

Лекция № 15

Предельные углеводороды. Алканы.

Если присмотреться к поверхности заросшего пруда, болота или другого водоёма, можно заметить, как на поверхность поднимаются пузырьки газа. С давних пор люди называли его болотным газом. И только в 1785 году французский химик Клод Луи Бертолле (открывший бертолетову соль) установил, что в состав болотного газа входят два элемента – углерод и водород. Впоследствии было выяснено, что в этом соединении на один атом углерода приходится четыре атома водорода, молекулярная формула вещества CH_4 . Болотный газ получил название «метан». Откуда берётся этот газ в природе? Незримо для человека работает природная лаборатория микроорганизмов. Особые бактерии без доступа воздуха разлагают клетчатку отмерших растений. Этот процесс играет огромную роль в круговороте углерода в природе.

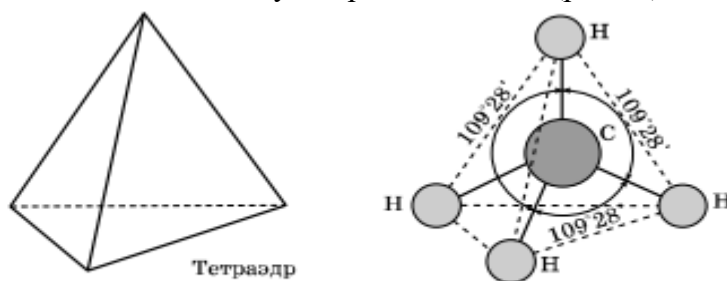
В 30-х годах XIX века немецкий химик К. Райхенбах выделил из буковой смолы смесь высших насыщенных углеводородов. Считая, что он получил индивидуальное вещество, Райхенбах назвал его *парафином*. Это слова в переводе с латинского означает *не обладающий сродством*. Действительно, полученное вещество при обычных условиях не взаимодействовало с кислотами и щелочами, было устойчиво к окислению. К середине XIX века химикам стали известны и другие углеводороды, имеющие подобное строение: этан, пропан, бутан, гексан. Все они имели свойства подобные веществу, полученному Райхенбахом, поэтому в 1868 году английский химик Х. Уэйтс предложил объединить их в общий класс и назвать **парафинами**.

Простейшим представителем класса «Алканов» является метан CH_4

Алканы – (предельные или насыщенные углеводороды, парафины) – углеводороды, атомы углерода в которых соединены простыми связями. Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Пространственное строение молекул.

Атомы углерода в алканах находятся в состоянии sp^3 – **гибридизации**. Молекула метана имеет форму тетраэдра. Тетраэдр – это пирамида, в основании которой лежит равносторонний треугольник. В центре тетраэдра находится атом углерода, а все его четыре валентности направлены к вершинам тетраэдра. Физическими методами исследования установлено, что валентные углы равны $109^\circ 28'$ (рис. 1.)



Схематическое изображение молекулы метана

Рис. 1. Тетраэдрическое строение метана

S-связи между атомами H и C прочные, практически неполярные. Атомы вокруг простых связей постоянно вращаются. Поэтому молекулы алканов могут принимать разные формы. При этом длина связи и угол между связями остаются постоянными.

Номенклатура предельных углеводородов.

Гомологический ряд алканов

Алканы, имея общую формулу C_nH_{2n+2} , представляют собой ряд родственных соединений с однотипной структурой, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на постоянную группу атомов ($-CH_2-$). Такая последовательность соединений называется гомологическим рядом (от греч. *homolog* – сходный), отдельные члены этого ряда – гомологами, а группа атомов, на которую различаются соседние гомологи, – гомологической разностью.

Гомологический ряд алканов легко составить, прибавляя каждый раз к предыдущей цепочке новый атом углерода и дополняя его оставшиеся валентности до 4-х атомами водорода. Другой вариант – добавление в цепь группы $-CH_2-$.

Гомологичные алканы могут образовывать изомеры. Чем больше атомов углерода, тем больше вариантов изомеров. Первые три алкана (метан, этан, пропан) изомеров не образуют. Бутан, пентан, гексан имеют только структурные изомеры. У бутана их два: н-бутан и изобутан. Пентан образует н-пентан, изопентан, неопентан. Гексан имеет пять изомеров.

Виды изомерии для алканов:

Изомерия – явление существования соединений, которые имеют одинаковый состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение. Такие соединения называются изомерами.

Различия в порядке соединения атомов в молекулах (т. е. в химическом строении) приводят к структурной изомерии. Строение структурных изомеров отражается структурными формулами. В ряду алканов структурная изомерия проявляется при содержании в цепи 4-х и более атомов углерода, т. е. начиная с бутана C_4H_{10} .

Первые четыре члена ряда алканов имеют исторически сложившиеся названия. Рис. 2.

| Молекулярная формула | Название вещества | Корень – основа названия | Формула углеводородного заместителя | Название углеводородного заместителя |
|----------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| CH_4 | Метан | Мет- | CH_3 | Метил |
| C_2H_6 | Этан | Эт- | C_2H_5 | Этил |
| C_3H_8 | Пропан | Проп- | C_3H_7 | Пропил |
| C_4H_{10} | Бутан | Бут- | C_4H_9 | Бутил |
| C_5H_{12} | Пентан | Пент- | C_5H_{11} | Пентил |
| C_6H_{14} | Гексан | Гекс- | C_6H_{13} | Гексил |
| C_7H_{16} | Гептан | Гепт- | C_7H_{15} | Гептил |
| C_8H_{18} | Октан | Окт- | C_8H_{17} | Октил |
| C_9H_{20} | Нонан | Нон- | C_9H_{19} | Нонил |
| $C_{10}H_{22}$ | Декан | Дек- | $C_{10}H_{21}$ | Децил |

Рис. 2 Названия неразветвленных алканов

Названия неразветвленных алканов с пятью и более атомами углерода в молекуле образованы от греческих числительных, отражающих это число атомов углерода.

Суффикс **-ан** показывает принадлежность вещества к насыщенным соединениям.

Составляя названия разветвленных алканов по номенклатуре ИЮПАК, в качестве основной цепи выбирают цепь, содержащую максимальное число атомов углерода.

Основную цепь нумеруют таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера. Если цепей одинаковой длины несколько, то главной выбирают цепь, содержащую наибольшее число заместителей. В начале названия указывают цифры — номера атомов углерода, при которых находятся заместители. Если при данном атоме находятся несколько заместителей, то соответствующий номер в названии повторяется дважды через запятую (2,2-). После номера через дефис указывают количество заместителей (**ди** — два, **три** — три, **тетра** — четыре, **пента** — пять) и название заместителя (метил, этил, пропил). Затем без пробелов и дефисов — название главной цепи. См.рис. 3—5.

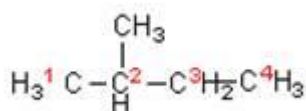


Рис. 3. 2-метилбутан

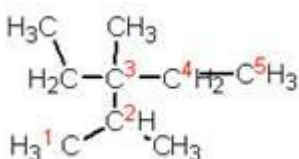


Рис. 4. 2,3-диметил-3-этилпентан

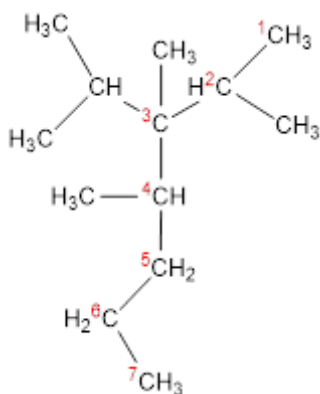


Рис. 5

2,3,4-триметил-3-изопропилгептан

Физические свойства алканов.

Температуры плавления и кипения в целом увеличиваются с увеличением числа атомов С в молекуле. Первые представители ряда алканов — газы при н.у., алканы, содержащие от 5 до 15 атомов С — обычно жидкости, свыше 15 атомов С — твердые вещества.

Неразветвленные изомеры имеют более высокую температуру кипения, чем разветвленные (причина — разные силы межмолекулярного взаимодействия).

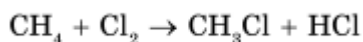
Газообразные и твердые алканы не пахнут, жидкие алканы обладают характерным «бензиновым» запахом.

Все алканы бесцветны, легче воды и нерастворимы в ней. Алканы хорошо растворяются в органических растворителях, жидкие алканы (пентан, гексан) сами широко используются как растворители.

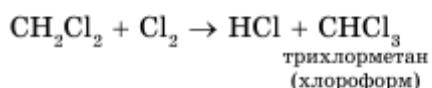
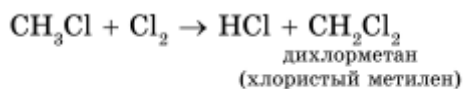
Химические свойства алканов.

1. Реакции замещения.

Наиболее характерными для алканов являются реакции свободнорадикального замещения, в ходе которого атом водорода замещается на атом галогена или какую-либо группу (при нагревании или на свету).

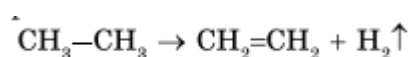


В случае избытка галогена хлорирование может пойти дальше, вплоть до полного замещения всех атомов водорода на хлор:



Полученные вещества широко используются как растворители и исходные вещества в органических синтезах.

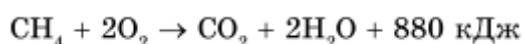
Реакция дегидрирования (отщепления водорода). В ходе пропускания алканов над катализатором (Pt, Ni, Al₂O₃, Cr₂O₃) при высокой температуре (400-600 °C) происходит отщепление молекулы водорода и образование алкена:



2. Горение предельных углеводородов

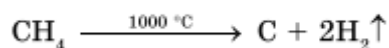
Все предельные углеводороды горят с образованием углекислого газа и воды. Газообразные углеводороды, смешанные с воздухом в определенных соотношениях, могут взрываться.

Реакция экзотермическая которая имеет очень большое значение при использовании алканов в качестве топлива:

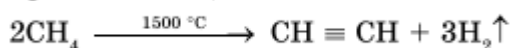


3. Пиролиз.

При нагревании метана до температуры 1000 °C начинается пиролиз метана — разложение на простые вещества:

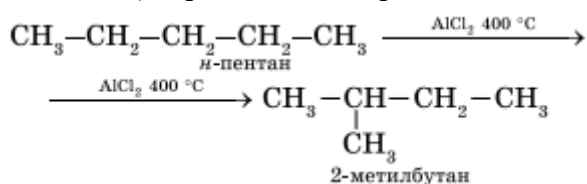


При нагревании до температуры 1500 °C возможно образование ацетилена:



4. Изомеризация.

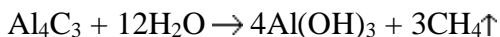
При нагревании линейных углеводородов с катализатором изомеризации (хлоридом алюминия) происходит образование веществ с разветвленным углеродным скелетом:



Получение алканов

1.Лабораторные способы:

Гидролиз карбида алюминия (получение метана):



Реакция обмена:



Реакция Вюрца:



2.Промышленные способы:

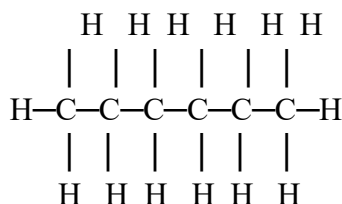
Выделение из природных источников (природного газа, нефти, каменного угля, горючих сланцев).

Газификация твердого топлива: $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ (при нагревании под давлением в присутствии Ni-катализатора)

Номенклатура и изомерия предельных углеводородов

Судим задачу своего обучения. Не будем рассматривать всего многообразия почти бесконечного количества органических соединений. Попробуем освоить необходимые подходы и навыки, позволяющие удовлетворительно ориентироваться в этом многообразии.

Во всех органических соединениях углерод четырехвалентен, а атомы углерода способны соединяться друг с другом в цепи. Изображая каждую валентную связь черточкой и, прослеживая, обязательную четырехвалентность углерода, построим формулу углеводорода (соединения, состоящего только из атомов углерода и водорода) включающего 6 атомов углерода:



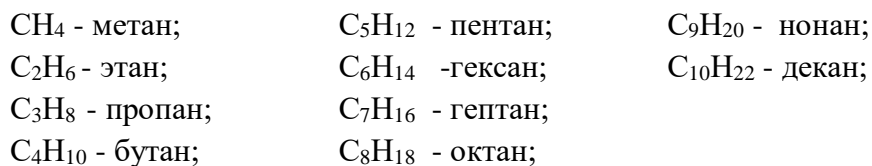
Вы обратили внимание, что каждый атом углерода «испускает» как бы четыре гарпуна для связи с соседними атомами. А атомы водорода «привязываются» к углеродам одинарными связями. Формула построенного углеводорода будет C_6H_{14} . Видим, что крайние атомы С присоединяют по три атома Н. Атомы С в середине цепи – присоединяют лишь по 2 атома Н, так как из их четырех валентностей – две израсходованы на «сцепление» с соседями. У крайних атомов С – лишь один соседний атом углерода С, поэтому они насыщают свои валентности тремя атомами Н каждый. В этот углеводород уже нельзя вставить дополнительные атомы Н, так как нет перспективных валентностей. Поэтому такие углеводороды называются *предельными* или *насыщенными*.

Упражнение. Постройте молекулы двух насыщенных углеводородов, содержащих цепи из пяти или семи атомов углерода. Сосчитайте их формулы. Должны получиться: C_5H_{12} и C_7H_{16} . Если не так, то вы или не использовали какие-то связи, или «нарисовали» лишние. Очень важно обнаружить и устранить свои ошибки.

Построив еще несколько предельных углеводородов, или просто поразмышляв, можем самостоятельно вывести их общую формулу: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, из которой для $n=5$ углеводород C_5H_{12} , для $n=6$ - C_6H_{14} , для $n=7$ тоже уже встречавшийся предельный

углеводород C_7H_{16} . Для «родоначальника»- основателя этого бесконечного ряда насыщенных углеводородов для $n=1$ имеем CH_4 .

Познакомимся с названиями первых 10 членов этого ряда, называемого *гомологическим*:



Соседние члены этого ряда отличаются друг от друга на одну и ту же группу ($-CH_2-$), называемую *гомологической разностью*. В основе названий лежат греческие числительные. Заметили, что все насыщенные углеводороды имеют окончание *-ан*. Их общее название – *алканы*. (Отметим, что большое количество органических соединений требует постоянного использования общих названий).

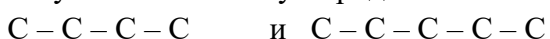
Представленные валовые формулы ничего не говорят о строении этих молекул. С учетом этого обстоятельства используют чаще цепочечные формулы:



Выбор формулы определяется целью, которая преследуется при рассмотрении свойств данного соединения.

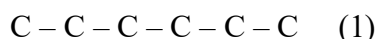
В структуре молекулы выделяют так называемый *углеродный скелет*. В зависимости от его строения говорят об *алифатических соединениях*, которые имеют незамкнутую цепь углеродных атомов (алканы, алкены, алкины без циклов в молекуле); *алициклических соединениях*, содержащих кольца из атомов углерода, например, циклогексан C_6H_{12} ; *ароматических соединениях*, которые содержат бензольные кольца или их аналоги; *гетероциклических соединениях*, в состав молекул которых входят кольца, содержащие атомы, отличные от углеродных (N, O, S, P и др.), например пиррол, пиридин и т.п. Пусть вас не пугают все использованные здесь названия. Мы постепенно будем знакомиться с этими классами, и упражняться в рассмотрении их свойств. Ставим себе задачу *не запомнить, а разобраться*.

В бутане и пентане углеродные *скелеты* выглядят так:

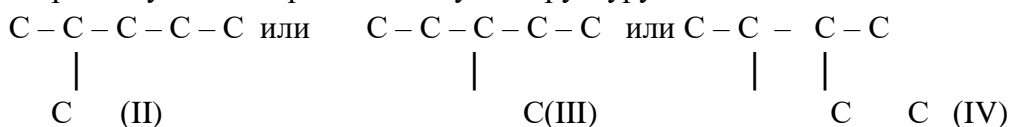


Если «одеть» эти скелеты в водород, то получим ранее приведенные формулы. Такими *скелетами* удобно пользоваться при рассмотрении явления *изомерии*

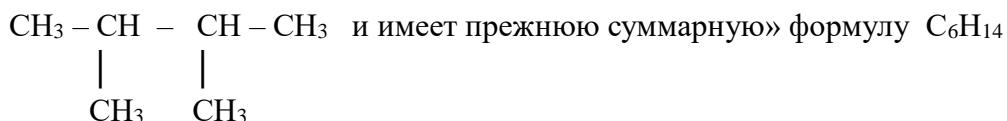
Одно из основных положений теории Бутлерова – зависимость свойств соединений от их строения. Соединения одинакового состава, но разного строения называют *изомерами*. Поупражняемся на некоторых примерах. Нормальный гексан имеет линейную структуру углеродного скелета:



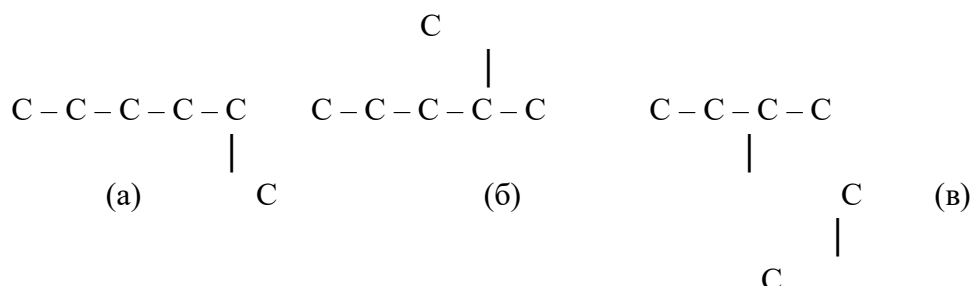
Его изомеры могут иметь «разветвленную» структуру:



«Одевая» эти скелеты в водород, убеждаемся в неизменности состава нашего гексана. «Одетое» изображение последнего соединения выглядит так



Таким образом, мы имеем всего четыре изомера гексана, которые отличаются друг от друга только *строением, т.е. последовательностью связи атомов друг с другом*. Линейная молекула считается тоже одним из изомеров. Отметим, что варианты



не являются новыми изомерами гексана. Такая последовательность связей уже встречалась в формулах 1- Ш. Представим себе, что у нас имеется верёвочка с шестью узелками. Если просто загнем один конец, то это будет та же самая веревочка: формула (а) соответствует линейному изомеру (1). Если же мы отрываем один или два конца веревочки и присоединяем их к новым узелкам, то получаем структуры, отличающиеся от исходной веревочки. Видим, что соединение (б) повторяет формулу (II): одинаковые ответвления у обоих - от второго с краю углерода (просто края разные) и (для «запутывания») направлены в разные стороны. Соединение (в) повторяет структуру (III): самая длинная в обеих структурах пятиуглеродная цепь (в структуре (в) она изогнута), а ответвляющийся атом С примыкает к главной цепи в обоих случаях к третьему с края углеродному атому.

Чтобы не натворить лишнего при решении задачи построения возможного количества изомеров, надо следить за тем, чтобы не удлинять главную цепь за счет присоединения ответвления и учитывать, что если ответвление сделано от второго или третьего с края атома главной цепи, то отсчет от другого края не дает нового изомера, а лишь зеркально отображает уже построенный.

Группы $-\text{CH}_3$ и $-\text{C}_2\text{H}_5$ в этих построениях (они видны, если одеть скелеты в водород), а также в большинстве других превращений переходят в новую структуру, как и в химических реакциях, неизменными. Более того, для данной реакции их природа в некотором смысле несущественна: соединения, в которых вместо указанных групп находятся остатки других углеводородов, например $-\text{C}_3\text{H}_7$ или $-\text{C}_4\text{H}_9$, реагируют по точно такой же схеме.

Такие переходящие из молекулы в молекулу фрагменты получили название **радикалов**. Как правило (но не всегда), их можно рассматривать как фрагменты молекул углеводородов. (Не следует путать радикал в этом смысле с понятием свободного радикала как частицы, имеющей неспаренные электроны). К сожалению, в обеих областях принят один и тот же термин.

Название радикалов общей формулы $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ образуют путем замены окончания *-ан* на *-ил*: $-\text{CH}_3$ – метил, $-\text{C}_2\text{H}_5$ – этил, $-\text{C}_4\text{H}_9$ – бутил и т.д.

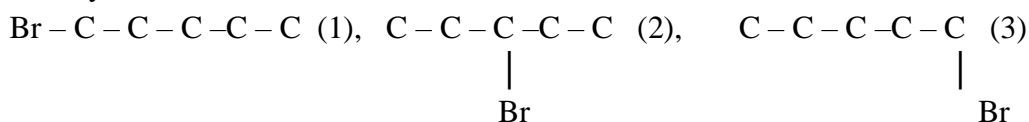
Упражнение. Назовите радикал $-\text{C}_3\text{H}_7$. Надо у соответствующего алкана C_3H_8 , заменить окончание *-ан* на *-ил*. Правда, симпатично получилось?

Органические соединения требуют довольно строгой системы названий во избежание путаницы. Общепринятой является Женевская номенклатура, принятая ИЮНЕСКО. В соответствии с ее правилами выбирают у соединения главную цепь и все ее атомы углерода нумеруют по порядку. Мы будем произвольно выбирать, с какой стороны

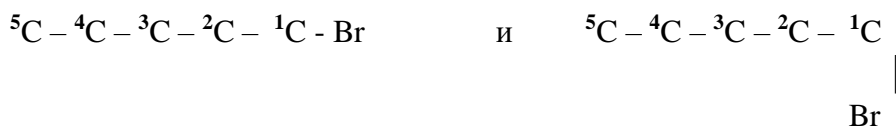
Отметим, что «гарпуны» к атомам водорода, связанным с углеродами главной цепи не обозначаем. Теперь «оденьте» нашу молекулу в водород и сверьте ее состав с общей формулой $C_{18}H_{37}Cl$. Сюда для разнообразия введен неуглеводородный заместитель хлор. Вообще заместителями могут быть и другие галогены (F, Br, J), а также *окси-*, *-оксо-*, *карбоксо-*, *нитро-*, *сульфо-*, *амино-* и другие группы, с которыми вы будете иметь дело, осваивая дальнейший материал. У всех заместителей имеется определенное «старшинство», определяющее порядок их упоминания и влияющее на начало нумерации главной цепи. Но эти подробности необходимы при углубленном изучении. При необходимости в них всегда можно разобраться, не расходуя заранее дополнительных ячеек нашей памяти.

Атомы углерода, связанные с тремя атомами водорода, называются *первичными*, так как один водорода замещен (например, №1 и №8). Соответственно, №3 и №5 – вторичными, №7 – третичным, №2, 4 и 6 – четвертичными. Сосчитайте, сколько всего в этой молекуле первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода. Учтите все атомы заместителей. Наверно, для этого удобно полностью «развернуть» формулу молекулы. Получились ли у вас значения: 8 первичных атомов, 6 вторичных, 1 третичный и 4 четвертичных?

Рассмотрим теперь технологию построения максимального количества изомеров для данного задания. Если не использовать систематический подход, то легко спутаться и что-то пропустить или настроить лишних. Пусть надо построить изомеры бромпентана (второе название – бромистый пентил). Последовательность действий: сначала строим **все** изомеры с *максимальной* главной цепью из пяти атомов углерода. Для удобства называем их. Они отличаются друг от друга расстоянием от края (неважно от какого) единственного заместителя – брома. Ограничимся здесь и дальше только изображением углеродного скелета. Получаем:

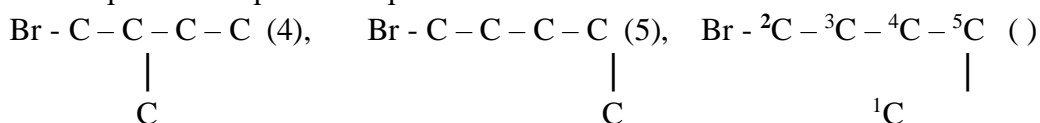


Они будут называться 1-бромпентан, 2-бромпентан и 3-бромпентан. Возможные построения



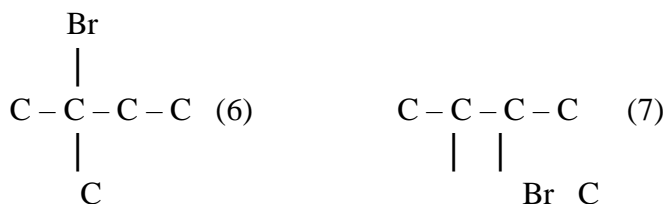
не отличаются от формул (1) и (2), соответственно, так как ответвления отстоят на одинаковых расстояниях от края (просто край другой). Если пронумеровать углероды этих молекул справа – налево (а обычно принято нумерацию начинать с того края, к которому ближе заместитель), то получим уже ранее использованные названия 1-бромпентан и 2-бромпентан.

Теперь делаем *максимальную* цепь из четырех атомов углерода и строим все возможные варианты с бромом с края:



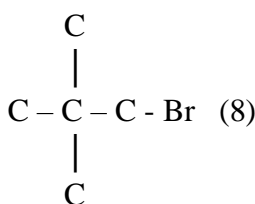
с названиями 1-бром-2-метилбутан (4) и 1-бром-3-метилбутан (5). Здесь приведена структура без номера. Она не является новым изомером и повторяет соединение (2). Здесь просто главная цепь изогнута, и метил (${}^1\text{C}$) является не ответвлением, а продолжением

главной цепи. Правильное название 2-бромпентан тоже повторяет изомер (2). Построим теперь 2-бромбутаны с такой же цепью из 4-х углеродов:



с названиями 2-бром-2-метилбутан и 2-бром-3-метилбутан. С основной цепью из 4-х атомов углерода нельзя построить новых структур без удлинения цепи или повторяющихся (из-за смены краев) ответвлений. Полезно в этом убедиться: сделайте возможные построения, дайте правильные названия и убедитесь в исчерпании вариантов для этой цепи.

Осталось сделать *максимальную* цепь из трех углеродов. Без удлинения цепи возможна лишь одна структура



по имени 1-бром-2,2-диметилпропан. Еще раз отметим, что при удлинении цепи произойдет неперенный переход к уже построенному изомеру. Валовая формула нашего соединения $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Br}$. Проверьте это, «одев» в водород любой изомер и произведя подсчеты.

Этот пример наличия восьми изомеров для одного соединения еще раз иллюстрирует практически бесконечное многообразие органических соединений, которое резко растет при использовании более длинных исходных цепей

Возможности «наращивания» цепей и некоторые свойства предельных углеводородов и их производных

Будем полагать, что рассмотрение и усвоение предшествующего материала позволило вам избавиться от чувства неуверенности перед «полчищами» органических соединений, которые, вообще говоря, довольно строго систематизированы.

Приступим к рассмотрению химических свойств алканов (их всего два). Постараемся при этом тоже на упражняться так, чтобы владеть ими свободно.

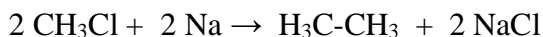
Одно главное народнохозяйственное свойство – все они горят, окисляясь кислородом воздуха и образуя при полном сгорании углекислый газ и водяной пар. Пример: $\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{O}_2 = 5 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$.

Другое интересное свойство – реакции замещения. В силу своей «насыщенности» алканы никого не могут присоединять и ни к кому не могут присоединяться. Они как бы самодостаточны. Они могут или разрушаться (горение) или вступать в реакции обмена или замещения (своеобразный «бартер»). Так, при воздействии на алкан любого галогена происходит замещение одного из атомов водорода на галоген, а «освободившийся» атом

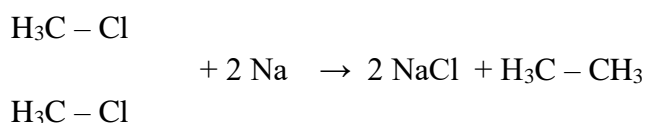
водорода соединяется с другим атомом галогена. Посмотрим это на примере метана: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

Нам для дальнейших «синтезов» понадобится использование лишь этой первой стадии замещения, хотя в принципе замещение может продолжаться, приводя, в конце концов, к получению хлороформа CCl_4 ,

Полезно запомнить, что для того, чтобы сдвинуть алкан с мертвой точки своей инертности, надо использовать сначала галоген. А потом образовавшееся галогенопроизводное (у нас – хлористый метил) можно использовать в разнообразных химических реакциях для получения других соединений. Сейчас мы используем их свойство вступать в реакцию *Вюрца*, позволяющую удлинять цепь углеводорода. Эта реакция воздействия металлического натрия по схеме:

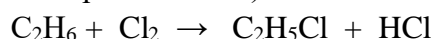


Здесь атомы натрия забрали себе атомы хлора от двух хлористых метилов, а освобожденные у метилов связи (за счет потери хлоров) замкнулись друг на друга, образовав этан C_2H_6 . На нижеприведенной схеме объединим мысленно атомы хлора с атомами натрия (у них большое химическое сродство друг к другу). Тогда увидим, что метильным радикалом с «торчащими» валентностями после ухода хлоров ничего лучшего не остается как образовать «союз»:

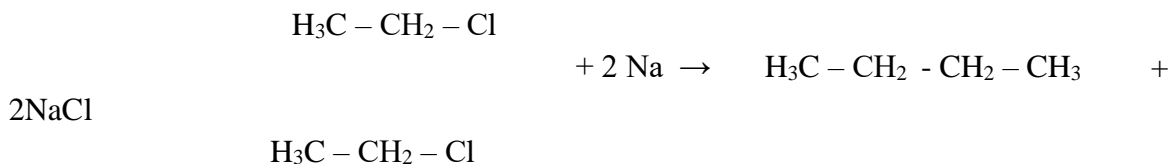


Таким образом, мы из метана синтезировали более длинный углеводород этан.

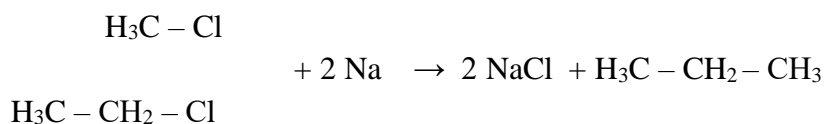
Удлинение цепи мы можем продолжить. Надо взять получившийся этан. Опять подействуем на него хлором (помним, что сам он ни с кем не соединяется, сначала его надо превратить в хлористый этил):



Затем, действуя на две молекулы хлористого этила металлическим натрием, удлиняем цепь до бутана:



Аналогично, превратив бутан в хлористый бутил и опять используя натрий, получим цепь из 8 атомов углерода (октан) и т.д. Таким образом, синтез Вюрца позволяет нам получить любой углеводород из начального метана. Ведь мы можем для дальнейших реакций использовать ранее полученные в предыдущих стадиях галогензамещенные и комбинировать пары из разных партнеров. Например, если мы подвергнем действию металлического натрия пару CH_3Cl и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, то получим пропан:



В дальнейшем мы не будем подробно составлять уравнения каждой реакции, а ограничимся схемой без «мелких» побочных продуктов (типа HCl , NaCl , H_2O и др.). Например, для синтеза октана из этана оптимизированная схема с бромом вместо хлора выглядит так:

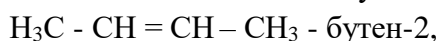
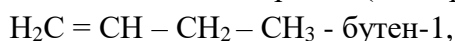


Надо сказать, что в учебниках обычно реагент, которым действуют, записывают над стрелкой, но при компьютерной печати это затруднительно.

Итак, сдвиг от алкана к любому соединению надо начинать с действия галогена, а уже потом составлять комбинации из галогензамещенных для получения необходимого более длинного алкана.

Этиленовые углеводороды

Рассмотрим следующую разновидность углеводородов – *непредельные* углеводороды. Это углеводороды, содержащие не только одинарные связи между атомами углерода, но двойные и тройные. То есть не все атомы углерода насыщены атомами водорода до предела своих возможностей. Если в цепи углеводорода имеется двойная связь, то он называется алкен:

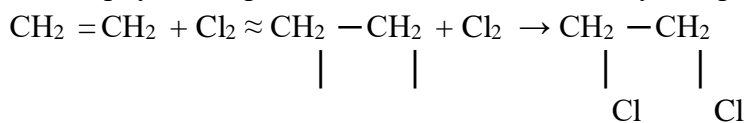


Из приведенных примеров должно быть понятно, что по женеvской номенклатуре двойная связь обозначается окончанием – *ен*. А после окончания при необходимости ставится номер того углеродного атома, после которого идет двойная связь. В зависимости от положения двойной связи различают изомеры, например, бутен-1 и бутен-2. То есть изомерия заключается не только в различном положении отщвления (заместителя), но и в изменении порядка связи атомов, что вызывает перераспределение атомов водорода.

На примере бутадиенов видим, что если двойных связей больше, чем одна, то окончание –*ен* получает приставку *ди-*, *три-*, *тетра-* и т.д.

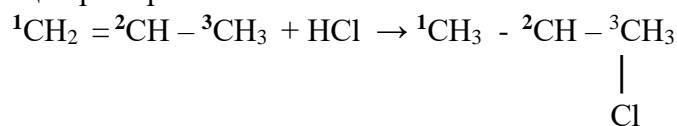
Алкены с одной двойной связью еще называют этиленовыми, так как они просто соответствуют «удлиненному» этилену.

В отличие от насыщенных углеводородов (*алканов*), алкены способны вступать в реакции присоединения. Дело в том, что двойная связь состоит и из разных по прочности одинарных связей (σ - и π -). Под действием атакующего реагента (Cl_2 , HCl , H-OH и др.) более слабая π -связь между соседними атомами C разрывается, а к освободившимся «обрывкам-гарпунам» присоединяются атомы молекулы-«рейдера»:



Получился 1,2-дихлорэтан. То есть просто произошло «сложение» реагирующих молекул без всякого вытеснительного замещения (как при хлорировании алканов). Двойная связь – это как бы заряженная мышеловка с двумя отделениями, которые открываются для атомов-гостей.

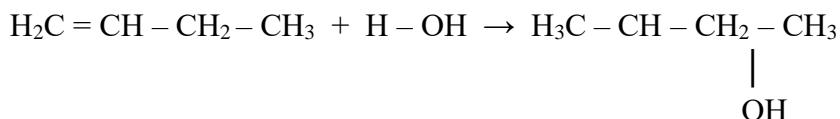
Еще пример:



Получился именно 2-хлорпропан, а не 1-хлорпропан. Дело в том, что реагирующие молекулы хорошо знают *правило Марковникова*. В соответствии с ним водород присоединяется к более *гидрогенизированному* атому углерода. В нашем случае к присоединению способны в исходной молекуле атомы ${}^1\text{C}$ и ${}^2\text{C}$. Из них более гидрогенизирован атом ${}^1\text{C}$, так как при нем два атома водорода, а у ${}^2\text{C}$ – один. Когда в акт

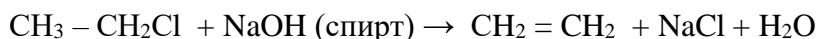
присоединения вступает молекула HCl, то водород и хлор начинают разбираться, кому к какому углероду идти. Потом они вспоминают правило Марковникова, и водород идет к ¹C, у которого своих водородов больше (иногда говорят: деньги к деньгам). Ну а хлору приходится «вешаться на шею» ²C, так как других вакансий нет.

Присоединение воды по месту разрыва двойной связи даст спирт (*к спиртам относят соединения, содержащие гидроксильную группу OH*). При этом опять в соответствии с правилом Марковникова один атом водорода из воды (H – OH) идет к более гидрогенизированному углероду, а гидроксил к его соседу. Так, гидратирование бутена-1 дает бутанол-2:



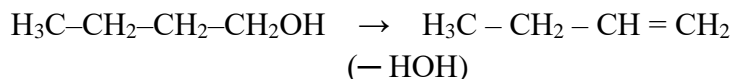
В соответствии с женеvской номенклатурой название спирта обозначается добавлением окончания *-ол* и номера соответствующего атома углерода. Из-за отсутствия других изомеров бутанол-2 называют просто изобутанолом, в отличие от нормального бутанола (бутанола-1).

В процессе наших «бумажно-виртуальных» синтезов может потребоваться получить углеводород с двойной связью. Одним из простых способов является использование обратимости реакций присоединения. Если отнять то, что присоединилось, то и получится двойная связь. На галогензамещенные при этом воздействуют обычно спиртовым раствором щелочи:



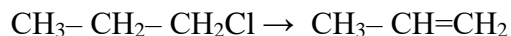
Здесь натрий воссоединился с хлором, а гидроксил забрал водород от соседнего углерода (этому способствовало водоотнимающее действие спирта – известного «осушителя»). После такого относительно агрессивного воздействия у соседних углеродов «осиротело» по одной связи, и они, замкнувшись, образовали вторую общую связь.

Дегидратацию (отнятие воды) у спиртов производят с помощью таких водоотнимающих средств, как Al₂O₃ при 300-400°C или H₂SO₄:



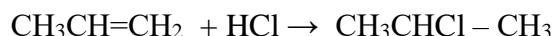
Использование правила Марковникова позволяет переместить заместитель (Cl, Br, OH и др.) от крайнего углеродного атома – ко второму с края атому углерода. Для этого надо «создать» двойную связь, а потом ее разрушить по правилу Марковникова.

Пример : из 1-хлорпропана, отнимая Cl и H₂O (воздействуя щелочью в спиртовом растворе, получим пропен:

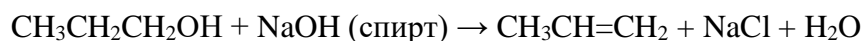


Теперь присоединяя к пропену HCl с учетом правила Марковникова (водород из HCl к тому из атомов углерода, где его больше), получаем

2-хлорпропан:



Эта возможность «пересадить» галоген-заместитель от крайнего углерода ко второму с края атому углерода открывает новые более изощренные перспективы для синтеза Вюрца. Нарастивая цепь алкана, мы подвергали воздействию натрием соединения, где галоген находился на краю цепи (в предшествовавшей реакции замещения под действием галогена замещался именно крайний водород). Освобождавшиеся после отрыва галогена радикалы соединялись своими краями, выстраивая примитивную линейную цепь.



Еще раз вспоминая правило Марковникова, присоединяем к пропену воду:



По сути, мы отняли у нормального пропанола воду, а потом ее присоединили и получили изопропанол.

Будем полагать. Что освоение этого курса будет достаточным для более уверенного «путешествия» по остальным разделам органической химии.

Используемая литература

1. О.С.Габриелян Химия. Для профессий специальностей технического профиля М.: Издательский центр «Академия», 2017.
2. О.С.Габриелян. Химия. М.: Дрофа, 2015
3. Электронный ресурс «Единое окно доступа к образовательным ресурсам». <http://window.edu.ru>
4. Издательский центр «Академия» <http://www.academia-moscow.ru>