### Уральский государственный аграрный университет

д.х.н., проф. Хонина Татьяна Григорьевна

# **Органическая химия Алифатические углеводороды**

Екатеринбург, 2019

### План

- 1. Введение в органическую химию. Теория строения А.М. Бутлерова. Основные понятия: гомологи, изомеры, радикалы, функциональные группы, индуктивный и мезомерный эффекты.
- 2. Классификация органических веществ.
- 3. Углеводороды:
- 3.1. Предельные углеводороды (алканы).
- 3.2. Этиленовые углеводороды (алкены).
- 3.3. Алкадиены.
- 3.4. Алкины.

- п.1. Введение в органическую химию. Теория строения А.М.
   Бутлерова. Основные понятия: гомологи, изомеры, радикалы, функциональные группы, индуктивный и мезомерный эффекты.
- Органическая химия
   — химия углеводородов и их производных.
- **Углеводороды** (УВ) простейшие органические вещества, молекулы которых состоят из атомов только двух элементов: С и H ( $CH_4$ ,  $C_4H_{10}$ ).
- Производные УВ продукты замещения атомов «Н» в молекулах УВ на другие атомы или группы атомов.

	Органическая вещества	
Природные (нефть, белки, жиры, углеводы <mark>)</mark>	Искусственные (бензин, вескоза)	Синтетические (лекарства, витамины, пластмасса)

Ī		4	
ı	Органические	соединения	
ı	Важнейшие характристики	Примечания	
I	<ul> <li>Многочисленность</li> <li>(около 27 млн.)</li> </ul>	Неорганические соединения – значительно меньшее число	
l	<ul> <li>В состав обязательно входят атомы Н и С</li> </ul>	Все органические соединения горючи, в отличие от неорганических	
I	<ul> <li>Низкая температура плавления, соединения непрочны</li> </ul>	У неорганических соединений – высокие температуры плавления и прочность	
l	<ul><li>■В большинстве - неэлектролиты (в растворе - в виде молекул)</li></ul>	Органические реакции протекают медленно и чаще с участием катализатора, в отличие от неорганических реакций	
ı	<ul><li>Большая молекулярная масса</li></ul>		
ı	<ul><li>Оброзуют гомологические ряды</li></ul>	определение	
	•Образуют изомеры	определение	
	<ul><li>■Большинство - участники или продукты процессов, протекающих живых организмах</li></ul>		

# Теория строения органических веществ A. М. Бутлерова

- 1. Атомы в молекулах соединены друг с другом не беспорядочно, а в определенной последовательности, согласно их валентности.
- 2. Свойства веществ зависят не только от того, атомы каких элементов и в каком количестве входят в состав молекул, но и от последовательности соединения атомов в молекулах, т.е. от их химического строения.
- 3. Атомы или группы атомов, входящих в состав молекулы, взаимно влияют друг на друга. Это взаимное влияние определяет свойства веществ.
- 4. Строение молекул может быть установлено на основе изучения их химических свойств. И наоборот: зная строение вещества, можно предсказать его свойства.

# Изомерия

Вещества, которые имеют один и тот же качественный и количественный составы, но отличаются по своему строению и свойствам, называются изомерами, а явление существования таких веществ носит название изомерии

**ИЗОБУТАН (С4Н10)** 

### Гомологи

Гомологическим рядом называется ряд веществ, расположенных в порядке возрастания их относительных молекулярных масс, сходных по строению и химическим свойствам, где каждый член отличается от предыдущего на гомологическую разницу СН2. Вещества такого ряда называются гомологами

### Гомологический ряд предельных углеводородов:

СН4 - метан

С2Н6 - этан

СзНв – пропан

С4Н10 - бутан

С5Н12 - пентан

### п.2. Классификация органических веществ

- Классификация по типу углеродного скелета
- В зависимости от строения углеродного скелета органические соединения разделяют на **ациклические** соединения с открытой (незамкнутой) углеродной цепью и **циклические**.
- Ациклические соединения могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными.
- Циклические соединения соединения с замкнутой цепью в зависимости от природы атомов, составляющих цикл, делят на карбоциклические и гетероциклические.
- Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода и делятся на две существенно различающиеся по химическим свойствам группы: алифатические циклические (сокращенно алициклические) и ароматические.
  - Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов гетероатомов.

### Классификация органических веществ (продол.)

### Классификация по типу функциональной группы

В большинстве органических соединений, кроме атомов углерода и водорода, содержатся атомы других элементов (не входящие в скелет). Эти атомы или их группировки, во многом определяющие физические и химические свойства органических соединений, называют функциональными группами.

### Важнейшие функциональные группы:

```
-F, -CI, -Br, -I (галоген) галогенпроизводные -OH (гидроксил) спирты, фенолы >C=O (карбонил) альдегиды, кетоны -COOH (карбоксил) карбоновые кислоты -NH_2, >NH, >N- (аминогруппа) амины -NO_2 (нитрогруппа) нитросоединения -SO_3H (сульфогруппа) сульфокислоты
```

### п.3. Углеводороды.

# Углеводороды. Классификация углеводородов

Углеводороды-это класс органических соединений,молекулы которых состоят только из углерода и водорода



### п.3.1.

### Алканы

### Гомологический ряд алканов неразветвленного строения

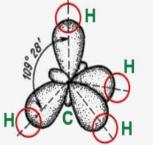
Формула алкана	Название	t <sub>mm.</sub> °C	t кип.°С	Агрегатное состояние (н.у.)	
$\mathrm{CH_4}$	метан	-184,0	-161,5		
$C_2H_6$	этан	-172,0	-88,3	газы	
C₃H <sub>8</sub>	пропан	-189,9	-42,17		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	бутан	-135,0	-0,5		
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	пентан	-131,6	36,2		
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	гексан	-94,3	69,0		
C7H16	гептан	-90,5	98,4	жиниости	
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	октан	-56,5	125,8	жидкости	
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	нонан	-53,7	150,8		
$C_{10}H_{22}$	декан	-29,7	174,0		
09090					
$C_{20}H_{42}$	эйкозан	36,8	205,0	твердые	

# Строение алканов

### СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ АЛКАНОВ



При этом появляется валентный угол 109°28', что приводит к образованию тетраэдрической формы молекул.



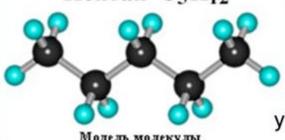
Н: С: Н метан Н

Если наибольшее перекрывание электронных облаков находится на прямой, соединяющей центры близлежащих ядер атомов, то связь называется сигма σ. Это ковалентная связь прочная.

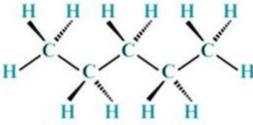
# Строение молекулы пентана

# Пространственное строение

Пентан С5Н12



Модель молекулы



Стереохимическая формула

### Особенности

Для молекул алканов, содержащих свыше 2-х атомов углерода, характерны изогнутые формы-зигзагообразное строение.

Расстояние между соседними атомами углерода строго постоянно и равно 0.154нм

# Изомерия. Номенклатура

- Изомерия углеродного скелета ( у пентана 3 изомера: н-пентан, 2-метилбутан, 2,2диметилпропан)
- Номенклатура

$$^{6}$$
  $_{\mathrm{CH_{3}}}^{5}$   $_{\mathrm{CH_{2}}}^{5}$   $_{\mathrm{CH_{2}}}^{4}$   $_{\mathrm{CH_{2}}}^{3}$   $_{\mathrm{CH_{2}}}^{2}$   $_{\mathrm{CH_{2}}}^{1}$   $_{\mathrm{CH_{3}}}^{1}$   $_{\mathrm{CH_{3}}}^{1}$   $_{\mathrm{CH_{3}}}^{1}$   $_{\mathrm{CH_{3}}}^{1}$   $_{\mathrm{CH_{3}}}^{1}$   $_{\mathrm{CH_{3}}}^{1}$ 

# Методы получения алканов

Алканы, как правило, получают разделением природных смесей углеводородов. Лабораторных способов получения немного:

### 1. Гидрирование алкенов

$$C_n H_{2n} + H_2 \rightarrow C_n H_{2n+2}$$

# 2. Взаимодействие галогеналканов с активными металлами (Реакция Вюрца)

$$2 RBr + 2 Na \rightarrow R-R + 2 NaBr$$

# 3. Термическое декарбоксилирование солей органических кислот t

$$R-COONa + NaOH \rightarrow R-H + Na_2CO_3$$

#### Химические свойства алканов

Инертные вещества. Связи С-С и С-Н прочные, низкая поляризуемость → реакции по гомолитическому разрыву связей.

#### Окисление

1) горение (выделение большого количества теплоты Q)

$$C_nH_{2n+2} + (\frac{3n+1}{2})O_2 = nCO_2 + (n+1)H_2O + Q$$
  
 $n=1$   $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + Q$ 

2) каталитическое окисление (kat - соед. Mn)

П. Устойчивость к действию обычных окислителей (КМnO4, Вгг вода) Качественная реакция

СпН2п+2 не обесцвечивает Вг2 воду и р-р КМпО4

III. Крекинг (разложение при t°)

$$CH_4 \stackrel{t}{=} C + 2H_2$$

$$C_4H_{10} \stackrel{t}{=} C_2H_6 + C_2H_4$$

$$SMURE + C_2H_4$$

$$SMURE + C_2H_4$$

IV. Изомеризация (с "С" ≥ 4, t°=100°С, kat AlCl<sub>3</sub>)

#### V. Реакции замещения

1) с галогенами 
$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h_Y} CH_3Cl + HCl$$
  $h_Y - cвет, t^\circ$ , цепной  $CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\chi_{Aopucmulu}} CH_2Cl_2 + HCl$  свободнорадикаль—

свосодпорадикаль ный механизм  $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl_{ метыреххлористый углерод}$ 

2) нитрование (реакция Коно— валова) t°, р. СН4 +HONO2 т СН3NO2 +H2O нитрометан

### Реакция замещения

#### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА:

2. Cl· + CH<sub>4</sub> 
$$\longrightarrow$$
 HCl + •CH<sub>3</sub>  
3. CH<sub>3</sub>• + Cl<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  CH<sub>3</sub>Cl + Cl•  $\longrightarrow$  poct year

# Непредельные углеводороды

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

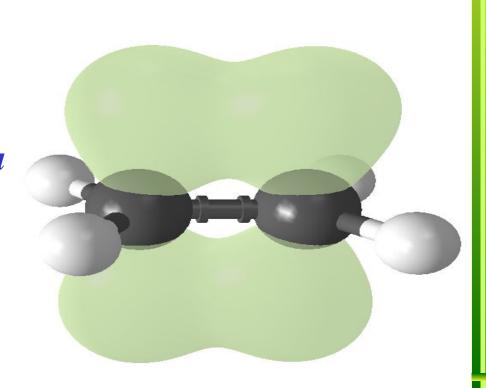
# п. 3.2 Алкены (олефины, этилены)

Непредельные углеводороды, в молекулах которых содержится одна двойная связь.

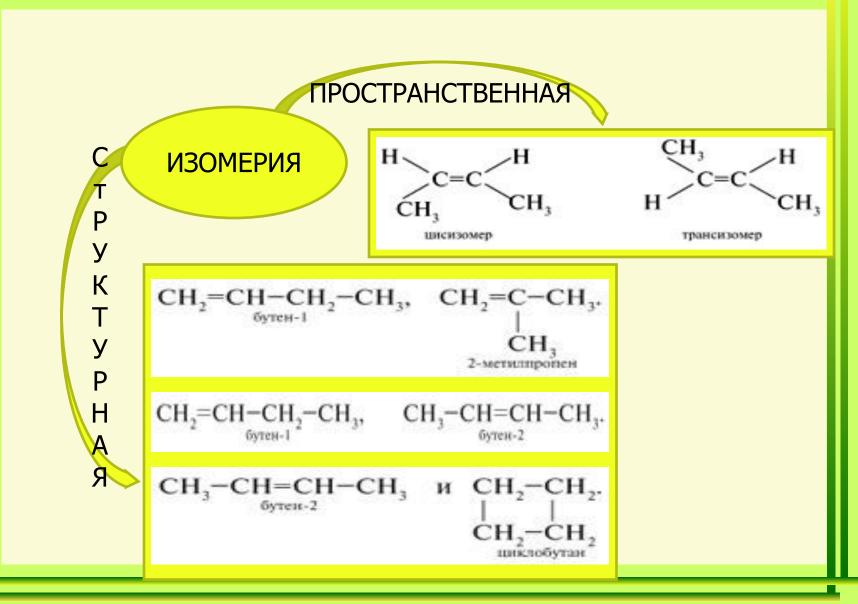
Общая формула гомологического ряда алкенов

 $C_{n}H_{2n}$ . Гибридизация  $sp^{2}$ 

Изомерия (структурная и пространственная: цис- и транс)



# Изомерия и номенклатура



# Методы получения алкенов

### 1. Дегидрирование алканов:

$$C_{n}^{C_{2}O_{3}, t}$$
 $C_{n}^{C_{1}O_{2}O_{3}} \rightarrow C_{n}^{C_{2}O_{3}} + C_{2}^{C_{2}O_{3}}$ 

### 2. Дегалогенирование дигалогенопроизводных:

$$R-CH(Hal)-CH_2-Hal + Zn \rightarrow R-CH=CH_2 + ZnHal_2$$

### 3. Дегидрогалогенирование галогенопроизводных:

спирт

$$R-CH_2-CH_2-Hal + KOH \rightarrow R-CH=CH_2 + KHal + H_2O$$

### 4. Дегидратация спиртов:

t, 
$$H_2SO_4(\kappa)$$
  
 $R-CH_2-CH_2-OH \rightarrow R-CH=CH_2 + H_2O$ 

### Химические свойства алкенов

1. Присоединение водорода:

$$H_2C = CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C - CH_3$$

2. Присоединение галогенов:

$$H_2C = CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClH_2C - CH_2Cl$$

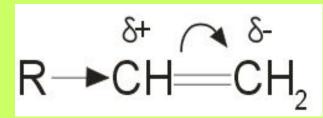
3. Присоединение галогеноводородов:

$$H_2C = CH_2 + HBr \rightarrow H_3C - CH_2Br$$

4. Присоединение воды (реакция гидратации):

$$H_2C = CH_2 + H_2O \rightarrow H_3C - CH_2OH$$

# Правило Марковникова В.В.



 Водород галогенводорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи, а галоген – к менее гидрогенизированному.

$$H_3C$$
— $CH$ = $CH_2$  +  $H$ — $Br$   $\rightarrow$   $H_3C$ — $CH$ — $CH_3$   $|$   $Br$ 

Реакция идет по ионному механизму.

### Реакции окисления

• Горение:

$$H_2C = CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

• Окисление перманганатом калия:

• Частичное окисление:

$$2H_{2}C = CH_{2} + O_{2} \rightarrow 2H_{2}C - CH_{2}$$

$$O$$

### Реакция полимеризации

Процесс соединения многих одинаковых молекул в более крупные молекулы называется реакцией полимеризации.

# Алкадиены

### Химические свойства алкадиенов

#### Химические свойства:

- Реакции присоединения
- 1) Галогенирование

- 2) Гидрирование:  $CH_2 = CH CH = CH_2$  +  $H_2 \xrightarrow{N_1 Pt. t} CH_3 CH = CH CH_3$  бутен-2
- 3) Гидрогалогенирование:  $CH_2 = CH CH = CH_2 + HBr \rightarrow CH_2Br CH = CH CH_3$  1-бромбутен-2
- П. Реакция полимеризации. Синтетические каучуки
  - 1) Дивиниловый (бутадиеновый) по способу Лебедева (Kat Na, 60 $^{0}$ , p = 7 атм)  $\underline{n}$  CH $_{2}$  = CH – CH = CH $_{2}$   $\xrightarrow{kat.\ t}$  (– CH $_{2}$  – CH = CH – CH $_{2}$  –) $\underline{n}$  дивиниловый каучук
  - 2) Изопреновый каучук
- n CH<sub>2</sub>= C CH = CH<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{kat,t}}$   $(-\text{CH}_2 \text{C} = \text{CH} \text{CH}_2 -)_n$ CH<sub>3</sub>
- 3) Хлоропреновый каучук
- $n CH_2 = C CH = CH_2 \xrightarrow{kat,t} (-CH_2 C = CH CH_2 -)_n$

#### Получение изопрена -

#### дегидрирование изопентана

# Алкины. Ацетилен

**Алкины** – углеводороды, содержащие кроме σ-связей две  $\pi$ -связи (тройную связь) у одной пары углеродных атомов. Первый представитель этого класса веществ – ацетилен HC≡CH, в связи с чем алкины также называют ацетиленовыми углеводородами. Общая формула гомологического ряда алкинов  $\mathbf{C_n} \mathbf{H_{2n-2}}$  (изомерны алкадиенам).

#### 4.1. Номенклатура и изомерия алкинов

Названия ацетиленовых углеводородов образуются от названий соответствующих предельных углеводородов заменой окончания — ан на — ин.

Для алкинов характерны изомерия углеродного скелета и изомерия положения тройной связи:

$$CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$$
 Пентин-1  $CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$  и пентин-2

## Методы получения алкинов

Общий способ получения алкинов – отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних (а), либо у одного атома углерода (б), под действием спиртового раствора щелочи:

спирт

a) R-CH(Hal)-CH<sub>2</sub>(Hal) + 2 KOH 
$$\rightarrow$$
 R-C $\equiv$ C-H + 2 KHal + 2 H<sub>2</sub>O спирт

6) 
$$R-CH_2-C(Hal)_2-CH_3 + 2 KOH \rightarrow R-C \equiv C-CH_3 + 2 KHal + 2H_2O$$

Ацетилен получают высокотемпературным крекингом метана 1500°

$$2 CH_4 \rightarrow H-C \equiv C-H + 3 H_{2'}$$

а также гидролизом карбида кальция, образующегося при высоких температурах из оксида кальция и углерода:

CaO + 
$$3 \text{ C} \rightarrow \text{ CaC}_2 + \text{ CO}$$
;  $\text{ CaC}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{H-C} \equiv \text{C-H} + \text{Ca(OH)}_2$ 

# Химические свойства ацетилена

### 1. Реакция галогенирования

CH≡CH + 2Br 
$$_2$$
  $\rightarrow$  CHBr $_2$ −CHBr $_2$  1,1,2,2-тетрабромэтан

Алкины, так же как и алкены, обесцвечивают бромную воду.

#### 2. Реакция гидрогалогенирования

Эти реакции, как правило, проводят в присутствии катализаторов. Для несимметричных алкинов на каждой стадии присоединение идет по правилу Марковникова:

AlBr
$$_3$$
  
CH $_3$ −C≡CH + HBr  $\rightarrow$  CH $_3$ −CBr=CH $_2$   
2-бромпропен

$$CH_3-CBr=CH_2+HBr \rightarrow CH_3-CBr_2-CH_3$$
 2,2-дибромпропан

# Химические свойства ацетилена (прод.)

### 3. Реакция гидратации (реакция Кучерова)

Вода присоединяется к алкинам с образованием неустойчивых продуктов — енолов, которые быстро изомеризуются в карбонильные соединения. Реакция протекает в присутствии сульфата ртути  $\mathsf{HgSO}_{4}$ :

Реакция гидратации ацетилена по Кучерову имеет промышленное значение, в результате образуется уксусный альдегид:

# Химические свойства ацетилена (прод.)

#### 4. Реакция замещения

Атом водорода, находящийся у углерода в *sp*-гибридном состоянии, достаточно подвижен и способен замещаться на атомы металлов.
 Поэтому алкины, в отличие от алкенов, способны образовывать соли – ацетилениды:

CH≡CH + NaNH
$$_2$$
 → CH≡-CNa + NH $_3$  ацетиленид натрия

- HC≡CH + 2 [Ag(NH $_3$ ) $_2$ ]OH → Ag−C≡C−Ag↓ + 2 NH $_3$  + 2 H $_2$ O ацетиленид дисеребра
- Ацетилениды тяжелых металлов Ag, Cu, Hg представляют собой не истинные соли, а ковалентно построенные соединения, нерастворимые в воде, взрывоопасные в сухом виде.
  - **5.** Реакция гидрирования (→этан)
  - 6. Реакция тримеризации (→бензол)
  - 7. Реакция окисления (горения)