ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 2

АЛКАНЫ, ЦИКЛОАЛКАНЫ, АЛКЕНЫ, АЛКАДИЕНЫ

Необходимые теоретические сведения

1. Алканы

Алканы – предельные насыщенные углеводороды общей формулы C_nH_{2n+2} . Все атомы углерода в алканах находятся в sp^3 -гибридизации и связаны между собой только σ -связями. Простейшим представителем класса является метан (СН₄). Углеводород с самой длинной цепью – нонаконтатриктан $C_{390}H_{782}$ был синтезирован в 1985 г. английскими химиками И. Биддом и М. К. Уайтингом.

Основные способы получения алканов

Промышленные способы получения алканов

- 1. Перегонка нефти
- 2. Гидрирование алкенов или алкинов

CH₂=CH₂
$$\xrightarrow{\text{Ni (Pt, Pd)}}$$
 CH₃CH₃

HC \equiv CH $\xrightarrow{\text{CH}_2}$ CH₃CH₃

Ni (Pt, Pd)

3. Крекинг углеводородов

$$C_{10}H_{22} \longrightarrow C_5H_{12} + C_5H_{10}$$

$$C_{10}H_{22} \longrightarrow C_4H_{10} + C_6H_{12}$$

4. Синтез Фишера-Тропша

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{Ni} CH_4 + H_2O$$

250-300°C

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{Ni} CH_4 + 2 H_2O$$

250-300⁰C

Лабораторные способы получения алканов

5. Получение алканов из карбидов металлов

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

Fe₃C +HCl
$$\longrightarrow$$
 CH₄ - C₄ H₁₀ + HCl

6. Получение из углерода

$$C + 2H_2 \xrightarrow{\text{Ni}} CH_4$$

$$500-700^{0}C$$

7. Декарбоксилирование солей соответствующих кислот со щелочами (реакция Дюма)

$$C_nH_{2n+2}COONa + NaOH \longrightarrow CnH_{2n} + Na_2CO_3$$

8. Электролиз концентрированных растворов солей жирных кислот (метод Кольбе)

$$2RCOONa \longrightarrow R-R + 2CO_2 + 2Na$$

9. Реакция Вюрца

$$2RCl \xrightarrow{\text{Na}} R-R$$

$$-\text{NaCl}$$

- 10. Реакции восстановления алкилгалогенидов
- 10.1. Гидролиз реактива Гриньяра

$$2R-X + Mg \longrightarrow R-Mg-X$$

$$R-Mg-X + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

10.2. Восстановление алкилгалогенидов металлами в кислой среде

$$R-X + Zn + H^+ \longrightarrow RH + Zn^{2+} + X^-$$

Mеталл – Sn, Zn, Fe и др.

Кислота - НС1 и др.

Физические свойства алканов

В обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда алканов — газы, углеводороды состава от C_5H_{12} до $C_{15}H_{32}$ — жидкости, а начиная с $C_{16}H_{34}$ — твердые вещества.

Газообразные и твердые алканы не имеют запаха, жидкие алканы обладают характерным «бензиновым» запахом. Алканы - неполярные соединения. Они

легче воды и практически нерастворимы в ней, однако, они способны растворяться в большинстве органических растворителей, в том числе и друг в друге. Жидкие алканы сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ.

В гомологическом ряду алканов повышаются температура кипения, плавления, относительная плотность. Температура кипения увеличивается примерно на 29.6°C с увеличением в составе алкана каждой –СН₂-группы. Температура кипения углеводородов, имеющих одинаковое число атомов углерода, с разветвленной цепью ниже температуры кипения углеводородов с неразветвленной цепью.

Химические свойства алканов

Реакции замещения

Для алканов наиболее характерным типом реакций являются реакции радикального замещения, в ходе которого атом водорода замещается на атом галогена, нитрогруппу и др.

$$R-H + X-Y \rightarrow R-X + H-Y$$

1. Замещения атома водорода на атом галогена (реакция галогенирования)

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

Реакционная способность в ряду галогенов снижается в ряду:

 F_2 (реакция идет со взрывом) > Cl_2 (h ν) > Br_2 (300°C) > J_2 (реакция не идет)

Реакционная способность атомов водорода снижается в ряду:

третичный атом углерода > вторичный атом углерода > первичный атом углерода

2. Реакция взаимодействия алканов с хлористым сульфурилом (SO₂Cl₂)

$$RH + SO_2Cl_2 \rightarrow RCl + SO_2 + HCl$$

3. Реакция сульфохлорирования (реакция Рида)

$$RH + SO_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + HCl$$

4. Реакция взаимодействия алканов с дымящей серной кислотой (реакция сульфирования)

$$RH + H_2SO_4 \rightarrow RSO_3H + H_2O$$

 Реакция взаимодействия алканов с азотной кислотой (реакция М.И. Коновалова)

$$RH + HNO_3 \rightarrow RNO_2 + H_2O$$

Реакции окисления

6. Реакция сульфоокисления

$$2RH + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2RSO_2OH$$

- 7. Каталитическое окисление
- 7.1. Окисление алканов с образованием альдегидов

$$CH_3CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3C_H^{\prime\prime} + H_2O$$

7.2. Окисление алканов с образованием карбоновых кислот

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + 5O_2 \longrightarrow CH_3C + 2H_2O$$

8. Реакция дегидрирования с образованием алкенов

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_3CH=CH_2 + H_2$$

9. Пиролиз метана для получения ацетилена

$$2CH_4 \xrightarrow{1000^0C} H-C \equiv C-H + 3H_2$$

10. Пиролиз метана для получения углерода

$$CH_4 \xrightarrow{1200^0 C} C + 2H_2$$

11. Крекинг углеводородов

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{800^0C} CH_2=CH_2 + CH_4$$

12. Реакция дегидроциклизации алканов

13. Реакция изомеризации алканов

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3-CH-CH_3$$
 CH_3

14. Реакция алкилирования алканов алкенами

2. Циклоалканы

Циклоалканы (олиметиленовые углеводороды, нафтены, цикланы или циклопарафины) - циклические насыщенные углеводороды, образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} . Атомы углерода находятся в состоянии sp^3 гибридизации. Однако величины углов между гибридными орбиталями в циклопропане и циклобутане не равна $109^{\circ}28'$, а меньше из-за геометрии, что создаёт в молекулах напряжение, поэтому малые циклы очень реакционноспособны.

Способы получения циклоалканов

1. Получение циклоалканов из дигалогенпроизводных (реакция Фройнда)

$$H_2C$$
 CH_2-Br
 H_2C
 CH_2
 CH_2

2. Гидрирование ароматических углеводородов

$$3H_2$$
Ni, 150-250 C

3. Дегидроциклизация алканов

4. Диеновый синтез (реакция Дильс-Альдера)

5. Из солей дикарбоновых кислот

$$\begin{bmatrix} CH_2-CH_2-C'_{O} \\ CH_2-CH_2-C'_{O} \\ C \end{bmatrix}^{2-} Ca^{2+} \xrightarrow{T^0C} \xrightarrow{H_2/Pt}$$

Физические свойства циклоалканов

При обычных условиях первые два члена гомологического ряда (C_3 - C_4) - газы, циклоалканы C_5 - C_{11} - жидкости, начиная с C_{12} - твёрдые вещества. Температура кипения и плавления циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов. Циклоалканы в воде практически не растворимы.

Химические свойства циклоалканов

Реакции присоединения

1. Присоединение водорода (реакция гидрирования)

$$\triangle$$
 + Br₂/H₂O \longrightarrow BrCH₂CH₂CH₂Br \longrightarrow BrCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂Br \bigcirc + Br₂/H₂O \longrightarrow реакция не идет

Реакции замещения

4. Присоединение галогенов (в газовой фазе)

$$\begin{array}{c|c} & Cl_2 \\ \hline & T^{\circ}C \end{array} & Cl\text{-}CH_2CH_2CH_2-Cl + \\ \hline & Br_2 \\ \hline & 300^{\circ}C \end{array} & Br \\ \hline & Br_2 \\ \hline & Br_2 \\ \hline & 300^{\circ}C \end{array} & Br \\ \hline & Cl_2 \\ \hline & Cl_2 \\ \hline & T^{\circ}C \end{array} & Cl$$

Реакции окисления

3. Алкены

Алке́ны (*олефины*, *этиленовые углеводороды*) - ациклические непредельные углеводороды, содержащие одну двойную связь между атомами углерода, образующие гомологический ряд с общей формулой $\mathbf{C_nH_{2n}}$. Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 гибридизации и имеют валентный угол 120° .

Способы получения алкенов

Промышленные способы

1. Дегидрирование алканов

Важнейшие алкены (этена, пропена) получают дегидрированием этана и пропана в присутствии в качестве катализатора оксида хрома Cr_2O_3 .

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{T^0C} C_nH_{2n} + H_2$$

2. Крекинг алканов

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{800^0C} CH_2=CH_2 + CH_4$$

Лабораторные способы

3. Дегидрогалогенирование галогенпроизводных алканов под действием спиртовых растворов щелочей

$$CH_{3}CH_{2}CHCH_{3} \xrightarrow{KOH/C_{2}H_{5}OH} CH_{3}CH=CHCH_{3} + CH_{3}CH=CH_{2}$$

$$CH_{3}CH=CHCH_{3} + CH_{3}CH=CH_{2}$$

$$ROH/C_{2}H_{5}OH$$

$$ROH/C_{2$$

Правило Зайцева: при дегидратации вторичных и третичных спиртов и при дегидрогалогенировании вторичных и третичных галогенидов водород отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.

4. Дегидратация спиртов при их нагревании с серной кислотой ($t > 150~^{0}$ C) или пропускании паров спирта над катализатором

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}OH \xrightarrow{H^{+}} CH_{3}CH=CHCH_{3} + CH_{3}CH_{2}CH=CH_{2}$$

$$-H_{2}O$$

5. Дегалогенирование дигалогенпроизводных алканов под действием активных металлов

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{CH-CHCH}_3 & & \hline & \text{Zn} \\ & & \\ \text{Cl} & \text{Cl} & \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{ZnCl}_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH=CHCH}_3 \end{array}$$

Физические свойства алкенов

При обычных условиях C_2 - C_4 — газы, C_5 - C_{17} — жидкости, начиная с C_{18} — твердые вещества. Алкены не растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях. Температуры плавления и кипения алкенов (упрощённо) увеличиваются с молекулярной массой и длиной главной углеродной цепи.

Химические свойства алкенов

Реакции электрофильного присоединения

$$C = C + X-Y \longrightarrow C - C - C$$

1. Присоединение водорода (гидрирование)

Правило С. В. Лебедева: алкены гидрируются тем легче, чем меньше заместителей расположено при двойной связи.

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3CH_3$$

2. Присоединение галогенов (реакция галогенирования)

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{Br_2} H - \overset{H}{\overset{-}{C}} - \overset{H}{\overset{-}{C}} - H$$
Br Br

Электрофильное присоединение по двойной связи протекает по правилу Марковникова. Правило Марковникова: электрофильное присоединение к двойной углерод-углеродной связи протекает через стадию промежуточного образования наиболее устойчивого карбониевого иона. Или другими словами - атом водорода присоединяется по месту двойной связи к более гидрогенизированному атому углерода, то есть к атому углерода, содержащему большее число атомов водорода.

3. Присоединение воды (реакция гидратации)

$$CH_{3}CH=CH_{2} \xrightarrow{H_{2}O} CH_{3}CH-CH_{3}$$

$$H^{+}, T^{0}C OH$$

4. Присоединение серной кислоты

$$CH_{3}CH=CH_{2} + H_{2}SO_{4} \longrightarrow CH_{3}CH-CH_{3} \xrightarrow{H_{2}O} CH_{3}CH-CH_{3} + H_{2}SO_{4}$$

$$O-S-OH$$

$$O'O$$

$$O$$

5. Присоединение галогенводородов (реакция гидрогалогенирования)

$$CH_3CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH - CH_3$$
 Br

6. Присоединение HBr в присутствии пероксида водорода

Эффект Караша (эффект Хараша, перекисный эффект) — обращение региоселективности при присоединении галогенводородов к алкенам в присутствии кислорода или перекисей. Присоединение галогенводородов идет против правила Марковникова.

$$CH_3CH=CH_2 \ + \ HBr \xrightarrow{H_2O_2} CH_3CH_2 \xrightarrow{Br}$$

7. Реакция алкилирование алкенов

Реакция замещения

8. Замещение атома водорода в аллильном положении

При проведении реакции галогенирования в газовой фазе при высокой температуре (500-600°С) возможно протекание реакция радикального замещения атома водорода при атоме углерода в α-положении относительно двойной связи (аллильное положение)

$$CH_3CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_3CHCH=CH_2$$

9. Реакция изомеризации

$$CH_3$$
 $CH_3C=CH_2 \longleftrightarrow CH_3CH_2CH=CH_2$
 $CH_3-CH=CH-CH_3$

В ходе реакции может происходить как изменение строения углеродного скелета, так и перемещение двойной связи.

Реакции олиго- и полимеризации

10. Полимеризация алкенов

$$n CH_2 = CH_2 \rightarrow -(CH_2 - CH_2)_n$$

Реакции окисления

11. Полное окисление

$$C_nH_{2n} + xO_2 \xrightarrow{T^0C} nCO_2 + kH_2O$$

12. Озонирование алкенов

Озонолиз алкенов обычно проводят при низких температурах (-30 °C) в инертном растворителе (гексан, тетрахлорметан, хлороформ и др.).

Озонолиз алкенов в *мягких условиях* приводит к образованию альдегидов (в случае монозамещенных вицинальных углеродов) и кетонов (в случае дизамещенных вицинальных углеродов) или смеси альдегида и кетона (в случае три-замещенного у двойной связи алкена).

На первой стадии происходит присоединение озона с образованием озонида.

$$CH_3CH=CH_2$$
 O_3 CH_3CH-CH_2 O_4 O_5 O_6 O_7 O_8 O_8

Далее под действием восстановителя (например: Zn/CH_3COOH) озонид разлагается:

$$CH_3CH \xrightarrow{O} CH_2 Zn, CH_3COOH CH_3C=O + H-C=O$$

Озонолиз алкенов в жёстких условиях приводит к образованию карбоновых кислот. В данном случае разложение озонида происходит под действием окислителей (пероксида водорода, оксида серебра пероксокислотами и др.)

$$CH_3$$
- CH = CH - CH_2 C H_3 + O_3 \longrightarrow CH_3 COOH + CH_3 CH2COOH

13. Взаимодействие с окислителями в кислой среде (КМпО₄, H₂CrO₄ и др.)

$$\begin{array}{cccc} CH_3C=CHCH_3 & \xrightarrow{H_2CrO_4} & \overset{O}{\overset{II}{\cup}} \\ CH_3 & & CH_3CCH_3 & + & CH_3COOH \end{array}$$

14. Окисление водными или слабощелочными растворами KMnO₄ (реакция Вагнера)

15. Окисление молекулярным кислородов в присутствии Ад

16. Окисление надкислотами (реакция Прилежаева)

4. Алкадиены

Алкадиены (диены, диеновые углеводороды) — соединения, в молекулах которых присутствуют две двойные связи. Общая формула C_nH_{2n-2} . По строению их разделяют на три группы:

- *Кумулированные диены* соединения, в молекулах которых две двойные связи расположены у одного и того же атома углерода: CH_2 =C=CH- CH_2 - CH_3 (пентадиен-1,2)
- *Сопряженные диены* соединения, в молекулах которых две двойные связи разделены одной простой связью: CH₂=CH–CH=CH–CH₃ (пентадиен-1,3)
- *Изолированные диены* соединения, в молекулах которых две двойные связи разделены более чем одной простой связью. CH_2 =CH- CH_2 -CH= CH_2 (пентадиен-1,4)

Способы получения диенов

Промышленные способы

1. Бутадиен-1,3 и изопрен получают каталитическим дегидрированием бутана и 2-метилбутана, выделенных из фракций нефтеперегонки:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \quad \xrightarrow{Al_2O_3/Cr_2O_3} \quad CH_2=CH-CH=CH_2 \ + \ 2H_2$$

2. Бутадиен-1,3 получают из этилового спирта по методу С. В.Лебедева

$$2C_2H_5OH$$
 $\xrightarrow{MgO-ZnO}$ $CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$

3. Синтез Реппе

Реакция протекает в два этапа. Эта реакция протекает в две стадии при 100°С и 0.5 МПа в присутствии ацетиленида меди, нанесенного на силикагель. На первой стадии образуется пропаргиловый спирт, который в присутствии катализатора присоединяет вторую молекулу формальдегида с образованием бутиндиола-1,4.

$$HC \equiv CH \xrightarrow{CH_2O} HC \equiv C-CH_2OH \xrightarrow{CH_2O} HOCH_2-C \equiv C-CH_2OH$$

Далее водный раствор 2-бутиндиол-1,4 гидрируют при 150–200°С и 30 МПа в присутствии медноникельхромового катализатора, нанесенного на силикагель, с образованием 1,4-бутандиола. В дальнейшем бутандиол подвергают дегидратации с образованием тетрагидрофурана, а затем дивинила (см. дегидрат ацию гликолей).

4. Синтез бутадиена через димеризацию ацетилена

Метод основан на реакции димеризации ацетилена в присутствии солей закиси меди (катализатор Ю. Ньюленда) с последующим гидрированием винилацетилена в бутадиен.

$$2 \text{ HC} \equiv \text{CH} \longrightarrow \text{HC} \equiv \text{C-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_2 = \text{CH-CH=CH}_2$$

Лабораторные способы

5 Дегидрогалогениерование дигалогеналканов

6. Дегидратация диолов

7. Синтез изопрена из ацетона и ацетилена (метод А.Е.Фаворского)

$$\begin{array}{c} OH \\ CH_3CCH_3 + HC \equiv CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ CH_3-C-C \equiv CH \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} H_2/Pd \\ CH_3-C-CH=CH_2 \end{array}$$

$$CH_3$$
-C-CH=CH₂
 H_2SO_4
 $-H_2O$
 CH_3
 CH_3
 CH_2
 CH_3
 CH_3

Физические свойства диенов

Низшие диены - бесцветные легкокипящие жидкости (температура кипения изипрена 34 °C; температура кипения 2,2-диметил-1,3-бутадиена 68.8 °C). 1,3-Бутадиен и аллен (1,2-пропадиен) - газы ($T_{\text{кип}}$ –4.5 °C и –34 °C, соответственно).

Химические свойства диенов

Реакции электрофильного присоединения

Для алкадиенов характерны реакции, протекающие по механизмам электрофильного и радикального присоединения, причем, наиболее реакционноспособными являются сопряженные алкадиены. Реакционная способность диенов определяется удаленностью двойных связей друг от друга:

- диены, в которых имеются несопряженные двойные связи, ведут себя как обычные алкены. Присоединение идет независимо к каждой из этих связей;
- для диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями характерно 1,2
 и 1,4 присоединение реагента.

Присоединение по двойной связи идет по правилу Марковникова.

1. Присоединение водорода (реакция гидрирования)

Эти реакции имеют ступенчатый характер. Варьируя соотношение реагентов, может получать алкен или алкан в соответствии со схемой:

2. Присоединение галогенов (реакция галогенирования)

3. Присоединение галогенводородов (реакция гидрогалогенирования)

4. Реакция гипогалогенирования

5. Реакция присоединения алкенов (реакция Дильса-Альдера)

Реакции олиго- и полимеризации

6. Реакции димеризации

7. Реакция полимеризации

$$n\left(H_2C = CH - CH = CH_2\right) \longrightarrow \left(H_2C - CH = CH - CH_2\right)_n$$

5. Алкины

Алкины — ациклические непредельные углеводороды, содержащие одну тройную связь между атомами углерода, образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n-2} . Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp гибридизации и имеют валентный угол 180° .

Способы получения алкинов

Промышленные способы

1. Гидролиз карбида кальция:

CaO + 3C
$$\xrightarrow{1900^{0}\text{C}}$$
 CaC₂ + CO
CaC₂ + 2H₂O \longrightarrow Ca(OH)₂ + HC \equiv CH

2. Высокотемпературный крекинг метана:

$$2CH_4 \xrightarrow{1000^0C} H-C \equiv C-H + 3H_2$$

Лабораторные способы

3. Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогеналканов

СН₃(СН₂)₇СНСН₂Вг
$$\xrightarrow{\text{NaNH}_2/\text{NH}_3}$$
 СН₃(СН₂)₇С \equiv СН + 2NaBr + 2NH₃ Вг

4. Реакция ацетиленидов натрия с первичными алкилгалогенидами дегидрогалогенирования вицинальных дигалогеналканов

$$CH_{3}(CH_{2})_{7}C \hspace{-0.1cm} \equiv \hspace{-0.1cm} C: \hspace{-0.1cm} Na \hspace{-0.1cm} + \hspace{-0.1cm} CH_{3}CH_{2}Br \hspace{3cm} \hspace{-0.1cm} \longrightarrow \hspace{-0.1cm} CH_{3}(CH_{2})_{7}C \hspace{-0.1cm} \equiv \hspace{-0.1cm} CCH_{2}CH_{3} \hspace{0.1cm} + \hspace{0.1cm} NaBr \hspace{3cm}$$

5. Дегалогенирование вицинальных тетрагалогеналканов

$$CH_3 - \overset{\text{Br}}{\overset{\text{r}}{\text{C}}} - \overset{\text{r}}{\overset{\text{c}}{\text{C}}} - CH_3 \xrightarrow{\text{-}} CH_3C \equiv CCH_3$$

Физические свойства алкинов

В нормальных условиях первые представители гомологического ряда C_2 - C_4 – газы; C_5 – C_{16} – жидкости; C_{17} и более – твердые вещества. Температуры кипения алкинов выше, чем у соответствующих алканов. Растворимость в воде

незначительна, немного выше, чем у алканов и алкенов, но все равно очень мала. Растворимость в неполярных органических растворителях высокая.

Химические свойства алкинов

Реакции электрофильного присоединения

Электрофильное присоединение по тройной связи идет по правилу Марковникова.

$$-C \equiv C \xrightarrow{X-Y} \xrightarrow{X} C = C \xrightarrow{Y} \xrightarrow{X-Y} \xrightarrow{X} \xrightarrow{X} \xrightarrow{Y} \xrightarrow{X} \xrightarrow{Y}$$

1. Реакция гидрирования

Эти реакции имеют ступенчатый характер. Варьируя соотношение реагентов, может получать либо алкен, либо алкан в соответствии со схемой:

HC≡CH
$$\xrightarrow{\text{H}_2}$$
 CH₂=CH₂ $\xrightarrow{\text{H}_2}$ CH₃CH₃

Гидрирование алкинов водородом на гетерогенных катализаторах, как правило, приводит к образованию *цис*-присоединения. Катализаторами гидрирования служат Ni, Pd, Pt, а также оксиды или комплексы Ir, Ru, Rh и некоторых других металлов. Для остановки реакции на стадии получения алкена используют катализаторы Линдлара (Pd/PbO/CaCO₃) или борид никеля:

$$R-C \equiv C-R \xrightarrow{H_2} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} = C \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}$$

Гомогенное гидрирование проводят с амидом натрия в жидком аммиаке или алюмогидридом лития в тетрагидрофуране. В ходе реакции образуются *транс*алкены

R-C
$$\equiv$$
C-R $\xrightarrow{\text{NaNH}_2/\text{NH}_3}$ R H $C = C$

2. Присоединение галогенов (реакция галогенирования)

$$H-C \equiv C-H \xrightarrow{Br_2} H - C = C - H \xrightarrow{Br} H - C - C - H$$

$$Br Br Br \\ H - C - C - H$$

$$Br Br Br$$

3. Присоединение галогенводородов (реакция гидрогалогенирования)

$$CH_3\text{-}C \equiv CH \xrightarrow{HBr} CH_3\text{-}C = CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3\text{-}C \rightarrow CH_3$$

$$Br Br$$

4. Присоединение кислот

$$CH_3-C \equiv CH \xrightarrow{CH_3-COH} CH_3-C = C-O-C-CH_3$$

5. Присоединение синильной кислоты

$$CH_3$$
- $C\equiv CH$ \longrightarrow CH_3 - $C\equiv C$ - CN

6. Присоединение воды к ацетилену (реакция М. Г. Кучерова)

$$CH_3\text{-}C \equiv CH + H_2O \xrightarrow{\text{HgSO}_4} CH_3\text{-}C = C\text{-}OH \longrightarrow H_3C - C - CH_3$$

В случае ацетилена образуется ацетальдегид, в остальных случаях – кетоны.

7. Присоединение спиртов к ацетилену

$$\begin{array}{cccc} CH_3CH_2OH & \begin{matrix} H & H \\ & & \end{matrix} \\ CH_3\text{-}C \equiv CH & & & \end{matrix} \\ CH_3\text{-}C \equiv C\text{-}OCH_2CH_3 \end{array}$$

Реакции присоединения по $\equiv C$ -H связи

8. Присоединение ацетиленовых углеводородов к альдегидам и кетонам (синтез Реппе)

$$HC \equiv CH \xrightarrow{CH_2O} HC \equiv C-CH_2OH \xrightarrow{CH_2O} HOCH_2-C \equiv C-CH_2OH$$

9. Присоединение ацетилена к кетонам (реакция А.Е. Фаворского)

$$CH_3$$
- $C\equiv CH + R_1$ - C - R_2 \longrightarrow CH_3 - $C\equiv C$ - C - R_1

Реакции олигомеризации

10. Реакция димеризации ацетилена

2 HC
$$\equiv$$
CH $\xrightarrow{\text{CuCl-NH}_4\text{Cl}}$ HC \equiv C—CH $=$ CH $_2$ винилацетилен

11. Реакция тримеризации ацетилена

Реакции замещения

$$-C \equiv C - H + X - Y \rightarrow -C \equiv C - X + H - Y$$

12. Образование магнийорганических соединений

$$CH_3-C\equiv CH + CH_3MgJ \longrightarrow CH_3-C\equiv C-MgJ + CH_4$$

13. Образование ацетиленидов металлов

$$2 \text{ CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH} + 2 \text{CuCl} + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow 2 \text{ CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Cu} + 2 \text{NH}_4 \text{Cl}$$
 $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Ag} + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2 \text{O}$
 $2 \text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH} + 2 \text{Na} \longrightarrow 2 \text{ CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Na} + \text{H}_2$

Реакции окисления

14. Окисление в присутствии $KMnO_4$ (H_2O)

$$H_3C-C\equiv C-H+[O]+H_2O$$

$$H-C \stackrel{O}{\smile} H$$
 $H_3C-C \stackrel{O}{\smile} O$

$$HC\equiv CH+4[O]+H_2O \stackrel{O}{\longrightarrow} C-C \stackrel{O}{\smile} OH$$

15. Каталитическое окисление молекулярным кислородом до альдегидов

$$HC \equiv CH + O_2 \longrightarrow H-C_H^{\prime\prime} + CO$$

16. Полное окисление молекулярным кислородом

$$C_nH_{2n-2} + xO_2 \xrightarrow{T^0C} nCO_2 + kH_2O$$

Задачи для самостоятельного решения

Вариант 1

Задача 1.1

Получите 2,5-диметилгексан из 2-метилпропена. Напишите структурные формулы всех продуктов монохлорирования 2,5-диметилгексана. Назовите полученные соединения по номенклатуре ИЮПАК. Для оптически активных хлорсодержащих соединений нарисуйте проекции Фишера. Рассчитайте процентный состав смеси, содержащей монохлорпроизводные, исходя из того, что при 300°C соотношение скоростей хлорирования первичного, вторичного и третичного атома углерода составляет 1 : 3.3 : 4.4.

Задача 1.2

Не заглядывая в таблицу, расположите следующие углеводороды в порядке уменьшения температуры кипения: а) 3,3-диметилпентан, б) н-пентан, в) н-гептан, г) 3-метилгексан, д) 2-метилгептан. Напишите структурные формулы.

Задача 1.3

При сжигании 3.5 г циклоалкана образуется 5.6 л углекислого газа (н.у.) и 4.5 г воды. Определите молекулярную формулу циклоалкана. Напишите все структурные изомеры циклоалкана и межклассовые изомеры. Подействуйте на циклоалкан и его межклассовые изомеры (а) водородом в присутствии катализатора, (б) бромом и (с) хлористым водородом. Напишите формулы и назовите продукты реакций.

Задача 1.4

Из ацетилена и неорганических соединений получите *тексен-3* и *цис-*гексен-3.

Задача 1.5

Из пентанола-1 получите пентин-2. Назовите все соединения по номенклатуре ИЮПАК

Задача 1.6

Напишите, какие продукты получаются в результате следующих реакций:

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}OH \xrightarrow{Al_{2}O_{3}} A \xrightarrow{H_{2}SO_{4}} B \xrightarrow{H_{2}O} C \xrightarrow{Al_{2}O_{3}} D \xrightarrow{Br_{2}} E \xrightarrow{Zn} G$$

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}OH \xrightarrow{Al_{2}O_{3}} A \xrightarrow{Br_{2}} E \xrightarrow{I)O_{3}; 2) H_{2}O/Zn} B$$

$$Br_{2} \longrightarrow C$$

$$HC1 \longrightarrow D$$

Вариант 2

Задача 1.1

Реакцией декарбоксилирования 2,2-диметилбутаноата натрия было получено соединение (А). Напишите структурные формулы всех продуктов монохлорирования полученного соединения. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК. Рассчитайте процентный состав смеси, содержащей монохлорпроизводные, исходя из того, что при 300°С соотношение скоростей хлорирования первичного, вторичного и третичного атома углерода составляет 1 : 3.3 : 4.4. Какие из хлорсодержащих соединений обладают оптической изомерией? Для оптически активных соединений нарисуйте проекции Фишера.

Задача 1.2

Не заглядывая в таблицу, расположите следующие углеводороды в порядке уменьшения температуры кипения: а) 2-метил-3-этилгексан, б) н-нонан, в) 2,3,3-триметилгексан, г) 2,2,3,3-тетраметилбутан, д) 2,3,4,5-пентаметилгептан. Напишите структурные формулы.

Задача 1.3

При сжигании 5 г циклоалкана образуется 8 л углекислого газа (н.у.) и 6.43 г воды. Определите молекулярную формулу циклоалкана. Напишите все структурные изомеры циклоалкана и межклассовые изомеры. Подействуйте на циклоалкан и его межклассовые изомеры (а) водородом в присутствии катализатора, (б) хлором и (с) хлористым водородом. Напишите формулы и назовите продукты реакций.

Задача 1.4

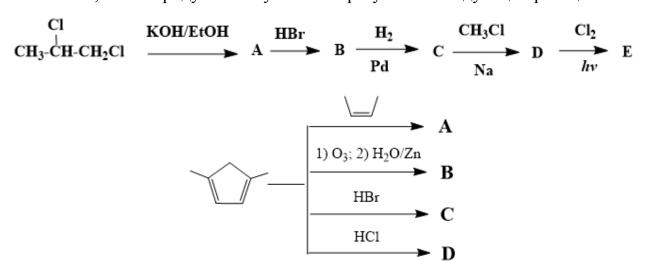
Из ацетилена и неорганических соединений получите *танс*-бутен-2 и *цис*-бутен-2.

Залача 1.5

Получите ацетон из пропана. Назовите все соединения по номенклатуре ИЮПАК.

Задача 1.6

Напишите, какие продукты получаются в результате следующих реакций:



Вариант 3

Задача 1.1

Электролизом Кольбе из 2,2-диметилбутановой кислоты было получено соединение (А). Напишите структурные формулы всех продуктов монобромирования этого соединения. Назовите полученные соединения по номенклатуре ИЮПАК. Рассчитайте процентный состав смеси, содержащей монохлорпроизводные, исходя из того, что при 300°С соотношение скоростей хлорирования первичного, вторичного и третичного атома углерода составляет 1:32:1600. Какие из хлорсодержащих соединений обладают оптической изомерией? Для оптически активных соединений нарисуйте проекции Фишера.

Задача 1.2

Не заглядывая в таблицу, расположите следующие углеводороды в порядке уменьшения температуры кипения: a) 2,2-диметилпентан, б) 2-изопропилпентан, в) 2,2-диметилгептан, г) 2,3-диметилгексан, д) 2,2-диэтилбутан. Напишите структурные формулы.

Задача 1.3

При сжигании 1.68 г циклоалкана образуется 1.344 л углекислого газа (н.у.) и 2.16 г воды. Определите молекулярную формулу циклоалкана. Напишите все структурные изомеры циклоалкана и межклассовые изомеры. Подействуйте на циклоалкан и его межклассовые изомеры (а) водородом в присутствии катализатора, (б) бромом и (с) хлористым водородом. Напишите формулы и назовите продукты реакций.

Задача 1.4

Этиленовый углеводород массой 7.0 г присоединяет 1.6 л (н.у.) водорода. Определите молярную массу и строение этого углеводорода, если известно, что он является *цис*-изомером. Предложите способы превращения *цис*-изомера в *транс*-изомер.

Задача 1.5

Исходя из 4-метилпентена-1 получить метилизопропилацетилен.

Задача 1.6

Какое соединение получится в результате следующих превращений:

