



Первый Санкт-Петербургский государственный
медицинский университет им. акад. И. П. Павлова
Кафедра общей и биоорганической химии

Алкены

АЛКЕНЫ

Углеводороды, в которых имеются двойные и тройные связи, называются ненасыщенными, так как они содержат меньше атомов водорода, чем максимально возможно. Ненасыщенные соединения, содержащие двойную связь, называются алкенами или **олефинами**. Их общая формула:



Строение алкенов

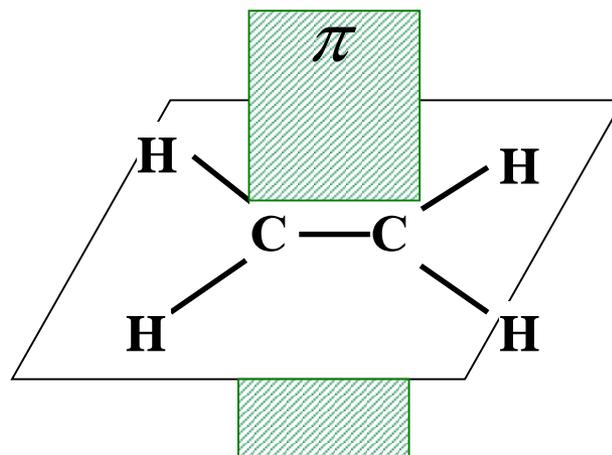
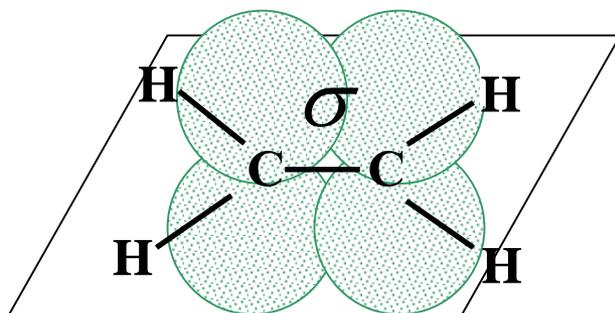
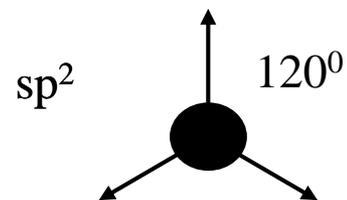
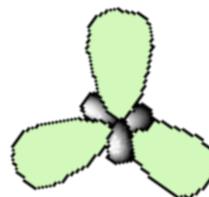
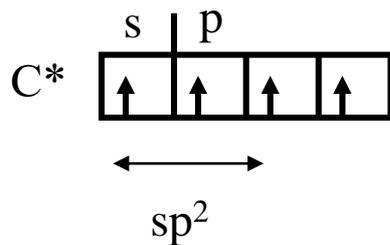
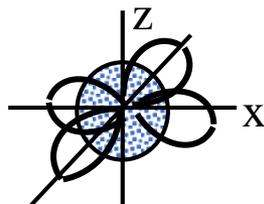
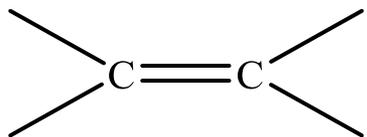
Отличительной особенностью строения алкенов является двойная углерод-углеродная связь:

$C_1 - C_4$ газы

$C_4 - C_{15}$ жидкости

C_{16} и далее твердые вещества

Строение алкенов

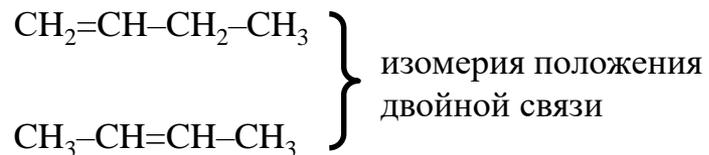


ИЗОМЕРИЯ АЛКЕНОВ

Возможны три типа изомерии:

1. Изомерия углеродного скелета
2. Изомерия положения двойной связи
3. Геометрическая (цис-транс) изомерия

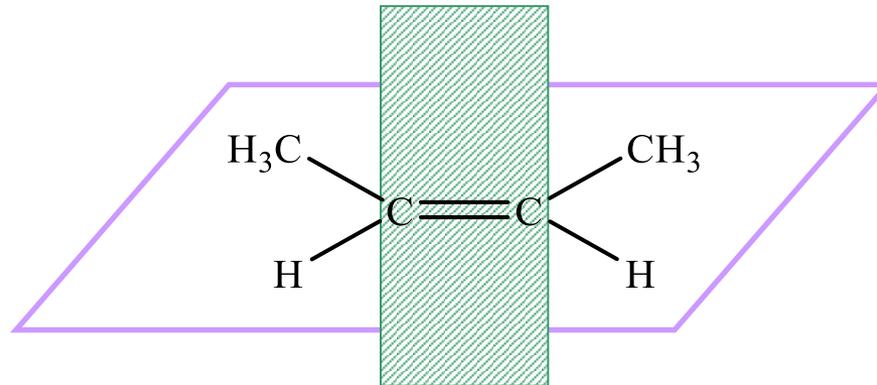
Рассмотрим соединение C_4H_8 (бутилен):



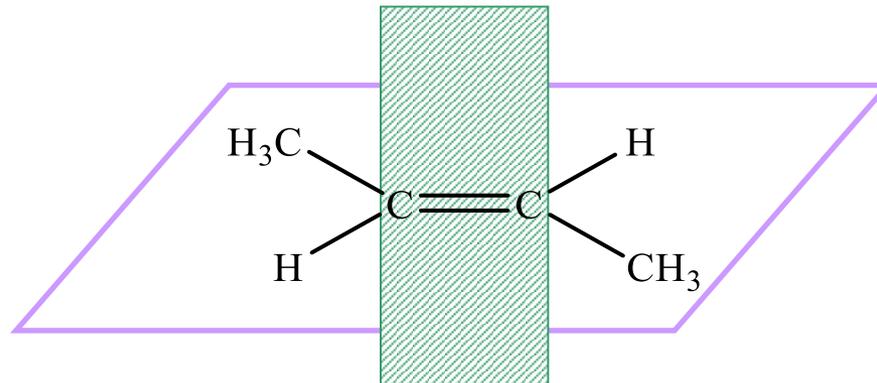
АЛКЕНЫ

Цис-транс-изомерия:

Цис-бутен-2
Тпл. = $-139,3^{\circ}\text{C}$
Ткип. = $+3,70^{\circ}\text{C}$



Транс-бутен-2
Тпл. = $-105,8^{\circ}\text{C}$
Ткип. = $+0,96^{\circ}\text{C}$

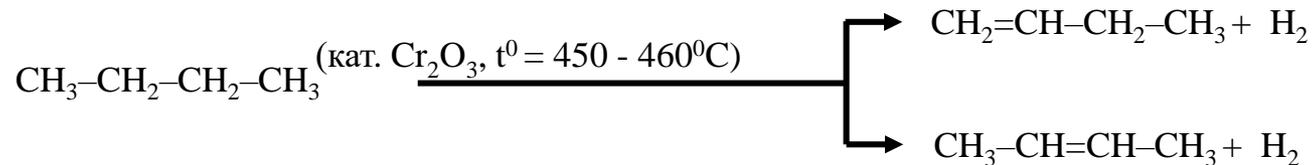


ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

1. Промышленные способы:

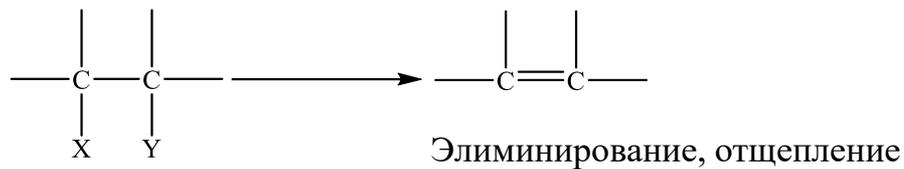
1.1 Крекинг и пиролиз нефти: продукты 25% от сырья; состав: C_2-C_4

1.2 Дегидрирование парафинов (алканов):

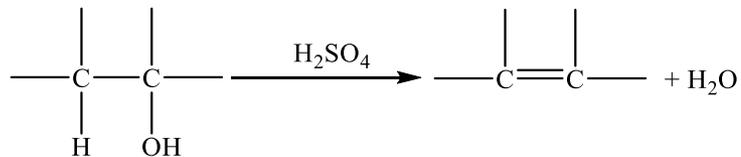


2. Лабораторные способы:

Общая схема:



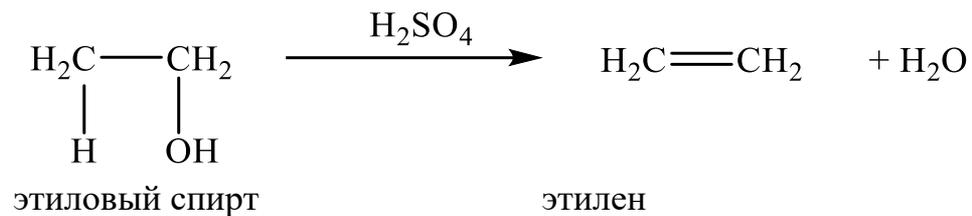
2.1. Дегидратация спиртов



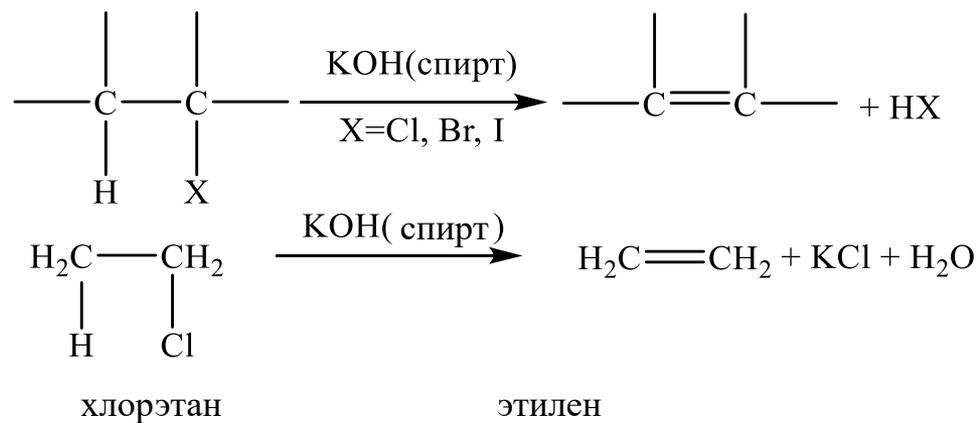
ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

Легкость дегидратации спиртов:

третичные > вторичные > первичные

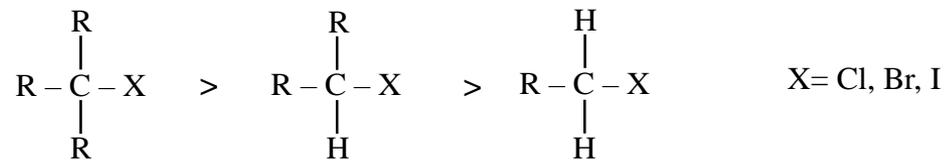


2.2 Дегидрогалогенирование галогенопроизводных:

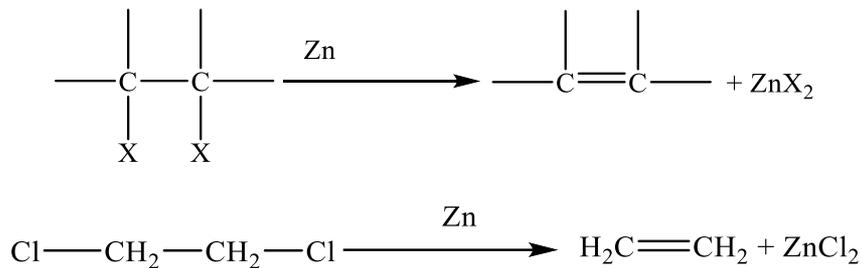


Легкость дегидрогалогенирования галогенопроизводных:

третичные > вторичные > первичные



2.3. Дегалогенирование:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

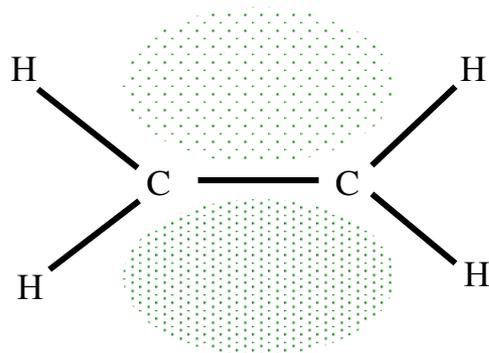
Химия алкенов - химия двойной углерод-углеродной связи. Типичными реакциями двойной связи являются реакции присоединения, при которых происходит разрыв π -связи и образование вместо неё прочных σ -связи:



π -электроны занимают более обширную область околоядерного пространства, чем **σ -электроны**; они менее прочно удерживаются ядрами и более подвижны; поэтому во многих реакциях двойная связь служит донором электронов.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

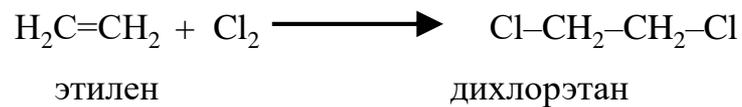
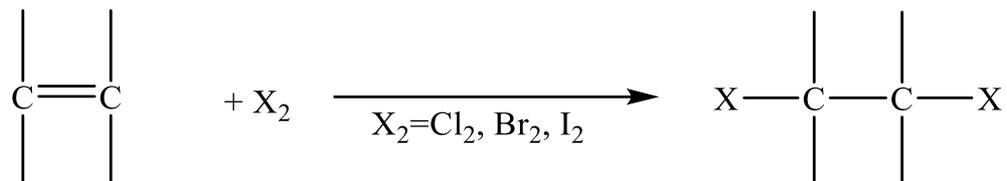
π -связь реагирует с соединениями, которые обеднены электронами (т.е. с электрофилами). Поэтому типичными реакциями алкенов являются реакции электрофильного присоединения:



π -связь-донор
электронов

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

1. Присоединение галогенов: образуются vicинальные дигалогенпроизводные:

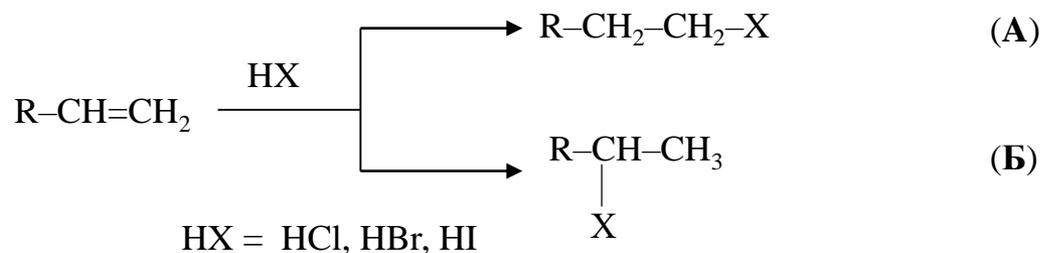


Реакция используется в промышленности для получения дихлорэтана - ценного растворителя и мономера для производства винилхлорида.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

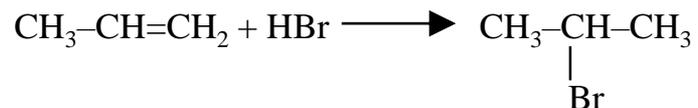
2. Присоединение галогеноводородов. Правило Марковникова.

В реакциях присоединения несимметричных реагентов типа HX к несимметрично построенным алкенам, например R-CH=CH_2 возникает вопрос о порядке присоединения, т.е. образуется ли соединение А или Б:



Закономерности подобных реакций были изучены **В.В. Марковниковым** на примере присоединения к алкенам галогеноводородов. Он установил правило:

«При присоединении галогено-водородов к несимметричным алкенам водород присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода»:



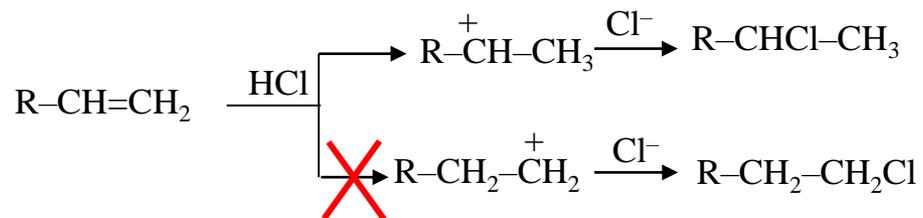
Существует много доказательств, что направление реакции определяется легкостью образования промежуточных продуктов - радикалов или ионов.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

«Если реакция может пойти в нескольких направлениях, то преимущественным будет путь, ведущий через частицы легче образующие, т.е. требующие меньшей энергии для своего образования»

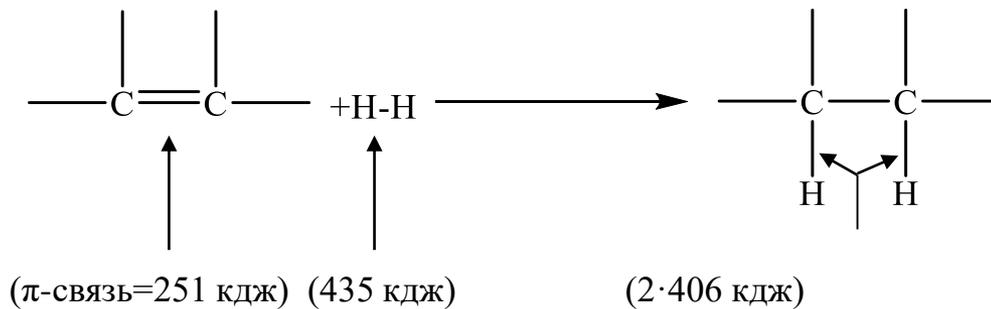
Современная формулировка правила Марковникова :

«Электрофильное присоединение к двойной углерод-углеродной связи протекает через стадию образования наиболее устойчивого карбкатиона»

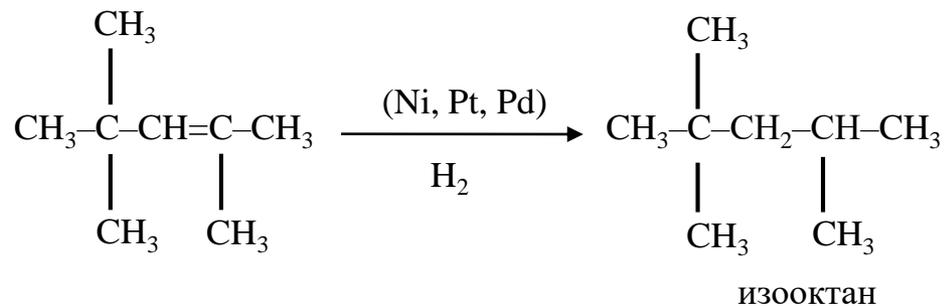


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

3. Присоединение водорода (гидрирование алкенов)



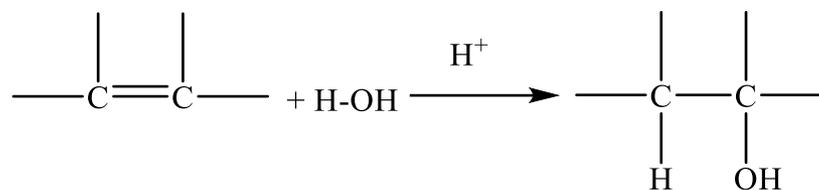
Реакция экзотермическая, но в отсутствие катализатора идет очень медленно:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

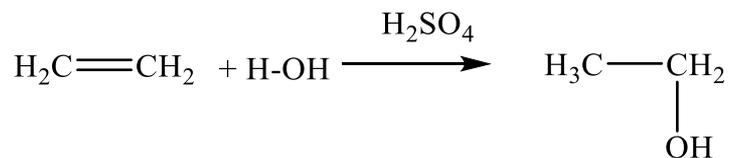
4. Присоединение воды (гидратация алкенов):

Условия реакции: катализаторы (H_3PO_4 + соли Al, Cd, Cu, Co); $t^\circ \text{C} = 300$; $P = 8$ МПа.



алкен

спирт



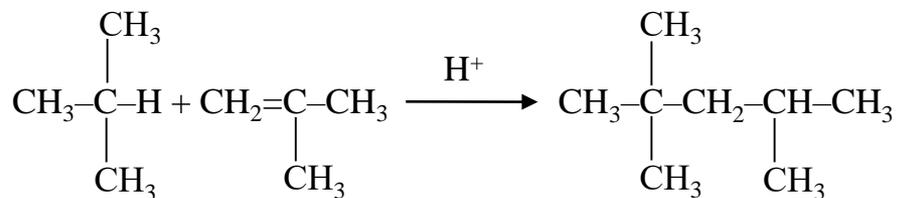
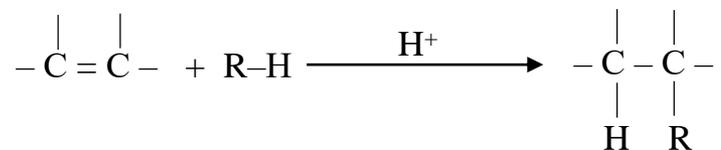
этилен

этанол

В случаях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова. При присоединении воды атом водорода пойдет к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

5. Реакция алкилирования:



6. При действии на алкен водного раствора перманганата калия при обычной температуре происходит образование двухатомного спирта – гликоля – **реакция**

Вагнера (1888):



этилен

фиолетовый

этиленгликоль

бурый

раствор

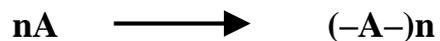
осадок

Вагнер Егор Егорович (1848-1903) – русский химик-органик. Ученик и последователь А.М.Зайцева.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Полимеризация - процесс последовательного присоединения множества малых молекул (мономеров) в одну большую макромолекулу.

Полимеры - вещества, макромолекулы которых построены из большого числа повторяющихся структурных звеньев (фрагментов), каждый из которых образовался из определенного мономера:



мономер

гомополимер



мономер А

мономер В

гетерополимер

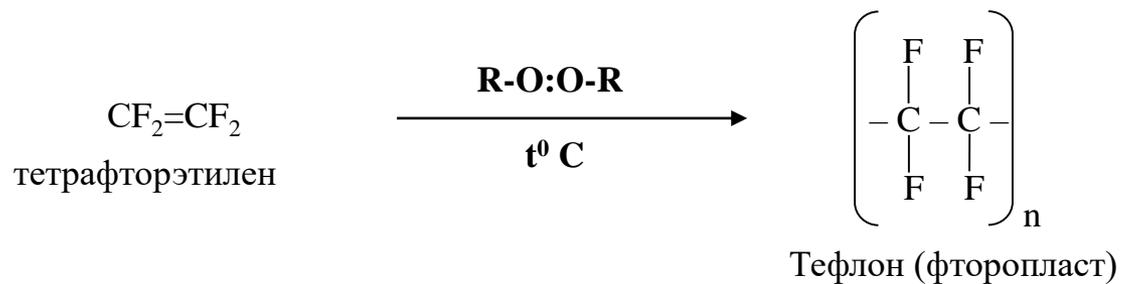
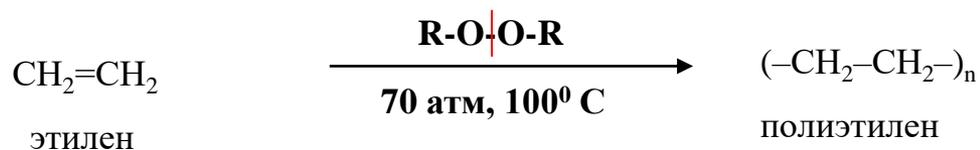
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Полимеры обычно содержат «концевые группы», которые отличаются от повторяющихся звеньев:



Реакция полимеризации может протекать по **ионному** или **радикальному** механизму. Ионная полимеризация подразделяется на катионную (промежуточные частицы – катионы) и анионную (промежуточные частицы – анионы).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ



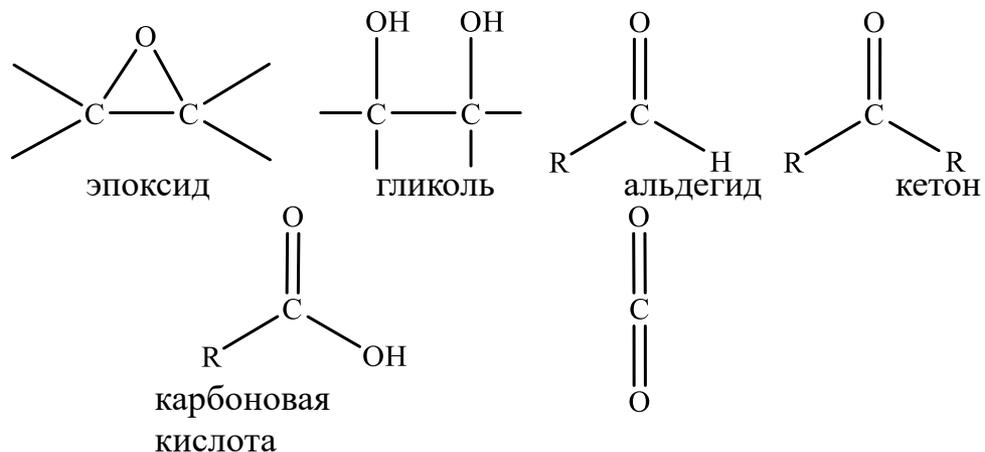
Катионная полимеризация катализируется кислотами Льюиса (H^+ , BF_3 , AlCl_3).

ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ

Реакции окисления сопровождаются:

- а) разрывом π -связи;
- б) либо разрывом π - и σ -связей;
- в) образованием C–O- связей.

В зависимости от условий окисления образуются различные продукты:



Окислители: KMnO_4 (H^+ , OH^- , H_2O); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (H^+); O_2 ; O_3 .

В мягких условиях (OH^- , H_2O) образуются гликоли;

В жестких условиях (H^+ , $t^\circ\text{C}$) - кетоны, кислоты;

При горении: CO_2



Первый Санкт-Петербургский государственный
медицинский университет им. акад. И. П. Павлова
Кафедра общей и биоорганической химии

Алкадиены

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды, содержащие в углеродной цепи две двойные связи называются диеновыми. Их общая формула:



Классификация диенов

По взаимному расположению двойных связей различают следующие диены:

1. Диены с чередующимися двойными и простыми связями (сопряженные диены):



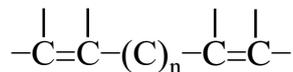
сопряженные двойные связи



бутадиен-1,3

(дивинил)

2. Диены с изолированными двойными связями – двойные связи разделены более чем одной простой связью:



изолированные

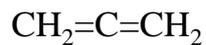
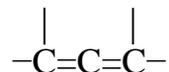
двойные связи



пентадиен-1,4

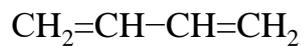
Классификация диенов

3. Диены с непосредственно примыкающими друг к другу двойными связями – кумулированные двойные связи (аллены):



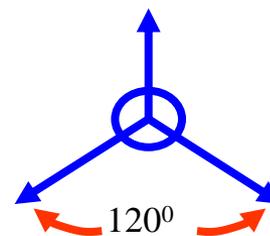
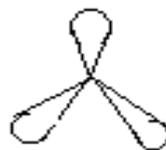
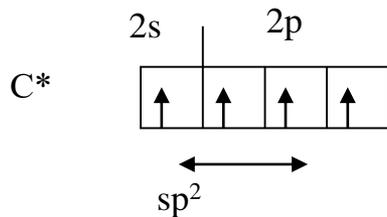
пропадиен

СТРОЕНИЕ ДИЕНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

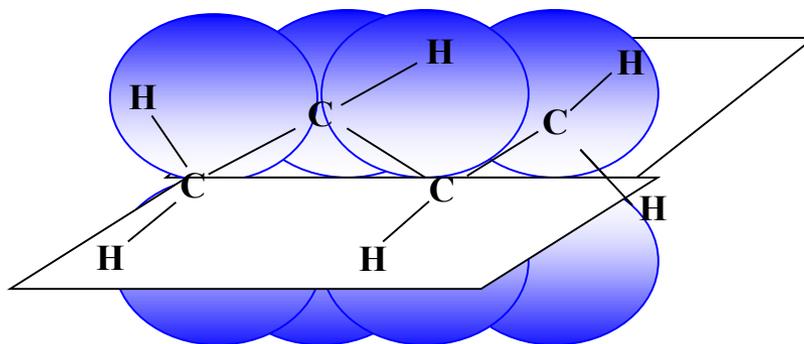


бутадиен-1,3 (дивинил)

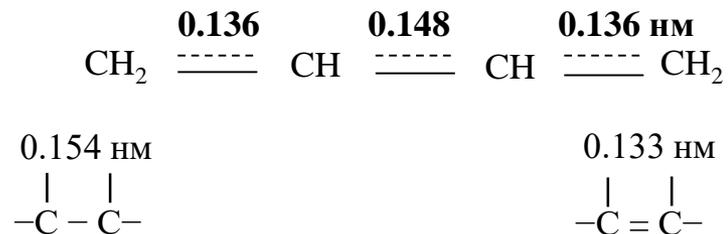
В дивиниле все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации:



Облака всех четырех негибризованных p-электронов перекрываются с образованием единого π-электронного облака:

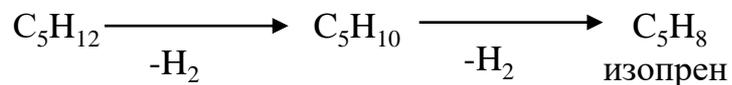
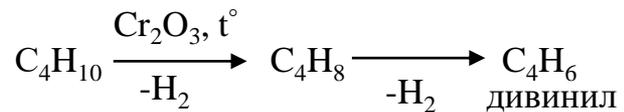


Отдельные π-электроны не закреплены попарно в определенных связях, а делокализованы по всей сопряженной системе. В этой связи строение дивинила более точно передается формулой:

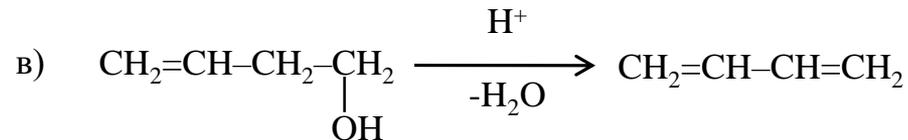
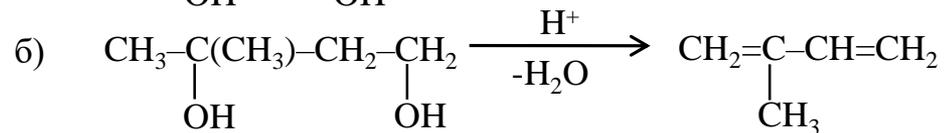
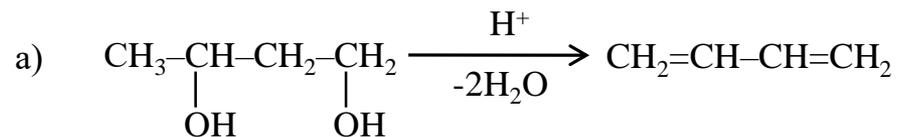


ПОЛУЧЕНИЕ ДИВИНИЛА И ИЗОПРЕНА

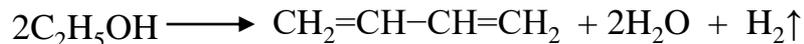
1. Дегидрогенизация предельных углеводородов:



2. Дегидратация спиртов:



г) Метод Лебедева ($\text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 400^\circ\text{C}$)



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

Типичными реакциями для диенов, как и для алкенов являются реакции электрофильного присоединения.

При этом поведение диенов с **изолированными** двойными связями не отличается от поведения алкенов: двойные связи реагируют независимо, т.е. так, как если бы они находились в разных молекулах.

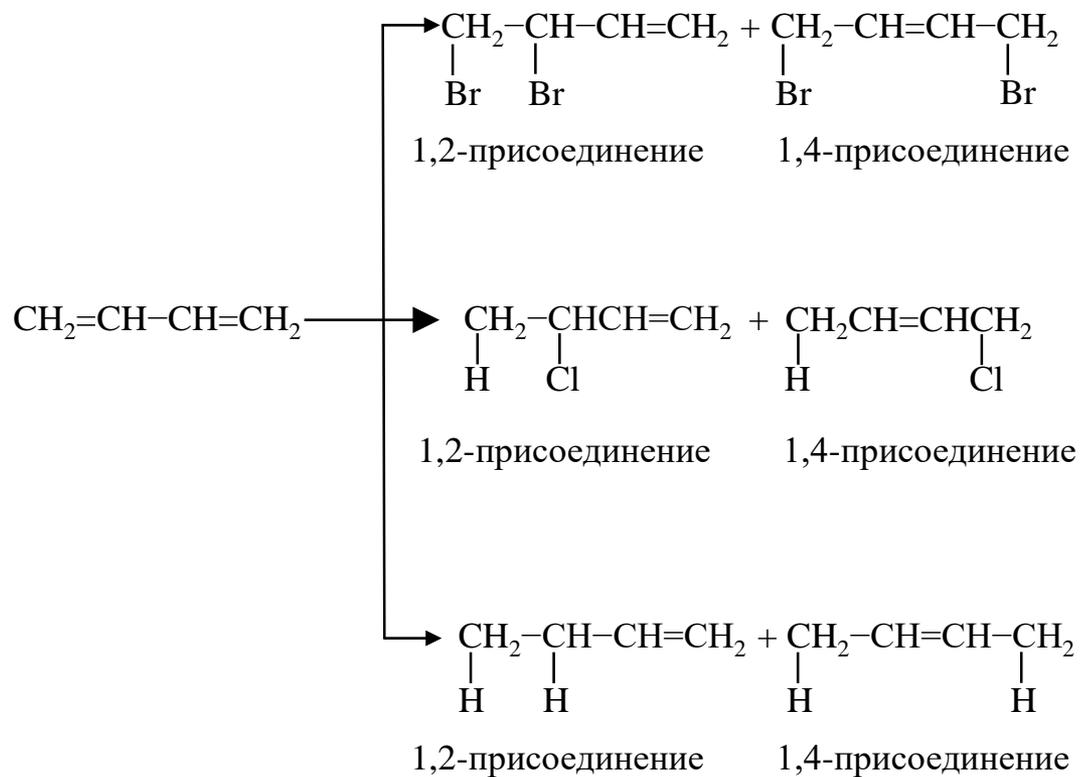
Реакции присоединения к диенам с **сопряженными** двойными связями могут идти двояко:

1) в концевые положения системы – **положения 1,4** с образованием новой двойной связи между атомами **2** и **3**

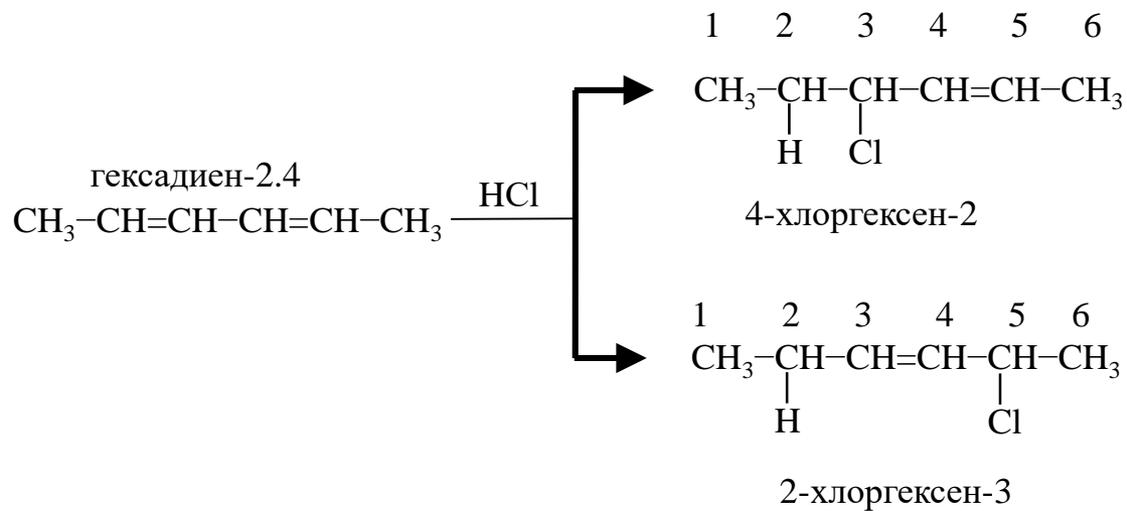
2) или по месту одной из двойных связей, в то время как другая связь остается незатронутой:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

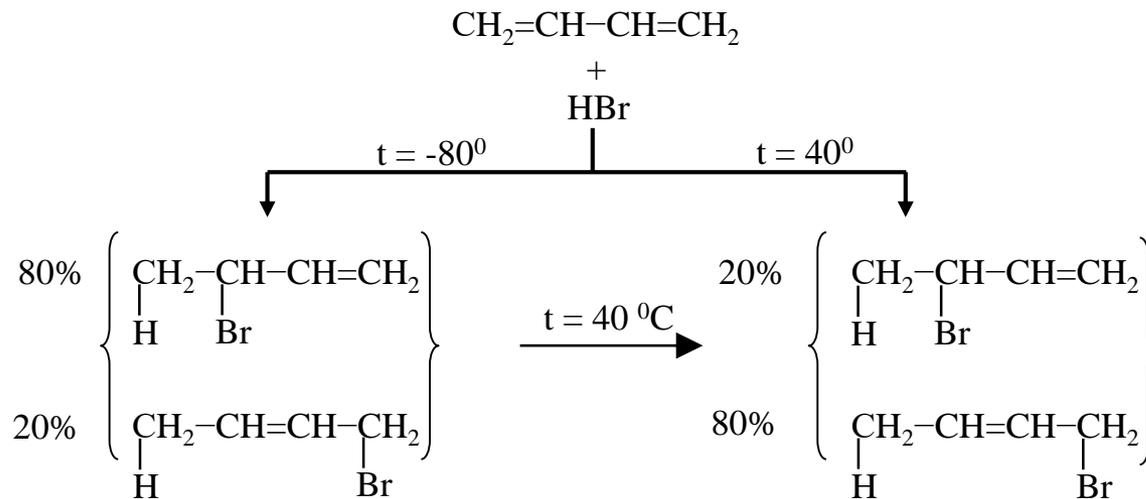


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ



Образуется два продукта: продукт 2.3 - присоединения и продукт 2.5 присоединения.

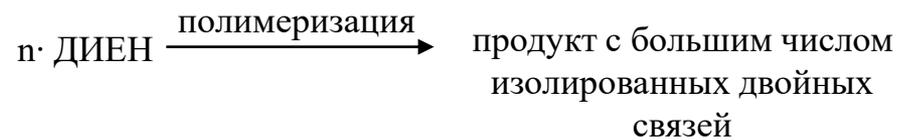
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ



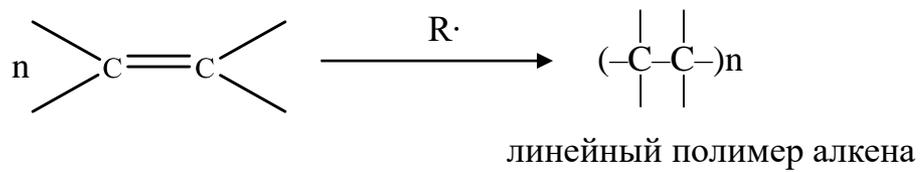
Продукт 1,2-присоединения образуется быстрее, но он менее устойчив к нагреванию, чем продукт 1,4-присоединения.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Сравнение алкенов и диенов:



Общая схема реакции:



Важнейшие диены, используемые в качестве мономеров в реакциях полимеризации



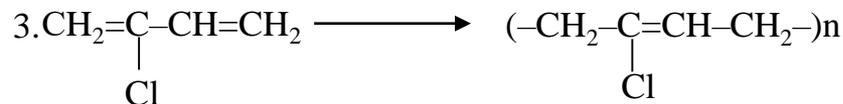
бутадиен-1,3
(дивинил)

полибутадиен
(синтетический каучук)



изопрен

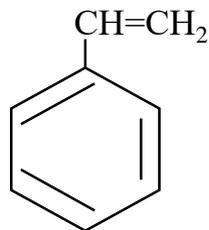
цис-полиизопрен
(натуральный каучук)



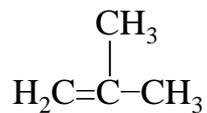
хлоропрен

полихлоропрен (неопрен)

Диены часто сополимеризуют с другими мономерами:



Стирол (винилбензол)



изобутилен



акрилонитрил



Первый Санкт-Петербургский государственный
медицинский университет им. акад. И. П. Павлова
Кафедра общей и биоорганической химии

Алкины

Алкины – непредельные углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется одна тройная связь.

Общая формула C_nH_{2n-2} , где $n \geq 2$.

Согласно международной номенклатуре (разрабатываемой IUPAC) названия алкинов формируют путем добавления суффикса -ин к названию родоначальной структуры.

Положение тройной связи обозначают арабской цифрой, обозначающей наименьший № атома углерода, образующего тройную связь. Нумерация начинается с того конца углеводородной цепи, к которому ближе тройная связь, в том числе в молекулах разветвленных алкинов. Также используют тривиальные названия

Таблица 1 Названия некоторых алкинов

Алкин	Название
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	этин (ацетилен)
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$	пропин
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$	бутин-1
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	бутин-2
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$	пентин-1
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	пентин-2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-метилбутин-1

?

?

Строение алкинов

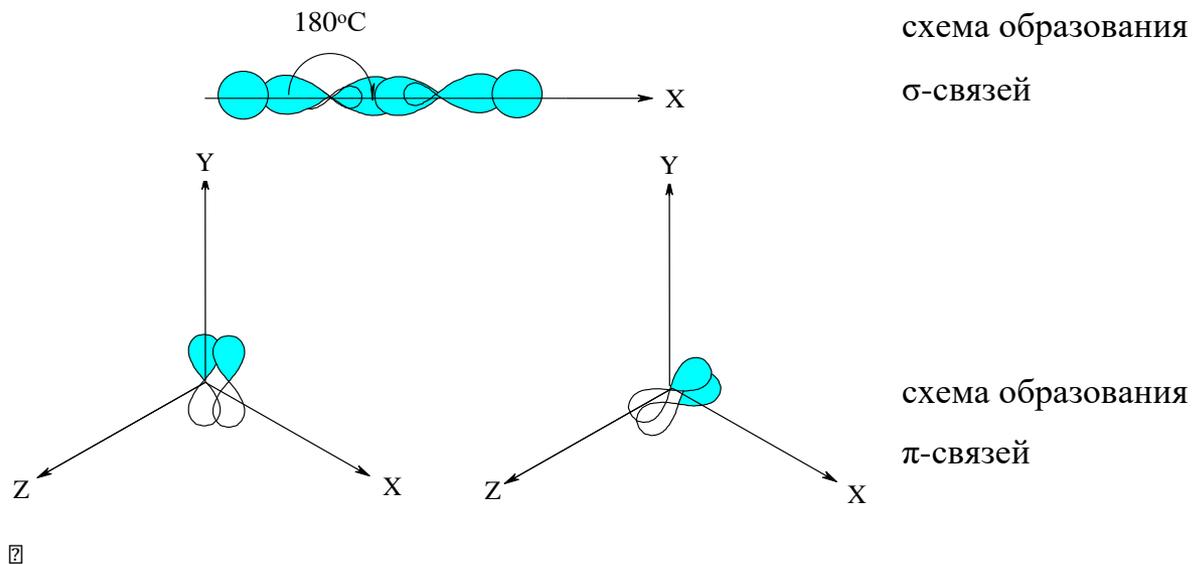
Атомы углерода, связанные тройной связью в состоянии sp -гибридизации валентных орбиталей. Распределение электронов по орбиталям внешнего энергетического уровня следующее:

p -орбитали

sp -гибридизованные орбитали

Гибридные орбитали каждого атома углерода располагаются под углом 180° ; в результате осевого перекрывания образуют по 2 σ -связи. Пространственная конфигурация – линейная.

Негибридные орбитали во взаимно перпендикулярных плоскостях в результате бокового перекрывания образуют 2 π -связи.



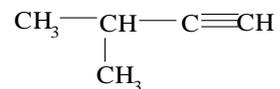
Изомерия алкинов.

1. Структурная изомерия

а) изомерия углеродного скелета

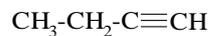


пентин-1

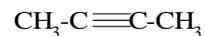


3-метилбутин-1

б) Изомерия положения двойных связей –



бутин-1



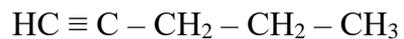
бутин-2

☐

2. Межклассовая изомерия:

общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, где $n \geq 3$ отвечают молекулы трех классов:

алкины



пентин-1

алкадиены



пентадиен-1,3

☐

Физические свойства ацетилена.

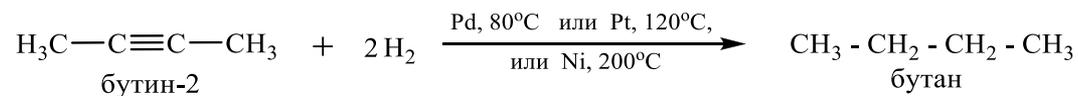
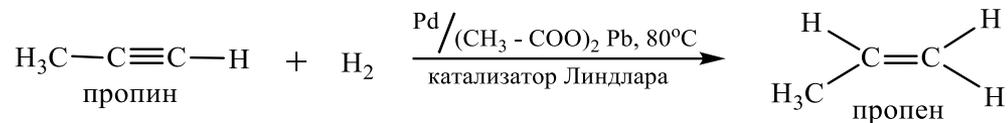
Ацетилен – газ, без цвета и запаха (н.у.). Технический ацетилен имеет резкий запах за счет содержащихся примесей. Мало растворим в воде, хорошо растворим в ацетоне и других кетонах, растворим в аммиаке. Ацетилен может взрываться при ударе, при нагревании, под давлением. Воспламеняется на воздухе от искры.

Техника безопасности: не кантовать баллоны с ацетиленом, соблюдать температурный режим хранения, не допускать открытого огня вблизи распространения.

Химические свойства алкинов.

1. Реакции электрофильного присоединения (A_E).

1) Гидрирование.

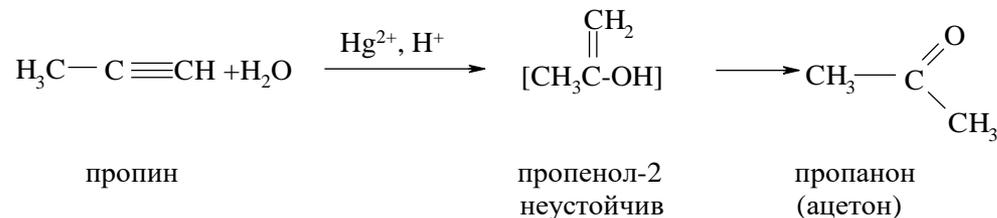
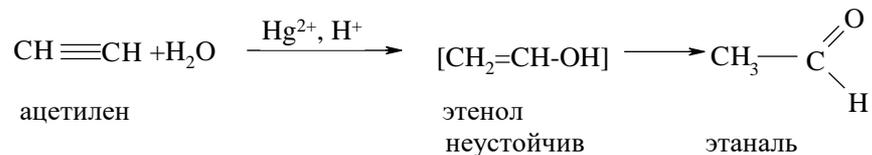


2) Галогенирование. Алкины последовательно присоединяют две молекулы галогенов.



Реакция бромирования алкинов является **качественной**, происходит обесцвечивание коричневого раствора брома - «обесцвечивание бромной воды».

3) Гидратация – реакция Кучерова¹ (1881).



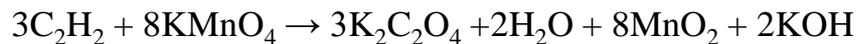
4) Гидрогалогенирование. Алкины последовательно присоединяют две молекулы галогеноводородов.



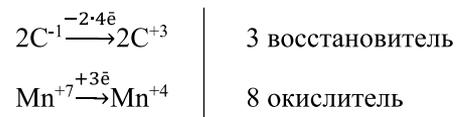
Присоединение несимметричных молекул происходит по правилу Марковникова: водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому.

2. Реакции окисления.

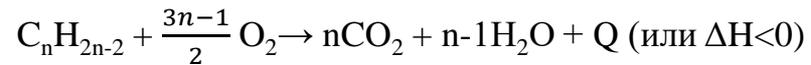
В мягких условиях окисление не сопровождается разрывом углеводородного скелета: при окислении этина (ацетилен) разбавленным раствором перманганата калия без нагревания образуется щавелевая кислота, которая в щелочной среде получающегося раствора превращается в соль – оксалат (калия или натрия).



оксалат калия



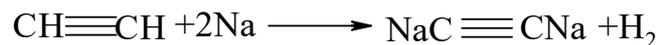
Окисление кислородом – горение – приводит к образованию углекислого газа и воды.



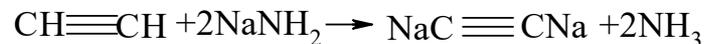
Этин (ацетилен) горит сильно коптящим пламенем из-за высокого содержания углерода. Реакция сильно экзотермическая (+2508 кДж, температура пламени около 3000°C), поэтому ацетилен широко применяется для так называемой ацетиленовой сварки и резки металлов.



3. Кислотные свойства алкинов.

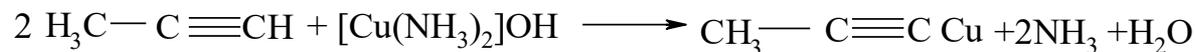


диацетиленид
натрия



диацетиленид
натрия

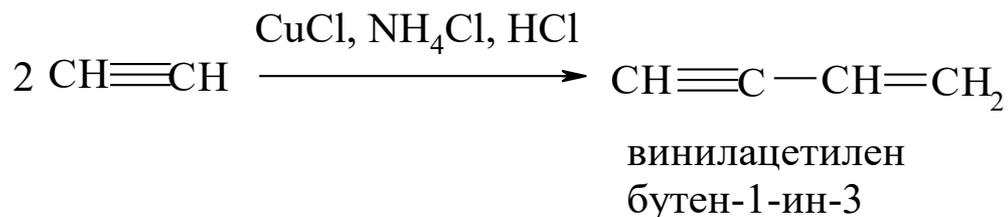
Диацетиленид меди образуется аналогично, осаждается в виде красно-коричневых (до очень темных) кристаллов.



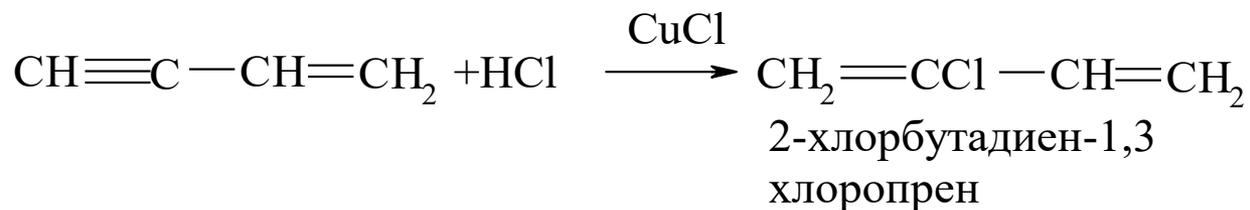
пропин	гидроксид	метилацетиленид меди (I)
метилацетилен	тетраамминмеди (I)	красный осадок

4. Реакции полимеризации.

1) Реакция димеризации ацетилена

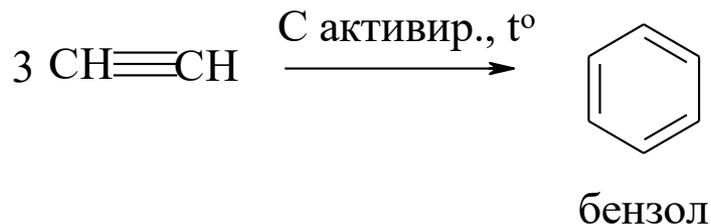


Винилацетилен используют для получения хлоропрена из которого получают хлоропреновый каучук:

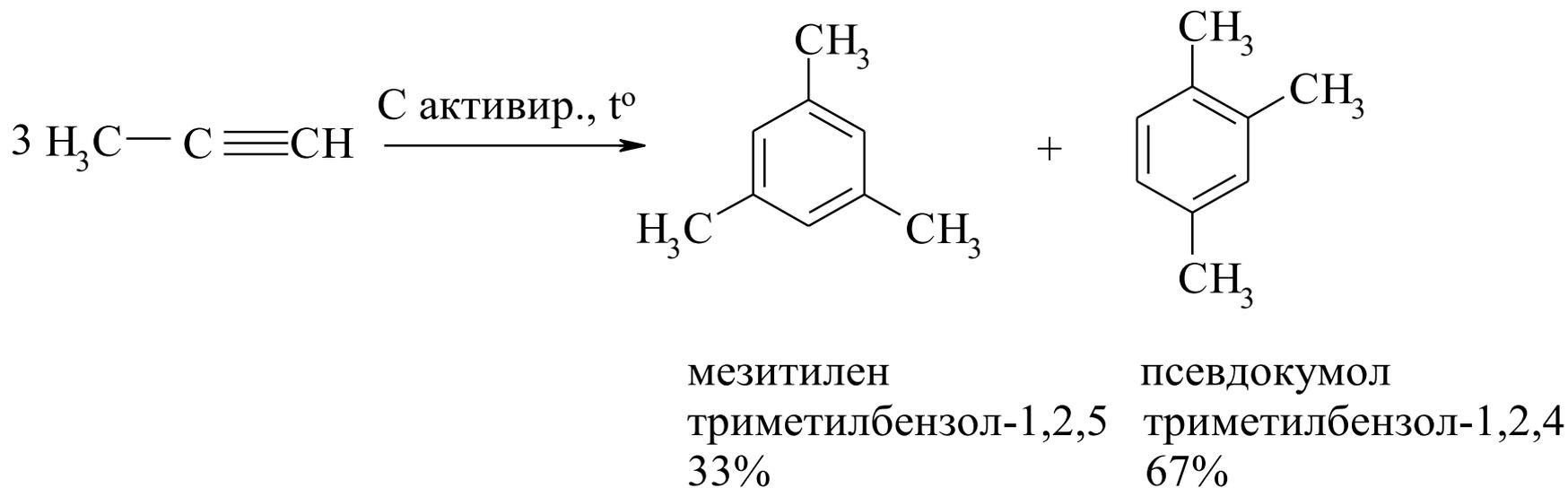


2) Реакции тримеризации.

Тримеризация ацетилена приводит к образованию бензола. Исторически сложилось ее название - реакция Бертло – Зелинского – Казанского:

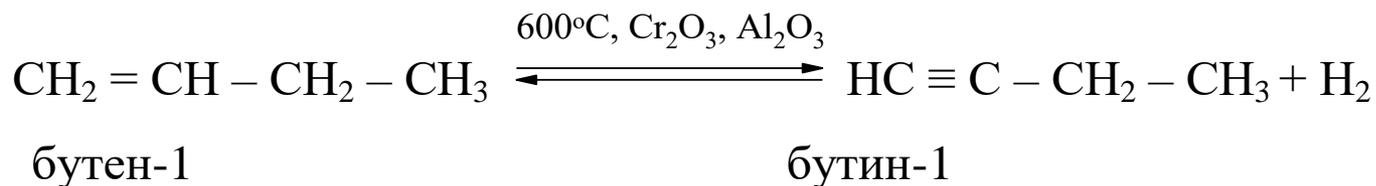


Тримеризация гомологов ацетилена приводит к образованию тризамещенного ароматического углеводорода:

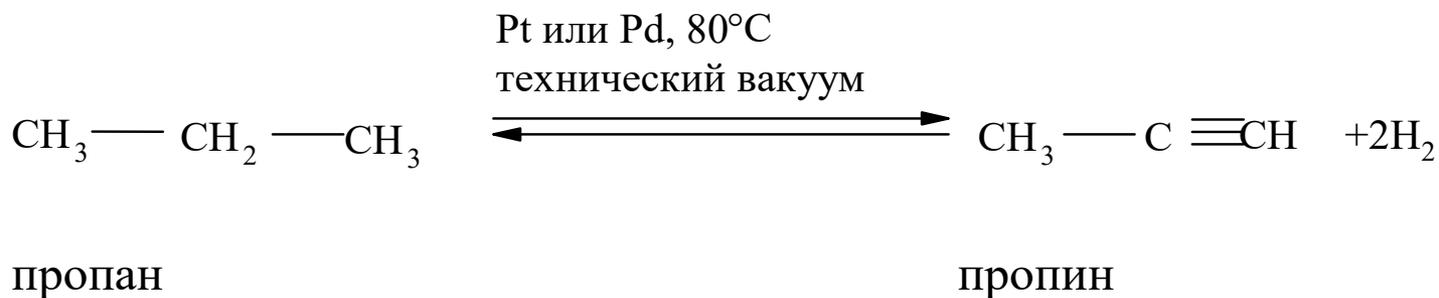


Методы получения алкинов.

1. Дегидрирование алкенов:



2. Дегидрирование алканов, содержащихся в природном газе и газах нефтепереработки, при пропускании их над катализатором (при дегидрировании старших гомологов пропана параллельно протекают реакции образования изомеров):



3. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов:

1) геминальных дигалогеналканов:



2,2-дихлорпропан

пропин

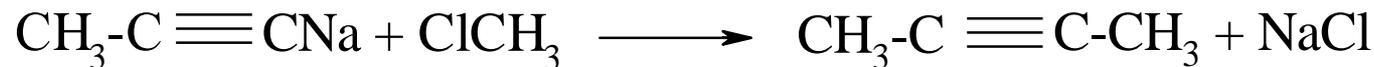
2) вицинальных дигалогеналканов:



1,2-дихлорпропан

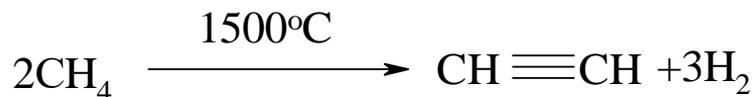
пропин

4. Алкилирование солей алкинов (ацетиленидов и их гомологов). Эти реакции приводят к удлинению углеродной цепи. Реакцию нужно проводить в аммиаке, т.к. в воде соли алкинов нацело гидролизуются.



Специфические способы получения ацетилена.

1. Пиролиз метана.



2. Гидролиз карбида кальция.

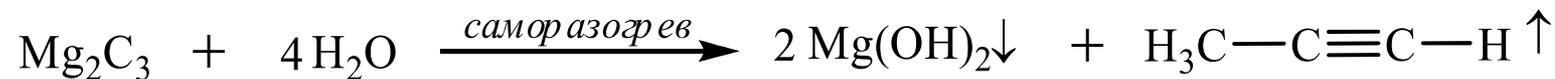


?

Специфический способ получения пропина.

Пропин (метилацетилен) можно получить из карбида магния с формулой

Mg_2C_3 :



?