

Непредельные
углеводороды.

Непредельные углеводороды.

- **Непредельные, или ненасыщенные, УВ** содержат кратные углерод-углеродные связи
- ($>C=C<$, $-C\equiv C-$)
- Непредельными называются углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойными или тройными связями. Их также называют **ненасыщенными** углеводородами, так как их молекулы имеют меньшее число атомов водорода, чем насыщенные.

Непредельные углеводороды:

Алкены.

Алкадиены.

Алкины.





Алкены

Определени
е
алкенов

Химические
свойства

Изомерия

Получение

Номенклатур
а

Применение

Физические
свойства

Назад

Алкены (олефины, этиленовые
УВ) C_nH_{2n} , $n > 2$

Алкены – это УВ, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии Sp^2 -гибридизации и связаны друг с другом двойной связью.

Длина связи $C=C$ в алкенах равна **0,134** нм.

[Назад](#)

Изомерия

Для алкенов возможны 4 типа изомерии:

- Изомерия углеродной цепи
- Изомерия положения двойной связи
- Цис,- транс- изомерия
- Классов соединений (циклоалканы)

[Назад](#)

Номенклатура



ан -- ен или илен

В качестве главной выбирают цепь, включающую двойную связь, даже если она не самая длинная.

Нумерация с того конца, к которому ближе двойная связь

Положение = связи указывают в конце, номером атома углерода, после которого она находится.

В начале названия – положение боковых цепей.

Исключение: пентан - пентен или амилен

Радикалы $CH_2=CH-$ винил

$CH_2=CH-CH_2-$ аллил

[Назад](#)

Физические свойства

C_2-C_4 газы,

- C_5-C_{16} жидкости,
- $C > 19$ твердые,
- $\rho < 1$ г/см³ , мало растворимы в воде,
- $T_{\text{кип.}}(\text{н}) > T_{\text{кип.}}(\text{разв.})$
- $T_{\text{кип.}}(\text{цис}) > T_{\text{кип.}}(\text{транс})$

[Назад](#)

Химические свойства

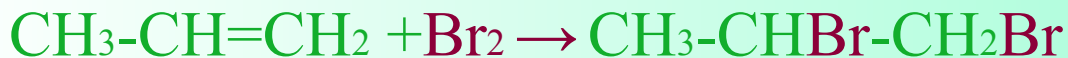
- Активны из-за наличия непрочной π -связи
- Характерны реакции присоединения
- Гидрирование(присоединение водорода)



пропен

пропан

- Галогенирование(+Hal₂)



пропен

1,2- дибромпропан

качественная реакция

Гидрогалогенирование(+HHal)



этен

хлорэтан



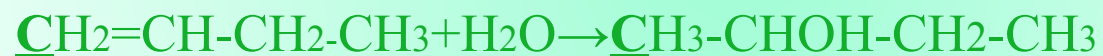
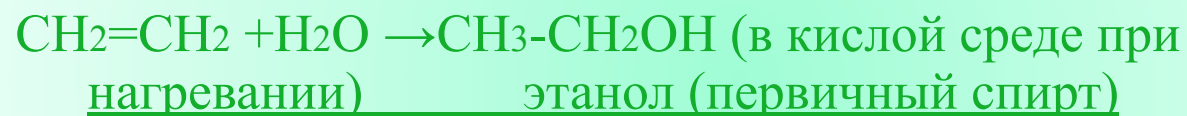
- Присоединение галогенводородов к несимметричным алкенам происходит по правилу **В.В. Марковникова**

- **Правило Марковникова !!!**

При присоединении полярных молекул (HHal, H₂O) к несимметричным алкенам атом **водорода** присоединяется к **атому углерода у кратной связи**, связанному с **большим числом атомов водорода**.



Гидратация (+H₂O) происходит по правилу **Марковникова**



бутен-1 бутанол-2 (вторичный спирт)

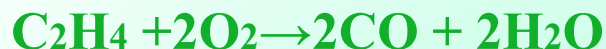
II. Реакция окисления

Горение: а) полное (избыток O₂)





б) неполное(недостаток кислорода)



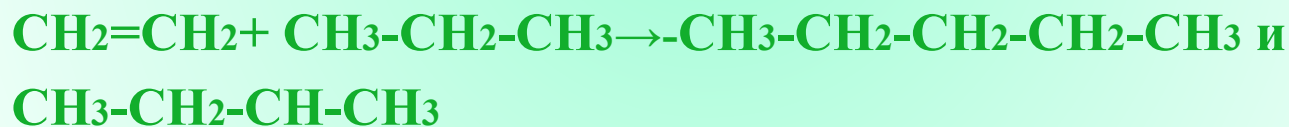
в) под действием окислителей типа KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



!!!

качественная реакция

**алкилирование (присоединение алканов) кат. AlCl_3 ,
 AlBr_3 , HF , H_2SO_4**



пентан



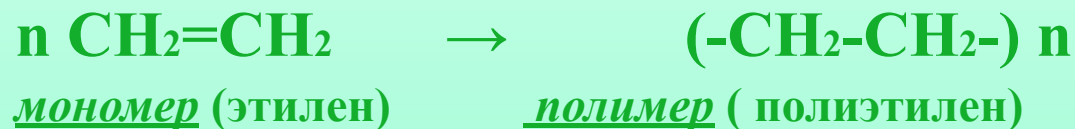
2-метилбутан




III. Реакции полимеризации.

- Процесс полимеризации алкенов открыт А.М.Бутлеровым.
- Полимеризацией называется процесс соединения одинаковых молекул (мономеров), протекающий за счет разрыва кратных связей, с образованием высокомолекулярного соединения (полимера)

Условия $t, P, kat.$



[Назад](#)

- 
- Исследования выдающегося русского химика **Владимира Васильевича Марковникова** явились блестящим подтверждением теории химического строения его учителя, **А.М. Бутлерова**. Результаты этих исследований послужили основой учения о взаимном влиянии атомов как одного из главных положений теории химического строения. В 1869 г. В. В. Марковников защитил докторскую диссертацию на тему «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях».

!!!

Реакция Вагнера. !

- Реакцию окисления олефинов водным раствором перманганата калия открыл в **1888** г. русский химик с немецкой фамилией – **Егор Егорович Вагнер**. С помощью этой **качественной реакции** Е.Е. Вагнер доказал **непредельный** характер некоторых природных соединений: терпенов, лимонена, скипидара. С тех пор этот процесс носит имя ученого – **реакция Вагнера**.

Получение алкенов.

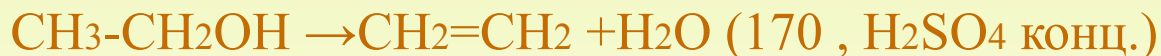
1) Крекинг нефтепродуктов $C_{16}H_{34} \rightarrow C_8H_{18} + C_8H_{16} (t)$

2) Дегидрирование алканов (де + гидр + ирование = удалять + водород + действие) $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2 (t, kat.)$ Отщепление водорода.

3) Гидрирование алкинов



4) Дегидратация спиртов (t, kat: H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 , $ZnCl_2$)



При дегидратации спиртов атом водорода отщепляется от атома углерода, связанного с наименьшим числом атомов водорода (правило А.М. Зайцева).

!!!

Применение алкенов

Свойство	Уравнение	Применение
1. полимеризация	$n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow (\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	Производство пластмасс.
2. алкилирование	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	В качестве моторного топлива
3. Галогенирование и гидрогалогенирование	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	Растворитель
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	Местная анестезия, растворитель, в с/х для обеззараживания зернохранилищ.
4. Гидратация	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	Растворитель, в медицине. в производстве синтетического каучука
5. Окисление [O] р-ром KMnO_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + [\text{O}] + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	Получение антифризов, тормозных жидкостей, в производстве пластмасс.
6. Особые свойства этилена этилен- регулятор роста растений	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2=\text{O}$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow$	Препарат «этрел» (1946г. М.И. Кабачник и П.А. Российская) попадая в растение разлагается с выделение этилена, ускоряет созревание плодов.

[Назад](#)


Правило Зайцева

- Эта закономерность открыта в 1875 г. выдающимся русским химиком, учеником и тезкой А.М. Бутлерова Александром Михайловичем Зайцевым и носит название правило Зайцева.
- Реакция дегидратации – полная аналогия реакции дегидрогалогенирования.
- Де+ гидро +галоген + ирование = удалять + водород+ галоген + (действие).
Отщепление галогеноводорода.
Дегидратация отщепление воды.






Назад



Диеновые углеводороды (алкадиены)

- 
- Диеновые УВ (алкадиены) – это УВ, в молекулах которых между атомами углерода имеются две **двойные связи**.
 - Общая формула:
 C_nH_{2n-2} , где $n > 3$



[Назад](#)

Классификация

Диены с кумулированными связями

Две двойные связи находятся у одного атома углерода

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ пропадиен (аллен)

Диены с сопряженными связями

Двойные связи разделены одной одинарной связью

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3

Диены с изолированными связями

Двойные связи разделены двумя или более одинарными связями

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ пентадиен-1,4

[Назад](#)

Изомерия и номенклатура

1) Структурная изомерия цепи



гексадиен-2,4



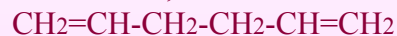
3 -метилпентадиен-1,3



2) Структурная изомерия взаимного положения двойных связей



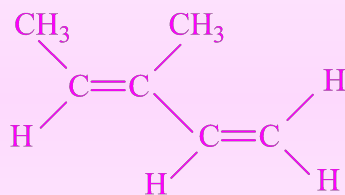
гексадиен-1,4



гексадиен-1,5



3) Пространственная изомерия

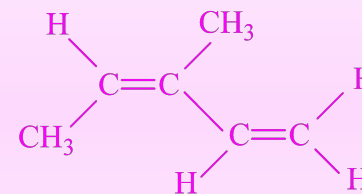


цис-3-метилпентадиен-1,3

4) Межклассовая изомерия



гексин-1 и его изомеры



транс-3-метилпентадиен-1,3

Изомерия и номенклатура диенов на примере диенового углеводорода с эмпирической формулой C_6H_{10}

[Назад](#)

Химические свойства

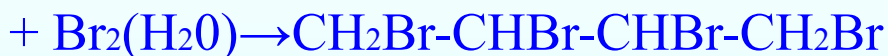
1) Реакции присоединения:

а) галогенирование



бутадиен-1,3

1,4-дибромбутен-2



1,2,3,4-тетрабромбутан

Бромная вода обесцвечивается.

Присоединение идет в положение 1 и 4, а между атомами 2 и 3 образуется новая двойная связь.

б) гидрогалогенирование



бутадиен-1,3

1-хлорбутен-2

в) гидрирование (+H₂)



бутадиен-1,3

бутен-2

2) Полимеризация



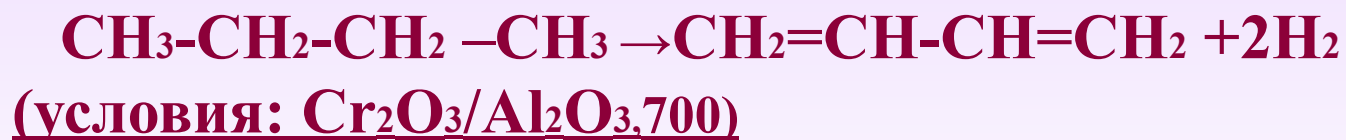
полибутадиен (бутадиеновый каучук)

[Назад](#)

Получение алкадиенов

1) Каталитическое дегидрирование

а) алканов



б) алкенов



2) По способу Лебедева.



!!!

[Назад](#)



В начале XX в. в связи с резким подорожанием натурального каучука возникла острая необходимость в разработке доступного и экономичного способа получения диенов.

В 1926 г. в Советском Союзе был объявлен конкурс на лучший способ получения синтетического каучука. Сроки и условия конкурса были достаточно жесткими.



Победителем оказалась группа химиков под руководством профессора Военно-медицинской академии г. Ленинграда *Сергея Васильевича Лебедева*. В качестве сырья использовался этиловый спирт. Этот способ получения бутадиена-1,3 получил название метода Лебедева и долгое время использовался в промышленности.

Понятие о терпенах

- **Каучук**- не единственное природное производное изопрена. В природе существует множество углеводов, структурными фрагментами которых является изопрен. Общее «родовое» название **терпены**. Общая формула- $(C_5H_8)_n$. **Терпены** очень широко распространены в природе. Многие являются составной частью эфирных масел, придающих растениям специфический аромат. **Оцимен** содержится в базилике, а **лимонен** - в кожуре цитрусовых.





■ Эфирными маслами называют нерастворимые в воде маслообразные продукты, которые в отличие от жирных масел полностью испаряются и не оставляют следов на бумаге. Их используют в производстве душистых веществ, для ароматизации косметических средств. Первые рецепты таких композиций относятся ко временам царя Хаммурапи (2100г. до н.э.) Сквален выделяют из печени акулы.



Алкины

Определение
алкинов

Химические
свойства

Изомерия

Получение

Номенклатур
а

Физические
свойства

Применение

Назад

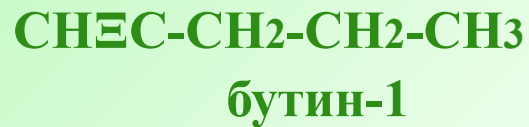
Алкины (ацетиленовые УВ)

- Алкины – это углеводороды, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии sp -гибридизации и связаны друг с другом тройной связью. Общая формула: C_nH_{2n-2} , $n > 2$
- Длина связи в алкинах равна 0,120 нм.

[Назад](#)

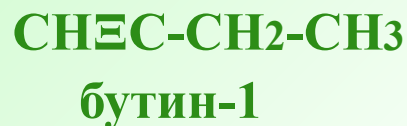
Изомерия

- Углеродного скелета с «С» >5

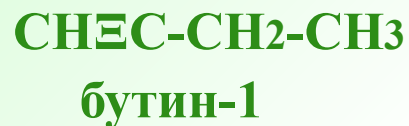


3-метилбутин-1

- Положения тройной (кратной) связи



- Классов соединений (алкадиены)



- Пространственной изомерии НЕТ

[Назад](#)

Номенклатура

АН → ИН

- **Выбор главной цепи и начало нумерации определяется тройной связью**
- **Правила составления названий алкинов по международной номенклатуре аналогичны правилам для алкенов.**

[Назад](#)

Физические свойства

- C2-C4-газы, C5-C16-жидкости, C>17 твердые вещества, растворимость в воде небольшая, но больше чем у алкенов и алканов, $\rho < 1 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}}(\text{H}) > T_{\text{кип}}(\text{разв})$, с увеличением Mr $T_{\text{кип}}$ увеличивается.

Химические свойства алкинов.

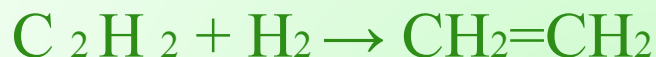
- Алкины во многих реакциях обладают большей реакционной способностью, чем алкены. Для алкинов, как и для алкенов, характерны реакции присоединения. Так как тройная связь содержит две π -связи, алкины могут вступать в реакции двойного присоединения (присоединять 2 молекулы реагента по тройной связи). Присоединение несимметричных реагентов к несимметричным алкинам происходит по правилу **Марковникова**.



I. Реакции присоединения:

1. Присоединение водорода (гидрирование)

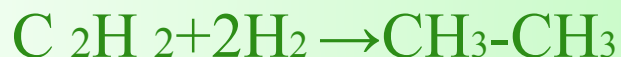
На I ступени образуются алкены, на II ступени- алканы:



(кат. Pt, Pd, Ni, $t=150$)



Суммарное уравнение:



2. Присоединение галогенов (галогенирование)


На I ступени образуются дигалогеналкены, на II- тетрагалогеналканы:



бутин -1 (H₂O) 1,2-дибромбутен-1



(H₂O) 1,1,2,2-тетрабромбутан



Реакция алкинов с бромной водой – качественная реакция на алкины. Бромная вода обесцвечивается.



3.Присоединение галогеноводородов

(гидрогалогенирование)

На I ступени образуются моногалогеналкены,
на II –дигалогеналканы:



(Cu, Hg)



4.Присоединение воды (гидратация)

Происходит по правилу Марковникова. Ацетилен образует альдегид, его гомологи –кетоны (реакция М.Г. Кучерова):



кат. Hg этаналь



О пропанон (ацетон)





Реакция с KMnO_4 является качественной реакцией на алкины. Раствор KMnO_4 обесцвечивается.

Кислотные свойства ацетиленовых углеводородов.

Атом водорода в ацетилене и его гомологах, содержащих тройную связь на конце молекулы, довольно подвижен. Он может замещаться на металл, связанный с органическим остатком ионной связью. Продукты замещения можно отнести к классу солей, они называются **ацетиленидами.**



Реакция получения ацетиленидов серебра и меди (I) позволяет отличить алкины с концевой тройной связью от алканов, алкенов и алкинов с тройной связью в середине углеродной цепи.




(хлопья серого осадка)

Во влажном состоянии ацетиленид серебра безопасен, а при высыхании сильно взрывается от удара или поджигания.




III. Реакции полимеризации.

Очень длинные цепи молекулы ацетилена образуют с трудом, а вот несколько молекул (от двух до пяти) соединяются друг с другом относительно легко.



Впервые подобную реакцию в 1866г. Осуществил М. Бертло. При нагревании ацетилена до 600 градусов С ему удалось получить небольшое количество бензола.



Спустя 60 лет русский химик Николай Дмитриевич Зелинский обнаружил, что катализатором данной реакции является углерод (активированный уголь). С тех пор эта реакция носит имя Н.Д.Зелинского.

$3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ бензол



[Назад](#)



!!!В 1955г. *Д. Натта* с сотрудниками синтезировал полиацетилен, представляющий собой смесь цис-, трансизомеров: цис-полиацетилен, красного цвета, менее устойчив, транс- полиацетилен, синего цвета, более устойчив. Полиацетилен открыл новую эру токопроводящих полимеров. В 1976г. в лаборатории японского ученого *Хидэки Сиракавы* было сделано удивительное открытие. Если пленку из этого материала обработать иодом, получается золотистое покрытие с металлическим блеском, которое проводит электрический ток в миллиард раз лучше, чем сам полиацетилен! Эти материалы используются в сотнях электронных и звуковоспроизводящих устройств.

Получение алкинов

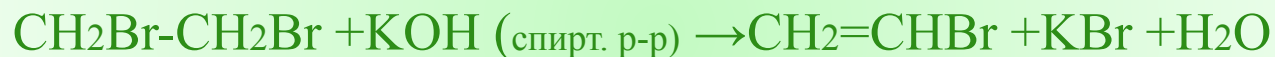
- Пиролиз метана (метановый способ)

.В 1868 г. М. Бертло, пропуская через метан электрический разряд, обнаружил в смеси образующихся газов ацетилен.



- Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

В 60-х гг. XIX в. Молодым русским ученым М. Мясникову и В. Савичу удалось получить ацетилен взаимодействием 1,2-дигалогеналкана с кипящим спиртовым раствором гидроксида калия



- Карбидный способ

В 1836 г. английский химик Э. Дэви получил бесцветный газ, горящий красноватым коптящим пламенем при действии воды на карбид кальция



[Назад](#)

Применение ацетилен

Свойство	Уравнение	Применение
1. горение	$2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t \text{ до } 3000 \text{ C}} 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$	Автогенная сварка и резка металлов
2. галогенирование	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$	Растворители, получение других производных
3. гидрогалогенирование	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}$ $n\text{CH}_2=\text{CHCl} \longrightarrow (-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$	Для производства поливинилхлорида (кожзаменитель и т.п)
4. гидратация	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Получение уксусного альдегида, уксусной кислоты (лаки, лекарства и др.)
5. замещение	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2\text{Ag}_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Ацетилениды – взрывчатые вещества.

Список литературы

- 1. Настольная книга учителя
Химия 9 класс
О.С. Габриелян, И.Г. Остроумов
- 2. Настольная книга учителя
Химия 10 класс
О.С. Габриелян, И.Г. Остроумов
- 3. Теория химического строения. Углеводороды.
Рабочая тетрадь.
А. Журин, Л. Левина.
- 4. Химия внутри нас
Введение в бионеорганическую и биоорганическую химию
А.С. Егоров, Н.М. Иванченко, К.П. Шацкая.
- 5. Химия
Пособие для школьников старших классов и поступающих в вузы.
О.С. Габриелян, И.Г. Остроумов
- 6. Репетитор по химии
под редакцией А.С. Егорова

