**Предельные углеводороды**

Алканами называются предельные (насыщенные) углеводороды, содержащие только простые связи С-С. Общая формула алканов - СnН2n+2. Названия простейших алканов сложились исторически, для остальных - производятся от греческих числительных добавлением суффикса *- ан*.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| СН4 | метан | С5Н10 | пентан | С9Н20 | нонан |
| С2Н6 | этан | С6Н12 | гексан | С10Н22 | декан |
| С3Н8 | пропан | С7Н16 | гептан | С11Н24 | ундекан |
| С4Н10 | бутан | С8Н18 | октан | С12Н26 | додекан |

Алканы с числом атомов углерода больше четырех имеют скелетные изомеры. Разветвленные предельные углеводороды рассматривают как алканы, в которых некоторые атомы водорода заменены на радикалы. Структуры и названия простейших радикалов необходимо запомнить.

***Физические свойства***

Первые четыре алкана - газы, далее до алкана С16Н34 - жидкости, остальные - твердые вещества. Все они нерастворимы в воде.

***Получение***

I. Основной промышленный метод - переработка нефти и газа:

*перегонка -* физический процесс разделения нефти на фракции с различными температурами кипения углеводородов: бензин (40-150 °С), лигроин (120-240 °С), керосин (150-300 °С) и соляровое масло(>300 °С);



***крекинг:***

получение алканов *из угля и водорода* при высокой температуре:

С+2Н2 ⎯→ СН4 .

*нагреванием оксида углерода(П) с водородом* в присутствии катализатора:

nСО + (2n+1) H2 ⎯→ CnH2n+2 + nН20

II. Лабораторные методы.

*Восстановление непредельных соединений*:



*Сплавление натриевых солей карбоновых кислот со щелочью*:

*Взаимодействие галогенопроизводных с металлическим натрием (реакция Вюрца):*



СНз⎯Вг + 2 Na + Br-CH3 ⎯→ СНз⎯СНз + 2 NaBr

Этот метод удобен для получения симметричных алканов, в противном случае образуется смесь продуктов.

Химические свойства алканов

Благодаря своей предельной насыщенности и малой полярности связей С-Н алканы очень прочны, вступают только в реакции радикального замещения, инициируемого условиями проведения реакции.

*Галогенирование* - протекает на свету. Обычно не заканчивается замещением одного атома водорода, приводя к смеси моно-, ди-, три- и т.д. галогенпроизводных.

CH3⎯CH3 + Cl2 ⎯→ CH3⎯CH2⎯Cl + HCl (SR)

Каждая такая реакция протекает в соответствии с цепным свободно-радикальным механизмом:

Инициирование цепи:



Рост цепи:



Обрыв цепи:



2) *Нитрование (реакция Коновалова).*

Взаимодействие алканов с разбавленной азотной кислотой (12%) при повышенных температуре и давлении.

СНз⎯СНз + HO⎯NO2 ⎯→ CH3⎯CH2⎯NO2 + Н2O

3*) Окисление.*

Мягкие окислители (бромная вода, перманганат калия) на алканы не действуют. Любые алканы сгорают до углекислого газа и воды с выделением большого количества тепла.



***Сульфоокисление.***

*Крекинг* – это и способ получения, и химическое свойство алканов и алкенов. Процесс проходит при высокой температуре, давлении и обычно в присутствии катализаторов.

Циклоалканы: общая формула класса CnH2n, т.е. циклоалканы изомерны алкенам. Названия образуются прибавлением приставки цикло- к названию соответвующего алкана.

*Циклопропан* оказывает сильное наркотическое действие, применяется при хирургических операциях. *Циклопентатвые* и *циклогексановые* кольца содержатся в некоторых природных веществах.



Получение

*Действие металлического цинка на дигалогенпроизводные.*



*Гидрирование ароматических углеводородов.*



Химические свойства

Химические свойства циклоалканов аналогичны реакциям алканов, но для малых циклов (циклопропан, циклобутан) характерны реакции присоединения с разрывом цикла.

***Непредельные углеводороды***

Алкены



Углеводороды, содержащие двойную связь С=С, называются *алкенами* или этиленовыми углеводородами. Общая формула класса – СnН2n.

Названия образуются заменой суффикса *-ан* в алканах на *-ен*. Для родоначальника ряда часто применяется тривиальное название "этилен".

Благодаря двойной связи, в алкенах помимо скелетной изомерии наблюдается пространственная *цис-транс-изомерня*.

Физические свойства

Алкены с числом атомов углерода менее пяти - газы. Нерастворимы в воде, но растворяются в неполярных растворителях.

*Получение*

Дегидрирование алканов при повышенном давлении и температуре в присутствии катализатора (обычно Pt):



Неполное гидрирование алкинов:



Отщепление функциональной группы и водорода в соседнем положении. Отщепление происходит по *правилу Зайцева:*

При образовании алкена из функционального производного углеводородов отщепляется функциональная группа и водород от соседнего наименее гидрированного атома углерода.

-внутримолекулярная дегидратация спиртов в присутствии серной кислоты или оксида алюминия:



дегидрогалогенирование моногалогенопроизводных действием спиртового раствора щелочи:



Действие металлического цинка на дигалогенопроизводные:



***Химические свойства***

Двойная связь в алкенах состоит из σ- и π-связей. π-Связь, образованная боковым перекрыванием негибридных р-орбиталей, менее прочна и легко разрывается под действием многих реагентов. Поэтому для алкенов характерны реакции присоединения с разрывом π-связи AE. Так как π-связь является областью с повышенной электронной плотностью, реагентом в данных реакциях служит *злектрофил* (положительно заряженная частица):



*Гидрирование* в присутствии катализаторов - Pt, Pd, Ni (см. химические свойства алканов).

***Галогенирование:***

Обесцвечивание бромной воды (при обычных условиях) является *качественной реакцией на кратную связь.*



3) *Гидрогалогенирование. -* происходит в соответствии с *правилом Марковникова:*

Присоединение полярных реагентов к несимметричной кратной связи происходит так, чтобы атом водорода присоединялся к наиболее гидрированному атому углерода.



4) *Гидратация.*

Протекает при нагревании в присутствии кислот (по правилу Марковникова).



*Полимеризация:*



6) *Окисление.*

Алкены обесцвечивают водный раствор перманганата калия, сами при этом окисляясь до двухатомных спиртов - гликолей.



В присутствии металлического серебра образуются эпоксиды (α-окиси):



***Диеновые углеводороды***

Углеводороды, которые содержат две двойные связи, называют *диенами* (более двух - *полценами).* Общая формула гомологического ряда диенов CnH2n-2. В зависимости от расположения кратных связей выделяют сопряженные диены (двойные связи разделены одной простой), изолированные (между двойными связями более одной простой) и кумулированные (двойные связи по соседству).

sp2; σ; π; π Cопряжение:

Способы получения

Одновременная дегидратация и дегидрирование двух молекул этилового спирта *(синтез Лебедева):*



*Внутримолекулярной дегидратацией диолов:*



*Получение изопрена из пропилена:*

Химические свойства сопряжённых диенов

Наиболее характерные реакции - реакции присоединения. Для сопряженных диенов характерно либо 1,2-присоединение (с разрывом только одной связи), либо 1,4-присоединение, где две кратных связи реагируют как единая электронная система:



Примером реакции присоединения к сопряжённым диенам является полимеризация:



Последним способом получают искусственные (синтетические) каучуки, основным отличием которых от природных долгое время было отсутствие стереорегулярности (повторяемости пространственной структуры мономерного звена). В настоящее время возможен синтез искусственных каучуков стереорегулярного строения.

***Алкины***

*Алкины -* углеводороды, содержащие в своем составе тройную связь. Общая формула - СnН2n-2. Молекулы алкинов имеют линейное строение благодаря sp-гибридиэации атомов углерода, связанных тройной связью.

В международной номенклатуре им соответствует суффикс *-ин*. Первый представитель ряда традиционно именуется ацетиленом.



Физические свойства сходны со свойствами других углеводородов.

*Получение*

Получение *ацетилена:*



Синтез *гомологов ацетилена*.

а) дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных:



б) Алкилированием ацетиленидов галогеналкилами:



Химические свойства

Гидрирование (проходит в два этапа):



Галогенирование (проходит в два этапа):

Гидрогалогенирование (проходит в два этапа):



Присоединение водородсодержащих реагентов к несимметричным алкинам происходит по правилу Марковникова.

*Реакция гидратации* *(реакция Кучерова)* протекает в присутствии солей двухвалентной ртути и приводит к непредельному спирту, изомеризующемуся в карбонильное соединение.



*Реакции замещения* *водорода у концевой тройной связи:*

Благодаря ослаблению связи между атомами углерода и водорода ацетилен и его гомологи с концевым положением тройной связи могут вступать в *реакции замещения* с активными металлами (см. способы получения алкинов) и с оксидами металлов, проявляя слабые кислотные свойства (реакция является *качественной* на концевую тройную связь).



*4) Реакции полимеризации.*

Димеризацией ацетилена получают винилацетилен (исходное вещество для синтеза некоторых диеновых полимеров), тримеризация приводит к бензолу, а полимеризация дает химически активные полимеры.



*Окисление* ацетилена водным раствором перманганата калия приводит к щавелевой кислоте. Обесцвечивание раствора КмnО4 является качественной реакцией на двойную и тройную связи.

***Арены***

*Арены -* углеводороды, в состав которых входят циклы из шести атомов углерода, содержащие по три сопряженные двойные связи. Простейшим ареном является бензол С6Н6. Все атомы углерода в этом соединении находятся в состоянии sp2-гибpидизaции, а молекула имеет плоскую структуру с углами 1200, что приводит к выравниванию связей по всему кольцу и образованию единого облака π-электронов над и под плоскостью молекулы (отображается кольцом в формуле молекул). Соединения с такой структурой называют *ароматическими.*



Для дизамещенных гомологов возможна изомерия расположения групп. Различное взаимное расположение групп носит название *орто-, мета- и пара:*



*орто*-ксилол *мета*-ксилол *пара*-ксилол

1,2-диметилбензол 1,3-диметилбензол 1,3-диметилбензол

Бензол и его гомологи, содержащие до 10 атомов углерода - жидкости, далее - твердые вещества.

*Получение*

*Из природных источников –* нефть, каменный уголь.



*Дегидрирование циклоалканов и алканов:*

*Тримеризация алкинов* (см. «Химические свойства алкинов»).



*Гомологи бензола получают алкилированием бензола:*

***Химические свойства***

I. Реакции электрофильного замещения.

Ароматическая система связей в бензоле приводит к особому типу реакций - реакциям замещения в бензольном кольце. При этом двойные связи не разрываются, а происходит замещение атомов водорода с сохранением ароматического цикла.

*Галогенирование:*

Проводится в присутствии катализатора А1С13, А1Вг3 или FeВг3.



Реакция протекает по следующему механизму:

Образование электрофильной частицы Вг+.

Координация электрофильной частицы к электронной плотности бензольного кольца (образование π-комплекса).

Присоединение частицы (образование σ-комплекса).

Стабилизация неустойчивого σ-комплекса с выбросом протона.

Регенерация катализатора.



***Нитрование:***

Протекает под действием смеси концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь).



*Сульфирование* под действием концентрированной серной кислоты:



***Алкилирование:***



Те же реакции замещения идут и для гомологов бензола, причем образуется смесь продуктов орто- и пара-замещения. Например, нитрование толуола приводит к орто- и пара-нитротолуолу:



Ill Реакции присоединения (немногочисленны).



*Гидрирование (*в присутствии катализатора*).*

*2) Присоединение галогенов.*

При интенсивном освещении бензол может присоединять три молекулы хлора, превращаясь в гексахлорциклогексан. Гомологи бензола на свету хлорируются иначе, замещая атом водорода в алкильном радикале в бензильном положении.



III. Реакции окисления.

Бензол устойчив к действию мягких окислителей, а его гомологи окисляются до бензойной кислоты.



***Галогенопроизводные углеводородов***

***Способы получения***



*Прямое галогенирование алканов:*



*Галогенирование и гидрогалогенирование алкенов:*



*Гидрогалогенирование алкинов:*



*4) Из спиртов:*



***Химические свойства***

*Реакции нуклеофильного замещения:*



*Образование магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра):*

эфир

CH3⎯CH2⎯Cl + Mg ⎯→ CH3⎯CH2⎯MgCl

*Дегидрогалогенирование:*

NaOH

CH3⎯CH2Cl⎯СH2⎯CH3 ⎯→ CH3⎯CH=CH⎯CH3

Спирт