

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Курганский государственный университет»

Кафедра физической и прикладной химии

**НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ:
АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ, ДИЕНЫ**

Методические указания
к практическим и лабораторным работам
по курсу «Органическая химия»
для студентов направления 04.05.01
«Фундаментальная и прикладная химия»

Курган 2018

Кафедра: «Физическая и прикладная химия».

Дисциплина: «Органическая химия» (направление 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»).

Составитель: профессор О.М. Плотникова.

Утверждены на заседании кафедры «16» октября 2017 г.

Рекомендованы методическим советом университета «12» декабря 2017 г.

АЛКЕНЫ (НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ПРОГРАММЫ

Алкены. Строение, гомологический ряд алкенов, номенклатура.

Природа двойной связи, sp^2 -гибридизация. Электронное строение, характеристика сигма- и пи-связей. Структурная и пространственная изомерия.

Физические свойства.

Методы получения: дегидрирование алканов, крекинг нефти, стереоселективное гидрирование алкинов, дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (правило Зайцева), дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов, дегидратация спиртов, реакция Виттига, распад четвертичных аммониевых оснований. Механизм и стереохимия реакций элиминирования.

Химические свойства алкенов.

Реакции электрофильного присоединения (АЕ): галогенирование, гидрогалогенирование по правилу и против правила Марковникова, гидратация, сульфирование, гипогалогенирование. Механизм и стереохимия реакций электрофильного присоединения, π - и σ -комплексы, ониеые ионы. Процессы, сопутствующие АЕ-реакциям: сопряженное присоединение, перегруппировки промежуточных карбокатионов. Каталитическое алкилирование альфа-олефинов изобутаном. Оксосинтез, металлокомплексный катализ.

Реакции радикального присоединения к алкенам: каталитическое гидрирование, присоединение галогеноводородов против правила Марковникова (правило Хараши).

Реакции винильного и аллильного замещения. Аллильная перегруппировка. Молекулярные π -орбитали аллильного радикала. Реакции изомеризации.

Окисление алкенов без разрыва С-С связей: окисление до диолов, образование эпоксидов (оксиранов). Окисление алкенов с разрывом С-С связей. Озонолиз. Окисление алкенов до карбоновых кислот. Окисление по аллильному положению.

Полимеризация олефинов: цепная, ступенчатая, радикальная, катионная, анионная, металлокомплексная. Стереоспецифическая полимеризация, понятие о катализаторах Циглера-Натта. Пространственное строение полимеров. Теломеризация. Примеры полимеров и их значение.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Получение этилена и его свойства

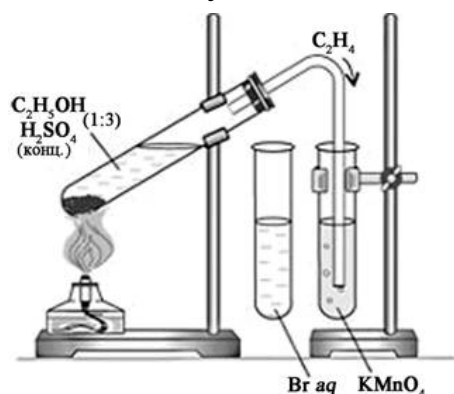


Рисунок 1 – Прибор для получения этилена.

Смесь для получения этилена (этанол : серная*¹ кислота в объемном соотношении 1:2 или 1:3) объемом 3-4 мл наливают в сухую пробирку и добавляют несколько кусочков прокаленного битого стекла или фарфора*² (кипелки). Пробирку с реакционной смесью закрывают пробкой с газоотводной трубкой, которая может быть дополнительно снабжена хлоркальциевой трубкой с натронной известью*³ и закрепляют в штативе согласно рисунку 1.

В штатив ставят три пробирки с растворами:

- 1) первая с 1 мл раствора брома в воде (бромная вода);
- 2) вторая со смесью 1 мл 1%-го раствора KMnO_4 и 1 мл 5%-го раствора Na_2CO_3 ;
- 3) третья со смесью 1 мл 0,1%-го раствора KMnO_4 и 1 мл 20%-го раствора серной кислоты.

Осторожно нагревают пробирку со смесью для получения этилена, следя за тем, чтобы вспенившаяся смесь не перебросило в хлоркальциевую трубку. Кроме основной реакции – сернокислотной дегидратации этилового спирта – протекают побочные реакции: концентрированная серная кислота при высокой температуре окисляет органические вещества до углерода и CO_2 (реакционная смесь чернеет и вспенивается) и восстанавливается до SO_2 (оксиды серы и углерода поглощаются натронной известью); в небольшом количестве образуется и диэтиловый эфир, о чем свидетельствует специфический запах. Этилен пропускают через растворы бромной воды и перманганата калия. В первой пробирке происходит быстрое обесцвечивание бромной воды; в пробирке с водным раствором перманганата калия образуется бурый осадок оксида марганца, этилен при этом окисляется до этиленгликоля; в пробирке с раствором перман-

ганата калия и серной кислотой происходит обесцвечивание раствора, так как окисление происходит более глубоко. После пропускания этилена через растворы его поджигают*⁴ у конца газоотводной трубки – газ горит светящимся пламенем; в пламя вносят фарфоровую чашку – на ее поверхности образуется сажа.

Выполните следующие задания:

- 1) напишите уравнения реакций образования этилсерной кислоты и этилена;
- 2) напишите уравнения побочных реакций: образование CO_2 , SO_2 и их взаимодействие с натронной известью; образование диэтилового эфира;
- 3) напишите уравнения следующих реакций:
 - а) взаимодействия этилена с бромом в воде и в CCl_4 ;
 - б) окисления этилена в нейтральной среде;
 - в) окисления этилена в кислой среде;
 - г) горения этилена.
- 4) почему этилен горит светящимся пламенем (ответ подтвердите соответствующими расчетами).

Опыт 2. Свойства жидких этиленовых углеводородов

1 Бромирование жидких алкенов

В сухую пробирку наливают 1 мл бензина или керосина, которые содержат непредельные углеводороды, добавляют при встряхивании по каплям 3%-й раствор брома в четыреххлористом углероде и подогревают на водяной бане. Желтая окраска постепенно исчезает.

2 Окисление жидких алкенов

В сухую пробирку наливают 1 мл бензина или керосина, добавляют 1 мл 5%-го раствора соды и затем по каплям при встряхивании 1%-й раствор перманганата калия.

3 Взаимодействие алкенов с кислотами

В две сухие пробирки наливают по 1 мл бензина или керосина, в одну добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, а в другую – 1 мл концентрированной азотной кислоты, пробирки осторожно встряхивают.

Выполните следующие задания:

Напишите уравнения следующих реакций 2-метил-2-бутена:

- 1) взаимодействия с бромом;
- 2) окисления водным раствором перманганата;
- 3) взаимодействия с серной и азотной кислотой.

Примечания к выполнению:

*¹ – вместо серной кислоты можно использовать фосфорную, что способствует более гладкому протеканию реакции и не требует катализатора;

*² – песок, стекло, фарфор, прокаленная глина выступают не только центрами кипения, но и катализаторами;

*³ – натронная известь – это смесь гидроксида натрия и кальция; продажный препарат прокаливают и хранят в эксикаторе. Натронную известь можно получить, смешав негашеную известь СаО с половинным (по массе) количеством насыщенного раствора гидроксида натрия, а затем выпарить и прокалить смесь. Натронная известь пористая масса, не разъедает стекло, не плавится, что значительно облегчает прохождение газа через трубку;

*⁴ – прежде, чем поджигать, газ нужно проверять на чистоту с помощью пробирки, в которую газ собирают под водой, а затем поджигают спичкой – если газ сгорает без хлопка, то он не содержит воздуха.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре: а) 3,4-диметил-3-гексен; б) 2,3,5-триметил-2-гексен; в) 2-метил-3,4-диэтил-3-гексен.

Решение

- а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ симм-диметилэтилпропилэтилен;
 б) $\text{CH}_3\text{-(CH}_3\text{)C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ триметилизобутилэтилен;
 в) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$ триэтилизопропилэтилен.

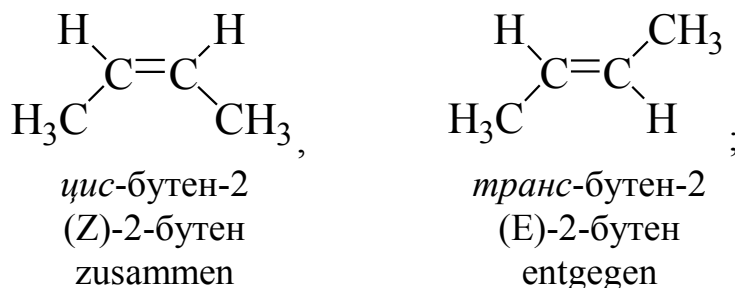
Задача 2. Какие из написанных ниже соединений могут существовать в виде геометрических изомеров?

- а) $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_3$; б) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; в) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$.

Решение

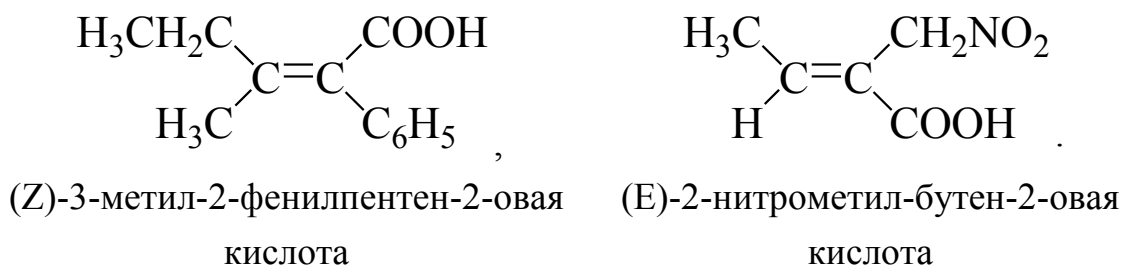
Молекулы, в которых вращение вокруг одной из связей ограничено, могут существовать в виде цис- и транс-изомеров. Более общее обозначение – это Z-,E-изомеры. Изомер, в котором две старшие группы находятся по одну сторону от плоскости двойной связи – Z-изомер, а изомер, в котором две старшие группы находятся по разные стороны от плоскости двойной связи – E-изомер.

- а) $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_3$ 2-бутен, *симм.*-диметилэтилен:



- б) и в) не могут существовать в виде геометрических изомеров.

Пример более изомеров более сложного строения:



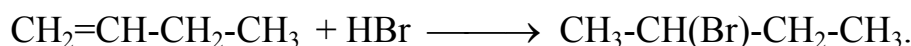
Задача 3. Получите 2-бутен из 1-бутена. Приведите механизм реакции A_E на примере присоединения бромоводорода.

Решение

Пишем схему получения: $CH_3-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_3$.

Эти соединения – структурные изомеры, поэтому можно осуществить реакцию изомеризации. Реакция идет без изменения углеродного скелета, поэтому указанный алкен можно получить дегидрированием алкана, дегидрогалогенированием галогеналкана, дегидратацией спирта.

Алкилгалогенид получаем из 1-бутена по правилу Марковникова:



Дегидрогалогенирование пройдет по правилу Зайцева:

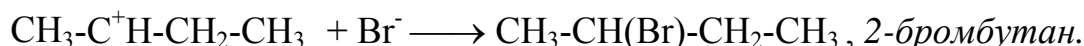


Механизм A_E :

1 стадия – образуется более устойчивый карбокатион:

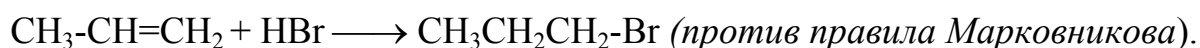


2 стадия – присоединение аниона брома к карбокатиону:

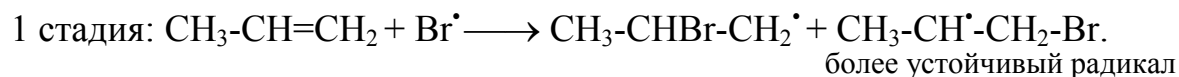
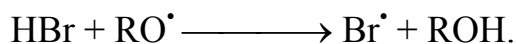
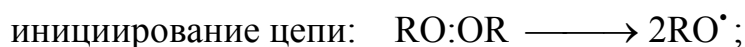


Задача 5. Какое соединение образуется при взаимодействии пропилена с HBr в присутствии пероксидов? Приведите механизм реакции. Способны ли HCl и HI к такому взаимодействию?

Решение

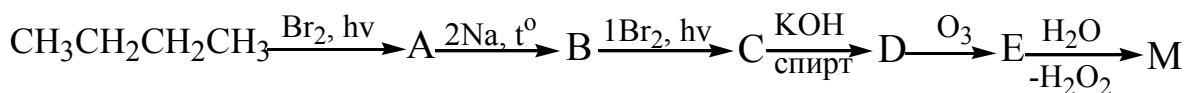


Механизм:



Хлористый и йодистый водороды обычно не принимают участие в подобной гомолитической цепной реакции, даже в присутствии перекиси. Это обусловлено тем, что атом хлора образуется с трудом, а легко образующийся атом йода недостаточно реакционноспособен.

Задача 6. Заполните схему превращений и назовите органические соединения:



Решение

A – $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CH}_3$, 2-бромбутан.

B – $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-CH}_3$, 3,4-диметилгексан.

C – $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-C(Br)(CH}_3\text{)CH}_2\text{-CH}_3$, 3,4-диметил-3-бромгексан.

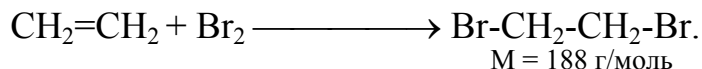
D – $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{(CH}_3\text{)C=C(CH}_3\text{)CH}_2\text{-CH}_3$, 3,4-диметил-3-гексен.

E –
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \quad \text{O} \quad \text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 озонид.

M – $2\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ 2-бутанон.

Задача 7. Смесь этана и этилена объемом 3 л пропущена через раствор бромной воды, при этом получилось 4,7 г 1,2-дибромэтана. Определите объемную долю (в%) каждого газа в смеси.

Решение



1) находим количество вещества 1,2-дибромэтана:

$$n(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2) = 4,7 \text{ г} : 188 \text{ г/моль} = 0,025 \text{ моль};$$

2) соотношение этилена и дибромэтана по уравнению реакции равно:

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) : n(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2) = 1 : 1, \text{ поэтому } n(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,025 \text{ моль};$$

3) находим объем этилена C_2H_4 :

$$V(\text{C}_2\text{H}_4) = 22,4 \text{ л/моль} * 0,025 \text{ моль} = 0,56 \text{ л};$$

4) находим объемную долю каждого газа:

$$w(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,56 \text{ л} : 3 \text{ л} * 100\% = 18,7\%;$$

$$w(\text{C}_2\text{H}_6) = (3 \text{ л} - 0,56 \text{ л}) : 3 \text{ л} * 100\% = 81,3\%.$$

$$\text{Ответ: } w(\text{C}_2\text{H}_4) = 18,7\%; \quad w(\text{C}_2\text{H}_6) = 81,3\%.$$

Задача 8. Этиленовое соединение при озонлизе дает только метилэтилкетон. То же соединение при присоединении брома образует лишь один оптически неактивный продукт. Какова структура исходного олефина, если известно, что кинетика присоединения брома соответствует второму порядку?

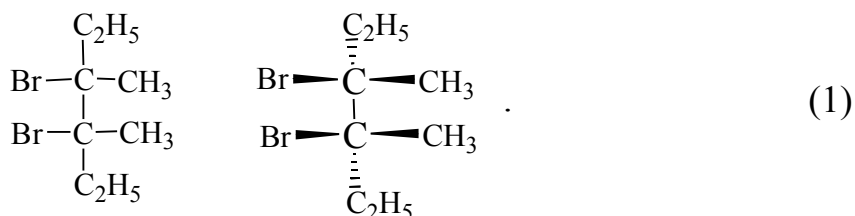
Решение

1 Так как при озонлизе алкен дает только метилэтилкетон, значит – это диметилдиэтилэтилен:



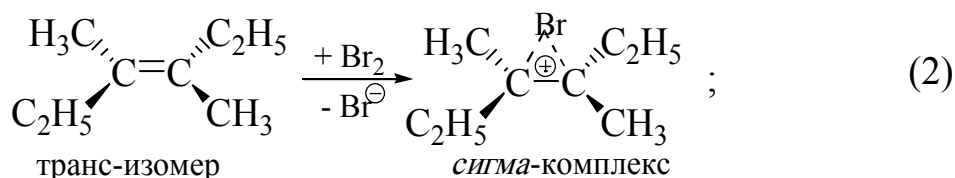
2 По условию задачи кинетика присоединения брома к алкену соответствует второму порядку, т.е. самая медленная стадия, определяющая скорость реакции, является бимолекулярной ($V_{\text{реакции}} = k[\text{Алкен}][\text{Бром}]$), значит протекание реакции исключает образование карбокатиона.

3 Также в задаче сказано, что продукт присоединения брома, имея два асимметрических атома углерода, оптически неактивен, т. е. образующийся 3,3-дибром-3,3-диметилгексан имеет мезо-структуру, значит исходный алкен должен быть транс-изомером:

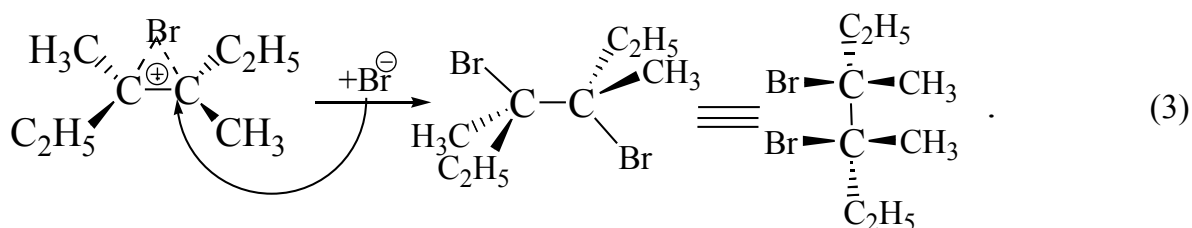


Общая схема реакции:

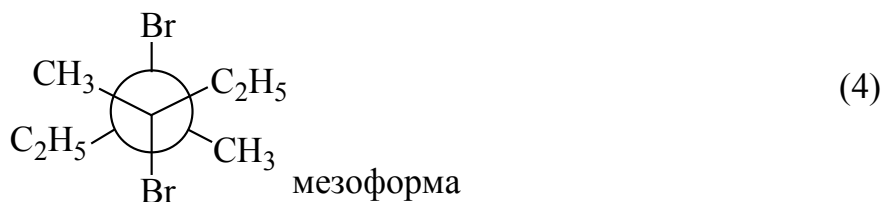
1 стадия – медленная:



2 стадия – быстрая:



Или можно записать в виде формулы Ньюмена:



Формулы, записанные в виде (1), (3), (4) соответствуют оптически неактивной мезо-форме 3,3-дибром-3,3-диметилгексана. Эта форма образуется из транс-изомера (2) диметилдиэтилэтилена.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1 Напишите структурные формулы соединений и назовите их по международной номенклатуре:

- а) *трет*-бутилэтилен; б) тетраэтилэтилен; в) *симм*-диизопропилэтилен;
г) *несимм*-пропил-*втор*-бутилэтилен; д) триметилэтилэтилен.

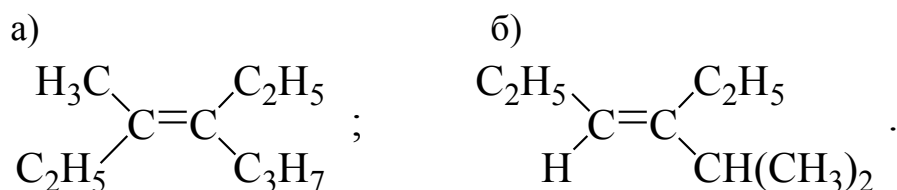
2 Назовите следующие алкены по систематической и, где это возможно, по рациональной номенклатуре:

- а) $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$; б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$;
в) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH}_3$; г) $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}=\text{CH-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$;
д) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH}_3$.

3 Назовите углеводородные радикалы:

- а) $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$; б) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\cdot$; в) $\text{CH}_2=\text{C}\cdot(\text{CH}_3)$; г) $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}\cdot$.

4 Назовите алкены и обозначьте их конфигурации по Z,E-номенклатуре:



5 В каждой паре приведенных соединений укажите термодинамически наиболее устойчивые, дайте объяснения:

- а) 1-бутен и 2-бутен;
б) 2,3-диметил-2-бутен и 2-метил-2-пентен;
в) *цис*-2-бутен и *транс*-2-бутен.

6 Приведите схемы получения всеми возможными способами:

- а) изобутилена; б) 2-метил-пентена-2; в) метилбутена-2.

7 Дегидратацией каких спиртов можно получить:

- а) пропилен; б) изобутилен; в) 2,3-диметилбутен-2.

8 Какие углеводороды получают при нагревании со спиртовым раствором щелочи следующих соединений:

- а) 2-бром-2-метилбутана; б) 1-йодпропана; в) 1,4-дибромпентана.

Напишите уравнения реакций и назовите полученные вещества.

Объясните механизм (E1 или E2) указанных реакций.

9 Укажите, из каких галогеналкилов при действии спиртового раствора гидроксида калия могут быть получены следующие алкены:

- а) 2-метилпентен-2 и 3-метилпентен-2;
- б) 4-метил-3-этилпентен-2 и 2,3-диметилпентен-2;
- в) 2,4-диметилпентен-2 и 4,4-диметилпентен-2.

10 Приведите схемы реакций, из каких спиртов и алкилгалогенидов можно получить 2-метил-2-гексен. Сформулируйте правило Зайцева.

11 Предложите схемы превращений:

- а) 2-метилпентан \rightarrow 2-метил-2-пентен;
- б) пропилен \rightarrow 2,3-диметил-2-бутен;
- в) 1-бутен \rightarrow 2-бутен;
- г) 1-пентанол \rightarrow 2-пентен;
- д) 1-бром-3-метилбутан \rightarrow 2-метил-2-бутен.

12 Охарактеризуйте химические свойства алкенов. Назовите реакции, которые для них характерны. Дайте определение понятиям: а) гетеролитический разрыв *π*-связи; б) электрофил; в) карбокатион; г) реакция электрофильного присоединения; д) реакция радикального присоединения.

13 Напишите реакции 2-бутена с указанными реагентами. Для случаев, отмеченных звездочками, приведите механизмы:

- а)* Br₂ в CCl₄; б) Cl₂ в H₂O; г)* HBr;
- ж)* H₂SO₄; з)* H₂O(H⁺); и) HOCl (H⁺).

14 Назовите главные продукты реакций:

- а) (CH₃)₂C=CH₂ $\xrightarrow{\text{HCl}}$... ; б) CCl₃-CH=CH₂ $\xrightarrow{\text{HBr}}$... ;
- в) CH₃-CH=CH₂ $\xrightarrow{\text{HOCl}}$... ; г) CH₂=CH-Cl $\xrightarrow{\text{HBr}}$

15 Объясните изменение реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения в следующих рядах алкенов и реагентов:

- а) CH₂=CH₂ < CH₂=CH-CH₃ < CH₂=C(CH₃)₂;
- б) Cl₂ > Br₂ > I₂; в) HCl < HBr < HI.

16 Изобутилен реагирует с хлором в присутствии кислорода воздуха с образованием двух указанных соединений, объясните результат реакции:

1,2-дихлор-2-метилпропана и 3-хлор-2-метил-1-пропена.

17 Напишите уравнения гидрирования 1-бутена в указанных условиях:

а) $H_2(Pt)$; б) $H_2N-NH_2 (H_2O_2, CuCl_2)$; в) B_2H_6 , затем CH_3COOH .

Дайте определение таким понятиям, как гетерогенное и гомогенное каталитическое гидрирование, гидроборирование.

18 Приведите уравнения реакций окисления 1-пентена, 2-пентена и 3-метил-2-пентена в следующих условиях:

а) $KMnO_4 (H_2O, 20^\circ C)$; б) $KMnO_4 (H_2SO_4, t^\circ)$; в) $K_2Cr_2O_7 (H_2SO_4, t^\circ)$.

19 Напишите реакции озонлиза и исчерпывающего окисления для следующих алкенов:

а) симм-диметилэтилен; б) этилэтилен; в) триметилэтилен.

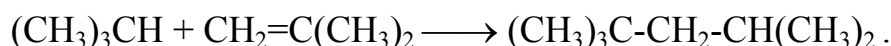
20 Как химическим путем можно отличить пары соединений:

а) *n*-гексан и 2-гексен;

б) 2-гексен и 3-гексен;

в) 2-метил-2-пентен и 3-метил-2-пентен.

21 Установлено, что карбокатионы способны быстро отрывать гидрид-ион от третичного атома углерода алкана. На основании этого предложите механизм присоединения изобутана к изобутилену в присутствии фтористого водорода:



22 3,3,3-трифторпропен подвергли реакции с хлороводородом. Какой при этом образовался преимущественно продукт: $CF_3CHClCH_3$ или $CF_3CH_2CH_2Cl$? Напишите уравнения реакций и дайте объяснения.

23 Напишите уравнение реакции 3-метил-1-бутена с бромоводородом в присутствии перекиси и приведите механизм.

24 На бутен-1 подействовали последовательно HBr , KOH (спиртовой раствор), надуксусной кислотой (реакция Прилежаева).

Напишите соответствующие схемы реакций.

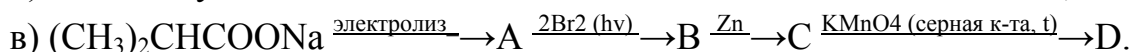
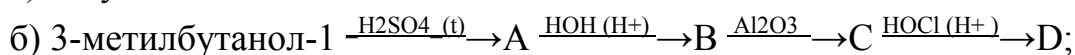
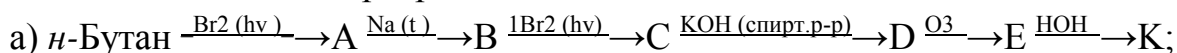
25 Напишите уравнения последовательно протекающих реакций:

а) 3-метилбутанол-1 $\xrightarrow{H_2SO_4}$ А $\xrightarrow{\text{нагрев}}$ В \xrightarrow{HBr} С $\xrightarrow{KOH \text{ (спирт. раствор)}}$ D;

б) 2-метилпропанол-1 $\xrightarrow{Al_2O_3, 400^\circ C}$ А $\xrightarrow{H_2SO_4}$ В $\xrightarrow{HOH \text{ (нагревание)}}$ С;

в) 2-иод-2-метилбутан $\xrightarrow{KOH \text{ (спирт. раствор)}}$ А \xrightarrow{HCl} В \xrightarrow{Na} С.

26 Заполните схемы превращений:



27 Напишите структурную формулу алкена, при озонлизе которого получается смесь ацетона и уксусного альдегида.

28 Соединение $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ при нагревании со спиртовым раствором щелочи образует вещество, которое в условиях жесткого окисления превращается в ацетон и пропионовую кислоту. Какое строение имеет исходное бромпроизводное? Каким встречным синтезом можно установить его строение?

29 Соединение состава C_5H_{10} при каталитическом гидрировании образует 2-метилбутан. Если же на исходное соединение подействовать бромистоводородной кислотой в присутствии перекиси и затем полученный продукт нагреть с металлическим натрием, то образуется 2,7-диметилотан. Какое строение имеет соединение C_5H_{10} ?

30 При электролизе водного раствора соли RCOONa получили соединение состава C_6H_{14} , которое образуется и при каталитическом гидрировании 2,3-диметил-2-бутена. Установите строение кислоты, напишите уравнения.

31 Определите строение углеводорода C_6H_{12} , если известны следующие его свойства: 1) взаимодействует с бромом, образуя бесцветный продукт состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$; 2) присоединяет бромоводород; 3) при гидрировании образуется 2-метилпентан; 4) при озонировании и разложении озонида водой получают уксусный и изомасляный альдегиды, а при окислении концентрированным раствором перманганата калия – уксусная и изомасляные кислоты. Предложите два способа получения исходного углеводорода.

32 При бромировании 3-метилбутена-1, растворенного в дихлорэтано, получили 115 г 1,2-дибром-2-метилбутана. Определите, сколько граммов и процентов 3-метилбутена-1 содержится в 84,5 г раствора.

33 Этиленовый углеводород массой 7,0 г присоединяет 2,24 л (н.у.) бромоводорода. Определите формулу и строение этого углеводорода, если известно, что он является цис-изомером.

34 Определите формулу этиленового углеводорода, если известно, что 1,12 л его могут обесцветить 8,0 г 40%-го раствора брома в хлороформе. Напишите формулы всех структурных и пространственных изомеров этого углеводорода.

35 Напишите формулу спирта, при нагревании 37,0 г которого с серной кислотой получили этиленовый углеводород симметричного строения объемом 8,96 л, причем выход реакции составил 80%.

36 При пропускании алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась в 2,07 раза больше массы алкена. Установите формулу алкена.

37 При гидрировании смеси этана с этиленом массой 5,8 г получен этан массой 6,0 г. Рассчитайте объемную долю этилена в исходной смеси.

38 Определите молекулярную формулу фторпроизводного бутена, если известно, что оно содержит 4,545% водорода по массе. Напишите структурные формулы шести изомеров данного вещества, имеющих цис-строение.

39 10 л этилена и пропана и 10 л водорода пропустили над катализатором, в результате чего общий объем смеси уменьшился до 16 л. Определите объемное содержание этилена в исходной смеси.

40 Смесь этиленового углеводорода и водорода общим объемом 13,44 л (н.у.) пропустили при 200°C над платиновым катализатором. При этом реакция прошла с выходом 75% от теоретического и объем смеси уменьшился до 10,08 л. При пропускании исходной смеси через склянку с бромной водой весь углеводород прореагировал и масса склянки увеличилась на 8,4 г. Определите состав исходной смеси в процентах по объему и строение исходного алкена.

41 При окислении 0,1 моль неизвестного органического вещества кислым раствором перманганата калия образовалось 4,48 л углекислого газа (н.у.), 36,24 г MnSO_4 , 20,88 г K_2SO_4 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества водным раствором перманганата калия.

АЛКИНЫ. АЛКАДИЕНЫ (НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ПРОГРАММЫ

Алкины. Гомологический ряд.

Электронное строение алкинов: природа тройной связи, sp-гибридизация, схема пи- и сигма-связей, электроотрицательность углерода в ацетилене.

Физические свойства алкинов.

Методы получения: промышленные – карбидный способ и пиролиз метана и этана; лабораторные способы – с помощью реакций отщепления галогенов, галогеноводородов от галогенопроизводных; алкилирование терминальных ацетиленов.

Химические свойства. Гидрирование алкинов до цис- и транс-алкенов: водородом на катализаторе (полное и частичное) и натрием в жидком аммиаке.

Реакции электрофильного присоединения (гидрогалогенирование, галогенирование), механизм и стереохимия этих реакций.

Реакции нуклеофильного присоединения: присоединение воды – реакция Кучерова (понятие о кето-енольной таутомерии), спиртов, цианистого водорода, карбоновых кислот, алкоголятов, механизм нуклеофильного присоединения.

Реакция изомеризации моноалкилацетиленов (реакция Фаворского), причина подвижности альфа-водородного атома. Ацетилен-алленовая изомеризация, смещение тройной связи в терминальное положение.

Реакции конденсации терминальных алкинов с альдегидами и кетонами (реакции Реппе и Фаворского).

Кислотные свойства ацетилена (СН-кислота), получение ацетиленидов и магнийорганических соединений ацетилена (реактивы Иоцича), их взаимодействие с галогеналканами и карбонильными соединениями.

Реакции окисления алкинов, окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Образование карбина.

Ди-, три-, тетра- и полимеризация ацетилена: получение винилацетилена, бензола, циклооктатетраена, сопряженных полимеров.

Ацетилен как сырье в органическом синтезе.

Алкадиены. Типы диенов. Диены с кумулированными связями: особенности их электронного и пространственного строения, оптическая изомерия, свойства. Диены с сопряженными связями.

Электронное строение 1,3-бутадиена, неполярный мезомерный эффект, энергия сопряжения. Применение метода молекулярных орбиталей Хюккеля для характеристики сопряженной системы бутадиена. Молекулярная диаграмма бутадиена: пи-электронная плотность, индекс свободной валентности, порядок связи.

Методы получения дивинила и изопрена: метод Лебедева, дегидратация диолов, дегидрирование бутан-бутеновой и изопентан-изопентеновой фракций, метод Принса из пропена или изобутена с формальдегидом, синтез Фаворского-Реппе.

Химические свойства 1,3-диенов.

Реакции электрофильного и радикального присоединения.

Гидрирование.

Реакции 1,2- и 1,4-присоединения – гидрогалогенирование (механизм АЕ), галогенирование (механизм АR и АЕ), кинетически и термодинамически контролируемые продукты реакции.

Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез) с алкенами и алкинами, стереохимия реакции, диены и диенофилы.

Полимеризация диенов, синтетические каучуки.

Натуральный каучук, его пространственное строение, доказательство строения озонидным расщеплением – образование левулинового альдегида.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Получение ацетилена

В сухую демонстрационную пробирку поместите кусочек карбида кальция. Закрепите колбу в лапке штатива в вытяжном шкафу. Закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, в которую налейте около 10 мл воды.

В штатив приготовьте четыре пробирки с растворами:

- 1) 1 мл раствора брома в воде (бромная вода);
- 2) смесь 1 мл 1%-го раствора KMnO_4 и 1 мл 20%-го раствора H_2SO_4 ;
- 3) 1 мл аммиачного раствора оксида серебра (I);
- 4) 1 мл аммиачного раствора хлорида меди (I);
- 5) 3 мл 20%-ного раствора HNO_3 ;
- 6) 5-6 мл воды.

В приготовленную пробирку с карбидом добавьте 5-6 мл воды, и выделяющийся ацетилен пропустите поочередно через приготовленные растворы в пробирках 1-4.

Опыт 2. Реакции ацетилена с бромом и перманганатом калия

Пропустив ацетилен через бромную воду и раствор перманганата калия, наблюдают их обесцвечивание.

К этому опыту напишите уравнения:

- 1) взаимодействия ацетилена с бромом;
- 2) окисления ацетилена перманганатом калия в присутствии H_2SO_4 .

Опыт 3. Образование и разложение ацетиленидов серебра

Пропустив ацетилен через аммиачные растворы оксида серебра и хлорида меди, наблюдают выпадение обильных осадков – ацетиленида серебра серого цвета и ацетиленида меди красно-бурого цвета.

Ацетилениды взрываются при высыхании. Поэтому сначала конец газоотводной трубки опускают в раствор азотной кислоты для того, чтобы ацетилениды на кончике трубки разложились, в затем ацетилен поджигают.

Осадки ацетиленидов серебра и меди из пробирок всей группы отфильтровывают через складчатый фильтр, подсушивают их сначала фильтровальной бумагой, а затем между асбестовыми сетками над пламенем спиртовки – ацетилениды с треском взрываются.

К этому опыту напишите уравнения:

- 1) образования ацетиленидов серебра и меди (I);
- 2) разложения ацетиленидов серебра и меди азотной кислотой;
- 3) разложения ацетиленидов при взрыве.

Опыт 4. Реакция горения ацетилена

После пропускания ацетилена через раствор азотной кислоты подожгите его у конца газоотводной трубки – газ горит коптящим пламенем.

К этому опыту напишите уравнение горения ацетилена. Подтвердите расчетами, почему ацетилен при горении коптит.

Опыт 5. Взаимодействие каучука с бромом

В пробирку налейте 1 мл раствора каучука в бензине, очищенном от непредельных углеводородов, или в другом растворителе и добавьте 0,5 мл раствора брома в воде, встряхните. Происходит обесцвечивание бромной воды.

Напишите уравнения:

- 1) окисления водным раствором перманганата гексена-2;
- 2) взаимодействия каучука с бромом.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Дайте определения следующим понятиям и терминам:

- а) энергия сопряжения;
- б) порядок связи;
- в) 1,2 и 1,4-присоединение;
- г) термодинамически и кинетически контролируемые продукты реакции;
- д) контролируемый продукт реакции;
- е) карбанион аллильного типа;
- ж) реакция Дильса-Альдера;
- з) реакция Лебедева;
- и) катализатор Циглера-Натта;
- к) реактив Иоцича;
- л) реакция Реппе;
- м) натуральный и синтетический каучуки;
- н) СН-кислота;
- о) енол;
- п) карбен;
- р) димеризация, циклоолигомеризация, полимеризация ацетиленовых углеводородов.

2. Укажите, какое соединение в каждой из приведенных ниже пар должно быть более сильной кислотой; аргументируйте свой выбор.

- а) 3-метилбутин-1 и 3,3,3-трихлорпропин; б) ацетилен и этилен.

3. Какие связи в молекулах алкинов дают в колебательных (ИК) спектрах характеристичные полосы поглощения? В каких областях спектра они проявляются? Приведите характеристичные полосы поглощения в ИК-области и ПМР-спектр для винилацетилена.

4. На примере молекулы дивинилацетилена охарактеризуйте различные валентные состояния атома углерода.

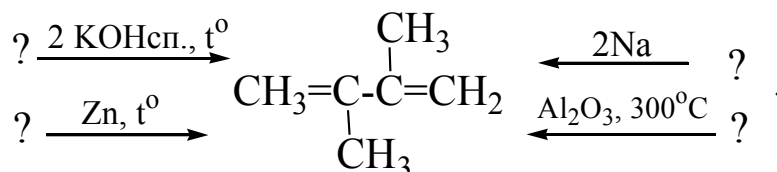
5. В нижеприведенных парах этинильных анионов укажите тот, который будет проявлять большую нуклеофильную активность:

- а) $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$ и $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$;
- б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C}^-$ и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-C}\equiv\text{C}^-$;
- в) $\text{NO}_2\text{-C}\equiv\text{C}^-$ и $\text{NH}_2\text{-C}\equiv\text{C}^-$;
- г) $\text{CN-C}\equiv\text{C}^-$ и $\text{CN-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}^-$.

6 Какой газ выделяется при взаимодействии метилмагнийбромида с 1-бутином? Какой нелетучий продукт выделяется в этой реакции? Предложите метод введения дейтерия в 1-бутин.

7 Напишите структурные формулы и дайте другие возможные названия для соединений: а) 2-метил-1,4-гептадиен; б) несимм-метилизопропилэтилен; в) 4,4-диметил-2-пентин; г) этилизобутилацетилен; д) симм-винилизобутилен.

8 Заполните блок-схему:



9 Приведите схему промышленных методов получения изопрена.

10 Подберите исходные вещества, условия проведения реакции и объясните механизмы получения 1,3-циклогексадиена методом:

а) дегидрирования; б) дегалогенирования; в) дегидратации.

11 Охарактеризуйте химические свойства алкадиенов с сопряженными двойными связями на примере 1,3-пентадиена. В чем особенность реакций электрофильного и радикального присоединения сопряженных алкадиенов? Дайте необходимые пояснения на примерах реакции:

а) каталитического гидрирования;
 б) галогенирования;
 в) гидрогалогенирования.

12 Охарактеризуйте химические свойства алкинов. В чем свойства и отличие этого класса соединений от алкенов? Сравните отношение пропилена и пропина к следующим реагентам:

- | | |
|--|--|
| а)* Br ₂ (CCl ₄); | б)* HBr (CCl ₄); |
| в)* H ₂ O (H ⁺); | г)* H ₂ O (H ⁺ , Hg ²⁺); |
| д) HOCl (H ⁺); | е) HBr, (ROOR); |
| ж) H ₂ (Pt); | з) KMnO ₄ (H ₂ SO ₄); |
| и) NaNH ₂ , NH ₃ (ж); | к)* CH ₃ MgBr (эфир); |
| л)* CH ₃ CH ₂ OH (KOH, t ^o); | м)* 2 HCHO (KOH); |
| н) B ₂ H ₆ , CH ₃ COOH; | о) :CH ₂ (синглетный, триплетный); |
| п) CO (в среде воды, этанола, ацетамида). | |

Напишите схемы реакций. Для случаев отмеченных звездочкой, приведите механизмы. Назовите конечные продукты.

13 Напишите реакции цикlopentadiена со следующими реагентами:

- а) Li в NH₃ (ж); б) CH₃MgI в абс. эфире;
в) Br₂ (1 моль) (CCl₄); г) CH₃COCH₃ (NaOH);
д) CH₂=CH-CHO, t°; е) малеиновый ангидрид, t°.

14 Объясните закономерности и механизм реакции Дильса-Альдера (симметрия в реакциях циклоприсоединения, правило Вудворда-Гофмана). Напишите и назовите конечные продукты реакции: антрацен + тетрацианэтилен →...

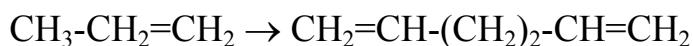
15 Осуществите следующие превращения. Укажите какие реагенты для этого нужны. Все вещества назовите.

- а) хлорэтан → ацетилен; б) бутин-2 → уксусный альдегид.

16 Напишите конечные продукты и объясните механизм винилирования на любой из реакций пропина с указанными реагентами:

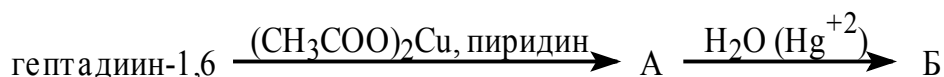
- а) диметиламин; б) диметилуксусная кислота; в) амид *изо*масляной кислоты; г) синильная кислота.

17 Напишите схему следующего превращения:



18 Предполагая, что механизм 1,2-циклоприсоединения сходен с механизмом 1,4-циклоприсоединения (т.е. с реакцией Дильса-Альдера) можно ли считать, что продукт, полученный при реакции цикlopentadiена с кетеном, соответствует ожидаемому? Объясните.

19 Осуществите следующий ряд химических превращений:



20 Из ацетилена и неорганических реагентов получите молочную кислоту (α -оксипропионовую). Приведите примеры селективных реакций по каждой из функциональных групп.

21 Из ацетилена через одно и то же соединение получите метилэтилкетон и бутаналь. Как различить эти соединения химическим путем?

Содержание

| | |
|---|----|
| Непределённые углеводороды: алкены | 3 |
| Непределённые углеводороды: алкины, диены | 16 |

Список литературы

Основная литература

- 1 Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. – Москва : МГУ, 1999-2004. – Т.1. – 560 с. – Т.2. – 624 с. – Т.3. – 544 с. – Т.4. – 726 с.
- 2 Шабаров Ю. С. Органическая химия. – Москва : Химия, 2000. – 848 с.
- 3 Ким А. М. Органическая химия. – Новосибирск : Сибирское ун. изд-во, 2002. – 971 с.
- 4 Курц А. Л., Ливанцов М. В., Чепраков А. В. и др. Задачи по органической химии с решениями. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 264 с.
- 5 Иванов В. Г., Гева О. Н., Гаверова Ю. Г. Практикум по органической химии. – Москва : Академия, 2002. – 288 с.
- 6 Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений / под ред. О. Ф. Гинзбурга. – Москва, 1989. – 318 с.

Дополнительная литература

- 1 Иванов В. Г., Горленко В. А. Органическая химия. – Москва : Академия, 2000. – 624 с.
- 2 Нейланд О. Я. Органическая химия. – Москва : Высш. шк., 1990. – 751 с.
- 3 Моррисон Р, Бойд Р. Органическая химия. – Москва : Мир, 1974. – 1132 с.
- 4 Робертс Дж., Касерио М. Органическая химия. В 2-х т. – Москва : Мир, 1978. – I т. – 842 с. II т. – 888 с.
- 5 Терней А. Современная органическая химия. В 2-х т. – Москва : Мир, 1979. – I т.–678 с.– II т. – 651 с.
- 6 Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структуры. В 4-х т. – Москва : Мир, 1987. – I т. – 381 с. II т. – 504 с. III т. – 459 с.– IV т. – 468 с.
- 7 Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. В 2-х т. – Москва : Химия, 1974. – I т. – 624 с. – II т. – 744 с.
- 8 Петров А. А., Бальян Х. Т., Трощенко А. Т. Органическая химия. – Москва : Высш. Школа, 1981. – 591 с.
- 9 Болесов И. Г., Зайцева Г. С. Задачи и упражнения по органической химии / URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/bolesov/welcome.html>.
- 10 Резников В. А. Сборник задач и упражнений по органической химии / URL: <http://orgchem.nsu.ru/lit/zadachnik.htm>.
- 11 Сарычева Т.А. и др. Сборник задач по органической химии с решениями. Углеводороды. – Томск : Томский политехн. ун-т, 2006. – Ч. 1. URL: http://window.edu.ru/resource/692/75692/files/sbornik_zadach_org_chem.pdf.
- 12 Альбицкая В. М., Серкова В. И. Задачи и упражнения по органической химии. – Москва : Высш. шк., 1983. – 207 с.
- 13 Сборник задач по органической химии / Под ред. А. Е. Агрономова. – Москва : МГУ, 2000. – 160 с.
- 14 Смолина Т. А., Васильева Н. В. Практические работы по органической химии. – Москва : Просвещение, 1986. – 303 с.

Ольга Михайловна Плотникова

**НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ:
АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ, ДИЕНЫ**

Методические указания
к практическим и лабораторным работам
по курсу «Органическая химия»
для студентов направления 04.05.01
«Фундаментальная и прикладная химия»

Редактор Н.Н. Погребняк

Подписано в печать 10.12.18
Печать цифровая
Заказ №235

Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л.
Тираж 25

Бумага 65 г/м²
Уч.-изд. л.
Не для продажи

БИЦ Курганского государственного университета.
640020, г. Курган, ул. Советская, 63/4.
Курганский государственный университет.