

Лабораторная № 4

Химические свойства
алкадиенов и алкинов

Диеновые углеводороды (алкадиены)

- Диеновыми углеводородами или алкадиенами, называются ненасыщенные углеводороды с открытой цепью углеродных атомов, в молекулах которых имеются две двойные связи. Состав этих углеводородов может быть выражен формулой C_nH_{2n-2} .

Номенклатура и классификация

- Индивидуальные углеводороды с двумя двойными связями называют, пользуясь принципами международной заместительной номенклатуры для алкенов, с той лишь разницей, что в наименовании перед окончанием – ен, обозначающим двойную связь, ставят греческое числительное – ди, так образуется родовое для этих углеводородов окончание – диен (отсюда и название диеновые). Перед названием основы (т.е. главной цепи, включающей обе двойные связи) ставят цифры, обозначающие номера углеродных атомов, за которыми следуют двойные связи. Отдельные представители имеют также и тривиальные названия.

Задание 1

- Напишите формулы углеводородов диенового ряда от $C=3$ до $C=10$. К каждому углеводороду C_5 и больше напишите по 2 изомера

- Диеновые углеводороды, в которых две двойные связи находятся рядом и не разделены простыми связями, называют углеводородами с кумулированными двойными связями.

Например:

- 1 2 3

- $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ 1,2-пропадиен
(аллен)

- Диеновые углеводороды, в молекулах которых две двойные связи разделены двумя или более простыми связями, называются углеводородами с изолированными двойными связями.

- Особое значение имеют этиленовые углеводороды, в молекулах которых двойные связи разделены одной простой связью. Такие углеводороды называют углеводородами с сопряженными двойными связями. Простейшим представителем является 1,3-бутадиен

Ненасыщенные углеводороды ряда ацетилена (алкины)

- Углеводородами ряда ацетилена или ацетиленовыми углеводородами называют ненасыщенные углеводороды, в молекулах которых имеется тройная связь, т.е. группировка **$\text{—C}\equiv\text{C—}$** .

Гомология, изомерия и номенклатура

- Состав каждого члена гомологического ряда ацетиленовых углеводородов может быть выражен общей эмпирической формулой C_nH_{2n-2} .
Простейшим членом этого ряда является углеводород ацетилен состава C_2H_2 , строение которого выражают структурная и упрощенная структурная формулы:
 - $H-C\equiv C-H$ и $CH\equiv CH$
 - Гомологи ацетилена можно рассматривать как его производные, образовавшиеся в результате замещения одного или обоих атомов водорода в молекуле ацетилена на углеводородные радикалы.

Изомерия.

- Возможны два типа ацетиленовых соединений $R-C \equiv C-H$ и $R-C \equiv C-R'$. (*Линейная геометрия тройной связи делает невозможной цис- и транс-изомерию алкинов.*)
- В соединениях первого типа при углероде с тройной связью имеется водород, в соединения второго типа при атомах углерода с тройной связью водорода нет. Изомерия ацетиленовых углеводородов, так же как и этиленовых, обусловлена изомерией углеродного скелета и изомерией положения кратной связи. Интересно отметить, что общая формула состава ацетиленовых углеводородов C_nH_{2n-2} аналогична общей формуле состава диеновых углеводородов. Иначе говоря, непредельные углеводороды с двумя двойными связями изомерны непредельным углеводородам с одной тройной связью.

Номенклатура

- Международная заместительная номенклатура. Ацетиленовые углеводороды называют по заместительной номенклатуре так же, как предельные, с той лишь разницей, что наличие тройной связи обозначают путем замены в заместительном названии предельного углеводорода окончания –ан на –ин. Поэтому углеводороды с тройной связью по международной номенклатуре объединяют общим названием – **алкины**. Перед основной названия ставят цифру, соответствующую номеру углеродного атома главной цепи молекулы, за которым следует тройная связь. Принцип выбора главной цепи и нумерации атомов такой же, как в случае этиленовых углеводородов. Таким образом, ацетиленовые углеводороды, формулы которых написаны выше, называют так: (1)- 1-бутин и (2) – 2-бутин.

- Напишите формулы углеводородов алкинового ряда от $C=3$ до $C=10$. К каждому углеводороду C_5 и больше напишите по 2 изомера

Свойства ацетиленовых углеводородов (алкинов)

- Физические свойства.
- Зависимости изменения физических свойств в гомологических рядах ацетиленовых углеводородов по мере возрастания числа атомов углерода в их молекулах аналогичны тем зависимостям, которые наблюдаются в рядах предельных и этиленовых углеводородов. Простейшие гомологи нормального строения до C_5H_8 – газы, от C_5H_8 до $C_{16}H_{30}$ – жидкости, высшие ацетиленовые углеводороды – твердые тела. Все эти соединения бесцветны.

Химические свойства.

- Ацетиленовым углеводородам, так же как этиленовым, свойственны реакции присоединения по месту кратной связи, в данном случае тройной.
- Тройная связь, так же как и двойная, по характеру отличается от простой связи. Она осуществляется тремя парами обобщенных электронов. Из них, как и в случае двойной связи, одна пара осуществляет простую связь (σ -связь), а две другие электронные пары находятся в особом состоянии (π -связи); осуществляемые ими связи проявляют повышенную склонность к поляризации. Этим обуславливаются реакции присоединения по месту тройной связи. Последние идут ступенчато: вначале тройная связь разрывается в двойную, и образуются производные этиленовых углеводородов. Затем разрывается и двойная связь, превращаясь в простую с образованием производных предельных углеводородов. При энергичном химическом воздействии возможен распад молекул с разрывом углеродной цепи по месту тройной связи.

Присоединение водорода (реакция гидрирования)

- В присутствии катализаторов (например, Pt или Pd) водород присоединяется по месту тройной связи. При этом вначале образуется этиленовый, а затем предельный углеводород

Алкины

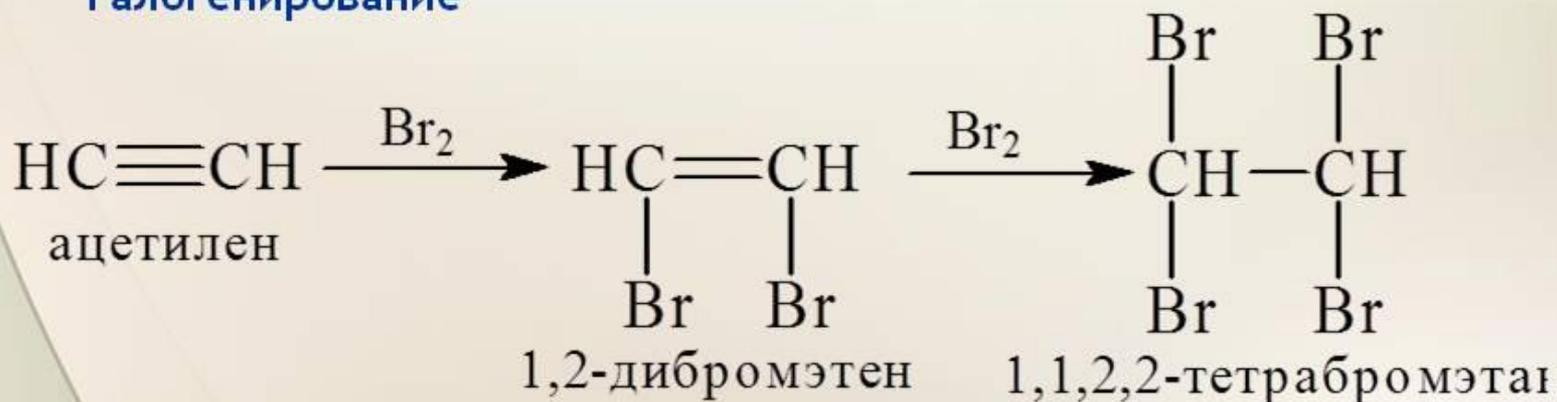
Химические свойства

Реакции электрофильного присоединения

Гидрирование



Галогенирование



Присоединение галогенов

- При взаимодействии ацетиленовых углеводородов с галогенами последние присоединяются по месту тройной связи; вначале присоединяется одна молекула, а затем может присоединиться и вторая. Наиболее удобна реакция с бромом; как и в случае этиленовых углеводородов, она может быть использована как качественная реакция на тройную связь; в результате реакции бурая окраска брома или его растворов исчезает

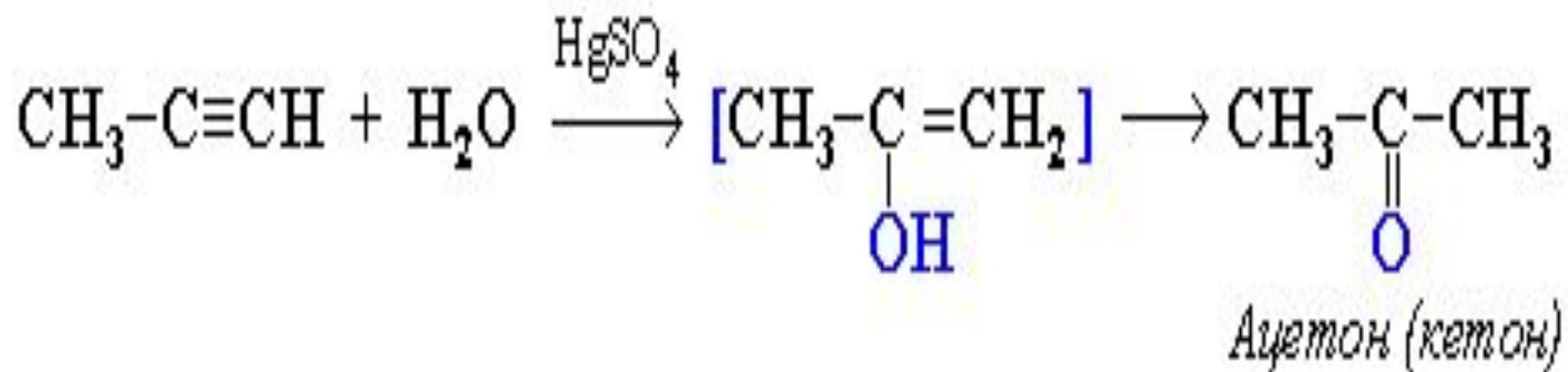
Присоединение галогеноводородов

- Присоединение галогеноводородов протекает ступенчато. Вначале образуется моногалогенпроизводное этиленового ряда
- К последнему может присоединиться еще одна молекула галогеноводорода, причем реакция в этом случае протекает по правилу Марковникова: водород может присоединяется к углероду с большим числом водородных атомов, и в результате образуется дигалогенпроизводное предельного углеводорода, в котором оба атома галогена стоят при одном том же углеродом атоме

Присоединение воды (реакция гидратации)

- Эта реакция была открыта в 1881г. ***М.Г. Кучеровым***. Под действием солей окисной ртути в сернокислом растворе по месту тройной связи присоединяется одна молекула воды

- Образующееся соединение – виниловый спирт – относится к непредельным спиртам, в которых гидроксильная группа расположена при углероде с двойной связью. Такие соединения неустойчивы и в свободном виде не существуют, т.к. в момент образования в их молекулах происходит перегруппировка: водород гидроксильной группы перемещается к соседнему углеродному атому, этиленовая связь разрывается и возникает двойная связь между углеродом и кислородом (правило Эльтекова)



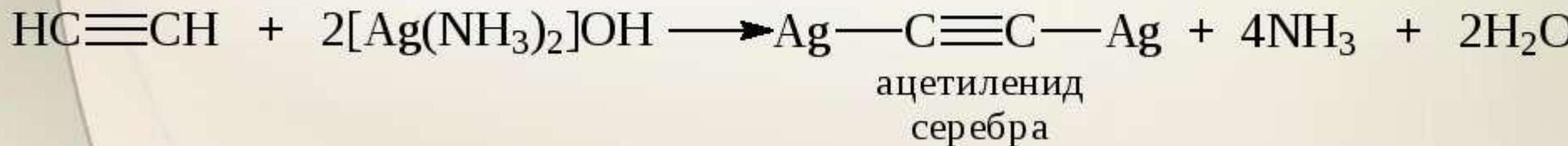
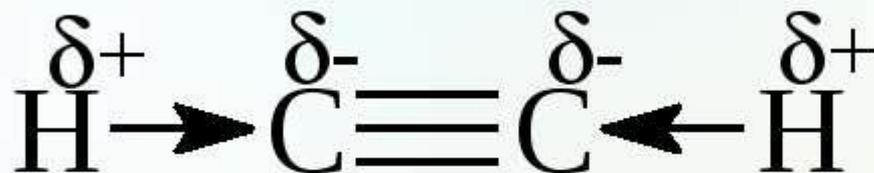
Замещение водорода при атомах углерода с тройной связью на металл

- Все рассмотренные до сих пор реакции ацетиленовых углеводородов аналогичны реакциям углеводородов ряда этилена. Отличительной особенностью ацетиленовых углеводородов является подвижность атомов водорода, соединенных с углеродными атомами при тройной связи. Под влиянием последней атомы водорода в присутствии сильного основания (амида натрия NaNH_2 , металлоорганического соединения, иногда концентрированных растворов щелочей) проявляют способность замещаться на металл. При этом образуется металлические производные – ацетилениды

Алкины

Химические свойства

Реакции замещения



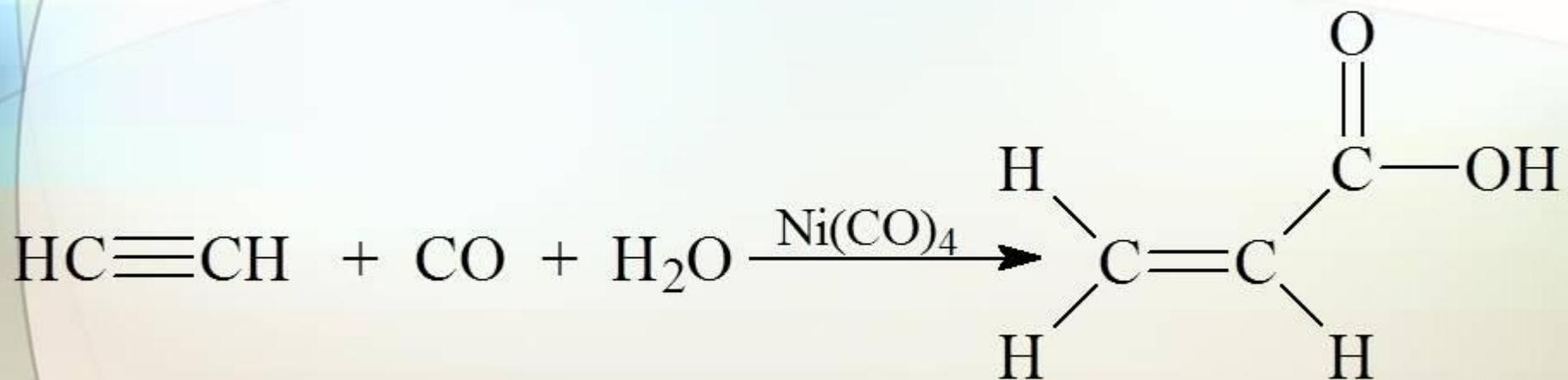
Присоединение CO

- Присоединение CO (*реакция В. Реппе*).
Идет в присутствии никелевых катализаторов (X=OH, OS₂H₅, NH₂)

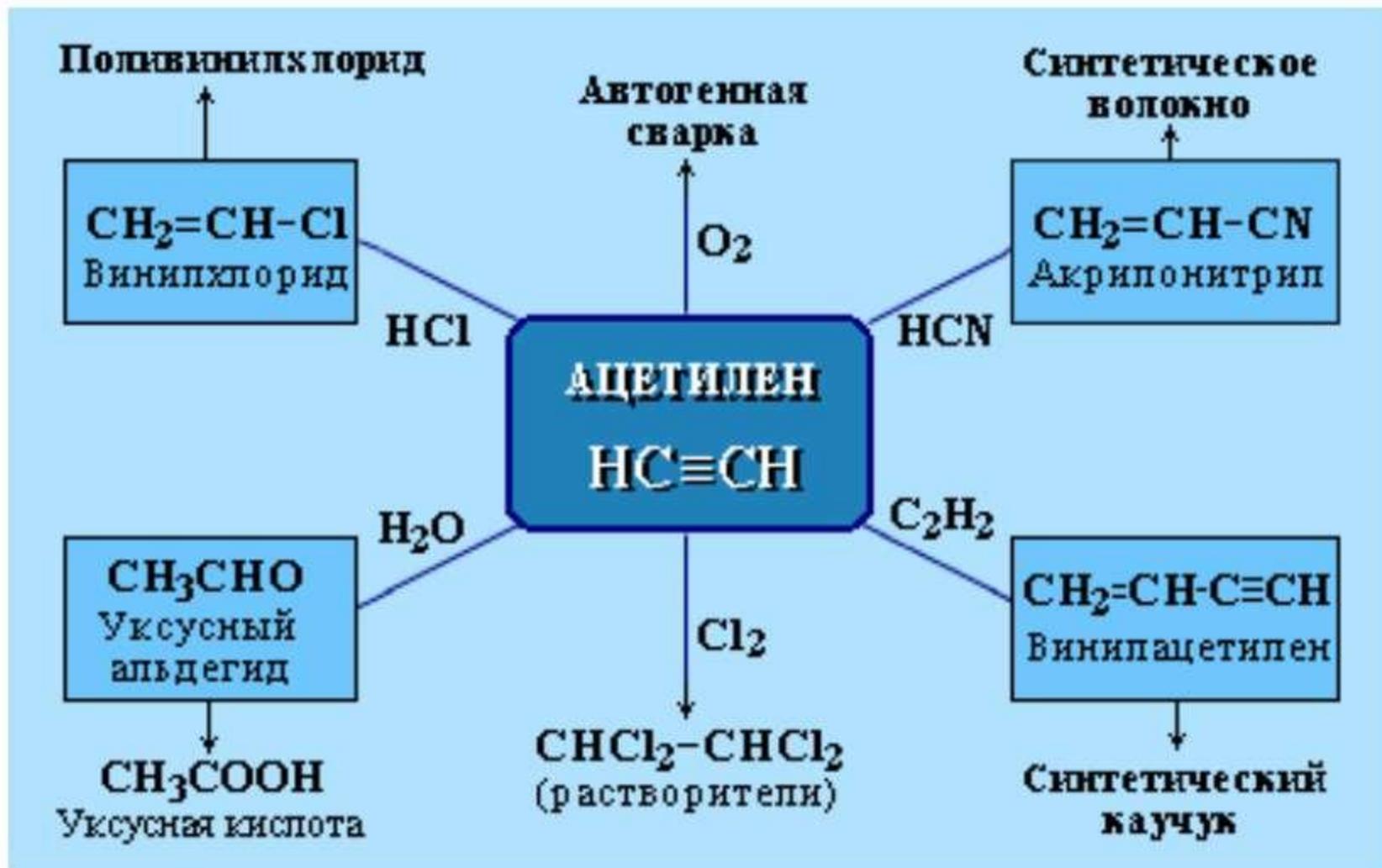
Алкины

Химические свойства

Карбонилирование



Применение ацетилен



Темы для сообщений

- Промышленное использование алкинов
- Ацетилен, его открытие, свойства и использование в промышленности
- Ароматические углеводороды, их применение, физико-химические и пожаровзрывоопасные свойства.
- Современное представление о строении молекулы бензола. Гомологический ряд бензола, номенклатура, изомерия. Токсичность аренов.