

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Я. М. Каток, О.Я. Толкач**

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
УГЛЕВОДОРОДЫ И ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Тексты лекций для студентов специальностей:**

*1-25 01 07 «Экономика и управление  
на предприятии», 1-25 01 08 «Бухгалтерский учет, анализ  
и аудит», 1-26 02 02 «Менеджмент по направлениям», 1-26 02 03 «Маркетинг»,  
1-36 01 08 « Конструирование и производство изделий  
из композиционных материалов»,  
1-43 01 06 «Энергоэффективные технологии  
и энергетический менеджмент»*

Минск 2014

УДК 547 (075.8)

ББК 24.2я7

К96

Рассмотрено и рекомендовано редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета

Рецензенты:

кандидат химических наук,

доцент кафедры химии высокомолекулярных соединений

Белорусского государственного университета *Л. Б. Якимцова*;

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

лаборатории химии простагландинов

ГНУ «Институт биоорганической

химии НАН Беларуси» *Т. С. Хлебникова*

К96 Каток, Я. М. Органическая химия. Углеводороды и галогенопроизводные углеводородов. Тексты лекций / Я. М. Каток, О. Я. Толкач. – Минск: БГТУ, 2014. – 98 с.

ISBN 978-985-434-981-7

Тексты лекций предназначены для организации как аудиторной так и самостоятельной, индивидуальной проработки теоретического материала при изучении курса «Органическая химия». В основу построения издания положена классификация органических соединений по функциональным группам. Рассмотрен широкий круг вопросов: нахождение в природе, физические и химические свойства, характеристика основных представителей, применение и влияние на окружающую среду соединений каждого класса. Учебный материал оснащен цветными иллюстрациями: электронные формулы, пространственные шаро-стержневые модели, которые наглядно помогают видеть строение молекул или их реакционных фрагментов.

УДК 547 (075.8)

ББК 24.2я7

УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
2014

Каток Я. М., Толкач О. Я., 2014

# УГЛЕВОДОРОДЫ

## 1. ВВЕДЕНИЕ

**Углеводороды** – органические соединения, в состав которых входят только два элемента: **углерод** и **водород**.

Например:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  и т. п. В общем виде –  $\text{C}_x\text{H}_y$ .

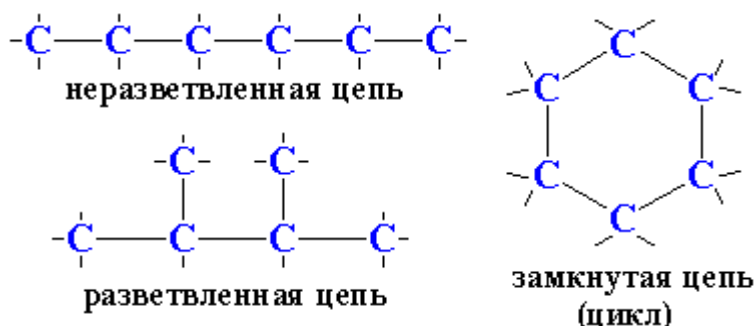
Углеводороды имеют важное научное и практическое значение. Во-первых, представления о строении и свойствах этих веществ служат основой для изучения органических соединений других классов, т. к. молекулы любых органических веществ содержат углеводородные фрагменты. Во-вторых, знание свойств углеводородов позволяет понять исключительную ценность этих соединений как исходного сырья для синтеза самых разнообразных органических веществ, широко используемых человеком.

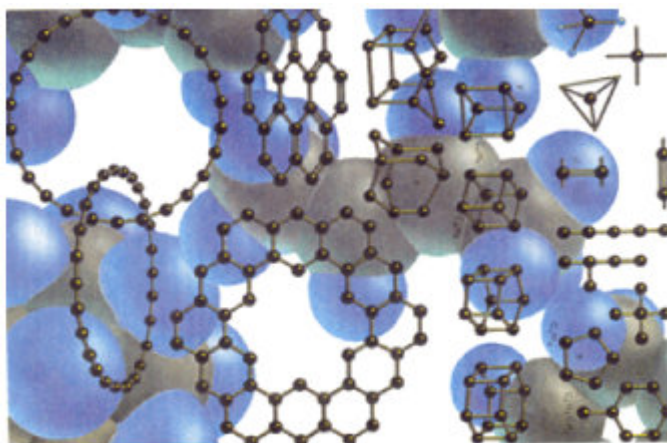
Углеводороды содержатся в земной коре в составе нефти, каменного и бурого углей, природного и попутного газов, сланцев и торфа. Запасы этих полезных ископаемых на Земле не безграничны. Однако до настоящего времени они расходуются главным образом в качестве топлива (двигатели внутреннего сгорания, тепловые электростанции, котельные) и лишь незначительная часть используется как сырье в химической промышленности. Так, до 85% всей добываемой нефти идет на получение горюче-смазочных материалов и лишь около 15% применяется как химическое сырье. Поэтому важнейшей задачей является поиск и разработка альтернативных источников энергии, которые позволят более рационально использовать углеводородное сырье.

### 1.1. Многообразие углеводородов

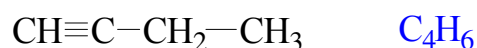
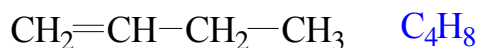
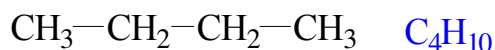
В силу особенностей строения и свойств углерода его соединения с водородом весьма многочисленны и разнообразны. Это обусловлено рядом структурных факторов:

– атомы углерода способны соединяться между собой в цепи различного строения;

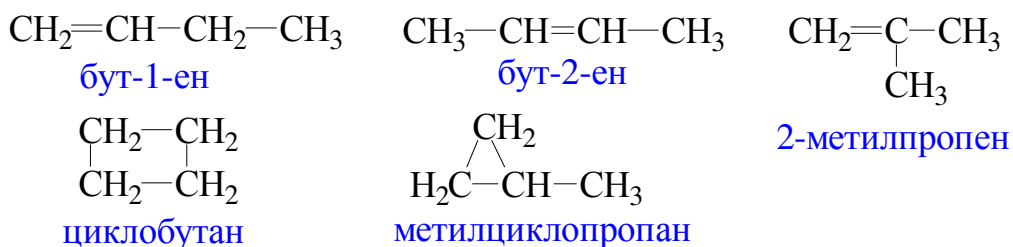




– даже при одинаковом количестве атомов углерода в молекулах углеводороды могут отличаться числом атомов водорода, например: молекулы с 4-мя атомами углерода могут содержать от 10-ти до 2-х атомов водорода;



– одному и тому же элементному составу молекул (одной молекулярной формуле) может соответствовать несколько различных веществ – **изомеров**. Например, структурные изомеры состава  $\text{C}_4\text{H}_8$ ;



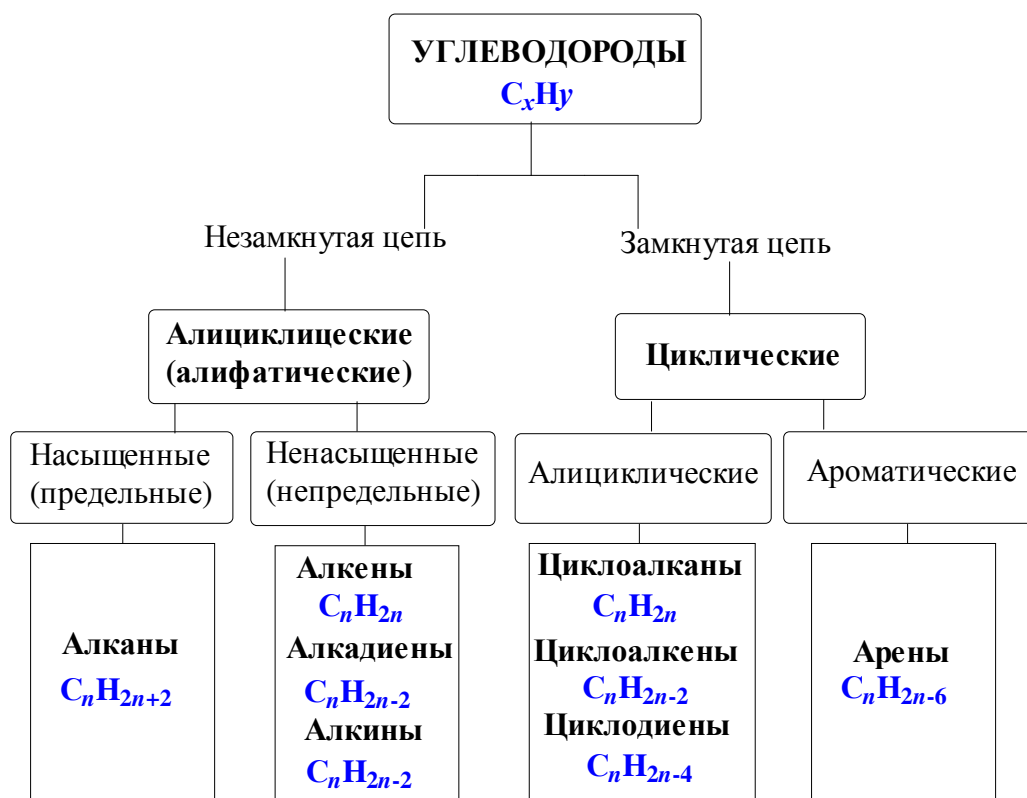
## 1.2. Классификация углеводородов

Классификацию углеводородов проводят по структурным признакам, определяющим свойства этих соединений.

1. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды подразделяют на две группы:

– **ациклические** или **алифатические**, т. е. «жирные» (от греческого слова «алейфар» – «жир», т. к. впервые структуры с длинными углеродными цепями были обнаружены в составе жиров);

– **циклические**.



Открытая (незамкнутая) цепь алифатических углеводородов может быть *неразветвленной* или *разветвленной*. Углеводороды с неразветвленной углеродной цепью называют нормальными (*n*-) углеводородами.

Среди циклических углеводородов выделяют:

- **алициклические** (т. е. алифатические циклические);
- **ароматические** (*арены*).

В этом случае классификационным признаком служит строение цикла.

К ароматическим углеводородам относят соединения, содержащие один или несколько циклов  $C_6H_6$  (структура бензола).

2. По степени насыщенности различают:

- **насыщенные** (предельные) углеводороды (*алканы* и *циклоалканы*), в которых имеются только простые связи C–C и отсутствуют кратные связи;
- **ненасыщенные** (непредельные), содержащие наряду с одинарными связями C–C двойные или тройные связи (*алкены*, *алкадиены*, *алкины*, *циклоалкены*, *циклодиены*).

## 2. АЛКАНЫ

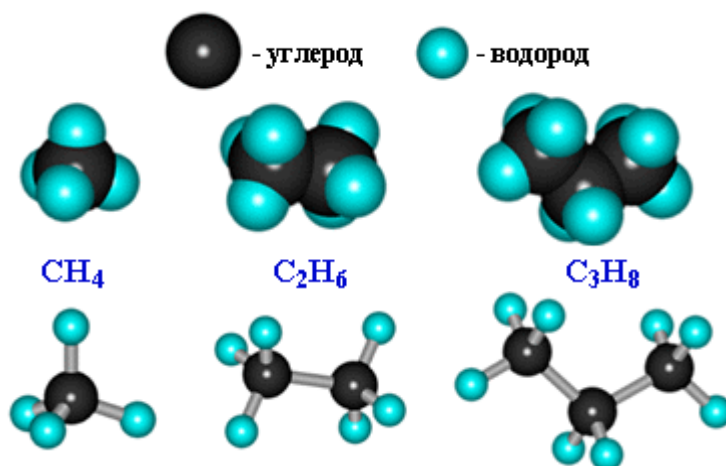
**Алканы** – алифатические (ациклические) предельные углеводороды, в которых атомы углерода связаны между собой простыми (одинарными) связями в неразветвленные или разветвленные цепи.

*Алканы* – название предельных углеводородов по международной номенклатуре. *Парафины* – исторически сложившееся название, отражающее свойства этих соединений (от лат. *parrum affinis* – имеющий мало сродства, малоактивный). *Предельными*, или *насыщенными*, эти углеводороды называют в связи с полным насыщением углеродной цепи атомами водорода.

### Простейшие представители алканов.

$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Структурные формулы
$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	Молекулярные формулы
метан	этан	пропан	Названия

### Модели молекул.



Основной источник алканов в природе – нефть. Фракции нефти 200-430°C содержат 30-50% (по массе) алканов (из них до 60% углеводородов нормального строения). Низшие газообразные алканы входят в состав природного газа (до 98% метана) и растворены в нефти; твердые встречаются в виде залежей озокерита, а также образуют восковые покрытия листьев, цветов и семян растений, входят в состав пчелиного воска.

### 2.1. Гомологический ряд и физические свойства алканов

Алканы, имея общую формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , представляют собой ряд родственных соединений с однотипной структурой, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на постоянную группу атомов ( $-\text{CH}_2-$ ). Такая последовательность соединений называется *гомологическим рядом* (от греч. *homolog* – сходный), отдельные члены этого ряда – *гомологами*, а группа атомов ( $-\text{CH}_2-$ ), на которую различаются соседние гомологи, – *гомологической разностью*.

Суффикс **-ан** является характерным для названия всех алканов. Начиная с пятого гомолога, название алкана образуется из греческого числительного, указывающего число атомов углерода в молекуле, и суффикса **-ан**: пентан  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , гексан  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , гептан  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , октан  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , нонан  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ , декан  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  и т. д.

Гомологи отличаются молекулярной массой и, следовательно, физическими характеристиками.

## Гомологический ряд алканов неразветвленного строения

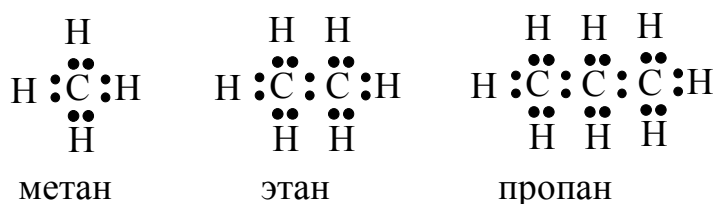
Формула алкана	Название	$t_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{кип.} \text{ } ^\circ\text{C}$	Агрегатное состояние (н.у.)
$\text{CH}_4$	метан	-184,0	-161,5	газы
$\text{C}_2\text{H}_6$	этан	-172,0	-88,3	
$\text{C}_3\text{H}_8$	пропан	-189,9	-42,17	
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	бутан	-135,0	-0,5	
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	пентан	-131,6	36,2	жидкости
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	гексан	-94,3	69,0	
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	гептан	-90,5	98,4	
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	октан	-56,5	125,8	
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	нонан	-53,7	150,8	
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан	-29,7	174,0	
...				
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	эйкозан	36,8	205,0	твердые

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана (с ростом молекулярной массы) в гомологическом ряду наблюдается *закономерное изменение физических свойств гомологов*: повышаются температуры кипения и плавления, увеличивается плотность. Алканы от  $\text{CH}_4$  до  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – газы, от  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  до  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  – жидкости, далее – твердые вещества. Имея одинаковый качественный состав и однотипные химические связи, гомологи обладают *сходными химическими свойствами*. Поэтому, зная химические свойства одного из членов гомологического ряда, можно предсказать химическое поведение и других членов этого ряда.

## 2.2. Строение алканов

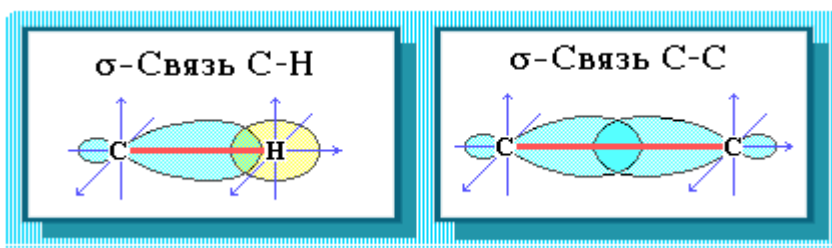
В алканах имеются два типа химических связей: **C–C** и **C–H**.

Связь C–C является ковалентной неполярной. Связь C–H – ковалентная слабополярная, т. к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2,5 – для углерода и 2,1 – для водорода). Образование ковалентных связей в алканах за счет общих электронных пар атомов углерода и водорода можно показать с помощью **электронных** формул.

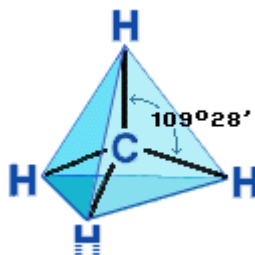


Электронные и структурные формулы отражают *химическое строение*, но не дают представления о *пространственном строении молекул*, которое существенно влияет на свойства вещества.

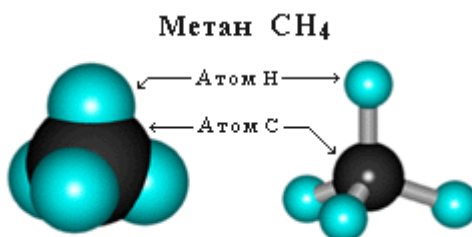
Пространственное строение, т. е. взаимное расположение атомов молекулы в пространстве, зависит от направленности атомных орбиталей (АО) этих атомов. Насыщенный атом углерода в алканах связан с четырьмя другими атомами. Следовательно, его состояние соответствует  $sp^3$ -гибридизации. В этом случае каждая из четырех  $sp^3$ -гибридных АО углерода участвует в **осевом ( $\sigma$ -)** перекрывании с  $s$ -АО водорода или с  $sp^3$ -АО другого атома углерода, образуя  $\sigma$ -связи С–Н или С–С.



Четыре  $\sigma$ -связи углерода направлены в пространстве под тетраэдрическим углом  $109^{\circ}28'$ . Поэтому молекула простейшего представителя алканов – метана  $\text{CH}_4$  – имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах – атомы водорода.

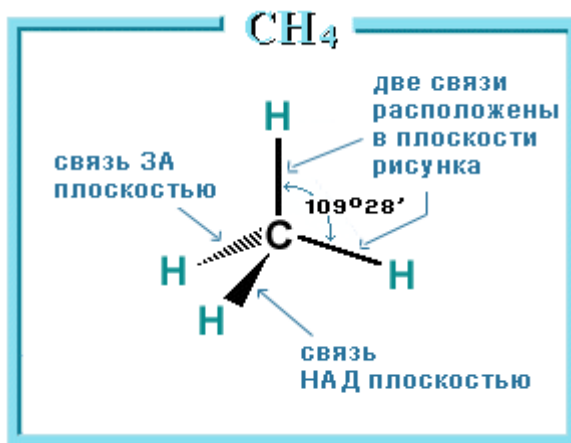


Валентный угол Н-С-Н равен  $109^{\circ}28'$ . Пространственное строение метана можно показать с помощью объемных (масштабных) и шаростержневых моделей.

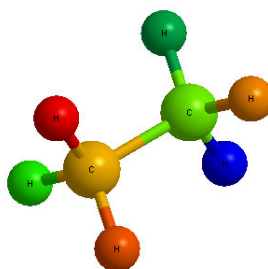


Для записи удобно использовать пространственную (стереохимическую) формулу.

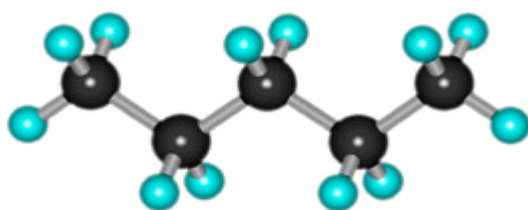




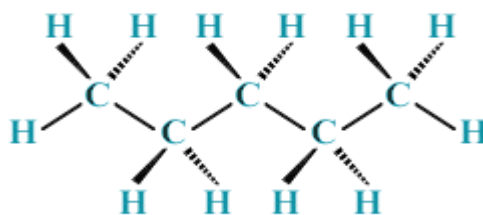
В молекуле следующего гомолога – этана  $C_2H_6$  – два тетраэдрических  $sp^3$ -атома углерода образуют более сложную пространственную конструкцию.



Для молекул алканов, содержащих свыше 2-х атомов углерода, характерны изогнутые формы. Это можно показать на примере *n*-пентана.



модель молекулы



стереохимическая формула

### 2.3. Изомерия алканов

Изомерия – явление существования соединений, которые имеют одинаковый состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение. Такие соединения называются *изомерами*.

Различия в порядке соединения атомов в молекулах (т. е. в химическом строении) приводят к *структурной изомерии*. Строение структурных изомеров отражается структурными формулами. В ряду алканов структурная изомерия проявляется при содержании в цепи 4-х и более атомов углерода, т. е. начиная с бутана  $C_4H_{10}$ .

Если в молекулах одинакового состава и одинакового химического строения возможно различное взаимное расположение атомов в пространстве, то наблюдается *пространственная изомерия (стереоизомерия)*. В этом случае использование структурных формул недостаточно и следует применять модели молекул или пространственные (стереохимические) формулы.

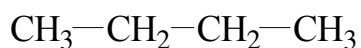
Алканы, начиная с этана  $C_2H_6$ , существуют в различных пространственных формах, обусловленных внутримолекулярным вращением по  $\sigma$ -связям C–C, и проявляют так называемую *поворотную изомерию*.

Кроме того, при наличии в молекуле 7-ми и более углеродных атомов, возможен еще один вид пространственной изомерии, когда два изомера относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение (подобно тому, как левая рука относится к правой). Такие различия в строении молекул называют *зеркальной*, или *оптической*, изомерией.

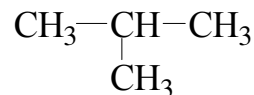
### 2.3.1. Структурная изомерия алканов

Причиной проявления структурной изомерии в ряду алканов является способность атомов углерода образовывать цепи различного строения. Этот вид структурной изомерии называется *изомерией углеродного скелета*.

Например, алкан состава  $C_4H_{10}$  может существовать в виде *двух* структурных изомеров.



бутан ( $T_{кип} = -0,5^\circ C$ )



изобутан ( $T_{кип} -11,4^\circ C$ )

Структурные изомеры отличаются физическими свойствами. Алканы с разветвленным строением из-за менее плотной упаковки молекул и, соответственно, меньших межмолекулярных взаимодействий, кипят при более низкой температуре, чем их неразветвленные изомеры.

С увеличением числа атомов углерода в составе молекул увеличиваются возможности для разветвления цепи, т. е. количество изомеров растет с ростом числа углеродных атомов.

Таблица 2

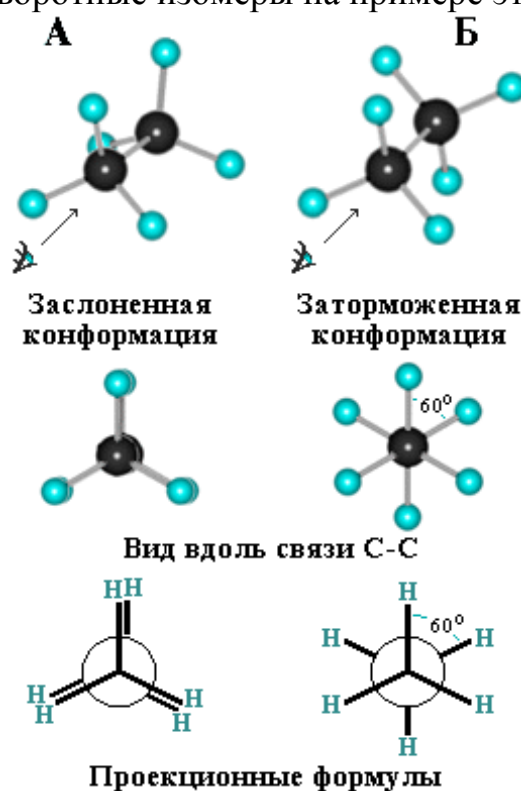
**Число изомеров в ряду алканов**

Молекулярная формула	Число структурных изомеров
$CH_4$	1
$C_2H_6$	1
$C_3H_8$	1
$C_4H_{10}$	2
$C_5H_{12}$	3
$C_6H_{14}$	5
$C_7H_{16}$	9
$C_8H_{18}$	18
$C_9H_{20}$	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4347

### 2.3.2. Поворотная изомерия алканов

Различные пространственные формы молекулы, переходящие друг в друга путем вращения вокруг  $\sigma$ -связей С–С, называют конформациями или *поворотными изомерами* (конформерами). Молекулы алканов, начиная с этана  $C_2H_6$ , в результате такого внутримолекулярного вращения по  $\sigma$ -связям С–С могут принимать разные геометрические формы.

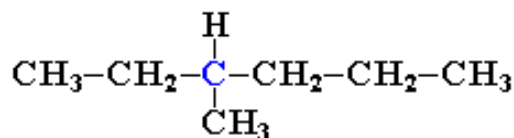
Поворотные изомеры молекулы представляют собой энергетически неравноценные ее состояния. Их взаимопревращение происходит быстро и постоянно в результате теплового движения. Поэтому поворотные изомеры не удается выделить в индивидуальном виде, но их существование доказано физическими методами. Некоторые конформации более устойчивы (энергетически выгодны) и молекула пребывает в таких состояниях более длительное время. Рассмотрим поворотные изомеры на примере этана  $H_3C-CH_3$ .



В конформации А атомы водорода сближены (заслоняют друг друга), их отталкивание велико, энергия молекулы максимальна. Такая конформация называется «заслоненной», она энергетически невыгодна и молекула переходит в конформацию Б, где расстояния между атомами Н у разных атомов углерода наибольшее и, соответственно, отталкивание минимально. Эта конформация называется «заторможенной», т.к. она энергетически более выгодна и молекула находится в этой форме больше времени.

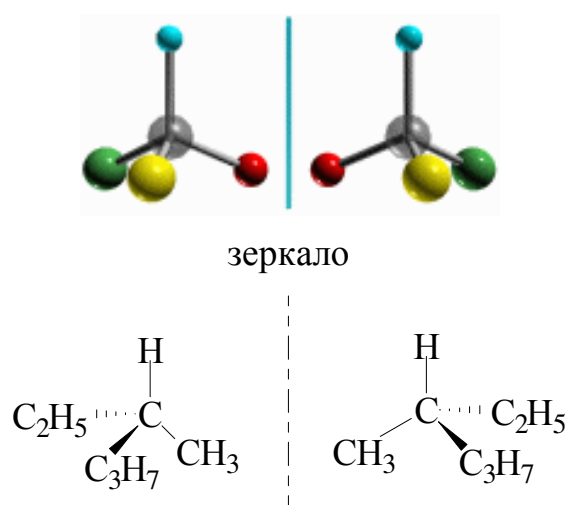
### 2.3.3. Зеркальная (оптическая) изомерия

Если атом углерода в молекуле связан с четырьмя различными атомами или атомными группами, например:



то возможно существование двух соединений с одинаковой структурной формулой, но отличающихся пространственным строением. Молекулы таких соединений относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение и являются пространственными изомерами.

Изомерия этого вида называется оптической, зеркальной или *энантиомерией*, а изомеры – зеркальными изомерами, оптическими антиподами или *энантиомерами*:



Молекулы оптических изомеров несовместимы в пространстве (как левая и правая руки), в них отсутствует плоскость симметрии.

**Оптическими (энантиомерами)** называются пространственные изомеры, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

Оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но различаются отношением к поляризованному свету. Такие изомеры обладают оптической активностью (один из них вращает плоскость поляризованного света влево, а другой – на такой же угол вправо). Различия в химических свойствах наблюдаются только в реакциях с оптически активными реагентами.

Оптическая изомерия проявляется в органических веществах различных классов и играет очень важную роль в химии природных соединений.

## 2.4. Номенклатура алканов

В настоящее время общепринятой является систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC – *International Union of the Pure and Applied Chemistry* – Международный союз теоретической и прикладной химии).

Наряду с систематическими названиями используются также названия по рациональной (**радикало-заместительной**) номенклатуре, а также тривиальные (исторически сложившиеся) названия, которые связаны с характерным

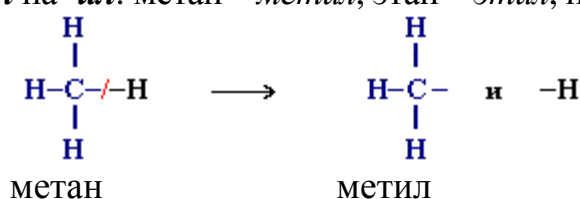
свойством вещества, способом его получения, природным источником, областью применения и т. д., но не отражают его строения.

Для применения номенклатуры ИЮПАК необходимо знать названия и строение определенных фрагментов молекул – углеводородных радикалов (заместителей).

Термин «органический радикал» является структурным понятием и его не следует путать с термином «свободный радикал», который характеризует атом или группу атомов с неспаренным электроном.

#### 2.4.1. Радикалы в ряду алканов

Если от молекулы алкана «отнять» один атом водорода, то образуется одновалентный «остаток» – углеводородный радикал (заместитель) (*R*-). Общее название одновалентных радикалов алканов – *алкилы* – образовано заменой суффикса *-ан* на *-ил*: метан – *метил*, этан – *этил*, пропан – *пропил* и т. д.



Одновалентные радикалы алканов выражаются общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ .

Двухвалентный радикал получается, если удалить из молекулы 2 атома водорода. Например, из метана можно образовать двухвалентный радикал  $-\text{CH}_2-$  *метилен*. В названиях таких радикалов используется суффикс *-илен*.

Названия радикалов, особенно одновалентных, используются при образовании названий разветвленных алканов и других соединений. Такие радикалы можно рассматривать как составные части молекул.

Двум алканам  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (*n*-бутан и изобутан) соответствует 4 одновалентных радикала  $-\text{C}_4\text{H}_9$ :

Таблица 3

#### Углеводородные радикалы

Алкан	Радикал	Название
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -бутил
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-метилпропан (изобутан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -бутил

Радикалы подразделяются на *первичные*, *вторичные* и *третичные* в зависимости от того, у какого атома углерода (первичного, вторичного или третичного) находится свободная валентность.

По этому признаку *n*-бутил и *изобутил* относятся к первичным радикалам, *втор-бутил* – ко вторичным, а *трет-бутил* – к третичным.

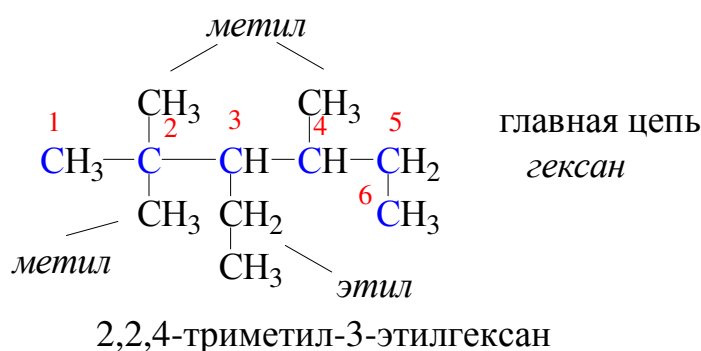
### 2.4.2. Правила построения названий алканов по систематической международной номенклатуре ИЮПАК

1. Для простейших алканов (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) приняты тривиальные названия: метан, этан, пропан, бутан, изобутан.

2. Начиная с пятого гомолога, названия *нормальных* (неразветвленных) алканов строят в соответствии с числом атомов углерода, используя греческие числительные и суффикс *-ан*: пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан и т. д.

3. В основе названия *разветвленного* алкана лежит название входящего в его конструкцию нормального алкана с наиболее длинной углеродной цепью. При этом углеводород с разветвленной цепью рассматривают как продукт замещения атомов водорода в нормальном алкане углеводородными радикалами, которые в названии перечисляются в алфавитном порядке.

Пример построения названия:



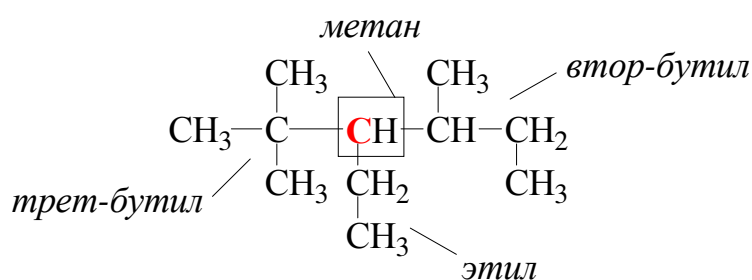
### 2.4.3. Правила построения названий алканов по рациональной номенклатуре

1. В качестве *основы* названия, которая называется «метан», выбирают один из разветвленных центральных атомов углерода.

2. Называют окружающие основу углеводородные радикалы, начиная от более простых к более сложным; одинаковые заместители обозначают приставками: *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д.

3. К названию заместителей добавляют название основы алканов *метан*.

Пример построения названия:



этилвтор-бутилтрет-бутилметан

## 2.5. Методы получения алканов

Алканы выделяют из природных источников (природный и попутный газы, нефть, каменный уголь). Используются также синтетические методы.

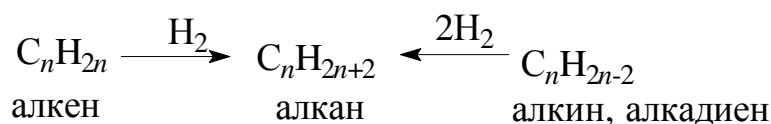
### Промышленные методы.

1. *Переработка нефти* – многостадийный процесс по разделению нефти на фракции (первичная переработка) и изменению структуры молекул отдельных фракций (вторичная переработка: крекинг и риформинг).

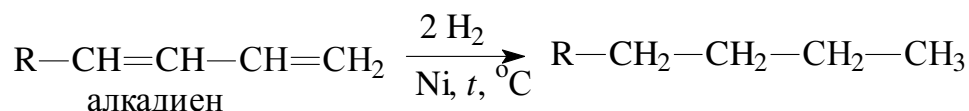
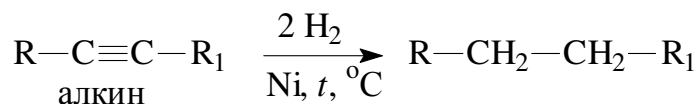
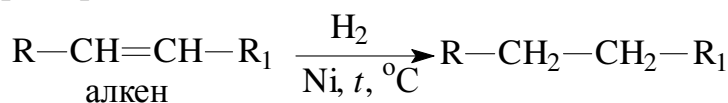
При фракционной перегонке получают:

- а) газовая фракция (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>) с T<sub>кип</sub> до 40°C;
- б) бензиновая фракция (C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>) с T<sub>кип</sub> 40–180°C;
- в) керосиновая фракция (C<sub>11</sub>–C<sub>12</sub>) с T<sub>кип</sub> =180–230°C;
- г) дизельное топливо (C<sub>13</sub>–C<sub>17</sub>) с T<sub>кип</sub> =230–350°C;
- д) мазут (C<sub>17</sub>–C<sub>38</sub>) с T<sub>кип</sub> > 350°C;
- е) гудрон – твердый остаток.

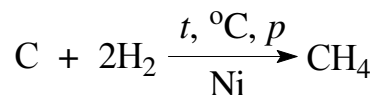
2. *Гидрирование непредельных углеводородов:*



Например:



3. *Газификация твердого топлива* (при повышенной температуре и давлении, катализатор Ni):

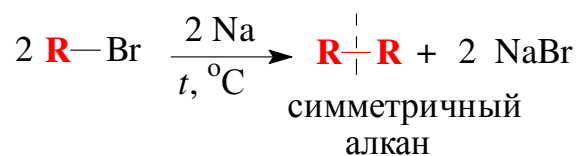


4. Из синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) получают смесь алканов:

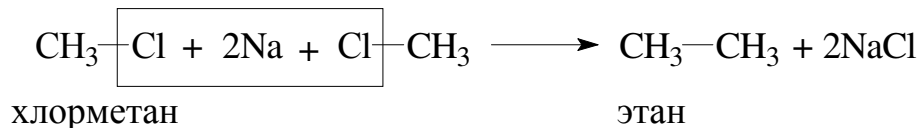


### Лабораторные методы.

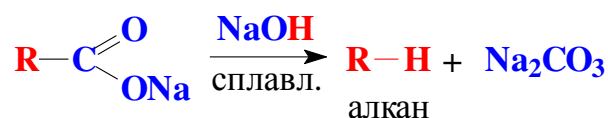
5. *Реакция Вюрца* – синтез более сложных симметричных алканов из галогенопроизводных с меньшим числом атомов углерода:



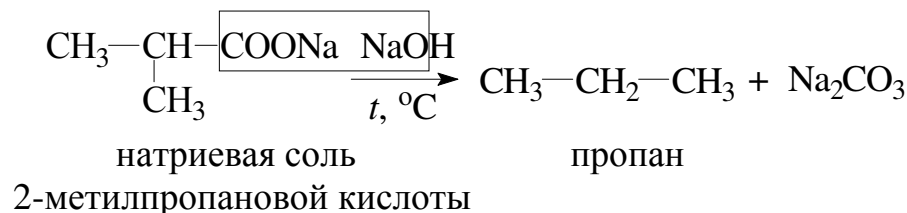
Например:



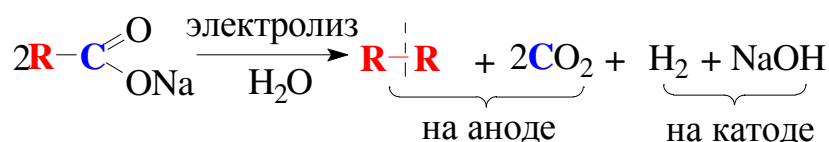
6. Реакция Дюма – сплавление солей карбоновых кислот со щелочью:



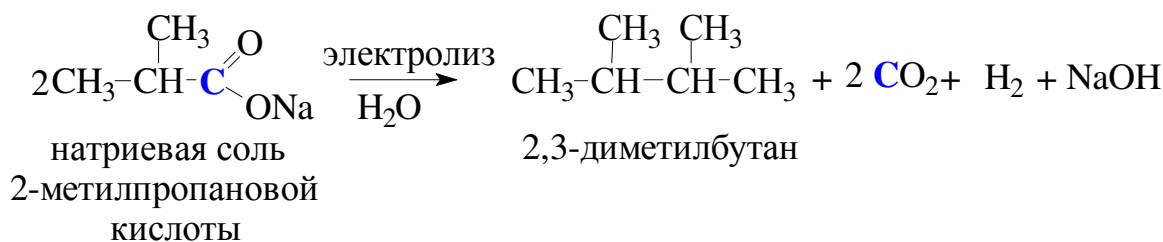
Например:



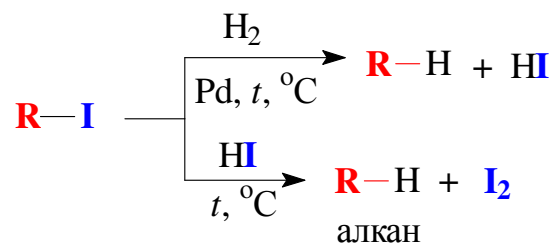
7. Синтез Кольбе – электролиз солей карбоновых кислот – метод получения симметричных алканов:



Например:



8. Восстановление галогеналканов каталитическим гидрированием или действием иодоводорода (для иодалканов):



## 2.6. Химические свойства алканов



Химические свойства любого соединения определяются его строением, т. е. природой входящих в его состав атомов, и характером связей между ними.

Таблица 4

### Характеристики связей в алканах

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм	Дипольный момент, D
C–C	348	0,154	0
C–H	414	0,110	0,4

*Общая характеристика реакционной способности алканов.*

1. Предельная насыщенность алканов не допускает реакций присоединения, но не препятствует реакциям крекинга, изомеризации и замещения.

2. Симметричность неполярных C–C и слабополярных C–H ковалентных связей (значения дипольных моментов 0 и 0,4 соответственно) предполагает их гомолитический (радикальный) разрыв на свободные радикалы. Следовательно, для реакций алканов характерен *радикальный механизм*.

3. Поскольку гетеролитический разрыв связей C–C и C–H в обычных условиях не происходит, то в ионные реакции алканы практически не вступают. Это проявляется в их устойчивости к действию полярных реагентов (кислот, щелочей, окислителей ионного типа:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и т. п.). Такая инертность алканов в ионных реакциях и послужила ранее основанием считать их неактивными веществами и назвать парафинами.

**Вывод:** алканы проявляют свою реакционную способность в основном в радикальных реакциях.

Условия проведения таких реакций: повышенная температура (часто реакцию проводят в газовой фазе), действие света или радиоактивного излучения, присутствие инициаторов – соединений, которые являются источниками свободных радикалов (пероксиды), неполярные растворители.

В зависимости от того, какая связь в молекуле разрывается в первую очередь, реакции алканов подразделяются на следующие типы:

- с разрывом связей C–C происходят реакции *разложения* (крекинг алканов) и *изомеризации* углеродного скелета;
- с разрывом связей C–H возможны реакции *замещения* атома водорода или его *отщепления* (дегидрирование алканов);
- реакции *окисления* алканов с участием связей C–C и C–H.

#### 2.6.1. Крекинг алканов

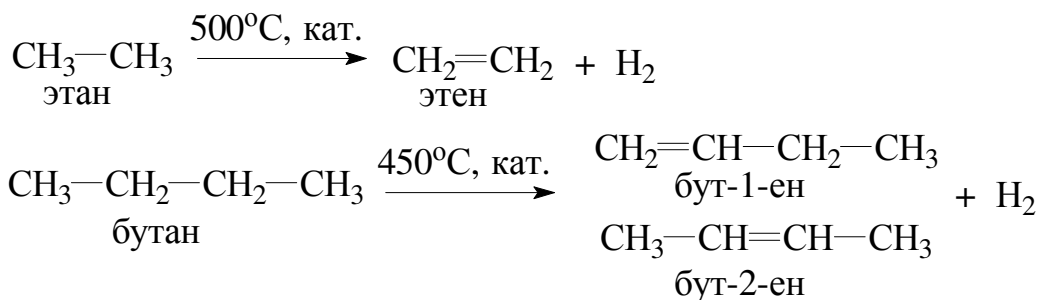
Крекинг – реакции расщепления углеродного скелета крупных молекул при нагревании и в присутствии катализаторов.



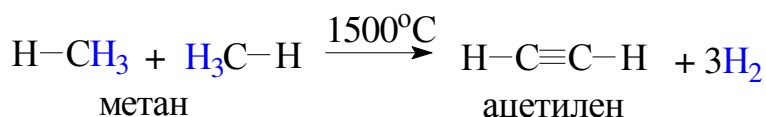
Исходное вещество и продукт реакции изомеризации имеют одинаковые молекулярные формулы и являются структурными изомерами (изомерия углеродного скелета).

### 2.5.3. Дегидрирование алканов

При нагревании алканов в присутствии катализаторов происходит их *каталитическое дегидрирование* за счет разрыва связей С–Н и отщепления атомов водорода от соседних углеродных атомов. При этом алкан превращается в алкен с тем же числом углеродных атомов в молекуле.



При  $t = 1500^\circ\text{C}$  происходит межмолекулярное дегидрирование *метана* по схеме:

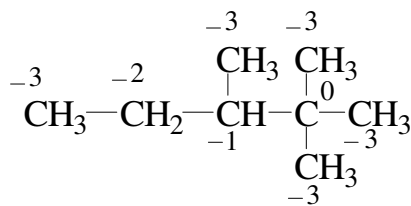


Эта реакция используется для промышленного получения ацетилена.

### 2.6.4. Реакции окисления алканов

Окисление органического вещества – введение в его состав кислорода и (или) отщепление водорода. Восстановление – обратный процесс (введение водорода и отщепление кислорода). Учитывая состав алканов ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ), можно сделать вывод об их неспособности вступать в реакции восстановления, но возможности участвовать в реакциях окисления.

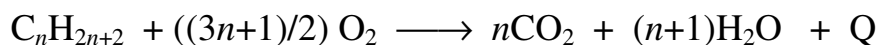
Алканы – соединения с низкими степенями окисления углерода, и в зависимости от условий реакции они могут окисляться с образованием различных соединений.



При обычной температуре алканы не вступают в реакции даже с сильными окислителями ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  и т.п.). При внесении в открытое пламя алканы горят. При этом в избытке кислорода происходит их полное окисление до  $\text{CO}_2$ , где углерод имеет высшую степень окисления +4, и воды. Горение углеводородов приводит к разрыву всех связей С–С и С–Н и сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция).

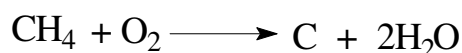
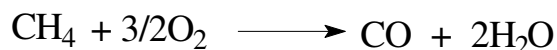
Процесс горения углеводородов широко используется для получения энергии (в двигателях внутреннего сгорания, в тепловых электростанциях и т. п.).

Уравнение реакции горения алканов в общем виде:



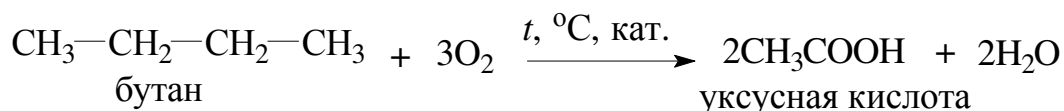
Из этого уравнения следует, что с увеличением числа углеродных атомов ( $n$ ) в алкане увеличивается количество кислорода, необходимого для его полного окисления. При горении высших алканов ( $n \gg 1$ ) кислорода, содержащегося в воздухе, может оказаться недостаточно для их полного окисления до  $CO_2$ . Тогда образуются продукты частичного окисления: *угарный газ*  $CO$  (степень окисления углерода +2), *сажа* (мелкодисперсный углерод, нулевая степень окисления). Поэтому высшие алканы горят на воздухе коптящим пламенем, а выделяющийся попутно токсичный угарный газ (без запаха и цвета) представляет опасность для человека.

Горение метана при недостатке кислорода происходит по уравнениям:



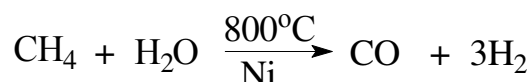
Последняя реакция используется в промышленности для получения сажи из природного газа, содержащего 80–97% метана.

Частичное окисление алканов при относительно невысокой температуре и с применением катализаторов сопровождается разрывом только части связей  $C-C$  и  $C-H$  и используется для получения ценных продуктов: карбоновых кислот, кетонов, альдегидов, спиртов. Например, при неполном окислении бутана (разрыв связи  $C_2-C_3$ ) получают уксусную кислоту.



Высшие алканы ( $n > 25$ ) под действием кислорода воздуха в жидкой фазе в присутствии солей марганца превращаются в смесь карбоновых кислот со средней длиной цепи  $C_{12}-C_{18}$ , которые используются для получения моющих средств и поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Важное значение имеет реакция взаимодействия метана с водяным паром, в результате которой образуется смесь углерод (II)-оксида с водородом – «синтез-газ»:



Эта реакция используется для получения водорода. Синтез-газ служит сырьем для получения различных углеводородов.

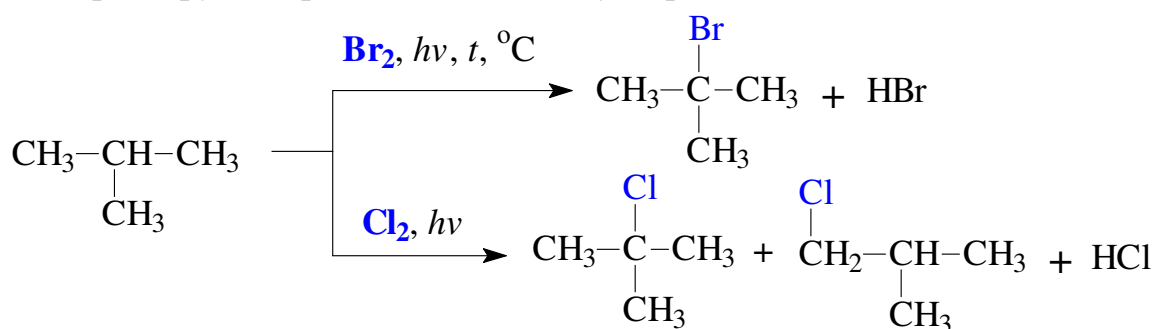
### 2.6.5. Реакции замещения

В молекулах алканов связи С–Н пространственно более доступны для атаки другими частицами, чем менее прочные связи С–С. В определенных условиях происходит разрыв именно С–Н-связей и осуществляется замена атомов водорода на другие атомы или группы атомов.

### 1. Галогенирование.

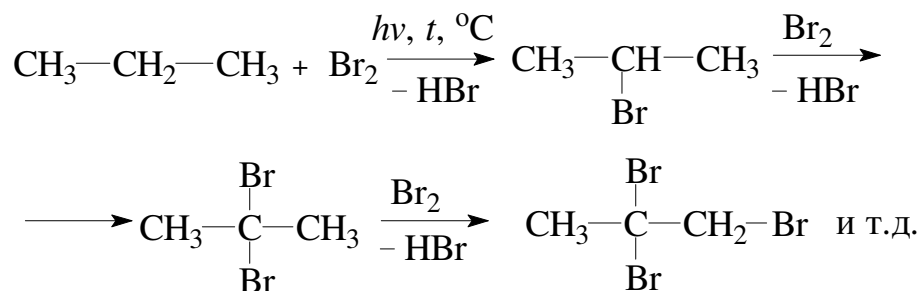
Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов.

*Фторирование* протекает со взрывом, процесс не управляем, идет с разрывом не только С–Н, но и С–С связей, поэтому фторалканы получают не прямым, а косвенным путем. *Иодирование* практически не идет, вследствие низкой реакционной способности радикала йода, которая объясняется большим радиусом атома. Реакции *хлорирования* и бромирования алканов идут на свету или при нагревании. Радикал хлора обладает большой активностью, реагирует практически с одинаковой скоростью как с первичными, так и со вторичными и третичными атомами углерода с образованием смеси изомеров. *Бромирование* – процесс селективный (избирательный), идет вяло, требует УФ облучения и нагревания. Малоактивный радикал брома преимущественно реагирует с третичным атомом углерода.



Это объясняется различной энергией С–Н связи у первичного, вторичного и третичного атома С (415, 390 и 376 кДж/моль соответственно), а также большей устойчивостью третичных и вторичных углеводородных радикалов по сравнению с первичными вследствие делокализации неспаренного электрона.

При образовании полигалогенопроизводных замещение на галогены идет вначале у одного и того же атома С, а затем у соседних.

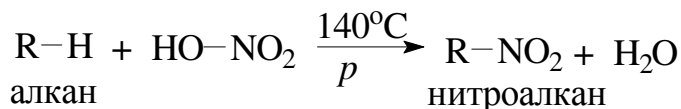


### 2. Нитрование алканов (реакция Коновалова).

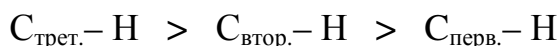
На алканы действует разбавленная азотная кислота при нагревании и давлении. В результате происходит замещение атома водорода на остаток

азотной кислоты – нитрогруппу  $\text{NO}_2$ . Эту реакцию называют реакцией нитрования, а продукты реакции – нитросоединениями.

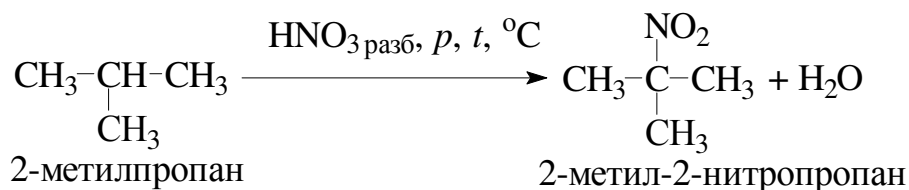
Схема реакции:



При нитровании алканов также соблюдается порядок реакционной способности связей  $\text{C-H}$ , характерный для реакций радикального замещения.



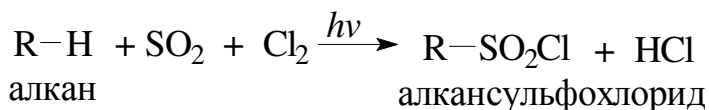
Например:



### 3. Сульфохлорирование алканов

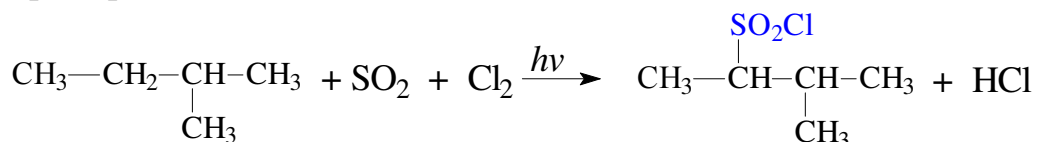
На алканы действует смесь сера(IV)-оксида и хлора при облучении УФ-светом. В результате происходит замещение атома водорода на сульфохлоридную группу с образованием хлорангидридов алкансульфоновых кислот.

Схема реакции:



Особенность реакции – при наличии первичных, вторичных и третичных  $\text{C}$ -атомов замещению не подвергаются  $\text{H}$ -атомы при третичном  $\text{C}$  из-за пространственной затрудненности.

Например:



## 2.7. Применение алканов

Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека.

Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива.

Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей. Вазелиновое масло (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) – прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике. Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине. Парафин (смесь твердых

углеводородов  $C_{19}-C_{35}$ ) – белая твердая масса без запаха и вкуса ( $t_{пл} = 50-70^{\circ}C$ ) – применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т. д.

В современной нефтехимической промышленности предельные углеводороды являются базой для получения разнообразных органических соединений, важным сырьем в процессах получения полупродуктов для производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и многих других веществ. Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти.

## **2.8. Проблемы охраны окружающей среды и их решение**

Переработка нефти не является безотходным процессом. Значительное количество отравляющих веществ попадает в окружающую среду. Воздействие это многогранно: загрязнению подвергаются все оболочки Земли (атмосфера, гидросфера, литосфера и биосфера).

Практически в каждой стране нефтеперерабатывающие заводы выбрасывают в атмосферу неприемлемое по экологическим стандартам количество загрязняющих веществ. Наибольший объем вредных веществ образуется в ходе процессов каталитического крекинга. В состав выбросов входит около ста наименований веществ: тяжелые металлы (свинец), оксиды углерода, серы, азота, диоксины, хлор, бензол и др.

Большинство газов, выбрасываемых нефтеперерабатывающими заводами в атмосферу, являются вредными для любого живого организма. Так у людей и животных они могут вызывать патологии дыхательной системы (астму, бронхит, асфиксию).

Выброс в атмосферный воздух оксидов азота, серы, а также соединений алканового ряда способствует формированию парникового эффекта, который в свою очередь приводит к изменению климатических условий на Земле.

Попадая в атмосферу, такие газы, как  $SO_2$ ,  $NO_2$  и  $CO_2$ , при взаимодействии с водой образуют кислоты, которые впоследствии выпадают на поверхность земли в виде осадков (кислотных дождей), оказывая губительное воздействие на живые организмы.

Компоненты выбросов вступают в реакции с озоном стратосферы, что приводит к его разрушению и формированию озоновых дыр. Вследствие этого все живые организмы планеты подвергаются воздействию жесткого коротковолнового ультрафиолетового излучения, являющегося сильнейшим мутагеном.

Сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий отводятся по двум системам канализации. Воды первой системы используются повторно. Воды второй попадают в естественные водоемы.

Несмотря на очистку, сточные воды содержат большое количество загрязняющих веществ: бензолы, фенолы, алканы, алкены и другие углеводородные соединения, которые снижают концентрацию кислорода в воде, что приводит

к гибели многих водных обитателей от удушья. Вещества сточных вод оказывают канцерогенный и мутагенный эффекты. Отмершее органическое вещество служит отличным субстратом для бактерий гниения, которые в считанные месяцы превращают водоемы в безжизненные отстойники.

Таким образом, проблема отрицательного влияния процессов переработки нефти на экологию планеты становится с каждым днем все более актуальной.

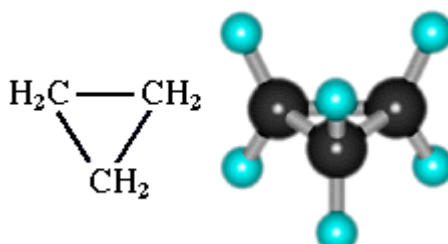
Решение этой проблемы возможно. Человечество уже достигло того уровня научно-технического прогресса, который позволит сделать переработку нефти безопасной для окружающей среды.

### 3. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Циклоалканы (циклопарафины, нафтены, цикланы, полиметилены) – предельные углеводороды с замкнутой (циклической) углеродной цепью.

Атомы углерода в циклоалканах, как и в алканах, находятся в  $sp^3$ -гибризованном состоянии, и все их валентности полностью насыщены.

Простейший циклоалкан – циклопропан  $C_3H_6$  – представляет собой плоский трехчленный карбоцикл.

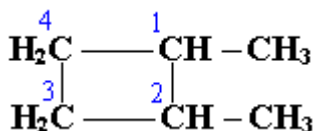


Остальные циклы имеют неплоское строение вследствие стремления атомов углерода к образованию тетраэдрических валентных углов.



По правилам международной номенклатуры в циклоалканах главной считается цепь углеродных атомов, образующих цикл. Название строится по названию этой замкнутой цепи с добавлением приставки «цикло» (циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и т. д.). При наличии в цикле заместителей нумерацию атомов углерода в кольце проводят так, чтобы отвления получили меньшие номера. Так, соединение следует назвать 1,2-диметилциклобутан, а не 2,3-диметилциклобутан, или 3,4-диметилциклобутан.









Молекулы циклоалканов содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие алканы. Например, бутан имеет формулу  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , а циклобутан –  $\text{C}_4\text{H}_8$ . Поэтому общая формула циклоалканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Структурные формулы циклоалканов обычно изображаются сокращенно в виде правильных многоугольников с числом углов, соответствующих числу атомов углерода в цикле.

Таблица 5

Циклоалканы  $\text{C}_3 - \text{C}_6$

Структурные формулы	Название
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2  \end{array}  $	 <b>циклопропан</b>
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\    \qquad \qquad   \\  \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2  \end{array}  $	 <b>циклобутан</b>
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2  \end{array}  $	 <b>циклопентан</b>
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2  \end{array}  $	 <b>циклогексан</b>

Основной источник 5- и 6-членных алициклических соединений в природе – нефть. Алициклические соединения входят как структурные фрагменты в молекулы многих природных соединений, например: циклопропан – в пиретрины (природные инсектициды), циклопентан – в простагландины (физиологически активные вещества), циклогексан – в терпены (эфирные масла, смолы и др.).

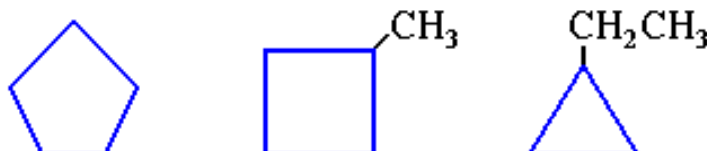
### 3.1. Изомерия циклоалканов

Для циклоалканов характерны как структурная, так и пространственная изомерия.

#### 3.1.1. Структурная изомерия

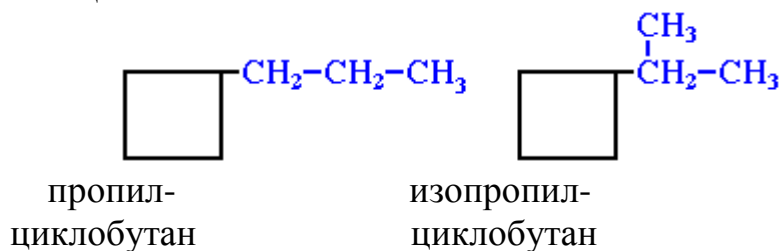
1. *Изомерия углеродного скелета:*

а) цикла

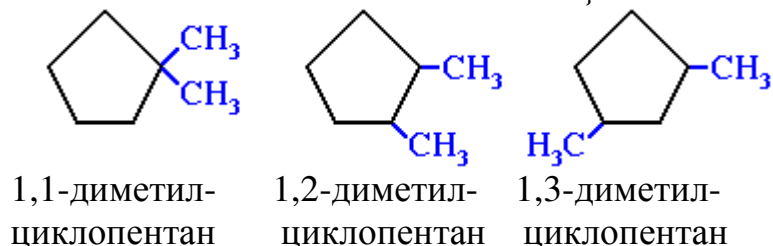


циклопентан    метилцикло-    этилциклопропан  
    бутан

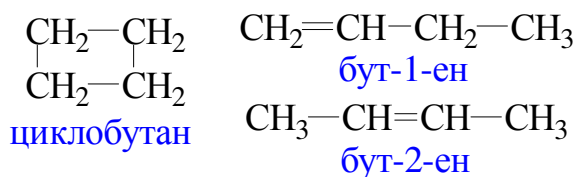
б) боковых цепей



2. *Изомерия положения заместителей в кольце:*

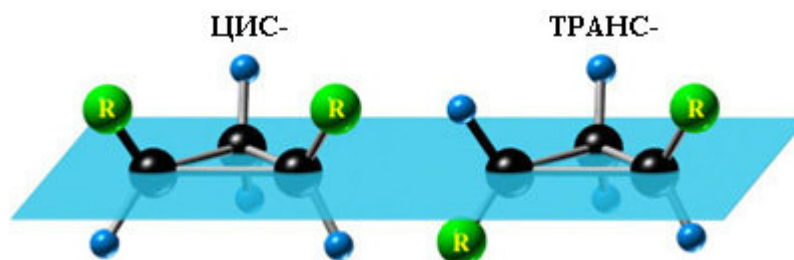


3. *Межклассовая изомерия с алкенами:*

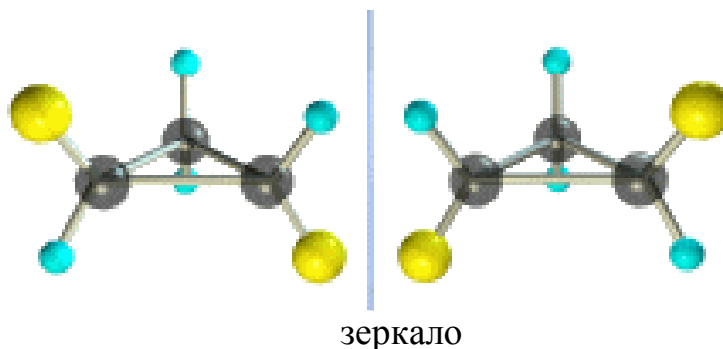


### 3.1.2. Пространственная изомерия

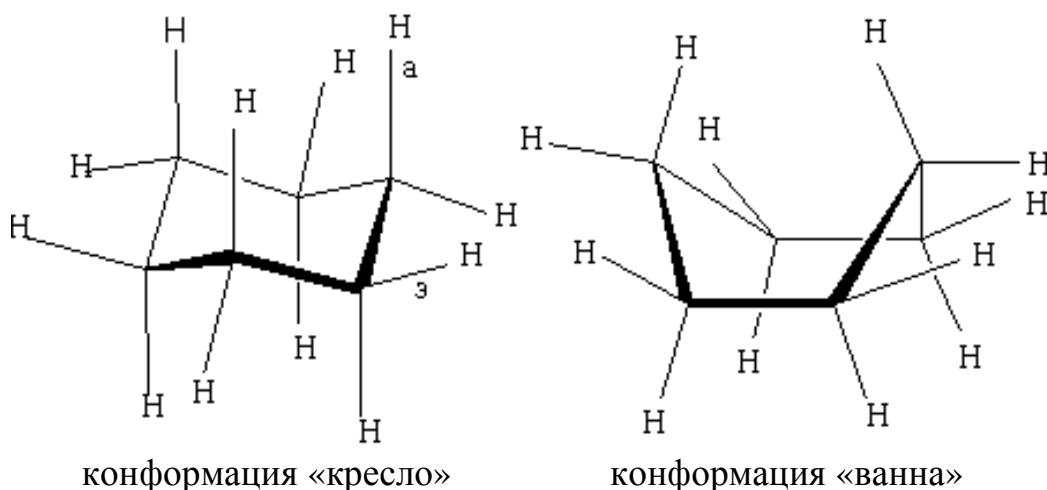
1. *Цис-транс*-изомерия, обусловленная различным взаимным расположением в пространстве заместителей относительно плоскости цикла. В *цис*-изомерах заместители находятся по одну сторону от плоскости кольца, в *транс*-изомерах – по разные.



2. *Оптическая* (зеркальная) изомерия некоторых ди- (и более) замещенных циклов. Например, *транс*-1,2-диметилциклопропан может существовать в виде двух оптических изомеров, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение.



3. *Поворотная* изомерия циклоалканов. Все циклы, кроме циклопропана, имеют неплоское строение, что обусловлено стремлением атомов углерода к образованию нормальных (тетраэдрических) углов между связями. Это достигается поворотами по  $\sigma$ -связям С–С, входящим в цикл. При этом возникают различные конформации (поворотные изомеры) с разной энергией. Чаще реализуются те из них, которые обладают наименьшей энергией, т. е. более устойчивые. Например, в циклогексане наиболее устойчивой является конформация «кресла».

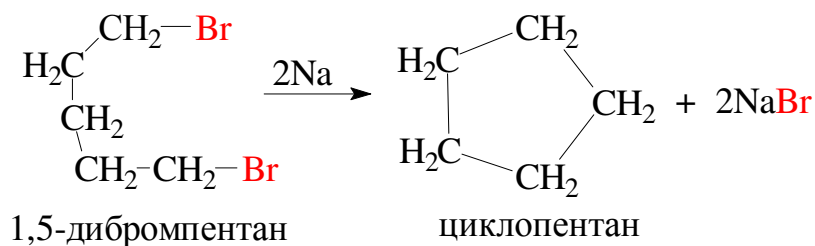


В этой пространственной форме отсутствует угловое напряжение, т. к. все валентные углы имеют нормальные для  $sp^3$ -гибридизованных атомов значения  $109^\circ 28'$ . Кроме того, каждая пара соседних атомов углерода (фрагмент этана) находится в заторможенной конформации.

### 3.2. Получение циклоалканов

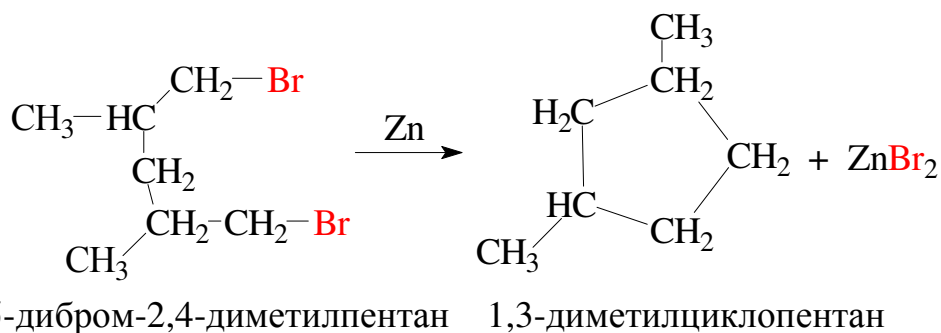
1. *Переработка нефти.* Циклоалканы содержатся в значительных количествах в нефти некоторых месторождений (отсюда произошло одно из их названий – *нафтены*). При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы  $C_5 - C_7$ .

2. *Синтез Вюрца.* Действие активных металлов на дигалогензамещенные алканы приводит к образованию различных циклоалканов.

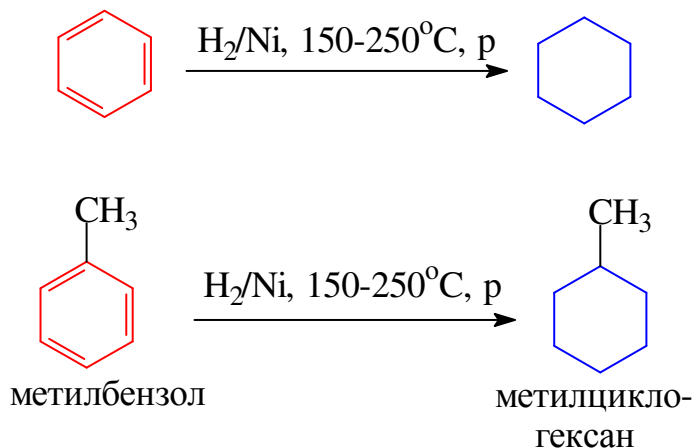


Вместо металлического натрия можно использовать также порошкообразный цинк или магний.

Этим путем можно получать циклоалканы заданного строения. Например, для синтеза 1,3-диметилциклопентана следует использовать 1,5-дигалоген-2,4-диметилпентан.



### 3. Гидрирование аренов.



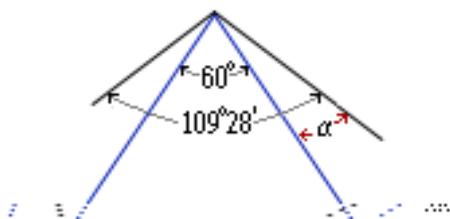
### 3.3. Свойства циклоалканов

*Физические свойства* циклоалканов закономерно изменяются с ростом их молекулярной массы. При нормальных условиях циклопропан и циклобутан – газы, циклоалканы  $\text{C}_5 - \text{C}_{16}$  – жидкости, начиная с  $\text{C}_{17}$ , – твердые вещества. Температуры кипения циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов. Это связано с более плотной упаковкой и более сильными межмолекулярными взаимодействиями циклических структур.

*Химические свойства* циклоалканов сильно зависят от размера цикла, определяющего его устойчивость. Трех- и четырехчленные циклы (*малые циклы*), являясь насыщенными, тем не менее резко отличаются от всех остальных предельных углеводородов. Валентные углы в циклопропане и цик-

лобутане значительно меньше нормального тетраэдрического угла  $109^{\circ}28'$ , свойственного  $sp^3$ -гибризованному атому углерода.

### Угловое (Байеровское) напряжение в циклопропане



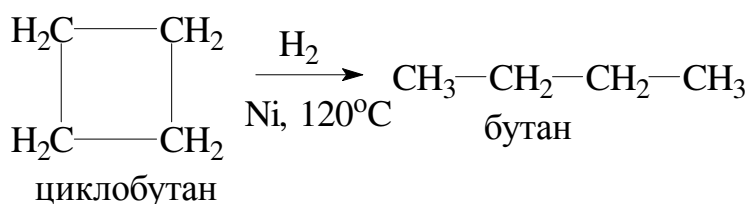
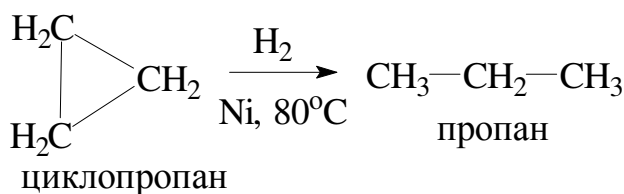
Это приводит к большой напряженности таких циклов и их стремлению к раскрытию под действием реагентов. Поэтому циклопропан, циклобутан и их производные вступают в *реакции присоединения* с раскрытием цикла, проявляя характер ненасыщенных соединений. Скорость реакций присоединения уменьшается в ряду:

циклопропан > циклобутан >> циклопентан.

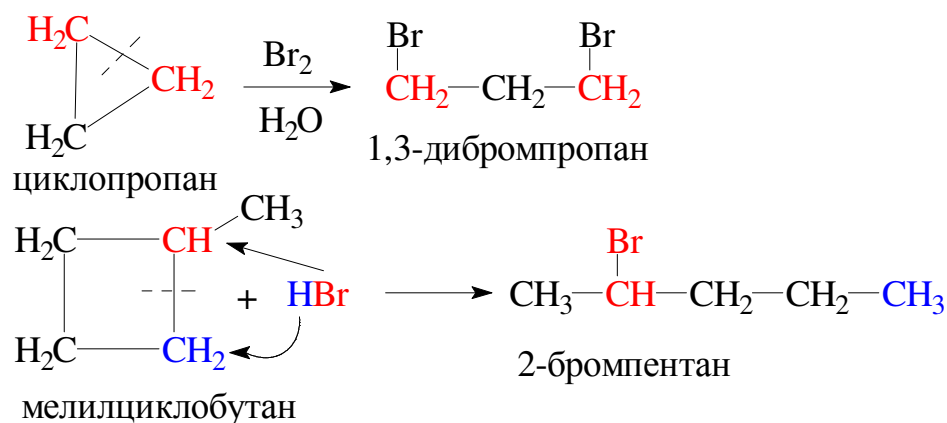
Наиболее устойчивыми являются 6-членные циклы, в которых отсутствуют угловое и другие виды напряжения. В других циклах (начиная с  $C_5$ ) угловое напряжение также снимается благодаря неплоскому строению молекул. Поэтому для циклоалканов ( $C_5$  и выше) вследствие их устойчивости характерны реакции, в которых сохраняется циклическая структура, т. е. *реакции замещения*.

### 3.3.1. Реакции присоединения в малых циклах ( $C_3$ – $C_4$ )

1. Гидрирование (присоединение водорода).

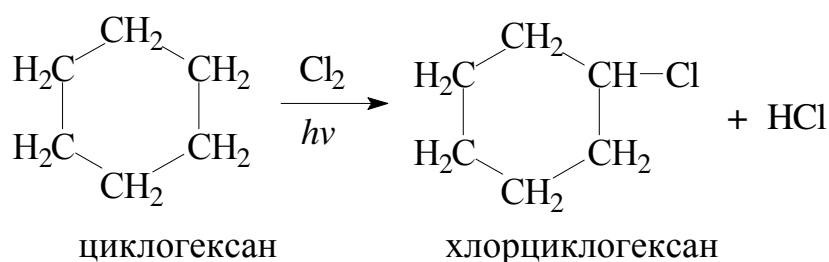


2. Галогенирование и гидрогалогенирование (в соответствии с правилом Марковникова).

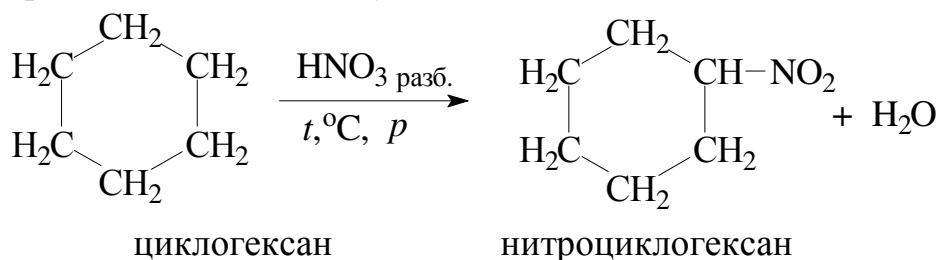


### 3.3.2. Реакции замещения водорода в устойчивых циклах (C<sub>5</sub> и выше)

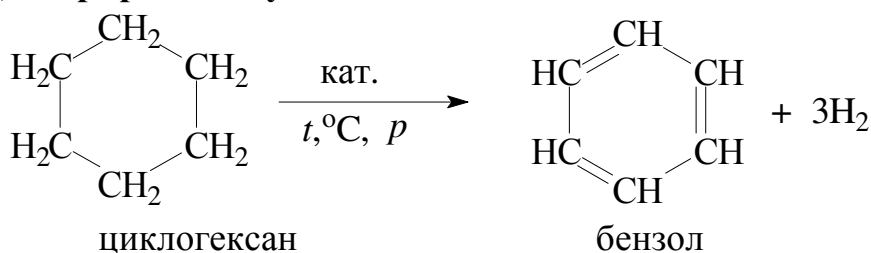
#### 1. Галогенирование.



#### 2. Нитрование по Коновалову.

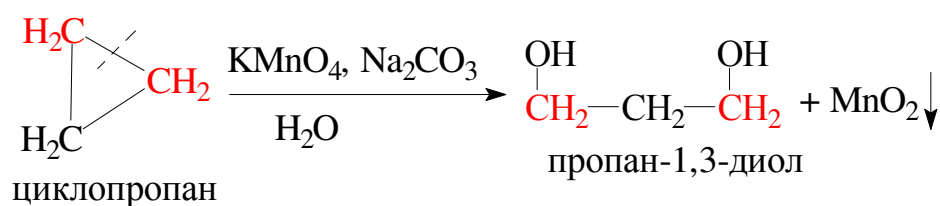


### 3.3.3. Дегидрирование устойчивых циклов

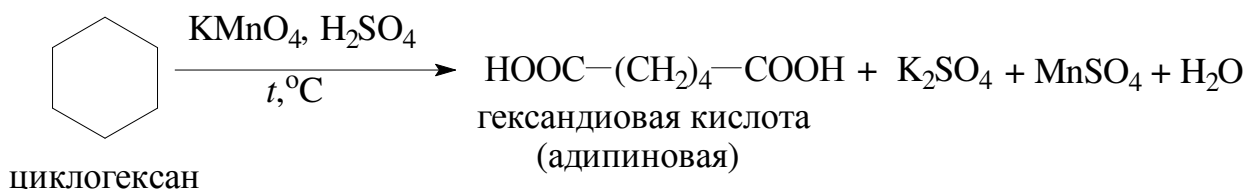
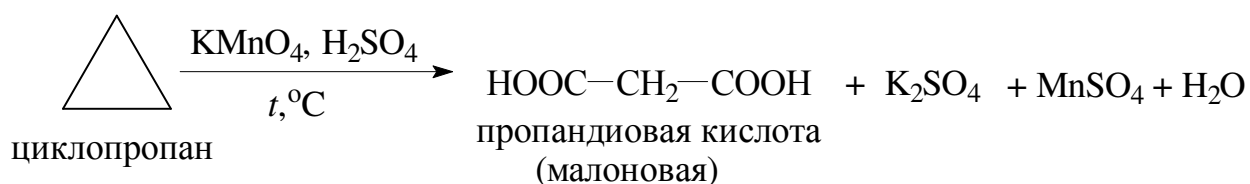


### 3.3.4. Реакции окисления

1. Мягкое окисление малых циклов реактивом Вагнера сопровождается раскрытием цикла с образованием диолов и выпадением бурого осадка.



2. *Жесткое окисление* сопровождается раскрытием цикла с образованием соответствующих дикарбоновых кислот.



Из-за резкого отличия свойств циклоалканы рассматривают не общим гомологическим рядом, а по размерам цикла. Например, в гомологический ряд циклопропана входят: циклопропан  $\text{C}_3\text{H}_6$ , метилциклопропан  $\text{C}_4\text{H}_8$ , этилциклопропан  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  и т. д.

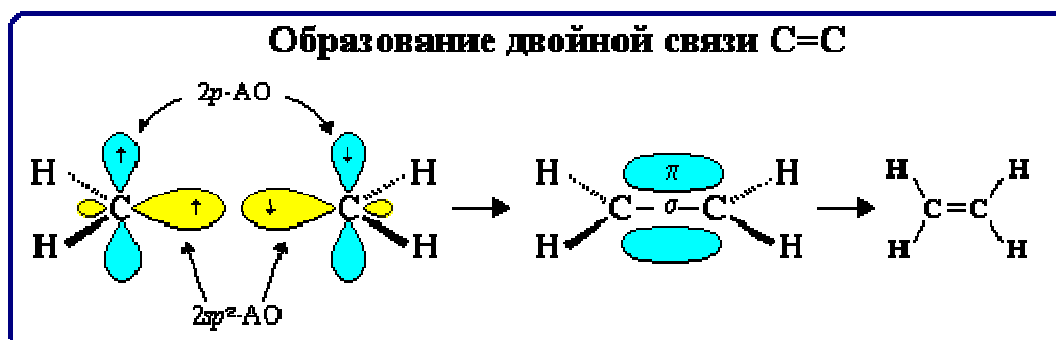
#### 4. АЛКЕНЫ

Алкены (этиленовые углеводороды, олефины) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную углерод-углеродную связь. Общая формула ряда алкенов -  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .

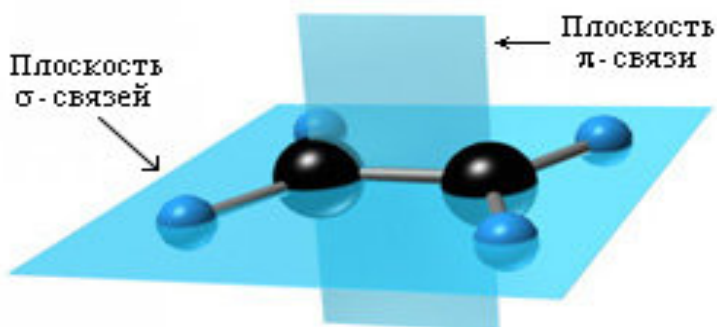
##### 4.1. Структура двойной связи $\text{C}=\text{C}$

Двойная связь  $\text{C}=\text{C}$  является сочетанием  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей (хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность).  $\sigma$ -связь возникает при осевом перекрывании  $sp^2$ -гибридных орбиталей, а  $\pi$ -связь – при боковом перекрывании  $p$ -орбиталей соседних  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода. Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой:

$\text{C}=\text{C}$   $\sigma$ -связь (перекрывание  $2sp^2-2sp^2$ ) и  $\pi$ -связь ( $2p_z-2p_z$ ),  
 $\text{C}-\text{H}$   $\sigma$ -связь (перекрывание  $2sp^2$ -АО углерода и  $1s$ -АО водорода).



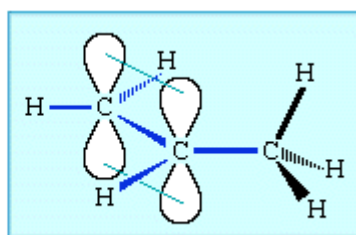
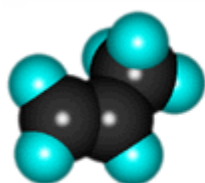
$\sigma$ -связи, образуемые  $sp^2$ -гибридными орбиталями, находятся в одной плоскости под углом  $120^\circ$ . Плоскость  $\pi$ -связи располагается под углом  $90^\circ$  к плоскости  $\sigma$ -связей. Поэтому молекула этилена имеет плоское строение.



Модели молекулы этилена



По своей природе  $\pi$ -связь резко отличается от  $\sigma$ -связи:  $\pi$ -связь менее прочная вследствие меньшей эффективности перекрывания  $p$ -орбиталей. В молекуле пропилена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  в одной плоскости лежат 6 атомов: два  $sp^2$ -гибридизованных атома углерода и четыре связанных с ними атома (3 атома H и атом C группы  $\text{CH}_3$ ). Вне этой плоскости находятся атомы водорода в метильной группе  $\text{CH}_3$ , имеющей тетраэдрическое строение, т. к. этот атом углерода  $sp^3$ -гибридизован.



Аналогичное строение имеют другие алкены.

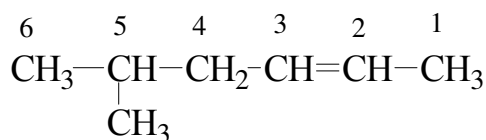
## 4.2. Номенклатура алкенов

По *систематической номенклатуре* названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса **-ан** на **-ен**: этан – **этен**; пропан – **пропен** и т. д.

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (т. е. она может быть не самой длинной).

Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится перед суффиксом **-ен**. Например:

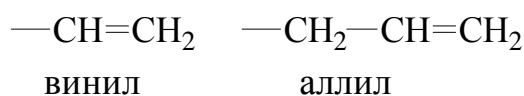




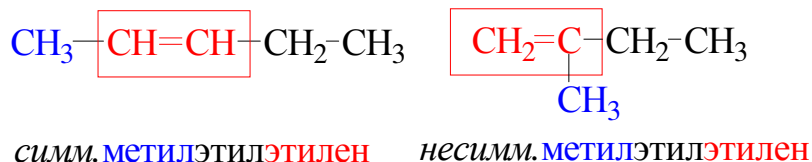
5-метилгекс-2-ен

Для простейших алкенов применяются также **тривиальные названия**: *этилен* (этен), *пропилен* (пропен), *бутилен* (бутен-1), *изобутилен* (2-метилпропен) и т. п.

В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкенов (*алкенилы*):



В **рациональной номенклатуре** алкены рассматривают как производные этилена, у которых атомы водорода замещены на УВ радикалы. Например:



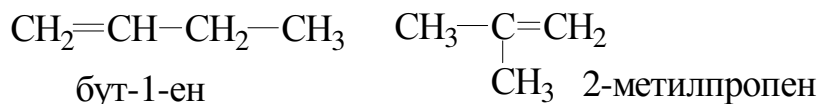
### 4.3. Изомерия алкенов

Алкенам свойственна структурная изомерия трех типов: *углеродного скелета*, *положения кратной связи* и *межклассовая изомерия*.

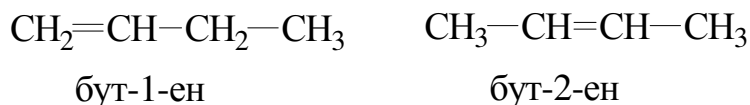
Кроме того, в ряду алкенов проявляется пространственная изомерия, связанная с различным положением заместителей относительно двойной связи, вокруг которой невозможно внутримолекулярное вращение.

#### 4.3.1. Структурная изомерия алкенов

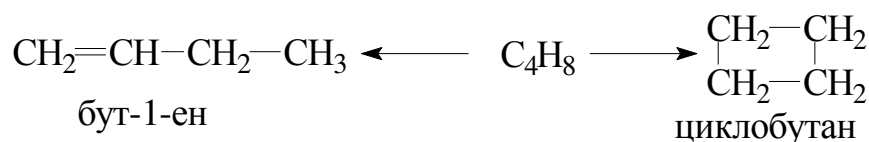
1. *Изомерия углеродного скелета* (начиная с C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>).



2. *Изомерия положения двойной связи* (начиная с C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>).



3. *Межклассовая изомерия* с циклоалканами, начиная с пропена.

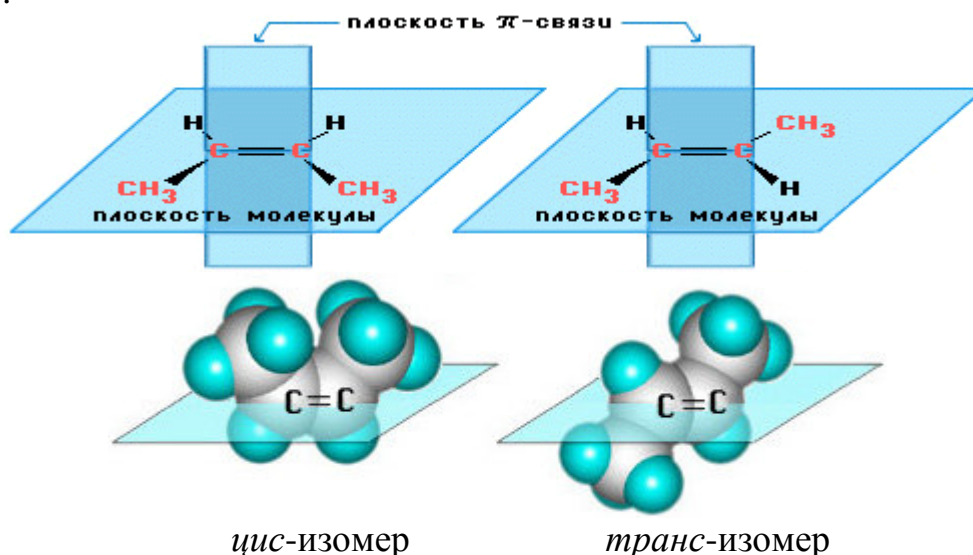


### 4.3.2. Пространственная изомерия алкенов

Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения  $\pi$ -связи ( $\pi$ -электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой закреплённости атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется. Но становится возможной *цис-транс*-изомерия.

Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости  $\sigma$ -связи.

Так, в молекуле бут-2-ена группы  $\text{CH}_3$  могут находиться либо по одну сторону от двойной связи в *цис*-изомере, либо по разные стороны в *транс*-изомере.



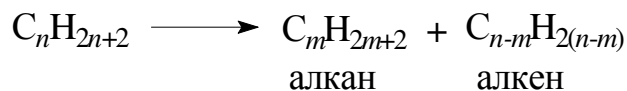
*Цис-транс*-изомерия не проявляется, если хотя бы один из атомов  $\text{C}$  при двойной связи имеет 2 одинаковых заместителя. Например, бут-1-ен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  не имеет *цис*- и *транс*-изомеров, т. к. первый атом  $\text{C}$  связан с двумя одинаковыми атомами  $\text{H}$ .

Изомеры *цис*- и *транс*- отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, т. к. сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию.

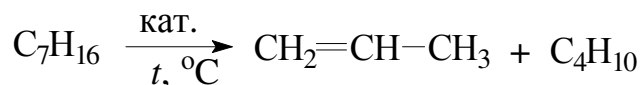
### 4.5. Методы получения алкенов

В природе алкены встречаются в значительно меньшей степени, чем предельные углеводороды, вследствие своей высокой реакционной способности. Поэтому их получают с использованием различных реакций.

1. Крекинг алканов:

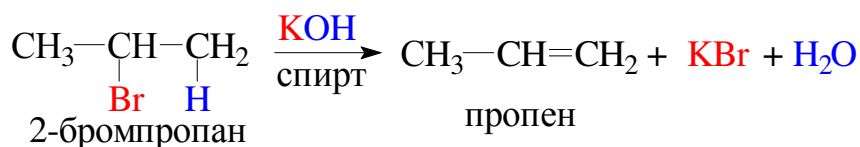


Например:

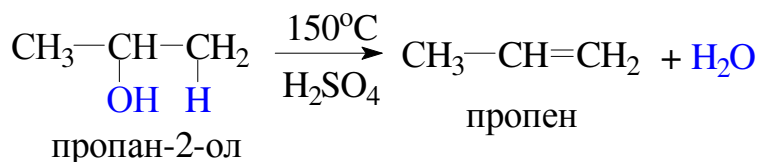


2. Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними  $\pi$ -связи:

а) дегидрогалогенирование моногалогеналканов при действии спиртового раствора щелочи:

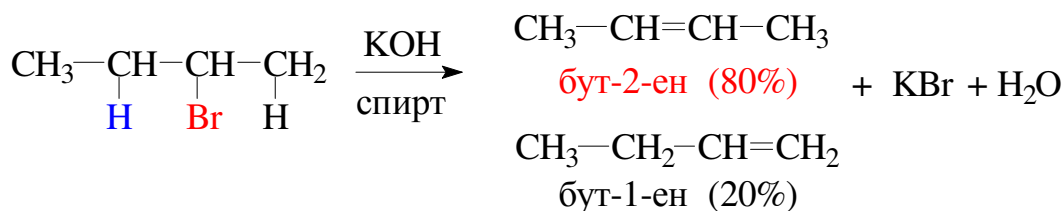


б) дегидратация спиртов при нагревании в присутствии водоотнимающих реагентов:

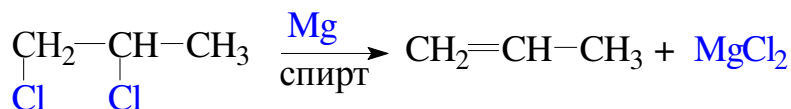


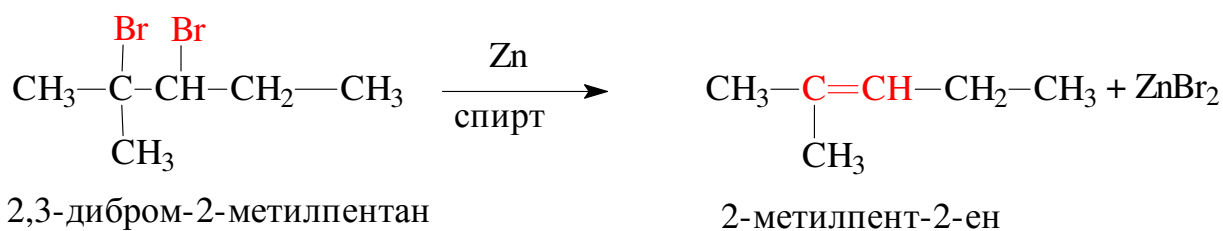
Реакции элиминирования идут в соответствии с **правилом Зайцева**: отщепление галогеноводорода или воды происходит от двух соседних атомов углерода, причем водород преимущественно отщепляется от соседнего атома углерода с меньшим числом атомов водорода (наименее гидрогенизированного).

Современная формулировка: реакции отщепления идут с образованием более замещенных при двойной связи алкенов. Такие алкены обладают более низкой энергией.

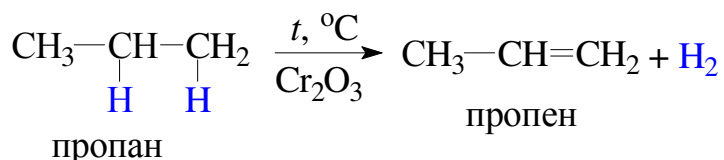


в) Дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов (имеющих атомы галогенов у соседних атомов углерода) при действии металлического Mg или Zn:





г) Дегидрирование алканов при 500°C:



#### 4.6. Свойства алкенов

*Физические свойства* алкенов закономерно изменяются в гомологическом ряду: от C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> до C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – газы, начиная с C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> – жидкости, с C<sub>18</sub>H<sub>36</sub> – твердые вещества. Алкены практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

*Химические свойства* алкенов определяются строением и свойствами двойной связи C=C, которая значительно активнее других связей в молекулах этих соединений. Алкены химически более активны, чем алканы.

Таблица 6

#### Характеристики углерод-углеродных связей:

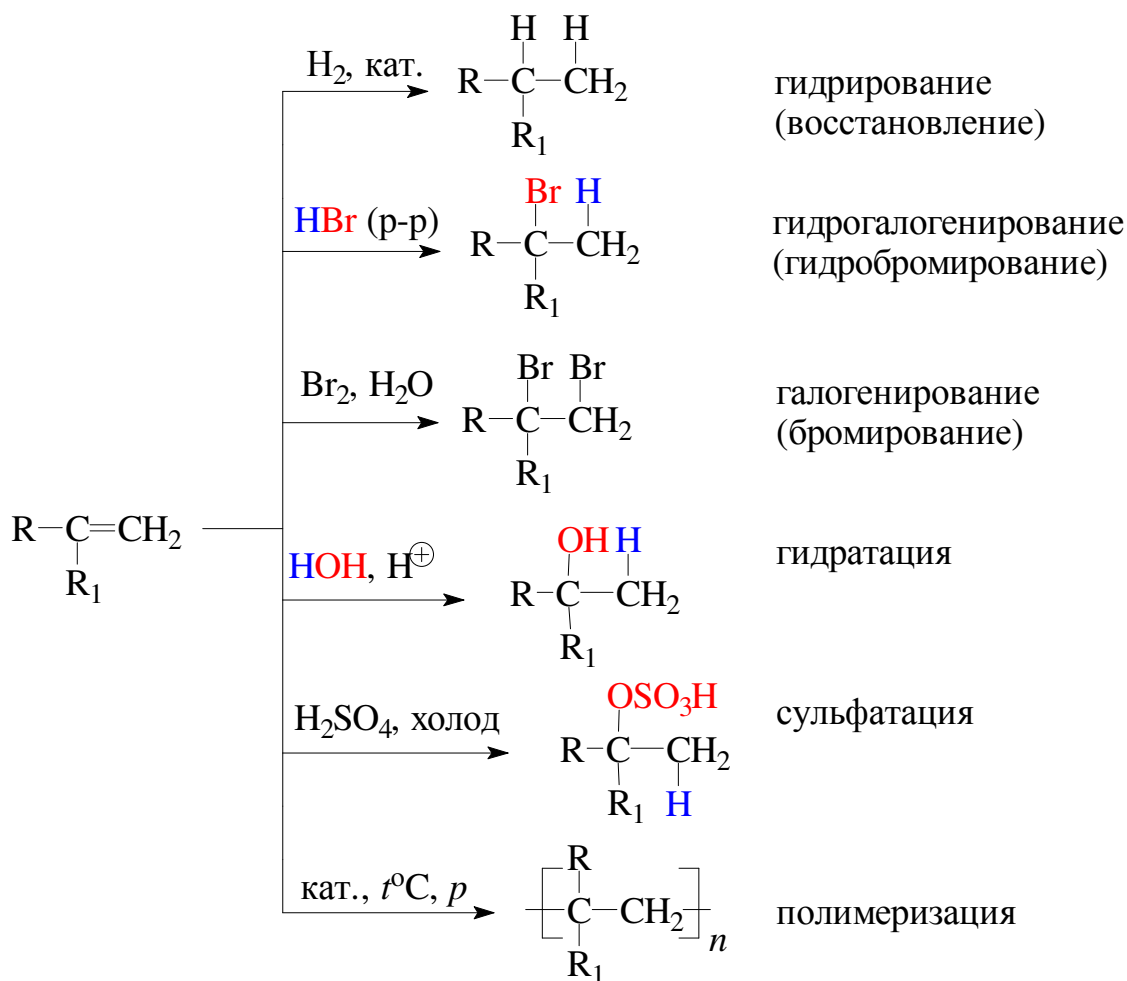
Связь	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм
C–C	348	0,154
C=C	620	0,133

Разность между энергией двойной и одинарной связи составляет 272 кДж/моль. Следовательно, энергия π-связи (E<sub>π</sub>) на 76 кДж/моль (348–272) меньше энергии σ-связи (E<sub>σ</sub>). Поэтому для алкенов наиболее характерны реакции, протекающие за счет раскрытия менее прочной π-связи. При этом π-связь (в исходном алкене) преобразуется в σ-связь в продукте реакции. Исходное ненасыщенное соединение превращается в насыщенное без образования других продуктов, т.е. происходит *реакция присоединения*.

Кроме того, алкенам свойственны реакции *изомеризации* и *окисления* (в том числе реакция *горения*, характерная для всех углеводов).

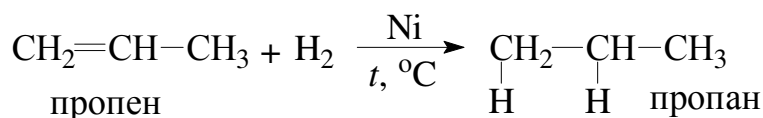
##### 4.6.1 Реакции присоединения к алкенам

Алкены вступают в разнообразные реакции присоединения.

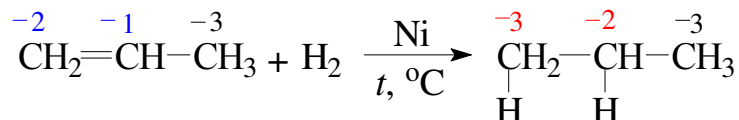


### 1. Гидрирование (присоединение водорода).

Алкены взаимодействуют с водородом при нагревании в присутствии металлов Pt, Pd или Ni:



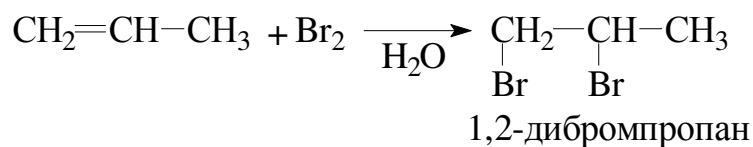
Присоединение водорода к атомам углерода в алкенах приводит к понижению степени их окисления:



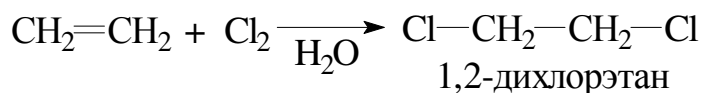
Поэтому гидрирование алкенов относят к реакциям восстановления. Эта реакция используется в промышленности для получения высокооктанового топлива.

### 2. Галогенирование (присоединение галогенов).

Присоединение галогенов по двойной связи C=C происходит легко в обычных условиях (при комнатной температуре, без катализатора). Например, быстрое обесцвечивание желтой окраски раствора брома в воде (бромной воды) служит *качественной реакцией на наличие кратной связи*:

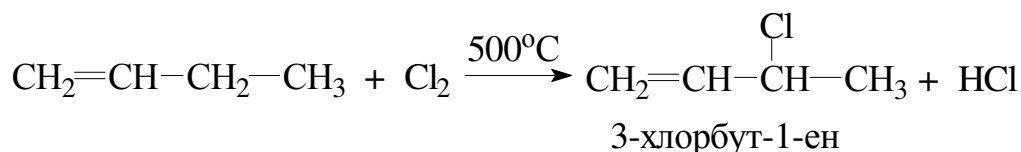


Еще легче происходит присоединение хлора:

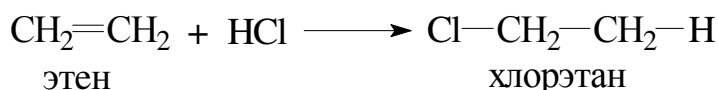


Эти реакции протекают по механизму электрофильного присоединения (**A<sub>E</sub>**) с гетеролитическим разрывом связей в молекуле галогена.

При нагревании до 500°C возможно радикальное замещение (**S<sub>R</sub>**) атома водорода при соседнем к двойной связи атоме углерода:



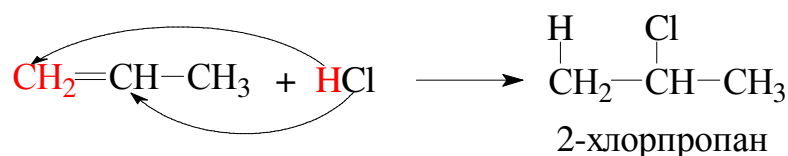
### 3. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)



Реакция идет по механизму электрофильного присоединения (**A<sub>E</sub>**) с гетеролитическим разрывом связей. Электрофилом является протон H<sup>+</sup> в составе молекулы галогеноводорода HX (X – галоген).

Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения определяется **правилом Марковникова**: *в реакциях присоединения полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т. е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода).*

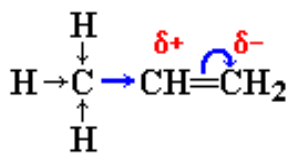
Так, в реакции HCl с пропиленом из двух возможных структурных изомеров 1-хлорпропана и 2-хлорпропана преимущественно образуется последний:



Эта закономерность была первоначально установлена эмпирически. В современной органической химии дано теоретическое обоснование правила Марковникова на основе положения о влиянии электронного строения молекул на их реакционную способность.

*Правило Марковникова* объясняется +I-эффектом (положительным индуктивным электронным эффектом) алкильных групп. Например, в молекуле пропилена CH<sub>3</sub>-CH=CH<sub>2</sub> метильная группа CH<sub>3</sub> за счет суммирования небольшой полярности трех связей C-H является донором электронов и прояв-

ляет **+I-эффект** по отношению к соседним атомам углерода. Это вызывает смещение подвижных  $\pi$ -электронов двойной связи в сторону более гидрогенизированного атома углерода (в группе  $\text{CH}_2$ ) и появлению на нем частичного отрицательного заряда  $\delta^-$ :



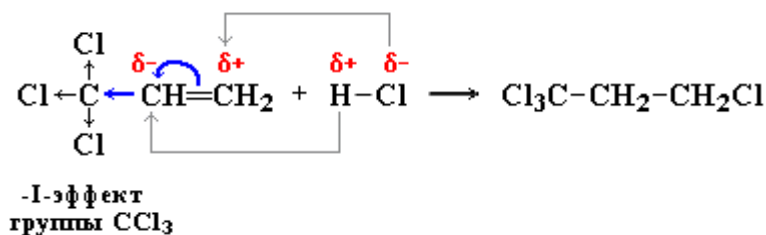
На менее гидрогенизированном атоме углерода (в группе  $\text{CH}$ ) возникает частичный положительный заряд ( $\delta^+$ ).

Поэтому присоединение электрофильной частицы  $\text{H}^+$  происходит к более гидрогенизированному углеродному атому, а электроотрицательная группа  $\text{X}$  присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода.

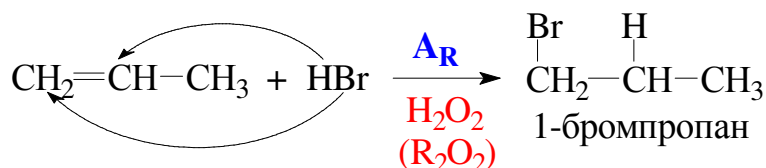
Правило Марковникова в его классической формулировке соблюдается только для электрофильных реакций самих алкенов. В случае некоторых производных алкенов или при изменении механизма реакции идут против правила Марковникова.

*Присоединение против правила Марковникова* отмечается в случаях, когда заместитель при двойной связи оттягивает электронную плотность на себя, т. е. проявляет электроноакцепторные свойства ( $-I$  и/или  $-M$ -эффект).

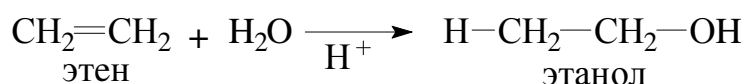
Например, в реакции трихлорпропена  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  с  $\text{HX}$  водород присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода, а  $\text{X}$  – к более гидрогенизированному. Это обусловлено тем, что группа  $\text{CCl}_3$  проявляет отрицательный индуктивный эффект и  $\pi$ -электронная плотность связи  $\text{C}=\text{C}$  смещена к менее гидрогенизированному атому углерода.



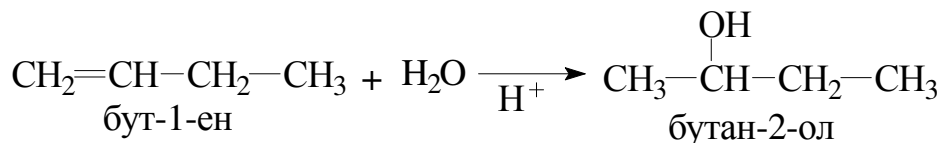
Кроме того, если реакция присоединения идет не по электрофильному, а по радикальному механизму ( $\text{A}_R$ ), то правило Марковникова также не соблюдается. Так, реакция  $\text{HBr}$  с пропеном в присутствии пероксидов ( $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{R}_2\text{O}_2$ ), образующих свободно-радикальные частицы ( $\text{HO}\cdot$  или  $\text{RO}\cdot$ ), происходит по радикальному механизму и идет против правила Марковникова.



#### 4. Гидратация (присоединение воды).

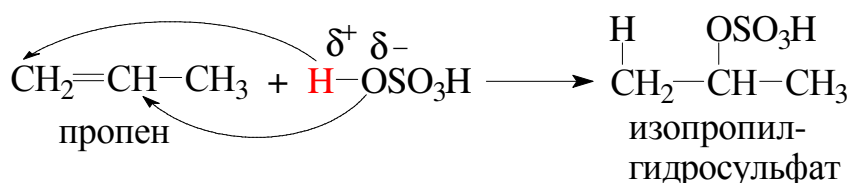


В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова.



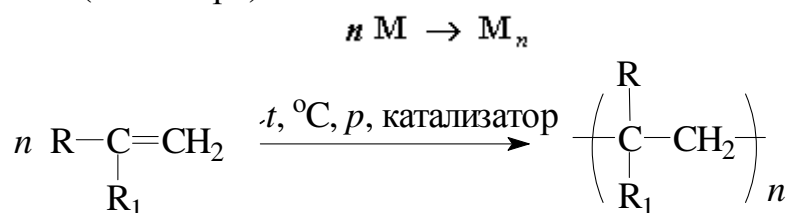
#### 5. Присоединение серной кислоты.

В реакциях несимметричных алкенов также соблюдается правило Марковникова.

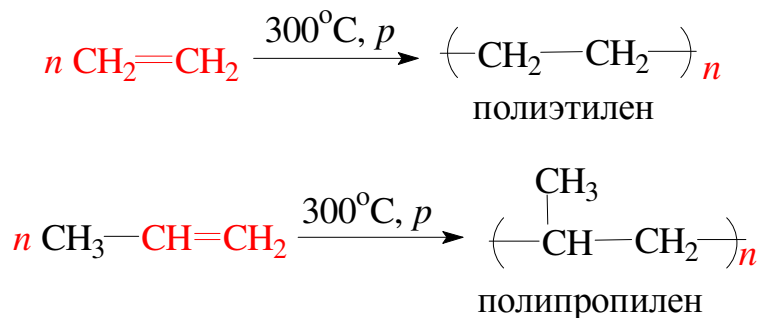


#### 6. Полимеризация алкенов.

*Полимеризация* – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) по схеме:



Число  $n$  называется степенью полимеризации. Реакции полимеризации алкенов идут в результате присоединения по кратным связям:

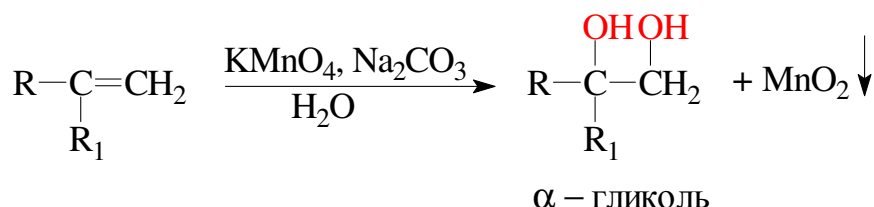


#### 4.6.2. Реакции окисления алкенов

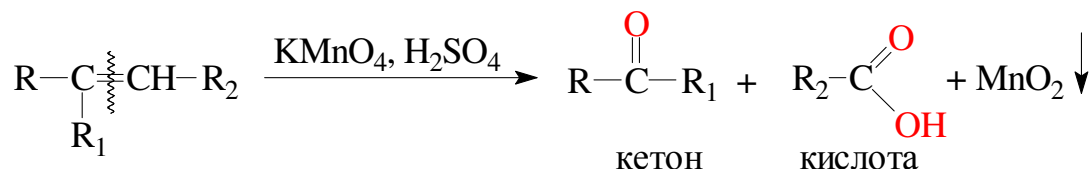
Строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

1. *Мягкое окисление реактивом Вагнера* – образуются vicинальные двухатомные спирты –  $\alpha$ -гликоли. Эта реакция является **качественной** на обнаружение алифатической кратной связи – наблюдается изменение окраски реактива и выпадает бурый осадок  $\text{MnO}_2$ :

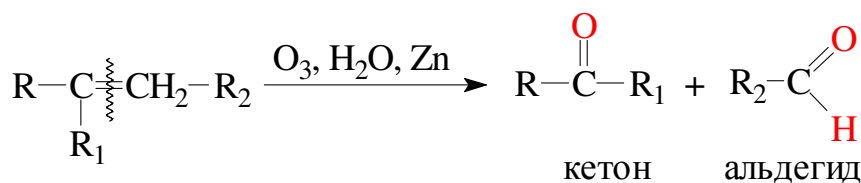




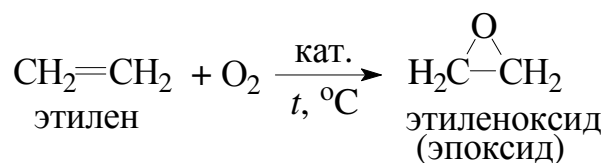
2. *Жесткое окисление* алкенов раствором  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде при нагревании приводит к полному разрыву двойной связи. Образуются карбоновые кислоты, если при углероде кратной связи нет углеводородного радикала, и кетоны, если есть заместитель:



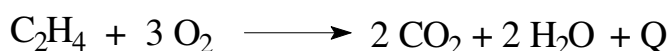
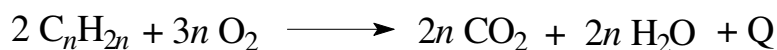
3. *Озонолиз* – образуются альдегиды и кетоны:



4. *Частичное окисление* алкенов кислородом в присутствии серебряных катализаторов с образованием циклических оксидов, которые широко используются в органическом синтезе:



5. *Полное окисление* (горение):

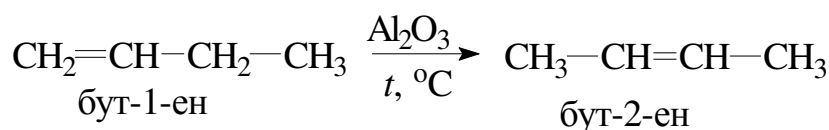


Газообразные гомологи алкенов образуют с воздухом взрывчатые смеси.

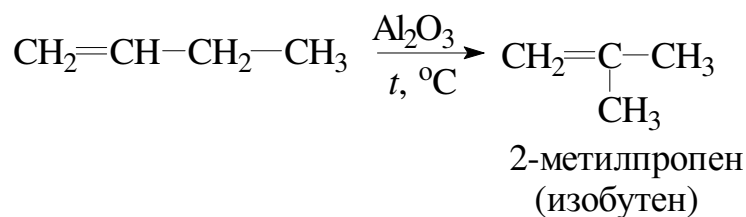
#### 4.6.3. Изомеризация алкенов

Алкены вступают в реакцию изомеризации при нагревании в присутствии катализаторов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Изомеризация алкенов приводит или к перемещению π-связи:



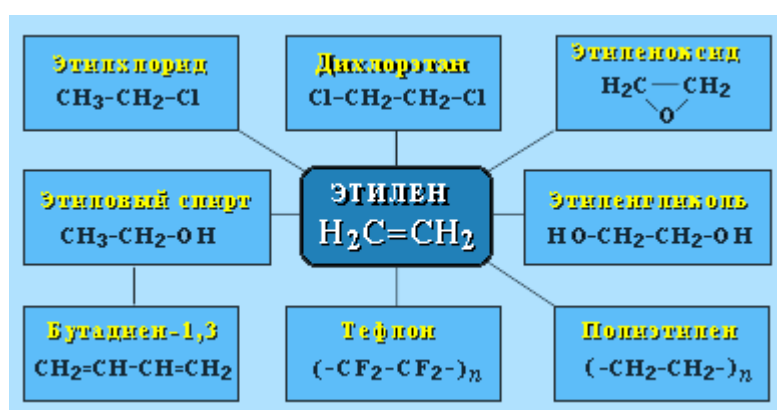
или к перестройке углеродного скелета:



#### 4.7. Применение алкенов

Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ.

*Этилен* (этен)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  используется для получения полиэтилена, политетрафторэтилена (тефлона), этилового спирта, уксусного альдегида, галогенпроизводных и многих других органических соединений.



Применяется как средство для ускоренного созревания фруктов.

*Пропилен* (пропен)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$  и *бутилены* (бут-1-ен и бут-2-ен) используются для получения спиртов и полимеров.

*Изобутилен* (2-метилпропен)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  применяется в производстве синтетического каучука.

Полимеры и пластмассы на основе непредельных углеводородов имеют огромное практическое значение в народном хозяйстве. Но с другой стороны процессы их получения, переработки, потребления и утилизации наносят огромный вред экологии. Отходы из пластических масс нельзя сжигать в обычных мусоросжигательных печах, так как при горении полимеров образуются очень токсичные вещества – диоксины. Поэтому пластиковые отходы необходимо возвращать на повторную переработку. Однако именно проблема сбора и утилизации полимерных отходов в настоящее время является фактором, сдерживающим расширение производства пластмасс.

## 5. АЛКАДИЕНЫ

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

Свойства алкадиенов в значительной степени зависят от взаимного расположения двойных связей в их молекулах. По этому признаку различают три типа двойных связей в диенах.

1. *Изолированные* двойные связи разделены в цепи двумя или более  $\sigma$ -связями:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Разделенные  $sp^3$ -атомами углерода, такие двойные связи не оказывают друг на друга взаимного влияния и вступают в те же реакции, что и двойная связь в алкенах. Таким образом, алкадиены этого типа проявляют химические свойства, характерные для алкенов.

2. *Кумулированные* двойные связи расположены у одного атома углерода:  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  (аллен). Подобные диены (аллены) относятся к довольно редкому типу соединений.

3. *Сопряженные* двойные связи разделены одной  $\sigma$ -связью:



Сопряженные диены представляют наибольший интерес. Они отличаются характерными свойствами, обусловленными электронным строением молекул, а именно непрерывной последовательностью 4-х  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода.

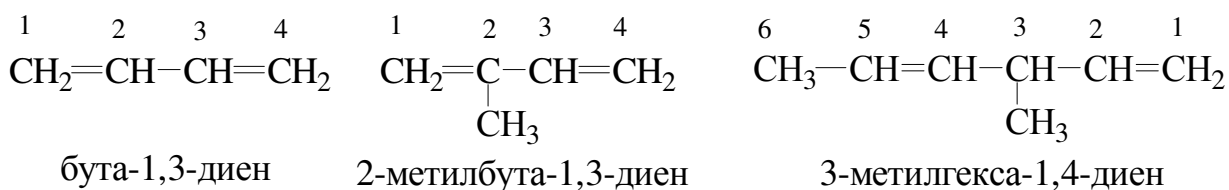
Отдельные представители этих диенов широко используются в производстве синтетических каучуков и различных органических веществ.

## 5.1. Номенклатура алкадиенов

По правилам IUPAC главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода), в которых последняя буква заменяется суффиксом *-диен*.

Местоположение двойных связей указывается перед суффиксом, а заместителей – в начале названия.

Например:

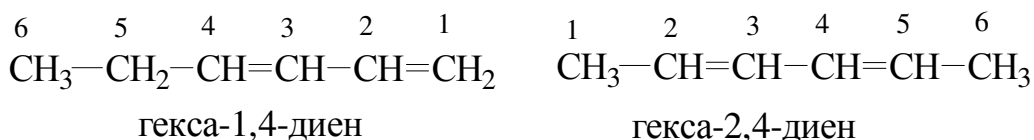


Для некоторых алкадиенов широко используются тривиальные названия. Например, для бута-1,3-диена используется название «дивинил», для 2-метилбута-1,3-диена – название «изопрен».

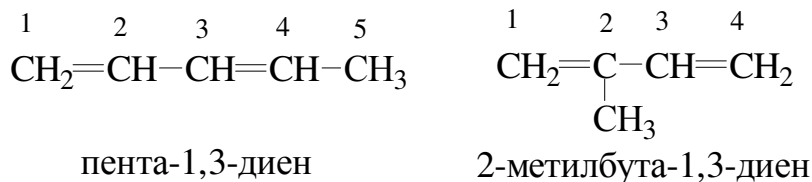
## 5.2. Изомерия сопряженных диенов

### 5.2.1. Структурная изомерия

1. *Изомерия положения сопряженных двойных связей.*

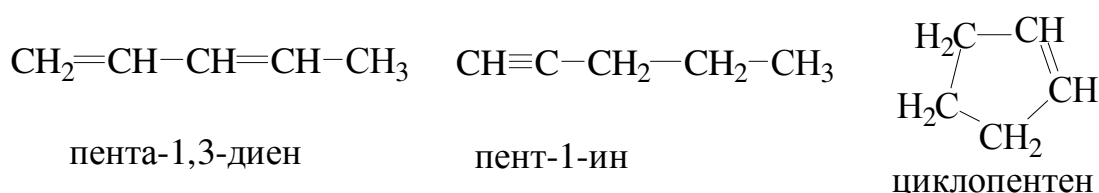


### 2. Изомерия углеродного скелета.



### 3. Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами.

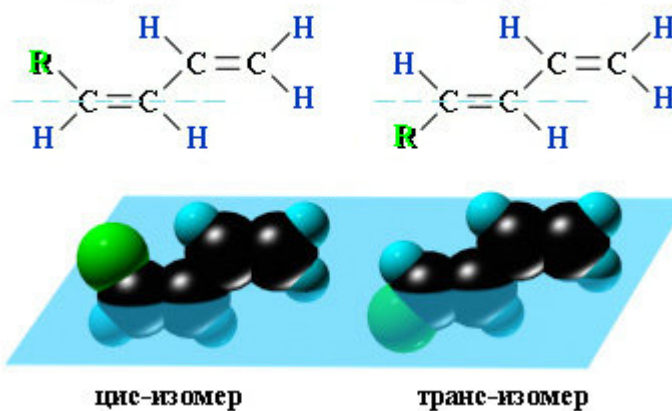
Например, формуле  $\text{C}_5\text{H}_8$  соответствуют следующие соединения:



### 5.2.2. Пространственная изомерия

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют *цис-транс*-изомерию.

#### Пространственные изомеры диенов

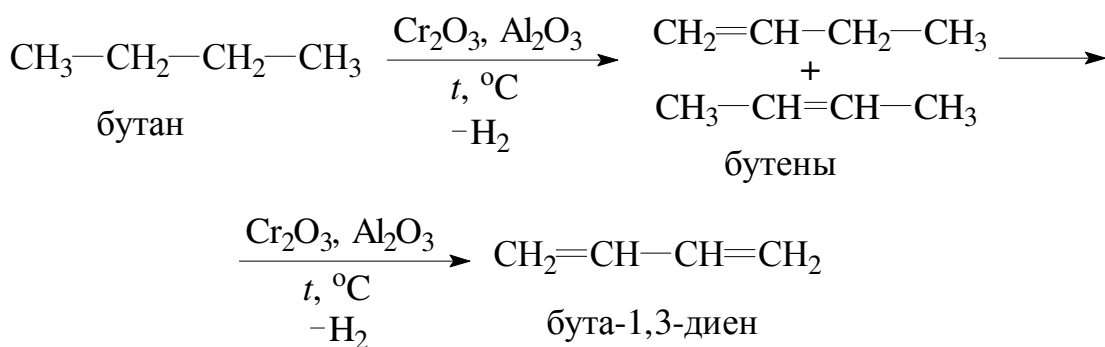


Кроме того, возможен поворот по  $\sigma$ -связи, разделяющей двойные связи, приводящий к поворотным изомерам. Некоторые химические реакции сопряженных диенов идут избирательно только с определенным поворотным изомером.

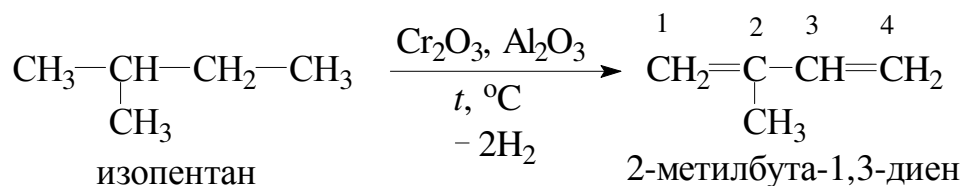
### 5.3. Методы получения алкадиенов

Общие способы получения диенов аналогичны способам получения алкенов.

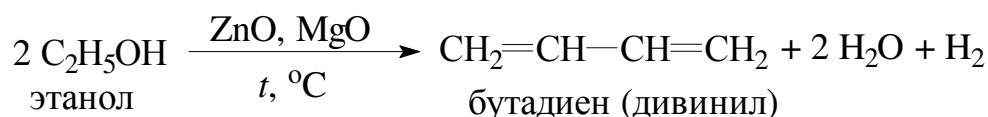
1. *Каталитическое двухстадийное дегидрирование алканов* (через стадию образования алкенов). Этим путем получают в промышленности бутадиен из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах.



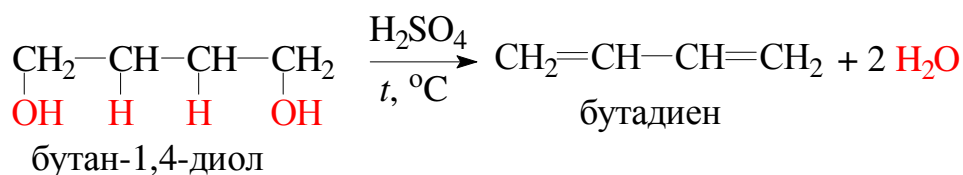
Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен.



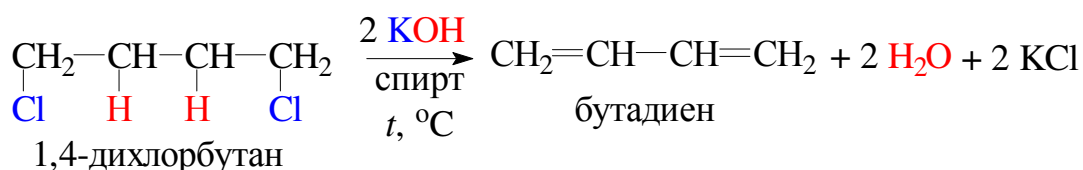
2. Синтез дивинила по Лебедеву.



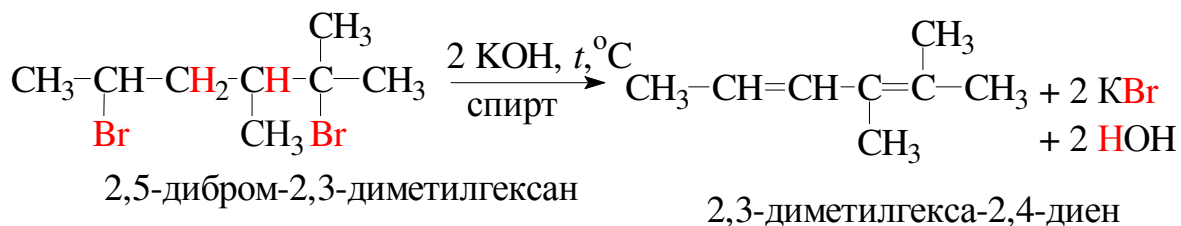
3. Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов).



4. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов действием спиртового раствора щелочи.



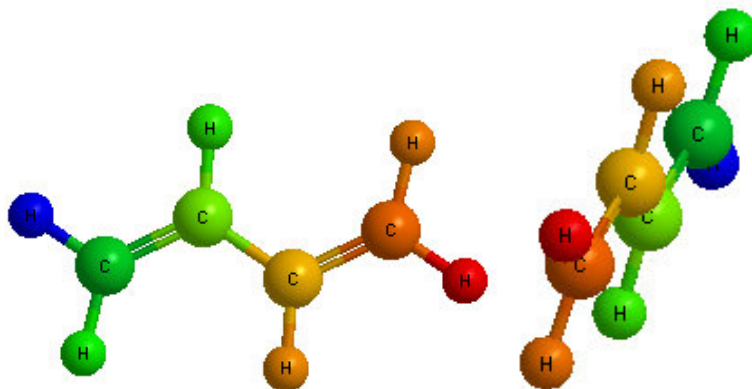
Реакции дегидратации и дегидрогалогенирования идут (по аналогии с алкенами) преимущественно в соответствии с правилом Зайцева.



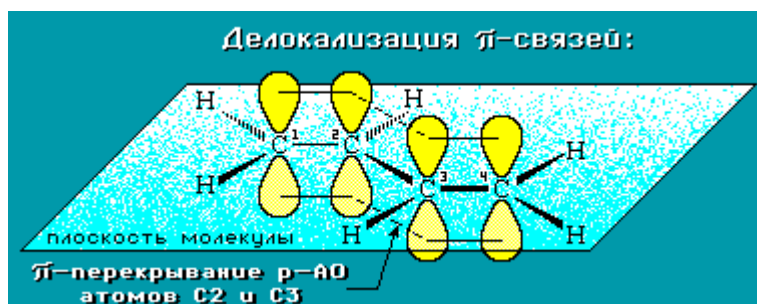
## 5.4. Структура сопряженных алкадиенов

По химическим свойствам диеновые углеводороды подобны алкенам. Они легко окисляются и вступают в реакции присоединения. Однако сопряженные диены отличаются некоторыми особенностями, которые обусловлены делокализацией (рассредоточением)  $\pi$ -электронов.

Молекула бута-1,3-диена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  содержит четыре атома углерода в  $sp^2$ -гибризованном состоянии и имеет плоское строение.



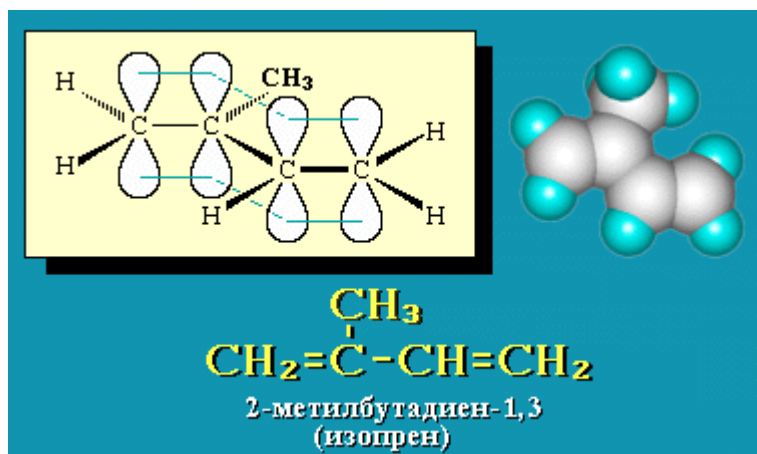
$\pi$ -электроны двойных связей образуют единое  $\pi$ -электронное облако (сопряженную систему) и делокализованы между всеми атомами углерода.



Порядок связей (число общих электронных пар) между атомами углерода имеет промежуточное значение между 1 и 2, т. е. нет чисто одинарной и чисто двойных связей. Структура бутадиена более точно отражает формула с делокализованными связями.



Аналогично построена молекула изопрена.

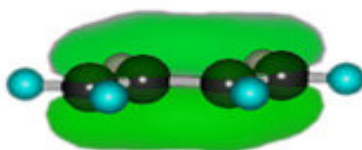


### 5.5. Свойства сопряженных алкадиенов

Наибольшее практическое значение имеют *дивинил* или бута-1,3-диен (легко сжижающийся газ,  $T_{\text{кип}} = -4,5^\circ\text{C}$ ) и *изопрен* или 2-метилбута-1,3-диен (жидкость с  $T_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$ ).

Образование единого р-электронного облака, охватывающего 4 атома углерода.

$\pi$ -Электронное облако  
в молекуле диена

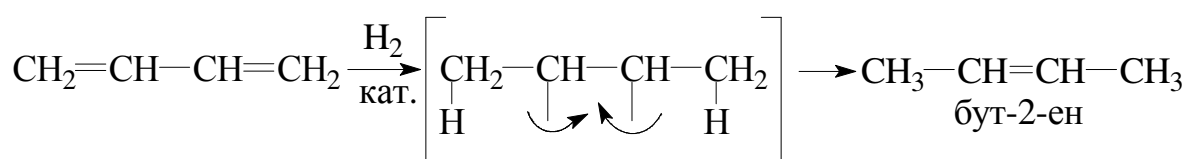


приводит к возможности присоединения реагента по концам этой системы, т. е. к атомам  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_4$ . Поэтому дивинил, изопрен и другие диены с сопряженными связями наряду с присоединением 1 моль реагента по одной из двойных связей (1,2- или 3,4-) вступают в реакции *1,4-присоединения*. Соотношение продуктов 1,2- и 1,4- присоединения зависит от условий реакции (с повышением температуры обычно увеличивается вероятность 1,4-присоединения).

#### 5.5.1. Реакции присоединения к сопряженным диенам

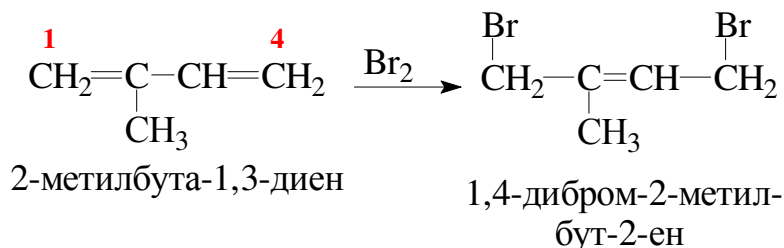
##### 1. Гидрирование.

При гидрировании бута-1,3-диена получается бут-2-ен, т. е. происходит 1,4-присоединение. При этом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_4$  присоединяются атомы водорода, а свободные валентности образуют двойную связь между атомами  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ :

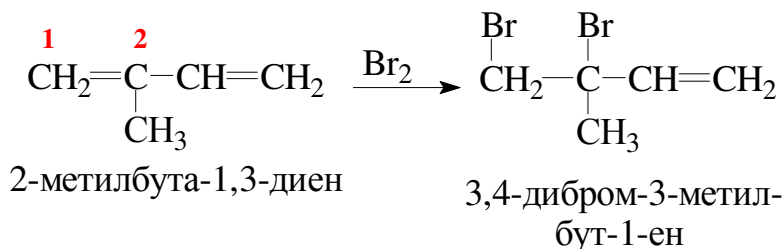


##### 2. Галогенирование.

1,4-присоединение:



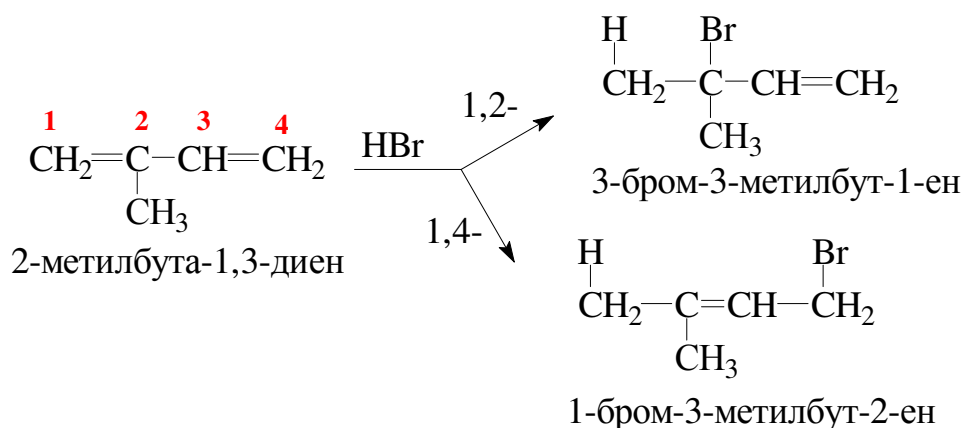
1,2-присоединение:



При избытке брома присоединяется еще одна его молекула по месту оставшейся двойной связи с образованием тетрабромалкана.

### 3. Гидрогалогенирование и гидратация.

В случае несимметричных алкадиенов присоединение галогеноводородов и воды происходит в соответствии с *правилом Марковникова*.



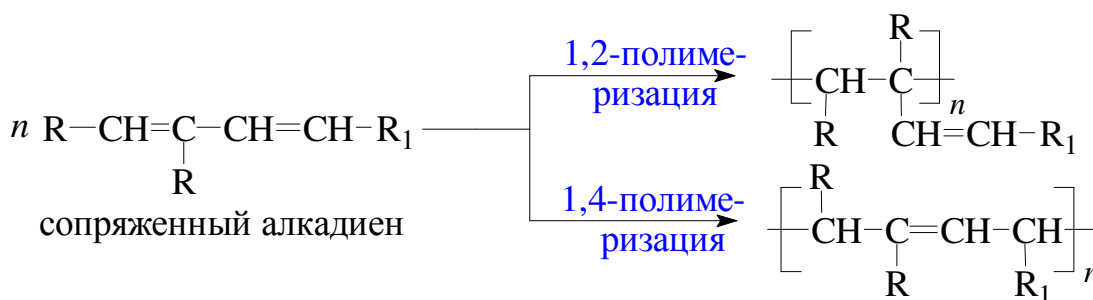
К реакциям присоединения относятся реакции *полимеризации*, характерные для диенов. Этот процесс имеет важное значение в производстве синтетических каучуков.

### 5.5.2. Полимеризация сопряженных диенов. Каучуки

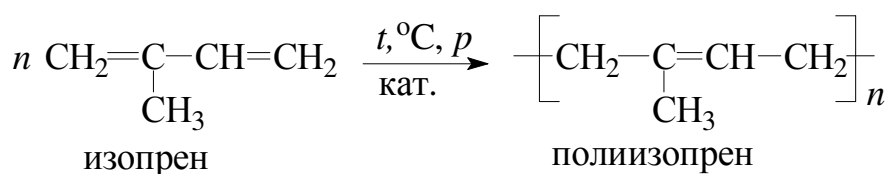
Дивинил (бута-1,3-диен) и изопрен (2-метилбута-1,3-диен) вступают в полимеризацию и сополимеризацию (т. е. совместную полимеризацию) с другими непредельными соединениями, образуя каучуки. *Каучуки* – это эластичные высокомолекулярные материалы (эластомеры), из которых методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину.

Как и реакции присоединения, реакции полимеризации могут протекать по двум параллельным направлениям – 1,2- и 1,4-полимеризации.

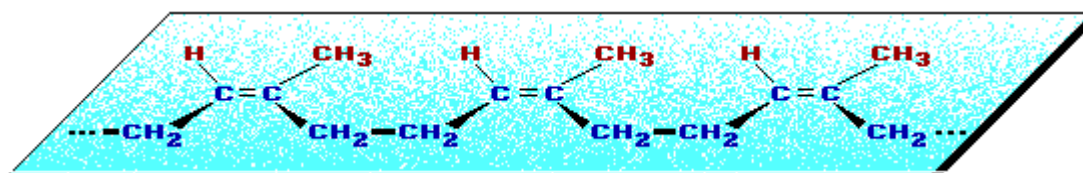




*Натуральный каучук* – природный высокомолекулярный неперелый углеводород состава  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ , где  $n$  составляет 1000-3000 единиц, состоящий из остатков изопрена.



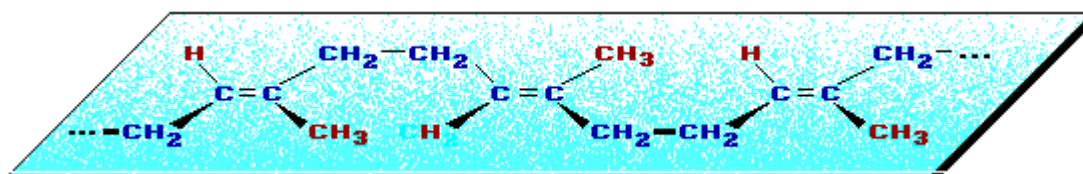
Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-*цис*-изопрена и имеет стереорегулярное строение.



1,4-*цис*-полиизопрен

В природных условиях натуральный каучук образуется не путем полимеризации изопрена, а другим, более сложным способом.

Природный полимер *гуттаперча* также состоит из звеньев 1,4-изопрена, но имеет иное пространственное строение.

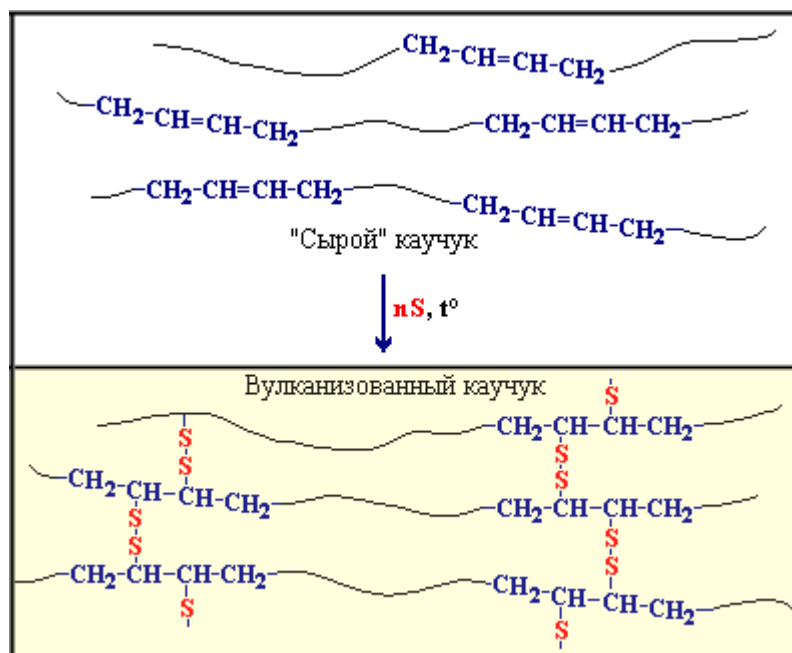


1,4-*транс*-полиизопрен

Полимеризация сопряженных диенов может протекать либо по типу 1,4-присоединения, либо по смешанному типу 1,2- и 1,4-присоединения. Направление присоединения зависит от условий проведения реакции.

Первый *синтетический каучук*, полученный по методу С. В. Лебедева при полимеризации дивинила (бута-1,3-диена) под действием металлического натрия, представлял собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом звеньев 1,2- и 1,4-присоединения.



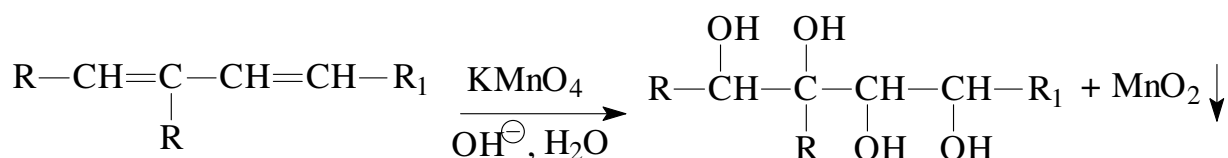


Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность (способность к высоким обратимым деформациям).

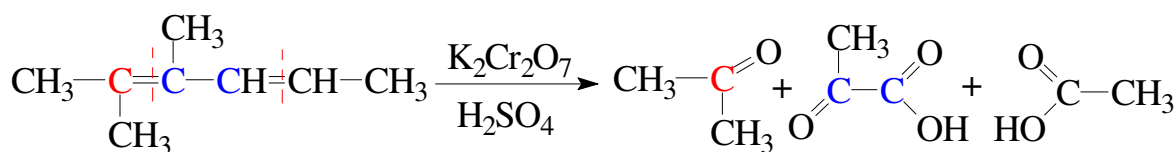
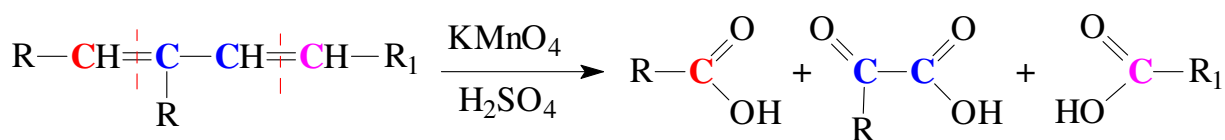
В зависимости от количества сшивающего агента (серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки. Предельно сшитый натуральный каучук – *эбонит* – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.

### 5.5.3. Окисление диенов.

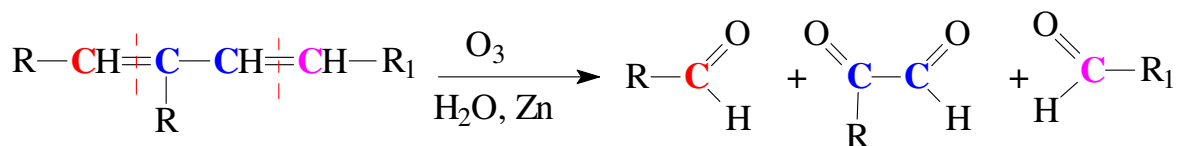
1. *Мягкое окисление реактивом Вагнера* – образуются многоатомные спирты (подобно алкенам) и выпадает бурый осадок  $MnO_2$ .



2. *Жесткое окисление* диенов кипящим раствором  $KMnO_4$  или  $K_2Cr_2O_7$  в кислой среде приводит к полному разрыву двойных связей. Могут образовываться карбоновые кислоты, кетоны и соединения с двумя функциональными группами.



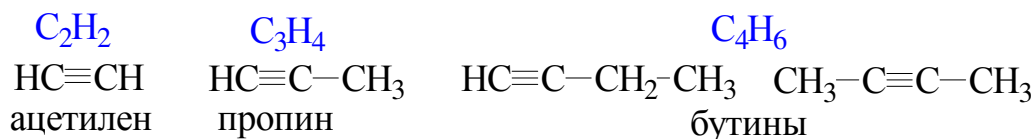
3. *Озонолиз* – образуются альдегиды и кетоны.



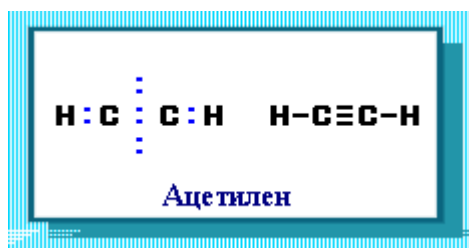
## 6. АЛКИНЫ

Алкины (ацетиленовые углеводороды) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат тройную углерод-углеродную связь. Общая формула алкинов –  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

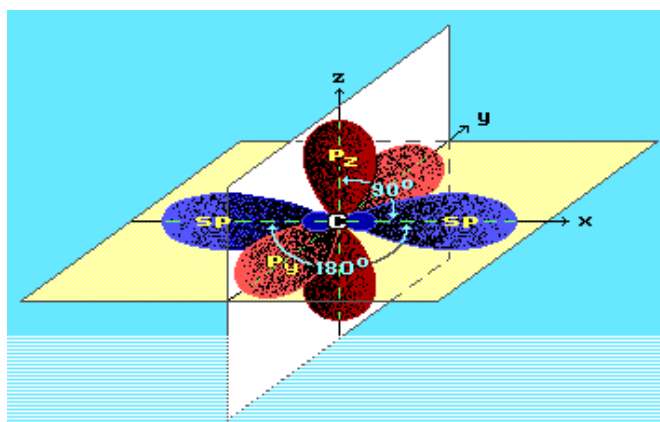
Простейшие представители:



Тройную связь  $\text{C}\equiv\text{C}$  осуществляют 6 общих электронов:  $\text{C}:::\text{C}$ .



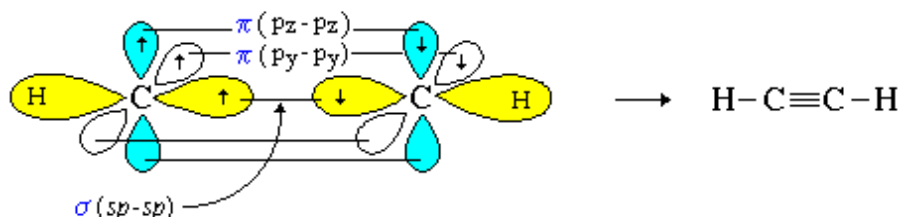
В образовании такой связи участвуют атомы углерода в *sp*-гибризованном состоянии. Каждый из них имеет по две *sp*-гибридные орбитали, направленные друг к другу под углом  $180^\circ$ , и две негибридные *p*-орбитали, расположенные под углом  $90^\circ$  по отношению друг к другу и к *sp*-гибридным орбиталям.



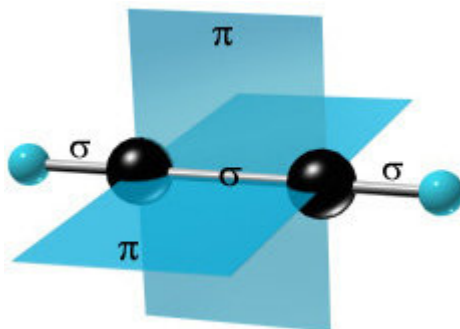
### 6.1. Строение тройной связи

Тройная связь является комбинацией из одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей. Образование связей на примере молекулы ацетилена можно изобразить в виде схемы.

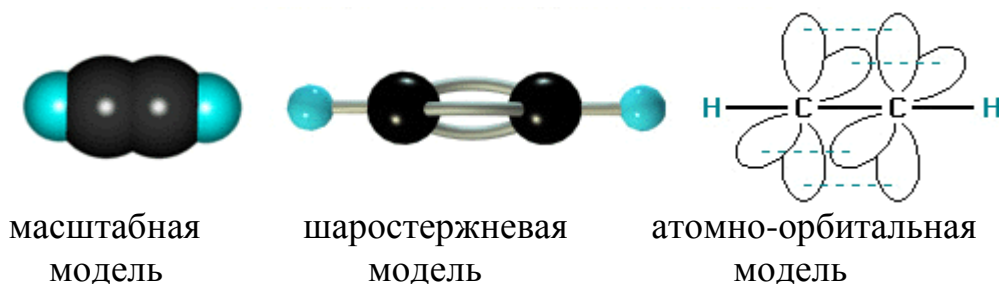
$C \equiv C$	$\sigma$ -связь	осевое перекрывание $2sp-2sp$
	$\pi$ -связь	боковое перекрывание $2p_y-2p_y$
	$\pi$ -связь	боковое перекрывание $2p_z-2p_z$
$C-H$	$\sigma$ -связь	перекрывание $2sp$ -АО углерода и $1s$ -АО водорода



$\pi$ -связи располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях.



$\sigma$ -связи, образуемые  $sp$ -гибридными орбиталями углерода, располагаются на одной прямой (под углом  $180^\circ$  друг к другу). Поэтому молекула ацетилена имеет линейное строение.



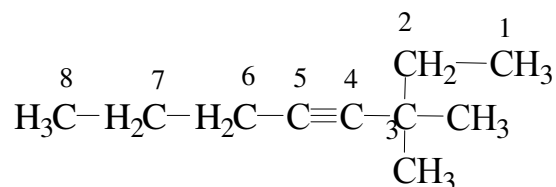
## 6.2. Номенклатура алкинов

По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом ато-

мов углерода) путем замены суффикса **-ан** на **-ин**: этан – эт**ин**; пропан – проп**ин** и т. д.

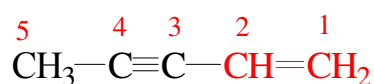
Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т. е. она может быть не самой длинной).

Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. При равенстве положения – с конца, где ближе заместители. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно перед суффиксом **-ин**. Например:



3,3-диметилокт-4-**ин**

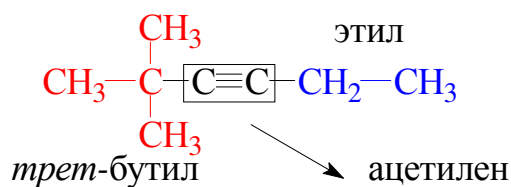
Если в молекуле одновременно имеются двойная и тройная связь, то начало нумерации определяет двойная связь.



пент-1-ен-3-**ин**

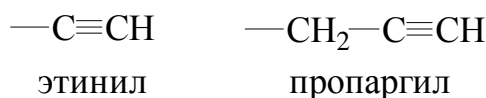
Для простейших алкинов применяются также исторически сложившиеся *тривиальные* названия: *ацетилен* (этин), *аллилен* (пропин), *кротонилен* (бут-2-ин) и др.

В *рациональной номенклатуре* алкины рассматривают как производные ацетилена, у которого атомы водорода замещены на углеводородные заместители.



этил**трет**-бутилацетилен

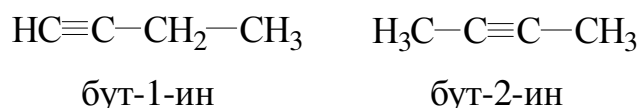
В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкинов (алкинилы):



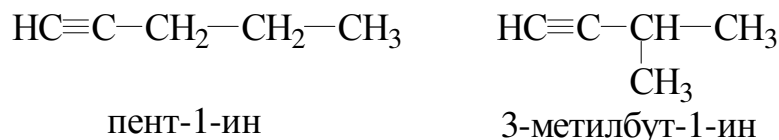
### 6.3. Изомерия алкинов

Для алкинов характерны все виды структурной изомерии.

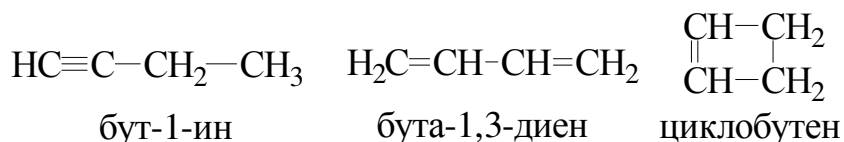
1. *Изомерия положения тройной связи* (начиная с C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>).



2. *Изомерия углеродного скелета* (начиная с C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>).



3. *Межклассовая изомерия* с алкадиенами и циклоалкенами (начиная с C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>).

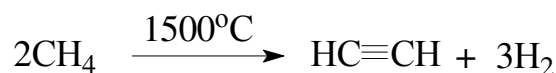


Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, т. к. заместители могут располагаться только одним способом вдоль линии связи.

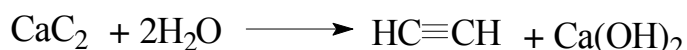
#### 6.4. Получение алкинов

Ацетилен получают в промышленности двумя способами.

1. *Термический крекинг метана.*



2. *Гидролиз карбида кальция.*



Карбид кальция образуется при нагревании смеси оксида кальция CaO (жженой извести) и кокса до 2500°C.

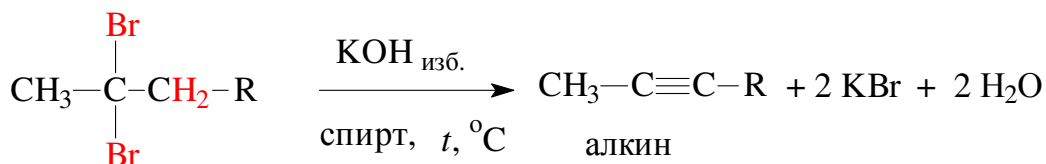


Вследствие большой энергоемкости этот метод экономически менее выгоден.

Для синтеза гомологов ацетилена применяют следующие методы.

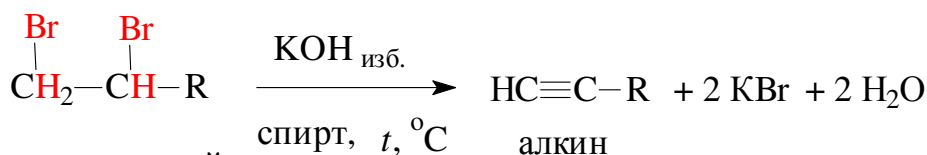
1. *Дегидрогалогенирование дигалогеналканов* спиртовым раствором щелочи (щелочь и спирт берутся в избытке).

– из *геминальных дигалогеналканов*:



геминальный  
дигалогенопроизводный  
углеводород

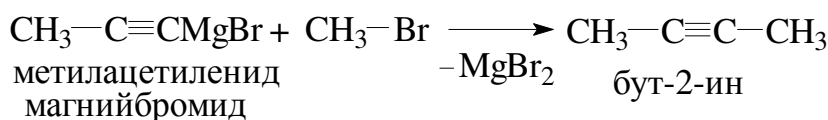
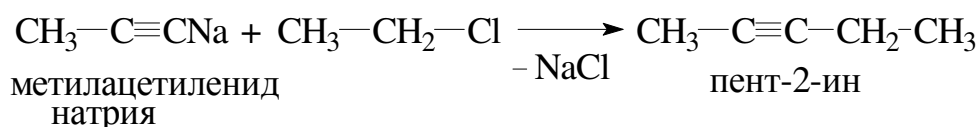
– из *вицинальных дигалогеналканов*:



вицинальный  
дигалогенопроизводный  
углеводород

В случае несимметричных дигалогеналканов водород отщепляется по *правилу Зайцева*.

2. *Алкилирование ацетиленидов* (удлинение цепи) при действии на ацетилениды алкилгалогенидами.



## 6.5. Свойства алкинов

*Физические свойства.* Температуры кипения и плавления алкинов увеличиваются с ростом их молекулярной массы. При обычных условиях алкины  $\text{C}_2\text{H}_2$ - $\text{C}_4\text{H}_6$  – газы,  $\text{C}_5\text{H}_8$ - $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$  – жидкости, с  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$  – твердые вещества. Температуры кипения и плавления алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Алкины плохо растворимы в воде, лучше – в органических растворителях.

*Химические свойства* алкинов сходны с алкенами, что обусловлено их ненасыщенностью.



### Характеристики связей в алкинах

Связь	Энергия связи, Дж/моль	Длина связи, нм
C–H	435	0,107
C≡C	814	0,120

Некоторые отличия в свойствах алкинов и алкенов определяются следующими факторами.

1.  $\pi$ -электроны более короткой тройной связи прочнее удерживаются ядрами атомов углерода и обладают меньшей поляризуемостью (подвижностью). Поэтому реакции *электрофильного присоединения* к алкинам протекают медленнее, чем к алкенам.

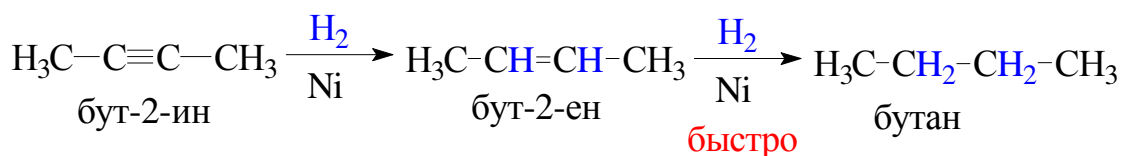
2.  $\pi$ -электронное облако тройной связи сосредоточено в основном в межъядерном пространстве и в меньшей степени экранирует ядра углеродных атомов с внешней стороны. Следствием этого является доступность ядер углерода при атаке нуклеофильными реагентами и способность алкинов вступать в реакции *нуклеофильного присоединения*.

3. Связь атома водорода с углеродом в *sp*-гибридизованном состоянии значительно более полярна по сравнению с C–H связями в алканах (электроотрицательность  $Csp^3=2,51$ ) и в алкенах ( $Csp^2=2,59$ ). Это объясняется самым высоким значением электроотрицательности C-атома в *sp*-гибридизованном состоянии ( $Csp=2,75$ ). Повышенная полярность связи C(sp)–H приводит к возможности ее гетеролитического разрыва с отщеплением протона  $H^+$ . Таким образом, алкины с концевой тройной связью (терминальные) проявляют *кислотные свойства* и способны, вступая в реакции с металлами, образовывать соли.

#### 6.5.1. Реакции присоединения к алкинам

##### 1. Гидрирование.

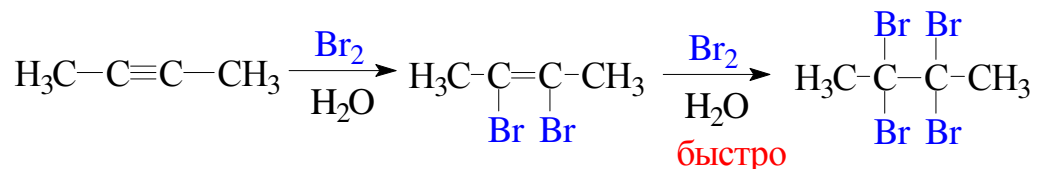
В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов (разрывается первая  $\pi$ -связь), а затем алканов (разрывается вторая  $\pi$ -связь):



При использовании менее активного («отравленного») катализатора [Pd/CaCO<sub>3</sub>/Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] гидрирование останавливается на стадии образования алкенов.

## 2. Галогенирование.

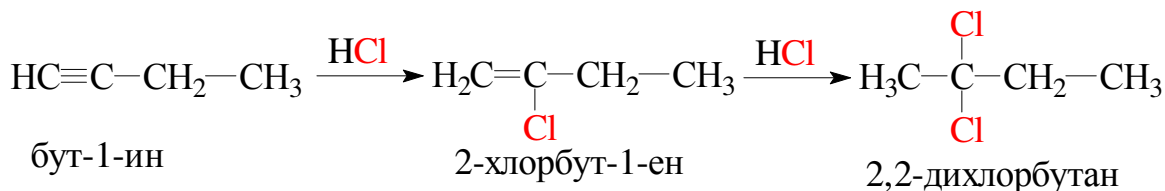
Электрофильное присоединение галогенов к алкинам ( $A_E$ ) протекает медленнее, чем для алкенов (первая  $\pi$ -связь разрывается труднее, чем вторая):



Алкины обесцвечивают бромную воду (*качественная реакция*).

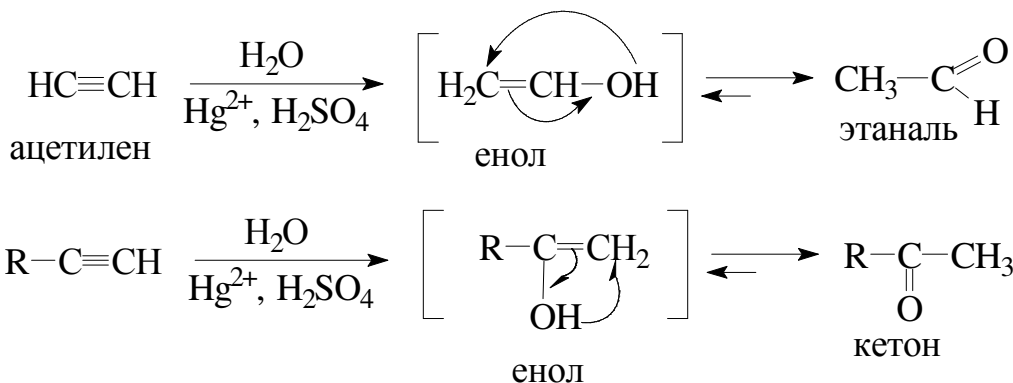
## 3. Гидрогалогенирование.

Продукты присоединения к несимметричным алкинам также определяются *правилом Марковникова*:



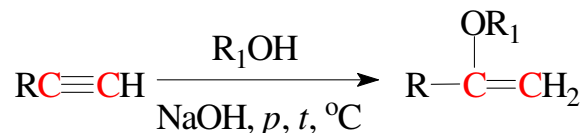
## 4. Гидратация (реакция Кучерова).

Присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути (II) и идет через образование неустойчивого непредельного спирта (*енола*), который изомеризуется в этаналь (в случае ацетилена) или кетона (для остальных гомологов):



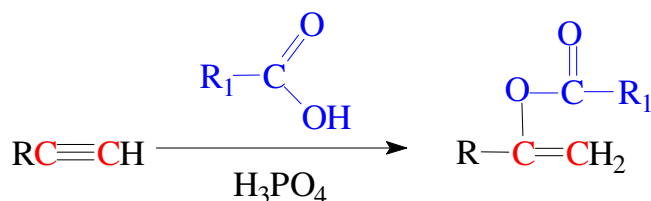
## 5. Присоединение спиртов.

Процесс относится к реакциям нуклеофильного присоединения ( $A_N$ ) и проводится с применением щелочного катализа. Присоединение идет преимущественно по правилу Марковникова:

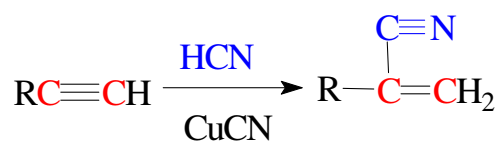


### 6. Присоединение карбоновых кислот.

Процесс относится к реакциям нуклеофильного присоединения и проводится с применением кислотного катализа

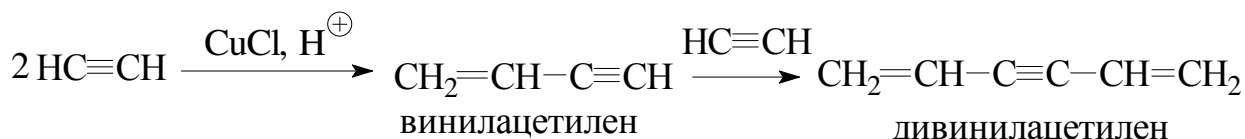


7. Присоединение синильной кислоты (циановодорода) в присутствии катализатора медь(I)-цианида.

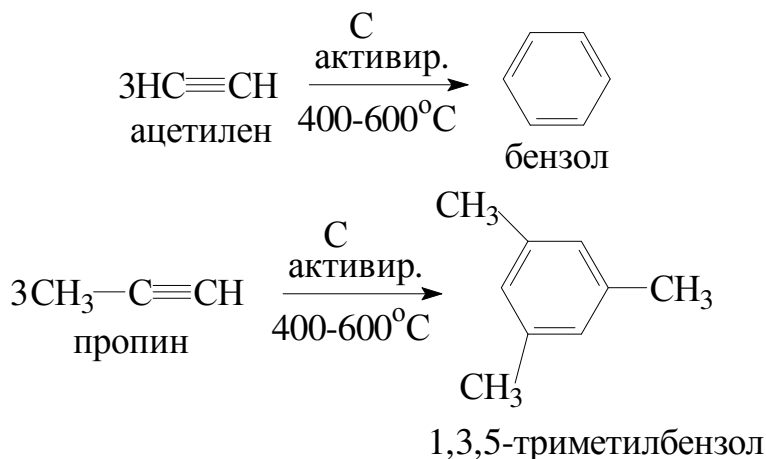


### 8. Полимеризация:

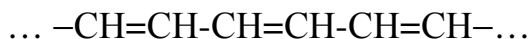
а) ди- и тримеризация под действием CuCl в кислой среде:



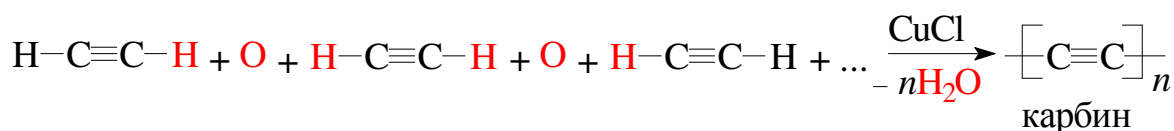
б) циклотримеризация ацетилена и его гомологов над активированным углем приводит к образованию бензола и других аренов (реакция Зелинского):



Возможно образование молекул, содержащих большее число звеньев ацетилена, как циклического, так и линейного строения (такие полимеры обладают полупроводниковыми свойствами).

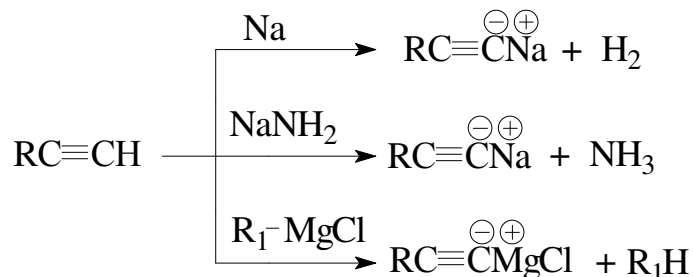


Высокомолекулярное вещество – карбин (третья аллотропная модификация углерода) – образуется не в результате полимеризации ацетилена, а при его окислительной поликонденсации в присутствии CuCl:



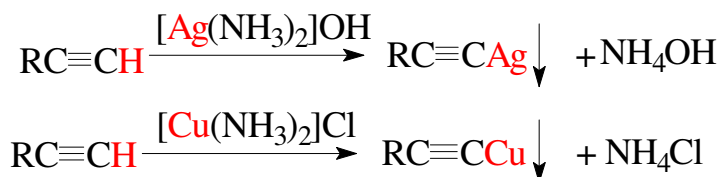
### 6.5.2. Образование солей

Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  (*терминальные алкины*) вследствие повышенной полярности связи  $\text{C}(sp)-\text{H}$  проявляют слабые кислотные свойства: атомы водорода могут замещаться атомами металла. При этом образуются соли – *ацетилениды*.



Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов используются для получения гомологов ацетилена (*раздел 6.4*).

При взаимодействии ацетилена (или  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ) с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов.



Образование серого осадка ацетиленида серебра (или краснокоричневого – ацетиленида меди) служит **качественной реакцией** на концевую тройную связь.

Ацетилениды разлагаются при действии воды (щелочных металлов) и кислот.



В сухом состоянии ацетилениды тяжелых металлов чувствительны к ударам и легко взрываются.

Если тройная связь находится не на конце цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются.



### 6.5.3. Окисление алкинов

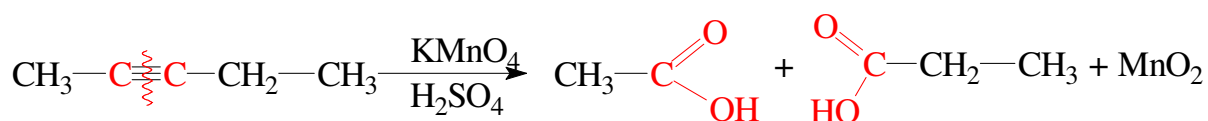
#### 1. Мягкое окисление реактивом Вагнера.

Подобно алкенам и алкадиенам алкины дают качественную реакцию с реактивом Вагнера, образуя гидросиальдегиды или гидроксикетоны:



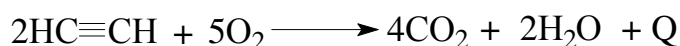
#### 2. Жесткое окисление.

При нагревании с окислителями в кислой среде алкины всегда образуют только карбоновые кислоты (так как при тройной связи не может быть разветвления):



#### 3. Горение.

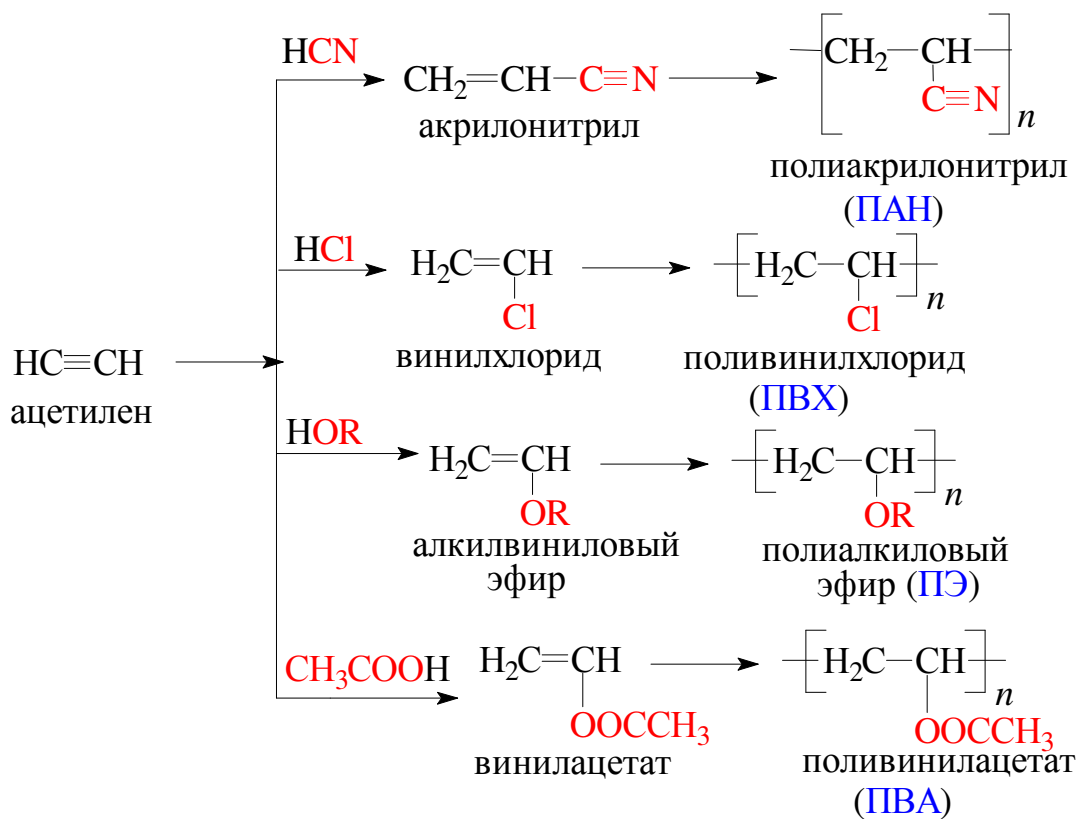
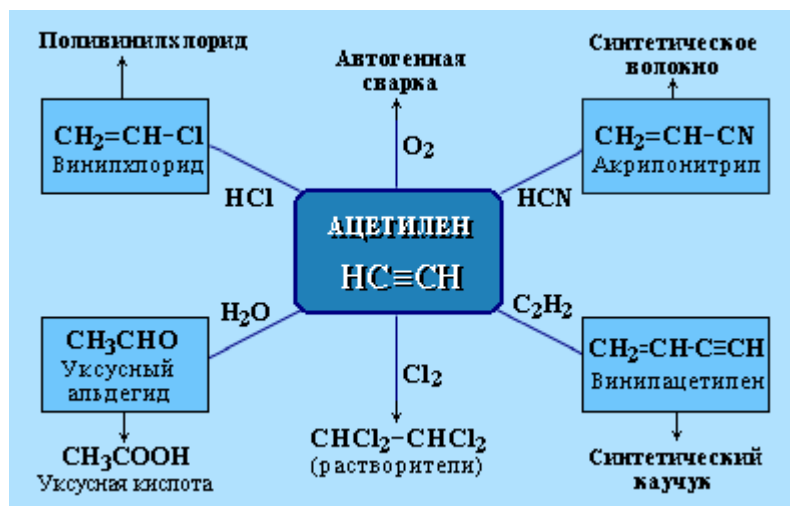
При сгорании (полном окислении) ацетилена выделяется большое количество тепла:



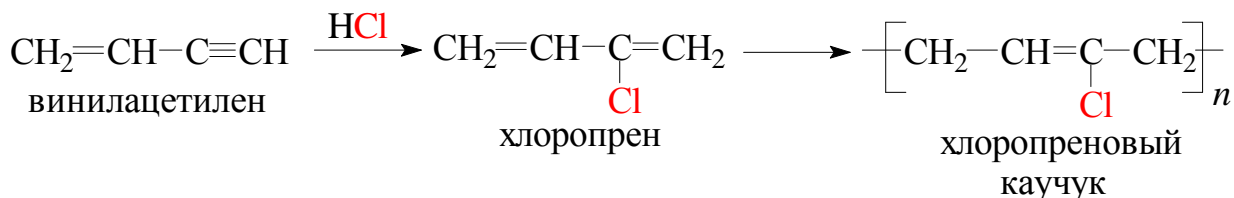
Температура ацетиленово-кислородного пламени достигает 2800-3000°C. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки металла. Ацетилен образует с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси. В сжиженном состоянии он способен взрываться от удара. Поэтому ацетилен хранится в стальных баллонах в виде растворов в ацетоне, которым пропитывают асбест или кизельгур.

### 6.6. Применение алкинов

Наибольшее практическое значение имеют ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  и винил-ацетилен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  (бут-1-ен-3-ин). Ацетилен используется для получения самых разнообразных веществ.



Винацетилен является важным промежуточным продуктом в производстве масло- и бензостойкого синтетического хлоропренового каучука.

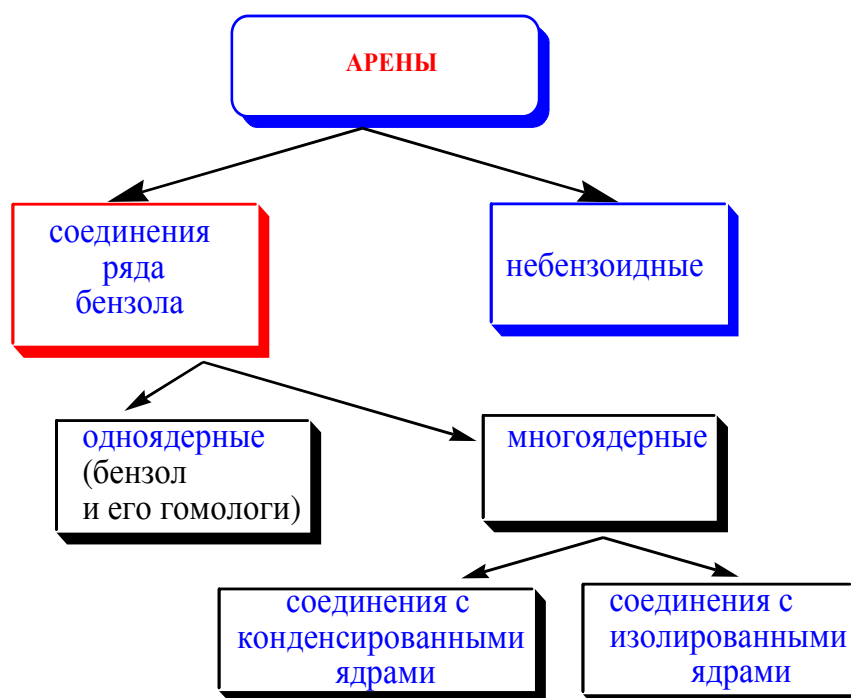


## 7. АРЕНЫ

**Ароматическими углеводородами (аренами)** называют циклические соединения, которые имеют общие признаки в строении и химических свойствах и объединяются понятием «ароматичность». **Ароматичность** – склонность вещества при явной ненасыщенности проявлять свойства **насыщенных** соединений. Ароматические соединения впервые были выделены в начале XIX в. из растительных смол и бальзамов, имеющих приятный запах: ладан, ванилин. Коричневую либо темно-бурую масляную жидкость со специфическим запахом ("каменное масло") уже в далекие времена люди научились использовать для получения битума и асфальта. Вавилоняне смешивали его с песком и волокнистыми материалами и применяли при сооружении зданий. Народы Ближнего Востока использовали ее в светильниках вместо масла. Византийцы обстреливали вражеские корабли горшками, наполненными смесью нефти и серы, как зажигательными снарядами. Это грозное оружие вошло в историю под названием "греческий огонь".

Жидкую нефть применяли в качестве дезинфицирующей мази и как бальзамирующее вещество.

**Классификация** аренов может быть представлена следующей схемой:



### 7.1 Бензол и его гомологи (арены)

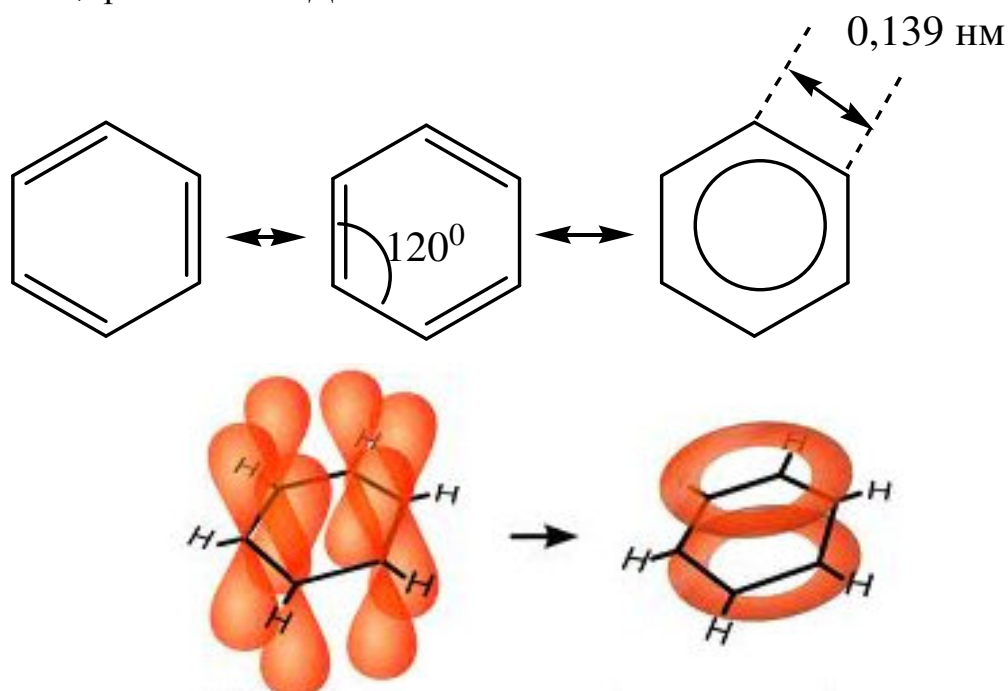
**Бензол** впервые был выделен М. Фарадеем в 1825 г. из маслянистого конденсата сжатого светильного газа. Э. Митчерлих в 1834 г. получил бензол перегонкой бензойной кислоты с известью и предложил название ему «бензин». Изучением бензола занимался Фридрих Август Кекуле, который

в 1865 г. предложил цилиндрическую форму данного соединения. Существует легенда о том, что Кекуле представлял себе бензол в виде змеи, состоящей из шести атомов углерода. А мысль о цикличности бензола, якобы, пришла ему во сне, когда ученому приснилось, что змея укусила себя за хвост. На тот момент Кекуле наиболее точно описал свойства данного химического соединения.

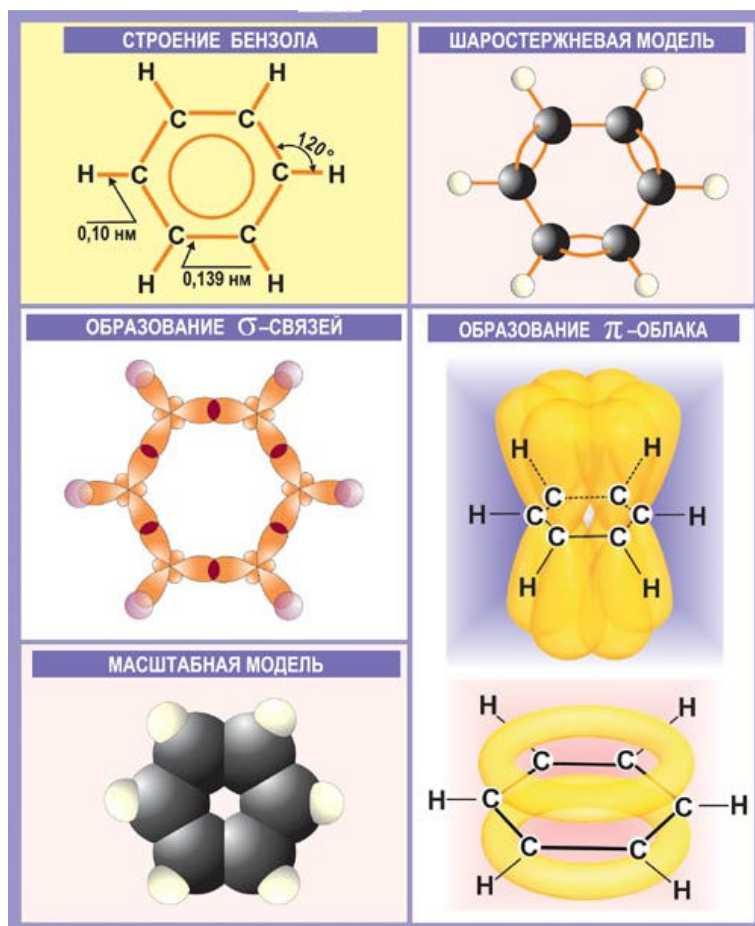
Сегодняшнее представление о бензоле и электронной природе его связей основано на гипотезе Лайнуса Полинга. Именно он предложил изображать молекулу данного соединения, как шестиугольник с вписанной окружностью. Тем самым подчеркивается полное отсутствие фиксированных двойных связей и одновременно наличие единого электронного облака, которое охватывает 6 атомов углерода.

### 7.1.1. Строение бензола

Молекула бензола изображается как шестичленное кольцо с чередованием одинарных и двойных связей атомов углерода. Атомы углерода в бензоле находятся в  $sp^2$ -гибридизации: три  $\sigma$ -связи с углом между ними  $120^\circ$  лежат в одной плоскости в виде правильного шестиугольника. Негибридизованные  $p$ -орбитали 6-ти атомов углерода находятся перпендикулярно плоскости кольца  **$\sigma$ -связей** взаимно параллельно между собой, образуя общую  $\pi$ -электронную систему.  **$\pi$ -электронная плотность** распределена равномерно, т. е. в молекуле нет ни простых ни одинарных связей, а есть усредненная связь с длиной 0,139 нм. Устойчивость бензола обусловлена **энергией сопряжения**, равной 150 кДж.







### 7.1.2. Номенклатура и изомерия замещенных бензола

1. Названия монозамещенных производных бензола образуются путем прибавления названия **заместителя** к основе «**бензол**».

Таблица 8

#### Названия монозамещенных производных бензола

Соединение	Название	
	систематическое	тривиальное
$\text{CH}_3$ 	метил <b>бензол</b>	толуол
$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ 	изопропил <b>бензол</b>	кумол
$\text{OH}$ 	гидрокси <b>бензол</b>	фенол

	метокси <b>бензол</b>	анизол
	амино <b>бензол</b>	анилин
	винил <b>бензол</b>	стирол

2. Названия производных бензола, содержащих *два заместителя*, образуются путем прибавления их названий к названию основы «**бензол**» с указанием номеров атомов углерода цифрами или используя следующие названия их положения: *орто- (o-), мета- (m-), пара- (p-)*:

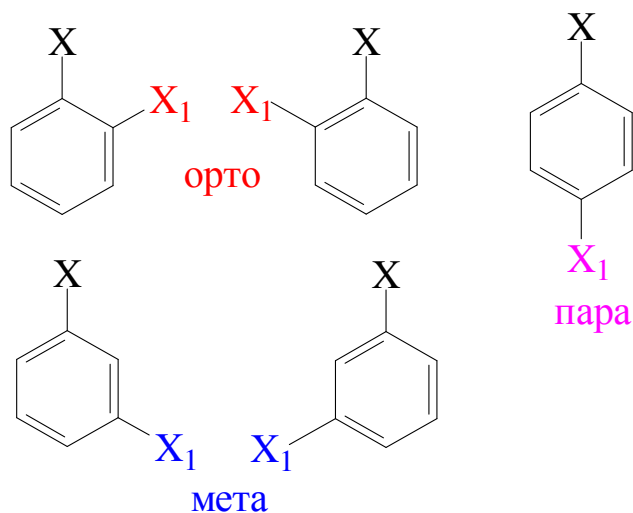
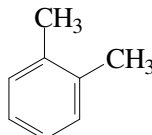
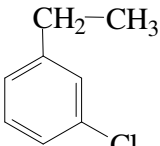
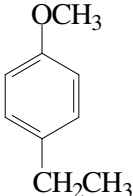
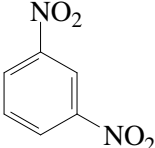


Таблица 9

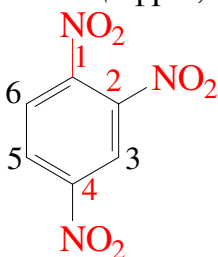
### Названия дизамещенных производных бензола

Соединение	Название
	<i>o</i> -диметилбензол или 1,2-диметилбензол или <i>o</i> -ксилол
	<i>m</i> -хлорэтилбензол или 3-хлорэтилбензол

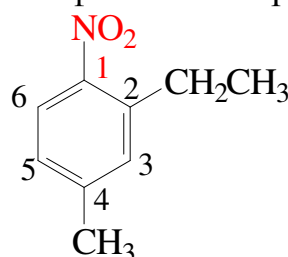
	<i>n</i> -этилметоксибензол или 4-этилметоксибензол
	<i>m</i> -динитробензол или 1,3-динитробензол

3. Если с бензольным кольцом связаны *три* и *более* заместителя, то для обозначения их положения используют цифры, причем сумма цифр, указывающих положение заместителей, должна быть наименьшей.

Если заместители разные, то заместитель, находящийся при C<sub>1</sub>, перечисляется последним без цифры, а остальные в алфавитном порядке.

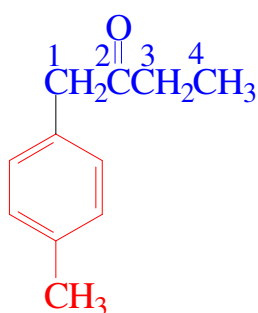


1,2,4-тринитробензол



4-метил-2-этилнитробензол

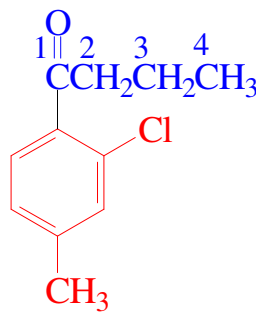
4. Названия высших гомологов бензола производят не от названия ароматического кольца, а от названия боковой цепи. Радикал бензола называют *фенил*, метилбензола – *толил*, ксилола – *ксилил*.



1-(*n*-толил)бутан-2-он

или

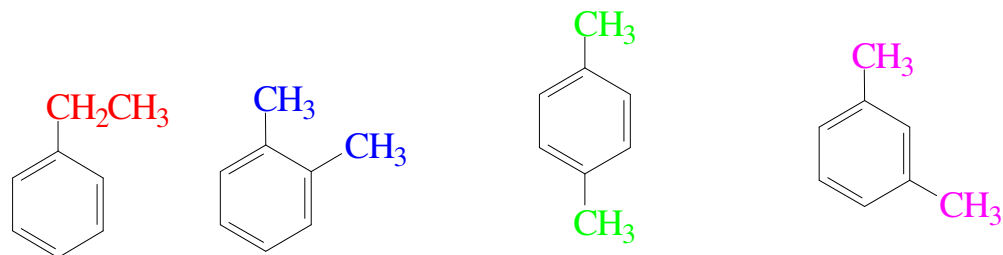
1-(4-метилфенил)бутан-2-он



1-(4-метил-2-хлорфенил)бутан-1-он

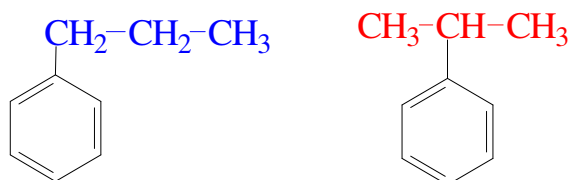
**Структурная изомерия гомологов бензола обусловлена:**

1) положением заместителей в цикле;



этилбензол    *o*-диметилбензол    *p*-диметилбензол    *m*-диметилбензол

2) изомерией в боковой цепи;



пропилбензол

изопропилбензол


### 7.1.3. Физические свойства.

Бензол и его гомологи – бесцветные жидкости с характерным запахом, мало или не растворимы в воде, но хорошо растворяются в неполярных органических растворителях. Высшие гомологи – твердые вещества.  $T_{\text{кип.}}$  и  $T_{\text{пл.}}$  аренов зависят от состава и изомерии боковых цепей. Изомеры с разветвленными цепями имеют более низкую температуру кипения, чем изомеры с нормальной цепью (сравните с алканами). *Пара*-изомеры плавятся при более высокой температуре, чем *орто*- и *мета*-изомеры. Жидкие арены легко воспламеняются, горят ярким коптящим пламенем, пары токсичны.

Таблица 10

#### Физические константы аренов

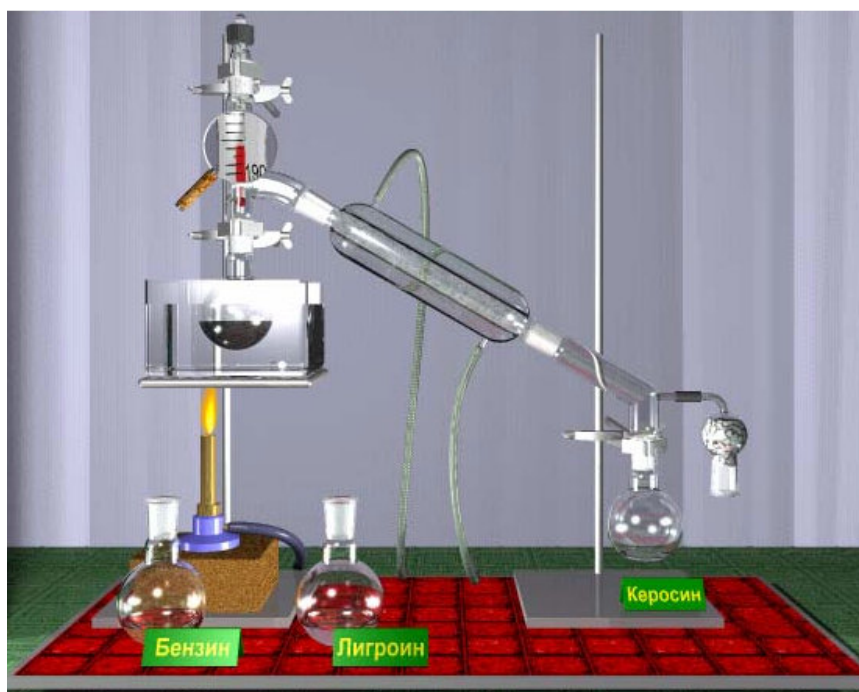
Название	Формула	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
Бензол		5,5	80
Метилбензол (толуол)		- 95	111
Этилбензол		- 95	136
Пропилбензол		- 101	159

Изопропилбензол	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ 	- 96	152,4
-----------------	---	------	-------

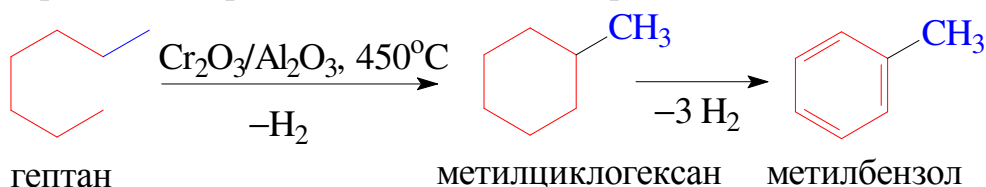
#### 7.1.4. Способы получения

**Промышленные** способы получения бензола и его гомологов основаны на переработке **угля** и **нефти**. Из 1 т угля в процессе коксования получается около 55 кг каменноугольной смолы, из которой можно выделить перегонкой 0,9 кг бензола, 2,3 кг нафталина, 0,2 кг толуола и 0,045 кг ксилолов.

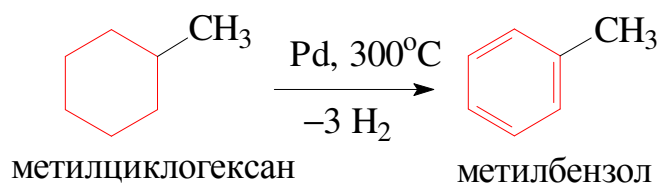
Нефть в основном состоит из алифатических и алициклических углеводородов. Их превращают в ароматические путем ароматизации нефти, которая включает процессы циклизации и дегидрирования, протекающие над **специальными катализаторами**.



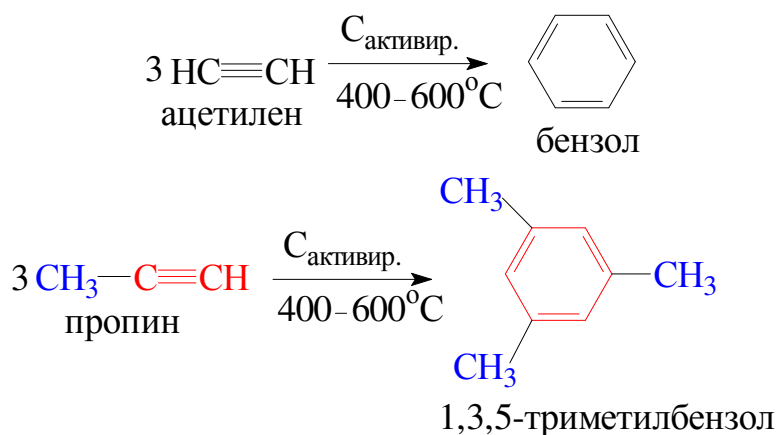
1. **Циклизация и дегидрирование** алканов. При пропускании алканов с неразветвленной цепью, имеющих не менее шести атомов углерода в молекуле, над нагретой платиной или оксидом хрома происходит дегидроциклизация – образование арена с выделением водорода.



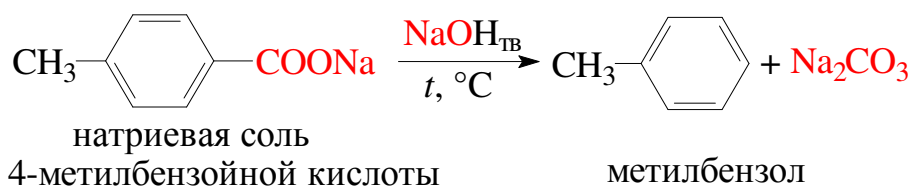
2. **Дегидрирование циклоалканов**. Реакция происходит при пропускании паров циклогексана и его гомологов над нагретой платиной.



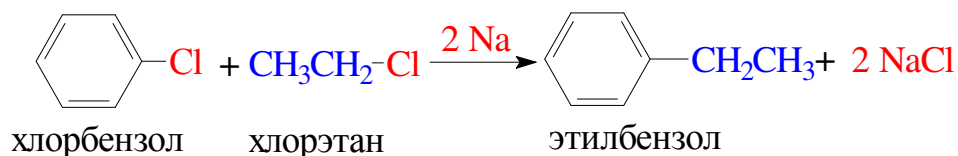
3. *Циклотримеризация ацетилена* и его гомологов.



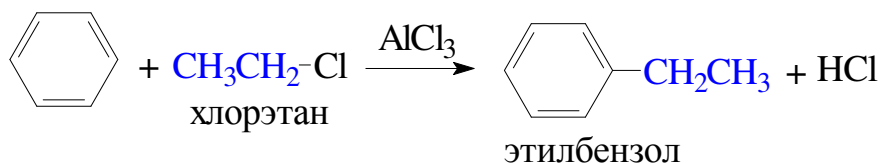
4. *Сплавление солей ароматических кислот со щелочами.*

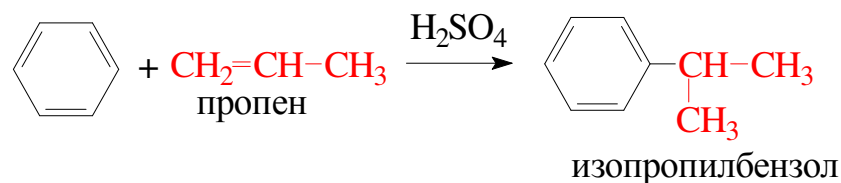


5. *Реакция Вюрца-Фиттига* – взаимодействие галогеналканов и арилгалогенидов с металлическим натрием.



6. *Алкилирование по Фриделю-Крафтсу* – замещение водорода в бензольном кольце на алкильную группу. В качестве алкилирующих средств могут использоваться галогеналканы или алкены.



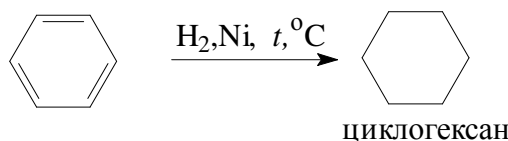


### 7.1.5. Химические свойства ароматических соединений.

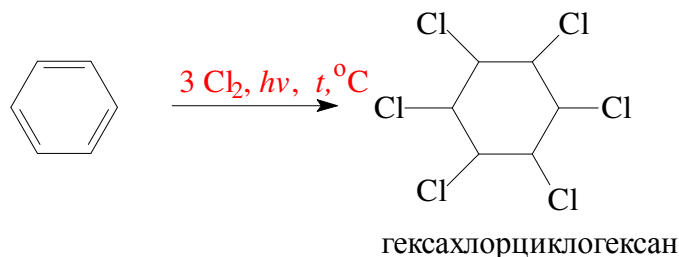
По своему составу арены представляют собой ненасыщенные углеводороды и входят в гомологический ряд  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ . Однако они более склонны к реакциям замещения и способны проявлять свойства насыщенных углеводородов, что сильно отличает арены от углеводородов ряда этилена. Такие особенности аренам придает имеющееся в структуре бензольного цикла сопряженное **6π-электронное** облако. Делокализация шести p-электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что и обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов.

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

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

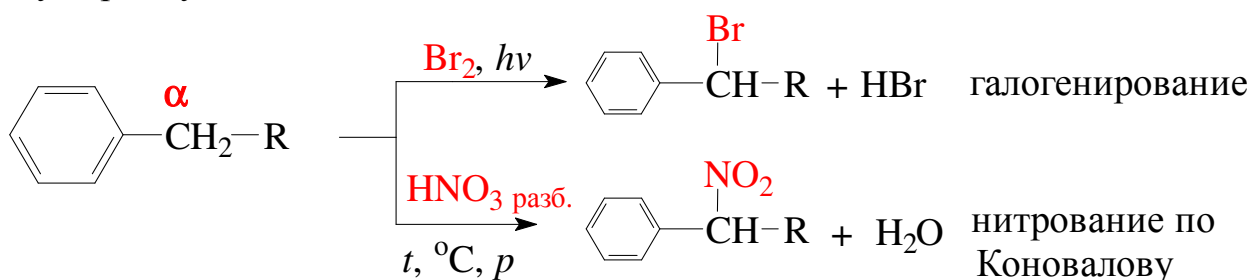


2) **радикальное галогенирование**. Взаимодействие паров бензола с хлором протекает по радикальному механизму только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует твердый продукт – гексахлорциклогексан (гексахлоран).

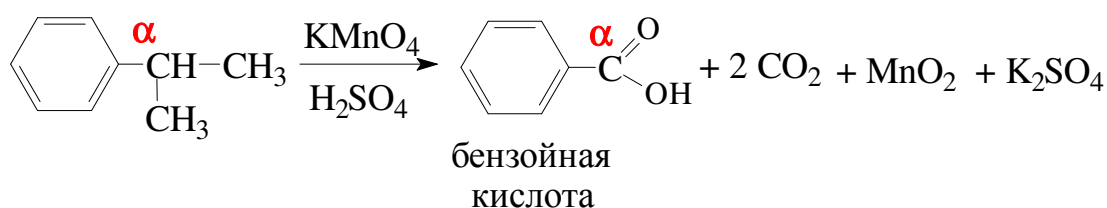


2. **Реакции гомологов бензола по боковой алифатической цепи**. По химическим свойствам алкильные радикалы, связанные с бензольным циклом, подобны алканам. Атомы водорода в них замещаются на галоген или нитрогруппу по свободно-радикальному механизму. Поэтому в **отсутствие катализатора** при нагревании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

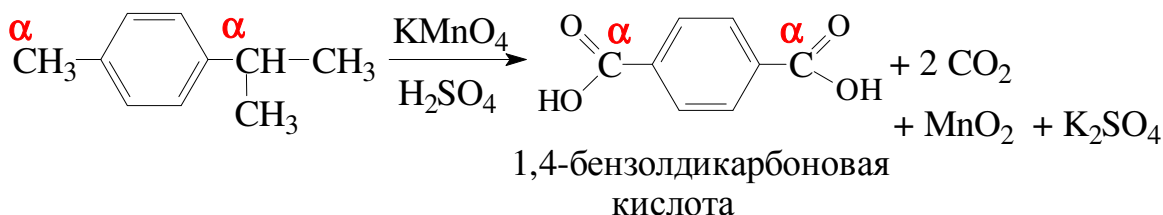
1) **реакции замещения водорода в боковой цепи** на радикал ( $S_R$ ) – идут преимущественно в  $\alpha$ -положении;



2) **жесткое окисление боковой цепи.** Независимо от длины и количества боковых цепей окисление происходит по  $\alpha$  C-атому. Гомологи бензола с одной боковой цепью дают бензойную кислоту;



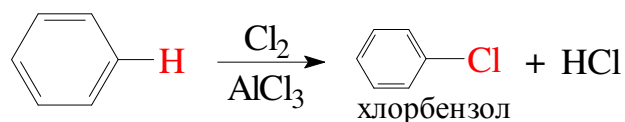
Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты.



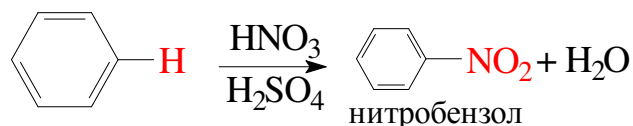
3. **Реакции электрофильного замещения.** Для аренов наиболее характерны реакции, протекающие по бензольному циклу с участием электрофилов. Обозначают их символом  $S_E$  (от англ. substitution electrophilic). Данные реакции широко используются для синтеза многих производных бензола.

У незамещенного бензола электрофильная атака направлена на любой из шести атомов углерода бензольного кольца, поскольку все они равноценны. Рассмотрим на конкретных примерах.

1) **галогенирование.** Бензол не взаимодействует с хлором или бромом в обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов – безводных  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ . В результате реакции образуются галогенозамещенные арены;

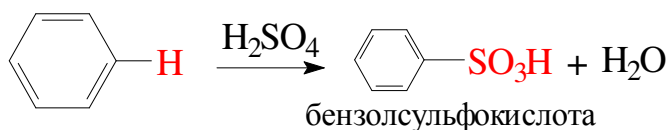


2) **нитрование.** Бензол реагирует с азотной кислотой при действии так называемой нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот);

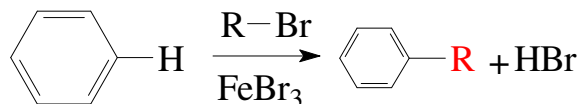




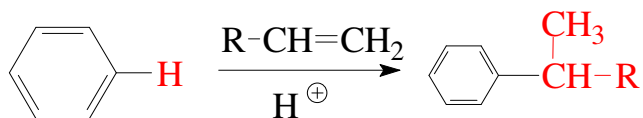
3) **сульфирование**. Реакция проходит под действием “дымящей” серной кислоты (олеума);



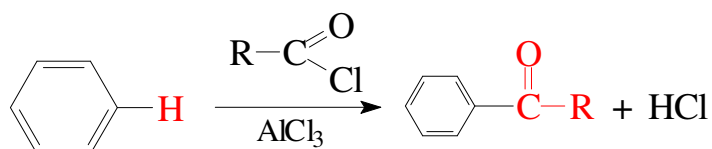
4) **алкилирование** по Фриделю–Крафтсу. В результате реакции происходит введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола. Реакция протекает при действии на бензол галогеналканов в присутствии катализаторов – кислот Льюиса ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ );



5) **алкилирование алкенами**. Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование проводят в присутствии минеральных кислот или кислот Льюиса;

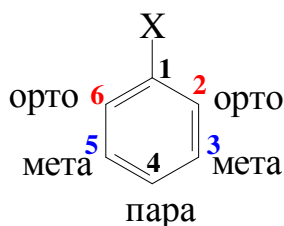


6) **ацилирование по Фриделю–Крафтсу**. В результате реакции происходит введение в бензольное ядро ацильной группы. Реакция протекает при действии на бензол ангидридов или галогенангидридов карбоновых кислот в присутствии катализаторов – кислот Льюиса;



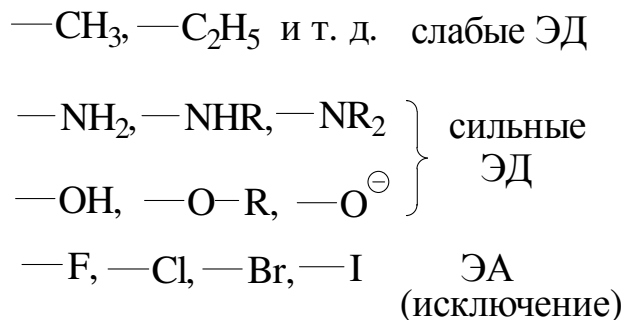
### 7.1.6. Заместители бензольного кольца

У монозамещенного бензола эквивалентность всех атомов углерода нарушается. Равноценными по отношению к заместителю «X» остаются положения 2 и 6, которые принято называть *орто*- (сокращенно *o*-), а также положения 3 и 5 – *мета*- (сокращенно *m*-). Положение 4 называют *пара*- (сокращенно *p*-). Таким образом, возможны три изомерных дизамещенных бензола.

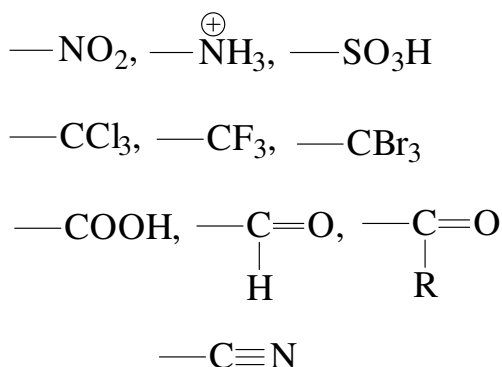


В зависимости от природы заместителя «X» скорость реакции электрофильного замещения ( $S_E$ ) изменяется по сравнению с бензолом, и электрофил атакует преимущественно определенные положения кольца.

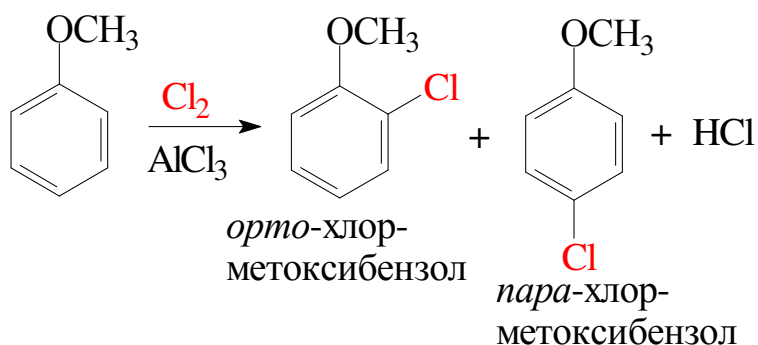
**Заместители I рода** – орто- и пара-ориентанты, т. е. в  $S_E$ -реакции образуются преимущественно два изомера, соответствующие орто- и пара-замещению. Это, как правило, электронодонорные (ЭД) заместители, увеличивающие скорость  $S_E$ -реакции по сравнению с незамещенным бензолом. Исключение составляют галогены, которые по совокупности электронных эффектов являются электроноакцепторами (ЭА) и снижают скорость  $S_E$ -реакции.



**Заместители II рода** – мета-ориентанты, т. е. в  $S_E$ -реакции образуется преимущественно один изомер, соответствующий мета-замещению. Это электроноакцепторные (ЭА) заместители, снижающие скорость  $S_E$ -реакции по сравнению с незамещенным бензолом.

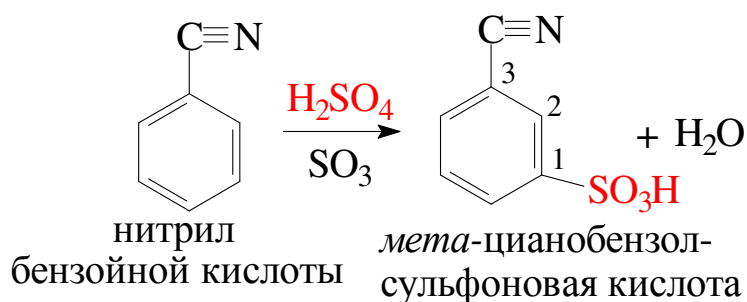


Например, напомним реакцию хлорирования метоксибензола. Метокси-группа  $-\text{OCH}_3$  – это **заместитель I рода**, поэтому атакующий бензольное кольцо хлор вступит в орто- и пара-положения по отношению к этой группе. Одновременно образуются два изомера.



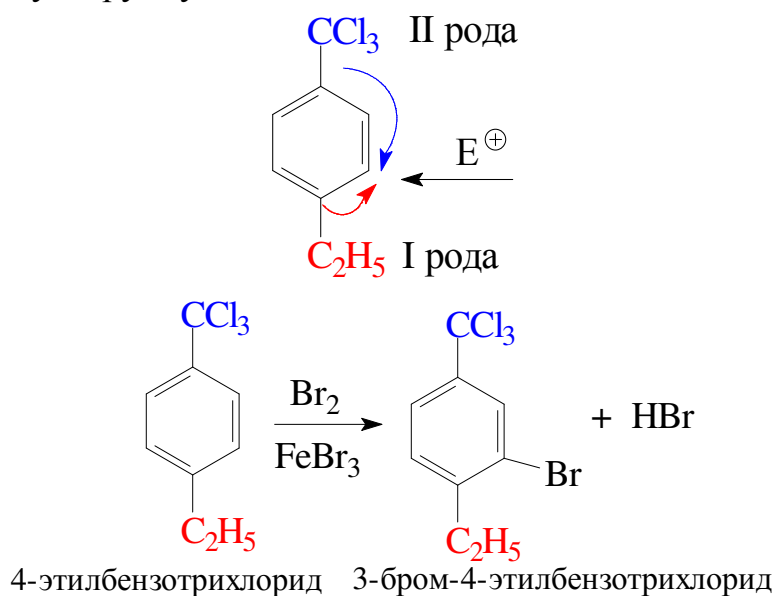
Приведем реакцию сульфирования нитрила бензойной кислоты. Нитрильная группа  $-\text{C}\equiv\text{N}$  – это **заместитель II рода**, поэтому атакующая кольцо

сульфо-группа вступит в *мета*-положение по отношению к нитрильной группе.

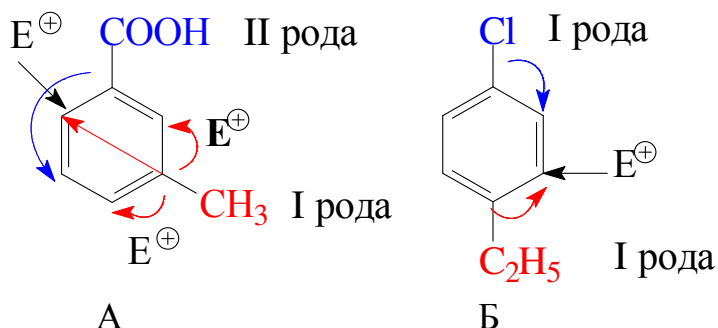


**Ориентация у дизамещенного бензола.** При наличии двух заместителей в бензольном кольце возможны их согласованная и несогласованная ориентации.

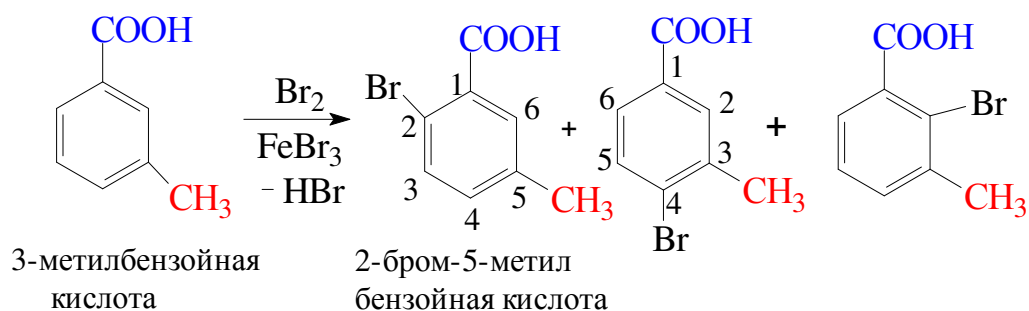
**Согласованная ориентация заместителей** – оба заместителя направляют вновь вступающую группу в одни и те же положения бензольного кольца.



**Несогласованная ориентация заместителей** – оба заместителя направляют вновь вступающую группу в разные положения бензольного кольца.



В этом случае руководствуются следующим принципом: место вступления электрофила определяет заместитель I рода (случай А) или заместитель, который является лучшим донором (случай Б).

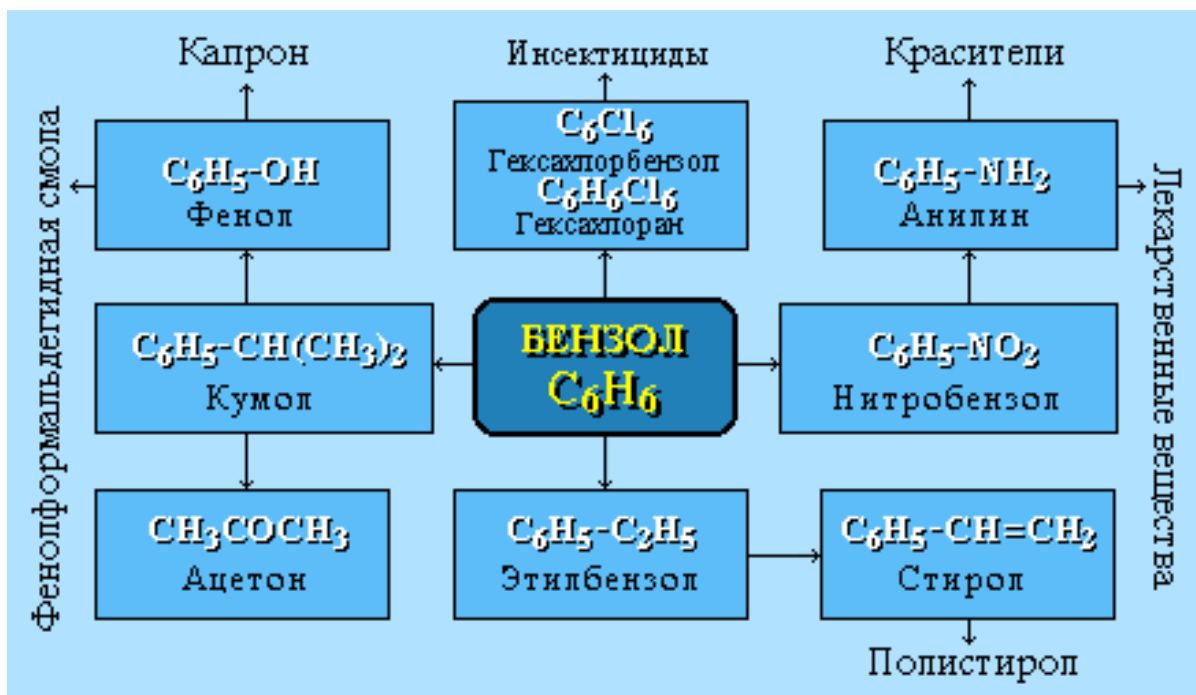


### 7.1.7. Основные представители аренов и их применение

**Бензол** входит в десятку важнейших веществ химической промышленности. Большую часть получаемого бензола используют для синтеза других продуктов:

- около 50 % бензола превращают в **этилбензол** (алкилирование бензола этиленом);
- около 25 % бензола превращают в **кумол** (алкилирование бензола пропиленом);
- приблизительно 10–15 % бензола гидрируют в **циклогексан**;
- около 10 % бензола расходуется на производство **нитробензола**;
- 1 % бензола используется для синтеза **хлорбензола**.

Реже, ввиду высокой токсичности, бензол используется в качестве растворителя. Кроме того, бензол входит в состав **бензина**. Однако его содержание новыми стандартами ограничено до 1 %.



**Этилбензол** преимущественно применяют для получения **стирола** (винилбензола) – при пропускании паров этилбензола над железо-хромовыми катализаторами.

**Стирол** используют для производства полимеров: полистирол, модифицированные стиролом полиэферы, пластики АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) и САН (стирол-акрилонитрил).

Из полистиролов производят много изделий, которые в первую очередь применяются в бытовой сфере деятельности человека (одноразовая посуда, упаковка, детские игрушки и т. д.), а также в строительной индустрии (теплоизоляционные плиты, несъемная опалубка, сэндвич панели), как облицовочные и декоративные материалы (потолочный багет, потолочная декоративная плитка, полистирольные звукопоглощающие элементы, клеевые основы, полимерные концентраты), в медицине (части систем переливания крови, чашки Петри, вспомогательные одноразовые инструменты).

Вспенивающийся полистирол может использоваться в качестве фильтрующего материала в колонных фильтрах при очистке сточных вод.

На основе полистирола получают тонкие пленки (до 100 мкм), а в смеси с сополимерами (стирол-бутадиен-стирол) полистирол применяют в упаковочной и кондитерской промышленности.

Ударопрочный полистирол и его модификации получили широкое применение в сфере бытовой техники и электроники (корпусные элементы бытовых приборов).

**Кумол** (изопропилбензол) является промежуточным продуктом при получении фенола и ацетона одним из промышленных способов.

**Ксилолы** (диметилбензолы) являются сырьем для синтеза таких веществ, как крезолы, толуиловые кислоты, фталевый ангидрид. Параксилोल применяется для производства терефталевой кислоты, необходимой, для выработки полиэтилентерефталата.

Также ксилолы могут быть использованы в качестве растворителей лакокрасочных покрытий и мастик. Диметилбензолы часто применяются при производстве красителей, могут выступать в качестве высокооктановых добавок к авиационным бензинам.

### **7.1.8. Влияние аренов на человека и окружающую среду**

Арены токсичны для человека и окружающей среды. Пары этих веществ оказывают наркотическое воздействие на человека, наносят значительный урон центральной нервной системе, поражают слизистую оболочку глаза. Могут проникать в организм человека через неповрежденную кожу. В таких случаях велика вероятность развития дерматитов в месте соприкосновения с химикатом. При вдыхании их паров первые симптомы отравления – головокружение, тошнота, слабость, головная боль. Хроническое отравление наносит серьезный ущерб кроветворным органам (костный мозг, селезенка), негативно влияет на кровь.

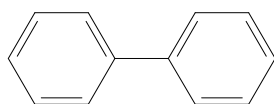
При неконтролируемых выбросах в окружающую среду арены способны нанести ей колоссальный ущерб. Особенно от данных веществ страдают водные организмы.

## ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРЕНЫ

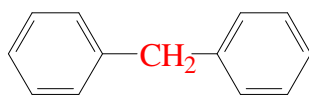
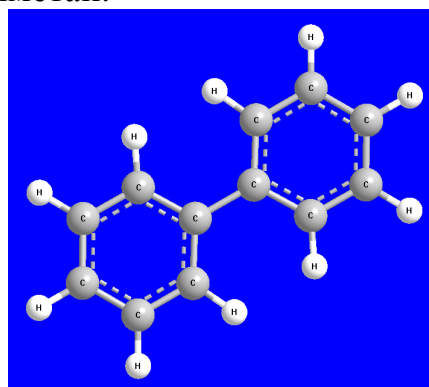
**Полициклическими ароматическими УВ** – называют вещества, содержащие в молекуле два или несколько бензольных колец, связанных между собой углерод-углеродной связью. Различают **соединения с изолированными циклами**, у которых бензольные кольца соединены непосредственно или разделены алифатической цепью, и **соединения с конденсированными бензольными кольцами** – у которых кольца имеют общие орто – углеродные атомы.

### 7.2. Соединения с изолированными циклами

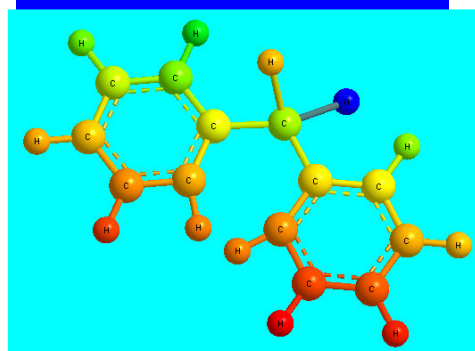
Основными представителями аренов с *изолированными* циклами являются: бифенил, дифенилметан, трифенилметан.

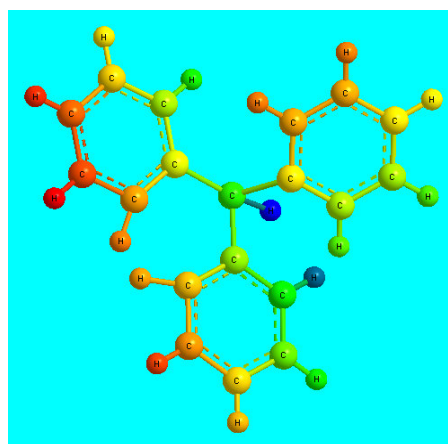
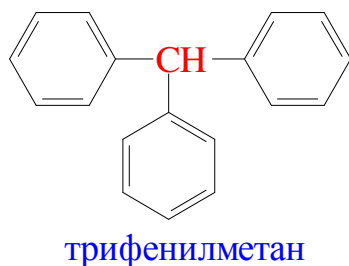


**бифенил**



**дифенилметан**

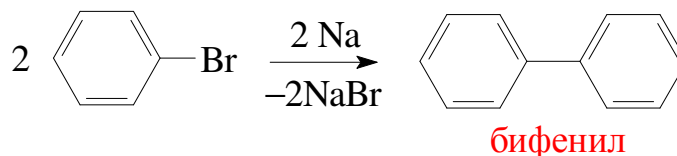




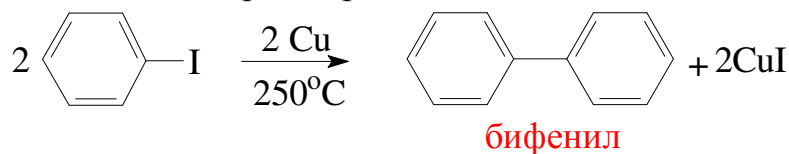
### 7.2.1. Методы получения

**Бифенил** получают:

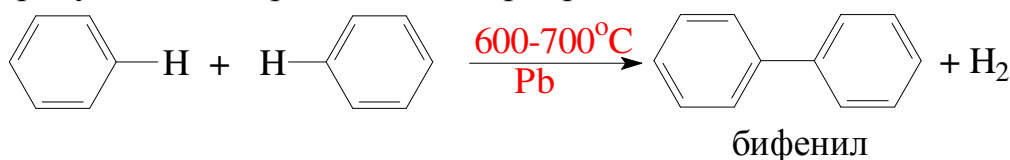
1) Реакцией Вюрца-Фиттига взаимодействием бромбензола с металлическим натрием в эфире;



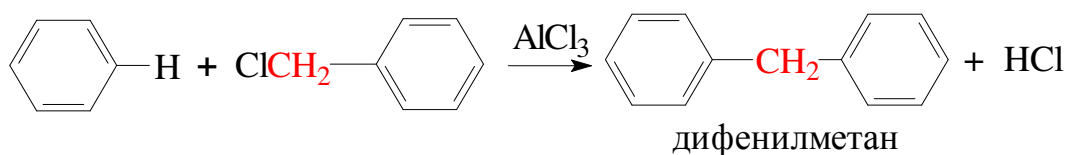
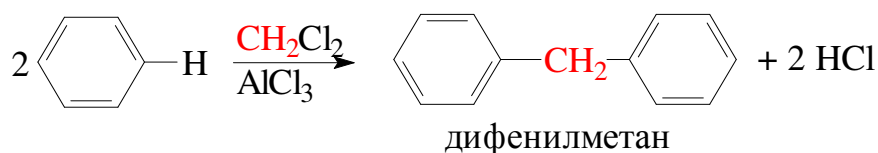
2) Реакцией Ульмана - при нагревании иодбензола с медью;



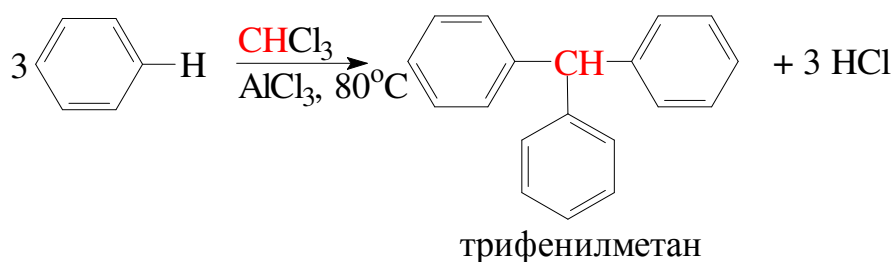
3) Пропусканием паров бензола через расплавленный свинец.



**Дифенилметан** получают реакцией алкилирования по Фриделю-Крафтсу бензола дихлорметаном или бензилхлоридом.

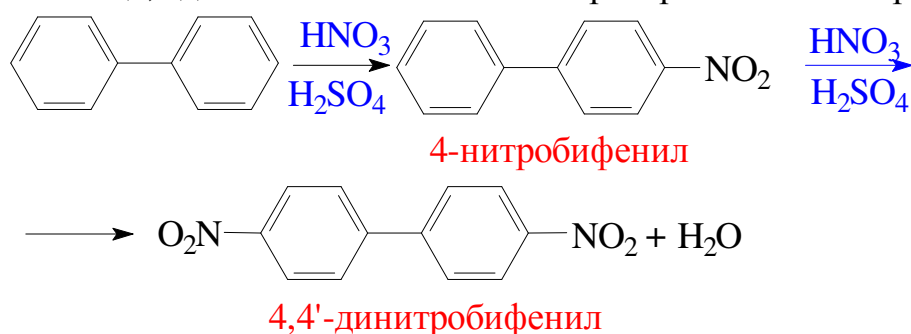


**Трифенилметан** получают реакцией алкилирования по Фриделю-Крафтсу бензола трихлорметаном.



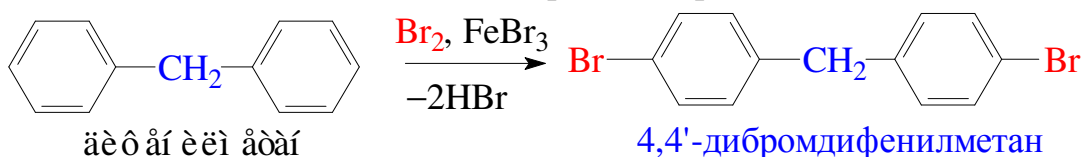
### 7.2.2. Химические свойства

**Бифенил** – по сравнению с бензолом содержит более длинную сопряженную систему  $\pi$ -электронов, поэтому легче вступает в реакции электрофильного замещения: нитрования, галогенирования, сульфирования. Замещение электрофилом идет предпочтительно в *para*-положение одного, а затем второго кольца, где меньше сказываются пространственные препятствия.

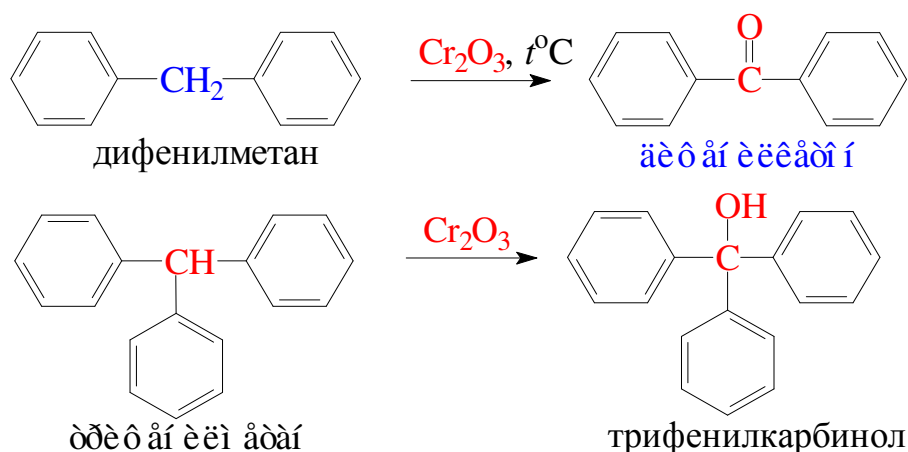


В дифенилметане и трифенилметане бензольные кольца изолированы и между ними нет сопряжения. По химическим свойствам эти соединения напоминают гомологи бензола.

1. В **реакциях электрофильного замещения** ( $S_E$ ) образуются менее экранированные бензольными кольцами *para*-изомеры.

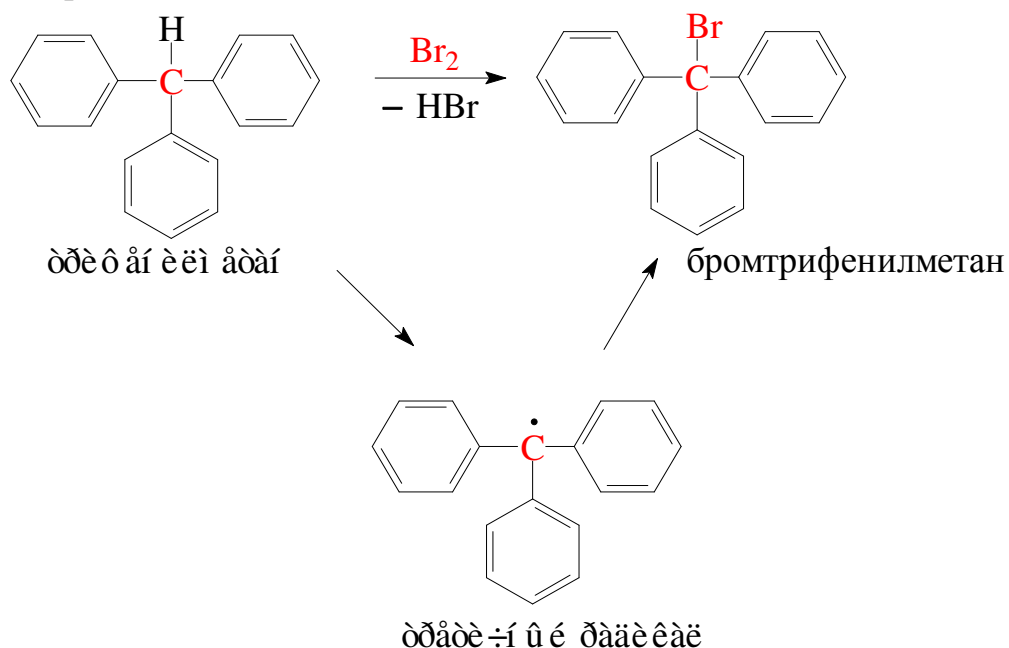


2. Реакции **окисления** метиленовой группы в дифенилметане приводят к образованию дифенилкетона, метиновой группы в трифенилметане – трифенилкарбинола:





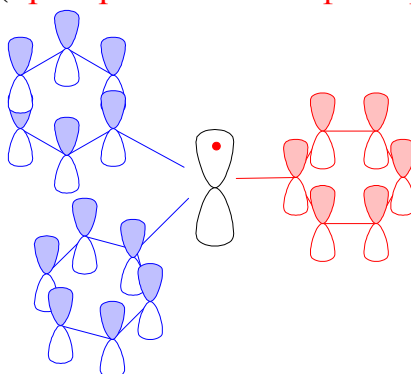
3. Реакции **радикального замещения** ( $S_R$ ) дифенилметана и трифенилметана легко идут по метиленовой и метиновым группам, что обусловлено легкостью гомолитического разрыва связи C–H и образованием устойчивых свободных радикалов:



Трифенилметильный радикал — это первый радикал, полученный в 1900 году американским химиком М. Гомбергом. В свободном виде он окрашен в желтый цвет.

Стабильность **трифенилметильного радикала** обусловлена:

- делокализацией неспаренного электрона на  $\pi$ -электронах трех бензольных колец (**электронный фактор**);
- в молекуле трифенилметана затруднен доступ реагента к углероду с неспаренным электроном (**пространственный фактор**).



### 7.2.3. Применение и влияние на окружающую среду

**Бифенил** – кристаллическое вещество,  $T_{\text{пл.}} = 70^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип.}} = 254^\circ\text{C}$ , термостоек. Применение в промышленности в основном находят хлорзамещенные бифенила (1-10 атомов хлора) – полихлорбифенилы (ПХБ). Особенностью этих веществ является теплостойкость и возможность использования как изолятора (диэлектрики) в электротехнике. Бесцветные и без запаха, ПХБ

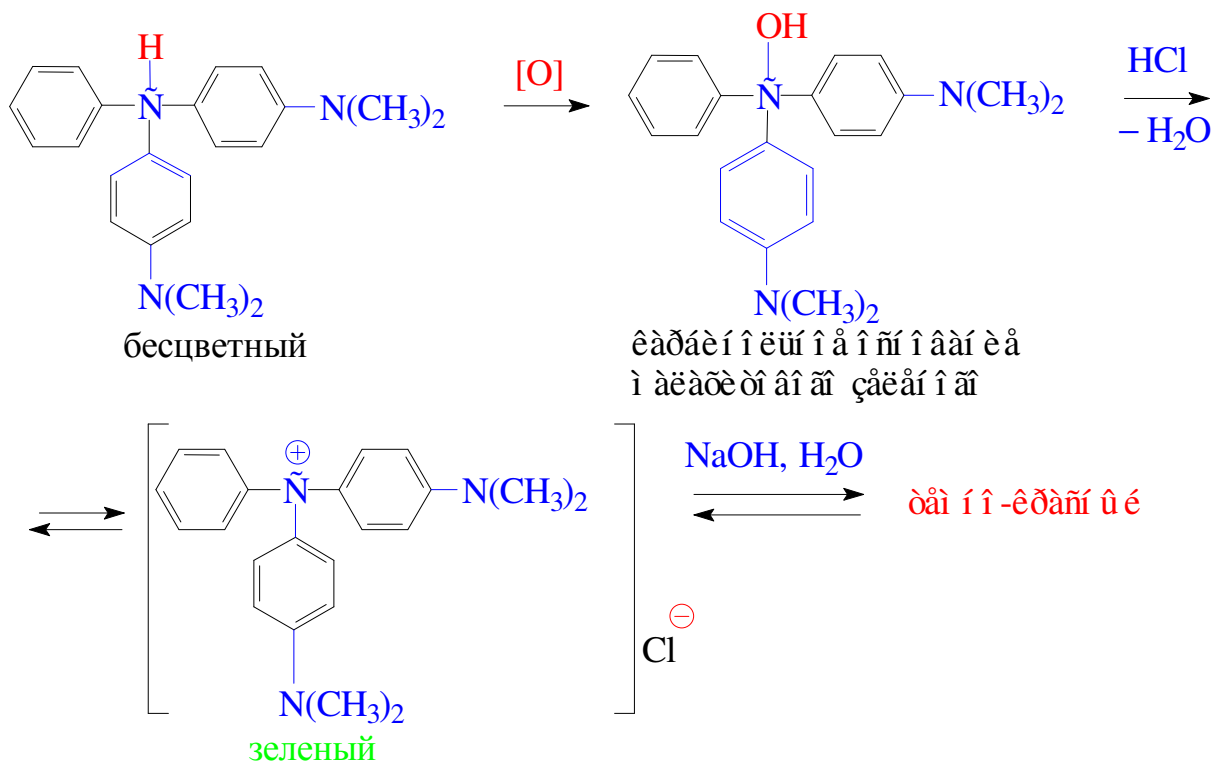
также химически стабильны. По этим причинам ПХБ стали добавлять во многие материалы, применять в качестве теплоносителя для обогрева различных аппаратов.

**Токсические свойства:** ПХБ способны к длительному накоплению в жировой ткани человека и животных, являются мощным фактором подавления иммунитета. Самое опасное их влияние на человека заключается в их мутагенном действии, что негативно сказывается на здоровье последующих поколений.

**Дифенилметан** – кристаллическое вещество,  $T_{пл.} = 26-27^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип.} = 261-262^{\circ}\text{C}$ , имеет запах апельсинов с примесью запаха герани, хотя в природных эфирных маслах не найден. Применяется как в пищевой, так и в парфюмерной промышленности; часто служит заменителем запаха герани. При попадании на кожу вызывает местное раздражение: покалывание, опухание, пигментация.

**Трифенилметан** – бесцветные кристаллы. Существует в двух кристаллических формах: *лабильной* ( $T_{пл.} = 81^{\circ}\text{C}$ ) и *стабильной* ( $T_{пл.} = 94^{\circ}\text{C}$ ). Широкое применение находит в производстве красителей трифенилметанового ряда, которые охватывают всю цветовую гамму – от **красного** и **желтого** до **зеленого** и **голубого**. Например, бриллиантовый зеленый, фенолфталеин, синий патентованный (E-131), синий блестящий (E-133). Появление цвета обусловлено наличием большой сопряженной системы. Красители трифенилметанового ряда не безопасны для здоровья человека, так как вызывают поражения желудочно-кишечного тракта, слизистой оболочки глаз, горла, носа и др.

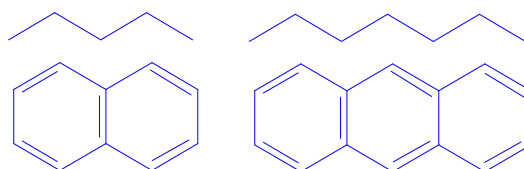
Например, малахитовый краситель в кислой среде – **зеленый**, в щелочной – **красный**.



### 7.3. Ароматические соединения с конденсированными ядрами

**Конденсированными** называют арены, в которых бензольные циклы соединены с помощью двух и более общих атомов углерода. Различают три типа конденсированных аренов:

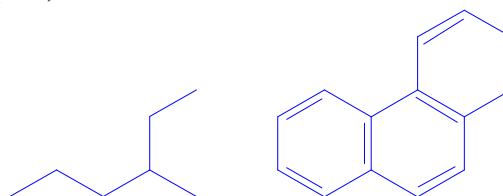
1) **линейно конденсированные циклы – ацены** (например, нафталин, антрацен);



нафталин

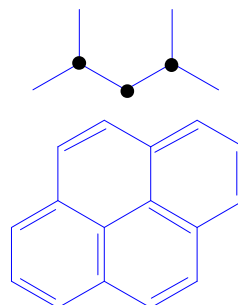
антрацен

2) **анулярно конденсированные** – бензольные циклы расположены под углом – **фены** (фенантрен)



фенантрен

3) **периконденсированные** – циклы связаны между собой тремя общими атомами углерода – **пирен**.

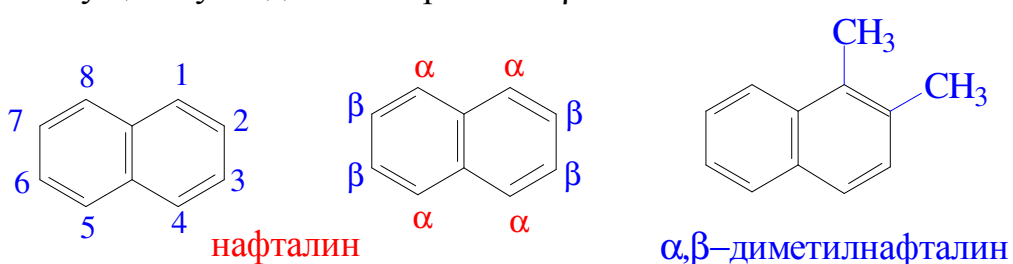


пирен

#### 7.3.1. Номенклатура и изомерия

Атомы углерода в молекулах конденсированных полициклических аренов неравноценны, поэтому существует общепринятая система их нумерации.

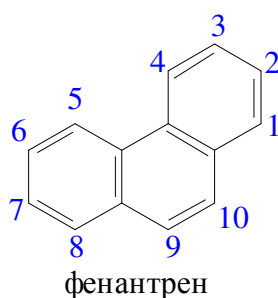
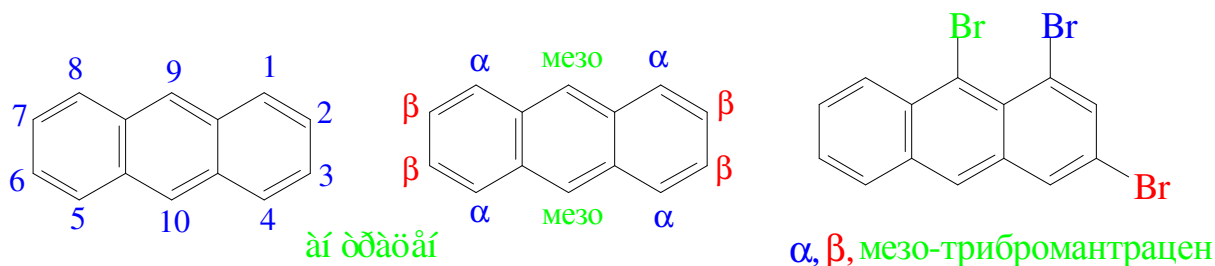
В молекуле нафталина положения атомов углерода 1,4,5,8 – одинаковые, их обозначают  $\alpha$ -положения, а 2,3,6,7 –  $\beta$ -положения. Для монозамещенных нафталина существуют два изомера:  $\alpha$ - и  $\beta$ -.



нафталин

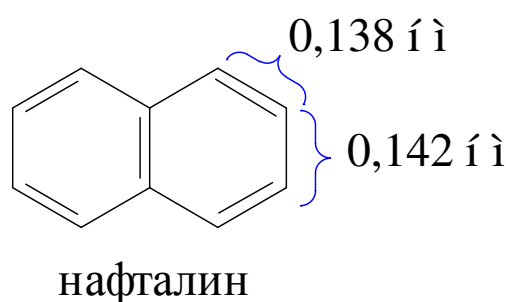
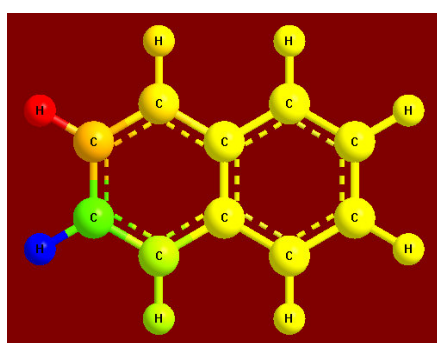
$\alpha,\beta$ -диметилнафталин

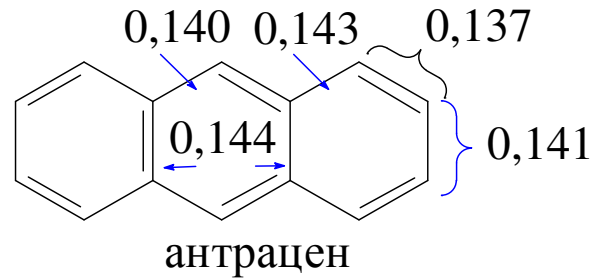
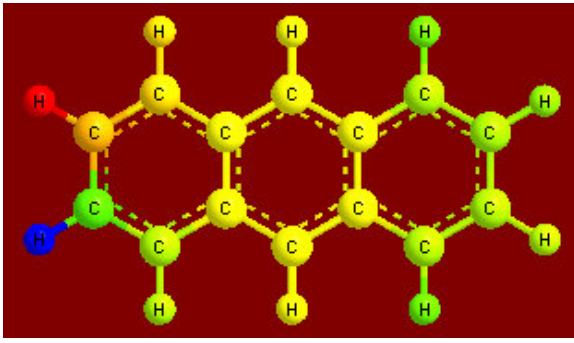
В молекулах антрацена и фенантрена различают положения атомов углерода  $\alpha$ –(1,4,5,8),  $\beta$ –(2,3,6,7) и мезо–(9,10). Для монозамещенных антраценов существуют три изомера ( $\alpha$ –,  $\beta$ – и мезо), фенантренов – пять изомеров (1–, 2–, 3–, 4–, 9–).



### 7.3.2. Особенности электронного строения молекул нафталина и антрацена

Молекулы нафталина и антрацена являются плоскими, все атомы углерода находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, но длины углерод-углеродных связей в циклах различны.





### 7.3.3 Физические свойства

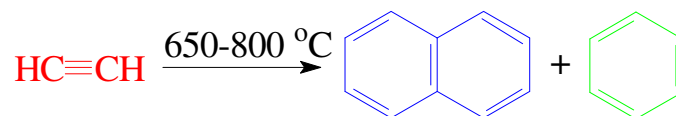
**Нафталин** – твердое кристаллическое вещество с характерным запахом,  $T_{пл.} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип.} = 218\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В воде не растворяется, но хорошо растворим в бензоле, эфире, спирте, хлороформе. Легко возгоняется при комнатной температуре, о чем свидетельствует быстро разносимый запах в помещении.

**Антрацен** – (от греч. *anthrax* – уголь), бесцветное с голубовато-фиолетовой флуоресценцией кристаллическое вещество,  $T_{пл.} = 216\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип.} = 342\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; возгоняется; нерастворим в воде, растворим в ацетонитриле и ацетоне, при нагревании растворим в бензоле.

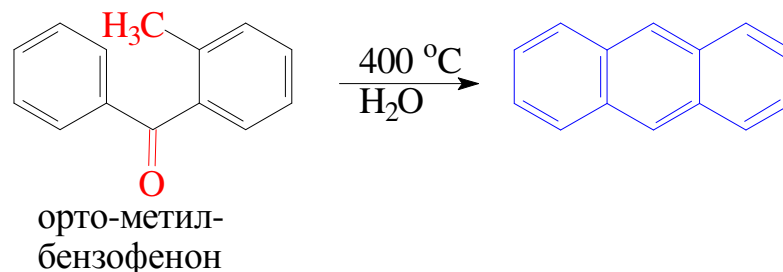
### 7.3.4. Методы получения

В промышленности нафталин и антрацен, главным образом, получают фракционной перегонкой *каменноугольной смолы*, где их содержание составляет около 10 %. Данные соединения можно получить и химическим путем, используя следующие реакции:

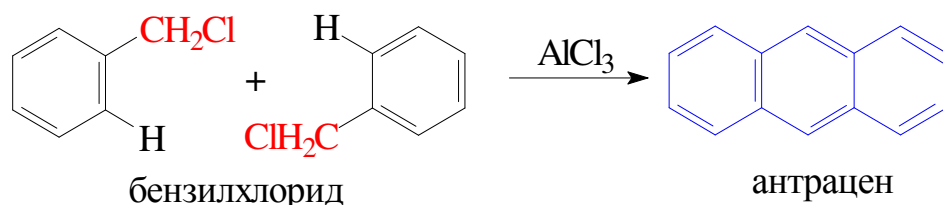
1) получение нафталина *циклизацией ацетилена*. При пропускании ацетилена через нагретые до  $700\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$  трубки наряду с бензолом образуется также и нафталин;



2) получение антрацена реакцией Эльбса (1884) – пиролизическая циклизация орто-метилбензофенона;



3) антрацен и его гомологи могут быть получены в реакциях *алкилирования по методу Фриделя-Крафтса* при использовании в качестве исходных веществ бензола, его гомологов или галогенметилпроизводных. Например, при взаимодействии бензилхлорида с  $\text{AlCl}_3$  образуется антрацен.

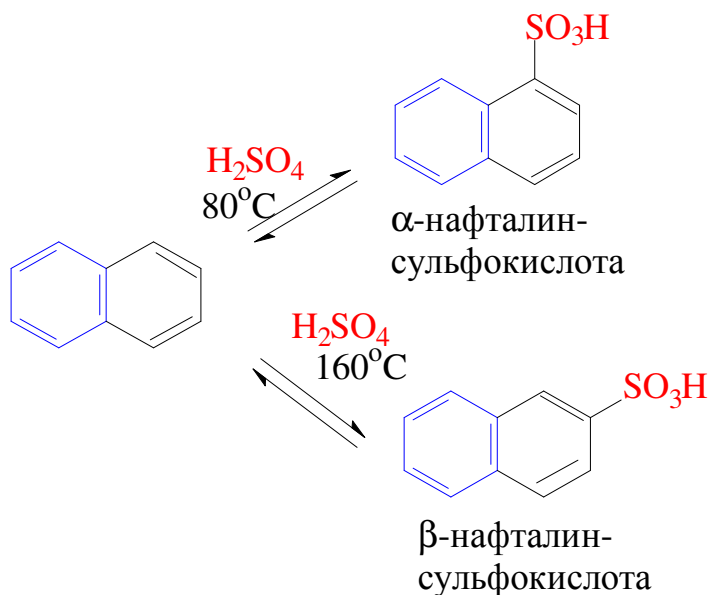


### 7.3.5. Химические свойства

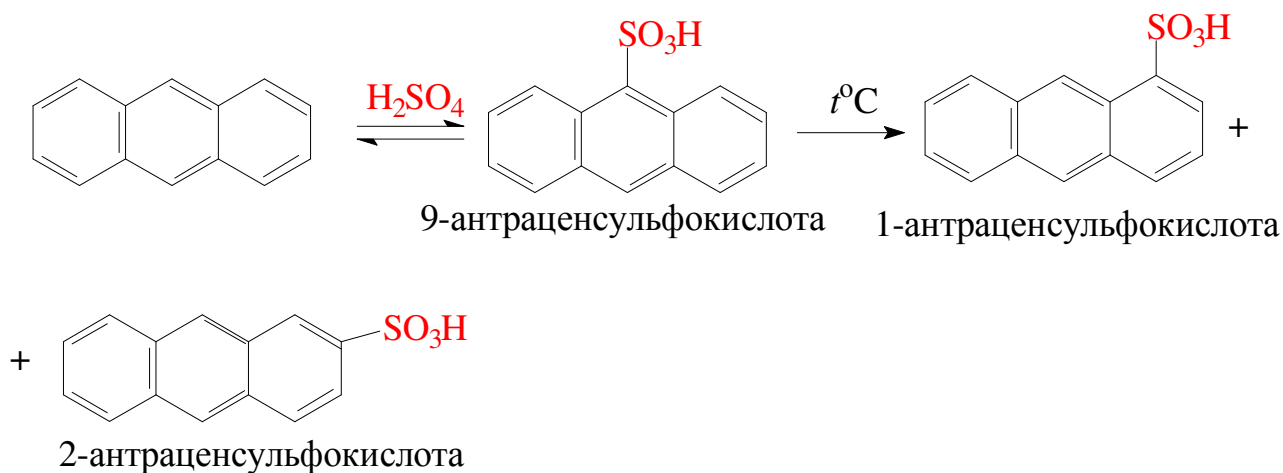
По химическим свойствам нафталин и антрацен напоминают бензол, однако плотность  $\pi$ -электронов в их молекулах распределена не так равномерно и наиболее реакционными в реакциях с электрофильными реагентами ( $S_E$ ) являются  $\alpha$ - (нафталин) и *мезо*-положения (антрацен). Поэтому, взаимодействие конденсированных аренов с электрофилами протекает значительно легче, чем у бензола.

#### 1. Реакции электрофильного замещения ( $S_E$ ):

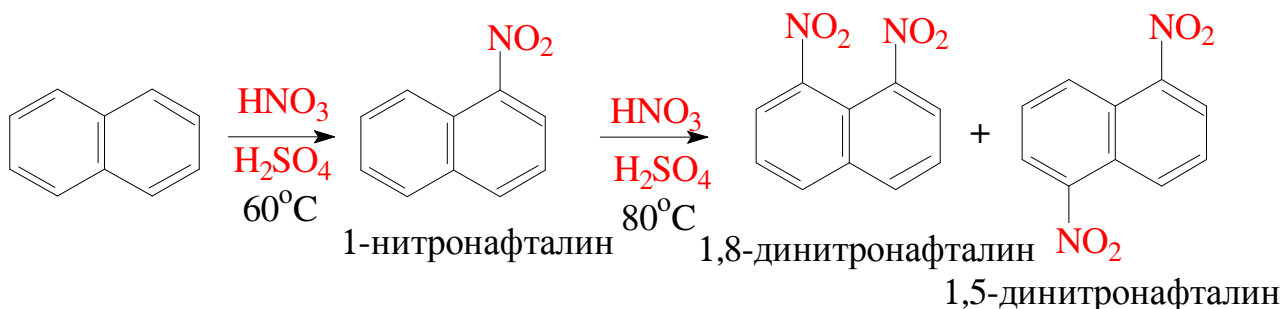
1) **реакции сульфирования.** Сульфирование нафталина концентрированной серной кислотой при температуре ниже  $80^\circ\text{C}$  приводит к образованию 1-нафталинсульфо кислоты, а при температуре выше  $150^\circ\text{C}$  – 2-нафталинсульфо кислоты.



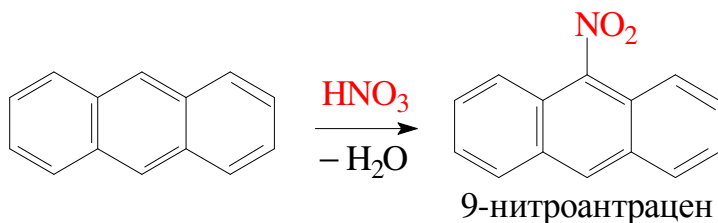
Сульфирование антрацена идет с образованием 9-антраценсульфо кислоты, которая, при повышенной температуре перегруппировывается в 1- и 2-антраценсульфо кислоты;



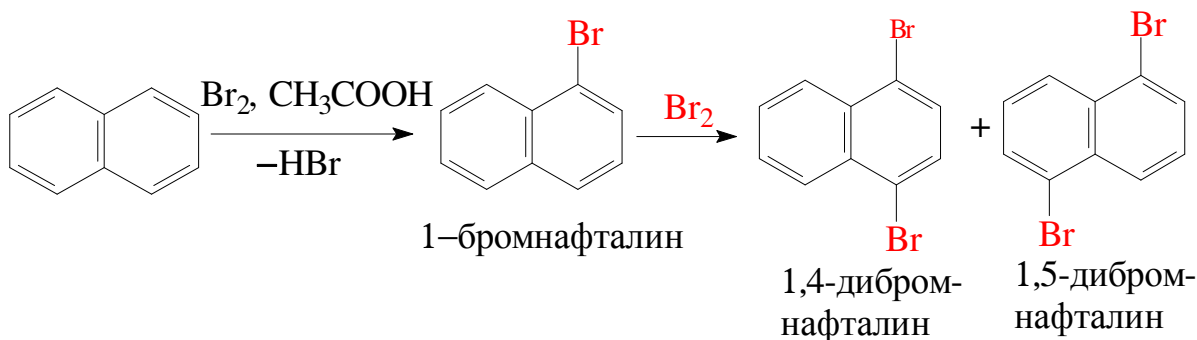
**2) реакции нитрования.** Нафталин нитруется азотной кислотой в растворе серной при 60°C с образованием 1-нитронафталина, дальнейшее нитрование которого при 80°C приводит к образованию смеси 1,5- и 1,8-динитронафталинов.



Антрацен нитруется преимущественно в *мезо*-положение;

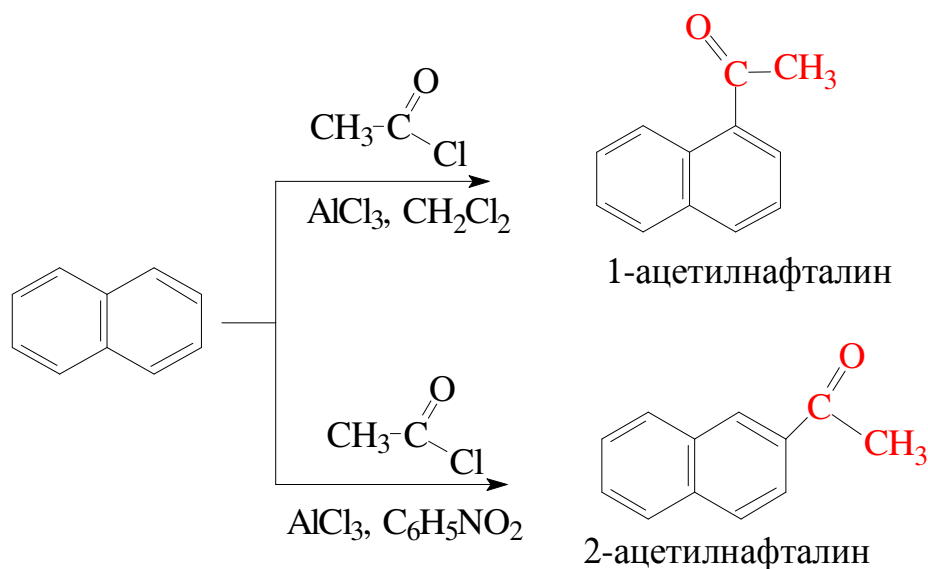


**3) реакции галогенирования** протекают в отсутствие катализаторов. Например, бромирование в растворе уксусной кислоты приводит к образованию 1-бромнафталина. Проведение реакции в избытке брома дает смесь дибромпроизводных нафталина;



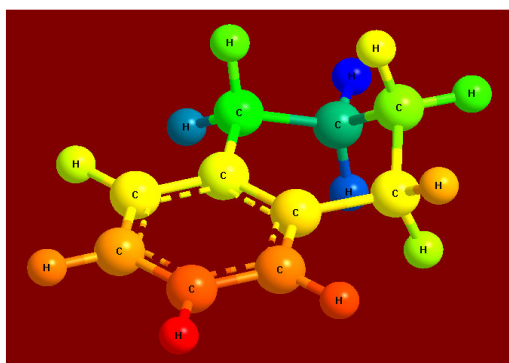
**4) реакции ацилирования.** Нафталин легко вступает в реакцию Фриделя-Крафтса. Так, при ацетилировании в среде дихлорэтана с выходом 98%

образуется 1-ацетилнафталин, в среде нитробензола – 2-ацетилнафталин (выход 70%).

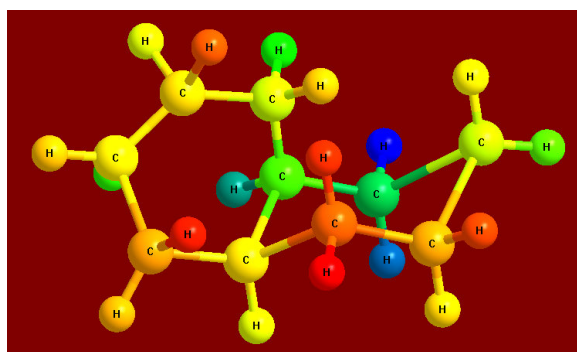


Нафталин и антрацен легче, чем бензол, вступают в реакции восстановления и окисления.

**2. Реакции восстановления.** Восстановление нафталина в условиях реакции идет по одному кольцу с образованием тетрагидронафталина. Если реакцию проводить дальше при более высокой температуре, присоединение водорода идет и по второму кольцу. В результате образуется продукт полного гидрирования – декалин.

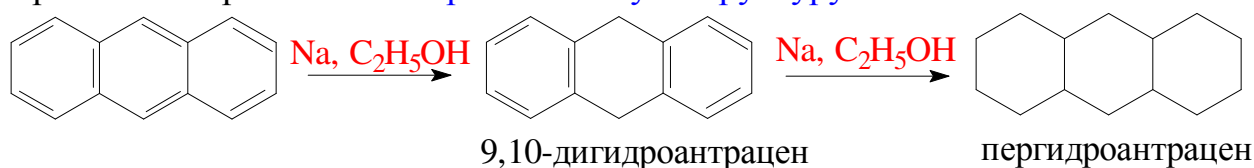


Тетрагидронафталин



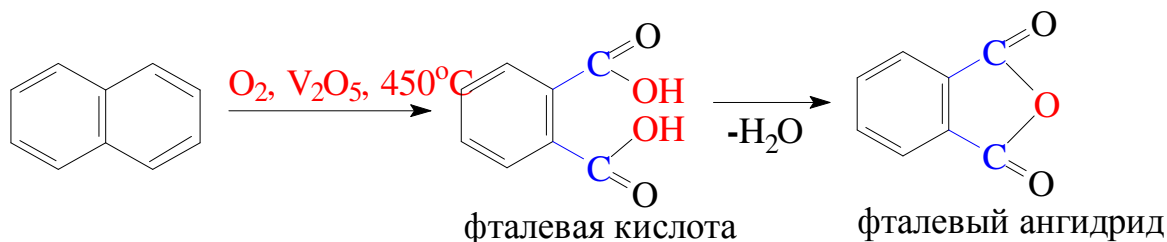
Декалин

Реакции присоединения водорода (восстановления) в антрацене идут активнее по среднему кольцу, т. е. по мезо-положениям, а крайние циклы стремятся сохранить свою **ароматическую структуру**.

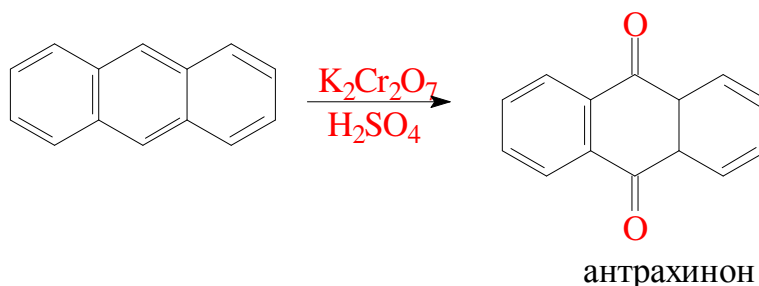




**3. Реакции окисления.** Нафталин окисляется легче, чем бензол. В результате реакции образуется фталевая кислота, которая, отщепляя воду, превращается в фталевый ангидрид.



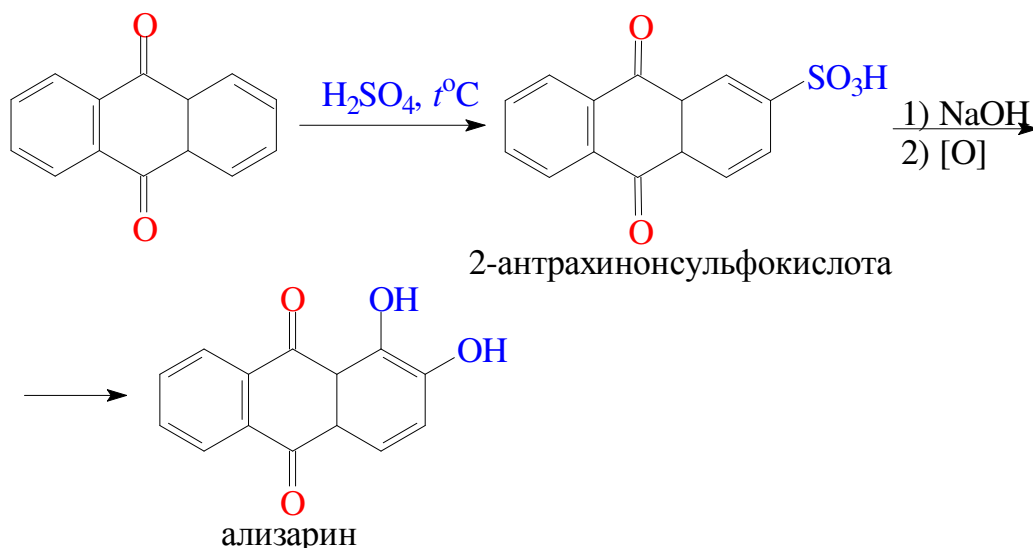
Антрацен окисляется легче, чем нафталин. В результате реакции образуется антрахинон.



### 7.3.6 Применение конденсированных аренов

**Нафталин** обладает сильными антисептическими свойствами – применяется как дезинфицирующее, жаропонижающее средство. Препараты на основе нафталина применяют в качестве средств от моли, от укусов насекомых. На основе нафталина изготавливают красители, лекарственные средства, взрывчатые вещества.

**Антрацен** в основном применяют в синтезе **антрахинона**, который используют в синтезе ализаринового красителя.



**Ализарин** – твердое вещество **красного** цвета, растворяется в щелочи, образуя растворы **синего** цвета. С гидроксидами Al, Mg, Fe (III), Cu (II) ализарин образует окрашенные комплексные соединения – лаки. На свойстве образования лаков основан способ крашения ализарина.

**Фенантрен** – бесцветное кристаллическое вещество,  $T_{пл.} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип} = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Фенантреновое кольцо содержат природные соединения с физиологическим действием: стероиды, половые гормоны, витамин D, алкалоиды.

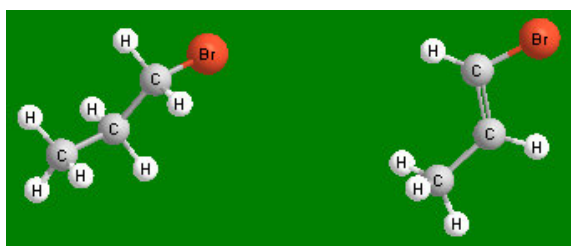
Конденсированные арены обладают канцерогенными свойствами, вызывает экзему. **Канцерогены** содержатся в табачном дыме, выхлопных газах автотранспорта, в продуктах коксования каменного угля.

## 8. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОВ

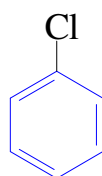
**Галогенопроизводные углеводородов** – это углеводороды, у которых один или несколько атомов водорода замещены на атом галогена (F, Cl, Br, I).

### 8.1. Классификация галогенопроизводных УВ

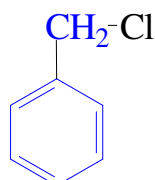
1. В зависимости от **природы углеводородного** радикала, с которым связан атом галогена различают: **алифатические** (насыщенные и ненасыщенные) галогенопроизводные углеводородов – галоген связан с насыщенным или ненасыщенным алкильным радикалом:



– **ароматические** – галоген связан с бензольным кольцом;

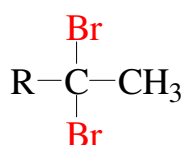


– **жирноароматические** – содержат галоген в боковой цепи арена.

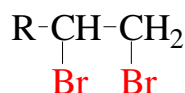


2. В зависимости от **расположения атомов галогена** различают:

– **геминальные** – атомы галогена находятся у одного атома углерода;

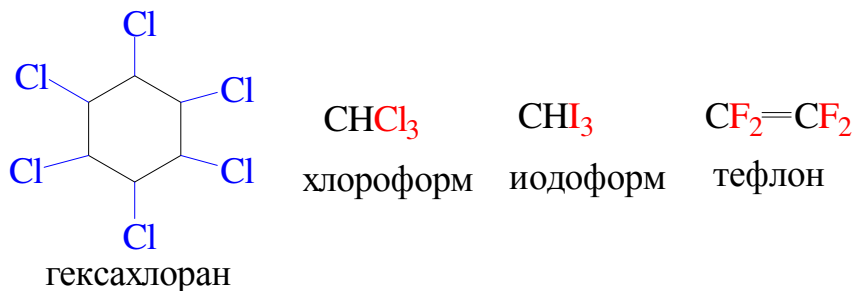


– **вицинальные** – атомы галогена находятся у соседних атомов углерода.



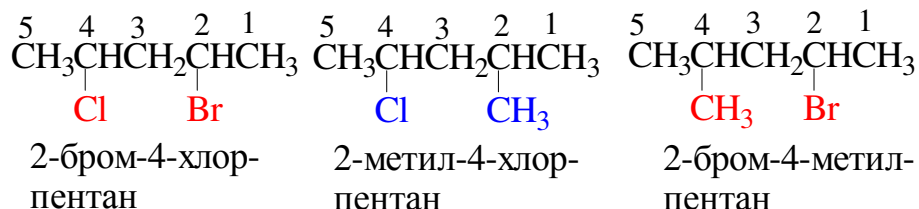
## 8.2. Номенклатура

*Тривиальные* названия галогенопроизводных углеводородов отражают либо источники их получения, либо особые свойства, например, физические.

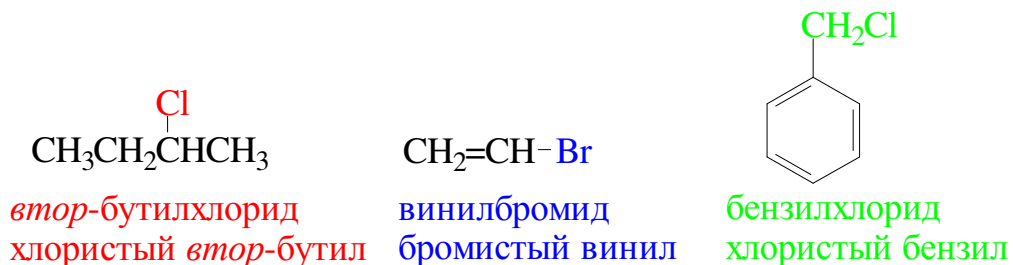


*Систематическая номенклатура.* Названия галогенопроизводных углеводородов образуют от названий соответствующих углеводородов, добавляя название галогена с цифрой (**локантом**), указывающей его положение в главной цепи.

Атомы углерода главной цепи нумеруют таким образом, чтобы меньший номер получил заместитель, который в названии пишется первым, а сами заместители перечисляются в алфавитном порядке. Алкильные радикалы и галогены в названии соединений имеют одинаковое старшинство.



*Радикало-функциональная номенклатура.* К названию одновалентного радикала прибавляют слова: хлорид (или хлористый), бромид (бромистый), иодид (иодистый).

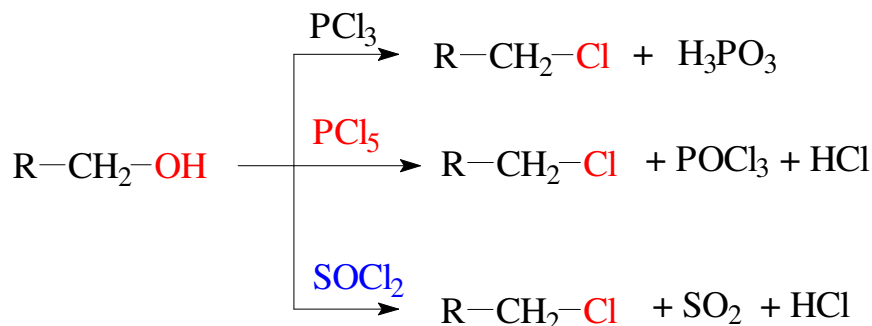


## 8.3. Способы получения

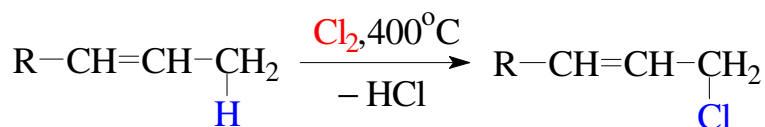
1. **Реакции галогенирования** (хлорирование и бромирование) алканов, циклоалканов, алкенов, алкинов, аренов. (Смотреть химические свойства названных классов соединений.)

2. Гидрогалогенирование (HCl, HBr, HI) алкенов, диенов и алкинов. (Смотреть химические свойства названных классов соединений.)

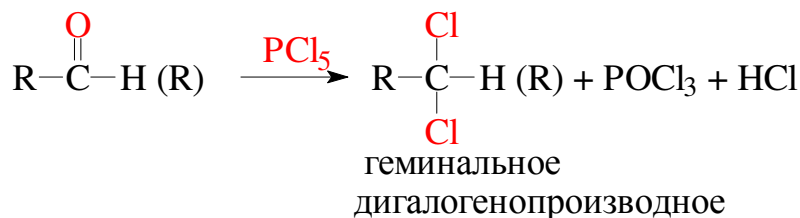
3. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы в спиртах действием галогенидов фосфора (PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, PBr<sub>3</sub>, PBr<sub>5</sub>) или хлористым тио-нилом (SOCl<sub>2</sub>).



4. Получение ненасыщенных галогенопроизводных углеводородов проводят при высокой температуре. В условиях реакции идет замещение водорода на галоген при α-углеродном атоме, двойная связь в реакции не участвует.



5. Замещение атома кислорода карбонильной группы (>C=O) на 2 атома галогена (получение геминальных дигалогенопроизводных) действием галогенидов фосфора.



#### 8.4 Физические свойства

Низшие моно-, ди- и тризамещенные фториды – газы; монозамещенные хлориды – газы; ди- и тризамещенные хлориды – жидкости; иодиды – жидкости желтого цвета с характерным запахом.

Все галогенопроизводные не растворимы в воде, но растворяются в органических растворителях, по плотности тяжелее воды ( $d_{20}^4 > 1$ ). Температура кипения увеличивается с увеличением числа галогенов в молекуле.

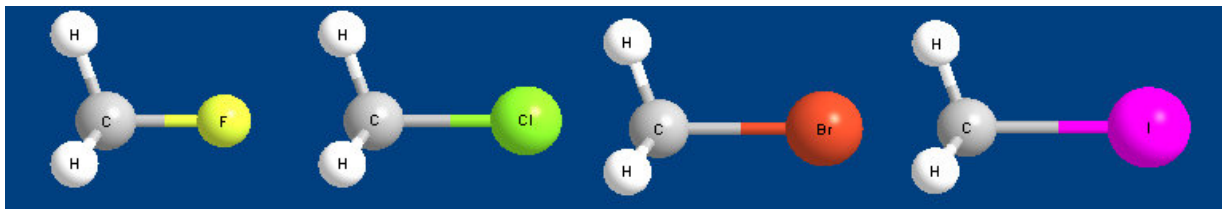
#### 8.5. Химические свойства галогенопроизводных углеводородов

Наличие в молекуле галогенопроизводных углеводородов атома галогена приводит к увеличению полярности связи C-Hal и смещению электронной плотности к более электроотрицательному атому галогена. В ряду C-F; C-Cl; C-Br; C-I увеличивается поляризуемость связи, энергия и полярность связи уменьшаются.

Таблица 11

## Энергия $\sigma$ -связи углерод – галоген

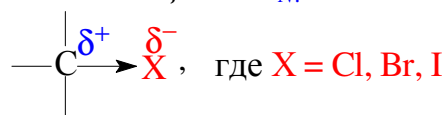
Связь	C - F	C - Cl	C - Br	C - I
Энергия, кДж/моль	443	328	277	240



Алкилгалогениды проявляют высокую склонность к реакциям замещения при взаимодействии с нуклеофильными реагентами ( $S_N$ ), выступают в качестве алкилирующих средств в реакциях алкилирования, при взаимодействии со щелочными металлами образуют металлоорганические соединения, в реакциях с сильными основаниями при повышенных температурах участвуют в реакциях элиминирования с образованием алкенов или алкинов. Галогены в ароматических аренах являются электроноакцепторными заместителями, но в реакциях с электрофильными реагентами выступают орто- и пара-ориентантами (I-рода).

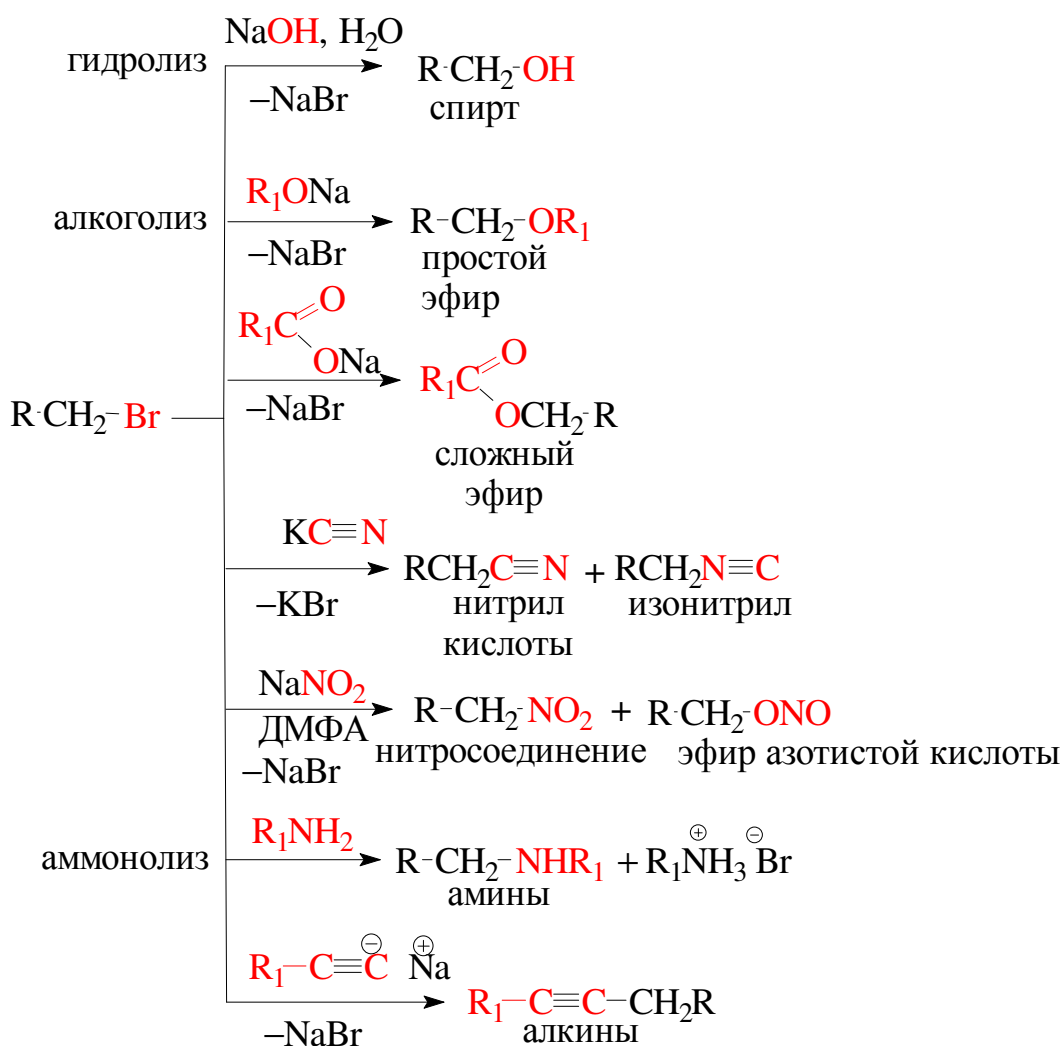
Приведем основные **химические свойства** данного класса соединений.

1. Реакции нуклеофильного замещения  $S_N$ .

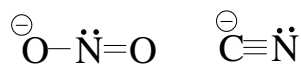


В галогенопроизводных углеводородах атом галогена более электроотрицателен, чем атом углерода, поэтому связь углерод–галоген поляризована и электроны этой связи смещены к галогену. На углероде появляется недостаток электронов  $\delta^+$ , а на атоме галогена – избыток  $\delta^-$ .

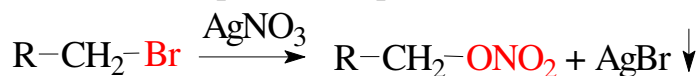
Такой атом углерода может атаковать только нуклеофильный реагент, который вытесняет атом галогена, замещая его. Реакции такого типа называются реакциями нуклеофильного замещения  $S_N$ . В качестве нуклеофильных реагентов используют NaOH; H<sub>2</sub>O; ROH; RONa (соль спирта); RCOONa (соль кислоты); KС $\equiv$ N (нитрилы); NaNO<sub>2</sub> (нитриты натрия или калия); RNH<sub>2</sub> (амины); RC $\equiv$ C<sup>+</sup> Na<sup>-</sup> (ацетилениды металлов). Замещая галоген на приведенные реагенты получают соединения различных классов.



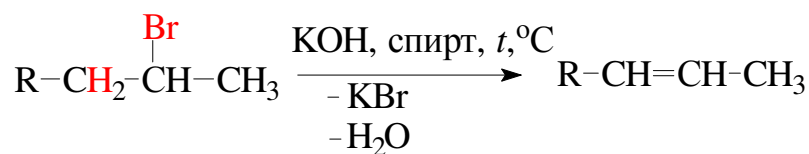
Нитриты и цианиды натрия или калия являются **амбидентными нуклеофилами**, т. е. обладают двумя реакционными центрами, следовательно проявляют **двойную реакционную способность**. В зависимости от условий проведения реакции эти анионы могут взаимодействовать с атомом углерода субстрата с участием разных реакционных центров: нитрит анион – атома **N** и атома **O**, что приводит к образованию соответствующих *нитросоединений* и *эфиров азотистой кислоты*. В цианид-анионе реакционными центрами могут быть атом углерода и атом азота, поэтому основными продуктами могут быть нитрилы и изонитрилы.



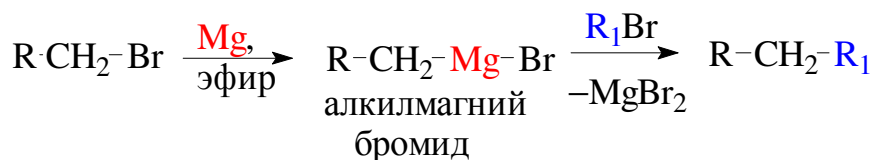
Наличие галогена в галогеналканах можно определить реакцией нуклеофильного замещения с нитратом серебра. Выпадение осадка галогенида серебра будет качественным признаком реакции.



2. *Реакции отщепления* (элиминирования **E**) галогеноводородов идут параллельно с реакциями нуклеофильного замещения. В результате таких реакций образуются непредельные углеводороды преимущественно в соответствии с **правилом Зайцева**.

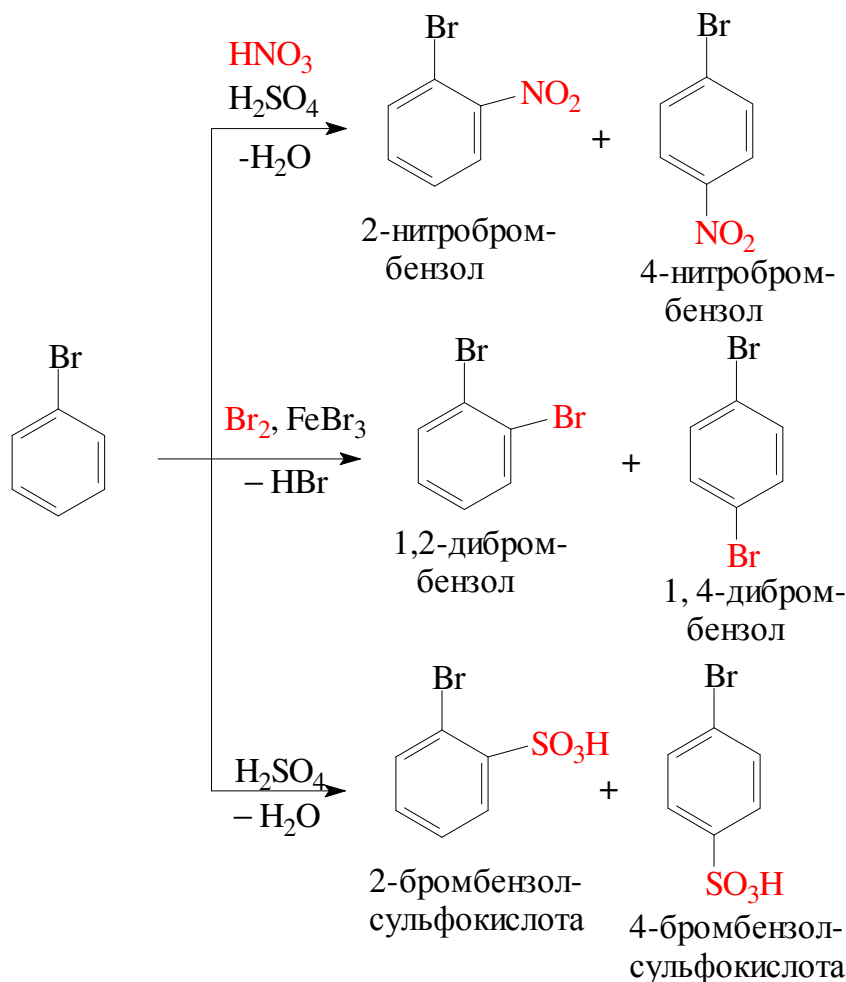


3. Реакции галогенуглеводородов с металлами идут с образованием металлоорганических соединений.



4. Реакции электрофильного замещения в арилгалогенидах  $S_E$ .

Галогены – **ориентанты I-рода** (орто- и пара-), поэтому замещение водорода в бензольном цикле на электрофил идет с образованием двух изомеров.



## 8.6. Важнейшие представители

**Метиленхлорид** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) – обладает наркотическими свойствами, слабо растворим в воде. Используется как растворитель поливинилхлорида, хлоркаучуков; в смеси с этанолом – растворяет ацетилцеллюлозу. Применяется в производстве печатных плат и микроэлектронике.

**Хлороформ** ( $\text{CHCl}_3$ ) – обладает сильным наркотическим и анестезирующим действием. На воздухе, на свету окисляется до  $\text{COCl}_2$  (фосген).

**Тетрахлорметан** ( $\text{CCl}_4$ ) – негорючая, тяжелая жидкость, используется как растворитель в синтезе фреонов, теломеров. Ядовит.

**Дихлорэтан** ( $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ ) – применяется как растворитель, а также в качестве сырья для получения винилхлорида, этилендиамина.

**Бензилхлорид** – бесцветная жидкость, лакриматор. Используется для получения бензилового спирта, бензилцианида, бензиловых эфиров.

**Фторалканы** (хладоны, **фреоны**) – имеют более низкую  $T_{\text{кип}}$  и более летучи, чем соответствующие алканы. Негорючи, термически устойчивы (до  $400^\circ\text{C}$ ), так как атомы фтора с малым радиусом плотно защищают атом углерода от окисления. Эти свойства позволяют использовать фторалканы в качестве хладоагентов (фреоны) в холодильниках и кондиционерах, для получения аэрозолей лаков и красок, газового пожаротушения, обезжиривания оборудования и материалов.

Таблица 12

**Температуры кипения основных хладоагентов**

Формула	Марка	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{CCl}_3\text{F}$	Ф-11	23,8
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	Ф-12	- 29,8
$\text{CHClF}_2$	Ф-22	- 40,8
$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	Ф-114	3,6
$\text{C}_2\text{ClF}_5$	Ф-115	-38,0

### **8.7. Влияние на окружающую среду**

1. **Фреоны**, попадая в атмосферу, разрушают озоновый слой, который защищает планету Земля от жесткого ультрафиолетового излучения.

2. **Бензилгалогениды** – лакриматоры, которые вызывают раздражение слизистых оболочек.

3. **Полихлорарены – диоксины**, вызывают сильное мутарогенное и канцерогенное действие.

4. **Инсектициды** попадают в сточные воды и вызывают их отравление.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Потапов, В. М. Органическая химия / В. М. Потапов, С. Н. Татаринчик. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
2. Грандберг, И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2001. – 672 с.
3. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 кн. / В. Л. Белобородов [и др.]; под общ. ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1: Основной курс. – 640 с.
4. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. Э. Щербина и [др.]. – Минск: БГТУ, 2000. – 615 с.
5. Травень, В. Ф. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. / В. Ф. Травень. – М.: Академкнига, 2006. – Т. 1. – 727 с.
6. Травень, В. Ф. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. / В. Ф. Травень. – М.: Академкнига, 2006. – Т. 2. – 582 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. УГЛЕВОДОРОДЫ. ВВЕДЕНИЕ .....	2
2. АЛКАНЫ .....	4
3. ЦИКЛОАЛКАНЫ .....	23
4. АЛКЕНЫ .....	30
5. АЛКАДИЕНЫ .....	41
6. АЛКИНЫ .....	51
7. АРЕНЫ.....	62
7. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ .....	89
ЛИТЕРАТУРА .....	96

Учебное издание

**Каток Ядвига Марьяновна**  
**Толкач Ольга Ярославовна**

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.**  
**УГЛЕВОДОРОДЫ И ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ**  
**УГЛЕВОДОРОДОВ**  
Тексты лекций

Редактор А.С. Аристова  
Компьютерная верстка  
Корректор А.С. Аристова

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск