Лекция 3. Алифатические системы, содержащие π связи

План лекции:

1. *Алкены. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура.*
2. *Природа двойной связи.*
3. *Методы получения.*
4. *Химические свойства.*
5. *Реакции электрофильного присоединения. Правило В.В. Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты.*
6. *Алкины. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура.*
7. *Методы синтеза алкинов.*
8. *Химические свойства.*
9. *Алкадиены. Классификация, изомерия, номенклатура.*
10. *Методы синтеза. Химические свойства.*
11. *Бутадиен-1,3, особенности строения и свойств.*
12. *Натуральный и синтетический каучуки.*
13. *Реакция Дильса-Альдера.*

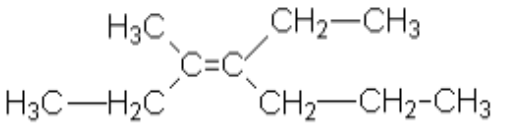
1. Алкены. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура.

Алкены (олефины) - углеводороды, в молекулах которых содержится одна двойная углерод-углеродная связь >C=C< между атомами углерода в sp^2-состоянии, а все остальные атомы углерода находятся в sp^3 - состоянии.

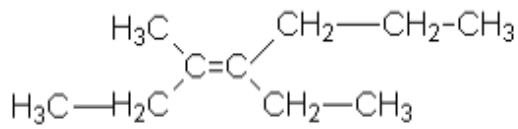
Алкены образуют гомологический ряд соединений, состав которых выражается эмпирической формулой $\mathbf{C_nH_{2n}}$.

Изомерия и номенклатура алкенов

Структурная изомерия алкенов начинается с четвертого члена ряда, однако, число структурных изомеров по сравнению с соответствующими алканами значительно больше. Это связано с тем, что структурная изомерия алкенов определяется дополнительным фактором: положением двойной связи углеродной цепи. У алкенов проявляется и другой вид изомерии - пространственная (геометрическая) или цис-транс-изомерия. Так как свободного вращения по двойной связи не происходит, определенные заместители могут фиксироваться по одной стороне двойной связи (цис-изомер), или по противоположным сторонам (транс-изомер):

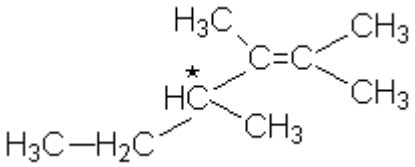


Z - 3-метил-4-этилгептен-2
(цис-изомер)



E - 3-метил-4этилгептен-2
(транс-зомер)

Наличие в молекулах алкенов третичных углеводородных атомов с четырьмя различными заместителями обусловливает их хиральность и, как следствие, наличие стереоизомеров.



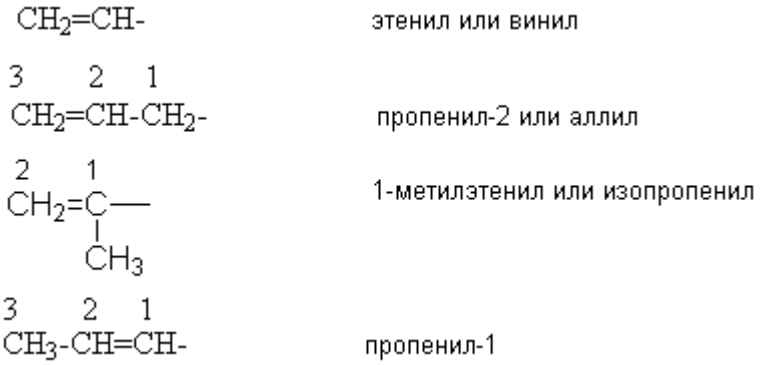
Название алкенов по номенклатуре IUPAC образуются из названий аналогично построенных алканов заменой окончания "ан" на "ен" указанием цифрой местоположения двойной связи .

В качестве родоначальной структуры выбирается самая длинная углеродная цепь, содержащая двойную связь. Нумерация атомов углерода в родоначальной структуре начинается с конца, к которому ближе расположена двойная связь.

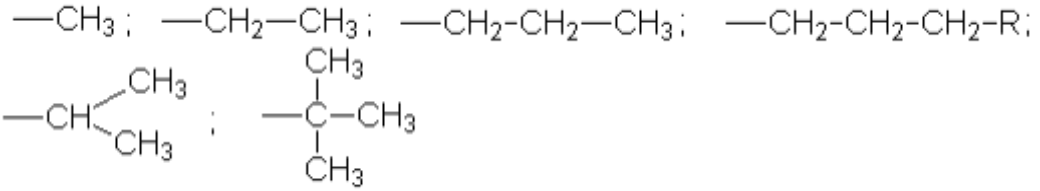
Иногда употребляется тривиальные и старые рациональные названия алкенов. Так, по рациональной номенклатуре алкены рассматриваются как результат замещения атомов водорода в этилене на алкильные группы.

Формула	**Название IUPAC (рациональная)**	**Рациональная номенклатура**	**Тривиальное название**
$CH_2=CH_2$	этен	—	этилен
$CH3-CH=CH_2$	пропен	метилэтилен	пропилен
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	1-бутен	этилэтилен	бутилен
$CH_3-CH=CH-CH_3$	2-бутен	симм. диметилэтилен	псевдобутилен
$CH_2=C(CH_3)_2$	2-метилпропен	несимм. диметилэтилен	изобутилен
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	1-пентен	пропилэтилен	амилен
$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$	2-пентен	симм. метилэтилен	—
$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$	3-метил-2-бутен	изопропилэтилен	—
$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_3$	2-метил-1-бутен	несимм. метилэтилэтилен	—

Названия остатков алкенов (алкенильных групп) образуют присоединением к названию алкена суффикса "ил". Некоторые остатки алкенов сохраняют тривиальные названия:



Для обозначения геометрических изомеров используется Z, E- номенклатура, согласно которой обозначения Z используется для цис-изомеров, а E - для транс-изомеров. Обозначения Z и E- выбираются по пространственному расположению самых старших групп. Старшинство углеводородных заместителей увеличивается в ряду:



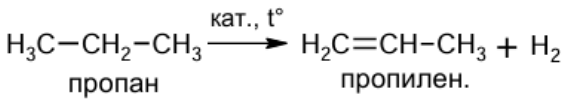
Чтобы отнести изомер к Z- или E- ряду необходимо среди четырех заместителей у двойной связи найти два самых старших. Если оба старших заместителя расположены по одну сторону плоскости, в которой лежит двойная связь, изомер относится к Z-ряду, в противном случае к E-ряду. (см. пример названий выше).

Методы получения алкенов

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ

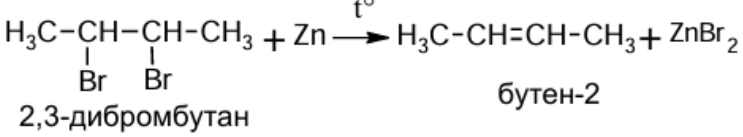
В промышленности алкены в больших количествах получают в процессах переработка нефти, в частности, при крекинге алканов.

Другим важным промышленным способом получения алкенов является **дегидрирование алканов.** В качестве катализаторов этого процесса используют металлы платиновой группы (Pt, Pd, Ni) или Cr_2O_3, нанесенный на пористый инертный носитель. Температура варьируется от 300 до 600 оС:

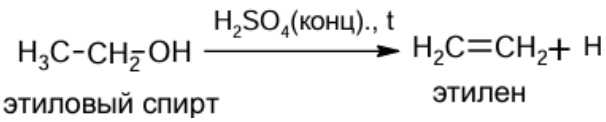


ЛАБОРАТОРНЫЕ СПОСОБЫ

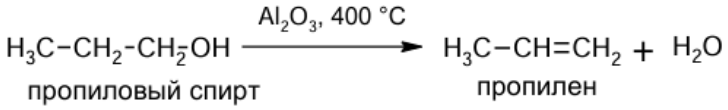
Дегалогенирование протекает при действии активных металлов (цинковой пыли, магниевой стружки) на дигалогензамещенные алканы, атомы галогенов в молекулах которых расположены у соседних атомов углерода:



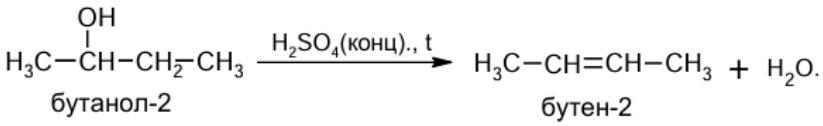
Дегидратация спиртов происходит при нагревании их с концентрированной серной кислотой. В случае этилового спирта температуру поддерживают не ниже 170 ◦С (при более низких температурах в этих же условиях преимущественно образуются простые эфиры):



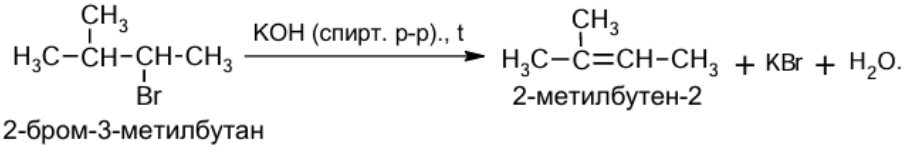
Для проведения этой реакции используют и другие водоотнимающие вещества, например, оксид алюминия:



Гидроксильная группа и атом водорода отщепляются от соседних атомов углерода, при этом выполняется правило Зайцева: атом водорода отщепляется преимущественно от наименее гидрированного атома углерода. Так, при дегидратации бутанола-2 основным продуктом реакции является бутен-2:



Дегидрогалогенирование с образованием алкенов происходит при нагревании моногалогензамещенных алканов со спиртовыми растворами щелочей. Эта реакция, как и дегидратация, протекает в соответствии с правилом Зайцева:



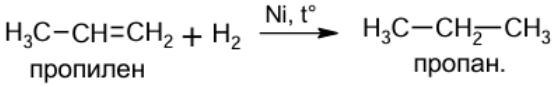
Химические свойства

Благодаря присутствию двойной связи алкены гораздо более химически активны, чем алканы. Именно двойная связь является реакционным центром их молекул. Для алкенов наиболее характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Гидрирование

Присоединение водорода (гидрирование) алкенов протекает в присутствии металлических катализаторов (никель, платина, палладий) и приводит к образованию алканов:

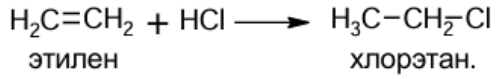


Обычно для проведения бромирования алкенов используют раствор брома в воде – бромную воду. В ходе реакции оранжево-бурая окраска, характерная для бромной воды, исчезает, происходит ее обесцвечивание. Эта реакция является качественной на непредельные углеводороды, в том числе на алкены.

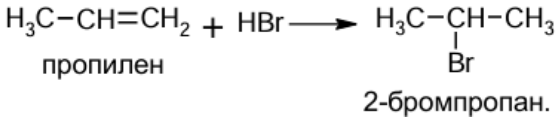
Галогенирование, а также гидрогалогенирование и гидратация алкенов протекают по ионному механизму с образованием в качестве промежуточной частицы карбокатиона.

Гидрогалогенирование

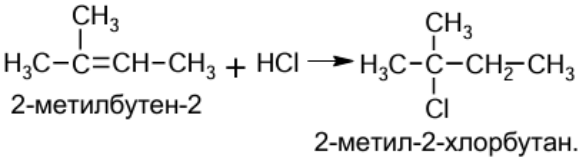
При взаимодействии алкенов с галогеноводородами (хлороводородом, бромоводородом) образуются галогензамещенные алканы:



При присоединении галогеноводородов к несимметричным алкенам выполняется правило Марковникова: атом водорода преимущественно присоединяется к более гидрированному атому углерода при двойной связи. Так, основным продуктом реакции пропилена с бромоводородом является 2-бромпропан (1-бромпропан образуется лишь в незначительных количествах):



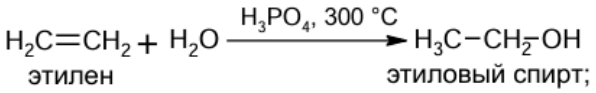
Приведем еще один пример реакции гидрогалогенирования, протекающей по правилу Марковникова:

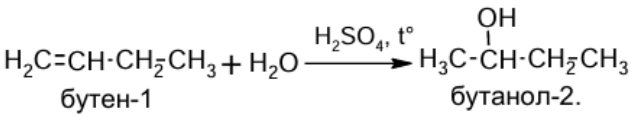


Важно понимать, что правило Марковникова не универсально: оно применимо только в том случае, если молекула алкена не содержит никаких более электроотрицательных, чем углерод, атомов, а реакция присоединения протекает по ионному механизму (можно дать приложение 2 об обращении правила Марковникова).

Гидратация

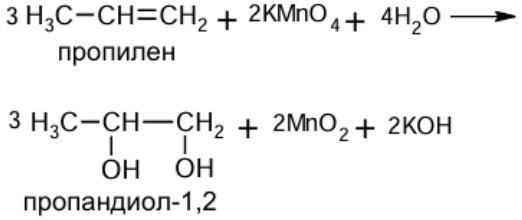
Присоединение воды к алкенам – гидратация - протекает в присутствии разбавленных серной или фосфорной кислот и приводит к образованию спиртов. Эта реакция также протекает в соответствии с правилом Марковникова:





РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

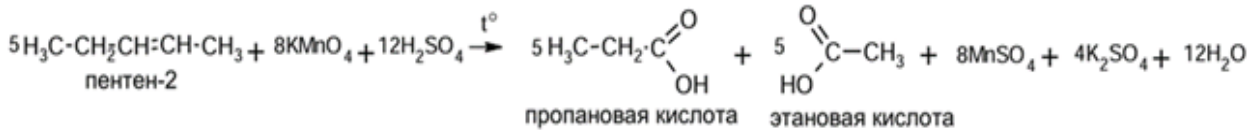
Алкены, в отличие от алканов, легко подвергаются действию различных окислителей. При действии на алкены водного или слабощелочного раствора перманганата калия протекает мягкое окисление. При этом двойная связь C=C превращается в простую (разрывается только π-связь) и образуются двухатомные спирты:



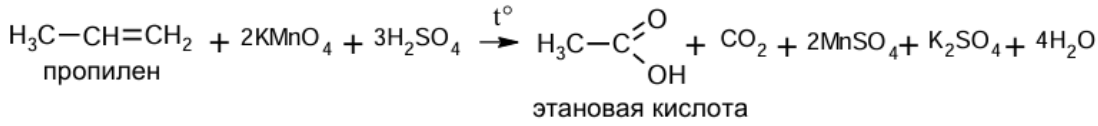
Для проведения этой реакции нагревания не требуется. В ходе ее наблюдается исчезновение характерной фиолетовой окраски перманганата калия и образуются коричневые хлопья диоксида марганца. Говорят, что алкены обесцвечивают водный

раствор перманганата калия на холоду. Это еще одна качественная реакция на наличие двойной связи.

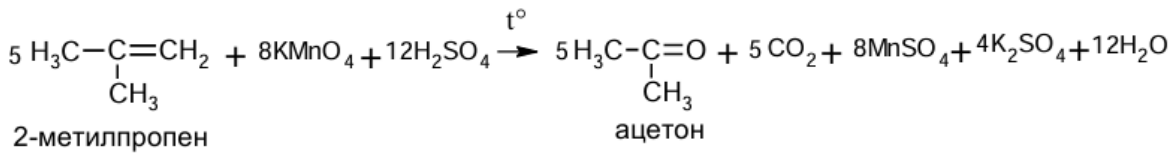
При более энергичном окислении – действии перманганата калия в кислой среде при нагревании – протекает жесткое окисление алкенов. При этом происходит расщепление молекулы по месту двойной связи с образованием смеси карбоновых кислот:



Если двойная связь концевая, то одним из продуктов окисления алкена будет углекислый газ:

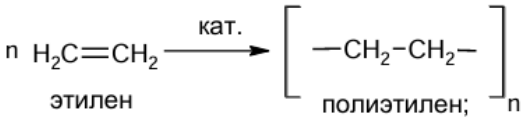


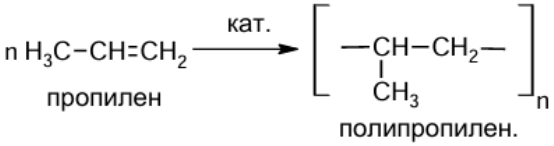
Если же у атома углерода, образующего двойную связь, имеется дополнительный углеводородный заместитель, и нет атома водорода, то в результате его окисления образуется не карбоновая кислота, а кетон:



ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Молекулы алкенов при воздействии различных инициирующих факторов (например, повышении давления, УФ-облучении, действии органических перекисей) или в присутствии катализаторов способны соединяться друг с другом, образуя длинные цепи – молекулы полимеров:





Молекула полимера состоит из многократно повторяющихся простейших фрагментов – элементарных звеньев. При записи формулы полимера элементарное звено заключают в скобки и индексом n указывают степень полимеризации. Полимеризацией алкенов и их производных получают ценные материалы, например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид (ПВХ) и др.

Алкины

Алкины – углеводороды ациклического ряда, содержащие в своей структуре два атома углерода, связанные между собой тремя связями, а оставшиеся валентности этих атомов могут быть затрачены на образование связей с другими атомами углерода или атомами водорода.

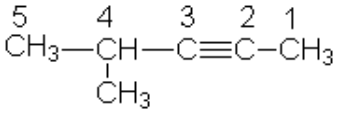
Алкины образуют гомологический ряд соединений, выраженных общей формулой $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$. Первый член гомологического ряда – этин или ацетилен.

Изомерия и номенклатура

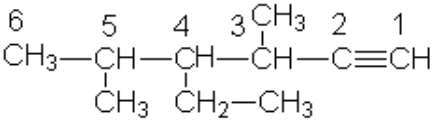
Согласно IUPAC названия алкинов образуют, заменяя в названиях алканов

суффикс “-ан” на “-ин”. В качестве родоначальной структуры выбирают самую длинную цепь, содержащую тройную связь. Нумерацию этой цепи начинают с того конца, к которому ближе находится тройная связь.

Примеры



4-метил-пентин-2



3,5-диметил-4-этил-гексин-1

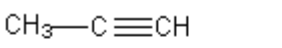
Названия остатков алкинов образуют, присоединяя суффикс –ил к названию алкина:

$HC\equiv C$- этинил

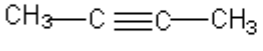
CH_3-$C\equiv C$- пропинил-1

$HC\equiv C$-CH_2- пропинил-2.

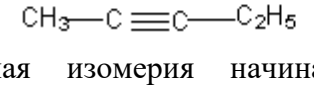
В рациональной номенклатуре замещенные алкины рассматриваются как производные ацетилена:



метилацетилен



диметилацетилен

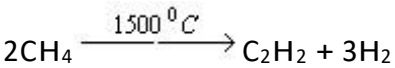


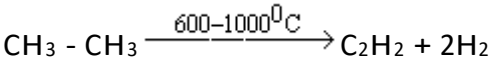
метилэтилацетилен

Структурная изомерия начинается с 4-го “С”, изомерия, связанная с изомерией углеродного скелета начиная с 5 “С”. По числу изомеров ацетиленовые углеводороды занимают промежуточное положение между алканами и алкенами.

Методы синтеза алкинов

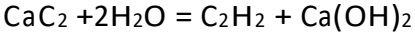
1. *Реакции пиролиза метана или этана*



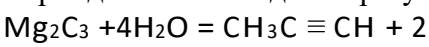


При пиролизе метана необходимо строго выдерживать время реакции. Для этого используется “закалка” - быстрый ввод на выходе реакционной зоны воды.

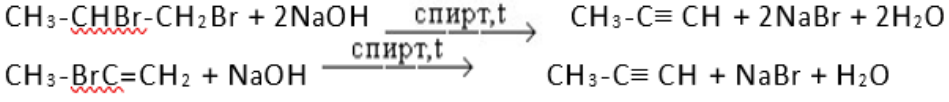
2. *Карбидный метод*



Аналогично реагируют карбиды стронция и бария SrC_2, BaC_2. Карбид магния с водой образует пропин



3. *Реакции нуклеофильного отщепления дигалогеналканов и моногалогеналкенов.*



Химические свойства

Алкины - ненасыщенные углеводороды, легко вступающие в реакции присоединения. Реакции замещения для них не характерны.

Гидрирование

Водород присоединяется к атомам углерода, образующим тройную связь.

Пи-связи (π-связи) рвутся, остается единичная сигма-связь (σ-связь).

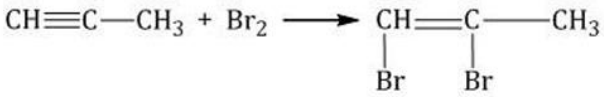
$CH{\equiv}CH + 2H_2 \rightarrow$ (t, Ni) $CH_3\text{-}CH_3$ (в реакции участвует 2 моль водорода)

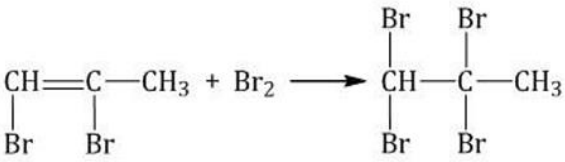
Или $C_2H_2+2H_2 \rightarrow C_2H_6$

Галогенирование

Реакция с бромной водой является качественной для непредельных соединений, содержащих двойные (и тройные) связи. В ходе такой реакции бромная вода обесцвечивается, что указывает на присоединение его по кратным связям к органическому веществу.

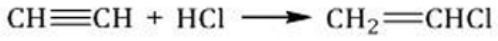
Например, при бромировании пропина сначала образуется 1,2-дибромпропен, а затем — 1,1,2,2 тетрабромпропан.

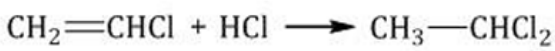




Гидрогалогенирование

Алкины вступают в реакции гидрогалогенирования, протекающие по типу присоединения. Например, при взаимодействии хлороводородом образуется хлорэтен, а затем 1,1-дихлорэтан.

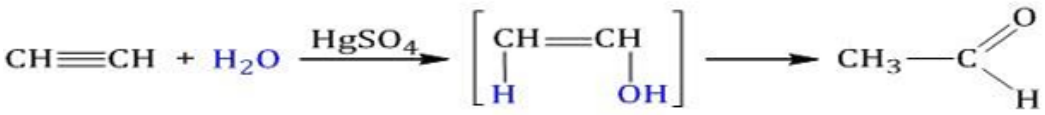




Гидрогалогенирование протекает по правилу Марковникова, в соответствии с которым атом водорода присоединяется к наиболее гидрированному, а атом галогена - к наименее гидрированному атому углерода.

Реакция Кучерова

Реакцией Кучерова называют гидратацию ацетиленовых соединений с образованием карбонильных соединений. Открыта русским химиком М.Г. Кучеровым в 1881 году. Катализатор - соли ртути Hg2+.



или $C_2H_2+H_2O \rightarrow CH_3\text{-}COH$

Только в реакции с ацетиленом образуется уксусный альдегид. Во всех остальных реакциях (с гомологами ацетилена) образуются кетоны.

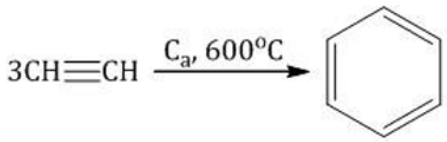
Окисление

При горении алкины, как и все органические соединения, сгорают с образование углекислого газа и воды - полное окисление.

$2CH{\equiv}CH + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$

Реакция Н.Д. Зелинского (тримеризация ацетилена)

Данная реакция протекает при пропускании ацетилена над активированным углем при t = 400°C. В результате образуется ароматический углеводород - бензол.



или $3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$

Образование солей алкинов

В случае если тройная связь прилежит к краевому атому углерода, то имеющийся у данного атома водород может быть замещен атомом металла. Реакция аммиачного раствора серебра и ацетилена - качественная реакция, в ходе которой выпадает осадок ацетиленида серебра.



Алкадиены

Углеводороды с открытой цепью, содержащие две двойные связи, называются алкадиенами.

Общая формула диеновых углеводородов $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$

В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают следующие типы алкадиенов. Если двойные связи располагаются у одного атома углерода, то они называются алкадиенами – 1,2 или алленами, например:

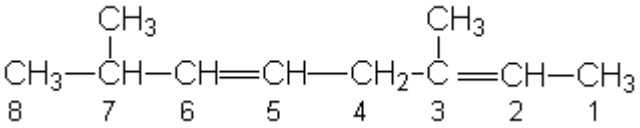
$CH_2=C=CH_2$ пропадиен–1,2, аллен, а расположенные таким образом двойные связи называются **кумулированными.**

Если между двумя двойными связями находится одна одинарная связь, то такие алкадиены называются алкадиенами-1,3 или **сопряженными** диенами, например,

$CH_2=CH–CH=CH_2$ бутадиен-1,3.

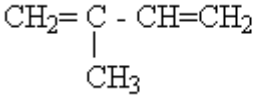
Алкадиены с **изолированными** связями - такие алкадиены, у которых две двойные связи разделены двумя или более одинарными углерод-углеродными связями.

При наименовании алкадиенов используют номенклатуру IUPAC и тривиальные названия. Согласно номенклатуре IUPAC, родоначальная структура представляет собой самую длинную углеродную цепь, содержащую обе двойные связи. Нумерация этой цепи начинается с конца, которому соответствует меньшая сумма локантов. Название диена производится от корня родоначальной структуры путем добавления к нему суффикса “диен” с указанием положения двойных связей в цепи, например 3,7–диметилоктадиен– 2,5.



За рядом первых алкадиенов устойчиво сохраняются тривиальные названия:

$CH_2=CH–CH=CH_2$ дивинил



$CH_2=C=CH_2$ аллен

$CH_3CH=C=CH_2$ метилаллен

$CH_3–CH=CH–CH=CH_2$ пиперилен

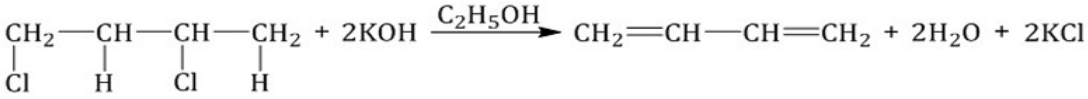
Наиболее важными с научной и практических точек зрения являются алкадиены–1,3. Поэтому им в данном разделе уделяется наибольшее внимание.

Методы синтеза алкадиенов

Алкадиены получают несколькими способами:

1.Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

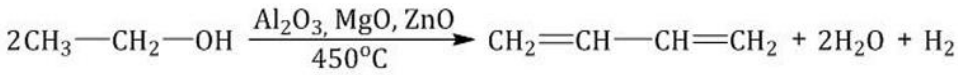
В результате реакции молекулы алкана, содержащей два атома галогена, со спиртовым (!) раствором щелочи получается алкадиен. В зависимости от положения галогенов возможны разные варианты.



2.Синтез С.В. Лебедева

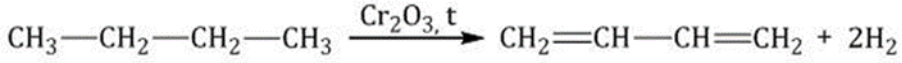
Нагревание этанола в присутствии катализатора (смесь оксидов Al2O3, MgO, ZnO) – это промышленный способ получения дивинила из этанола (синтез Лебедева).

При этом образуются бутадиен-1,3, вода и водород:

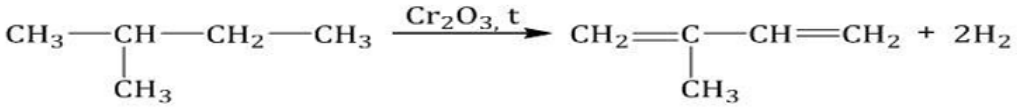


3.Дегидрирование алканов

Отщепление водорода от бутана — это промышленный способ получения дивинила. Реакция протекает при нагревании в присутствии оксида хрома (III):



Изопрен получают каталитическим дегидрированием изопентана (2 метилбутана):



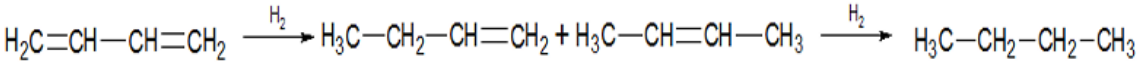
Химические свойства алкадиенов

Алкадиены - ненасыщенные углеводороды, легко вступающие в реакции присоединения.

Реакции замещения для них не характерны.

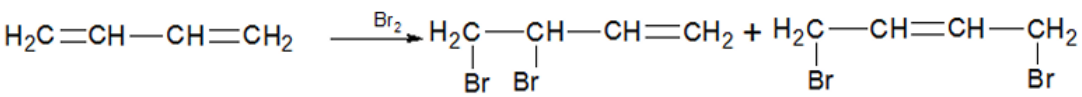
1.Гидрирование

Водород присоединяется к атомам углерода, образующим двойную связь. Пи-связь (π-связь) рвется, остается единичная сигма-связь (σ-связь). Образуются продукты 1,2- и 1,4-присоединения:



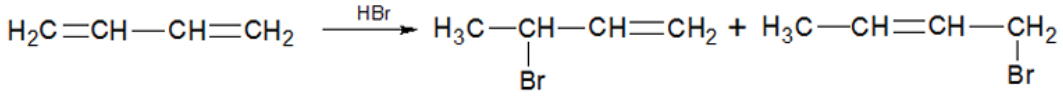
2.Галогенирование

Реакция с бромной водой является качественной для непредельных соединений, содержащих двойные (и тройные) связи. В ходе такой реакции бромная вода обесцвечивается, что указывает на присоединение брома по кратным связям к органическому веществу.



3.Гидрогалогенирование

Алкадиены вступают в реакции гидрогалогенирования, протекающие по типу присоединения.



Гидрогалогенирование протекает по правилу Марковникова, в соответствии с которым атом водорода присоединяется к наиболее гидрированному, а атом галогена - к наименее гидрированному атому углерода.

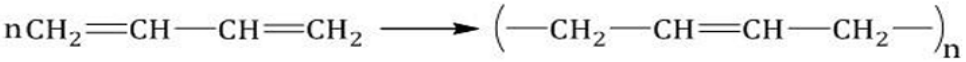
4.Окисление

При горении алкадиены, как и все органические соединения, сгорают с образованием углекислого газа и воды - полное окисление.

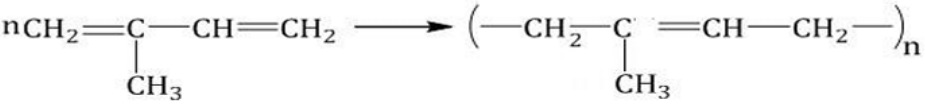
$2CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + 11O_2 \rightarrow 8CO_2 + 6H_2O$

Полимеризация

Полимеризация - цепная реакция синтеза полимеров, при котором молекула полимера образуется путем последовательного соединения молекул мономеров. Индекс "n", степень полимеризации, обозначает число мономерных звеньев, которые входят в состав полимера. Продукт полимеризации дивинила (бутадиена) называется искусственным каучуком:



При полимеризации изопрена образуется природный (натуральный) каучук:



Контрольные вопросы:

1. Какие углеводороды называются непредельными?
2. Какие непредельные УВ называются алкенами?
3. Укажите валентное состояние и тип гибридизации орбиталей атомов углерода, связанных двойной связью в молекулах алкенов.

Рекомендуемая литература:

1. Москва, В. В. Органическая химия: базовые принципы: учебник для вузов / В. В. Москва. — 2-е изд. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 143 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-09419-0. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/585896/p.28

2. Гаршин, А. П. Органическая химия: учебное пособие для вузов / А. П. Гаршин. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 189 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20434-6. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/584325/p.3

3. Каминский, В. А. Органическая химия: учебник для вузов / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 583 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20926-6. — Текст: электронный — URL: https://urait.ru/bcode/590051/p.528.

4. Слабко, О. Ю. Органическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / О. Ю. Слабко. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 100 с. — ISBN 978-5-507-

53553-8. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: https://e.lanbook.com/book/508910.

5. Реутов, О.А. и др. Органическая химия: В 4-х ч. /О.А. Реутов, А.И Курц, К.П. Бутин.- 3-е изд.- М.:БИНОМ, 2011.