

О.С. Богданова

С.М. Леденев

УГЛЕВОДОРОДЫ

Волгоград, 2016 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет»
Химико-технологический факультет
Кафедра «Органическая химия»

О.С. БОГДАНОВА, С.М. ЛЕДЕНЕВ

УГЛЕВОДОРОДЫ

Учебное пособие для самостоятельных и лабораторных работ
по химии углеводов



Волгоград, 2016 г.

УДК 547. 2 (075)

Рецензенты:

декан факультета «Перерабатывающие технологии и товароведение»,
зав. кафедрой «Химия»

ФБОУ ВО «Волгоградский государственный аграрный университет»,
канд. хим. наук, доц. В.Е. Древин;

начальник отдела реконструкции и развития производства
ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», канд. хим. наук, С. Н. Волобоев

Печатается по решению редакционно-издательского совета Волгоградского государственного технического университета.

Богданова О.С.

Углеводороды: учеб. пособие / О.С. Богданова, С.М. Леденев; ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – 64 с.

ISBN

В данном учебном пособии представлены теоретические материалы по важным разделам химии углеводородов алифатического, циклического и ароматического ряда. Даны методические указания к выполнению самостоятельных контрольных работ по основным разделам курса: алканы, алкены, алкины, диены, циклоалканы и арены. Приведены примеры решения типовых задач и варианты индивидуальных контрольных работ. Общее число используемых задач позволяет провести адекватную оценку знаний студентов по данным разделам.

Для приобретения практических навыков по получению и изучению свойств углеводородов в пособии изложены методики синтеза перечисленных классов соединений, их выделение и некоторые качественные реакции. Это дает студентам возможность ознакомиться с данными классами углеводородов.

Пособие предназначено для студентов бакалавриата, изучающих курс «Химия углеводородов» по направлению 43.03.01 «Сервис» заочной формы обучения.

Библиогр.: 10 назв.

ISBN

© Волгоградский государственный
технический университет, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	6
1.1 Углеводороды с открытой цепью. Алифатический ряд.....	6
1.1.1 Предельные углеводороды (алканы, парафины).....	6
1.1.2 Непредельные углеводороды: этиленовые (алкены или олефины) и ацетиленовые (алкины).....	9
1.1.3 Диеновые углеводороды (алкадиены).....	14
1.2 Алициклические и ароматические углеводороды.....	20
1.2.1 Алициклические углеводороды (нафтенy).....	20
1.2.2 Ароматические углеводороды.....	24
2 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	30
2.1 Предельные и непредельные углеводороды.....	30
2.1.1. Получение и свойства метана.....	30
2.1.2 Получение и свойства этилена.....	32
2.1.3 Получение и свойства ацетилена.....	34
2.1.4 Контрольные вопросы к работе «Предельные и непредельные углеводороды».....	36
2.2 Ароматические углеводороды и их производные.....	37
2.2.1 Окисление ароматических углеводородов.....	37
2.2.2 Бромирование ароматических углеводородов.....	38
2.2.3 n-Нитроацетанилид.....	38
2.2.4 Контрольные вопросы к работе «Ароматические углеводороды и их производные».....	39
2.3 Циклические углеводороды и их производные.....	40
2.3.1 Циклогексен.....	40
2.3.2 Контрольные вопросы к работе «Циклогексен».....	42
3 УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ.....	43
3.1 Указания к выполнению контрольных работ и решению типовых задач.....	43
3.2 Перечень задач для выполнения контрольных работ.....	44
3.3 Правила оформления контрольных работ.....	61
Список рекомендуемой литературы.....	63

ВВЕДЕНИЕ

Качество и глубина знаний студентов появляются только в результате систематической работы над курсом химии углеводов, постоянной тренировки в решении задач и упражнений. Они представлены в разделе 3 настоящего пособия. Для лучшего усвоения и понимания дисциплины в разделе 1 студент знакомится с теоретическими аспектами химии углеводов.

Раздел 2 пособия посвящен рассмотрению лабораторных способов получения, свойств и особенностей химического поведения различных классов углеводов: алканов, алкенов, алкинов, аренов (ароматических углеводов), циклоалканов. Весьма важно, чтобы студент, приступая к непосредственному осуществлению лабораторных работ, имел определенные теоретические представления о природе углеводов и свойствах тех соединений, с которыми ему предстоит работать.

Кроме того, студент не может приступать к работе, не ознакомившись подробно с методом получения органического соединения, не выяснив для себя все этапы его синтеза и выделения. Обязательна сдача правил техники безопасности с записью в журнале с росписью преподавателя и студента. Студент должен точно и ясно описывать проводимые опыты в лабораторном журнале.

Выполненная и оформленная работа сдается преподавателю по перечню контрольных вопросов, закрепляющих теоретические и практические навыки по каждой теме. Перечень вопросов приводится в конце каждой лабораторной работы и учитывает объем знаний, изложенных не только в лекционном курсе, но и в наиболее распространенных литературных источниках (см. библиографию).

Предлагаемые в разделе 3 для решения контрольных работ задачи включают четко ограниченный круг вопросов, составляющих фундамент

химии углеводородов: природа связи в органических соединениях, типы гибридизации атома углерода, номенклатура, виды изомерии, способы получения и свойства основных классов углеводородов. При решении задач рекомендуется использовать лекционный материал и данное пособие, а также учебники и методические разработки, приведенные в библиографическом списке.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

1.1 Углеводороды с открытой цепью. Алифатический ряд

Углеводородами называют органические соединения, состоящие из углерода и водорода. В зависимости от характера углеродных связей и соотношения между количествами углерода и водорода они делятся на предельные – алканы, этиленовые – алкены, ацетиленовые – алкины, диеновые – алкадиены.

1.1.1 Предельные углеводороды (алканы, парафины)

Предельными насыщенными углеводородами называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с соседним углеродным атомом не более одной валентности, причем все остальные его валентности насыщены водородом. Предельные углеводороды образуют гомологический ряд общей формулой C_nH_{2n+2} . Родоначальником этого ряда является метан CH_4 . Все атомы углерода находятся в sp^3 – гибридном состоянии.

Алканы – первый класс углеводородов, с которого начинается изучение курса углеводородов. Студент должен запомнить названия первых 10-12-ти алканов, так как названия других классов углеводородов и их функ-

циональных производных непосредственно связаны с номенклатурой алканов.

Структурная изомерия алканов начинается с четвертого члена ряда. Следует четко уяснить понятия первичного (связанного только с одним соседним атомом углерода), вторичного (с двумя соседними), третичного (с тремя), четвертичного (с четырьмя) атомами углерода, а также хорошо знать структуру и названия простейших одновалентных остатков – алкилов (до C₄ включительно), которые образуются при отнятии одного атома водорода от соответствующего алкана.

Основным промышленным источником алканов является природный газ и нефть, в составе которой содержится в среднем 50 % и более предельных углеводородов. Известны процессы каталитического гидрирования непредельных соединений, галогеналкилов, окиси углерода до алканов. В лабораторной практике чаще всего используется сплавление солей карбоновых кислот со щелочами (реакция декарбоксилирования):

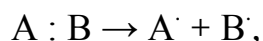


Свойства соединений непосредственно обусловлены природой связи. Указанный постулат для студента должен быть определяющим при изучении и понимании особенностей химических свойств любого класса органических веществ и алканов в частности.

Так ковалентная σ-связь, образованная за счет перекрывания гибридных орбиталей рядом стоящих атомов C-C и C-H, характеризуется следующими значениями. Это прочная связь с энергией разрыва C-C 350 кДж/моль и C-H около 400 кДж/моль с углом связи 109°28'. Длина связи C-C 0,154 нм. Связь не полярна и практически не поляризуема, имеет свободу вращения по связи.

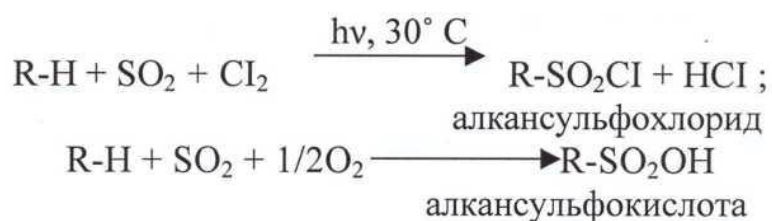
Вне зависимости от агрегатного состояния (до C₅ – газы, C₅-C₆ – жидкости, высшие-твердые тела) алканы имеют плотность меньше 1, не растворимы в воде, практически не реагируют с ионными соединениями (от-

сюда название «парафины»). В условиях, обеспечивающих гомолитический разрыв связи с образованием частиц с неспаренным электроном (свободных радикалов $A\cdot$ и $B\cdot$)

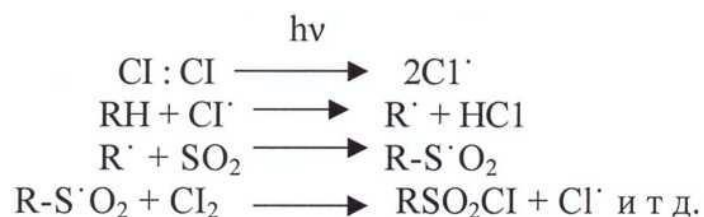


алканы вполне реакционноспособны. По типу реакций для них характерны реакции расщепления (крекинга) и реакции замещения водорода по связи C-H на другие атомы или группы. Все они требуют большой энергии активации и, как правило, идут при высокой температуре. В качестве инициаторов также используют УФ-свет, γ -излучение или химические добавки – вещества, легко генерирующие свободные радикалы.

Для органического синтеза наибольший интерес имеют реакции замещения, протекающие по механизму S_R . Известными реакциями в ряду алканов являются галогенирование (взаимодействие с фтором, хлором, бромом) на свету или при высокой температуре, нитрование – жидкофазное (разбавленной азотной кислотой при нагревании) или паровфазное (парами азотной кислоты при 250-500 °C), окисление высших парафинов в присутствии катализаторов до синтетических жирных кислот, сульфохлорирование и сульфоокисление на свету или под действием химических инициаторов при умеренных температурах:

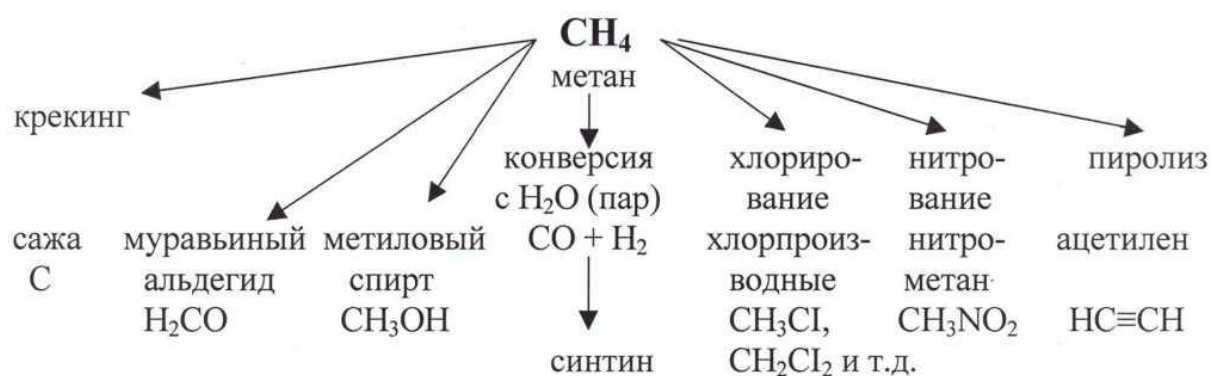


Реакция сульфохлорирования имеет цепной радикальный механизм (S_R) со стадией инициирования и стадией роста цепи, приведенными ниже:



Продукты реакции представляют собой хлорангидриды сульфокислот, при действии соды или щелочей получаются натриевые соли сульфокислот, являющиеся эмульгаторами и основой моющих средств.

При нагревании углеводородов при температуре выше 1000 °С все предельные углеводороды распадаются на углерод и водород. Этот процесс используется в технике как дешевый способ получения водорода и сажи. Метан, как основная часть природного газа, в громадных количествах используется в качестве топлива, (о других направлениях использования см. схему ниже):



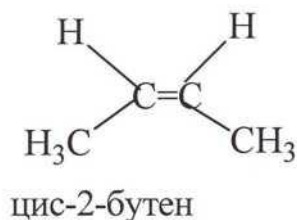
1.1.2 Непредельные углеводороды: этиленовые (алкены или олефины) и ацетиленовые (алкины)

Этиленовые углеводороды или алкены – соединения углерода с водородом, в которых есть атомы углерода, затрачивающие на соединение с соседним углеродным атомом две валентности, т.е. образующие двойную связь. Они образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} ; родоначальником этого ряда является этилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$.

Ацетиленовые углеводороды или алкины – соединения углерода с водородом, в которых есть атомы углерода, затрачивающие на соединение с соседним атомом три валентности, т.е. образующие тройную связь. Они образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, родоначальником этого ряда является ацетилен $\text{HC} \equiv \text{CH}$.

Изомерия алкенов и алкинов зависит от строения углерод-углеродной цепи и от положения кратной связи.

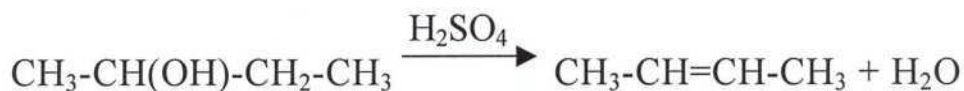
Кроме того, для алкенов характерна геометрическая или цис-транс-изомерия, связанная с различным расположением заместителей относительно кратной связи:



Двойная связь не допускает свободного вращения связанных с ней группировок, для перехода цис-изомера в транс- необходимо разорвать π -связь, затратив энергию в 257,9 кДж/моль.

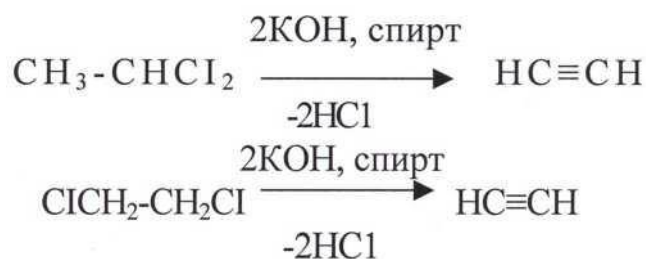
Наиболее важными промышленными способами получения алкенов являются переработка под давлением газообразной части продуктов крекинга нефти и дегидрирование алканов при высокой температуре над катализаторами (оксиды хрома, никеля).

В лабораторной практике чаще всего используется дегидратация спиртов в присутствии кислот, например:



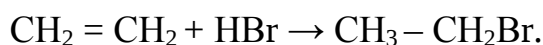
Порядок отщепления воды определяется правилом Зайцева: водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода, соседнего с атомом углерода, несущим гидроксильную группу.

Ацетилен, имеющий важное промышленное значение, получают в технике пиролизом метана (из природных газов) или действием воды на карбид кальция. Лабораторный способ – действие спиртового раствора щелочи на геминальные (галогены стоят у одного атома углерода) и вицинальные (у соседних атомов углерода) дигалогенпроизводные предельных углеводородов:



Химические свойства алкенов определяются наличием двойной связи, представляющей собой сочетание σ и π -связей (sp^2 -гибридизация). Энергия двойной связи меньше, чем энергия двух одинарных на 91,1 кДж/моль, поэтому двойная связь переходит в 2 одинарные путем присоединения по месту двойной связи двух атомов или двух групп. Для олефинов наиболее типичны реакции присоединения, в которых двойная связь выступает как донор электронов (A_E – электрофильное присоединение: галогенирование, гидрогалогенирование, гипогалогенирование и гидратация). Возможны также реакции A_R радикального присоединения: галогенирование, гидрогалогенирование (перекисный эффект Караша); реакции окисления и замещения водорода у α -углеродного атома по отношению к двойной связи (высокотемпературное хлорирование алкена).

Примером реакции электрофильного присоединения в ряду алкенов является гидрогалогенирование:

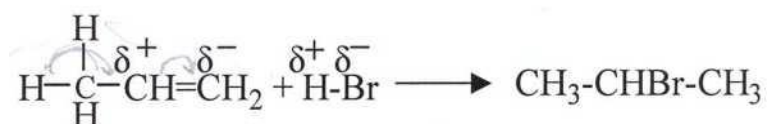


Скорость присоединения уменьшается в ряду: $\text{HJ} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$. Присоединение галогенводородов к несимметричным олефинам происходит по правилу Марковникова – водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи:

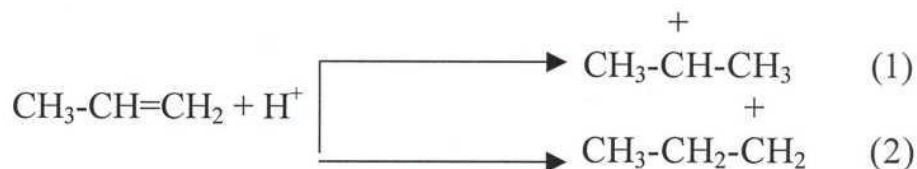


Такой порядок присоединения определяется двумя факторами:

1. Статический фактор. Молекула пропилена поляризована в результате эффекта сверхсопряжения и присоединение идет в соответствии с этой поляризацией молекулы галогенводорода:



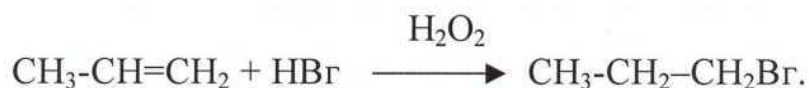
2. Динамический (кинетический) фактор. Реакция протекает по двух-стадийному электрофильному механизму с образованием наиболее стабильного промежуточного карбониевого катиона:



Из двух карбониевых катионов наиболее устойчив катион (1), так как в нем свободная орбиталь на атоме углерода сопряжена с электронами шести С-Н- связей, а в случае катиона (2) – только с двумя. Поэтому реакция идет с образованием преимущественно катиона (1). На второй стадии он присоединяет атом галогена:

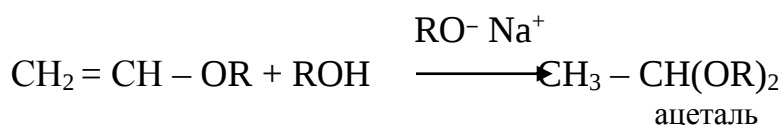


Если присоединение HBr проводить в присутствии перекиси или на солнечном свете, то оно протекает вопреки правилу Марковникова: водород присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода двойной связи (перекисный эффект Караша):

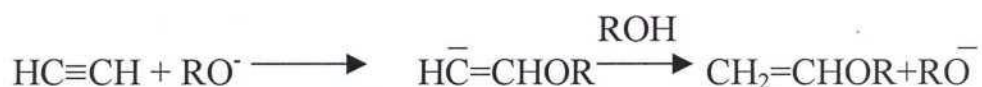


Алкины, обладающие атомами углерода с тройной связью (sp- гибридизация), менее активны в реакциях электрофильного присоединения, чем алкены, но также взаимодействуют с электрофилами в реакциях галогенирования, гидрогалогенирования, гидратации, присоединения сильных кислот. Кроме того, благодаря линейному строению алкинов, ядра атомов углерода с тройной связью доступны действию нуклеофильных реагентов. Примерами реакций нуклеофильного присоединения (A_N) является взаимодействие со спиртами (в присутствии алкоholes), с синильной кисло-

той (катализатор CuCN) и с органическими кислотами (в присутствии их солей):



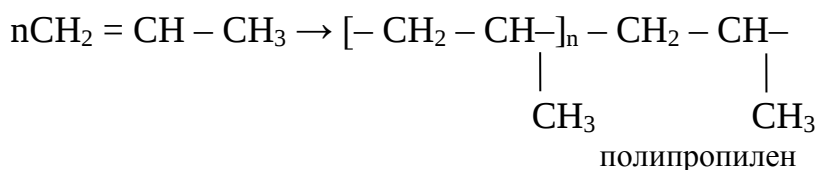
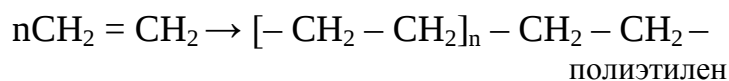
Механизм реакции: атаку начинает нуклеофил RO^- катализатора



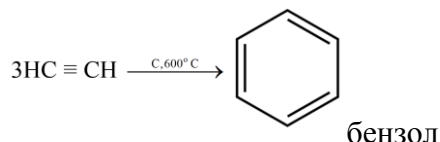
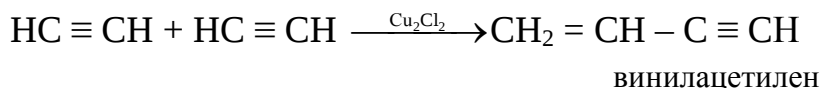
Алкины проявляют кислотные свойства – атомы водорода при углероде с тройной связью способны замещаться на металл (Na, Ag, Cu) – реакция металлизации, на галоген под действием гипогалогенидов (NaClO , NaBrO и т. д.).

Одним из наиболее важных превращений олефинов является реакция полимеризации – процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путем соединения друг с другом молекул исходного низкомолекулярного вещества (мономера). Она протекает под действием тепла, облучения, свободных радикалов (радикальная) или катализаторов (ионная: катионная или анионная). В алкинах макромолекулярная полимеризация не происходит, однако может протекать линейная или циклическая ди-, три- и тетрамеризация молекул ацетилена.

В качестве примера приведена структура некоторых линейных полимеров:



Для ацетилена:



Название полимеров базируется на названии исходного мономера. Из этилена образуется полиэтилен, из пропилена – полипропилен, из изопрена – полиизопрен и т.д. Следует иметь в виду, что диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями, реагируя в положение 1-4 (преимущественно) или 1-2, всегда при полимеризации образуют макромолекулярные эластомеры с кратной связью – каучуки.

1.1.3 Диеновые углеводороды (алкадиены)

Диеновыми углеводородами называются углеводороды, содержащие две двойные связи. Алкадиены изомерны ацетиленовым углеводородам с тем же числом атомов углерода и имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

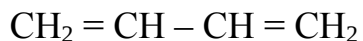
Простейшим представителем алкадиенов является углеводород $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (аллен), следующий гомолог ряда может существовать в виде двух изомеров: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (метилаллен) и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (дивинил). Для углеводорода C_5H_8 число изомеров соответственно возрастает, могут существовать как изомеры положения двойных связей, так и структурные изомеры.

Названия алкадиенов по систематической номенклатуре образуют от названий, соответствующих алканов путем замены окончания **-ан** окончанием **-диен** (суффикс **-ди-** указывает на число двойных связей). Положения двойных связей обозначают цифрами, причем цепи нумеруют с того конца, ближе к которому расположены двойные связи. Для некоторых углеводородов часто используют старые рациональные (диаллил, дивинил, диизопропенил) и тривиальные (аллен, изопрен, пиперилен) названия.

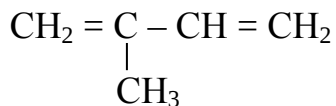
Названия некоторых диеновых углеводородов состава C_3H_4 , C_4H_6 и C_5H_8 приведены ниже:



аллен, 1,2-пропадиен;



дивинил, 1,3-бутадиен;



изопрен,

2-метил-1,3-бутадиен.

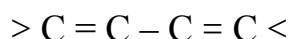
Диеновые углеводороды подразделяют в зависимости от взаимного расположения двойных связей на:

1) углеводороды, содержащие кумулированные двойные связи (примыкающие к одному атому углерода):



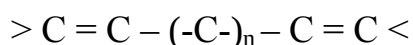
кумулированные двойные связи,

2) углеводороды с сопряженными (конъюгированными) двойными связями:



конъюгированные двойные связи,

3) углеводороды с изолированными (уединенными) двойными связями:



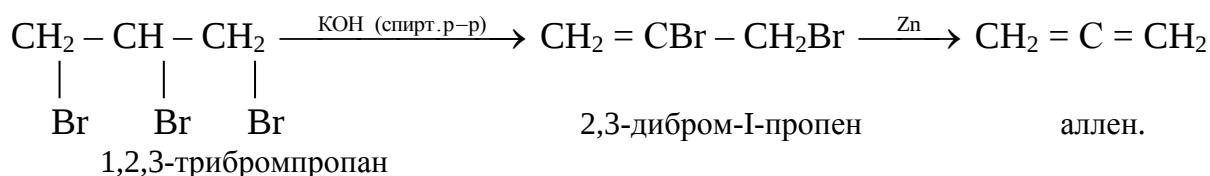
изолированные двойные связи ($n \geq 1$).

Способы получения и особенно свойства диеновых углеводородов сильно отличаются в зависимости от относительного положения двойных связей.

Алкадиены можно получать, в общем, теми же способами, что и алкены, причем обе двойные связи могут образовываться или сразу, или поочередно.

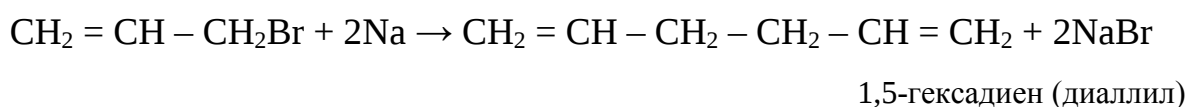
К общим методам синтеза диеновых углеводородов всех типов связей можно отнести следующие:

1. Синтез из полигалогенопроизводных:



Этим способом обычно получают аллен и углеводороды с кумулированными двойными связями.

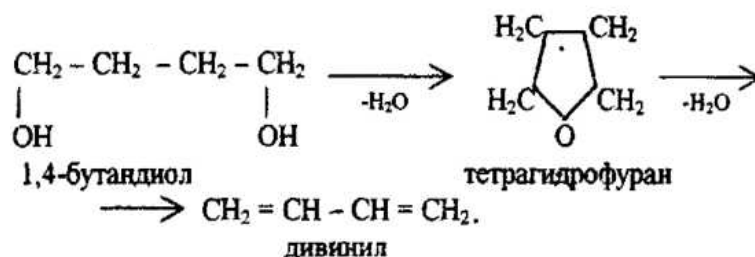
2. Реакция Вюрца:



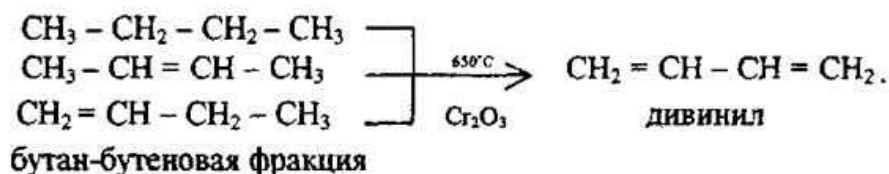
Обычно эту реакцию используют для получения углеводородов с изолированной системой двойных связей.

3. Дегидратация двухатомных спиртов:

1,3-бутандиол и 1,4-бутандиол дегидратируются в газообразном состоянии над катализаторами, содержащими фосфорную кислоту:



4. Дегидрирование бутан-бутеновой или для изопентан-амиленовой фракции:

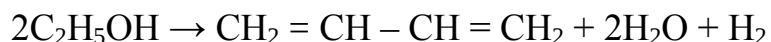


Для получения алкадиенов с сопряженными двойными связями (дивинила и изопрена) применяются также специальные методы.

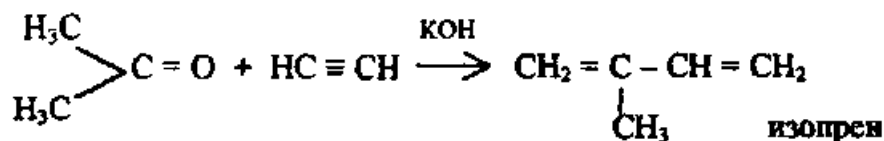
5. Одним из промышленных методов получения дивинила является синтез по Лебедеву (применяемый в СССР с 1932 г.), заключающийся в

пропускании этанола в газообразном состоянии при 400 ° над катализатором, состоящим в основном из окиси цинка с различными добавками.

Применяемый катализатор обладает одновременно дегидрирующим, гидрирующим и дегидратирующим действием. Щелочной характер катализатора способствует протеканию альдольной конденсации образующегося из спирта уксусного альдегида и его последующими превращениями. Суммарное уравнение реакции можно представить следующим образом:



6. Для получения изопрена применяют реакцию конденсации ацетона с ацетиленом. Получаемый при этом ацетиленовый спирт частично гидрируется и затем дегидратируется (А. Е. Фаворский):



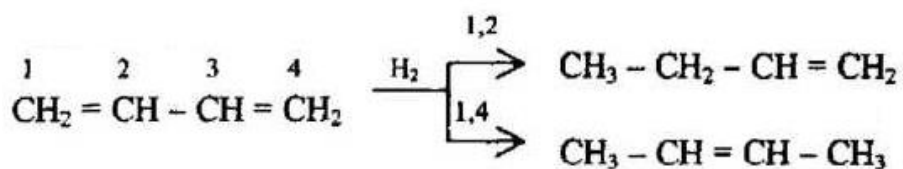
Аллен и дивинил при обычных условиях – газообразные вещества. Изопрен и другие простейшие углеводороды - жидкости. Общие закономерности, свойственные гомологическим рядам, имеют место и в ряду алкадиенов.

Химические свойства алкадиенов существенно зависят от взаимного расположения двойных связей и обусловлены особенностью химического строения.

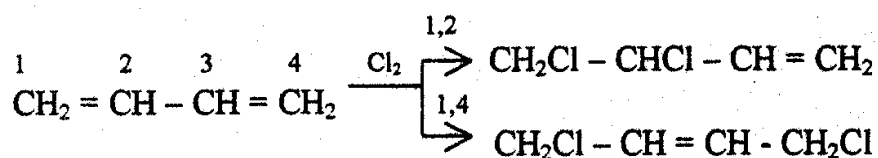
Реакции 1,3-диенов с сопряженными двойными связями наиболее отличаются от реакций алкенов вследствие специфики их химического строения.

Сопряженность двойных связей приводит к тому, что присоединение идет не только по одной из двойных связей, но и к крайним атомам сопряженной системы – в 1,4-положения с перемещением двойной связи.

1. Каталитически возбужденный водород присоединяется в 1,2 и 1,4 – положения:

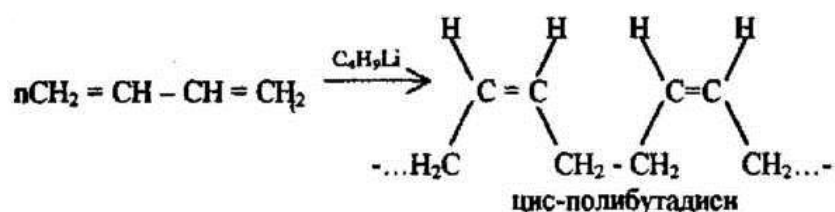


2. Галогены присоединяются в 1,2 и 1,4-положения. Соотношение продуктов присоединения зависит от строения диенового углеводорода, природы галогена и условий реакции. Выход 1,4-продукта увеличивается с повышением температуры (до определенного предела) и при переходе от хлора к йоду:

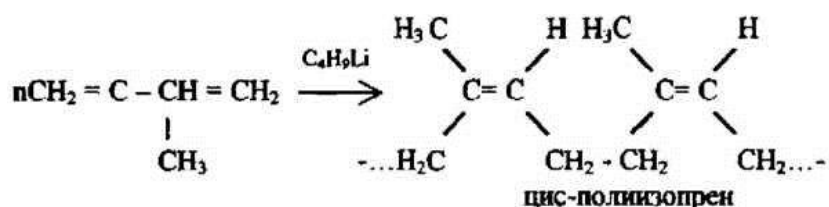


Присоединение может идти как по ионному, так и по радикальному механизму.

Важной особенностью диеновых углеводородов с сопряженными связями является способность их полимеризоваться в каучукоподобные вещества. Этот процесс, имеющий огромный промышленный интерес, под влиянием различных реагентов может протекать или по типу 1,4-присоединения (под влиянием литийалкилов), или по смешанному 1,2- и 1,4 типу – под влиянием инициаторов цепных радикальных процессов (перекиси, диазоаминосоединения), а также металлического натрия. Причем каждое звено макромолекулы имеет **цис**- конфигурацию – при полимеризации 1,3-бутадиена образуется **цис**- поли-бутадиен:



При полимеризации изопрена получается **цис**-полиизопрен:



Как было впоследствии установлено, натуральный каучук тождествен с продуктом анионной 1,4-полимеризации изопрена и имеет также **цис**-конфигурацию. Наиболее важное техническое применение получили сопряженные диены для производства различных эластомеров – каучуков, включая продукты, аналогичные по структуре натуральному каучуку (НК).

Большое значение имеет также сополимеризация диеновых углеводов с другими мономерами – стиролом, акрилонитрилом и т. д.

Средняя молекулярная масса НК около 1500000, а степень полимеризации 20000. Обладает свойством претерпевать значительное удлинение (700-800%) под давлением сравнительно слабых сил и возвращаться к исходным размерам при прекращении действия этих сил. Наряду с высоким сопротивлением на разрыв до 300 кг/см² (после вулканизации) каучук является уникальным материалом, незаменимым в технике.

Высокая эластичность каучука и других высокомолекулярных соединений обусловлена свободой вращения вокруг простых С-С-связей. Большие макромолекулы могут находиться в различных формах: линейных, винтообразных или формы клубков.

Для улучшения механических и химических свойств каучука его превращают в резину за счет горячей и холодной вулканизации. Для получения резиновых изделий формируют смеси каучука с серой и наполнителями – сажей, мелом, глиной и некоторыми органическими ускорителями вулканизации. При холодной вулканизации для мелких изделий их непродолжительное время обрабатывают раствором серы в сероуглероде или хлористой сере. Каучук с большим содержанием серы (30-40%) представляет собой твердое неэластичное вещество и называется эбонитом; применяется как изолятор в технике.

При вулканизации образуется тиоэфирная связь C-S-C за счет подвижного водорода α -положения одной макромолекулы и двойной связи другой макромолекулы каучука натурального или синтетического (СК).

Впервые промышленное производство СК было освоено в нашей стране в 1931 году благодаря работам С. В. Лебедева по полимеризации дивинила в присутствии металлического натрия. Широкому внедрению способа способствовала доступная сырьевая база дивинила из этилового спирта.

В настоящее время производятся сотни марок синтетического каучука, превосходящих по некоторым показателям даже натуральный. В качестве мономеров используют дивинил, изопрен, хлоропрен, стирол, акрилонитрил, изобутилен и др.

Следует иметь в виду, что во всех случаях используют вулканизаты - продукты “сшивки” линейных молекул каучука в сетчатые трехмерные структуры. Невулканизированный каучук (~ 1%) используют преимущественно в медицине, например, для подложки горчичников.

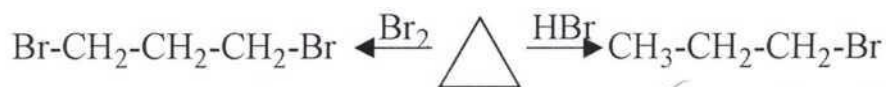
1.2 Алициклические и ароматические углеводороды

Циклы алициклических и ароматических соединений построены только из атомов углерода. В зависимости от структуры и характера связей они подразделяются на циклоалканы, циклоалкены, циклодиены и ароматические углеводороды одно- и многоядерные.

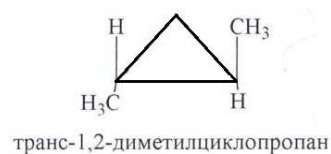
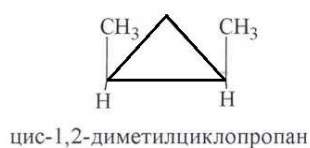
1.2.1 Алициклические углеводороды (нафтены)

Соединения, содержащие ковалентную связь в цикле, принято называть циклоалканами, соответственно, с неопредельной связью – циклоалкены, циклодиены и т.д.

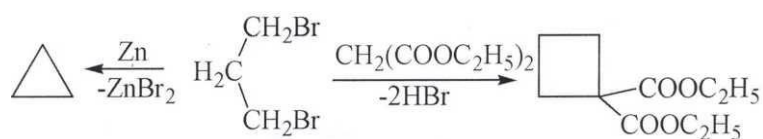
Химические свойства (и способы получения), например, моноциклов определяются характером связи и напряжением в цикле. При сильном искажении валентных углов (Байеровское напряжение в малых циклах) устойчивость цикла наименьшая. Реакции идут с раскрытием цикла по типу реакций присоединения вне зависимости от природы реагента:



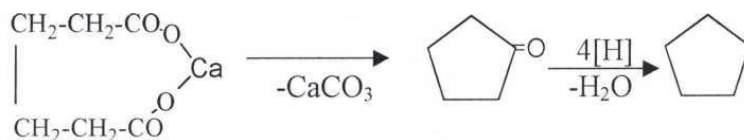
Для плоских циклов один из самых наглядных примеров геометрической и оптической изометрии – 1,2-диметилциклопропан является весьма нестабильным соединением, особенно, в цис- форме.



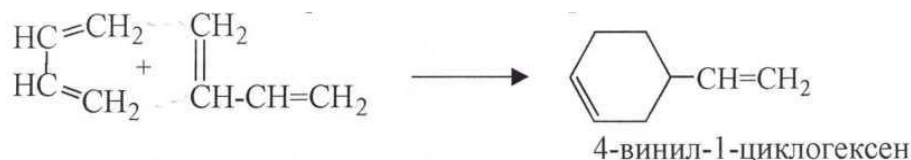
Нахождение в природе таких циклов ограничено. Реакции циклизации с образованием малых циклов идут труднее и с меньшим выходом. Ограничены и варианты путей циклизации. Дигалогеналканы с металлом или малоновым эфиром (по Перкину) - наиболее целесообразные реагенты для их получения:



Большие циклы и, особенно, содержащие C_5 и C_6 (предложенное В.В. Марковниковым название нафтенy), весьма устойчивы и широко распространены в природе. Пути синтеза тоже весьма разнообразны. Кроме указанных, широко применяют реакции декарбоксирования двухосновных кислот, содержащих более пяти атомов углерода или их кольцевых, бариевых и ториевых солей:



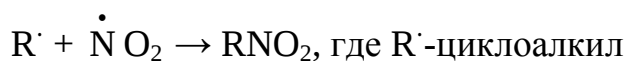
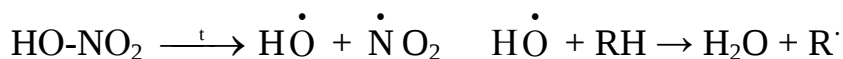
Реакции диенового синтеза с различными диенофилами:



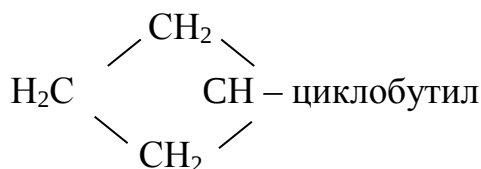
а также каталитического гидрирования ароматических соединений (см. раздел 2.2), лежат в основе получения циклогексана, его гомологов и производных, которые порой и называют гидроароматическими соединениями.

Однако, о сходстве следует говорить только в сравнении с алканами. Циклоалканы практически инертны по отношению к полярным реагентам, по этой причине, как и алканы, получили название циклопарафины. Для циклов C_5 и более идут реакции свободно-радикального замещения с сохранением цикла по механизму S_R , как в алканах.

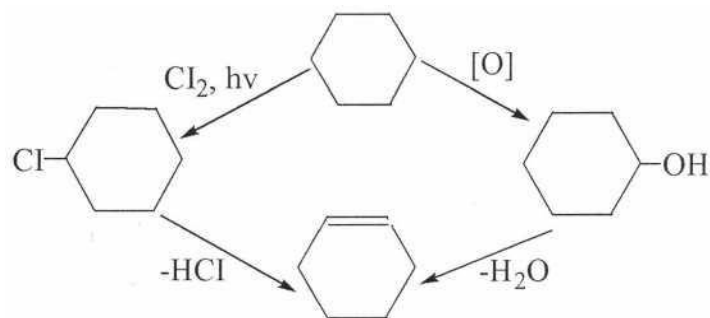
Наряду с цепным свободно-радикальным механизмом хлорирования, сульфохлорирования (см. раздел 1.1.1), имеет место цепной разветвленный механизм при окислении и сульфоокислении, а также нецепной механизм при нитровании RH по Коновалову разбавленной азотной кислотой:



например,



Характерна устойчивость и самих производных таких циклов; в частности, кратная связь наиболее легко образуется за счет реакций элиминирования, аналогичных описанным в разделе 1.1.2.



Отсутствие напряжения в шестичленном цикле (его устойчивость) обусловлено существованием пространственных изомерных форм ("кресло", "ванна") по теории Сакса-Мора.



с углом связи $109^{\circ}28'$ и другими характеристиками σ -связи.

Термодинамические исследования и исследование циклогексана с помощью спектров комбинационного рассеивания показали, что конформация «кресла» выгоднее «ванны» на $20,9$ кДж/моль, так как менее напряжена.

Молекулы циклопентана и циклобутана – неплоские. Один из атомов углерода поочередно и непрерывно выходит из плоскости цикла, поэтому кольца находятся в колебательном движении. Для циклопропана, который является наиболее напряженной и плоской циклической системой, при sp^3 -гибридизации орбиталей углеродных атомов искажение валентных углов должно

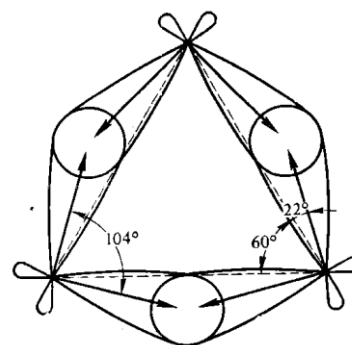


Рис. 1 - Схема образования связей в циклопропане

составлять $(109^{\circ}, 28' - 60^{\circ}) : 2 = 24^{\circ}44'$. В действительности угол между связывающими орбиталями углеродных атомов около 104° . Это связано с меньшим перекрыванием орбиталей не по оси, соединяющей атомы углерода, а на периферии молекулы. Такие связи ученые назвали «банановые» (рис.1).

Циклопропан – газообразное вещество с температурой кипения минус 34°С используется в качестве ингаляционного анестезирующего средства. Гомологи циклопентана содержащиеся в кавказской нефти входят в состав природных веществ – простагландинов. Эти соединения стимулируют сокращение мышц, понижают кровяное давление, поэтому получили широкое применение в медицине, в ветеринарии. Циклогексан используется как растворитель и для получения адипиновой кислоты. Циклогексен, образующийся при дегидратации циклогексанола, при окислении также дает адипиновую кислоту, которую реакцией поликонденсации с гексаметилендиамином превращают в синтетическое волокно нейлон по свойствам близкое к натуральному шелку.

1.2.2 Ароматические углеводороды

Ароматическими углеводородами называются углеводороды, содержащие в своем составе ароматические ядра – особые циклические группировки из шести атомов углерода. В простейшем виде эта группировка содержится в бензоле (C_6H_6), и поэтому ароматический ряд называют также рядом производных бензола.

Ароматические углеводороды могут иметь в своем составе одно бензольное ядро (однойдерные ароматические углеводороды) или несколько ядер (многоядерные ароматические углеводороды).

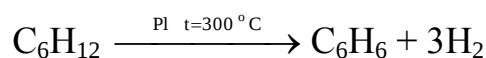
К однойдерным ароматическим углеводородам относятся бензол и его гомологи с алкильными, алкенильными и алкинильными заместителями.

Важным источником получения ароматических углеводородов служат продукты коксования каменного угля. Из коксового газа каменноугольной смолы могут быть выделены такие ароматические углеводороды как бензол, толуол, смесь ксилолов, нафталин, антрацен и др.

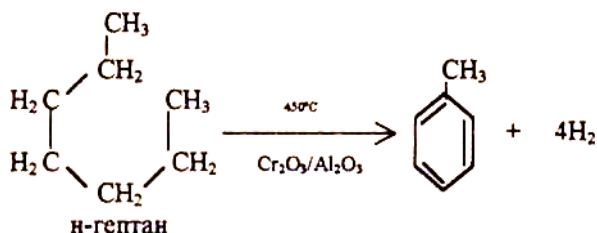
Ароматические углеводороды содержатся в нефти. Из уральских и среднеазиатской нефти, содержащих значительные количества ароматических углеводородов, последние могут быть выделены перегонкой или химическими методами.

Большое значение приобрел процесс ароматизации нефти – получение ароматических углеводородов из углеводородов нефти (алканов и циклоалканов) путем крекинга, пиролиза, каталитического дегидрирования (дегидрогенизации).

Например, при 300° в присутствии платины циклогексан полностью превращается в бензол (П. Сабатье, Н.Д. Зелинский, Б.А. Казанский, А.Ф. Платэ):



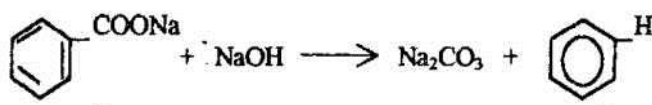
При использовании оксидных катализаторов линейные алканы также превращаются в ароматические углеводороды:



Этот процесс носит название дегидроциклизации алканов.

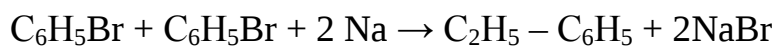
Получение бензола из ацетилена циклотримеризацией последнего при 450-500 °С над активированным углем или в присутствии металлоорганических катализаторов (см. раздел 1.1.2).

Бензол может быть получен декарбоксилированием бензойной кислоты в присутствии катализаторов (оксидов металлов) или перегонкой ее солей с щелочами:



Этот метод может быть применен и для получения гомологов бензола.

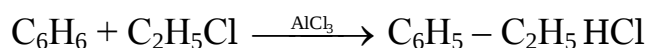
Гомологи бензола легко получают из галогенопроизводных по реакции Вюрца - Фиттига:



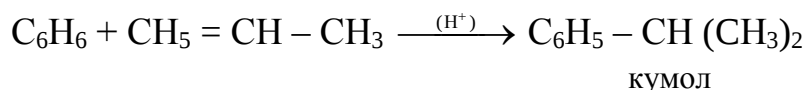
этилбензол

Наряду с этилбензолом в этой реакции получают бутан и дифенил, разделение получающейся смеси углеводородов легко достигается дробной перегонкой.

Алкилирование ароматического ядра, катализируемое AlCl_3 и другими электрофильными катализаторами (реакция Фриделя-Крафтса – Густавсона, 1877), также приводит к гомологам бензола:



Наряду с галогеналкилами в реакции алкилирования широко используются алкены или спирты; в этом случае, кроме AlCl_3 особенно пригодными катализаторами являются фосфорная, серная и фтористоводородная кислоты:



Согласно правилу Хюккеля, условием ароматичности является плоская полиеновая сопряженная циклическая система с числом p -электронов $(4n+2)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$ и т.д. Признаки ароматичности проявляются в способности: а) вступать в реакции замещения, несмотря на высокую степень ненасыщенности; б) избирательно вступать в реакции присоединения; в) проявлять устойчивость к термической и термоокислительной деструкции.

Объяснение указанных особенностей в свойствах бензола возможно на основании современных представлений о строении бензола.

Все 6 атомов углерода бензольного кольца находятся в sp^2 -гибридном состоянии, σ -связи между углеродными атомами (все расположены в одной плоскости) образуются в результате перекрывания sp^2 -гибридизованных орбиталей электронов. Причем у каждого из углеродных

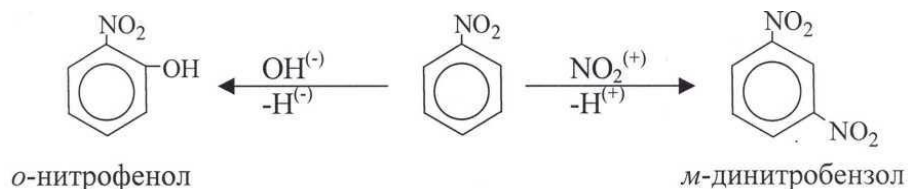
Все связи С-С в бензоле одинаковы и их длина (0,140 нм) не соответствует ни ординарной, ни двойной связи.

$$\begin{array}{l} \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5 \xleftarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl (FeCl}_3\text{)}} \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{2. 3.}} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(CH}_3\text{)}_2 \xleftarrow{\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3, \text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$
$$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{X}^+ \text{ или } \text{X}^{\delta+} - \text{Y}^{\delta-}} \text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{X}^+ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6^+ \cdots \text{X}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{X} + \text{H}^+$$

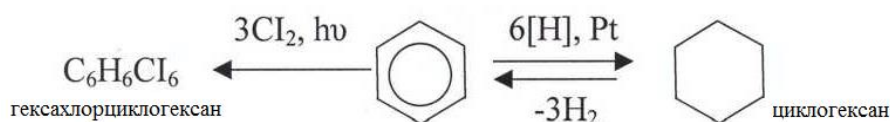
π-комплекс σ-комплекс

Особенно легко реакция S_E протекает при условии наличия доноров электронов в ядре (заместителей I рода: OH, NH_2 , R, Hal и т.п.). Электрофильное замещение при этом происходит в *o*- и *n*-положение.

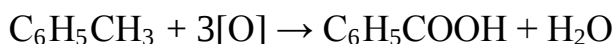
Акцепторы электронов (заместители II рода: NO₂, SO₃H, COOH, CN, ⁺NH₃ и т.п.) снижают электронную плотность ядра, что приводит к осложнению реакций электрофильного замещения (при этом образуются продукты мета-ориентации). В то же время они позволяют получать продукты нуклеофильного замещения в *o*- и *p*-положение:



Весьма специфично бензол вступает в реакции присоединения: не реагирует с KMnO₄, не обесцвечивает бромную воду, но гидрируется каталитически возбужденным водородом, присоединяет галоген на свету. В полиенах реакции присоединения идут ступенчато, здесь – с разрывом всего секстета π-электронов:



Бензол, как и метан, устойчив до 900° С, с трудом подвергается окислению с разрывом кольца. Гомологи окисляются в мягких условиях преимущественно в α -положение по отношению к ядру:



Независимо от длины боковая цепь дает карбоксильную группу. При наличии нескольких алкильных групп путем подбора окислителей можно окислить сначала одну, а затем другую. Эта реакция используется для установления строения ароматических углеводородов:



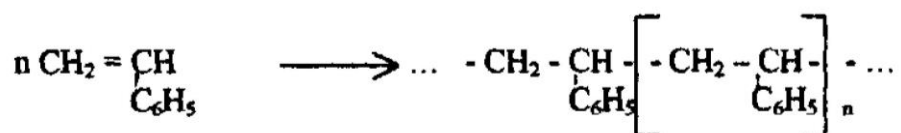
Основными источниками ароматических соединений являются каменноугольная смола и нефть. Из каменноугольной смолы получают некоторые применяемые в промышленности ароматические углеводороды. Важным источником ароматических соединений является нефть. Некоторые нефти, например, уральские и средне азиатские содержат значительные количества ароматических углеводородов, которые могут быть выделены перегонкой или химическими способами. Ароматические углеводороды можно получать из любой нефти, так как углеводороды других классов при высоких температурах в присутствии катализаторов могут превращаться в ароматические углеводороды (см. выше).

Бензол применяется в химической промышленности как основное исходное сырье в производстве красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, полиамидных смол и высокомолекулярных соединений, инсектицидов и т.д.

Толуол (метилбензол) применяют для получения взрывчатых веществ (тротил), бензойного альдегида, бензойной кислоты, хлористого бензила и синтетического волокна. Толуол широко применяется в качестве растворителя в переработке пластмасс, в производстве лаков, типографских красок, резины и в качестве компонента для высокооктановых бензинов.

Ксилолы (диметилбензолы) используются как компоненты моторного топлива, в производстве синтетических волокон (лавсан, терилен).

Этилбензол применяется преимущественно для получения стирола, который полимеризуется в полистирол.



Полимер обладает очень высоким электрическим сопротивлением и исключительно влагостоек, что делает его незаменимым материалом для изоляторов электротехники и электроники.

2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Программа малого лабораторного практикума для студентов заочной формы обучения включает выполнение двух лабораторных работ, позволяющих дать студентам представление о способах получения и важнейших свойствах предельных, непредельных, ароматических и циклических углеводов.

2.1 Предельные и непредельные углеводороды

Цель работы – на ряде качественных реакций познакомить студентов с простейшими лабораторными способами получения и некоторыми специфическими свойствами отдельных классов углеводородов: алканов, алкенов и алкинов.

Перед выполнением работы студент должен ознакомиться с основными теоретическими вопросами по данной теме, изучив материалы лекций, а также пособий. Все работы необходимо выполнять, соблюдая правила техники безопасности, обращая особое внимание на равномерное нагревание пробирки с реагентами во избежание выброса жидкости, разбрызгивания реакционной смеси и ожога лица и рук работающего. Работа с газоотводной трубкой требует внимательного отношения: убирать горелку из под пробирки с реакционной смесью можно после того, как нижний конец трубки удален из жидкости.

2.1.1. Получение и свойства метана

В сухую пробирку (а), снабженную пробкой с газоотводной трубкой, поместите смесь равных весовых частей обезвоженного уксуснокислого натрия или калия и натронной извести (рис.3).

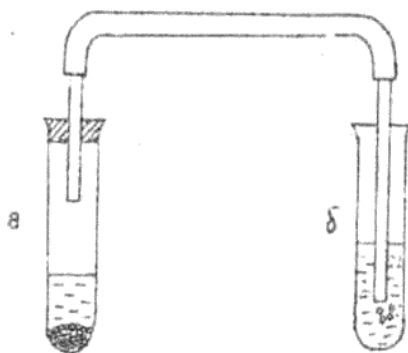


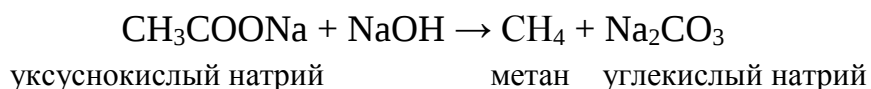
Рис. 3 – Прибор для получения углеводородов

а – пробирка с реакционной смесью; б – пробирка с раствором реагента

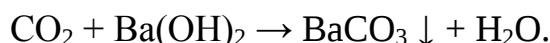
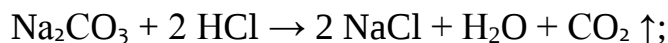
Держа пробирку в горизонтальном положении, нагрейте ее в пламени горелки и подожгите газообразный метан у конца газоотводной трубки. Метан горит голубоватым несветящимся пламенем.

Убедившись, что метан горит, сейчас же опустите конец газоотводной трубки в пробирку (б) с заранее приготовленным раствором перманганата калия (KMnO_4). Убедившись, что при пропускании метана обесцвечивания раствора не происходит (метан в данных условиях не окисляется), немедленно опустите конец газоотводной трубки в пробирку с бромной водой. Обесцвечивания желтой окраски не происходит: метан в данных условиях не реагирует с бромом, так как он является предельным, насыщенным углеводородом. Подобно метану и другие предельные углеводороды не реагируют с перманганатом калия и бромной водой, поэтому их называют парафинами.

Из данного опыта можно убедиться, что при нагревании уксуснокислого натрия с едким натром (практически берется натронная известь, то есть смесь едкого натра и гидроокиси кальция, так как чистый едкий натр разъедает стекло при нагревании) происходит образование метана:



Одновременно образуется углекислый натрий, наличие которого можно обнаружить, если после остывания пробирки добавить в нее 2-3 капли 2н HCl, то начнется выделение пузырьков CO₂. Если быстро соединить пробирку с газоотводной трубкой, опустив конец ее в заранее приготовленную пробирку с 2-3 каплями насыщенного раствора гидрата окиси бария Ba(OH)₂, можно заметить помутнение баритовой воды вследствие выделения белого осадка BaCO₃:

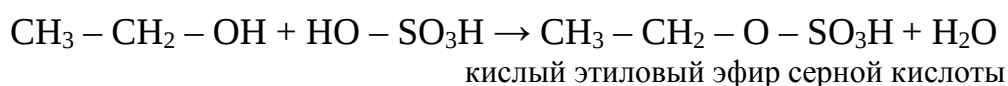


2.1.2 Получение и свойства этилена

В пробирку (а) налейте 0,5 мл этилового спирта и осторожно при взбалтывании добавьте 2 мл концентрированной серной кислоты. Для равномерного кипения жидкости опустите в пробирку со смесью кусочки фарфора, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Приготовьте пробирки (б): одну с подкисленным раствором KMnO₄, другую с бромной водой. Осторожно нагрейте пробирку (а) со смесью спирта и кислоты и пропустите выделяющийся газ через раствор KMnO₄ и бромную воду.

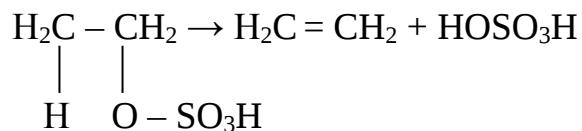
Не прекращая нагревания пробирки (а) со смесью спирта и кислоты, поднимите газоотводную трубку вверх и зажгите выделяющийся газ, обратите внимание на светимость пламени.

Разберемся в ходе проделанной реакции. При взаимодействии этилового спирта и концентрированной серной кислоты происходит выделение воды также, как при образовании соли при смешении основания и кислоты. Получается сложный кислый эфир серной кислоты аналогичный кислой соли серной кислоты:



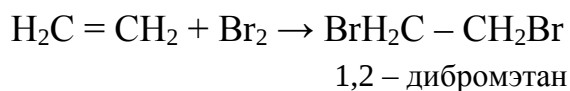
При нагревании кислого сложного эфира остаток серной кислоты отщепляет атом водорода, стоящий у соседнего атома углерода. При этом ре-

генерируется серная кислота и выделяется газообразное непредельное соединение (этилен):

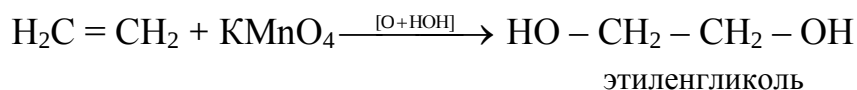


Получение этилена из этилового спирта является частным случаем получения непредельных углеводородов из спиртов.

В отличие от насыщенных углеводородов ряда метана с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ углеводороды ряда этилена с общей формулой C_nH_{2n} содержат на 2 атома водорода меньше и являются непредельными, ненасыщенными соединениями. Согласно распространенным в наше время электронным представлениям двойная связь представляет собой сочетание прочной σ -связи и малоустойчивой π -связи. В ряде случаев π -связь легко разрывается и по месту разрыва происходит присоединение различных элементов – брома, кислорода и т. п. Например, из этилена при действии брома получается 1,2-дибромэтан:



Присоединение брома мы легко можем наблюдать по исчезновению желтой окраски бромной воды. Аналогично происходит присоединение кислорода при добавлении марганцовокислого калия. В водной среде, наряду с кислородом, этилен присоединяет молекулу воды и образует двухатомный спирт – этиленгликоль.



При этом, происходит разрушение марганцовокислого калия, обнаруживающееся по исчезновению розовой окраски раствора. Розовый раствор марганцовокислого калия и желтого раствор брома (бромная вода) являются реактивами на двойную связь.

2.1.3 Получение и свойства ацетилена

В пробирку (а) налейте 1-2 мл воды, опустите небольшой кусочек карбида кальция, вставьте неплотный комочек ваты и быстро закройте пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся ацетилен пропустите через раствор марганцовокислого калия и бромной воды. При этом наблюдается их обесцвечивание. Обратите внимание на характерный запах технического ацетилена, обусловленного наличием ядовитых примесей (фосфористого водорода PH_3). Химически чистый ацетилен не имеет запаха.

Газоотводную трубку поднимите вверх и подожгите выделяющийся газ, убедившись, что он горит светящимся и даже коптящим пламенем, немедленно погасите пламя.

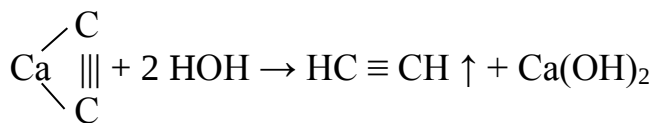
Образование ацетиленидов

Приготовление аммиачного раствора закиси меди: к 1 г однохлористой меди добавьте 1-2 мл концентрированного водного раствора аммиака и 10 мл воды; смесь сильно встряхните и дайте ей отстояться. Раствор осторожно слейте и используйте для дальнейшей работы.

В пробирку поместите 2 мл аммиачного раствора закиси меди, пропустите ток газообразного ацетилена. Выпадает красный осадок ацетиленида меди ($\text{Cu} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Cu}$).

В пробирку по окончании выделения ацетилена добавьте одну каплю спиртового раствора фенолфталеина. Появляется ярко-красное окрашивание.

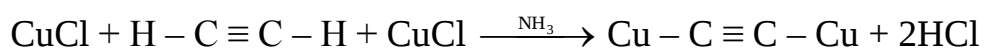
Под действием воды на карбид кальция происходит экзотермическая реакция с образованием газообразного ацетилена и гидроксида кальция:



Наличие гидроксида кальция доказывается покраснением спиртового раствора фенолфталеина. Наличие ацетилена обнаруживается по его горению и образованию ацетиленида меди.

Попробуйте подсчитать, сколько процентов углерода содержится в молекуле метана CH_4 этана C_2H_6 и в молекуле ацетилена C_2H_2 . Вам станет ясно, почему метан и этан горят несветящимся пламенем, а ацетилен в обычных условиях горит светящимся и даже коптящим пламенем. При сжигании ацетилена в обычных горелках, в которые в место воздуха подается кислород, развивается очень высокая температура. Это широко используется в технике при так называемой автогенной сварке и резке металлов.

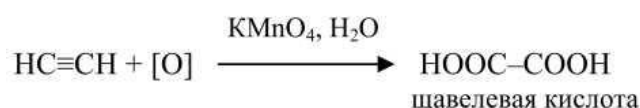
Образование ацетиленида меди можно выразить уравнением:



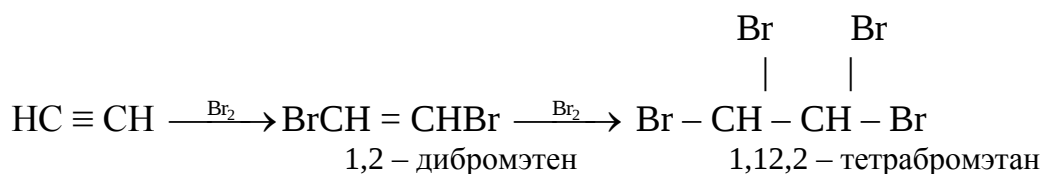
Ацетиленид меди образуется только в присутствии аммиака (практически берется аммиачный раствор однохлористой меди CuCl). Аммиак необходим для связывания, выделяющегося при реакции хлористого водорода. Реакция эта очень чувствительна, ее применяют для открытия следов ацетилена в воздухе цехов промышленных предприятий, где используется ацетилен.

Ацетиленид меди требует осторожного обращения. В высушенном виде он очень опасен, так как взрывается при ударе или нагревании.

Непределенный характер ацетилена, обусловленный согласно электронным представлениям двумя непрочными π -связями, обнаруживается по обесцвечиванию розового раствора KMnO_4 и желтого раствора бромной воды. В условиях опыта в первом случае происходит окисление ацетилена по мосту разрыва π -связей с промежуточным образованием щавелевой кислоты, которая далее окисляется до диоксида углерода:



Во втором случае – по месту разрыва π -связей присоединяется бром с образованием тетрабромэтана:



2.1.4 Контрольные вопросы к работе «Предельные и непредельные углеводороды»

1. Дайте определение явлению изомерии. Какие виды изомерии характерны для алканов, алкенов, алкинов?

2. Какие виды номенклатуры используются для названия алканов? Что такое алкильные радикалы? Напишите и назовите все алкильные остатки, которые могут быть получены из пропана и изомерных бутанов.

3. Какие промышленные способы получения алканов вы знаете? Как получают предельные углеводороды в лаборатории? Получите пропан всеми известными способами.

4. Что такое «гибридизация» и в каком гибридном состоянии находится атом углерода в алканах? Что такое σ -связь, дайте ей характеристику. Какие типы реакций характерны для алканов? Каков механизм реакции замещения в алканах? Напишите реакции сульфохлорирования для 2-метилбутана, реакцию нитрования изобутана (по Коновалову).

5. Укажите основные принципы рациональной и систематической номенклатуры алкенов. Объясните геометрическую изомерию алкенов с точки зрения строения двойной связи.

6. Рассмотрите строение алкенов (sp^2 – гибридизация). Дайте характеристику химических свойств алкенов исходя из особенностей их строения.

7. Как окисляются этиленовые углеводороды в зависимости от условий? Рассмотрите реакцию окисления алкенов сильными окислителями и реакцию озонирования. Как можно использовать эти реакции для установления строения алкенов?

8. Рассмотрите основные промышленные и лабораторные способы получения алкинов. Получите диметилацетилен всеми возможными способами.

9. В каком гибридном состоянии находится атом углерода, образующий тройную связь в алкинах? Какие химические свойства характерны для ацетиленовых углеводородов, исходя из их строения?

10. Напишите для метилацетилена: а) реакцию металлизирования; б) реакцию с формальдегидом.

11. Что такое полимеризация? Какие типы полимеризации в ряду алкенов вам известны? Укажите продукты ди-, три- и тетрамеризации ацетилена.

2.2 Ароматические углеводороды и их производные

Цель работы – на ряде качественных реакций познакомить студентов с важнейшими химическими свойствами (реакциями замещения в бензольное кольцо и боковую цепь, окисления), а также способами получения производных ароматических углеводородов.

Выполнению работы должно предшествовать детальное изучение соответствующих теоретических разделов, ознакомление с методикой работы и основными правилами безопасной работы с используемыми веществами.

Реактивы: толуол, смесь ксилолов, раствор KMnO_4 , бромная вода, 10%-ый раствор брома в четыреххлористом углероде (CH_2Cl_2), 10%-ый раствор H_2SO_4 , железные опилки.

2.2.1 Окисление ароматических углеводородов

В пробирку налейте 1-2 мл раствора KMnO_4 и 1 мл 10%-ой серной кислоты. Затем добавьте в пробирку 0,5 мл толуола. Сильно встряхните про-

бирку в течение нескольких минут. Изменится ли цвет раствора KMnO_4 в пробирке? Почему? Тот же опыт повторите с ксилолом. Напишите уравнения происходящих реакций.

2.2.2 Бромирование ароматических углеводородов

В две сухие пробирки налейте по 0,5 мл толуола и ксилола и добавьте 1-2 мл бромной воды. Изменяется ли окраска раствора? Попробуйте нагреть пробирки или осветить их лампой (60 Вт или более) на расстоянии 2-3 см.

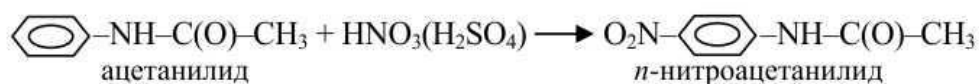
В две сухие пробирки с 1-2 мл толуола прилейте по 1-2 мл раствора брома в CHCl_3 и добавьте в одну из пробирок в качестве катализатора немного железных опилок. Осторожно нагрейте пробирки на водяной бане до кипения. Выделение бромистого водорода можно обнаружить по изменению цвета влажной лакмусовой бумажки, внесенной в пробирку. Какой из углеводородов – ксилол или толуол – бромруется быстрее?

Пробирки с продуктами бромирования ксилола и толуола охлаждаются, в каждую из них погружают полоску фильтровальной бумаги, свернутой жгутом так, чтобы жидкость смочила бумагу. Вынув полоски бумаги, подсушивают их на воздухе и время от времени по мере высыхания (осторожно!) определяют запах смоченной части бумаги. Бромистый водород и четыреххлористый углерод улетучиваются очень быстро, затем испаряется взятый в избытке толуол или ксилол. После этого следует установить различие запаха оставшихся на полосках продуктов бромирования – это позволит установить направление реакции бромирования в каждом случае.

Напишите уравнения реакций бромирования толуола и ксилола в присутствии катализатора (железо), а так же под действием УФ облучения. Каков механизм этих реакций?

2.2.3. *p*-Нитроацетанилид

Основная реакция:



Реактивы: ацетанилид 5 г; азотная кислота ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) 2,4 мл; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) 14 мл.

В термостойком стакане растворяют 5 г тонко измельченного ацетанилида в 10 мл концентрированной серной кислоты. Смесь перемешивают до получения прозрачного раствора. Температура при этом не должна превышать 25°C (при более высокой температуре может произойти гидролиз ацетанилида). Раствор ацетанилида в серной кислоте охлаждают смесью льда и соли. Затем в охлажденный до 5°C раствор постепенно приливают при постоянном перемешивании нитрующую смесь, состоящую из 4 мл концентрированной серной и 2,4 мл азотной кислоты. Температура во время нитрования не должна превышать 15°C . Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 30-45 минут, а потом выливают в 250-300 мл охлажденной льдом воды. Выпавший в осадок *p*-нитроацетанилид отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой. Перекристаллизовывают из этилового спирта.

p-Нитроацетанилид – кристаллическое вещество бледно-желтого цвета. Температура плавления 207°C . Трудно растворяется в большинстве органических растворителей.

2.2.4 Контрольные вопросы к работе «Ароматические углеводороды и их производные»

1. Изомерия и номенклатура одноядерных ароматических углеводородов. Способы получения бензола и его гомологов.
2. Условия ароматичности и признаки ароматичности. На примере бензола и его гомологов приведите особенности превращений в реакциях

замещения, присоединения, окисления.

3. Механизм электрофильного ароматического замещения S_E . Ориентанты первого и второго рода.

4. Правила замещения в ароматическом ядре.

5. В чем принципиальное различие механизмов реакций замещения S_R и S_E ? Приведите варианты протекания реакций замещения на примере толуола, бензойной кислоты.

6. Какие вещества образуются при нитровании: а) толуола; б) фенола; в) хлорбензола; г) нитробензола; д) бензойной кислоты? В каких случаях реакция протекает наиболее быстро и наиболее медленно? Ответ мотивируйте.

7. На примере нитрования ацетанилида и фенола покажите механизмы реакций.

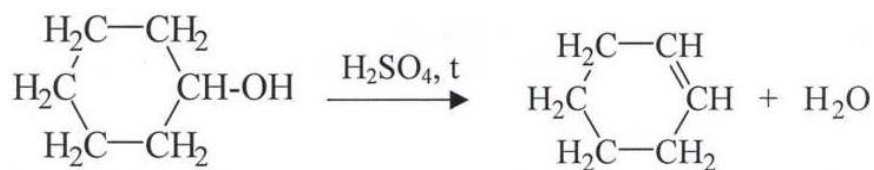
2.3 Циклические углеводороды и их производные

2.3.1 Циклогексен

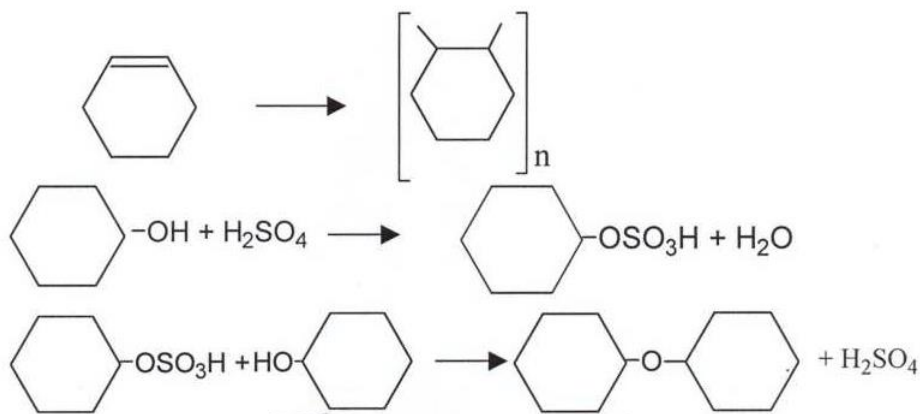
Цель работы – ознакомить студентов с лабораторным способом получения производного циклогексана-циклогексеном и его некоторыми химическими свойствами.

Внимание! Циклогексен – ЛВЖ, работать надо под тягой. Не допустим перегрев реакционной массы. Потемнение раствора связано с образованием смол или полимеров.

Основная реакция:



Побочные реакции:



Реактивы: циклогексанол 7,5 г; серная кислота 0,3 мл ($\rho = 1,83$ г/см).

В круглодонную колбу Вюрца на 50 мл, соединенную с насадкой Вюрца и холодильником Либиха, помешают 7,5 г циклогексанола и 0,3 мл серной кислоты, и нагревают на масляной бане. Установка аналогична представленной на рис. 4, (можно без термометра в колбе, но обязательны пипетки). Масляная или песчаная баня нагревается до 130-140 °С .

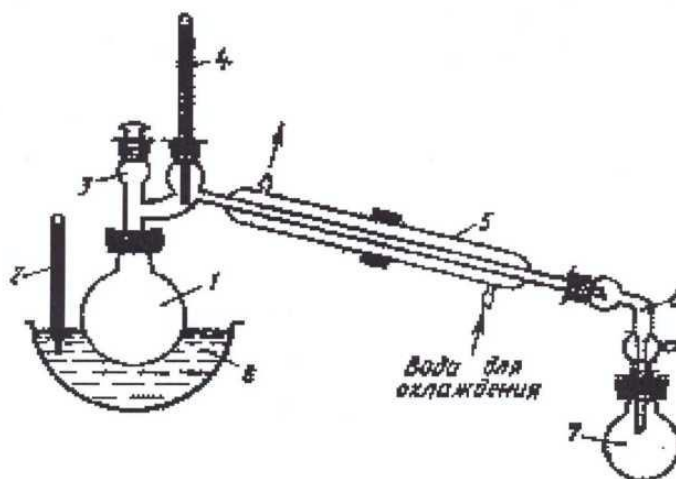


Рис. 4 – Установка для простой перегонки при атмосферном давлении

1 – круглодонная колба; 2,4 – термометры; 3 – насадка Вюрца;

5 – холодильник Либиха; 6 – алонж; 7 – приемник; 8 – баня.

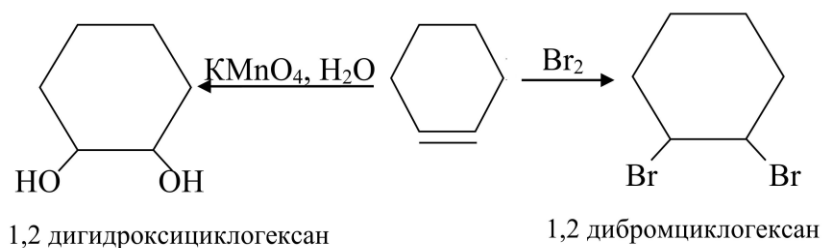
Образующийся циклогексен отгоняют в течение 1-1,5 часа, дистиллят насыщают поваренной солью (высаливание), отделяют циклогексен в делительной воронке, высушивают хлористым кальцием и подвергают фрак-

ционной перегонке. Собирают фракцию, кипящую в интервале температур 82-85 °С. Температура кипения чистого циклогексена 84 °С.

Выход 5-5,5 г.

Циклогексен представляет собой бесцветную жидкость с острым запахом.

Полученный продукт реагирует с раствором KMnO_4 и бромной водой с обесцвечиванием:



2.3.2 Контрольные вопросы к разделу «Циклогексен»

1. Способы получения, номенклатура и особенности изомерии циклоалканов.

2. Химические свойства циклоалканов. В чем заключается общность и различие в свойствах алканов и циклоалканов? Объясните причину неустойчивости и повышенной реакционной способности малых циклов.

3. Объясните механизм реакций для циклопропана и циклогексана. Какой углеводород и как будет реагировать с соляной и серной кислотами? Как протекает их взаимодействие с азотной кислотой?

4. Какими реакциями можно различить этилциклопропан и пентан?

5. Современная трактовка строения циклопропана. Что такое банановые связи?

6. Объясните устойчивость пяти- и шестичленных циклоалканов по теории Сакса-Мора.

3 УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

3.1 Указания к выполнению контрольных работ и решению типовых задач

В соответствии с программой курса «Химия углеводов» студенты бакалавриата направления «Сервис» выполняют контрольную работу, состоящую из двенадцати индивидуальных заданий по темам алканы, алкены, алкины, диены, циклоалканы, арены.

Следует отметить, что выполнение данных контрольных работ представляет определенные трудности вследствие большого объема фактического материала и значительного количества новых понятий, особенностей механизмов реакций, специфических свойств данных классов органических соединений и тесной взаимосвязи всех ранее изученных разделов курса между собой. Для понимания реакционной способности углеводов, их свойств, взаимных превращений необходимо изучать курс последовательно; не следует механически запоминать формулы, уравнения реакций т.п. Важно уяснить особенности строения вышеназванных классов углеводов, сущность их взаимных превращений. Решение должно содержать химические уравнения и формулы соединений в структурном виде, например: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, исключив молекулярные формулы, например, C_4H_{10} . Все приведенные промежуточные и конечные продукты реакции должны быть обязательно названы.

Чтобы помочь студентам применять теоретические знания к решению задач, в пособии даны рекомендации по теоретическим аспектам химии углеводов (раздел 1) и примеры решения типовых задач.

Вариант контрольной работы студенту определяет преподаватель, либо он находит его сам по таблице в соответствии со своим личным шифром.

3.2 Перечень задач для выполнения контрольных работ

Таблица

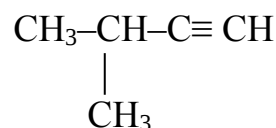
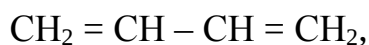
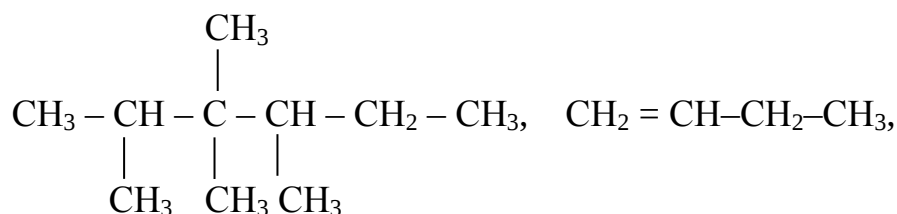
Варианты контрольных работ

Номер варианта		Номер задач, относящихся к данному варианту											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
01	26	1	4	18	22	35	40	52	55	69	74	86	91
02	27	2	5	19	23	36	41	53	56	70	75	87	92
03	28	3	6	20	24	37	42	54	57	71	76	88	93
04	29	4	7	21	25	38	43	55	58	72	77	89	94
05	30	5	8	22	26	39	44	56	59	73	78	90	95
06	31	6	9	23	27	40	45	57	60	74	79	91	96
07	32	7	10	24	28	41	46	58	61	75	80	92	97
08	33	8	11	25	29	42	47	59	62	76	81	93	98
09	34	9	12	26	30	43	48	60	63	77	82	94	99
10	35	10	13	27	31	44	49	61	64	78	83	95	100
11	36	11	14	28	32	45	50	62	65	79	84	96	101
12	37	12	15	29	33	46	51	63	66	80	85	97	99
13	38	13	16	30	34	47	52	64	67	81	86	98	100
14	39	14	17	31	35	43	58	65	77	82	91	94	99
15	40	15	28	32	44	49	59	66	78	83	90	96	100
16	41	16	31	33	45	50	64	67	79	84	92	97	101
17	42	17	23	34	41	51	57	68	75	85	93	99	100
18	43	1	11	37	42	52	59	71	78	80	83	94	97
19	44	2	9	20	27	38	45	53	67	72	79	89	93
20	45	3	14	21	32	39	50	65	73	82	85	90	96
21	46	4	15	22	33	40	51	55	66	74	86	91	97
22	47	5	16	23	35	41	52	56	67	75	87	92	98
23	48	6	17	24	37	42	53	57	68	76	88	93	99
24	49	7	18	25	39	43	55	58	69	77	89	94	100
25	50	8	19	26	40	44	59	65	73	78	90	95	101

Задачи 1-17. Изомерия и номенклатура алифатических углеводородов

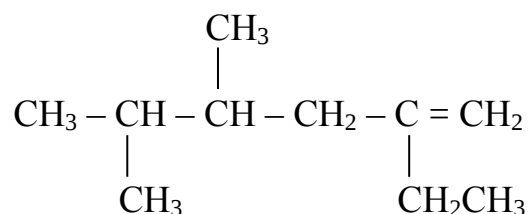
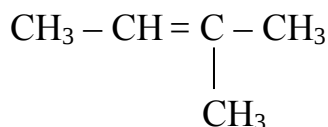
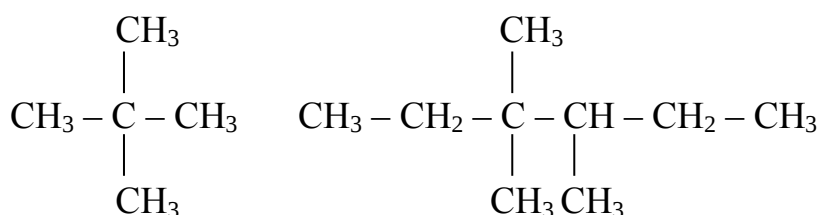
1. Напишите структурные формулы и дайте названия по рациональной и систематической номенклатуре для углеводородов, имеющих в молекуле четыре атома углерода и относящихся к гомологическим рядам алканов, алкенов и алкадиенов.

2. Дайте рациональные и систематические названия для следующих соединений:



3. Напишите формулы возможных изомеров C_4H_{10} , C_4H_8 , C_4H_6 , и назовите их по систематической и рациональной номенклатурам.

4. Назовите по систематической и рациональной номенклатурам следующие соединения:

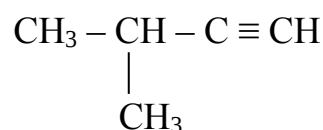
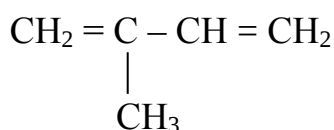
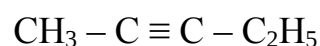
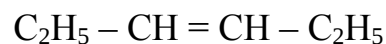
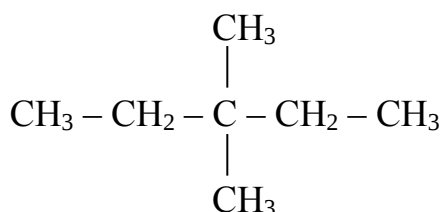


5. Напишите формулы 2,2-диметилбутана; 2,3-диметилбутена-2; 3,3-ди-метилбутина-2; 2,2-диметил-3-изопропилгексана и дайте им названия по рациональной номенклатуре.

6. Напишите формулы α,α -диэтилэтилена; 2,3-диметилбутена-2; гексина-2; тетраметилметана; изопропилацетилен. Подсчитайте в них количество σ - и π - связей.

7. Напишите формулы триметилэтилметана, изопропилэтилена, метилизопропилацетилен, пентадиена-1,3.

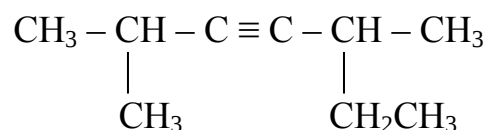
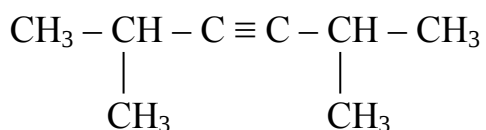
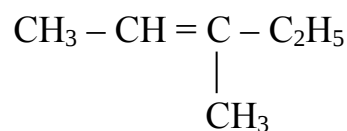
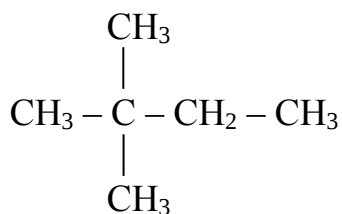
8. Назовите по систематической и рациональной номенклатуре соединения:



9. Напишите формулы и назовите по рациональной и систематической номенклатурам изомеры октана, содержащие третичные и четвертичные углеродные атомы.

10. Напишите формулы и назовите по рациональной и систематической номенклатурам все изомеры гексана. Какой из этих изомеров имеет максимальную температуру кипения?

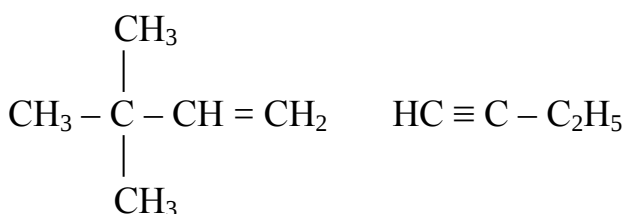
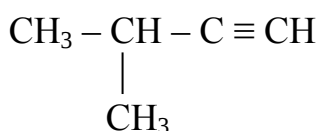
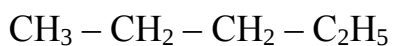
11. Назовите следующие соединения по рациональной и систематической номенклатурам:



12. Напишите формулы: пентадиена-1,3; гексадиена-1,4; метилизопропилацетилен; 2,3-диметилпентана.

13. Напишите структурные формулы и назовите по рациональной номенклатуре следующие соединения: пентен-1; 2-метилбутен-1; 3-метилпентен-2; 2,3-диметилбутен-2. Для каких из этих соединений характерна геометрическая цис-транс-изомерия?

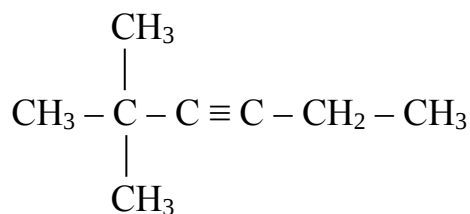
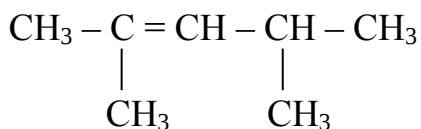
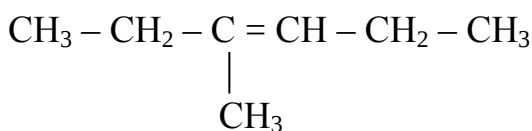
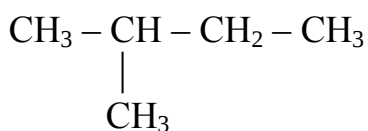
14. Дайте рациональные и систематические названия следующим соединениям:



15. Напишите структурные формулы и назовите по рациональной номенклатуре следующие углеводороды: 2,5-диметилгексан; 2,4-диметил-4-этилоктан; 2,3-диметил-3-гексен; 2,2,5-триметил-3-гексин.

16. Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре следующие углеводороды: метилизобутилметан, триметил-втор.-бутилметан; α, β -диметил- α -этилэтилен, метилизобутилацетилен.

17. Назовите следующие углеводороды по рациональной и систематической номенклатурам:



Задачи 18 - 34. Получение и свойства насыщенных углеводородов (алканов)

18. Укажите, из каких галоидных алкилов, пользуясь реакцией Вюрца, можно получить гексан, 2,3-диметилбутан, 2-метил-3-этилгексан.

19. По реакции Вюрца необходимо получить 2-метилбутан. Какие из галоидных алкилов надо использовать в качестве исходных веществ?

20. При гидрировании каких алкенов, алкинов и алкадиенов можно получить 2-метилбутан? Назовите исходные непредельные углеводороды по систематической номенклатуре.

21. Какие углеводороды образуются:

- а) при нагревании с NaOH маслянокислого натрия;
- б) при электролизе водного раствора калиевой соли изомасляной кислоты? Назовите получающиеся соединения по систематической номенклатуре.

22. При хлорировании бутана на свету при 25 °С, образуется 28 % хлористого *n*-бутила и 72 % хлористого втор.-бутила. Оцените относительную реакционную способность первичного и вторичного атомов водорода в этих условиях.

23. Образец 2-метилпропана смешивают с равным объемом хлора и проводят реакцию при нагревании. Продукты реакции – 2-хлор-2-метилпропан и 1-хлор-2-метилпропан образуются в мольном соотношении 1:2. Какой водородный атом замещается легче - у первичного или у третичного углеродного атома? Ответ обоснуйте.

24. 2-Метилпропан подвергнут хлорированию, смесь монохлорпроизводных обработали металлическим натрием. Какие углеводороды могут быть получены в результате этих реакций?

25. Напишите формулы изомерных монохлорпроизводных, образующихся при хлорировании 2,2,4-триметилпентана. Каким может быть отно-

сительное содержание изомеров (в % масс), если соотношение скоростей замещения водорода у первичного, вторичного и третичного углеродных атомов составляет 1 : 3,3 : 4,4 ?

26. При нитровании алканов при повышенной температуре (450 °С) одновременно происходит и крекинг (расщепление) углеродной цепи. Какие нитросоединения получатся в этом случае при нитровании пропана?

27. Вещество имеет состав 83,3 % углерода и 16,7 % водорода. При комнатной температуре оно газообразное; 1 литр пара этого вещества весит 3,21 г (условия нормальные). Каковы его молекулярная и наиболее вероятная структурная формулы?

28. При нитровании одного из изомеров пентана получено только первичное нитросоединение. Напишите уравнение этой реакции и предложите синтез исходного углеводорода по реакции Вюрца.

29. Напишите реакции дегидрирования (с отщеплением одной молекулы водорода): этана, бутана, изобутана.

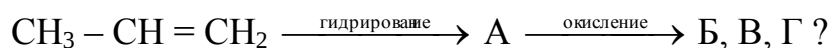
30. В чем сущность и практическое значение процесса крекинга предельных углеводородов? Какие химические реакции его характеризуют? Разберите механизм этих реакций на примере крекинга бутана.

31. Какова структурная формула углеводорода C_5H_{12} , если он при окислении переходит в третичный спирт, а при реакции с азотной кислотой – в третичное нитросоединение?

32. Как можно получить *n*-бутан из указанных соединений: а) *n*-бутилбромид; б) хлористого этила; в) втор.-бутилбромид; г) 2-бутена; д) валеиановой кислоты; е) пропионовой кислоты? Приведите схемы реакций.

33. Предложите методы получения 2,3-диметилбутана из соединений, содержащих в молекуле 3, 4, 6 или 7 атомов углерода.

34. Какие соединения могут получиться при следующих превращениях:



Задачи 35 - 51. Получение и свойства этиленовых углеводородов (алкенов)

35. Напишите реакции получения бутена-1: а) дегидратацией соответствующего спирта; б) дегидробромированием соответствующего монобромпроизводного; в) дегидрированием соответствующего предельного углеводорода.

36. Какие соединения получатся при присоединении HI к этилэтилену, изопропилэтилену и триметилэтилену? Назовите их по систематической номенклатуре.

37. Сформулировать правило Марковникова и объяснить с электронной точки зрения присоединение электрофильных частиц к более гидрогенизированному углеродному атому.

38. Напишите структурные формулы этиленовых углеводородов, при гидрохлорировании которых можно получить: 2-хлор-2,4-диметил-пентан; 2-хлор-3,4,5-триметилгексан.

39. При озоноллизе какого алкена C_6H_{12} образуется смесь изомерных альдегида и кетона?

40. Предложите схемы превращений: а) 1-бутена в 2-бутен; б) пропилена в 2,3-диметил-2-бутен; в) 2-метилпентана в 2-метил-2-пентен; г) 1-бром-3-метилбутан в 2-метил-2-бутен.

41. Напишите структурные формулы: а) изопропилэтилена; б) α,α -диметилэтилена; в) α,β -диметилэтилена; г) α,α -метилизопропилэтилена; д) α,β -ди-трет.-бутилэтилена. Назовите их по современной международной номенклатуре (IUPAC).

42. Напишите уравнения реакций окисления пропилена и α,β -диметилэтилена в различных условиях: а) горение на воздухе; б) действие кислорода воздуха в присутствии катализатора; в) действие разбавленного рас-

твора KMnO_4 на холоде; г) действие концентрированного раствора KMnO_4 в присутствии кислоты при нагревании.

43. При окислении в жестких условиях углеводорода C_7H_{14} образовалась уксусная CH_3COOH и изовалериановая $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ кислоты. Какова формула исходного алкена? Назовите его.

44. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:

а) пентен-1 $\rightarrow$ пентен-2;

б) 3-метил-1-бутен $\rightarrow$ 2-метил-2-бутен ?

45. Каким путем можно осуществить следующие превращения:

а) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{Br} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$;

б) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$?

46. Определите молярную массу, знач, сто 7 г этого вещества присоединяют 16 г брома. Напишите структурные формулы изомеров этого алкена и назовите их.

47. Установите строение алкена, если при его окислении образовались пропионовая кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, диоксид углерода и вода.

48. Спирт молекулярной формулы $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ путем дегидратации превратили в алкен C_6H_{12} , а при окислении последнего хромовой смесью получили ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{O}$. Какое строение имеют алкен и исходный спирт?

49. Какое соединение образуется при взаимодействии пропилена с чистым водородом в присутствии пероксидов? Приведите механизм реакции. Способны ли HCl и HI к такому взаимодействию? Дайте объяснение.

50. Напишите реакции 2-бутена: а) с бромом при 25°C ; б) с хлором и водой; в) с хлористым водородом; г) с бромистым водородом в присутствии пероксидов; д) с хлором при 450°C ; е) с серной кислотой; ж) с водой.

51. Как химическим путем отличить и разделить: а) *n*-гексан и 2-гексен; б) 2-гексен и 3-гексен ?

Задачи 52 - 68. Алкины и диены

52. Напишите схемы реакций, которые необходимы для осуществления следующих превращений:

- а) 3-метилбутен-1 $\rightarrow$ 3-метилбутин-1;
- б) изоамиловый спирт $\rightarrow$ 3-метилбутин-1;
- в) пропилен $\rightarrow$ 1,5-гексадиен.

53. На изопентиловый (изоамиловый спирт) подействовали последовательно концентрированной серной кислотой, бромом, спиртовым раствором едкого кали, амидом натрия, 2-бромпропаном. Напишите схему превращений, назовите промежуточные и конечные продукты.

54. Напишите уравнения реакции Кучерова пропина-1 и диметилацетилена.

55. Какие соединения получатся при взаимодействии метилацетилена с уксусной кислотой, синильной кислотой и соляной кислотой?

56. Какие соединения получатся при действии на метилацетилен следующих реагентов: водорода, брома, бромистого водорода, воды в присутствии сульфата ртути, синильной кислоты, амида натрия, аммиачного раствора нитрата серебра, концентрированного раствора перманганата калия?

57. Из ацетилена получить следующие соединения: 1,1,2,2-тетрахлорэтан, уксусный альдегид, винилацетилен, винилхлорид, акрилонитрил, винилацетат. Напишите уравнения соответствующих реакций.

58. Продукт 1,4-присоединения брома к алкадиену при озонолизе дает бромацетон $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CO} - \text{CH}_3$. Какое строение имеет исходный углеводород?

59. Напишите структурные формулы ацетиленовых и диеновых углеводородов, дающих при гидрировании 2-метилпентан.

60. Какие соединения образуются в результате присоединения уксусной кислоты к ацетилену? Какой полимер получится при полимеризации последнего соединения?

61. Какими реакциями можно различить изомерные соединения: 1,3-пентадиен, 2-метил-1,3-бутадиен, 1-пентин, 2-пентин?

62. Какова структурная формула углеводорода C_4H_6 , если он присоединяет 4 атома брома, в условиях реакции Кучерова образует метилэтилкетон $CH_3 - CO - CH_2 - CH_3$, а с аммиачным раствором оксида меди дает черный осадок? Написать уравнения всех указанных реакций.

63. Какое строение имеет диен C_5H_8 , если при его озоноллизе образуются формальдегид CH_2O , уксусный альдегид CH_3CHO и глиоксаль $OHC - CHO$?

64. Определите строение углеводорода, если при его окислении образуются уксусная $CH_3 - COOH$ и пировиноградная $CH_3 - C(O) - COOH$ кислоты, а также углекислый газ.

65. Напишите уравнения реакций:

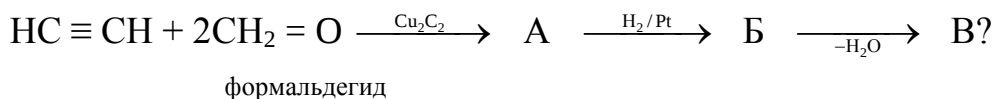
а) 1,2- и 1,4- присоединения хлористого водорода к 2-метил-1,3-бутадиену;

б) диенового синтеза между дивинилом и кротоновым альдегидом $CH_3 - CH = CH - CHO$.

66. При взрыве смеси, состоящей из одного объема газообразного углеводорода и 2,5 объемов кислорода, получилось 2 объема диоксида углерода и 1 объем водяного пара. Какова формула исходного углеводорода?

67. Из карбида кальция получите 1-бутин.

68. Какое соединение образуется в результате следующих последовательных превращений:



Задачи 69 - 85. Алициклические углеводороды

69. Какие соединения получатся при действии цинка на следующие дигалогенопроизводные: 1,3-дибромпентан; 2,4-дихлорпентан; 1,4-ди-бромгексан; 1,4-дихлорпентан? Назовите полученные соединения.

70. Напишите уравнение реакции получения циклопентана из кальциевой соли адипиновой кислоты.

71. Напишите уравнения реакций взаимодействия циклопропана и циклопентана с бромом и бромистым водородом. Назовите полученные соединения.

72. Получите из соответствующих нециклических дигалогенопроизводных метилциклопропан и 1,2-диметилциклобутан.

73. Напишите структурные формулы изомерных циклоалканов C_6H_{12} с пятичленным, четырехчленным и трехчленным кольцом. Какие из них склонны к цис-транс-изомерии?

74. Напишите уравнения реакций циклопропана и циклобутана с бромом и бромистым водородом. Как относятся к указанным реагентам в тех же условиях циклопентан и циклогексан?

75. Сравните отношение циклопропана и пропилена к разбавленному водному раствору $KMnO_4$. Напишите уравнения соответствующих реакций.

76. С помощью каких химических реакций можно различить циклопропан и пропан?

77. При действии брома на циклоалкан C_5H_{10} было получено бромпроизводное с содержанием брома 53,7 %. Каково строение исходного углеводорода и полученного бромпроизводного?

78. Сравните химические свойства пропилена и циклопропана. Объясните сходство и различие.

79. При действии брома на циклоалкан C_5H_{10} было получено бромпроизводное с содержанием брома 69,6 %. Каковы возможные структуры ис-

ходного углеводорода?

80. Какие вещества получатся при гидрировании метилциклопропана, метилциклобутана и метилциклопентана? Для какого из указанных соединений реакция гидрирования идет в более мягких условиях?

81. Какая качественная реакция позволяет отличить 1,2-диметилциклопропан от циклопентана?

82. При гидрировании бензола над платиновым катализатором при 180 °С образуется циклопарафиновый углеводород. При дегидрировании полученного циклоалкана над тем же катализатором при 300 °С снова образуется бензол. Написать уравнения протекающих при этом реакций.

83. Написать уравнения следующих реакций метилциклопропана:

- а) взаимодействие с водородом в присутствии катализатора;
- б) взаимодействие с бромом;
- в) взаимодействие с бромистым водородом.

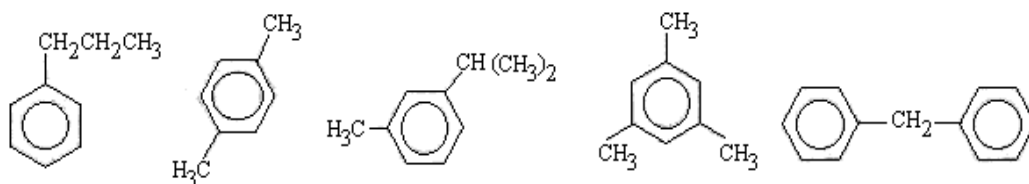
84. Напишите схему, с помощью которой можно превратить циклогексанол в циклопентан.

85. Какие вещества получатся при гидрировании циклопропана, циклобутана и циклогексана и какие - при их окислении? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Задачи 86 -101. Ароматические углеводороды

86. Напишите структурные формулы и назовите изомерные ароматические углеводороды общей формулы C_8H_{10} .

87. Назвать по рациональной и систематической номенклатурам следующие ароматические углеводороды:



88. Назовите вещества, образующиеся при каталитической дегидроциклизации (ароматизации) следующих парафиновых углеводородов: гептана, 2-метилгексана, *n*-октана, 4-метилгептана, 2,5-диметилгексана, 2-метил-5-этилгептана.

89. Напишите формулы гомологов бензола, образующихся при действии металлического натрия на смесь: а) хлорбензола и хлористого изопрпила; б) *n*-бромтолуола и втор.-бутилбромида. Какие побочные продукты могут при этом образоваться?

90. Исходя из бромбензола и других необходимых реагентов, получите пропиленбензол и изобутиленбензол.

91. Каким образом, имея в качестве исходного органического вещества только ацетилен, можно получить: этиленбензол, стирол?

92. Предложите три пути синтеза пропиленбензола из бензола.

93. Какие вещества получатся при алкилировании бензола следующими веществами: хлористым этилом, пропиленом, вторичным бутиловым спиртом? Укажите условия реакции.

94. Какова возможная структурная формула углеводорода состава C_8H_8 , если известно, что он обесцвечивает бромную воду и щелочной раствор перманганата калия на холоде, а при окислении его хромовой смесью образуется бензойная кислота?

95. Предложите схему синтеза *n*-нитроэтиленбензола из бензола. Объясните, какой заместитель следует ввести в ядро раньше.

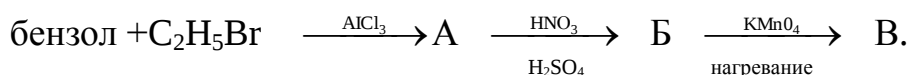
96. Как, исходя из бензола, получить *n*-нитрохлорбензол и *m*-нитрохлорбензол?

97. Толуол бромировали на холоде в присутствии железа в качестве катализатора. Монобромпроизводное подвергли дальнейшему бромированию, но уже при нагревании и ультрафиолетовом облучении. Напишите схемы проведенных реакций и назовите полученные соединения.

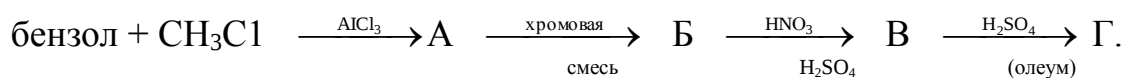
98. Какие вещества преимущественно получатся при нитровании соединений: *n*-нитротолуола, *m*-хлортолуола, *m*-дихлорбензола, *o*-фторметоксибензола, *m*-диметоксибензола, *n*-фенолсульфокислоты, *n*-оксиметилбензола?

99. Укажите метод синтеза и необходимые реагенты для получения из бензола следующих соединений: *n*-бромбензойной кислоты, *o*-хлортолуола, *m*-бром-нитробензола, *o*-хлорнитробензола, *m*-нитроацетофенона, *n*-хлор-бензолсульфокислоты, 1-хлор-2,4-динитробензола.

100. Расшифруйте следующую схему превращений:



101. Расшифруйте следующую схему превращений:



Укажите метод синтеза и необходимые реактивы для превращения толуола в *n*-нитробензойную кислоту и *m*-нитробензойную кислоту.

Приводим примеры решения типовых задач по основным разделам курса «Химия углеводородов».

Пример. Назовите углеводороды, которые можно получить при сплавлении с щелочью: а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$; б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COONa}$.

Решение. При сплавлении со щелочью щелочных солей одноосновных карбоновых кислот образуются алканы и выделяется карбонат Na или K.



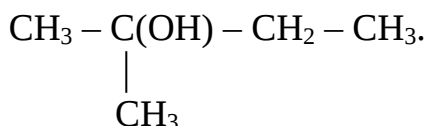
этан



изобутан

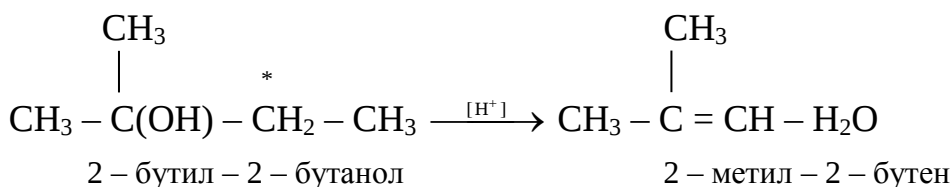
Метод используется для получения алканов в лабораторных условиях.

Пример. Назовите алкен образующейся при дегидратации спирта:

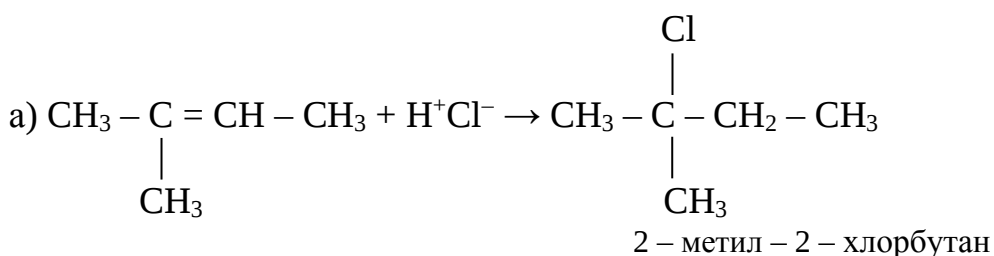


Для алкена напишите реакцию гидрохлорирования.

Решение. При дегидратации спирта отщепляется вода и образуется алкен, при этом отщепление воды протекает по правилу Зайцева – водород уходит от наименее гидрогенизированного атома углерода соседнего с атомом С, несущим гидроксильную группу.

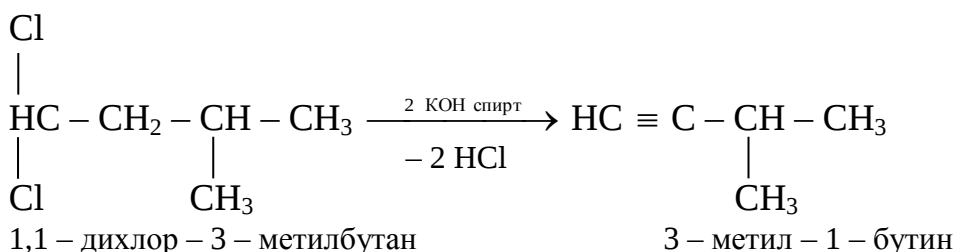


При гидрохлорировании присоединение HCl по двойной связи идет по правилу Марковникова – протон присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи.

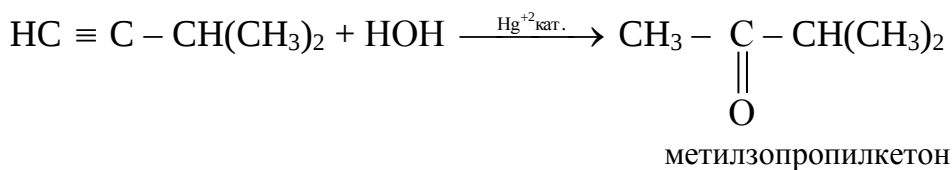


Пример. Получите из соответствующего дигалогенопроизводного 3 – метил – 1 – бутин и напишите для него реакции с H₂O (по Кучерову), Cu₂Cl₂.

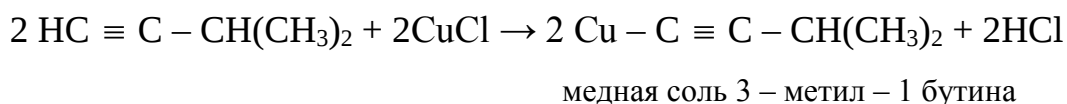
Решение. Дигалогенопроизводные предельных углеводородов при действии избытка спиртового раствора щелочей отщепляют 2 молекулы галогенводорода и образуют алкины



При гидратации полученного алкина (по Кучерову) получится кетон, так как только ацетилен по этой реакции образует уксусный альдегид, а все остальные алкины – кетоны.



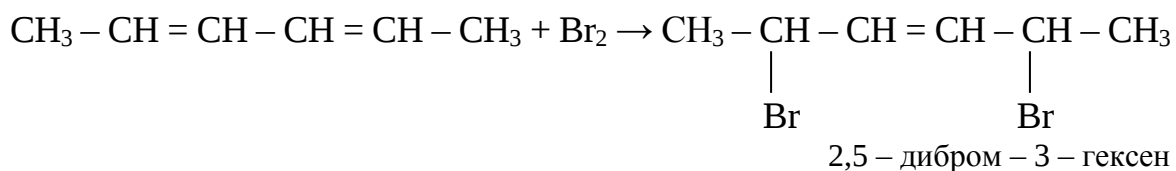
Реакция с однохлористой медью – реакция металлизации протекает только с алкинами, имеющими хотя бы один атом водорода у атома углерода с тройной связью:



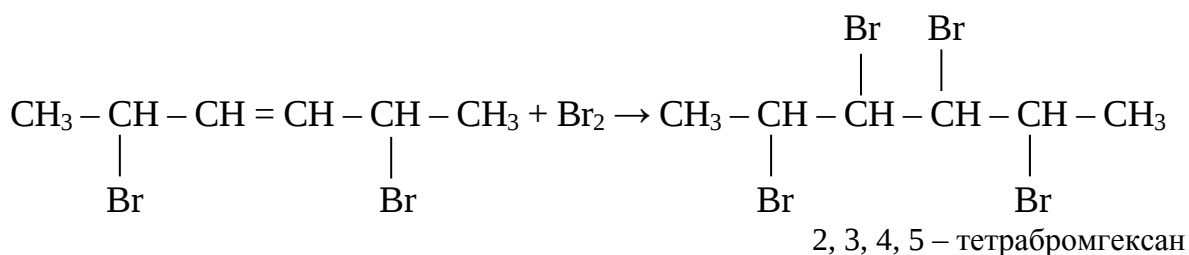
В данной реакции проявляются кислотные свойства алкина.

Пример. Какой диеновый углеводород в результате присоединения двух атомов брома образует 2,5 – дибром – 3 – гексен ? Напишите уравнение реакции. Какое соединение образуется, если к полученному дибром-производному прибавить еще два атома брома ?

Решение. Сопряженные диеновые углеводороды присоединяют галогены преимущественно в 1,4 положения сопряженной системы, таким образом, исходный диен – 2,4 гексадиен.

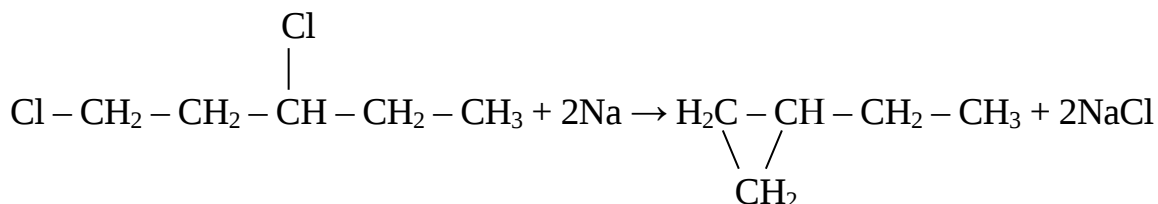


При дальнейшем бромировании молекула Br_2 присоединяется по двойной связи:

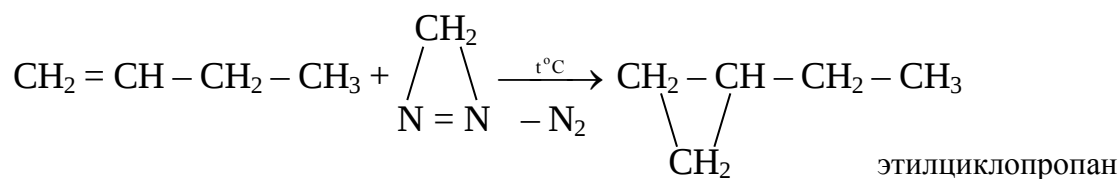


Пример. Получите этилциклопропан общим и специфическими способами, для него напишите реакции с бромом и хлористым водородом.

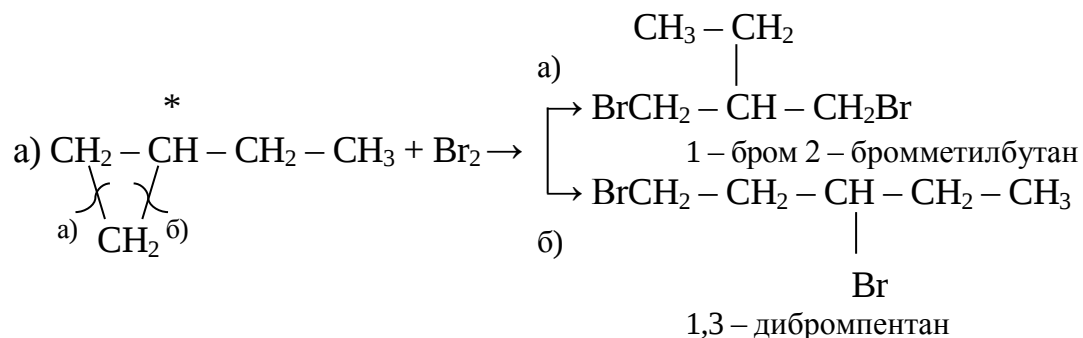
Решение. Общим способом получения трехчленных циклов является внутримолекулярная реакция Вюрца:



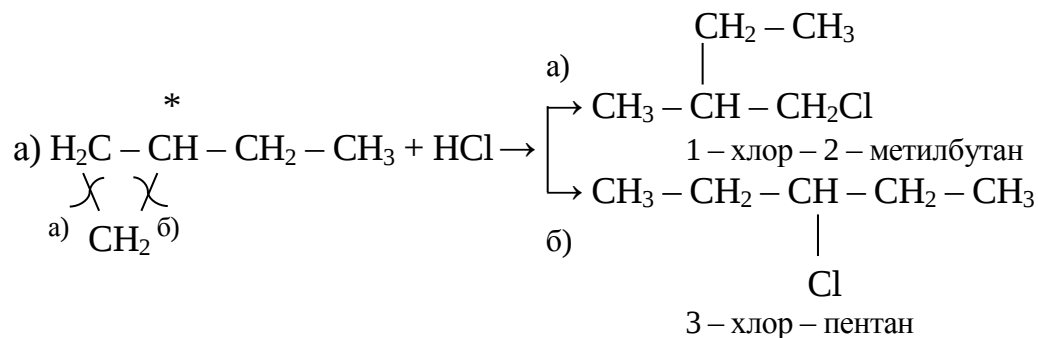
Специфический способ – взаимодействие алкенов с диазометаном при нагревании с образованием трехчленного цикла:



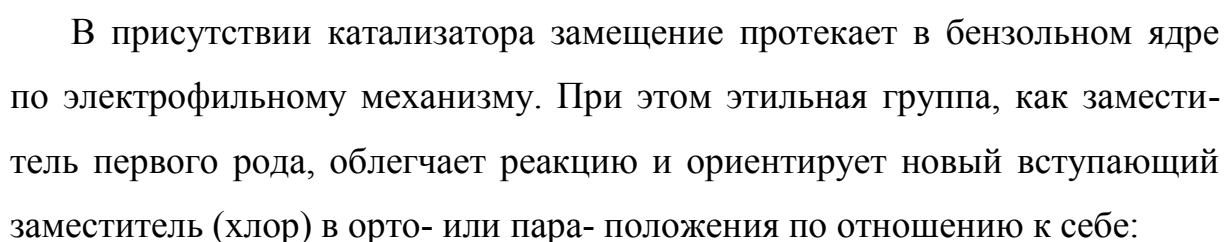
Трехчленные циклы легко разрываются и присоединяют молекулу реагента; побочная реакция замещения на бром идет у третичного атома углерода с образованием 1 – бром – 1 – этилциклопропана:



При реакции присоединения хлористого водорода также образуется 2 продукта, причем продукт б) образуется по правилу Марковникова.



Решение. Хлорирование при ультрафиолетовом облучении протекает по радикальному механизму. Хлор замещает атом водорода α -углеродного атома боковой цепи:



Контрольная работа должна быть оформлена на стандартных листах.

Приводится титульный лист контрольной работы.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Контрольная работа

по дисциплине: «Химия углеводов»

Вариант № ____

Выполнил:
студент группы СЗБ-

Проверил:
профессор, доцент,
ст. преподаватель

Оценка _____ балл

Волгоград 2016

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Травень, В.Ф. Органическая химия учебник для вузов. В 1 т. Т. 3 / В.Ф. Травень. – М.: Академкнига, 2013. – 368 с.
2. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Г. Трощенко. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 622 с.
3. Практикум по органической химии: учеб. пособие / Навроцкий М.Б., Брунилина Л.Л.; ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. - 63 с.
4. Циклоалканы: учеб. пособие / Рахимов А.И., Мирошниченко А.В.; ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. - 32 с.
5. Правила работы в лаборатории органической химии и составление отчета. Метод. указания / сост. О. В. Вострикова; ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – 16 с.
6. Алканы. Метод. указания / сост. Е.С. Титова / ВолгГТУ. - Волгоград, 2011. – 16 с.
7. Алкены. Метод. указания / сост. М.Б. Навроцкий, О.В. Вострикова / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – 16 с.
8. Алкины. Метод. указания / сост. М.Б. Навроцкий, О.В. Вострикова / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – 16 с.
9. Алкадиены. Метод, указания / сост. Вострикова О.В. Титова Е.С. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – 16 с.
10. п-Нитроацетанилид и п-нитроанилин. Метод. указания / сост. Богданова О.С./ВолгГТУ. - Волгоград, 2012. – 8 с.

Учебное издание

Ольга Соломоновна **Богданова**

Сергей Михайлович **Леденев**

УГЛЕВОДОРОДЫ

Учебное пособие

для самостоятельных и контрольных работ по химии углеводов