

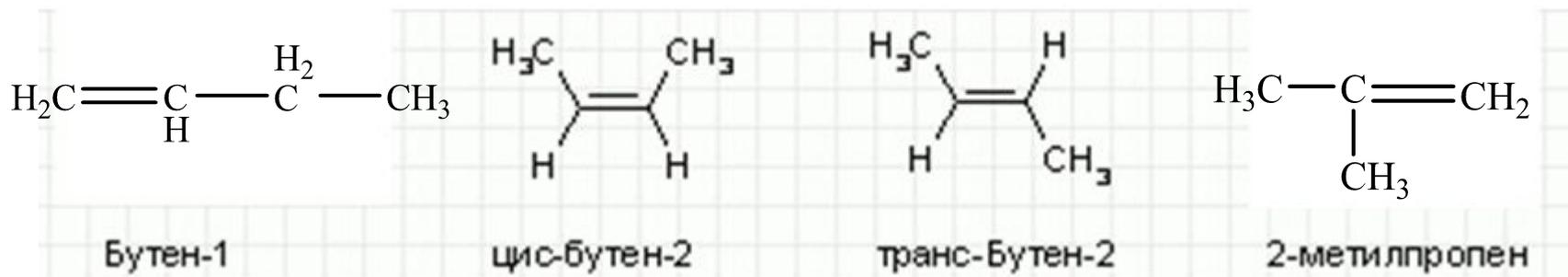
Непредельные углеводороды

Лекция 4

АЛКЕНЫ

- **Алкены (олефины, этиленовые углеводороды)** - ациклические непредельные углеводороды, содержащие одну двойную связь между атомами углерода, образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} .
- **Изомерия:** - углеродного скелета
 - положения = связи
 - геометрическая

- Например, бутен существует в виде нескольких изомеров: бутен-1, цис-бутен-2 (Т. пл. $-139\text{ }^{\circ}\text{C}$, Т. кип. $4\text{ }^{\circ}\text{C}$) и транс-бутен-2 (Т. пл. $-106\text{ }^{\circ}\text{C}$, Т. кип. $1\text{ }^{\circ}\text{C}$), 2-метилпропен



цис- изомеры: заместители расположены по одну сторону от двойной связи;

транс- изомеры: заместители расположены по разные стороны от двойной связи

История открытия

- Впервые этилен был получен в **1669 году** немецким химиком и врачом **Бехером** действием серной кислоты на этиловый спирт.
- Вторично и тем же способом был получен и описан голландскими химиками **Дейманом, Потс-ван-Трооствиком, Бондом и Лауверенбургом в 1795 году**. Они назвали его «**маслородным газом**» так как при взаимодействии с хлором, он образовывал маслянистую жидкость — дихлорэтан.
- По-французски «**маслородный**» - **oléfiant**. Французский химик **Антуан Фуркруа** ввёл этот термин в практику это название стало общим для всего класса олефинов (или алкенов).
- **В 1862 году** немецкий химик-органик **Э. Эрленмейер** предположил наличие в молекуле этилена двойной связи, а в **1870 году** известный российский учёный **А. М. Бутлеров** признал эту точку зрения правильной, подтвердив её природу экспериментально

Иоганн Иоахим Бехер



Антуан Франсуа де Фуркруа

фр. Antoine François de Fourcroy



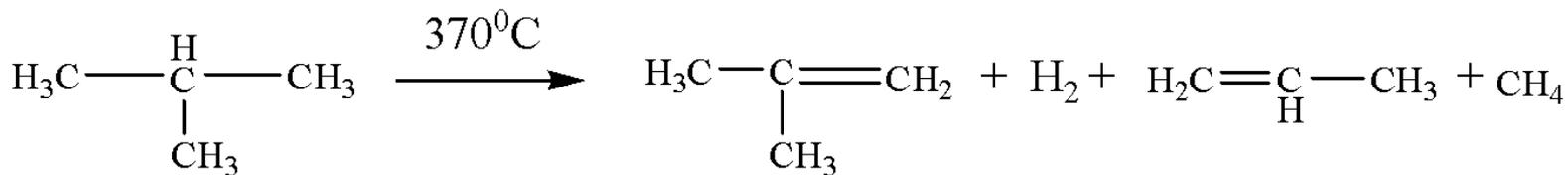
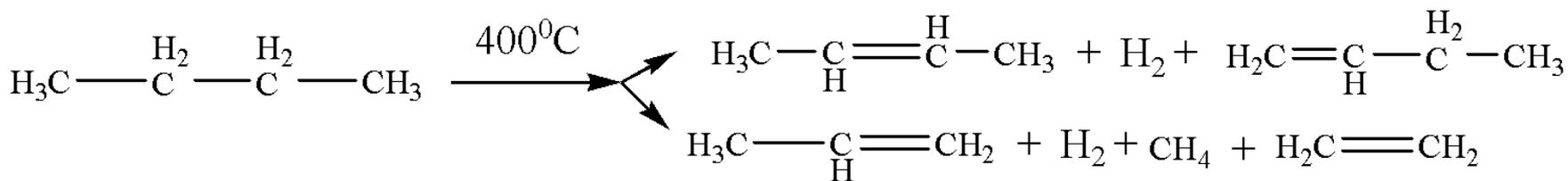
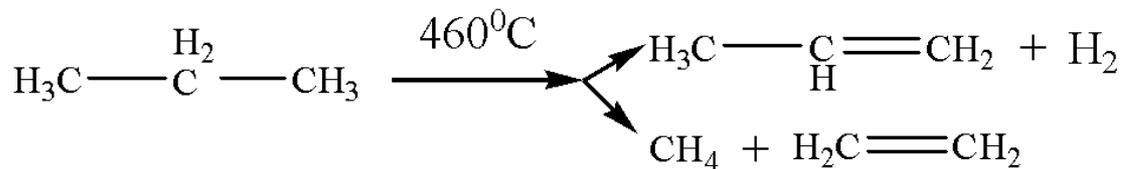
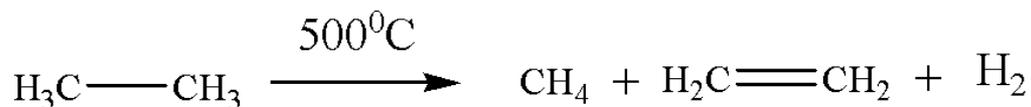
Физические свойства

- Температуры плавления и кипения алкенов увеличиваются с молекулярной массой и длиной главной углеродной цепи
- При нормальных условиях алкены с C_2H_4 до C_4H_8 - газы; с пентена C_5H_{10} до гептадецена $C_{17}H_{34}$ включительно - жидкости, а начиная с октадецена $C_{18}H_{36}$ - твёрдые вещества.
- Алкены не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Физические свойства алкенов ^[10]					
№	Название	Формула	Т плавления, °С	Т кипения, °С	Плотность, d_4^{20}
1	Этилен	C_2H_4	-169,1	-103,7	0,5700*
2	Пропилен	C_3H_6	-187,6	-47,7	0,5193*
3	Бутен-1	C_4H_8	-185,3	-6,3	0,5951*
4	<i>цис</i> -Бутен-2	$CH_3-CH=CH-CH_3$	-138,9	3,7	0,6213
5	<i>транс</i> -Бутен-2	$CH_3-CH=CH-CH_3$	-105,5	0,9	0,6042
6	2-Метилпропен-1	$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	-140,4	-7,0	0,5942*
7	Пентен-1	C_5H_{10}	-165,2	30,1	0,6405
8	Гексен-1	C_6H_{12}	-139,8	63,5	0,6730
9	Гептен-1	C_7H_{14}	-119,0	93,6	0,6970
10	Октен-1	C_8H_{16}	-101,7	121,3	0,7140
...	Гептадецен ^[11]	$C_{17}H_{34}$	4,1	284,4	0,7811

Способы получения алкенов

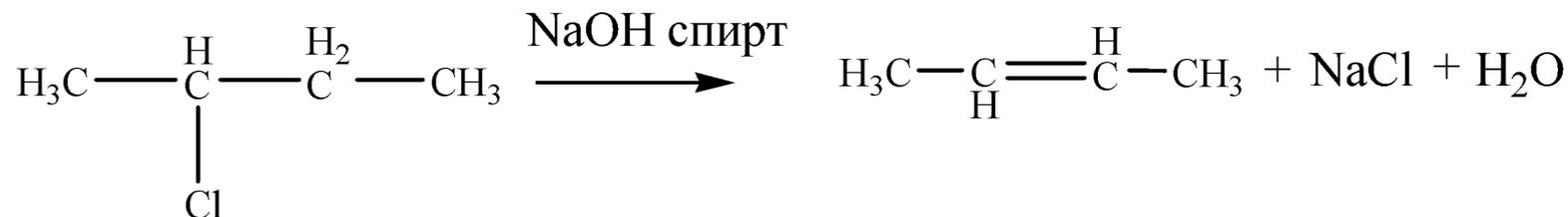
- 1. Крекинг алканов. Используется катализатор, температура зависит от длины цепочки



• 2. Реакции отщепления (эллиминирования)

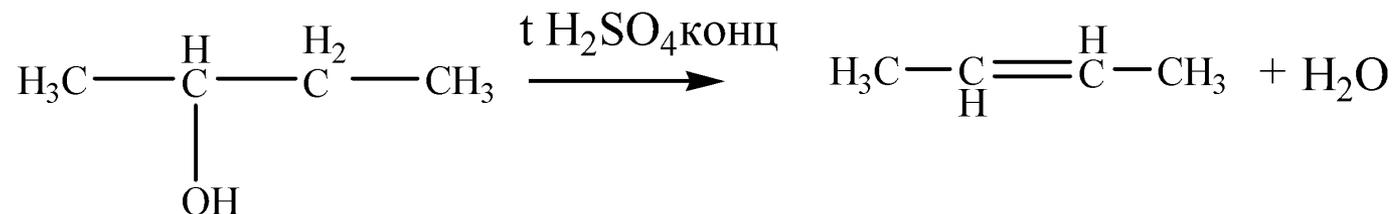


- Отщепление галогенводорода. В присутствии спиртового раствора щелочи

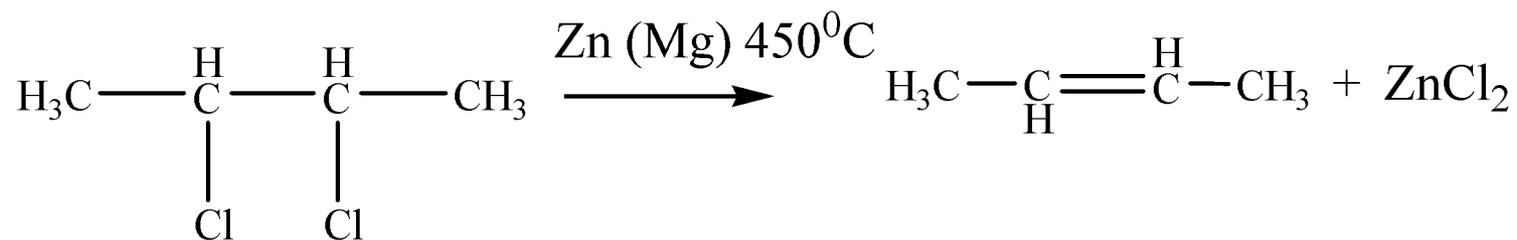


Атом водорода отщепляется от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода – **Правило Зайцева** (1875)

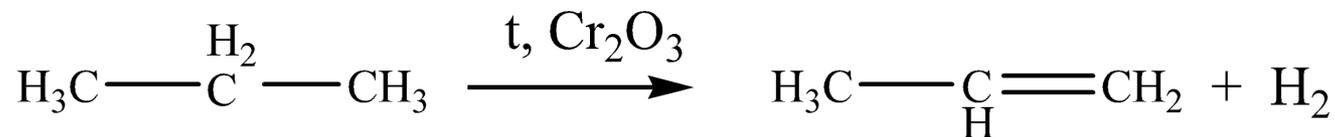
- Отщепление воды – дегидратация. В присутствии водоотнимающего средства



- Дегалогенирование

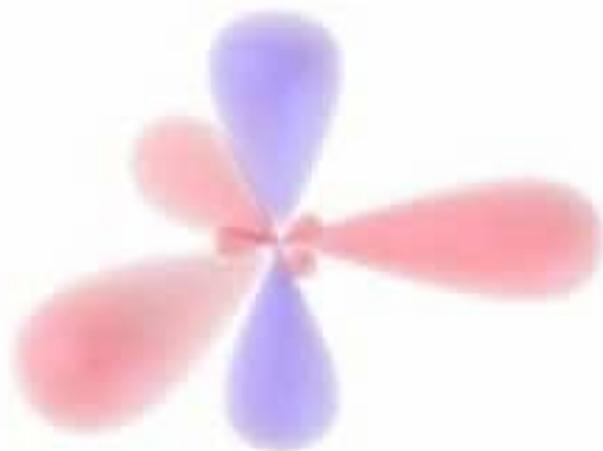


- Дегидрирование



Особенности строения

- Молекулы алкенов содержат **двойную связь**, образованную **одной σ - и одной π -связью**
- Атомы углерода находятся в состоянии **sp^2 -гибридизации**, имеют **плоскую геометрию** с **валентным углом между осями гибридных орбиталей 120°**



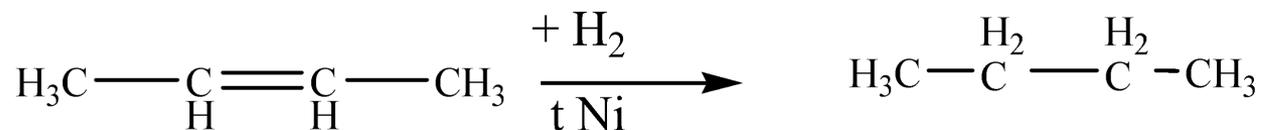
КМ

π -связь менее прочна, чем σ -связь, поэтому для непредельных соединений характерны реакции, в которых π -связь разрушается

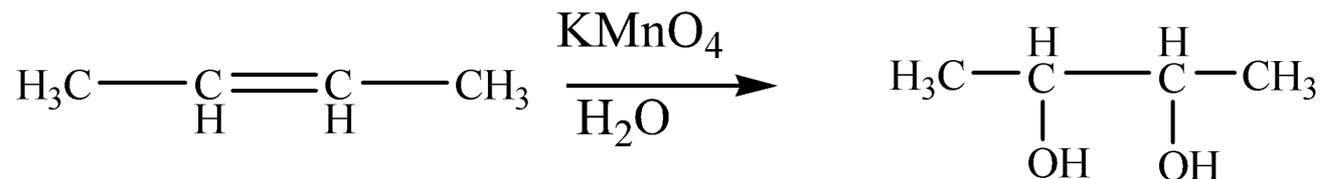
Реакционная способность алкенов

- Алкены химически активны. Их химические свойства во многом определяются наличием двойной связи
- Для алкенов наиболее характерны реакции **электрофильного присоединения**, протекающие с разрывом π -связи
- Алкены легко вступают в реакции окисления, гидрируются сильными восстановителями или водородом под действием катализаторов, а также способны к радикальному замещению

- 1. Реакция восстановления

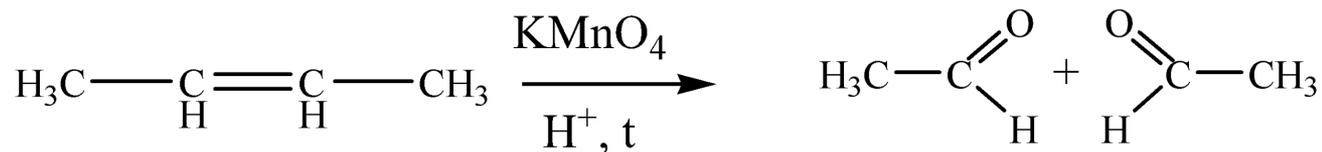


- 2. Реакция окисления. В зависимости от условий протекают по-разному

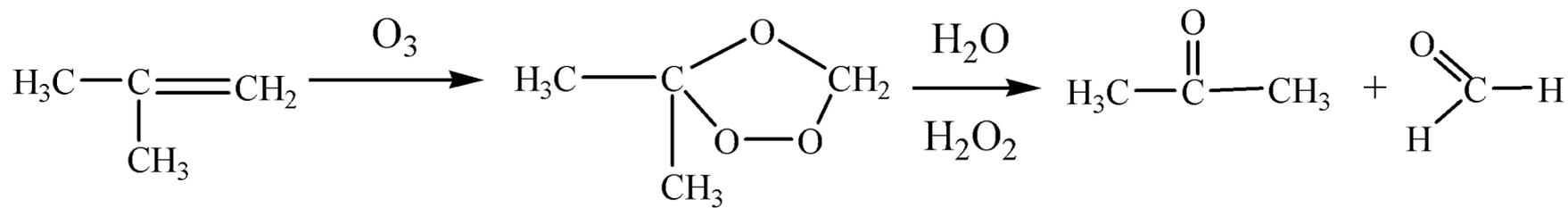
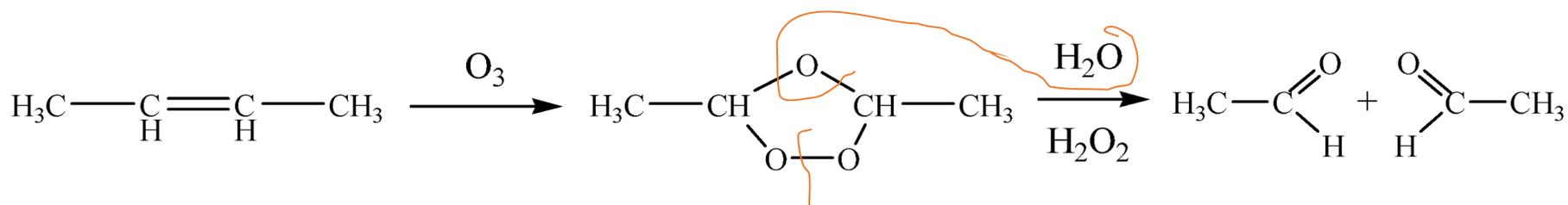


Реакция Вагнера – качественная реакция на двойную связь

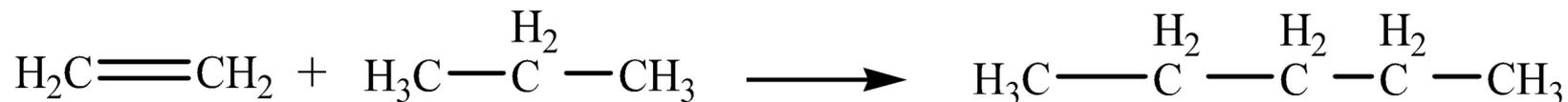
В более жестких условиях и кислой среде происходит разрыв не только π но и σ-связи



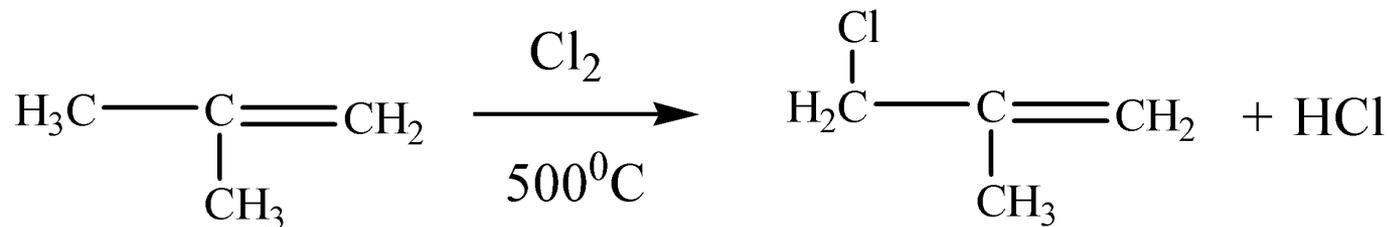
- 3. Реакция озонирования. Озонирование и озонлиз применяется для обнаружения расположения двойной связи



- 4. Реакция алкилирования. Удлинение цепочки.



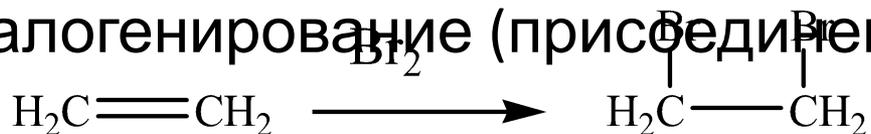
- 5. Реакция замещения. Может протекать если есть подвижный атом водорода рядом с двойной связью. Необходимы особые условия



• 6. Реакция присоединения (электрофильного) A_E

Самые характерные реакции для алкенов.

1) Галогенирование (присоединение галогена)



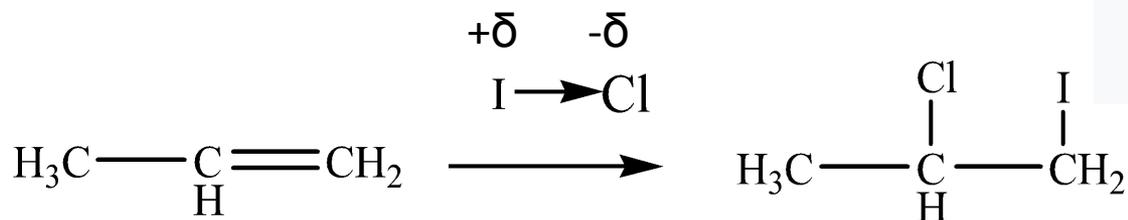
Реакция с бромной водой – качественная реакция на двойную связь

2) Присоединение галогенводорода

Идет по правилу Марковникова. Если реagent присоединяются к несимметричному алкену, то **водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи, а галоген – к другому, т.е. наименее гидрогенизированному**



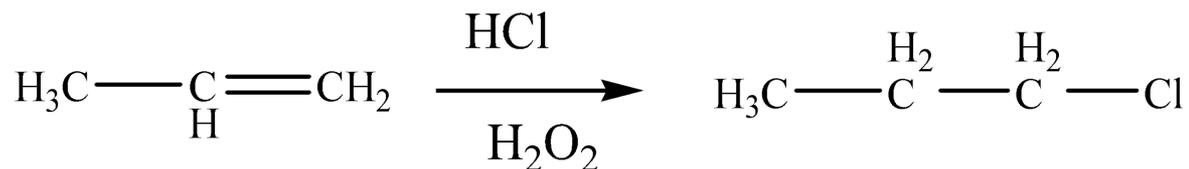
- Современная трактовка правила: Электроположительная частица реагента присоединяется к атому углерода, содержащее большее число атомов водорода, а электроотрицательная частица к атому углерода с меньшим числом атомов водорода



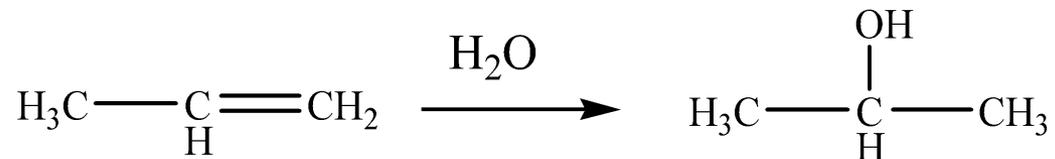
Владимир Васильевич
Марковников



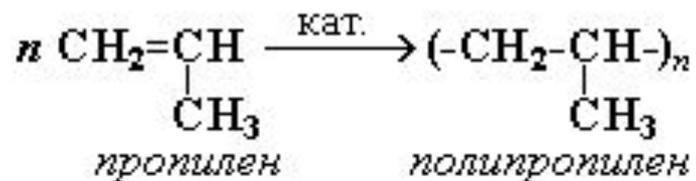
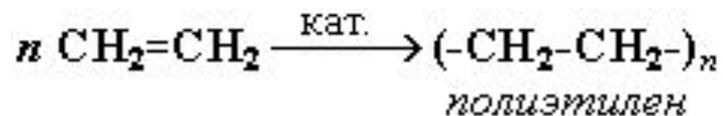
- В присутствии пероксидов реакция присоединения идет против правила Марковникова



- Присоединение воды (гидратация)



- Реакция полимеризации



АЛКИНЫ

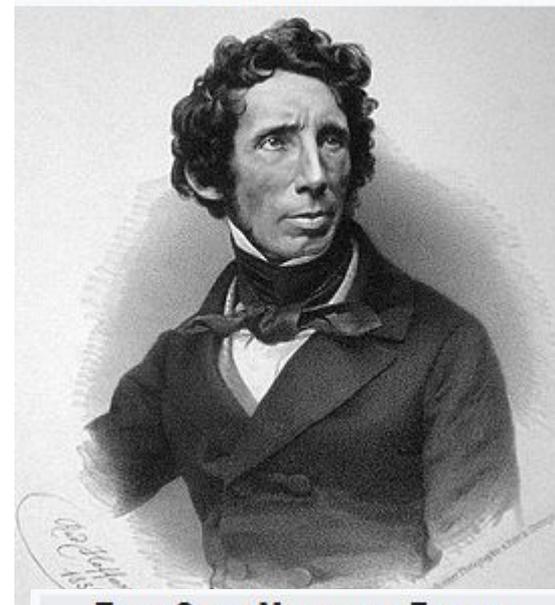
- **Алкины** (ацетиленовые углеводороды) - углеводороды, содержащие тройную связь между атомами углерода, образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n-2}
- **Изомерия** - углеродного скелета
- положения тройной связи

История открытия

- Впервые **ацетилен** был получен в **1836** году **Эдмундом Дэви** нагреванием уксуснокислого калия с древесным углем и последующей реакцией с водой образовавшегося карбида калия. Дэви назвал свой газ «двууглеродистым водородом».
- В **1862** году немецкий химик и врач **Ф. Вёлер** вновь открыл ацетилен, действуя водой на карбид кальция.
- В **1863** году французский химик **М. Бертло** получил ацетилен, пропуская водород над раскалёнными электрической дугой графитовыми электродами. Именно он дал газу имя ацетилен (от латинских слов acetum — уксус и греческого иле — дерево). Русское название «ацетилен» впервые было применено Д. И. Менделеевым

Фридрих Вёлер

нем. *Friedrich Wöhler*



Пьер Эжен Марселен Бертло

фр. *Marcellin Berthelot*



Физические свойства

- Алкины по своим физическим свойствам напоминают соответствующие алкены. Низшие (до С4) — газы без цвета и запаха, имеющие более высокие температуры кипения, чем аналоги в алкенах. Алкины плохо растворимы в воде, лучше — в органических растворителях.

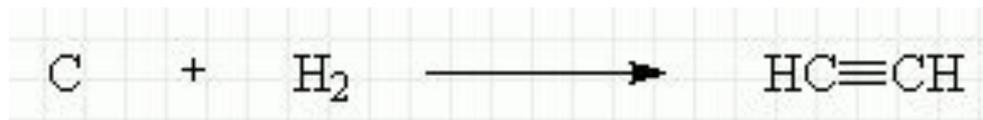
Физические свойства некоторых алкинов ^{[6][7]}					
№	Название	Формула	Т плавления, °С	Т кипения, °С	Плотность, d_4^{20}
1	Этин	C_2H_2	-81,8	-75	0,565*
2	Пропин	C_3H_4	-101,5	-23	0,670*
3	Бут-1-ин	$HC\equiv C-CH_2CH_3$	-125,9	8,1	0,678*
4	Бут-2-ин	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	-32,3	27,0	0,694
5	Пент-1-ин	$HC\equiv C-C_3H_7$	-90,0	39,3	0,695
6	Пент-2-ин	$CH_3-C\equiv C-C_2H_5$	-101,0	55,0	0,714
7	3-Метилбут-1-ин	$HC\equiv C-CH(CH_3)CH_3$	н/д	28,0	0,665
8	Гекс-1-ин	$HC\equiv C-C_4H_9$	-132,4	71,4	0,719

В природе алкины практически не встречаются.

Ацетилен обнаружен в атмосфере Урана, Юпитера и Сатурна

Способы получения алкинов

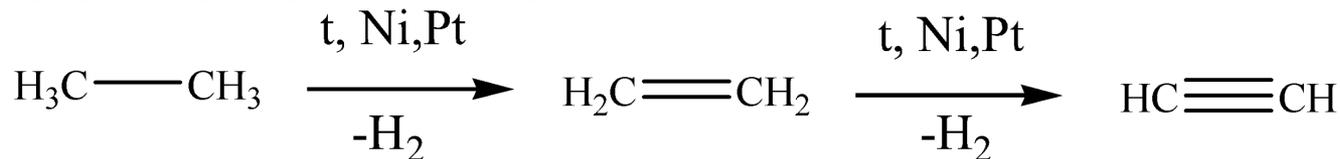
- 1. Прямой синтез. при 3000 °С, используя электрическую дугу между угольными электродами в токе водорода



- 2. Термолиз метана. 1000-1500 °С



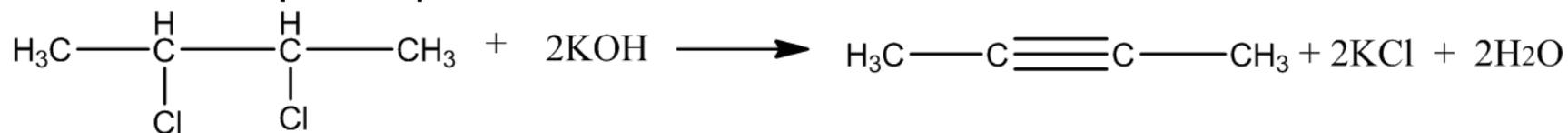
- 3. Из алканов или алкенов



- 4. Из карбидов. Реакция сопровождается выделением тепла

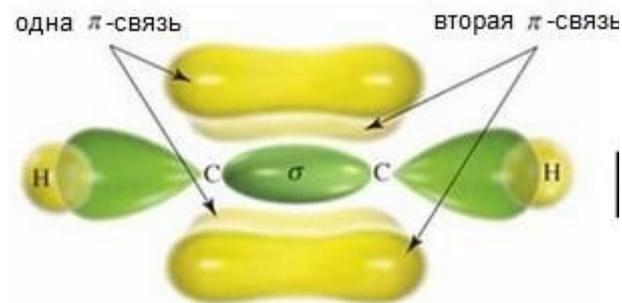
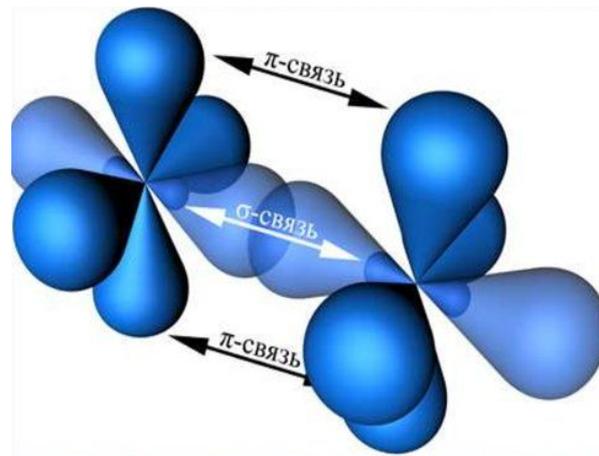


- 5. Реакции отщепления. С использованием спиртовой щелочи при нагревании



Особенности строения алкинов

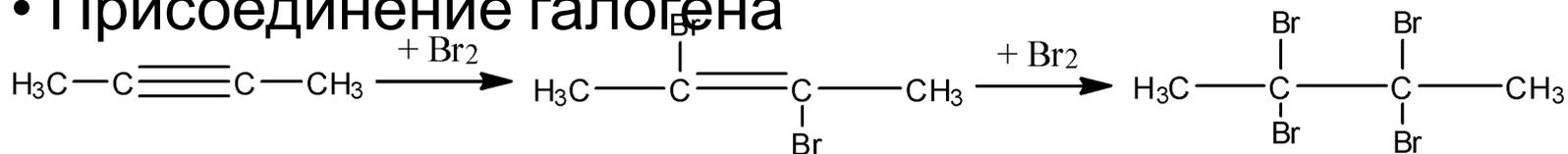
- У алкинов связь $\text{—C}\equiv\text{C—}$ линейна (угол 180°) и находится в одной плоскости. Атомы углерода находятся в состоянии **sp -гибридизации и связаны одной σ - и двумя π -связями**, максимальная электронная плотность которых расположена в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.
- Перекрывание гибридных орбиталей приводит к образованию σ — связи, а за счет негибридизованных p -орбиталей соседних атомов углерода образуются две π — связи.
- Длина тройной связи примерно $0,121$ нм, энергия связи 836 кДж/моль.



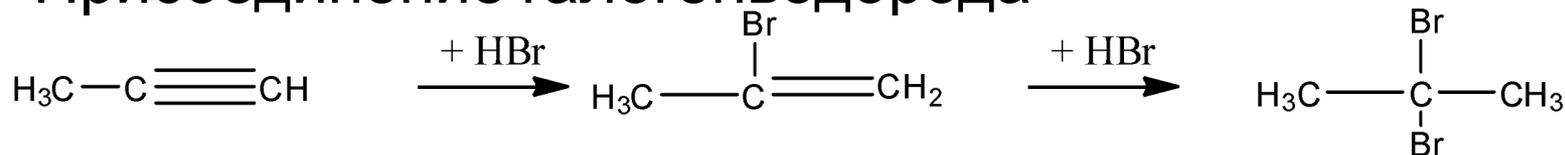
Химические свойства

- **1. Реакции присоединения.** Самые характерные

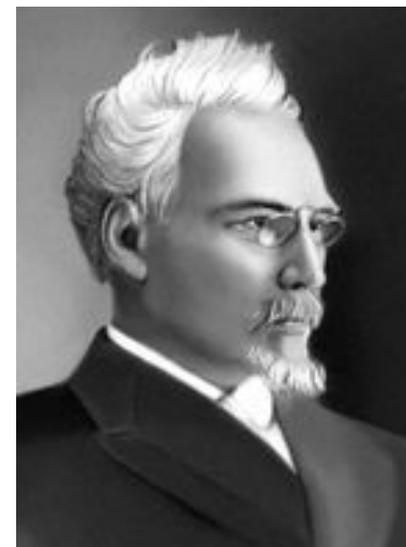
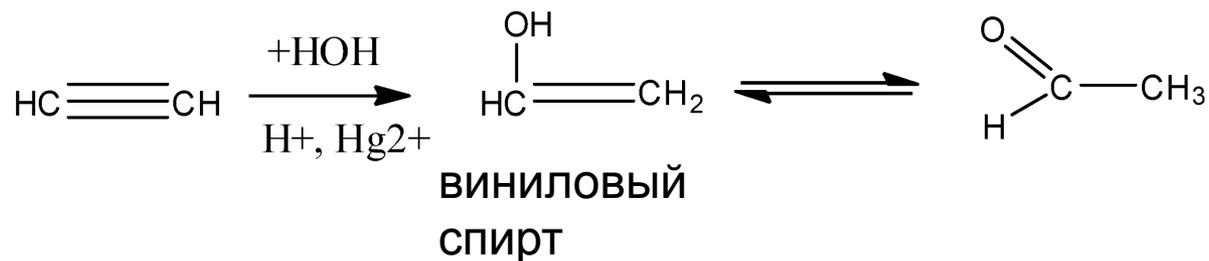
- Присоединение галогена



- Присоединение галогенводорода

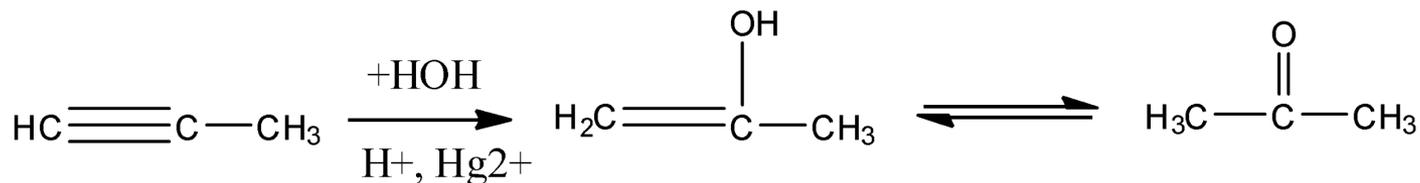


- Присоединение воды (гидратация).
В присутствии солей ртути, серной кислоты и при нагревании – **реакция Кучерова**

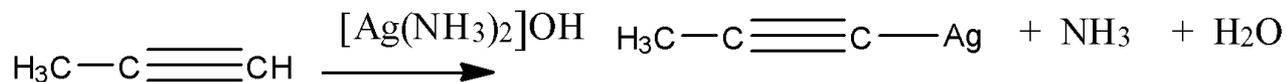
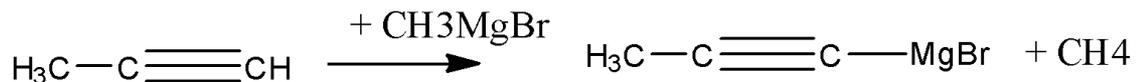
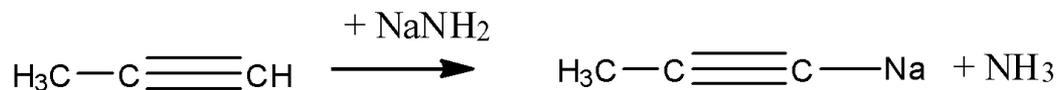


Михаил Григорьевич
Кучеров

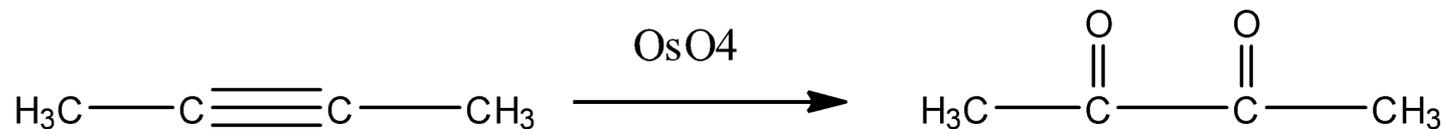
- На первой стадии образуется виниловый спирт, он не устойчив и изомеризуется в более стабильный альдегид. Гомологи ацетилена изомеризуются в кетоны



- 2. Реакции замещения водорода
- Характерны для алкинов имеющих **тройную связь на конце молекулы** – кислотные свойства алкинов. В результате реакции образуются ацетелениды.



- **3. Реакции окисления.** Ацетилены окисляются действием перманганата калия в щелочной среде по месту разрыва тройной связи до карбоновых кислот, в более мягких условиях (OsO_4 , нейтральная среда) реакция останавливается на стадии образования дикарбонильных соединений



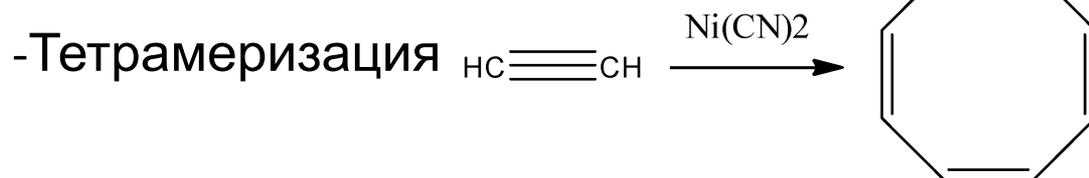
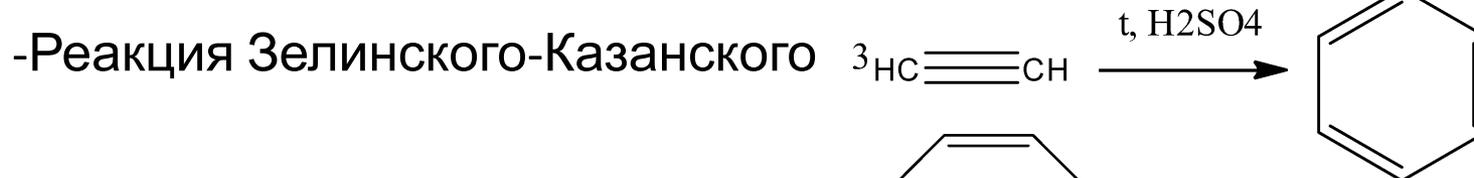
• 4. Реакции ди-, поли- и цикломеризации

• Димеризация



• Цикломеризация

Протекает в присутствии серной кислоты или солей хрома, кобальта, никеля



• Полимеризация

