

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

Г.А. ПОНОМАРЕВА

# **УГЛЕВОДОРОДЫ**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом  
государственного образовательного учреждения высшего профессионального  
образования «Оренбургский государственный университет»

Оренбург 2005

УДК 547.91 (076.5)  
ББК 24.23 я 73  
П 56

Рецензент

кандидат технических наук, доцент Федорченко В. И.

П 56                    **Пономарева Г.А.**  
**Углеводороды: методические указания по органической**  
**химии / Г.А. Пономарева. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 32с.**

Методические указания написаны в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО – Государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников (введены в действие с 27.03.2000 г. Министерства образования Российской Федерации) и предназначены для студентов биологических и пищевых специальностей высших учебных заведений.

ББК 24.23 я 73

© Пономарева Г.А., 2005  
© ГОУ ОГУ, 2005

## Содержание

Введение .....	4
1 Предельные углеводороды .....	5
2 Непредельные углеводороды .....	14
2.1 Алкены.....	14
2.2 Алкины.....	19
2.3 Алкадиены.....	20
3 Ароматические углеводороды .....	23
Список использованных источников .....	32

## Введение

Эффективность обучения во многом зависит от тщательно выработанной методики контроля знаний, необходимого при любой организации учебного процесса и приобретающего особое значение в системе высшего образования в связи с большим объемом самостоятельной работы студентов.

Для осуществления проверки знаний студентов наряду с традиционными методами успешно может быть применен тест-контроль. Тест – стандартное задание, применяемое для контроля за уровнем усвоения знаний студентами и подготовленности к лабораторному занятию, а также позволяет своевременно выявлять пробелы в знаниях. Каждый студент получает задание с тремя вопросами и ответами на каждый из них. Этим обеспечивается строго индивидуальная работа. Использование нескольких ответов облегчает и ускоряет контроль правильности решения задач. Предлагаемые ответы направляют обучающегося на анализ различных вариантов решения задачи, на продумывание и выбор правильного ответа.

Все вопросы в задании по возможности связаны в одну или несколько логических линий. Это содействует пониманию материала и приводит к образованию связей между понятиями, распределенными в вопросах.

Для дальнейшего развития работ по контролю знаний студентов автору необходимы любые критические замечания и пожелания, которые будут приняты с благодарностью.

Автор.

# 1 Предельные углеводороды (алканы)

Углеводородами называют самые простые органические соединения, состоящие из углерода и водорода. В зависимости от характера углеродных связей и соотношения между количествами углерода и водорода они разделяются на предельные, непредельные (этиленовые, ацетиленовые и др.) и ароматические.

К предельным углеводородам относятся те соединения, в молекулах которых атомы углерода находятся только в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и, следовательно, связаны между собой только  $\sigma$ -связями. В их молекулах каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним углеродным атомом не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеродными атомами) его валентности насыщены водородом. Предельные углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой  $C_xH_{2x+2}$ . Родоначальником этого ряда является метан.

Химические превращения предельных углеводородов могут происходить либо в результате гомолитического разрыва (следствие неполярности связи) цепи углеродных атомов, либо за счет отрыва атомов водорода (также обычно гомолитического) с последующим замещением их атомами или группами атомов. Поэтому для предельных углеводородов характерны реакции расщепления и замещения.

Расщепление цепи по  $\sigma$ -связи C — C требует меньшей энергии, так как эта связь менее прочная (350,0 кДж/моль), чем  $\sigma$ -связь C—H (413,7 кДж/моль, приведены средние значения энергии связей C — C и C — H), однако химические реакции идут чаще с расщеплением связей C—H, так как эти связи доступнее действию реагентов.

Процессы расщепления связей C — C или C — H с образованием свободных радикалов (см. ниже) требуют большой энергии активации и потому при обычной температуре идут только в присутствии катализаторов. Так, алканы при обычной температуре не реагируют с концентрированными кислотами, сильными окислителями.

Место вступления заместителя в молекулу предельного углеводорода определяют в первую очередь вероятностью образования и стабильностью возникающего радикала. Радикалы со свободным электроном у третичного атома углерода более стабильны благодаря сверхсопряжению и потому легче образуются. В соответствии с этим реакции замещения в большинстве случаев идут избирательно, наиболее легко у третичного атома.

Ниже показаны различия в прочности связей C—H первичного, вторичного и третичного атомов углерода:

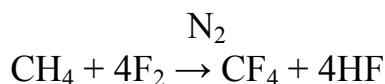
Соединение	$\dots\dots CH_3—H$	$CH_3CH_2—H$	$(CH_3)_2CH—H$	$(CH_3)_3C—H$
Энергия связи при 0 К, кДж/моль.....	422,9	401,9	393,6	372,6

Важнейшими из реакций свободнорадикального замещения атома водорода в алканах являются реакции галогенирования: фторирования, хлорирования, бромирования.

Со свободным фтором реакция идет с взрывом. Возможны взрывы и в реакциях с хлором. Скорость галогенирования резко снижается в ряду  $F > Cl > Br > I$ . Наибольшее практическое значение имеют фторирование и хлорирование.

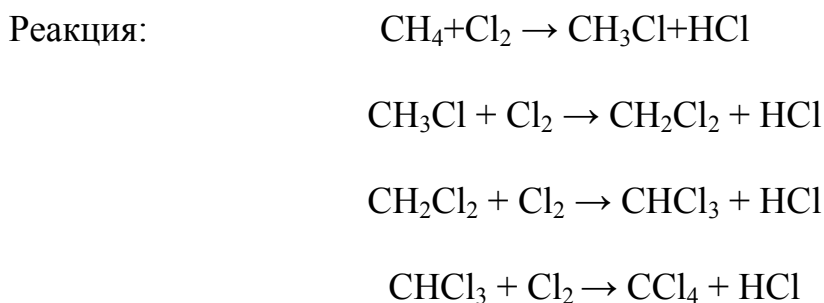
Непосредственное взаимодействие углеводородов с фтором дает углерод и фтористый водород: свободный фтор вызывает крекинг углеводородной цепи, так как эта реакция сильно экзотермична, реакция идет с выделением теплоты 435,4 кДж/моль, а для разрыва связи C – C требуется всего 350 кДж/моль.

Разбавление фтора азотом или применение растворителей (полностью фторированные углеводороды) позволяет осуществить реакцию непосредственного фторирования с высокими выходами полифторпроизводных – ценных химически стойких веществ.



Наиболее подробно изучен механизм реакции хлорирования. Хлорирование алканов может протекать как фотохимическое (при облучении светом), как термическое превращение или в присутствии катализаторов, причем последовательно замещаются все атомы водорода.

Так, например, для хлорирования метана Н.Н. Семеновым и другими предложен следующий цепной, радикальный механизм ( $S_R$ ).

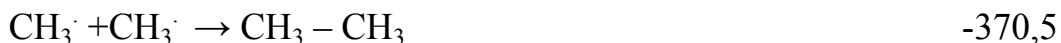


Механизм реакции.

1 стадия – инициирование или зарождение цепи:	$\Delta H$ , кДж/моль
$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$	242,8
2 стадия – рост цепи:	
$CH_3 - H + Cl\cdot \rightarrow CH_3\cdot + HCl$	4,187
$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$	-96,4

и так далее.

3 стадия – обрыв цепи:



Реакция углеводородов с хлором значительно менее экзотермична, чем реакция с фтором. Это видно из выше приведенных данных.

На первой стадии происходит гомолитический разрыв связи в молекуле хлора, и она распадается на два радикала.

На второй стадии радикал хлора атакует молекулу метана, образуя хлороводород и генерируя углеводородный радикал метил. Радикал метил атакует молекулу хлора с образованием молекулы хлористого метила и генерацией радикала хлора. Затем процесс начинается снова – точно таким же образом получают и другие продукты процесса:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – хлористый метилен,  $\text{CHCl}_3$  - хлороформ,  $\text{CCl}_4$  - четыреххлористый углерод.

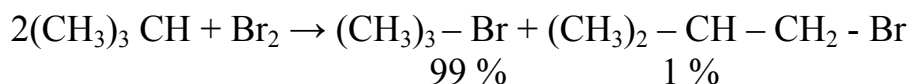
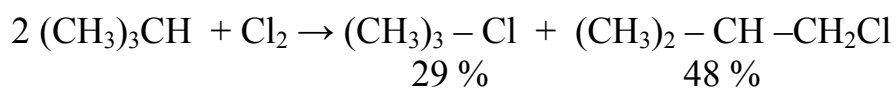
Процессы такого типа называются цепными реакциями, поскольку, в принципе один радикал хлора может вызвать (инициировать) хлорирование бесконечно большого числа молекул метана, действуя по описанному выше механизму цикла превращений.

На практике течение цепных реакций ограничивается т. н. процессами обрыва цепи, при которых радикалы, реагируя один с другим, выбывают из процесса. Кроме того, они могут реагировать также с примесями или со стенками сосуда.

На прямом солнечном свете метан с хлором реагирует с взрывом.

В реакцию фотохимического хлорирования вступают все алканы, но в случае более сложных структур образуется крайне разнообразная смесь хлорпроизводных. Во всех случаях замещение (хлорирование, бромирование, нитрование и т.д.) происходит по третичному атому углерода, затем по вторичному и потом по первичному. Это связано с тем, что стадией, определяющей скорость реакции является атака радикала хлора на связь С – Н. Так как третичные радикалы более стабильны (обладают меньшей свободной энергией), чем вторичные и тем более первичные, то галоген и атакует преимущественно связь третичного атома углерода с водородом. Радикал хлора очень активный реагент и его селективность выражена не очень ярко.

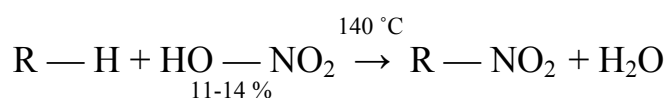
Радикал брома гораздо менее реакционноспособен (примерно в  $10^5$  раз) и его селективность гораздо выше. В общем случае, **чем меньше реакционная способность агента, тем выше его селективность.**



Механизм бромирования при воздействии света или тепла, как и хлорирования, цепной, радикальный.

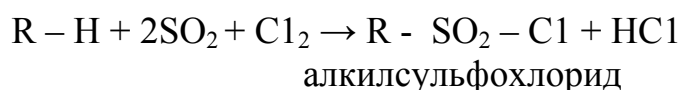
Следует специально подчеркнуть, что энергия разрыва связи в молекулах галогенов, снижающаяся в ряду  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ , не определяет скорость галогенирования алканов.

Атомы водорода в алканах могут быть замещены нитрогруппой. Эта реакция носит название реакции нитрования и идет по схеме:



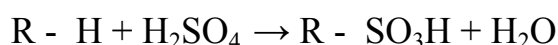
Азотная кислота при обычных условиях практически не действует на алканы. При повышенной же температуре и использовании концентрированной азотной кислоты происходит глубокая деструкция углеводов. Известный русский ученый М.И. Коновалов нашел, что при нагревании алканов с разбавленной азотной кислотой (11-14 %) в замкнутых сосудах происходит образование нитросоединений. Нитрование алканов (обычно только простейших) ведут в газовой фазе при 150 – 450 °С и оксидами азота.

Помимо галогенирования и нитрования важное промышленное значение имеет сульфохлорирование алканов. Оно также протекает по свободнорадикальному механизму.



Чтобы в процессе этой реакции не происходило хлорирования алкана, в реакционную смесь вводят большой избыток  $\text{SO}_2$ , который скорее реагирует с образовавшимся углеводородным радикалом, чем молекулярный хлор.

При обычной температуре серная кислота на алканы не действует, при нагревании действует как окислитель. Однако дымящая серная кислота с высшими парафинами дает сульфокислоты:



Замещение водородных атомов на сульфогруппу происходит избирательно: легче замещаются вторичные атомы углерода, чем первичные. Третичные атомы водорода не замещаются, вероятно, вследствие пространственных затруднений.



Итак, направление замещения определяется легкостью отщепления водородных атомов. Если легкость отщепления водородных атомов уменьшается в следующем порядке:

третичный > вторичный > первичный >  $\text{CH}_4$ ,

то легкость образования свободных радикалов должна уменьшаться в том же порядке:

**Легкость образования свободных радикалов:** третичный > вторичный > первичный >  $\text{CH}_3 \cdot$ .

Порядок расположения радикалов по легкости их образования соответствует их устойчивости. **Чем устойчивее свободный радикал, тем легче он образуется.**

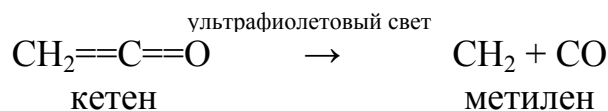
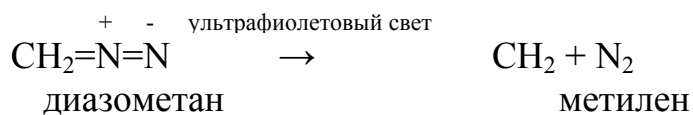
Большое практическое значение имеет термическое расщепление (пиролиз, крекинг) алканов. В данном случае нет реагента, который атаковал бы молекулу алкана и что, следовательно, экранированность отдельных атомов перестает быть определяющим фактором. Молекуле сообщается большое количество энергии, колебания атомов резко усиливаются и разрываются наименее прочные связи между ними (т.е. C – C связи). Расщепление может идти по всем направлениям. Далее происходит рекомбинация радикалов и образуется сложная смесь алканов. Образующиеся радикалы претерпевают также диспропорционирование, в результате которого получают и алкены.

Кислород воздуха и обычные окислители ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.) окисляют алканы только при высоких температурах с разрывом углеродной цепи и образованием преимущественно кислот. При этом в значительных количествах получается конечный продукт окисления – двуокись углерода. Установлено, что в случае низших алканов окисление протекает с большими затруднениями.

Окисление высших парафинов проводят при температуре порядка  $150^\circ\text{C}$  в присутствии катализаторов, например соединений марганца. При этом получают смесь кислот с различной длиной цепи, оксикислоты, кетокислоты, сложные эфиры, спирты, кетоны и т.д.

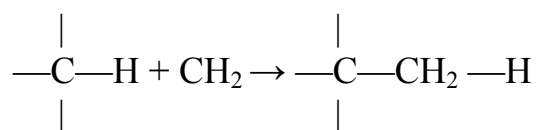
В ряду алканов два соседних члена ряда отличаются друг от друга на группу  $\text{CH}_2$  (метиленовая группа). Но метиленовая группа не только строительный блок для мысленного построения алканов; это реальная молекула (*метилен*), и ее химия, и химия родственных молекул является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей современной органической химии.

Метилен образуется при фотолизе диазометана  $\text{CH}_2\text{N}_2$  или кетена  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ . (Отметим, что два исходных вещества и два конечных продукта — азот и окись углерода — представляют пары *изоэлектронных* молекул, т. е. молекул, содержащих одинаковое число валентных электронов).

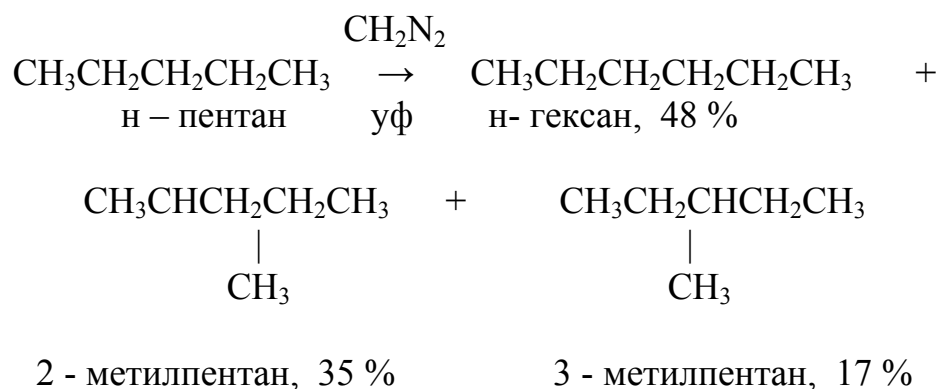


Существование метилена как очень реакционноспособной частицы было впервые предложено в 30-х годах для объяснения образования соединения, которое способно снимать некоторые металлические зеркала. Существование метилена было доказано в 1959 г. спектральными исследованиями.

Наиболее важной реакцией метилена является реакция внедрения.



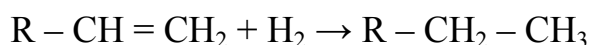
Метилен, возникающий в присутствии алкана, внедряется в каждую связь углерод – водород:



Реакция с н- пентаном в жидкой фазе интересна по следующей причине: соотношение продуктов реакции соответствует произвольной атаке реагентом. Полное отсутствие селективности в данном случае объясняется тем, что каждое столкновение с первичной или вторичной связью имеет достаточно энергии для реакции (так как если бы реакция проводилась бы при очень высокой температуре).

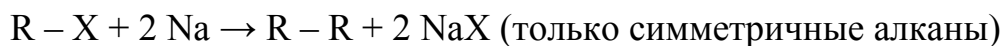
Главный источник получения алканов - нефть. Помимо нефти источником алканов служит природный и попутный нефтяной газы.

Наиболее часто в лабораторных условиях алканы получают каталитическим гидрированием этиленовых или более непредельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов и с тем же строением цепи:



В качестве катализаторов применяют металлы Pt, Pd, Ni при обычных давлении и температуре. В случае никеля иногда приходится проводить гидрирование при повышенных температуре и давлении.

Важной синтетической реакцией получения предельных углеводородов из соединений с меньшим числом углеродных атомов является действие натрия на галогенопроизводные (реакция Вюрца):



К методам получения предельных углеводородов относится также нагревание солей карбоновых кислот со щелочами. При этом образуются предельные углеводороды с меньшим числом углеродных атомов, чем в исходной кислоте. Ацетат натрия дает метан:



При использовании солей других кислот наблюдаются побочные процессы, снижающие практическую ценность данной реакции.

### Вариант 1:

1) какие из следующих углеводородов являются предельными? Ответ поясните:

а)  $C_5H_{12}$ , б)  $C_7H_{14}$ , в)  $C_8H_{18}$ , г)  $C_{10}H_{22}$ , д)  $C_6H_6$ .

2) сколько однозамещенных производных может образоваться при хлорировании бутана? Ответ поясните:

а) 1, б) 2, в) 3, г) 4.

3) 2-метилбутан можно получить:

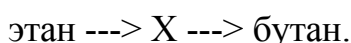
а) при нагревании пентана в присутствии  $Al_2O_3$  ( $AlCl_3$ ); б) при крекинге декана; в) по реакции Вюрца из хлористого этила и хлористого пропила; г) восстановлением хлорбутана цинком в кислой среде.

### Вариант 2:

1) укажите общую формулу предельных углеводородов, содержащих n атомов углерода в молекуле?

а)  $C_nH_{2n+2}$ ; б)  $C_nH_{2n-2}$ ; в)  $C_nH_{2n}$ ; г)  $C_nH_{2n-6}$ .

2) укажите промежуточное вещество при синтезе бутана по схеме:



а) изобутан; б) бутен-2; в) этилен; г) бромэтан. Напишите уравнения реакций.

3) с какими из перечисленных веществ реагирует пропан при данных условиях?

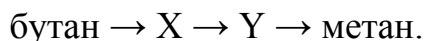
а) бром (температура), б) азотная кислота (давление, температура), в) хлор (свет), г) бромоводород (свет). Напишите уравнения реакций.

### Вариант 3:

1) какой признак указывает на принадлежность углеводорода к предельным соединениям?

а) углеводород не вступает в реакции присоединения; б) молекула углеводорода содержит только  $\sigma$ -связи; в) углеводород не реагирует с бромной водой; г) углеводород вступает в реакцию замещения с хлором и азотной кислотой.

2) укажите промежуточные вещества X и Y при синтезе метана по схеме:



а) X —  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Y —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ; б) X —  $\text{C}_2\text{H}_6$ , Y —  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; в) X —  $\text{CO}_2$ , Y —  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; г) X —  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Y —  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Напишите уравнения реакций.

3) с какими из перечисленных веществ реагирует этан? Запишите уравнения возможных реакций:

а) бром (температура), б) азотная кислота (давление, температура), в) хлороводород (свет), г) хлор (свет).

### Вариант 4:

1) выберите углеводород, в молекуле которого нет первичных атомов углерода:

а) 2,2,3,3-тетраметилбутан; б) метилциклогексан; в) изобутан; г) циклопропан.

2) какое минимальное число стадий необходимо для того, чтобы из метана получить его ближайший гомолог?

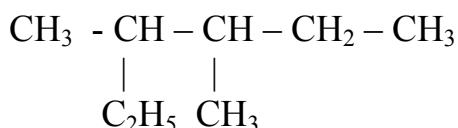
а) одна; б) две; в) четыре; г) метан самопроизвольно превращается в свой гомолог. Напишите уравнение реакции, подтверждающее способ получения.

3) с какими из перечисленных веществ реагирует пропан? Запишите уравнения возможных реакций:

а) хлор (температура), б) азотная кислота (давление, температура), в) бромоводород (свет), 4) бром (температура).

### Вариант 5:

1) назовите углеводород по международной номенклатуре (ИЮПАК)



а) 2-этил,3-метилпентан, б) 3,4-диметилгексан, в) 3,4-диметилгептан, г) 2,3-диметилгексан.

2) место вступления заместителя в молекулу предельного углеводорода определяют в первую очередь:

а) вероятностью образования и стабильностью возникающего радикала, б) активностью атакующего реагента, в) условиями протекания процесса; г) вероятностью образования и стабильностью возникающего иона.

3) какие побочные вещества образуются при получении пентана из йодистого пропила и йодистого этила по реакции Вюрца:

а) бутан и гексан, б) бутан и пропан, в) гексан и гептан, г) пропан и 2-метилбутан? Запишите уравнение соответствующей реакции.

### Вариант 6:

1) какой вид гибридизации электронных облаков атома углерода характерен для предельных углеводородов:

а)  $sp$ , б)  $sp^2$ , в)  $sp^3$ , г)  $sp^3d$ ?

2) в какой реакции при получении предельных углеводородов длина углеродного скелета увеличивается?

а) гидрирования; б) крекинга; в) Вюрца; г) Кучерова. Приведите пример данной реакции.

3) при внедрении метиленовой группы в молекулу пентана образуется смесь следующих алканов:

а) гексан, 2-метилпентан, 3-метилпентан; б) гексан, пентан, бутан; в) 2,3-диметилпентан, 2-метилпентан, 3-метилпентан; г) гексан, 2,3-диметилпентан, 2-метилпентан. Напишите уравнение соответствующей реакции.

### Вариант 7:

1) чем объяснить, что углерод, имеющий в стационарном состоянии электронное строение атома  $1s^2 2s^2 2p^2$ , проявляет в органических соединениях валентность 4:

а) гибридизацией электронных облаков атома углерода, б) спариванием неспаренных электронов, в) образованием четырех ковалентных связей, г) наличием четырех электронов во внешнем энергетическом уровне атома.

2) метан в лаборатории можно получить:

а) гидролизом карбида кальция, б) сплавлением ацетата натрия с гидроксидом натрия, в) пиролизом солей карбоновых кислот, д) гидролизом карбида алюминия. Запишите уравнения соответствующих реакций.

3) бромистый алкил (А) образует реактив Гриньяра, который под действием воды превращается в н-гексан. При обработке натрием получается 4,5-диэтилоктан. Каково строение А? Приведите путь вашего доказательства, включая реакции:

а) 3-бромгексан, б) 2-бромгексан, в) 2-бром, 2-метилпентан, г) 1-бромгексан.

### Вариант 8:

1) какова длина связи С - С и валентный угол в молекулах алканов:

а) 0,120 нм и  $120^\circ$ , б) 0,154 нм и  $109^\circ 29'$ , в) 0,140 нм и  $120^\circ$ , г) 0,134 нм и  $180^\circ$ .

2) установите строение углеводорода  $C_5H_{12}$ , если при его окислении образуется третичный спирт, а при нитровании – третичное нитросоединение:

а) н-пентан, б) 2-метилбутан, в) 2,2-диметилбутан, г) 2,2-диметилпропан.

Приведите уравнения реакций.

3) при восстановлении йодистого изопрпила образуется:

а) бутан, б) пропан, в) изобутан, г) этан. Запишите уравнение реакции.

## 2 Непредельные углеводороды

Углеводороды, в молекулах которых помимо простых  $\sigma$ -связей углерод – углерод имеются углерод – углеродные  $\pi$ -связи, называются непредельными. К непредельным углеводородам относятся алкены, алкины и алкадиены.

### 2.1 Алкены

Алкены (олефины или этиленовые углеводороды) – углеводороды, имеющие общую эмпирическую формулу  $C_n H_{2n}$ , относятся к ненасыщенным углеводородам, так как они содержат в своем составе двойную связь, образованную атомами углерода, находящимися в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Вследствие особенности строения электронных оболочек  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, двойная связь представляет собой более диффузную область электронной плотности, поэтому электроны  $C=C$  связи более доступны для атаки электрофильными агентами извне, чем электроны связи  $C - C$ .

Таким образом, главным структурным элементом, определяющим реакционную способность непредельных углеводородов вообще и алкенов в частности, является кратная связь, представляющая собой сочетание  $\sigma$  - и  $\pi$ - связей. При сравнении структурных и энергетических параметров молекул алканов и алкенов видно, что двойная связь значительно короче и прочнее ординарной связи

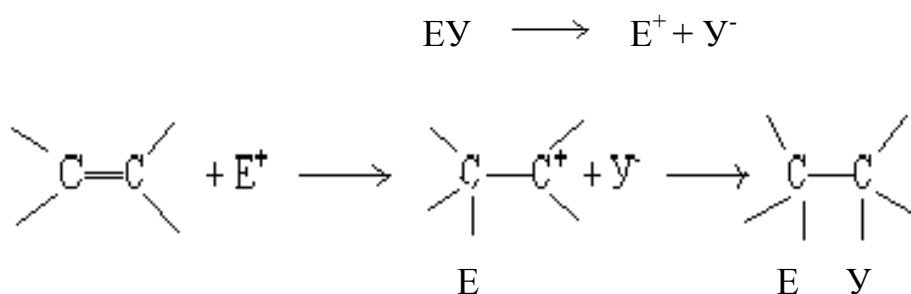
	$H-CH_2-CH_2R$		$H-CH_2-CH=CH-H$	
Длина связи, нм.....	0,110	0,1535	0,100	0,150 0,1340,108
Энергия связи.....	427,2	34	322,4	~360 607 435,5
кДж/моль				

Однако энергия двойной связи меньше, чем энергия двух ординарных связей на 92,1 кДж/моль. Поэтому двойная связь легко переходит в две ординарные  $\sigma$ -связи путем присоединения по месту двойной связи двух атомов или атомных групп. Скорость такого присоединения определяется характером присоединяющейся молекулы и характером заместителей у двойной связи.

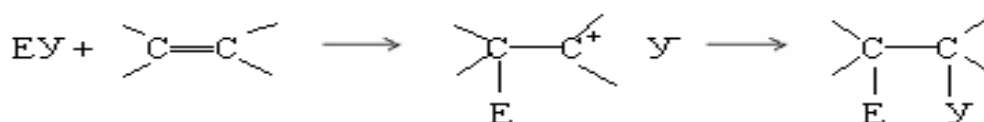
Двойная связь является донором электронов, причем электроны  $\pi$ -связи доступны для атаки (т.к. находятся вне оси между соответствующими атомами углерода), поэтому двойная связь ведет себя как основание, она реагирует с соединениями, которые обеднены электронами, т.е. с кислотами. Эти кислые реагенты являются электрофилами. Поэтому типичными реакциями алкенов являются реакции электрофильного присоединения ( $Ad_E$ ). Они протекают

через полярные или ионные переходные состояния по одному из трех механизмов.

1 Электрофильный реагент EY диссоциирует на ионы. Далее образуется свободный карбокатион, противоионом которого служит Y<sup>-</sup>:

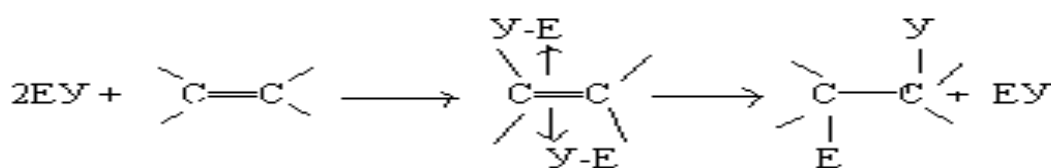


2 Нет предварительной диссоциации EY; разрыв связи EY инициирует алкен. Карбокатион возникает в присутствии аниона и первоначально существует как ионная пара.

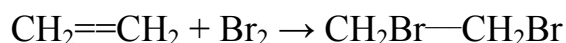


Случаи 1 и 2 относятся к реакциям бимолекулярного электрофильного присоединения, обозначаемого как Ad<sub>E</sub>2 (в стадии, определяющей скорость реакции, участвуют электрофильный реагент и алкен).

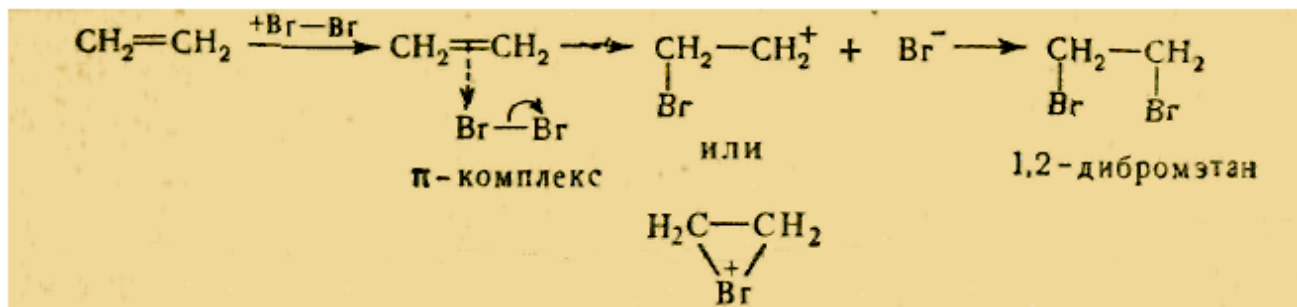
3 Присоединение EY к алкену включает перенос электрофильной E<sup>+</sup> и нуклеофильной Y<sup>-</sup> составляющих одновременно от двух различных молекул и, следовательно, может быть представлено как тримолекулярный процесс, обозначаемый как Ad<sub>E</sub>3:



Простейшей из рассматриваемых реакций является галогенирование алкенов – присоединение хлора и брома по двойной углерод-углеродной связи (йод слишком малоактивен и соответствующие диiodиды неустойчивы; реакция с фтором, как и в случае алканов, приводит к разрушению молекулы углеводорода). Реакции присоединения облегчаются при увеличении числа заместителей у двойной связи. Это объясняют большей поляризацией этиленовой связи под влиянием замещающих радикалов и увеличением устойчивости промежуточных радикалов или ионов благодаря сверхсопряжению. Рассмотрим реакцию бромирования алкенов.



Бромирование этилена не происходит как процесс одновременного присоединения двух атомов молекулы галогена к обоим углеродным атомам  $\pi$ -связи, и реакция начинается с координации молекул алкена и галогена. При этом образуется  $\pi$ -комплекс, который затем переходит в так называемый бромониевый (галогенониевый) катион, к которому присоединяется отрицательный ион галогена:



Молекула галогена неполярна. Однако положение изменяется, когда такая молекула находится под влиянием сильного электрического поля находящейся рядом двойной углерод-углеродной связи. Электронное облако двойной связи стремится оттолкнуть электронное облако молекулы галогена; это отталкивание приводит к тому, что атом галогена, который находится ближе к двойной связи, обретает частично положительный заряд, а другой атом – частично отрицательный. Изменение распределения электронов в одной молекуле под влиянием другой молекулы называется поляризацией. В данном случае этилен поляризует молекулу галогена.

Относительно природы промежуточного катиона можно сделать заключение по стереохимическим результатам реакции. Бромониевый катион приводит к образованию только транс-аддукта (аддукт - продукт присоединения). Присоединение галогенов идет через бромониевый катион, так как в тех случаях, где может быть доказана конфигурация, были получены транс-аддукты.

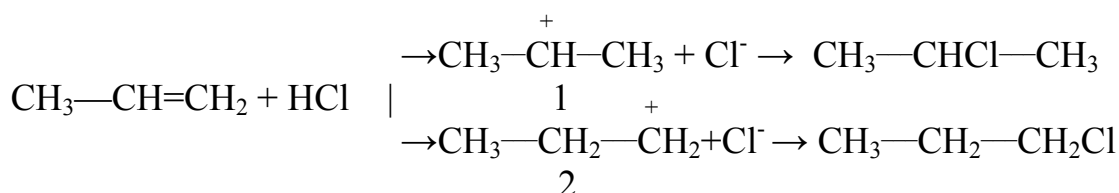
Рассмотрим механизм электрофильного присоединения к алкенам реагентов, содержащих способный к ионизации водород (галогеноводородов, серной кислоты, воды, карбоновых кислот и т.д.) на примере реакции гидрогалогенирования.

Наиболее легко реагирует йодистый водород. Фтористый водород часто (особенно в присутствии влаги) присоединяется с одновременной полимеризацией олефина.

Механизм электрофильного присоединения галогеноводородов такой же двухступенчатый, как и механизм присоединения галогенов, однако  $\pi$ -комплексы в этом случае, вероятно, не образуются: реакции идут через карбониевые ионы и, следовательно, должны быть нестереоспецифичными. Наблюдаемая в ряде случаев стереоспецифичность объясняется тем, что в реакции участвуют не свободные карбокатионы, а ионные пары карбокатион — анион.



Присоединение галогеноводородов к несимметричным олефинам происходит в соответствии с *правилом В. В. Марковникова*: водород направляется преимущественно к наиболее гидрогенизированному углеродному атому. Такое направление преимущественного присоединения галогеноводорода определяется относительной стабильностью образующихся на первой стадии реакции катионов: катион 1 более стабилен, чем катион 2, так как в нем более выражено сверхсопряжение (свободная орбиталь катиона 1 может взаимодействовать с электронами шести СН-связей, в то время как в катионе 2 только двух СН-связей). На второй стадии реакции оба катиона присоединяют анион галогена:



Относительные возможности двух направлений реакции гидрогалогенирования хорошо иллюстрирует рисунок 1.

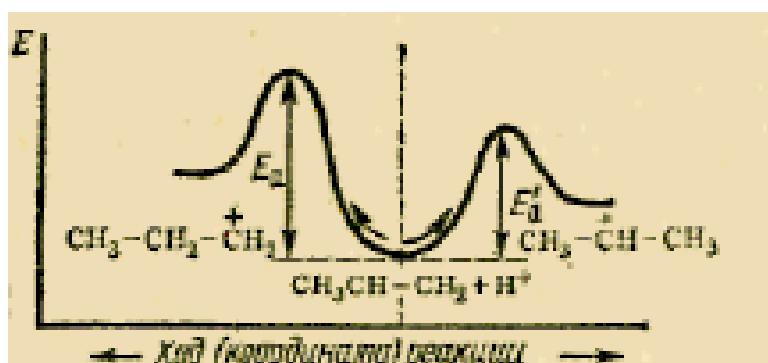


Рисунок 1 - Схема потенциальных кривых гидрогалогенирования

Более устойчивому карбкатиону отвечает более устойчивое переходное состояние с меньшей энергией активации, обеспечивающее большую скорость реакции.

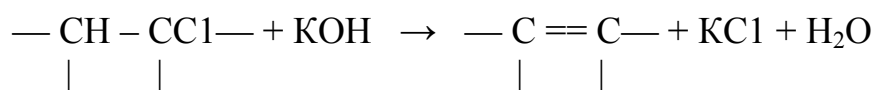
Таким образом, направление присоединения определяется легкостью образования карбкатионов и изменяется в следующей последовательности:

третичный > вторичный > первичный.

Легкость образования карбкатионов меняется в той же последовательности, что и их устойчивость:

**Ряд устойчивости:** третичный > вторичный > первичный >  $\text{CH}_3^+$





При отщеплении галогенводорода от третичных и вторичных галогеналкилов атом водорода отщепляется от наименее гидрированного атома углерода. Эта закономерность известна под названием правила Зайцева.

Также алкены получают дегалогенированием вицинальных (соседних) дигалогенидов действием цинка или магния.

При дегидратации спиртов наблюдается та же закономерность в отщеплении водородных атомов, что и при отщеплении галогеноводорода. Двойная связь может образовываться в положении, удаленном от атома углерода, связанного с -ОН группой (так как карбокатионы склонны к перегруппировкам с образованием более устойчивых).

Каталитическое восстановление алкинов (водородом на катализаторах гидрирования) приводит к цис-продуктам, а химическое восстановление (натрием или литием в присутствии аммиака) – к транс-продуктам.

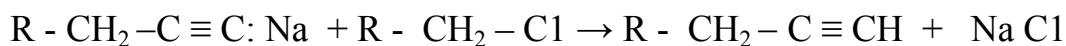
## 2.2 Алкины

Алкинами называют углеводороды, содержащие кроме  $\sigma$ -связей две  $\pi$ -связи (тройную связь) у одной пары углеродных атомов. Общая формула гомологического ряда  $C_nH_{2n-2}$ . Алкины также относятся к непредельным соединениям, поэтому для них характерны реакции присоединения, идущие зачастую в две стадии. Это реакции присоединения галогенов и галогеноводородов, которые идут по механизму электрофильного присоединения ( $Ad_E$ ). Реакция присоединения воды (реакция Кучерова) отличается тем, что к алкину присоединяется только одна молекула воды, так как промежуточный продукт – енол - перегруппировывается в более устойчивую карбонильную группу: альдегид или кетон. Катализируют процесс соли ртути. Процесс перегруппировки носит название кето-енольной таутомерии.

В некоторых случаях реакции присоединения к алкинам происходят под действием щелочных катализаторов и тогда являются реакциями нуклеофильного присоединения ( $Ad_N$ ). Так идет, например, присоединение синильной кислоты, карбоновых кислот, спиртов, причем во всех случаях реакция оканчивается присоединением только одной молекулы реагента.

Основным отличием от алкенов является способность алкинов к реакциям электрофильного замещения ( $S_E$ ). В такие реакции вступают алкины, содержащие концевую тройную связь. Атом водорода при этом замещается на катион металла, приводя к образованию солей.

Тройная углерод-углеродная связь образуется таким же путем, как и двойная: в результате отщепления атомов или групп атомов от двух соседних атомов углерода. Отщепляемые группы и используемые реагенты те же самые, что и в синтезе алкенов. Исключение составляют реакции первичных алкилгалогенидов с ацетиленидом натрия:



### 2.3 Алкадиены

Алкадиены (диеновые углеводороды) имеют две двойные связи в молекуле. Общая формула алкадиенов  $C_nH_{2n-2}$ .

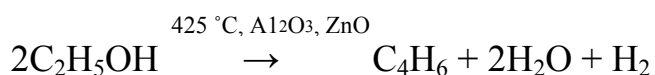
В зависимости от расположения двойных связей их разделяют на три основных типа:

- 1) углеводороды с кумулированными (примыкающими к одному атому углерода) двойными связями – аллен и его гомологи;
- 2) углеводороды с сопряженными двойными связями – дивинил и его гомологи;
- 3) углеводороды с изолированными двойными связями.

Наибольшего внимания заслуживают углеводороды с сопряженными двойными связями, так как они широко используются в синтетической органической химии, являются исходными веществами для получения разнообразных полимерных материалов.

Способы получения углеводородов ряда дивинила в большинстве случаев не отличаются от способов получения алкенов, только соответствующие реакции необходимо проводить дважды или в качестве исходного вещества применять соединения, уже содержащие двойную связь.

Очень большую роль в промышленном производстве дивинила сыграл метод С. В. Лебедева. Пары этилового спирта пропускают над дегидратирующим и дегидрирующим катализаторами, в результате чего получается дивинил с выходом более 70 %.



Две сопряженные  $\pi$ -связи образуют общее электронное облако. Это приводит к укорачиванию простой связи и к стабилизации молекулы. Эта особенность в строении диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные вещества не только по одной из двойных связей, но и к крайним атомам сопряженной системы в 1,4 – положения с перемещением двойной связи.

#### Вариант 1:

1) какие главные признаки отличают непредельные углеводороды от других углеводородов?

- а) наличие кратных связей углерод-углерод;
- б) нехватка атомов водорода по сравнению с алканами;
- в) агрегатное состояние;
- г) вид гибридизации атомов углерода.

2) один из общих способов лабораторного получения непредельных углеводородов —...

а) крекинг непредельных углеводородов; б) реакции деполимеризации; в) ароматизация нефти; г) реакции элиминирования.

3) этан образуется из этилена в реакции: а) изомеризации; б) гидрирования; в) дегидрирования; г) полимеризации. Напишите уравнение реакции.

### Вариант 2:

1) сколько существует сопряженных диенов состава  $C_5H_8$ ?

а) два; б) три; в) пять; г) только один — изопрен. Напишите структурные формулы.

2) из каких веществ можно получить пропен в одну стадию?

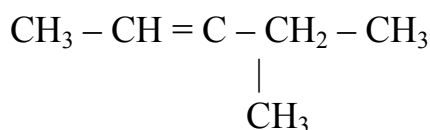
а)  $CH_3CH_2CH_2OH$ ; б)  $CH_3CH(OH)CH_3$ ; в)  $CHBr_2CH_2CH_3$   
г)  $CH_3(CH_2)_4CH_3$ . Напишите уравнения реакций.

3) с каким веществом реагируют алкины, но не реагируют алкены?

а)  $Br_2$ ; б)  $H_2O$ ; в)  $KMnO_4$ ; г)  $[Ag(NH_3)_2]OH$ . Напишите уравнение реакции.

### Вариант 3:

1) назовите углеводород по международной номенклатуре



а) 2 – этилбутен – 1; б) 3 – метилпентен – 2; в) 3 – метилпентен - 3;

г) несимметричный диэтилэтилен.

2) какой непредельный углеводород можно получить из 1,2-дибромбутана  $CHBr-CHBr-CH_2-CH_3$  в реакции со спиртовым раствором гидроксида калия?

а)  $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ ; б)  $CH\equiv CH-CH_3$ ; в)  $CH_2=CH-CH=CH_2$ ;  
г)  $CH\equiv CH-CH_2-CH_3$ . Напишите уравнение реакции.

3) как можно очистить пропан от примеси пропена и пропина?

а) добавить хлор при освещении; б) добавить водород; в) пропустить смесь через раствор перманганата калия; г) сжечь пропен и пропин. Напишите уравнения реакций.

### Вариант 4:

1) какой вид изомерии характерен для ацетиленовых углеводородов?

а) изомерия положения кратной связи; б) изомерия углеродного скелета; в) цис- – транс – изомерия; г) межклассовая изомерия.

2) из какого спирта можно получить бутен-2?

а) из бутанола-1; б) из бутанола-2; в) из бутанола-4; г) бутен-2 вообще нельзя получить из спирта. Напишите уравнение реакции.

3) в результате присоединения воды к алкину образуется:

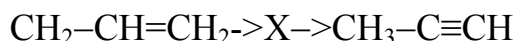
а) альдегид, б) спирт; в) альдегид в случае ацетилена и кетон в остальных случаях; г) альдегид, если тройная связь находится на краю цепи, и кетон в остальных случаях.

### Вариант 5:

1) среди перечисленных веществ выберите гомолог пентена – 1:

а) 2 – метилбутен – 2; б) циклопентан; в) 2- метилпропен; г) 3-метилциклопентан. Напишите структурную формулу.

2) напишите структурную формулу промежуточного вещества в двухстадийном синтезе пропина из пропена по схеме:



а)  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ , б)  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ , в)  $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ , г)  $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ . Укажите условия протекания реакций.

3) реакция присоединения воды к алкенам протекает по механизму:

а) нуклеофильного замещения; б) нуклеофильного присоединения; в) электрофильного присоединения; г) электрофильного замещения.

### Вариант 6:

1) среди перечисленных названий выберите то, которое отвечает изомеру 4,4-диметилпентена-2:

а) 4-этилпентен-2; б) циклогенсан; в) гептадиен-1, 3; г) 1,1-диэтилциклопропан. Напишите структурную формулу.

2) какие реагенты надо использовать, чтобы синтезировать 2,2-диметилгексен-3 из 3,4-дихлор-3,4-диметилгексана:

а) цинк, б) спиртовой раствор щелочи, в) раствор серной кислоты, г) аммиачный раствор гидроокиси серебра.

3) какие продукты образуются при окислении пропена водным раствором перманганата калия:

а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ . Напишите уравнение реакции

### Вариант 7:

1) чем отличается тройная связь от двойной и какая при этом соответственно форма молекул:

а) наличием двух  $\pi$ - связей, форма молекул тетраэдрическая; б) наличием двух  $\pi$ - связей, форма молекул плоская; в) наличием двух  $\pi$ - связей, форма молекул линейная; г) наличием трех  $\pi$ - связей, форма молекул линейная?

2) какое вещество может служить исходным для получения синтетического каучука:

а)  $\text{Ca C}_2$ ; б)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; в)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2$ ; г) природный газ. Напишите уравнения реакции получения.

3) ацетилен можно отличить от его гомолога по реакции с:

а) бромной водой; б) водородом; в)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ; г) водой в присутствии солей ртути, а затем - с  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ . Напишите уравнения реакций.

### Вариант 8:

1) у каких углеводородов происходит осевое и боковое перекрывание гибридных и негибридных электронных облаков при образовании связей в молекулах:

а) у этилена, б) этана, в) ацетилена, г) тетрахлорметана?

2) какой углеводород получится при дегидратации н-бутилового спирта  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;

а) бутен-1, б) бутен -2, в) 2-метилпропен-1, г) все перечисленные углеводороды. Ответ поясните.

3) бутин-1 можно отличить от бутина-2 по реакции с:

а) бромной водой; б) водой в присутствии солей ртути; в) водородом; г)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ . Напишите уравнения реакций.

### 3 Ароматические углеводороды

Карбоциклические соединения, молекулы которых содержат одно и более бензольных ядер, называются ароматическими. Их общая формула  $C_n H_{2n-6}$ . Простейший представитель ароматических углеводородов – бензол. Бензолу присущи особые свойства, отличающие его от алифатических углеводородов, называемые ароматическими свойствами. Дипольный момент бензола равен нулю. Его молекула неполярна и электронная плотность распределена равномерно. Каждый атом углерода находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Атомы углерода равноценны по своему значению.

В настоящее время на основании данных многочисленных исследований можно считать твердо установленным, что шесть углеродных и шесть водородных атомов в молекуле бензола находятся в одной плоскости и что облака  $\pi$ -электронов атомов углерода перпендикулярны плоскости молекулы и, следовательно, параллельны друг другу и взаимодействуют между собой (параллельность орбиталей - необходимое условие их активного взаимодействия). Облако каждого  $\pi$ -электрона перекрывается облаками  $\pi$ -электронов соседнего атома углерода.

Отсюда следует, что формулу бензола логично изображать в виде правильного шестиугольника с кольцом внутри, подчеркивая тем самым полную делокализованность  $\pi$ -электронов в бензольном кольце и равноценность всех углерод-углеродных связей в нем.

Для ароматических углеводородов характерны преимущественно реакции замещения атомов водорода галогенами и другими группами элементов, которые протекают по электрофильному механизму ( $S_E$ ).

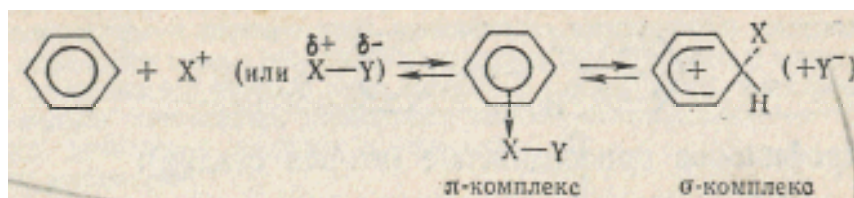
По механизму электрофильного замещения протекают следующие реакции: нитрование, сульфирование, сульфохлорирование, реакции Фриделя – Крафтса, галогенирование и др.

Гомологи бензола образуются замещением атомов водорода бензольного ядра углеводородными радикалами.

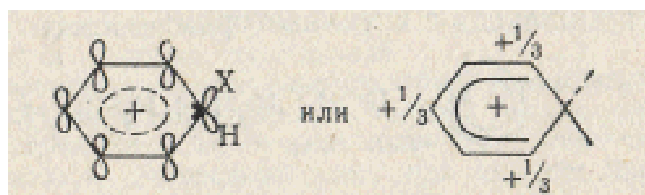
Между механизмами реакций электрофильного замещения в ароматическом ядре и электрофильного присоединения к олефинам имеется определенное сходство. Многие реагенты, способные присоединяться по двойной связи, способны вступать и в реакции замещения в ароматическом ядре ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HOCl$ ,  $HOBr$  и др.). Оба типа реакций являются по своему механизму полярными ступенчатыми процессами. В обоих случаях реакции предшествует быстрое образование  $\pi$ -комплекса, и стадией, определяющей скорость реакции, является переход  $\pi$ -комплекса в промежуточный карбониевый ион при ароматическом замещении в  $\sigma$ -комплекс.

Электрофильное замещение (первая стадия):





$\sigma$ -Комплекс — это катион, лишенный ароматической структуры, с четырьмя л-электронами, делокализованными в сфере воздействия ядер пяти углеродных атомов. Шестой углеродный атом при образовании  $\sigma$ -комплекса переходит из состояния  $sp^2$  в состояние  $sp^3$ , приобретая таким образом тетраэдрическую симметрию. Оба заместителя  $X$  и  $H$  лежат в плоскости, перпендикулярной к плоскости кольца:

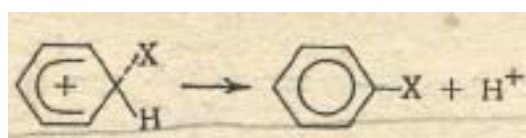


Образование  $\pi$ -комплекса не требует большой затраты энергии, так как энергия сопряжения этой системы (108,7 кДж/моль) не очень сильно отличается от энергии сопряжения в бензольном кольце ( $\approx 150$  кДж/моль).  $\sigma$ -Комплекс — это не переходное состояние, а настоящее промежуточное соединение, образование которого в некоторых случаях может быть доказано спектроскопически и другими методами.

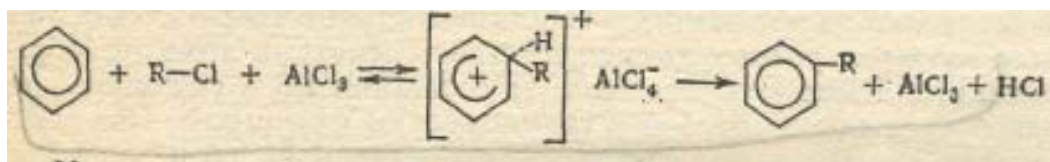
Вторые стадии реакций электрофильного присоединения и электрофильного замещения протекают различно.

При ароматическом замещении лабильный  $\sigma$ -комплекс превращается в стабильный замещенный бензол с потерей протона. При этом выигрывается разница в энергии сопряжения в ароматическом кольце и в  $\sigma$ -комплексе. В случае же олефинов потеря протона не приведет к значительному выигрышу энергии, и промежуточный катион быстро реагирует с анионом или нуклеофильной молекулой с образованием продуктов присоединения.

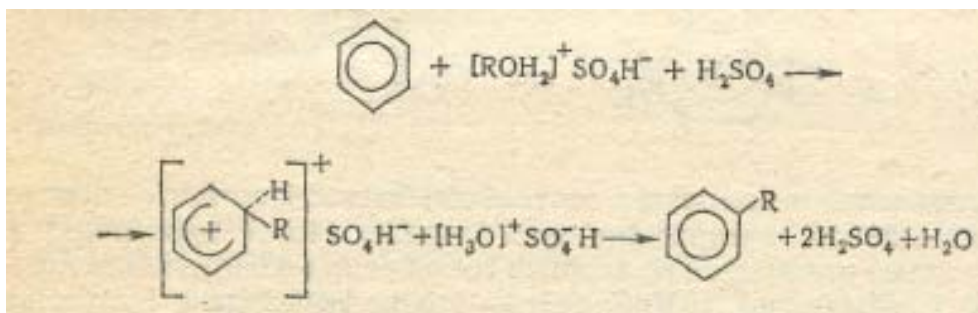
Электрофильное замещение (вторая стадия):



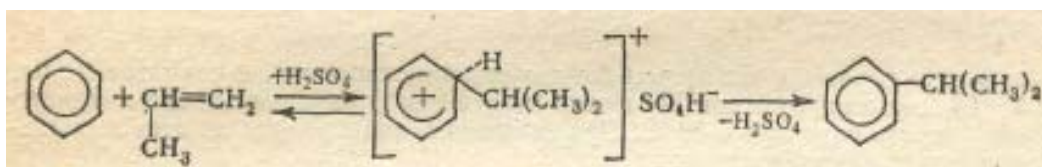
В качестве примера рассмотрим механизм ранее приведенной реакции алкилирования бензола. При алкилировании галогеналкилами  $\sigma$ -комплексы образуются, по-видимому, без предварительной ионизации реагента:



Менее электрофильные реагенты, например спирты, действуют только в виде комплексов с катализатором:



Аналогично проходят реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами, например:

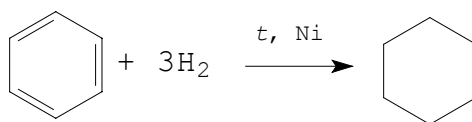


Незамещенный бензол не реагирует с нуклеофильными реагентами. Введение в молекулу бензола заместителей первого рода увеличивает электронную плотность в бензольном ядре и тем самым еще более затрудняет нуклеофильное замещение. При введении заместителей второго рода, например нитрогруппы, электронная плотность в кольце понижается настолько, что становится возможной реакция с нуклеофильными реагентами.

Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду могут протекать по различным механизмам. Многие из них идут по механизму  $S_N2$ .

Устойчивость бензольного кольца к окислению (необходим агрессивный окислитель или очень жесткие условия) позволяет окислять алкильные группы в алкилбензолах в карбоксильные и синтезировать, таким образом, бензойные кислоты.

В отдельных редких случаях арены способны к реакциям присоединения. Гидрирование происходит при действии водорода в жестких условиях (присутствие катализаторов, например, никеля и нагревание) с образованием циклогексана и его гомологов, которые можно гидрировать дальше до алканов:



На солнечном свете под влиянием ультрафиолетового излучения бензол присоединяет хлор и бром с образованием гексагалогенидов. Последние при нагревании теряют три молекулы галогеноводорода и дают три галогенбензолы.

### Правила ориентации в бензольном кольце

Существенной особенностью реакций получения и превращений производных ароматических углеводородов является то, что новые заместители вступают в бензольное кольцо в определенные положения по отношению к уже имеющимся заместителям. Закономерности, определяющие направление реакций замещения в бензольном ядре, называются *правилами ориентации*.

Реакционная способность того или иного атома углерода в бензольном кольце определяется следующими факторами: 1) положением и природой уже имеющихся заместителей, 2) природой действующего агента, 3) условиями проведения реакции. Решающее влияние имеют два первых фактора.

Заместители в бензольном кольце можно разделить на две группы. Заместители первого рода — это группировки атомов, способные отдавать электроны (электронодонорные). К ним относятся OH, OR, RCOO SH, SR, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, NHCOR, —N=N—, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>R, CR<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I.

Заместители второго рода — это атомные группировки, способные оттягивать, принимать электроны от бензольного ядра (электроноакцепторные). К ним относятся SO<sub>3</sub>H, NO<sub>s</sub>, CHO, COR, COOH, COOR, CN, CCl<sub>3</sub>, NH<sup>+</sup><sub>3</sub>, NR<sub>3</sub> и т. д.

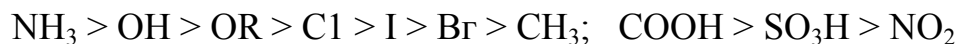
Действующие на бензол полярные реагенты можно разделить на две группы: электрофильные и нуклеофильные. Наиболее характерны для ароматических соединений процессы алкилирования, галогенирования, сульфирования и нитрования. Эти процессы идут при взаимодействии бензольного кольца с электрофильными реагентами. Известны и реакции с нуклеофильными реагентами (NaOH, NH<sub>2</sub>Na и т. д.), например реакции гидроксирования, аминирования.

Заместители первого рода (кроме галогенов) облегчают реакции с электрофильными реагентами, причем они ориентируют новый заместитель в орто- и пара-положения.

Заместители второго рода затрудняют реакции с электрофильными реагентами: они ориентируют новый заместитель в мета - положение. В то же время эти заместители облегчают реакции с нуклеофильными реагентами.

Систематические исследования влияния заместителей на ориентацию в бензольном кольце были проведены Голлеманом. Бейльштейн установил, что при наличии нескольких заместителей преобладающее направляющее действие оказывает тот из них, который обладает наибольшим активирующим эффектом.

Важнейшие заместители по селективности ориентирующего действия в реакциях электрофильного замещения можно расположить в следующий ряд:



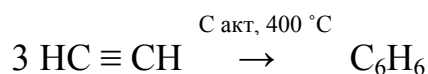
Описанные выше правила не носят характера законов. Речь почти всегда идет только о главном направлении реакции. Очень часто в реакции образуются все возможные продукты, однако преобладают количественно те из них, которые образуются в соответствии с правилами ориентации. Так, при нитровании толуола образуется 62 % *орто*-, 33,5 % *пара*- и 4,5 % *мета*-нитротолуолов.

Небольшое изменение условий проведения реакции замещения обычно не влияет на тип ориентации, однако изменяет соотношение между *орто*- и *пара*-изомерами. Значительное изменение условий, например сильное повышение температуры, оказывает влияние и на тип ориентации, так как изменяется механизм реакции. Так, например, бромирование толуола при обычной температуре дает преимущественно *пара*-изомер. При 400 °С соотношение между *орто*-, *пара*-, *мета*-изомерами 20, 57, 23 %, а при 630 °С— 18,9, 21,2 и 59,9 % (радикальное бромирование).

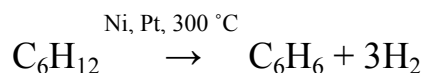
Влияние растворителей незначительно. Катализаторы могут изменить направление процесса. Так, при бромировании хлорбензола обычно образуется всего 1 % *мета*-изомера. В присутствии  $\text{AlCl}_3$  количество его возрастает до 13 %.

Углеводороды ряда бензола могут быть выделены из побочных продуктов, получаемых на коксовых и газовых заводах, а также при сухой перегонке каменного угля. Кроме того, их извлекают из нефти экстрагированием жидким диоксидом серы (предельные углеводороды в последнем не растворяются).

Ацетилен и его гомологи дают ароматические углеводороды при температуре красного каления (Бертло). Присутствие катализаторов снижает температуру.



Определенное значение имеет дегидрирование циклогексанов, которыми богаты некоторые виды нефти:



Алканы с шестью или более углеродными атомами в цепи в присутствии катализатора циклизуются с образованием бензола и его гомологов (ароматизация).

Гомологи бензола можно получить и другими способами: синтез Вюрца, алкилирование алкилгалогенидами в присутствии кислот Льюиса или алкенами и спиртами в кислых средах.

### Вариант 1:

1) углеводород является ароматическим, если он имеет:

- а) плоский углеродный скелет;
- б) циклический углеродный скелет;
- в) делокализованную систему, содержащую  $(4n + 2)$ л-электронов;
- г) одновременно все перечисленные выше признаки.

2) в промышленности ароматические углеводороды получают из:

- а) нефти; б) природного газа; в) остатков горных пород; г) торфа.

3) бензол может реагировать с:

- а) бромной водой; б) бромом на свету; в) разбавленной азотной кислотой на свету; г) концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. Напишите уравнение реакции.

### Вариант 2:

1) какие соединения изомерны ароматическим углеводородам ряда бензола с тем же числом атомов углерода?

- а) циклотриены; б) циклодиены; в) алифатические углеводороды с двумя двойными связями и одной тройной связью; г) производные бензола с одной двойной связью.

2) толуол может образоваться при ароматизации (дегидроциклизации):

- а) октана; б) 2-метилгептана; в) циклогексана; г) 2-метилгексана.

Напишите уравнение реакции.

3) с каким веществом реагируют ароматические углеводороды и не реагируют алканы?

- а)  $O_2$ ; б)  $Cl_2$ ; в)  $HNO_3$ ; г)  $CH_3COCl$ .

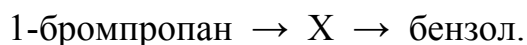
Напишите уравнение реакции и условия ее проведения.

### Вариант 3:

1) какая общая формула соответствует гомологическому ряду аренов:

- а)  $C_nH_{2n}$ , б)  $C_nH_{2n-2}$ , в)  $C_nH_{2n-6}$ , г)  $C_nH_{2n+2}$ .

2) назовите промежуточное вещество X в двухстадийном синтезе бензола по схеме:



- а) пропен; б) гексан; в) циклогексан; г) ацетилен. Напишите уравнение реакции.

3) какое из приведенных веществ по-разному реагирует с ароматическими углеводородами в зависимости от условий проведения реакции?

- а)  $H_2$ ; б)  $Cl_2$ ; в)  $HNO_3$ ; г)  $KMnO_4$ . Напишите уравнения реакций в разных условиях..

### Вариант 4:

1) какие данные соответствуют строению бензола и его гомологов:

а) шестичленный цикл углеродных атомов, ароматическая связь;  
б)  $sp^3$  – гибридизация, тетраэдрическая форма молекул; в)  $sp^2$  – гибридизация, плоская форма молекул; г) открытая цепь углеродных атомов,  $sp^2$  – гибридизация.

2) гомологи бензола получают реакцией..., протекающей по механизму:

а) алкилированием бензола,  $S_E$ , б) ацилированием бензола,  $S_E$ ,  
в) ацилированием бензола,  $A_E$ , г) алкилированием бензола,  $A_N$ .

3) с каким веществом реагирует толуол, но не реагирует бензол?

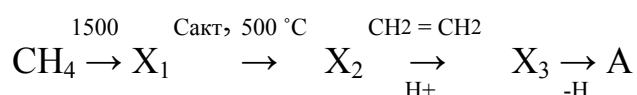
а)  $H_2$ ; б)  $Cl_2$ ; в)  $HNO_3$ ; г)  $KMnO_4$ . Приведите уравнение реакции.

### Вариант 5:

1) какая из общих формул соответствует веществам, формулы которых  $C_6H_6$ ,  $C_7H_8$ :

а)  $C_nH_{2n}$  (алкены); б)  $C_nH_{2n-2}$  (алкины); в)  $C_nH_{2n-6}$  (арены);  
г)  $C_nH_{2n+2}$  (алканы).

2) исходя из схемы определите, что собой представляет вещество А:



а) бензол, б) метилбензол, в) винилбензол, г) дифенил.

3) реакция толуола с хлором на свету протекает по механизму:

а) радикального присоединения; б) радикального замещения;  
в) электрофильного замещения; г) нуклеофильного присоединения. Напишите уравнение реакции.

### Вариант 6:

1) квантово-механический критерий ароматичности – правило Хьюкеля (соединение относится к ароматическому, если...):

а) в его молекуле содержится плоское кольцо с  $(4n+2)$  обобществленными электронами, где  $n$  принимает значения 0,1,2,3, и т.д.;  
б) отвечает общей формуле  $C_nH_{2n-6}$ ; в) атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$  – гибридизации; г) обладает всеми перечисленными признаками.

2) при взаимодействии толуола с бромом в присутствии кислоты Льюиса  $AlBr_3$  образуется:

а) бромистый бензил, б) м-бромтолуол, в) смесь о- и п-бромтолуолов,  
г) о-бромтолуол.

3) в каком случае ароматические соединения расположены в порядке возрастания их активности в реакциях электрофильного замещения?

а)  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5OH$ ; б)  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5CH_3$ ,  $C_6H_5OH$ ; в)  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5NO_2$ ,  $C_6H_5C_2H_5$ ; г)  $C_6H_5NH_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5COOH$ . Ответ поясните.

### Вариант 7:

1) сколько изомерных гомологов бензола может отвечать формуле  $C_8H_{10}$ ?

а) 4, б) 5, в) 6, г) 3.

2) к методам синтеза алкилбензолов относятся:

а) алкилирование алкилгалогенидами (по Фриделю-Крафтсу),  
б) алкилирование алкенами в присутствии кислот, в) алкилирование альдегидами, г) ацилирование по Фриделю-Крафтсу.

3) в какое положение будет вступать нитрогруппа при реакции изопропилбензола  $C_6H_5CH(CH_3)_2$  с концентрированной азотной кислотой?

а) орто-; б) мета-; в) пара-; г) в боковую цепь. Запишите уравнение реакции и поясните выбор.

### Вариант 8:

1) химические критерии ароматичности:

а) легкость образования в самых различных реакциях, легкость вступления в реакции  $S_E$ , б) устойчивость к действию окислителей, в) не вступают в реакции присоединения в обычных условиях, г) все перечисленные выше критерии.

2) этилбензол можно получить из следующих соединений:

а) бензола и этилового спирта, б) бензола и уксусного альдегида, в) бензола и этана, г) стирола.

3) какое вещество может вступать в реакции электрофильного присоединения и электрофильного замещения?

а)  $C_6H_5CH=CH_2$ ; б)  $CH_2=CHCl$ ; в)  $C_6H_5Cl$ ; г)  $C_6H_5NO_2$ . Запишите уравнение реакции и поясните ваш выбор.

## Список использованных источников

- 1 **Артеменко, А.И.** Органическая химия / А.И. Артеменко. - М.: Высшая школа, 2000. - 558 с.
- 2 **Артеменко, А.И.** Практикум по органической химии / А.И. Артеменко, В.И. Тикунова, Е.К. Ануфриев. – М.: Высшая школа, 1991. – 350 с.
- 3 **Березин, Б. Д.** Курс современной органической химии / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М.: Высшая школа, 1999. - 768 с.
- 4 **Грандберг, И.И.** Органическая химия / И.И. Грандберг. - М.: Высшая школа, 2001. - 672 с.
- 5 **Агрономов, А. Е.** Задачи и упражнения по общей химии / А. Е. Агрономов. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – 299 с.
- 6 **Нечаев, А. П.** Органическая химия / А. П. Нечаев. - М.: Высшая школа, 1985. – 159 - 190 с.
- 7 **Моррисон, Р.** Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
- 8 **Петров, А. А.** Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. - М.: Высшая школа, 1981. – 623 с.
- 9 **Терней, А.** Современная органическая химия / А. Терней: пер с англ.; под ред. Н.Н. Суворова. - М.: Мир, 1981. – 678 с.
- 10 **Шабаров, Ю. С.** Органическая химия: учебник для вузов / Ю. С. Шабаров. - М.: Химия, 2002. – 848 с.