

Ненасичені вуглеводні

Основні питання теми:

1. Алкени: номенклатура, ізомерія, фізичні властивості, методи добування, реакції алкенів, методи ідентифікації.
2. Алкадієни: номенклатура, ізомерія, фізичні властивості, методи добування, реакції алкадієнів, методи ідентифікації
3. Алкіни: номенклатура, ізомерія, фізичні властивості, методи добування, реакції алкінів, методи ідентифікації

Рекомендована література:

1. Бобрівник Л.Д. Органічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко.- Київ: Ірпінь: „Перун”, 2005.- 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія/ Губський Ю.І.- К.: Нова книга. 2004.
3. Ластухін Ю.О. Органічна хімія// Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Л., 2000.- 864с.
4. Стеценко О.В. Біоорганічна хімія / О.В.Стеценко, Р.П. Виноградова. –К.: Вища школа, 1992.

Питання та завдання для самостійного опрацювання:

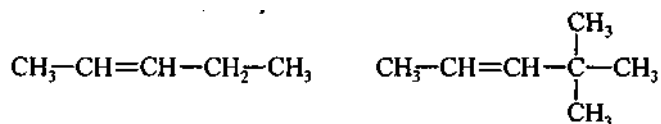
1. Охарактеризувати види ізомерії ненасичених сполук.
2. Зробити конспект питання: «Номенклатура ненасичених сполук»
3. Підготувати презентацію на одну із тем, що вивчаються.

Конспект лекції

1. Алкени: номенклатура, ізомерія, фізичні властивості, методи добування, реакції алкенів, методи ідентифікації.

Алкени — ненасичені аліфатичні вуглеводні загальної формули C_nH_{2n} , які містять подвійний зв'язок $C=C$. Раніше ці сполуки називали також олефінами (від франц. *gas olefant* — олієутворюючий газ), оскільки їхні нижчі газоподібні гомологи в реакціях з хлором та бромом утворювали нерозчинні у воді рідини — олії. До алкенів належать також ненасичені вуглеводні, які містять два або більше подвійних зв'язків $C=C$.

Номенклатура. Згідно з номенклатурою ІЮПАК за основу назви алкенів вибирають найдовший карбоновий ланцюг, який містить подвійний карбон-карбоновий зв'язок. Атоми цього ланцюга нумерують у такій послідовності, щоб атом Карбону (з двох, сполучених подвійним зв'язком) дістав, по можливості, менший номер. Ланцюг одержує назву від назви відповідного алкану зі зміненням суфікса «ан» на «ен». Положення подвійного зв'язку $C=C$ позначається цифрою (через дефіс), яку ставлять перед назвою ланцюга і яка вказує номер першого з двох

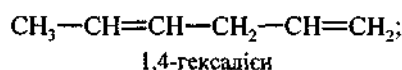


2-Пентен

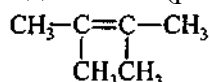
4,4-Диметил-2-пентен

гібридизованих атомів Карбону, сполучених подвійним зв'язком, наприклад:

Для назви більш ненасичених алкенів суфікс «ен» відповідно з кількістю подвійних зв'язків змінюється на суфікс «дієн», «триєн» і т. д. і зазначається положення кожного із зв'язків, наприклад:

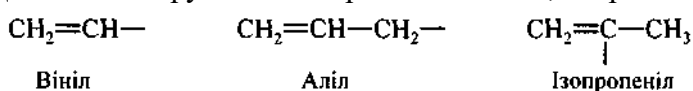


Іноді алкени (раціональна номнклатура) називають як похідні етилену, наприклад:



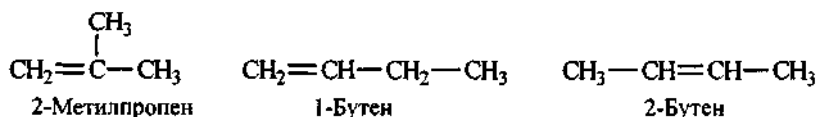
Тетраметилетилен

Деякі типові групи мають тривіальні назви, наприклад:

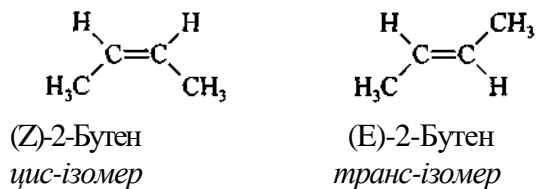


Ізомерія. Для простих алкенів можлива структурна та просторова ізомерії. Структурна ізомерія зумовлена будовою карбонового ланцюга та положенням подвійного зв'язку,

наприклад:



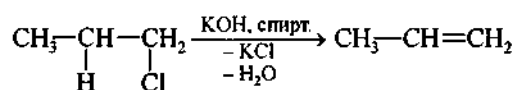
Обмежене обертання навколо будь-якого подвійного карбон-карбонового зв'язку викликає геометричну ізомерію і певні алкени можуть існувати як просторові *цис*- і *транс*-ізомери, наприклад:



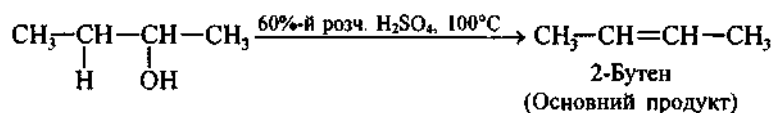
Фізичні властивості. Сполуки з C_2 до C_4 — газоподібні за звичайних умов, з C_5 до C_{17} — рідини, а вищі гомологи — тверді речовини. Фізичні властивості алкенів подібні властивостям алканів їхня густина менша від густини води, температури кипіння і плавлення зростають зі збільшенням кількості атомів Карбону. Серед структурних ізомерів розгалуженість знижує температури кипіння.

Методи добування. Нижчі алкени (C_2 — C_5) у промислових масштабах добувають з газів, які утворюються під час очищення нафти, а також під час піролізу бензинів та керосинів за температури 800—900 °С, або під час каталітичного дегідрування алканів. Складніші алкени, як правило, синтезують. Відомо багато методів синтезу алкенів, які зводяться до утворення подвійного зв'язку і є реакціями елімінування, тобто відбуваються з відщепленням простих молекул.

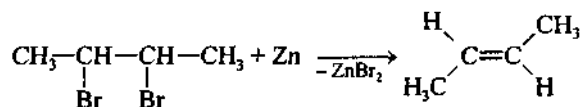
1. *Дегідрогалогенування алкілгалогенідів.* Під час нагрівання галогеналканів зі спиртовим розчином калій гідроксиду відщеплюється галогеноводень і утворюється алкен:



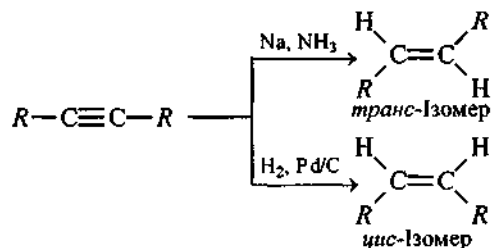
2. *Дегідратація спиртів.* Спирти під час нагрівання з сульфатною або фосфатною кислотою відщеплюють воду й утворюють алкени:



3. *Дегалогенування 1,2-дигалогеналканів.* Під дією цинку або натрій йодиду в метанолі віцинальні (від лат. *vicinalis* — сусідній) дигалогеніди утворюють алкени:



4. *Відновлення алкінів.* Для синтезу чистих *цис*- і *транс*-алкенів без домішок інших ізомерів алкіни відновлюють відповідним реагентом, *транс*-Алкен утворюється переважно у разі відновлення натрієм або літієм у рідкому амоніаку; *цис*-алкен утворюється у разі гідрування над паладієм:

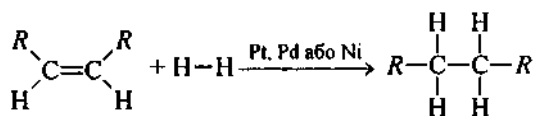


Реакції алкенів.

Каталітичне гідрування. Гідрування алкенів — це загальний метод перетворення подвійного карбон-карбонового зв'язку на простий карбон-карбоновий зв'язок: використовуючи один і той самий прилад, один і той самий каталізатор і майже однакові

умови, можна перетворити алкен на алкан, ненасичений спирт на насичений тощо.

За наявності спеціальних платинових та паладієвих каталізаторів алкен приєднує Гідроген вже за звичайних умов. У промисловості використовують менш активні каталізатори, і тому реакція проходить за підвищених температур (200—300 °С) та високого тиску:



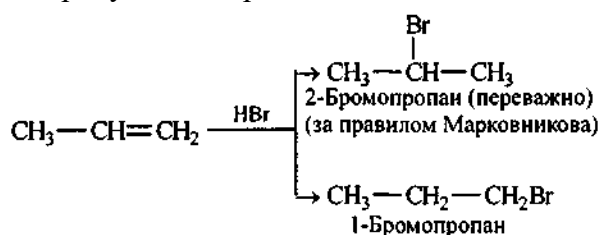
Електрофільне приєднання. *Приєднання галогенів.* Одним із класичних тестів на виявлення ненасиченого зв'язку і, можливо, найвідомішою реакцією приєднання до алкенів є



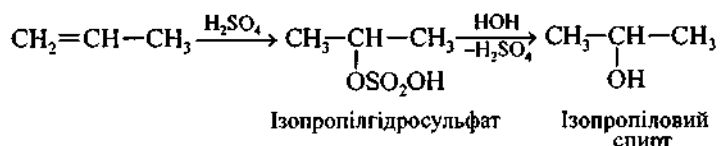
знебарвлення бром, особливо в розчині CCl_4 :

Приєднання галогеноводнів. Алкени реагують з галогеноводнями з утворенням відповідних алкілгалогенідів. Реакційна здатність галогеноводнів зростає із збільшенням сили кислот в ряду: $HF < HCl < HBr < HI$.

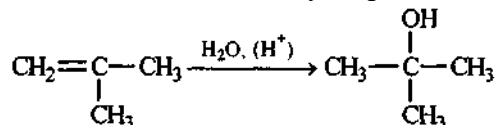
Якщо реагують несиметричні алкени, то можна очікувати утворення двох структурно ізомерних продуктів, наприклад:



Приєднання сульфатної кислоти. Алкени реагують на холоді з концентрованою сульфатною кислотою з утворенням кислих етерів сульфатної кислоти (алкілсульфатів). Ці сполуки утворюються внаслідок приєднання йона Гідрогену до одного атома Карбону подвійного зв'язку (за правилом Марковникова) і гідросульфат-іону — до другого:



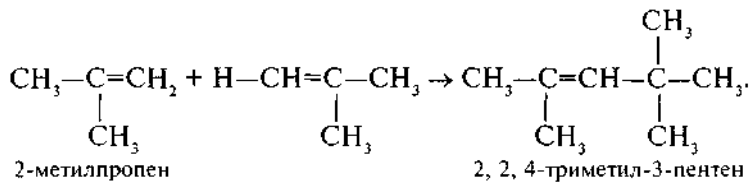
Приєднання води (гідратація). Вода приєднується (за правилом Марковникова) до алкенів за наявності кислот з утворенням спиртів:



Полімеризація. *Полімер* — це макромолекула, яка складається з великої кількості однакових фрагментів (мономерних ланок). Найпростішим методом добування полімерів є полімеризація — процес, в якому мономерні послідовно приєднуються один до одного, з утворенням довгого ланцюга.

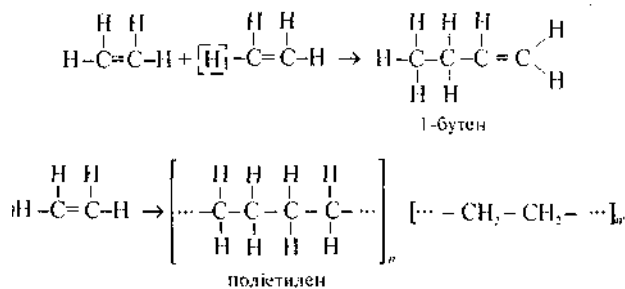
Існує два головних типи полімеризації — ступінчаста і ланцюгова.

а) Ступінчаста полімеризація — послідовне з'єднання двох або декількох мономерів в одну молекулу. Відкрита і вивчена О. М. Бутлеровим (1877). Використовується в промисловості для полімеризації алкенів. Для проведення реакції застосовують каталізатори — хлориди амонію або цинку, їх броміди, флуориди та ін. Змінюючи умови реакції, можна одержати полімери з різною молекулярною масою і фізичними властивостями (від в'язких рідин до твердих еластичних матеріалів). Прикладом такої полімеризації є димеризація 2-метилпропену (каталізатор H_2SO_4):



2, 2, 4-Триметил-3-пентен після гідрогенізації перетворюється на ізооктан — 2, 2, 4-триметилпентан, важливу складову частину моторного палива, яка визначає його октанове число.

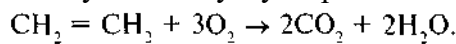
б) Ланцюгова, або лінійна полімеризація. З багатьох мономерів утворюються довгі ланцюги за рахунок розриву подвійних зв'язків у молекулах алкенів (найчастіше етилену і пропілену). Реакція протікає поетапно: спочатку утворюється димер, потім—тример, потім — тетрамер і, нарешті, полімер з потрібною довжиною карбонового ланцюга. Розглянемо цей тип полімеризації на прикладі утворення поліетилену:



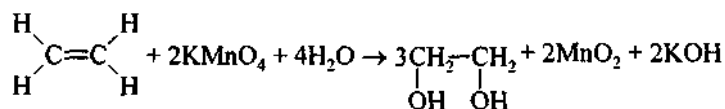
Окиснення.

Реакції окиснення для алкенів проходять різними способами.

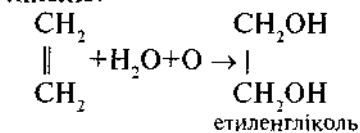
а) Г о р і н н я — енергійне окиснення киснем повітря, яке призводить до повного руйнування молекули алкену з утворенням діоксиду карбону (IV) і води:



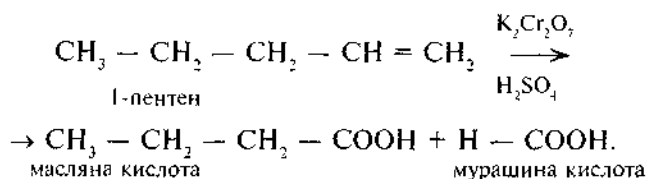
б) О к и с н е н н я р о з ч и н о м KMnO_4 в нейтральному або слабколужному середовищі. Дану реакцію називають реакцією Вагнера (1886), вона дає можливість відкрити в молекулах органічних речовин подвійний зв'язок. В результаті реакції розчин перманганату калію знебарвлюється або стає бурим (при надлишку KMnO_4 утворюється бурий осад MnO_2).



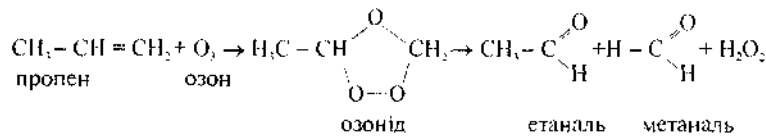
Тобто окислення етилену призводить до утворення двоатомного спирту етиленгліколю:



в). О к и с н е н н я х р о м о в о ю с у м і ш ш ю. При такому окисненні відбувається розрив подвійного зв'язку алкену, внаслідок чого утворюються дві групи речовин, що містять в своїх молекулах Оксиген, з меншою кількістю атомів Карбону в порівнянні з вихідною речовиною:



г) О з о н у в а н н я а л к е н і в. При дії озону на алкени утворюються кристалічні вибухонебезпечні речовини — озоніди. Останні можуть взаємодіяти з водою, утворюючи альдегіди або кетони (реакція Гаррісса, 1902—1904).



Методи ідентифікації. Хімічні методи. Алкени ідентифікують за знебарвленням розчину броду в тетрахлорометані (зникає червоне забарвлення) або за знебарвленням холодного розбавленого нейтрального розчину калій перманганату (фіолетове забарвлення зникає, і з'являється бурий осад манган(IV) оксиду [проба Байєра]).

Для характеристики алкенів, крім того, використовують їхню розчинність у холодній концентрованій сульфатній кислоті.

Визначити будову алкену можна за його розщепленням — озонолізом або окисненням перманганатом — з наступною ідентифікацією продуктів розщеплення.

Фізичні (спектральні) методи. В ІЧ-спектрах алкенів валентні коливання C=C зв'язків виявляються в області 1620—1680 см⁻¹.

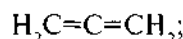
У спектрах ПМР сигнали олефінових протонів визначають при 5,4,3 — 6,0 м. ч. і вони різко відрізняються від сигналів насичених та ароматичних протонів.

2. Алкадієни: номенклатура, ізомерія, фізичні властивості, методи добування, реакції алкадієнів, методи ідентифікації

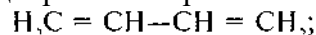
Алкадієнами, або дієновими вуглеводнями (дієнами, діоле-фінами), називаються ненасичені вуглеводні, в молекулах яких є два подвійних зв'язки.

За хімічною будовою алкадієни поділяють на три типи:

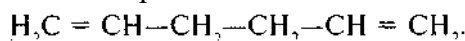
I тип — алкадієни з кумльованими зв'язками (алєни):



II тип — алкадієни із спряженими (кон'югованими) зв'язками; подвійні зв'язки в молекулі дієну відокремлені простим зв'язком:

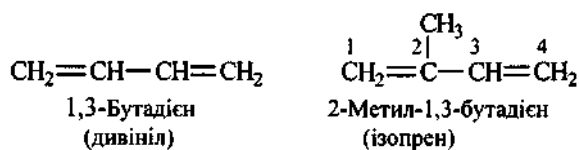


III тип — алкадієни з ізольованими зв'язками; подвійні зв'язки відокремлені в молекулі дієну двома і більше простими зв'язками:



Загальна формула C_nH_{2n-2}

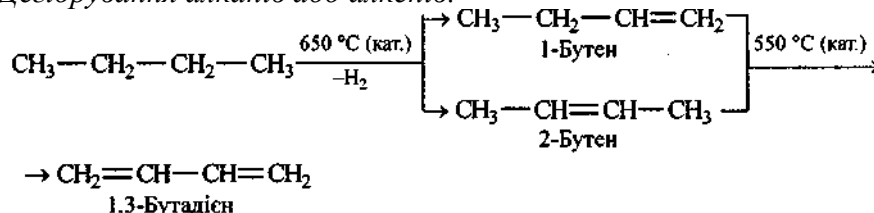
Згідно з номенклатурою ІУРАС алкадієни називають як алкени, змінюючи закінчення -ен на -дієн. Положення двох подвійних зв'язків позначається цифрами:



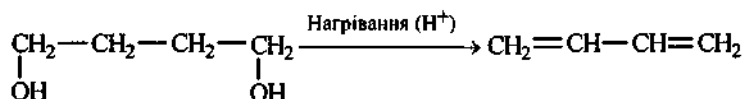
Деякі сполуки називають за тривіальною номенклатурою, наприклад дивініл, ізопрен.

Методи добування. Існує велика кількість різноманітних методів синтезу 1,3-дієнів.

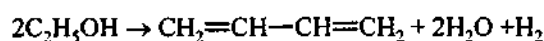
1. Дегідрування алканів або алкенів:



2. Дегідратація 1,2-, 1,3- або 1,4-діолів (двоатомних спиртів):

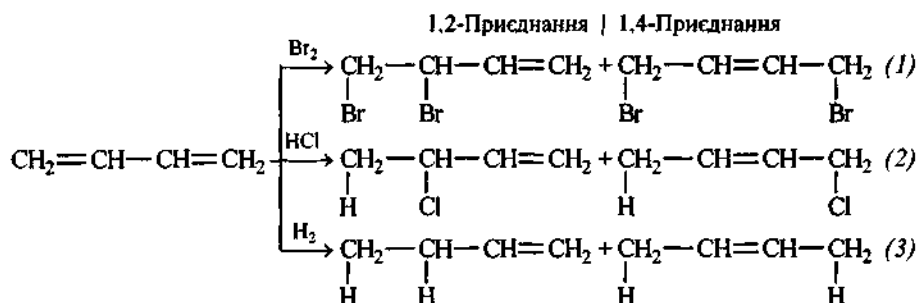


3. У колишньому СРСР був застосований промисловий синтез 1,3-бутадієну за методом С. В. Лебєдєва з етанолу за температури 400—500° над каталізатором MgO/ZnO:

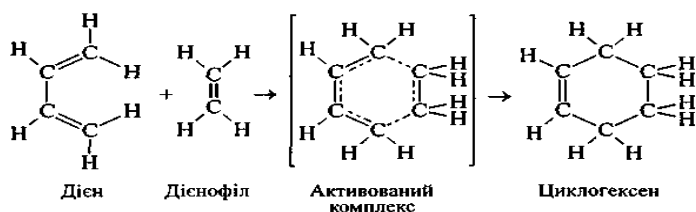


Реакції 1,3-дієнів..

Електрофільне приєднання. У разі електрофільного приєднання до 1,3-бутадієну, як правило, утворюється суміш продуктів 1,2- і 1,4-приєднання. Так, у реакції 1,3-бутадієну з бромом утворюється не тільки передбачений 3,4-дибром-1-бутен, а й також 1,4-дибром-2-бутен (7). Унаслідок дії HCl виділено не тільки 3-хлор-1-бутен, але також і 1-хлор-2-бутен (2). Гідрування зумовлює утворення як 1-бутену, так і 2-бутену (I). В усіх наведених реакціях часто утворюється здебільшого продукт 1,4-приєднання:



Реакція Дільса — Альдера (дієновий синтез, 1928 р.). За роботу в цій галузі О. Дільсу і К. Альдеру в 1950 р. була присуджена Нобелівська премія. 1,3-Дієни за відносно м'яких умов і з високим виходом реагують з так званими дієнофілами. *Дієнофілами* можуть бути різні сполуки, які містять зв'язки C=C, C=O або C=N. Реакція відбувається за схемою синхронного циклоприєднання з утворенням зв'язків між атомами C-1 і C-4 кон'югованої дієнової системи

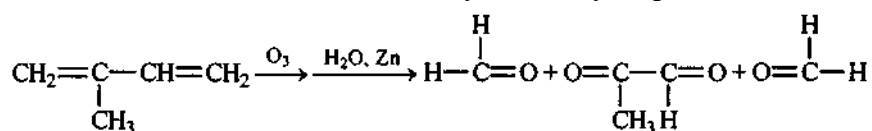


та атомами Карбону подвійного зв'язку дієнофілу, і виникає шестичленна циклічна сполука:

Полімеризація. Під час полімеризації дієнів утворюється продукт з великою кількістю ізольованих подвійних зв'язків.

Методи ідентифікації. *Хімічні методи.* Дієни, як і алкени, знебарвлюють розчин бром у тетрахлорометані без виділення бромоводню; вони знебарвлюють холодний нейтральний розбавлений розчин калій перманганату.

Встановити будову можна методами розщеплення, які використовувались під час дослідження алкенів. Озоноліз дієнів зумовлює утворення альдегідів і кетонів, наприклад:



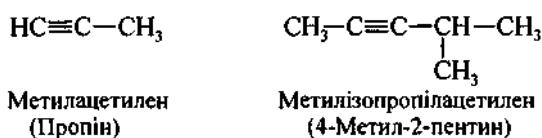
Фізичні (спектральні) методи. В УФ-спектрах довгохвильовий максимум зміщений порівняно з алкенами в область більшої довжини хвиль (батохромне зміщення).

В ІЧ-спектрах частота валентних коливань кон'югованих подвійних зв'язків C=C порівняно з ізольованими зв'язками змінюється і знаходиться в області 1580—1660 см⁻¹.

3. *Алкїни: номенклатура, ізомерія, фізичні властивості, методи добування, реакції алкїнів, методи ідентифікації*

Аліфатичні вуглеводні загальної формули C_nH_{2n-2}, які містять потрійний зв'язок C≡C, називаються алкїнами. За назвою простішого гомолога ацетилену ці сполуки раніш називали ацетиленами або ацетиленовими вуглеводнями.

Номенклатура. Для першого члена гомологічного ряду зберігається тривіальна назва ацетилен. Іноді алкіни простої будови розглядають як ацетилен, у якого один або обидва атоми Гідрогену заміщені на алкільні групи (раціональна номенклатура):



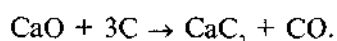
Для назви складніших алкінів користуються системою IUPAC. Правила побудови назви такі самі, як і для алканів і алкенів: назва алкінів утворюється заміною суфікса «ан» у назві відповідного насиченого вуглеводню на суфікс «ин» («ын»). За основу вибирають найдовший ланцюг, який містить потрійний зв'язок; положення замісників і" потрійного зв'язку позначають цифрами. Нумерація починається з атома Карбону, до якого ближче потрійний зв'язок. Потрійний зв'язок позначається номером першого з двох атомів Карбону потрійного зв'язку.

Фізичні властивості. Оскільки алкіни — малополярні сполуки, їхні фізичні властивості подібні до властивостей алканів і алкенів. Вони нерозчинні у воді, але добре розчиняються в звичайних органічних розчинниках з низькою полярністю: лігроїні, етері, бензені, тетрахлорометані. Густина їх менша густини води. Температура кипіння алканів зростає зі збільшенням кількості атомів Карбону;

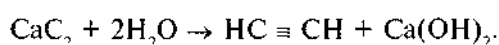
Методи добування:

Для одержання алкінів найчастіше використовують такі способи.

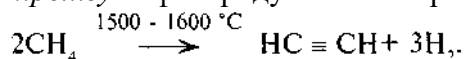
1. *Одержання ацетилену з карбїду кальцію* (Ф. Велер, 1862). Перш за все одержують карбїд кальцію. Для цього в електропечах при температурі близько 2500 °С нагрівають суміш вугілля (коксу) і негашеного вапна:



У спеціальних приладах внаслідок взаємодії карбїду кальцію і води утворюється ацетилен:



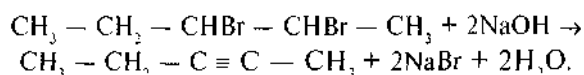
2. *Метод піролізу нафтопродуктів або горючих газів:*



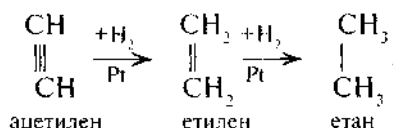
3. *Метод прямого синтезу алкінів з Гідрогену і Карбону* (П Бертло, 1862) широко використовується в промисловості. Для одержання ацетилену Гідроген пропускають в полум'я електричної дуги між двома вугільними електродами:



4. *Взаємодія дигалогенопохідних алканів із спиртовим розчином лугу* є загальним способом одержання алкінів, особливо гомологів ацетилену. Вихідною сировиною є дигалогенопохідні алканів, у молекулах яких є два атоми галогену біля одного карбонового або біля двох карбонових атомів:



Реакції алкінів. Реакції приєднання. *Гідрування.* Проходить легко в присутності каталізаторів (наприклад Pt, Pb). При цьому спочатку розривається один я-зв'язок, потім другий



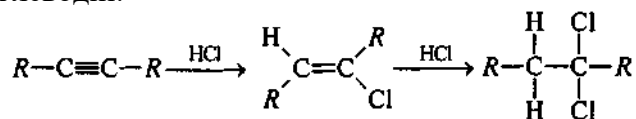
Приєднання галогенів.

. Атоми галогенів приєднуються за місцем потрійного зв'язку молекул алкінів з утворенням дигалогенопохідних (приєднання однієї молекули галогену) або тетрагалогенопохідних (приєднання двох молекул галогену) алкінів. Реакція протікає легко, але з меншою швидкістю, ніж у алкенів. На проміжній стадії реакції утворюються *транс-*

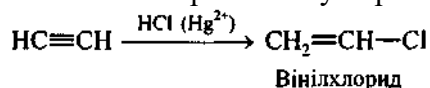


ізомери:

Приєднання галогеноводнів. Галогеноводні приєднуються до алкінів з утворенням вінілгалогенідів, з яких під час подальшої реакції утворюються гемінальні дигалогеноуглеводні:

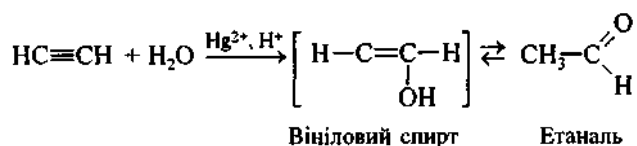


Особливе значення має реакція ацетилену з хлороводнем, яка здійснюється в газовій фазі за температури 150—200 °С та наявності солей Меркурію(II). Утворюється вінілхлорид, який є важливою сировиною у виробництві полівінілхлориду:

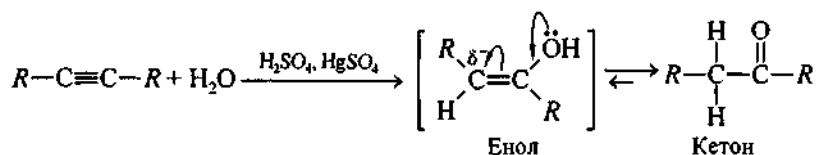


Вінілування. У розбавлених розчинах сульфатної кислоти за наявності солей Меркурію (II) алкіни приєднують воду (реакція гідратації).

. Розроблена російським хіміком М.Г. Кучеровим (1881), який встановив, що при дії на ацетилен водою в присутності каталізаторів (HgSO₄ або Hg(NO₃)₂) розривається потрійний зв'язок, приєднується молекула води і утворюється нестійкий ненасичений вініловий спирт, який в дальшому таутомеризується в оцтовий альдегід:

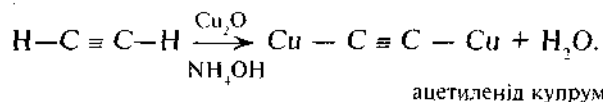
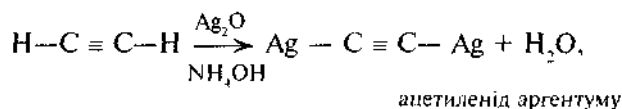


Приєднання молекули води гомологами ацетилену відбувається за правилом Марковникова, що призводить після ізомеризації ненасичених спиртів до утворення кетонів:

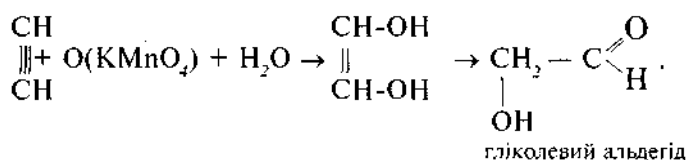


Утворені внаслідок реакції гідратації оцтовий альдегід та кетони є сировиною для одержання багатьох органічних сполук.

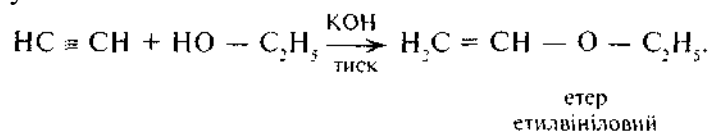
Реакції заміщення (одержання ацетиленідів). Гідроген, з'єднаний з карбоновим атомом потрійним зв'язком, рухливий і легко вступає в реакцію заміщення на метал з утворенням вибухонебезпечних речовин — ацетиленідів:



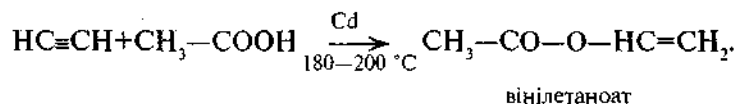
Реакція окиснення. Алкіни легко вступають в реакції окиснення. Так, взаємодія алкінів з KMnO₄ править за реакцію відкриття потрійного зв'язку. При цьому вмиль зникає фіолетове забарвлення і утворюється коричневий або бурий осад (якщов розчині був надлишок KMnO₄, утворюється MnO₂):



Приєднання спиртів (реакція Фаворського, 1906). При взаємодії зі спиртами, наявності каталізатора (KOH) та підвищених температурі і тиску утворюються алкілвінілові етери, полімери яких широко використовуються в різних галузях народного господарства, техніці і побуті:



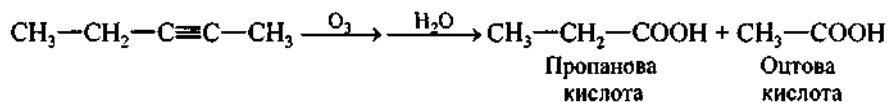
При взаємодії ацетилену з карбоновими кислотами в присутності каталізаторів (Cd або Zn) утворюються естери:



Вінілові етери (наприклад, етилвініловий етер) використовуються для одержання багатьох полімерів, клеїв та інших речовин, вінілові естери (зокрема вінілетаноат) — для виготовлення штучної шкіри, багатьох видів лаків і клеїв.

Методи ідентифікації. *Хімічні методи.* Алкіни дають такі самі характерні реакції, як і алкени; вони знебарвлюють розчин бром у CCl_4 ; знебарвлюють холодний нейтральний розчин калій перманганату; вони не окиснюються хромовим ангідридом.

Встановити будову алкінів можна озонолізом. У цьому разі утворюються карбонові кислоти:



Фізичні (спектральні) методи. В ІЧ-спектрах алкінів валентні коливання потрійного зв'язку $\text{C} \equiv \text{C}$ характеризуються смугою поглинання в області $2080\text{—}2280 \text{ см}^{-1}$.