

13. Характерные химические свойства углеводородов: алканов, циклоалканов, алкенов, диенов, алкинов, ароматических углеводородов (бензола и толуола)

Алканы

Физические свойства:

CH_4 - C_4H_{10} –газы, C_5H_{12} - $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ -жидкости, высшие алканы - твёрдые вещества.

Химические свойства

| Тип реакции | Уравнение |
|---|--|
| I. Реакции окисления. | |
| 1. Горение: | $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$ $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + Q$ |
| а) полное | |
| б) неполное. | $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 2. Каталитическое окисление (различные катализаторы и t окисления) | $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ |
| а) метан – до метанола, метанала или муравьиной кислоты | $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| б) гомологи метана окисляются с разрывом С-С цепи и образованием КК | $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| II. Замещение. | |
| 1. Галогенирование (на свету или при t). Идёт по свободнорадикальному механизму, начинается с разрыва связи в молекуле хлора. При хлорировании или бромировании алкана с вторичными или третичными атомами углерода легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее у вторичного и еще труднее у первичного. Поэтому, например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бромпропан. | $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ При достаточном количестве хлора реакция продолжается дальше: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$ $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$ Суммарно: $\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ $\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$ |
| 2. Нитрование (реакция Коновалова) | $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| III. Термические превращения алканов | |
| 1. Дегидрирование гомологов метана | Гомологи метана превращаются в алкены: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ |
| 2. Изомеризация (при нагревании и в присутствии хлорида алюминия) | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-CH}_3$ |
| 3. Пиролиз (разложение на простые вещества): | 1000°C $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ 1500°C $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ |
| а) полное | |
| б) неполное | |
| 4. Разрушение С - С цепи (крекинг) ($400\text{-}500^\circ\text{C}$) | Алкан \rightarrow новый алкан + алкен $\text{C}_{20}\text{H}_{42} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{C}_{10}\text{H}_{20}$ |
| IV. Конверсия метана при 800°C и в присутствии никелевого катализатора | $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ |
| V. Ароматизация алканов ($\text{C} \geq 6$) при нагревании и действии катализатора | $\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2$ |
| VI. Может реагировать с аммиаком, образуя синильную кислоту | $2\text{CH}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}$ |
| VII. При о.у. не обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия | - |
| VIII. Реакции присоединения не характерны | - |

Циклоалканы

Физические свойства:

Первые два члена гомологического ряда циклоалканов - газы, остальные - жидкости, а высшие циклоалканы - твердые вещества.

Циклоалканы, как и алканы, нерастворимы в воде.

Химические свойства

Малые циклы более реакционноспособны.

| Тип реакции | Уравнение химической реакции |
|---|---|
| I. <u>Особые свойства - отличные от алканов (для малых циклов C = 3, 4), протекают с разрывом цикла</u> | |
| 1) Реакции присоединения | |
| а) галогенирование | $ \begin{array}{l} \text{Cyclopropane} + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2} \\ \text{Cyclopropane} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{Cyclopropane} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \end{array} $ |
| б) гидрирование | |
| в) гидрогалогенирование | |
| II. <u>Общие с алканами (для больших циклов C ≥ 5) протекают с сохранением цикла</u> | |
| 1) Замещение: | |
| а) галогенирование | $ \text{Cyclopentane} + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Bromocyclopentane} + \text{HBr} $ |
| б) нитрование | $ \text{Cyclopentane} + \text{HO}-\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Nitrocyclopentane} + \text{H}_2\text{O} $ |
| 2) Дегидрирование | $ \text{Cyclohexane} \xrightarrow{\text{Pt}} \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 $ |
| 3) Горение | $ \text{C}_6\text{H}_{12} + 9\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Q} $ |

Алкены

Физические свойства:

C_2H_4 - C_4H_8 –газы, C_5H_{10} - $C_{16}H_{32}$ - жидкости, высшие алкены - твёрдые вещества.

Химические свойства

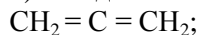
| Тип реакции | Уравнение химической реакции |
|---|---|
| I. Окисление: 1) Полное (горение) | $C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$ |
| 2) Неполное (разрыв только π -связей) | <p><u>В нейтральной среде:</u> окисление перманганатом калия сопровождается образованием диолов (двухатомных спиртов), причем гидроксильные группы присоединяются к тем атомам углерода, между которыми существовала двойная связь. Окисление этилена приводит к образованию двухатомного спирта – этиленгликоля: $3CH_2=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3 \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array} + 2MnO_2 + 2KOH$</p> <p>Упрощённо: $CH_2=CH_2 + HOH + [O] \rightarrow CH_2(OH) - CH_2(OH)$ в таких условиях Гомологи: $3CH_3-CH=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3CH_3-CH(OH)-CH_2OH + 2KOH + 2MnO_2$ $3CH_3-CH=CH_2 + 10KMnO_4 \rightarrow 3CH_3-COOK + 3CO_2 + 7KOH + 10MnO_2 + H_2O$</p> |
| 3) Жёсткое окисление | <p><u>В кислой среде:</u> при окислении алкенов кипящим раствором $KMnO_4$ происходит полное разрушение двойной связи и превращение атомов углерода, между которыми существует двойная связь, в атомы углерода карбоксильной группы с образованием карбоновых кислот или CO_2: $5CH_2=CH_2 + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 12MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 28H_2O$ $CH_3CH=CH_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$ $5CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 5C_2H_5COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$ Если молекула алкена симметрична и двойная связь содержится в середине молекулы, то при окислении образуется только одна кислота: $5CH_3-CH=CH-CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 10CH_3COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$</p> <p>Если в молекуле алкена атом углерода при двойной связи содержит два углеродных заместителя (например, в молекуле 2-метилбутена-2), то при его окислении происходит образование кетона, т. к. превращение такого атома в атом карбоксильной группы невозможно без разрыва $C-C$-связи, относительно устойчивой в этих условиях: $5(CH_3)_2C=CH-CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 5(CH_3)_2C=O + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 9H_2O$ Особенностью окисления алкенов, в которых атомы углерода при двойной связи содержат по два углеродных радикала, является образование двух кетонов: $5(CH_3)_2C=C(CH_3)-CH_2-CH_3 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5(CH_3)_2C=O + 5CH_3-CO-CH_2-CH_3 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 6H_2O$ Дихромат калия в сернокислотной среде окисляет алкены аналогично.</p> <p><u>В щелочной среде:</u> $CH_3CH=CH_2 + 10KMnO_4 + 13KOH \rightarrow CH_3COOK + K_2CO_3 + 8H_2O + 10K_2MnO_4$ $3CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 + 6KMnO_4 + 10KOH \rightarrow CH_3COOK + C_2H_5COOK + 6H_2O + 6K_2MnO_4$</p> |
| II. Присоединение 1) Гидрирование при о.у. | $CH_2=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$ |

| | |
|--|---|
| 2) Гидратация | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ <p>Присоединение воды к несимметричному алкену происходит по правилу Марковникова: «Атом водорода присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода, а гидроксогруппа к менее гидрированному атому углерода».</p> $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ |
| 3) Галогенирование | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$ |
| 4) Гидрогалогенирование | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Br}$ <p>Присоединение галогеноводорода к несимметричному алкену происходит по правилу Марковникова: «Атом водорода присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода, а галогены к менее гидрированному атому углерода».</p> $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_3$ |
| III. Полимеризация - процесс образования полимера из низкомолекулярных веществ, без выделения побочных продуктов | $n \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n - \text{полиэтилен}$ $n \text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \rightarrow (-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -)_n - \text{полипропилен}$ |
| IV. Реакции замещения: галогенирование | <p>Наиболее легко замещается галогенами атом Н у первого атома С, считая от двойной связи:</p> $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HCl}$ |

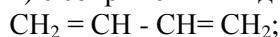
Алкадиены

Виды диенов:

1) алкадиены с кумулированным расположением двойных связей



2) с сопряжёнными двойными связями



3) с изолированными двойными связями



У диенов с сопряжёнными двойными связями p-орбитали, образующие сопряженные π-связи, фактически составляют единую систему (её называют π-системой).

Физические свойства:

в обычных условиях пропADIЕН-1,2 и бутADIЕН-1,3 – газы;

изопрен - летучая жидкость.

Алкадиены с изолированными двойными связями - жидкости.

Высшие диены - твёрдые вещества.

Химические свойства

| Тип реакции | Уравнение химической реакции |
|---|---|
| <p>I. Реакции присоединения У кумулированных и изолированных диенов вначале взаимодействует одна связь, затем вторая. Особенностью сопряженных диенов является то, что двойные связи в их молекулах функционируют как единое целое и присоединение идет преимущественно по крайним положениям сопряженной системы (1,4 присоединение) с образованием новой двойной связи в центре системы. Параллельно, однако, идет второстепенная реакция - присоединение по одной из двойных связей (1,2 присоединение).</p> | |
| 1) галогенирование | <p>Обесцвечивают бромную воду: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$ 1,4 -дибромбутен-2</p> |
| 2) гидрирование | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">бутен-2</p> |
| 3) гидрогалогенирование | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">1 -бромбутен-2</p> $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH} = \text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">3 -бромбутен-1</p> |
| <p>II. Реакция полимеризации (получают синтетические каучуки)</p> | <p style="text-align: center;">t, p, кат</p> $n\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2-) _n$ <p style="text-align: center;">бутадиеновый СК</p> <p style="text-align: center;">t, p, кат</p> $n\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2-) _n$ <p style="text-align: center;">изопреновый СК</p> |
| <p>III. Обесцвечивают KMnO₄</p> | |

Алкины

Физические свойства:

Ацетилен – газ, без запаха, малорастворим в H₂O, легче воздуха. Температуры кипения и плавления ацетиленовых углеводородов увеличиваются с ростом их молекулярной массы. При обычных условиях алкины C₂H₂ - C₄H₆ – газы, C₅H₈ - C₁₆H₃₀ – жидкости, с C₁₇H₃₂ – твердые вещества. Температуры кипения и плавления алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Алкины плохо растворимы в воде, лучше – в органических растворителях.

Химические свойства алкинов

| Тип реакции | Уравнение химической реакции |
|---|--|
| I. Окисление: 1) Полное (горение) | $2 \text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ |
| 2) Неполное | <p><u>В нейтральной и слабощелочной средах:</u> окисление ацетилена сопровождается образованием соответствующих оксалатов (солей щавелевой кислоты), а окисление гомологов – разрывом тройной связи и образованием солей карбоновых кислот. $3\text{CH}\equiv\text{CH} + 8\text{KMnO}_4 \rightarrow 3\text{KOOC} - \text{COOK} + 8\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{CH} + 8\text{KMnO}_4 \rightarrow 3\text{CH}_3 - \text{COOK} + 8\text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CH}_3 + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3 - \text{COOK} + 2\text{MnO}_2$</p> <p><u>В кислой среде:</u> KMnO₄ расщепляет тройную связь с образованием карбоновых кислот В случае C₂H₂ окисление идет до щавелевой кислоты или углекислого газа: $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ или $5\text{CH}\equiv\text{CH} + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{HOOC} - \text{COOH} + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ $5\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{CH} + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{CO}_2 + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ $5\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CH}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$</p> |
| II. Присоединение (реакции могут протекать в две стадии): | |
| 1) Гидрирование | <p style="text-align: center;">Ni, t</p> $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ |
| 2) Гидратация | <p>Реакция Кучерова: $\text{H}^+, \text{Hg}^{2+}$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHO}$ Гомологи ацетилена – в кетоны: $\text{H}^+, \text{Hg}^{2+}$ $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ (ацетон)</p> |
| 3) Галогенирование | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{H}-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{H}$ $\text{H}-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{H}-\text{CBr}_2-\text{CBr}_2-\text{H}$ |
| 4) Гидрогалогенирование | $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}$ хлорэтен (винилхлорид) По правилу Марковникова – несимметричные алкины: $\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{CH} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_3$ |
| III. Полимеризация | <p>Тримеризация: реакция Зелинского: акт. С, 500 °С $3\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ (бензол) Димеризация: получение винилацетилена NH₄Cl, CuCl, t</p> |


| | |
|---|---|
| | $2\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ |
| <p>IV. Реакция замещения (кислотные свойства)</p> | <p>а) Водород при атоме углерода с тройной связью проявляет очень слабые кислотные свойства и может замещаться на металл (с Na, Ag₂O, амидом натрия NaNH₂):</p> $2\text{HC}\equiv\text{CH} + 2\text{Na} \rightarrow \text{Na}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ <p>б) Реакция алкинов с аммиакатами <u>серебра</u> или одновалентной <u>меди</u> является качественной на наличие концевой тройной связи:</p> $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Ag}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">диацетиленид серебра (желтый осадок)</p> $\text{HC}\equiv\text{CH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag} \downarrow + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HC}\equiv\text{CH} + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu} \downarrow + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">диацетиленид меди (красный осадок)</p> $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{Ag}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CAg} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">пропинид серебра (осадок белого цвета)</p> $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag} \downarrow + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu} \downarrow + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">пропинид меди (осадок жёлтого цвета)</p> <p>Способность атома Н, находящегося при тройной связи, замещаться на металл применяют для отделения алкинов с тройной связью на конце молекулы от остальных алкинов:</p> $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \not\rightarrow \text{реакция не идёт}$ <p>в) $\text{NaNH}_2 + \text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Na} + \text{NH}_3$</p> |

Арены

Физические свойства:

Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкие вещества, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях. Легче воды. Огнеопасны. Бензол токсичен (вызывает заболевание крови – лейкемию).

Химические свойства аренов на примере бензола

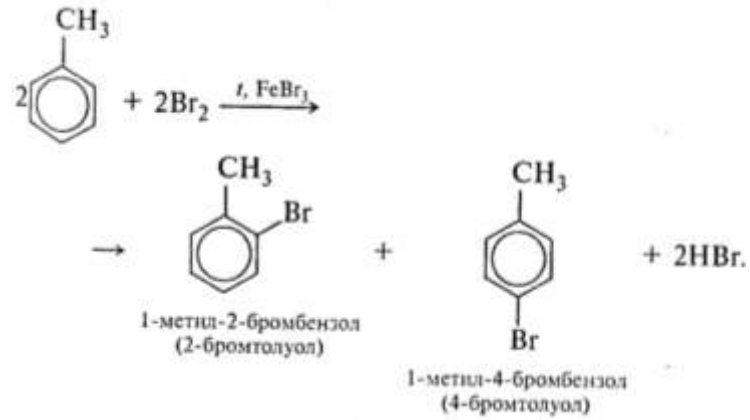
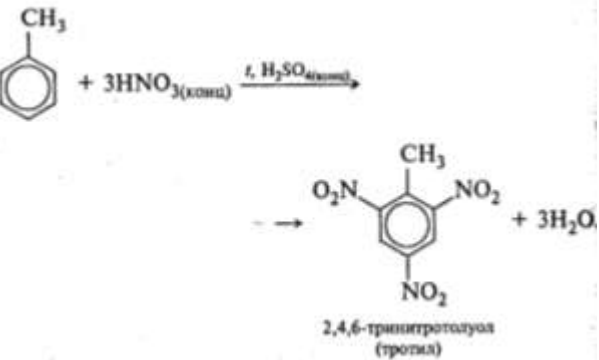
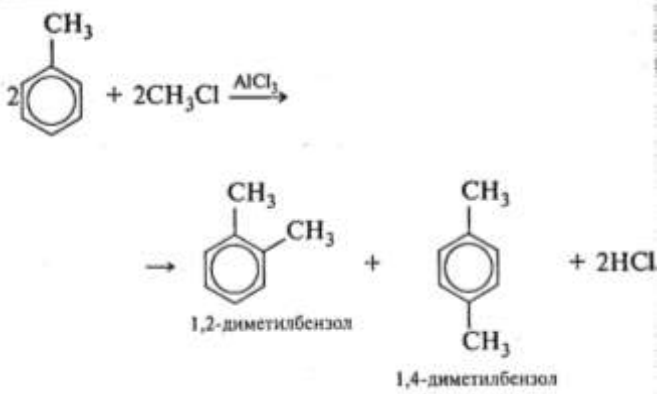

| Тип реакции | Уравнение химической реакции |
|---|--|
| I. Окисление: 1) Полное (горение) Неполное окисление не характерно. | $2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O + Q$ |
| II. Реакции замещения - наиболее характерны, бензольное кольцо не разрушается (сходство с алканами): 1) галогенирование | $C_6H_6 + \text{чист.}Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$ <p style="text-align: center;">хлорбензол</p> $C_6H_6 + \text{чист.}Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$ <p style="text-align: center;">бромбензол</p> |
| 2) нитрование | $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{t, \text{к.}H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$ <p style="text-align: center;">нитробензол</p> |
| 3) алкилирование - получение гомологов вещества а) с хлоралканами б) с алкенами | $C_6H_6 + C_2H_5Cl \xrightarrow{t, AlCl_3} C_6H_5C_2H_5 + HCl$ <p style="text-align: center;">этилбензол</p> $C_6H_6 + CH_2=CH_2 \xrightarrow{t, AlCl_3} C_6H_5-C_2H_5$ $C_6H_6 + CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{t, AlCl_3} C_6H_5CH(CH_3)_2$ <p style="text-align: center;">изопропилбензол (кумол)</p> |
| III. Реакции присоединения- менее характерны, протекают с трудом (в жёстких условиях), т.к. происходит разрушение π-электронного облака (сходство с алкенами): 1) гидрирование | $C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{t, Ni}$ <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">циклогексан</p> |
| 2) присоединение Cl ₂ при освещении | $C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$ <p style="text-align: center;">гексахлорциклогексан (гексахлоран)</p> |
| Бензол в отличие от непредельных углеводородов не присоединяет воду и галогеноводороды, а также не обесцвечивает раствор KMnO ₄ и бромную воду. | |

Толуол

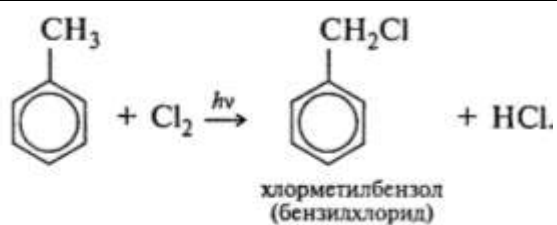
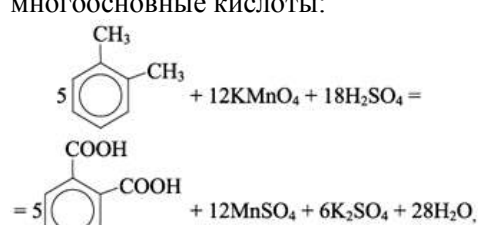
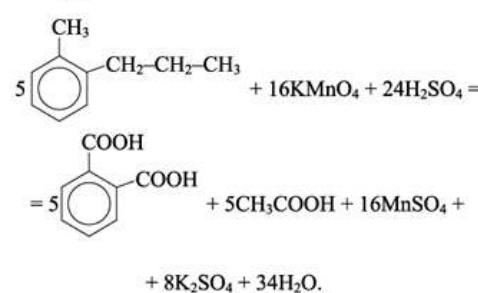
Физические свойства:

Бесцветная подвижная летучая жидкость с резким запахом, проявляет слабое наркотическое действие. Смешивается в неограниченных пределах с углеводородами, многими спиртами и эфирами, не смешивается с водой. Горюч, сгорает коптящим пламенем.

Химические свойства толуола

| Тип реакции | Уравнение химической реакции |
|---|--|
| I. Реакции с участием бензольного кольца | |
| 1) Реакции замещения – протекают легче, чем у бензола, бензольное кольцо не разрушается: а) галогенирование – идёт в орто- и пара-положениях по отношению к метильной группе |  <p style="text-align: center;">1-метил-2-бромбензол (2-бромтолуол)</p> <p style="text-align: center;">1-метил-4-бромбензол (4-бромтолуол)</p> |
| б) нитрование |  <p style="text-align: center;">2,4,6-тринитротолуол (тротил)</p> <p>Нитрование толуола протекает по механизму электрофильного замещения, в процессе которого образуется катион как промежуточная частица. Алкильный радикал облегчает замещение в орто- и пара-положениях бензольного кольца. Образуются моно-, ди- или тринитротолуол и вода.</p> |
| в) алкилирование - получение гомологов вещества-протекает так же, как и галогенирование |  <p style="text-align: center;">1,2-диметилбензол</p> <p style="text-align: center;">1,4-диметилбензол</p> |
| 2) Реакции присоединения - гидрирование |  <p style="text-align: center;">метилциклогексан</p> |

II. Реакции с участием боковой цепи

| | |
|---|--|
| <p>1) Замещение – атомы Н в боковой цепи могут замещаться на галоген, как у алканов</p> |  |
| <p>2) Окисление: а) полное (горение)</p> | $C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O + Q$ |
| <p>б) неполное окисление</p> | <p><u>В кислой среде:</u> Все гомологи бензола с одной боковой цепью (независимо от ее длины) окисляются сильным окислителем (до бензойной кислоты). Окислению подвергается боковая цепь: $5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$ $5C_6H_5-C_2H_5 + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5COOH + 5CO_2 + 12MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 28H_2O$</p> <p><u>В нейтральной среде:</u> Гомологи бензола могут быть окислены раствором перманганата калия с образованием калиевых солей ароматических кислот (например, толуол до бензоата калия): $C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \rightarrow C_6H_5COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$ $C_6H_5CH_2CH_3 + 4KMnO_4 \rightarrow C_6H_5COOK + K_2CO_3 + 2H_2O + 4MnO_2 + KOH$</p> <p>Если в молекуле несколько боковых цепей, то каждая из них окисляется до карбоксильной группы, в результате образуются многоосновные кислоты:</p> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> |

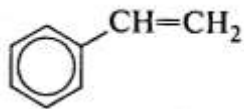
Сравнение свойств бензола и толуола:

| Типы реакций | бензол | толуол |
|-----------------------------|--------|--------|
| горение | + | + |
| неполное окисление | - | + |
| галогенирование (замещение) | + | + |
| нитрование | + | + |
| гидрирование | + | + |
| алкилирование | + | + |
| хлорирование (замещение) | + | + |

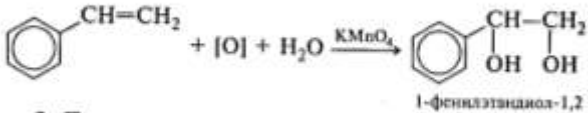
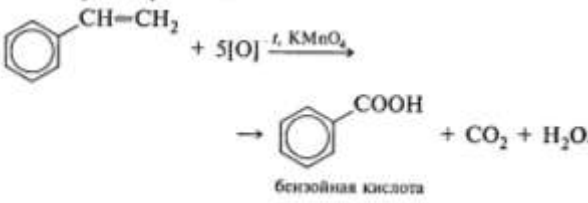
Стирол

Физические свойства:

Стиро́л C_8H_8 (фенилэтилен, винилбензол, этиленбензол) — бесцветная жидкость со специфическим запахом. Стирол практически нерастворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях



Химические свойства:

| Тип реакции | Уравнение химической реакции |
|--|---|
| 1) Присоединение а) с галогеноводородами | $C_6H_5CH=CH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5CH_2-CH_2Cl$ |
| б) обесцвечивает бромную воду | Галогенирование, например, в реакции с бромом, в отличие от анилина идёт не по бензольному кольцу, а по виниловой группе с образованием 1,2-дибромэтилбензола. $C_6H_5CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_5CHBr-CH_2Br$ |
| 2) Полимеризация с образованием твердой стекловидной массы — полистирола | $n C_6H_5CH=CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n$ |
| 3) Легко окисляется, обесцвечивает раствор $KMnO_4$ | Упрощённо: 1. При обычных условиях:  1-фенилэтан-1,2-диол 2. При нагревании:  бензойная кислота Реально: $3C_6H_5CH=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_6H_5CH(OH)CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH$ |