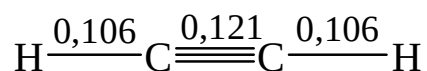


Две гибризованные *sp*-орбитали (по одной от каждого атома углерода) перекрываясь, образуют  $\sigma$ -связь. Оставшиеся негибризованные *p*-орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных

плоскостях и перекрываются соответственно с аналогичными орбиталями другого  $sp$ -гибридизированного углеродного атома, образуя  $\pi$ -связь. Каждая из этих  $\pi$ -связей располагается во взаимно перпендикулярных плоскостях, как между собой, так и по отношению к  $\sigma$ -связи. Валентные углы равны  $180^\circ$ , т.е. молекула ацетилена линейна.

Линейное расположение заместителей при тройной связи алкинов исключает для них возможность *цис*-, *транс*-изомерии.

Тройная связь значительно короче двойной связи. Электронографические исследования показали, что ацетиленовая группировка имеет линейное строение:



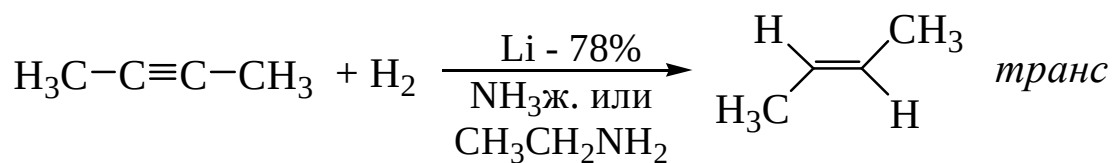
Энергия связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  837 кДж/моль (194 ккал/моль), а энергия связи  $\equiv\text{C}-\text{H}$  543 кДж/моль (130 ккал/моль), при этом связь  $\equiv\text{C}-\text{H}$  – самая прочная среди других  $\text{C}-\text{H}$  связей.

Ацетилен и его гомологи являются ещё более ненасыщенными, чем алкены, поэтому вполне реально ожидать, что эти углеводороды в первую очередь должны вступать в реакции электрофильного присоединения. Наличие 2  $\pi$ -связей определяет возможность по сравнению с алкенами присоединения 2 эквивалентов реагента.

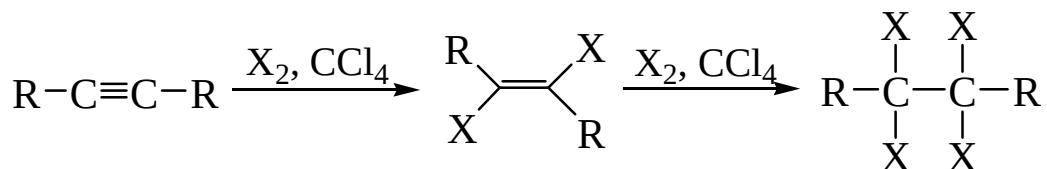
#### 4.7. Химические свойства

Ацетилены вступают в следующие типы реакций: присоединения как с электрофильными, так и нуклеофильными реагентами, димеризации и полимеризации, окисления.

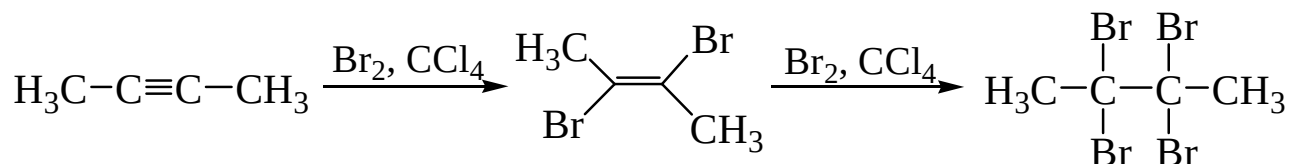




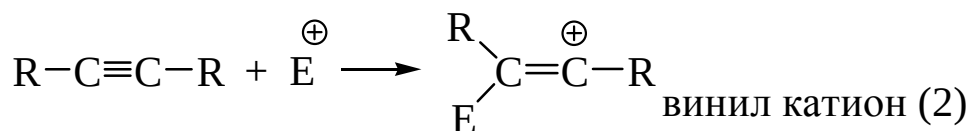
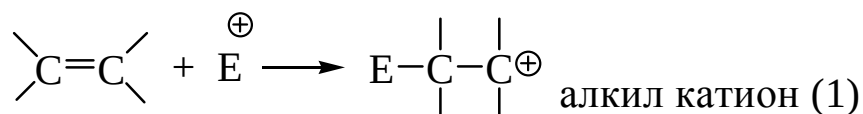
**2. Реакция галогенирования.** Реакция галогенирования относится к реакциям электрофильного присоединения:



**Пример:**



Рассмотрим присоединение электрофильного реагента к алкену (1) и алкину (2):

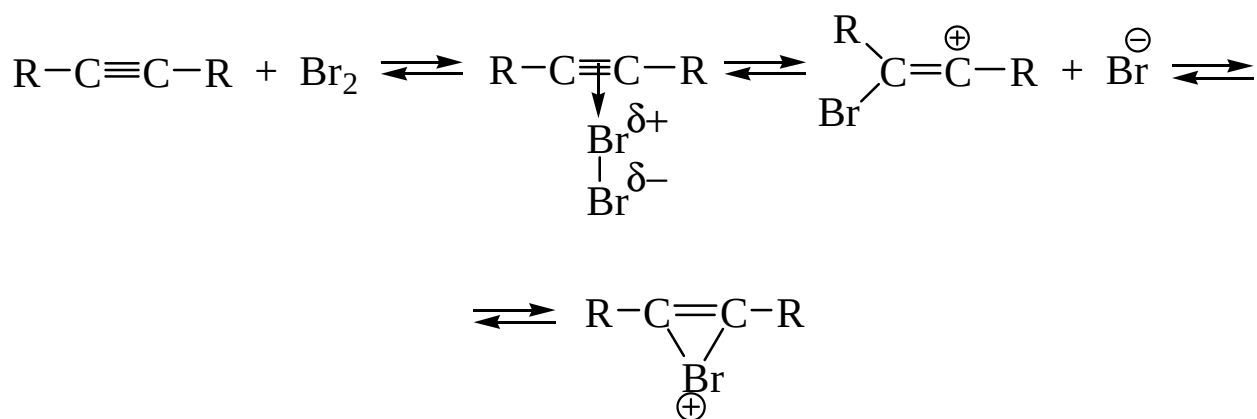


Винил катион – менее устойчивый (богатый энергией), чем алкил катион, поэтому энергия активации для образования винил катиона выше, чем для алкил катиона. Следовательно, винил-катион образуется медленнее и процесс присоединения к алкину в целом тоже замедляется.

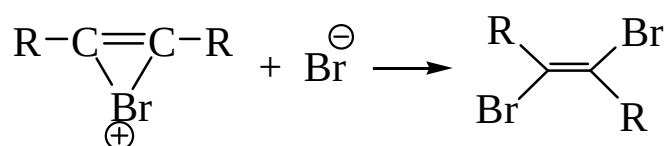
Механизм реакции присоединения включает следующие стадии.

На первой стадии образуется карбокатион, который, вероятно, переходит в бромирениевый катион. Это лимитирующая стадия реакции:



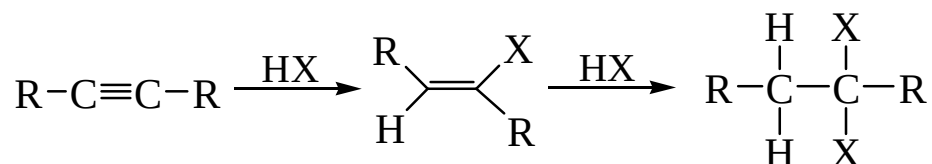


На второй стадии к бромирениевый катиону с противоположной стороны присоединяется анион брома:

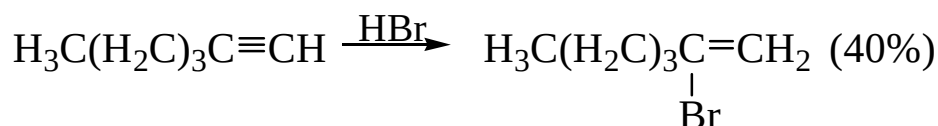
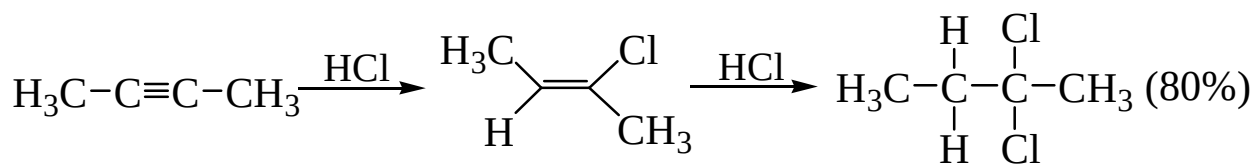


**3. Присоединение галогенводорода к алкинам.** Присоединение протекает в две стадии и подчиняется правилу Марковникова.

**Общая схема реакции:**



**Примеры:**

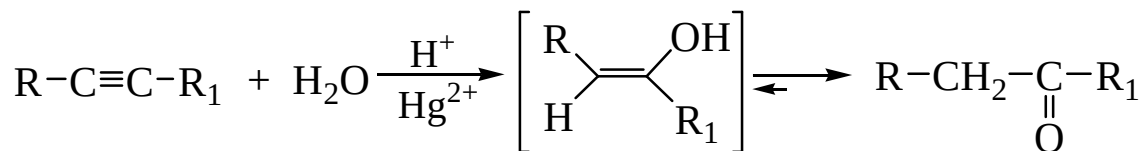


Присоединение к алкину происходит как транс-присоединение. Механизм реакции аналогичен механизму галогенирования.

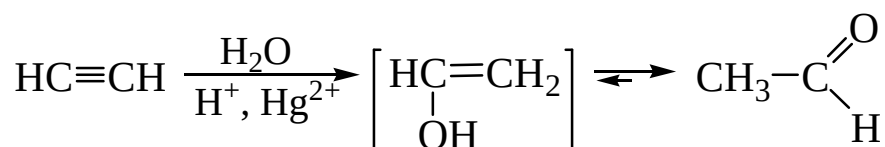
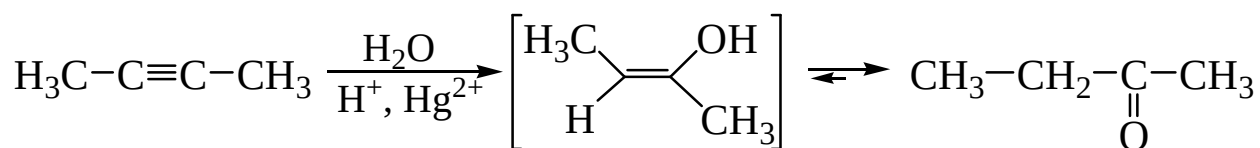
#### 4. Присоединение воды к алкинам (реакция Кучерова).

Реакция протекает в присутствии катализаторов - серной кислоты, солей меди (I) или ртути (II)  $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Общая схема реакции:**



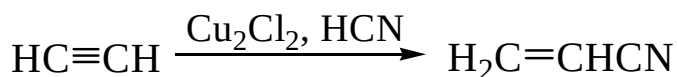
**Примеры:**



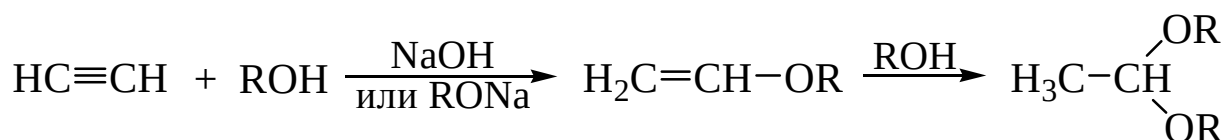
Катализируемое кислотой присоединение воды к алкинам протекает по правилу Марковникова.

Кето-енольное равновесие, о котором идет речь, представляет собой один из видов прототропного равновесия (т.е. равновесия между соединениями, отличающимися только положением Н и электронов). Этот тип превращений является одним из видов **таутомерии**.

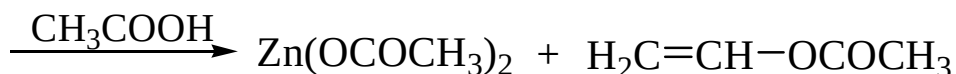
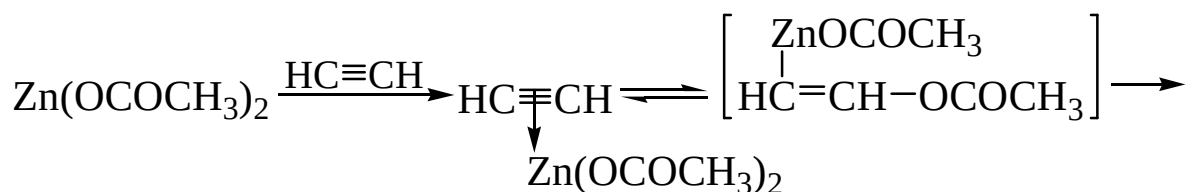
**5. Взаимодействие ацетилена с  $\text{HCN}$**  в присутствии водного раствора  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  протекает по реакции нуклеофильного присоединения с образованием акрилонитрила:



**6. Присоединение спиртов к ацетилену** протекает под действием щелочи (Фаворский А.Е.) и также относится к реакциям нуклеофильного присоединения:



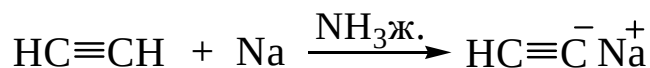
**7. Уксусная кислота взаимодействует с ацетиленом** по следующей схеме:



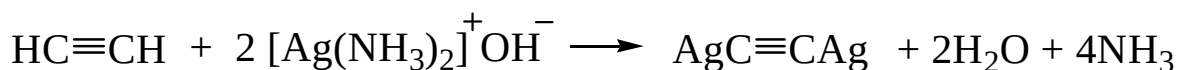
Этот процесс относится к гетерогенно-катализируемым реакциям.

#### 4.7.2. Кислотные свойства ацетилена

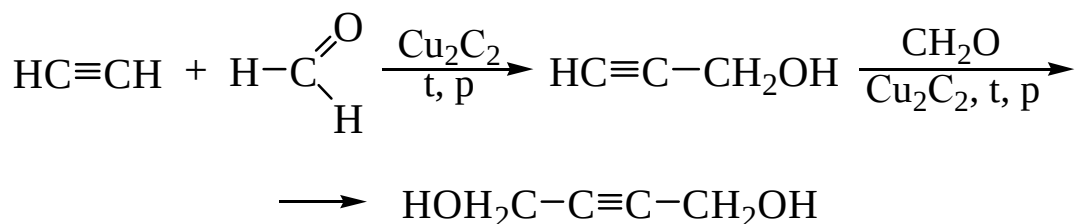
**1. Ацетилениды.** Ацетилен взаимодействует с металлическим натрием в среде жидкого аммиака:



Ацетилениды серебра и меди обладают выраженными взрывчатыми свойствами.

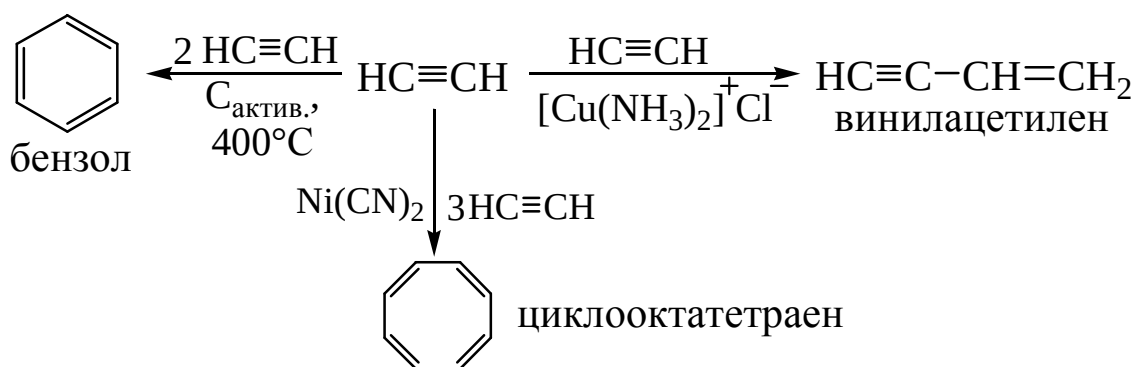


**2. Реакция с альдегидами и кетонами:**

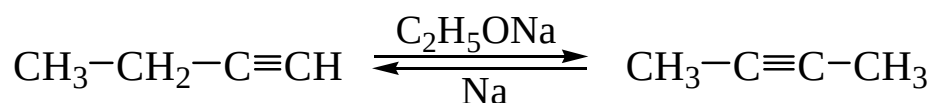


#### 4.7.3. Олимеризация ацетиленовых углеводов

Ацетилен способен к ди-, три- и тетрамеризации:



#### 4.7.4. Перегруппировка Фаворского А.Е.:



### 4.8. Отдельные представители

Из ацетиленовых углеводородов важное промышленное значение имеет только *ацетилен*.

Сжиженный ацетилен представляет большую опасность, так как он склонен к взрывному разложению. Теплота распада ацетилена на элементы составляет 226,9 кДж/моль, тогда как для этилена она равна 52,4 кДж/моль, а для этана 84,6 кДж/моль. Поэтому сжатый ацетилен хранят в баллонах, наполненных адсорбентом, пропитанным подходящим растворителем (обычно ацетоном) под давлением до  $2,5 \cdot 10^6$  Па (25 атм).

При горении ацетилена в кислороде развивается очень высокая температура (до  $3000^{\circ}\text{C}$ ), поэтому он широко применяется для так называемой ацетиленовой сварки и резки металлов.

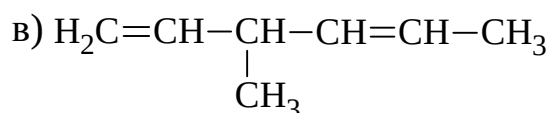
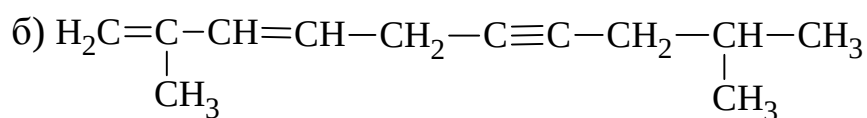
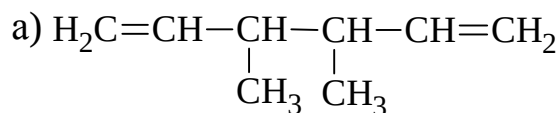
Ацетилен находит широкое применение в химической промышленности, преимущественно для получения пластмасс, каучука, растворителей.

Значительная часть ацетилена в технике перерабатывается в *винилацетилен*. Винилацетилен при обычных условиях – газ. Подобно дивинилу он присоединяет галогены в 3,4- (по ацетиленовой связи) и

в 1,4-положения, аналогично присоединяются и галогеноводороды. В присутствии катализатора  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  1,4-аддукты легко изомеризуются в 3,4-аддукты. Эта реакция используется в синтезе хлоропренового каучука из винилацетилена.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

4.1. Назовите следующие соединения:



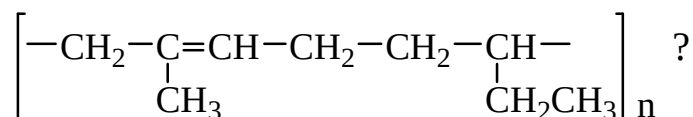
4.2. Напишите уравнения реакций 1,3-бутадиена со следующими веществами (в молярных соотношениях 1:1):

а) водород (катализатор);    б) бром;    в) бромистый водород.

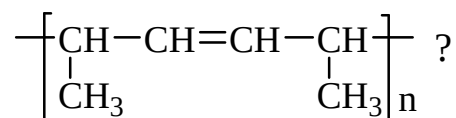
4.3. Напишите схему образования озонида 2,6-диметил-2,5,7-октатриена и его расщепления при нагревании с водой.

4.4. Каково строение диенового углеводорода  $\text{C}_7\text{H}_{12}$ , при озонлизе которого образуется малоновый диальдегид  $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$  и уксусный альдегид?

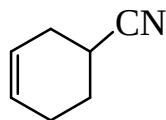
4.5. Какие мономеры были использованы в реакции сополимеризации, если в результате получили следующую полимерную цепь:



4.6. Из какого мономера можно получить полимер указанного строения:



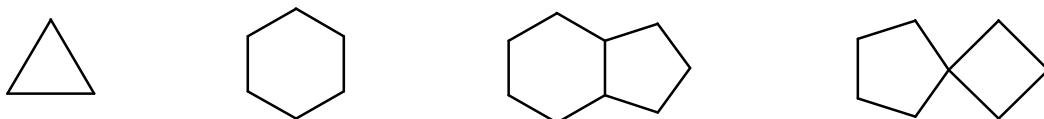
4.7. По реакции Дильса-Альдера получите соединение:



## 5. ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Наряду с углеводородами, имеющими открытую цепь углеродных атомов, называемых ациклическими, существует и другая группа углеводородов, атомы углерода которых соединены таким образом, что образуются кольца (циклы). Их называют циклическими углеводородами, а точнее карбоциклическими, так как их циклы образованы только атомами углерода (карбоциклы).

Величины циклов, так же, как и их число в молекуле, могут быть различными. Ради удобства алифатические кольца изображают в виде геометрических фигур:



Различают две основные группы карбоциклических углеводородов:

- алициклические (алициклы), большинство из которых способны на те же превращения, что и их аналоги цепного строения. Только алициклы наименьших размеров (трех-, четырехчленные) обладают рядом химических свойств, резко отличающих их от последующих членов ряда.

К этой группе относятся циклоалканы, циклоалкены, циклоалкины, циклоалкадиены и др.;

- ароматические (арены), в молекулах которых присутствует особый шестичленный цикл, называемый бензольным ядром.

## 5.1. Циклоалканы

(циклопарафины, полиметилены)

Циклоалканы – предельные углеводороды, в молекулах которых все валентности, оставшиеся свободными после образования углеродными атомами одного или более циклов, насыщены водородом.

Моноциклические циклоалканы составляют ряд с общей формулой  $C_nH_{2n}$ , такой же, как у ряда алкенов.

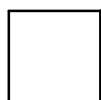
### 5.1.1. Номенклатура

По систематической номенклатуре названия моноциклических циклоалканов образуются добавлением приставки цикло- к названию алкана с тем же числом углеродных атомов.

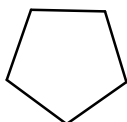
По рациональной номенклатуре их рассматривают как циклы, составленные из метиленовых групп  $(-CH_2-)_n$ , где  $n \geq 3$ :



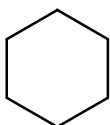
- циклопропан, триметилен



- циклобутан, тетраметилен



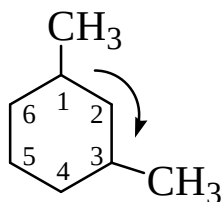
- циклопентан, пентаметилен



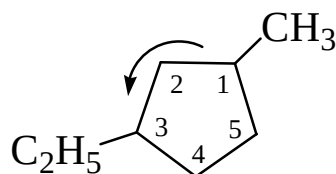
- циклогексан, гексаметилен

Циклопентан, циклогексан, их гомологи и производные входят в состав некоторых нефтей. Их также называют **нафтенами**.

При наличии заместителей за главную принимается цепь углеродных атомов, образующая цикл, а положение заместителей определяется номером С-атома цикла:



1,3-диметилциклогексан



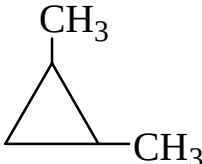
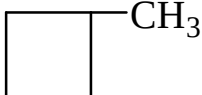
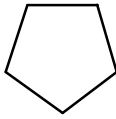
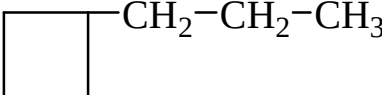
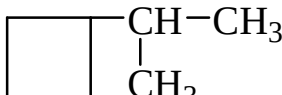
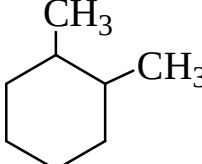
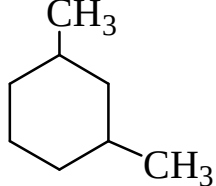
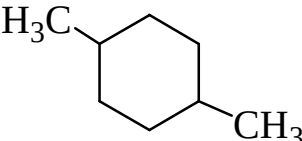
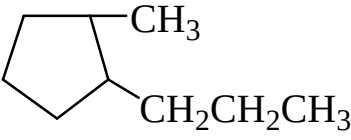
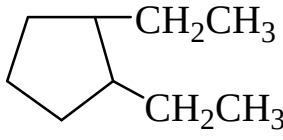
1-метил-3-этилциклопентан

### 5.1.2. Изомерия

Наличие кольчатой структуры в циклоалканах обуславливает своеобразные виды структурной изомерии (табл. 5) и стереоизомерию.

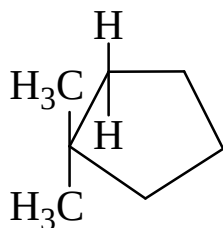
Таблица 5

**Структурная изомерия циклоалканов**

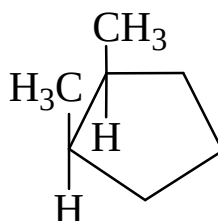
| Изомерия                    | Состав      | Структурные изомеры                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Величина цикла              | $C_5H_{10}$ | <br>1,2-диметил-циклопропан <br>метил-циклобутан <br>циклопентан                    |
| Строение радикала           | $C_7H_{14}$ | <br>пропилциклобутан <br>изопропилциклобутан                                                                                                                           |
| Положение радикалов в цикле | $C_8H_{16}$ | <br>1,2-диметил-циклогексан <br>1,3-диметил-циклогексан <br>1,4-диметил-циклогексан |
| Величина боковых цепей      | $C_9H_{18}$ | <br>2-метил-1-пропил-циклопентан <br>1,2-диэтил-циклопентан                                                                                                            |



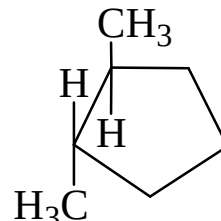
При наличии двух заместителей циклоалканы различаются по своему пространственному строению. Подобно алкенам, появляется геометрическая (*цис*, *транс*-) изомерия. Эти изомеры различаются по своим свойствам:



1,1-диметилциклопентан,  
*цис*-, *транс*-изомеров нет



1,2-диметилциклопентан,  
*цис*-изомер  
т.пл.  $-54^{\circ}\text{C}$ ,  
т.кип.  $99,5^{\circ}\text{C}$

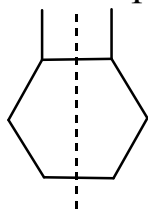


*транс*-изомер  
т.пл.  $-118^{\circ}\text{C}$   
т.кип.  $92^{\circ}\text{C}$

Конформационная изомерия (на примере циклогексана) рассматривается ниже.

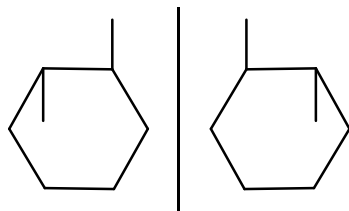
Оптическая изомерия характерна для молекул, не имеющих плоскости симметрии (изомеры похожи друг на друга как предмет и его зеркальное отображение). В циклогексановом ряду, например, это наблюдается при 1,2- и 1,3-*транс*-расположении заместителей.

Плоскость  
симметрии



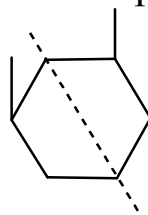
1,2-*цис*

Зеркало



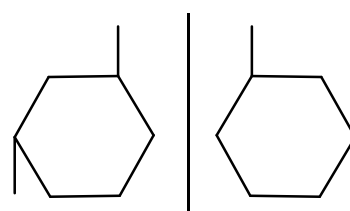
1,2-*транс*

Плоскость  
симметрии



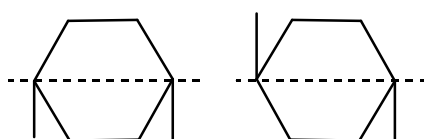
1,3-*цис*

Зеркало

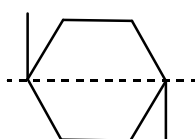


1,3-*транс*

Плоскость симметрии



1,4-*цис*



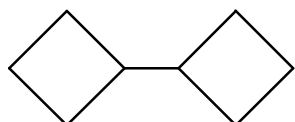
1,4-*транс*

Физические свойства оптических изомеров идентичны.

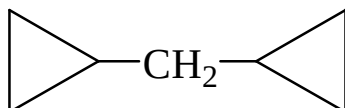
Подобно алканам радикалы циклоалканов получают свое название от тех углеводородов, из которых они образованы, с заменой суффикса **–ан** на **–ил**: циклопропил, циклобутил, 2,3-диметилциклобутил и т.д.

Общая формула гомологического ряда циклоалкилов  $C_nH_{2n-1}$ .

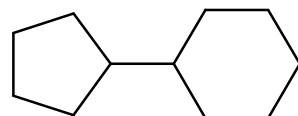
Циклоалкилы часто используются при названии углеводородов, например:



дициклобутил

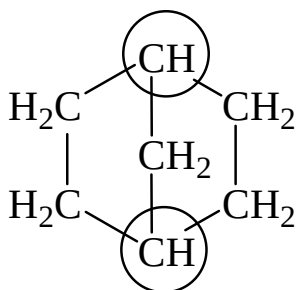


дициклопропилметан

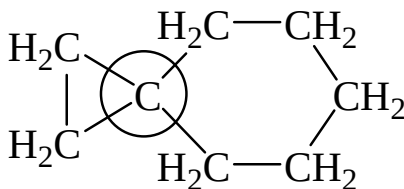


циклопентил-  
циклогексан

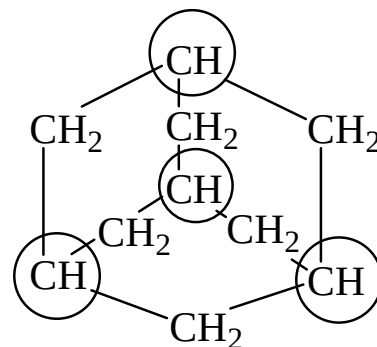
Для циклоалканов с числом циклов два и более рекомендуется следующая номенклатура: к названию алкана с тем же числом углеродных атомов, какое содержится в циклах, добавляется приставка, соответствующая числу циклов (би-, три- и т.д.). Приставка «спиро» указывает на наличие только одного общего углеродного атома.



бицикло[2,2,1]гептан



спиро[5,2]октан



трицикло[3,3,1,1<sup>3,7</sup>]декан,  
адамантан

В скобках цифрами указывается число атомов углерода, расположенных между атомами углерода, являющимися общими. Сначала нумеруются наиболее, а затем наименее длинные углеводородные цепи. Например, название «бицикло[2,2,1]гептан» получено следующим образом: сначала определяют общее число атомов углерода в системе (7 атомов) и получают основу названия – гептан; затем добавляют приставку бицикло-, так как система содержит два цикла, после этого

определяют число атомов углерода между общими атомами углерода (на схеме они обведены в кружок).

### 5.1.3. Способы получения

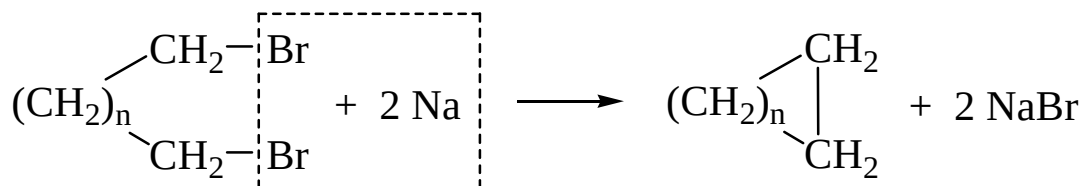
Пяти- и шестичленные циклоалканы (нафтены) и их производные – существенная составная часть нефтей, например кавказских. Так, бакинская нефть содержит до 80% карбоциклических соединений. Чистые нафтены могут быть выделены из нефти многократной ректификацией.

Синтетические способы получения подразделяются на общие (используются для получения различных циклических углеводородов) и специальные (синтезы только индивидуальных циклов). Рассмотрим некоторые из них.

#### Общие способы

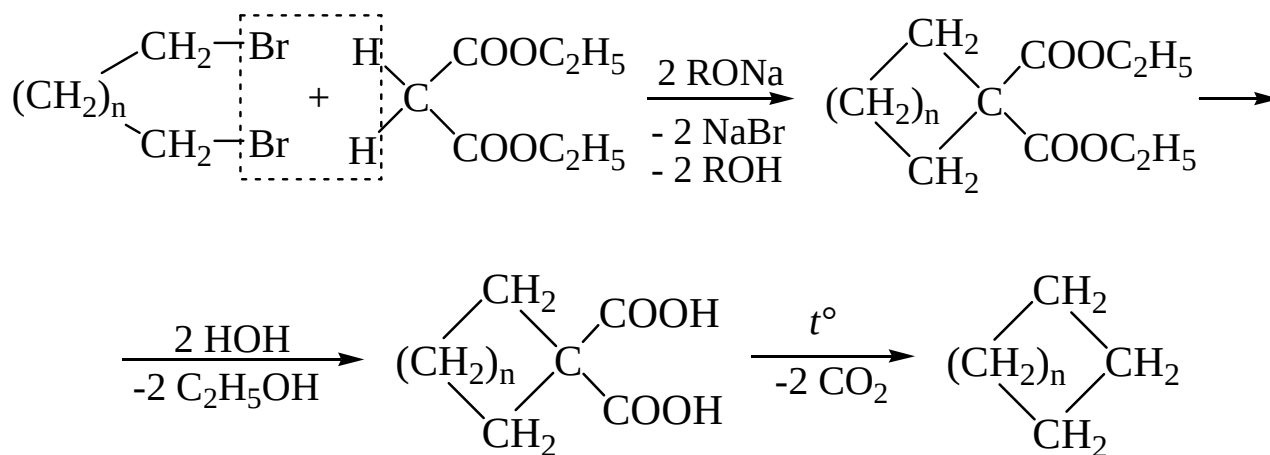
Исходными продуктами являются бифункциональные соединения: дигалогеналканы, дикарбоновые кислоты и их производные (соли, сложные эфиры).

**1. Дегалогенирование дигалогеналканов** (Na, Mg, Zn), исключение составляют геминальные (1,1-) и вицинальные (1,2-) дигалогениды.

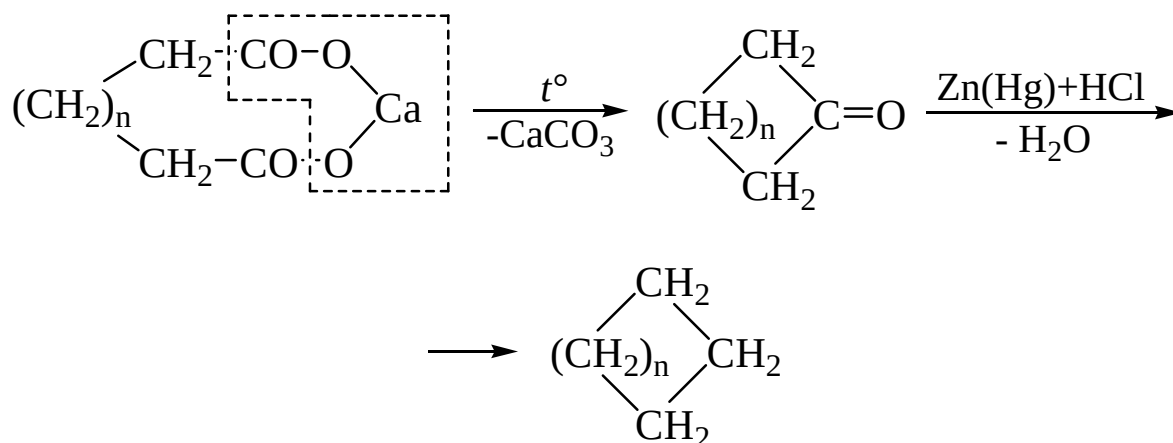


Действие металла приводит к образованию связи между углеродными атомами одной и той же молекулы (вариант внутримолекулярной реакции Вюрца).

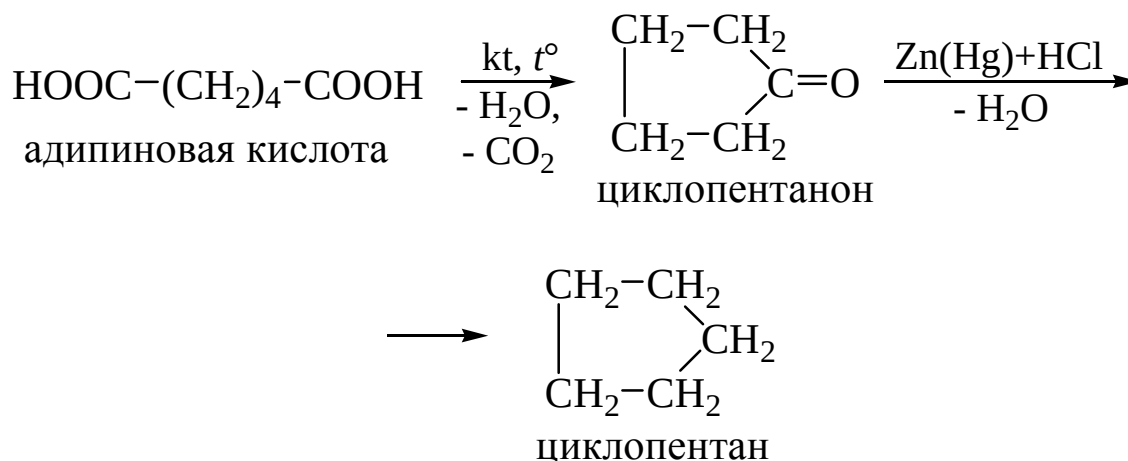
**2. Взаимодействие дигалогеналканов с малоновым эфиром** и последующий гидролиз и декарбоксилирование промежуточных продуктов реакции:



**3. Декарбоксилирование кальциевых, бариевых солей двухосновных карбоновых кислот и последующее восстановление промежуточного циклокетона:**



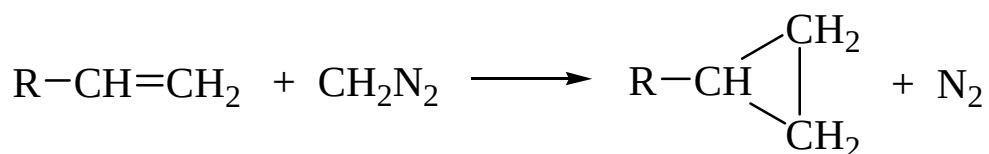
Такой же циклокетон, а затем и циклоалкан можно получить циклизацией самих дикарбоновых кислот путем их нагревания с оксидами некоторых металлов (MnO, BaO). Схема синтеза циклокетона:



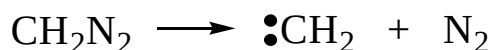
Способ удобен для синтеза циклов с 5, 6 и более атомами углерода. Л. Ружичка, используя соли тория, синтезировал макроциклы с 10, 20, 30 и более углеродными атомами.

### Специальные способы

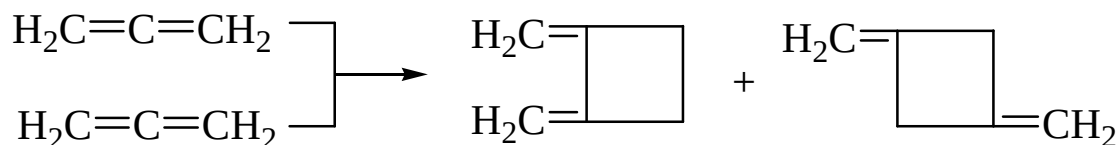
**Циклопропаны** получают взаимодействием алкенов с диазومتаном  $\text{CH}_2\text{N}_2$ :



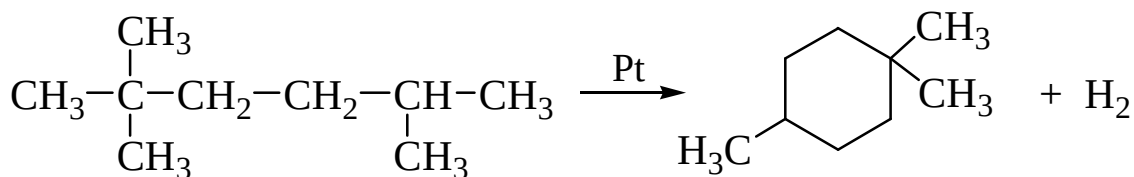
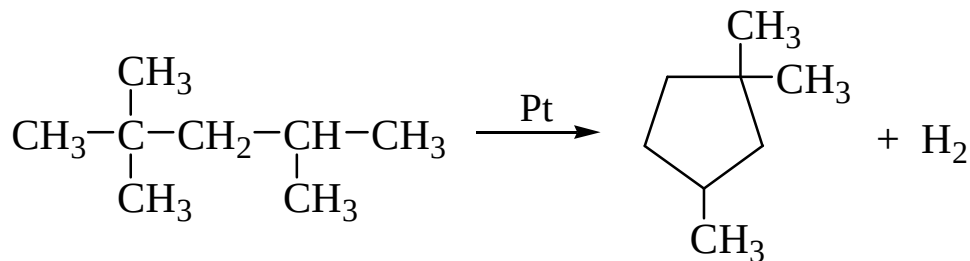
При разложении диазومتана образуется весьма реакционноспособная частица – карбен  $:\text{CH}_2$  (метилен), который и реагирует с алкеном:



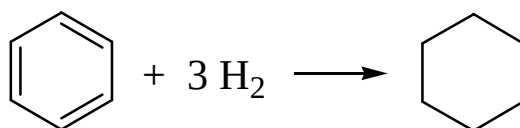
**Циклобутаны** (1,2- и 1,3-диметиленциклобутаны) получают циклодимеризацией аллена (С.В. Лебедев):



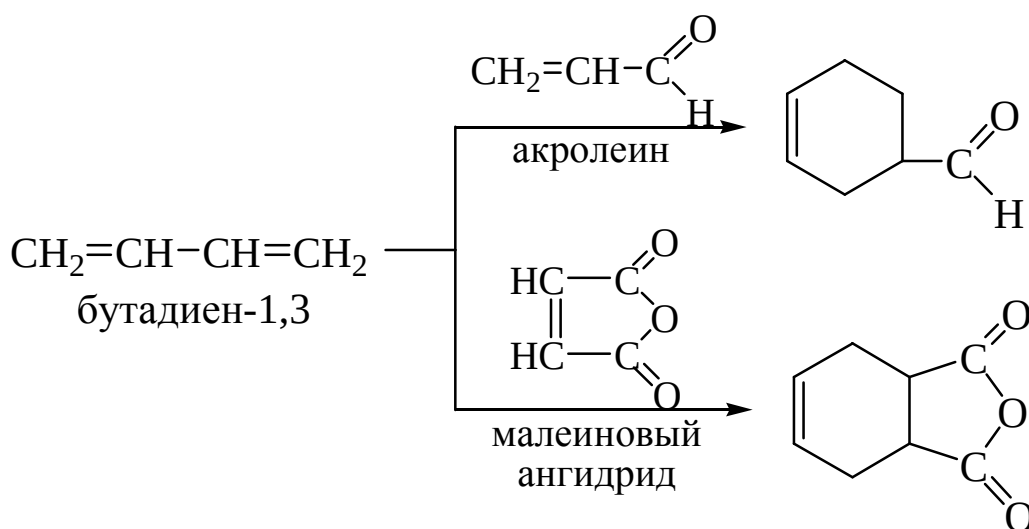
**Образование циклопентанов и циклогексанов** происходит при дегидроциклизации соответствующих алканов (Б.А. Казанский):



Известным способом синтеза циклогексана и его производных является каталитическое гидрирование бензола и его производных (катализаторы – Ni, Pt, Pd):



Важным способом синтеза непредельной шестичленной группировки служит диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера):



#### 5.1.4. Физические свойства

Циклоалканы  $\text{C}_3 - \text{C}_4$  – газы,  $\text{C}_5 - \text{C}_8$  – жидкости, высшие циклоалканы – твердые вещества. Они легче воды, в воде не растворимы, смешиваются с большинством неполярных растворителей.

Для циклоалканов характерны те же закономерности в изменении свойств, что и для других углеводородов. В отличие от алканов, они имеют более высокие температуры кипения, плавления, плотность (табл. 6).

Циклоалканы  $\text{C}_5 - \text{C}_8$  обладают запахом бензина, горят коптящим пламенем, с воздухом образуют взрывоопасные смеси.

**Физические свойства алканов и циклоалканов**

| Углеводород | Т. кип., °С | Т. пл., °С | $d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup> |
|-------------|-------------|------------|--------------------------------|
| Пропан      | -42.2       | -187.1     | 0.5824                         |
| Циклопропан | -33         | -126.9     | 0.688                          |
| Бутан       | -0.5        | -136       | 0.5788                         |
| Циклобутан  | 13          | -80        | 0.7038                         |
| Пентан      | 36.1        | -129.7     | 0.6263                         |
| Циклопентан | 49.3        | -94.4      | 0.7460                         |
| Гексан      | 68.8        | -95.3      | 0.6594                         |
| Циклогексан | 80.7        | -7         | 0.7781                         |

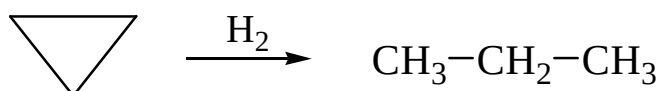
**5.1.5. Химические свойства**

Различают три характерных направления химических превращений циклоалканов:

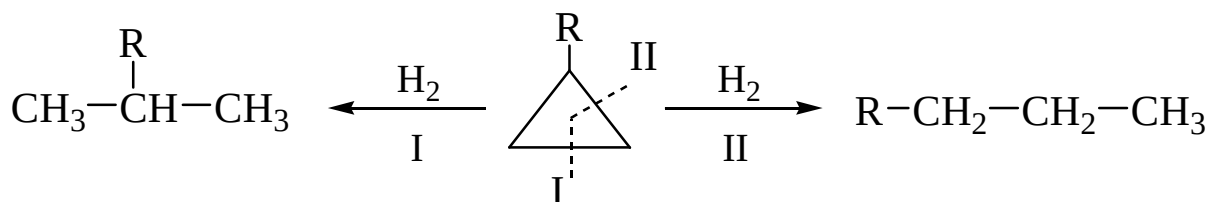
1. Раскрытие кольца (реакции присоединения подобно алкенам).
2. Замещение атомов водорода при углеродных атомах кольца, окисление, дегидрирование (подобно ациклическим аналогам).
3. Превращения, обусловленные наличием цикла (изомеризация циклов: сужение, расширение).

Склонность к тому или иному направлению определяется, в первую очередь, прочностью цикла. Наименее прочны трех- и четырехчленные. Эти циклы по свойствам напоминают алкены, т.е. склонны к реакциям 1 типа. Последующие гомологи по химическому поведению почти не отличаются от алканов (склонны к реакциям 2).

**1. Присоединение водорода с разрывом C–C связи (каталитический гидрогенолиз).** Циклопропан в условиях гидрогенолиза ( $H_2$ , катализаторы Pt, Ni на различных носителях, 0-25°C) превращается в пропан:

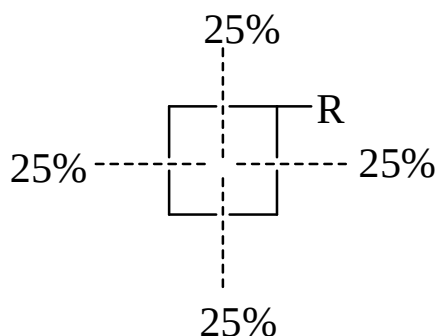


В зависимости от природы катализатора гидрогенолиз алкилциклопропанов протекает двояко:

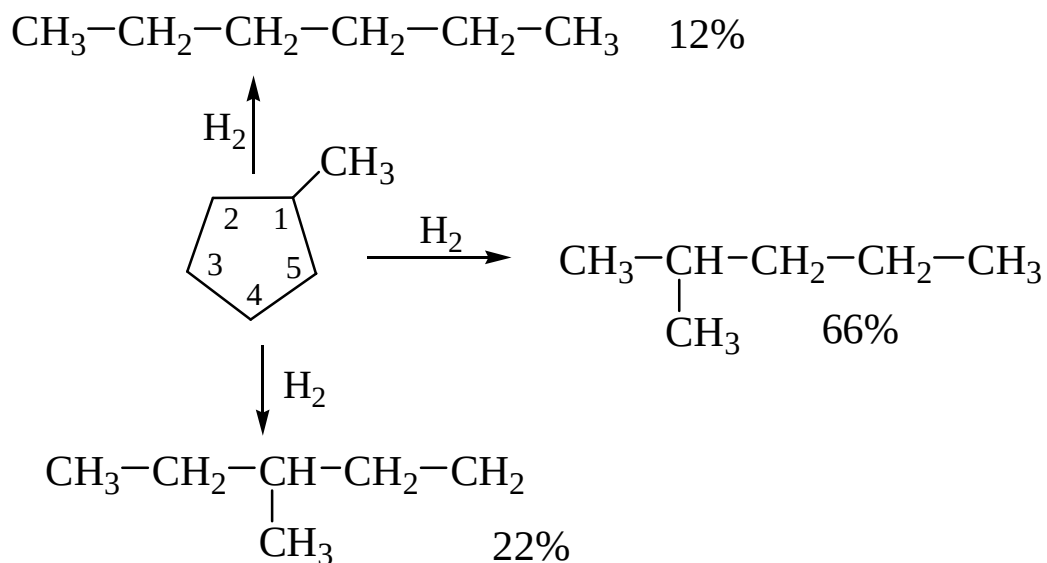


Направление I катализируется платиной на угле (Pt/C), направление II – активными носителями (платина на силикагеле, алюмосиликатах)

В алкилциклобутанах вероятность раскрытия всех 4 кольцевых С–С-связей примерно одинакова.



Алкилциклопентаны гидрируются следующим образом (Б.А. Казанский):



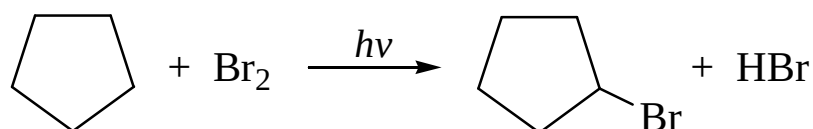
Склонность к раскрытию С–С-связей убывает в порядке 2-3 (4-5), 3-4, 1-2 (1-5).



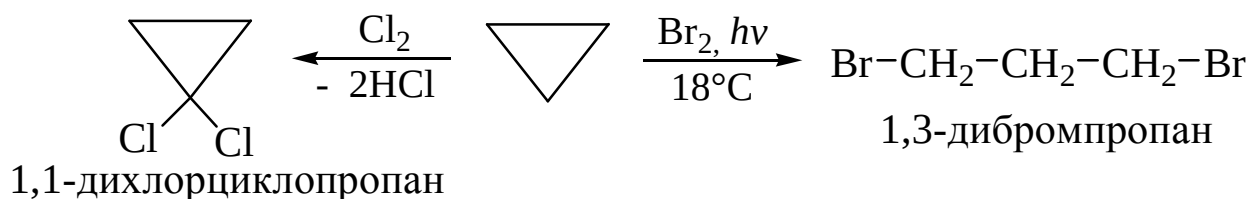
Скорость гидрирования циклоалканов падает в ряду

циклопропан > циклобутан > циклопентан.

**2. Галогенирование.** При действии галогенов на циклоалканы с 5 и более атомами углерода в кольце происходит замещение атомов водорода (подобно алканам):

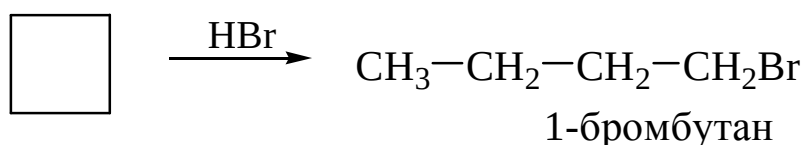
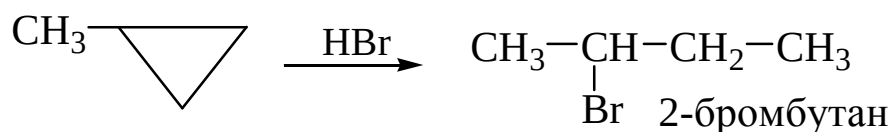


Циклопропан присоединяет бром с раскрытием кольца (подобно алкенам), при хлорировании (в отличие от бромирования и йодирования) наблюдается и замещение атомов водорода:



Галогенирование – цепная радикальная реакция. Циклобутан присоединяет бром при нагревании.

**3. Гидрогалогенирование.** Галогеноводородные кислоты легко присоединяются к циклопропану и его гомологам, труднее – к циклобутану (при нагревании). Присоединение идет по правилу Марковникова:



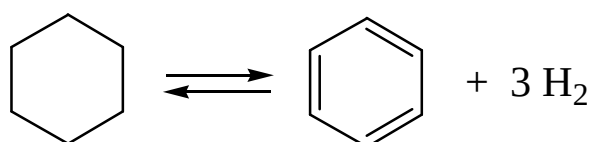
Высшие циклоалканы галогеноводородов не присоединяют.

**4. Окисление.** Подобно алканам, циклоалканы устойчивы к действию окислителей (KMnO<sub>4</sub>). Более активные окислители (HNO<sub>3</sub>, ки-

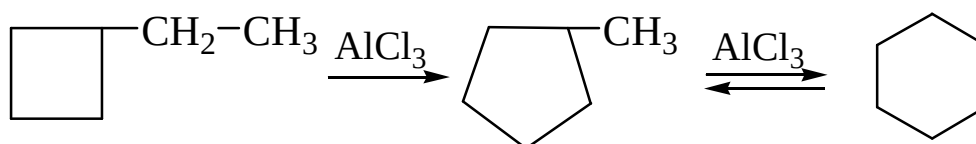


циклогексан                      циклогексанол                      циклогексанон                      адипиновая кислота

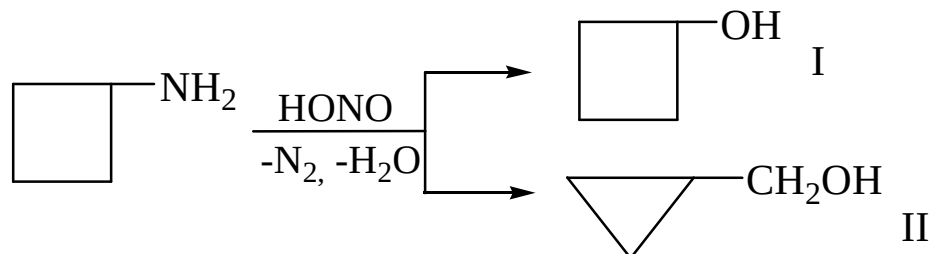
**5. Ароматизация.** Циклогексан дегидрируется до бензола (катализаторы Pt, Pd, температура 300°C). Процесс обратимый.



При расширении циклов атом углерода боковой цепи внедряется в кольцо, например:

C1=CCCCC1.ClCl[Cl]>>CC1=CCCCC1

Для производных циклоалканов (галоген-, окси-, аминопроизводных) изомеризация циклов – также весьма характерное превращение. Так, азотистая кислота превращает циклобутиламин в смесь изомерных спиртов – циклобутанол (I) и циклопропилкарбинол (II):

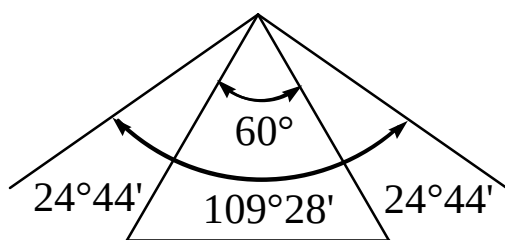


#### 5.1.6. Прочность циклов. Теория напряжения. Строение циклоалканов

Циклоалканы различаются по прочности своих циклов, т.е. устойчивости их к раскрытию в химических превращениях. Так, например, для соединений с наименьшими циклами (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>) характерны реакции присоединения, при которых циклы раскрываются и образуются ациклические продукты. Углеводороды с большими циклами (C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> и т.д.) вступают в те же реакции, что и их ациклические аналоги.

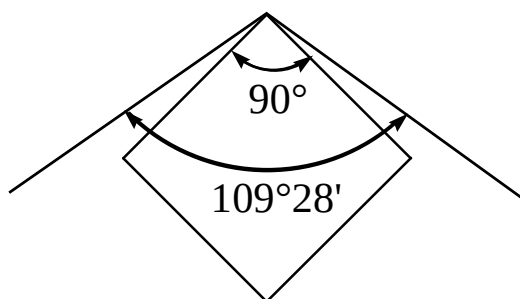
Для объяснения причин различной прочности циклов А. Байер (1885 г.) на основе представлений Вант-Гоффа и Ле-Беля о тетраэдрической симметрии углеродного атома выдвинул «теорию напряжения». Основываясь на допущении о **плоском** строении всех циклических систем, Байер постулировал, что образование циклов сопровождается изменениями углов между углерод – углеродными связями. Эти искажения углов от их нормального тетраэдрического значения (109°28') делают циклы «напряженными» и, следовательно, неустойчивыми по сравнению с молекулами с тетраэдрическими углами связей. Чем больше это отклонение, тем большее напряжение испытывает цикл и тем меньше его устойчивость к раскрытию.

Величина такого отклонения («угловое напряжение») в циклопропане, кольцо которого представляет правильный треугольник с углом  $60^\circ$ , равна



$$\frac{109^\circ 28' - 60^\circ}{2} = + 24^\circ 44'$$

В циклобутане (квадрат с углом  $90^\circ$ ) угловое напряжение составляет



$$\frac{109^\circ 28' - 90^\circ}{2} = + 9^\circ 44'$$

У следующих гомологов оно равно:

циклопентан  $+ 0^\circ 44'$

циклогептан  $- 9^\circ 33'$

циклогексан  $- 5^\circ 16'$

циклооктан  $- 12^\circ 46'^*$

\* знак «+» указывает, что тетраэдрический угол «сжат», знак «-» указывает на его увеличение.

Как видно, «сжатие» углов в циклопропане более значительно, чем в циклобутане. Циклопропан (по Байеру) более напряжен, а значит, менее прочен. Его склонность к реакциям раскрытия кольца выше, чем у циклобутана.

В циклопентане отклонение от тетраэдрического угла минимальное. Следовательно, он почти свободен от углового напряжения.

В циклогексане вновь появляется некоторое напряжение, которое при переходе к последующим циклам будет медленно нарастать, вследствие чего их молекулы будут становиться более напряженными, а значит, менее прочными.

Итак, согласно «теории напряжения», циклические системы, меньшие или большие циклопентана и циклогексана, напряжены, в результате чего неустойчивы и склонны к реакциям раскрытия кольца.

Теория вполне удовлетворительно объясняла причину устойчивости 5- и 6-членных и неустойчивости 3- и 4-членных циклов, но она исключала возможность существования высших циклических систем (макроциклов). Экспериментальные факты свидетельствовали об обратном. Этот вывод теории оказался ошибочным.

Установлено, что циклогексан и высшие циклы существуют без «углового напряжения», их валентные углы не отклоняются от тетраэдрического (Ч. Закс, Е. Мор). Так, для циклогексанового кольца возможны несколько свободных от напряжения форм пространственного состояния, важнейшими из которых являются две – конформации «кресла» и «ванны» (см. рисунок 9).

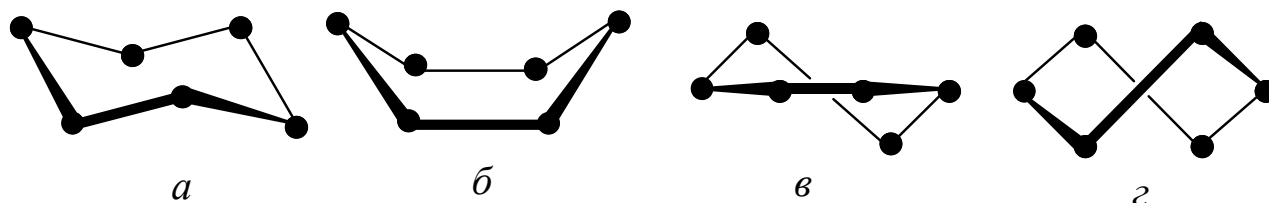


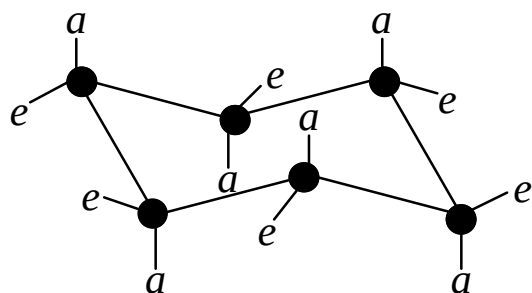
Рис. 9. Конформации молекулы циклогексана:

*a* – форма «кресло», *б* – форма «ванна», *в* – форма «полутвист», *г* – форма «твист»

Шесть атомов углерода цикла находятся не в одной, а в двух параллельных плоскостях по 3-3 в «кресле» и 2-4 в «ванне», в результате чего валентные углы не деформированы и равны тетраэдрическому ( $109^{\circ}28'$ ). Поэтому кольцо циклогексана весьма устойчиво. По этим же причинам прочны циклы, включающие более шести углеродных атомов.

Доказано, что в обычных условиях циклогексан находится в форме «кресла», как энергетически более выгодной форме, чем «ванна». Быстрые взаимопревращения обеих форм исключают возможность их

разделения. У креслообразного циклогексана различают два типа связей С–Н – аксиальные (*a*) и экваториальные (*e*):



Аксиальные связи параллельны и попеременно направлены в разные стороны от плоскости цикла. Экваториальные связи направлены радиально от кольца к периферии молекулы.

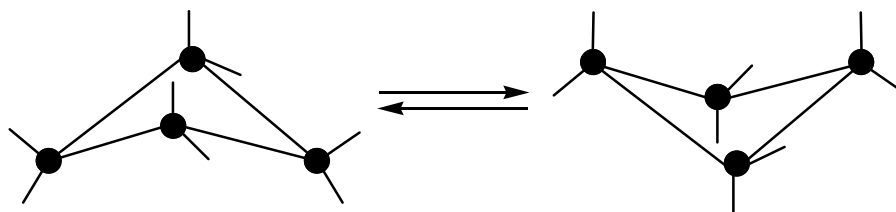
При возможности выбора вступающий заместитель неизменно занимает *e*-положение. При наличии двух одинаковых по природе заместителей (1,2-, 1,3- и 1,4-дизамещенные циклогексаны) более устойчивым оказывается такое их расположение, когда они максимально удалены друг от друга, поэтому 1,2- и 1,4-дизамещенные *транс*-изомеры устойчивее *цис*-изомеров.

Если же заместители полярные и между ними возможно электростатическое взаимодействие, то такие выводы могут быть неверными.

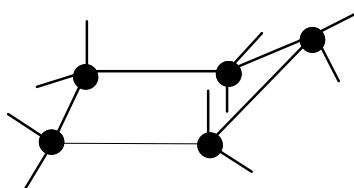
Отметим, что угловое напряжение не является единственной причиной, обуславливающей конформацию молекулы циклического соединения. Существуют и другие силы. К таким силам относится взаимное отталкивание одинаковых атомов, когда расстояние между их центрами и сумма ван-дер-ваальсовых радиусов близки между собой.

В некоторых циклах атомы водорода у атомов углерода пребывают в энергетически невыгодной «заслоненной» конформации. Если же один или несколько атомов выйдут из этой плоскости, то взаимодействия между атомами уменьшится, и устойчивость циклической системы возрастет. Поэтому 4-членные и 5-членные циклы не совсем плоского строения.

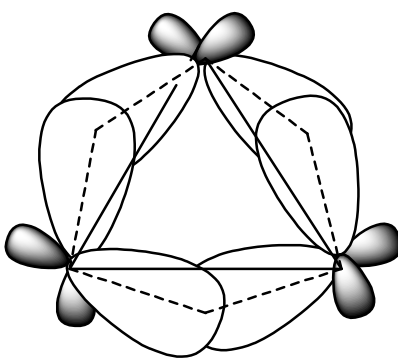
Так, циклобутан из одной слегка «сложенной» конформации быстро переходит в другую, ей эквивалентную:



Действительная форма молекулы цикlopентана неплоская. Атомы углерода поочередно выходят из плоскости кольца, образуя складку как бы перемещается по кругу, и цикл находится в колебательном движении:



Циклопропан в ряду циклоалканов занимает особое место, так как его цикл плоский, и угол С–С–С не может быть равен  $109^{\circ}28'$ , а составляет  $60^{\circ}$ . В результате этого атомы углерода не способны располагаться таким образом, чтобы их  $sp^3$ -орбитали были направлены навстречу друг другу. Максимумы перекрывания орбиталей находятся не на прямой, проходящей через атомы углерода, а вне ее («изгибание» связей наружу циклопропанового треугольника). Результат: перекрывание меньше и связь слабее, чем обычная С–С-связь.



$\sigma$ -Связи С–С в циклопропане отличны от обычных, так как гибридизация атомов углерода не похожа на  $sp^3$ -гибридизацию, а ближе к  $sp^2$ -гибридизации в алкенах, придавая связям « $\pi$ -характер». Такие изогнутые связи С–С называют «банановыми». Именно поэтому цик-

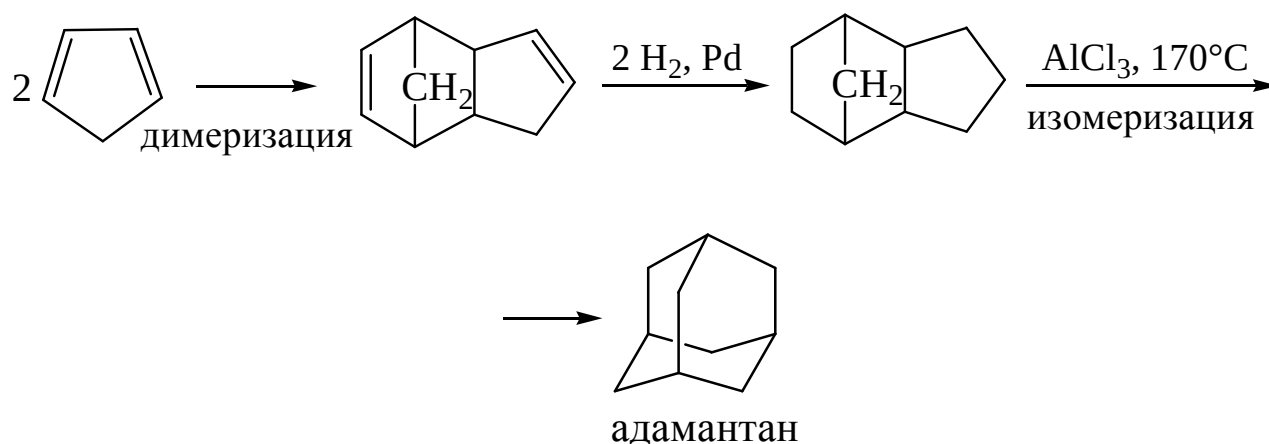
лопропан так легко (по сравнению с другими циклами) раскрывает свое кольцо при действии многих агентов.

## 5.2. Полиэдрические алициклические углеводороды

В последние годы химики обращают внимание на соединения с высокой степенью сконденсированности в виде объемных геометрических структур. Помимо чисто теоретического интереса они обладают уникальными свойствами и весьма перспективны для практического использования.

Полиэдрические алициклы отличает высокая плотность упаковки в кристалл и, следовательно, высокая теплотворная способность на единицу объема.

К таким углеводородам относится адамантан (т. пл.  $269^{\circ}\text{C}$ ), впервые выделенный из нефти, где он содержится в количестве  $\approx 0,00004\%$ . Синтетическим путем его получают из циклопентадиена по схеме:



Структура адамантана напоминает фрагмент алмазной кристаллической решетки. Она содержит три креслообразных циклогексановых кольца. Он свободен, подобно алмазу, от напряжений, высоко симметричен.

Адамантан вступает в различные реакции: нитруется, реагирует с галогенами, окисляется в жестких условиях.



Известны и другие полиэдрические алициклы, такие, как призманы (т. пл.  $187^{\circ}\text{C}$ ), кубаны (т. пл.  $131^{\circ}\text{C}$ ) и др.

Исследования в области полиэдрических алициклических соединений интенсивно развиваются.

### 5.3. Применение циклических углеводородов и их производных

*Циклопропан* нашел свое применение в качестве ингаляционного анестезирующего средства. Пяти- и шестичленные циклы (нафтены) – компоненты моторных топлив, нафтеновые кислоты – сырье в лакокрасочной промышленности, в производстве фунгицидов, инсектицидов и эмульгаторов. Циклогексан – сырье для получения капролактама, адипиновой кислоты, прекрасный растворитель.

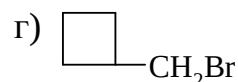
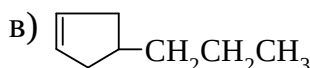
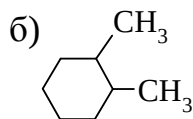
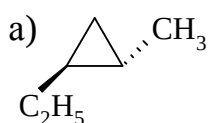
Из непредельных алициклов интересен *циклопентадиен-1,3*. В виде димера может быть извлечен из неочищенного бензола.

При нагревании димера регенерируется циклопентадиен – диен с сопряженными двойными связями, весьма реакционноспособный продукт. Атомы водорода в метиленовой группе отличаются высокой подвижностью, по этой группе легко протекают реакции конденсации с альдегидами, кетонами (получаются фульвены, окрашенные вещества).

Весьма интересны производные *адамантана*. Это лекарственные препараты «ремантадин», «мидантан», полимерные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками и др.

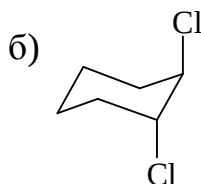
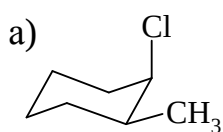
### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

5.1. Назовите следующие соединения:



5.2. Напишите структурные формулы: а) *цис*-1,2-дибромциклогексана; б) *транс*-1,2-дибромциклогексана; в) *цис*-1,3-дибромциклогексана.

5.3. Определите конфигурации и конформации производных циклогексана. Назовите их.



5.4. Получите следующие соединения:

- а) 1,2-диметилциклобутан;                      б) метилциклопропан;  
в) 1,2-диметилциклогексан (из соответствующей двухосновной кислоты).

5.5. Напишите реакции:

- а) этилциклопропана с водородом;  
б) этилциклобутана с бромом при нагревании;  
в) циклогексана с хлором ( $h\nu$ ).

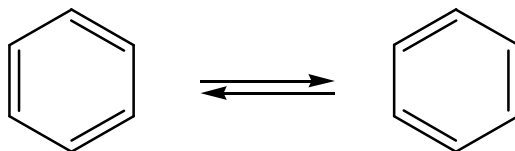
5.6. Расположите следующие соединения в порядке их роста их стабильности: этилциклопропан, метилциклобутан, цикlopентан.

## 6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

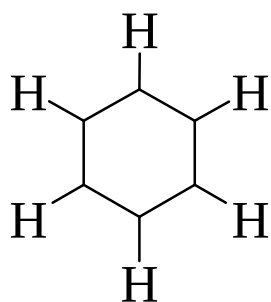
Первый представитель ароматических углеводородов - бензол известен с 1825 года. Впервые его выделил Фарадей из китового жира - ворвань.

### 6.1. Строение бензола

Кекуле предложил структурную формулу бензола в 1865 году.



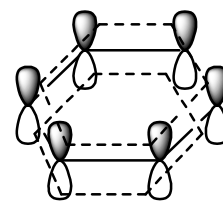
Современная точка зрения на строение бензола: бензол - плоская молекула, атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и объединены в правильный шестиугольник.



Длина связи С-С - 0,139 нм,

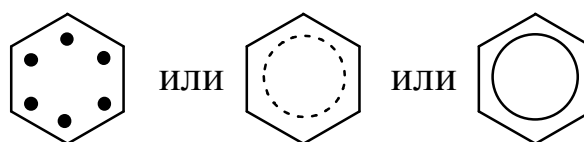
Угол С-С-С -  $120^\circ$

Длина связи С-Н - 0,109 нм



Негибридизованные р-орбитали располагаются перпендикулярно плоскости кольца и при боковом перекрывании образуют единую  $\pi$ -молекулярную орбиталь, расположенную над и под плоскостью цикла (сопряжение р-орбиталей).

Изображение молекулы бензола:



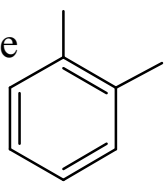
Строение определяет устойчивость бензола. Бензол с трудом вступает в реакции присоединения, так как это связано с разрывом сопряженного электронного облака, что энергетически невыгодно. Также трудно протекают и реакции окисления бензольного кольца. Для бензола характерны реакции электрофильного замещения, которые протекают с сохранением единой  $\pi$ -сопряженной системы негибридных орбиталей и происходит замещение атома водорода электрофильным реагентом.

Ароматичность - необычайно низкая энергия невозбужденного состояния, вызванная делокализацией  $\pi$ -электронов.

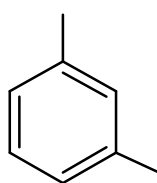
## 6.2. Изомерия

Для ди-, три- и тетразамещенных ароматических углеводородов характерна изомерия положения заместителя и изомерия боковой алкильной цепи.

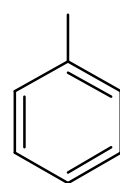
Дизамещенные



*орто*

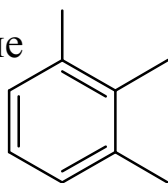


*мета*

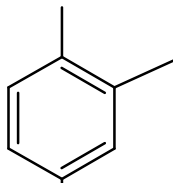


*пара*

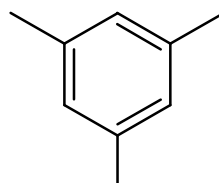
Тризамещенные



рядовой

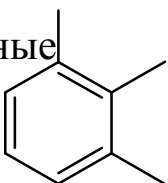


несимметричный

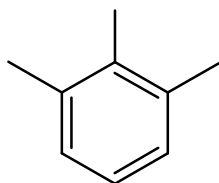


симметричный

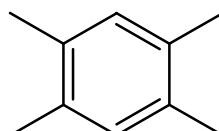
Тетразамещенные



рядовой



несимметричный

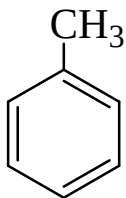


симметричный

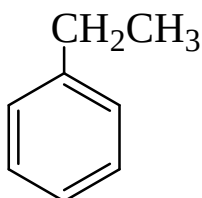
Моно-, пента- и гексазамещенные арены не имеют изомеров, связанных с положением заместителя в кольце.

### 6.3. Номенклатура

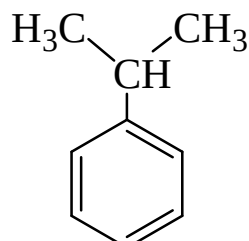
Для многих производных бензола используют либо тривиальные названия, либо заместитель обозначается приставкой перед словом «бензол». Для монозамещенных бензолов в названии цифры не указывают, так как все атомы углерода равноценны.



толуол  
метилбензол

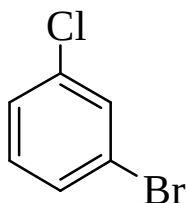


этилбензол

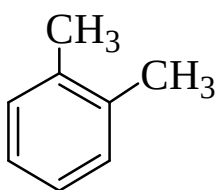


кумол  
изопропилбензол

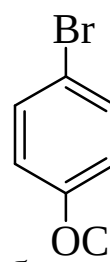
Если в молекуле бензола присутствуют два заместителя, то могут существовать три различных дизамещенных бензола. Они называются соответственно *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенными:



*м*-бромхлорбензол  
1-бром-3-хлорбензол

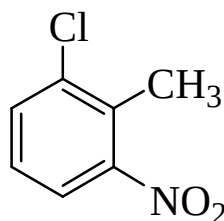


*о*-ксилол  
*о*-диметилбензол  
1,2-диметилбензол



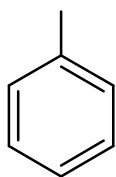
*п*-броманизол  
*п*-бромметокси-  
бензол  
1-бром-4-метокси-  
бензол

Если в бензоле имеется три и более заместителей, то их положение в кольце следует обозначать только цифрами. Во всех случаях названия заместителей перечисляют перед словом «бензол» в алфавитном порядке. Цифра 1 в названии может быть пропущена, а заместитель, с которого начинается отсчет, в этом случае входит в основу названия:

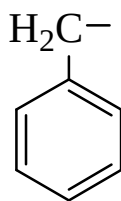


2-метил-3-нитрохлорбензол

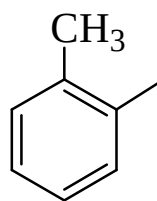
Радикалы бензола и толуола соответственно называют фенил-, бензил- и *о*-, *м*- и *п*-толилы:



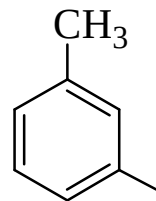
фенил



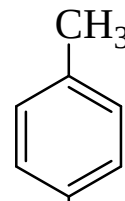
бензил



*о*-ТОЛИЛ



*м*-ТОЛИЛ



*п*-ТОЛИЛ

## 6.4. Методы получения

Способы получения бензола и его производных делятся на промышленные и лабораторные.

### 6.4.1. Промышленные источники

**1. Каменноугольная смола, получаемая из каменного угля.**  
Кокс-металлургия. Каменный уголь - первый источник ароматических углеводородов.

Легкое масло (80-170°C) - бензол, толуол, ксилолы и др.

Среднее масло (170-240°C) - фенол, крезолы и др.

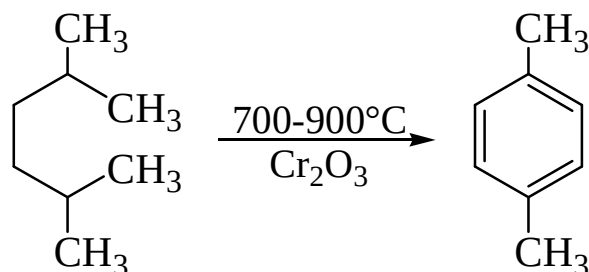
Тяжелое масло (240-270°C) - нафтолы.

Антраценовое масло 270°C.

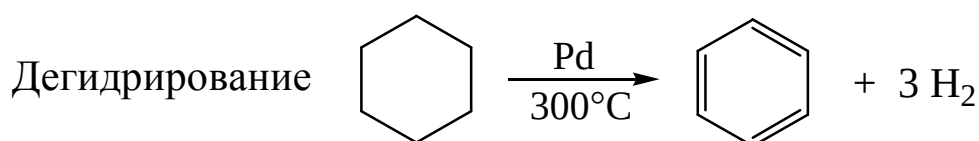
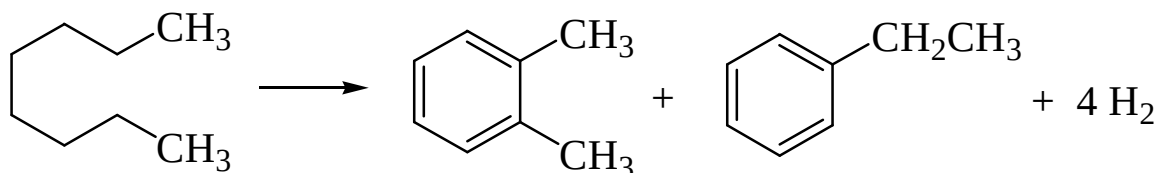
Пек - остаток.

### 2. Нефть.

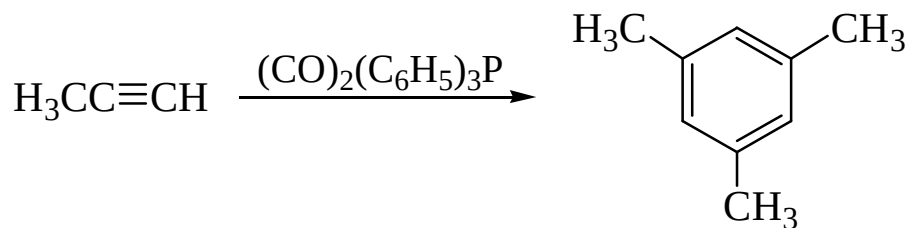
*Ароматизация нефти.*



Велика в решении этой проблемы роль школы химиков Б.А. Казанского, А.Ф. Платэ и др. ИОХ АН СССР, МГУ.

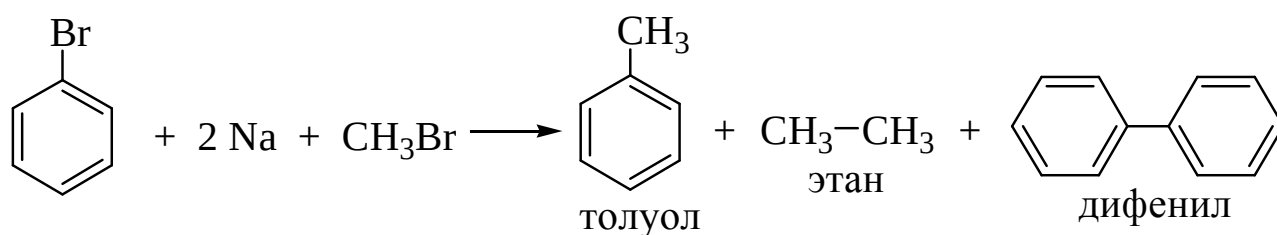


### 3. Из алкинов (Ренне, Зелинский):



#### 6.4.2. Лабораторные способы

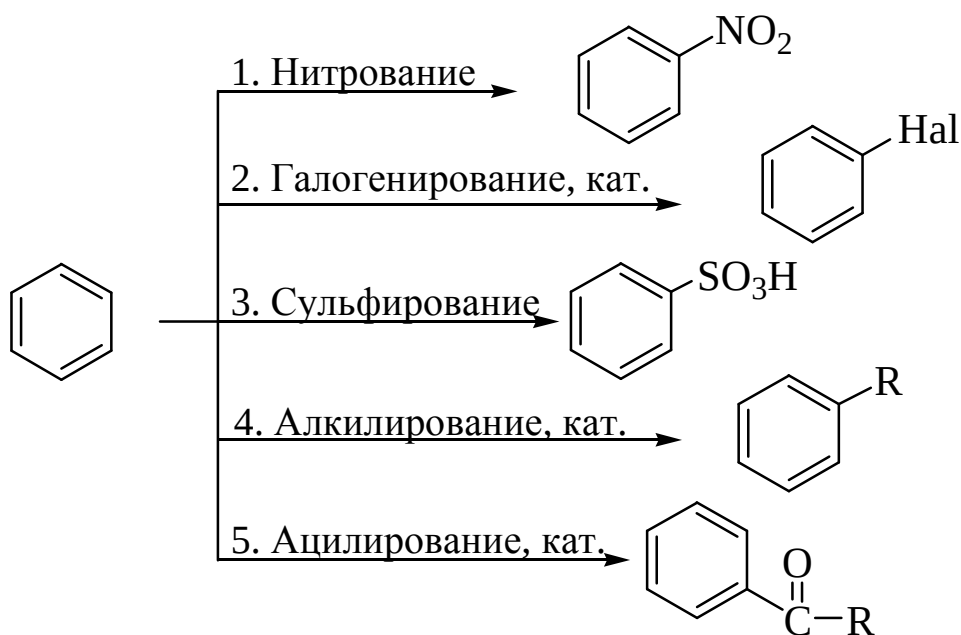
##### 1. Вюрца-Фиттига:



2. **Алкилирование** (реакция подробно рассмотрена в разделе химических свойств).

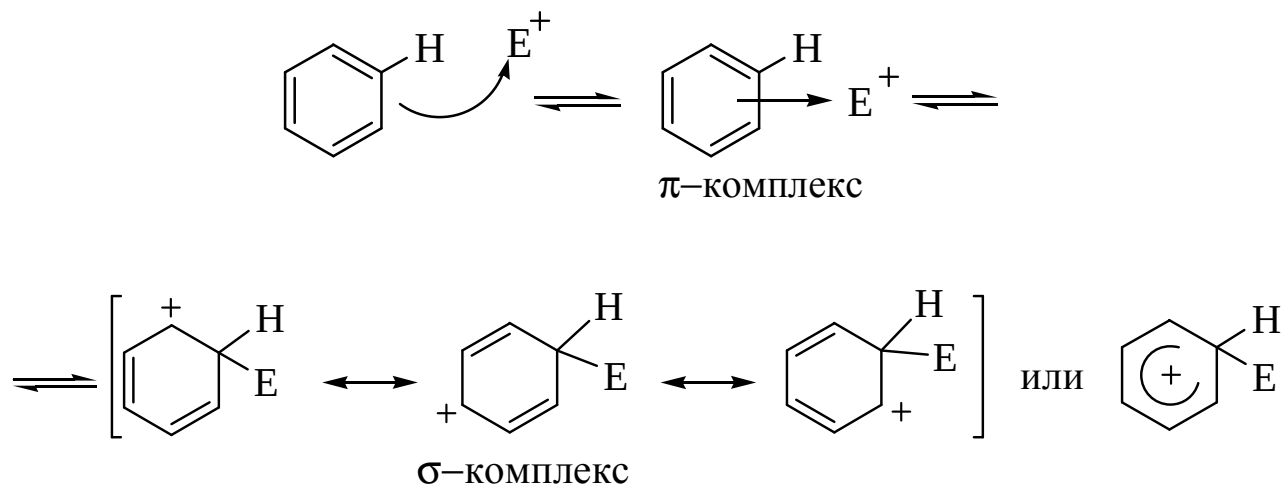
#### 6.5. Химические свойства ароматических углеводородов

В силу строения бензольного кольца для ароматических соединений ряда бензола характерны реакции электрофильного замещения  $S_E$ :

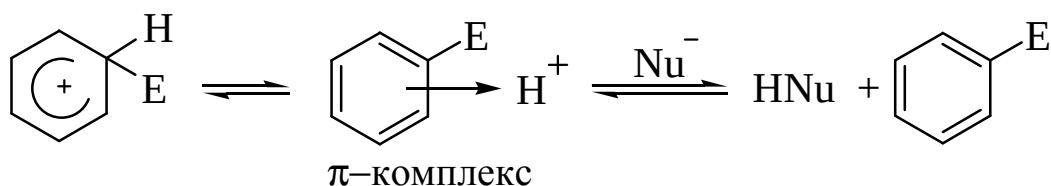


## Механизм реакций электрофильного замещения

1 Стадия – атака бензольного кольца электрофилом, образование  $\pi$ -комплекса и  $\sigma$ -комплекса:



2 Стадия – стабилизация  $\sigma$ -комплекса:



Стабилизация  $\sigma$ -комплекса за счет отщепления протона – энергетически более выгодный процесс, чем присоединение нуклеофильной частицы, так как в этом случае восстанавливается ароматичность системы.

Энергетическая диаграмма реакции ароматического электрофильного замещения имеет следующий вид:



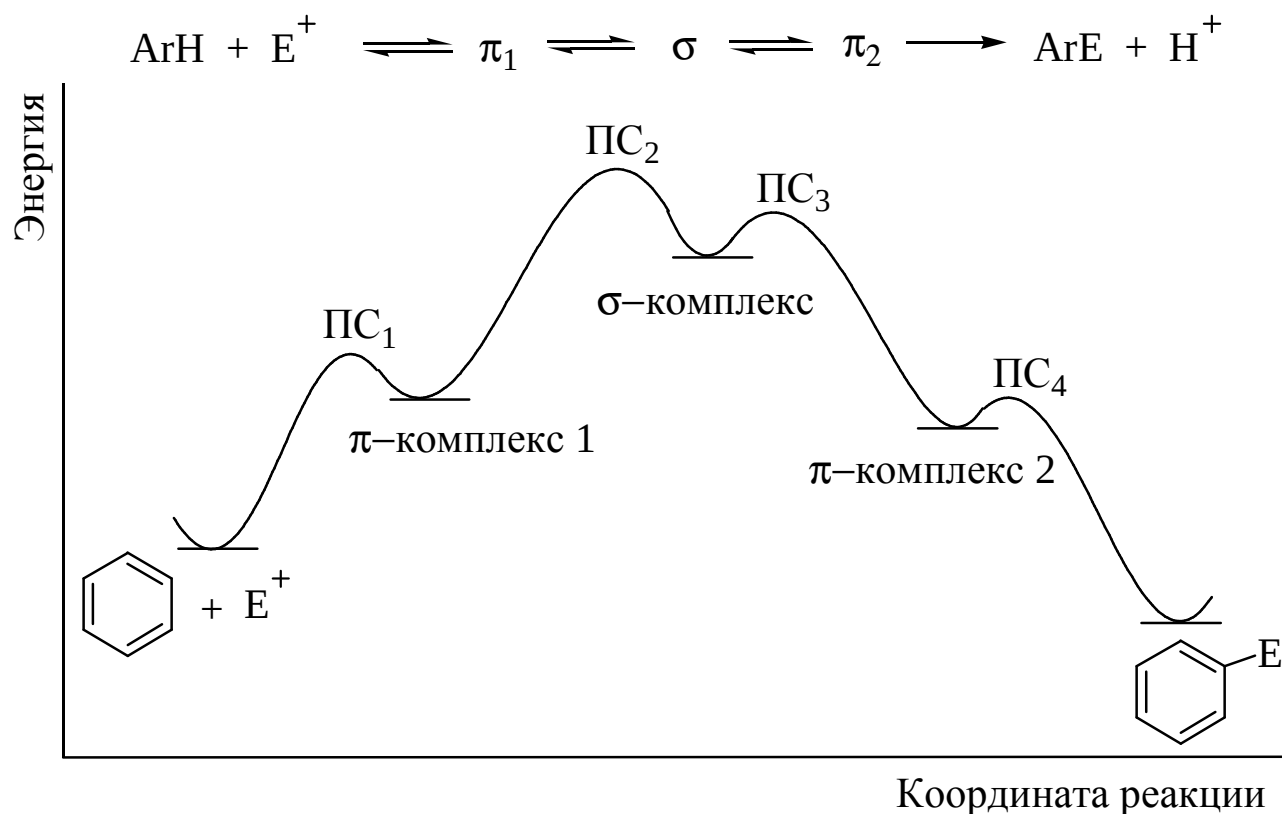
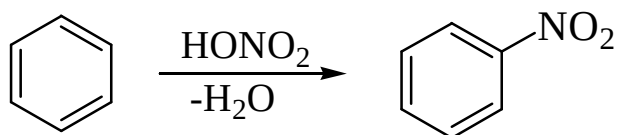


Рис. 10. Энергетическая диаграмма реакции электрофильного замещения бензола

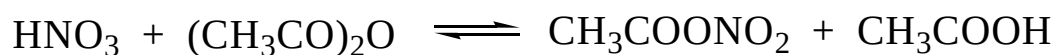
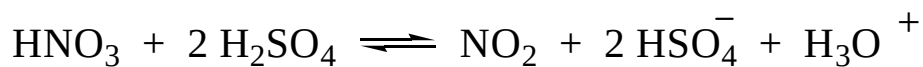
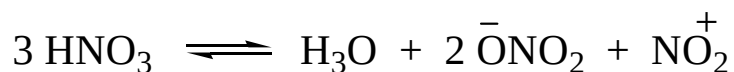
### 6.5.1. Реакции электрофильного замещения

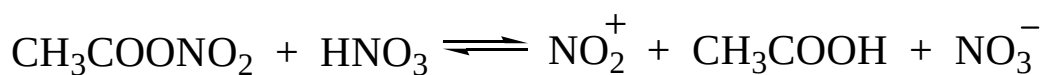
#### 1. Нитрование:



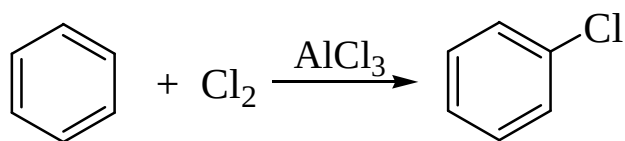
Нитрующие агенты:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  и др.

Образование нитрующей частицы:

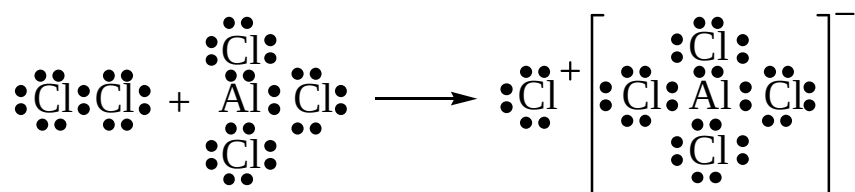




## 2. Галогенирование:

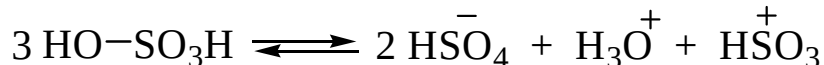


Образование электрофильной частицы:

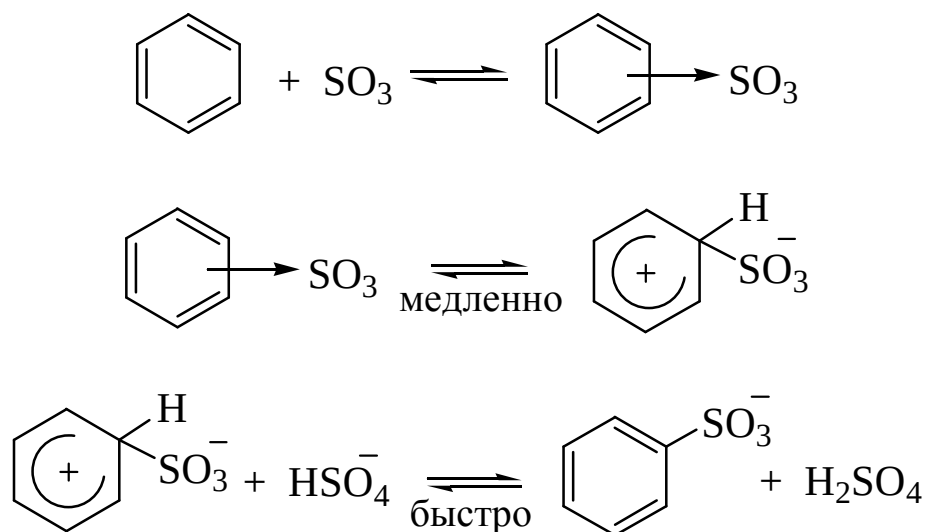


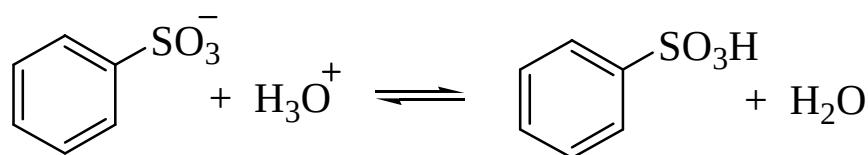
## 3. Сульфирование.

Для сульфирования часто применяется серная кислота, содержащая избыток  $\text{SO}_3$  (олеум). Кислотно-основное равновесие между двумя молекулами серной кислоты:



Для сульфирования можно использовать также и сам серный ангидрид. Хотя серный ангидрид не несет положительного заряда на атоме серы, но он обладает дефицитом электронов и, следовательно, является электрофильной частицей (кислотой Льюиса).

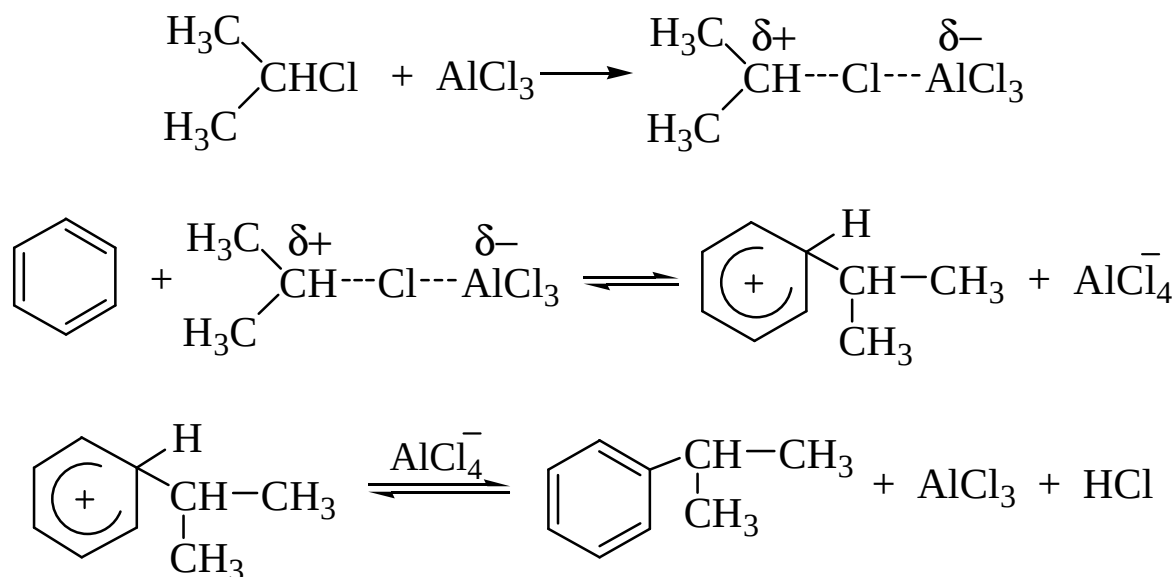




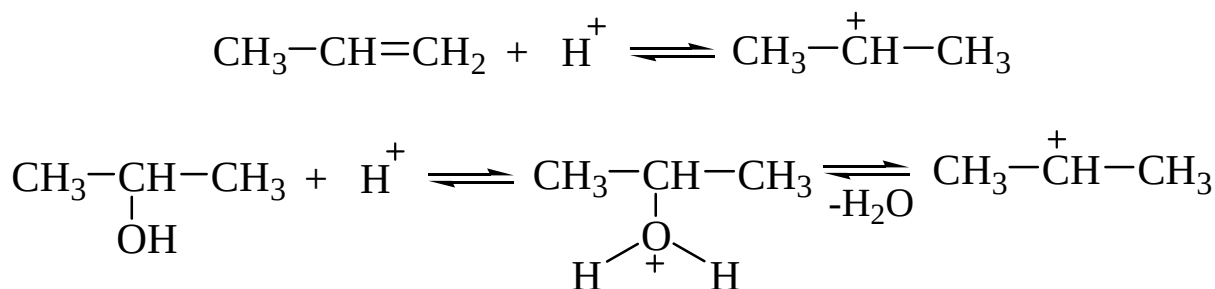
Поскольку бензолсульфо́кислота является сильной кислотой, то она легко диссоциирует с отрывом протона. Реакция сульфирования обратимая. При взаимодействии бензолсульфо́кислоты с перегретым водяным паром при 180°C образуется бензол.

#### 4. Алкилирование по Фриделю – Крафтсу.

Если в качестве алкилирующего агента используют галоидный алкил, электрофилом служит алкильная группа полярного комплекса  $\text{AlCl}_3$  с алкилгалогенидом.

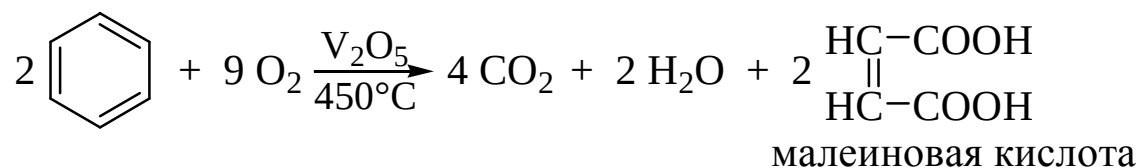


В качестве алкилирующего агента, кроме галоидных алкилов, можно использовать также алкены или спирты в присутствии кислого катализатора. Образование электрофильной частицы происходит при атаке протоном молекулы алкена или спирта:

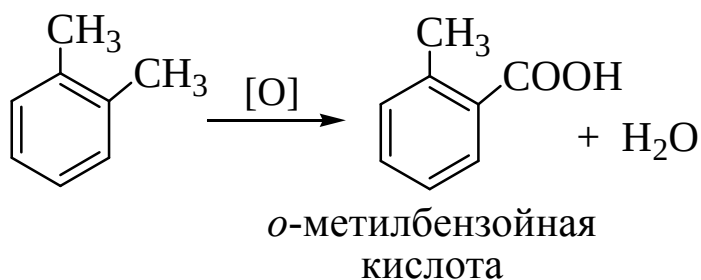
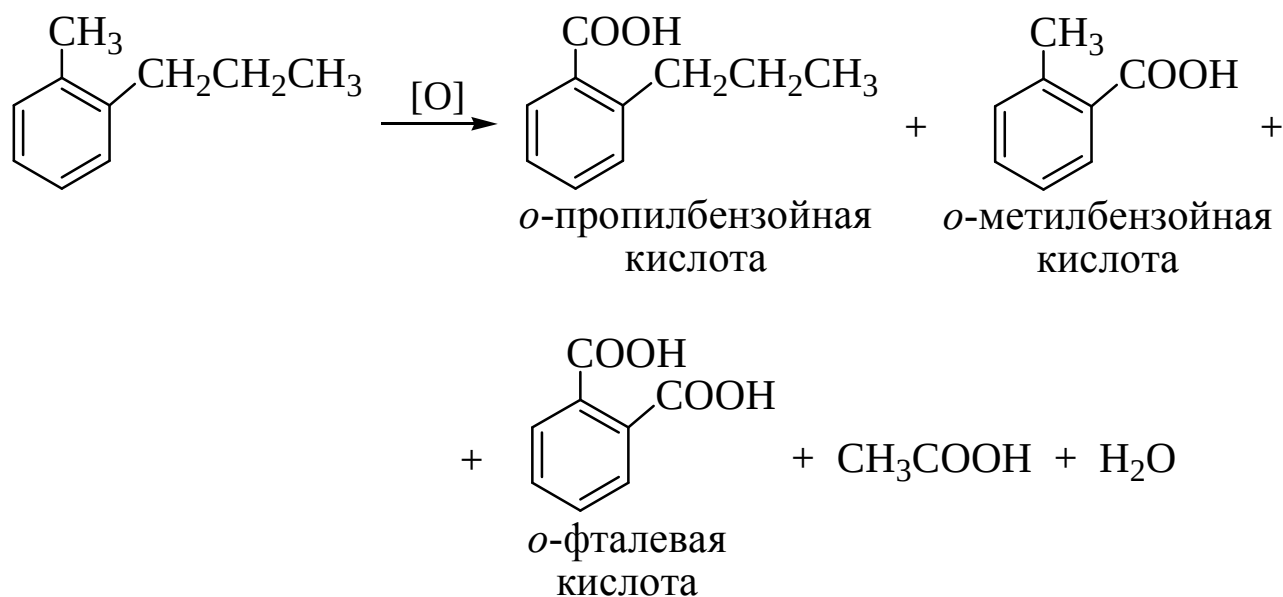
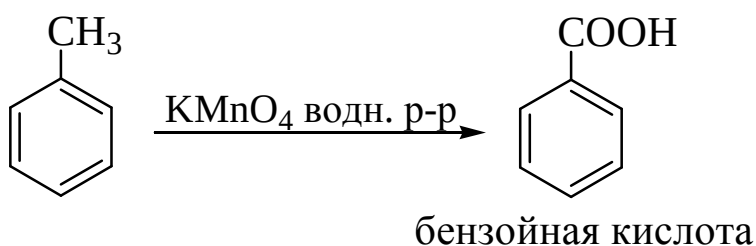


### 6.5.2. Реакции окисления

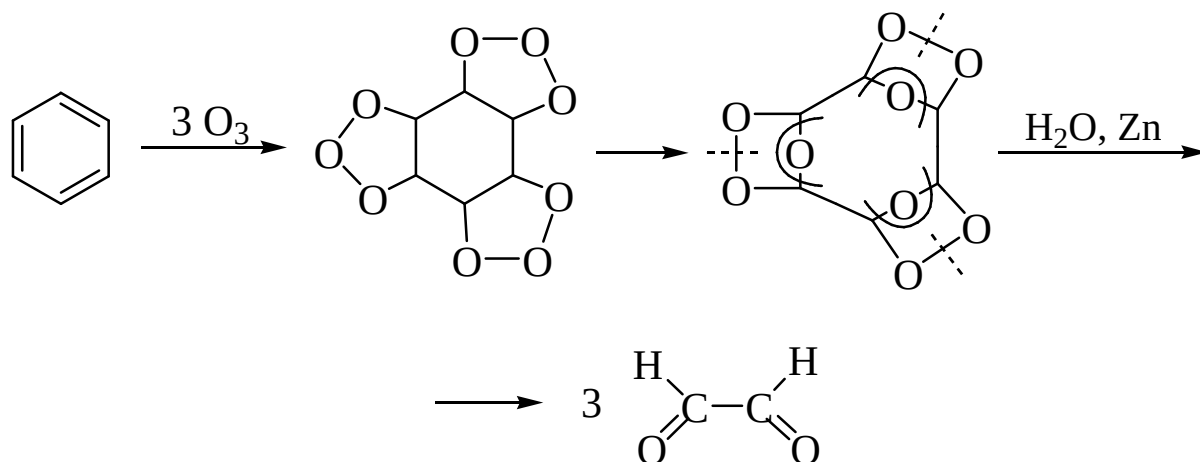
1. Бензольное кольцо в обычных условиях с трудом окисляется в присутствии пентаоксида ванадия  $V_2O_5$ :



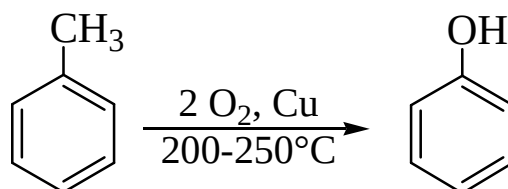
2. Окисление алкилпроизводных бензола идет с образованием ароматических карбоновых кислот:



### 3. Озонолиз:



### 4. Каталитическое окисление гомологов бензола кислородом в присутствии медного катализатора.



### 6.6. Правила ориентации в бензольном ядре

Наличие заместителя в молекуле бензола требует ответа на два вопроса:

1. Какое влияние оказывает заместитель на скорость реакции – замедляет или ускоряет ее по сравнению со скоростью реакции незамещенного бензола?

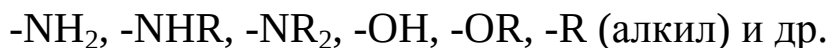
2. В какое положение бензольного кольца он направляет электрофильную частицу  $\text{E}^+$ ?

Эти вопросы связаны с перераспределением электронной плотности в бензольном кольце.

Заместители в бензольном кольце делятся на 2 группы.

Электронодонорные заместители увеличивают электронную плотность в бензольном кольце и облегчают атаку электрофилом, замещение происходит в *o*- и *n*-положения. Реакции проходят быстрее,

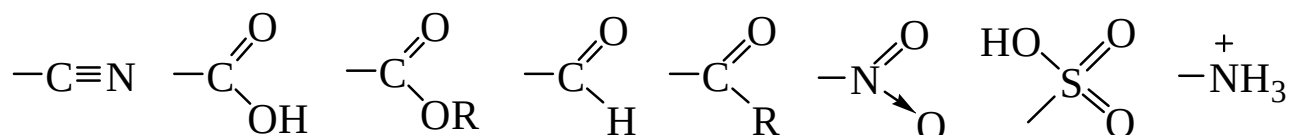
чем в случае незамещенного бензола. Электронодонорными свойствами обладают следующие заместители:



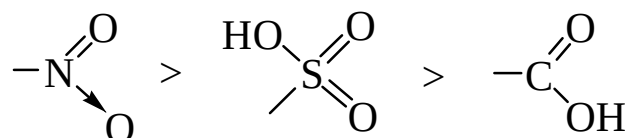
Ряд по увеличению активности электронодонорных заместителей (увеличение скорости реакции):



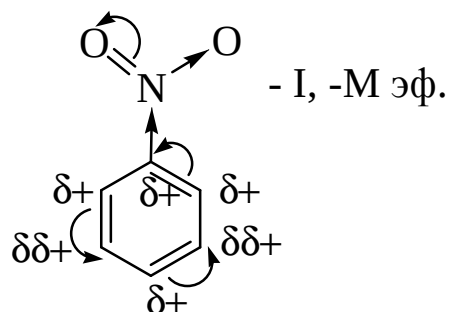
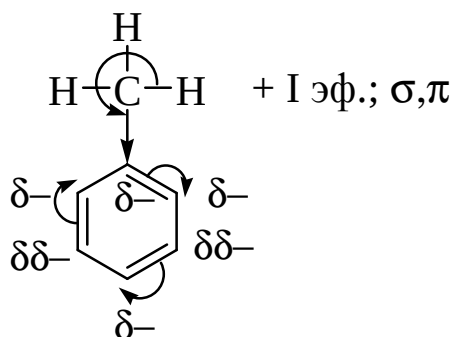
Электроноакцепторные заместители, напротив, понижают электронную плотность в бензольном кольце, что затрудняет взаимодействие с электрофилом и приводит к снижению скорости реакции замещения по сравнению с незамещенным бензолом, атака электрофилом осуществляется в *м*-положения бензольного кольца. Акцепторными свойствами обладают следующие функциональные группы:



Ряд по увеличению активности электроноакцепторных заместителей (уменьшение скорости реакции):



Рассмотрим влияние этих заместителей на реакцию электрофильного замещения.



Метильная группа проявляет донорные свойства по отношению к бензольному кольцу за счет *+I*-эффекта и эффекта гиперконъюгации (сверхсопряжения), что приводит к повышению электронной плотно-

сти в *о*- и *п*-положениях и, следовательно, к активации молекулы толуола в реакциях с электрофильными агентами и вступлению нового заместителя именно в *о*- и *п*-положения. Нитрогруппа обладает электроноакцепторными свойствами по отношению к бензольному кольцу из-за сильных  $-M$ - и  $-I$ -эффектов. Это приводит к уменьшению электронной плотности в *о*- и *п*-положениях бензольного кольца и дезактивации нитробензола по сравнению с незамещенным бензолом. *м*-Положения молекулы нитробензола менее чувствительны к влиянию нитрогруппы, частичный положительный заряд на этих атомах углерода меньше, чем в *о*- и *п*-положениях, поэтому в этом случае атака электрофила происходит в *м*-положение бензольного кольца.

**Особенности влияния галогенов.** Галогены дезактивируют молекулу бензола в реакциях электрофильного замещения, но направляют электрофильный агент в *о*- и *п*-положения бензольного кольца. Это связано с тем, что  $-I$ -эффект атомов галогенов сравним с  $+M$ -эффектом.

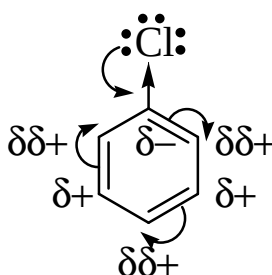


Таблица 7

**Влияние заместителей в бензольном ядре на электрофильное замещение**

| <i>Орто</i> -, <i>пара</i> -ориентанты                                                                              | <i>Мета</i> -ориентанты                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Активируют ароматическое кольцо<br>-OH, -OR<br>-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub><br>-NHCOR<br>Алкил<br>Арил | Дезактивируют ароматическое кольцо<br>-CN<br>-COOH<br>-COOR<br>-CHO<br>-NO <sub>2</sub><br>- <sup>+</sup> NR <sub>3</sub><br>-SO <sub>3</sub> H, -SO <sub>2</sub> OR |
| Дезактивируют<br>F, Cl, Br, I                                                                                       |                                                                                                                                                                      |

Хотя заместители и подразделяются для удобства на два класса – *о*-, *п*- и *м*-ориентанты (табл. 7), однако, практически существует очень мало реакций, в которых образовались бы только *о*-, *п*- или *м*-замещенные. Большинство реакций приводит к получению всех трех изомеров, а ориентирующее влияние сказывается на том, какой из них образуется в избытке.

В табл. 8 показано, что большинство *о*-, *п*-ориентирующих заместителей дают больше продуктов *пара*-замещения, чем *орто*-, несмотря на то, что *орто*-положений два. Причиной тому служат стерические факторы. В качестве примера приведем данные по изомерному составу смеси продуктов реакции нитрования различных производных бензола:

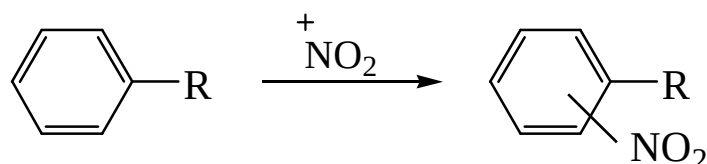


Таблица 8

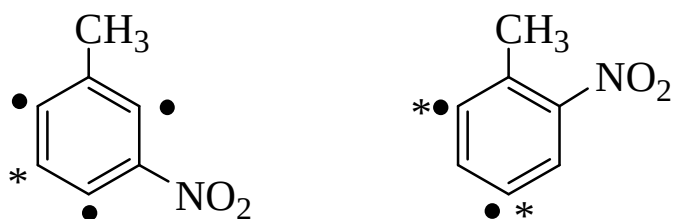
**Распределение изомеров при нитровании производных бензола**

| R                                             | Распределение продуктов, % |             |             |
|-----------------------------------------------|----------------------------|-------------|-------------|
|                                               | <i>орто</i>                | <i>пара</i> | <i>мета</i> |
| CH <sub>3</sub>                               | 58                         | 38          | 4           |
| F                                             | 12                         | 88          | -           |
| Cl                                            | 30                         | 70          | -           |
| Br                                            | 37                         | 62          | 1           |
| I                                             | 38                         | 60          | 2           |
| COOH                                          | 19                         | 1           | 80          |
| <sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | -                          | 11          | 89          |

### ***Электрофильное замещение в дизамещенных бензолах***

При наличии в бензольном кольце двух заместителей разного типа, действующих несогласованно, место вступления нового заместителя определяет активирующий (электронодонорный) заместитель:





где • - место вступления заместителя, определяемое группой  $\text{CH}_3$ ,  
 \* - группой  $\text{NO}_2$ .

Если оба ориентанта одного типа, то место вступления определяет более сильный, а если заместители не очень отличаются по силе, то образуются смеси продуктов.

Ориентация в дизамещенных аренах может быть и согласованной, как в случае *o*-нитротолуола.

## 6.7. Отдельные представители

*Бензол* широко применяется в химической промышленности при получении различных функциональных производных бензола, таких как анилин, фенол и др. а также лекарственных препаратов, красителей, взрывчатых веществ, инсектицидов, полимерных материалов. Используется в качестве растворителя.

*Толуол* главным образом применяется в производстве взрывчатых веществ (тринитротолуол, тротил), бензойного альдегида, фенола и хлористого бензила – полупродуктов анилокрасочной, парфюмерной, пищевой и других отраслей промышленности, а также как растворитель.

*Ксилолы* в виде смеси трех изомеров используются в основном как растворитель и как компонент моторного топлива (октановое число более 120). Широкое применение получили отдельные изомерные ксилолы, особенно *n*-ксилол (как исходное сырье в производстве синтетического волокна лавсан). *Аминоксилолы* (ксилидины) применяются в качестве антидетонаторов.

*Этилбензол* применяется преимущественно для получения стирола.

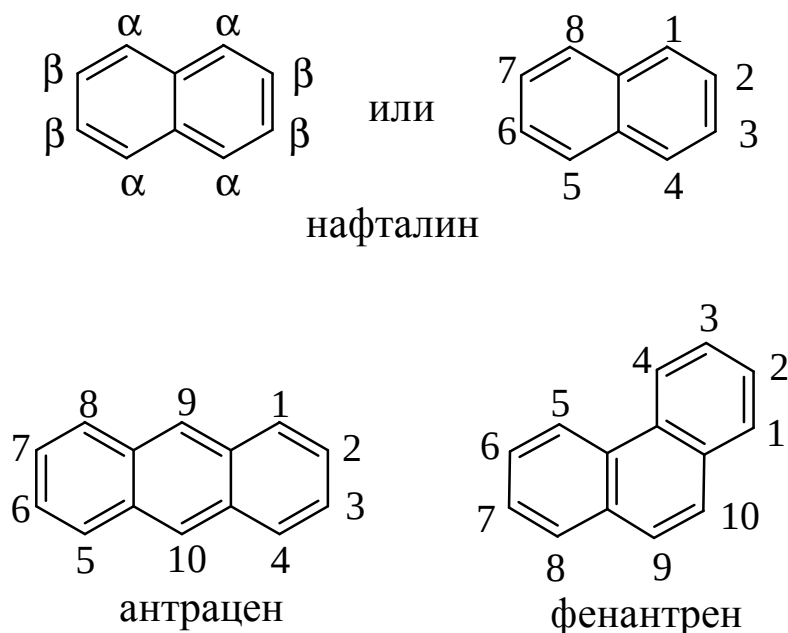
*Кумол* применяется в промышленном синтезе фенола и ацетона.

## 6.8. Ароматические соединения с конденсированными ядрами

Два ароматических кольца, имеющих два общих углеродных атома, называются конденсированными. Простейший представитель ароматических соединений с двумя конденсированными ядрами – нафталин. Существуют ароматические соединения с тремя конденсированными ядрами – антрацен, фенантрен.



Положения углеродных атомов в конденсированных системах обозначаются следующим образом:



Для нафталена 1,4,5,8–положения –  $\alpha$ -положения, 2,3,6,7 –  $\beta$ -положения.

Рассмотрим химию простейшего и наиболее важного из конденсированных ароматических углеводородов - химию нафталена.

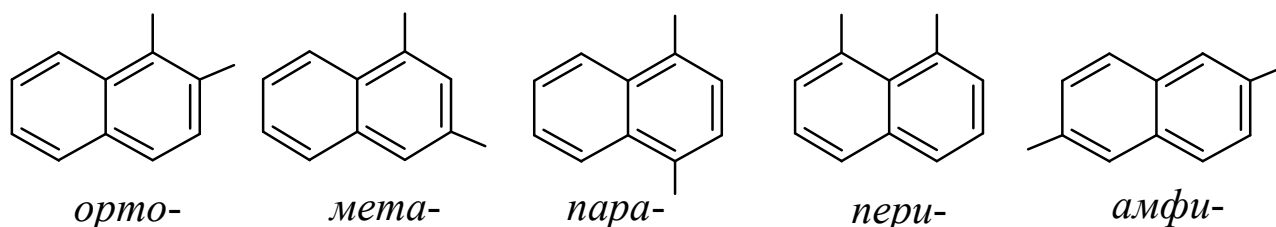
### 6.8.1. Нафталин

Нафталин - бесцветное кристаллическое вещество с т. пл.  $80^{\circ}\text{C}$ , т. кип.  $218^{\circ}\text{C}$ , легко возгоняется, обладает характерным запахом.

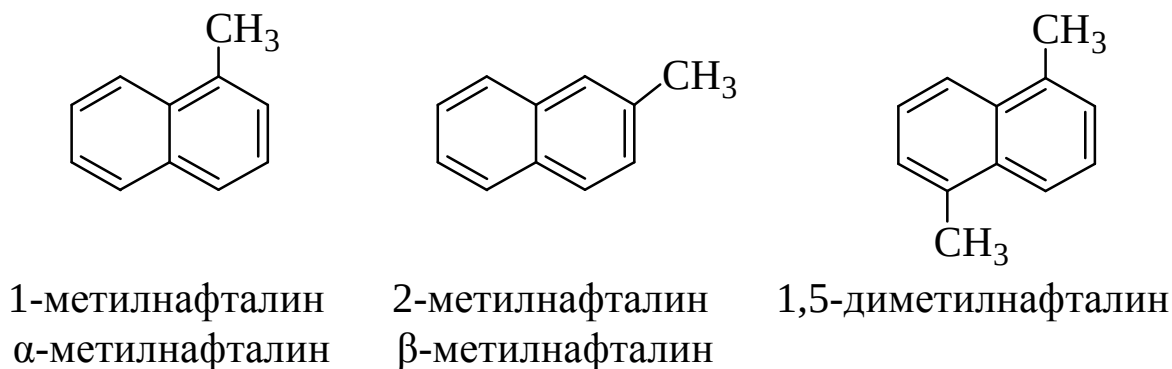
#### Изомерия, номенклатура

Для монозамещенных нафталинов возможны два изомера –  $\alpha$  и  $\beta$ .

Для дизамещенных возможно уже 10 изомеров. По систематической номенклатуре местоположение заместителей обозначают цифрами. Для некоторых дизамещенных сохранились и названия по рациональной номенклатуре.



Ниже приведены названия замещенных нафталинов.

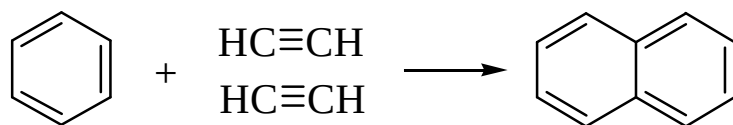


#### Способы получения

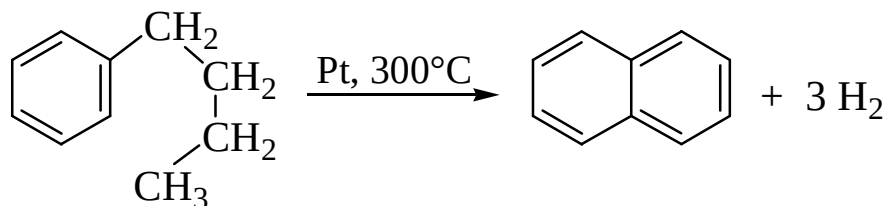
**Промышленным источником** получения является каменноугольная смола и продукты пиролиза нефти (фр.  $180-230^{\circ}\text{C}$ ).

**Синтетически** нафталин может быть получен следующими способами:

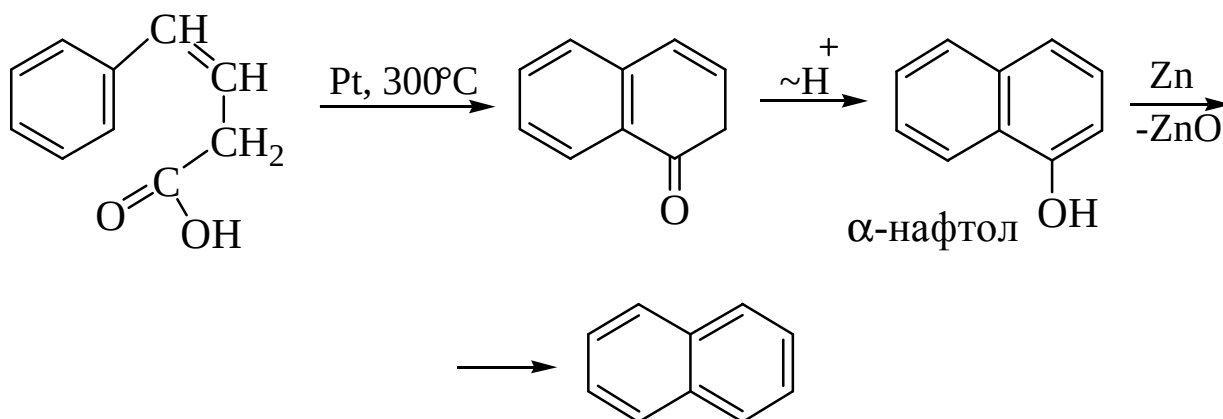
**1. При пропускании паров бензола и ацетилена над нагретым углем при 400 °С:**



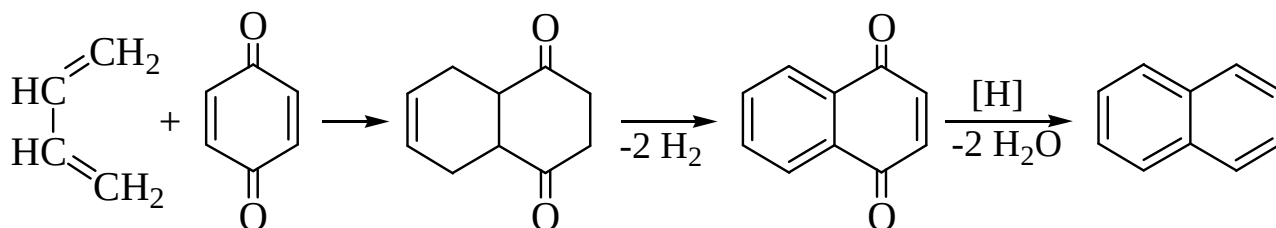
**2. Дегидрогенизацией гомологов бензола, содержащих в боковой цепи не менее четырех атомов углерода:**



**3. Из стирилуксусной кислоты:**



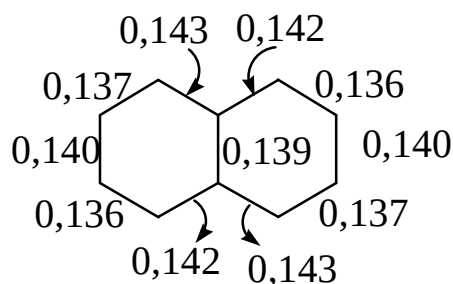
**4. Различные варианты диенового синтеза:**



### Структура нафталина

Еще в 1868 г. были получены данные, согласно которым нафталин содержит два эквивалентных сконденсированных бензольных кольца, лежащих в одной плоскости.

Согласно экспериментальным данным нафталин по своим свойствам относится к ароматическим соединениям. С теоретической точки зрения нафталин имеет структуру, необходимую для того, чтобы быть ароматическим соединением: он содержит плоские шестичленные кольца. Рассмотрение атомных орбиталей показывает, что его структура допускает образование  $\pi$ -облаков, содержащих 6 электронов - ароматический секстет. Десять атомов углерода расположены по углам двух сочлененных шестиугольников. Каждый атом углерода связан с тремя другими атомами  $\sigma$ -связями. Поскольку они образуются при перекрывании тригональных  $sp^2$ -орбиталей, то все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости. Выше и ниже этой плоскости находится  $\pi$ -облако, образующееся в результате перекрывания  $p$ -орбиталей и имеющее форму восьмерки. Рентгеноструктурный анализ показал, что в нафталине длина С-С-связей различна. Энергия сопряжения 255 кДж/моль (61 ккал/моль.)



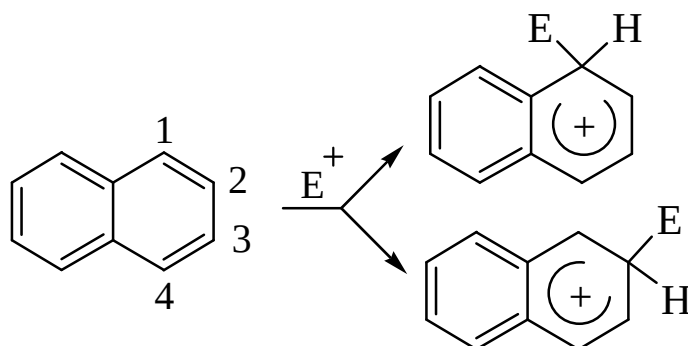
### *Химические свойства*

Нафталин является ароматическим соединением, по своим свойствам во многом напоминающим бензол. Нафталин обычно не вступает в реакции присоединения, характерные для ненасыщенных соединений, однако эта устойчивость проявляется в меньшей степени, чем для бензола. Нафталин менее ароматичен и более неопределен, чем бензол.

Для нафталина типичны реакции электрофильного замещения,  $\pi$ -электронное облако является источником электронов, доступных для электрофильного реагента, присоединяющегося к кольцу с образовани-

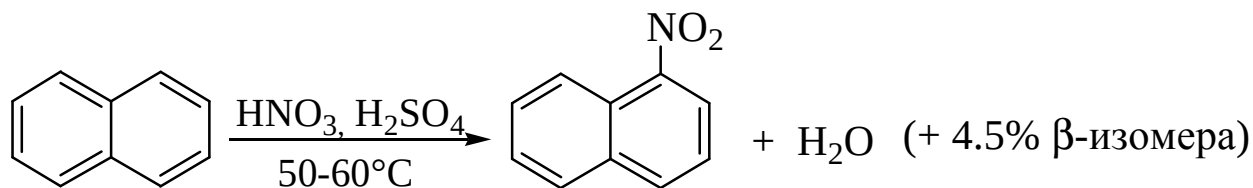
ем промежуточного карбениевого иона, при отщеплении от которого протона восстанавливается ароматическая система.

Следует отметить, что связи 1, 2 более похожи на двойные, чем 2, 3. Связи 1, 2 и 3, 4 в нафталине в некоторой степени аналогичны сопряженной системе в 1,3-бутадиене. Это находит отражение в определенной активности  $\alpha$ -положений к электрофильным реагентам и в реакциях присоединения, характерных для диеновых углеводородов. При вступлении электрофильного реагента в  $\alpha$ -положение возникающий промежуточный  $\sigma$ -комплекс более энергетически выгоден в сравнении с  $\sigma$ -комплексом, образующимся при атаке  $\beta$ -положения.

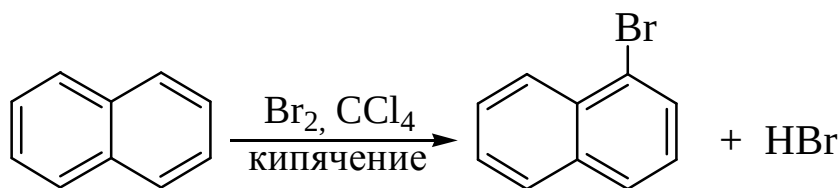


Нафталин вступает в реакции замещения легче бензола. При этом заместители почти всегда вступают в  $\alpha$ -положение.

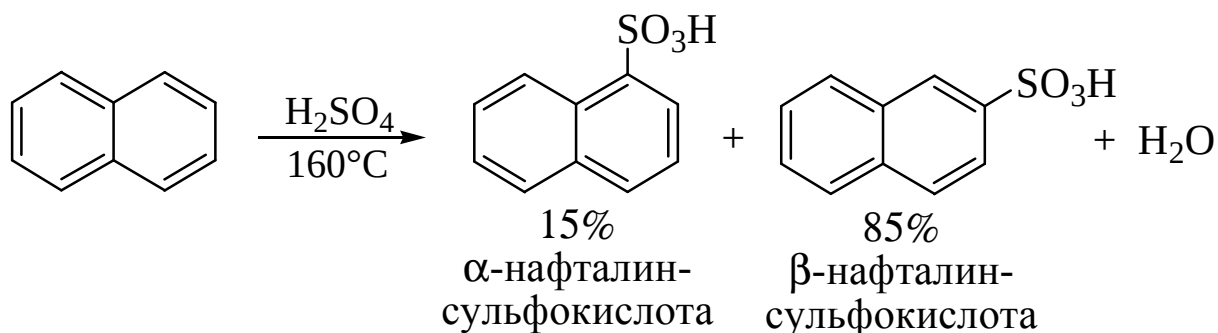
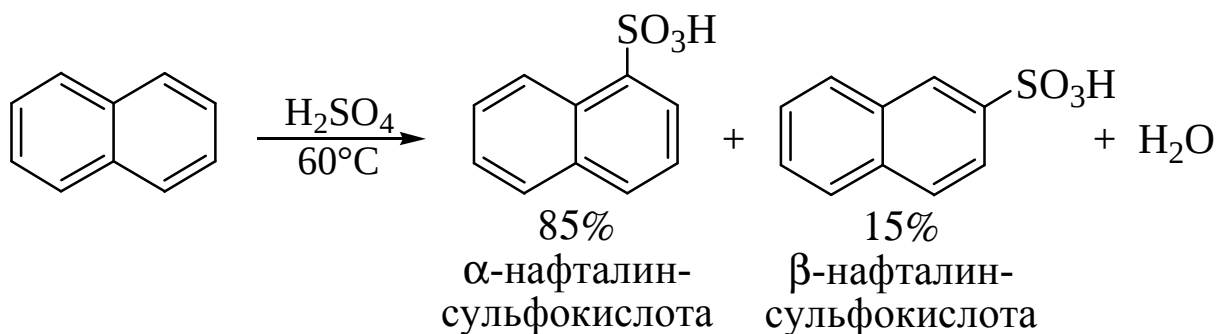
**1. При нитровании** нафталина азотной кислотой в смеси с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $50-60^\circ\text{C}$  образуется почти исключительно  $\alpha$ -нитронафталин:



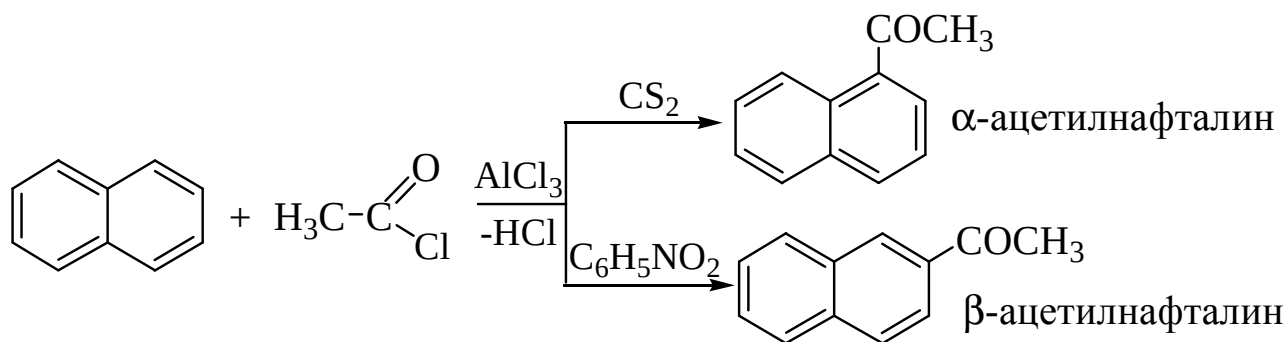
**2. Хлорирование и бромирование нафталина** протекает очень легко и не требует катализатора:



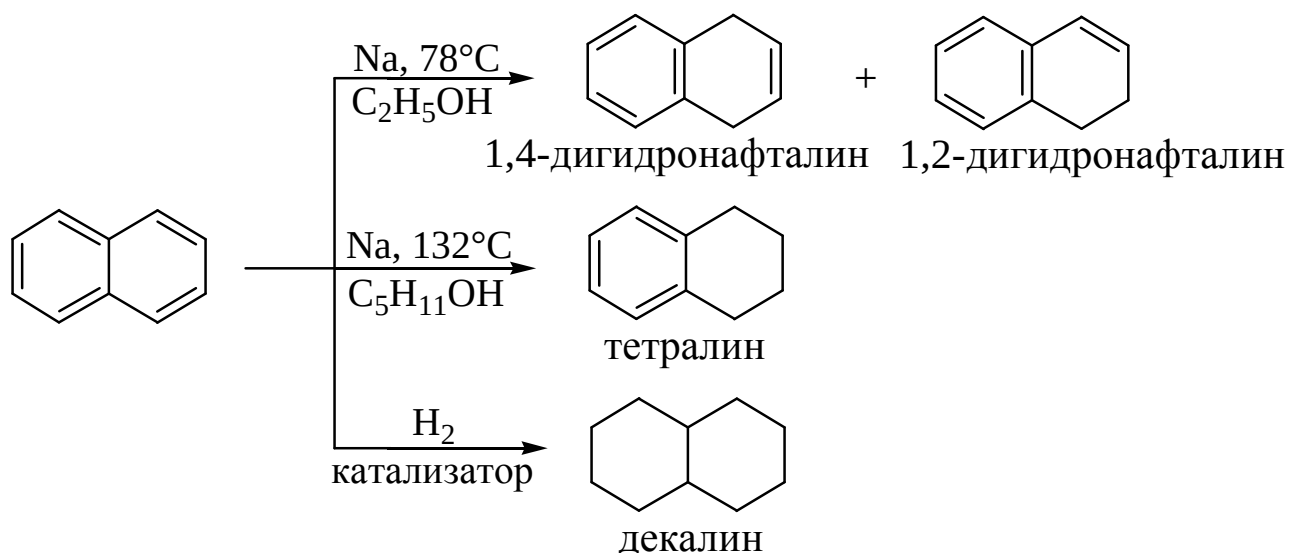
3. Наиболее важной является **реакция сульфирования**, на направление замещения оказывает влияние температура:



4. **Ацилирование по Фриделю-Крафту** в зависимости от растворителя приводит к α- или β-изомеру:

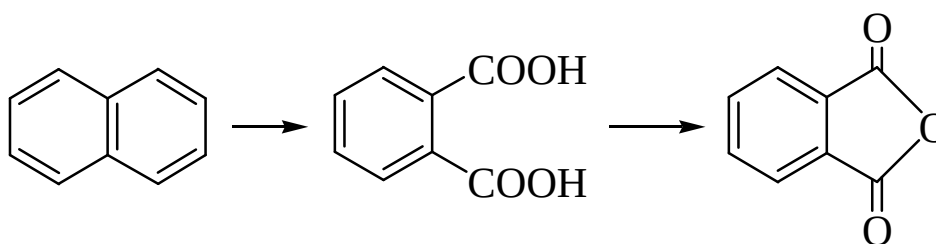


5. **Реакции присоединения к нафталину** протекают легче, чем в случае бензола. Восстановление нафталина осуществляется обычными восстановителями:

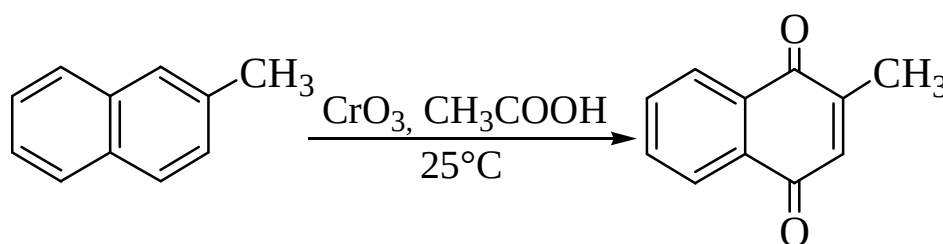


Каталитическое гидрирование приводит к образованию смеси тетралина и декалина.

**6. Окисление нафталина** кислородом воздуха в присутствии  $\text{V}_2\text{O}_5$  приводит к разрушению одного кольца:



Осторожное окисление нафталина и его гомологов приводит к потере ароматичности с образованием хинонов (в отличие от гомологов бензола):



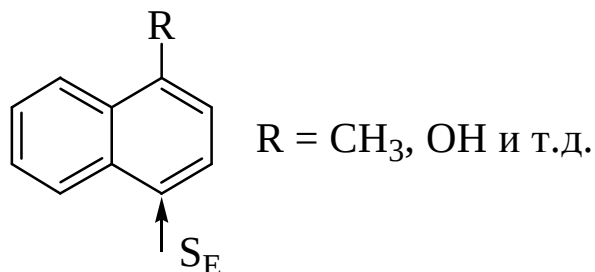
### ***Ориентация электрофильного замещения в нафталине***

Как и в случае ряда бензола, заместители в нафталиновом кольце оказывают влияние на вступление электрофильной частицы. Кроме то-

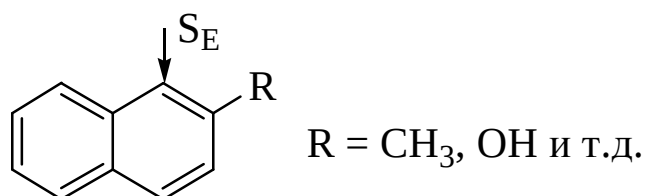


го, оказывает влияние и различная реакционная способность  $\alpha$  - и  $\beta$  - положений нафталинового кольца.

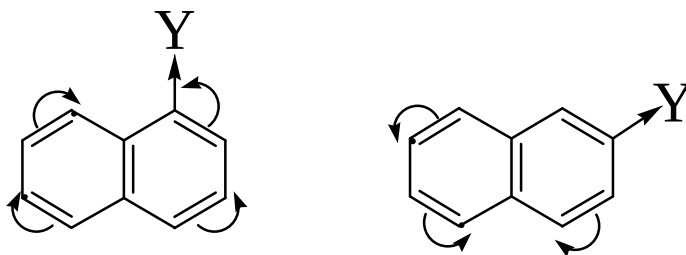
1. Электронодонорный заместитель в  $\alpha$ -положении ориентирует новый заместитель в то же кольцо в положение 4:



2. Если такой заместитель находится в  $\beta$ -положении, то ориентация происходит в *орто*-положение ( $\alpha$ ):

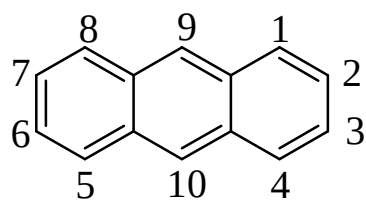


Если в одном из колец находится электроноакцепторный заместитель, то такое кольцо дезактивируется к электрофильному замещению и новая электрофильная частица вступает во второе кольцо преимущественно в положения 5 и 8:

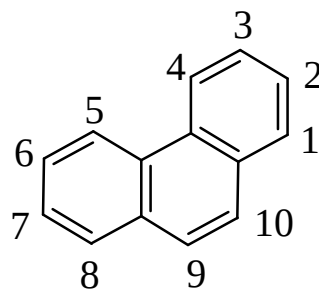


### 6.8.2. Антрацен и фенантрен

Источником получения антрацена и фенантрена является каменно-угольная смола:



антрацен

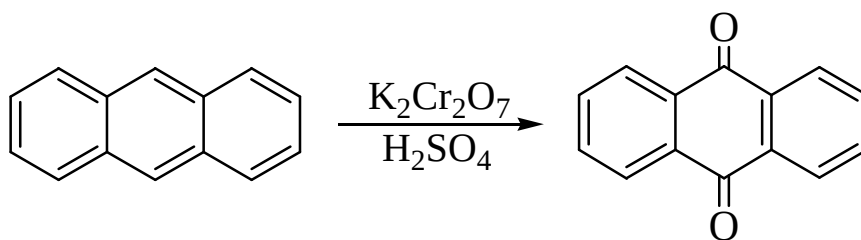


фенантрэн

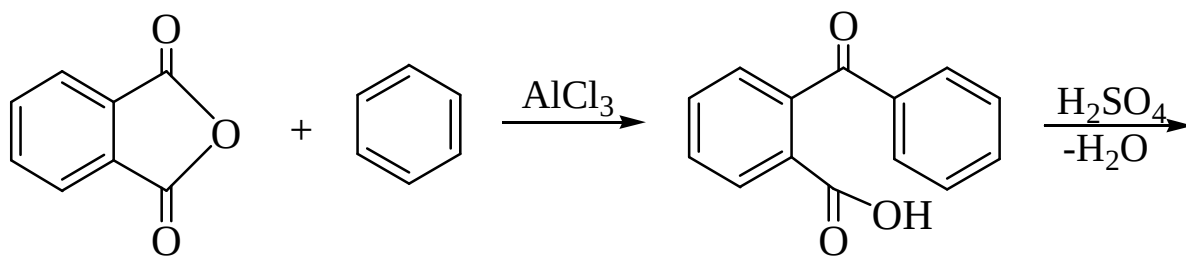
По своим свойствам они относятся к ароматическим соединениям. Молекулы плоские. Характерна еще большая неопределенность, чем для нафталина. Наиболее активными являются положения 9, 10. Легко присоединяют  $H_2$ ,  $Br_2$  по этим положениям. Антрацен и фенантрэн еще менее устойчивы к реакциям окисления и восстановления, чем нафталин. Окисляются до 9,10-хинонов, восстанавливаются до 9,10-дигидропроизводных.

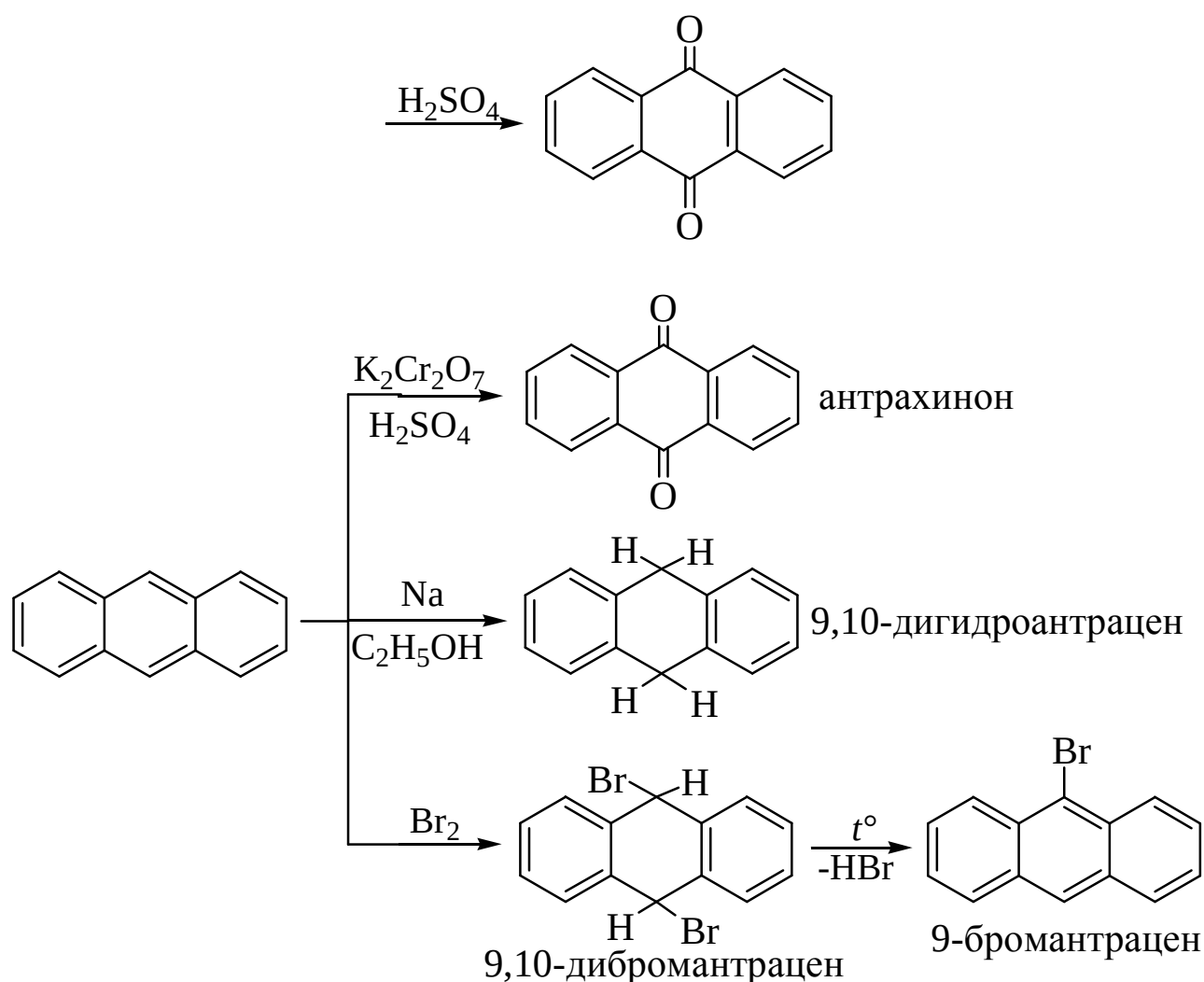
Оба соединения легко вступают в реакции электрофильного замещения, чаще с образованием смеси изомеров или полизамещенных. Производные, за немногим исключением, получают иным путем.

Антрацен используется для синтеза антрахинона, который используется как краситель. Сам антрахинон может быть получен при окислении антрацена

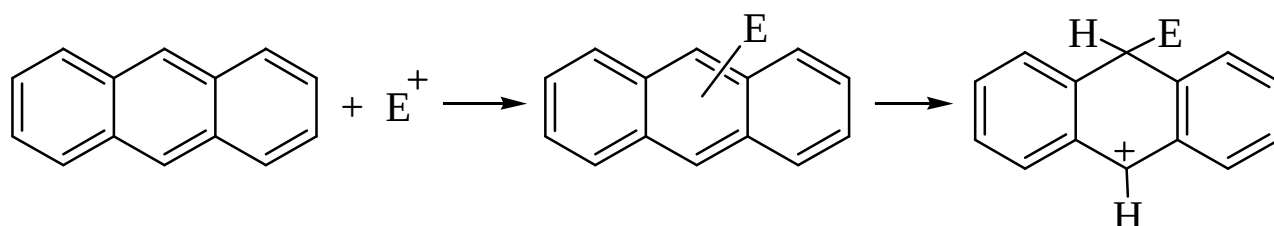


или циклизацией





**Реакция электрофильного замещения** протекает в положение 9, 10 по обычному двухстадийному механизму, но, как правило, сопровождается реакциями присоединения.



Стабилизация карбениевого иона возможна как за счет отщепления протона, так и за счет присоединения нуклеофильной частицы.

Фенантрен, так же, как и антрацен, легко присоединяет в положение 9,10. Эти же положения более активны для электрофильной атаки и легче подвергаются воздействию кислорода.

Сам фенантрен применения не нашел, однако производные его, содержащие полностью или частично гидрированный скелет фенантре-

на, широко распространены в животном и растительном мире (стероиды, алкалоиды, гормоны).

По мере увеличения числа циклов уменьшается устойчивость к реакциям присоединения, снижается ароматичность.

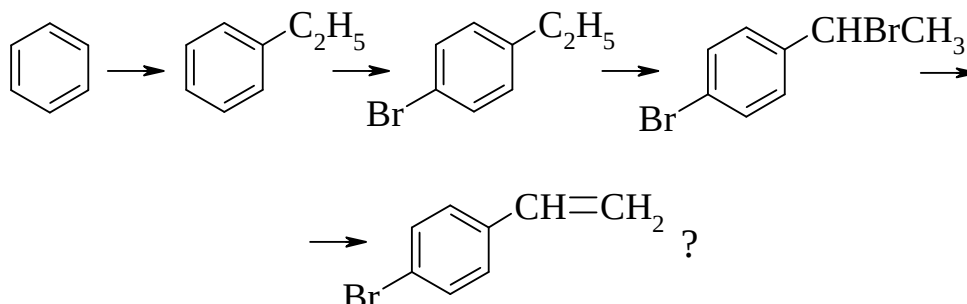
Многоядерные арены привлекают внимание тем, что могут стать сырьем для анилиноокрасочной промышленности и др.

Вместе с тем некоторые из них обладают канцерогенным действием и усиленно изучаются в связи с проблемой возникновения и профилактики рака.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

6.1. Напишите и назовите изомеры ароматических углеводородов общей формулы  $C_8H_{10}$ .

6.2. Действием каких реагентов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:



6.3. Образование каких соединений можно ожидать при действии на толуол следующих реагентов (в скобках указан катализатор): а)  $HNO_3$  ( $H_2SO_4$ ); б)  $HCl + CO$  [ $AlCl_3$ ]; в)  $(CH_3)_3CBr$  [ $AlBr_3$ ]; г)  $CH_3CH=CH_2$  [ $AlCl_3 + HCl$ ]; д)  $(CH_3)_2CHOH$  [ $BF_3$ ]? Приведите механизмы этих реакций.

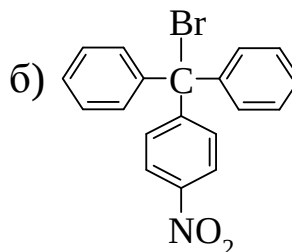
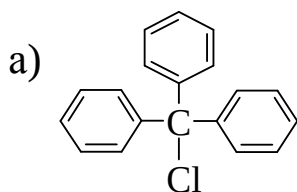
6.4. Объясните, почему при хлорировании хлорбензола *o*- и *n*-изомеры образуются в соотношении 7:9, а при бромировании – 1:9?

6.5. Какие соединения образуются из этилбензола при действии указанных окислителей: а)  $O_3$ , затем  $Zn$  в  $CH_3COOH$ ; б)  $KMnO_4$  в  $H_2SO_4$ ,  $t^\circ$ ? Приведите полные уравнения реакций.

6.6. Какова формула углеводорода состава  $C_{12}H_{18}$ , если при окислении он образует бензолтрикарбоновую кислоту, а при бромировании эквимо-

лекулярным количеством брома в присутствии  $\text{FeCl}_3$  – только одно мо-  
нобромпроизводное?

6.7. Назовите следующие соединения:



6.8. Приведите структурные формулы соединений:

- а) 1-метилнафталина;                      б) 2-бромнафталина;  
в) 1,8-динитронафталина;              г) 9-бромантрацена.

6.9. Сравните ароматичность антрацена и фенантрена. Какое из этих со-  
единений будет вступать в реакцию циклоприсоединения с малеино-  
вым ангидридом?

6.10. Напишите реакции нафталина со следующими реагентами: а)  $\text{Na}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $78^\circ\text{C}$ ; б)  $\text{Na}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ,  $132^\circ\text{C}$ ; в)  $5\text{H}_2$ ,  $\text{Ni}$ ,  $300^\circ\text{C}$ , р; г)  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; д)  $\text{O}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $450^\circ\text{C}$ ; е)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Назовите образую-  
щиеся соединения. Объясните, почему при окислении нафталина не в  
очень жестких условиях затрагивается только одно бензольное кольцо.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемое студентам пособие позволяет сделать заключение, что органическая химия – одна из наиболее динамично развивающихся химических дисциплин. Ежегодно исследователи открывают сотни новых органических реакций, синтезируют десятки тысяч новых соединений. Этот поток новой информации, несомненно, требует постоянного совершенствования теоретических подходов как в оценках реакционной способности органических соединений, так и в стратегии органического синтеза.

Вместе с тем можно надеяться, что, знакомясь с материалами пособия, студент не только получит стимул к изучению последующих дисциплин эколого-биохимического цикла, но и инженерных дисциплин.

## **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

### **Основной**

1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов. СПб.: Иван Федоров, 2006. - 624 с.
2. Травень В.Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: в 3 т. / В.Ф. Травень – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.- Т. I – 368 с., Т. II – 517 с., Т. III – 388 с.: ил.
3. Вопросы и задачи по дисциплине «Органическая химия»: сборник задач и упражнений / Сост. М.Н. Земцова, К.М. Бормашева, Ю.Н. Климочкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2015. – 84 с.

### **Дополнительный**

1. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004.-Ч.1.567с. Ч.3.544 с. Ч.4. 726 с.
2. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. В 2-х кн. – М.: Химия, 1981.
3. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. / Пер. с англ. В.М. Демьянович. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 465 с.
4. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. - Т. I. - 678 с.
5. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. - Т. II. - 651 с.
6. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974. - 1092 с.
7. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1974. - Т. I. - 842 с., Т. II. - 888 с.
8. Днепровский А.С., Темникова Т.Н. Теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1991. - 600 с.

9. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
10. Веселовская Т.К., Мачинская И.В. и др. Вопросы и задачи по органической химии. М.: Высшая школа, 1988. - 255 с.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b>                                 | 3  |
| <b>1. АЛКАНЫ</b>                                | 4  |
| 1.1. Гомологический ряд                         | 4  |
| 1.2. Изомерия                                   | 4  |
| 1.3. Номенклатура                               | 6  |
| 1.3.1. Рациональная номенклатура                | 6  |
| 1.3.2. Систематическая номенклатура (IUPAC)     | 6  |
| 1.4. Способы получения алканов                  | 7  |
| 1.4.1. Промышленные методы                      | 8  |
| 1.4.2. Лабораторные методы                      | 9  |
| 1.5. Физические свойства алканов                | 11 |
| 1.6. Строение и химические свойства алканов     | 12 |
| 1.6.1. Пространственное строение алканов        | 12 |
| 1.6.2. Электронное строение алканов             | 15 |
| 1.6.3. Химические свойства алканов              | 17 |
| 1.7. Отдельные представители                    | 29 |
| <b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ</b>                      | 30 |
| <b>2. АЛКЕНЫ</b>                                | 31 |
| 2.1. Гомологический ряд. Изомерия               | 31 |
| 2.2. Номенклатура                               | 32 |
| 2.3. Промышленные источники алкенов             | 33 |
| 2.4. Методы синтеза алкенов                     | 34 |
| 2.5. Физические свойства алкенов                | 38 |
| 2.6. Строение алкенов                           | 39 |
| 2.7. Химические свойства алкенов                | 40 |
| 2.7.1. Гетерогенное каталитическое гидрирование | 40 |
| 2.7.2. Реакции электрофильного присоединения    | 42 |
| 2.7.3. Реакции радикального присоединения       | 50 |
| 2.7.4. Реакции окисления                        | 51 |
| 2.7.5. Реакции по $\alpha$ -углеродному атому   | 54 |
| 2.7.6. Полимеризация                            | 54 |
| 2.8. Отдельные представители                    | 61 |

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| <b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ</b>                                         | 61 |
| <b>3. АЛКАДИЕНЫ</b>                                                | 62 |
| 3.1. Гомологический ряд диенов                                     | 63 |
| 3.2. Номенклатура                                                  | 63 |
| 3.3. Изомерия                                                      | 64 |
| 3.4. Способы получения алкадиенов                                  | 64 |
| 3.5. Строение и свойства алленов                                   | 68 |
| 3.6. Строение сопряженных диенов                                   | 69 |
| 3.7. Химические свойства сопряженных диенов                        | 70 |
| 3.8. Полимеризация диенов                                          | 77 |
| 3.8.1. Димеризация                                                 | 77 |
| 3.8.2. Полимеризация                                               | 77 |
| <b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ</b>                                         | 80 |
| <b>4. АЛКИНЫ</b>                                                   | 81 |
| 4.1. Гомологический ряд                                            | 81 |
| 4.2. Изомерия                                                      | 81 |
| 4.3. Номенклатура                                                  | 82 |
| 4.4. Способы получения                                             | 82 |
| 4.4.1. Промышленные способы получения ацетилена                    | 82 |
| 4.4.2. Лабораторные способы получения ацетилена и его<br>гомологов | 83 |
| 4.5. Физические свойства                                           | 84 |
| 4.6. Строение алкинов                                              | 84 |
| 4.7. Химические свойства                                           | 85 |
| 4.7.1. Реакции присоединения                                       | 86 |
| 4.7.2. Кислотные свойства ацетилена                                | 90 |
| 4.7.3. Олимеризация ацетиленовых углеводородов                     | 90 |
| 4.7.4. Перегруппировка Фаворского А.Е.                             | 91 |
| 4.8. Отдельные представители                                       | 91 |
| <b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ</b>                                         | 92 |
| <b>5. ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ</b>                   | 93 |
| 5.1. Циклоалканы                                                   | 94 |
| 5.1.1. Номенклатура                                                | 94 |
| 5.1.2. Изомерия                                                    | 95 |

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.3. Способы получения                                             | 98  |
| 5.1.4. Физические свойства                                           | 101 |
| 5.1.5. Химические свойства                                           | 102 |
| 5.1.6. Прочность циклов. Теория напряжения. Строение<br>циклоалканов | 106 |
| 5.2. Полиэдрические алициклические углеводороды                      | 111 |
| 5.3. Применение циклических углеводородов и их производных           | 112 |
| <b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ</b>                                           | 112 |
| <b>6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ</b>                                 | 113 |
| 6.1. Строение бензола                                                | 113 |
| 6.2. Изомерия                                                        | 114 |
| 6.3. Номенклатура                                                    | 115 |
| 6.4. Методы получения                                                | 117 |
| 6.4.1. Промышленные источники                                        | 117 |
| 6.4.2. Лабораторные способы                                          | 118 |
| 6.5. Химические свойства ароматических углеводородов                 | 118 |
| 6.5.1. Реакции электрофильного замещения                             | 120 |
| 6.5.2. Реакции окисления                                             | 123 |
| 6.6. Правила ориентации в бензольном ядре                            | 124 |
| 6.7. Отдельные представители                                         | 128 |
| 6.8. Ароматические соединения с конденсированными ядрами             | 129 |
| 6.8.1. Нафталин                                                      | 130 |
| 6.8.2. Антрацен и фенантрен                                          | 136 |
| <b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ</b>                                           | 139 |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>                                                    | 141 |
| <b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b>                                      | 142 |

*Учебное издание*

*Составители:*

*ЗЕМЦОВА Маргарита Николаевна*

*БОРМАШЕВА Ксения Михайловна*

*МОИСЕЕВ Игорь Константинович*

## **Углеводороды**

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 05.10.16

Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная

Усл. п. л. 8,56. Уч.-изд. л. 8,12

Тираж 50 экз. Рег. № 135/16

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии  
Самарского государственного технического университета  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус № 8