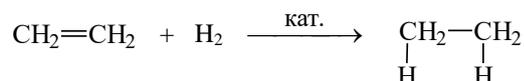


Свойства непредельных соединений

По своим физическим свойствам алкены и алкины похожи на алканы. Их температуры плавления и кипения растут при увеличении числа атомов углерода в молекуле. Так, этилен, пропен и бутены при комнатной температуре – газы, так же, как и этин, пропиин и бутины. Алкены и алкины, в состав которых входит больше четырех атомов углерода, при комнатной температуре – жидкости, а больше 16 – обычно твердые вещества. Эти соединения бесцветны и очень плохо растворимы в воде. Летучие непредельные соединения, в отличие от алканов, обладают характерным резким запахом.

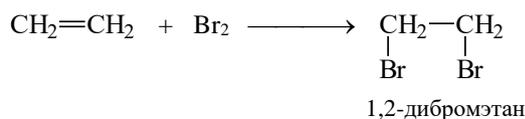
По сравнению с алканами непредельные соединения более химически активны. Если большинство реакций алканов протекают при нагревании или при облучении (т. е. необходима дополнительная энергия), то многие реакции алкенов и алкинов идут при комнатной температуре и в темноте. Наиболее “активной” частью непредельной молекулы является кратная связь, а самой характерной реакцией алканов и алкинов – реакция *присоединения* реагентов по кратной связи.

Так, этилен реагирует с водородом, образуя этан:



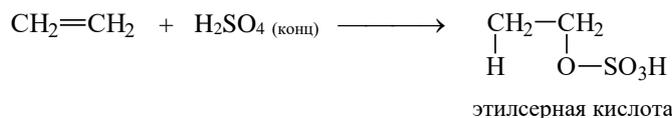
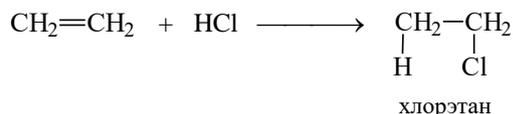
Реакция присоединения водорода к двойным связям (гидрирование) используется в пищевой промышленности при получении дешевого заменителя сливочного масла – маргарина. Жиры бывают твердыми (сливочное масло или сало) и жидкими (подсолнечное, оливковое и др. растительные масла). С точки зрения строения молекул жидкие жиры отличаются от твердых только тем, что в их молекулах есть двойные связи между атомами углерода. Поэтому, чтобы получить похожий на сливочное масло твердый жир, технические сорта растительного масла гидрируют.

Алкены и алкины легко присоединяют по двойной связи хлор и бром:



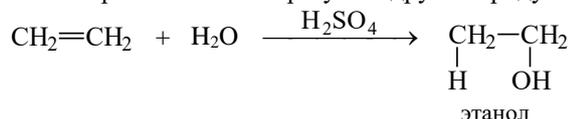
Непредельные соединения обесцвечивают раствор брома в воде – бромную воду. Это – качественная реакция на двойную и тройную связи.

Этилен реагирует с некоторыми кислотами, присоединяя к одному атому углерода протон, а к другому – кислотный остаток.



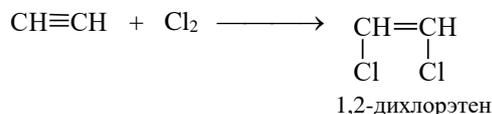
Серная кислота обязательно должна быть концентрированной.

В разбавленной серной кислоте образуется другой продукт – этиловый спирт.



Кислота в этой реакции не расходуется (хотя и принимает участие), то есть она является катализатором присоединения воды к этилену. Реакцию этилена с водой в больших масштабах проводят в промышленности – это один из основных методов получения технического этилового спирта.

В реакции присоединения алкины вступают так же, как и алкены. Но реакция может проходить в два этапа: на первом присоединяется одна молекула реагента:



Если реагента избыток, то на втором этапе он присоединяется по образовавшейся двойной связи:



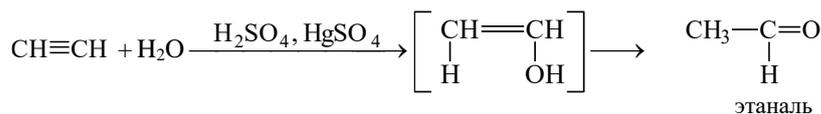
Многие соединения с двойной связью в промышленности получают из ацетилена при помощи реакции присоединения. Примеры некоторых реакций:



Образующиеся продукты являются исходными мономерами для получения некоторых широко используемых полимеров:

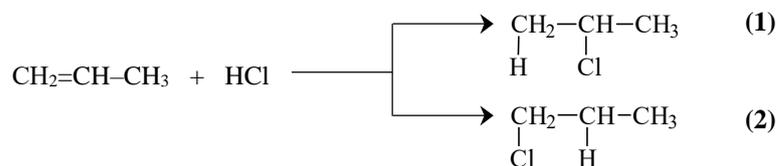
Многие реакции присоединения к тройной связи необходимо проводить в присутствии катализаторов – солей ртути. Если на производстве не уделяется должного внимания очистке сточных вод, то соединения ртути могут загрязнять окружающую среду, а попадая с пищей в организм человека вызывать тяжелую болезнь, которая приводит к расстройству нервной деятельности, и даже к смерти. Впервые она проявилась в городке Минамата на острове Кюсю в Японии в 50-х годах двадцатого века. Заболели этой болезнью люди, которые питались креветками и рыбой, выловленными в заливе, куда завод, производивший винилхлорид, выбрасывал сточные воды.

Реакция ацетилена с водой имеет свои особенности. Вода присоединяется по тройной связи так же, как и по двойной, но при этом получается соединение, в котором группа OH располагается по соседству с двойной связью. Такое вещество очень неустойчиво (поэтому в уравнении реакции оно показано в квадратных скобках) и превращается в продукт с двойной связью между атомами углерода и кислорода – этаналь (уксусный альдегид).



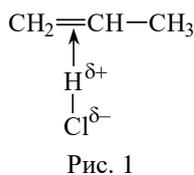
Взаимодействие ацетилена с водой называется реакцией Кучерова, в честь русского ученого М. Г. Кучерова, который ее впервые исследовал.

Рассмотрим подробнее реакцию присоединения к непредельным соединениям. Если хлороводород присоединяется к этилену, то может образоваться единственный продукт – хлорэтан. Но если алкен или алкин несимметричен относительно кратной связи, как, например, пропен, то ситуация усложняется. Хлороводород теоретически может присоединиться к пропену двумя разными способами:

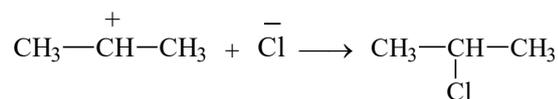


Казалось бы, должна получиться смесь обоих продуктов в равных количествах. Но, как правило, одно из веществ образуется в значительно большем количестве, чем другое. Русский химик В. В. Марковников экспериментально установил закономерность присоединения галогеноводородов к несимметричным алкенам – *правило Марковникова*. Он обнаружил, что процесс в основном протекает по направлению (1). То есть, *атом водорода присоединяется к тому атому углерода двойной связи, у которого уже имеется наибольшее число атомов водорода*. В молекуле пропена к первому атому углерода присоединено два атома водорода, а ко второму атому углерода – только один. Значит, присоединение пойдет преимущественно по первому атому углерода и основным продуктом будет 2-хлорпропан.

Чтобы это объяснить, рассмотрим механизм реакции присоединения. Двойная связь образована четырьмя электронами, и электронная плотность между атомами углерода двойной связи больше, чем в других частях молекулы алкена. Поэтому к электронной плотности двойной связи могут притягиваться положительно заряженные частицы. Реакция алкена с хлороводородом начинается с того, что полярная молекула галогеноводорода притягивается положительно заряженной частью, атомом водорода, к двойной связи (см. рис. 1).



Затем водород образует связь с одним из атомов углерода. Другой атом углерода при этом приобретает положительный заряд. Образуется положительно заряженная частица – карбокатион. Рядом с карбокатионом остается анион хлора, который быстро образует связь с положительно заряженным атомом углерода:



Сравним два катиона, которые могут образоваться при присоединении иона Н к двойной связи:



В катионе (1) положительно заряженный атом углерода с двух сторон окружен CH_3 -группами. Заряженный атом углерода, притягивая электронную плотность этих групп, частично компенсирует свой положительный заряд. У катиона (2), только одна такая группа, поэтому катион (1) более устойчив, чем катион (2), и реакция будет протекать через образование катиона (1), то есть согласно правилу Марковникова.

Следует еще раз подчеркнуть, что правило Марковникова – это не закон природы, а закономерность. Известно много примеров, когда оно не выполняется, например, если реакция идет не по ионному, а по радикальному механизму, или если катион, образующийся против правила Марковникова, окажется устойчивее.

Как и все углеводороды, непредельные соединения хорошо горят на воздухе. Но, по сравнению с алканами, они более реакционноспособны, например, легко окисляются кислородом на воздухе даже при комнатной температуре.

Бензин, полученный при крекинге, содержит много непредельных соединений. Продукты окисления, которые возникают при хранении такого бензина, ухудшают его качество и нарушают работу двигателя. Поэтому в бензин, чтобы его можно было хранить, добавляют специальные вещества, замедляющие реакции окисления алкенов.

Алкены и алкины легко окисляются водным раствором перманганата калия KMnO_4 . Обесцвечивание подкисленного раствора перманганата калия – качественная реакция на непредельные соединения. С помощью этой реакции можно проверить, есть ли непредельные соединения в бензине и скипидаре (не забудьте хорошо потрясти пробирку).

Обесцвечивание раствора происходит потому, что Mn^{+7} в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2} и образуется слабоокрашенная соль марганца (II). В нейтральной среде получается коричневый оксид марганца (IV), а по двойной связи органического вещества присоединяются две OH -группы:

