

ТЕМА ЛЕКЦИИ:

«АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ»

План:

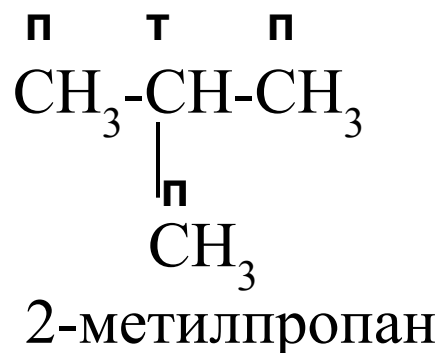
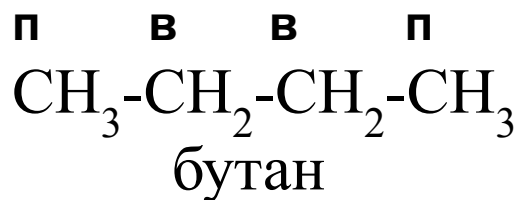
1. Изомерия органических соединений
2. Алканы
3. Алкены
4. Алкадиены
5. Алкины

1. Изомерия органических соединений

Изомерия - это явление существования веществ, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, одинаковую молекулярную формулу, но разное строение, а потому, обладающих разными свойствами.

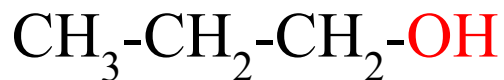
Структурная изомерия

-изомерия углеродной цепи - изомеры отличаются друг от друга порядком связи атомов углерода в цепи



Атом углерода, соединенный с одним углеродным атомом, называется первичным (п), с двумя-вторичным (в), с тремя- третичным (т), с четырьмя-четвертичным (ч).

-изомерия положения функциональных групп



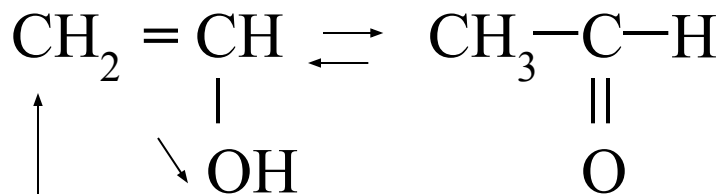
пропанол-1



пропанол-2

-изомерия положения кратных связей (при одинаковой углеродной цепи): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
бутен-1 бутен-2

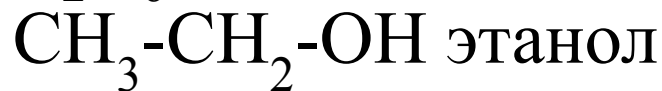
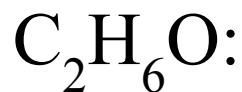
-таутомерия- изомеры, находясь в динамическом равновесии самопроизвольно превращаются друг в друга путем перемещения атомов и связей внутри молекулы



ВИНИЛОВЫЙ
спирт

ЭТАНАЛЬ

- **межклассовая** (молекулы различных классов имеют одинаковую молекулярную формулу, но разный порядок связей)

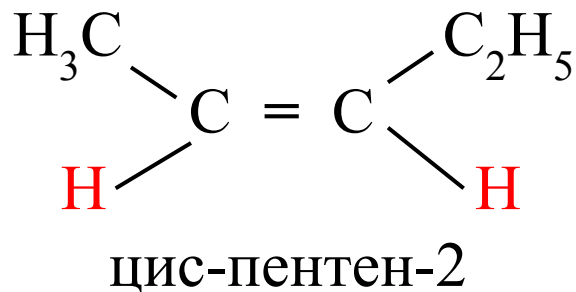


Пространственная изомерия

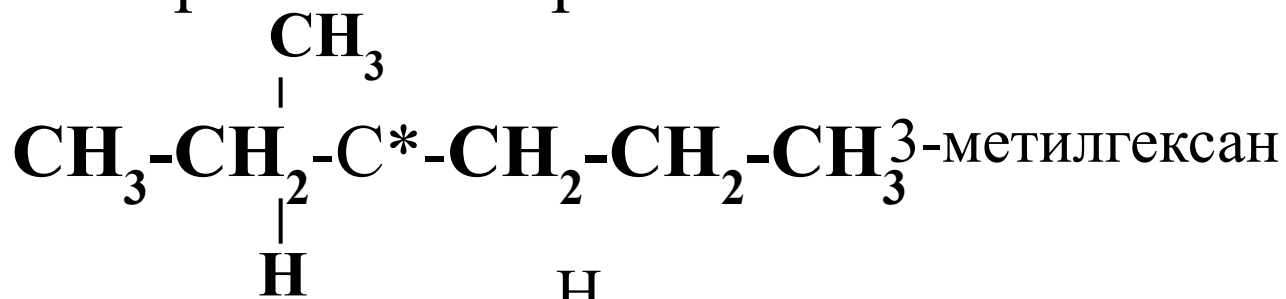
- **геометрическая изомерия:** определяется невозможностью вращения углеродных атомов, связанных кратными связями.

Различают цис- и транс-изомеры.

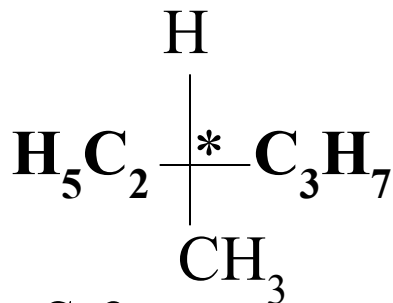
В молекуле цис-изомера одинаковые заместители при разных углеродных атомах, соединенных кратными связями, расположены по одну сторону плоскости молекулы или цикла (в молекуле транс-изомера- по разные стороны):



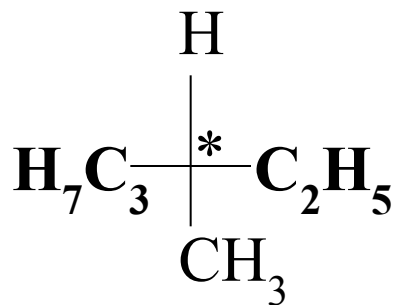
- **оптическая изомерия** обусловлена пространственной асимметрией молекул и характерна для соединений, содержащих хиральный или асимметрический центр (атом углерода, соединенный с четырьмя различными заместителями - C^*). Такие молекулы при одинаковом химическом строении не могут быть совмещены в пространстве ни при каких поворотах и часто относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение.



**Оптические
антиподы или
энантиомеры:**



S-3-метилгексан



R-3-метилгексан

2. Алканы (насыщенные, предельные углеводороды или парафины) – состоят из атомов С и Н, соединённых между собой простыми σ - связями и не содержат циклов.

Гомологический ряд алканов имеет общую формулу $C_n H_{2n+2}$ (n – число атомов углерода).

Гомологический ряд: в ряду алканов, каждый последующий член отличается от предыдущего на группу атомов $-CH_2-$ (гомологическая разность). Имея одинаковый качественный состав и однотипные химические связи, гомологи обладают сходными химическими свойствами.

Гомологический ряд алканов

Алканы $C_n H_{2n+2}$				Радикалы (алкилы), H_{2n+1}	
Формула		Название	Число изомеров	Формула	Название
Молекулярная	Упрощенная структурная				
CH_4	CH_4	Метан	1	$CH_3 -$	Метил
C_2H_6	$CH_3 - CH_3$	Этан	1	$C_2H_5 -$	Этил
C_3H_8	$CH_3 - CH_2 - CH_3$	Пропан	1	$C_3H_7 -$	Пропил
C_4H_{10}	$CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3$	Бутан	2	$C_4H_9 -$	Бутил
C_5H_{12}	$CH_3 - (CH_2)_3 - CH_3$	Пентан	3	$C_5H_{11} -$	Пентил
C_6H_{14}	$CH_3 - (CH_2)_4 - CH_3$	Гексан	5	$C_6H_{13} -$	Гексил
C_7H_{16}	$CH_3 - (CH_2)_5 - CH_3$	Гептан	9	$C_7H_{15} -$	Гептил
C_8H_{18}	$CH_3 - (CH_2)_6 - CH_3$	Октан	18	$C_8H_{17} -$	Октил
C_9H_{20}	$CH_3 - (CH_2)_7 - CH_3$	Нонан	35	$C_9H_{19} -$	Нонил
$C_{10}H_{22}$	$CH_3 - (CH_2)_8 - CH_3$	Декан	75	$C_{10}H_{21} -$	Декил (децил)

Изомерия: при содержании в цепи 4-х и более атомов углерода проявляется *структурная* изомерия; от семи и более, возможна оптическая (зеркальная) изомерия.

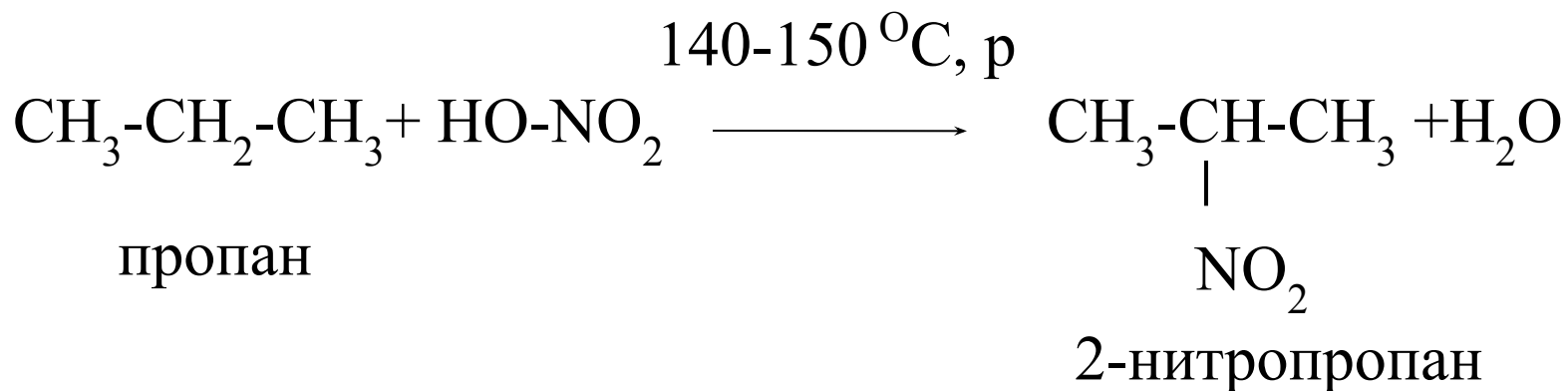
Физические свойства: CH_4 - C_4H_{10} – газы без цвета и запаха, C_5H_{12} - $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ – жидкости без цвета с «бензиновым запахом», далее – бесцветные твердые вещества. Алканы имеют низкие $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{пл}}$, которые увеличиваются с возрастанием молекулярной массы, имеют небольшую плотность, не растворяются в воде, растворимы в неполярных растворителях (бензин, этиловый эфир и др.)

Химические свойства

Название «парафины» обозначает химическую пассивность алканов. Основной тип реакций – **радикальное замещение** (S_R), в которое легче всего вступают атомы водорода при **третичном** атоме С, затем при вторичном, а сложнее всего - при первичном атоме углерода.

1) Реакции замещения (нитрование, сульфирование, галогенирование) :

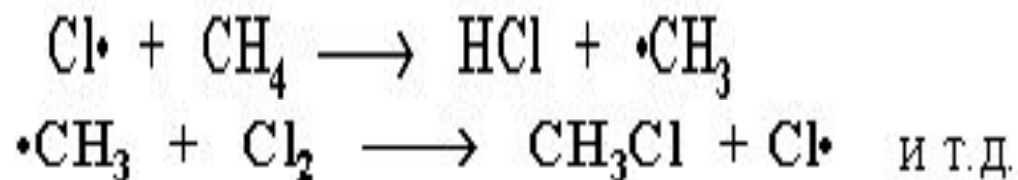
- реакция нитрования (реакция Коновалова):



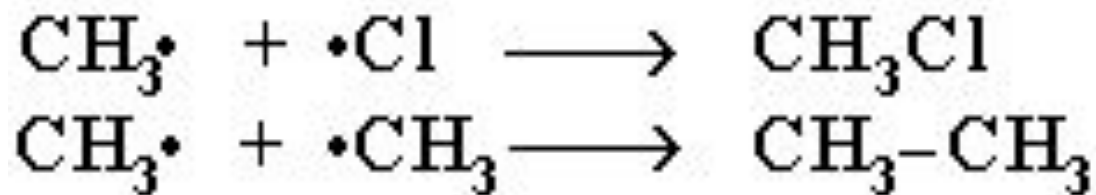
- галогенирование (хлорирование, бромирование):

Стадия 1 – зарождение цепи - появление в зоне реакции свободных радикалов: $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}\cdot$

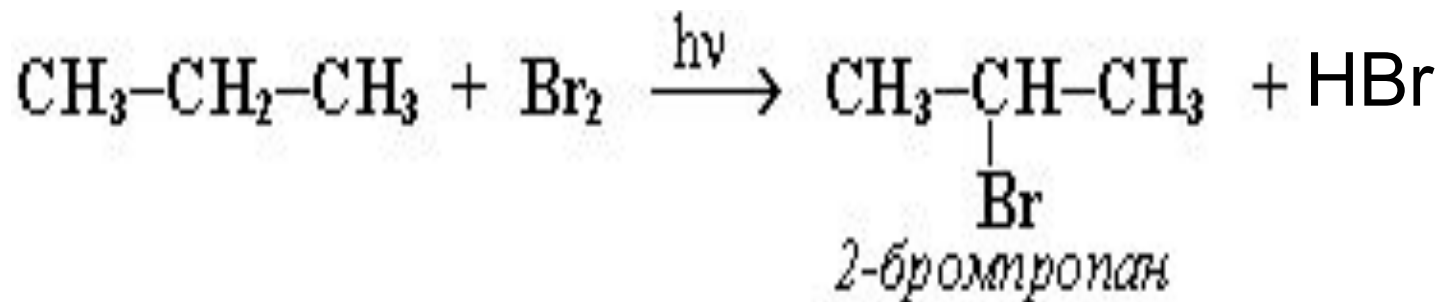
Стадия 2 – рост (развитие) цепи. Свободные радикалы, взаимодействуя с молекулами, порождают новые радикалы и развивают цепь превращений:



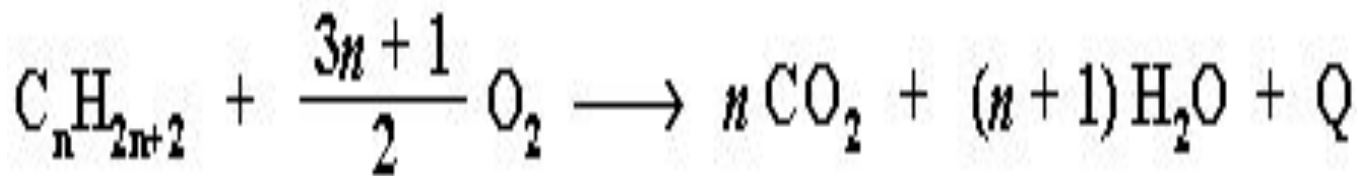
Стадия 3 – обрыв цепи. Радикалы, соединяясь друг с другом, образуют молекулы и обрывают цепь превращений:



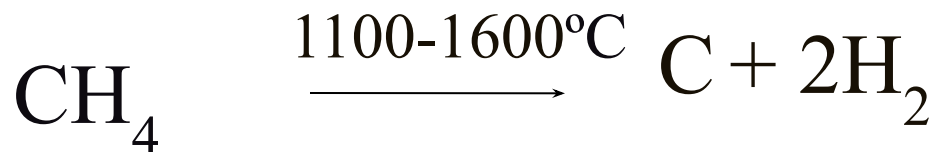
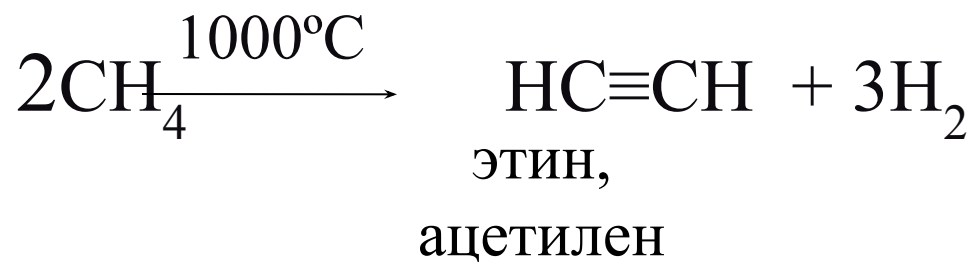
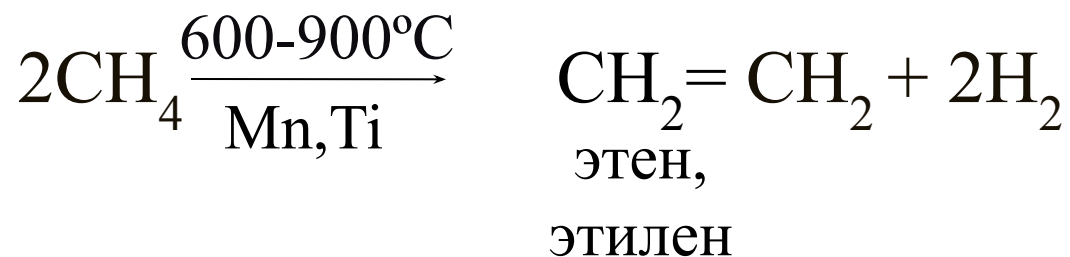
Например, общая схема реакции бромирования пропана имеет вид:



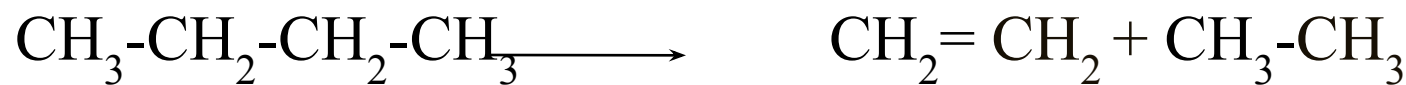
2) Реакции окисления — в мягких условиях алканы устойчивы к окислению, при $t > 300^\circ\text{C}$ воспламеняются и сгорают с образованием CO_2 и H_2O :



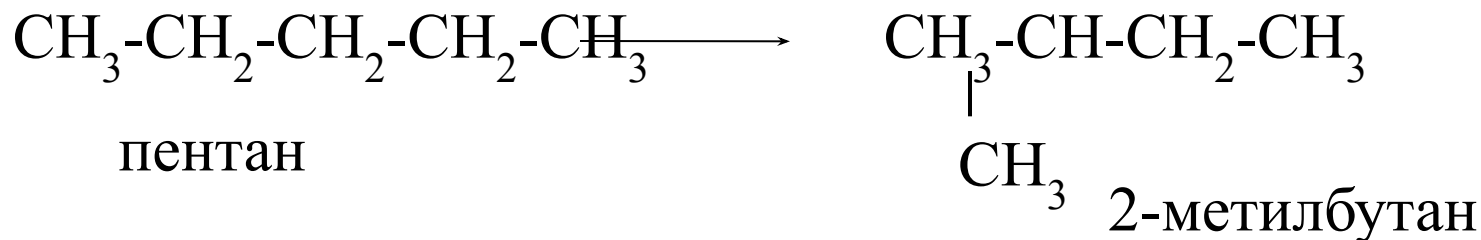
3) Пиролиз (включает разложение и др. превращения химических соединений при высоких температурах).



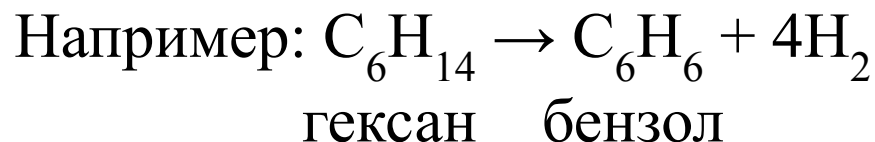
4) Крекинг (расщепление) при температурах менее 600°C



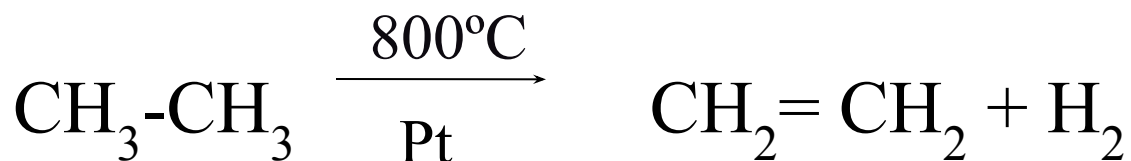
4) Изомеризация - перестройка углеродного скелета углеводородов нормального строения с образованием алканов разветвленного строения при нагревании и под влиянием катализаторов:



5) Реакция риформинга - превращение алканов в ароматические углеводороды при нагревании в присутствии катализатора.

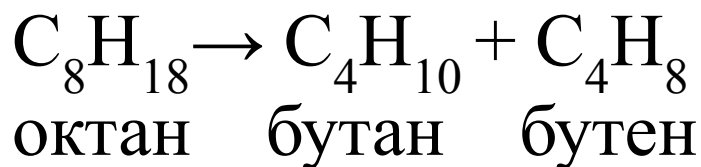
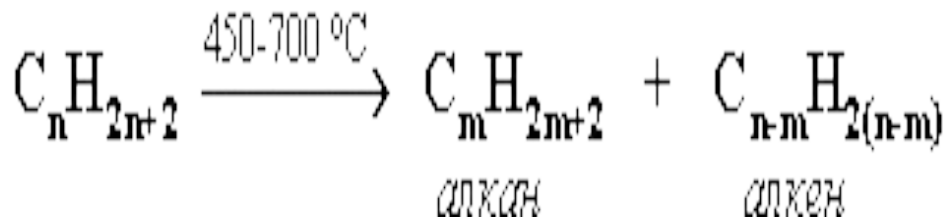


6) Каталитическое дегидрирование:

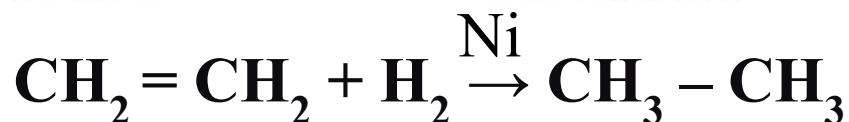
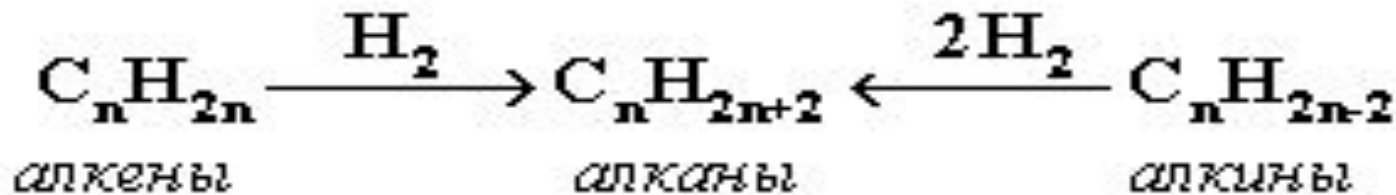


Способы получения алканов

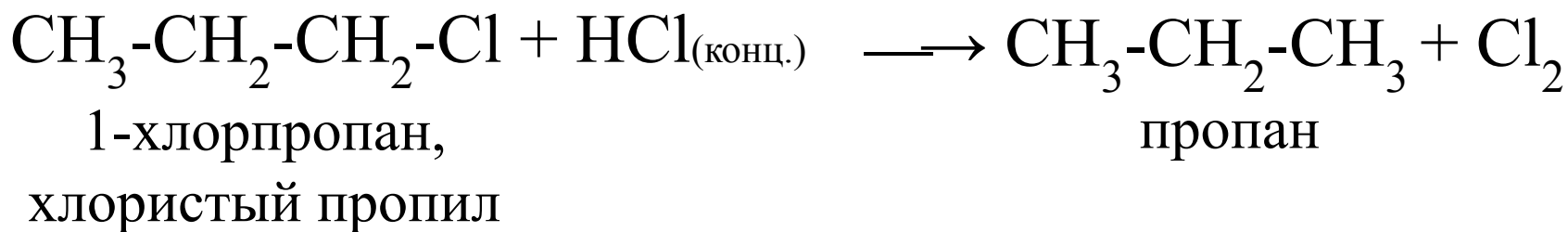
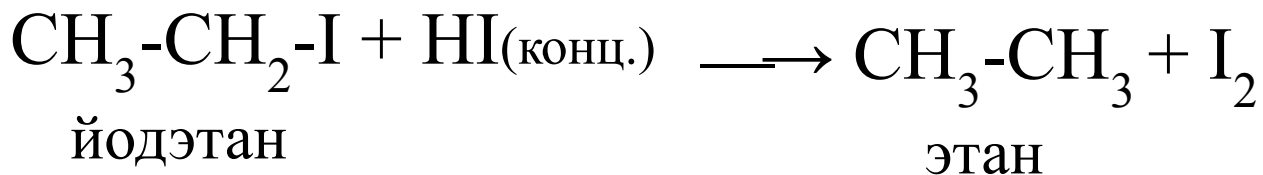
1) Крекинг нефти (промышленный способ)



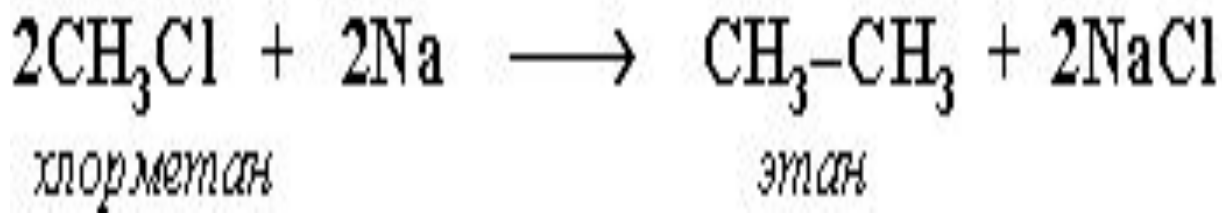
2) Гидрирование (восстановление) непредельных углеводородов (лабораторный метод):



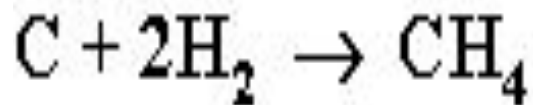
3) Восстановление галогенпроизводных алканов:



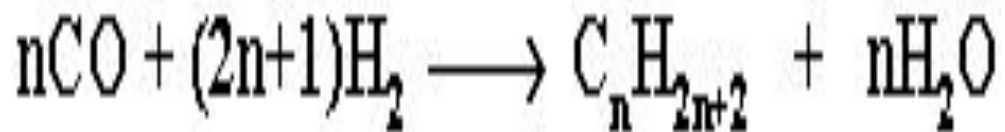
4) Синтез сложных алканов из галогенопроизводных с меньшим числом атомов углерода (реакция Вюрца):



5) Газификация твердого топлива (при повышенной температуре и давлении, кат- Ni:

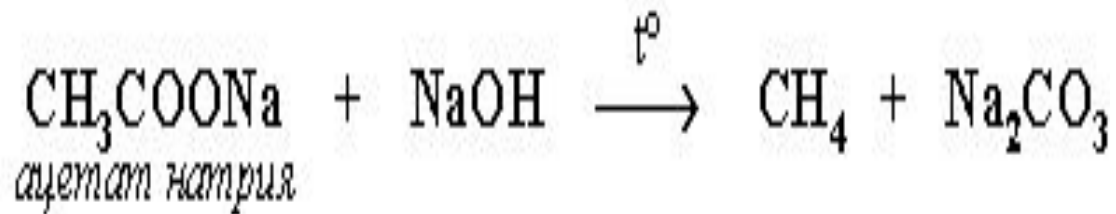


6) Из синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) получают смесь алканов:

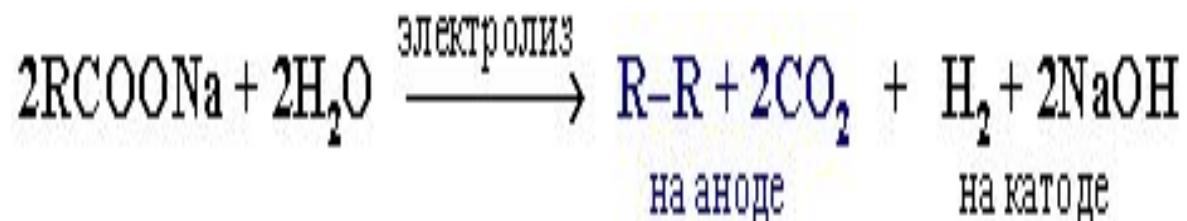


7) Из солей карбоновых кислот:

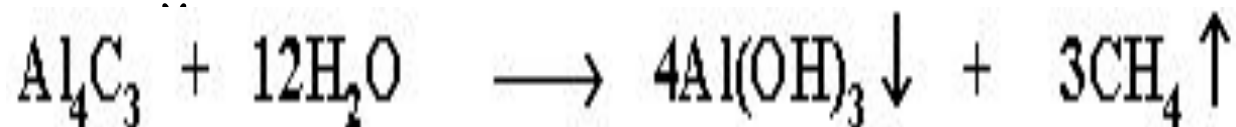
а) сплавление со щелочью (реакция Дюма)



б) электролиз по Кольбе:



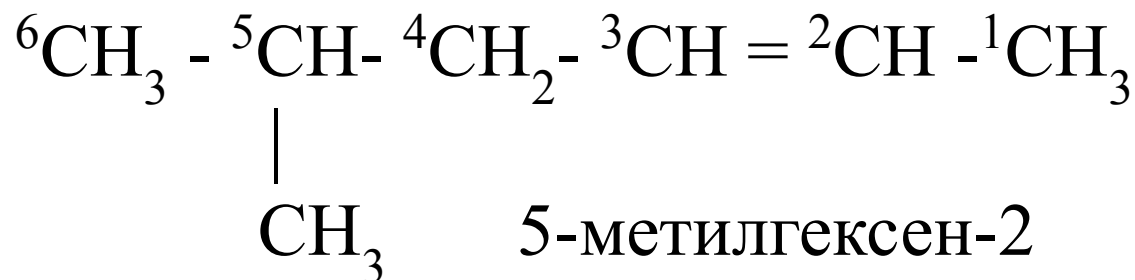
8) Разложение карбидов металлов (метанидов)



3. Алкены (этиленовые углеводороды, олефины) - ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекуле двойную (этиленовую) связь.

Общая формула C_nH_{2n} .

Пример номенклатуры:



Изомерия:

- структурная: определена строением (разветвлением) углеродной цепи и положением двойной связи в цепи;
- геометрическая (цис-транс-изомерия), обусловлена строением двойной связи.

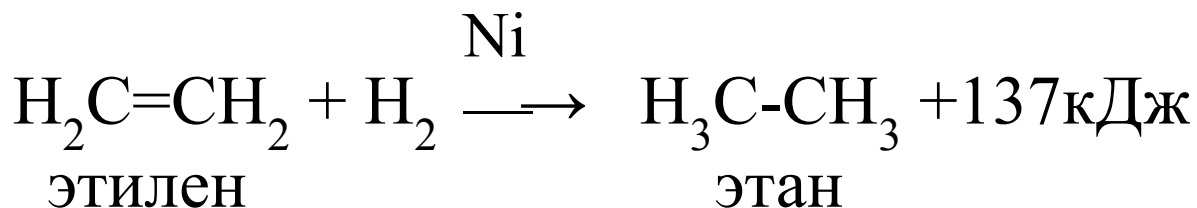
Физические свойства: C_2H_4 - C_4H_8 – газы, с C_5H_{10} – низкокипящие жидкости, с $C_{18}H_{36}$ – твердые вещества. Жидкие алкены и многие их производные называют олефинами, т.к. являются маслянистыми веществами (от лат. oleum – растительное масло). Алкены практически не растворимы в воде, хорошо растворяются в органических растворителях. Все олефины имеют плотность < 1 .

Химические свойства алкенов обусловлены присутствием в их молекулах двойной связи, которая представляет собой комбинацию **σ -** и **π -** связей. Атомы углерода, соединенные двойной связью, находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии.

π -связь менее прочная, чем σ -связь, поэтому для алкенов характерны реакции **присоединения** по месту разрыва энергетически более слабой π -связи.

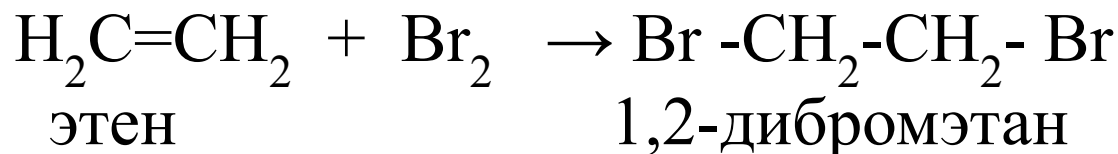
1). Реакции присоединения

- гидрирование (восстановление, гидрогенизация):



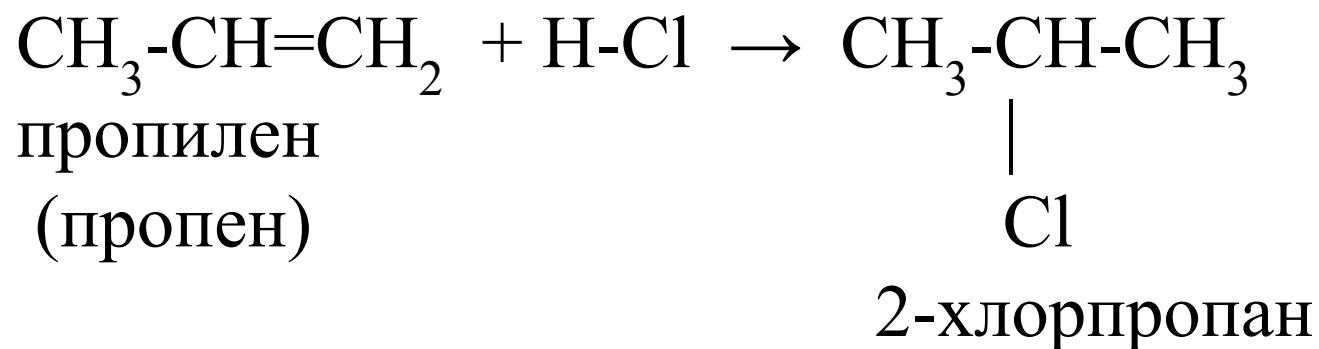
-галогенирование - присоединение галогенов с образованием вицинальных дигалогеналканов.

Реакционная способность галогенов резко уменьшается в ряду $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. Фторирование алкенов сопровождается возгоранием, йод реагирует медленно на солнечном свете.



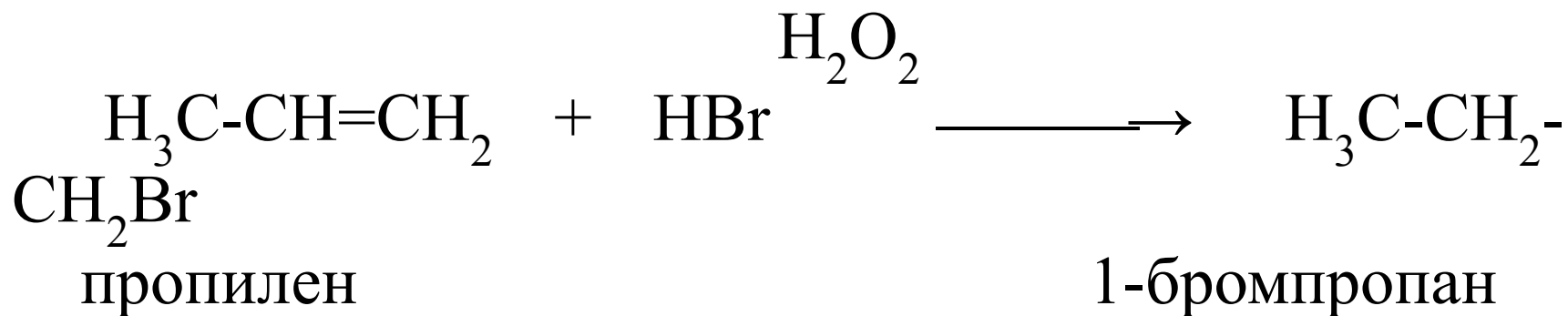
Обесцвечивание бромной воды - *качественная реакция* на двойную связь.

- гидрогалогенирование - реакция присоединения HHal (Hal - Cl , Br , J , F) к непредельным соединениям, подчиняется **правилу Марковникова**: в случае несимметрично построенных олефинов водород предпочтительнее присоединяется к наиболее гидрогенизированному из ненасыщенных атомов углерода, а галоген — к другому ненасыщенному углеродному атому.

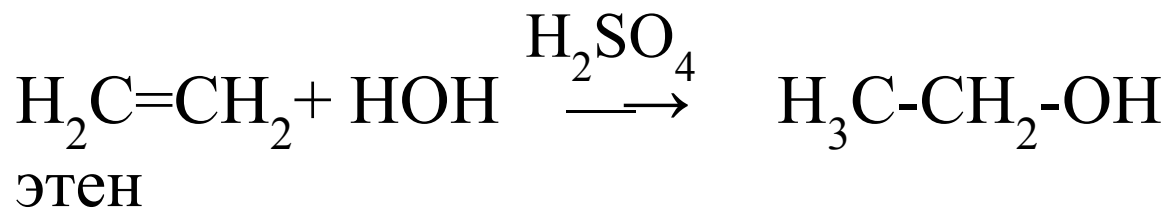
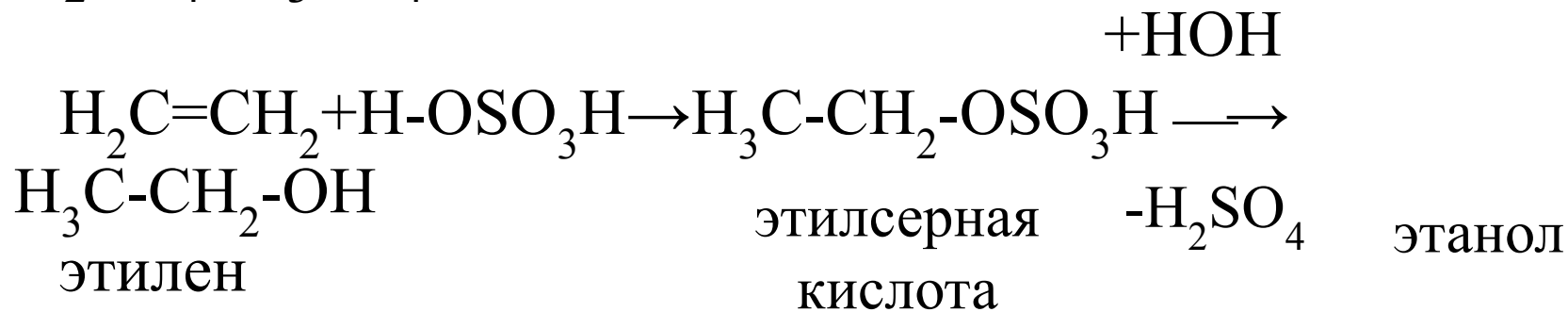


Скорость присоединения галогенводородов к алкенам уменьшается в ряду $\text{HJ} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$.

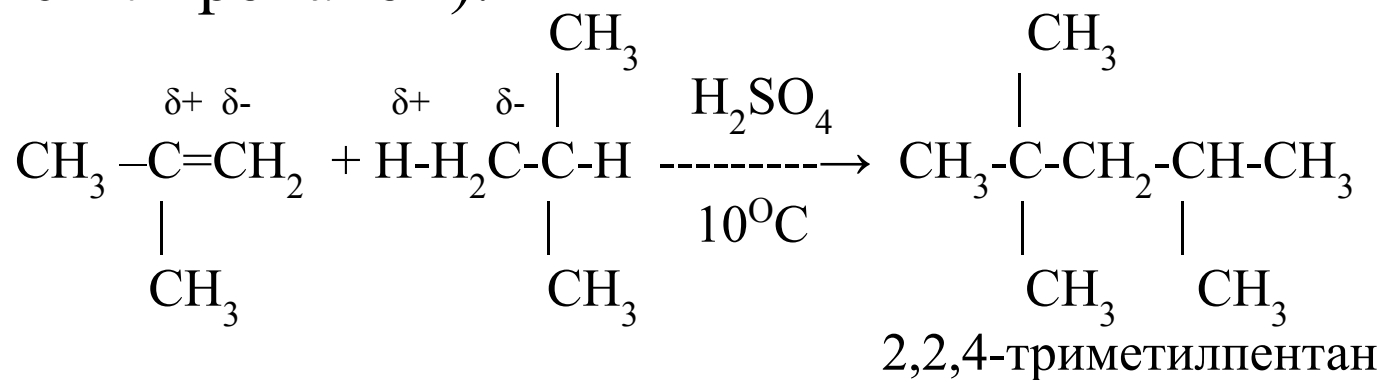
Против правила Марковникова присоединяется к алкенам HBr , если реакцию осуществлять в присутствии O_2 воздуха, перекисей или др. источников свободных радикалов (перекисный эффект Караша):



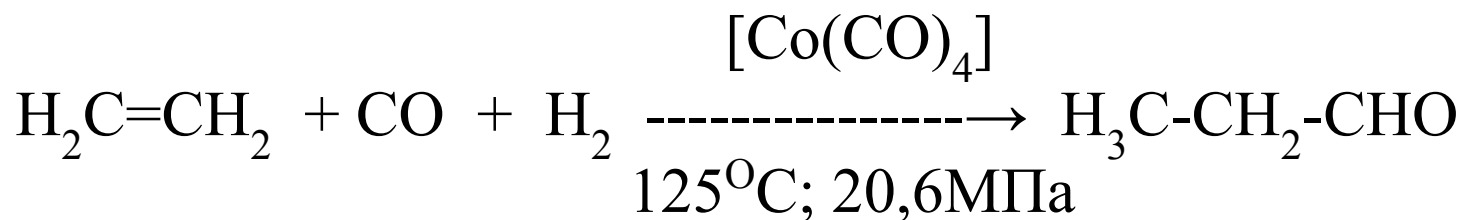
- **гидратация** - реакция присоединения воды (кат-
 H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.):



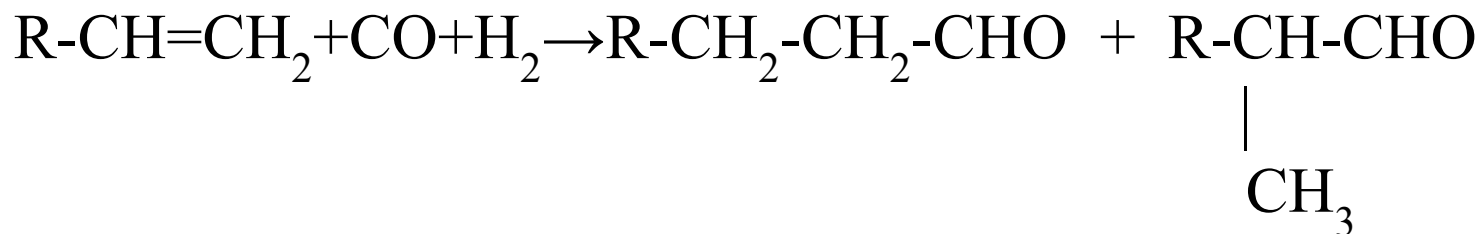
- **алкилирование** - присоединение *алканов* к этиленовой связи, в мягких условиях в присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , AlCl_3 , BF_3 и т.д.). Алкилированием алкенов синтезируют углеводороды преимущественно с разветвленной структурой, которые используются как моторное топливо (например, синтез авиационного бензина). Так, 2,2,4-триметилпентан (изооктан), который имеет высокое октановое число, получают алкилированием изобутилена (2-метилпропена) изобутаном (2-метилпропаном):



- оксосинтез (гидроформилирование) – присоединение водяного газа ($\text{CO} + \text{H}_2$), в результате которого образуются преимущественно альдегиды. Реакцию проводят под давлением при нагревании в присутствии карбониллов кобальта или никеля (метод Реппе).

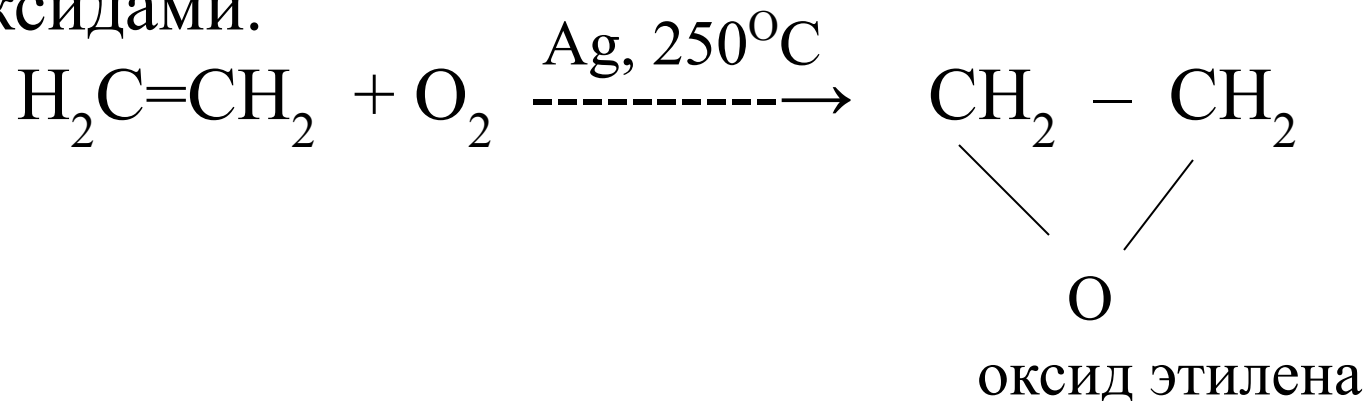


Из гомологов этилена этим методом получают смесь альдегидов с нормальной и разветвленной углеродной цепью:

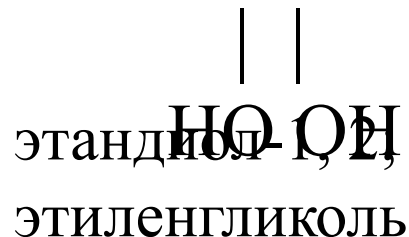
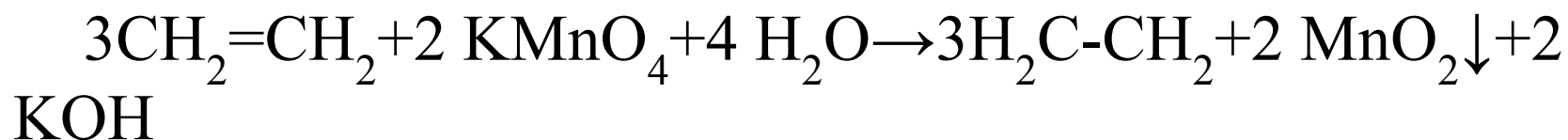


-реакции окисления (O_2 (воздуха), O_3 (озон), Ag_2O , $KMnO_4$, CrO_3 , H_2O_2 , и др.) используют в промышленных синтезах и для установления месторасположения двойных связей. Целенаправленным окислением алкенов в промышленности получают двухатомные спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и др. кислородосодержащие соединения.

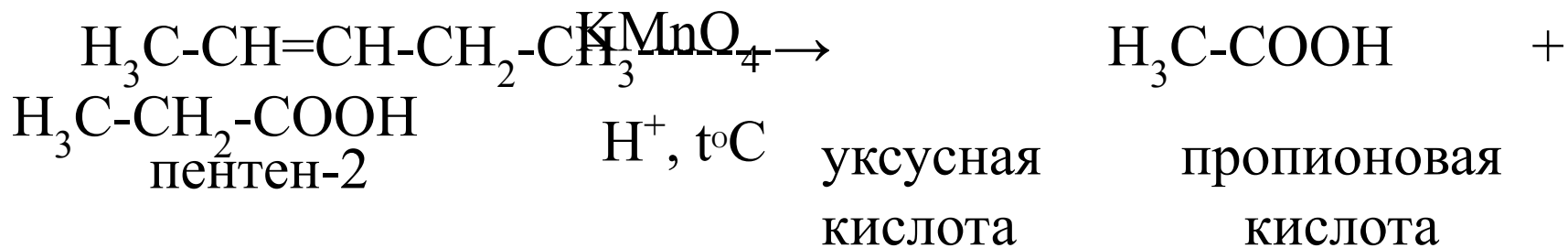
а) окисление без разрыва связей: при каталитическом окислении кислородом воздуха разрываются только π -связь, и по месту разрыва присоединяется атом кислорода. Продукты окисления - трехчленные циклические простые эфиры, которые называют оксиранами, эпоксисоединениями, или α -оксидами.



б) окисление в мягких условиях – по месту разрыва π -связи присоединяются две гидроксигруппы, с образованием двухатомных спиртов – гликолей. Реакция окисления алкенов разб. раствором KMnO_4 на холоде в щелочной среде (реакция Вагнера, 1898 г.):

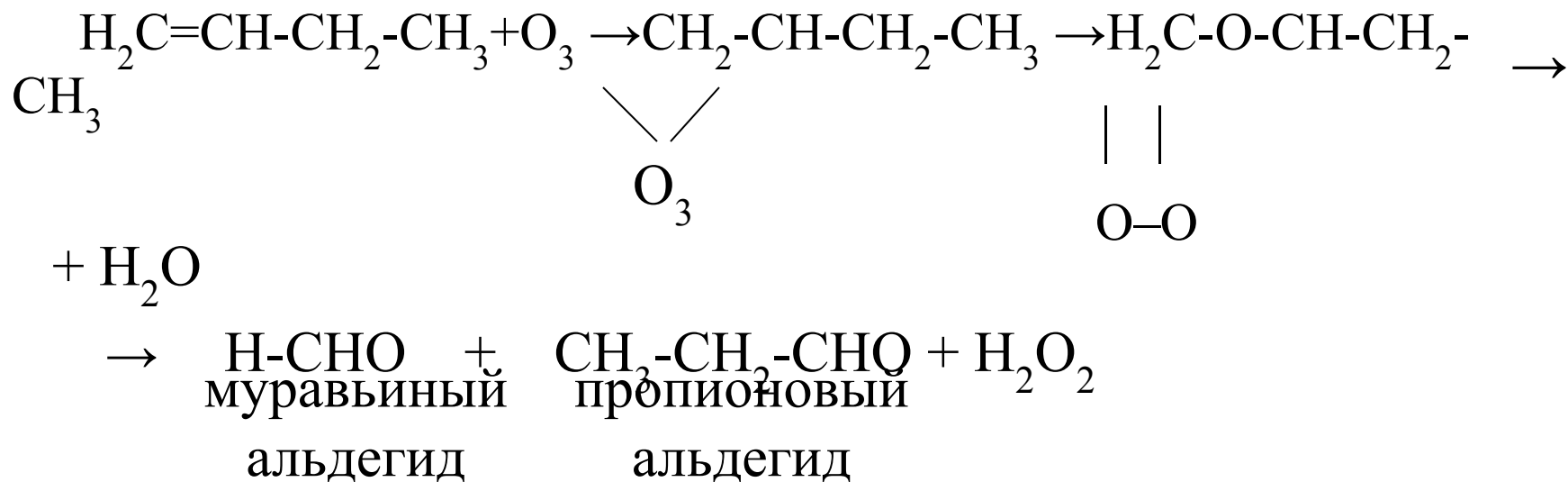


в) жесткое окисление с разрывом связей (при нагревании, увеличении концентрации окислителя, в кислой среде):



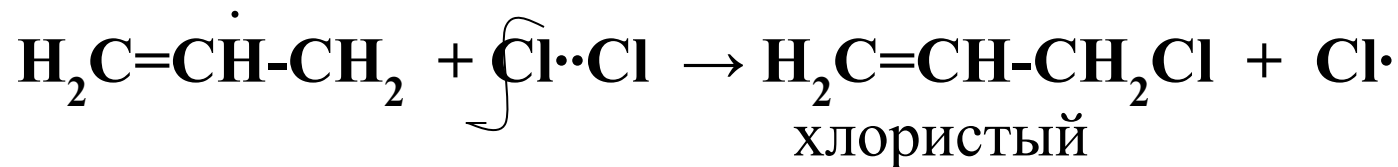
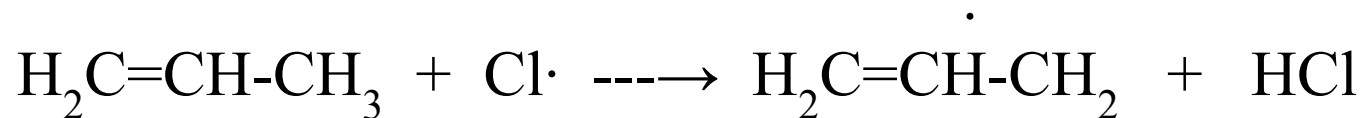
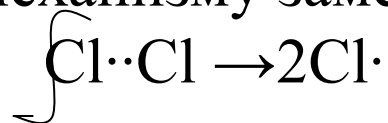
г) **озонирование (озонолиз):** озон присоединяется к двойной связи с одновременным его разрывом и образованием циклических перекисных соединений (озонидов), которые не выделяют в чистом виде, а разлагают, гидролизуя водой. При этом образуются карбонильные соединения, по строению которых можно установить положение двойной связи в молекуле алкена.

Например:



2. Реакции замещения

Пример: при термическом хлорировании (450-500°C) пропилена образуется хлористый аллил (3-хлорпропен-1, $t_{\text{кип}} = 45^\circ\text{C}$). Реакция осуществляется по радикальному механизму замещения (S_R):



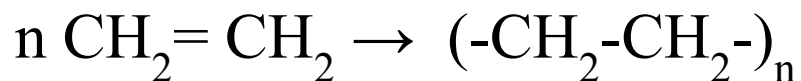
3. Реакции полимеризации – химические реакции образования полимера (высокомолекулярного соединения) за счет объединения между собой большого количества молекул неопределенных соединений (мономеров) ковалентными связями, возникающими за счет разрыва кратных π -связей в молекулах мономера. Побочные низкомолекулярные продукты в результате реакции не выделяются.

В химии полимеров широко используют совместную полимеризацию нескольких разных мономеров, которую называют **сополимеризацией**.

По характеру прохождения реакции полимеризации бывают двух типов – ступенчатая и цепная (линейная); могут быть проведены по ионному (катионная и анионная) и радикальному механизмам.

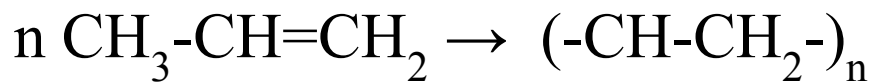
Инициаторы - тепловая энергия, давление, облучение и специальные химические реагенты.

Примеры линейной полимеризации:



этилен

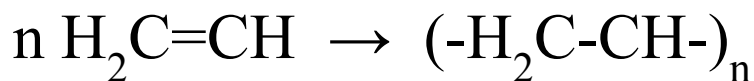
полиэтилен



пропилен

полипропилен

Полимеризация однозамещенных производных этилена может быть изображена общей схемой:



мономер

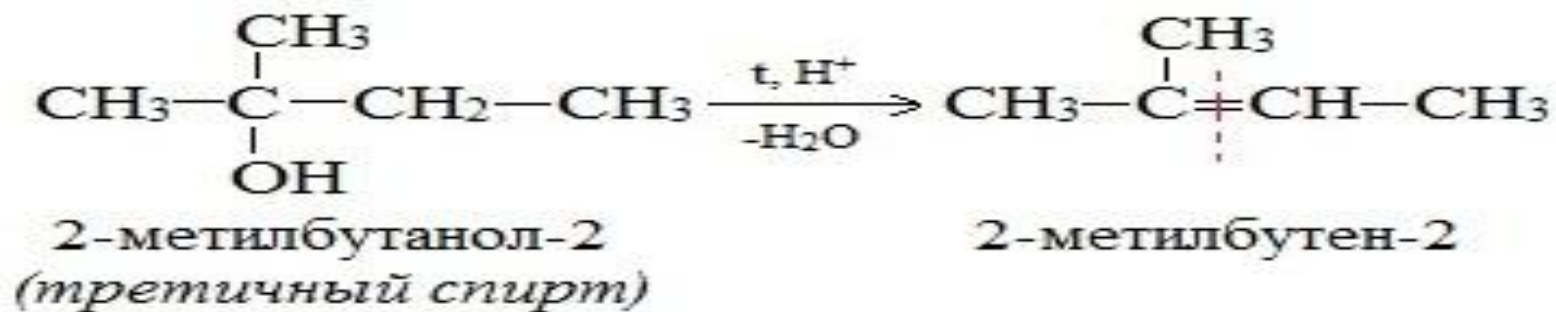
полимер

n – степень полимеризации (при $n = 2, 3, 4 \dots 10$ соединения называют олигомерами);

R – заместители (H , Cl или группы CH_3- , $-C \equiv N$, C_6H_5- и т. д.).

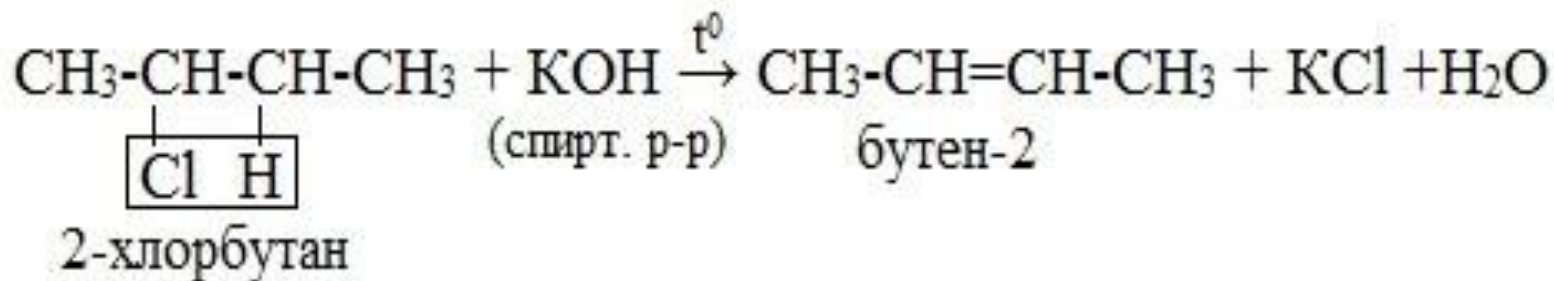
Способы получения

1) Дегидратация спиртов

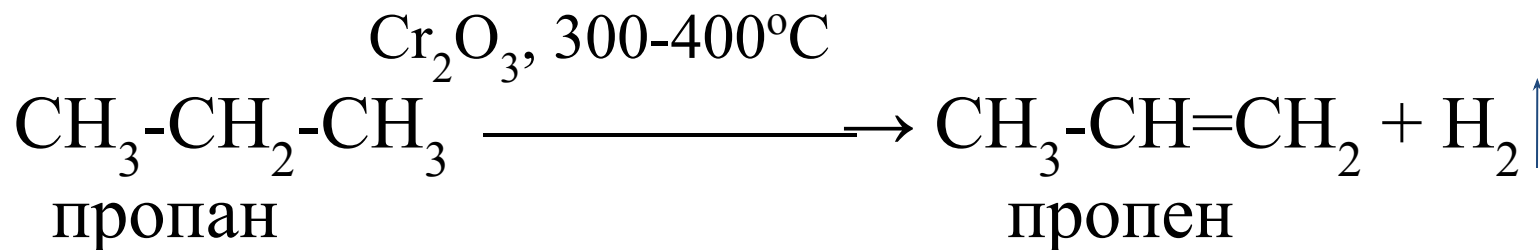


Правило Зайцева - отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрированного (гидрогенизированного) атома углерода.

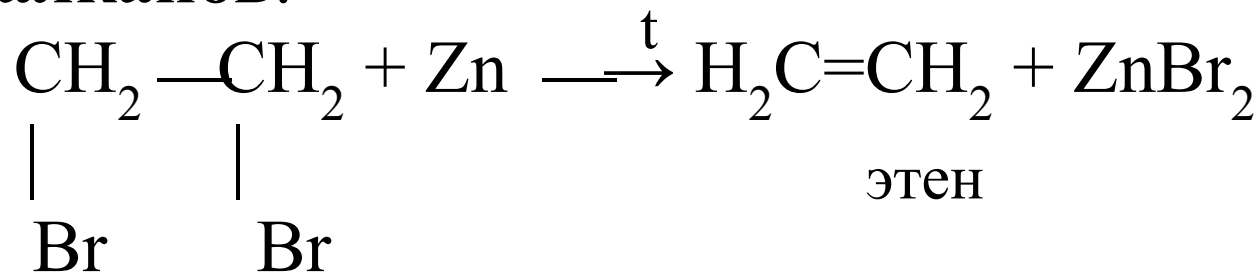
2) Дегидрогалогенирование галогеналканов (реакция элиминирования):



3) Дегидрирование алканов:



4) Дегалогенирование дигалогенопроизводных алканов:

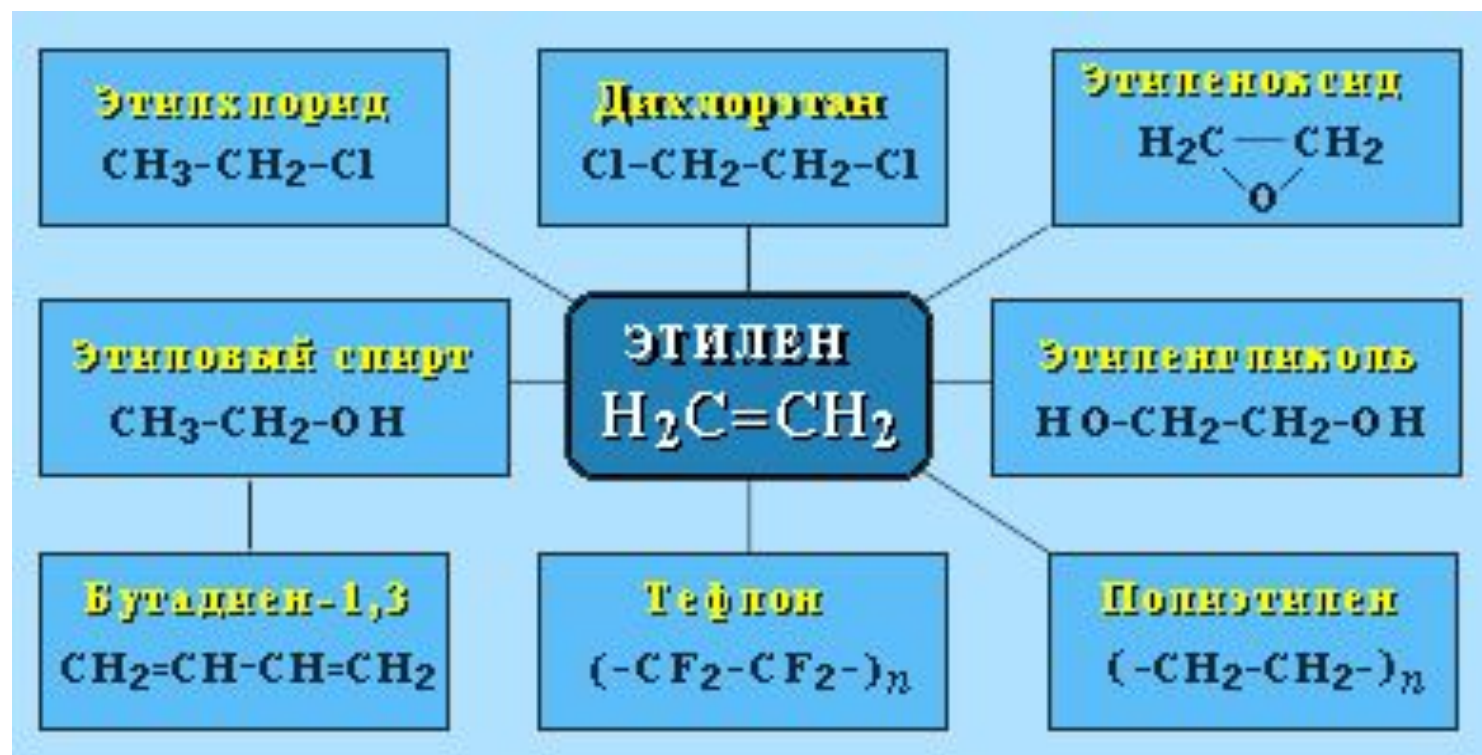


1,2-дибромэтана

Применение алкенов

Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ. Пропилен (пропен) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и бутилены (бутен-1 и бутен-2) используются для получения спиртов и полимеров.

Изобутилен (2-метилпропен) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ применяется в производстве синтетического каучука.



4. Диеновые углеводороды (алкадиены) - углеводороды, содержащие в молекуле две двойные связи.

Общая формула $C_n H_{2n-2}$.

Классификация

По взаимному расположению двойных связей и по химическим свойствам :

- с кумулированными связями - диены с соседним расположением двойных связей (мало устойчивы):

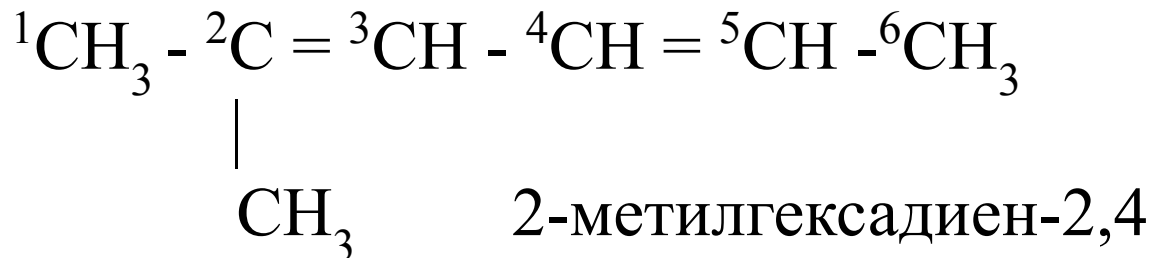


- с изолированными связями - диены, у которых двойные связи разделены более чем одной простой связью:



- с сопряженными связями — диены, у которых двойные связи разделены одной простой связью: $H_2C=CH-CH=CH_2$ (бутадиен-1,3).

Номенклатура



Изомерия:

- структурная изомерия (изомерия углеродного скелета и изомерия, обусловленная относительным расположением двойных связей);
- пространственная (цис-, транс-);
- межклассовая изомерия (алкины и циклоалкены).

Приведите для данного соединения по одному изомеру на каждый вид изомерии.

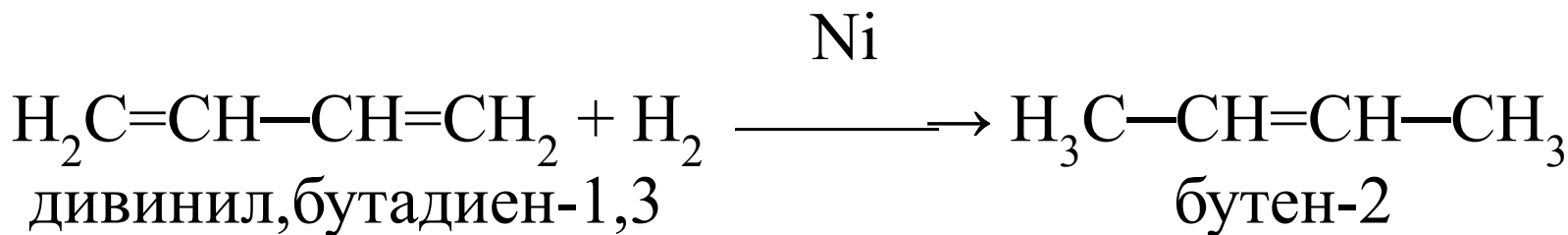
Физические свойства: наибольшее практическое значение имеет дивинил (легко сжижающийся газ, $t_{\text{кип}} = -4,5^{\circ}\text{C}$) и изопрен (жидкость, $t_{\text{кип}} = 34^{\circ}\text{C}$).

Химические свойства

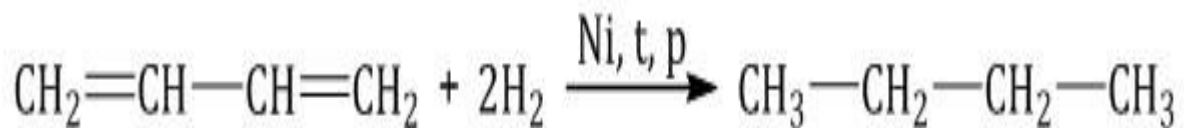
Рассмотрим особенность реакций присоединения для диеновых углеводородов с сопряженными связями.

1. Реакции присоединения:

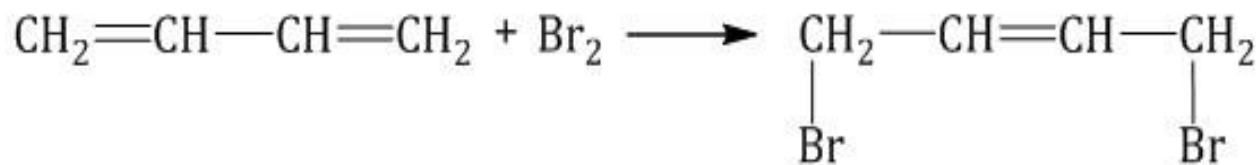
-гидрирование (идет в положения 1,4):



При полном гидрировании образуется бутан:



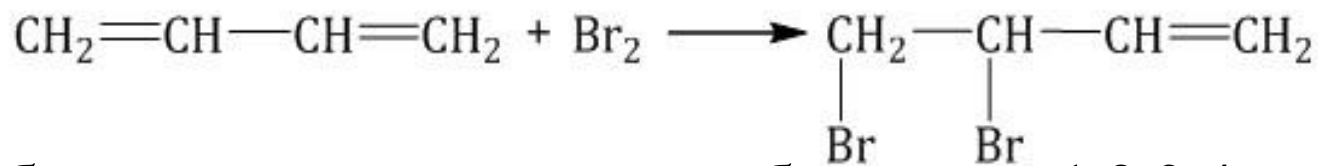
-галогенирование (1,4-присоединение):



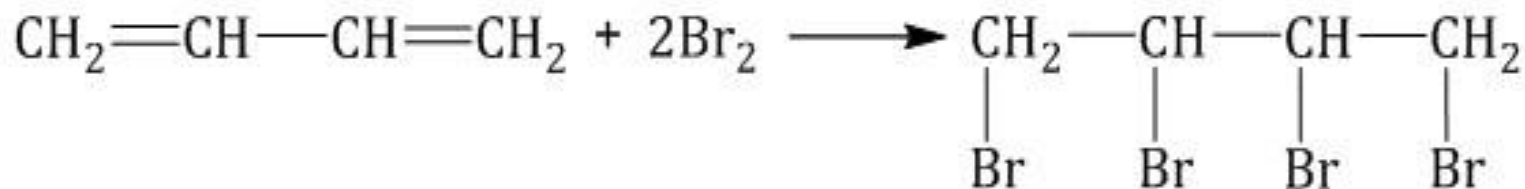
1,4-дибромбутен-2

При взаимодействии с алкадиенами красно-бурый раствор брома в воде (бромная вода) обесцвечивается - **качественная реакция на двойную связь.**

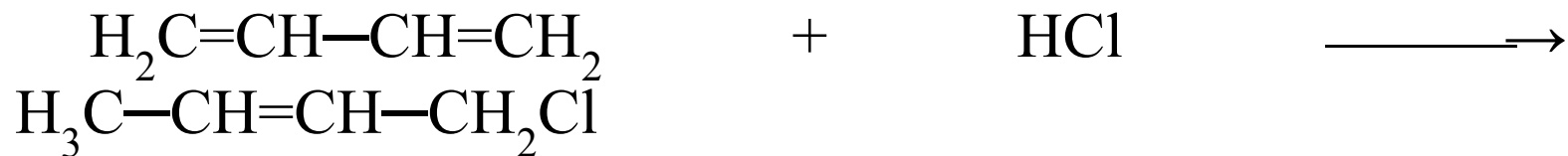
Побочным продуктом бромирования дивинила является 3,4-дибромбутен-1:



При полном бромировании дивинила образуется 1,2,3,4-тетрабромбутан:



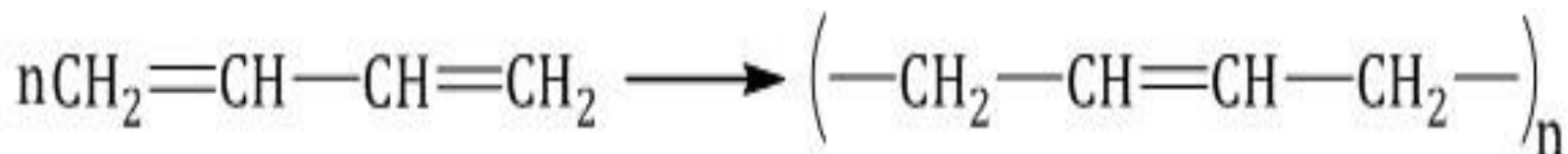
-гидрогалогенирование (1,4-присоединение):



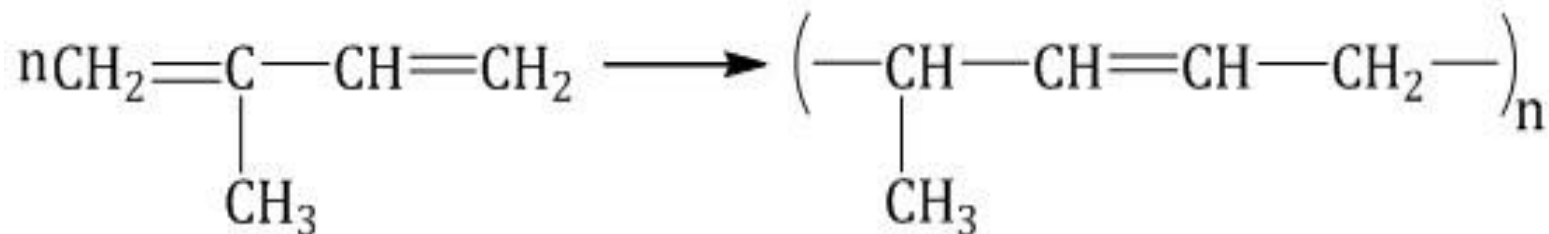
бутадиен-1,3
В небольшом количестве образуется и 3-хлорбутен-1.
1-хлорбутен-2

2. Полимеризация алкадиенов протекает преимущественно по 1,4-механизму, при этом образуется полимер с кратными связями, называемый **каучуком**.

Продукт полимеризации дивинила (бутадиена) называется **искусственным каучуком**:



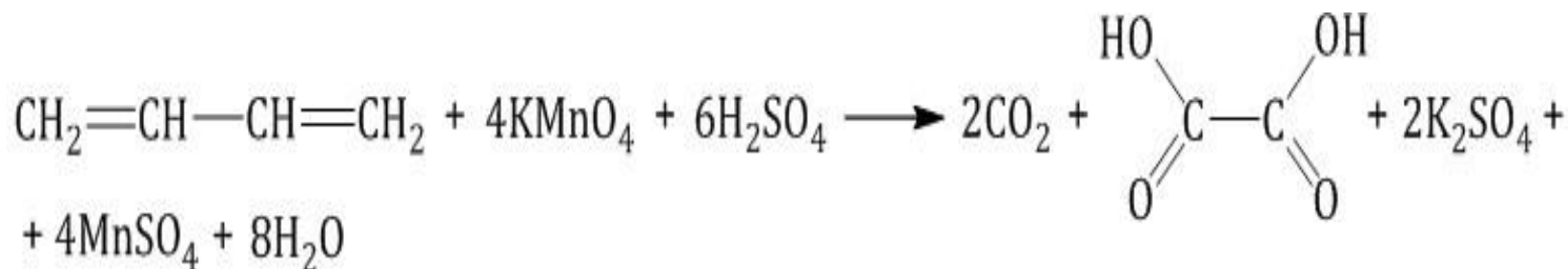
При полимеризации изопрена образуется **природный (натуральный) каучук**



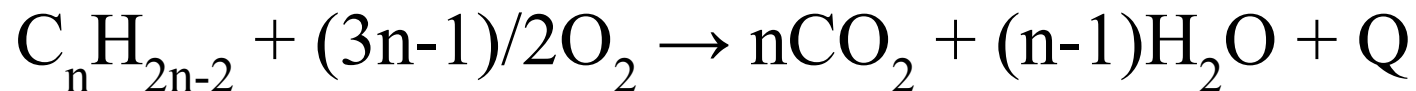
Инициаторы процесса - кат, ультрафиолетовое облучение.

- **жесткое окисление:** под действием перманганатов или соединений хрома (VI) происходит **полный разрыв двойных связей C=C и связей C-H у атомов углерода при двойных связях**. При этом у окисляемых атомов углерода образуются связи с атомами кислорода.

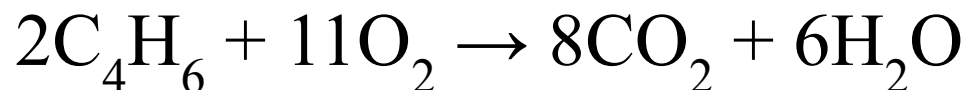
Например, при окислении бутадиена-1,3 KMnO_4 в кислой среде возможно образование щавелевой кислоты и углекислого газа:



4. Горение



Например, уравнение сгорания бутадиена:

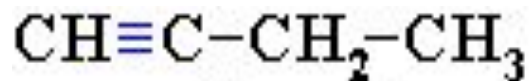


5. Алкины (ацетиленовые углеводороды) - непредельные углеводороды, молекулы которых содержат тройную связь.

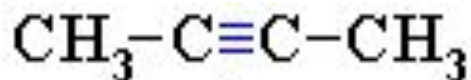
Общая формула C_nH_{2n-2} .

Структурная изомерия:

- изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



бутин-1

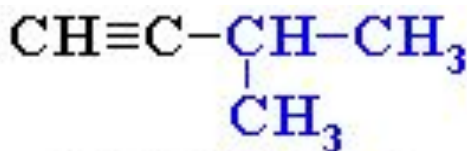


бутин-2

- изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):

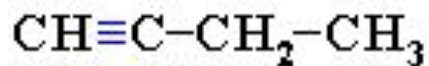


пентин-1

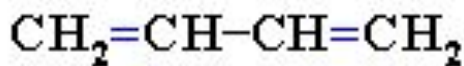


3-метилбутин-1

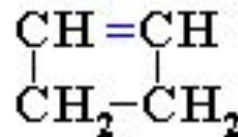
- межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6 :



бутин-1



бутадиен-1,3



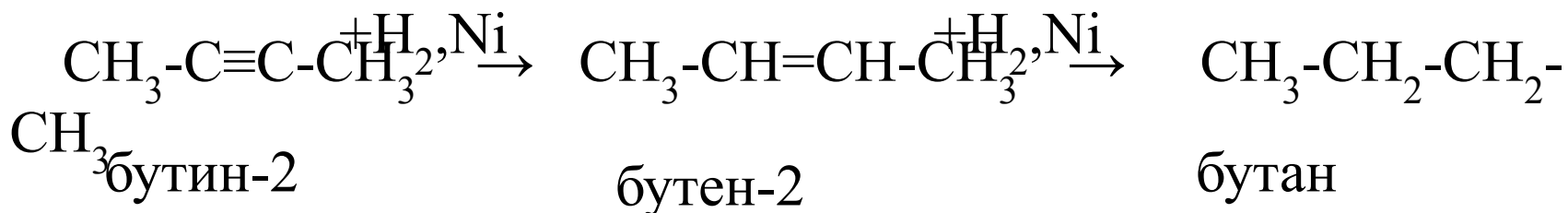
циклобутен

Физические свойства: при обычных условиях алкины C_2H_2 - C_4H_6 – газы, C_5H_8 - $C_{16}H_{30}$ – жидкости, с $C_{17}H_{32}$ – твердые вещества. $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{пл}}$ алкинов выше, чем у соответствующих алкенов и увеличиваются с ростом их молекулярной массы.

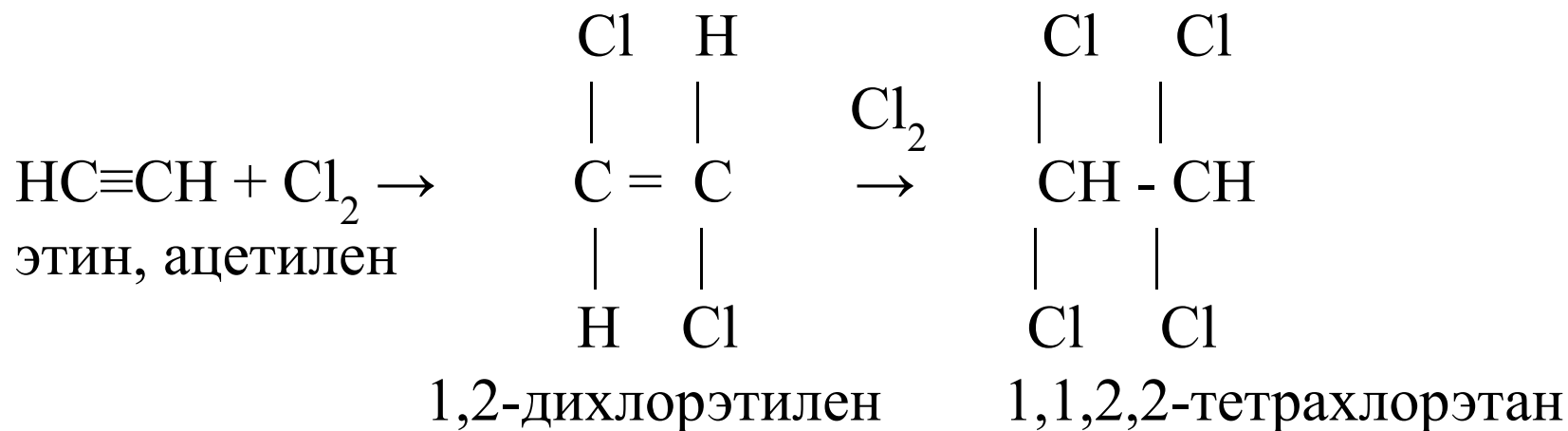
Химические свойства обусловлены наличием в тройной связи, которая состоит из одной σ - и двух π -связей (sp-гибридизация).

1. Реакции присоединения :

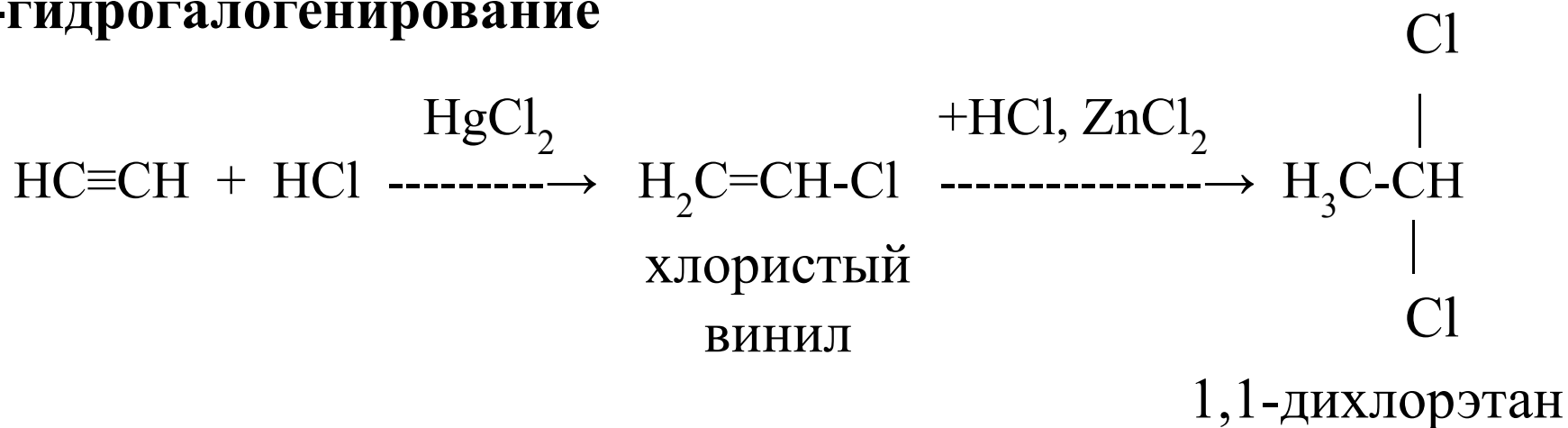
- гидрирование

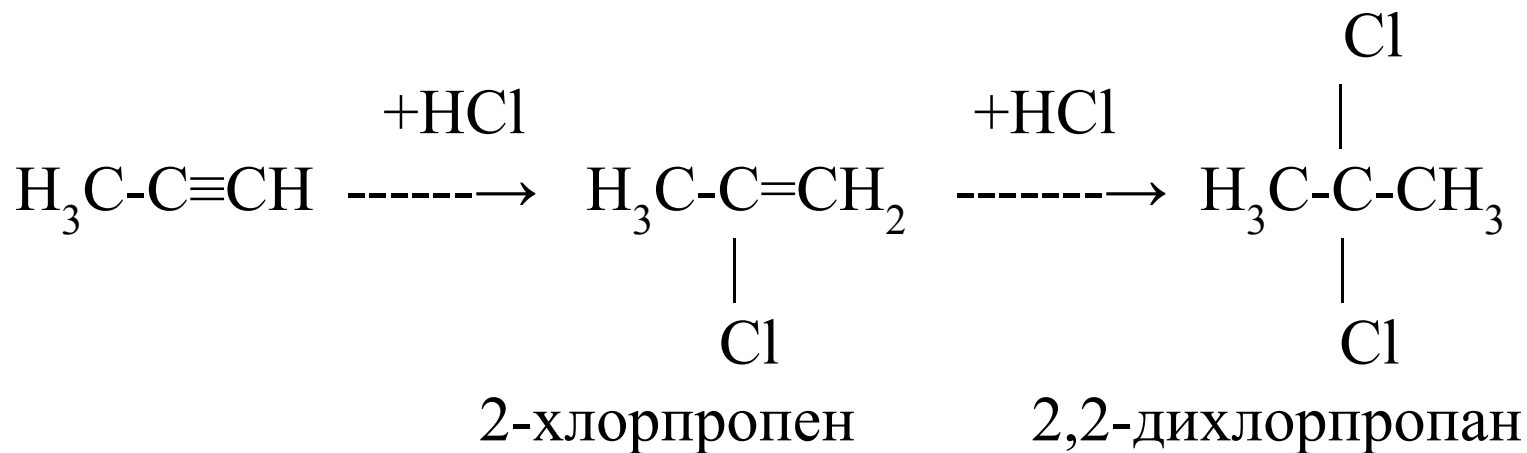


- галогенирование (хлорирование проводят в жидкой фазе, в растворе тетрахлорэтана в присутствии SbCl_3):

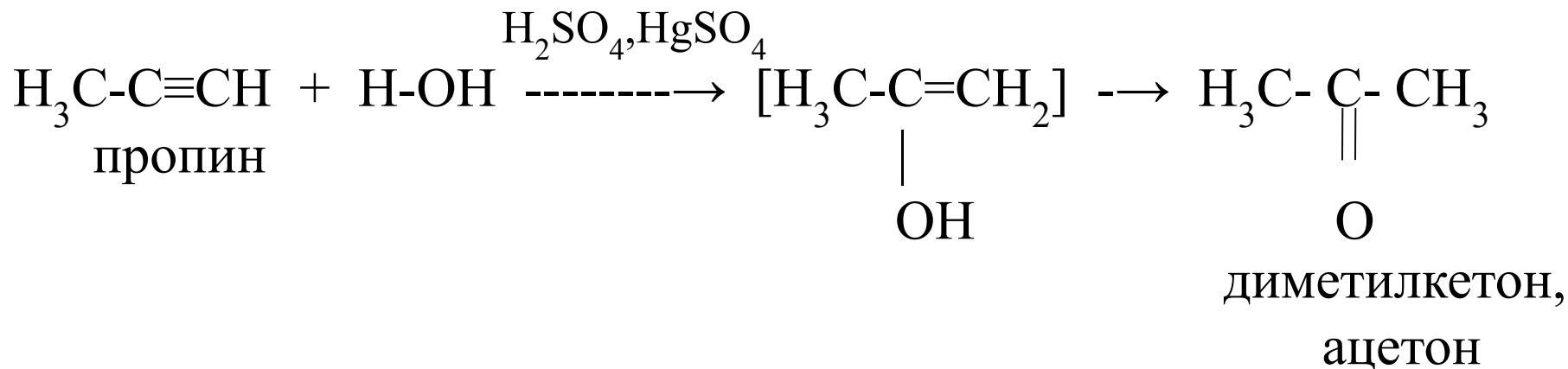
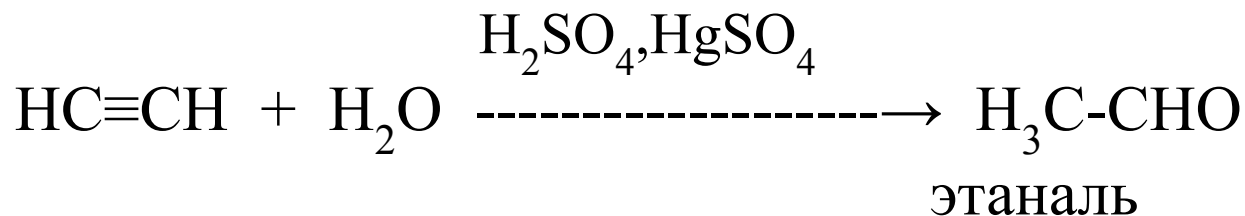


-гидрогалогенирование



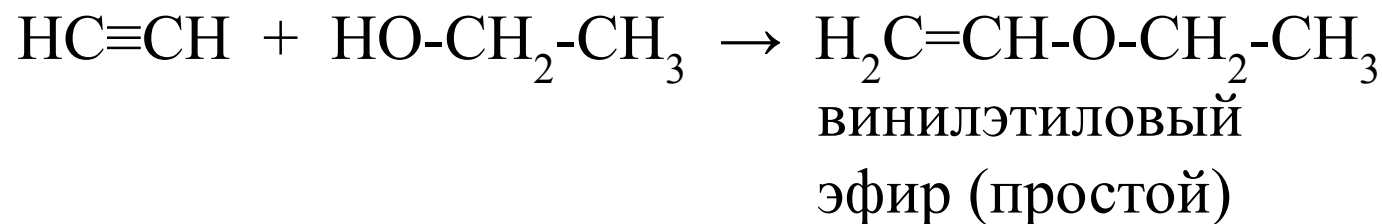


- гидратация (реакция Кучерова, 1881 г.):

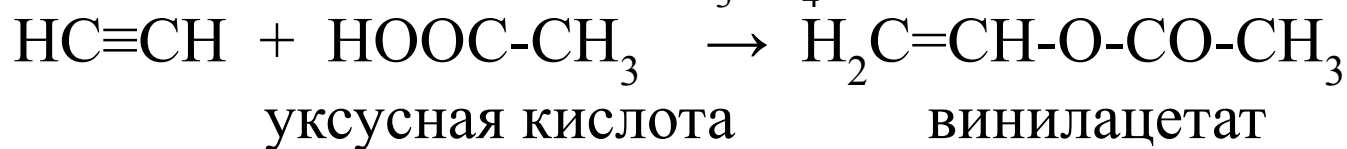


- присоединение спиртов, карбоновых кислот и др. реагентов в присутствии катализатора:

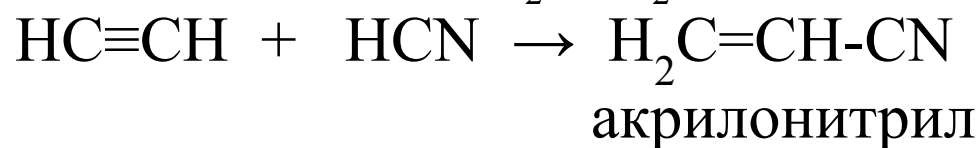
КОН



H_3PO_4

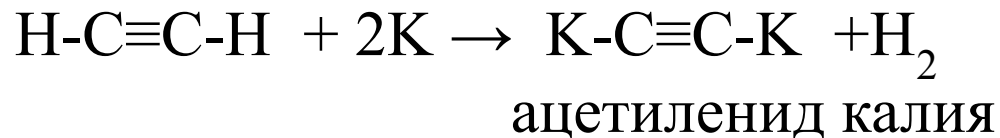


$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$

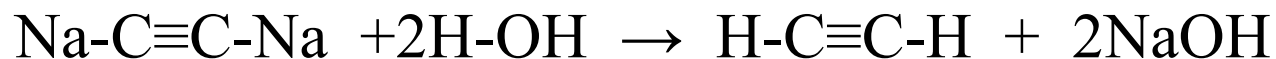


2. Реакции замещения

- образование ацетиленидов с K, Na, NaNH₂:



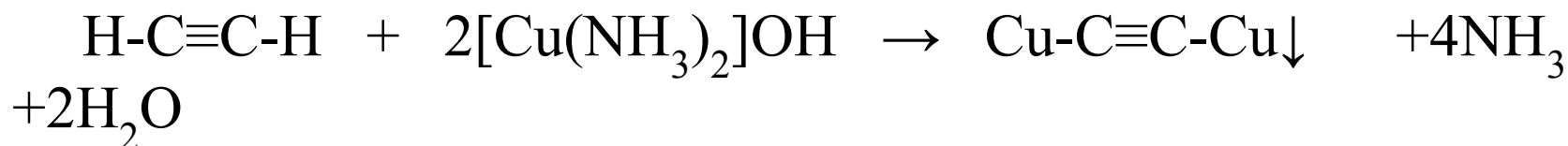
Вода разлагает ацетилениды:



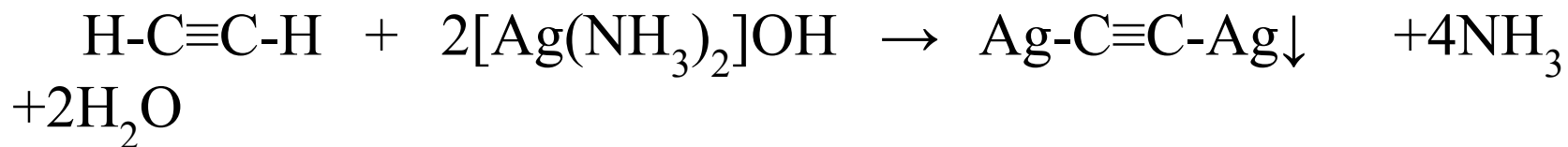
ацетиленид

натрия

Ацетилен и алкины-1 образуют с растворами меди (I) или серебра нерастворимые в воде ацетилениды меди красно-коричневого цвета и ацетилениды серебра белого цвета (*качественная реакция на тройную связь*):



ацетиленид меди

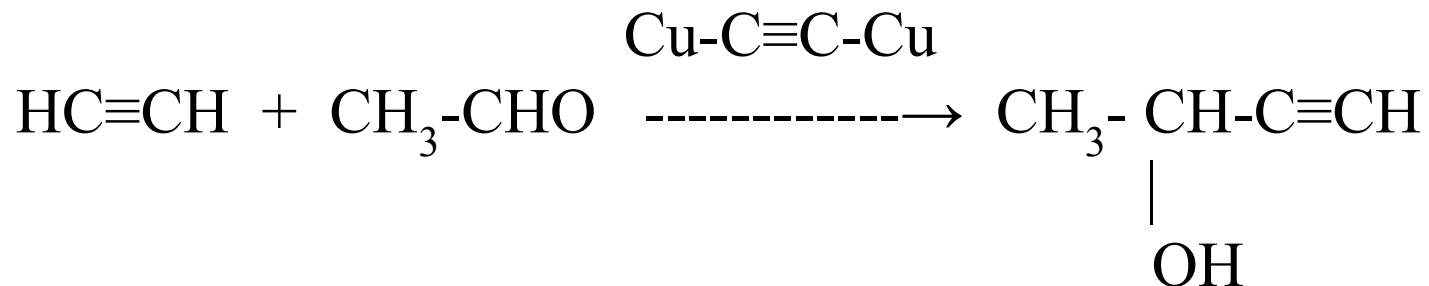


ацетиленид серебра

Ацетилениды серебра и меди и других тяжелых металлов в сухом состоянии неустойчивы и разлагаются со взрывом.

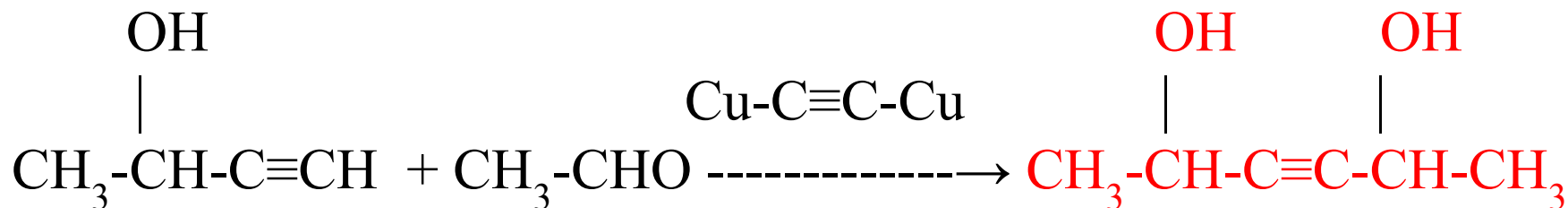
3. Взаимодействие с альдегидами и кетонами

При взаимодействии альдегидов с ацетиленом образуются вторичные спирты (алкинолы):



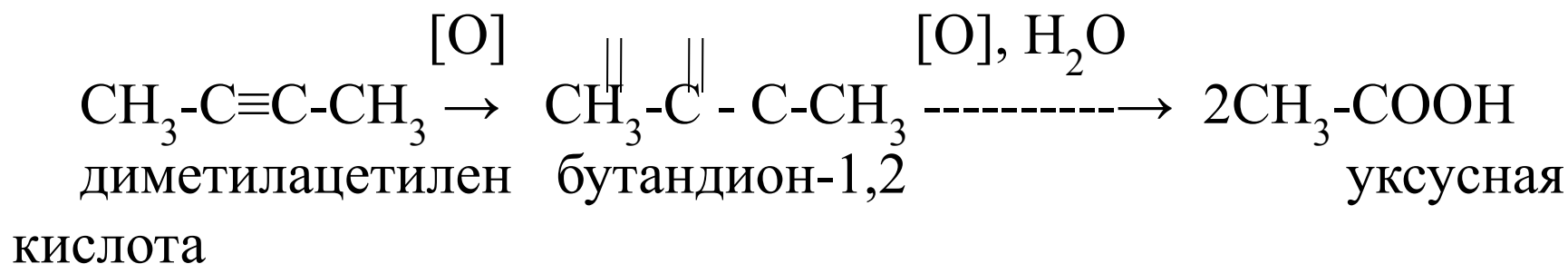
Назовите

Взаимодействие со второй молекулой уксусного альдегида приводит к образованию алкиндиола:

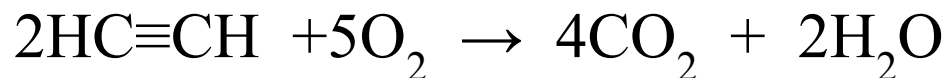


4. Реакции окисления

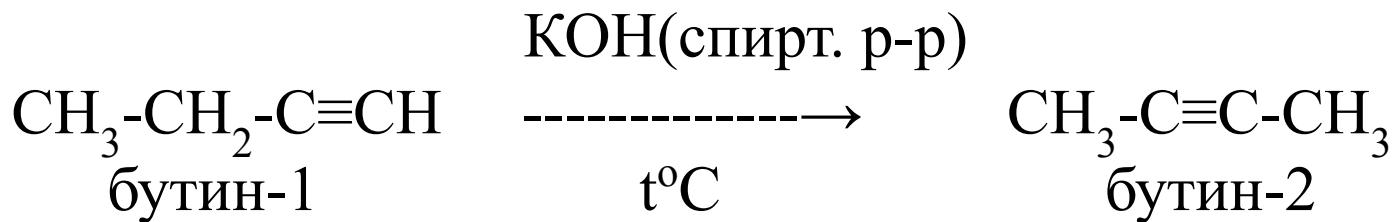
Алкины более устойчивы к действию обычных окислителей, чем алкены. Окисление KMnO_4 приводит к разрыву тройных связей и образованию карбоновых кислот:



Ацетилен на воздухе горит коптящим пламенем, а в струе кислорода сгорает полностью и образует при этом температуру до 2800°C , что используется в технике в автогенной сварке металлов:

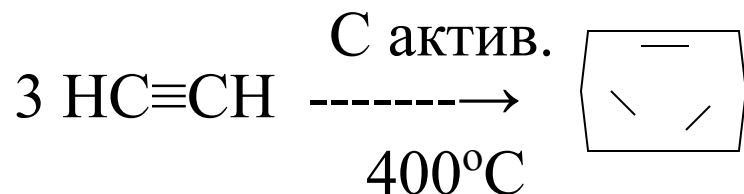


5. Реакции изомеризации (реакция Фаворского)

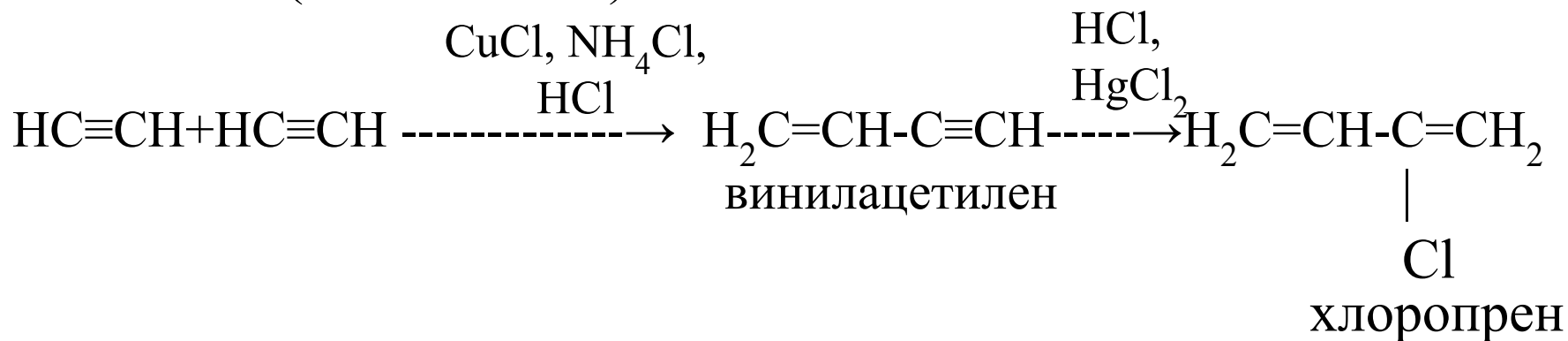


6 . Реакции полимеризации:

- циклическая (Н.Д.Зелинский и Б.А. Казанский, 1924-1930гг.-получение бензола):



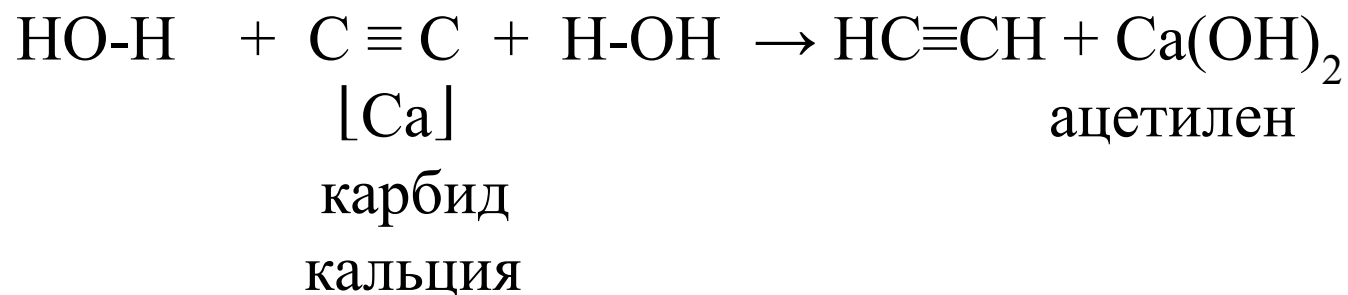
- линейная (Ю. Ньюленд):



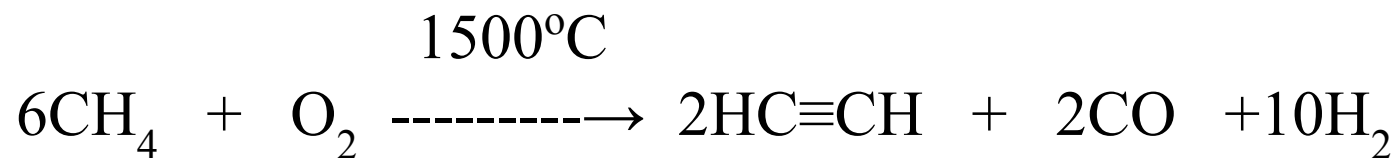
Хлоропрен –мономер для производства хлопренового каучука.

Способы получения

1. Карбидный метод (Ф. Велер, 1862 г.):

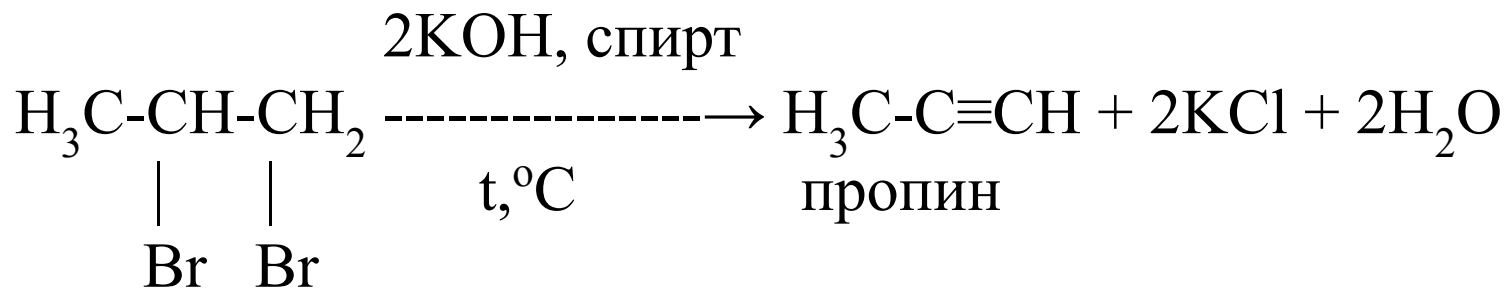


2. Окислительный пиролиз метана (промышленный метод):

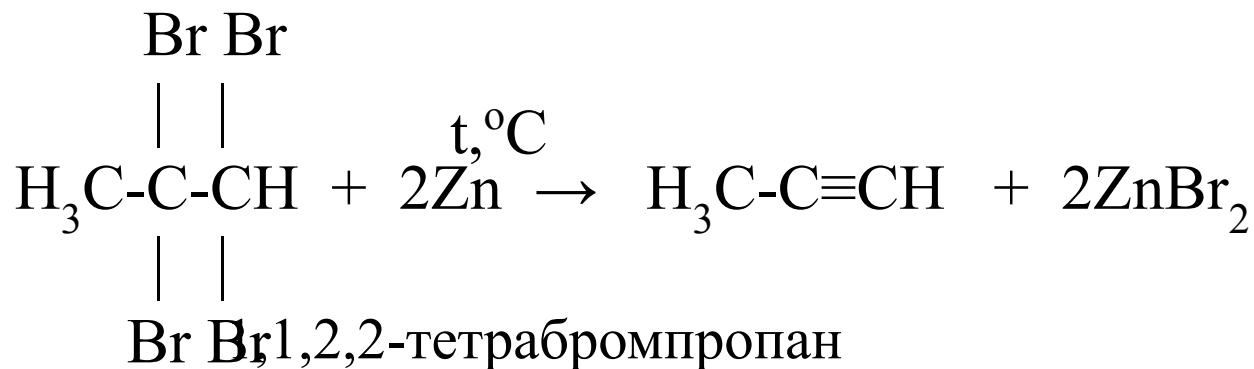


Получение гомологов ацетилен

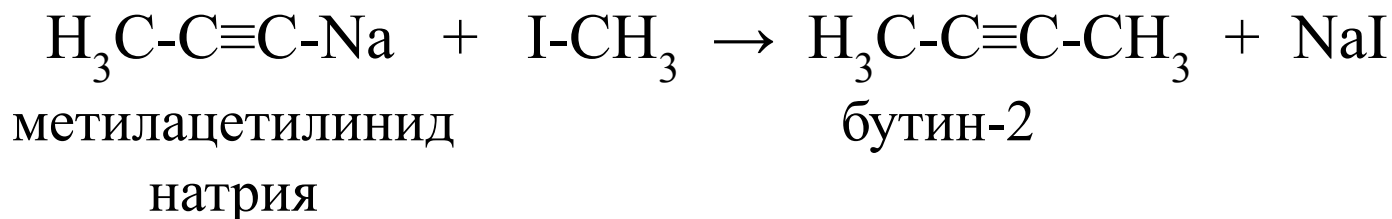
1 Дегидрогалогенирование дигалогеналканов:



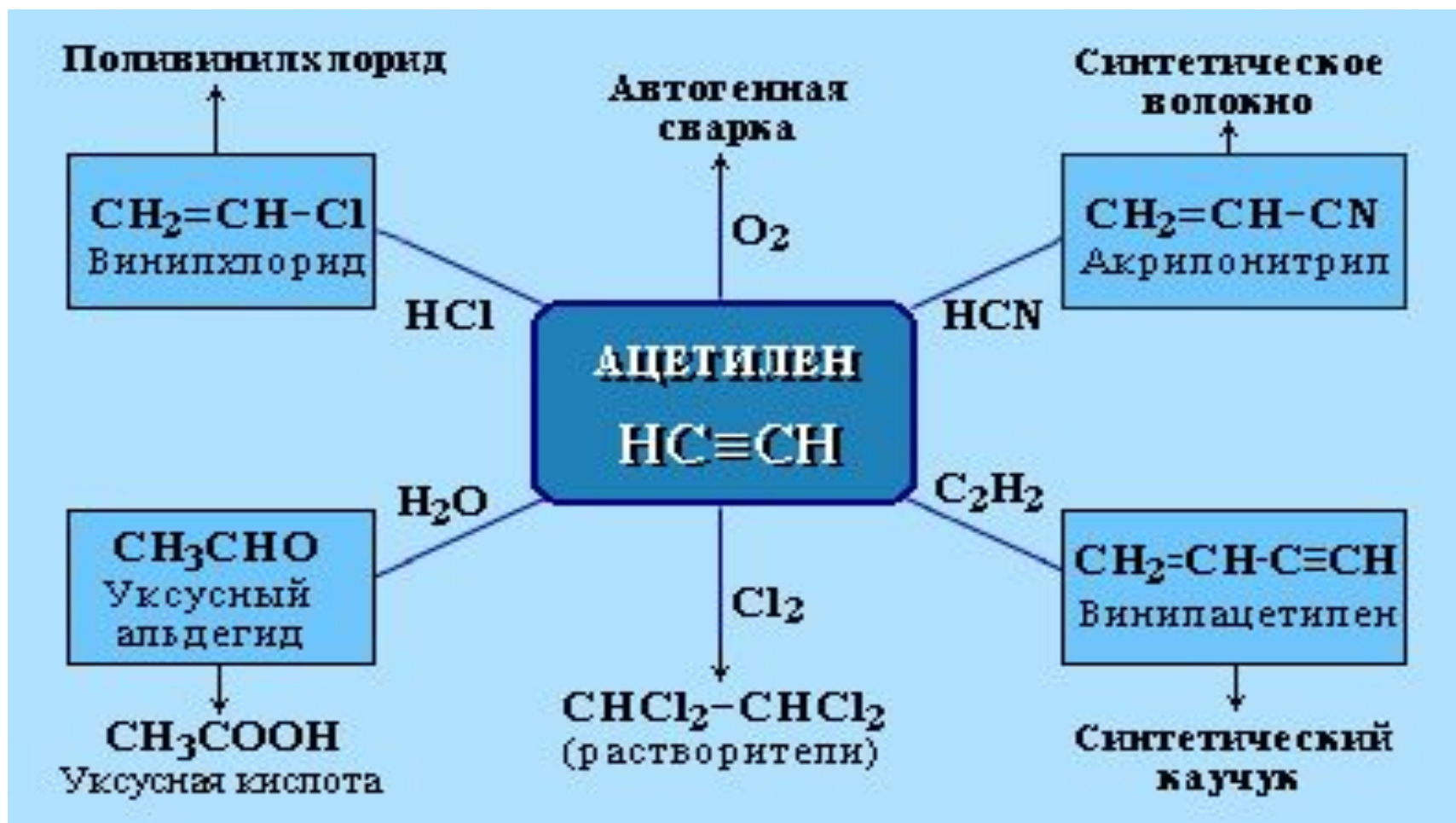
2. Дегалогенирование тетрагалогенопроизводных алканов с порошкообразным цинком:



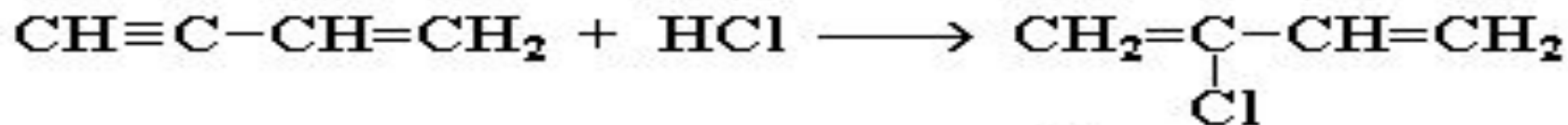
3. Алкилирование ацетиленидов щелочных металлов:



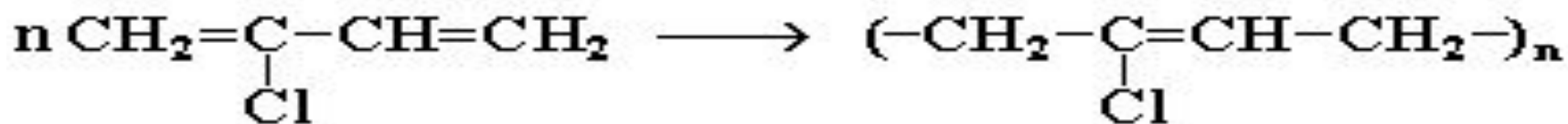
Применение



Винилацетилен - важный промежуточный продукт в производстве масло- и бензостойкого синтетического хлоропренового каучука:



Хлоропрен
(2-хлорбутадиен-1,3)



Полихлоропрен

Спасибо за внимание!