

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ

(алканы, алкены, алкины, арены)

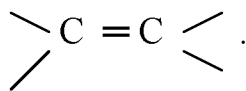
Углеводороды - соединения, состоящие из углерода и водорода, являющиеся родоначальниками всех других классов органических соединений.

Углеводороды могут отличаться как строением углеродного скелета, так и характером С-С – связей.

Алканы (предельные, насыщенные углеводороды) - соединения, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой одинарной связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода. Они образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} и имеют сходное строение и химические свойства.

Предельные углеводороды в природе наряду с углеводородами других рядов (циклопарафинами и ароматическими) входят в состав нефтей. Низшие представители находятся в природном (метан) и попутном (метан, этан, пропан, бутаны) газах.

Углеводороды с двойной связью - **алкены** (этиленовые) характеризуются наличием в их молекуле двойной связи между углеродными атомами



Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} .

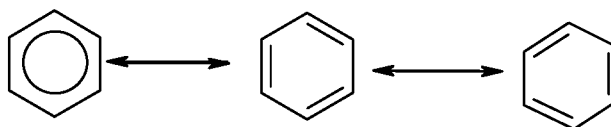
Основной источник этиленовых углеводородов - продукты нефтепереработки (термического и каталитического крекинга и пиролиза).

Углеводороды с тройной связью - **алкины** (ацетиленовые) - непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется тройная связь между углеродными атомами – $C \equiv C$ –.

Простейшим представителем этого ряда является ацетилен состава C_2H_2 .

Общая формула гомологического ряда - C_nH_{2n-2} .

Ароматическими углеводородами называются соединения, в молекулах которых имеется особая циклическая группировка из шести углеродных атомов - *бензольное кольцо*. Простейшее вещество, содержащее такую группировку - бензол; все остальные ароматические соединения рассматриваются как его производные. Бензол имеет состав C_6H_6 , общая формула его простейших гомологов - C_nH_{2n-6} . Структурная формула бензола:



По своему составу, казалось бы, бензол представляет сильно непредельное соединение. Однако, он не дает характерных реакций для непредельных соединений (не обесцвечивает бромную воду и раствор марганцовокислого калия), и в обычных условиях не склонен к реакциям присоединения.

Характерные реакции для ароматических углеводородов - реакции замещения водорода в бензольном кольце: сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование.

Атомы углерода в бензольном кольце равноценны, поэтому не имеет значения, при каком из них произошло замещение водорода.

Однако, если в молекуле арена уже имеется заместитель, то следующий заместитель вступает не в любое, а в строго определенное положение по отношению к первому.

С этой точки зрения все заместители делятся на две большие группы.

Ориентанты (заместители) **первого рода** - облегчают реакции замещения (кроме галогенов), посылают следующий заместитель в *орто-* (1,2-) и *пара-* (1,4) положения по отношению к первому (т.е. уже имеющемуся).

Это: Alk - (CH₃-, CH₃-CH₂-, C₃H₇- и т.п.)

-OH

-NH₂

-Hal (-Cl, -Br)

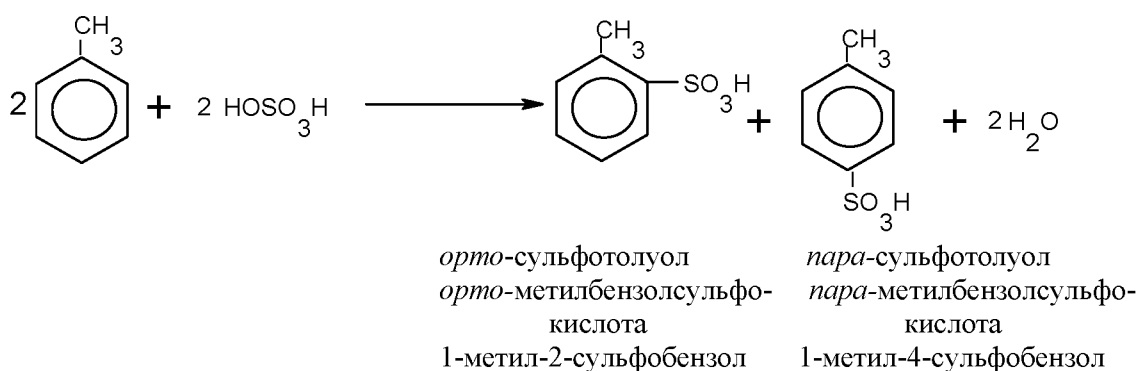
Ориентанты II рода - затрудняют реакции замещения, посылают следующий заместитель в *мета-* (1,3) положение по отношению к уже имеющемуся.

Это:

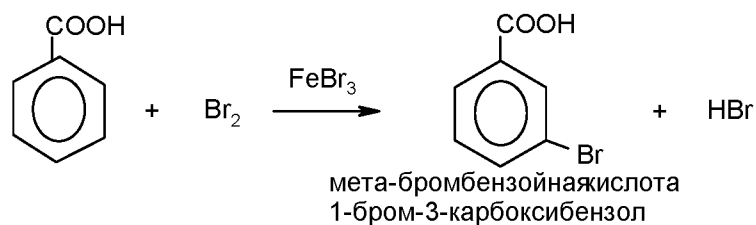


Примеры:

1. Сульфирование толуола

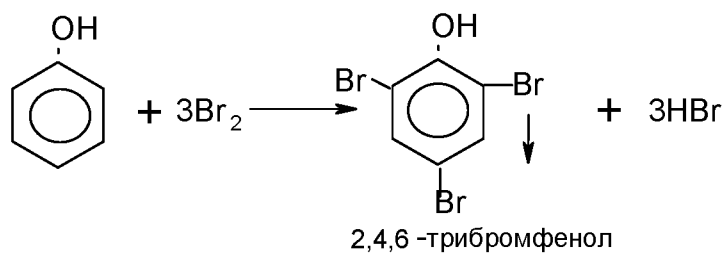


2. Бромирование бензойной кислоты

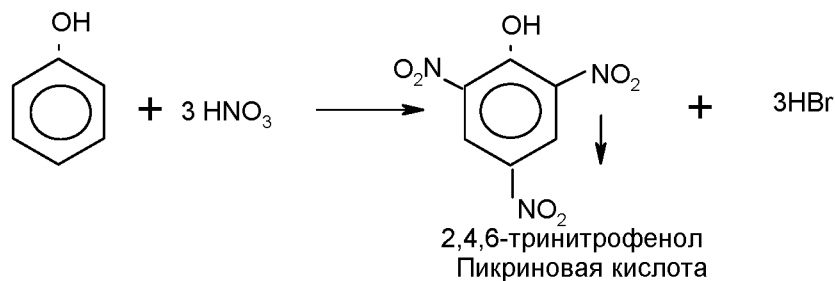


Некоторые специфические реакции.

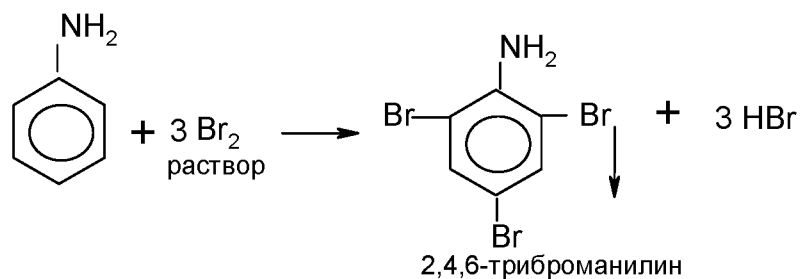
1. Бромирование фенола



2. Нитрование фенола

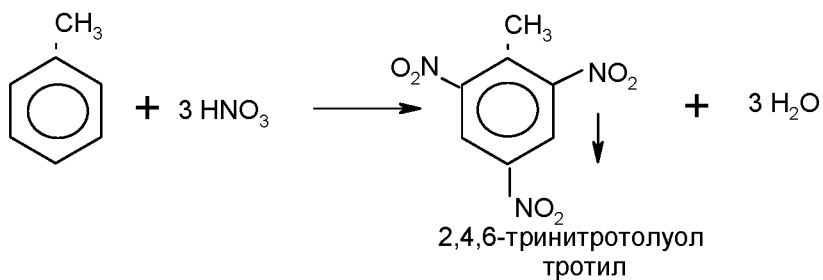


3. Бромирование анилина

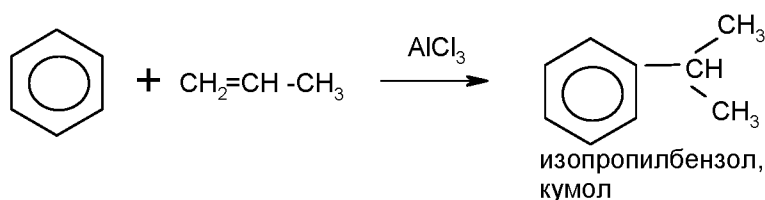


Таким образом, группы $-OH$ и $-NH_2$ являются сильнейшими ориентантами I рода, активируют сразу три (два *орто*- и *пара*-) положения в бензольном кольце.

4. Нитрование толуола



5. Алкилирование бензола пропиленом



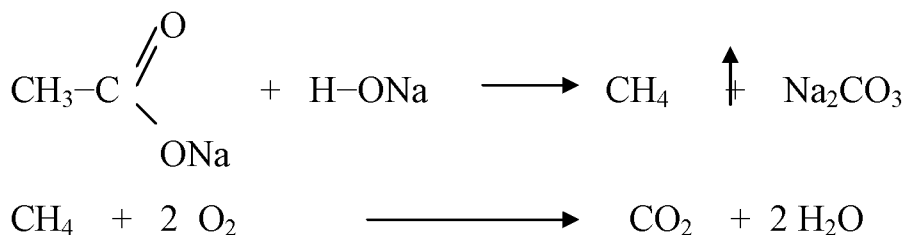
Основными природными источниками получения ароматических углеводородов являются нефть и каменноугольная смола.

АЛКАНЫ

Опыт 1. Получение и горение метана

В ступке растирают одну часть ацетата натрия с двумя частями натронной извести. (Натронная известь представляет собой смесь Ca(OH)_2 и NaOH). Смесь пересыпают в сухую пробирку с газоотводной трубкой и нагревают.

Поджигают выделяющийся из трубки метан. Он спокойно горит голубоватым пламенем:



Опыт 2. Химические свойства гексана

Гексан представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным запахом. Температура кипения $68,7^{\circ}\text{C}$, $\rho_4^{25} = 0,6548$.

а) Отношение к кислотам и щелочам

В две пробирки наливают по 1 мл гексана. В первую вносят 0,5 мл конц. H_2SO_4 , во вторую - 0,5 мл раствора NaOH . Пробирки встряхивают, отмечают отсутствие в них каких-либо внешних изменений.

б) Отношение к окислителям

В пробирку наливают ~ 1 мл гексана. Туда же вносят ~ 1 мл раствора перманганата калия. Встряхивают. Отмечают, что изменений не происходит - реакция не идет.

в) Отношение к галогенам

В пробирку с ~ 1 мл гексана, добавляют $\sim 0,5$ мл бромной воды. Отмечают, что обесцвечивания не происходит - реакция не идет.

Все использованные пробирки с гексаном и указанными реагентами оставляют для следующего опыта.

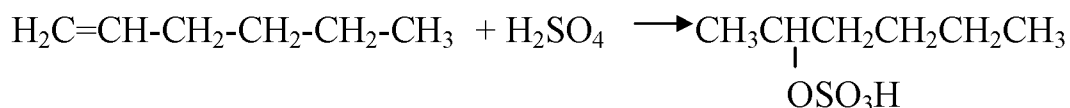
АЛКЕНЫ

Опыт 3. Химические свойства 1-гексена.

Опыты, проведенные с гексаном, проводим с 1-гексеном.

а) Отношение к кислотам

В пробирку от предыдущего опыта, содержащую гексан и конц. серную кислоту, добавляют 1 мл 1-гексена. Осторожно встряхивают пробирку. Наблюдают разогревание содержимого пробирки и постепенное его окрашивание в желтоватый цвет. Это происходит вследствие поглощения алкена серной кислотой - образования алкилсерного эфира:

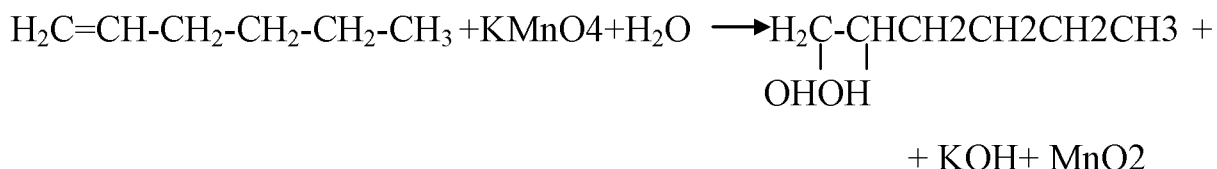


б) *Отношение к щелочам*

В пробирку от предыдущего опыта, содержащую гексан и раствор гидроксида натрия, также добавляют 1 мл 1-гексена. Осторожно встряхивают, однако ни разогрева смеси, ни каких-либо внешних изменений не наблюдают. Следовательно, так же, как и алканы, алкены с щелочами не реагируют.

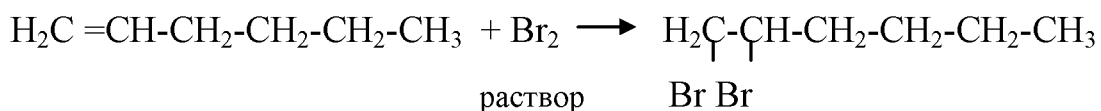
в) *Отношение к окислителям*

В пробирку от предыдущего опыта, содержащую гексан и раствор перманганата калия, вносят 1 мл 1-гексена. Встряхивают. Отмечают быстрое изменение окраски с розово-фиолетовой до светло-бурой, что говорит о протекании реакции окисления 1-гексена.



в) *Отношение к галогенам*

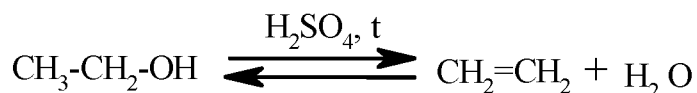
В пробирку от предыдущего опыта, содержащую гексан и водный раствор брома, добавляют ~1мл гексена. Встряхивают пробирку. Наблюдают полное обесцвечивание содержимого пробирки за счет протекания реакции бромирования 1-гексена.



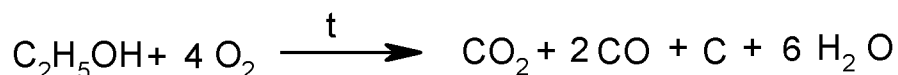
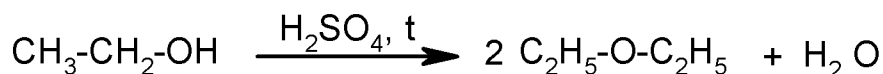
(При проведении реакции с чистым гексеном наличие атомов брома в полученном соединении можно определить пробой Бейльштейна по изменению окраски пламени при внесении в пламя горелки медной проволоки с анализируемым образцом).

Опыт 4. Получение и свойства этилена.

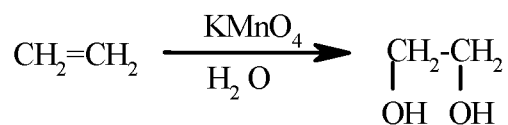
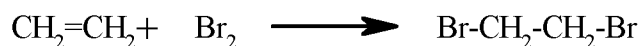
Готовят две пробирки - с бромной водой и с раствором перманганата калия. В третью сухую пробирку с газоотводной трубкой помещают 1 мл этилового спирта и, осторожно взбалтывая, приливают 1 мл концентрированной серной кислоты. В разогревшуюся смесь бросают кипелку и начинают медленно и осторожно нагревать до начала равномерного выделения газа. Реакционная смесь при этом темнеет из-за выделения углерода (в результате побочных процессов):



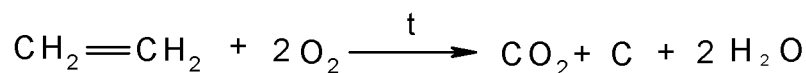
Побочные реакции:



Как только из реакционной пробирки начинает выделяться этилен, газоотводную трубку опускают поочередно в пробирки с бромной водой и перманганатом калия. Наблюдают, как при пропускании газа через приготовленные растворы они постепенно обесцвечиваются (во время опыта полезно время от времени вынимать из пробирок с раствором брома и перманганата калия подводящую газ трубочку и встряхивать пробирку):

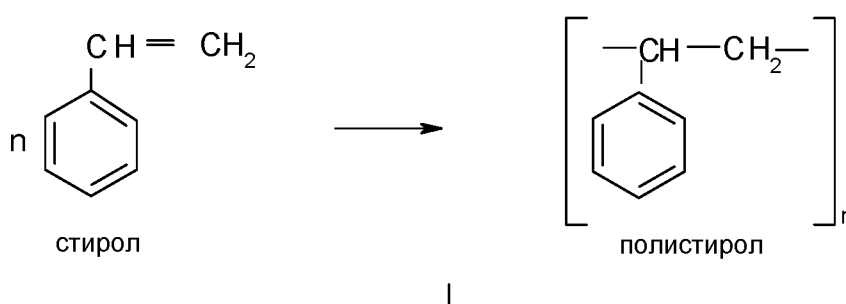


Затем, не прекращая нагревания пробирки со смесью спирта и кислоты, газоотводную трубку поворачивают отверстием вверх и зажигают выделяющийся этилен. На внесенной в пламя этилена фарфоровой чашке появляется черное пятно сажи:



Опыт 5. Полимеризация стирола

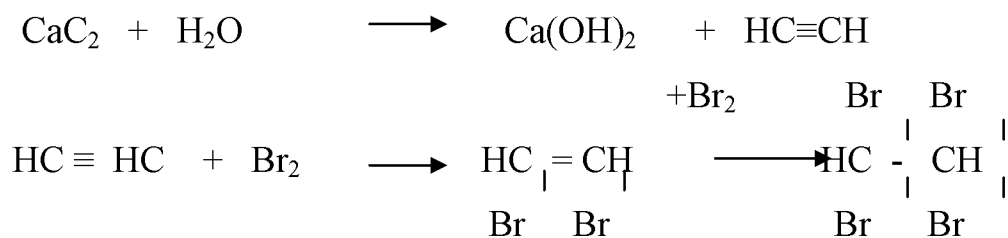
В фарфоровую чашечку помещают ~ 1 мл стирола и добавляют 1-2 капли конц. H_2SO_4 . Постепенно вязкость жидкости повышается вследствие полимеризации стирола, на поверхности фарфоровой чашки образуется глянцевая пленка полистирола:

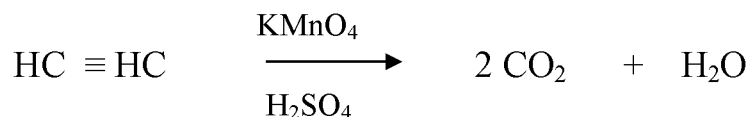


АЛКИНЫ

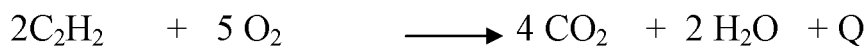
Опыт 6. Получение и свойства ацетилена

В двух пробирках готовят водные растворы брома и перманганата калия (последний слегка подкисляют серной кислотой). В третью сухую пробирку помещают кусочек карбида кальция. Осторожно приливают в эту пробирку 3 мл воды и сразу же закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся ацетилен пропускают поочередно через растворы брома и перманганата калия. Отмечают обесцвечивание растворов:





Затем газоотводную трубку переворачивают вверх и зажигают выделяющийся ацетилен. Обращают внимание на яркий цвет пламени.



АРЕНЫ

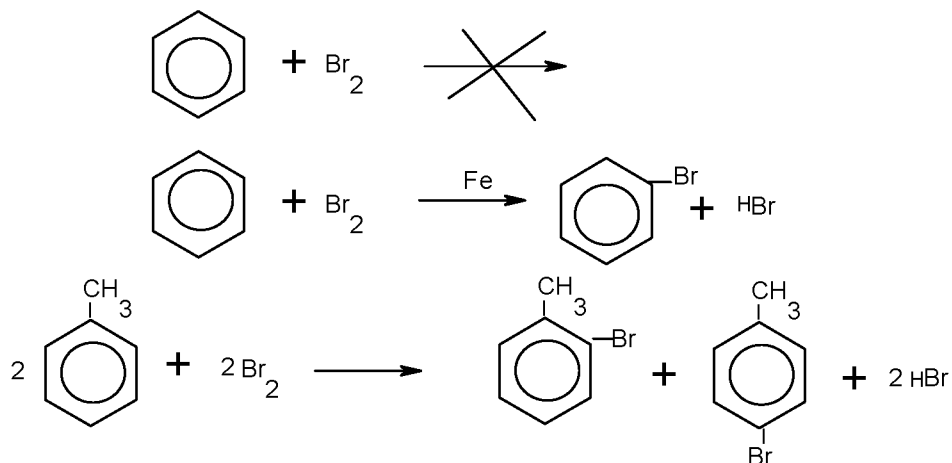
Опыт 7. Бромирование бензола и толуола.

В две пробирки (в одну из них предварительно насыпают немного ~0,5 г железных опилок) помещают по 1 мл бензола, в третью наливают 1 мл толуола.

В каждую из пробирок доливают по 0,5 мл бромной воды и встряхивают. Наблюдают переход брома из воды в бензол и толуол.

Бромирование толуола протекает медленно на холоду, быстрее при нагревании на водяной бане, что видно по скорости исчезновения окраски брома.

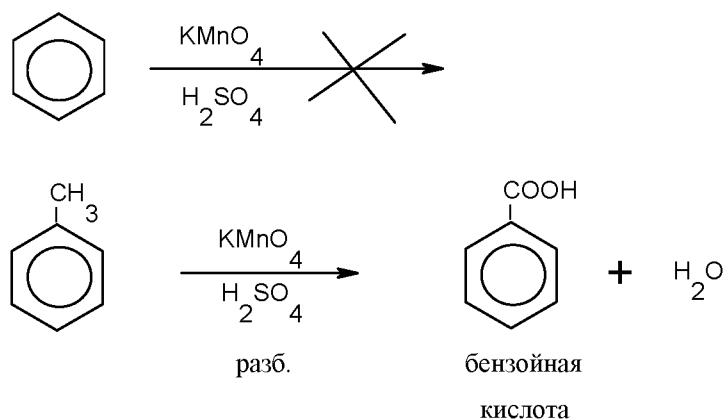
Бромирование бензола происходит только при нагревании на водяной бане в присутствии катализатора. В пробирке с бензолом без катализатора окраска брома не исчезает и при кипячении, реакция не идет.



Опыт 8. Окисление бензола и толуола.

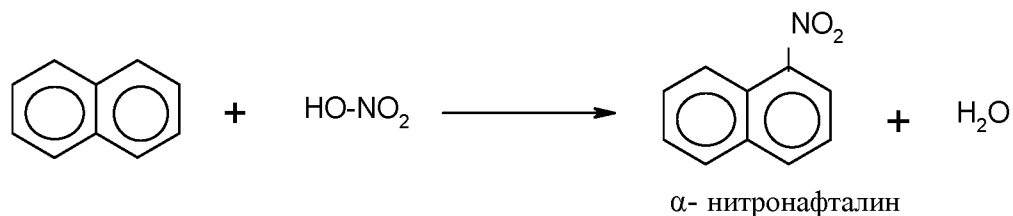
В две пробирки помещают по 1 мл раствора перманганата калия и 4 капли разбавленной серной кислоты и затем добавляют в одну пробирку 2 мл бензола, а в другую – такое же количество толуола. Сильно встряхивают обе пробирки. Наблюдают, что смесь, содержащая бензол, не изменяет окраски, а в пробирке с толуолом розовая окраска постепенно исчезает.

Бензол весьма устойчив к действию окислителей. Гомологи бензола окисляются сравнительно легко с образованием бензойной кислоты:



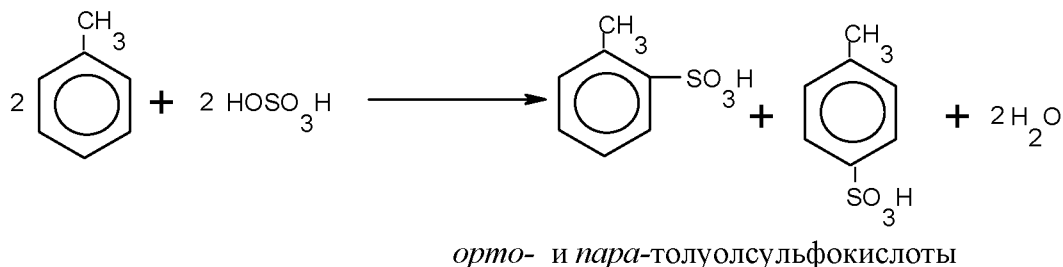
Опыт 9. Нитрование нафталина.

В пробирку с 0,5 г нафталина добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты. При встряхивании смесь начинает желтеть уже при комнатной температуре. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 5 мин и выливают в пробирку с холодной водой. α - Нитронафталин выделяется в виде оранжевого масла, быстро твердеющего при встряхивании:



Опыт 10. Сульфирование толуола

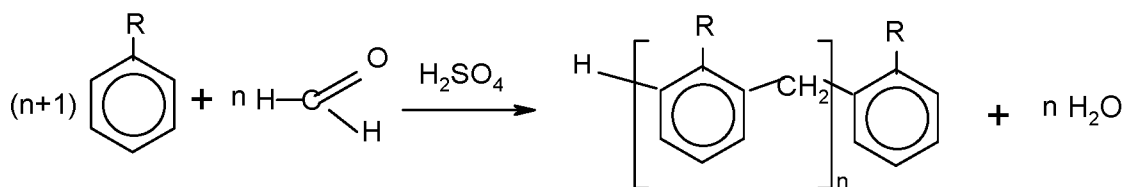
В пробирку наливают 1 мл толуола и добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Нагревают пробирку на водяной бане, постепенно встряхивая. Наблюдают увеличение кислотного слоя за счет растворившихся в нем *орто*- и *пара*-толуолсульфокислот:



Опыт 11. Конденсация с формалином

(формалитовая реакция – качественная проба на присутствие ароматических соединений)

В фарфоровую чашечку наливают 4 капли концентрированной серной кислоты, затем прибавляют 2 капли формалина и 2-3 капли испытуемого продукта (сначала гексана, затем толуола). При отсутствии ароматических углеводородов смесь остается бесцветной или слегка желтеет. Яркое окрашивание, а часто выделение осадка указывает на наличие ароматических углеводородов. Если реакция получилась неясной, в конце нужно добавить еще 2-3 капли серной кислоты:



Опыт 12. Контрольная задача.

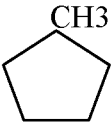

Получают у лаборанта 3 пробирки с веществами - в одной находится гексан, в другой – часть бензиновой фракции, полученной при перегонке нефти в лабораторной работе № 2, а в третьей – крекинг-бензин. Бензин

прямой гонки содержит смесь метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Крекинг-бензин, помимо этих классов углеводородов, содержит также в небольшом количестве непредельные углеводороды.

Учитывая разницу в химических свойствах углеводородов различных рядов, определяют, какое вещество находится в каждой пробирке.

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Назовите следующие углеводороды:

- 1)
 а) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ б) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ в) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH=CH}_2$ г) 
- 2)
 а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ б) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ в) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH=CH}_2$ г) 

2. Нарисуйте структурные формулы следующих углеводородов:

- а) 1,1-диметилциклопентан б) 2,4-диметил-2-пентен
 в) метилизопропилацетилен г) мета-этилтолуол

3. Напишите схему реакций горения этилена и бензола на воздухе. Можно ли визуальным образом определить, где какое вещество горит?

4. Напишите схему реакции получения метана из ацетата натрия. Реагирует ли метан с бромной водой и раствором перманганата калия?

5. Напишите схемы реакций бромирования этилена, пропилена, ацетилен, метилацетилен, стирола, фенола, анилина, нитробензола, бензола и толуола. Укажите, в каких реакциях необходимо использовать катализатор (и какой)? В чем принципиальная разница между бромированием непредельных и ароматических соединений?

6. Напишите схему реакции сульфирования 1-гексена. Где лучше растворяется получаемый продукт – в исходном углеводороде или исходной кислоте?

7. Напишите схему реакции получения ацетилен из карбида кальция.

8. Напишите схемы реакций гидробромирования этилена, пропилена, ацетилен и метилацетилен.

9. Напишите схему реакции горения ацетилена. В чем особенность горения ацетилена по сравнению, например, с горением этана?
10. Напишите схему реакции бромирования стирола бромной водой.
11. Напишите схему реакции полимеризации изобутилена (2-метил-1-пропена).
12. Напишите схему реакции окисления этилена разбавленным раствором перманганата калия (реакцию Вагнера).
13. Напишите уравнения бромирования этилбензола бромом:
 - А) в присутствии катализатора FeBr_3
 - Б) при облучении
14. Напишите уравнения реакций сульфирования
 - а) бензола
 - б) толуола
15. Напишите схемы реакций нитрования:
 - а) бензола,
 - б) толуола,
 - в) нафталина.
16. Напишите схемы реакции окисления а) пропилбензола б) метанитроэтилбензола при кипячении их с конц. раствором перманганата калия в присутствии конц. серной кислоты. Назовите конечные органические продукты.
17. В три пробирки поместили бесцветные прозрачные вещества: в первую – гексан, во вторую – гексин-1, в третью – толуол. С помощью каких качественных реакций можно определить, где какое соединение? Какова последовательность проведения такой работы? Напишите уравнения соответствующих реакций.
18. В чем заключается качественная реакция на арены? Опишите опыт, напишите схему протекающей при этом реакции.
19. Чем по составу отличается бензин, полученный при первичной перегонке нефти от крекинг-бензина (бензина вторичной переработки нефти)?