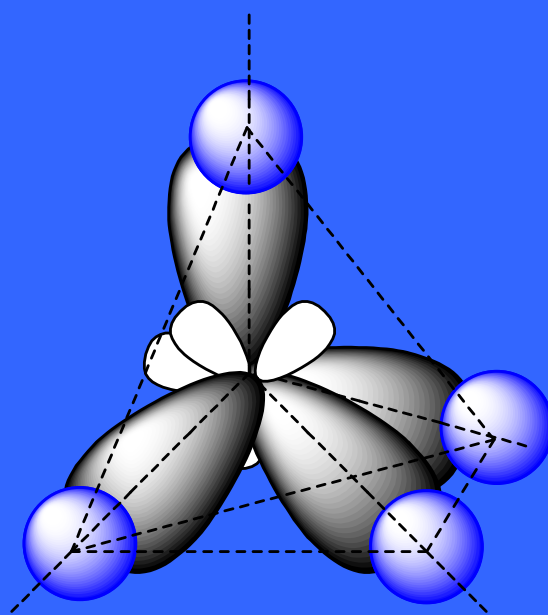


В.В. Чадина, Т.В. Аниськова

АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Учебное пособие



2009

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное агентство по образованию

Саратовский государственный технический университет

В.В. Чадина, Т.В. Аниськова

АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

**Учебное пособие по органической химии
для студентов химико-технологических
специальностей**

Саратов 2009

УДК 547.21; 547.313; 547.314; 547.315

ББК 24. 23

Ч-13

Рецензенты:

Кафедра «Органическая и биоорганическая химия»
Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
«Общая, биоорганическая и фармацевтическая химия»
Саратовского государственного медицинского университета
П.В. Решетов

Одобрено

редакционно-издательским советом
Саратовского государственного технического университета

Чадина В.В.

Ч-13 Алифатические углеводороды: учеб. пособие / В.В. Чадина,
Т.В. Аниськова. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2009. 100 с.
ISBN 978-5-7433-2035-6

Данное учебное пособие посвящено алифатическим углеводородам: предельным и непредельным, особое внимание отведено строению молекул, получению и химическим свойствам соединений, рассмотрению механизмов некоторых реакций. В отдельной главе дано представление о некоторых химических процессах, протекающих в организме человека и окружающей среде, рассматриваются источники и влияние различных постоянных органических веществ на состояние живых организмов и природной среды в целом.

Включенные в учебное пособие задания для самоконтроля позволяют оценить усвоение полученных знаний. В словаре терминов приведены основные понятия, наиболее часто употребляемые в химии алифатических углеводородов. Пособие предназначено для студентов технических, аграрных вузов, изучающих органическую химию и экологию.

Главы 1-3, 5, 7 написаны доцентом В.В. Чадиной, главы 4 и 6 (задачи) – ассистентом Т.В. Аниськовой.

УДК 547.21; 547.313; 547.314; 547.315

ББК 24. 23

© Саратовский государственный
технический университет, 2009

ISBN 978-5-7433-2035-6

© Чадина В.В., Аниськова Т.В., 2009

ВВЕДЕНИЕ

В XXI веке вопрос гармоничного взаимодействия технически развитого общества с природой по-прежнему остается одним из важнейших. Эта проблема стала настолько значимой, что привлекает внимание не только специалистов-экологов, но и ученых смежных естественных наук – химии и биологии.

Особое внимание уделяется органической химии, как науке, позволяющей обеспечивать людей высококачественным питанием, биологически активными веществами для лечения и профилактики заболеваний, немаловажное место занимает и проблема защиты окружающей среды.

Именно органическая химия является одной из наиболее быстро развивающихся химических дисциплин, всесторонне влияющих на жизнь человека. Известно, что число органических соединений чрезвычайно велико и по некоторым данным достигает порядка 18 млн.

Углеводороды – это простейшие органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода. Они имеют простой состав и наиболее многочисленны среди других классов органических соединений. Путем замены в молекулах углеводородов атомов водорода на различные атомы и группы атомов можно получить другие классы органических соединений: галогенпроизводные, нитросоединения, спирты и т.д.

Многочисленную группу углеводородов подразделяют на **алифатические** и **ароматические**.

Алифатические, в свою очередь, делятся на две подгруппы:

- насыщенные или предельные;
- ненасыщенные или непредельные.

В **предельных углеводородах** все валентности углерода использованы на соединение с соседними атомами углерода и соединение с атомами водорода. **Непредельными** называются углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойными или тройными связями. Классификация углеводородов систематизирована в табл. 1.

Таблица 1

Общая характеристика углеводородов

| Группа углеводородов | Степень насыщенности | Ациклические или циклические |
|----------------------|----------------------|------------------------------|
| Алканы | насыщенные | ациклические |
| Алкены | ненасыщенные | ациклические |
| Алкины | ненасыщенные | ациклические |
| Алкадиены | ненасыщенные | ациклические |
| Ароматические | ненасыщенные | циклические |

1. АЛКАНЫ

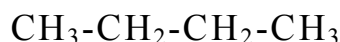
Алканы – это ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, в молекулах которых атомы углерода соединены между собой простыми σ -связями.

Алканы образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} , где n – число углеродных атомов.

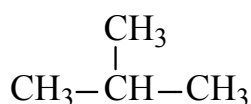
Химическая стойкость предельных углеводородов к таким реагентам, как сильные кислоты и основания, дала возможность называть их **парафинами** – от латинского названия «*parum affinis*», что значит «малое сродство» (к различным химическим веществам).

1.1. Изомерия алканов

В органической химии различают углеводороды **нормального строения**, в которых атомы углерода последовательно связаны друг с другом, образуя неразветвленную цепь. Чтобы подчеркнуть это, впереди названия алкана ставят соответствующую букву: например: *n*-бутан

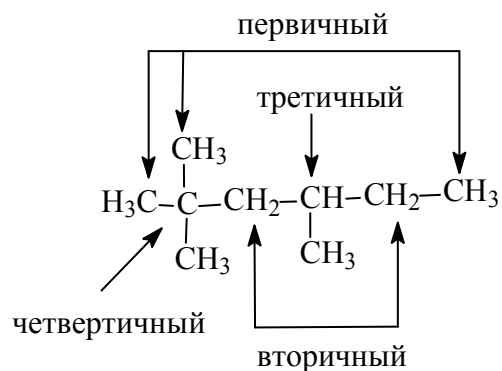


и **разветвленного строения (изостроения)**, в которых есть точки разветвления: например изобутан (*i*-бутан).



Вещества, имеющие одинаковые составы и молекулярные массы, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами, называются **изомерами**.

Разветвленные углеводороды рассматривают как продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода нормального строения. В связи с этим различают первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода. Они имеют разное число связей с соседними углеродными атомами: одну, две, три или четыре.



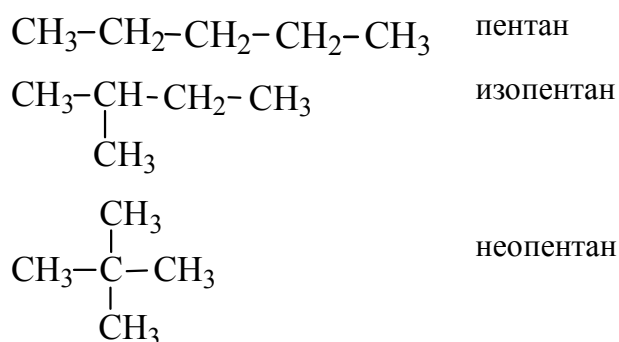
Как видно из предложенной структуры, **полные структурные формулы** громоздки при изображении сложных молекул, но удобны для понимания при рассмотрении свойств и изучения механизмов реакций.

В **сжатой структурной формуле** обозначение некоторых или всех ковалентных связей опускают, а идентичные группы записывают в скобках, указывая число этих групп, тогда записанная выше формула примет вид: $\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Брутто-формулы указывают лишь на состав молекулы и не дают представления о ее структуре, например, брутто-формула молекулы, рассмотренной выше – C_9H_{20} .

Для алканов характерна структурная изомерия – **изомерия углеродного скелета**.

Алканы с числом атомов углерода равным одному, двум и трем ($n=1-3$) существуют только в виде одного изомера. Бутан ($n=4$) имеет уже два изомера, пентан ($n=5$) – три. С увеличением числа атомов углерода число изомеров резко возрастает, например:



1.2. Номенклатура алканов

Номенклатура – это свод правил и указаний, по которым осуществляется название соединений.

Алканы являются ключевым классом соединений органической химии, т.к. их названия лежат в основе номенклатуры всех органических веществ.

Желая показать сходство всех предельных углеводородов с их родоначальником, носящим название **метан**, всем этим углеводородам дали названия, имеющие окончания **–ан**. Наименования первых трех гомологов метана – этана, пропана и бутана – возникли более или менее случайно. Начиная с пентана, названия углеводородов производятся от греческих или латинских названий чисел, соответствующих числу атомов углерода в соединении. Основные используемые названия приведены в табл. 2.

Таблица 2

Структурные и молекулярные формулы и названия некоторых алканов

| Название | Молекулярная формула | Структурная формула |
|-------------------|------------------------------|---|
| Метан | CH_4 | CH_4 |
| Этан | C_2H_6 | $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ |
| Пропан | C_3H_8 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| <i>n</i> -Бутан | C_4H_{10} | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| <i>n</i> -Пентан | C_5H_{12} | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$ |
| <i>n</i> -Гексан | C_6H_{14} | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$ |
| <i>n</i> -Гептан | C_7H_{16} | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$ |
| <i>n</i> -Октан | C_8H_{18} | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_3$ |
| <i>n</i> -Нонан | C_9H_{20} | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3$ |
| <i>n</i> -Декал | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH}_3$ |
| <i>n</i> -Ундекал | $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$ |
| <i>n</i> -Додекал | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$ |

Алкильные радикалы

При отрыве от соответствующего предельного углеводорода атома водорода можно получить различного вида **радикалы (заместители)**. Радикалов существует большое количество и они весьма разнообразны. Эти названия заместителей используются во всех типах номенклатуры.

Радикалы называются по тем углеводородам, из которых они образуются, окончание названий при этом меняется на **–ил**. Радикалы, являющиеся остатками алканов, называют алкилами, их часто обозначают буквой R или Alk. Часто употребляемые названия радикалов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Названия простейших радикалов

| Структурная формула радикала | Название | Структурная формула радикала | Название |
|---|------------|--|------------------------|
| CH_3- | метил | $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ | изобутил |
| CH_3-CH_2- | этил | $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ | трет-бутил |
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ | пропил | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ | пентил (амил) |
| $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$ | изопропил | $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ | изопентил (изоамил) |
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ | бутил | $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ | неопентил |
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$ | втор-бутил | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ | трет-пентил |

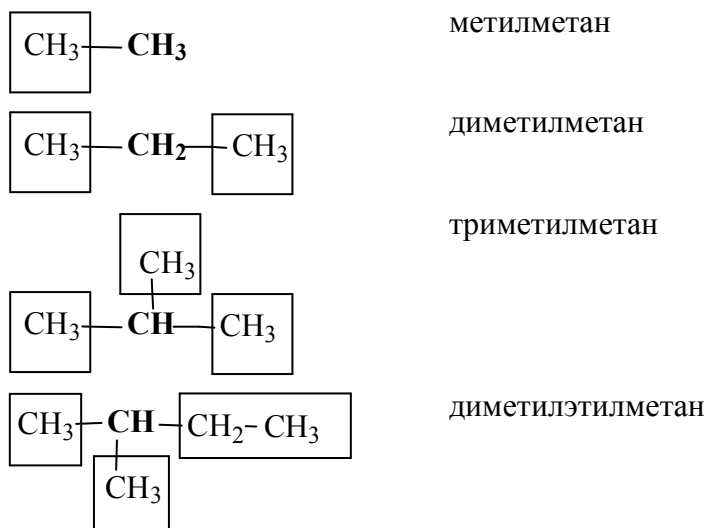
Изначально, когда количество органических веществ было небольшим, использовалась **эмпирическая (тривиальная) номенклатура** – это случайные названия органических соединений.

По мере развития органической химии увеличивалось число изучаемых соединений, возрастала их сложность. В связи с этим усложнялись и их названия, возникала острая необходимость в универсальных названиях. Так возникла **рациональная номенклатура**. Однако в рациональном названии имеется только частичное указание на структуру вещества.

Углеводороды в этой номенклатуре рассматриваются как производные метана, у которого один или несколько атомов водорода замещены на радикалы.

Если в формуле присутствуют одинаковые радикалы, то их число указывают с помощью греческих числительных: два – ди, три – три, четыре – тетра, пять – пента.

Заместители перечисляются в порядке возрастания их сложности, например:



В современных химических журналах широко применяют номенклатуру, основанную на рекомендациях Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC).

Согласно **номенклатуре ИЮПАК**, если органическое соединение имеет сложное строение, то при составлении названия необходимо придерживаться следующих правил:

- 1) выбрать самую длинную цепь;
- 2) нумерацию начинать с того конца, где ближе располагается радикал (разветвление);
- 3) если в цепи находится несколько ответвлений, то цепь нумеруется таким образом, чтобы сумма заместителей была наименьшей;
- 4) если есть возможность выбрать несколько цепей одинаковой длины, то выбирается та, в которой содержится наибольшее число ответвлений;
- 5) записать номер углеродного атома, с которым связан радикал, начиная с простейшего, затем название этого радикала; если в формуле содержится несколько одинаковых радикалов, то их положение указывается цифрами через запятую, а число радикалов обозначают приставками (ди-, три-, тетра-);
- 6) старшинство радикалов определяется по алфавиту;
- 7) в конце записывают название углеводорода, соответствующее самой длинной цепи.

Гибридные орбитали находятся на максимальном расстоянии друг от друга, за счет сил электростатического отталкивания, образуя прочную молекулу в виде тетраэдра с четырьмя одинаковыми связями, валентный угол между осями гибридных орбиталей составляет $109^{\circ}28'$ (рис. 2).

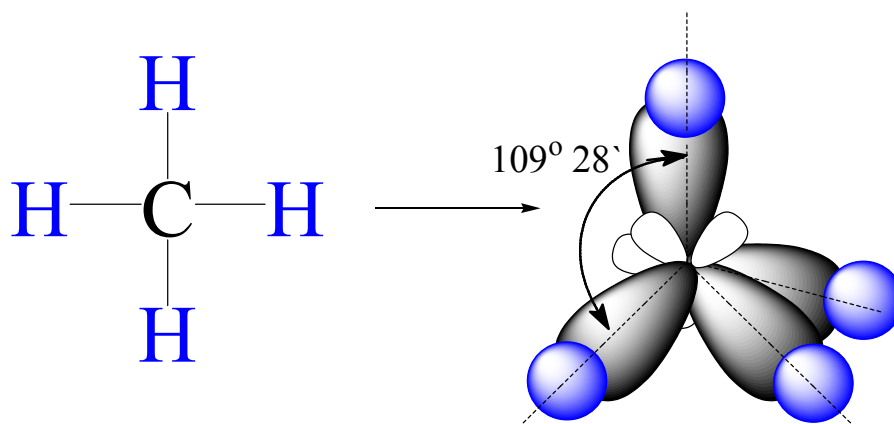


Рис. 2. Пространственное строение метана

Этан представляет собой как бы две соединенные молекулы метана, где одна связь С-Н заменена на связь С-С (рис. 3).

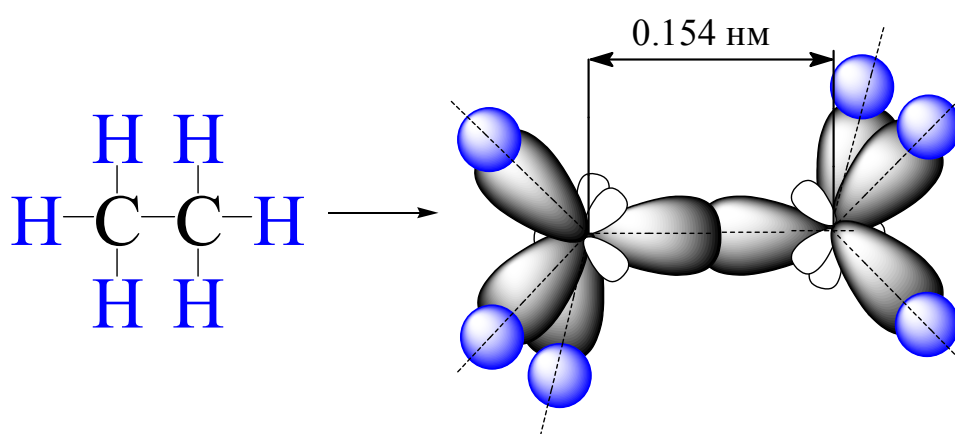


Рис. 3. Пространственное строение этана

Длина С-С-связи в молекуле этана составляет 0.154 нм, энергия связи – 350 кДж.

Пространственная структура гомологов метана определяется возможностью свободного вращения фрагментов этих молекул вокруг углерод-углеродных связей. При таком вращении молекула приобретает определенную геометрию (конформацию). Если дать более точное определение: **конформации** – это структуры молекулы, различающиеся степенью поворота ее фрагментов относительно простой связи.

Для изображения различных конформаций используются **проекция Ньюмена**. Проекцию Ньюмена можно построить вдоль любой С-С-связи в алкане (например, бутане). Для этого выбирают удобную для рассмотрения связь. Атом, находящийся ближе к наблюдателю (на рис. 4 и 5 это углерод 2) обозначают точкой, а дальний (на рис. 4 и 5 это углерод 3) – кружком.

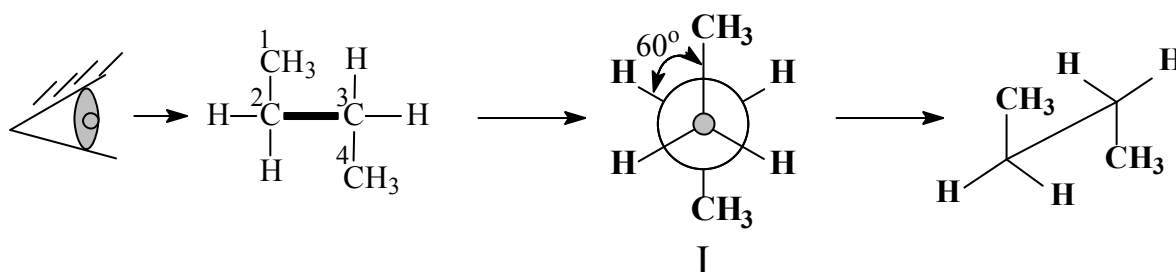


Рис. 4. Построение проекций Ньюмена (заторможенная конформация)

Конформация I называется заторможенной, в ней группы соседних атомов максимально удалены друг от друга. В такой конформации двугранный угол равен 60° . Рядом показано **пространственное расположение** заместителей в заторможенной конформации (проекция типа «лесопильные козлы»).

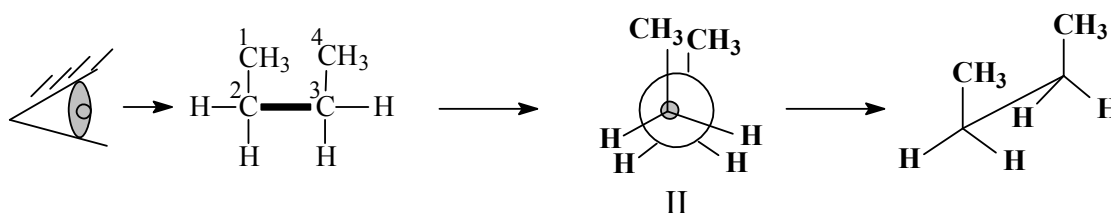


Рис. 5. Построение проекций Ньюмена (заслоненная конформация)

Конформация II называется заслоненной. В ней группы соседних атомов находятся одна за другой. В заслоненной конформации двугранный угол равен 0° . Она является менее выгодной для молекулы. Пространственное расположение заслоненной конформации также представлено на рис. 5.

Конформации одного соединения различаются только степенью поворота фрагментов молекулы, так, представленная молекула *n*-бутана претерпевает большое число конформационных переходов. Ниже представлены шесть ее конформаций (заторможенные – I-III и заслоненные – IV-VI, рис. 6а).

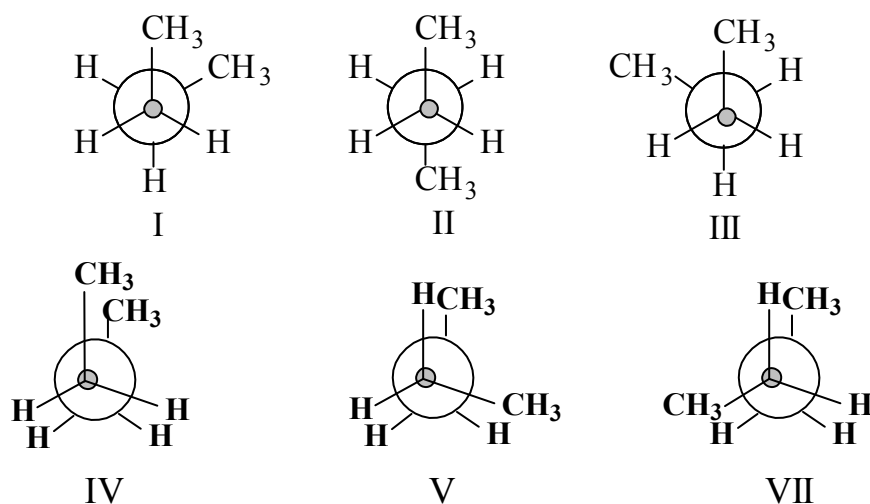


Рис. 6а. Возможные варианты конформаций бутана

В молекуле бутана в качестве основной связи можно выбрать и связь 1-2, в этом случае конформации будут выглядеть следующим образом (рис. 6б):

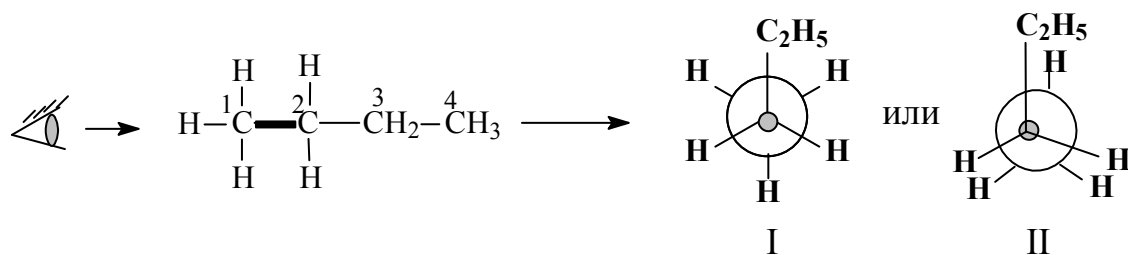


Рис. 6б. Возможные варианты конформаций бутана

При более детальном рассмотрении видно, что в этом случае возможны лишь две конформации. Изучение строения бутана по 1,2-связи имеет лишь теоретическое значение и рассматривается для приобретения навыков построения проекций Ньюмена.

1.4. Способы получения алканов

1.4.1. Природные источники алканов

Природный газ и нефть в настоящее время являются основными источниками алканов в промышленности.

Природный газ богат метаном (его содержание достигает 98%). Газообразные алканы также встречаются в местах нефтяных отложений (попутный газ). Содержание метана в попутном газе достигает 75-85%. В заметных количествах в попутном газе присутствуют также этан и пропан.

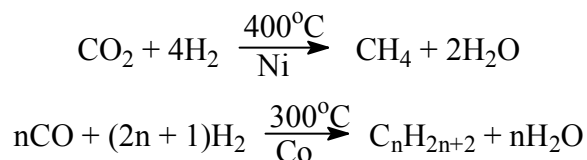
Нефть представляет собой жидкую смесь нескольких сотен углеводородов, более трети из которых – алканы.

Алканы с небольшим числом атомов (до одиннадцати включительно) можно выделить фракционной перегонкой природного газа, бензиновой фракции нефти, а также получить гидрированием угля, оксида и диоксида углерода.

1.4.2. М е т о д ы с и н т е з а

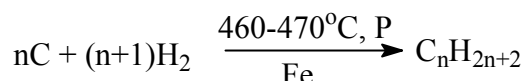
Каталитическое гидрирование CO₂ и CO

Гидрирование оксидов углерода в различных условиях ведет к получению алканов. Следует отметить возможность использования смеси оксида углерода (II) и водорода («синтез-газ») для получения алканов по методу **Фишера-Тропша**.



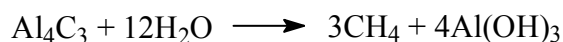
Каталитическая гидрогенизация угля

Каталитическая гидрогенизация угля получила название «ожигение» угля: твердый каменный уголь измельчают и гидрированием превращают в смесь жидких алканов.



Гидролиз метанидов

Карбиды, содержащие в своем составе анионы C⁻⁴, называют метанидами (Be₂C, Al₄C₃). Метаниды при взаимодействии с водой образуют только один алкан – метан.

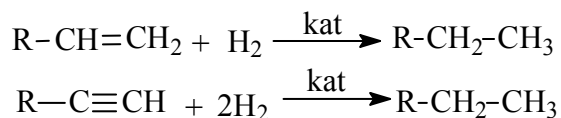


Каталитическое гидрирование

Каталитическое гидрирование этиленовых или ацетиленовых углеводородов позволяет получать предельные углеводороды, начиная с пентана, при этом получают алканы с тем же числом углеродных атомов и

таким же строением углеродного скелета, что и в исходных непредельных соединениях.

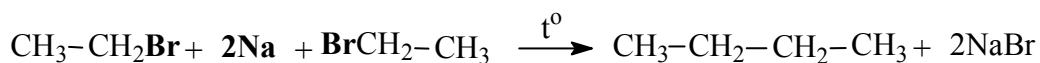
В качестве катализаторов применяют металлы (Pt, Pd, Ni) при обычных температуре и давлении, в случае использования никеля реакции проводят при повышенных давлении и температуре.



Гидрирование алкенов под невысоким давлением является важнейшим лабораторным способом получения алканов.

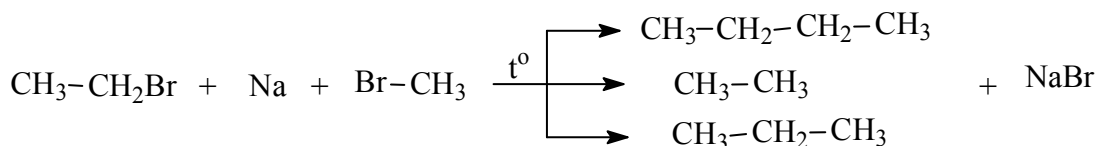
Реакция Вюрца

Синтез предельных углеводородов с небольшим числом углеродных атомов можно осуществить действием щелочного металла (например, натрия) на их галогенпроизводные. Однако это удобно лишь для синтеза симметричных алканов.



Особенностью реакции Вюрца является образование алкана с удвоенным числом углеродных атомов по сравнению с исходным веществом.

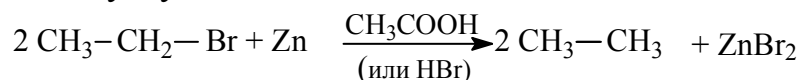
В том случае, если в реакцию вступают два или более алкилгалогенида, образуется смесь алканов, например:



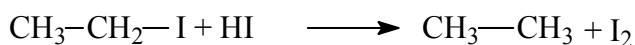
Однако такую смесь приходится разделять, что не всегда представляется возможным. Из-за этого смеси редко вводят в реакцию Вюрца.

Восстановление галогеналканов

В некоторых случаях удобным лабораторным способом получения алканов является восстановление галогеналканов действием цинка в водной минеральной или уксусной кислоте.

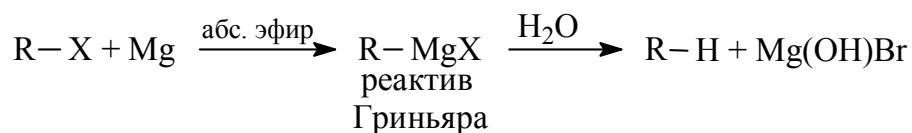


Реакцию можно осуществить и непосредственным взаимодействием галогенпроизводных соединений с HI.



Разложение реактивов Гриньяра водой

Разложение реагентов Гриньяра водой также приводит к образованию алканов.

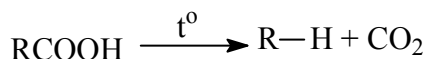


R = CH₃, C₂H₅ и другие алкильные радикалы

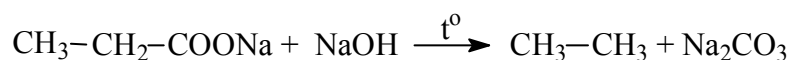
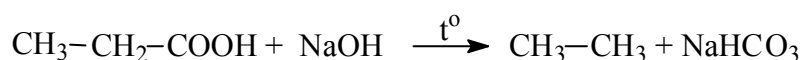
В двух последних реакциях число атомов углерода в молекуле получившегося алкана равно числу атомов в исходном соединении.

Декарбосилирование карбоновых кислот и их солей

Декарбосилирование карбоновых кислот является общим способом получения углеводородов и осуществляется простым прокаливанием смеси веществ.



Насыщенные углеводороды в ряде случаев удобнее получать сплавлением солей или самих карбоновых кислот со щелочами. В этом случае происходит декарбосилирование соответствующей соли или кислоты.



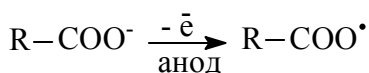
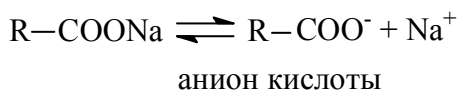
натриевая соль
пропановой кислоты

этан

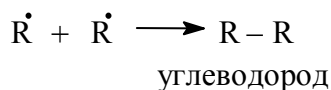
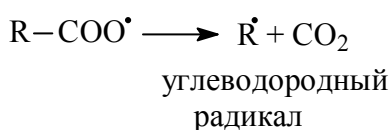
Углеродная цепь получаемого алкана будет на один атом углерода меньше, чем у исходной кислоты.

Декарбосилирование солей карбоновых кислот осуществляется и при электролизе солей карбоновых кислот. Эту реакцию также называют **реакцией Кольбе**. В этом случае после электролиза соли анионы кислоты отдают электроны на аноде с образованием свободных радикалов, которые

отщепляют CO_2 и объединяются в более сложные молекулы предельных углеводородов.



радикал кислоты



Крекинг (расщепление)

Низшие предельные углеводороды можно получить из алканов с большим числом углеродных атомов при действии высокой температуры и повышенного давления. При этом крупные молекулы расщепляются на более мелкие молекулы предельных и непредельных углеводородов.

1.5. Физические свойства алканов

В гомологическом ряду алканов наблюдается постепенное изменение физических свойств: при нормальных условиях (25°C) первые четыре члена гомологического ряда алканов являются газообразными веществами, углеводороды с числом атомов от 5 до 15 – жидкости, алканы с числом атомов 16 и выше представляют собой твердые вещества.

Первые представители ряда: метан и этан – газы без цвета и запаха, метан в смеси с кислородом (в отношении по объему 1:2) образует взрывчатую смесь.

Легколетучие низшие углеводороды обладают специфическим запахом, схожим с запахом бензина.

Высшие представители этого ряда, входящие в состав масел и парафина, не имеют запаха, обладают малой летучестью.

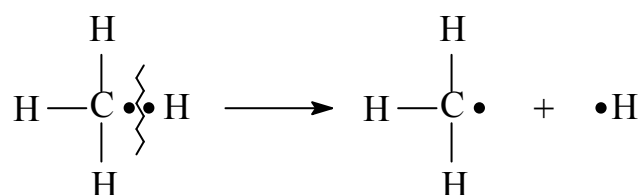
Алканы – вещества неполярные, практически нерастворимы в воде, в обычных органических растворителях растворяются хорошо.

Температуры кипения в гомологическом ряду возрастают. Изомеры с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой темпера-

туре, чем с разветвленной цепью. Это объясняется меньшим взаимодействием между молекулами с разветвленной цепью в жидком состоянии: ответвления создают пространственные препятствия для сближения молекул. Температуры плавления и плотность в ряду предельных углеводородов также возрастают.

1.6. Химические свойства алканов

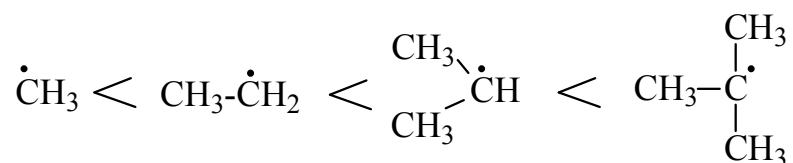
Химические превращения алканов могут протекать либо в результате гомолитического разрыва углерод-углеродной связи, либо за счет отрыва атомов водорода, также гомолитического, с последующим замещением их другими атомами.



Процессы расщепления С-С и С-Н связей с образованием свободных радикалов требуют большой энергии активации и при обычной температуре протекают только в присутствии катализатора. Алканы являются устойчивыми соединениями, т.к. все их связи – это наиболее прочные σ -связи.

Место вступления заместителя в молекулу предельного углеводорода определяется вероятностью образования и стабильностью радикала.

Устойчивость (стабильность) радикалов в представленном ряду возрастает:



Это происходит за счет делокализации неспаренного электрона с участием метильных групп, связанных с радикальным центром.

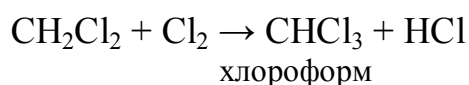
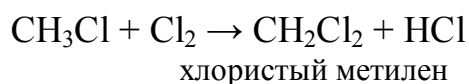
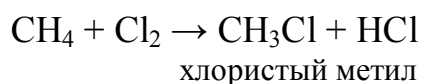
На устойчивость радикалов влияет и объем заместителей, расположенных при атоме углерода, который является радикальным центром: чем больше заместителей окружает реакционный центр, и чем они крупнее, тем больше затрудняется подход реагирующего агента.

Галогенирование

Замещение водородных атомов галогенами – одна из наиболее характерных реакций алканов. Скорость галогенирования в ряду F-Cl-Br-I резко снижается: если со свободным фтором реакция протекает со взрывом, то йод используется в таких реакциях как ингибитор, обрывающий цепь, при образовании йодоводорода (HI), который служит сильным восстановителем, реакция идет в обратную сторону.

Наибольшее практическое значение имеют хлорирование и бромирование алканов.

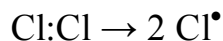
Хлор взаимодействует с предельными углеводородами только под воздействием УФ-излучения ($h\nu$), нагревании ($250-300^\circ\text{C}$) или присутствии катализатора. Например, в ходе реакции метана с хлором происходит последовательное замещение всех атомов водорода на галоген:



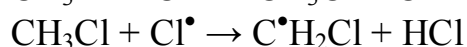
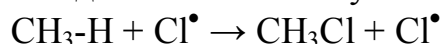
Галогенирование осуществляется по механизму **радикального замещения** (S_R). Обычно продуктами реакции является смесь веществ различной степени замещенности.

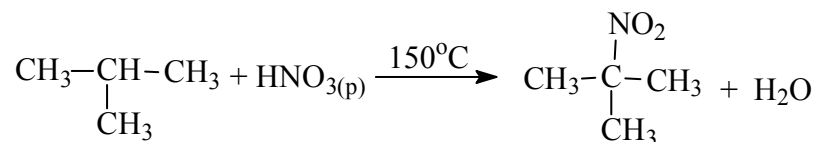
Ниже представлен механизм реакции хлорирования:

I этап – зарождение цепи – состоит в образовании свободных атомов хлора, может осуществляться термически ($250-450^\circ\text{C}$) и фотохимически (при комнатной температуре, освещении с $\lambda=340$ нм).

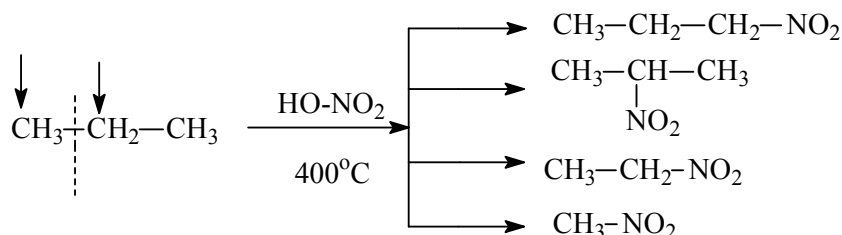


II этап – рост цепи – включает образование метильных радикалов и их взаимодействие с молекулой хлора.

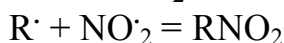
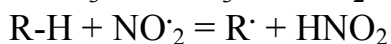
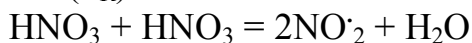




б) Парофазное нитрование осуществляется при температуре 350-400°C, за счет повышения температуры **избирательность теряется**, реакция протекает с частичным крекингом и образуется смесь продуктов:



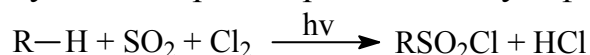
Нитрование алканов осуществляется по механизму радикального замещения (S_R):



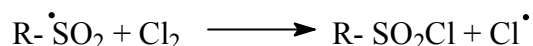
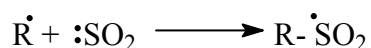
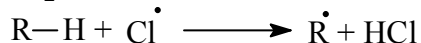
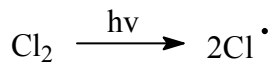
Также алканы можно нитровать в жидкой или газовой фазе с применением тетраоксида азота N_2O_4 .

Сульфохлорирование

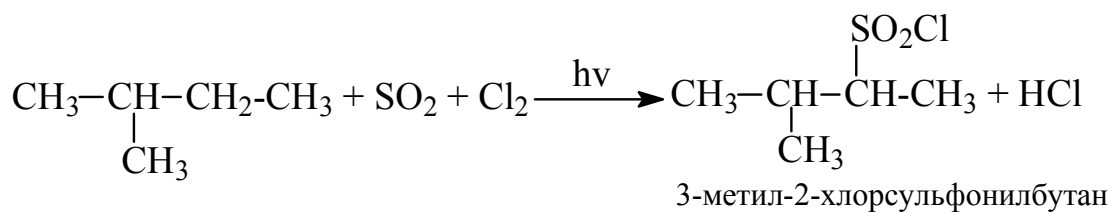
Сульфохлорирование алканов осуществляется при УФ-облучении, при комнатной температуре и носит название **реакции Рида**. В качестве продуктов при этом получают хлорангидриды алкансульфокислот.



Протекает сульфохлорирование как цепной радикальный процесс:

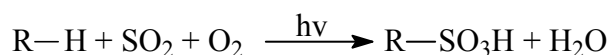


Особенностью реакции является то, что при наличии в молекуле углерода атомы водорода первичных, вторичных и третичных атомов углерода атомы водорода при третичном углеродном атоме замещению не подвергаются.



Сульфоокисление

Сульфоокисление алканов при УФ-облучении также протекает как радикально-цепной процесс в соответствии с уравнением:

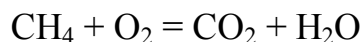


Окисление

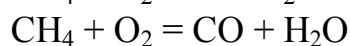
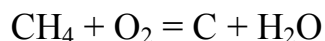
Парафины устойчивы к действию таких сильных окислителей, как хромовая кислота и перманганат калия.

При нагревании с KMnO_4 может происходить расщепление C-C-связей с образованием смеси органических кислот. Продукты окисления алканов в этом случае используются в изготовлении мыла, смазочных масел.

При высокой температуре в сочетании с кислородом происходит воспламенение, при этом окисление (сгорание) предельных углеводородов может быть полным:



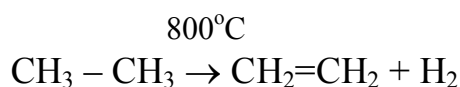
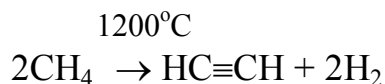
или частичным:

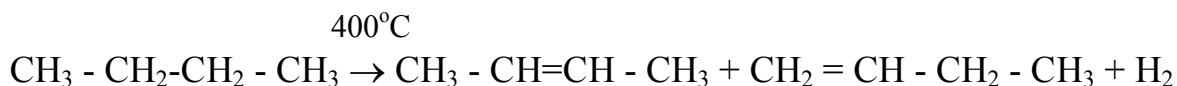


Газообразный O_2 при комнатной температуре алканы не окисляет.

Термолиз

При действии на алканы высоких температур образуются ненасыщенные углеводороды с двойными и тройными связями.





Термолиз протекает по радикальному механизму. Последняя реакция осуществляется в присутствии катализатора ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Можно сделать вывод, что такие реакции осуществляются образованием различных продуктов в зависимости от условий. К термическим реакциям алканов также относятся крекинг и риформинг.

2. АЛКЕНЫ

Алкены – это ненасыщенные углеводороды, содержащие в своем составе двойную связь.

Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

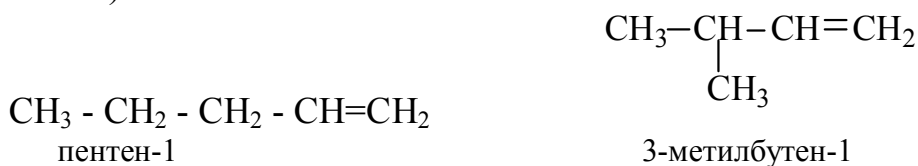
Другое название этой группы – олефины. Это название возникло исторически: при первоначальном открытии и знакомстве с этиленом было обнаружено, что он, соединяясь с хлором, образует жидкое маслянистое вещество (хлористый этилен $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), что и послужило поводом назвать этилен по латыни *gaz olefiant* – «масляный газ».

Родоначальник рода – этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

2.1. Изомерия алкенов

В связи с особенностями строения для алкенов характерны три типа изомерии:

Изомерия углеродного скелета используется в зависимости от того, является ли цепь разветвленной или неразветвленной (аналогично изомерии алканов).



Изомерия положения кратной связи связана с положением $\text{C}=\text{C}$ -связи в цепи.

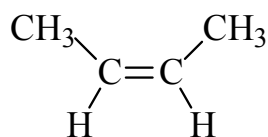


Так как фрагменты молекулы алкена не имеют возможности вращаться относительно $\text{C}=\text{C}$ -связи, заместители при углеродных атомах этой

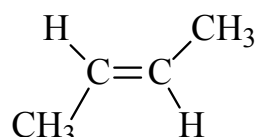
связи могут располагаться как по одну, так и по разные стороны, по этой причине возникает **цис-транс-изомерия**.

Изомеры различаются расположением заместителей относительно двойной связи и называются **геометрическими изомерами**.

Если у геометрического изомера заместители находятся по одну сторону от двойной связи, то его называют *цис*-изомер, если по разные стороны – *транс*-изомер.

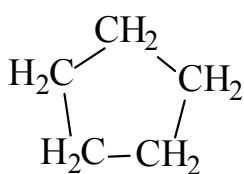


цис-бутен-2

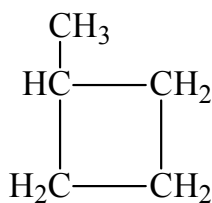


транс-бутен-2

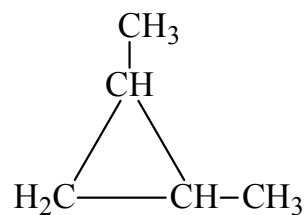
Алкенам изомерны циклоалканы. Например, помимо нециклических изомеров, рассмотренных выше, пентен-1 имеет следующие циклические изомеры:



циклопентан



метилциклобутан



диметилциклопропан

2.2. Номенклатура алкенов

Название по тривиальной номенклатуре первого представителя алкенов – этилен, оно используется довольно часто.

По рациональной номенклатуре названия этиленов строятся от названия первого представителя гомологического ряда (этилена), а каждое последующее соединение называется как производное от него, с заменой атомов водорода в этилене на алкильные радикалы. Заместители перечисляются в порядке возрастания сложности, приставками указывают число заместителей.

Если два алкильных радикала находятся по одну сторону от двойной связи, такие алкены называются **несимметричными**, а если по разные – **симметричными**. Названия некоторых соединений представлены в табл. 4.

Таблица 4

Названия отдельных представителей алкенов

| Формула | Название по рациональной номенклатуре | Тривиальные названия |
|--|---------------------------------------|----------------------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | этилен | этилен |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ | метилэтилен | пропилен |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | симм-метилизопропилэтилен | - |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | несимм-метилэтилэтилен | - |

Согласно номенклатуре ИЮПАК, для алкенов действуют следующие правила:

- 1) за главную цепь принимают самую длинную цепь, включающую двойную связь;
- 2) нумерацию цепи начинают с того конца, где ближе двойная связь;
- 3) названия алкенов строятся от названий аналогичных алканов с заменой окончания –ан на –ен, цифрой показывают положение кратной связи;
- 4) количество и положение заместителей показывается приставками и цифрами аналогично алканам.

Сам этилен по номенклатуре ИЮПАК называется этен.

Согласно американской номенклатуре цифра обозначающая положение двойной связи, располагается перед названием-основой, например 1-бутен. В русской версии номенклатуры цифра записывается после названия, например бутен-1. По правилам номенклатуры ИЮПАК цифра ставится между корнем и окончанием: бут-1-ен (табл. 5).

Таблица 5

Названия некоторых алкенов по номенклатуре ИЮПАК

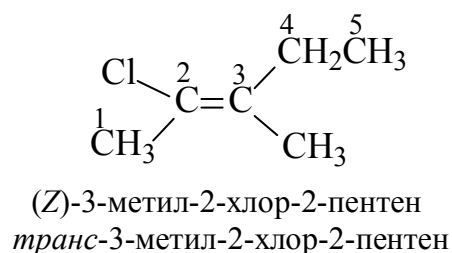
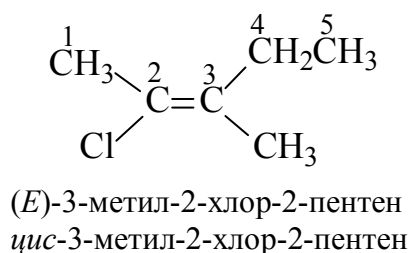
| Формула | Название номенклатуре ИЮПАК |
|--|-----------------------------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ | пропен-1 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 4-метилпентен-2 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | бутен-1 |
| $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | бутен-2 |

Как было сказано ранее, стереоизомеры можно называть в соответствии с *цис-транс*-изомерией, рассматривая расположение заместителей относительно двойной связи. Часто *цис-транс*-номенклатура не позволяет однозначно назвать геометрические изомеры алкенов. Более универсальной является *E, Z*-номенклатура, рекомендуемая правилами ИЮПАК.

***E*-изомеры** – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по разные стороны относительно двойной связи (от нем. «entgegen» - напротив). Ряд старшинства заместителей определяется правилами, приведенными в приложении.

***Z*-изомеры** – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по одну сторону относительно двойной связи (от нем. «zusammen» - вместе).

Обозначения *E*- и *Z*- ставят перед названием соединения по номенклатуре ИЮПАК и заключают в скобки (обозначения *цис*- и *транс*- в скобки не заключают).



2.3. Строение алкенов

Атомы углерода в алкенах находятся в sp^2 -гибридном состоянии. При образовании молекулы этена атомы углерода переходят в возбужденное состояние, аналогично атомам углерода в алканах (рис. 7).

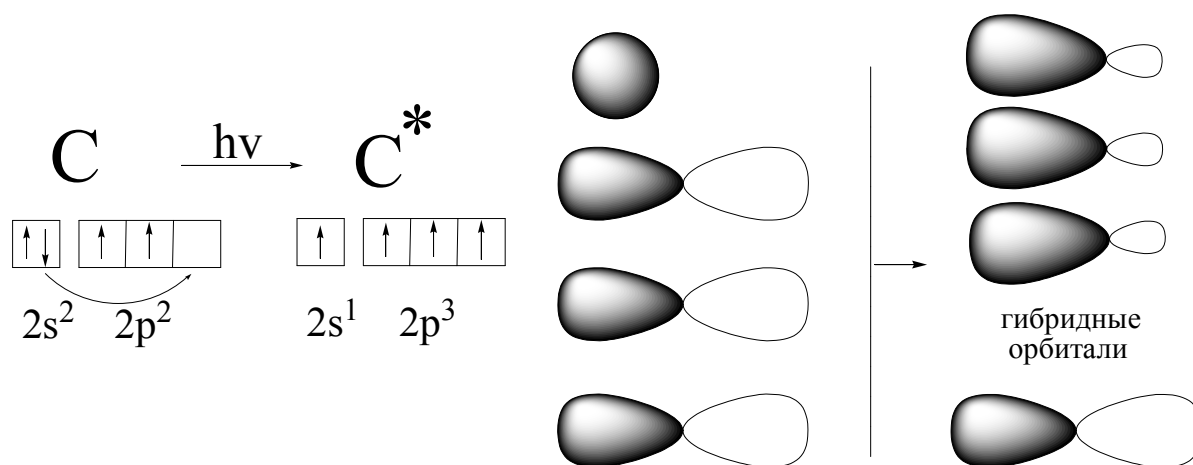


Рис. 7. Гибридизация атомов углерода в алкенах

Орбитали ненасыщенных углеводородных атомов претерпевают гибридизацию, но идет она несколько иначе, чем в насыщенных: в гибридизации участвуют только $1s$ - и $2p$ -электронных облака, а оставшееся одно негибридное $2p$ -электронное облако от каждого углерода в форме восьмерки располагается над и под плоскостью образующейся молекулы. Три гибридных облака составляют σ -связи (одна С-С и по две С-Н-связи у каждого углеродного атома). Молекула этилена представлена на рис. 8.

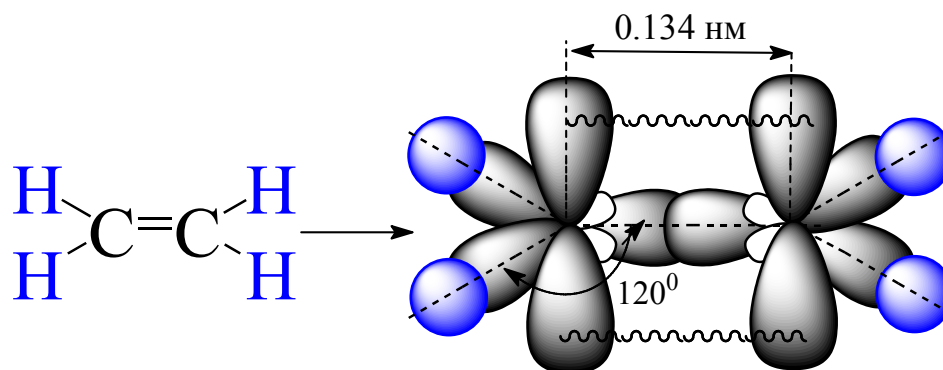


Рис. 8. Пространственное строение молекулы этилена

В молекуле этилена имеется пять σ -связей, расположенных в одной плоскости и составляющих каждая с соседней валентный угол 120° , форма расположения орбиталей – плоский треугольник, длина С=С связи – 0.134 нм, энергия связи – 611 кДж (рис. 9).

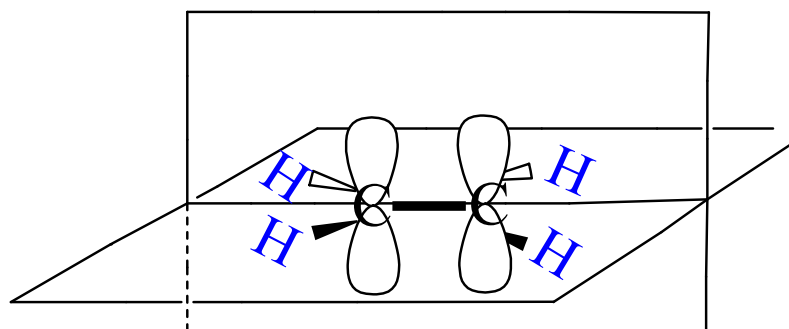


Рис. 9. Расположение связей в этилене по плоскостям

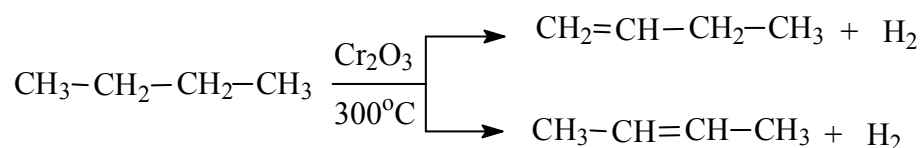
Непосредственно двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связи. Известно, что π -связь менее прочная, вследствие перекрывания электронных облаков вне плоскости молекулы.

2.4. Способы получения алкенов

Алкены как сырье для органического синтеза в природе практически не встречаются. Этилен и его гомологи в очень небольших количествах встречаются в природных газах и нефти в растворимом состоянии.

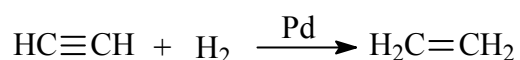
Дегидрирование и крекинг алканов

Этот промышленный способ является одним из наиболее распространенных способов получения алкенов и заключается в отщеплении водорода от алканов. Применяется в технике, катализатором этого процесса служит специальным способом приготовленный Cr_2O_3 .



Гидрирование алкинов

В некоторых случаях алкины получают легче, чем соответствующие им алкены, в этих случаях олефины получают частичным, «селективным» гидрированием алканов.

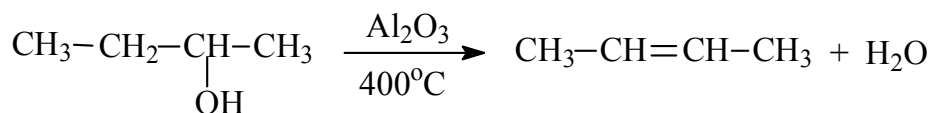
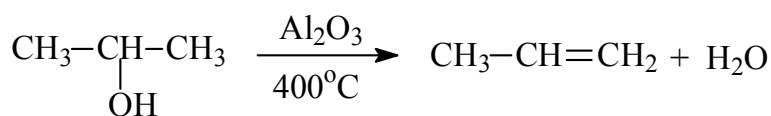


Дегидратация спиртов

Отщепление воды от спиртов является наиболее удобным и распространенным способом получения алкенов в лабораторных условиях. Дегидратация спиртов осуществляется в присутствии катализаторов: ZnCl_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 .

Причем если спирт несимметричный, то для отщепления воды необходимо применять правило Зайцева. При дегидратации симметричного спирта не имеет значения, с какой стороны отрывается атом водорода и правило Зайцева не используется.

Особенно легко отщепляют воду третичные спирты.

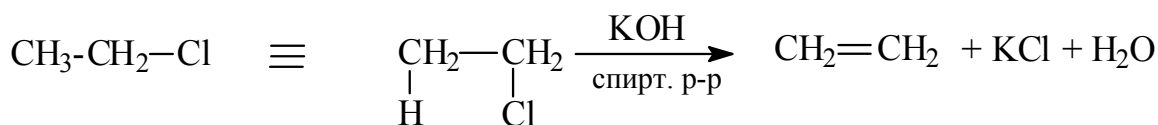


Правило Зайцева гласит: при дегидратации спиртов водород отщепляется преимущественно от наименее гидрированного (имеющего меньшее число атомов водорода) атома углерода, например:



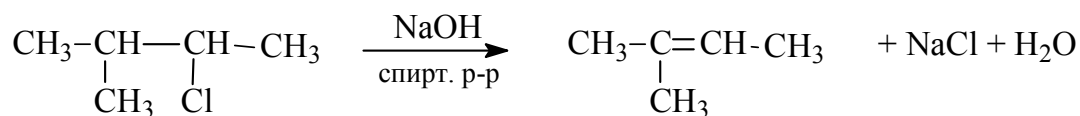
Дегидрогалогенирование производных алканов

Алкены можно получать дегидрогалогенированием моногалогенпроизводных алканов спиртовым раствором щелочи.



молекулу хлористого этила можно представить в следующем виде

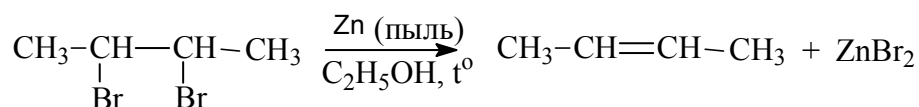
Процесс также идет в соответствии с правилом Зайцева.



Дегалогенирование вицинальных дигалогенпроизводных алканов

Вицинальные дигалогенпроизводные содержат атомы галогена у соседних углеродных атомов.

Эта реакция проводится действием катализатора (цинковой пыли) на 1,2-дигалогенпроизводные алканов в спиртовом растворе.



2.5. Физические свойства алкенов

Физические свойства ряда этиленовых углеводородов подобны свойствам соответствующих алканов: первые четыре представителя алкенов – газообразные вещества, высшие алкены, с числом атомов $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ – жидкости, обладающие малой растворимостью в воде.

Сам этилен – бесцветный газ, со сладковатым запахом, легче воздуха, малорастворимый в воде.

Физические характеристики этиленовых углеводородов зависят от пространственного строения, так, алкены с нормальной цепью кипят при более высокой температуре, чем разветвленные.

$$t_{\text{кип}} \text{ норм} > t_{\text{кип}} \text{ разв}$$

Перемещение $\text{C}=\text{C}$ -связи в центр молекулы вызывает увеличение температуры кипения. *Цис*-изомеры кипят при более высокой температуре, чем *транс*-изомеры.

$$t_{\text{кип}} \text{ цис} > t_{\text{кип}} \text{ транс}$$

2.6. Химические свойства алкенов

Химические свойства алкенов определяются строением двойной углерод-углеродной связи, которая может выступать как донор электронов, поэтому для алкенов характерны реакции электрофильного присоединения (Ad_E).

Для этиленовых углеводородов также возможны превращения с использованием инициаторов радикальных реакций, протекающих по механизму радикального присоединения (Ad_R).

Наличие метильных групп в алкенах способствует протеканию реакций по механизму радикального замещения (S_R), двойная связь при этом в продукте сохраняется.

2.6.1. Реакции электрофильного присоединения

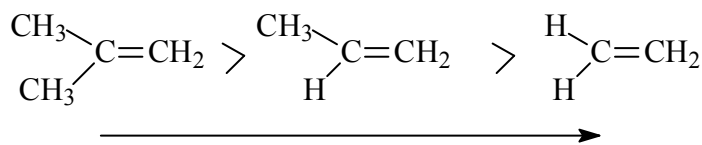
Электрофильным присоединением называют реакции присоединения, в которых атакующей частицей является электрофил.

Галогенирование

Алкены достаточно легко вступают в реакцию галогенирования, при этом скорость реакции зависит от природы галогена и строения алкена.

Так, со фтором реакция протекает с воспламенением, с хлором и бромом – спокойно, с иодом – очень медленно, на свету.

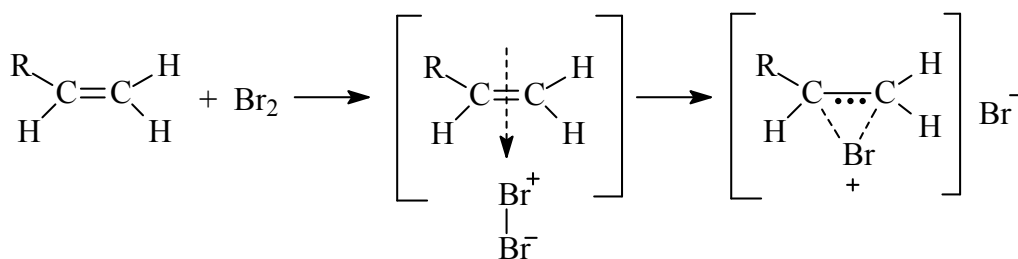
Известно, что чем больше алкильный заместитель при С=С-связи, тем легче протекает реакция, так, в ряду 2-метилпропен, пропен, этилен реакционная способность убывает.



Галогенирование алкенов, которое проводят в растворе в отсутствие инициаторов радикальных реакций, является типичным процессом электрофильного присоединения.

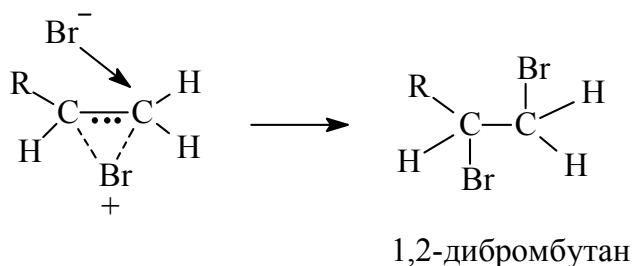
Такая реакция протекает по *мостиковому* механизму: атака галогена (брома) на олефин начинается с атаки положительно заряженного иона галогена двойной С=С-связи, при этом образуется *π-комплекс*. Существует предположение, что один из двух атомов галогена в симметрично построенной молекуле приобретает положительный заряд только в момент атаки.

Затем происходит одновременный разрыв старых связей и завязывание новых, с образованием промежуточного *σ-комплекса* – циклического бромониевого иона.



π-комплекс σ-комплекс

Заключительной стадией является присоединение бромид-иона (Br^-) к циклическому бромониевому иону.



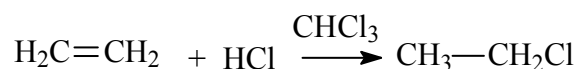
Так как одна сторона алкена экранирована в бромониевом ионе положительно заряженным атомом брома, бромид-ион может атаковать σ -комплекс только с противоположной стороны. По этой причине происходит *транс*-присоединение брома.

Гидрогалогенирование

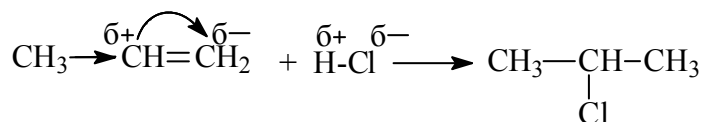
Гидрогалогенированием называют присоединение галогенводорода по кратной углерод-углеродной связи.

При осуществлении реакции в качестве растворителей используют неполярные пентан, бензол; из полярных – уксусную кислоту, хлороформ.

В случае этилена реакция протекает просто:

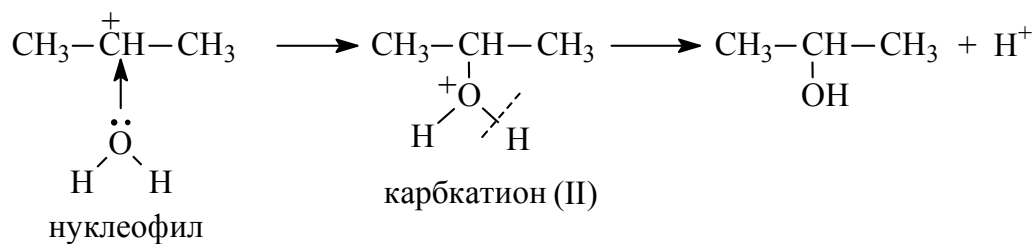


Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам происходит в соответствии с **правилом Марковникова**: при присоединении галогеноводорода к несимметричному алкену водород присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода.



В современной органической химии такое направление объясняется динамическим фактором, а именно, стабильностью промежуточных катионов, образующихся на первой стадии реакции: сначала происходит присоединение протона, с образованием вторичного катиона (I), либо первичного катиона (II).

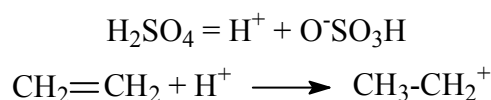
Впоследствии к карбокатиону (I) подходит молекула воды и атакует его неподделенной парой, принадлежащей атому кислорода.



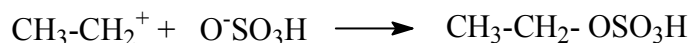
Для приобретения устойчивости карбокатиону (II) необходимо осуществить отщепление протона. Таким образом, катализатор высвобождается и образуется устойчивая молекула спирта.

Осуществить гидратацию алкенов можно присоединением серной кислоты и последующим гидролизом получившегося продукта.

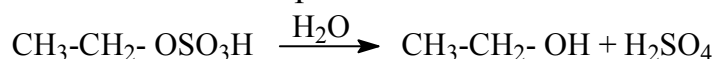
Реакция протекает в несколько стадий: сначала происходит диссоциация серной кислоты, с последующим присоединением протона к алкену.



Получившийся карбокатион взаимодействует с анионом кислоты, с образованием сложного эфира.



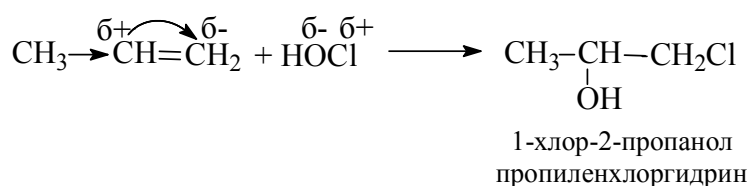
На этой стадии реакцию можно остановить, а можно путем гидролиза эфира получить одноатомный спирт.



Так, серная кислота взаимодействует с неразветвленными алкенами, в промышленности этим способом получают этиловый и изопропиловый спирты.

Присоединение хлорноватистой кислоты

Реакция взаимодействия алкенов с HOCl также подчиняется правилу Марковникова: отрицательно заряженный (электрофильный) хлор присоединяется к более гидрированному атому углерода.



В реакциях взаимодействия алкенов с хлорноватистой кислотой получают хлоргидрины.

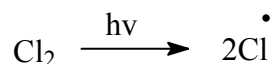
2.6.2. Реакции радикального присоединения

В условиях, способствующих гомолитическому разрыву связей (газовая фаза, освещение, повышенная температура, присутствие пероксидов), присоединение галогенов и галогеноводородов к алкенам протекает по радикальному механизму (Ad_R).

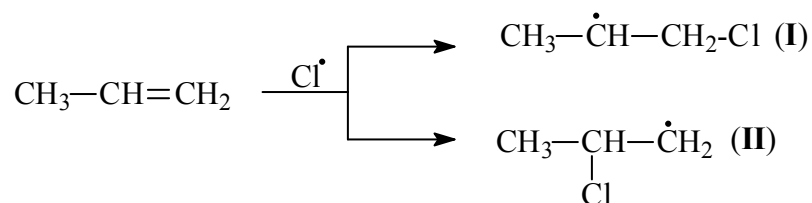
Галогенирование

При освещении, повышенной температуре, присутствии перекисей, т.е. в условиях, способствующих гомолитическому разрыву связей, присоединение галогенов протекает по радикальному механизму.

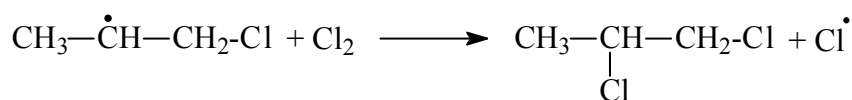
Вначале происходит инициирование цепи (распад молекулы хлора под действием облучения).



Развитие цепи заключается в образовании хлоралкильного радикала, причем более стабильным является радикал (I).



Дальнейший рост цепи происходит за счет образования конечного продукта, путем присоединения второго атома галогена:



Активность галогенов в реакциях радикального присоединения снижается в ряду:

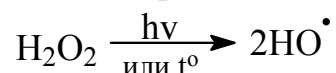


Иод по радикальному механизму присоединяется крайне медленно из-за низкой активности атомарного иода.

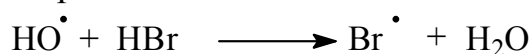
Гидрогалогенирование

Присоединение галогенводородов по радикальному механизму происходит против правила Марковникова. Реакция осуществляется в присутствии перекисей и носит название – **перекисный эффект Хараша**.

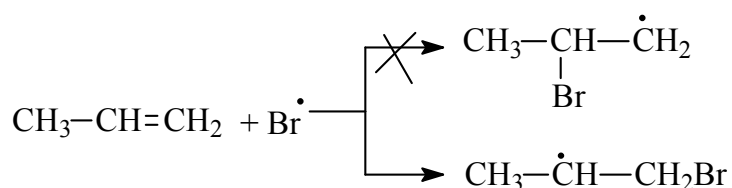
Объяснение этому факту дает механизм, первой стадией которого является разложение перекиси.



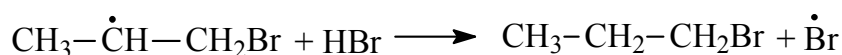
Пероксид способствует гомолитическому разрыву связи Н-Вr и освобождает атомы брома.



Атом брома присоединяется по месту С=С-связи к крайнему атому углерода, т.к. в этом случае образуется более стабильный вторичный радикал.

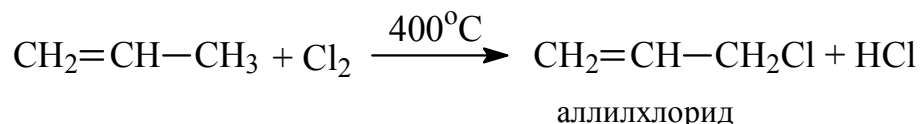


Возникающий радикал продолжает реакцию, что приводит к образованию продукта:



2.6.3. Реакции радикального замещения

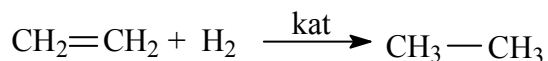
Радикальное замещение хлора и брома к олефинам протекает быстро. Взаимодействие гомологов этилена с галогенами при высоких температурах (более 400°C) ведет к замещению атома водорода в аллильном положении на галоген и называется **аллильным замещением**.



Реакция протекает по механизму, рассмотренному ранее в алканах. В реакции участвует sp^3 -гибридный углеродный атом, двойная связь при этом не затрагивается.

2.6.4. Гидрирование

Реакция **гидрирования** алкенов представляет собой присоединение водорода по двойной связи. Гетерогенное присоединение водорода легко происходит в присутствии таких катализаторов, как платина и палладий (Pt, Pd), при комнатной температуре, а в присутствии никеля (Ni) – при повышенной температуре.



Каталитическое действие платины при гидрировании установил С.А. Фокин, действие никеля – французский ученый П. Сабатье.

Эта реакция имеет большое значение, например, таким способом получают изооктан.

2.6.5. Окисление

Окисление алкенов может происходить в нескольких направлениях:

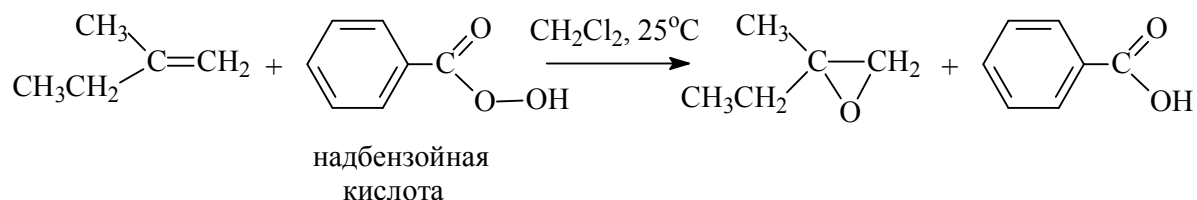
1) с сохранением углеродного скелета молекулы, так протекают эпоксилирование и гидроксिलирование двойной связи, при таком окислении происходит разрыв только π -связи;

2) с разрывом C=C-связи, так, например, идет озонлиз, в этом случае происходит разрыв обеих связей;

Направление окисления зависит от условий реакции и типа окислителя.

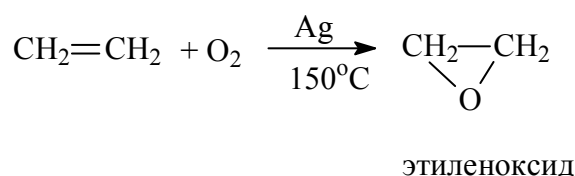
Эпоксидование

Образование простого циклического эфира (эпоксида) при окислении алкена называют **эпоксидованием (реакцией Прилежаева)**. В качестве окислителя используют так называемые надкислоты (пероксикарбоновые кислоты).



В качестве растворителя в таких реакциях пригодны инертные неполярные растворители (эфиры, бензол).

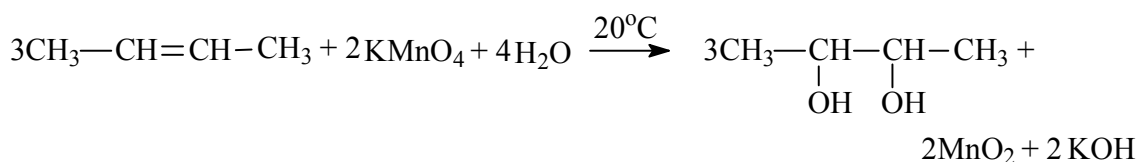
Реакцию окисления можно осуществлять кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора. В этом случае основными продуктами также являются эпоксиды.



Этим способом получают эпоксиды в промышленности.

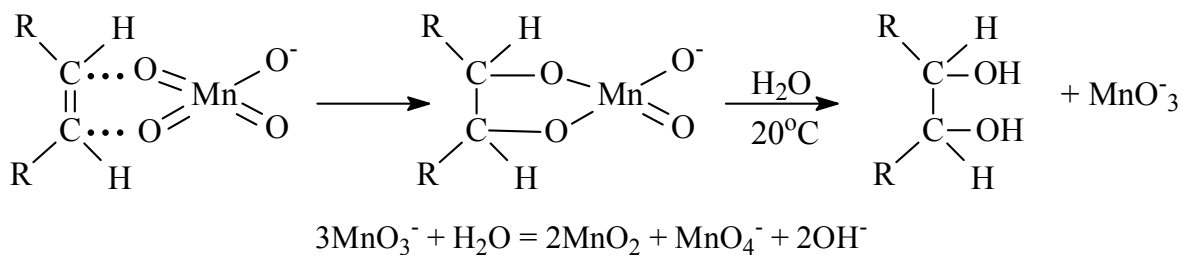
Реакция Вагнера (гидроксилирование)

Реакция гидроксилирования предполагает использование холодного разбавленного раствора перманганата калия и сопровождается его обесцвечиванием. Эту реакцию можно осуществлять и перекисью водорода в присутствии катализаторов ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$).



Продуктами этой реакции окисления являются гликоли – по месту двойной связи присоединяются две гидроксильные группы.

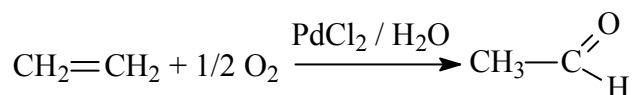
Механизм этой реакции можно представить следующим образом: перманганат-ион (MnO_4^-) атомами кислорода атакует двойную связь алкена, присоединяясь к ней.



Затем получившийся ион гидролизуется водой с образованием соответствующего гликоля.

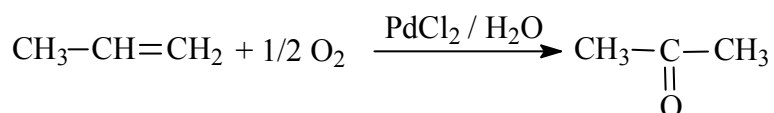
Окисление в присутствии солей палладия

Алкены можно окислять кислородом в присутствии солей палладия. Например, этилен легко окисляется до ацетальдегида, реакция протекает в кислой среде



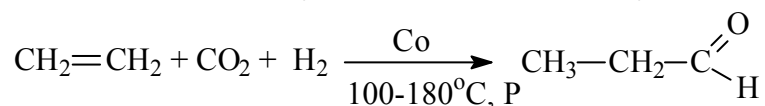
Эта реакция является главным способом получения ацетальдегида в промышленности.

Окисление гомологов этилена в тех же условиях идет по наименее гидрированному атому углерода двойной связи с образованием кетонов.



Гидроформилирование алкенов

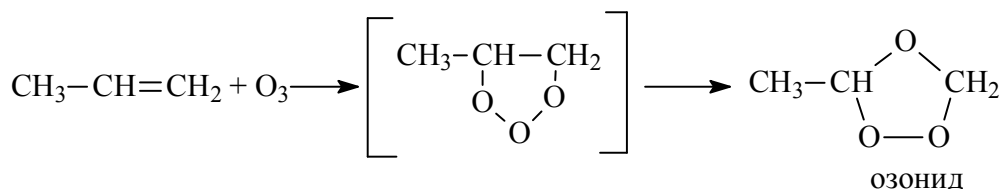
К реакциям окисления алкенов условно можно отнести и гидроформилирование алкенов. Реакция алкенов с оксидом углерода (II) и водородом идет под давлением и при нагревании в присутствии комплексов переходных металлов. В промышленности такой процесс относят к числу процессов **оксосинтеза**. Это еще один успешный метод получения альдегидов.



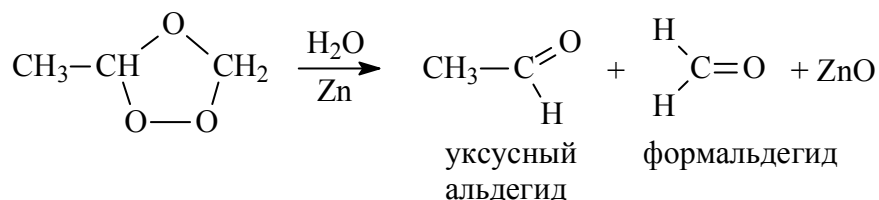
Особенность реакции состоит в увеличении основной цепи на один углеродный атом.

Озонолиз (реакция Гарриеса)

Озон используется как специфический окислитель. Процесс озонолиза состоит из двух стадий: озон присоединяется по месту С=С-связи, образуя нестойкие взрывчатые озониды.

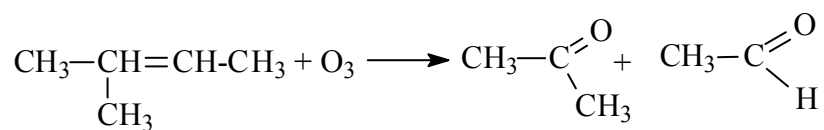


При обработке водой (в присутствии цинка) озониды разлагаются и происходит разрыв двойной С=С-связи и по месту этого разрыва образуются карбонильные группы. При этом образуется смесь соответствующих карбонильных соединений.



Как видно из реакции, наличие у атома углерода, принадлежащего С=С-связи, одного алкильного заместителя ведет к образованию соответствующего альдегида, присутствие у такого углерода двух атомов водорода приводит к образованию формальдегида.

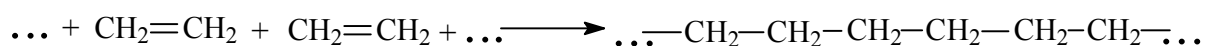
Присутствие у sp^2 -гибридного углеродного атома двух заместителей позволяет получать в качестве одного из продуктов реакции кетон.



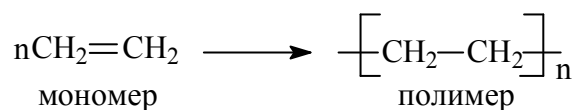
2.6.6. Полимеризация алкенов

Полимеризацией называют химический процесс, в котором молекулы ненасыщенного углеводорода присоединяются одна к другой за счет разрыва π -связей и образования новых σ -связей.

Реакции полимеризации характерны для непредельных соединений, например из этилена образуется высокомолекулярное вещество – полиэтилен.



Сокращенно это можно записать следующим образом:

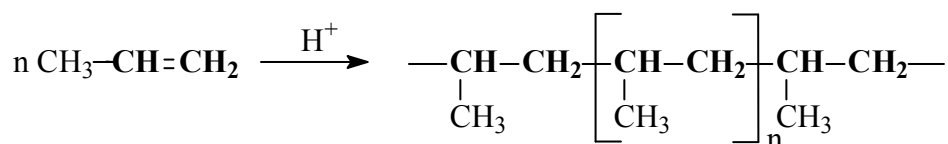


Продукт полимеризации – **полимер**, что означает «много частей». **Полимер** – это высокомолекулярное соединение, молекула которого состоит из большого числа повторяющихся группировок с одинаковым строением (элементарных звеньев), где n – **степень полимеризации** (число элементарных звеньев). Молекулы, вступающие в реакцию полимеризации, называют **мономерами**.

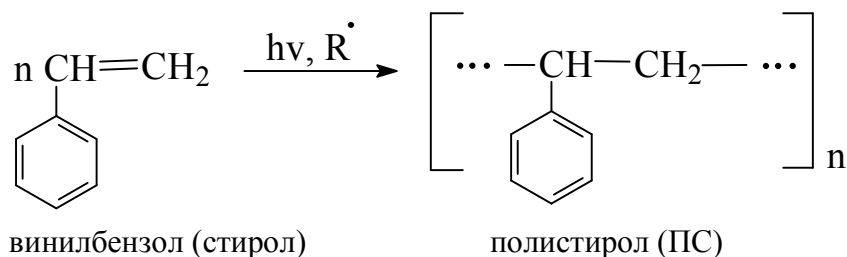
Полимер, полученный из одинаковых мономеров, называют **гомополимером**. Полимер, полученный из разных мономеров, называют **гетерополимером** или **сополимером**.

Полиэтилен с короткими цепями ($n=20$) – это жидкость со смазочными свойствами. Полиэтилен с длиной цепи в 1500-2000 звеньев – твердый, но гибкий материал. Из него получают пленки, бутылки, посуду, гибкие трубы. Полиэтилен с длиной цепи 5000-6000 звеньев – твердый, прочный материал. Идет на изготовление литых изделий, жестких труб, прочных нитей.

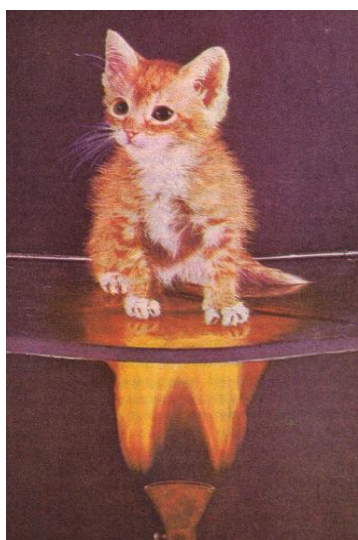
Полимеризации могут подвергаться многие разветвленные алкены, так, из пропилена (пропена) можно получать полипропилен. Реакция протекает в присутствии минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF):



При помощи реакции полимеризации веществ, содержащих двойную связь, получают большое количество высокомолекулярных соединений:



ко стираются, хотя уже сейчас пены широко используют для сооружения легких домов, в быту (мебель, матрасы, подкладка для одежды). В медицине благодаря сердечно-сосудистой хирургии в химии полимеров сформировалась новая специфическая дисциплина – «полимеры для контакта с кровью». Работы по изготовлению полимерных кровеносных сосудов, сердечных клапанов проводятся в Научном центре сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева РАМН (рис.10).



Котенок сидит на пластине из термостойкого кремний-органического полимерного материала (температура пламени 1000°C)



Единственный в России протез полимерного кровеносного сосуда с антимикробными и тромборезистентными свойствами



Химическая посуда из полипропилена обладает уникальными химическими и физическими свойствами

Рис. 10. Применение полимерных материалов

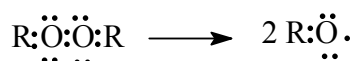
Механизмы полимеризации

Большинство реакций полимеризации алкенов протекают по цепному механизму и в зависимости от характера реагента, инициирующего процесс, разделяются на свободнорадикальные, катионные, анионные и ионно-координационные.

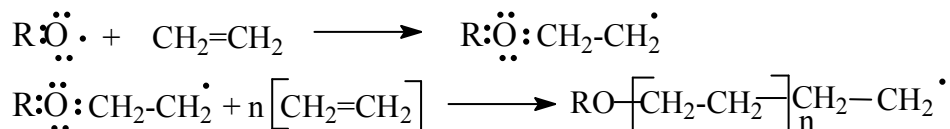
Свободно-радикальная полимеризация

Примером такой полимеризации является получение полиэтилена. Так этилен полимеризуется в присутствии катализатора – перекиси водорода при высоком давлении (более 1000 атм.) и при температуре свыше 100°C.

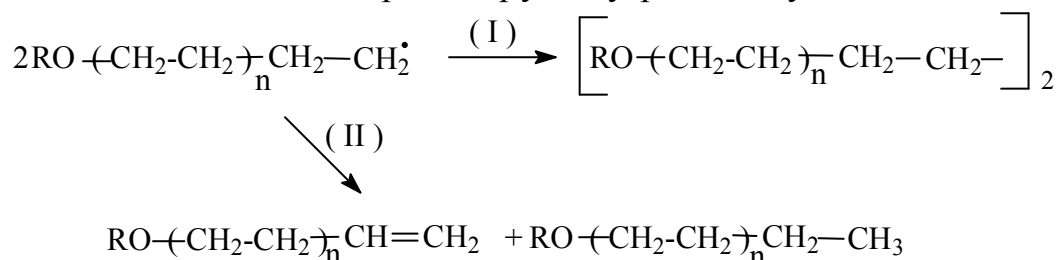
Инициирование реакции заключается в образовании свободных радикалов:



Рост цепи – в последовательном присоединении радикалов к молекулам этилена.



Обрыв цепи приводит к рекомбинации (путь I), когда два одинаковых радикала сталкиваются между собой, либо к диспропорционированию свободных радикалов (путь II), когда один радикал отдает атом водорода другому радикалу.

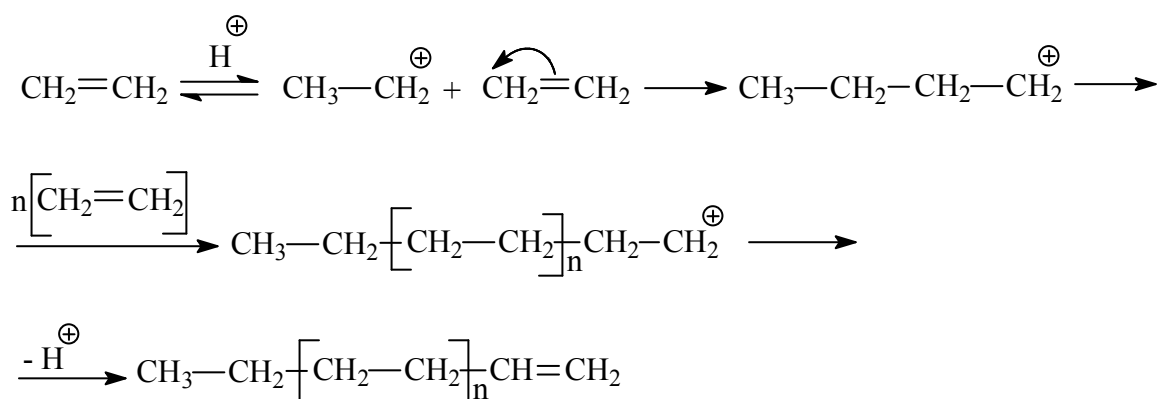


Гомологи этилена, пропилен и изобутилен, полимеризуются по радикальному механизму с трудом, для них характерна ионно-координационная и катионная полимеризация.

Катионная полимеризация

Катионная полимеризация протекает по механизму, включающему промежуточное образование карбокатионов, отсюда и соответствующее название. Реакция проводится в присутствии минеральных кислот и кислот Льюиса (H_2SO_4 , HF , $AlCl_3$).

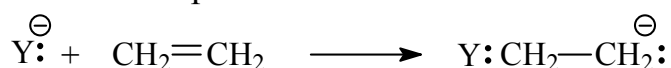
На первой стадии протон кислоты присоединяется к алкену, образуя карбокатион, затем следующая молекула алкена вступает в реакцию за счет электронной пары двойной связи, так образуется катион с более длинной цепью. Повторение этого процесса приводит к катиону с высокой молекулярной массой.



Обрыв цепи осуществляется за счет отрыва протона. Этилен полимеризуется по катионному механизму с трудом.

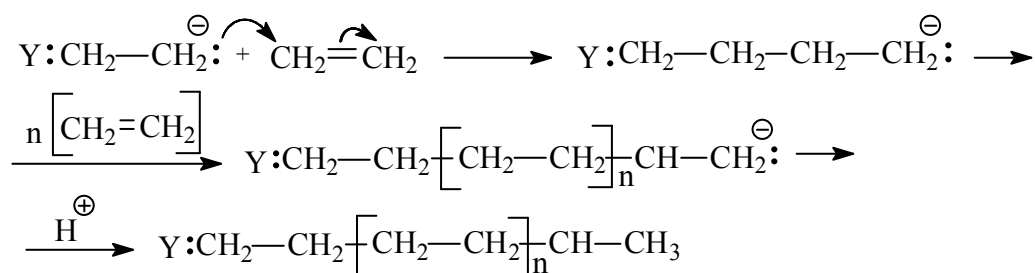
Анионная полимеризация

При анионном механизме полимеризации реакция инициируется атакой нуклеофильного агента по одному из концов двойной связи алкена, что приводит к образованию карбаниона.



Последующая атака получившимся карбанионом молекул алкена приведет к аниону с более высокой молекулярной массой.

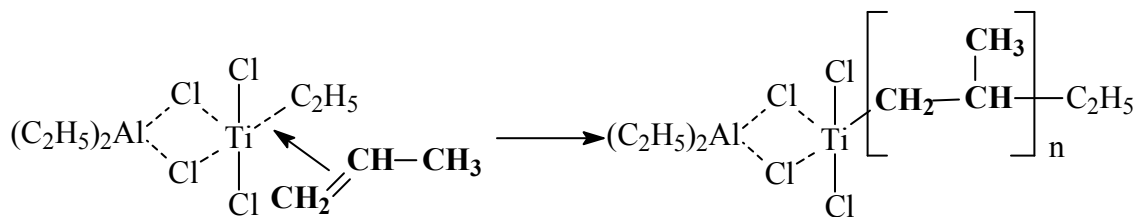
Растущая цепь может оборваться при реакции присоединения протона.



Анионная полимеризация алкенов осуществляется с большим трудом, т.к. немногие анионы способны легко присоединяться по двойным связям.

Координационная полимеризация

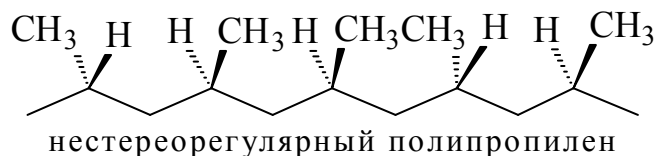
По катионному механизму этилен может полимеризоваться в различных условиях: при атмосферном давлении, комнатной температуре в растворе алкана или с катализатором Циглера-Натта ((C₂H₅)₃Al + TiCl₄).



В обоих случаях получается полиэтилен низкого давления с очень большой молекулярной массой. Предполагают, что катализатор координируется с молекулами алкена.

Основной стадией процесса полимеризации является внедрение координационно-связанного алкена в σ -связь Ti–C.

Недостатком радикальной и ионной полимеризации является образование **нестереорегулярных (атактических) полимеров**, т.е. полимеров, в которых нет определенной ориентации в пространстве боковых групп, присоединенных к основной цепи. Существенный недостаток подобных полимеров – невысокие эксплуатационные характеристики (стабильность при хранении, износостойкость, низкая плотность).



Ионная полимеризация напротив, приводит к **образованию стереорегулярных (изотактических) полимеров**. Такие полимеры характеризуются высокими качествами.



3. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Диеновые углеводороды (алкадиены) – это ненасыщенные углеводороды, содержащие в своем составе две двойные связи.

Состав алкадиенов выражается общей формулой C_nH_{2n-2} . Они изомерны алкинам.

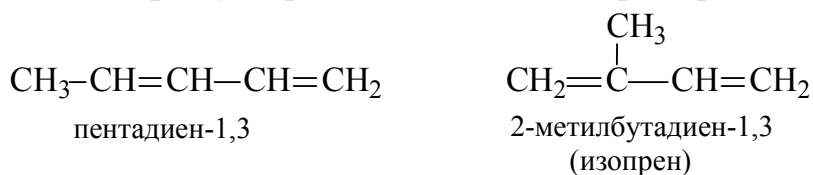
3.1. Классификация и изомерия диенов

Двойные связи в молекуле углеводорода могут быть расположены различными способами:

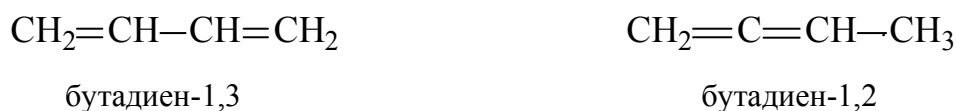
- **алленовые** (кумулярованные) диены содержат две двойные связи у одного атома углерода
Например: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ аллен
- диены **сопряженные** (конъюгированные) – это диены, в которых двойные связи разделены одной простой связью
Например: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ дивинил
- в диенах с **изолированными связями** кратные связи расположены через две или более простые связи
Например: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ диаллил

Для диенов характерны как **структурная изомерия**, так и **пространственная цис-транс-изомерия**.

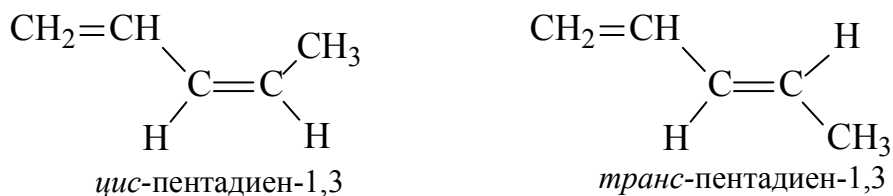
- Изомерия углеродного скелета, например:



- Изомерия положения кратных связей, например:



- *Цис-транс-изомерия*, например:



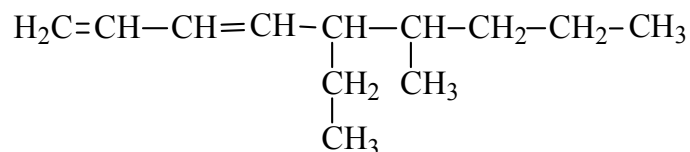
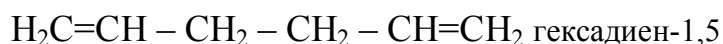
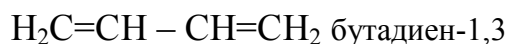
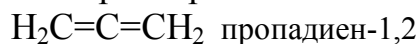
3.2. Номенклатура диенов

В настоящее время для алкадиенов используется номенклатура ИЮПАК. Названия, которые приведены в классификации диенов, даны по тривиальной номенклатуре.

Согласно номенклатуре ИЮПАК:

- 1) название диеновых углеводородов производится от предельных углеводородов заменой окончания **-ан** на **-диен**;
- 2) между корнем и окончанием ставится соединительная буква **а**;
- 3) цифрами указывают места расположения двойных связей;
- 4) цифрами и приставками, впереди названия-основы, указывают положение и число заместителей, которые располагают в алфавитном порядке;

например:



6-метил-5-этил-нонадиен-1,3

3.3. Строение диенов

Алкадиены с сопряженными двойными связями рассмотрим более подробно, т.к. они обладают специфическими свойствами в отличие от прочих диенов, а некоторые из них имеют большое значение как исходные вещества в получении каучука.

Например, сопряженные диены специфично присоединяют молекулы по кратным связям. Причиной является то, что электронные облака двух близко расположенных π -связей частично перекрывают друг друга. Исследование молекулы 1,3-бутадиена показывает, что расстояние между первым и вторым, а также третьим и четвертым атомами углерода равны 1.3407Å , т.е. они несколько больше расстояния между атомами, связанными обычными двойными связями (1.34Å). Расстояние между вторыми и третьими атомами равно 1.48Å , т.е. меньше расстояния между атомами, связанными обычной простой связью (1.54Å) (рис. 11).

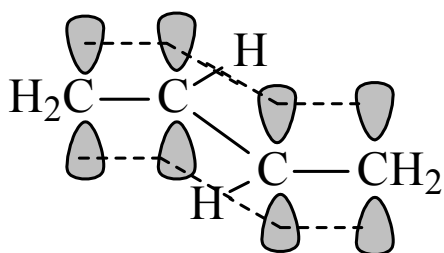


Рис. 11. Строение сопряженного диена

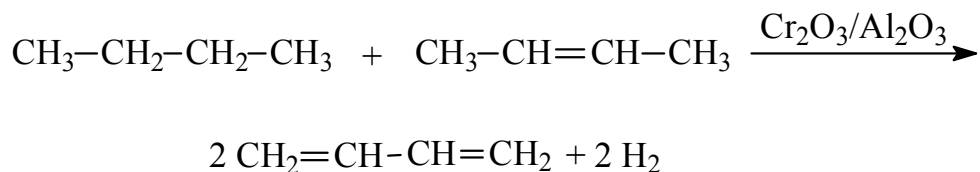
Таким образом, в бутадиене расстояния между атомами углерода, связанными одинарной и двойными связями, как бы выровнены и сопряжены, что находит отражение во многих его свойствах.

3.4. Способы получения диенов

Многие сопряженные диены можно получить способами, аналогичными получению алкенов, например, дегидрированием алканов и алкенов, дегидратацией двухатомных спиртов. Рассмотрим эти и другие методы подробнее.

Дегидрирование алканов и алкенов

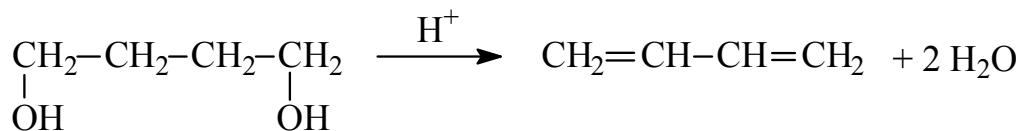
В процессе крекинга нефти происходит одновременное дегидрирование бутана и бутена.



Этот процесс является одним из наиболее эффективных промышленных способов получения 1,3-бутадиена.

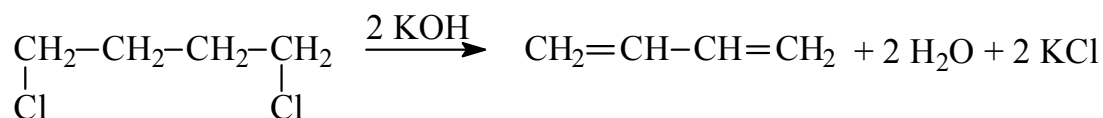
Дегидратация алкандиолов

Реакция осуществляется в присутствии минеральных кислот или катализаторов на основе оксида алюминия.



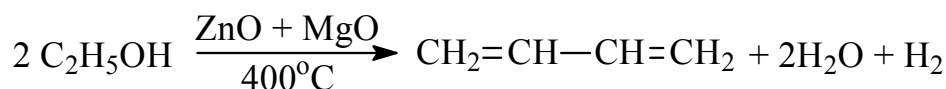
Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

Реакция дегидрогалогенирования протекает аналогично реакции получения алкенов.



Синтез бутадиена из этанола по Лебедеву

Эта реакция заслуживает отдельного внимания, т.к. она имеет историческое значение. Реакция лежит в основе первого в СССР промышленного метода получения бутадиена-1,3, хотя современные химики постепенно отказываются от этого метода.



3.5. Физические свойства диенов

Физические свойства диенов подобны свойствам других алифатических углеводородов. Низшие диены C_3 - C_4 – газы, не имеющие ни цвета, ни запаха. Диены с большей молекулярной массой представляют собой бесцветные жидкости, не смешивающиеся с водой.

3.6. Химические свойства диенов

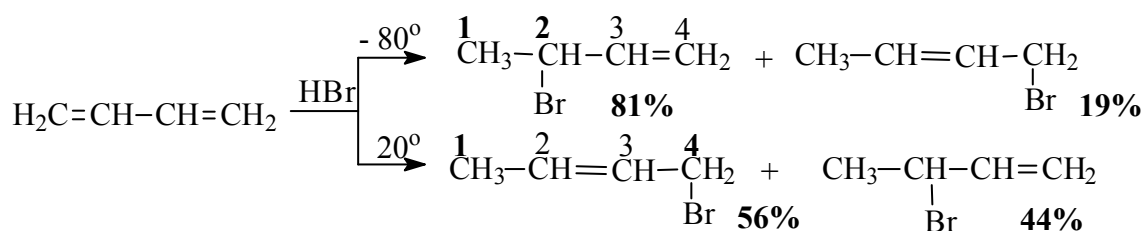
3.6.1. Электрофильное присоединение к сопряженным диенам

Гидрогалогенирование

Диеновые углеводороды способны присоединять галогенводороды по одной из двойных связей (1,2-положение) и по крайним атомам сопряженной системы (в 1,4-положение) с перемещением кратной связи. Таким образом образуются два структурных изомера. В случае 1,2-присоединения реакция идет согласно правилу Марковникова.



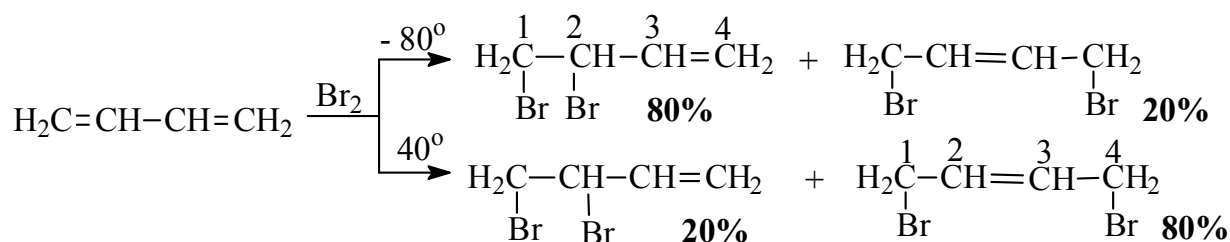
Относительные количества продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависят от условий проведения реакции – температуры, природы растворителя, продолжительности процесса.



Подобные реакции протекают в неполярных растворителях (гексан, четыреххлористый углерод). Если гидрогалогенирование (в частности, гидробромирование) диенового углеводорода проводят при низкой температуре, то основным продуктом реакции является продукт 1,2-присоединения. Если реакция идет при повышенной температуре, имеет место реакция с преобладанием продукта 1,4-присоединения. Реакция присоединения протекает по правилу Марковникова.

Галогенирование

Галогенирование диенов тоже протекает с образованием смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, в тех же условиях и растворителях.



Количество продуктов в этой реакции также зависит от природы галогена и условий проведения реакции: выход продукта 1,4-присоединения увеличивается с возрастанием температуры и при переходе от хлора через бром к иоду.

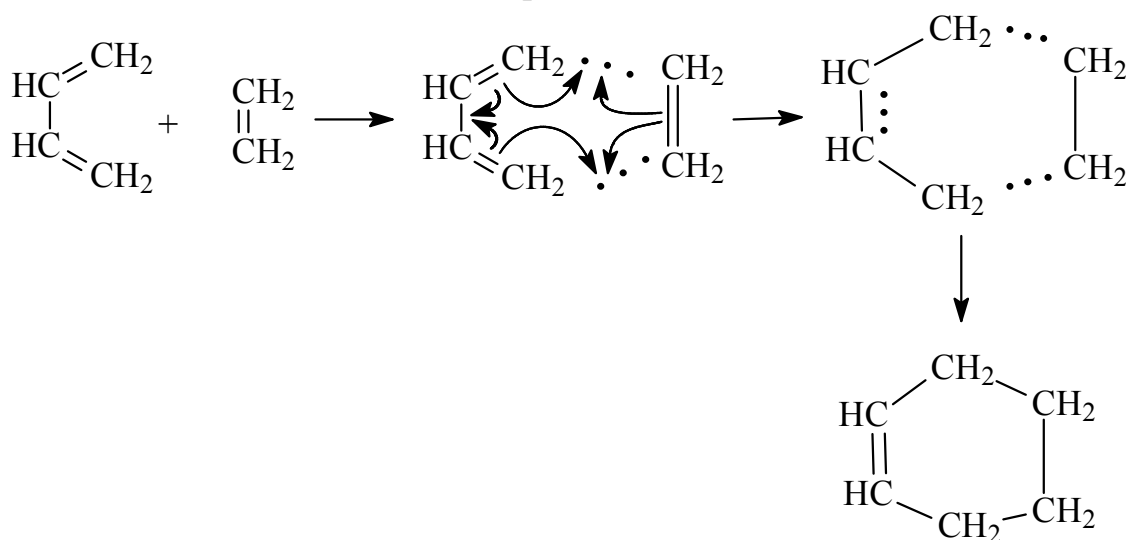
3.6.2. Циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера)

Эту реакцию открыли немецкие ученые-химики **О. Дильс** и **К. Альдер** в 1928 г.

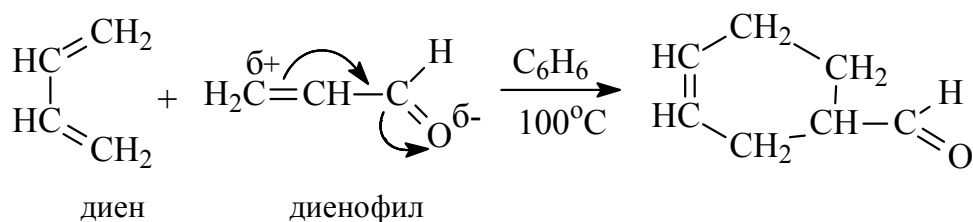
Ими было установлено, что при нагревании (100-120°C) в отсутствие катализатора диеновые углеводороды способны присоединяться друг к другу таким образом, что одна молекула реагирует в 1,2-, а другая – в 1,4-положение (одновременно в небольших количествах получается продукт присоединения обеих молекул в 1,4-положение).

Эту реакцию называют еще [4+2]-**циклоприсоединение**, по числу атомов углерода в соединениях, принимающих участие в реакции.

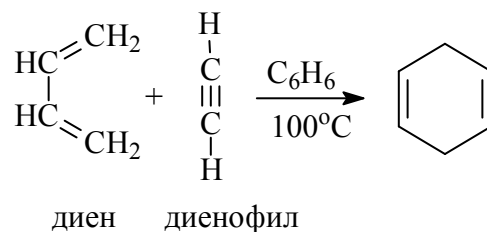
Механизм **реакции Дильса-Альдера** представляет собой процесс, при котором между диеном и диенофилом связи образуются более или менее одновременно.



Особенно легко реакции диенового синтеза идут в случае, когда одна из реагирующих молекул имеет активированную двойную связь, электрофильность которой повышена благодаря сопряжению с электроотрицательными атомами.

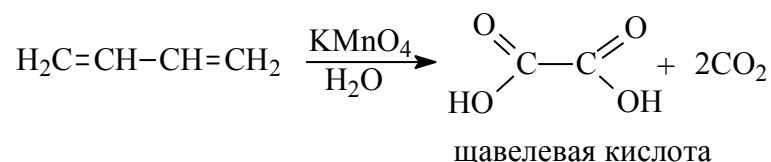


Диенофилами в реакциях циклоприсоединения могут выступать и соединения с тройной связью.

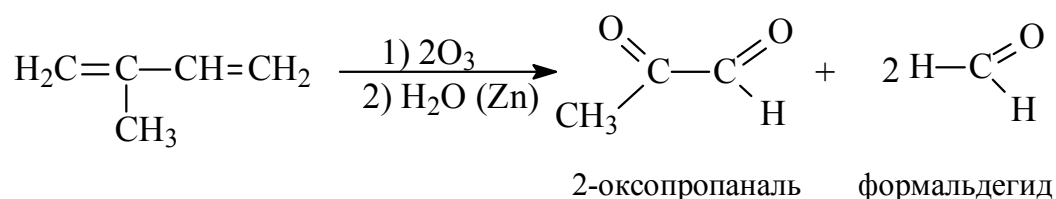


3.6.3. Окисление сопряженных диенов

Окисление сопряженных диенов при действии раствора перманганата калия при нагревании приводит к полному окислению диена.

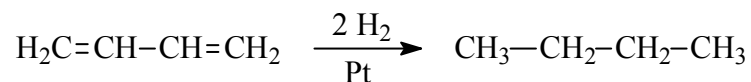


Озонолиз 1,3-диенов протекает по обычной для алкенов схеме:

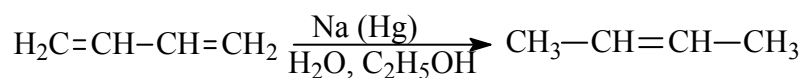


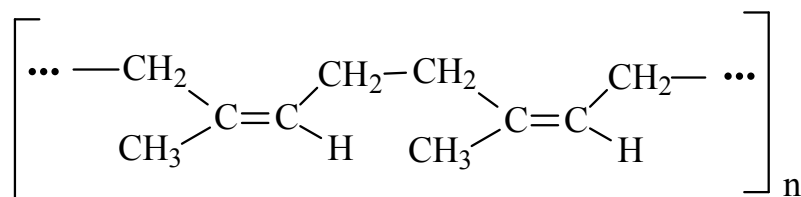
3.6.4. Восстановление сопряженных диенов

Гидрирование 1,3-диенов приводит к предельным углеводородам.



Однако, возможно и избирательное восстановление, в присутствии амальгамы натрия в водно-спиртовой среде, при этом водород присоединяется по 1,4-типу:



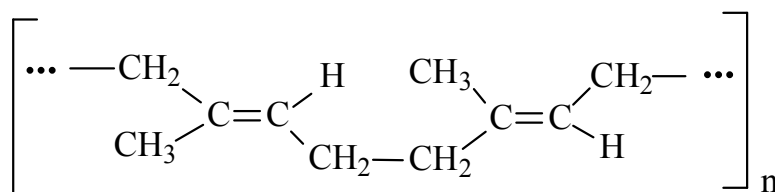


$$n = 4000 - 10000$$

участок цепи молекулы природного каучука

Натуральный сырой каучук окрашен в цвета от желтого до коричневого, не растворим в воде, но растворим в жидких углеводородах и их хлорпроизводных.

Транс-1,4-полиизопрен имеет более короткие полимерные цепи, является природным продуктом и называется **гуттаперча**.



участок цепи молекулы гуттаперчи

Каучук, в котором все элементарные звенья находятся только в *цис*- или только в *транс*-конфигурации, называется **стереорегулярным**.

В середине XIX века было обнаружено, что нагревание каучука с серой (около 8%) дает эластичный материал, по своим техническим характеристикам превосходящий каучук. Процесс нагревания каучука с серой называется **вулканизацией**.

При взаимодействии серы с каучуком происходит образование сульфидных и полисульфидных связей между макромолекулами каучука с формированием пространственной структуры («сшивание» линейных макромолекул), это и приводит к увеличению прочности, устойчивости к истиранию, действию органических растворителей (рис. 12).

Продукты вулканизации: мягкие резины (5-10% S) и твердые резины (30-50% S). Для получения резины, пригодной для изготовления тонкостенных изделий, проводят холодную вулканизацию с помощью дихлорида серы S₂Cl₂. При горячей вулканизации смесь каучука с серой и другими веществами (ускорителями, наполнителями, мягчителями и пр.) подвергают нагреванию выше 100°C.

4. АЛКИНЫ

Алкины – это ненасыщенные углеводороды, содержащие тройные связи $C\equiv C$ (иными словами, в молекулах этих углеводородов присутствуют атомы углерода, затрачивающие на соединение с соседним атомом углерода три валентности).

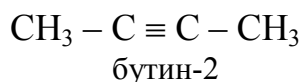
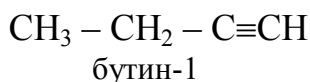
Общая формула алкинов – C_nH_{2n-2} .

Названия строятся аналогично алкенам, с заменой окончания **–ен** на **–ин**. Родоначальник рода – ацетилен $CH\equiv CH$.

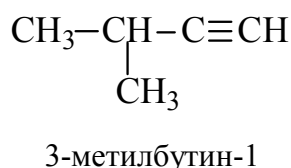
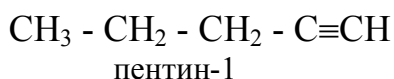
4.1. Изомерия алкинов

Несмотря на присутствие в алкинах кратной связи, для них характерны не все типы изомерии, используемые в алкенах. Так, для ацетиленовых углеводородов невозможна *цис-транс*-изомерия и не употребляются приставки *сим-* и *несим-*, т.к. у атома углерода, стоящего при тройной связи, не может быть двух заместителей.

Структурная изомерия начинается с бутина. Однако отличаются изомеры C_4H_6 только **положением тройной связи**. Тройная связь может быть **концевой (терминальной)**, например в бутине-1, или **внутренней**, например в бутине-2:



Для алкинов, также как и для алкенов, характерна **изомерия углеродного скелета**.

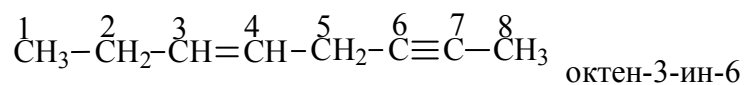


4.2. Номенклатура алкинов

Тривиальное название употребляется только для первого представителя алкинов – ацетилена.

По рациональной номенклатуре за основу берется ацетилен, как первый представитель гомологического ряда. Остальные гомологи называют-

б) если в ненасыщенных углеводородах одновременно присутствует и двойная, и тройная связи, то нумерация начинается с того конца, где ближе двойная связь (т.е. двойная связь – главнее).



Ацетилен называется по номенклатуре ИЮПАК **этин**. Если при составлении названия группу $-\text{C}\equiv\text{CH}$ рассматривают в качестве заместителя, ее называют **этинил**.

4.3. Строение алкинов

В случае образования тройной связи (как например, в ацетилене) из четырех валентных электронов каждого атома углерода один s -электрон гибридизуется с одним p -электроном, а два p -электрона остаются негибридованными (рис. 13).

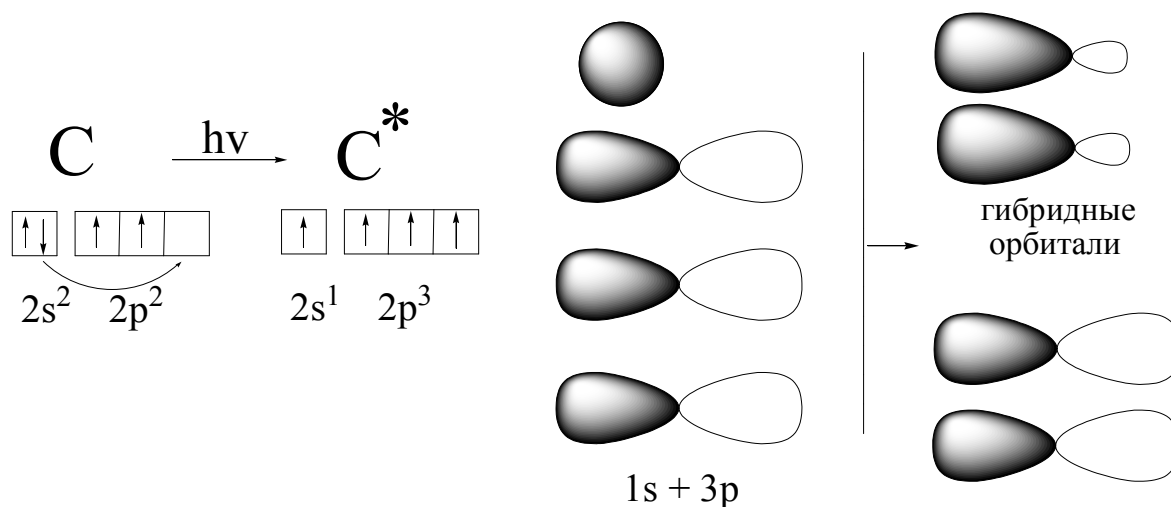


Рис. 13. Гибридизация атомов углерода в алкинах

Гибридные атомы углерода соединены одной σ - и двумя π -связями. Всего в молекуле три σ - и две π -связи.

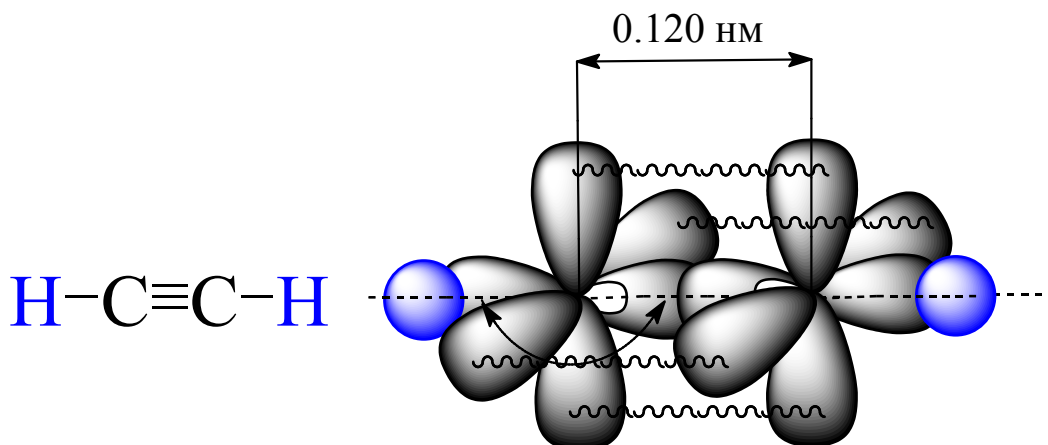


Рис. 14. Пространственное строение ацетилена

Орбитали sp -электронов максимально удалены друг от друга и расположены по одной прямой, валентный угол в молекуле составляет 180° , форма молекулы – линейная, длина $C\equiv C$ -связи – 0.120 нм, энергия связи – 837 кДж (рис. 14).

Из рис. 15 видно, что два негибридных p -облака каждого атома углерода, которые перекрываются с образованием двух π -связей, находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

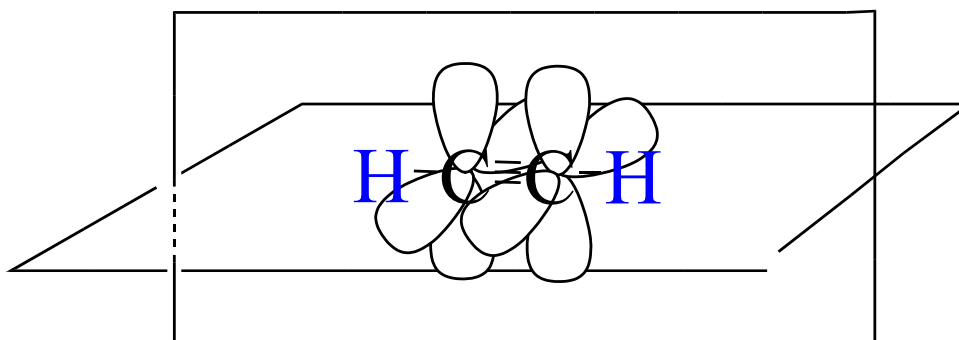


Рис. 15. Расположение химических связей по плоскостям в ацетиле

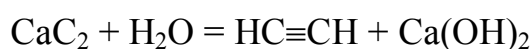
Согласно электронной структуре, уменьшение длин связей в молекуле ацетилена объясняется повышенным s -характером атомных орбиталей углерода в молекуле. Поскольку атомы углерода, образующие тройную связь, находятся в состоянии sp -гибридизации, s -характер их орбиталей достигает 50% (против 25% в молекулах алканов).

4.4. Способы получения алкинов

Карбидный метод

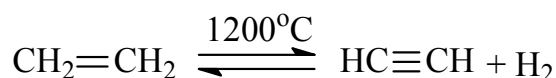
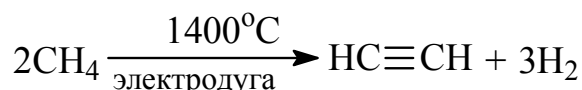
Впервые этим способом ацетилен был получен немецким химиком Ф. Вёллером в 1862 г. из карбида кальция и до настоящего времени этот способ является одним из промышленных способов получения ацетилена.

Солеобразные карбиды (K_2C_2 , CaC_2 , ZnC_2 , Cu_2C_2) – бесцветные, прозрачные кристаллические вещества. Они содержат в своем составе анион C_2^{2-} и при взаимодействии с водой образуют ацетилен, поэтому их относят к разряду ацетиленидов.



Дегидрирование (пиролиз) предельных углеводородов

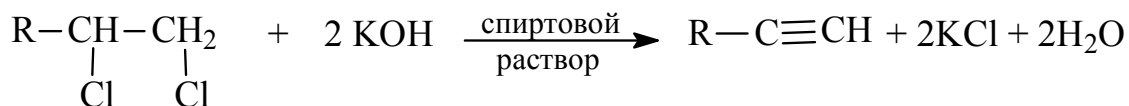
Пиролиз метана, этилена, и метана при очень высокой температуре ведет к получению ацетилена.



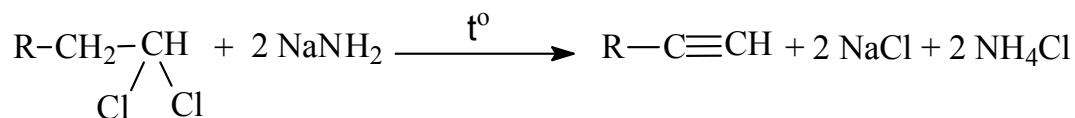
Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

Дегидрогалогенирование осуществляется действием спиртового раствора щелочи на **вицинальные** и **геминальные** дигалогенпроизводные предельных углеводородов.

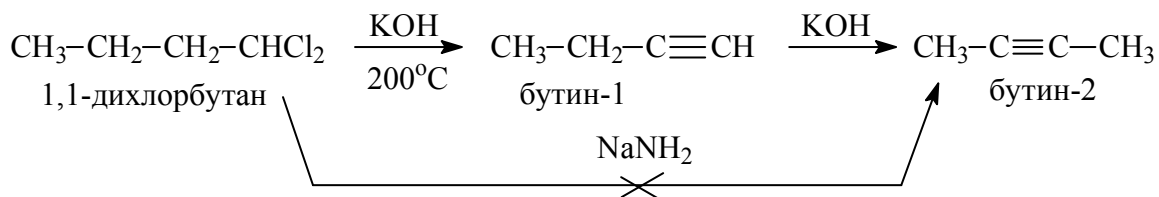
Ранее было сказано, что если атомы галогенов находятся у рядом стоящих атомов углерода – такие галогенпроизводные углеводородов называют **вицинальными**.



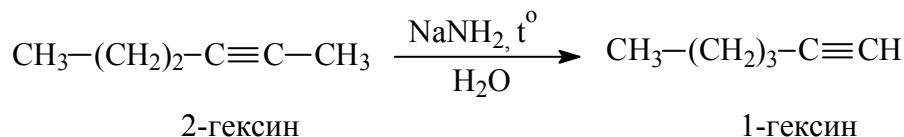
Но если атомы галогенов находятся у одного атома углерода, то галогенпроизводные углеводородов называют **геминальными**. Реакции с такими соединениями осуществляются действием амида натрия, при нагревании.



При дегидрогалогенировании дигалогеналканов щелочным раствором KOH нередко происходит миграция тройной связи из терминального (концевого) положения внутрь цепи, таким образом, осуществляется изомеризация алкинов.

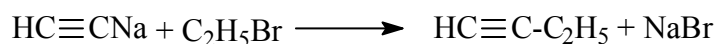
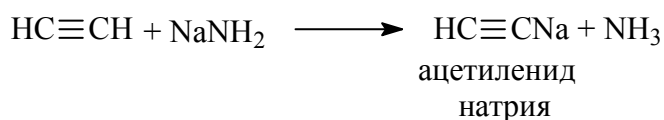


Изомеризация не возможна при использовании амида натрия в качестве основания, но амид может применяться для обратной изомеризации внутренних алкинов в терминальные.

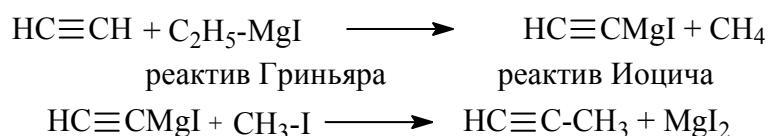


Алкилирование ацетилена

Этим способом удобно получать производные ацетилена. Первый способ осуществляется действием амида натрия на ацетилен, с образованием ацетиленида натрия и его последующим взаимодействием с галогенпроизводными алканов.



Второй способ предполагает использование реактива Гриньяра для получения промежуточного продукта (реактива Иоцича), который взаимодействует с алкилгалогенидами.



4.5. Физические свойства алкинов

Углеводороды от C_2H_2 до C_4H_6 представляют собой при обычных условиях газы, не обладающие ни цветом, ни запахом. Алкины от C_5H_8 до $C_{15}H_{28}$ – жидкости, а начиная с $C_{16}H_{30}$ – твердые вещества.

Закономерности в отношении температур кипения и плавления в алкинах те же, что и для углеводородов ряда метана и этилена. Но у алкинов более высокие температуры кипения, чем у алкенов.

Алкины с концевой тройной связью, кипят ниже, чем изомеры с внутренней связью.

Сам ацетилен – бесцветный газ, малорастворимый в воде. Образует взрывчатые смеси с кислородом. Ацетилен горит ярким, коптящим пламенем. Максимальная температура кислородно-ацетиленового пламени $3150^\circ C$ (при содержании ацетилена 45% по объему), поэтому ацетилен используют для резки и сварки металлов.

4.6. Химические свойства алкинов

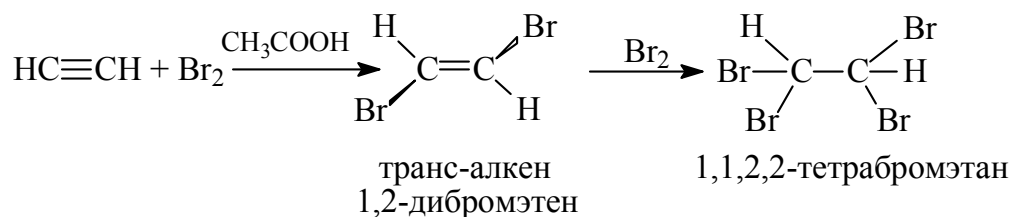
Химические свойства алкинов обусловлены их строением: наиболее активны они в реакциях с нуклеофильными реагентами. Доля s -орбитали составляет 50%, и чем больше доля s -орбитали, тем ближе электроны к ядру, а следовательно, тем труднее электроны вовлекаются в реакцию электрофильного присоединения. С другой стороны, атомы углерода в ацетилене более доступны, благодаря его линейному строению.

Этими же особенностями строения ацетилена объясняется и подвижность атомов водорода, так называемая C-H-кислотность.

4.6.1. Электрофильное присоединение

Галогенирование

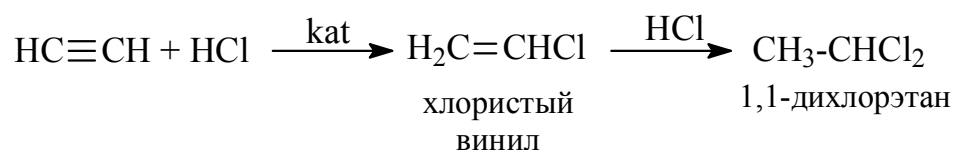
Реакция галогенирования протекает по тройной связи и идет как *анти*-присоединение. Галогенирование алкинов, как и алкенов, можно проводить в уксусной кислоте.



В общих чертах механизм реакции присоединения аналогичен присоединению галогенов к алкенам: взаимодействие брома с ацетиленом приводит к образованию π -комплекса и перегруппировке его в бромониевый катион.

Гидрогалогенирование

Присоединение галогенводородов происходит в присутствии катализатора, которым являются хлориды меди и ртути. Галогенводороды присоединяются к алкинам в две стадии по правилу Марковникова, подобно алкенам.

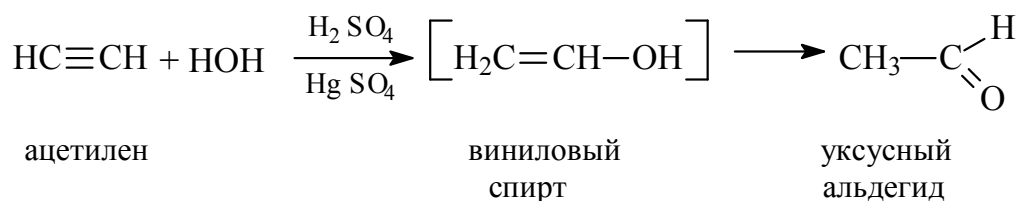


В таких реакциях реакционная способность алкина в 100-1000 раз ниже, чем у алкена.

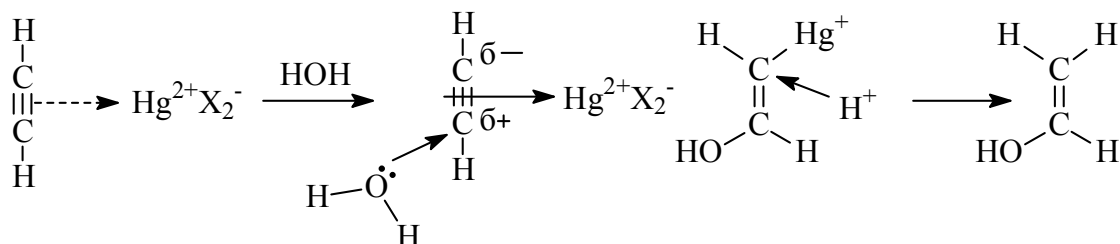
Гидратация

Реакция присоединения воды протекает в присутствии солей ртути (II) в кислой среде. Она также известна как **реакция Кучерова** (1881 г.).

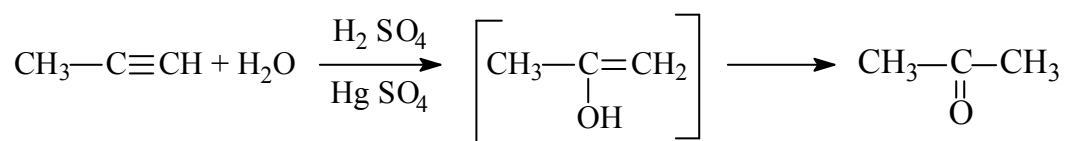
Ацетилен, присоединяя воду, образует неустойчивый виниловый спирт, который затем превращается в уксусный альдегид.



Полагают, что в начале реакции Кучерова образуется π -комплекс с образованием ртутисодержащего соединения, которое в дальнейшем подвергается гидролизу:



К гомологам ацетилена вода присоединяется по правилу Марковникова. Продуктами гидратации в этом случае являются кетоны.



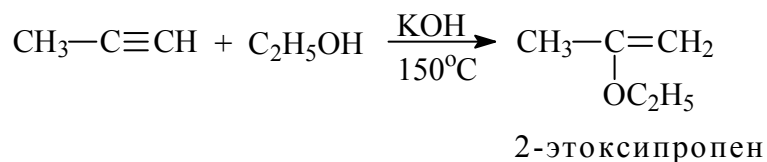
Реакция гидратации используется в промышленном синтезе уксусного альдегида из ацетилена.

4.6.2. Н у к л е о ф и л ь н о е п р и с о е д и н е н и е

В отличие от алкенов алкины могут вступать в реакции нуклеофильного присоединения.

Присоединение спиртов

Примером нуклеофильного присоединения служит присоединение спиртов к алкинам в присутствии щелочей (*реакция Фаворского, 1887 г.*).

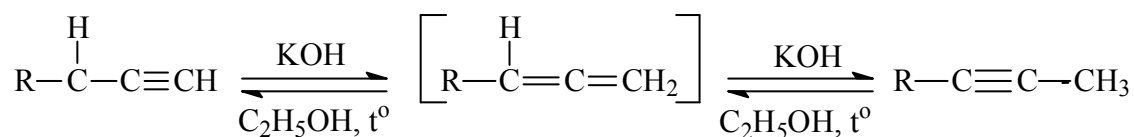


Реакция протекает в соответствии с правилом Марковникова.

Изомеризация алкинов

Преращения, связанные с изомеризацией, также были изучены А.Е. Фаворским (1887 г.).

Было установлено, что изомеризация терминального алкина в алкин со внутренней связью (термодинамически более стабильный) при 170°C в присутствии спиртовой щелочи протекает с промежуточным образованием аллена.



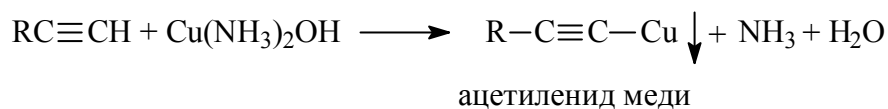
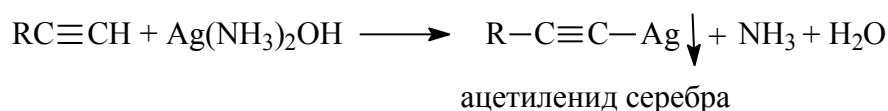
Более подробно изомеризация была рассмотрена ранее, в способах получения алкинов.

4.6.3. СН-кислотность алкинов

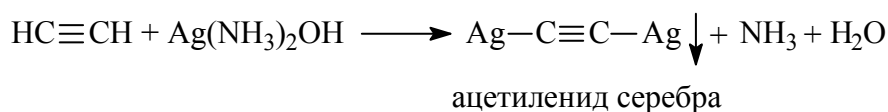
Причиной кислотных свойств ацетиленов является сильная поляризация связи С-Н.

Такое свойство, как СН-кислотность характерно для алкинов, имеющих атомы водорода при концевой тройной связи. При действии оснований алкины, образуют нерастворимые соли, которые называют *ацетилендами*, цвет которых определяется природой металла.

Действие на алкины аммиачных растворов гидроксидов серебра и меди является качественной реакцией на концевую тройную связь.



Если в подобные реакции вступает ацетилен, замещение происходит с обеих сторон:

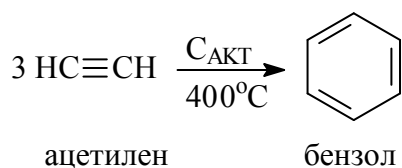


Полученный ацетиленид серебра представляет собой осадок белого цвета, меди – желтого цвета. При пропускании ацетилена через аммиачный раствор одновалентной меди выпадает аморфный красный осадок ацетиленид меди состава Cu_2C_2 .

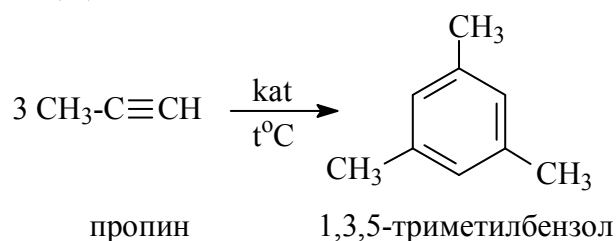
4.6.4. Полимеризация алкинов

Особый интерес представляют реакции тримеризации ацетиленов и его гомологов. Впервые циклотримеризацию осуществил М. Берто (1868 г.), получив при этом бензол.

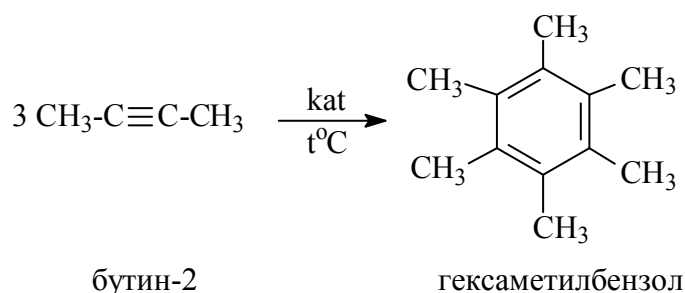
Более высокие результаты были получены при использовании в качестве катализатора активированного угля.



Если в подобные реакции вступает алкин с концевой тройной связью, то продуктом является ароматический углеводород, у которого заместители располагаются в 1,3,5-положении.

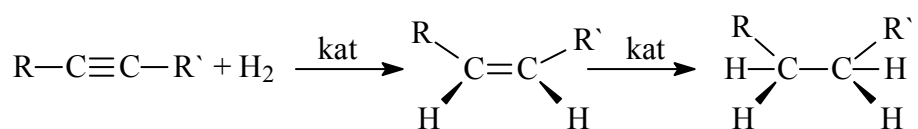


Если тройная связь у алкина является внутренней, конечный продукт будет иметь шесть заместителей в кольце.



4.6.5. Восстановление

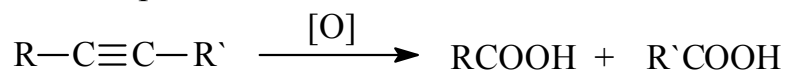
Гидрирование ацетиленовых углеводородов протекает аналогично алкенам. Реакция осуществляется в присутствии катализаторов гидрирования: платины, палладия (при 25°C), никеля (при нагревании).



На первой стадии гидрирование протекает **стереоселективно**, с образованием *цис*-изомера алкена.

4.6.6. Окисление

Окисление алкинов проходит с участием тех же реагентов, что и окисление алкенов, но в более жестких условиях и в случае окисления водным раствором перманганата калия при нагревании, и в случае озонлиза образуется смесь карбоновых кислот.



5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

5.1. Негативное воздействие углеводородов на человека и способы их деструктуризации

Согласно теории Бутлерова, свойства органических молекул зависят от их строения, также от строения веществ зависят и их токсикологические свойства.

Среди углеводородов существует ряд закономерностей, определяющих их токсичность. Согласно *правилу Ричардсона*, токсичность соединений в гомологических рядах насыщенных и ненасыщенных углеводородов, их хлорпроизводных и других соединений возрастает с увеличением числа метиленовых групп (-CH₂-).

Правило Ричардсона соблюдается для соединений с числом атомов от 2 до 8-10. Последние члены гомологических рядов проявляют меньшую токсичность, что обусловлено снижением их растворимости в воде и крови.

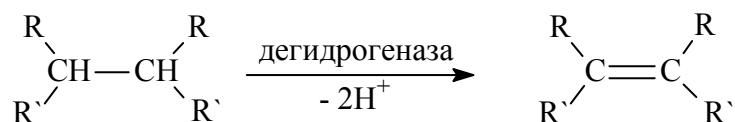
Для изомерных углеводородов известно следующее правило: соединения с разветвленной цепью менее токсичны, чем соединения нормального строения.

Правило для ненасыщенных углеводородов гласит: с увеличением степени ненасыщенности – числа двойных связей в молекуле – возрастает токсическое действие.

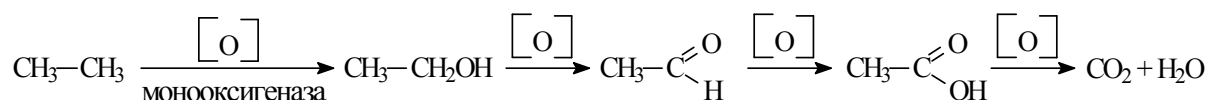
Углеводороды – химически устойчивые соединения, но алкены и алкины отличаются от алканов повышенной реакционной способностью. Основной путь поступления в организм – ингаляционный, в виде паров. В легких углеводороды растворяются в крови и транспортируются по внутренним органам. Затем углеводороды под действием ферментов и кислорода постепенно окисляются и деструктурируются, однако успев при этом нанести достаточный ущерб организму.

Биологическое окисление предельных углеводов и их фрагментов в организме может быть ферментативным и свободно-радикальным. Ферментативное окисление протекает с помощью дегидрогеназ (дегидрирование) и монооксигеназ (гидроксилирование).

Ферментативный путь многостадийен и контролируется организмом на каждой стадии.

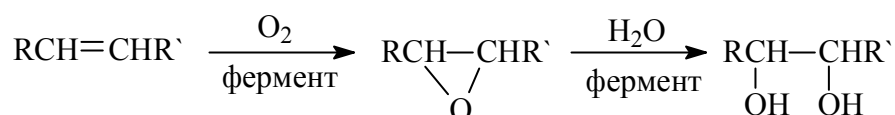


Свободно-радикальное окисление осуществляется молекулярным кислородом и его активными формами (H_2O_2 , HO^\bullet и др.)

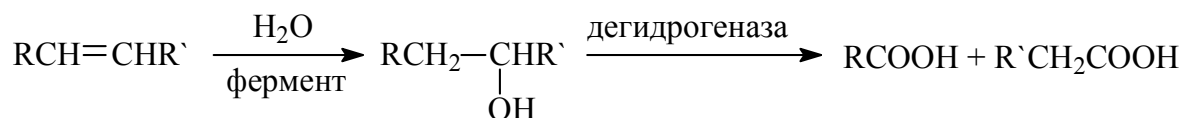


В отличие от алканов, алкены легче окисляются в организме. Метаболиты, содержащие двойную связь, также подвергаются ферментативному или свободно-радикальному окислению.

Окисление в присутствии ферментов происходит ступенчато, через стадию присоединения кислорода по двойной связи.



Свободно-радикальное окисление идет по углеродному атому, который находится рядом с двойной связью, при этом образуется спирт. Последующее его окисление осуществляется с разрывом C-C связи и образованием смеси карбоновых кислот.



Углеводороды обладают наркотическим действием, которое проявляется в головной боли, головокружении, слабости, психических нарушениях. При высоких концентрациях наступает потеря сознания, в тяжелых случаях – остановка дыхания и летальный исход. Алкены одновременно с наркотическим действием поражают центральную нервную систему, орга-

ны дыхания, кроветворные органы. Диены, кроме наркотического эффекта, вызывают заболевания печени, почек, костного мозга, обладают мутагенной активностью.

5.2. Негативное воздействие углеводородов на окружающую среду

Для окружающей среды наибольшую угрозу представляют не сами углеводороды, а их смеси в виде сырой нефти и нефтепродуктов.

Их вредное воздействие состоит в загрязнении воздуха летучими углеводородами, поступлении нефти и нефтепродуктов в природные водоемы со сточными водами нефтеперерабатывающих заводов, пунктов мойки и обслуживания автотранспорта. Большую опасность также представляют проливы нефтепродуктов при заправке транспортных средств.

Существует мнение, что основными источниками загрязнения воды нефтью являются танкерный флот, нефтепроводы, буровые платформы. Однако статистика показывает, что из миллионов тонн нефти, попадающей в Мировой океан, лишь половина поступает с транспортных магистралей, проходящих по океану, а другая половина – со стоками рек с суши. В результате аварий в 1980 г. в океан было сброшено около 200 тыс. т нефти. Но в то же время в океан сливается 2,5 млн т нефтепродуктов с промывочными водами (табл. 6).

Таблица 6

Источники нефтяных загрязнений

| Источники | Общее количество, млн т/ год | Доля, % |
|---|---------------------------------|---------|
| Транспортные перевозки | 2,13 | 25,9 |
| Обычные перевозки | 1,83 | 22,2 |
| Катастрофы | 0,3 | 3,6 |
| Вынос реками | 1,9 | 23,1 |
| Попадает из атмосферы | 0,6 | 7,3 |
| Природные источники | 0,6 | 7,3 |
| Промышленные отходы | 0,3 | 3,6 |
| Городские отходы | 0,3 | 3,6 |
| Отходы прибрежных нефтеочистных заводов | 0,2 | 2,4 |
| Добыча нефти в открытом море | 0,08 | 1,0 |
| Итого | 8,24 | 100 |

После попадания в океан нефть начинает перемещаться под влиянием ветра, течения, приливов и отливов. Содержание нефти в воде изменя-

ется в результате природных процессов, таких, как испарение и растворение. Происходит образование эмульсий, усвоение живыми организмами и выпадение в осадок. Состав нефти, загрязняющей воду, постоянно меняется.

Попадание нефти и нефтепродуктов в водоем придает воде специфический запах и делает ее непригодной для употребления.

ПДК нефти и нефтепродуктов в воде водоемов устанавливается по органолептическому показателю (запаху) и составляет 0.3 мг/л и если человек способен защитить себя, осуществляя предварительную очистку воды, используемой в быту, то в природе такой возможности нет.

Нефть и нефтепродукты оказывают негативное влияние на все классы живых существ. Эффекты покрытия и удушения являются основными вредными последствиями при загрязнении нефтепродуктами.

Особенно уязвимы птицы. Нефть загрязняет яйца в гнездах, изменяет среду обитания, отравляет пищу. Внешнее загрязнение нефтью разрушает оперение, спутывает перья, вызывает раздражение глаз. Птицы заглатывают нефть, когда чистят клювом перья, пьют, употребляют загрязненную пищу и дышат испарениями. Птицы, которые большую часть жизни проводят на воде, наиболее уязвимы к разливам нефти на поверхности водоемов. Разливы нефти, средние и крупные, вызывают гибель до 5000 птиц. Гибель является результатом воздействия холодной воды, птицы тонут.

Не менее пагубное воздействие нефть оказывает и на млекопитающих: загрязненный мех начинает спутываться и теряет способность удерживать тепло и отталкивать воду. Взрослые морские животные: сивучи, тюлени и китообразные (киты, дельфины) имеют жировой слой, на который влияет нефть, усиливая расход тепла. Кроме того, нефтепродукты могут вызвать раздражение кожи, глаз и препятствовать нормальной способности к плаванию. Попавшая в организм нефть может вызвать желудочно-кишечные кровотечения, почечную недостаточность, интоксикацию печени, нарушение кровяного давления. Пары от испарений углеводородов ведут к проблемам органов дыхания у млекопитающих, которые находятся около или в непосредственной близости с большими разливами нефти.

Рыбы подвергаются отрицательному влиянию разливов нефти в воде при употреблении загрязненной пищи и воды, а также при соприкосновении с нефтью во время движения икры. При серьезных разливах нефти происходит гибель рыбы. Наиболее чувствительны к воздействию нефти личинки и молодь рыб. Летальный эффект нефть оказывает на сердце, изменяет дыхание, увеличивает печень, замедляет рост, разрушает плавники, приводит к различным биологическим и клеточным изменениям, влияет на поведение. Литр нефти лишает кислорода, столь необходимого рыбам, 40 тыс. л морской воды.

Беспозвоночные также являются хорошими индикаторами загрязнения нефтепродуктами в силу своей ограниченности в передвижении. Опубликованные данные разливов нефти часто отмечают гибель, чем воздействие на организмы в прибрежной зоне, в отложениях или же в толще воды. Влияние разливов нефти на беспозвоночных может длиться от недели до 10 лет. Это зависит от вида нефти; обстоятельств, при которых произошел разлив, и его влияния на организмы. Колонии беспозвоночных (зоопланктон) в больших объемах воды возвращаются к прежнему (до разлива) состоянию быстрее, чем те, которые находятся в небольших объемах воды. Это происходит из-за большого разбавления выбросов в воде.

В итоге, характер воздействия нефти на обитателей морей и океанов можно свести к пяти факторам:

- изменение биологических особенностей среды;
- эффект прямого обволакивания;
- болезненные изменения в связи с проникновением углеводородов в организм;
- нарушение физиологической активности;
- смерть.

5.3. Способы очистки почв и водоемов, загрязненных нефтью

В загрязненных нефтью водоемах и почвах протекают процессы самоочищения, основанные на процессах жизнедеятельности водных и почвенных микроорганизмов, которые разлагают загрязнения до CO_2 и H_2O . Процессы самоочищения почвы ускоряются при искусственном насыщении кислородом воздуха путем вспашки с одновременным увлажнением и внесением азотных удобрений, необходимых для жизнедеятельности микроорганизмов.

Процесс самоочищения микроорганизмами загрязненной нефтепродуктами почвы ускоряются с повышением температуры. При температуре $+5^\circ\text{C}$ и ниже самоочищение почв и водоемов приостанавливается, а при температуре $+20^\circ\text{C}$ за 5-7 суток содержание эмульгированной нефти, например, в воде снижается на 40%.

Все виды нефти содержат легкокипящие компоненты, которые быстро испаряются: в течение нескольких дней может испариться до 25% нефтяного пятна, низкомолекулярные компоненты выводятся в результате растворения, причем ароматические углеводороды растворяются быстрее, чем парафины. Но парафиновые углеводороды легче разлагаются бактериями, поэтому циклопарафины и ароматические углеводороды исчезают из океанской среды с гораздо меньшей скоростью.

Однако загрязнения нефтью бывают столь масштабны, что самоочищение невозможно. В настоящее время разработан ряд препаратов и механических приспособлений для ликвидаций загрязнений нефтью водоемов и почвы. Так, во Франции создана специальная центрифуга марки «Циклонет». Она устанавливается на самоходной портовой барже вместе с группой насосов, которые собирают с поверхности воду вместе с пленкой нефти, затем, попадая во вращающиеся барабанные устройства, смесь быстро разделяется. Шведские и английские специалисты для очистки морских вод от нефти используют старые газеты, куски обертки, обрезки с бумажных фабрик. Все это измельчается на тонкие полосы длиной 3 мм. Брошенные на воду, они способны впитать в себя 28-кратное количество нефти по сравнению с собственной массой. Затем топливо из них извлекается прессованием. Такие полосы бумаги, помещенные в большие нейлоновые пакеты, предлагается использовать для сбора нефти в море на месте катастрофы танкеров.

Хорошие результаты дает применение диспергаторов – особых веществ, связывающих нефть; обработка нефтяных пленок железным порошком с последующим собиранием «опилок» магнитом.

Большие надежды возлагаются на биологическую защиту: в лабораториях фирмы «Дженерал электрик» (США) создан супермикроб, способный расщеплять молекулы углеводов.

На сегодня самый эффективный и достойный ответ, предлагаемый Россией в качестве ликвидатора загрязнения нефтью и нефтепродуктами, – высокоэффективный сухой биопрепарат «Ленойл СХП». Препарат разработан для очистки загрязненных земель и воды. Это порошок, состоящий из клеток организмов, которые окисляют нефть и переводят ее в экологически чистые компоненты. Вещество разработано в Институте биологии Научного центра Российской академии наук. При загрязнении почвы до 30 сантиметров биопрепарат «Ленойл СХП» за 2-3 месяца, при температуре почвы +3 +40°C, полностью уничтожает нефть. При большой загрязненности, концентрация нефти значительно снижается. Для удобства применения биопрепарат перемешивают с грунтом, с сухой травой или с деревянными опилками.

5.4. Методы переработки полимерных отходов.

Биоразлагаемые материалы

В последние годы нашей стране и за рубежом возрос интерес к биоразлагаемым полимерным материалам и упаковкам из них, которые разрушаются при воздействии различных микроорганизмов.

Это связано с тем, что на конец двадцатого столетия производство синтетических пластмасс в мире достигло 130 млн т/год. А с 1975 года полимеры вышли на третье место после стекла, бумаги и картона по применению для упаковки. С ростом потребления полимеров для тары и других бытовых изделий разового пользования проблемы пластмассового мусора и его угроза окружающей среде постоянно возрастает. В связи с этим ожидается ужесточение законодательных нормативов по использованию бионеразлагаемых пластиков в качестве тары и упаковки. Это активизирует разработки по созданию широкого ряда биоразлагаемых материалов с доступной ценой и необходимыми свойствами.

В настоящее время для очистки окружающей среды от пластмассовых отходов активно разрабатываются два основных подхода:

- захоронение (хранение отходов на свалках);
- утилизация.

Захоронение пластмассовых отходов – это бомба замедленного действия и перекладывание сегодняшних проблем на плечи будущих поколений.

Более щадящим приемом является утилизация, которую можно разделить на ряд главных направлений:

- сжигание;
- пиролиз и термолиз;
- рециклизация – переработка.

Сжигание отходов в мусоросжигательных печах не является рентабельным способом утилизации, поскольку предполагает предварительную сортировку мусора. При сжигании происходит безвозвратная потеря ценного химического сырья и загрязнение окружающей среды токсичными веществами дымовых газов.

Пиролиз – это термическое разложение органических веществ с целью получения полезных продуктов. При более низких температурах (до 600°C) образуются в основном жидкие продукты, а выше 600°C – газообразные, вплоть до технического углерода, преобразования ВМС в низкомолекулярные соединения.

Пиролиз ПВХ (поливинилхлорида) с добавлением отходов полиэтилена, полипропилена, полистирола при $T=350^{\circ}\text{C}$ и давлении до 30 атм. в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса и при обработке смеси водородом позволяет получать много ценных химических продуктов с выходом до 45%, таких, как бензол, толуол, пропан, кумол, альфа-метилстирол и др., а также хлористый водород, метан, этан, пропан. Несмотря на ряд недостатков, пиролиз, в отличие от процессов сжигания твердых бытовых отходов,

дает возможность получения промышленных продуктов, используемых для дальнейшей переработки.

Еще одним способом трансформации вторичного полимерного сырья является каталитический термолиз, который предусматривает применение более низких температур. В некоторых случаях щадящие режимы позволяют получать мономеры, например, при термолизе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полистирола и других полимеров. Получаемые мономеры могут быть использованы в качестве сырья при проведении процессов полимеризации и поликонденсации. В США из использованных ПЭТФ-бутылок получают дефицитные мономеры – диметилтерефталат и этиленгликоль, которые вновь используются для синтеза полиэтилентерефталата заданной молекулярной массы и структуры, необходимой для производства бутылок.

Наиболее предпочтительными способами утилизации вторичного полимерного сырья с экономической и экологической точек зрения представляются повторное использование и вторичная переработка в новые виды материалов и изделий.

Повторное применение предполагает возвращение в производственный цикл использованной упаковки после ее сбора и соответствующей обработки (мойки, сушки и других операций), а также получения разрешения санитарных органов на ее повторное применение при непосредственном контакте с пищевыми продуктами. Этот путь пригоден, главным образом, для бутылочной тары из полиэтилентерефталата.

Вторичная переработка отходов получила широкое распространение во многих странах мира. Этим путем смешанные отходы из полимерных материалов могут перерабатываться в изделия различного назначения (строительные панели, декоративные материалы, искусственные волокна).

В США, где особенно велико использование полиэтилентерефталатной тары, принята и реализуется национальная программа, в соответствии с которой в XXI столетии уровень вторичной переработки бутылок из ПЭТФ будет доведен до 25-30% (по сравнению с 9-10% в начале девяностых годов).

На современном этапе развития общества возник новый подход к разработке полимерных материалов, диаметрально противоположный традиционному способу. Он имеет целью получение полимеров, которые сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды и легко включаются в процессы метаболизма природных биосистем. Способность полимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда их структурных характеристик. Наиболее важными являются химическая

природа полимера, молекулярная масса, разветвленность макроцепи (наличие и природа боковых групп), надмолекулярная структура.

В настоящее время потребность в разлагаемых упаковках достаточно велика. В развитых странах мира уже сейчас большая часть упаковки одноразового использования производится из биоразлагаемых материалов.

Наблюдаемое в Европе подключение к проблеме биodeградируемых пластиков государственных структур в тандеме с крупными химическими производителями предопределяет успех в решении столь сложной задачи.

Биоразлагаемые полимеры разделяют на два типа: на основе природных полимеров и синтетические полимеры.

Биоразлагаемые пластические массы на основе природных полимеров

Создание материалов, которые часто называют материалами с регулируемым сроком службы, предполагает введение в них специальных добавок, ускоряющих распад макромолекулы полимера. Для этих целей используют различные полисахариды, содержание которых может достигать 60%.

Одним из самых перспективных биodeградируемых пластиков для применения в упаковке в настоящее время является полилактид – продукт конденсации молочной кислоты. Это обусловлено, прежде всего тем, что получают лактид и полилактид как синтетическим способом, так и ферментативным брожением декстрозы сахара или мальтозы, суслу зерна или картофеля, которые являются возобновляемым сырьем биологического происхождения.

Полилактид в компосте биоразлагается в течение одного месяца, усваивается он и микробами морской воды.

В последнее время особое внимание разработчиков привлекают композиции, содержащие хитозан и целлюлозу. Из них получают биоразлагаемые пластики, пленку с хорошей прочностью и водостойкостью, когда в смеси содержится 10–20% хитозана. Тонкие пленки деструктируются в почве за 2 месяца, полностью растворяются и исчезают. Плотность пластика целлюлоза – хитозан 0,1–0,3 г/см³. Однако для создания биоразлагаемых пластиков используют не только целлюлозу и ее производные, но и другие продукты растительного мира.

Материал Bioscell (Франция) создан на основе ацетата целлюлозы, в которую вводятся различные добавки и пластификаторы, способствующие разложению материала под влиянием факторов окружающей среды, в том числе солнечной радиации. После погружения в воду упаковка из такого материала набухает, и уже через 6 месяцев до 40 % материала разлагается,

превращаясь в углекислый газ и воду. Полное разложение материала осуществляется в течение 18 месяцев за счет почвенной микрофлоры.

Японские исследователи при получении биодеструктурируемых полимерных материалов, находящих применение в сельском хозяйстве, используют обработанную термомеханически древесную массу в композиции с поливинилацетатом и глицерином.

В США широкое распространение получили биоразлагаемые на открытом воздухе упаковки под общим названием TONE. Основой для их производства служит поликапролактан, который хорошо совмещается механическим способом со многими широко производимыми пластиками (полиэтиленом, полипропиленом, поливинилхлоридом, полистиролом, полиэтилентерефталатом). Существенными достоинствами этой группы материалов являются их достаточная доступность и низкая стоимость, легкость переработки различными методами, высокий уровень свойств и скорость разложения на открытом воздухе.

В настоящее время разработан способ получения полиэтиленовой посуды с внедрением частиц крахмала, который неустойчив в природных условиях, в связи с чем, изделия из такого материала разлагаются быстрее, чем обычные полимеры. Чаще всего крахмалом модифицировали полиэтилен — пластик, не только наиболее востребованный в индустрии упаковки, но имеющий широкий диапазон использования в пищевой и легкой промышленности, медицине и других отраслях. Для получения термопластичных смесей «полимер—крахмал» полисахарид обычно пластифицировали глицерином и водой.

Полезным полимером оказался поливинилацетат. При его гидролизе получают биоразлагаемый материал – поливиниловый спирт. Его важным качеством является растворимость в воде. Предметы, изготовленные из поливинилового спирта, легко подвергаются утилизации.

Синтетические биоразлагаемые полимеры

Несмотря на то, что в области создания биodeградируемых полимеров активно развиваются направления по получению материалов с использованием природных полимеров, важное место в исследованиях занимает проблема придания свойств биоразложения хорошо освоенным многотоннажным промышленным полимерам: полиэтилену, полипропилену, поливинилхлориду, полистиролу и полиэтилентерефталату.

Так как перечисленные полимеры и изделия из них при захоронении могут храниться «вечно», то вопрос придания им способности биоразлагаться стоит особенно остро. В настоящее время активно разрабатываются три направления:

- введение в структуру биоразлагаемых полимеров молекул, содержащих в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фоторазложению полимера;

- получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми природными добавками, способными в определенной степени инициировать распад основного полимера;

- направленный синтез биodeградируемых пластических масс на основе промышленно-освоенных синтетических продуктов.

К фоторазлагаемым полимерам относятся сополимеры этилена с оксидом углерода. Фотоинициаторами разложения базового полимера полиэтилена или полистирола являются винилкетонные мономеры. Введение их в количестве 2–5% в качестве сополимера к этилену или стиролу позволяет получать пластики со свойствами, близкими к полиэтилену или полистиролу, но способные к фотодegradации при действии ультрафиолетового излучения в пределах 290–320 нм.

В решении проблемы биоразложения полимеров выделяются следующие направления:

- селекция специальных штаммов микроорганизмов, способных осуществлять деструкцию полимеров;

- синтез биоразлагаемых полимеров методами биотехнологии;

- синтез биоразлагаемых полимерных материалов, имеющих химическую структуру, сходную со структурой природных полимеров;

- разработка материалов, производимых с использованием возобновляющихся биологических ресурсов.

В Российской Федерации разработкой биоразлагаемых крахмалосодержащих продуктов для упаковки занимается НПО по крахмалопродуктам совместно с Проблемной лабораторией полимеров МГУ11К. На базе лаборатории создаются новые направления и проводятся исследования по разработке широкого ассортимента материалов на основе различных видов крахмалов, крахмалосодержащих продуктов, технических лигнинов и белков.

Заметный успех достигнут в разработке научных основ создания экологически чистых биodeградируемых полимерных материалов Институтом биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, исследования проводятся в отделе биологической и химической физики полимеров. На базе института разработаны высококачественные материалы, обладающие необходимыми эксплуатационными свойствами и способностью биоразлагаться в естественных условиях. Разрабатываются композиционные материалы на основе синтетических и биоразлагаемых природных полимеров (рис. 16).



Рис. 16. Фотографии образцов СЭВА 28 – кукурузный крахмал (10%) после воздействия микромицетов *Trichoderma viride* Pers (при 75-кратном увеличении)

Следует отметить, что производство и потребление биоразлагаемых упаковочных материалов не решит кардинально всех проблем охраны среды обитания от использованной и изношенной полимерной упаковки и тары. Необходимо учитывать ряд факторов, а именно:

- трудность регулирования скорости распада на свалках под воздействием факторов окружающей среды;
- довольно высокая стоимость вводимых добавок;
- технологические трудности производства;
- экологические трудности, которые связаны с тем, что, по данным некоторых исследований, не снижается опасность отрицательного воздействия материалов и продуктов их распада на природу и животных;
- безвозвратная потеря ценных сырьевых и топливно-энергетических ресурсов, которые при правильном и грамотном решении могли бы приносить достаточно высокую прибыль народному хозяйству.

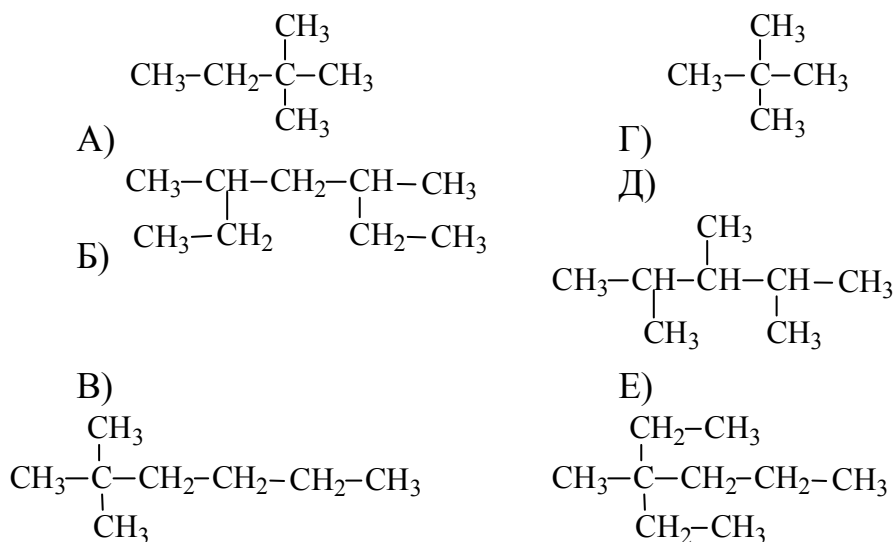
Несмотря на множество нерешенных проблем, перспективы роста потребления биоразлагаемых полимеров улучшаются. Сформировалась рыночная ниша, появились рентабельные предприятия, свойства новых биополимеров стали приближаться к характеристикам традиционных полимерных материалов — полистиролу, полипропилену и т.д.

Практически все крупные в области производства полимерной продукции фирмы предложили свой ассортимент биоразлагаемых материалов. Сейчас в мире доступными считаются более 30 различных биополимеров, которые находят широкое применение не только на рынке упаковки, но и в текстильной промышленности, сельском хозяйстве, медицине, строительстве.

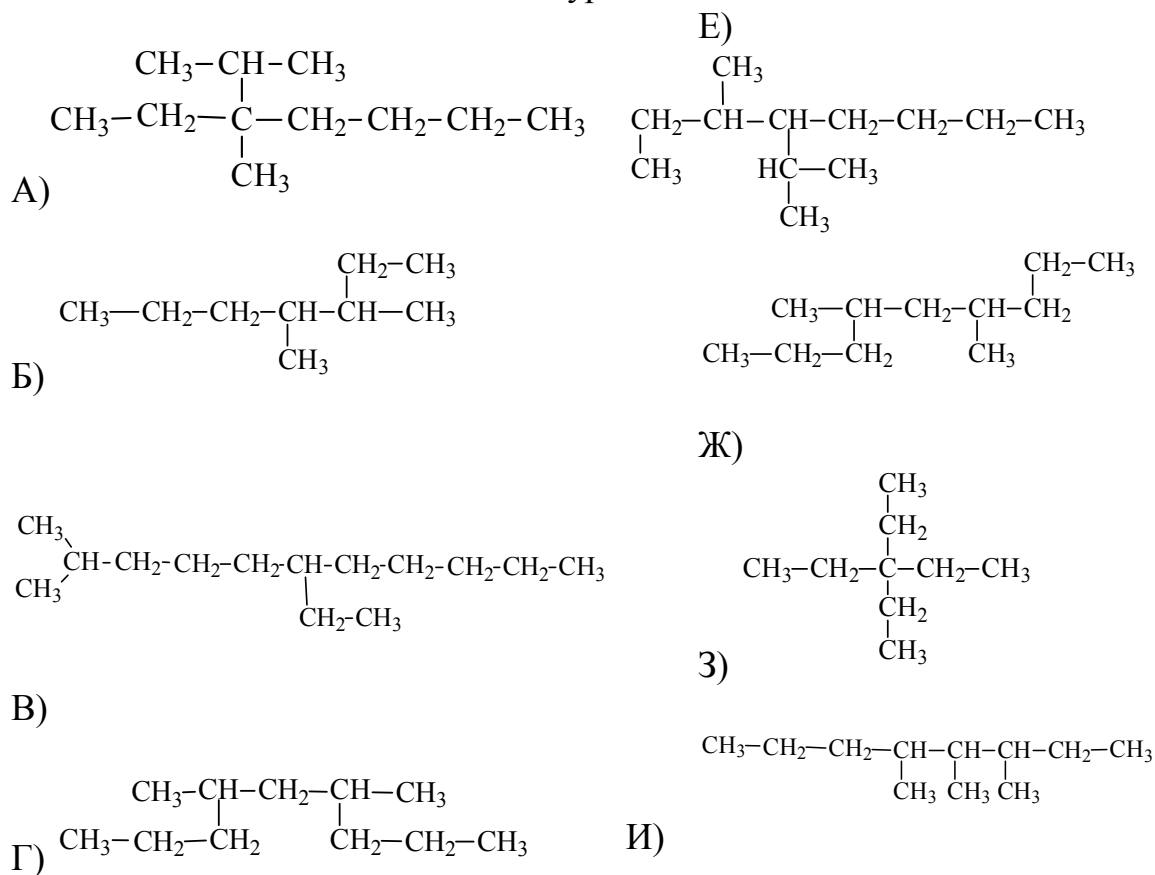
6. ЗАДАЧИ

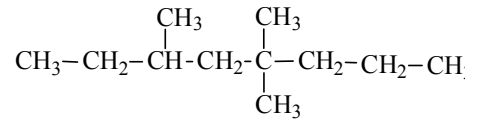
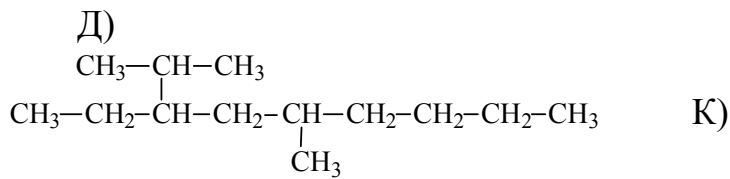
6.1. Алканы

1. Назовите соединения по рациональной номенклатуре:



2. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК:





3. Напишите все изомеры состава C_5H_{12} и C_6H_{14} и назовите их по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК.

4. К каким классам относятся соединения следующего состава: C_5H_{10} , C_4H_6 , C_6H_{14} , C_2H_2 , C_3H_6 , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.

5. Изобразите структурные формулы алканов по названию соединений, в соответствии с какой номенклатурой произведены эти названия:

- А) тетраметилметан
- Б) метилизопропилвторбутилметан
- В) 2,2,4-триметилгексан
- Г) диэтилизопропилметан
- Д) 3-метил-4-этилгексан
- Е) триметилтретбутилметан
- Ж) 3-изопропил-3-метилгептан
- З) 2,3,3,4-тетраметилнонан

Соединения, названные по рациональной номенклатуре, назовите по номенклатуре ИЮПАК.

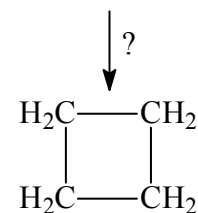
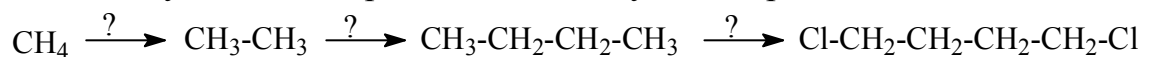
6. Получите всеми возможными способами 2,3-диметилбутан, гексан.

7. Можно ли получить по способу Вюрца диметилэтилметан? Если да, то каким образом?

8. Сколько продуктов получится при взаимодействии смеси хлористого изопропила и хлористого этила в присутствии металлического натрия?

9. Получите всеми возможными способами 2-метилпентан. Можно ли получить этот углеводород с помощью электролиза соли соответствующей карбоновой кислоты?

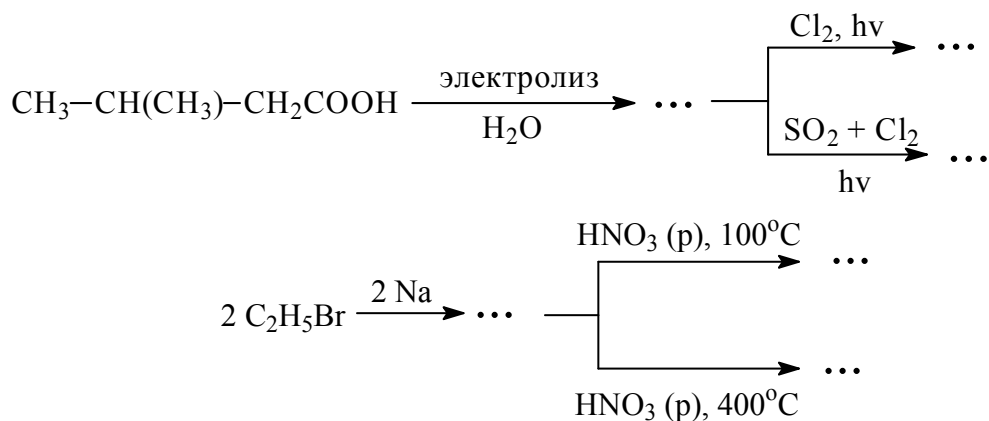
В каких условиях протекают следующие реакции:



10. Какие продукты образуются при жидкофазном и паровом нитровании 2-метилпропана, 2,4-диметилпентана?

11. Какие продукты получатся при бромировании и хлорировании диметилэтилметана? Каков приблизительный выход продуктов?

12. Какие соединения можно получить путем следующих превращений:



13. Напишите структурную формулу углеводорода C_6H_{14} , образующего при бромировании только два монобромпроизводных.

14. Каково строение углеводорода C_8H_{18} , если он может быть получен по методу Вюрца из первичного галогеналкила в качестве единственного продукта?

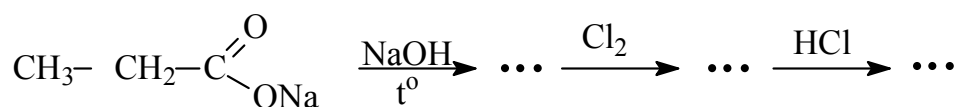
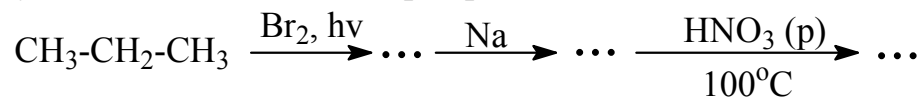
15. Какую структурную формулу будет иметь симметричный алкан состава C_6H_{14} , если при нитровании его по способу Коновалова в качестве продукта образуется третичное нитросоединение?

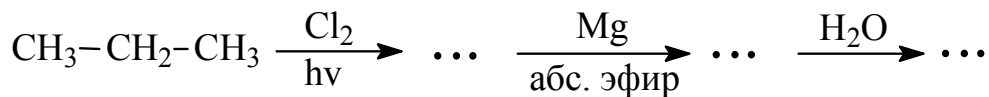
16. Какое строение имеет карбоновая кислота, если после ее сплавления с NaOH образуется тетраметилметан?

17. Напишите структурные формулы всех изомерных алкенов, при гидрировании которых получается 2-метилбутан, 2,2-диметилбутан.

18. Сколько и какие алкены могут образоваться при термоллизе 3-метилпентана?

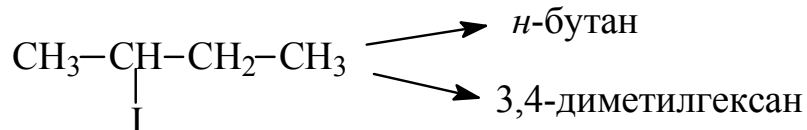
19. Осуществите цепочки превращений:





20. Получите из метана октан, используя только неорганические реагенты.

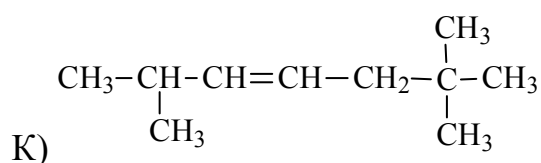
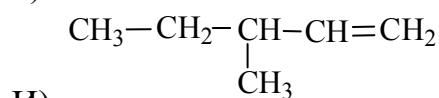
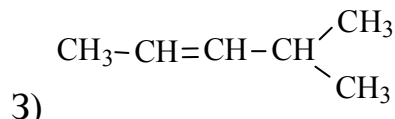
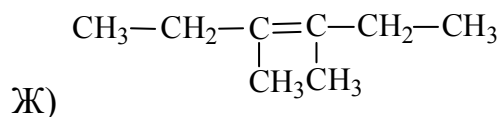
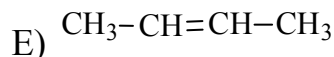
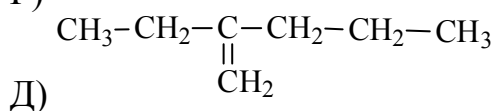
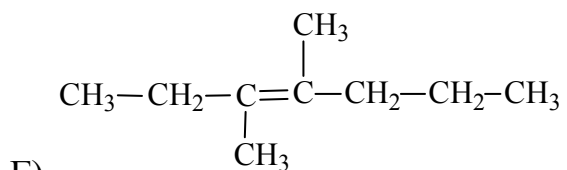
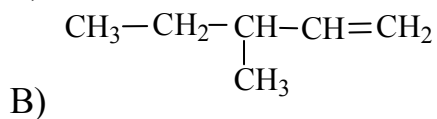
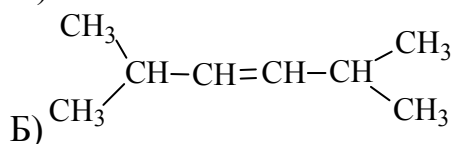
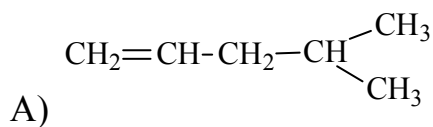
21. Осуществите следующие превращения:



22. Вещество $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ при нагревании с металлическим натрием образует 3,4-диметилгексан. Каково строение исходного соединения?

6.2. Алкены

1. Назовите предложенные соединения по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК



2. Изобразите структурные формулы алкенов по названию соединений, в соответствии с какой номенклатурой произведены эти названия:

А) изопропилэтилен

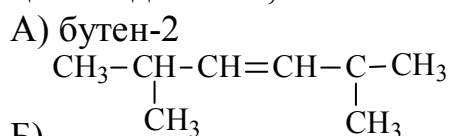
Б) *симм*-дитретбутилэтилен

- В) пентен-1
- Г) 2,2-диметилгептен-3
- Д) тетраэтилэтилен
- Е) *несим*-метилизобутилэтилен
- Ж) 3,4-диметилгексен-3
- З) 5,6,7-триметилоктен

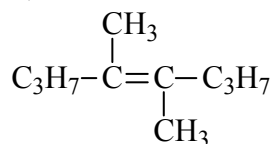
Соединения, названные по рациональной номенклатуре, назовите по ИЮПАК.

3. Напишите структурные формулы всех изомерных алкенов состава C_4H_8 , C_5H_{10} . назовите их по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК.

4. Напишите проекционные формулы *цис*- и *транс*-изомеров для следующих соединений, назовите их :

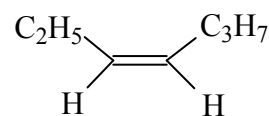
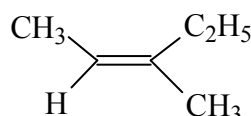
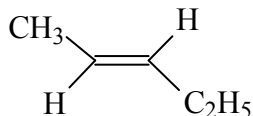
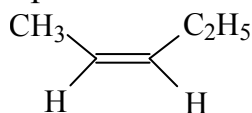


- Б)
В) 3,4-диметилгексен-3



Г)

5. Назовите следующие соединения в соответствии с *цис-транс*-изомерией:

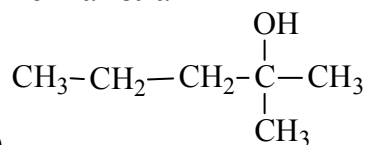


6. Назовите следующие соединения в соответствии с *E, Z*-изомерией:

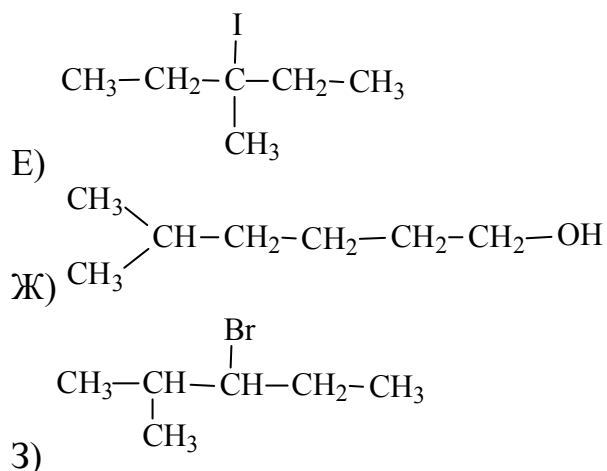
7. Напишите реакции получения бутена-2, 2-метилпентена-2 всеми известными способами.

8. Получите соответствующие алкены из:

- А) 1-бромбутана
- Б) 2-хлор-2-метилбутана
- В) бутанола-1
- Г) пентанола-2



Д)

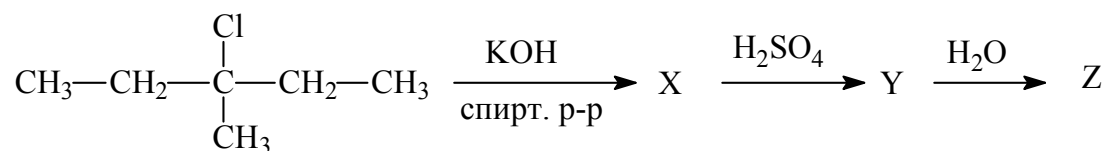
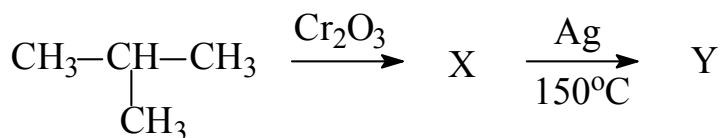
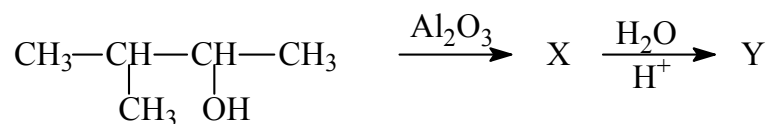
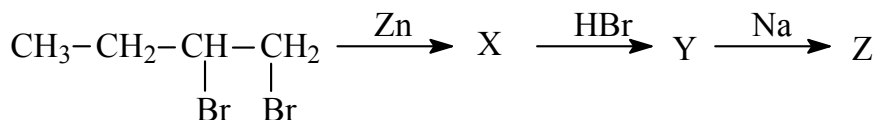
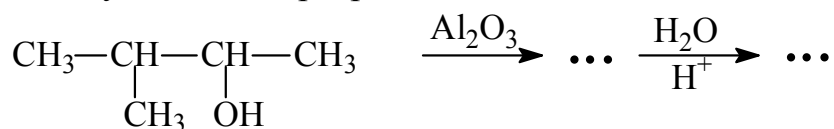


Назовите полученные соединения по номенклатуре ИЮПАК.

9. Напишите структурные формулы всех алкенов, образующих при гидрировании 3,4-диметилгексан.

10. Сравните характер взаимодействия с бромом следующих соединений: 2-метилбутан и 2-метилбутен-2

11. Осуществите превращения:



12. Напишите структурную формулу соединения C_5H_{10} , при озоноллизе которого получается смесь ацетона и уксусного альдегида.

13. Изобразите структурную формулу алкена состава C_8H_{16} , если известно, что при его озоноллизе в качестве единственного продукта получается изомасляный альдегид.

14. Какие продукты получаются при озоноллизе:

- А) 2,4-диметилпентена-2
- Б) *симм*-диэтилэтилена
- В) *симм*-пропилизопропилэтилена
- Г) 3,4-диметилгексена-3
- Д) *несимм*-диметилэтилена
- Е) 2,5-диметилгексена-3

15. Напишите схемы полимеризации 2,3-диметилбутена-2, гексена-3, пентена-2.

16. Осуществите окисление бутена-2 всеми возможными способами.

17. При помощи каких реакций можно различить следующие изомерные соединения: 2-метилпентен-2 и 3-метилпентен-2?

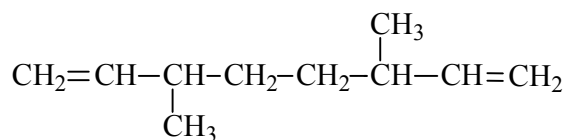
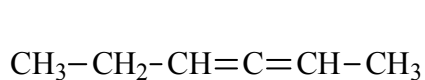
18. Соединение $C_5H_{11}Br$ при дегидробромировании и последующем озоноллизе дает смесь формальдегида и изомасляного альдегида. Какова структура исходного вещества?

19. Соединение C_4H_9Cl при дегидрохлорировании и последующем озоноллизе дает в качестве единственного продукта уксусный альдегид. Какова структура исходного вещества?

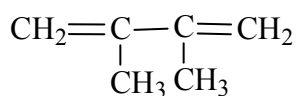
6.3. Диены

1. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов состава C_5H_8 . Назовите их по номенклатуре ИЮПАК. К какому типу диенов относится каждый из них?

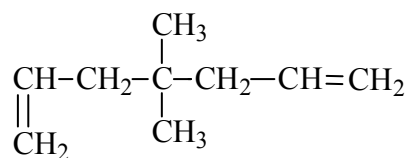
2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



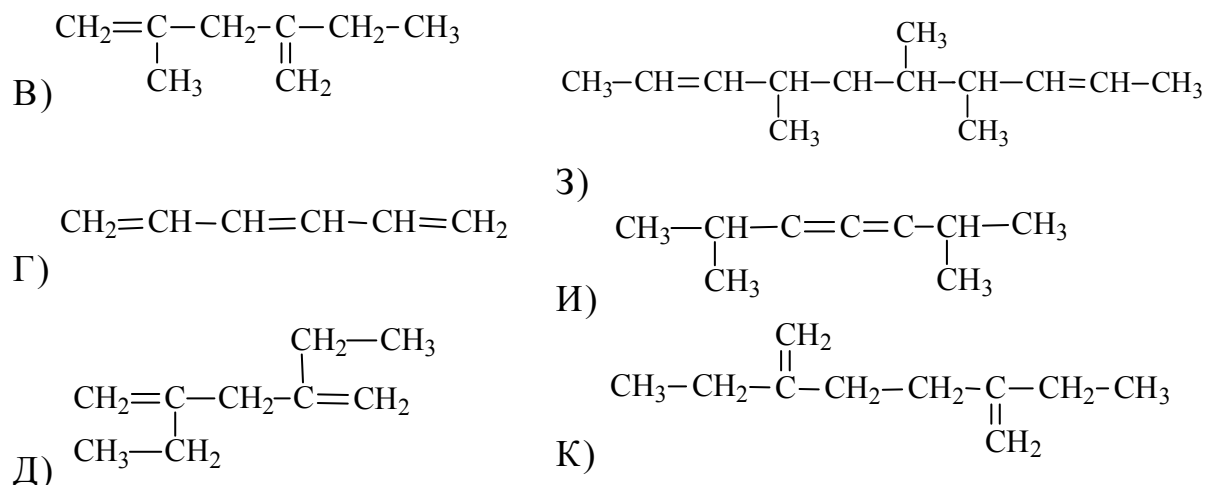
Б)



Ж)



В)



3. Напишите формулы всех диеновых углеводородов, при гидрировании которых получается 2-метилпентан. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

4. Изобразите *цис*-и *транс*-изомеры бутадиена-1,3.

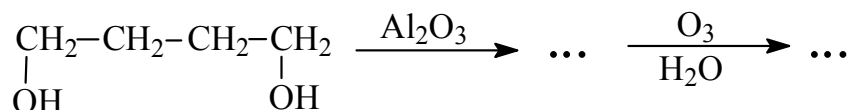
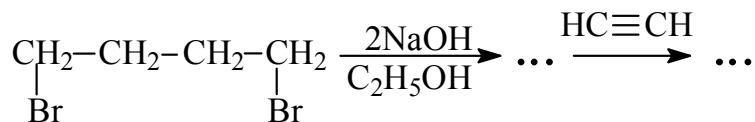
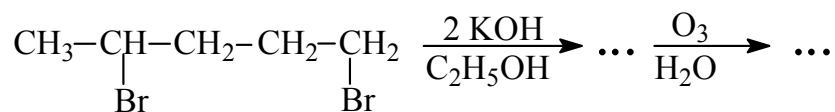
5. Получите гексадиен-1,5 с помощью реакции Вюрца.

6. Напишите реакции получения диенов из 1,4-бутандиола; 2,3-диметил-2,3-бутандиола; 3,4-дибром-1-гексена; 1,3-дихлор-2-метилбутана. Укажите условия, назовите продукты реакций.

7. Напишите структурную формулу углеводорода C_5H_8 , при озонлизе которого образуется диальдегид.

8. Получите 2,5-диметилгексадиен-1,5 всеми возможными способами. Отдельное внимание уделите методу получения с помощью реакции Вюрца.

9. Осуществите цепочки превращений:



10. Осуществите присоединение бромоводорода, пропена, maleinonogo ангидрида к:

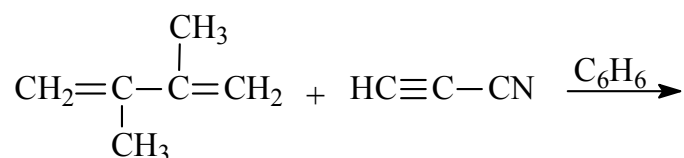
А) 2,3-диметилбутадиену-1,3

Б) 2-метилгексадиену-1,3

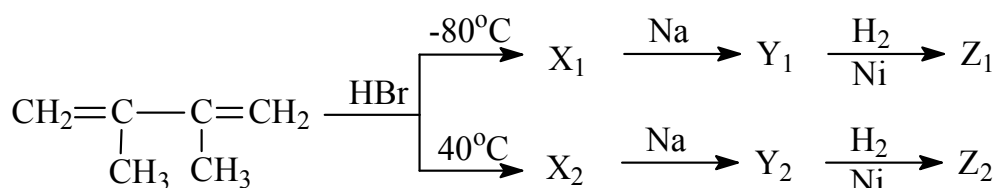
В) гександиену-2,4

11. Осуществите полимеризацию перечисленных диенов: бутадиена-1,3, 2,3-диметилбутадиена-1,3.

12. Запишите структурные формулы продуктов, которые получатся в реакциях Дильса-Альдера:

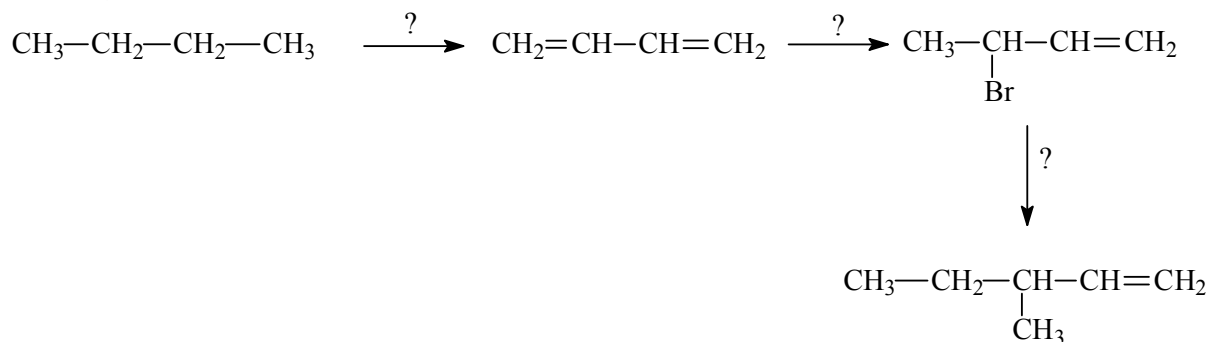


13. Назовите конечные продукты Z_1 и Z_2 в предложенных цепочках превращений:



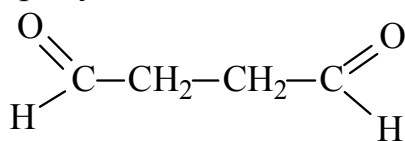
14. В каких условиях осуществимы реакции:

А)



Б) метан \rightarrow этан \rightarrow ацетилен \rightarrow пропилацетилен \rightarrow 1,3,5-трипропил-бензол?

15. Каково строение мономера, продукт полимеризации которого при озоноллизе образует диальдегид янтарной кислоты?



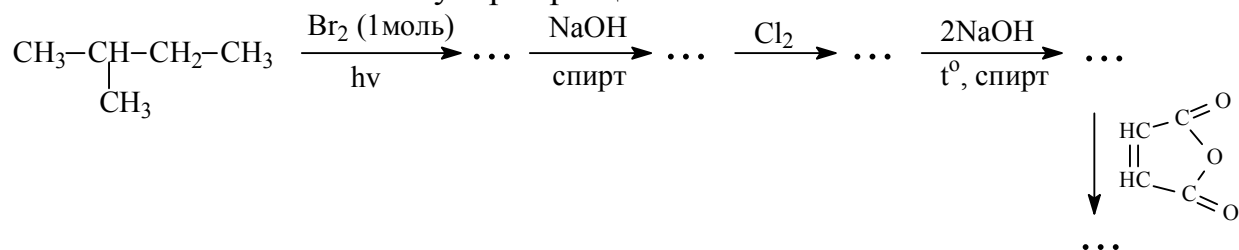
16. Напишите продукты сополимеризации бутадиена со стиролом, акрилонитрилом.

17. С помощью каких реагентов можно осуществить превращения:

А) хлористый аллил \rightarrow гексадиен-1,3 \rightarrow гексан

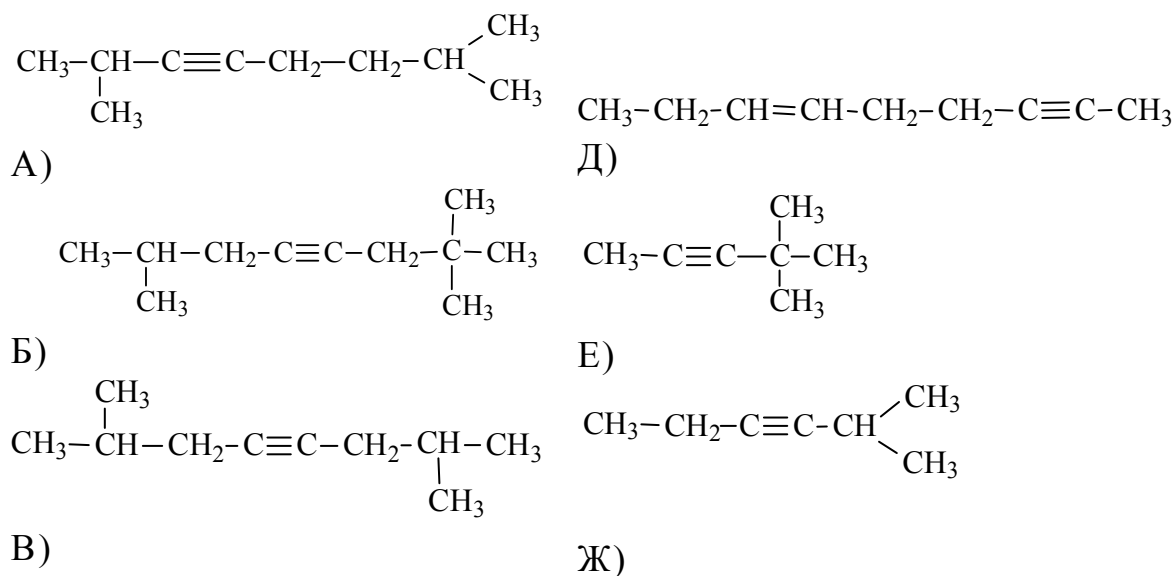
Б) 2,4-дихлорбутан \rightarrow бутадиен-1,3 \rightarrow циклогексен?

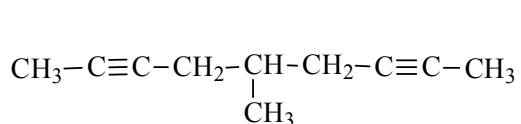
18. Заполните схему превращений



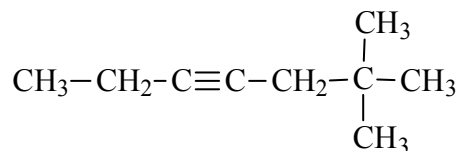
6.4. Алкины

1. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК. Все ли из представленных соединений можно назвать по рациональной номенклатуре?





Г)



З)

2. Напишите структурные формулы соединений:

А) пентин-2

Б) диизопропилацетилен

В) пропилвторбутилацетилен

Г) неопентилацетилен

Д) 2,5-диметилгексин-3

Е) 3,3,6,6-тетраметилокин-4

Ж) 4,5-диметилгексин-2

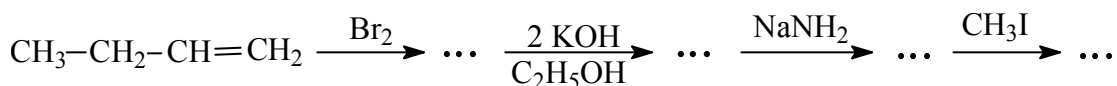
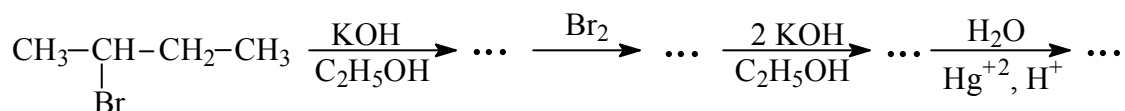
З) пентен-2-ин-4

И) нонатриин-1,4,7

Определите, согласно какой номенклатуре даны эти названия.

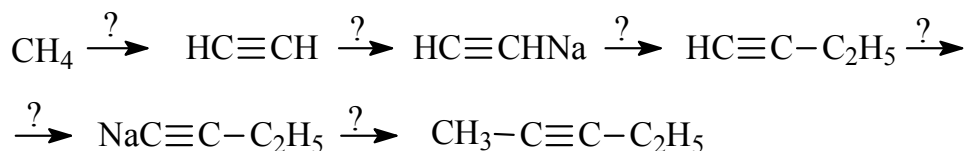
3. Получите из карбида кальция 1,3,5-триметилбензол.

4. Осуществите цепочки превращений:



5. С помощью каких реакций можно различить следующие соединения: бутин-1 и бутин-2, бутен-1 и бутин-1, пропан и пропин.

6. В каких условиях осуществимы реакции:



7. Приведите пример реакций изомеризации алкинов, сопровождающихся: а) перемещением тройной связи в конец углеродной цепи; б) перемещением концевой тройной связи. Укажите условия.

8. Изобразите структурные формулы алкинов, при полном гидрировании которых можно получить 2-метилгексан. Напишите соответствующие реакции.

9. Установите строение вещества состава C_5H_8 , если известно, что при его энергичном окислении образуется смесь уксусной и пропионовой кислот.

10. Установите строение алкина состава C_8H_{14} , если при его озонлизе в качестве единственного продукта образуется изомастная кислота.

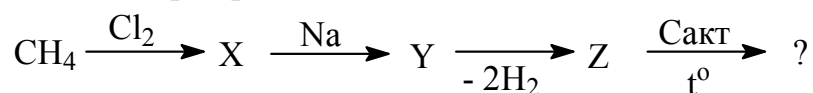
11. Какой углеводород состава C_4H_6 присоединяет четыре атома брома и не реагирует с аммиачным раствором гидроксида серебра?

12. Определите строение соединения состава C_4H_6 , если оно способно присоединить 2 моль водорода и при взаимодействии с аммиачным раствором Cu_2Cl_2 образует осадок красного цвета.

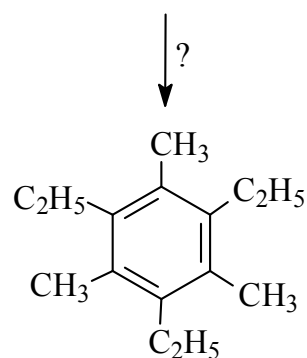
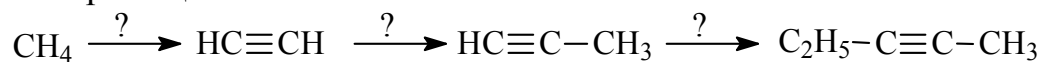
13. Осуществите превращения:

метан \rightarrow ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow 1,3,5-триэтилбензол.

14. Осуществите превращения:



15. Напишите, в каких условиях возможно протекание данных реакций



СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ

Ad_E – реакции электрофильного присоединения (в качестве реагирующей частицы).

Ad_R – реакции радикального присоединения.

Алкильный радикал – фрагмент, который остается после отрыва атома водорода из молекулы алкана. В качестве общего символа для алкильной группы приняты следующие обозначения: R и Alk.

Аллильное положение в алкенах занимает sp^3 -гибридный атом углерода, непосредственно соединенный с углеродным атомом С=C-связи ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$).

Брутто-формула – указывает лишь на состав молекулы и не дает представления о ее структуре.

Вторичная алкильная группа – фрагмент R_2CH -, образовавшийся в результате удаления атома водорода от вторичного атома углерода в молекуле алкана R_2CH_2 . Вторичный атом углерода связан в молекуле с двумя углеродными атомами.

Вицинальные заместители – заместители, которые находятся у соседних углеродных атомов.

Вулканизация – процесс нагревания каучука с серой.

Геминальные заместители – заместители, которые находятся у одного атома углерода.

Геометрические изомеры – изомеры, которые различаются расположением заместителей относительно двойной связи.

Гибридизация – выравнивание орбиталей по форме и энергии.

Гидратация – реакция присоединения воды по кратной углерод-углеродной связи.

Гидрирование – реакция присоединения водорода по кратной углерод-углеродной связи.

Гомополимер – полимер, полученный из одинаковых мономеров.

Дегидратация – реакция отщепления воды.

Дегидрирование – реакция отщепления водорода в молекуле.

Дегидрогалогенирование – процесс отщепления галогенводорода от молекулы.

Гидрогалогенирование – процесс присоединения галогенводорода по кратной углерод-углеродной связи.

Диен – ненасыщенный углеводород, содержащий две двойные связи.

Диенофил – соединение, имеющее хотя бы одну π -связь и способное к реакции Дильса – Альдера.

Длина связи – среднее расстояние между двумя ковалентно связанными ядрами.

Изолированные двойные связи - двойные связи, разделенные двумя и более простыми связями.

Изомеры – вещества, имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами.

Е-Изомеры – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по разные стороны относительно двойной связи (правила старшинства приведены в приложении).

Z-Изомеры – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по одну сторону относительно двойной связи (правила старшинства приведены в приложении).

Индуктивный эффект – перераспределение электронной плотности внутри σ -связей, которое возникает из-за разности величин электроотрицательности атомов, участвующих в образовании этих связей.

Карбокатион – положительно заряженная частица, заряд которой располагается на атоме углерода.

Карбанион – отрицательно заряженная частица, заряд которой располагается на атоме углерода.

Конформации – структуры молекулы, различающиеся степенью поворота ее фрагментов относительно простой связи.

Кумулированные двойные связи – двойные связи, находящиеся при одном и том же атоме углерода.

Мезомерный эффект – перераспределение электронной плотности с участием π -связей или неподеленных электронных пар элементов (также как и индуктивный эффект возникает из-за разности величин электроотрицательности атомов, участвующих в образовании этих связей).

Механизм реакции – поэтапное описание пути, по которому реагенты превращаются в продукты.

Метиленовая группа – звено в углеводороде состава $-\text{CH}_2-$.

Мономеры – молекулы, вступающие в реакцию полимеризации.

Номенклатура – это свод правил и указаний, по которым осуществляется название соединений.

Нуклеофил – частица, нейтральная или отрицательно заряженная, которая в ходе реакции отдает свою пару электронов для образования химической связи.

Первичная алкильная группа – фрагмент RCH_2- , образовавшийся в результате удаления атома водорода от первичного атома углерода в молекуле алкана RCH_3 . Первичный атом углерода связан только с одним углеродным атомом.

Перекисный эффект Хараша – присоединение галогенводорода к несимметричным алкенам в присутствии пероксидов против правила Марковникова.

Полимер – высокомолекулярное соединение, молекула которого состоит из большого числа повторяющихся группировок с одинаковым строением (элементарных звеньев).

Полные структурные формулы – отображают все химические связи в молекуле органического вещества, облегчают понимание строения молекулы.

Правило Зайцева – в реакциях отщепления галогеналканов и спиртов протон отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Правило Марковникова – в реакциях электрофильного присоединения алкенов протон реагента преимущественно присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода.

Правило Ричардсона – токсичность соединений в гомологических рядах насыщенных и ненасыщенных углеводородов, их хлорпроизводный и других соединений возрастает с увеличением числа метиленовых групп (-CH₂-).

Селективность – предпочтительное образование в химической реакции одного изомера по сравнению с другим.

Сжатая структурная формула – формула, которой обозначение некоторых или всех ковалентных связей опускают, а идентичные группы записывают в скобках, указывая число этих групп.

Сополимер – полимер, полученный из разных мономеров.

Сопряженные двойные связи – двойные связи, разделенные одной простой связью.

S_R – реакции радикального замещения.

Стереорегулярный каучук – в таком каучуке все элементарные звенья находятся только в *цис*- или только в *транс*-конфигурации.

***транс*-Изомер** – изомер, в котором два одинаковых заместителя находятся в молекуле алкена по разные стороны от кратной связи.

Третичная алкильная группа – фрагмент R₃C-, образовавшийся в результате удаления атома водорода от третичного атома углерода в молекуле алкана R₃CH. Третичный атом углерода связан в молекуле с тремя углеродными атомами.

Циклоалканы – углеводороды с циклическим скелетом, содержащие атомы углерода в цикле только в состоянии sp^3 -гибридизации.

Циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера) – реакция, в которой два ненасыщенных соединения образуют циклический продукт (при этом разрыв старых связей и образование новых происходит синхронно).

цис-Изомер – изомер, в котором два одинаковых заместителя находятся в молекуле алкена по одну сторону от кратной связи.

Электролиз – действие электрического тока на раствор или расплав соли.

Электроноакцепторные заместители – заместители, которые оттягивают на себя электроны.

Электронодонорные заместители – заместители, которые способны отдавать электроны.

Электроотрицательность – способность атома в молекуле оттягивать на себя электронную пару по связи.

Электрофил – частица, нейтральная или положительно заряженная, которая в ходе реакции принимает пару электронов для образования химической связи.

Электрофильное замещение – реакции замещения, в которых атакующей частицей является электрофил.

Энергия связи – энергия, необходимая для гомолитического разрыва связи.

Эффект Хараша – присоединение галогенводородов (HCl , HBr) к несимметричным алкенам в присутствии пероксидов против правила Марковникова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Травень В.Ф. Органическая химия.: в 2 т. / В.Ф.Травень. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. - Т. 1. – 727 с.
2. Робертс Дж. Основы органической химии.: в 2 т. / Дж. Робертс, М. Касерио; под ред. А.Н. Несмеянова – М.: Мир, 1978. Т. 2. – 842 с.
3. Астафьева Л.С. Экологическая химия / Л.С. Астафьева. – М.: ИКЦ Академия, 2006. – 224 с.
4. Гусакова Н.В. Химия окружающей среды / Н.В. Гусакова. – Ростов-н/Д: Феникс, 2004. – 192 с.
5. Экология / В.В. Денисов, И.Н. Лозановская, И.А. Луганская и др.; под ред. В.В. Денисова – Ростов-н/Д: ИЦ МарТ, 2002. – 640 с.
6. Степин Б.Д. Неорганическая химия / Б.Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.
7. Справочник по химии / В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.; пер. с нем. – М.: Химия, 2000. – 648 с.
8. Веселовская Т.К. Вопросы и задачи по органической химии / Т.К. Веселовская, И.В. Мачинская, Н.М. Пржияглова; под ред. Н.Н. Суворова – М.: Высшая школа, 1977. – 230 с.
9. Агрономов А.Е. Сборник задач по органической химии / А.Е. Агрономов. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 160 с.
10. Комаров С.И. Новый способ биологической рекультивации нефтезагрязненных грунтов / С.И. Комаров, М.Д. Бакаева, Н.Н. Силищев // Реактив-2006. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф.: в 2 т. – Уфа: Гос. изд-во науч.-техн. лит. Реактив, 2006. Т. 1. – С. 186-187.
11. Официальный сайт Научного центра сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева РАМН, www.bakulev.ru
12. Официальный сайт Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН www.spu.1.chph.ras.ru
13. Фомин В.А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования. / В.А.Фомин, В.В. Гузеев // Пластические массы.- 2001.- № 2.- С. 42–46.
14. Официальный сайт НПО «Экрос» www.ecros.ru
15. Официальный сайт Института нефти США (API), www.API.org. Петер А. Альберс. Обзор о химическом и биологическом влиянии нефти «разливы нефти и окружающая среда» Симпозиума по нефти, публикация 4435, 1990 г. Материалы находятся в отделе по проблемам животного мира и рыб Исследовательского центра животного мира Патьюксента, США, (Patuxent), Laurel, MD 20708.

16. Официальный рекламный сайт АНЭ «Союз-Эксперт», представителя Института биологии Научного центра Российской академии наук www.lenoil.myl.ru

17. Давыдова Е.А. Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами.: учеб. пособие / Е.А. Давыдова. – М.: Изд-во РУДН, 2005. – 156 с.

18. Отраслевой портал UNIPACK.RU. Гусева Л.Р., ООО "Группа информации и маркетинга «Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы» по материалам журнала "Пластик", от 06.08.2007.

19. Официальный сайт группы компаний «СИМАС». WWW.SIMAS.RU

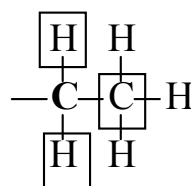
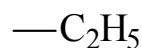
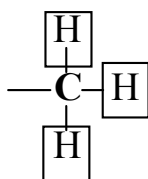
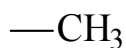
ПРИЛОЖЕНИЕ

Правила старшинства заместителей:

1. Старшинство заместителей определяют на основе сравнения порядковых номеров атомов в Периодической системе Д.И. Менделеева, непосредственно связанных с атомом углерода. Чем больше атомный номер, тем старше заместитель.

2. Если относительное старшинство заместителя невозможно определить по атому, непосредственно связанному с атомом углерода, то проводится сравнение второго (следующего) ряда атомов в заместителях.

В частности, старшинство групп CH_3 и C_2H_5 определяют следующим образом: в группе CH_3 второй ряд атомов состоит из $\text{H}, \text{H}, \text{H}$; а в группе C_2H_5 – из $\text{C}, \text{H}, \text{H}$.



Углерод имеет более высокий атомный номер, чем водород. Следовательно, группа C_2H_5 старше группы CH_3 .

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| 1. АЛКАНЫ | 4 |
| 1.1. Изомерия алканов | 4 |
| 1.2. Номенклатура алканов | 6 |
| 1.3. Строение алканов | 9 |
| 1.4. Способы получения алканов | 12 |
| 1.4.1. Природные источники алканов | 12 |
| 1.4.2. Методы синтеза алканов | 13 |
| 1.5. Физические свойства алканов | 16 |
| 1.6. Химические свойства алканов | 17 |
| 2 АЛКЕНЫ | 22 |
| 2.1. Изомерия алкенов | 22 |
| 2.2. Номенклатура алкенов | 23 |
| 2.3. Строение алкенов | 25 |
| 2.4. Способы получения алкенов | 27 |
| 2.5. Физические свойства алкенов | 29 |
| 2.6. Химические свойства алкенов | 29 |
| 2.6.1. Реакции электрофильного замещения | 30 |
| 2.6.2. Реакции радикального присоединения | 34 |
| 2.6.3. Реакции радикального замещения | 36 |
| 2.6.4. Гидрирование | 36 |
| 2.6.5. Окисление | 36 |
| 2.6.6. Полимеризация алкенов | 39 |
| 3. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ | 45 |
| 3.1. Классификация и изомерия диенов | 46 |
| 3.2. Номенклатура диенов | 47 |
| 3.3. Строение диенов | 47 |
| 3.4. Способы получения диенов | 48 |
| 3.5. Физические свойства диенов | 49 |
| 3.6. Химические свойства диенов | 49 |
| 3.6.1. Электрофильное присоединение к сопряженным диенам ... | 49 |
| 3.6.2. Циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера) | 51 |
| 3.6.3. Окисление сопряженных диенов | 52 |
| 3.6.4. Восстановление сопряженных диенов | 52 |
| 3.6.5. Полимеризация сопряженных диенов | 53 |
| 4. АЛКИНЫ | 56 |
| 4.1. Изомерия алкинов | 56 |
| 4.2. Номенклатура алкинов | 56 |
| 4.3. Строение алкинов | 58 |
| 4.4. Способы получения алкинов | 60 |

| | |
|--|----|
| 4.5. Физические свойства алкинов | 62 |
| 4.6. Химические свойства алкинов | 62 |
| 4.6.1. Электрофильное присоединение | 62 |
| 4.6.2. Нуклеофильное присоединение | 64 |
| 4.6.3. СН-кислотность алкинов | 65 |
| 4.6.4. Полимеризация алкинов | 65 |
| 4.6.5. Восстановление | 66 |
| 4.6.6. Окисление | 67 |
| 5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ | 67 |
| 5.1. Негативное воздействие углеводородов на человека и способы их деструктуризации | 67 |
| 5.2. Негативное воздействие углеводородов на окружающую среду | 69 |
| 5.3. Способ очистки почв и водоемов, загрязненных нефтью | 71 |
| 5.4. Метод переработки полимерных отходов. Биоразлагаемые материалы | 72 |
| 6. ЗАДАЧИ | 79 |
| 6.1. Алканы | 79 |
| 6.2. Алкены | 82 |
| 6.3. Диены | 85 |
| 6.4. Алкины | 88 |
| СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ | 91 |
| ЛИТЕРАТУРА | 96 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | 98 |

Учебное издание

ЧАДИНА Валерия Вячеславовна

АНИСЬКОВА Татьяна Владимировна

АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Учебное пособие по органической химии

Редактор О.А. Панина