**Лекция №4. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ
(АЛКИНЫ)**

**План**

1. Строение и изомерия алкинов.

2. Получение.

3. Физические свойства.

4. Химические свойства.

5. Применение.

**1. Строение и изомерия алкинов**

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются непредельные (ненасыщенные) углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь и имеющие общую формулу CnH2n-2. Родоначальником гомологического ряда этих углеводородов является ацетилен HCCH.
Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp-гибридизации. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными sp- орбиталями, оси которых расположены на одной линии под углом 180 друг к другу, а две p- орбитали остаются негибридными.



Рис. 1. sp- Гибридные орбитали двух атомов углерода в состоянии, предшествующем

образованию тройной связи

По одной из двух гибридных орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, приводя к образованию - связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь перекрывается с s- орбиталью атома водорода, образуя - связь С–Н.



Рис.2. Схематическое изображение строения молекулы ацетилена

(ядра атомов углерода и водорода на одной прямой,
две - связи между атомами углерода находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях)

Две негибридные p- орбитали каждого атома углерода, расположенные перпендикулярно друг другу и перпендикулярно направлению - связей, взаимно перекрываются и образуют две - связи. Таким образом, тройная связь характеризуется сочетанием одной - и двух - связей.

**Изомерия**

Алкинам свойственна изомерия углеродного скелета (начиная с C5H8), изомерия положения тройной связи (начиная с C4H6) и межклассовая изомерия с алкадиенами.

1. **Получение**
2. В промышленном масштабе для технических целей ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана.

2CH4  ––1500C  HCCH + 3H2

1. Алкины можно получить из дигалогенопроизводных парафинов отщеплением галогеноводорода при действии спиртового раствора щелочи. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома.

|  |
| --- |
| СH3–CH–CH2 + 2 KOH  ––этанол  CH3–CCH + 2KBr + 2H2O I I         Br    Br |

|  |
| --- |
|  Br ICH3–C–CH2–CH3 + 2KOH  ––этанол    CH3–CC–CH3(бутин-2) + 2KBr + 2H2O I          Br |

3)     Ацетилен получают также из ацетиленида (карбида) кальция при разложении его водой.

CaC2 + 2H2O  Ca(OH)2 + HCCH

1. **Физические свойства**

По физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. Температуры их плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы. В обычных условиях алкины С2–С3 – газы, С4–С16 – жидкости, высшие алкины – твердые вещества. Наличие тройной связи в цепи приводит к повышению температуры кипения, плотности и растворимости их в воде по сравнению с олефинами и парафинами. Физические свойства некоторых алкинов сведены в таблице.

Таблица 1. Физические свойства некоторых алкинов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название | Формула | tпл.,C | tкип.,C | d420 |
| Ацетилен | HCCH | -80,8 | -83,6 | 0,565 1 |
| Метилацетилен | CH3–CCH | -102,7 | -23,3 | 0,670 1 |
| Бутин-1 | C2H5–CCH | -122,5 |     8,5 | 0,678 2 |
| Бутин-2 | CH3–CC–CH3 | -32,3 |    27,0 | 0,691 |
| Пентин-1 | CH3–CH2–CH2–CCH | -98,0 |    39,7 | 0,691 |
| Пентин-2 | CH3–CH2–CC–CH3 | -101,0 |    56,1 | 0,710 |
| 3-Метилбутин-1 | CH3–CH–CCHI      CH3   | – |    28,0 | 0,665 |
| 1 При температуре кипения.2 При 0°C. |

1. **Химические свойства**

Для алкинов характерны все реакции присоединения, свойственные алкенам, однако у них после присоединения первой молекулы реагента остается еще одна - связь (алкин превращается в алкен), которая вновь может вступать в реакцию присоединения со второй молекулой реагента. Кроме того, "незамещенные" алкины проявляют кислотные свойства, связанные с отщеплением протона от атома углерода, составляющего тройную связь

 (С–Н).

**I.**   **Реакции присоединения**

1)     Гидрирование. Гидрирование алкинов осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью.

CH3–CCH(пропин)  ––t,Pd;H2•  CH3–CH=CH2(пропен)   ––t,Pd;H2  CH3–CH2–CH3(пропан)

2)     Галогенирование. Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на тройную связь). Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов.

HCCH  ––Br2  CHBr=CHBr(1,2- дибромэтен)  ––Br2  CHBr2–CHBr2(1,1,2,2- тетрабромэтан)

1. Гидрогалогенирование. Образующиеся продукты определяются правилом Марковникова.

CH3–CCH  ––HBr  CH3–CBr=CH2(2- бромпропен -1)  ––HBr  CH3–CBr2–CH3(2,2- дибромпропан)

4)     Гидратация (реакция Кучерова). Присоединение воды осуществляется в присутствии сульфата ртути. Эту реакцию открыл и исследовал в 1881 году М.Г.Кучеров.
Присоединение воды идет по правилу Марковникова, образующийся при этом неустойчивый спирт с гидроксильной группой при двойной связи (так называемый, енол) изомеризуется в более стабильное карбонильное соединение - кетон.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| C2H5–CCH + H2O  ––HgSO4  [C2H5– | C=CH2](енол)    C2H5– I    ****O**H** | C–CH3(метилэтилкетон) IIO |

В случае гидратации собственно ацетилена конечным продуктом является альдегид.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|   |   | OII |
| HCCH + H2O  ––HgSO4  [CH2=   | CH](енол)    CH3– I | C (уксусный альдегид) I |
|  | O | H |

5)     Полимеризация. Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:

a)      Под воздействием комплексных солей меди происходит димеризация и линейная тримеризация ацетилена.

HCCH  ––kat.HCCH  CH2=CH–CCH  ––kat.HCCH  CH2=CH–CC–CH=CH2

b)      При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля (реакция Зелинского) осуществляется циклическая тримеризация с образованием бензола.

**II.**  **Кислотные свойства**

Водородные атомы ацетилена способны замещаться металлами с образованием ацетиленидов. Так, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетиленид натрия.

HCCH  ––NaNH2  HCCNa + NH3

Ацетилениды серебра и меди получают взаимодействием с аммиачными растворами соответственно оксида серебра и хлорида меди.

HCCH + 2[Ag(NH3)2]OH AgCCAg + 4NH3 + 2H2O

Ацетилениды серебра, меди обладают исключительной взрывчатостью. Они легко разлагаются при действии соляной кислоты.

AgCCAg + 2HCl  HCCH­+ 2AgCl

Данным свойством ацетиленидов пользуются при выделении ацетиленовых углеводородов из смесей с другими газами.

1. **Применение**

При горении ацетилена в кислороде температура пламени достигает 3150C, поэтому ацетилен используют для резки и сварки металлов. Кроме того, ацетилен широко используется в органическом синтезе разнообразных веществ - например, уксусной кислоты, 1,1,2,2- тетрахлорэтана и др. Он является одним из исходных веществ при производстве синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров.

**Лекция №5. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ)**

**План**

1. Строение и классификация диеновых УВ.

2. Получение.

3. Физические свойства.

4. Химические свойства.

5. Применение.

**1. Строение и классификация диеновых УВ**

Диеновые углеводороды или алкадиены – это непредельные углеводороды, содержащие две двойные углерод - углеродные связи. Общая формула алкадиенов CnH2n-2.
В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены подразделяются на три типа:

1)     углеводороды с *кумулированными* двойными связями, т.е. примыкающими к одному атому углерода. Например, пропадиен или аллен CH2=C=CH2;

2)     углеводороды с *изолированными* двойными связями, т.е разделенными двумя и более простыми связями. Например, пентадиен -1,4 CH2=CH–CH2–CH=CH2;

3)     углеводороды с *сопряженными* двойными связями, т.е. разделенными одной простой связью. Например, бутадиен -1,3 или дивинил CH2=CH–CH=CH2, 2-метилбутадиен -1,3 или изопрен

|  |
| --- |
| CH2=С–CH=CH2.          I         CH3 |

Наибольший интерес представляют углеводороды с сопряженными двойными связями.
Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в sp2 - гибридном состоянии, что означает расположение этих атомов в одной плоскости и наличие у каждого из них одной p- орбитали, занятой одним электроном и расположенной перпендикулярно к упомянутой плоскости.

|  |  |
| --- | --- |
| http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch3_2-22/img002.gif a) | http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch3_2-22/img004.gif b) |
| Схематическое изображение строения молекул дидивинила (а) и вид модели сверху (b).Перекрывание электронных облаков между С1–С2 и С3–С4 больше, чем между С2–С3. |

p- Орбитали всех атомов углерода перекрываются друг с другом, т.е. не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами, но и также между вторым и третьим. Отсюда видно, что связь между вторым и третьим атомами углерода не является простой - связью, а обладает некоторой плотностью - электронов, т.е. слабым характером двойной связи. Это означает, что - электроны не принадлежат строго определенным парам атомов углерода. В молекуле отсутствуют в классическом понимании одинарные и двойные связи, а наблюдается делокализация - электронов, т.е. равномерное распределение - электронной плотности по всей молекуле с образованием единого - электронного облака.

Взаимодействие двух или нескольких соседних - связей с образованием единого - электронного облака, в результате чего происходит передача взаимовлияния атомов в этой системе, называется *эффектом сопряжения*.
Таким образом, молекула бутадиена -1,3 характеризуется системой сопряженных двойных связей.

1. **Получение**

Углеводороды с сопряженными двойными связями получают:

1. дегидрированием алканов, содержащихся в природном газе и газах нефтепереработки, при пропускании их над нагретым катализатором

CH3–CH2–CH2–CH3  ––600С;Cr2O3,Al2O3  CH2=CH–CH=CH2 + 2H2

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| CH3– | CH–CH2–CH3  ––600С;Cr2O3,Al2O3  CH2= ICH3 | C–CH=CH2 + 2H2 ICH3 |

2)     дегидрированием и дегидратацией этилового спирта при пропускании паров спирта над нагретыми катализаторами (метод акад. С.В.Лебедева)

2CH3CH2OH  ––450С;ZnO,Al2O3  CH2=CH–CH=CH2 + 2H2O + H2

1. **Физические свойства**

Бутадиен -1,3 – легко сжижающийся газ с неприятным запахом, tпл.= -108,9C, tкип.= -4,5C; растворяется в эфире, бензоле, не растворяется в воде.
2- Метилбутадиен -1,3 – летучая жидкость, tпл.= -146C, tкип.= 34,1C; растворяется в большинстве углеводородных растворителях, эфире, спирте, не растворяется в воде.

1. **Химические свойства**

Такая особенность в строении диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные реагенты не только к соседним углеродным атомам (1,2- присоединение), но и к двум концам сопряженной системы (1,4- присоединение) с образованием двойной связи между вторым и третьим углеродными атомами. Отметим, что очень часто продукт 1,4- присоединения является основным.
Рассмотрим реакции галогенирования и гидрогалогенирования сопряженных диенов.



Как видно, реакции бромирования и гидрохлорирования приводят к продуктам 1,2- и 1,4- присоединения, причем количество последних зависит, в частности, от природы реагента и условий проведения реакции.

Важной особенностью сопряженных диеновых углеводородов является, кроме того, их способность вступать в реакцию полимеризации. Полимеризация, как и у олефинов, осуществляется под влиянием катализаторов или инициаторов.
Она может протекать по схемам 1,2- и 1,4- присоединения.



**Полимеризация диеновых соединений**

В упрощенном виде реакцию полимеризации бутадиена -1,3 по схеме 1,4 присоединения можно представить следующим образом:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch3_2-22/img008.gif |   ––––   | http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch3_2-22/img009.gif .  |

В полимеризации участвуют обе двойные связи диена. В процессе реакции они разрываются, пары электронов, образующие - связи разобщаются, после чего каждый неспаренный электрон участвует в образовании новых связей: электроны второго и третьего углеродных атомов в результате обобщения дают двойную связь, а электроны крайних в цепи углеродных атомов при обобщении с электронами соответствующих атомов другой молекулы мономера связывают мономеры в полимерную цепочку.

Элементная ячейка полибутадиена представляется следующим образом:

 .

Как видно, образующийся полимер характеризуется *транс*- конфигурацией элементной ячейки полимера. Однако наиболее ценные в практическом отношении продукты получаются при стереорегулярной (иными словами, пространственно упорядоченной) полимеризации диеновых углеводородов по схеме 1,4- присоединения с образованием *цис*- конфигурации полимерной цепи. Например, *цис-* полибутадиен

 .

1. **Получение**

**Натуральный и синтетический каучуки**

Натуральный каучук получают из млечного сока (латекса) каучуконосного дерева гевеи, растущего в тропических лесах Бразилии.

При нагревании без доступа воздуха каучук распадается с образованием диенового углеводорода – 2- метилбутадиена-1,3 или изопрена. Каучук – это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4- присоединения с *цис*- конфигурацией полимерной цепи :



Молекулярная масса натурального каучука колеблется в пределах от 7**.**104 до 2,5**.**106.

*транс*- Полимер изопрена также встречается в природе в виде гуттаперчи.



Натуральный каучук обладает уникальным комплексом свойств: высокой текучестью, устойчивостью к износу, клейкостью, водо- и газонепроницаемостью. Для придания каучуку необходимых физико-механических свойств: прочности, эластичности, стойкости к действию растворителей и агрессивных химических сред – каучук подвергают вулканизации нагреванием до 130-140С с серой. В упрощенном виде процесс вулканизации каучука можно представить следующим образом :





Атомы серы присоединяются по месту разрыва некоторых двойных связей и линейные молекулы каучука "сшиваются" в более крупные трехмерные молекулы – получается резина, которая по прочности значительно превосходит невулканизированный каучук. Наполненные активной сажей каучуки в виде резин используют для изготовления автомобильных шин и других резиновых изделий.

В 1932 году С.В. Лебедев разработал способ синтеза синтетического каучука на основе бутадиена, получаемого из спирта. И лишь в пятидесятые годы отечественные ученые осуществили каталитическую стереополимеризацию диеновых углеводородов и получили стереорегулярный каучук, близкий по свойствам к натуральному каучуку. В настоящее время в промышленности выпускают каучук, в котором содержание звеньев изопрена, соединенных в положении 1,4, достигает 99%, тогда как в натуральном каучуке они составляют 98%. Кроме того, в промышленности получают синтетические каучуки на основе других мономеров – например, изобутилена, хлоропрена, и натуральный каучук утратил свое монопольное положение.