

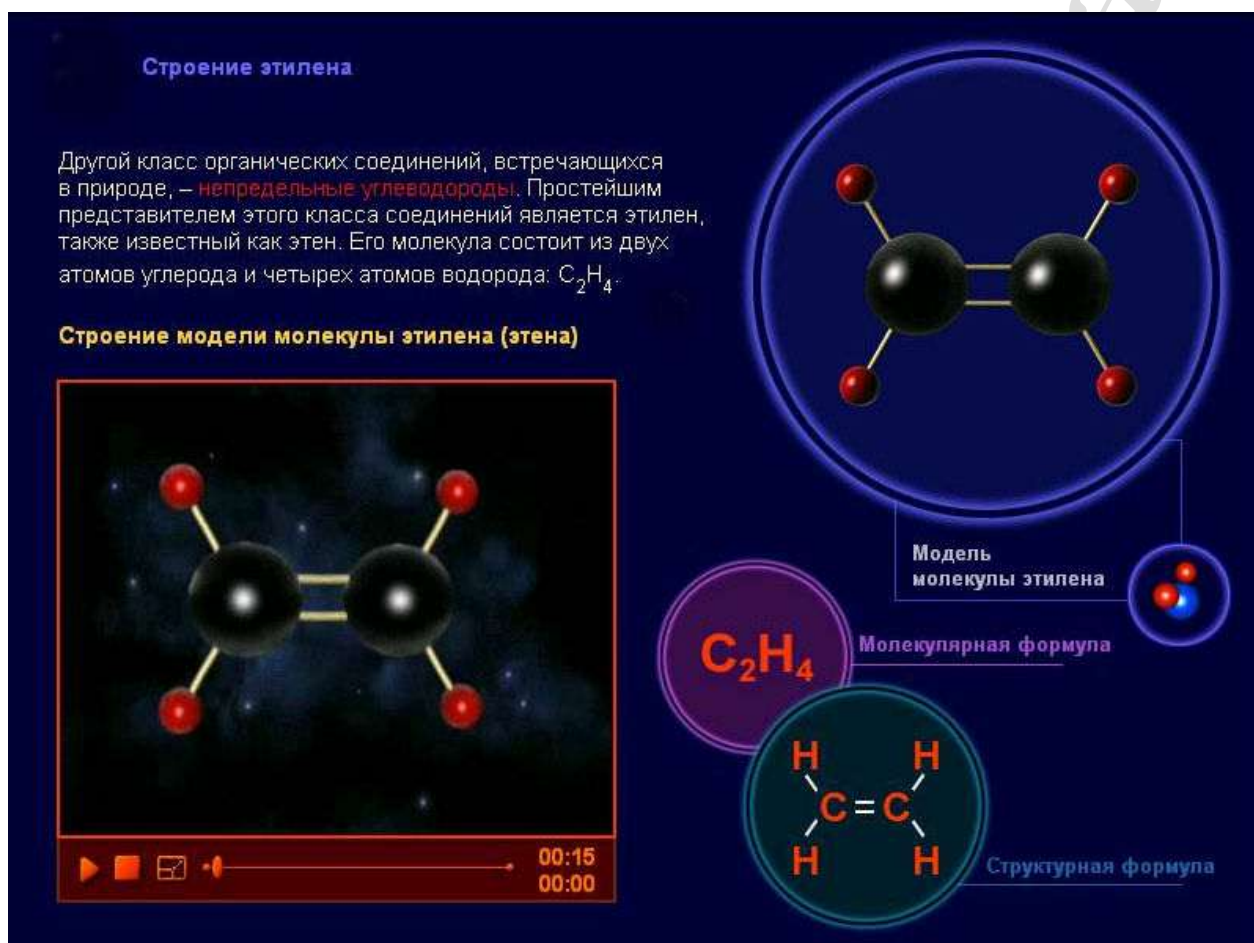
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЭТИЛЕНА (АЛКЕНЫ, ОЛЕФИНЫ)

1. Алкенами или олефинами называют углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода содержится одна двойная связь.

2. Непредельные углеводороды называют *ненасыщенными*, так как они содержат в своей молекуле меньшее число водородных атомов, чем соответствующие им предельные углеводороды.

3. Алкены образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} . Ряд алкенов начинается с этилена $CH_2 = CH_2$, затем пропилен $CH_3 - CH = CH_2$ и т. д.



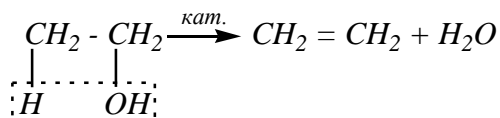
Способы получения непредельных углеводородов

4. Промышленным способом получения олефинов является *крекинг* и *пиролиз* нефти.

5. Другим важным промышленным способом получения олефинов является *дегидрирование парафинов*. Катализатором служит оксид хрома (Cr_2O_3). Процесс ведут при температуре $300-450^\circ C$.



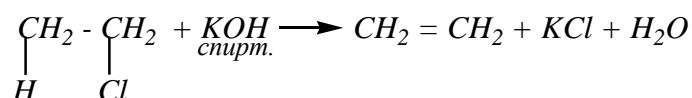
6. В лабораторных условиях олефины получают дегидратацией (отщепление воды) спиртов:



В качестве катализатора используются серная и фосфорная кислота, оксид алюминия, соли алюминия и другие.

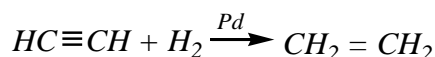
Легче дегидратируются третичные спирты. Отщепление воды определяется *правилом А.М.Зайцева*: **при дегидратации спиртов водород отщепляется от наименее гидрированного соседнего углеродного атома. Этот атом наиболее подвижен.**

7. Олефины получают часто отщеплением галогеноводородов (дегидрогалогенирование) от галогенопроизводных. Для этих целей применяют спиртовой раствор щелочи или твёрдую щелочь.



Отщепление галогеноводородной кислоты идёт также по правилу Зайцева.

8. Иногда олефины получают гидрированием ацетиленовых углеводородов, например над палладиевым катализатором:

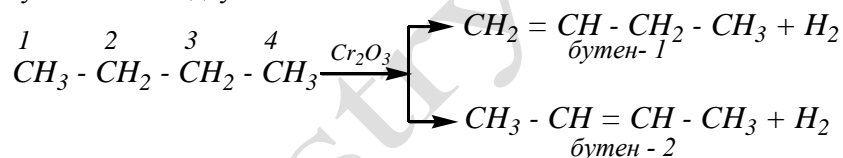


Пример 1

Какие вещества получаются при каталитическом дегидрировании бутана?

Решение:

Молекула водорода при дегидрировании может отщепляться от первого и второго атомов углерода или от второго и третьего, при этом получится смесь двух алкенов по схеме:

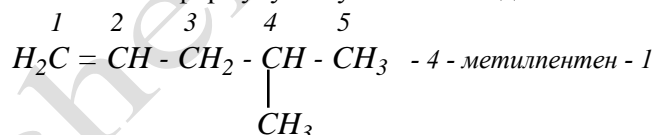


Пример 2

Дегидратацией какого спирта можно получить 4-метилпентен-1?

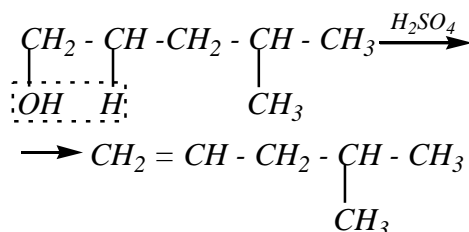
Решение:

Прежде всего, необходимо написать формулу получаемого соединения:



Исходный спирт должен содержать гидроксигруппу (-OH) у первого атома углерода, чтобы получить указанный продукт.

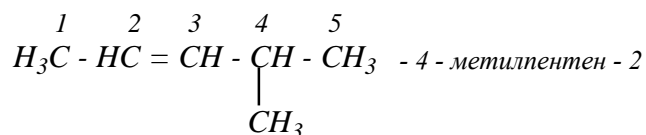
Схема реакции:



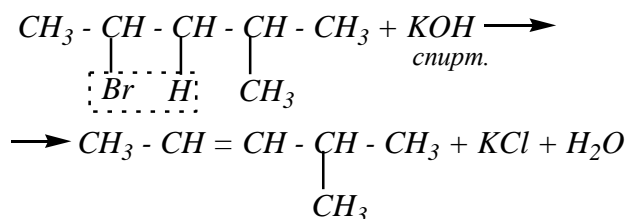
Пример 3

Из какого бромпроизводного можно получить 4-метилпентен-2? Укажите условия реакции.

Решение:



Бром должен находиться у второго атома углерода в исходном бромпроизводном, чтобы, в соответствии с правилом Зайцева, получить указанное соединение. Реакция протекает в присутствии спиртового раствора щелочи по схеме:

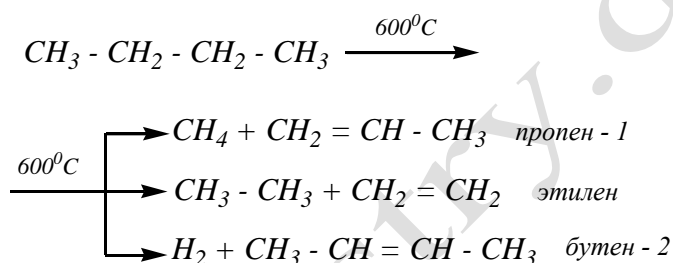


Пример 4

Какие алкены образуются при крекинге бутана?

Решение:

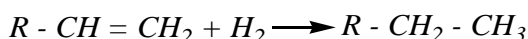
Схема крекинга:



Физические и химические свойства алкенов

1. По физическим свойствам олефины близки к соответствующим парафинам. Однако температуры кипения их несколько ниже, чем у соответствующих парафинов, а плотность несколько выше, хотя она меньше единицы.
2. Перемещение двойной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры кипения, а температура плавления, наоборот, понижается.
3. Химические свойства олефинов определяются наличием *двойной* связи. При действии реагентов π -связь, как менее прочная легко разрывается, образуя две σ -связи. Итак, для олефинов наиболее характерны *реакции присоединения*.
4. Механизм реакции – электрофильный, т.к. к отрицательным p -электронам двойной связи (Sp^2 -гибридизация) подходит электрофильная частица, что является решающей стадией реакции.
5. Алкены могут вступать и в реакции *радикального* присоединения, так как они неполярны (см. ЛОС), однако радикальный механизм реакции присоединения осуществляется в более жестких условиях: под действием света или повышенной температуры.
6. Наиболее характерные реакции присоединения – гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, алкилирование.
7. *Гидрирование олефинов* (присоединение водорода) осуществляется в присутствии катализаторов – платины, палладия или никеля.

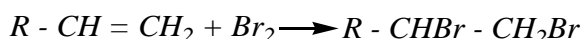
Схема реакции:



Без катализаторов молекулярный водород или водород в момент выделения они не присоединяют.

8. *Галогенирование* (присоединение галогена) протекает легко, особенно присоединение хлора и брома. Фтор реагирует с воспламенением, а йод – медленно на солнечном свете.

Схема реакции:



Данная реакция является качественной реакцией на двойную связь, так как происходит обесцвечивание жёлтой бромной воды (Br_2).

Эксперимент
Исследование поведения этилена в бромной воде и в растворе перманганата калия

описание эксперимента



Бромная вода и раствор перманганата калия обесцветились. Это доказывает, что они реагируют с этиленом.

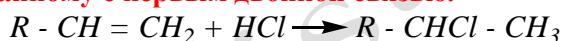


Бромная вода Перманганат калия

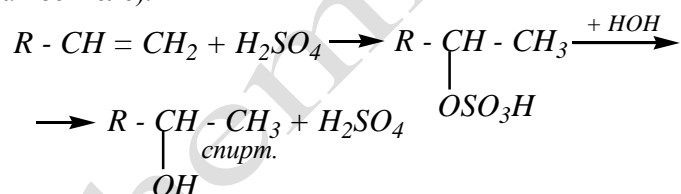
До обесцвечивания

После обесцвечивания

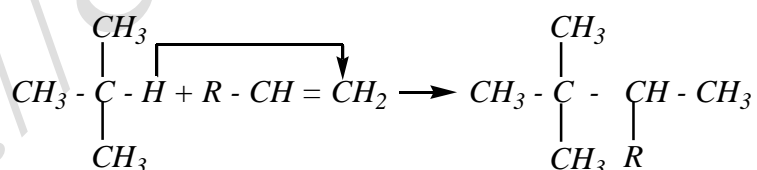
9. **Гидрогалогенирование** (присоединение галогеноводорода). Наиболее легко реагирует йодистый водород (HJ). Гидрогалогенирование несимметричных олефинов происходит в соответствии с **правилом В.В.Марковникова: при присоединении галогеноводорода к несимметричным олефинам водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а галоген – к другому, связанному с первым двойной связью.**



10. **Гидратация** (присоединение воды) осуществляется в присутствии катализаторов (серная кислота, фосфорная кислота на носителе).

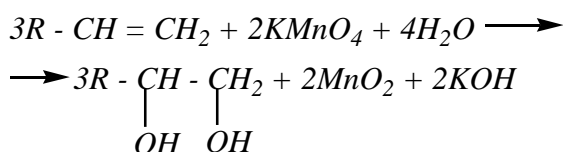


11. **Алкилирование** происходит в присутствии катализаторов – фосфорной или серной кислоты. Сущность этой реакции – присоединение алкана (преимущественно с третичным атомом углерода) по двойной связи олефина:

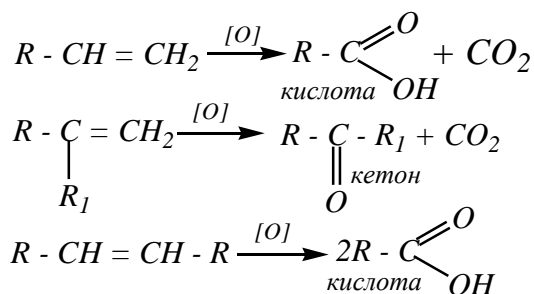


12. **Окисление.** Алкены легко подвергаются действию различных окислителей, резко отличаясь в этом отношении от парафинов и циклопарафинов. В зависимости от условий окисления образуются разные продукты:

а) в мягких условиях при действии разбавленным раствором перманганата калия (реакция Вагнера) образуются двухатомные спирты – гликоли:

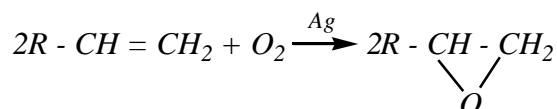


б) при действии более энергичных окислителей (кислый раствор перманганата, хромовая смесь) происходит окислительное расщепление молекулы олефина по месту двойной связи с образованием кислот или кетонов, что зависит от места двойной связи.

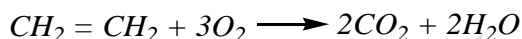


Данная реакция является качественной на кратную связь, т.к. происходит обесцвечивание малинового раствора перманганата калия. По продуктам окисления можно сделать вывод о положении двойной связи в молекуле, о строении алкена.

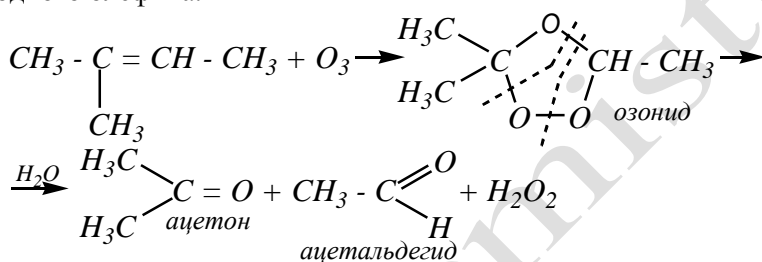
в) кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора алкены окисляются до органических окисей:



г) в самых жестких условиях, при сжигании на воздухе, олефины превращаются в диоксид углерода и воду:

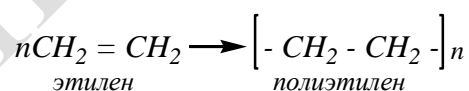


д) окисление *озоном* используется для определения строения олефина. Озон присоединяется по месту двойной связи, образуя нестойкие озониды, которые при обработке водой образуют перекись водорода и карбонильные соединения (альдегиды, кетоны), строение которых указывает на строение исходного олефина.



13. *Полимеризация* - реакция соединения молекул между собой с образованием высокомолекулярных соединений (полимеров).

Схема реакции:

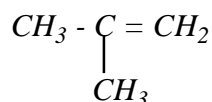


Пример 5

Напишите схему реакции получения изобутана из соответствующего алкена. Укажите условия реакции.

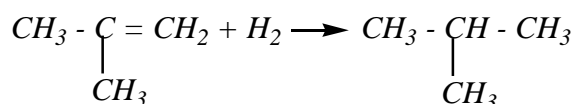
Решение:

Изобутан имеет разветвленное строение и содержит в своем составе четыре атома углерода, значит, исходный алкен тоже должен иметь разветвленное строение и содержать четыре атома углерода, т.е. это - изобутилен:



Чтобы из него получить изобутан, необходимо провести реакцию гидрирования водородом в присутствии *Pt* - или *Pd* - катализаторов при нормальной температуре.

Схема реакции:



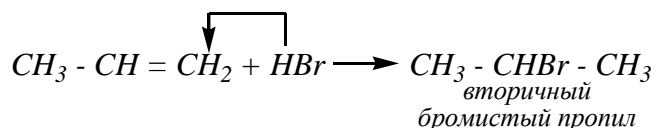
Пример 6

Напишите реакцию гидрогалогенирования пропилена, укажите тип и механизм реакции.

Решение:

Пропилен - непредельный углеводород, поэтому вступает в реакции присоединения по месту разрыва π -связи. Механизм реакции - электрофильный, т.к. к подвижным р-электронам подходит положительная (электрофильная) частица. Присоединение идет в соответствии с правилом Марковникова, т.е. водород направляется к более гидрированному атому углерода при двойной связи.

Схема реакции:



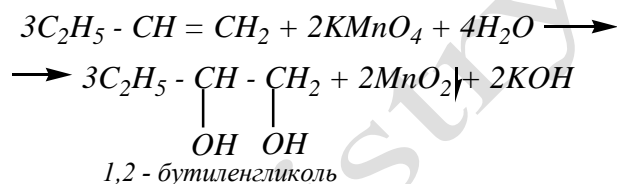
Пример 7

Напишите реакции окисления этилэтилена в мягких и жестких условиях.

Решение:

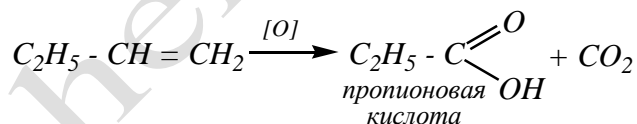
Этилэтилен имеет формулу $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$ бутен - 1.

Окисление в мягких условиях - это реакция Вагнера (действие разбавленным раствором перманганата калия KMnO_4).



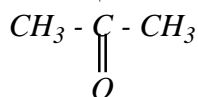
Окисление в жестких условиях (действие кислого раствора KMnO_4 или хромовой смеси) приводит к расщеплению олефина по месту двойной связи с образованием кислоты, а т.к. двойная связь на конце цепи, то образуется и CO_2 .

Схема реакции:



Пример 8

Спирт молекулярной формулы $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ путём дегидратации превратили в олефин C_6H_{12} , а при окислении последнего хромовой смесью получили ацетон:



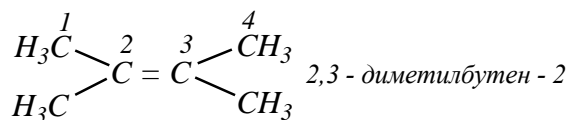
Какое строение имели олефин и исходный спирт?

Напишите все указанные реакции.

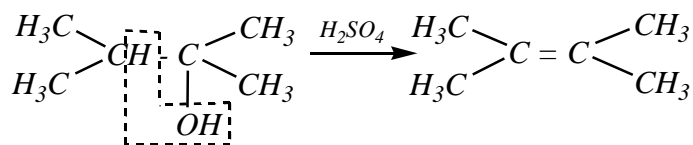
Решение:

По полученному продукту определяют строение исходного олефина.

Олефин C_6H_{12} симметричный и имеет разветвлённое строение, т.к. при окислении получается только один продукт - ацетон. Убрав у ацетона кислород и соединив по месту двойной связи атомы углерода, получим строение олефина:



Указанный олефин получается при дегидратации спирта по схеме:



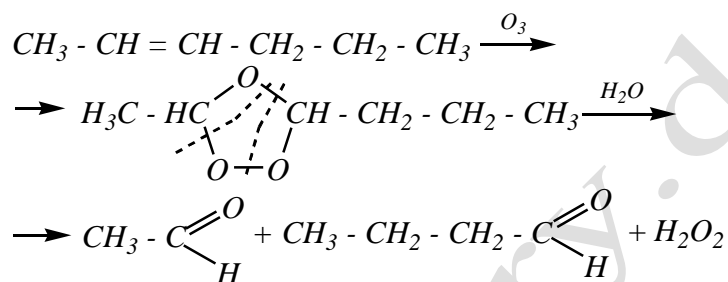
Пример 9

При озонлизе олефина получена смесь уксусного $\text{CH}_3\text{-CHO}$ и масляного $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ альдегидов. Напишите схему реакции озонлиза, назовите исходный углеводород.

Решение:

Исходный углеводород состоит из шести углеродных атомов, а двойная связь находится между вторым и третьим углеродными атомами. Убирая атомы кислорода и соединяя углероды двойными связями, получим формулу олефина.

Схема озонлиза:



НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА АЦЕТИЛЕНА (АЛКИНЫ)

1. Алкинами называют углеводороды, в молекулах которых между углеродными атомами содержится одна тройная связь.

2. Алкины образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Родоначальник ряда алкинов – ацетилен $\text{CH} \equiv \text{CH}$.

Строение ацетилена

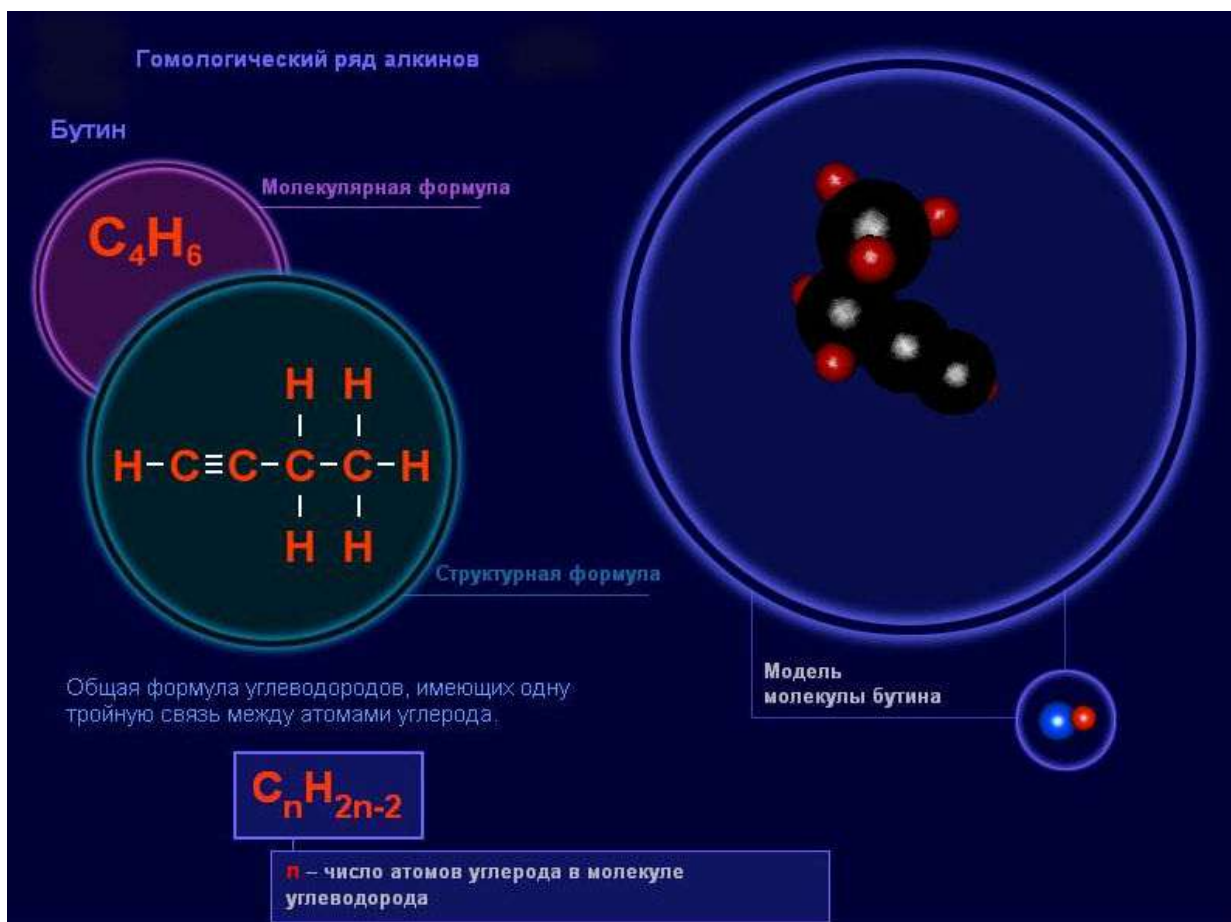
В ацетилене атомы углерода соединены тремя связями. Этот тип связи называется тройной связью.

Молекулярная формула
 C_2H_2

Структурная формула
 $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$

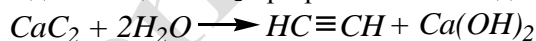
Модель молекулы ацетилена

Углеводороды, имеющие в своих молекулах одну тройную связь, известны как алкины.



Способы получения алкинов

3. Ацетилен получают из карбида кальция CaC_2 при разложении водой:



4. При *термическом* или *электрокрекинге* метана получают ацетилен:

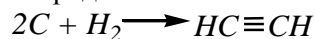


- Из гомологов метана ацетилен образуется при более низкой температуре:

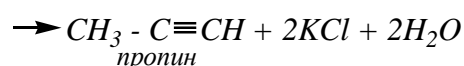
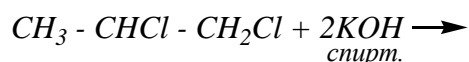


Сырьём в этих способах служит природный газ или нефть.

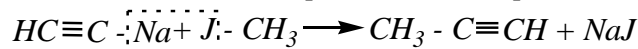
5. Ацетилен можно получить прямым синтезом из элементов при пропускании водорода в пламя электрической дуги между угольными электродами:



6. Гомологи ацетилена получают из дигалогенопроизводных, содержащих два атома галогена при одном углеродном атоме или двух соседних, действием спиртового раствора щёлочи:



7. Также получают алкины из ацетиленидов натрия или магния реакцией алкилирования:



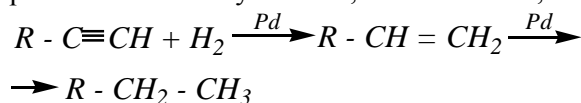
Физические и химические свойства алкинов

8. По физическим свойствам алкины напоминают олефины и парафины.

Низшие алкины $C_2 - C_4$ представляют собой газы, $C_5 - C_{16}$ – жидкости, высшие – твёрдые вещества. Температуры кипения и плотности алкинов несколько выше, чем у соответствующих алкенов.

9. Алкины, являясь непредельными углеводородами, вступают в реакции *присоединения*, как и алкены, по *электрофильному* механизму. Однако, по сравнению с алкенами, алкины менее активны в реакциях электрофильного присоединения, которые протекают в две последовательные стадии. Сначала идёт присоединение по тройной связи, затем – по двойной.

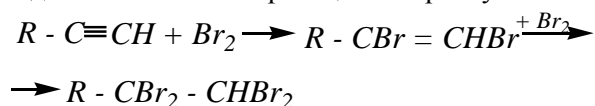
10. *Гидрирование* алкинов протекает в тех же условиях, что и алкенов, но медленнее:



Тройная связь гидрируется легче, чем двойная, может гидрироваться также водородом в момент выделения.

11. *Галогенирование* (присоединение хлора, брома, йода) также идёт с меньшей скоростью, чем к олефинам.

Обесцвечивание бромной воды – качественная реакция на кратную связь:



Исследуем, вызывает ли ацетилен, подобно этилену, обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия.

Эксперимент
Исследование поведения ацетилена в бромной воде и в растворе перманганата калия

описание эксперимента



Ацетилен вызывает обесцвечивание раствора перманганата калия и бромной воды. Это приводит нас к выводу, что ацетилен, подобно этилену, – непредельный углеводород.



Бромная вода

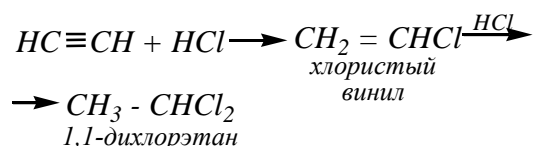


Раствор перманганата калия

До обесцвечивания

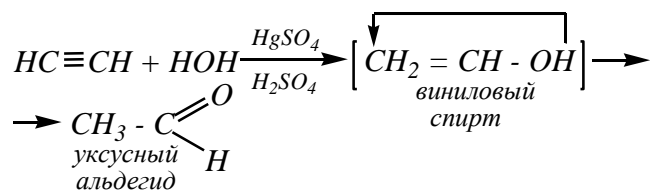
После обесцвечивания

12. *Гидрогалогенирование*. Галогеноводороды присоединяются к тройной связи труднее, чем к двойной:



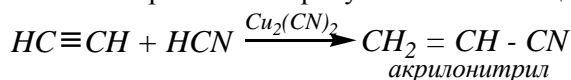
13. *Гидратация* (реакция Кучерова) протекает легче, чем для алкенов. Катализатором служит соль ртути в разбавленной серной кислоте.

Схема реакции:



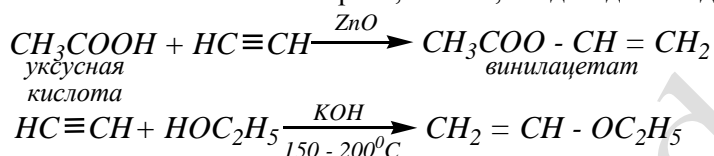
Неустойчивое промежуточное соединение (виниловый спирт) перегруппировывается по правилу Эльтекова в уксусный альдегид.

14. Присоединение синильной кислоты протекает в присутствии солей меди:



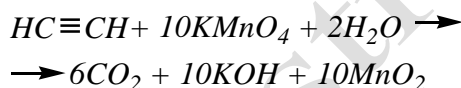
Акрилонитрил – очень важный продукт для получения синтетического волокна (высокомолекулярного соединения).

15. Присоединение органических соединений – спиртов, кислот, альдегидов и т.д.

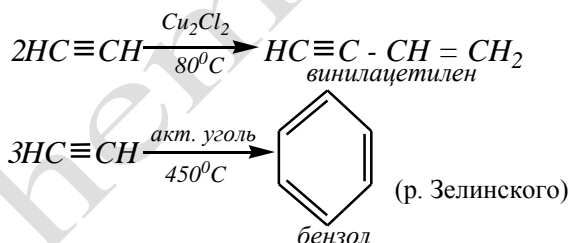


Это реакции нуклеофильного присоединения. Полученные продукты применяют как мономеры для получения высокомолекулярных соединений.

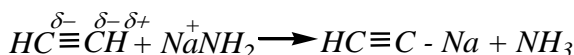
16. Окисление. Алкины легко окисляются с разрывом молекулы по тройной связи. При добавлении раствора перманганата калия алкины его обесцвечивают, что используется как качественная реакция на кратную связь:



17. Полимеризация. Для алкинов характерны реакции ди-, три-, тетрамеризации, что зависит от условий реакции:

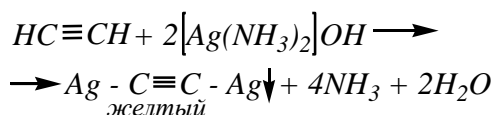


18. Реакция замещения водорода (реакция металлирования). Атомы водорода у тройной связи алкинов способны замещаться на металлы с образованием ацетиленидов – солей ацетилена. В этих реакциях ацетилен проявляет слабокислотные свойства. Причиной этому является сильная поляризация связи C-H, т.к. углерод находится в состоянии sp-гибридизации, и углеродный атом сильнее оттягивает к себе электроны, чем в sp²- и sp³- гибридных формах. Атом водорода становится более положительным и легче отрывается в виде протона.



Эта реакция используется для получения гомологов ацетилена.

При действии на ацетилен аммиачного раствора гидроксида меди (или серебра) образуются ацетиленид меди (или серебра), соответственно вишневого или жёлтого цвета.



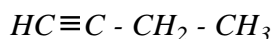
Эта реакция является качественной реакцией на ацетилен или моноалкильные производные R - C≡CH.

Пример 10

Получите бутин-1, имея в качестве исходных продуктов неорганические вещества.

Решение:

Формула бутина-1:

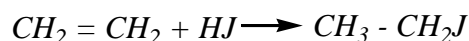
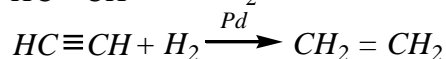
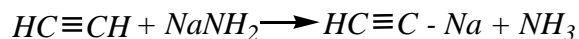


Это гомолог ацетилена, поэтому необходимо получить ацетилен из неорганических веществ, затем его гомолог.



Для получения бутина-1 необходимо получить ацетиленид, а затем провести реакцию алкилирования с помощью йодистого этила (C_2H_5J), который получают из ацетилена с помощью неорганических веществ (H_2, HJ).

Схемы реакций:

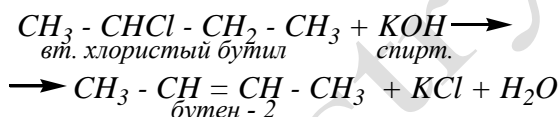


Пример 11

Получите бутин-2 из вторичного хлористого бутила.

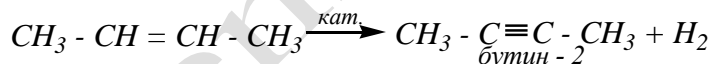
Решение:

Схемы реакций получения бутина-2:



Отщепление HCl осуществляется по правилу Зайцева.

На второй стадии проводим реакцию дегидрирования бутена-2 при температуре $450-500^\circ C$, с помощью катализатора оксида хрома.



Пример 12

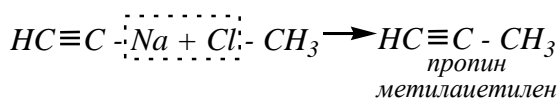
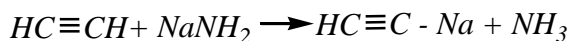
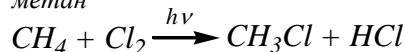
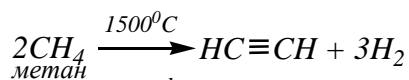
Осуществите превращение:



Решение:

Это превращение осуществляется в несколько стадий: получение ацетилена, затем его гомолога - метилацетилена.

Схемы реакций:



Пример 13

Напишите структурную формулу алкина, образующего при взаимодействии с бромистым водородом 2,2-дибром-3-метилбутан. Назовите алкин.

Решение:

Для решения данной задачи необходимо написать формулу конечного продукта, указанного в условии.

