



6

ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
УГЛЕВОДОРОДОВ

Методические указания

Иваново

2016

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
УГЛЕВОДОРОДОВ

Методические указания

Составители: В.Г. Андрианов, О.В. Шухто,
А.С. Семейкин

Иваново 2016

Составители: В.Г. Андрианов, О.В. Шухто, А.С. Семейкин

УДК 547.542.95

Получение и химические свойства углеводов: метод. указания / сост. В.Г. Андрианов, О.В. Шухто, А.С. Семейкин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново 2016. – 60 с.

Методические указания включают перечень вопросов индивидуального задания №2, пример его выполнения и приложение, которое содержит ряд табличных данных и пояснений, облегчающих студентам работу над индивидуальным заданием.

Предназначены для оказания помощи студентам 1 курса химико-технологических вузов при выполнении ими самостоятельной работы, цель которой – усвоение закономерностей взаимных превращений углеводов, синтеза и взаимосвязи «структура – свойство» органических соединений.

Рецензент

доктор химических наук, профессор В.Е. Майзлиш
(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Для самостоятельной работы по вопросам этого задания студент получает индивидуальный набор углеводородов: алкан или циклоалкан (выполняются задания 1- 6), алкен (задания 7- 10), алкин (задания 11-13), на основе углеродного скелета предложенного насыщенного углеводорода (алкана) формирует изомерные диены (задания 15- 18); для работы над заданиями 19-21 студенту предлагается, как правило, 4 ароматических соединения. Список необходимой литературы, а также Приложение "Некоторые закономерности, проявляющиеся при реакциях углеводородов", приведены в конце настоящих указаний.

Вопросы

1. Напишите уравнения реакций получения предложенного насыщенного углеводорода (заданного алкана) из различных органических соединений, содержащих такое же число атомов углерода и имеющих такой же углеродный скелет: из алкена, алкина, моногалогенопроизводных, магнийорганического соединения. Укажите катализаторы и условия реакции.

2. Получите заданный алкан по реакции Вюрца из соответствующих галогенопроизводных. Если алкан несимметричный, проведите реакцию Вюрца с двумя разными моногалогенопроизводными. Назовите все образующиеся при этом продукты. В случае необходимости воспользуйтесь модификацией реакции Вюрца – реакцией Кори-Хауса.

3. Получите заданный алкан методом щелочного плавления соли карбоновой кислоты и, если это возможно, электролизом водного раствора соли карбоновой кислоты, выбрав соответствующие соединения.

4. Подействуйте на 1 моль насыщенного углеводорода 1 моль хлора на свету при нагревании. Напишите и назовите все возможные продукты

монозамещения. Объясните механизм реакции на примере процесса замещения на хлор наиболее легко отщепляющегося атома водорода: укажите тип и условия образования активных частиц, стадии процесса, отметьте скоростьопределяющую (лимитирующую) стадию. Объясните цепной характер процесса. Почему по легкости отщепления атомы водорода располагаются в ряд трет. > втор. > перв.?

Рассчитайте состав первоначально образующейся при 200°C смеси моноклорпроизводных (% перв. + % втор. + % трет. = 100). Сделайте такой же расчет смеси монобромпроизводных при том условии, что парциальные (т.е. в расчете на одну разрывающуюся связь С-Н) скорости замещения водорода при первичных (I), вторичных (II) и третичных (III) атомах углерода относятся друг к другу как: при хлорировании (200°C) I : II : III = 1 : 3,9 : 5,1; при бромировании (200°C) I : II : III = 1 : 95 : 1600. Чем объясняются различия в соотношениях I : II : III при хлорировании и бромировании?

5. Напишите химические реакции, проходящие при термическом крекинге вашего насыщенного углеводорода, а также его каталитической циклизации и дегидроциклизации (ароматизации). С какой целью используются процессы крекинга? Подробно разберите превращения двух свободных радикалов, на которые первоначально распадается молекула алкана.

6. Напишите реакции нитрования, сульфохлорирования и сульфоокисления предложенного вам насыщенного углеводорода с образованием продуктов замещения того атома водорода, который наиболее легко отщепляется гомолитически. Укажите условия реакции, назовите их продукты и области их применения.

7. Напишите реакции получения заданного вам алкена из спиртов, моногалогенопроизводных и из подходящего дигалогенопроизводного. Какова роль в соответствующих реакциях концентрированной серной кислоты; спиртового раствора щелочи?

8. Поясните химические свойства алкена на примерах реакций электрофильного присоединения HBr , H_2SO_4 , воды в присутствии кислот, Br_2 , хлорноватистой кислоты. Разберите на конкретном примере вашего алкена механизм электрофильного присоединения любой из вышеперечисленных молекул. На основании механизма реакции объясните причину преимущественного присоединения водорода к более гидrogenизированному атому углерода (правило Марковникова).

Как будет присоединяться HBr к вашему алкену в присутствии H_2O_2 ? Дайте теоретическое объяснение различных результатов присоединения HBr в отсутствие и в присутствии пероксида.

Проведите гидрирование алкена.

Примечание. Если предложенный алкен "симметричный" ($\text{R-CH=CH-R}'$), то для ответа на вопросы пункта 8 используйте его несимметричный изомер ($\text{RR}'\text{C=CH}_2$).

9. Осуществите полимеризацию алкена. Укажите катализатор или инициатор этого процесса и объясните его роль. Напишите реакцию, проходящую при действии на алкен 1 моль Cl_2 при 500°C . В чем особенность такого процесса по сравнению со взаимодействием этих же реагентов при низкой температуре? Дать пояснение.

10. Окислите алкен: а) водным раствором перманганата калия на холоду; б) хромовым ангидридом при нагревании в среде уксусной кислоты.

Водный раствор натриевой соли карбоновой кислоты, образовавшейся при окислении алкена в жестких условиях, подвергните электролизу. Напишите уравнение реакции. Назовите образующийся алкан.

11. Получите предложенный алкин из дигалогенопроизводных с расположением галогенов:

а) у соседних атомов углерода;

б) у одного атома углерода. Реакцию записывайте по стадиям, отщепляя сначала одну, а затем вторую молекулу галогеноводорода. Назовите исходные и промежуточно образующиеся галогенопроизводные.

12. Осуществите:

а) последовательное действие на алкин двух моль H_2 (указать условия);

б) последовательное присоединение двух моль HCl .

Назовите в каждом случае продукты, образующиеся на первых и вторых стадиях реакций. Изобразите структуры пространственных изомеров алкена (цис- или транс-), образование которых возможно при присоединении 1 моль H_2 в реакции а).

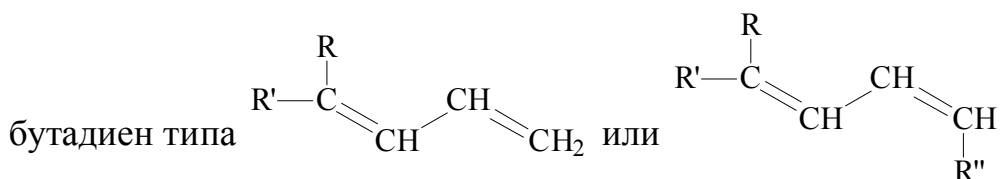
в) напишите по стадиям реакцию присоединения воды в присутствии соли ртути $Hg(II)$ к вашему алкину.

13. Запишите для алкина последовательные реакции сначала с металлическим натрием, а затем с любым первичным хлорпроизводным вашего насыщенного углеводорода (см. ответ на вопрос 4 этого задания). Назовите конечный продукт.

14. Запишите схемы образования циклического тримера и линейного полимера вашего алкина с указанием условий проведения этих реакций. Назовите циклический полимер.

15. На основе углеродного скелета алкана, свойства которого вы разбирали в ответах на вопросы 1-6 этого задания, напишите структурные формулы всех изомерных диенов. Выделите среди них диены с изолированными, кумулированными и сопряженными связями. Назовите соединения.

16. Для проведения реакций, указанных в этом вопросе, из всех изомеров сопряженного диена выберите несимметрично-замещенный



Проведите с выбранным диеном:

- а) гидрирование 1 моль H_2 на катализаторе;
- б) гидрирование 2 моль атомарного водорода в момент выделения (полученного, например, по реакции $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}\cdot$);
- в) реакцию с 1 моль HBr ;
- г) реакцию с 1 моль Br_2 . Назовите продукты всех реакций. Какие особенности в химических свойствах сопряженного диена можно наблюдать при этом? Дайте объяснение на основе механизма реакции на примере присоединения 1 моль HBr .

17. Осуществите полимеризацию сопряженного диена с порядком присоединения звеньев по 1,4 и 1,2- положениям. Изобразите структурную формулу (с указанием не менее трех соединенных между собой звеньев) цис-1,4-полимера. В каких условиях можно получать такие полимеры и в качестве каких материалов они используются?

18. Напишите реакцию диенового синтеза с участием вашего сопряженного диена и любого (по выбору) диенофила.

19. Напишите реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце каждого из предложенных ароматических соединений:

- а) хлорирование, нитрование и сульфирование до соответствующих монозамещенных;
- б) моноалкилирование и моноацилирование гомолога бензола (алкилирующий и ацилирующий реагенты выберите самостоятельно).

Укажите условия проведения и назовите продукты всех реакций.

20. На примере любого использованного вами процесса, проводимого с соединениями, содержащими заместители разных типов (электронодоноры и электроноакцепторы), объясните механизм электрофильного замещения и преимущественную ориентацию электрофильной частицы под влиянием заместителя. Воспользуйтесь представлениями о влиянии заместителей на степень стабилизации (т.е. на легкость образования) соответствующих σ -комплексов.

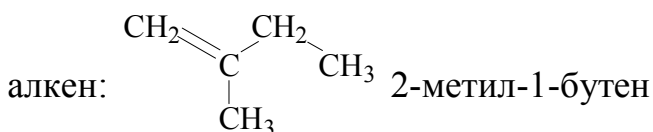
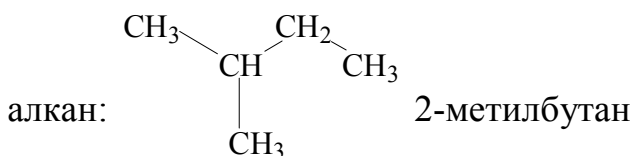
Расположите предложенные ароматические соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в реакциях электрофильного замещения (включите в этот список бензол). Дайте объяснение.

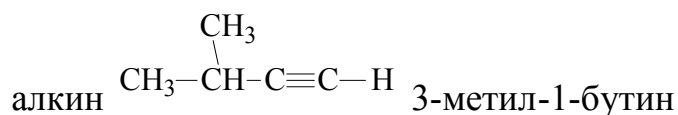
21. Проведите с гомологом бензола следующие реакции:

- а) хлорирование 1 моль C_{12} на свету без катализатора;
- б) нитрование разбавленной азотной кислотой при нагревании и под давлением;
- в) окисление боковой цепи (или боковых цепей). Покажите механизм реакции а) или б).

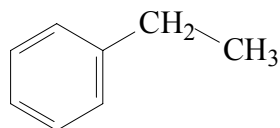
Примеры ответов на вопросы

Заданы:

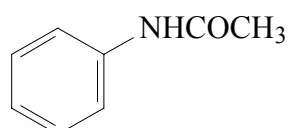




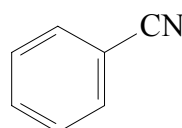
ароматические соединения:



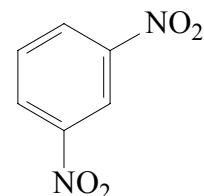
этилбензол



ацетанилид



бензонитрил



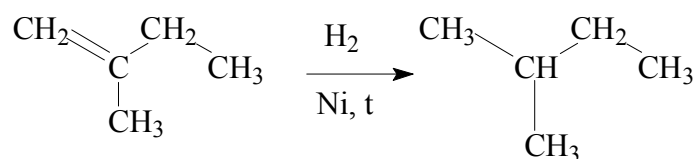
мета-динитробензол

АЛКАН

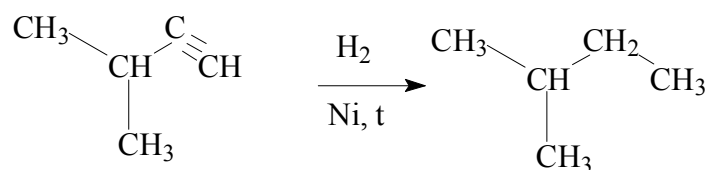
Получение

1. Получение алкана из соединений, имеющих тот же углеродный скелет

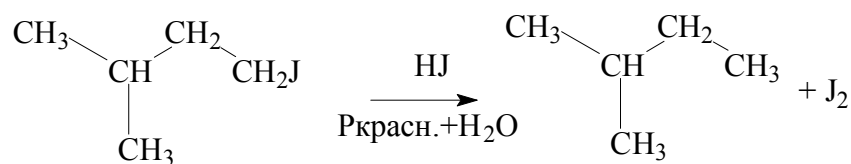
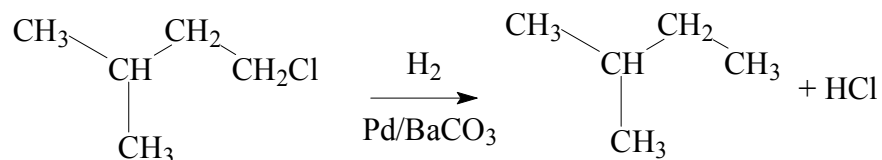
а) из алкена:



б) из алкина:

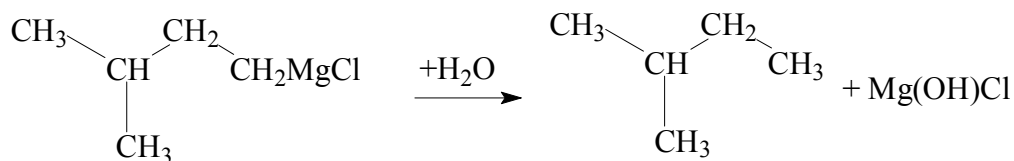


в) из моногалогенопроизводных:



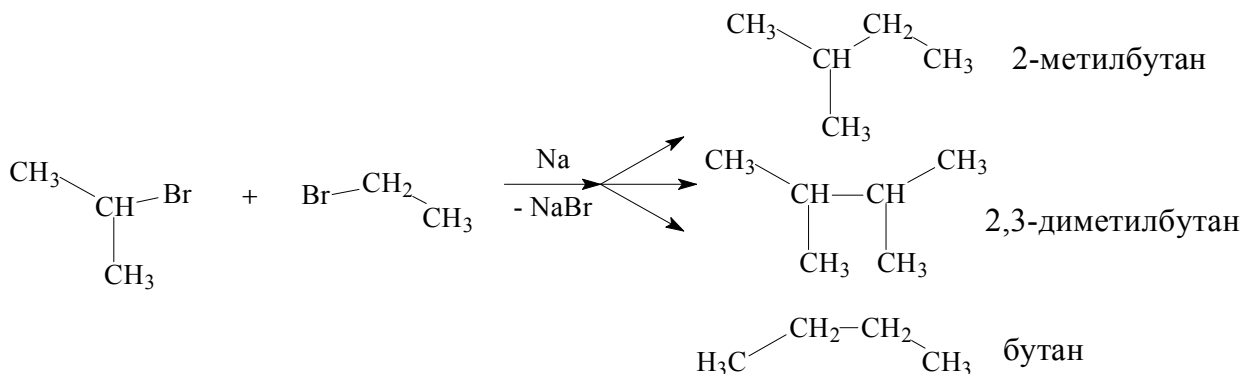
(В присутствии красного фосфора и воды иодистоводородная кислота регенерируется: $2P + 3I_2 + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + 6HI$)

г) из магнийорганического соединения:

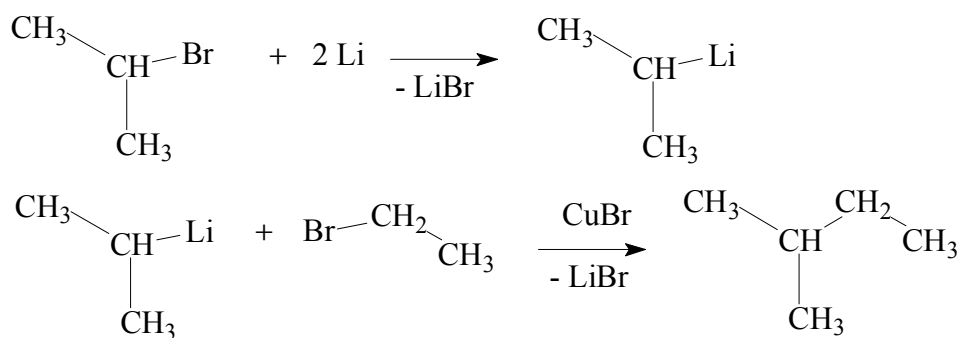


2. Получение алкана по реакции Вюрца

Данный несимметричный алкан нельзя получить по реакции Вюрца в качестве единственного насыщенного углеводорода. Он может быть получен в смеси с двумя другими алканами при действии металлического натрия на смесь двух моногалогенопроизводных:

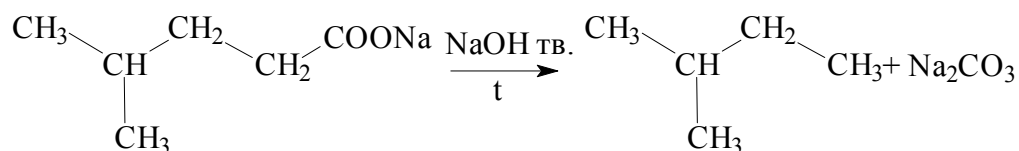


Реакция Вюрца с участием вторичных и третичных галогенопроизводных проходит с очень низкими выходами (преобладают реакции отщепления галогеноводородов с образованием алкенов). Поэтому в данном случае целесообразно применить реакцию Кори-Хауса, являющуюся модификацией реакции Вюрца для вторичных и третичных галогенопроизводных:



3. Получение алкана из солей карбоновых кислот

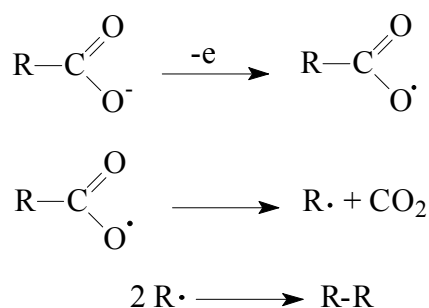
При щелочном плавлении солей карбоновых кислот получаются алканы с тем же углеродным скелетом, но с числом атомов углерода, меньшим на 1:



То есть для получения таким способом алкана C_5H_{12} необходимо применить соль кислоты $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Na}$.

При электролизе водных растворов солей карбоновых кислот, находящихся преимущественно в диссоциированном состоянии, анион кислоты RCOO^- перемещается к аноду и там, отдавая электрон, превращается в неустойчивый радикал $\text{RCOO}\cdot$, который сразу декарбоксилируется. Радикал $\text{R}\cdot$ стабилизируется путем сдваивания с подобным радикалом и образуется углерод – углеродная связь $\text{R}-\text{R}$.

Например:

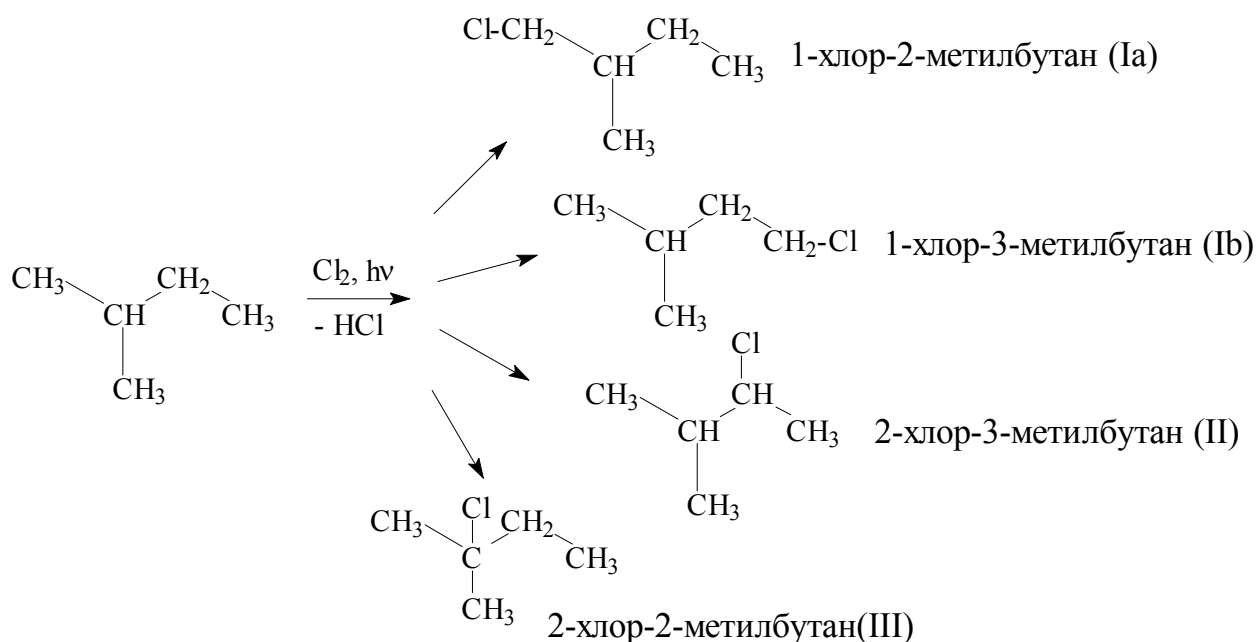


2-метилбутан не может быть получен таким способом, т.к. не является симметричным алканом.

Химические свойства алканов

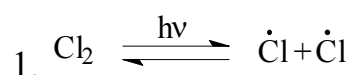
4. Хлорирование алкана

При хлорировании данного алкана образуется смесь нескольких изомерных моногалогенозамещенных:

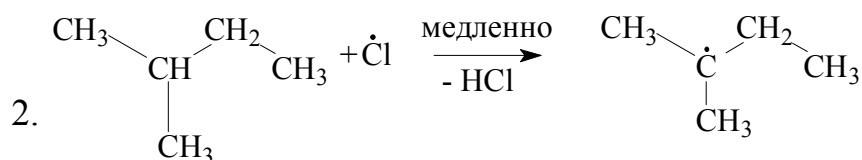


Образуется 4 изомерных моногалогензамещенных общей формулы $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$. Из них 2 первичных (Ia и Ib), 1 вторичное (II) и 1 третичное (III). Легче всего на атом хлора замещается атом водорода, связанный с третичным атомом углерода. Поэтому механизм хлорирования на свету объясним на примере образования третичного хлорпроизводного - 2-хлор-2-метилбутана.

Хлорирование алканов на свету - процесс радикальный и цепной. Стадии процесса:

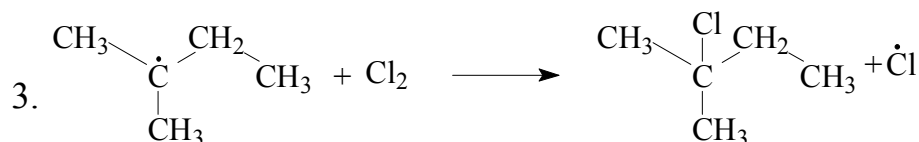


(образование радикалов хлора)



алкан

свободный радикал алкана



Стадии 2 и 3 повторяются многократно. Выделяющийся на стадии 3 из молекулы Cl_2 радикал хлора вновь реагирует с молекулой алкана с образованием алкильного радикала. Реакция поддерживает сама себя, это признак цепного процесса. Стадия 2 является относительно медленной, она определяет скорость всего процесса хлорирования, т.е. является лимитирующей.

Расчеты составов смесей моногалогензамещенных

Скорость образования отдельного изомера пропорциональна парциальной скорости замещения водорода у углеродного атома определенного типа (первичного, вторичного, третичного) и количеству водородных атомов этого типа.

В заданном алкане имеется 9 атомов водорода, связанных с первичными атомами углерода, 2 – с вторичным и 1 – с третичным.

Скорости замещения 1 атома водорода у углеродных атомов каждого типа (парциальные скорости) при хлорировании относятся друг к другу следующим образом:

$$\text{I} : \text{II} : \text{III} = 1:3,9:5,1.$$

Скорость образования всех первичных изомеров $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$:

$$V_{\text{I}} = 1 \cdot 9 = 9.$$

Скорость образования вторичного изомера:

$$V_{\text{II}} = 3,9 \cdot 2 = 7,8.$$

Скорость образования третичного изомера:

$$V_{III} = 5,1 \cdot 1 = 5,1.$$

Содержание первичных изомеров в смеси, в %:

$$P_1 = \frac{V_I \cdot 100}{V_I + V_{II} + V_{III}} = \frac{9 \cdot 100}{9 + 7,8 + 5,1} = \frac{900}{21,9} = 41,1\%$$

Так как в нашем случае первичных изомеров образуется два (соединения Ia и Ib) и у изомера Ia одинаковых связей $C_{перв.}-H$ шесть, а у изомера Ib их только три, то соотношение этих изомеров будет 2:1 (т.е. 6:3), и значит в смеси продуктов изомера Ia будет 27,4%, а изомера Ib – 13,7%.

Содержание вторичных изомеров:

$$P_1 = \frac{V_{II} \cdot 100}{V_I + V_{II} + V_{III}} = \frac{7,8 \cdot 100}{9 + 7,8 + 5,1} = \frac{780}{21,9} = 35,6\%.$$

Содержание третичного изомера:

$$P_1 = \frac{V_{III} \cdot 100}{V_I + V_{II} + V_{III}} = \frac{5,1 \cdot 100}{9 + 7,8 + 5,1} = \frac{510}{21,9} = 23,3\%.$$

Состав смеси монобромзамещенных данного алкана рассчитывается аналогично, только используются другие соотношения парциальных скоростей замещения атомов водорода на бром:

$$I : II : III = 1:80:1600.$$

Скорость образования всех первичных бромзамещенных:

$$V_I = 1 \cdot 9 = 9.$$

Скорость образования всех вторичных бромзамещенных:

$$V_{II} = 80 \cdot 2 = 1600.$$

Скорость образования третичного бромзамещенного:

$$V_{III} = 1600 \cdot 1 = 1600.$$

Содержания первичных, вторичных и третичных Br-замещенных в смеси:

$$P_1 = \frac{V_I \cdot 100}{V_I + V_{II} + V_{III}} = \frac{9 \cdot 100}{9 + 1600 + 1600} = \frac{900}{3209} = 0,2\% ;$$

$$P_1 = \frac{V_{II} \cdot 100}{V_I + V_{II} + V_{III}} = \frac{1600 \cdot 100}{9 + 1600 + 1600} = \frac{160000}{3209} = 49,9\% ;$$

$$P_1 = \frac{V_{III} \cdot 100}{V_I + V_{II} + V_{III}} = \frac{1600 \cdot 100}{9 + 1600 + 1600} = \frac{160000}{3209} = 49,9\% .$$

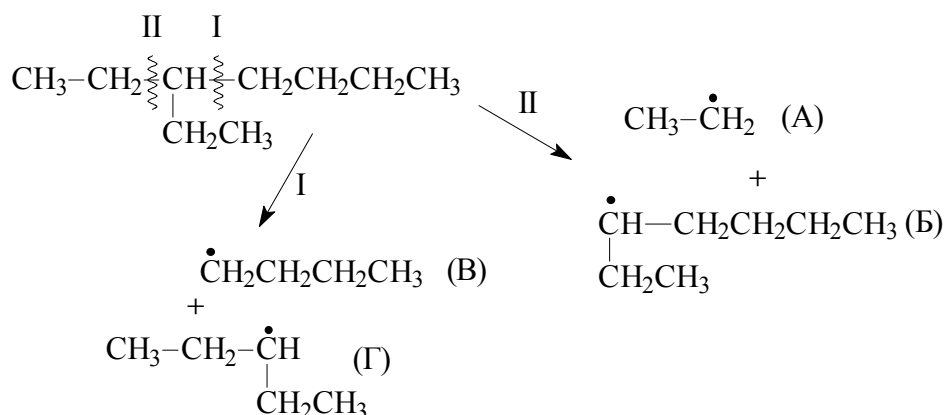
Этот пример показывает действие принципа связи активности реагента с его селективностью. Чем более активен реагент, тем он менее селективен (разборчив).

5. Крекинг алканов

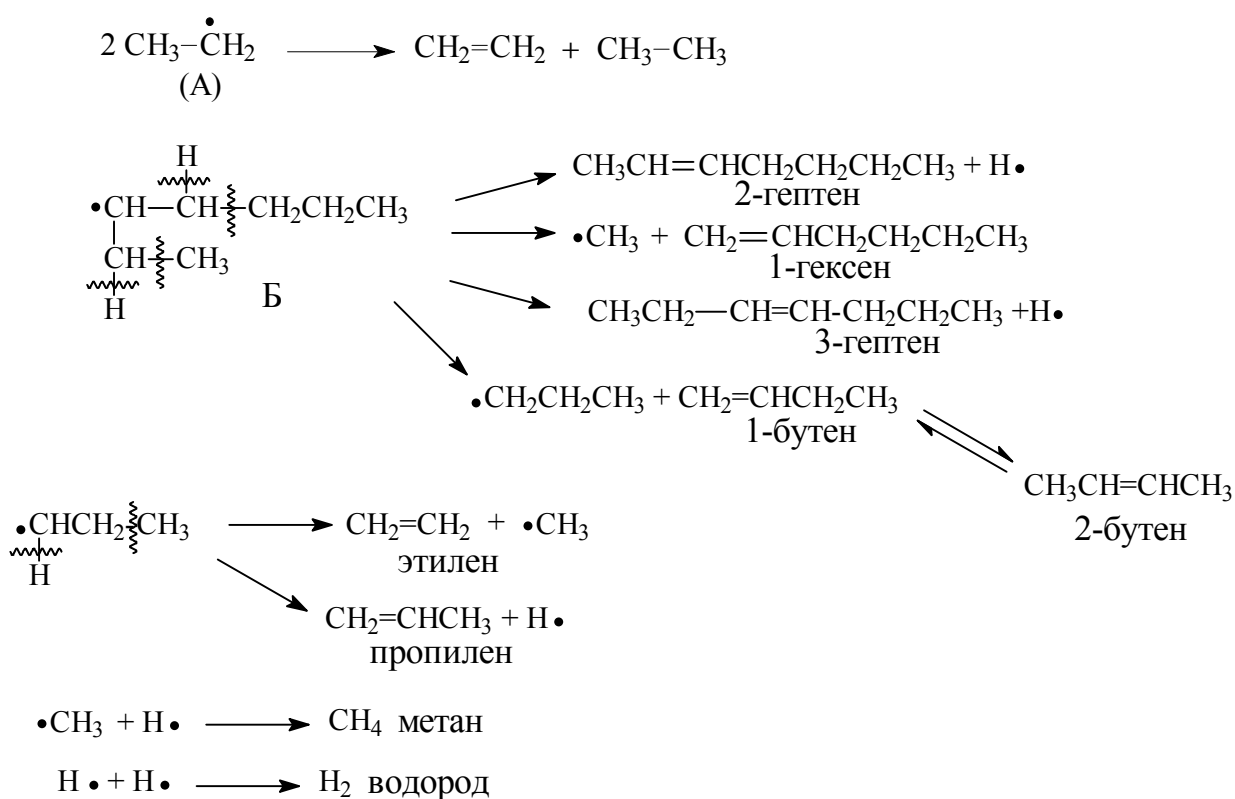
При температуре выше 500°C алканы становятся нестабильными и распадаются с выделением водорода и образованием ненасыщенных и насыщенных углеводородов с меньшей молярной массой. Термические превращения углеводородов получили название крекинга. При термическом крекинге, который называется также пиролизом, преобладают процессы гомолитического разрыва связей С-Н и С-С. Радикалы, образовавшиеся первоначально, претерпевают дальнейшие превращения. При этом разрыву преимущественно подвергаются β-связи, т.е. β-связи С-С и С-Н между вторыми и третьими атомами, если первым считать тот атом углерода, на котором находится неспаренный электрон.

Раньше термический крекинг применялся практически только для получения более низкомолекулярных фракций углеводородов (бензина) из высокомолекулярных фракций (керосина). В настоящее время пиролиз нефтяных фракций, из которых состоит так называемый "бензин прямой гонки", применяется главным образом для получения низших алкенов: этилена, пропилена, бутиленов, которые представляют собой ценное химическое сырье. Процесс проводят при 750 - 900°C в присутствии паров воды, которые служат для разбавления реакционной смеси, что способствует

увеличению продолжительности жизни радикалов и, следовательно, более полному их превращению в продукты реакции. Реакции, проходящие при пиролизе алканов на примере 3-этилгептана:

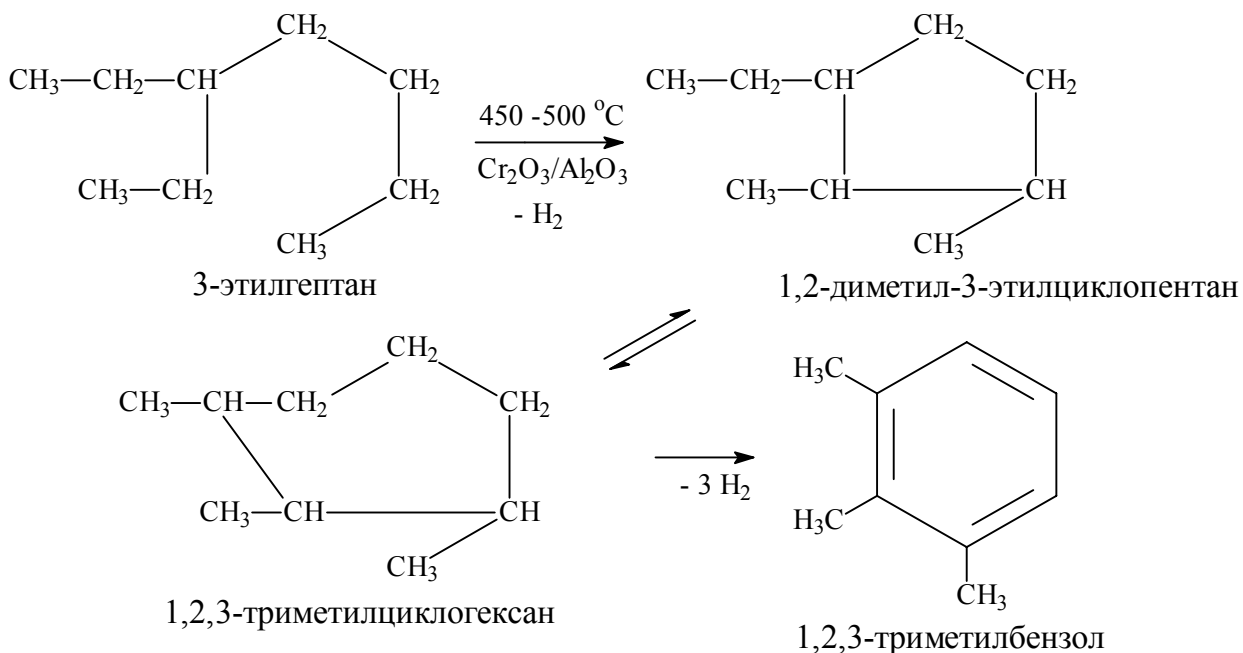


Далее, по условию задания, подробно разбираются превращения только двух радикалов: А и Б.



Кроме термического крекинга, применяется также каталитический крекинг. Он проводится при более низкой температуре в присутствии специальных катализаторов, способствующих процессам циклизации и дегидрирования. Алканы с числом углеродных атомов, равным шести и

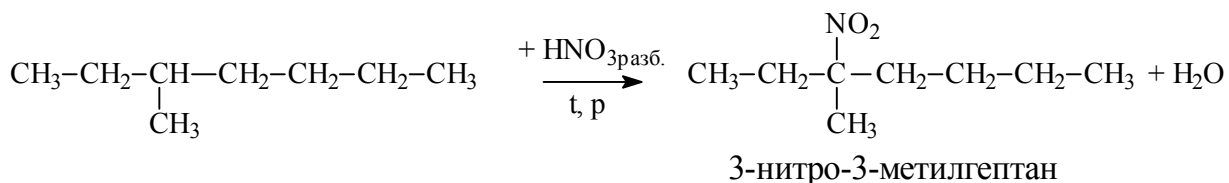
более, в этих условиях превращаются в разнообразные ароматические углеводороды.



В указанных условиях из 3-этилгептана наряду с 1,2,3-триметилбензолом образуются и его ароматические изомеры (другие триметилбензолы, метилэтилбензолы, изопропилбензол).

6. Радикальные реакции алканов

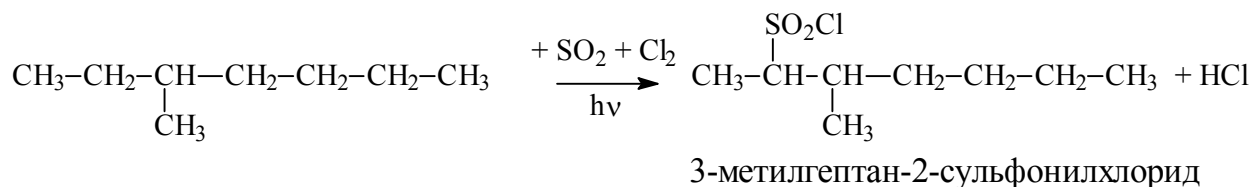
а) Нитрование алканов проводят разбавленной азотной кислотой (~10%-й) при повышенной температуре (140- 150°C) под давлением. Эта реакция носит название «реакция Коновалова»:



Нитрование можно проводить также в газовой фазе при температуре 420 - 480°C. Нитрование алканов проходит по свободнорадикальному механизму, однако не является цепной реакцией. Легче всего замещаются третичные атомы водорода, затем - вторичные, наиболее трудно - первичные.

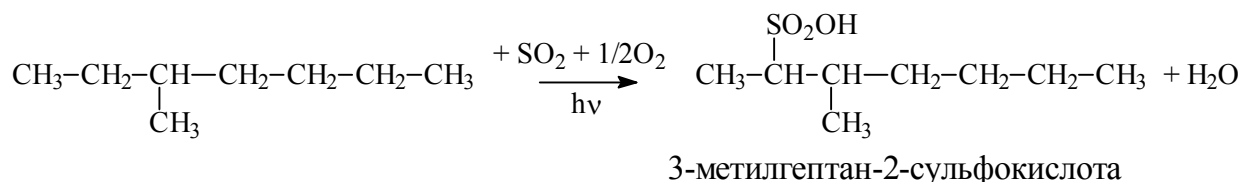
б) Реакции сульфохлорирования и сульфоокисления.

Сульфохлорирование:

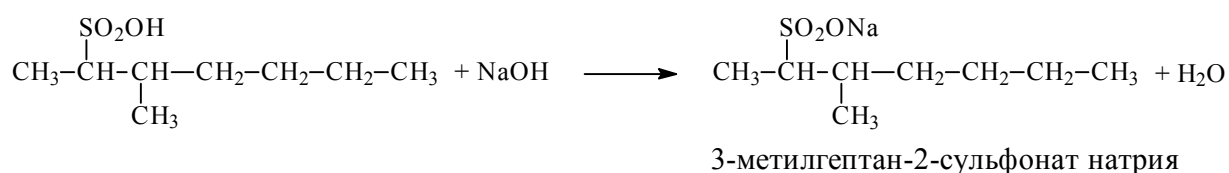


Сульфохлорирование, так же как и сульфоокисление, проходит по свободнорадикальному цепному механизму и инициируется УФ-облучением. Эта реакция малоселективна, при этом третичное замещение протекает неэффективно из-за пространственных затруднений. При щелочном гидролизе образовавшихся хлорангидридов сульфокислот (сульфонилхлоридов) образуются натриевые соли сульфокислот.

Сульфоокисление:



Сульфоукислоты превращают в натриевые соли действием щелочи или соды:



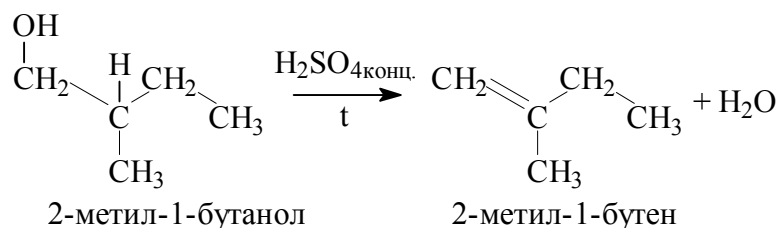
Натриевые соли алкансульфоукислот с углеводородными цепями C₁₂ - C₁₅ используются в качестве поверхностно-активных компонентов синтетических моющих средств (СМС).

АЛКЕН

7. Получение алкена

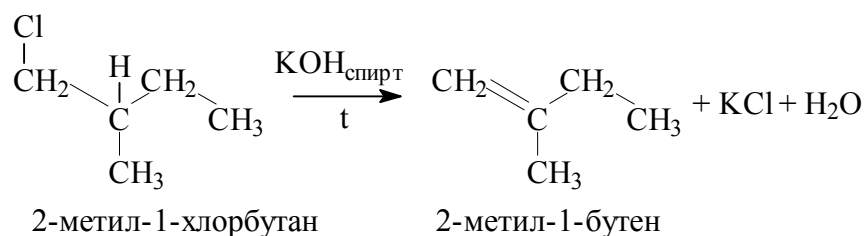
Существует 3 принципиально различающихся подхода к введению в углеводород двойной связи. Первый состоит в элиминировании вицинальных групп углеводорода, которое подчиняется правилу Зайцева.

а) получение дегидратацией спирта



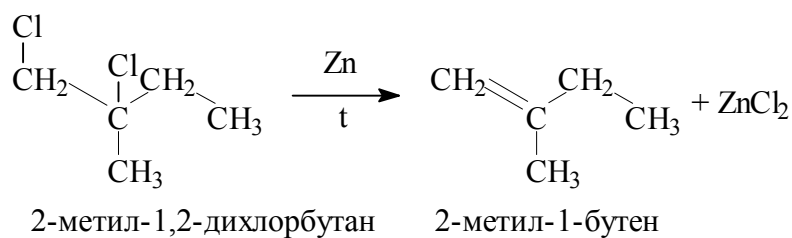
Действует правило Зайцева: атом водорода отщепляется от соседнего менее гидрогенизированного атома углерода. Дегидратацию спиртов можно проводить также в присутствии Al_2O_3 при температуре $>250^\circ\text{C}$.

б) из моно- и дигалогенопроизводных алканов:

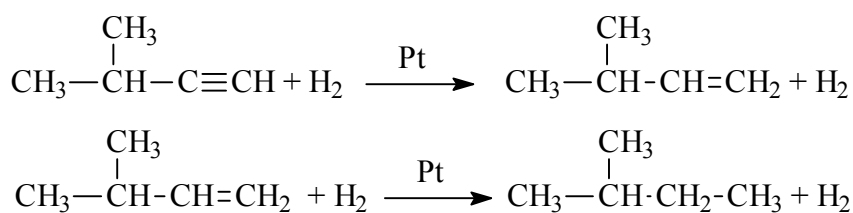


Моногалогенопроизводное выбирают с учетом действия правила Зайцева. Реакцию проводят со спиртовым раствором KOH , т.к. в водной среде преобладает процесс замещения галогена на гидроксил и образуется спирт.

При нагревании дигалогензамещенных, у которых галогены находятся у соседних атомов углерода (вицинальные дигалогенопроизводные), с цинковой пылью образуются алкены:

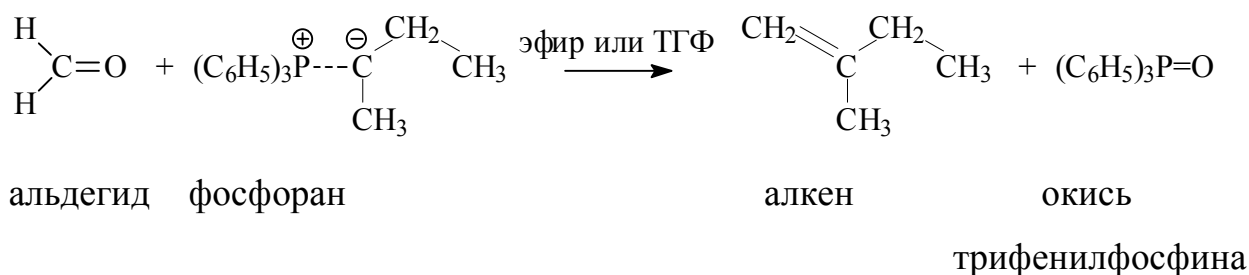


Второй подход заключается в стереоселективном или стереоспецифичном восстановлении тройной углерод-углеродной связи в алкинах до двойной связи цис- или транс-конфигурации:



Третий подход заключается в карбонил-метиленовой конденсации карбонильных соединений с соединениями с «активной метиленовой группой»

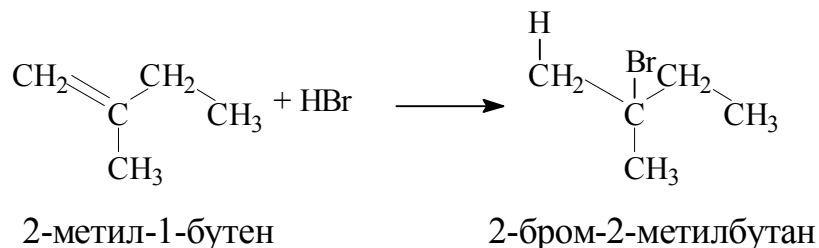
Реакция, открытая Г. Виттигом в 1954 г., остается лучшим современным методом *региоспецифического получения алкенов со строго определенным положением двойной связи*. Ее отличительная особенность заключается в полном отсутствии в продуктах реакции изомерных олефинов с другим положением двойной связи:



Химические свойства алкенов

8. Реакции присоединения

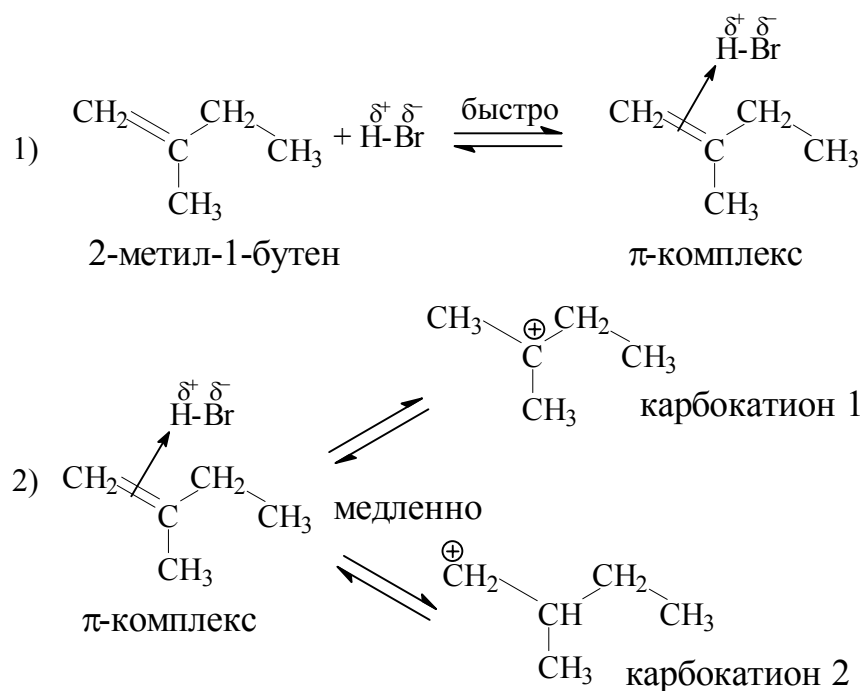
а) Присоединение HBr

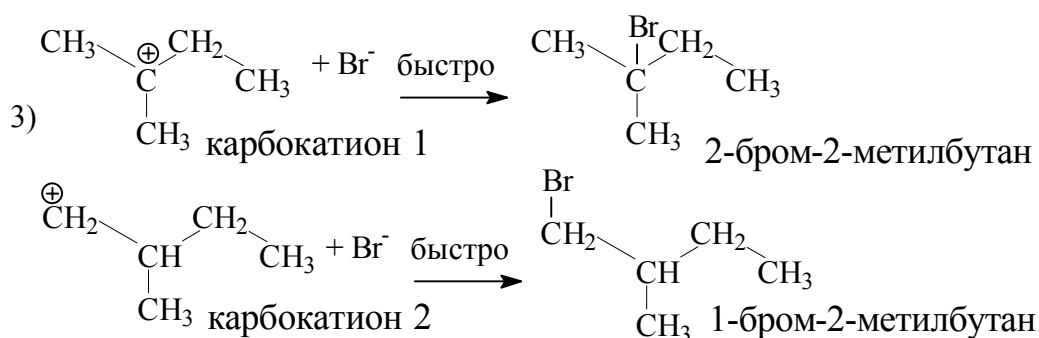


Еще в 1870 г. В.В. Марковников сформулировал эмпирическое правило, согласно которому несимметричные алкены присоединяют HX таким путем, что преимущественно образуется продукт, в котором H присоединяется к наименее замещенному, а X – к наиболее замещенному атому углерода двойной связи

Правило Марковникова может быть объяснено при рассмотрении механизма процесса электрофильного присоединения частиц H-X к несимметричным алкенам.

Механизм реакции:





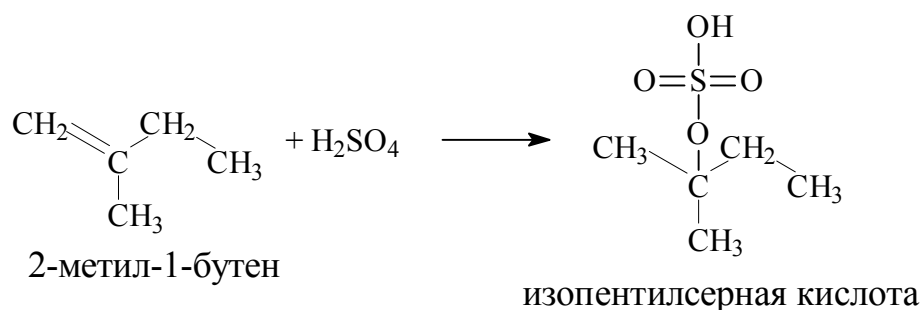
Реакция проходит по механизму электрофильного присоединения (Ad_E). В стадии 1 быстро и обратимо образуется π -комплекс, в котором реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронов π -связи алкена с электрофилом. Самой медленной, т.е. лимитирующей, стадией процесса является стадия образования σ -связи между электрофильной частицей (в данном случае H^+) и одним из sp^2 -гибридных углеродных атомов (стадия 2). В этой стадии образуются промежуточные частицы - карбокатионы. Электрофил предоставляет свою вакантную орбиталь для образования связи с одним из двух атомов углерода, связанных в алкене двойной связью. В результате связь с электрофильной частицей (в данном случае – протоном) образуется за счет обоих π -электронов, при этом второй (соседний) атом углерода теряет свой электрон и приобретает тем самым положительный заряд. В стадии 3 происходит быстрое присоединение аниона Br^- к карбокатиону. В реакционной смеси накапливается преимущественно то бромпроизводное, которое получается из наиболее термодинамически стабильного σ - комплекса.

Из двух возможных карбокатионов 1 и 2 первый более стабилен, т.е. имеет меньший запас потенциальной энергии. Стабилизация карбокатиона 1 обусловлена большей возможностью рассредоточения (делокализации) положительного заряда по α -водородным атомам (так обозначают водородные атомы, находящиеся на соседних атомах углерода) и C-C – σ -связям. Чем ниже энергетический уровень карбокатиона, тем меньше энергия активации его образования, а значит, этот карбокатион будет образовываться

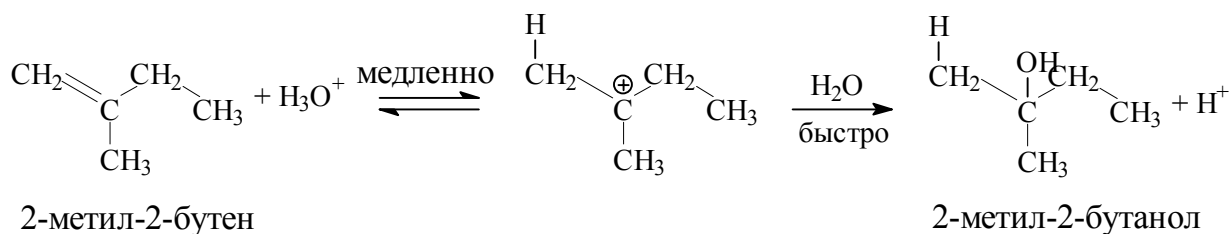
легче. В результате - продукт быстрого присоединения Br^- к σ -комплексу 1 в стадии 3, 2-бром-2-метилбутан будет преобладать в реакционной смеси. Так на основе представлений о механизме реакции и факторах, благоприятствующих стабилизации промежуточных частиц, можно объяснить правило Марковникова.

б) Присоединение H_2SO_4

Алкены присоединяют сильные неорганические кислоты в соответствии с правилом Марковникова. При этом образуются сложные эфиры соответствующих кислот.

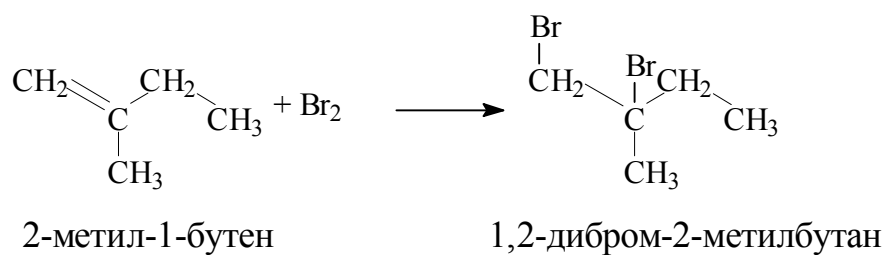


в) Присоединение воды в кислой среде.



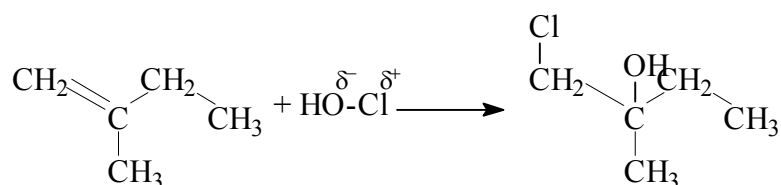
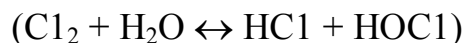
Этот метод в лаборатории нашел ограниченную область применения только для получения третичных спиртов.

г) Присоединение Br_2



Реакция является тестом на ненасыщенность: бромная вода при взаимодействии с соединениями, содержащими двойную связь, обесцвечивается.

д) Присоединение хлорноватистой кислоты HOCl



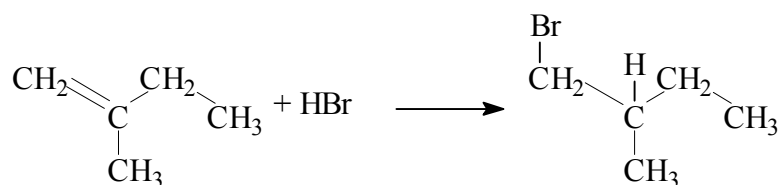
2-метил-1-бутен

1-хлор-2-метил-2-бутанол

В хлорноватистой кислоте электрофильной частью молекулы является хлор, поэтому он, согласно правилу Марковникова, присоединяется к 1-му, более гидрогенизированному, атому углерода.

е) Присоединение HBr в присутствии пероксидов (пероксидный эффект Караша).

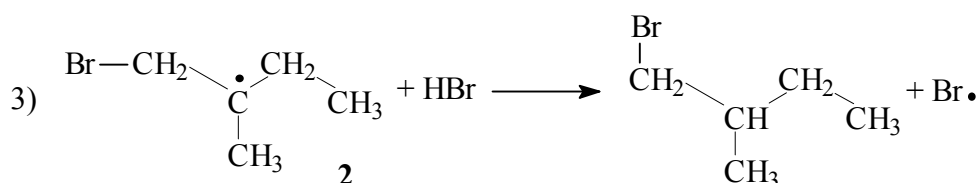
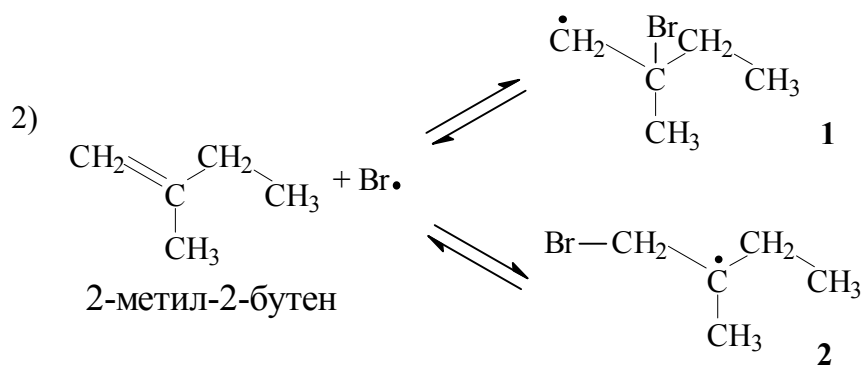
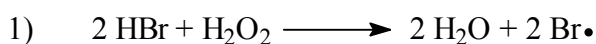
В присутствии пероксида, например H_2O_2 , бромистый водород присоединяется не по правилу Марковникова:



2-метил-1-бутен

1-бром-2-метилбутан

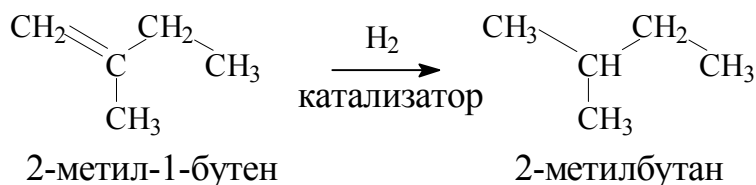
Изменение ориентации присоединения HBr объясняется изменением механизма реакции: в присутствии пероксида он становится не электрофильным, а радикальным:



При взаимодействии HBr с пероксидом образуются свободные радикалы брома $\text{Br}\cdot$. Из двух промежуточных углеводородных радикалов 1 и 2 более термодинамически стабильным является радикал 2 по причине, изложенной в ответе на вопрос а). Радикал 2 легче образуется, чем радикал 1, поэтому продукт его дальнейшего взаимодействия с HBr , 1-бром-2-метилбутан, преобладает в реакционной смеси.

ж) Гидрирование алкенов

Алкены присоединяют молекулярный водород только в присутствии твердых катализаторов, в качестве которых используют палладий, платину или специально обработанный никель:

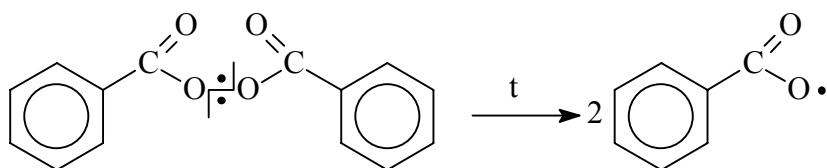


Платину обычно применяют в виде черного диоксида PtO_2 , широко известного под названием «катализатор Адамса».

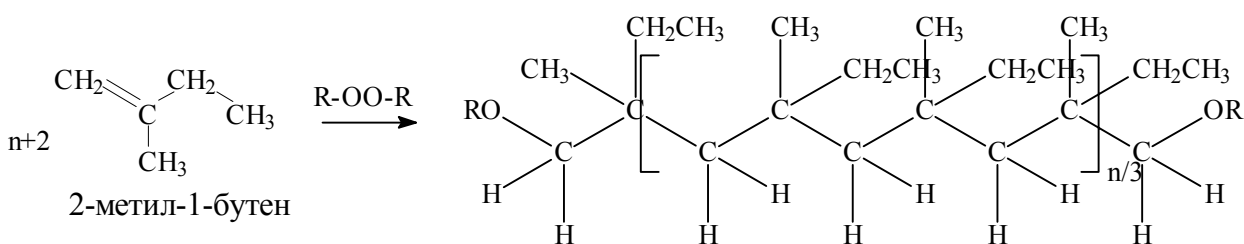
Никель обычно используется в виде так называемого «никеля Ренея». Для получения этого катализатора сплав никеля с алюминием обрабатывают горячей водной щелочью для удаления почти всего алюминия и далее водой до нейтральной реакции. Катализатор имеет пористую структуру и поэтому называется также скелетным никелевым катализатором. Типичные условия гидрирования алкенов над никелем Ренея требуют применения давления порядка 5 – 10 атм. и температуры 50 – 100°C, т.е. этот катализатор значительно менее активен, чем металлы платиновой группы, но более дешев.

9. а) Полимеризация алкенов

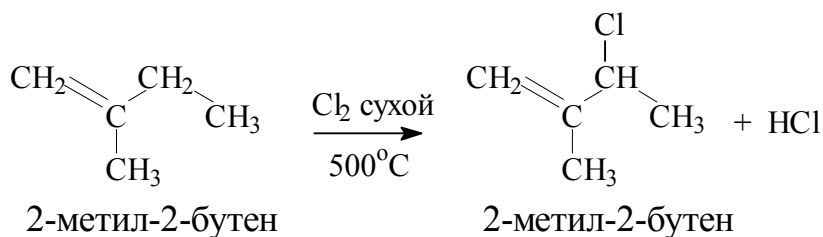
Инициаторами радикальной полимеризации алкенов служат вещества, способные распадаться при нагревании и образовывать достаточно устойчивые свободные радикалы. Примером такого вещества является пероксид бензоила:



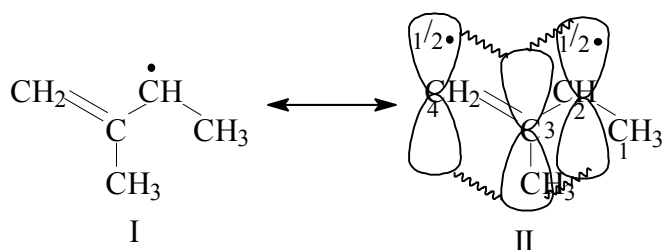
Полимеризация 2-метил-1-бутена:



б) Замещение водорода на галоген в аллильном положении

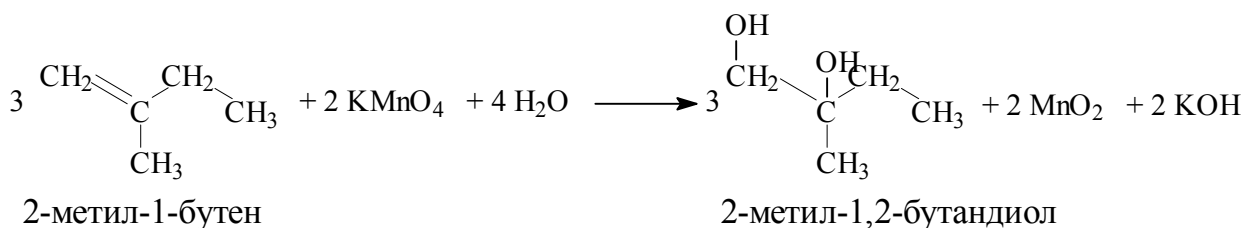


Эта реакция проходит при высокой температуре (~500°C). Вместо присоединения по месту разрыва двойной связи происходит замещение водорода, находящегося у углерода, соседнего с двойной связью, т.е. в аллильном положении. Причина такого необычного хода реакции - исключительно сильная энергетическая стабилизация радикала (I), в котором неспаренный электрон (точнее, его спин) в результате сопряжения равномерно делокализован по положениям 2 и 4, как это показано в формуле (II).



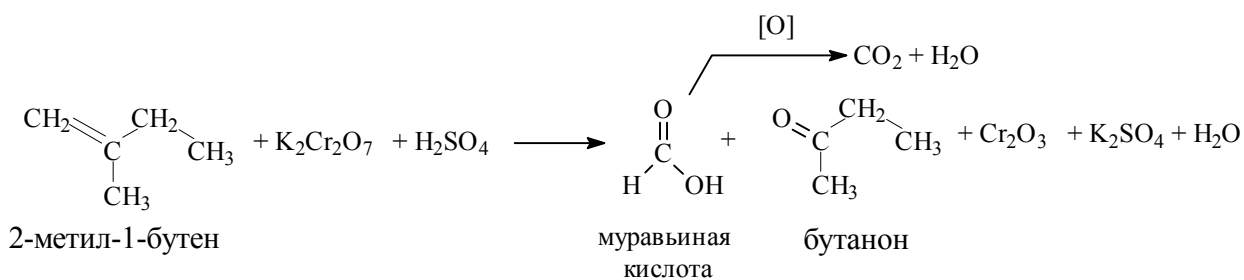
10. Окисление алкенов

а) окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (гликолей). Реакция является пробой на ненасыщенность – растворы KMnO_4 обесцвечиваются при действии веществ, содержащих двойные и тройные связи.

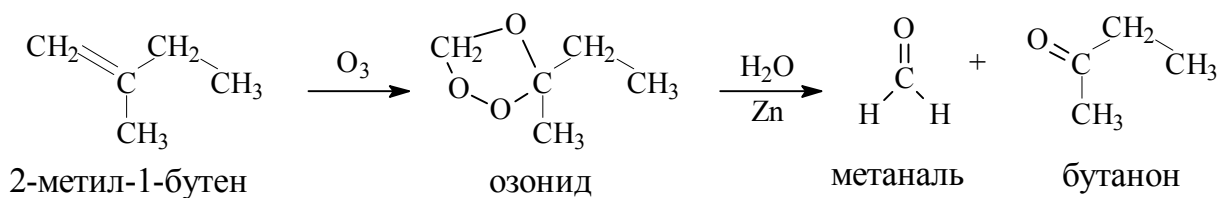


малиновая окраска исчезает

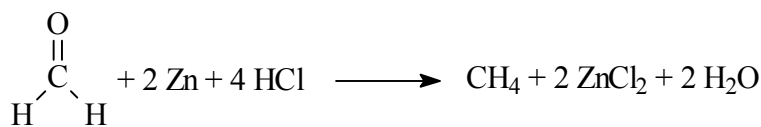
б) при окислении алкенов в жестких условиях под действием таких окислителей, как CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ и т.п. образуются смеси карбоновых кислот и/или кетонов:



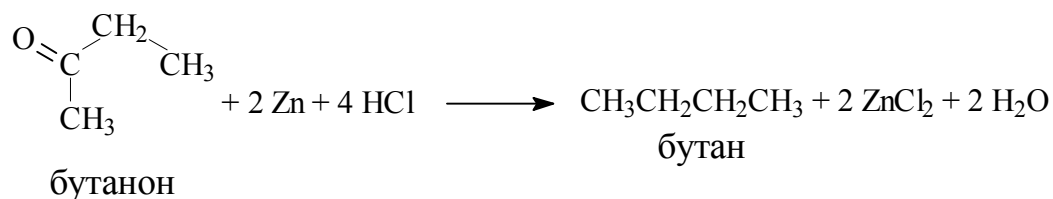
Энергичное окисление неизвестного алкена применяется для установления химическим методом положения двойной связи в молекуле. Для такой же цели служит и озонирование алкенов: по составу смеси образовавшихся оксосоединений (т.е. альдегидов и/или кетонов) судят о строении исследуемого алкена:



Оксосоединения могут быть восстановлены до углеводородов действием на них амальгамы цинка в присутствии соляной кислоты:



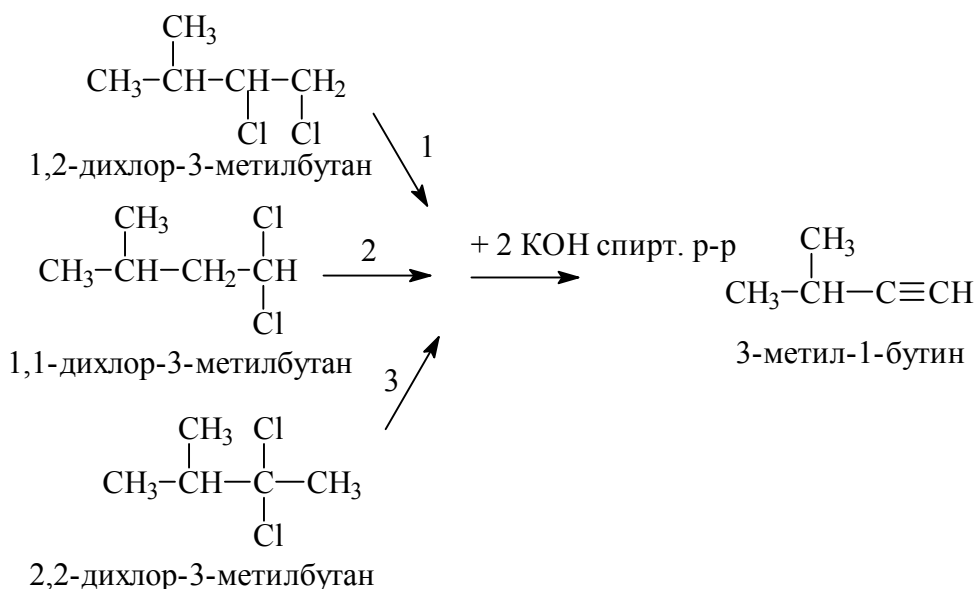
метаналь



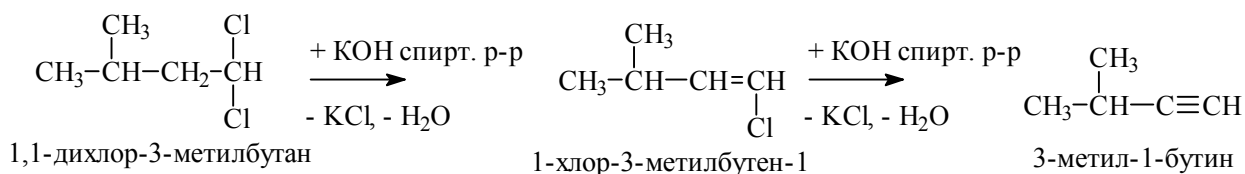
АЛКИН

11. Получение из дигалогенопроизводных

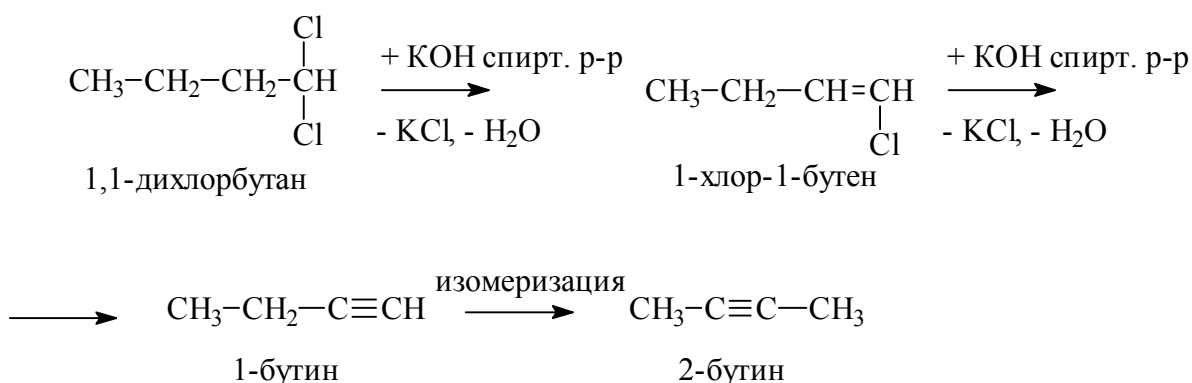
Применяют дигалогенопроизводные двух типов: с атомами галогенов, находящимися либо у соседних углеродных атомов (реакция 1), либо у одного и того же углеродного атома (реакции 2 и 3).



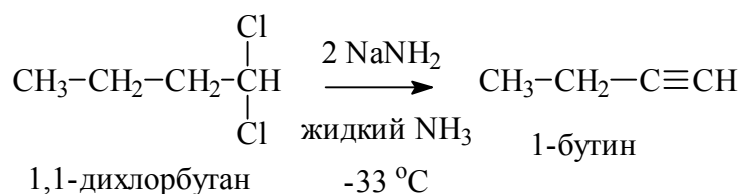
Отщепление галогеноводородов проходит по стадиям. Сначала отщепляется один моль HCl, затем второй:



Для отщепления последовательно двух молекул галогеноводорода требуются очень жесткие условия, и для сокращения времени реакции нередко используют раствор KOH в диэтиленгликоле или триэтиленгликоле при 200-290°C вместо обычного спиртового раствора KOH. В спиртовой среде в жестких условиях выше 150°C происходит миграция тройной связи и алкины-1 изомеризуются с перемещением тройной связи внутрь цепи:



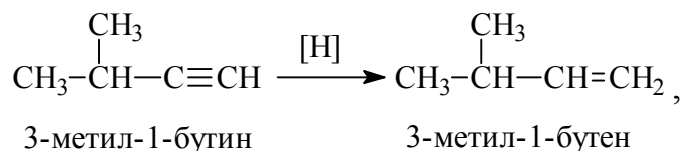
Поэтому для получения терминальных алкинов лучше использовать амид натрия в жидком аммиаке, например:



Химические свойства алкинов

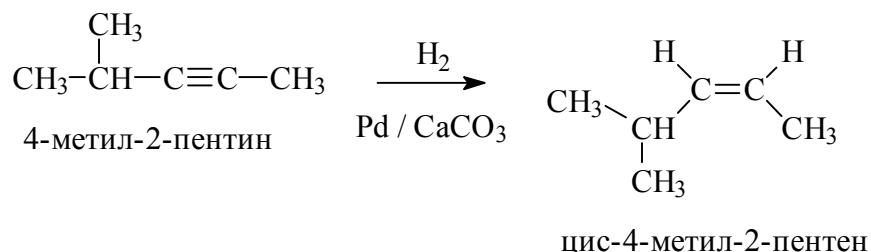
12. Реакции присоединения

а) Гидрирование алкинов происходит молекулярным водородом на металлических катализаторах. Оно происходит ступенчато через стадию образования алкенов. Алкен, который образуется при гидрировании заданного алкина, не может проявлять способность к цис-транс-изомерии:

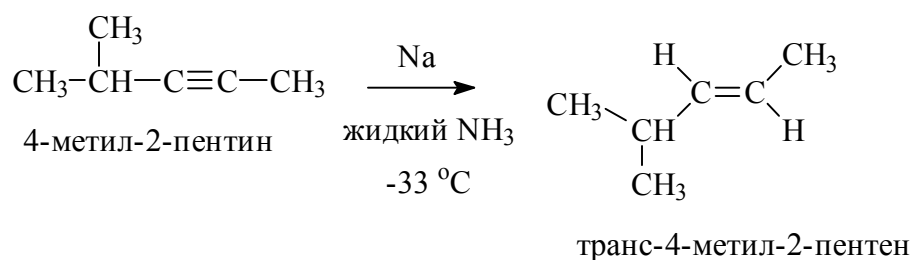


поэтому ответ на этот вопрос рассмотрим на примере его ближайшего гомолога – 4-метилпентина-2.

С большинством катализаторов алкины гидрируются до алканов. Катализатором восстановления алкинов до алкенов служит палладий на карбонате кальция, дезактивированный обработкой ацетатом свинца (катализатор Линдлара), или другая его разновидность – палладий на сульфате бария, дезактивированный хинолином. Гидрирование алкинов на катализаторе Линдлара происходит стереоселективно с образованием *цис*-алкенов:

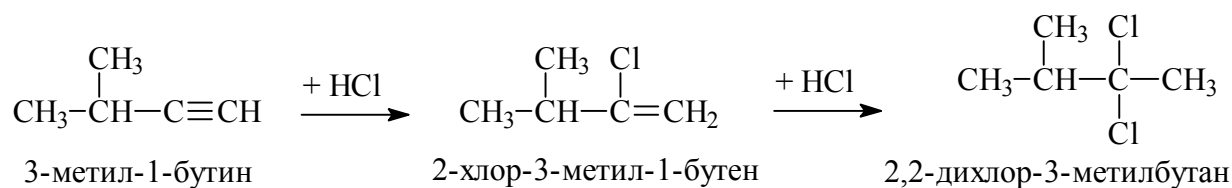


транс-Изомеры алкенов получают при восстановлении нетерминальных алкинов раствором натрия или лития в жидком аммиаке при -33°C (стереохимическая чистота 100%):



б) Присоединение галогенводородов

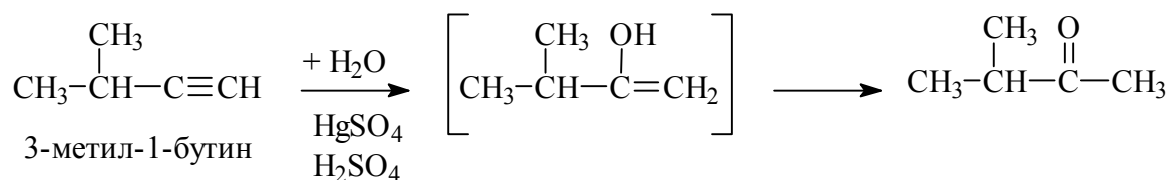
К алкину по электрофильному типу могут присоединиться одна или две молекулы галогеноводорода, что приводит в случае 3-метил-1-бутина к смеси моно- и дихлорпроизводных. На второй стадии присоединение проходит по правилу Марковникова.



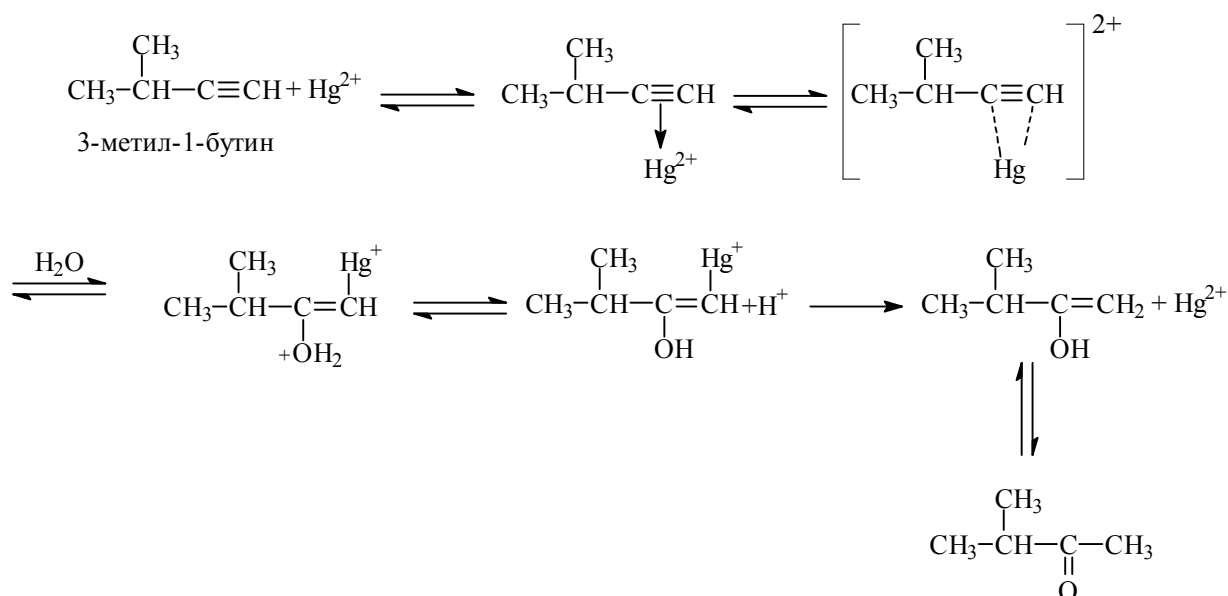
Взаимодействие с галогеноводородами (гидрогалогенирование) идет медленно, особенно для ацетилена. Реакцию присоединения галогеноводородов к тройной связи резко ускоряет присутствие солей одновалентной меди. Присоединение такого типа может рассматриваться как нуклеофильное.

в) Присоединение воды

Алкины гидратируются в среде концентрированной серной кислоты в присутствии сернистой ртути как катализатора (реакция Кучерова). Гомологи ацетилена в условиях реакции Кучерова образуют кетоны.



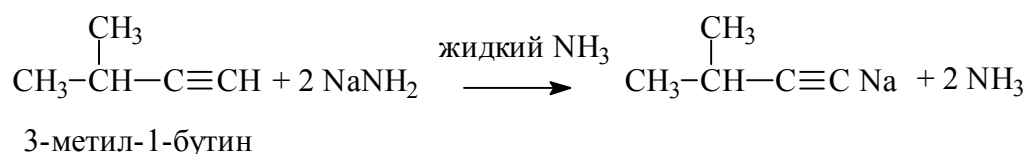
Приведенный ниже механизм реакции показывает, что ион ртути Hg^{2+} выполняет функцию электрофильной частицы. Его присоединение вызывает появление положительного заряда на одном из атомов углерода, связанных до реакции тройной связью, и это облегчает нуклеофильную атаку на него молекулой воды. На следующей стадии протон вытесняет Hg^{2+} , и образуется нестойкий ненасыщенный спирт, который затем перегруппировывается в кетон.



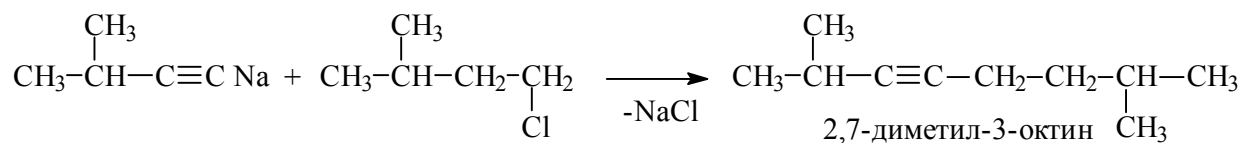
Помимо солей ртути, гидратацию алкинов катализируют соли золота (III), меди (I), серебра и рутения (III).

13. Образование ацетиленидов

Алкины – очень слабые C-H -кислоты, взаимодействуют с сильными основаниями с образованием солей:



Алкилирование полученного ацетиленида первичным хлорпроизводным:



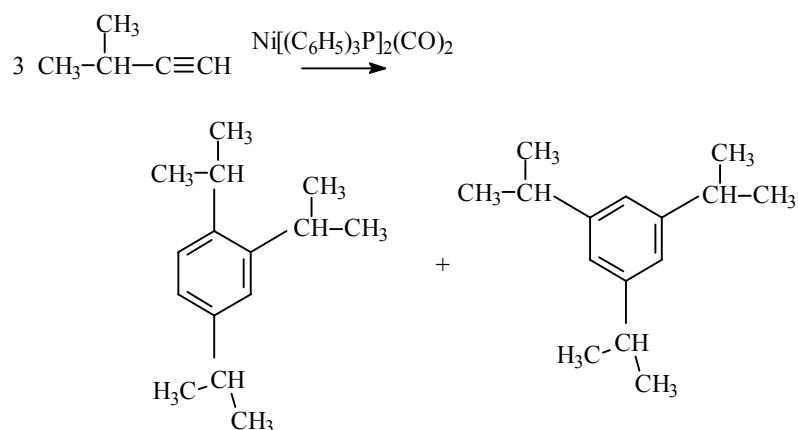
Алкилирование ацетиленидов применяется для получения алкинов заданного строения.

14. Полимеризация алкинов

а) Циклизация алкина

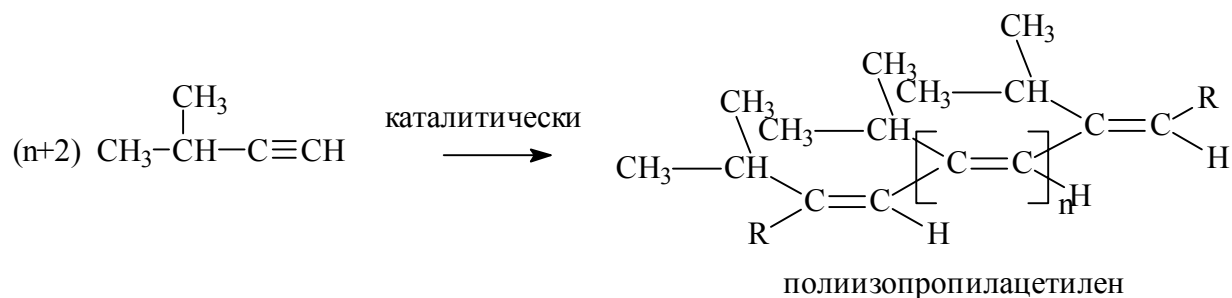
Комплексы нульвалентного никеля $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{CO})_2$, а также кобальта, родия и палладия: $\text{CpCo}(\text{CO})_2$; $\text{CpRh}(\text{CO})_2$; $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, где $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ – циклопентадиенил, катализируют тримеризацию алкинов в ароматические производные бензола (В. Реппе, 1948).

Дизамещенные ацетилены в этих же условиях дают симметричные гексазамещенные производные бензола, в то время как монозамещенные алкины образуют смесь 1,2,4- и 1,3,5-тризамещенных производных бензола:



б) Линейная полимеризация алкинов

В присутствии специальных металлических катализаторов алкины полимеризуются. В результате образуются сопряженные полиены:

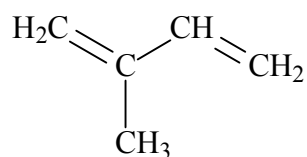


Такие полисопряженные системы в виде порошка или пленки обладают своеобразными свойствами, в частности - способностью повышать электропроводность при освещении, т.е. фотопроводимостью.

15. ДИЕНЫ

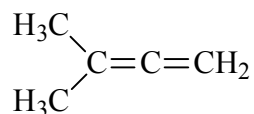
На основе углеродного скелета 2-метилбутана можно написать следующие формулы изомерных диенов C_5H_8 :

Диен сопряженный:



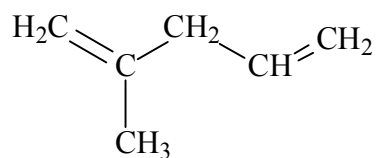
2-метил-1,3-бутадиен

Диен кумулированный:



3-метил-1,2-бутадиен

Изолированных диенов на основе данного углеродного скелета построить нельзя, покажем изолированный диен – ближайший гомолог записанных соединений:

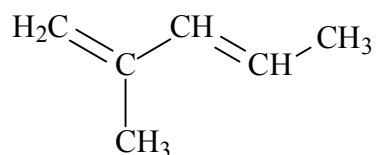


2-метил-1,4-пентадиен

16. Реакции сопряженного диена

Для ответа на этот вопрос выберем несимметрично замещенный

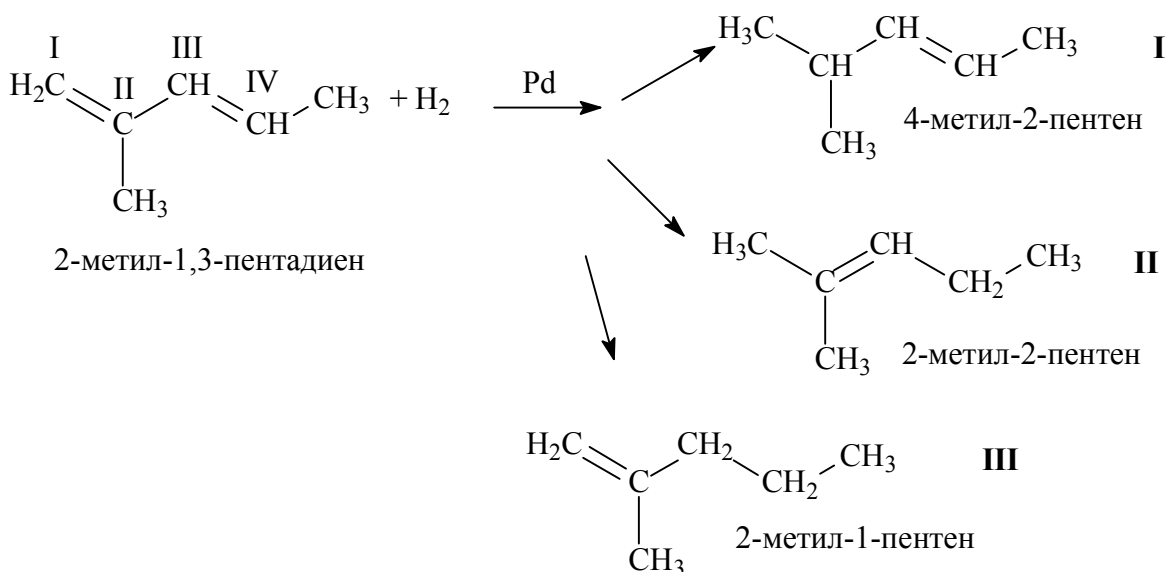
сопряженный диен типа $\text{R}'-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, как указано в задании.



2-метил-1,3-пентадиен

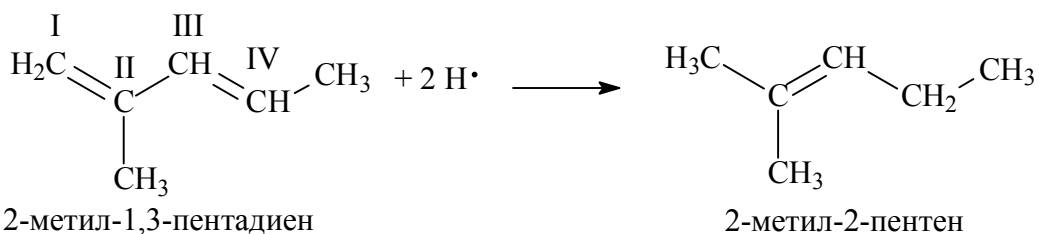
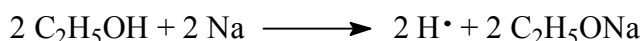
Сопряженные диены способны к присоединению по концам сопряженной системы двойных связей, которая обозначена на формуле диена римскими цифрами от I до IV. При этом образуется новая двойная связь между атомами II и III.

а) гидрирование 1 молекул H_2 на катализаторе:



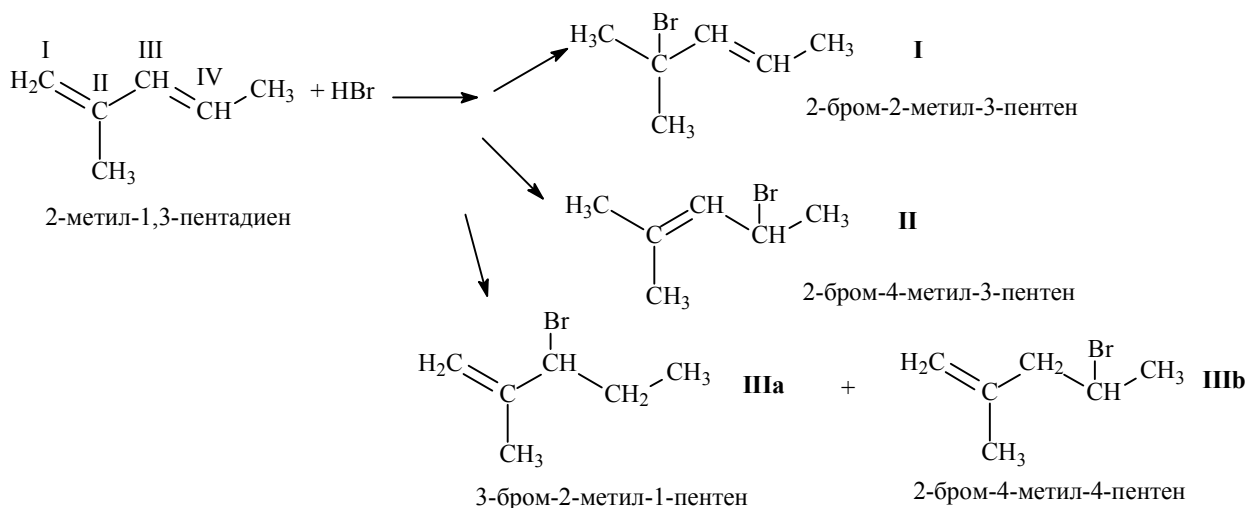
Продуктом 1,4-присоединения является алкен II. Однако при действии на сопряженный диен молекулярного водорода на металлическом катализаторе 1,4-присоединение проходит в незначительной мере. Преобладают обычные реакции присоединения по отдельным двойным связям (1,2-присоединение). В результате смесь продуктов состоит главным образом из углеводородов I и III.

б) действие 2 моль атомарного водорода (в момент выделения):



В отличие от соединений с изолированными двойными связями сопряженные диены способны присоединять атомарный водород в момент выделения, причем происходит преимущественно 1,4-присоединение.

в) действие 1 моль HBr:

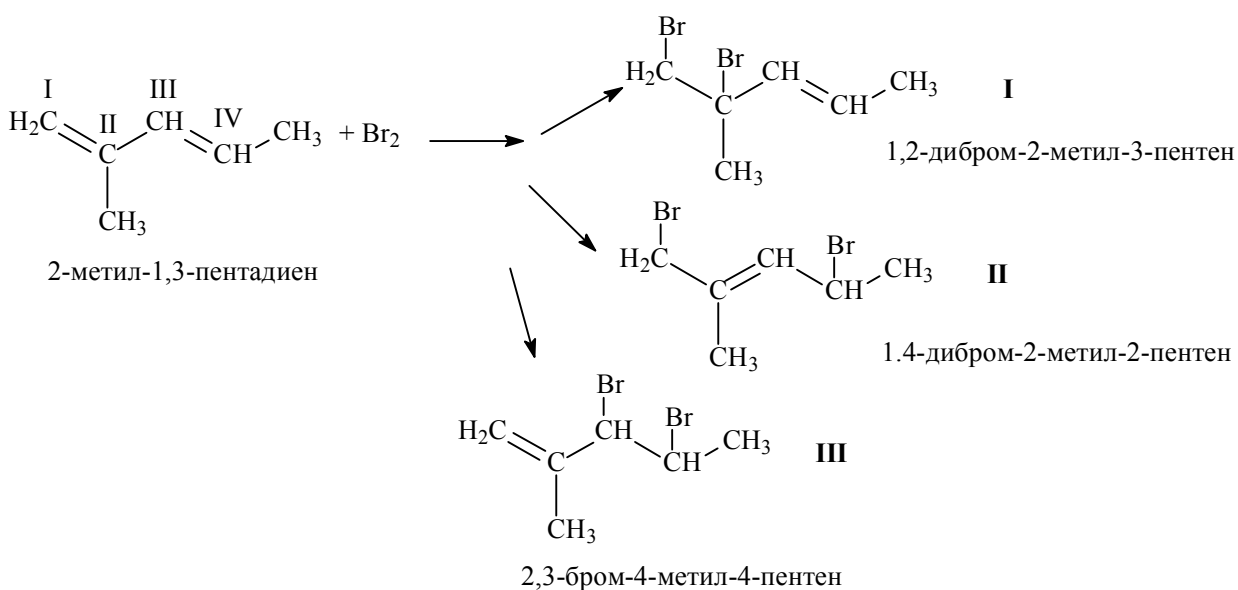


Продукт II образуется в результате 1,4-присоединения, продукты I, IIIа и IIIб - в результате 1,2-присоединения. Соотношение между этими продуктами зависит от температуры реакции.

При температуре ниже -80°C присоединение HBr и Br_2 к сопряженным диенам подчиняется кинетическому контролю с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в соотношении 4:1. Однако при $+40^{\circ}\text{C}$ процесс обратим и реакция подчиняется термодинамическому контролю.

Таким образом, при температурах, близких к нормальным, преобладают продукты 1,4-присоединения, а при экстремально низких температурах – продукты 1,2-присоединения.

г) действие 1 моль Br_2 :

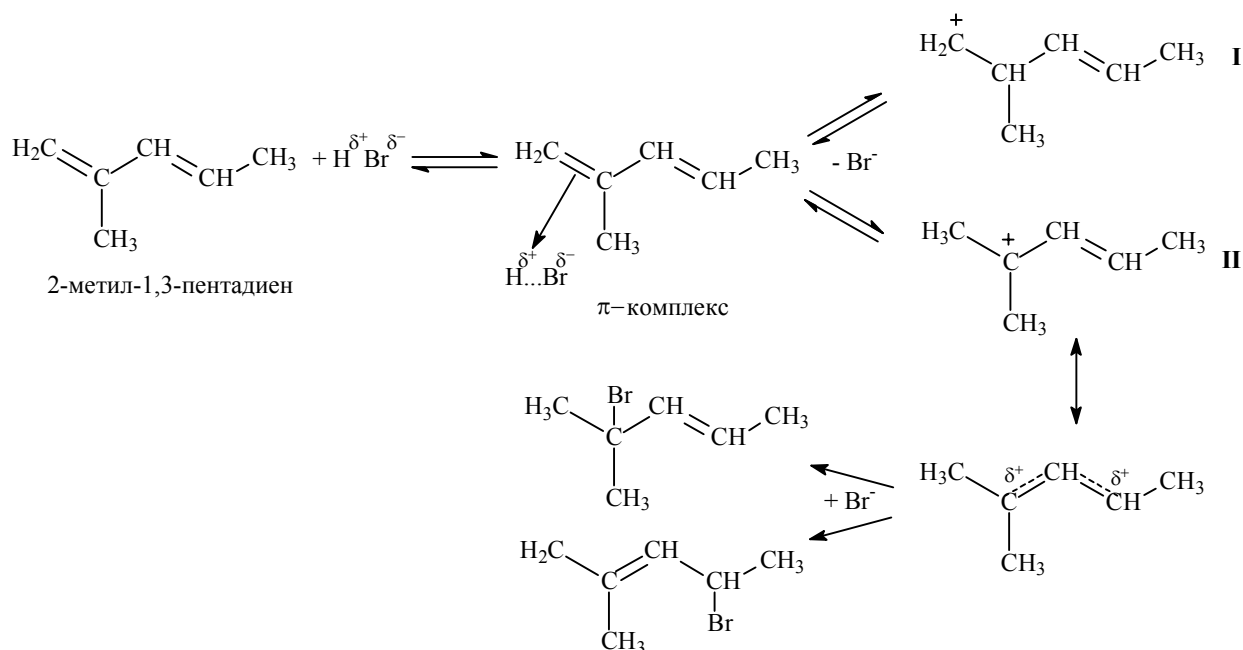


Продукты I и III образуются в результате "обычных" реакций присоединения Br_2 , по отдельным двойным связям. Это продукты 1,2-присоединений. Продукт II образуется в результате 1,4-присоединения.

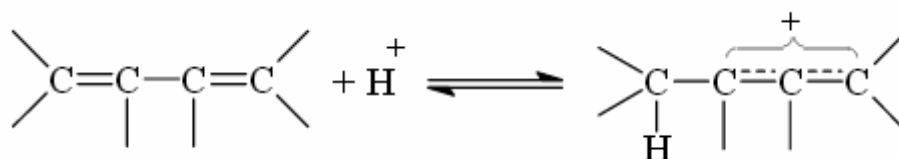
Влияние температуры на состав реакционной смеси такое же, как и в реакции в).

Объяснение причины образования продуктов 1,4-присоединения на примере реакции сопряженного диена с HBr.

Электрофильное присоединение частицы H-X к диену, так же как и к алкену, начинается с образования π -комплекса.



При присоединении H⁺ или какой-либо другой электрофильной частицы к сопряженному диену образуется аллильный карбокатион, в котором положительный заряд делокализован между атомами углерода C(1) и C(3), что приводит к стабилизации аллил-катиона по сравнению с алкильными карбокатионами:



В реакции гидробромирования 2-метил-1,3-пентадиена образуются 2 карбокатиона, I- первичный алкильный карбокатион, II – карбокатион аллильного типа, обладающий повышенной устойчивостью.

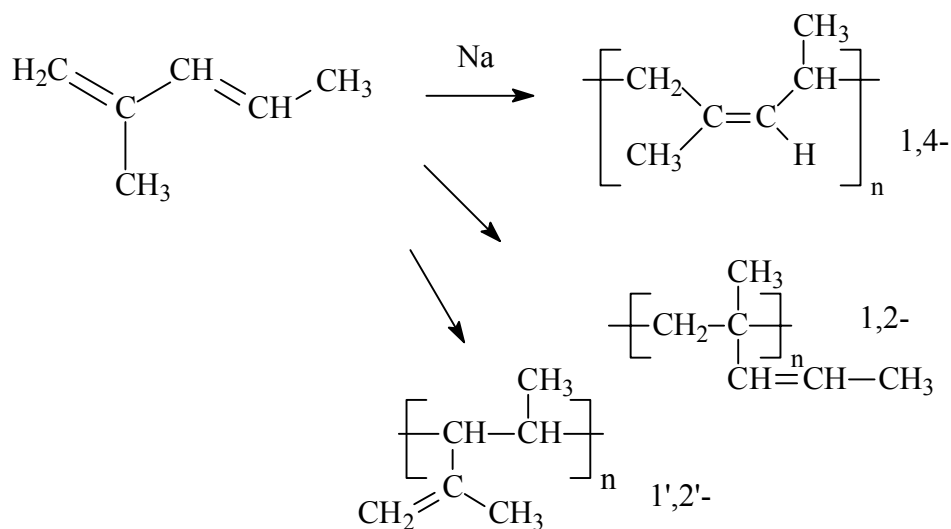
17. Полимеризация сопряженного диена

Полимеризация сопряженного алкадиена протекает в присутствии свободных радикалов или металлоорганических соединений по свободнорадикальному, анионному или анион-радикальному механизму.

Радикальная полимеризация инициируется самым разнообразным образом: персульфатом калия, перекисью бензоила, трет-бутилгидропероксидом, или реактивом Фентона (Fe^{2+} и H_2O_2).

При радикальной полимеризации сопряженных диенов отдельные звенья хаотично соединяются и в 1,4-, и в 1,2-положения, в результате чего получается не линейная, а разветвленная макромолекула с боковыми цепями. Это сильно ухудшает механические свойства и прочность такого синтетического каучука.

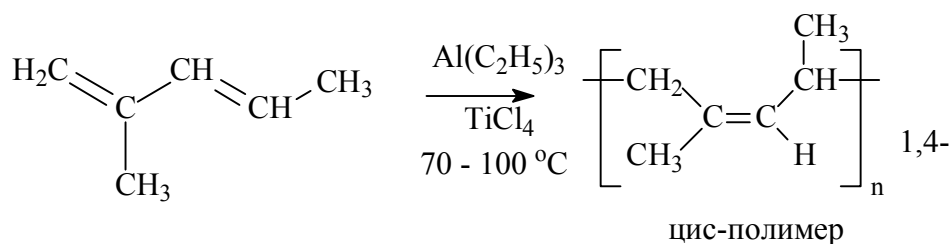
В случае нашего соединения такая полимеризация приведет к сложной смеси полимеров:



Кроме этого, в цепь могут включаться попеременно и беспорядочно звенья 1,4-, 1,2-, 1',2'-.

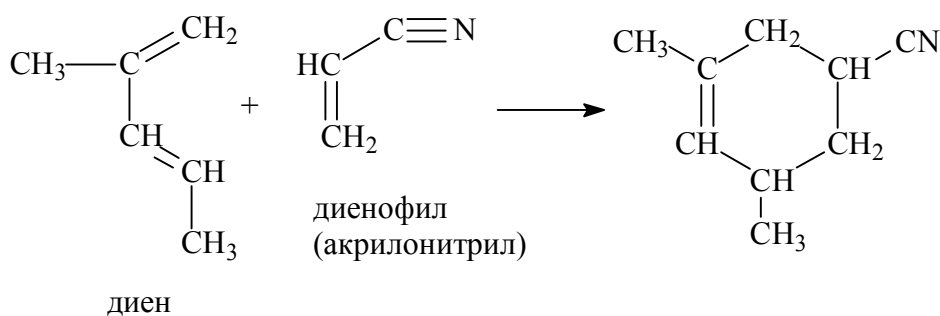
Полученный полимер не будет твердым, т.к. он не стереорегулярен.

В присутствии Al- и Ti-органических соединений (катализаторы Циглера-Натта) полимеризация протекает с образованием стереорегулярных полимеров, чаще всего цис-полиалкадиенов:



Полимеры, подобные полученному, используются в качестве синтетических каучуков.

18. Реакция диенового синтеза



Пользуясь современной терминологией, реакцию Дильса-Альдера следует отнести к процессам [4+2]-циклоприсоединения, так как в ней принимают участие 4π-электронная система диена и 2π-электронная система второго реагента.

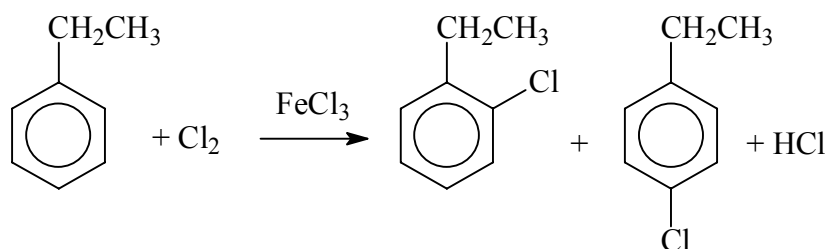
Реакция Дильса-Альдера является одной из наиболее общих и важных реакций современного органического синтеза. Ее исключительно высокая регио- и стереоселективность, большой ассортимент диенов и особенно диенофилов делает ее незаменимой в синтезе самых разнообразных карбоциклических, гетероциклических и природных соединений.

За открытие [4+2]-циклоприсоединения О. Дильсу и К. Альдеру в 1950 г. была присуждена Нобелевская премия.

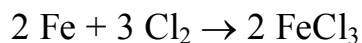
АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

19. Хлорирование предложенных ароматических соединений

а) этилбензола:

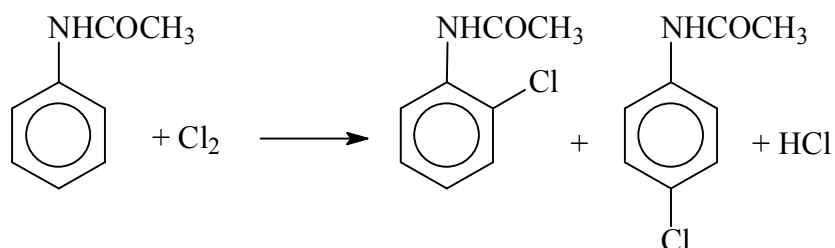


Катализатор процесса FeCl_3 образуется из железных стружек при действии на них хлора:



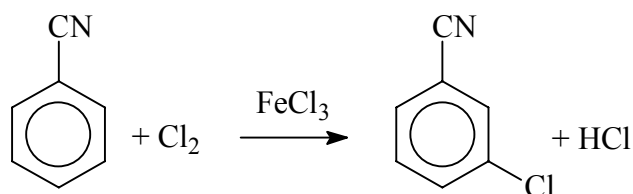
В реакционной смеси преобладают пара- и орто- изомеры. Мета-изомера образуется мало (<5%).

б) ацетанилида:



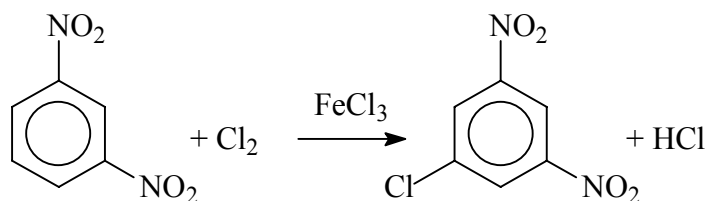
Ацетанилид хлорируется легко. Группа $-\text{NHCOCH}_3$ -электронодонор, орто - пара - ориентант.

в) бензонитрила



Группа $-\text{C}\equiv\text{N}$ – электроноакцептор, мета-ориентант

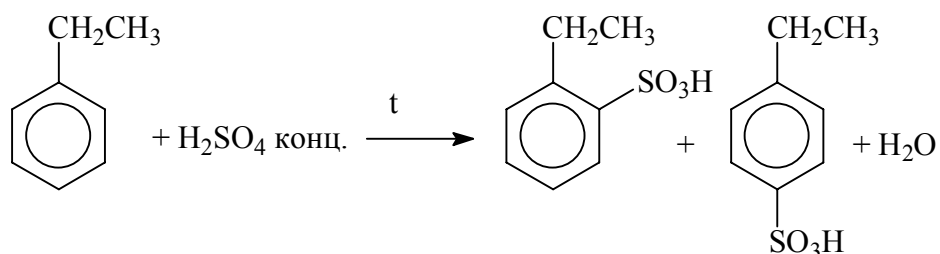
г) м-динитробензола



Реакция проходит в очень жестких условиях и с очень незначительным выходом продукта. Две электроноакцепторных нитрогруппы сильно дезактивируют кольцо по отношению к электрофильному замещению.

Сульфирование предложенных ароматических соединений

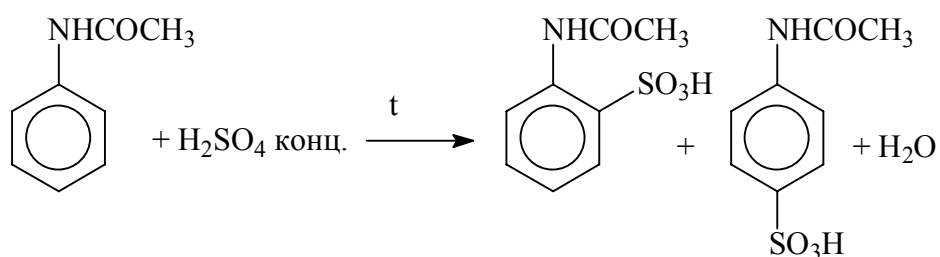
а) этилбензола:



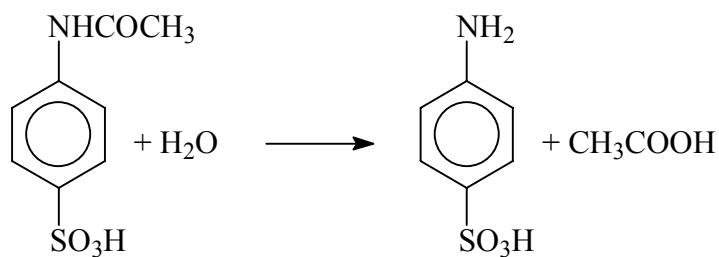
Мета-этилбензолсульфокислоты образуется очень мало (<2%)

б) ацетанилида:

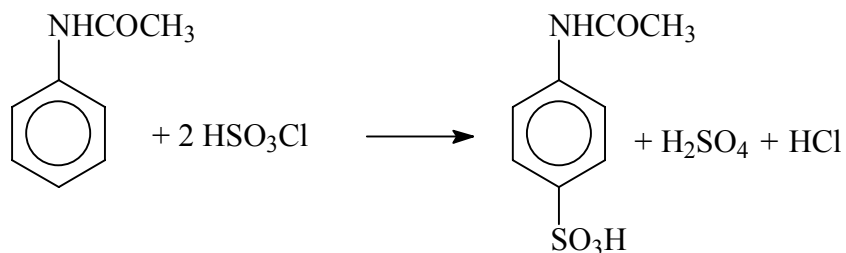
Сульфирование ацетанилида серной кислотой:



Однако в условиях этой реакции происходит также и гидролиз ацетанилида:

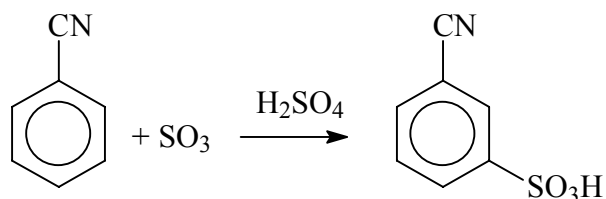


Ацетанилид обычно сульфировать избытком хлорсульфоновой кислоты:



Полученный сульфохлорид используют для синтеза лекарственных препаратов;

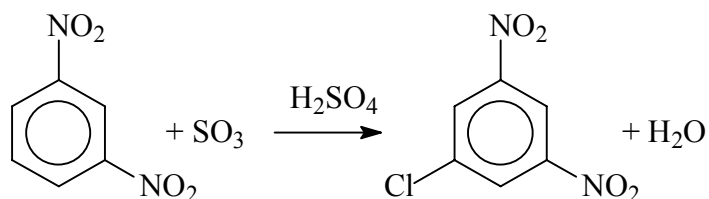
в) бензонитрила:



Будучи соединением, содержащим в бензольном кольце сильный электроноакцептор, бензонитрил очень плохо (медленно) сульфировается серной кислотой. Обычно для этой реакции используют олеум, т.е. раствор SO_3 в H_2SO_4 при нагревании;

г) м-дикитробензола:

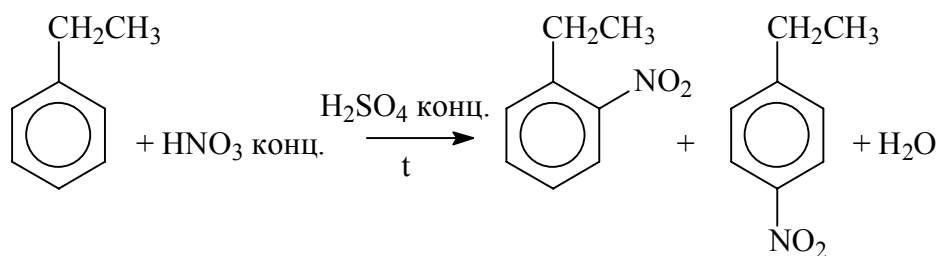
Теоретически должна получиться 5-сульфокислота м-динитробензола.



Однако эта реакция проходит с ничтожными выходами даже при использовании самого активного сульфорирующего агента – жидкого триоксида серы SO_3 .

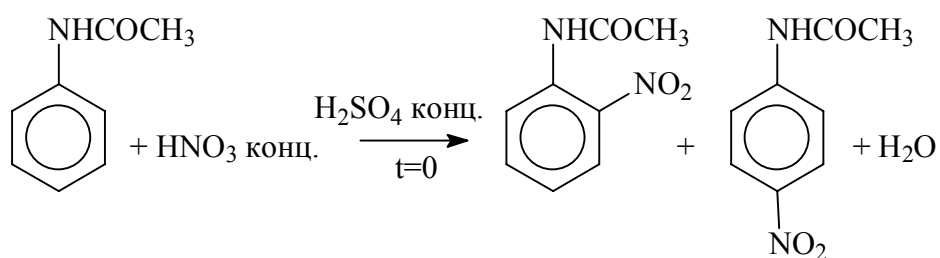
Нитрование предложенных ароматических соединений

а) этилбензола:



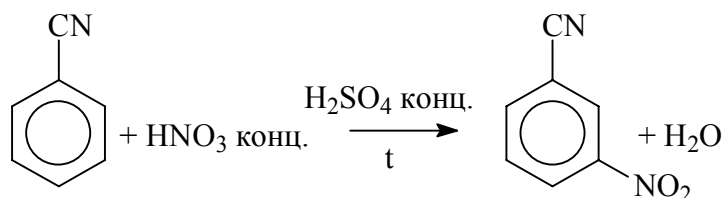
Мета-нитроэтилбензол образуется только в качестве примеси (около 5%);

б) ацетанилида:

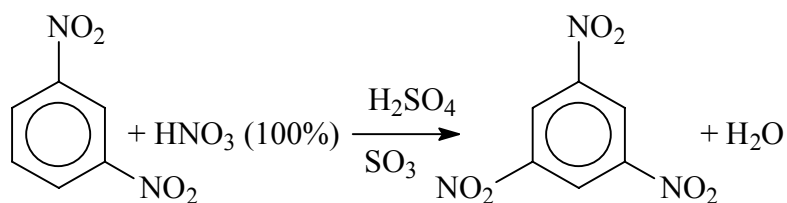


При нитровании в среде серной кислоты образуется преимущественно п-нитроацетанилид;

в) бензонитрила:



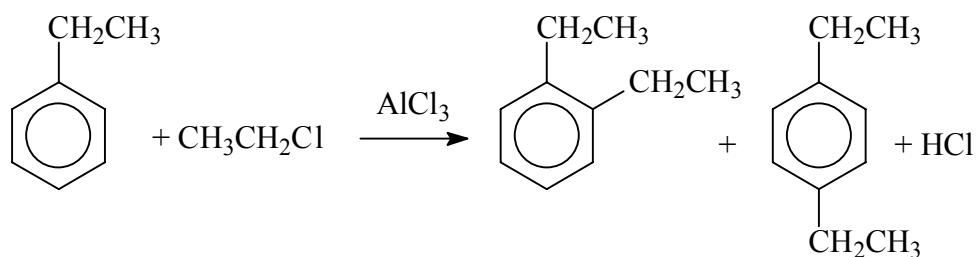
г) м-динитробензола:



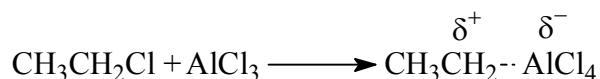
Выход тринитробензола крайне низкий даже при продолжительном нагревании динитробензола в смеси 100%-й HNO_3 с олеумом.

Алкилирование

Согласно условиям задания, следует проалкилировать ароматическое соединение, которое является гомологом бензола, т.е. в нашем случае - этилбензол.



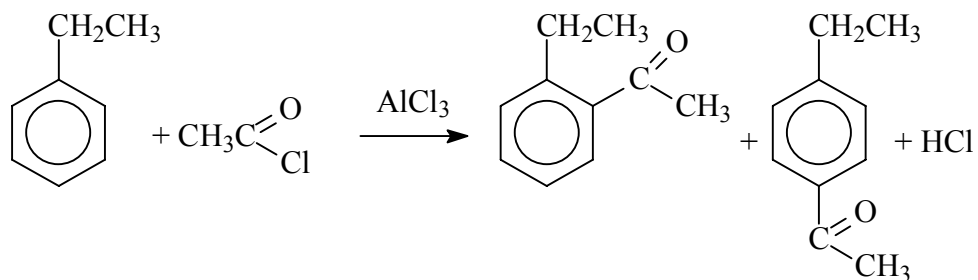
Процесс представляет собой электрофильное замещение атомов водорода в орто- и пара- положениях к электронодонорной группе (в данном случае – к группе $-\text{C}_2\text{H}_5$). Активная частица, имеющая электрофильный характер, образуется при взаимодействии галогеналкана с безводным хлористым алюминием:



Ацилирование

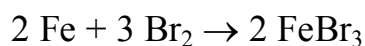
Требуется проацилировать гомолог бензола, т.е. этилбензол. В качестве ацилирующих агентов используются галогенангидриды или

ангидриды карбоновых кислот. Используем для этой цели хлорангидрид уксусной кислоты:



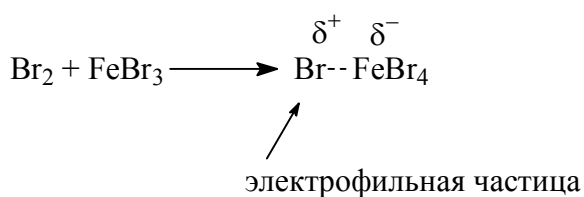
20. Механизм электрофильного замещения на примерах бромирования этилбензола и бензонитрила

Бромирование большинства ароматических соединений проводят жидким бромом в присутствии катализатора - бромного железа FeBr_3 . В реакционную смесь вносят железные стружки, из которых при действии брома образуется бромное железо:

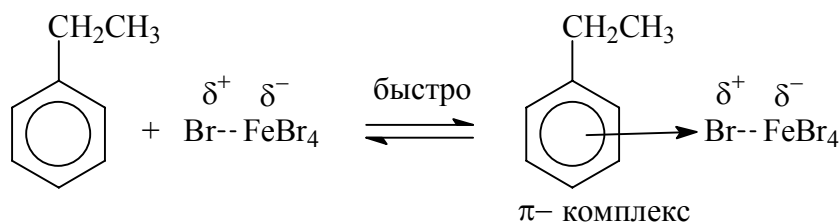


Механизм бромирования этилбензола.

1. Стадия образования электрофила:

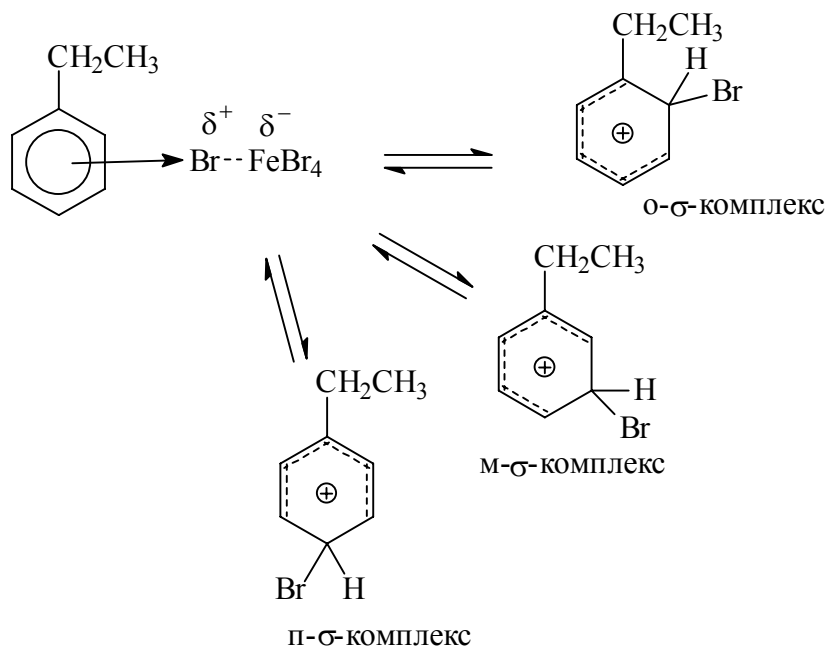


2. Стадия образования π -комплекса:

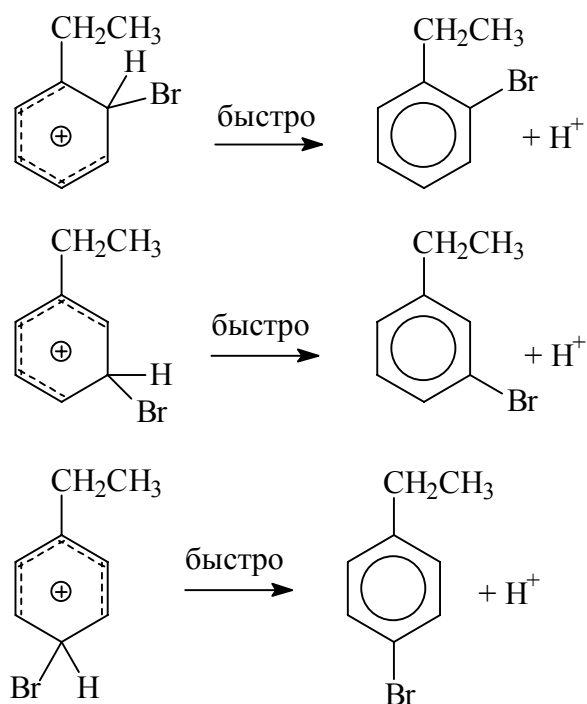


3. Стадия образования σ -комплекса:

(Стадия 3 проходит относительно медленно, поэтому она называется лимитирующей, определяющей скорость всего процесса)

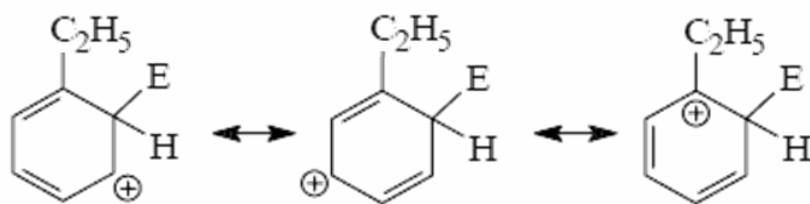


4. Стадия распада σ -комплексов с отщеплением протона:

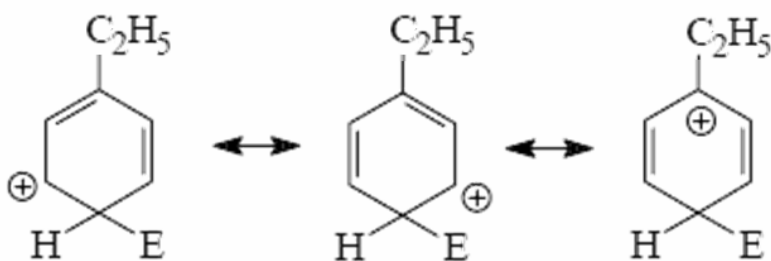


Сравним между собой распределение зарядов в орто-, пара- и мета- σ -комплексах.

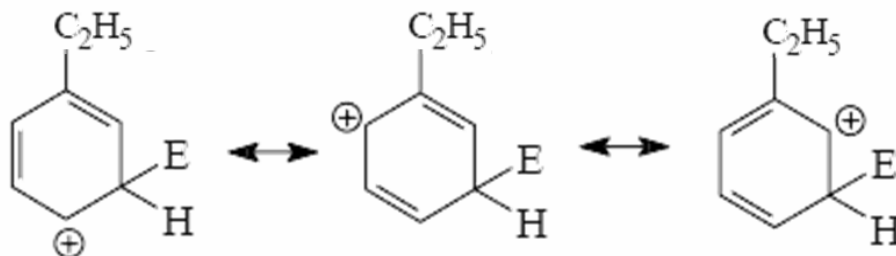
Для *орто*-замещения в этилбензоле две граничные формулы представляют собой вторичный карбокатион, а третья – третичный, где положительный заряд дополнительно стабилизирован алкильной группой:



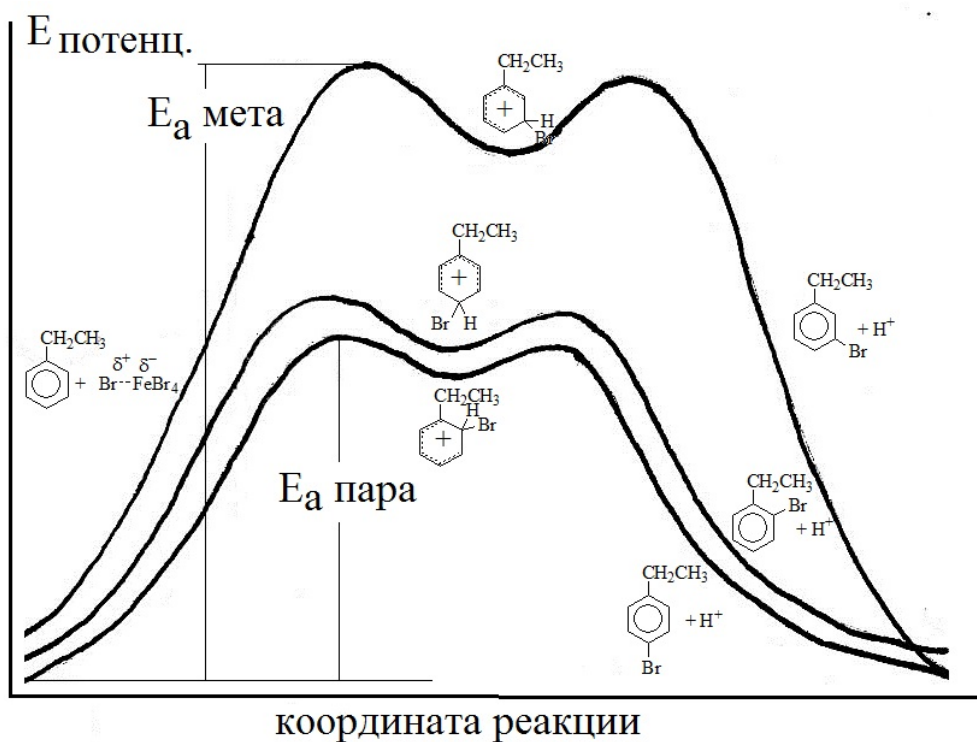
Для *пара*-замещения в этилбензоле две граничные формулы также являются вторичными карбокатионами, а третья – третичным, стабилизированным соседней этильной группой:



Стабилизация циклогексаденильного катиона за счет C_2H_5 -группы облегчает замещение в *орто*- и *пара*-положениях этилбензола по сравнению с бензолом и ориентирует входящую группу E именно в эти два положения кольца. Для *мета*-замещения в этилбензоле подобная стабилизация невозможна, так как ни в одной из граничных формул положительный заряд не находится у атома углерода, несущего алкильную группу:



Сказанное можно пояснить графически:

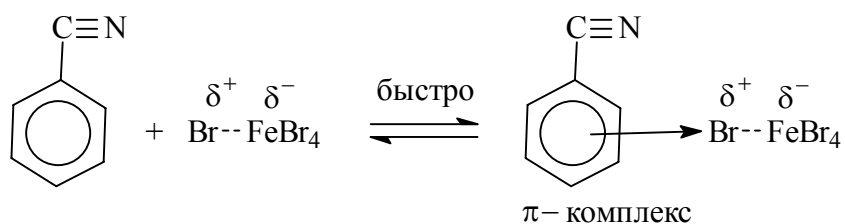


Чем более стабилизирован σ -комплекс, тем меньше энергия активации, следовательно, - больше скорость его образования. Поэтому при бромировании этилбензола получаются преимущественно пара- и орто-монобромзамещенные.

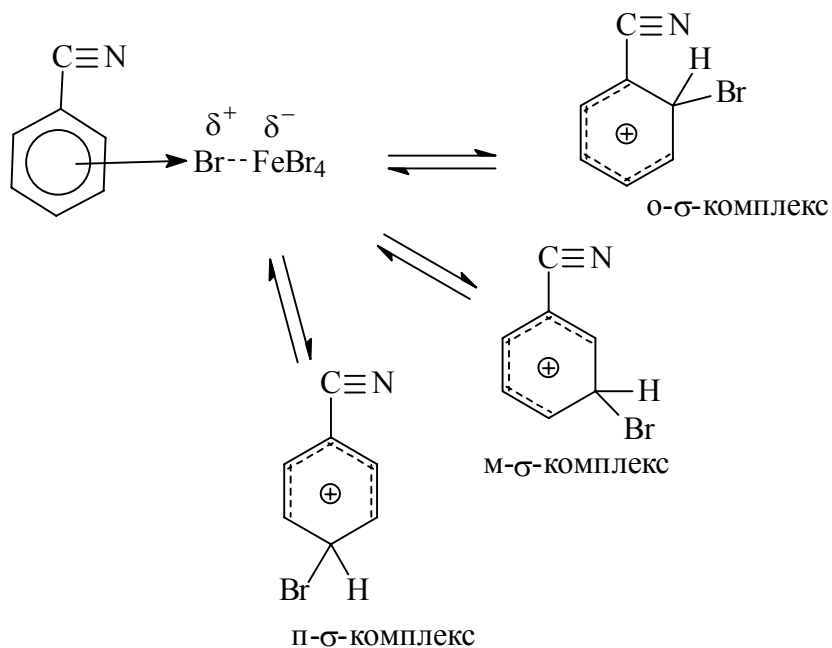
Механизм бромирования бензонитрила.

Стадия образования электрофила указана в предыдущем ответе

Стадия образования π -комплекса:

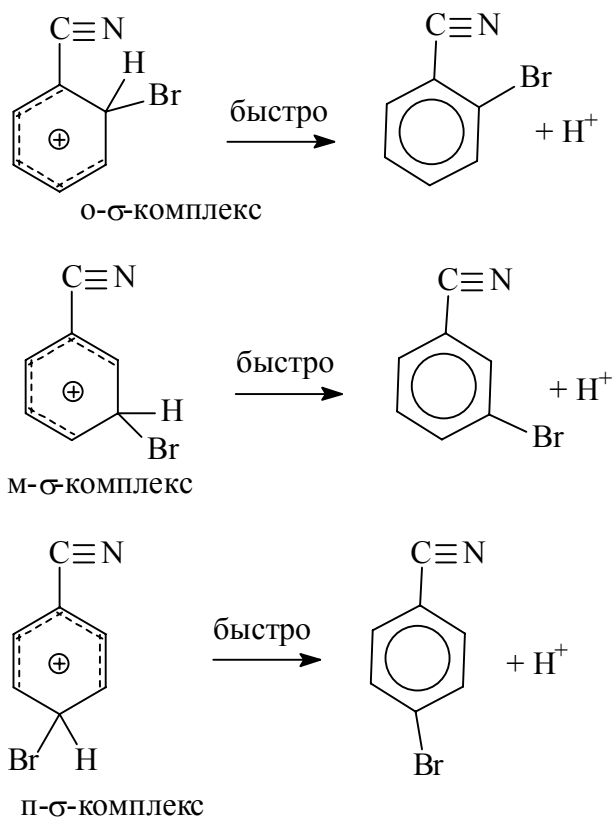


Стадия образования σ -комплексов:

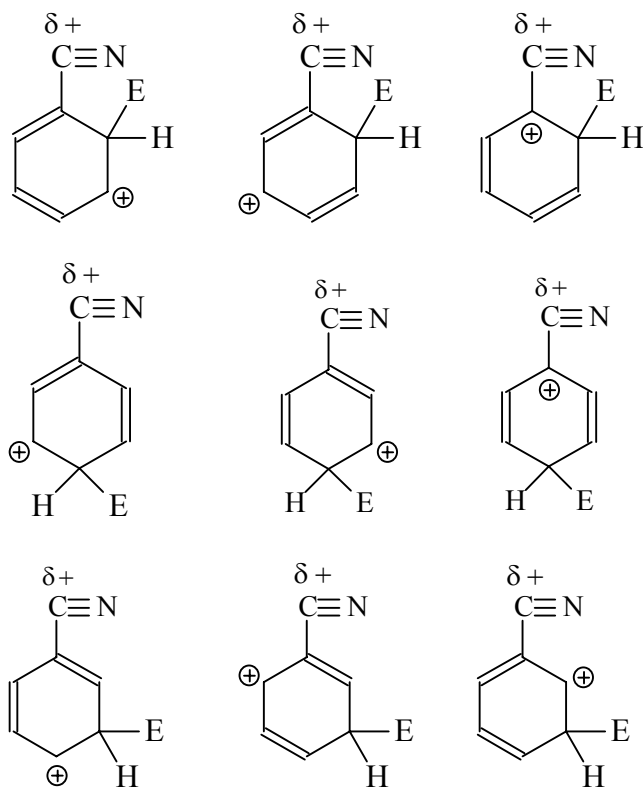


Стадия образования σ -комплексов является лимитирующей, т.е. определяет скорость всего процесса.

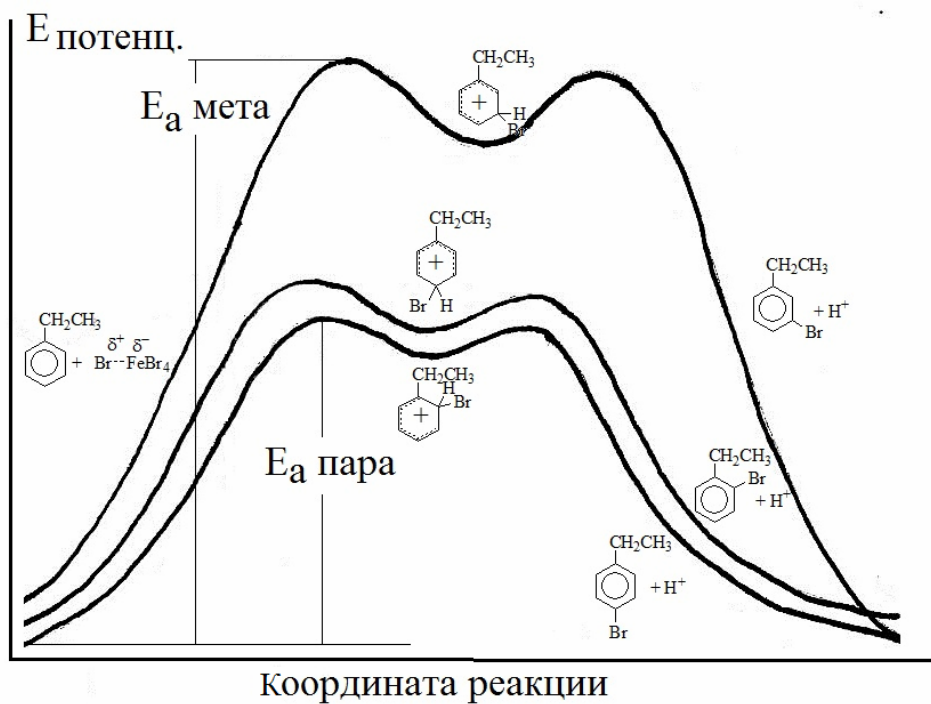
Стадия распада σ -комплексов с отрывом протона:



Граничные формулы аренииевого иона (σ -комплекса) для орто-, пара- и мета-замещения в бензонитриле:



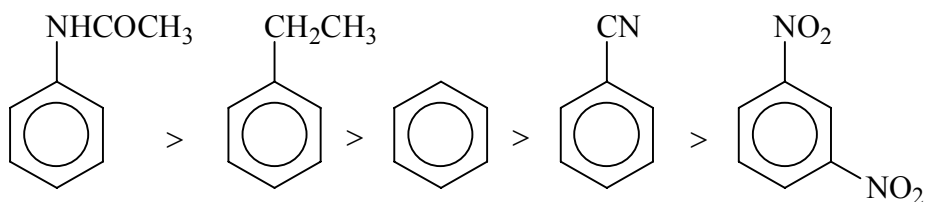
Во всех граничных формулах происходит сильное электростатическое отталкивание между карбокатионным центром и положительным концом диполя связи $C^{\delta+} \equiv N^{\delta-}$. Поэтому все положения в бензонитриле дезактивированы по сравнению с бензолом. Наиболее сильная дезактивация должна наблюдаться для *орто*- и *пара*- замещения, поскольку здесь в одной из граничных формул положительно заряжены соседние атомы углерода. При *мета*-замещении два положительных заряда всегда разделены одним или большим числом атомов углерода. Это означает, что *мета*-замещение в бензонитриле дезактивировано в меньшей степени по сравнению с *орто*- и *пара*-замещением. Следовательно, при общей дезактивации преобладает мета-ориентация.



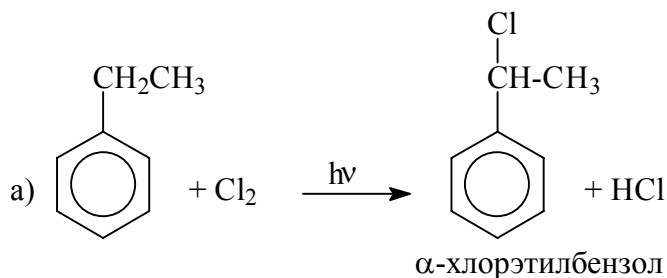
$$E_a(\text{мета}) < E_a(\text{орто}) \approx E_a(\text{пара})$$

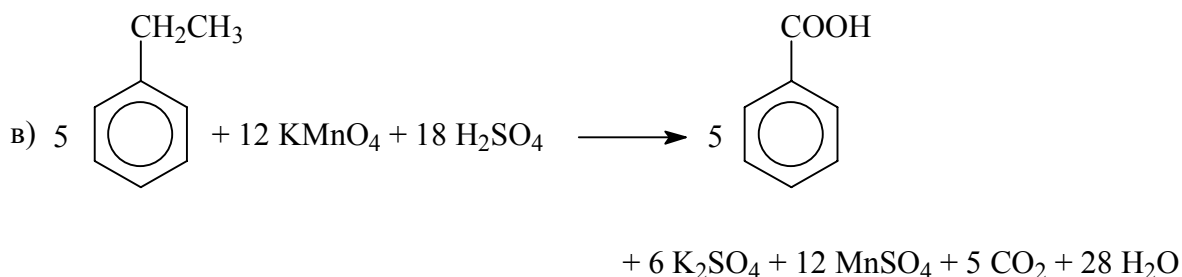
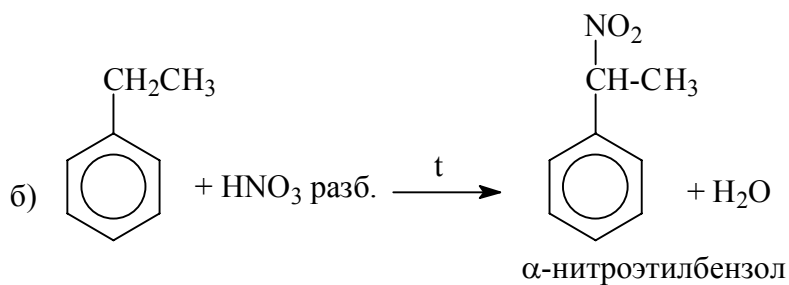
Меньшая дестабилизация мета- σ -комплекса по сравнению с орто- и пара- является причиной преимущественного образования м-бромбензонитрила.

По реакционной способности в реакциях электрофильного замещения предложенные ароматические соединения располагаются в порядке:

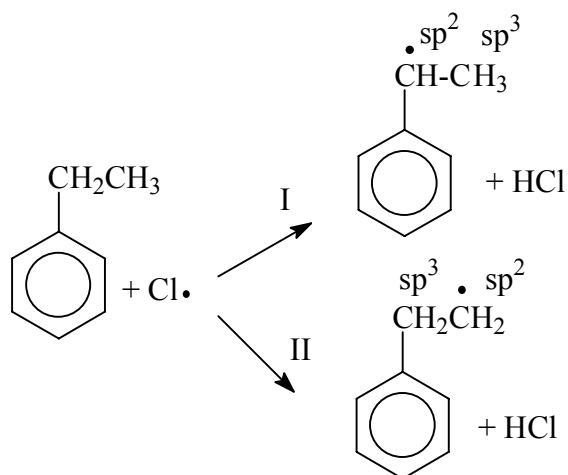


21. Реакции этилбензола в боковой цепи:





Реакции радикального замещения (а и б) проходят преимущественно у атома углерода, непосредственно связанного с ароматическим кольцом (у α -атома). Это объясняется тем, что из двух возможных промежуточных свободных радикалов I и II значительно легче образуется I, т.к. он, в отличие от II, стабилизирован π -электронной системой бензольного кольца:



Делокализация неспаренного электрона приводит к энергетической стабилизации I.

В радикале II делокализация невозможна, т.к. цепь сопряжения прерывает sp^3 -гибридизованный атом углерода.

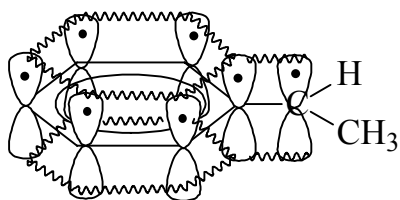


Схема делокализации
неспаренного электрона в
радикале бензильного
типа (I)

Список литературы

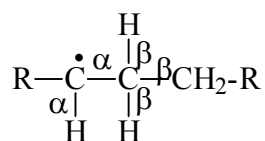
1. Петров, А. А. Органическая химия. / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – М: Альянс, 2012. – 624 с.
2. Шабаров, Ю.С. Органическая химия / Ю.С. Шабаров. – СПб.: Лань, 2011. – 848 с.
3. Березин, Б.Д. Органическая химия / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин – М.: Юрайт, 2012. – 768 с.
4. Грандберг, И.И. Органическая химия / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам – М.: Юрайт, 2012. – 608с.
5. Травень, В.Ф. Органическая химия. В 3 т. Т. 1. / В.Ф. Травень. – М: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 368 с.
6. Травень, В.Ф. Органическая химия. В 3 т. Т. 2. / В.Ф. Травень. – М: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 520 с.
7. Травень, В.Ф. Органическая химия. В 3 т. Т. 3. / В.Ф. Травень. – М: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 392 с.
8. Грандберг, И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам. – М.: Юрайт, 2012. – 352с.

Приложение

Некоторые закономерности, проявляющиеся при реакциях углеводородов и их производных.

I (к вопросу 6). При радикальных реакциях с участием углеводородов (галогенирование на свету, нитрование по Коновалову и т.п.) водородные атомы по легкости их замещения на другие атомы или группы располагаются в ряд: третичные > вторичные > первичные > CH₄. Радикальные процессы замещения на объемистые группы SO₂Cl (сульфохлорирование), SO₃H(сульфоокисление) у третичных атомов углерода затруднены из-за пространственных помех. Однако вторичные атомы водорода и в этих процессах активнее, чем первичные.

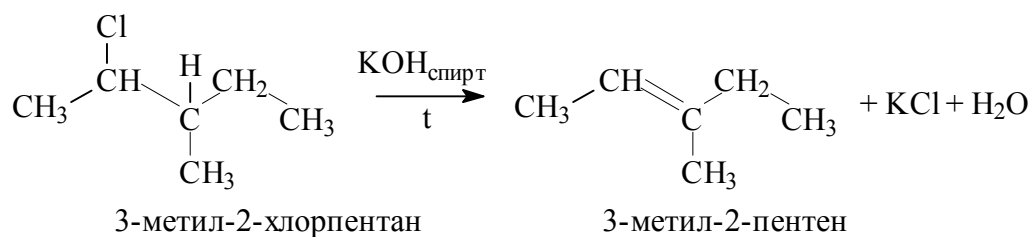
II (к вопросу 5). Свободные радикалы типа



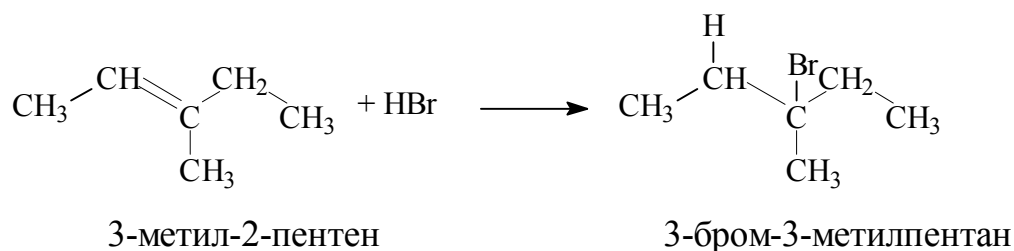
в условиях крекинга подвергаются дальнейшим превращениям, при которых разрываются β- C-C или β- C-H связи. Символом β-обозначают связь между 2-м и любым 3-м атомом (углеродом или водородом), считая первым атом углерода, несущий неспаренный электрон или заряд.

III (к вопросу 7). При образовании алкенов в результате отщепления молекул типа H-X от соединений, имеющих общую формулу R-CH(R)-CH(X)-CH₂R, действует правило А.А.Зайцева: водород отщепляется от того соседнего с группой -CH(X)- атома углерода, который менее гидрогенизирован, т.е. имеет связи с меньшим числом атомов водорода.

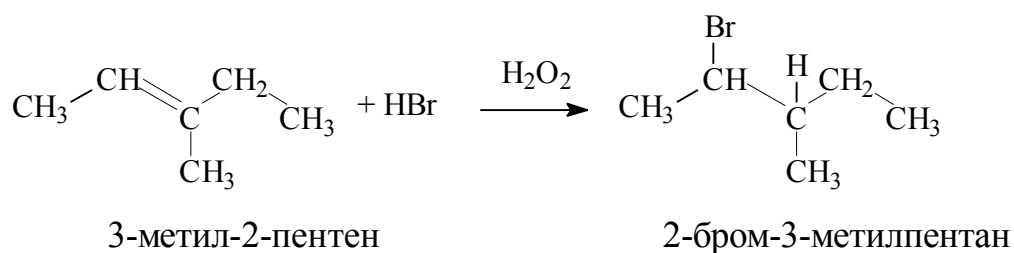
Например,



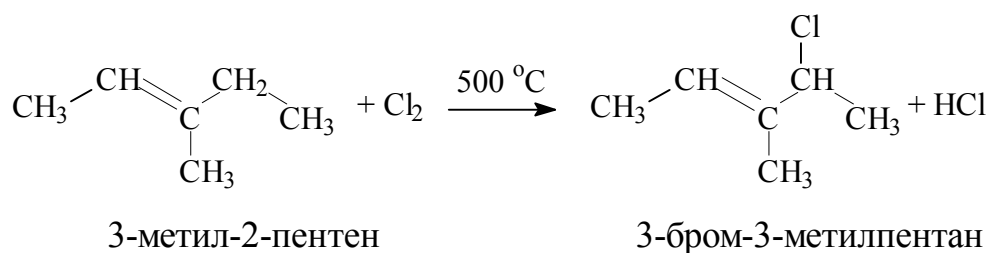
IV (к вопросу 8). Присоединение молекул типа H^+-X^- к несимметричным алкенам типа $(\text{R})_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$ проходит по правилу В.В. Марковникова: водород и другие положительные частицы присоединяются к более гидрогенизированному атому углерода из двух, имеющих в группировке $(\text{R})_2\text{C}=\text{CH}-$. Например,



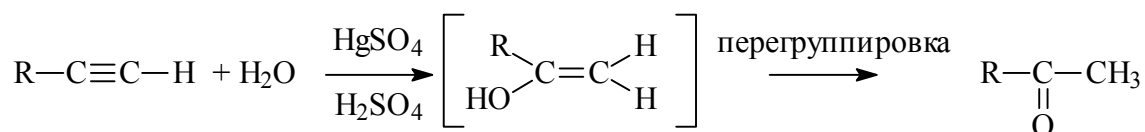
V (к вопросу 8). В присутствии пероксидов, например H_2O_2 , молекулы $\text{H}-\text{Br}$ присоединяются к несимметричным алкенам вопреки правилу Марковникова: водород присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода, а бром - к более гидрогенизированному. Например,



VI (к вопросу 9). При высокой температуре происходит аллильное хлорирование пропилена. При этом хлор не присоединяется по двойной связи, а замещает атом водорода у атома углерода в sp^3 -гибридном состоянии, связанного с группой $\text{C}=\text{C}$, т.е. в аллильном положении.

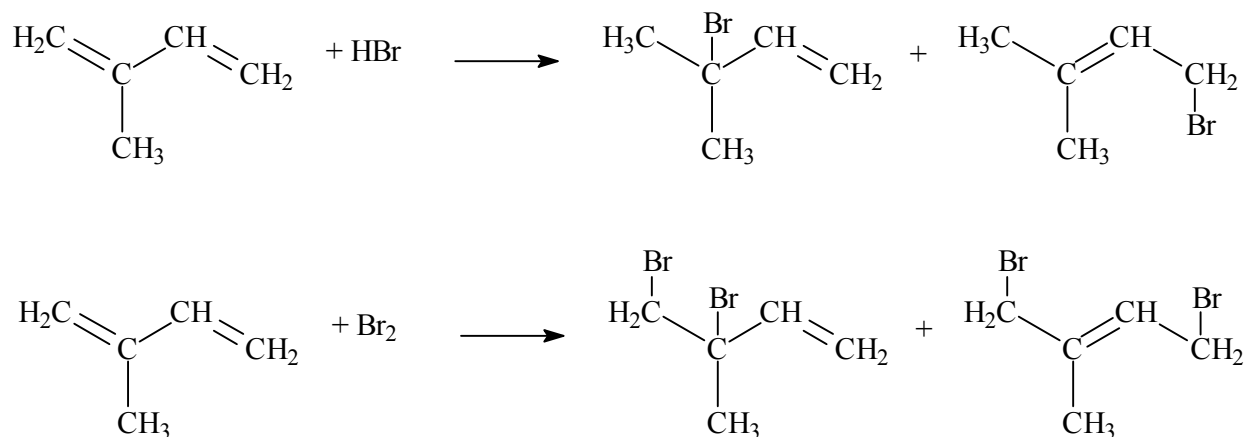


VII (к вопросу 12). Ацетилен и его гомологи гидратируются в условиях реакции М.Г. Кучерова в присутствии солей двухвалентной ртути в среде серной кислоты:



Ненасыщенные спирты с гидроксильными группами у двойной связи неустойчивы и перегруппировываются в альдегиды или кетоны (правило Эльтекова).

VIII (к вопросу 16). Действие галогенов и галогенводородов на сопряженные диены приводит не только к продуктам «обычного» 1,2-присоединения, но также и к продуктам 1,4-присоединения, как это показано ниже на примере реакций 1,3-бутадиена.



IX (к вопросам 19,20). Правила ориентации в бензольном кольце. Электрофильные частицы Cl^+ , NO_2^+ , SO_3H^+ , R^+ , Ac^+ и т.п. вступают в бензольное кольцо в определенные положения по отношению к уже

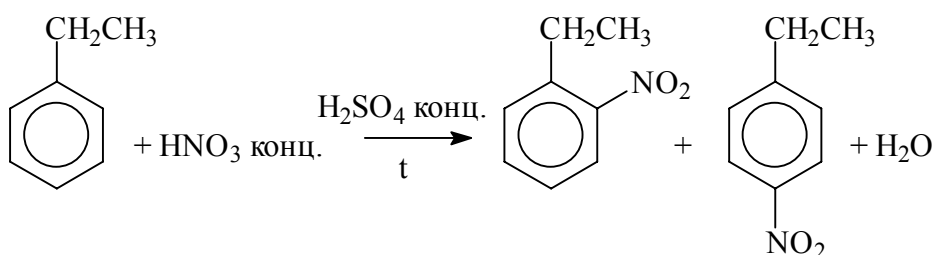
имеющимся заместителям. Заместители в бензольном кольце можно разделить на две группы.

Орто-пара-ориентанты (заместители I рода). К ним относятся углеводородные заместители, группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ и их алкил- и ацил-производные, углеводородные фрагменты CR_3- , а также галогены:

$-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}_3$,
 $-\text{CHR}_2$, $-\text{CR}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CNR}_2$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$.

Перечисленные заместители (кроме галогенов) являются донорами электронной плотности, то есть увеличивают активность ароматической π -системы к реакциям электрофильного замещения (увеличивают скорость реакций электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом). Такие заместители ориентируют новую группу преимущественно в орто- и пара- положения.

Например:



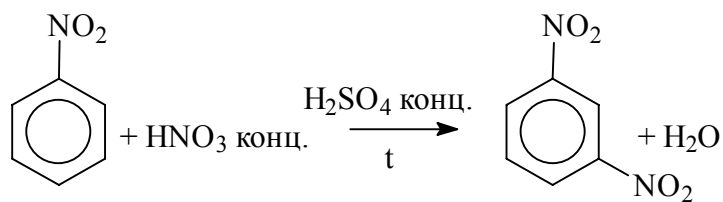
Мета-ориентанты (заместители II рода) – группы, способные снижать электронную плотность в ароматической π -системе (электроноакцепторные).

К ним относятся:

$-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COCl}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{NO}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$,
 $-\text{CN}$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{CH}_2\text{NR}_3^+$.

Такие заместители уменьшают активность бензольного ядра к реакциям электрофильного замещения, они направляют новый заместитель в мета-положение.

Например:



Оглавление

Вопросы для самостоятельной работы	3
Алканы: получение	9
Алканы: свойства	11
Алкены: получение	19
Алкены: свойства	21
Алкины: получение	28
Алкины: свойства	30
Алкадиены	34
Ароматические углеводороды	41
Список литературы	55
Приложение	56

Составители:

Андрианов Владимир Геннадьевич

Шухто Ольга Владимировна

Семейкин Александр Станиславович

Получение и химические свойства углеводов

Методические указания

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 2.02. 2016. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 3,49. Уч.-изд. л. 3,87. Тираж 100 экз. Заказ

Ивановский государственный химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ИГХТУ

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7

