**07.09.2020г.**

**Тема**: Углеводороды и их природные источники.

Алканы

**Задание:** Конспект в тетрадь.

*Время выполнения: 2 часа*

**Теоретические основы.**

Природными источниками углеводородов являются горючие ископаемые - нефть и газ, уголь и торф. Залежи сырой нефти и газа возникли 100-200 миллионов лет назад из микроскопических морских растений и животных, которые оказались включенными в осадочные породы, образовавшиеся на дне моря, В отличие от этого уголь и торф начали образовываться 340 миллионов лет назад из растений, произраставших на суше.

Природный газ и сырая нефть обычно обнаруживаются вместе с водой в нефтеносных слоях, расположенных между слоями горных пород (рис. 2). Термин «природный газ» применим также к газам, которые образуются в природных условиях в результате разложения угля. Природный газ и сырая нефть разрабатываются на всех континентах, за исключением Антарктиды. Крупнейшими производителями природного газа в мире являются Россия, Алжир, Иран и Соединенные Штаты. Крупнейшими производителями сырой нефти являются Венесуэла, Саудовская Аравия, Кувейт и Иран.

Природный газ состоит главным образом из метана (табл. 1).

Сырая нефть представляет собой маслянистую жидкость, окраска которой может быть самой разнообразной - от темно-коричневой или зеленой до почти бесцветной. В ней содержится большое число алканов. Среди них есть неразветвленные алканы, разветвленные алканы и циклоалканы с числом атомов углерода от пяти до 40. Промышленное название этих циклоалканов-начтены. В сырой нефти, кроме того, содержится приблизительно 10% ароматических углеводородов, а также небольшое количество других соединений, содержащих серу, кислород и азот.

Уголь является древнейшим источником энергии, с которым знакомо человечество. Он представляет собой минерал (рис. 3), который образовался из растительного вещества в процессе метаморфизма. Метаморфическими называются горные породы, состав которых подвергся изменениям в условиях высоких давлений, а также высоких температур. Продуктом первой стадии в процессе образования угля является торф, который представляет собой разложившееся органическое вещество. Уголь образуется из торфа после того, как он покрывается осадочными породами. Эти осадочные породы называются перегруженными. Перегруженные осадки уменьшают содержание влаги в торфе.

В классификации углей используются три критерия: чистота (определяется относительным содержанием углерода в процентах); тип (определяется составом исходного растительного вещества); сортность (зависит от степени метаморфизма).

амыми низкосортными видами ископаемых углей являются бурый уголь и лигнит (табл. 2). Они ближе всего к торфу и характеризуются сравнительно низким содержанием углерода и высоким содержанием влаги. Каменный уголь характеризуется меньшим содержанием влаги и широко используется в промышленности. Самый сухой и твердый сорт угля - это антрацит. Его используют для отопления жилищ и приготовления пищи.

В последнее время благодаря техническим достижениям становится все более экономичной газификация угля. Продукты газификации угля включают моноксид углерода, диоксид углерода, водород, метан и азот. Они используются в качестве газообразного горючего либо как сырье для получения различных химических продуктов и удобрений.

Уголь, как это изложено ниже, служит важным источником сырья для получения ароматических соединений.

Углеводороды встречаются в природе не только в горючих ископаемых, но также и в некоторых материалах биологического происхождения. Натуральный каучук является примером природного углеводородного полимера. Молекула каучука состоит из тысяч структурных единиц, представляющих собой метилбута-1,3-диен (изопрен); ее строение схематически показано на рис. 4. Метилбута- 1,3-диен имеет следующую структуру:

Натуральный каучук. Приблизительно 90% натурального каучука, который добывается в настоящее время во всем мире, получают из бразильского каучуконосного дерева Hevea brasiliensis, культивируемого главным образом в экваториальных странах Азии. Сок этого дерева, представляющий собой латекс (коллоидный водный раствор полимера), собирают из надрезов, сделанных ножом на коре. Латекс содержит приблизительно 30% каучука. Его крохотные частички взвешены в воде. Сок сливают в алюминиевые емкости, куда добавляют кислоту, заставляющую каучук коагулировать.

Многие другие природные соединения тоже содержат изопреновые структурные фрагменты. Например, лимонен содержит два изопреновых фрагмента. Лимонен является главной составной частью масел, извлекаемых из кожуры цитрусовых, например лимонов и апельсинов. Это соединение принадлежит к классу соединений, называемых терпенами. Терпены содержат в своих молекулах 10 атомов углерода (С10-соединения) и включают два изопреновых фрагмента, соединенных друг с другом последовательно («голова к хвосту»). Соединения с четырьмя изопреновыми фрагментами (С20-соединения) называются дитерпенами, а с шестью изопреновыми фрагментами -тритерпенами (С30-соединения). Сквален, который содержится в масле из печени акулы, представляет собой тритерпен. Тетратерпены (С40-соединения) содержат восемь изопреновых фрагментов. Тетратерпены содержатся в пигментах жиров растительного и животного происхождения. Их окраска обусловлена наличием длинной сопряженной системы двойных связей. Например, в-каротин ответствен за характерную оранжевую окраску моркови.

**Алканы**

Характеристики и физические свойства алканов

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ**

**Алканами** называются насыщенные углеводороды, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода, связанных между собой только σ-связями.

В обычных условиях (при 25oС и атмосферном давлении) первые четыре члена гомологического ряда алканов (C1 — C4) – газы. Нормальные алканы от пентана до гептадекана (С5 – С17) – жидкости, начиная с С18 и выше – твердые вещества. По мере увеличения относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы. Строение молекулы алканов на примере метана приведено на рис. 1.



Рис. 1. Строение молекулы метана.

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

## Получение алканов

Основные источники различных предельных углеводородов, содержащих до 40 атомов углерода, — нефть и природный газ. Алканы с небольшим числом атомов углерода (1 – 10) можно выделить фракционной перегонкой природного газа или бензиновой фракции нефти.

Различают промышленные (I) и лабораторные (II) способы получения алканов.

I.

C + H2→ CH4 (kat = Ni, t0);

CO + 3H2→ CH4 + H2O (kat = Ni, t0 = 200 – 300);

CO2 + 4H2→ CH4 + 2H2O (kat, t0).

II.

— гидрирование непредельных углеводородов

CH3-CH=CH2 + H2→CH3-CH2-CH3 (kat = Ni, t0);

— восстановление галогеналканов

C2H5I + HI →C2H6 + I2 (t0);

— реакции щелочного плавления солей одноосновных органических кислот

C2H5-COONa + NaOH→ C2H6 + Na2CO3 (t0);

— взаимодействие галогеналканов с металлическим натрием (реакция Вюрца)

2C2H5Br + 2Na → CH3-CH2-CH2-CH3 + 2NaBr;

— электролиз солей одноосновных органических кислот

2C2H5COONa + 2H2O→H2↑ + 2NaOH + C4H10↑ + 2CO2↑;

К(-): 2H2O + 2e → H2 + 2OH—;

A(+):2C2H5COO— -2e → 2C2H5COO+→ 2C2H5+ + 2CO2.

## Химические свойства алканов

Алканы относятся к наименее реакционноспособным органическим соединениям, что объясняется их строением.

Алканы в обычных условиях не реагируют с концентрированными кислотами, расплавленными и концентрированными щелочами, щелочными металлами, галогенами (кроме фтора), перманганатом калия и дихроматом калия в кислой среде.

Для алканов наиболее характерны реакции, протекающие по радикальному механизму. Энергетически более выгоден гомолитический разрыв связей C-H и C-C, чем их гетеролитический разрыв.

Реакции радикального замещения наиболее легко протекают по третичному, дплее – по вторичному и в последнюю очередь по первичному атому углерода.

Все химические превращения алканов протекают с расщеплением:

1) cвязей C-H

— галогенирование (SR)

CH4 + Cl2→ CH3Cl + HCl (hv);

CH3-CH2-CH3 + Br2→ CH3-CHBr-CH3 + HBr (hv).

— нитрование (SR)

CH3-C(CH3)H-CH3 + HONO2 (dilute)→ CH3-C(NO2)H-CH3 + H2O (t0).

— сульфохлорирование (SR)

R-H + SO2 + Cl2→ RSO2Cl + HCl↑ (hv).

— дегидрирование

CH3-CH3→ CH2=CH2 + H2 (kat = Ni, t0).

— дегидроциклизация

CH3(CH2)4CH3→ C6H6 + 4H2 (kat = Cr2O3, t0).

2) связей C-H и C-C

— изомеризация (внутримолекулярная перегруппировка)

CH3-CH2-CH2-CH3→CH3-C(CH3)H-CH3 (kat=AlCl3, t0).

— окисление

2CH3-CH2-CH2-CH3 + 5O2→ 4CH3COOH + 2H2O (t0, p);

CnH2n+2 + (1,5n + 0,5)O2→ nCO2 + (n+1) H2O (t0).

## Применение алканов

Алканы нашли применение в различных отраслях промышленности. Рассмотрим подробнее, на примере некоторых представителей гомологического ряда, а также смесей алканов.

Метан составляет сырьевую основу важнейших химических промышленных процессов получения углерода и водорода, ацетилена, кислородсодержащих органических соединений – спиртов, альдегидов, кислот. Пропан применяется как автомобильное топливо. Бутан используется для получения бутадиена, являющегося сырьем для производства синтетического каучука.

Смесь жидких и твердых алканов до С25, называемая вазелином применяется в медицине как основа мазей. Смесь твердых алканов С18 – С25 (парафин) применяется для пропитки различных материалов (бумага, ткани, древесина) для придания им гидрофобных свойств, т.е. несмачиваемости водой. В медицине используется для физиотерапевтическихпроцедур (парафинолечение).

Примеры решения задач.

№1.

|  |  |
| --- | --- |
| **Задание** | При хлорировании метана получено 1,54 г соединения, плотность паров по воздуху которого равна 5,31. Рассчитайте массу диоксида марганца MnO2, которая потребуется для получения хлора, если соотношение объемов метана и хлора, введенных в реакцию равно 1:2. |
| **Решение** | Отношение массы данного газа к массе другого газа, взятого в том же объеме, при той же температуре и том же давлении, называется относительной плотностью первого газа по второму. Данная величина показывает, во сколько раз первый газ тяжелее или легче второго газа.D = M1 / M2.Относительную молекулярную массу воздуха принимают равной 29 (с учетом содержания в воздухе азота, кислорода и других газов). Следует отметить, что понятие «относительная молекулярная масса воздуха» употребляется условно, так как воздух – это смесь газов.Найдем молярную массу газа, образующегося при хлорировании метана:Mgas = 29 ×Dair(gas) = 29 × 5,31 = 154 г/моль.Это тетрахлорметан – CCl4. Запишем уравнение реакции и расставим стехиометрические коэффициенты:CH4 + 4Cl2 = CCl4 + 4HCl.Рассчитаем количество вещества тетрахлорметана:n = m / M;n(CCl4) = m(CCl4) / M(CCl4);n(CCl4) = 1,54 / 154 = 0,01 моль.Согласно уравнению реакции n(CCl4) : n(CH4) = 1 : 1, значитn(CH4) = n(CCl4) = 0,01 моль.Тогда, количество вещества хлора должно быть равно n(Cl2) = 2 × 4 n(CH4), т.е. n(Cl2) = 8 × 0,01 = 0,08 моль.Запишем уравнение реакции получения хлора:MnO2 + 4HCl = MnCl2 + Cl2 + 2H2O.Число моль диоксида марганца равно 0,08 моль, т.к. n(Cl2) :n(MnO2) = 1 : 1. Найдем массу диоксида марганца:m = n×M;m(MnO2) = n(MnO2) ×M(MnO2);M(MnO2) = Ar(Mn) + 2×Ar(O) = 55 + 2×16 = 87 г/моль;m(MnO2) = 0,08 × 87 = 10,4 г. |
| **Ответ** | Масса диоксида марганца равна 10,4 г. |

№2.

|  |  |
| --- | --- |
| **Задание** | Установите молекулярную формулу трихлоралкана, массовая доля хлора в котором составляет 72,20%. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров и дайте названия веществ по заместительной номенклатуре ИЮПАК. |
| **Ответ** | Запишем общую формулу трихлоралкеана:CnH2n-1Cl3.По формулеω(Cl) = 3×Ar(Cl) / Mr(CnH2n-1Cl3) × 100%рассчитаем молекулярную массу трихлоралкана:Mr(CnH2n-1Cl3) = 3 × 35,5 / 72,20 × 100% = 147,5.Найдем значение n:12n + 2n – 1 + 35,5×3 = 147,5;n = 3.Следовательно, формула трихлоралкана C3H5Cl3.Составим структурные формулы изомеров: 1,2,3-трихлорпропан (1), 1,1,2-трихлорпропан (2), 1,1,3-трихлорпропан (3), 1,1,1-трихлорпропан (4) и 1,2,2-трихлорпропан (5).CH2Cl-CHCl-CH2Cl (1);CHCl2-CHCl-CH3 (2);CHCl2-CH2-CH2Cl (3);CCl3-CH2-CH3 (4);CH2Cl-CCl2-CH3 (5). |

**08.09.2020г.**

**Тема**: Углеводороды и их природные источники.

Алкены

**Задание:** Конспект в тетрадь.

*Время выполнения: 2 часа*

**Теоретические основы.**

**Алкены**

Характеристики и физические свойства алкенов

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ**

**Алкенами** называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь. Строение молекулы алкенов на примере этилена приведено на рис. 1.



Рис. 1. Строение молекулы этилена.

По физическим свойствам алкены мало отличаются от алканов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Низшие гомологи С2 – С4 при нормальных условиях – газы; С5 – С17 – жидкости; высшие гомологи – твердые вещества. Алкены нерастворимы в воде. Хорошо растворимы в органических растворителях.

Получение алкенов

В промышленности алкены получают при переработке нефти: крекингом и дегидрированием алканов. Лабораторные способы получения алкенов мы разделили на две группы:

* Реакции элиминирования (отщепления)

— дегидратация спиртов

CH3-CH2-OH → CH2=CH2 + H2O (H2SO4 (conc), t0 = 170).

— дегидрогалогенированиемоногалогеналканов

CH3-CH(Br)-CH2-CH3 + NaOHalcohol→ CH3-CH=CH-CH3 + NaBr + H2O (t0).

— дегалогенированиедигалогеналканов

CH3-CH(Cl)-CH(Cl)-CH2-CH3 + Zn(Mg) → CH3-CH=CH-CH2-CH3 + ZnCl2(MgCl2).

* Неполное гидрирование алкинов

CH≡CH + H2→CH2=CH2 (Pd, t0).

Химические свойства алкенов

Алкены – весьма реакционноспособоные органические соединения. Это объясняется их строением. Химия алкенов – это химия двойной связи. Типичные реакции для алкенов – реакции электрофильного присоединения.

Химические превращения алкенов протекают с расщеплением:

1) π-связи С-С (присоединение, полимеризация и окисление)

— гидрирование

CH3-CH=CH2 + H2→ CH3-CH2-CH2 (kat = Pt).

— галогенирование

CH3-CH2-CH=CH2 + Br2→ CH3-CH2-CH(Br)-CH2Br.

— гидрогалогенирование (протекает по правилу Марковникова: атом водорода присоединяется преимущественно к более гидрированному атому углерода)

CH3-CH=CH2 + H-Cl → CH3-CH(Cl)-CH3.

— гидратация

CH2=CH2 + H-OH → CH3-CH2-OH (H+, t0).

— полимеризация

nCH2=CH2→ -[-CH2-CH2-]-n (kat, t0).

— окисление

CH2=CH2 + 2KMnO4 + 2KOH → HO-CH2-CH2-OH + 2K2MnO4;

2CH2=CH2 + O2→ 2C2OH4 (эпоксид) (kat = Ag,t0);

2CH2=CH2 + O2→ 2CH3-C(O)H (kat = PdCl2, CuCl).

2) σ- и π-связей С-С

CH3-CH=CH-CH2-CH3 + 4[O] → CH3COOH + CH3CH2COOH (KMnO4, H+, t0).

3) связей Сsp3-Н (в аллильном положении)

CH2=CH2 + Cl2→ CH2=CH-Cl + HCl (t0=400).

4) Разрыв всех связей

C2H4 + 2O2→ 2CO2 + 2H2O;

CnH2n + 3n/2 O2→ nCO2 + nH2O.

Применение алкенов

Алкены нашли применение в различных отраслях народного хозяйства. Рассмотрим на примере отдельных представителей.

Этилен широко используется в промышленном органическом синтезе для получения разнообразных органических соединений, таких как галогенопроизводные, спирты (этанол, этиленгликоль), уксусный альдегид, уксусная кислота и др. В большом количестве этилен расходуется для производства полимеров.

Пропилен используется как сырье для получения некоторых спиртов (например, пропанола-2, глицерина), ацетона и др. Полимеризацией пропилена получают полипропилен.

## Примеры решения задач

**ПРИМЕР 1**

|  |  |
| --- | --- |
| **Задание** | При гидролизе водным раствором гидроксида натрия NaOH дихлорида, полученного присоединением 6,72 л хлора к этиленовому углеводороду, образовалось 22,8 г двухатомного спирта. Какова формула алкена, если известно, что реакции протекают с количественными выходами (без потерь)? |
| **Решение** | Запишем уравнение хлорирования алкена в общем виде, а также реакцию получения двухатомного спирта:CnH2n + Cl2 = CnH2nCl2 (1);CnH2nCl2 + 2NaOH = CnH2n(OH)2 + 2HCl (2).Рассчитаем количество вещества хлора:n = V / Vm;n(Cl2) = V(Cl2) / Vm;n(Cl2) = 6,72 / 22,4 = 0,3 моль,следовательно, дихлорида этилена тоже будет 0,3 моль (уравнение 1), двухатомного спирта также должно получиться 0,3 моль, а по условию задачи это 22,8 г. Значит молярная масса его будет равна:M = m / n;M(CnH2n(OH)2) = m(CnH2n(OH)2) / n(CnH2n(OH)2);M(CnH2n(OH)2) = 22,8 / 0,3 = 76 г/моль.Найдем молярную массу алкена:M(CnH2n) = 76 – (2×17) = 42 г/моль,что соответствует формуле C3H6. |
| **Ответ** | Формула алкенаC3H6 |

**ПРИМЕР 2**

|  |  |
| --- | --- |
| **Задание** | Сколько граммов потребуется для бромирования 16,8 г алкена, если известно, что при каталитическом гидрировании такого же количества алкена присоединилось 6,72 л водорода? Каков состав и возможное строение исходного углеводорода? |
| **Решение** | Запишем в общем виде уравнения бромирования и гидрирования алкена:CnH2n + Br2 = CnH2nBr2 (1);CnH2n + H2 = CnH2n+2 (2).Рассчитаем количество вещества водорода:n = V / Vm;n(H2) = V(H2) / Vm;n(H2) = 6,72 / 22,4 = 0,3 моль,следовательно, алкена тоже будет 0,3 моль (уравнение 2), а по условию задачи это 16,8 г. Значит молярная масса его будет равна:M = m / n;M(CnH2n) = m(CnH2n) / n(CnH2n);M(CnH2n) = 16,8 / 0,3 = 56 г/моль,что соответствует формуле C4H8.Согласно уравнению (1) n(CnH2n) :n(Br2) = 1:1, т.е.n(Br2) = n(CnH2n) = 0,3 моль.Найдем массу брома:m = n×M;m(Br2) = n(Br2) × M(Br2);M(Br2) = 2×Ar(Br) = 2×80 = 160 г/моль;m(MnO2) = 0,3 × 160 = 48 г.Составим структурные формулы изомеров: бутен-1 (1), бутен-2 (2), 2-метилпропен (3), циклобутан (4).CH2=CH-CH2-CH3 (1);CH3-CH=CH-CH3 (2);CH2=C(CH3)-CH3 (3);C4H8 (4). |
| **Ответ** | Масса брома равна 48 г |

**09.09.2020г.**

**Тема**: Углеводороды и их природные источники.

Диены и каучуки.

**Задание:** Конспект в тетрадь.

*Время выполнения: 2 часа*

**Теоретические основы.**

**Диеновые углеводороды (УВ) – это УВ, в молекулах которых между атомами углерода имеются две двойные связи. Общая формула: СпН2п-2.**По взаимному расположению [двойных связей](https://sovety-tut.ru/novosti/alkenyi-nomeklatura-poluchenie-svoystva) и химическим свойствам диены делятся на три группы:

1. Соединения, у которых две двойные связи находятся у одного атома углерода называются диенами с **кумулированными** связями. Например: СН2 = С = СН2  — пропадиен (аллен).

2. Диены, у которых две двойные связи разделены более, чем  одной простой, называются диенами с **изолированными** связями:

СН2 = СН – СН2 — СН2 – СН = СН2 – гексадиен-1,5

3. Большой практический интерес представляют диеновые углеводороды, в молекулах которых двойные связи разделены простой (одинарной) связью. Диены с таким расположением двойных связей называются **сопряженными.**

                 СН2 = СН – СН = СН2   — бутадиен-1,3

Названия алкадиенов происходят от соответствующих предельных углеводородов с изменением суффикса «-ан» на «-диен». Двойные связи должны входить в главную цепь. Цепи нумеруют так, чтобы положения двойных связей обозначались наименьшими номерами. Изомерия алкадиенов зависит от строения углеводородной цепи и от расположения двойных связей.

**Методы получения диеновых углеводородов. Бутадиен-1,3**

1 .Постадийным дегидрированием бутана над медно-хромовыми катализаторами:

       СН3 – СН2  — СН2 – СН3  →  СН3 – СН2 -СН = СН2 + Н2

СН3 – СН2  – СН = СН2 → СН2 = СН – СН = СН2 + Н2

1. Одновременной дегидратацией и дегидрированием этанола (по Лебедедеву С.В.)

      2СН3СН2ОН  →  СН2 = СН – СН = СН2 + 2Н2О + Н2

Из различных представителей диеновых углеводородов наибольшее значение имеют:

      СН2 = СН – СН = СН2  — бутадиен – 1,3

      СН2 = С(СН3) – СН = СН2 – 2-метилбутадиен –1,3 (изопрен)

       СН2 = С(CI) — СН = СН2 – 2-хлорбутадиен –1,3   (хлоропрен)

Указанные диены являются основой соответственно синтетического, натурального и хлоропренового каучуков. Каучуки представляют собой высокомолекулярные соединения, получающиеся при полимеризации диенов.

Например, при полимеризации хлоропрена получают хлоропреновый (найритовый) каучук:

 nСН2 = С(CI) – СН = СН2 →   (– СН2 – С(CI) = СН – СН2–)n

Для практического использования каучуки превращают в резину.

Резина – это вулканизованный каучук с наполнителем (сажа). Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность. [Атомы](https://sovety-tut.ru/novosti/pervonachalnyie-ponyatiya-himii) серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики

**10.09.2020г.**

**Тема**: Углеводороды и их природные источники.

Алкины. Арены.

**Задание:** Конспект в тетрадь.

*Время выполнения: 2 часа*

**Теоретические основы.**

# Алкины

Углеводороды с тройными связями между атомами углерода составляют еще один подкласс углеводородов — алкины. Гомологический ряд с одной тройной связью имеет общую формулу С„Н2я\_2 (такую же, как у алкадиенов). Первый член этого ряда — *ацетилен* С2Н2, или, по систематической номенклатуре, *этин.* Следующие члены ряда — *пропин* С3Н4, *бутин* С4Н6, *пентил* С5Н3 и т.д. Подобно алкенам и диенам, это тоже ненасыщенные углеводороды, но в ал кинах атомы углерода, связанные тройной

связью, находятся в состоянии *ф-*гибридизации. Их гибридные орбитали направлены в противоположные стороны под углом 180° и создают линейную группировку, включающую водород или углеродные атомы радикалов:



Орбитали в молекуле ацетилена приведены на рис. 6.10. Тройная связь в алкенах характеризуется энергией *Есв* = 828 кДж/моль. Это на 222 кДж/моль больше, чем энергия двойной связи в алкенах. Расстояние ОС уменьшается до 120 пм. Несмотря на наличие такой прочной связи, ацетилен неустойчив и может разлагаться со взрывом на метан и уголь:



Это явление объясняется тем, что в продуктах разложения уменьшается число менее прочных тт-связей, вместо которых создаются а-связи в метане и графите. С неустойчивостью ацетилена связано выделение большого количества энергии при его сгорании. Температура пламени достигает 3150°С. Это достаточно для резки и сварки стали. Ацетилен хранят и перевозят в баллонах белого цвета, в которых он находится в ацетоновом растворе под давлением ~10 атм.

Алкины проявляют изомерию углеродного скелета и положения кратной связи. Пространственная *цис-транс*-изомерия отсутствует.

*Получение алкинов.* Ацетилен образуется при гидролизе карбида кальция:



Другой практически важный способ получения ацетилена основан на быстром нагревании метана до 1500 1600°С. При этом метан разлагается и одновременно образуется до 15% ацетилена. Смесь газов быстро охлаждают. Ацетилен отделяют растворением в воде под давлением. Объемный коэффициент растворимости ацетилена больше, чем у других углеводородов: *Ку=* 1,15 (15°С).

Алкины образуются при элиминированиии дигалогенпроизводных:



Пример 22.9. Получите бутин-2 из бутена-1 в четыре стадии.

*Решение.* Синтез можно провести в четыре стадии, применяя правило Зайцева:



*Химические свойства алкинов.* Ацетилен взрывается при температуре ~500°С или под давлением больше 20 атм, разлагаясь на уголь и водород с примесью метана. Молекулы ацетилена могут также соединяться между собой. В присутствии СиС1 происходит димеризация с образованием винилацетилена:



При пропускании над нагретым углем ацетилен превращается в бензол:



Перманганат калия в слабощелочной среде окисляет алкины с сохранением ст-связи между атомами углерода:



В данном примере продуктом реакции является оксалат калия — соль щавелевой кислоты. Окисление алкина перманганатом калия в кислой среде приводит к полному разрыву тройной связи:



Алкины последовательно присоединяют две молекулы галогена. Присоединение галогеноводородов и воды идет по правилу Марковникова. Для присоединения воды необходим катализатор — сульфат ртути в кислой среде (реакция Кучерова):



Гидроксогруппа ОН, связанная с $р2-атомом углерода, неустойчива. Электронная пара смещается от кислорода к ближайшему атому углерода, а протон переходит к следующему атому углерода:



Таким образом, конечным продуктом реакции пропина с водой оказывается оксисоединение ацетон (кетон). В случае присоединения воды к ацетилену образуется альдегид:



*Реакции замещения водорода.* Углерод в состоянии *эр*-гибридизации характеризуется несколько большей электроотрицательностью, чем в состояниях *$р2* и 5*р3.* Поэтому в алкинах полярность связи С-Н повышена и водород становится относительно подвижным. Алкины реагируют

с растворами солей тяжелых металлов, образуя продукты замещения, не подверженные гидролизу. В случае ацетилена эти продукты называются анетилениды.



К ацетиленидам относится и карбид кальция. Следует отметить, что анетилениды щелочных и щелочноземельных металлов полностью гидролизуются. Ацетилениды реагируют с галоген производным и углеводородов с образованием различных гомологов ацетилена:



# Арены, или ароматические углеводороды

Среди гомологических рядов углеводородов арены занимают особое место, так как содержат очень устойчивый плоский углеродный цикл С6, входящий в состав не только углеводородов, но и огромного количества их производных с галогенами, кислородом, азотом, серой и другими элементами. Первым членом этого гомологического ряда является бензол С6Н6, а общая формула его гомологов — С„Н2,г\_6. Из гомологов бензола наиболее часто используются толуол (метилбензол) С6Н5СН3, ксилолы (изомерные диметилбензолы) С6Н4(СН3)2, кумол (изопропилбензол) С6Н5СН(СН3)2. Радикал бензола -С(-НГ) называется фенил, а радикал -СН2С6Н5 — бензил.

В бензольном цикле атомы углерода находятся в состоянии $р2- гибридизации. гс-Связи в молекуле бензола полностью сопряжены, поскольку в цикле нет конечных и промежуточных связей, все связи в цикле одинаковы (это выражено в формуле II). Все атомы С и Н расположены в одной плоскости. Расстояния между атомами углерода составляют 139 им, что меньше среднего арифметического из длин одинарной (154 им) и двойной (133 пм) связей. Это указывает на дополнительную стабилизацию бензольного кольца за счет сопряжения я-связей.

Формулу бензола принято записывать графически без обозначения атомов углерода и водорода, т.д.



В аренах появляется особая разновидность изомерии положения заместителей. Бензол с одним заместителем изомеров не имеет. Два заместителя

в кольце, например, метальные группы в ксилолах, могут быть размещены тремя способами:



Из формул ксилолов очевидно, что положение двух заместителей у соседних атомов углерода обозначается приставкой *орто-,* через один атом углерода — *мета-,* по диаметру кольца — *пара-.* При составлении систематических названий аренов и их производных бензол рассматривается в качестве родоначальной структуры. Атомы углерода в кольце нумеруются от старшего заместителя в направлении ближайшего второго заместителя.

Особенности строения и реакционной способности аренов обозначаются понятием *ароматичность*, смысл которого сводится к следующему:

* — наличие системы сопряженных я-связей, в которых участвуют *2 +Ап* электронов *(п* — целые числа начиная с 1);
* — атомы образуют плоский цикл, стабилизированный сопряжением; цикл с трудом участвует в реакциях присоединения, в отличие от обычных непредельных соединений;
* — на атомах цикла легко протекают реакции замещения по механизму
* •?£•

К ароматическим углеводородам принадлежит и хорошо известное вещество нафталин С10Н8, состоящее из двух соединенных по ребру бензольных колец.

Пример 22.10. Докажите, что нафталин является ароматическим соединением. *Решение.* Нафталин изображается графической формулой



В формуле непосредственно видны 11 а-связей между атомами углерода, к которым дабавляются восемь связей С-Н. Всего получается 19 связей и 38 электронов. Все атомы углерода и водорода имеют в сумме 4• 10 + 8 = 48 валентных электронов. На л-связи остается 10 электронов. Это число удовлетворяет формуле ароматичности при *п = 2.*

*Ответ:* нафталин — ароматическое соединение.

*Получение аренов.* Бензол, толуол и другие арены образуются при сухой перегонке (нагревании без доступа воздуха) каменного угля. В 1 м3 получаемого газа содержится -30 1' бензола и 10 г толуола.

Выше были приведены реакции образования бензола при дегидроциклизации гексана (параграф 157) и тримеризации ацетилена (параграф 159). По реакциям этого типа получаются и некоторые из гомологов бензола.

Пример 22.11. При нагревании пропина в присутствии концентрированной серной кислоты происходит его циклотримеризация. Напишите уравнение реакции. *Решение.*



*Химические свойства аренов.* Бензол горит коптящим пламенем, гак как повышенное относительное содержание углерода в молекуле способствует неполному сгоранию и образованию частиц сажи.

В гомологах бензола окисляются углеводородные радикалы. При этом разрывается связь между первым и вторым атомами углерода радикала, в результате чего независимо от состава исходных радикалов окисление идет до карбоксильной группы:



Рекомендуем составить уравнения этих реакций.

В смеси с избытком водорода в присутствии платины бензол гидрируется до циклогексана:



Другие реакции присоединения к бензолу идут труднее, чем присоединение по двойным связям у алкенов. Хлор реагирует с бензолом при воздействии ультрафиолетовых лучей с образованием 1,2,3,4,5,6-гек- сахлор-циклогексана, имеющего также название *гексахлоран.* Эго белое кристаллическое вещество, осаждение которого из бензольного раствора хлора впервые наблюдал М. Фарадей (1826). Гексахлоран активный инсектицид, однако он имеет серьезный недостаток: разлагается очень медленно и надолго загрязняет почву. Применение его прекращено.

Наиболее важны реакции замещения водорода в бензоле и его производных, гак как они ведут к получению очень большого количества соединений, применяющихся в качестве красителей, лекарств, дезинфицирующих средств, химикатов для сельского хозяйства. Водород замещается на атом галогена в присутствии катализатора, обладающего свойствами кислоты Льюиса, т.е. акцептора электронной пары. При реакции бензола с бромом таким катализатором может служить РеВг3. Молекула брома поляризуется, присоединяясь к катализатору:



Затем частица Вг+ переносится к бензолу. Связь создается электронной парой, входящей в сопряженную систему тт-электронов бензола. Вследствие

этого сопряженная система нарушается, и атом углерода, присоединивший бром, переходит в состояние 5/?3-гибридизации:



Водород Н+ переносится к любой частице в среде (например, Вг"), сопряженная я-электронная система восстанавливается, и образуется продукт замещения водорода на бром:



Очевидно, что реагент Вг2 использует электронную пару ароматического кольца, и поэтому реакция представляет собой электрофильное замещение (5) Практически важными реакциями бензола являются сульфирование и нитрование:



Серная кислота в последней реакции действует как катализатор, способствующий образованию электрофильных частиц N0^. Продукты этих реакций называются бензолсульфокислота и нитробензол.

Бензол реагирует с галогеналканами в присутствии безводного Л1С13 с образованием различных гомологов (реакция Фриделя Крафтса):



Эта реакция также идет по механизму 5 Хлорид алюминия способствует образованию карбокатионов типа С2Н5.

Реакции электрофильного замещения в гомологах и производных бензола идут с образованием разных изомеров и отличаются от замещения в самом бензоле повышенной или пониженной скоростью. Влияние имеющихся заместителей на характер замещения определяется их индуктивным и мезомерным эффектами. Различаются две группы заместителей.

1. Заместители с преобладающими донорными свойствами: алкилы (+1); галогены, гидроксил ОН, амин ЫН2 (+М, -I). Они повышают электронную плотность в бензольном кольце и увеличивают скорость замещения по сравнению с бензолом. За счет перераспределения я-электронов в сопряженной системе наибольший отрицательный заряд создается в *о-* и р-положениях,

в результате чего в реакции замещения получается смесь о- и р-изомеров. На схеме показано смещение электронов в ароматическом кольце с заместителем гидроксогруппой:



2. Вторая группа включает заместители с преобладающими акцепторными свойствами. Они замедляют реакции замещения, так как понижают электронную плотность в кольце. Эти заместители проявляют отрицательный индуктивный и (или) мезомерный эффект. К ним относятся группы -Ы02, -$Ю3Н, -СООН, -СНО, -ЫН3, -СС13 и -СР3. Перераспределение л-электронов в кольце приводит к относительному повышению электронной плотности (при общем ее уменьшении) в *мета-положеиш.* Это поясняется схемой на примере альдегидной группы:

НС=0



При наличии этих заместителей реакции замещения идут с образованием лг-изомеров и медленнее, чем в бензоле.

**11.09.2020г.**

**Тема**: Углеводороды и их природные источники.

**Нефть.** Состав и переработка нефти. Перегонка нефти***.*** Нефтепродукты.

**Задание:** Написать реферат.

*Время выполнения: 2 часа*

**Выполненное задание присылать на почту:****kseniya.voronova87@bk.ru**

**Методические рекомендации по составлению конспектов**

1. Определите цель составления конспекта.

2. Читая изучаемый материал в электронном виде в первый раз, разделите его на основные смысловые части, выделите главные мысли, сформулируйте выводы.

3. Если составляете план-конспект, сформулируйте названия пунктов и определите информацию, которую следует включить в план-конспект для раскрытия пунктов плана.

4. Наиболее существенные положения изучаемого материала (тезисы) последовательно и кратко излагайте своими словами или приводите в виде цитат.

5. Включайте в конспект не только основные положения, но и обосновывающие их выводы, конкретные факты и примеры (без подробного описания).

6. Составляя конспект, записывайте отдельные слова сокращённо, выписывайте только ключевые слова, делайте ссылки на страницы конспектируемой работы, применяйте условные обозначения.

7. Чтобы форма конспекта отражала его содержание, располагайте абзацы «ступеньками», подобно пунктам и подпунктам плана, применяйте разнообразные способы подчеркивания, используйте карандаши и ручки разного цвета.

8. Отмечайте непонятные места, новые слова, имена, даты.

9. Наведите справки о лицах, событиях, упомянутых в тексте. При записи

не забудьте вынести справочные данные на поля.