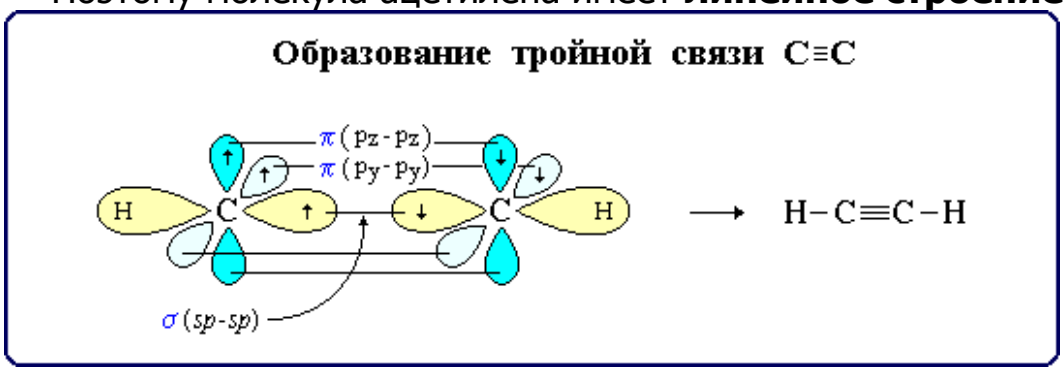
АЛКИНЫ -углеводороды, содержащие в молекуле одну ТРОЙНУЮ связь.

Общая формула алкинов: $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$

Тройная связь является комбинацией из одной σ- и двух π-связей, образуемых двумя ***sp*-гибридизованными** атомами углерода. σ-Связи, образуемые *sp*-гибридными орбиталями углерода, располагаются на одной прямой (под углом 180^0 друг к другу).

Поэтому молекула ацетилена имеет **линейное строение**:



Номенклатура алкинов.

Первый член гомологического ряда – **этин** имеет историческое название:

HC≡CH **ацетилен.**

По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса ***–ан*** на ***–ин***:

H-C≡C-H - эт**ИН** CH_3-C≡C-H – проп**ИН** и т.д.

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т.е. она может быть не самой длинной).

Виды изомерии алкинов.

*1.*Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):

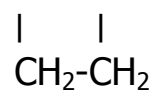
$HC\equiv C\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ бутин-1 $H_3C\text{-}C\equiv C\text{-}CH_3$ бутин-2

2.Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):

$HC\equiv C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ $HC\equiv C\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3$

3.Межклассовая изомерия с алкадиенами (начиная с C_3H_4) и циклоалкенами (начиная с C_4H_6):

$HC\equiv C\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ бутин-1 $CH_2=CH\text{-}CH=CH_2$ бутадиен


циклобутен

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ.

1.**Пиролиз метана:**	$2CH_4 \xrightarrow{(1500^oC)} C_2H_2 + 3H_2$ Реакцию проводят электродуговым способом, пропуская метан между электродами с временем контакта 0,1-0,01 секунды. Столь малое время нагревания обусловлено тем, что ацетилен при такой температуре может разлагаться на углерод и водород.
2.**Гидролиз карбида кальция:**	$CaO + C \xrightarrow{(t)} CaC_2 + CO$ $CaC_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$ Карбид кальция образуется при нагревании оксида кальция CaO (жженой извести) и кокса до 2500ºC. При дальнейшем гидролизе выделяется ацетилен.
3. **Дегидрогалогенирование дигалогеналканов** спиртовым раствором щелочи (щелочь и спирт берутся в избытке).	$R\text{-}CH_2\text{-}CBr_2\text{-}R + 2KOH \xrightarrow{(спирт)} R\text{-}C\equiv C\text{-}R + 2H_2O + 2\,KBr$ $R\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}R + 2KOH \xrightarrow{(спирт)} R\text{-}C\equiv C\text{-}R + 2H_2O + 2\,KBr$
4. Удлинение цепи **(алкилирование ацетиленидов**) при действии на ацетилениды алкилгалогенидами.	$R\text{-}C\equiv CNa + Br\text{-}R' \rightarrow R\text{-}C\equiv C\text{-}R' + NaBr$

СВОЙСТВА АЛКИНОВ

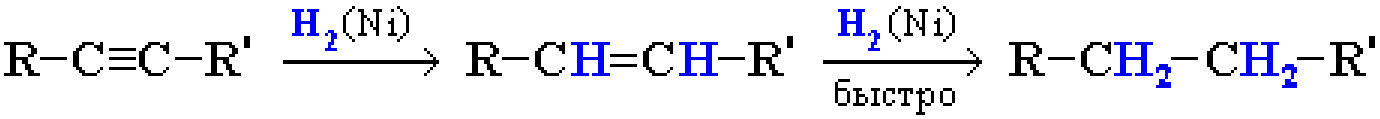
Особенности алкинов:

1. π-Электроны более короткой тройной связи прочнее удерживаются ядрами атомов углерода и обладают меньшей поляризуемостью (подвижностью).
2. Поэтому реакции **ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ** к алкинам протекают ***медленнее, чем к алкенам***.
3. Алкины с концевой тройной связью **(алкины-1)** проявляют **КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА** и способны, вступая в реакции с активными металлами, образовывать ***соли***.

1. Реакции присоединения.

А. Гидрирование:

В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов (разрывается первая п-связь), а затем алканов (разрывается вторая π-связь):

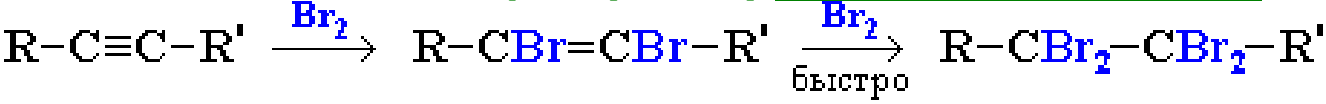


При использовании менее активного катализатора [$Pd/CaCO_3/Pb(CH_3COO)_2$] гидрирование останавливается на стадии образования **алкенов**.

Б. Галогенирование:

Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая п-связь разрывается труднее, чем вторая):

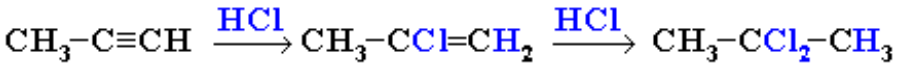
Алкины обесцвечивают бромную воду *(качественная реакция).*



В. Гидрогалогенирование.

Присоединение галогеноводородов также идет по электрофильному механизму.

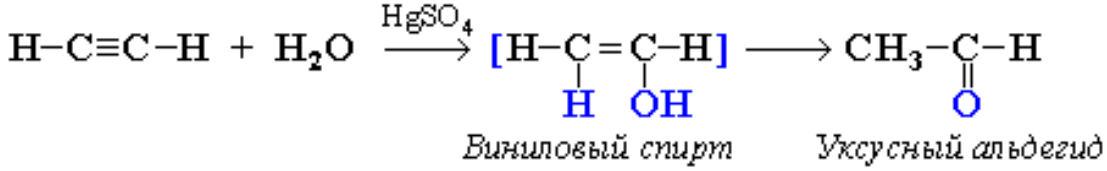
Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова:



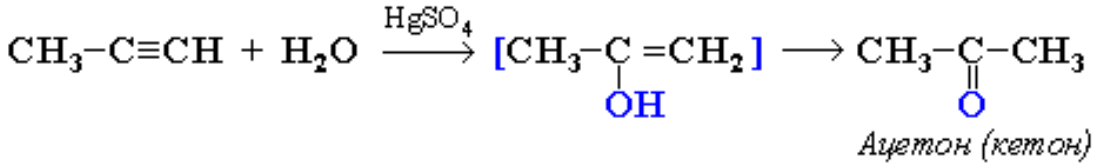
Г. Гидратация (реакция Кучерова):

Присоединение воды в присутствии катализатора **соли ртути (II)** идет через образование **неустойчивого енола**, который изомеризуется в альдегид или кетон.

Если гидратации подвергается АЦЕТИЛЕН, то образуется уксусный альдегид.



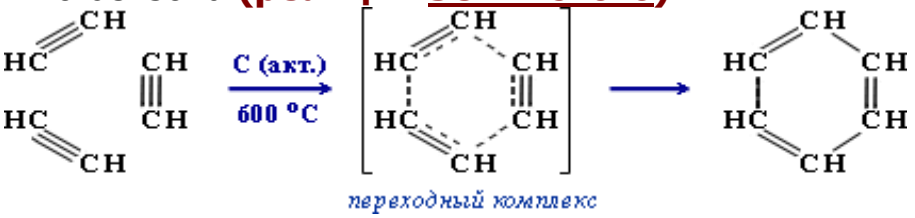
Из всех остальных алкинов при гидратации образуются кетоны (так как присоединение протекает по правилу Марковникова).



2. Димеризация и тримеризация алкинов.

1) Димеризация под действием водно-аммиачного раствора CuCl:

2) Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола **(реакция Зелинского):**



3. Кислотные свойства алкинов с концевой тройной связью.

Образование солей: концевые атомы водорода у ацетилена и алкинов-1 могут замещаться атомами металла. При этом образуются **соли – *ацетилениды***:

CH_3-C≡C-H + $NaNH_2$ → CH_3-C≡C-Na + NH_3
амид натрия ацетиленид натрия

При взаимодействии ацетилена (или R–C≡C–H) с ***аммиачными растворами оксида серебра*** или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:

$$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

HC≡CH + 2[$Cu(NH_3)_2$]OH → CuC≡CCu + 4NH_3 + 2H_2O

Образование серовато-белого осадка ацетиленида серебра (или красно-коричневого - ацетиленида меди) служит *качественной реакцией* на концевую тройную связь.

AgC≡CAg + H_2O – реакция не идет
AgC≡CAg + 2HCl → HC≡CH + 2AgCl

4. **Окисление алкинов**:

Алкины обесцвечивают раствор $KMnO_4$, что используется для их качественного определения.

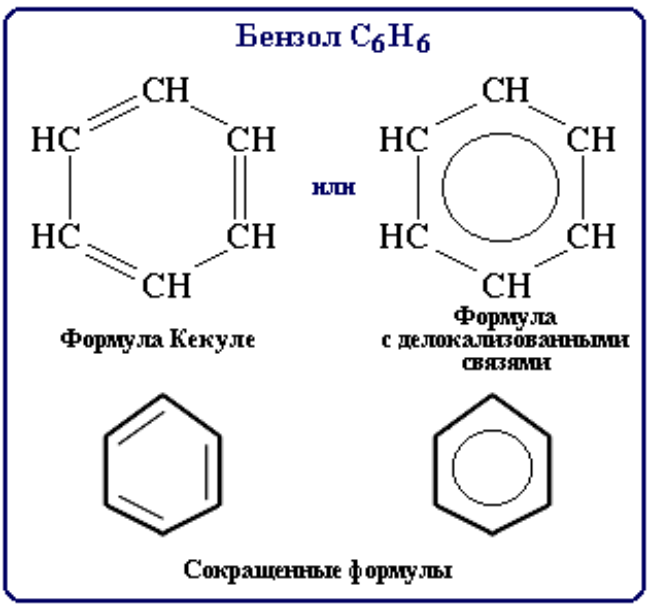
1) Ацетилен окисляется раствором перманганата калия до соли щавелевой кислоты – оксалата калия (в нейтральной среде) или до щавелевой кислоты (кислая среда):
3HC≡CH + 8$KMnO_4$ + 4H_2O → 3**HOOC-COOH** + 8MnO_2↓+ 8KOH
щавелевая кислота

3HC≡CH + 8$KMnO_4$ → 2**$K_2C_2O_4$** + 8MnO_2 ↓+ 2KOH + 2H_2O
оксалат калия

2) Алкины окисляются перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:
5C_2H_2 + 8$KMnO_4$ + 12H_2SO_4 → 5HOOC-COOH + 8$MnSO_4$ + 4K_2SO_4 + 12H_2O
5R-C≡CH + 8$KMnO_4$ + 12H_2SO_4 → 5R-COOH + 5CO_2 + 8$MnSO_4$ + 4K_2SO_4 + 12H_2O
5R-C≡C-R^1 + 6$KMnO_4$ + 9H_2SO_4 → 5R-COOH + 5R^1-COOH +6$MnSO_4$ +3K_2SO_4 + 4H_2O

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Это циклические углеводороды с тремя двойными сопряженными связями в цикле.



Бензол C_6H_6 – родоначальник ароматических углеводородов. Впервые выделен Фарадеем в 1825г из светильного газа.

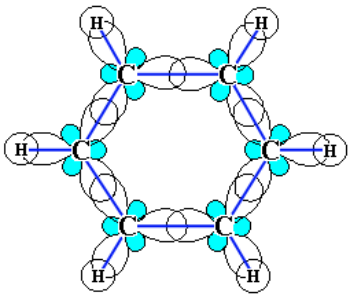
Каждый из шести атомов углерода в его молекуле находится в состоянии **sp^2-гибридизации** и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ-связями. **Валентные углы между каждой парой π-связей равны 120^0.**

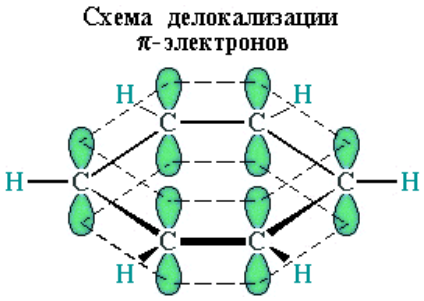
Таким образом, скелет σ-связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы углерода и все σ-связи С–С и С–Н лежат в одной плоскости.

р-Электроны всех атомов углерода образуют единое циклическое π-электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца.

Все связи С–С в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между одинарной и двойной.

Это означает, что в молекуле бензола между углеродными атомами нет чисто простых и двойных связей (как в формуле, предложенной в 1865 г. немецким химиком Ф.Кекуле), а все они выровнены (делокализованы).



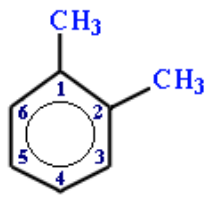


Общая формула гомологического ряда бензола **C_nH_{2n-6}** ($n \geq 6$).

Вещество	Название по номенклатуре	Историческое название
C_6H_5-CH_3	метилбензол	Толуол
C_6H_5-CH_2-CH_3	этилбензол	---
CH_3-C_6H_4-CH_3	диметилбензол	ксилол
C_6H_5-$CH(CH_3)_2$	изопропилбензол	кумол

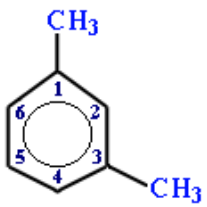
Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Кольцо нумерют так, чтобы номера радикалов были наименьшими.

1,2-Диметилбензол



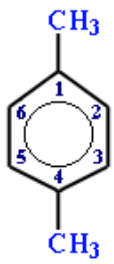
орто-ксилол
(*о*-ксилол)

1,3-Диметилбензол



мета-ксилол
(*м*-ксилол)

1,4-Диметилбензол



пара-ксилол
(*п*-ксилол)

Для дизамещенных бензолов **R-C_6H_4-R'** используется также другой способ построения названий:

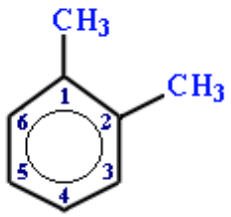
***орто*- (*о*-)** заместители у соседних атомов углерода кольца, 1,2-;
***мета*- (*м*-)** заместители через один атом углерода (1,3-);
***пара*-(*п*-)** заместители на противоположных сторонах кольца(1,4-).

Изомерия у аренов.

Определяется числом заместителей, их расположением в бензольном кольце и возможностью изомерии углеродного скелета в заместителях, содержащих более трёх атомов углерода.

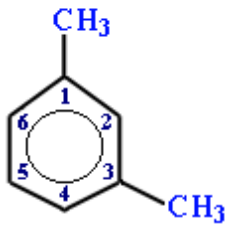
Для ароматического углеводорода **C_8H_{10}** существуют 4 изомера: орто-, мета- и пара-ксилолы и этилбензол.

1,2-Диметилбензол



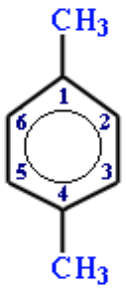
орто-ксилол
(*о*-ксилол)

1,3-Диметилбензол



мета-ксилол
(*м*-ксилол)

1,4-Диметилбензол

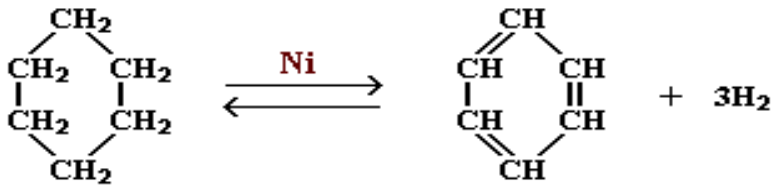


пара-ксилол
(*п*-ксилол)

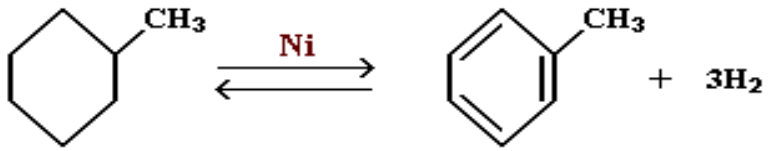
ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Дегидрирование циклоалканов

Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных

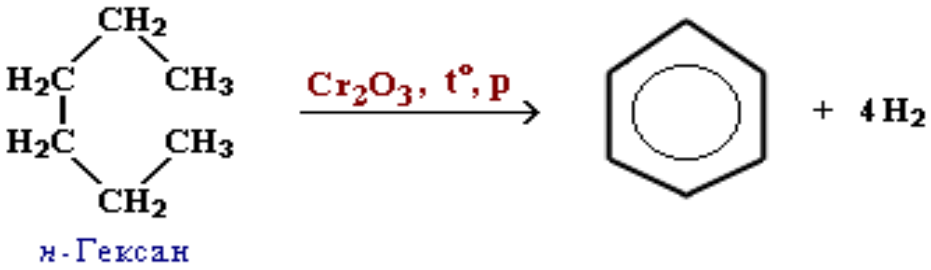


Циклогексан — Бензол



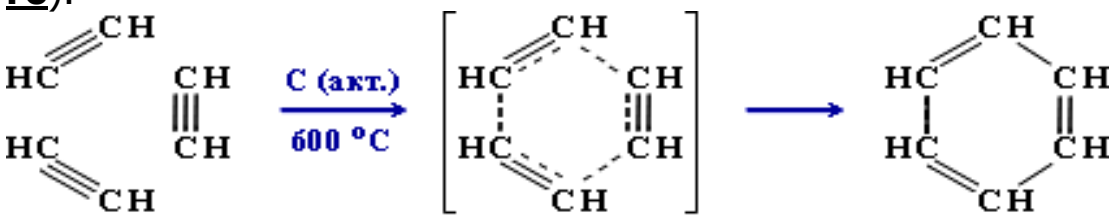
Метилцикло-гексан — Метилбензол (толуол)

2. Дегидроциклизация (дегидрирование и циклизация) алканов в присутствии катализатора



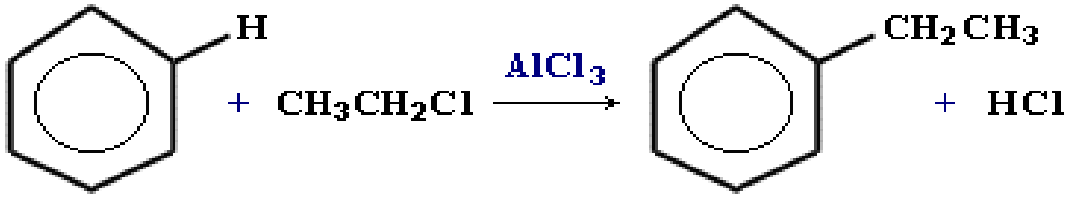
н-Гексан

3.Тримеризация ацетилена над активированным углем (**реакция Зелинского**):

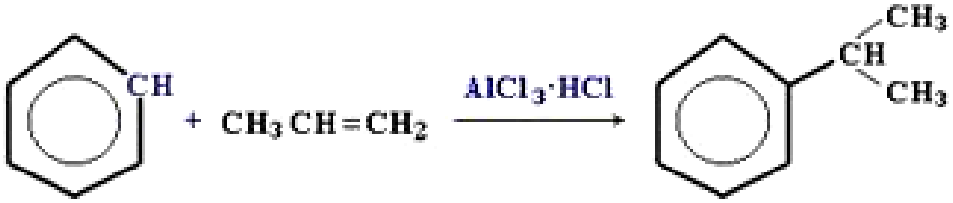


переходный комплекс

4.Алкилирование бензола галогеналканами в присутствии безводного хлорида алюминия или **алкенами**:



Этилбензол



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкости с характерным запахом, с плотностью менее 1 г/мл. Огнеопасны. Нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях. Бензол и толуол ядовиты (поражают почки, печень, костный мозг, кровь).
Высшие арены – твердые вещества.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

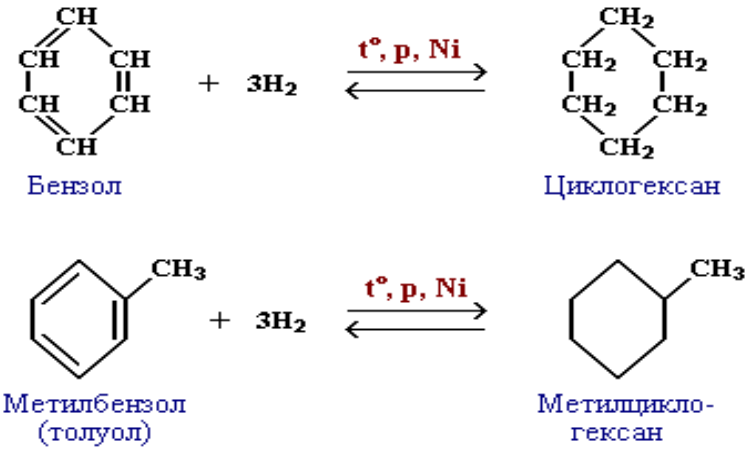
Из-за наличия ***делокализованой π-системы*** арены мало характерны реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности. Для них наиболее характерны ***реакции электрофильного замещения*** атомов водорода, связанных с циклом **- S_E**.

1. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АРЕНАМ

В реакции присоединения, приводящие к разрушению ароматической структуры бензольного кольца, арены могут вступать с большим трудом.

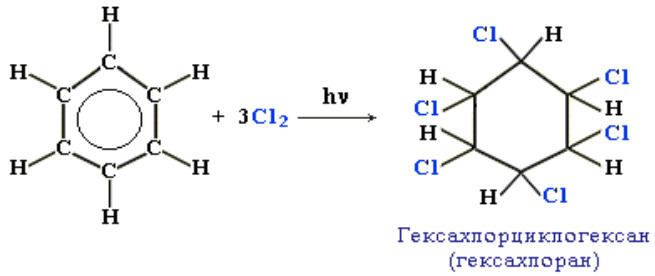
а. Гидрирование. Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.

Гидрирование бензола и его гомологов



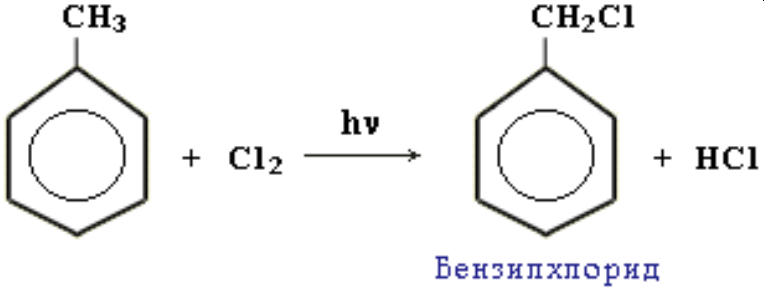
б. Радикальное хлорирование. При радикальном хлорировании бензола получается гексахлорциклогексан - "гексахлоран" (средство борьбы с вредными насекомыми).

Радикальное хлорирование на свету



2. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В *БОКОВОЙ ЦЕПИ:*

В случае гомологов бензола при действии хлора на свету или при нагревании происходит реакция **радикального замещения в *боковой цепи:***



3. Реакции окисления аренов

Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и т.п.). Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений.

В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко. При действии раствора $KMnO_4$ в кислой среде и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи, при этом от боковой цепи остаётся карбоксильная группа, а остальное – переходит в углекислый газ:

$$5C_6H_5\text{-}\mathbf{CH_3} + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5\text{-}\mathbf{COOH} + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$$

$$5C_6H_5\text{-}\mathbf{CH_2}\text{-}\mathbf{CH_3} + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5\text{-}\mathbf{COOH} + 5\mathbf{CO_2} + 12MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 28H_2O$$

Если окисление идёт в нейтральном растворе при нагревании, то образуется соль бензойной кислоты и карбонат калия:

$$C_6H_5\text{-}\mathbf{CH_2}\text{-}\mathbf{CH_3} + 4KMnO_4 \rightarrow C_6H_5 - \mathbf{COO}K + K_2\mathbf{CO_3} + 4MnO_2 + KOH + 2H_2O$$

4.РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

1. Галогенирование

Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$ и т.п.:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\textit{хлорбензол}}{C_6H_5Cl} + HCl$$

2. Нитрование

Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):

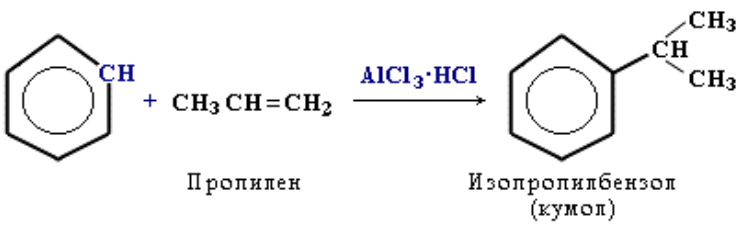
$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\textit{нитробензол}}{C_6H_5NO_2} + H_2O$$

3. Алкилирование

Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу(*алкилирование*) происходит под действием ***алкилгалогенидов*** **в присутствии катализаторов $AlCl_3$, $FeBr_3$или *алкенов* в присутствии фосфорной кислоты:**

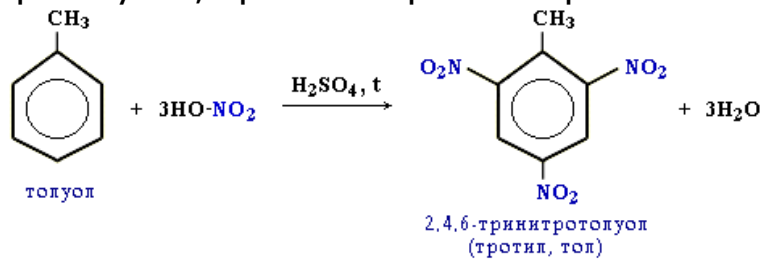
$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\substack{\textit{толуол}\\ \textit{(метилбензол)}}}{C_6H_5CH_3} + HCl$$

Алкилирование бензола алкенами



ЗАМЕЩЕНИЕ В АЛКИЛБЕНЗОЛАХ

Гомологи бензола (алкилбензолы) более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом. Например, при нитровании толуола **C_6H_5-CH_3** может происходить замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола, причём в орто- и пара- положениях:



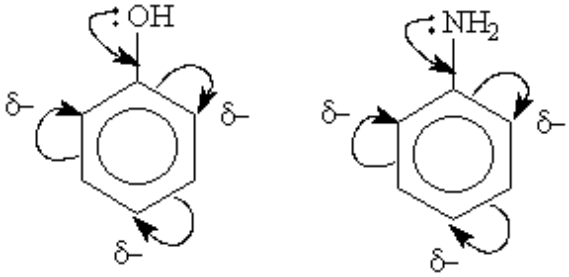
ОРИЕНТИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ.

Если в бензольном кольце имеются **заместители**, не только алкильные, но и содержащие другие атомы (гидроксил, аминогруппа, нитрогруппа и т.п.), то реакции замещения атомов водорода в ароматической системе протекают строго определенным образом, в соответствии с характером **влияния заместителя на ароматическую π-систему.**

Заместители подразделяют на две группы в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного): **электронодонорные (первого рода) и электроноакцепторные (второго рода).**

ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ проявляют повышают электронную плотность в сопряженной системе.

К ним относятся **гидроксильная группа —OH и аминогруппа —NH_2.** Неподеленная пара электронов в этих группах вступает в общее сопряжение с р -электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы. В результате электронная плотность сосредоточивается **в орто- и пара-положениях:**

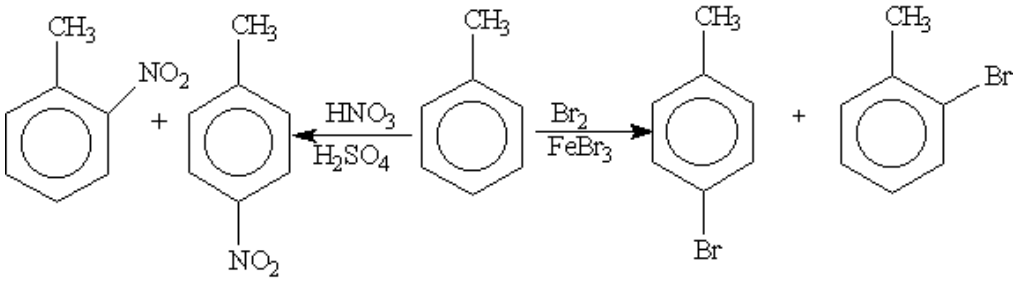


Алкильные группы не могут участвовать в сопряжении, но они проявляют **+I**-эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение р -электронной плотности.

Заместители, обладающие **+I-**эффектом или **+M-**эффектом, способствуют электрофильному замещению в **орто- и пара**- положениях бензольного кольца и называются **заместителями (ориентантами) первого рода:**

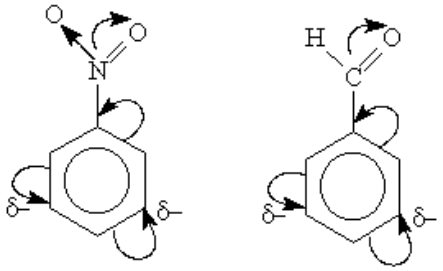
—CH_3	—OH	—NH_2	—Cl(—F, —Br, —I)
+I	+M, -I	+M, -I	+M, -I

Так, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромируется в пара- и орто-положения:



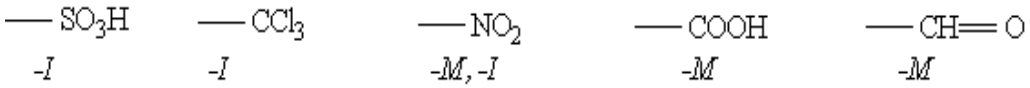
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ снижают электронную плотность в сопряженной системе.

К ним относятся **нитрогруппа —NO_2, сульфогруппа —SO_3H, альдегидная —CHO и карбоксильная —COOH группы.** Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, но меньше всего она уменьшается **в мета-положениях**:

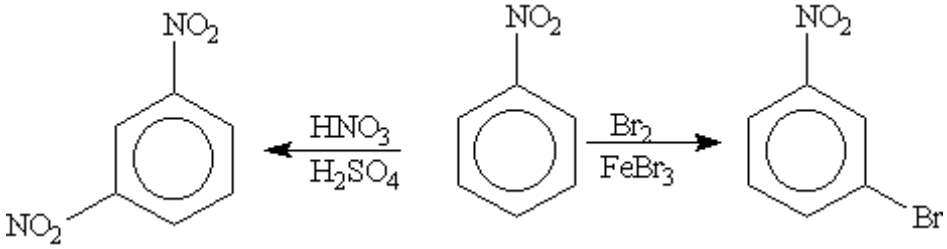


Полностью галогенизированные алкильные радикалы (например, —CCl_3) проявляют -I-эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца.

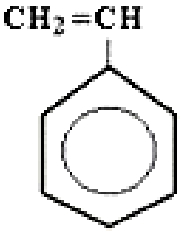
Заместители, обладающие -I-эффектом или -M-эффектом, направляют электрофильное замещение в **мета-**положения бензольного кольца и называются **заместителями (ориентантами) второго рода:**



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромируется в мета-положение:



СТИРОЛ (винилбензол) C_8H_8



Стирол

– производное бензола, которое имеет в своём составе двойную связь в боковом заместителе, поэтому он **НЕ** относится к гомологическому ряду аренов.

Получение стирола:

1. Дегидрирование этилбензола: $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{-(t,кат)} C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2 + H_2$
2. Дегидрогалогенирование фенилбромэтана:

$$C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 + KOH \xrightarrow{-(спирт)} C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2 + KBr + H_2O$$

Свойства стирола:

Стирол проявляет свойства, характерные для алкенов – реакции присоединения, окисления, полимеризации.

Реакции присоединения к стиролу: протекают в соответствии с правилом Марковникова.

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3$$

Мягкое окисление стирола:

$$3C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2 + 2\,KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3\,\mathbf{C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}} + 2MnO_2 + 2KOH$$

OH OH фенилэтиленгликоль

Жесткое окисление стирола:

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{C_6H_5\text{-}COOH} + CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

бензойная кислота

$$3C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2 + 10KMnO_4 \xrightarrow{-t^o} 3\mathbf{C_6H_5\text{-}COOK} + 3K_2CO_3 + 10MnO_2 + KOH + 4H_2O$$

бензоат калия

Полимеризация стирола: в результате получают ***полистирол.***