

Ненасыщенные (непредельные) углеводороды

Алкены (олефины)

Алкенами или **олефинами** называются органические соединения, молекулы которых содержат углеродные атомы, затрачивающие на соединение с соседним углеродным атомом две валентности. Остальные валентности насыщены атомами водорода.

Количество водородных атомов в молекулах алкенов значительно меньше атомов водорода в молекулах алканов, поэтому данный класс соединений относится к ненасыщенным углеводородам.

Общая формула: C_nH_{2n}

I. Номенклатура и изомерия алкенов

1. Эмпирическая номенклатура (тривиальная)

C_2H_4 – этилен

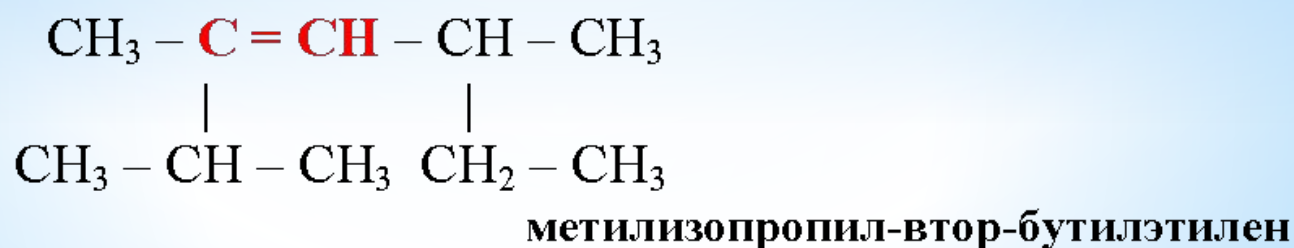
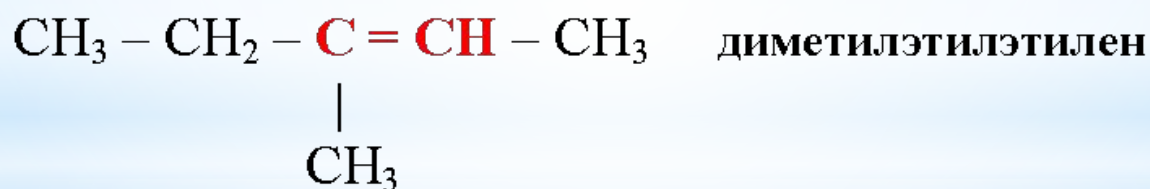
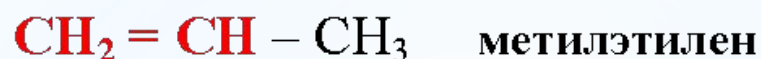
C_3H_6 – пропилен

C_4H_8 – бутилен

C_5H_{10} – амилен

2. Рациональная номенклатура

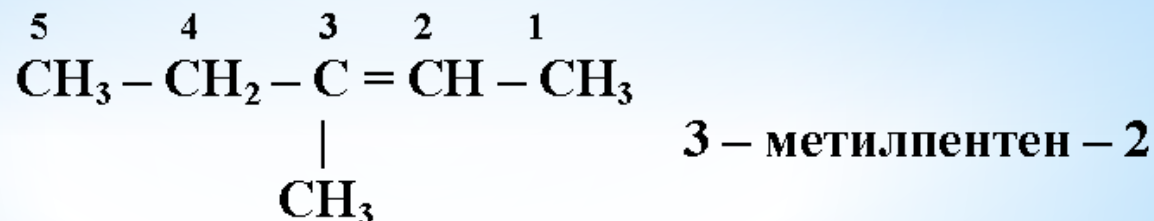
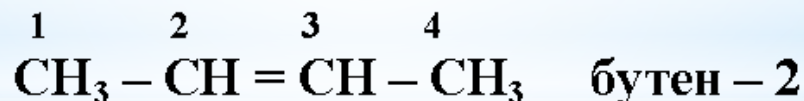
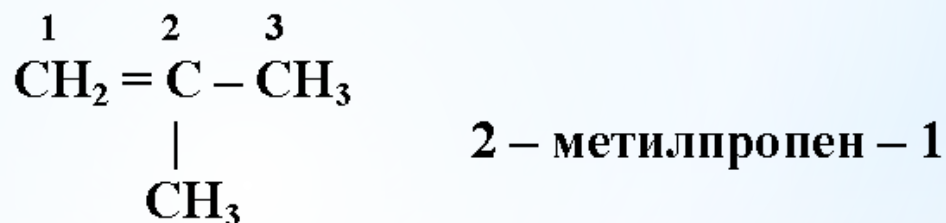
За основу принимают родоначальник этого ряда – **этилен**.
Остальные же соединения рассматривают, как **алкилзамещенные этилена**, обозначая положения заместителей словами **симметричный** и **несимметричный**, либо символами **α** или **β** .



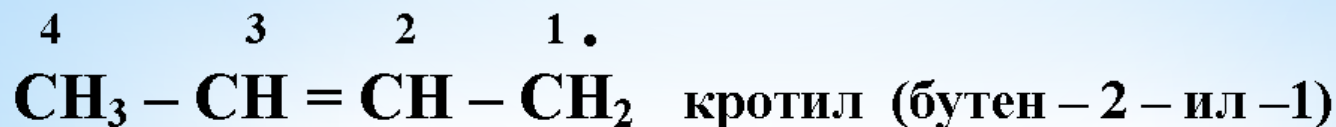
3. Систематическая номенклатура (IUPAC)

По систематической номенклатуре выбираем самую длинную цепь, несущую **двойную связь**.

Цепь нумеруем со стороны, к которой ближе расположена двойная связь, и называем углеводород соответствующей длины, изменяя в названии алкана окончание **-ан** на **-ен**.

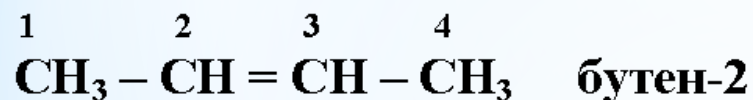
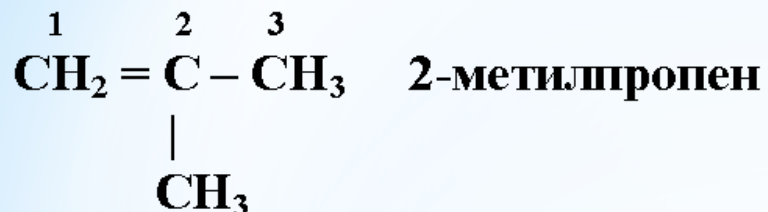


Простейшие алкены образуют следующие одновалентные радикалы

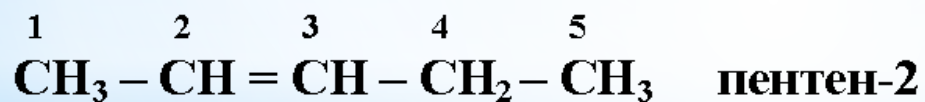


Изомерия алкенов связана:

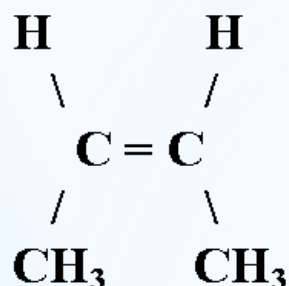
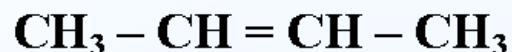
1. Со строением углеводородной цепи:



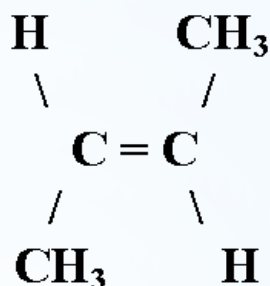
2. С положением ненасыщенной связи:



3. С расположением заместителей в пространстве (геометрическая цис-, транс-изомерия):



цис-изомер

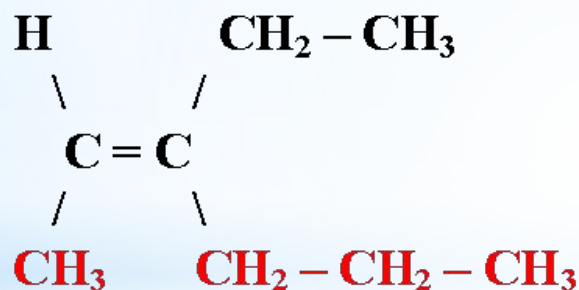
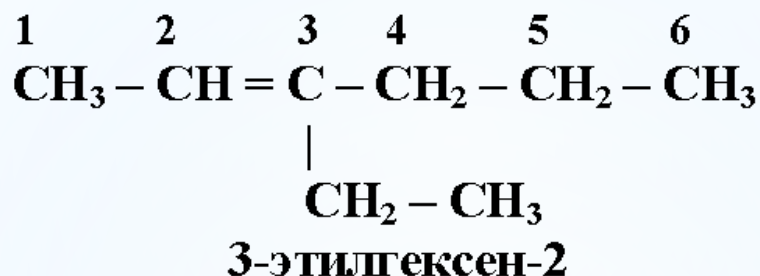


транс-изомер

Цис – изомерами называются молекулы, в которых имеются одинаковые атомы или группы атомов, находящиеся по одну сторону от двойной связи.

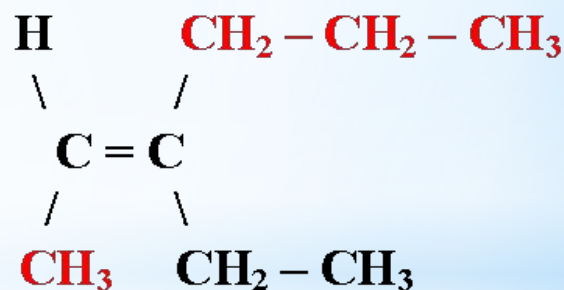
Если одинаковые атомы или группы атомов находятся по разные стороны от двойной связи, то это – **транс** изомеры.

Если все заместители в алкене различные, то выбирают старший заместитель (тот у которого атом, ближайший к двойной связи, имеет большую атомную массу):



цис-изомер

цис-3-этилгексен-2



транс-изомер

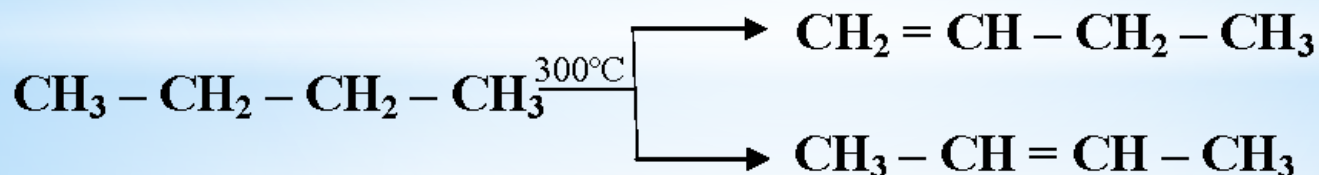
транс-3-этилгексен-2

II. Способы получения алкенов

1. Промышленные способы получения этиленовых углеводородов:

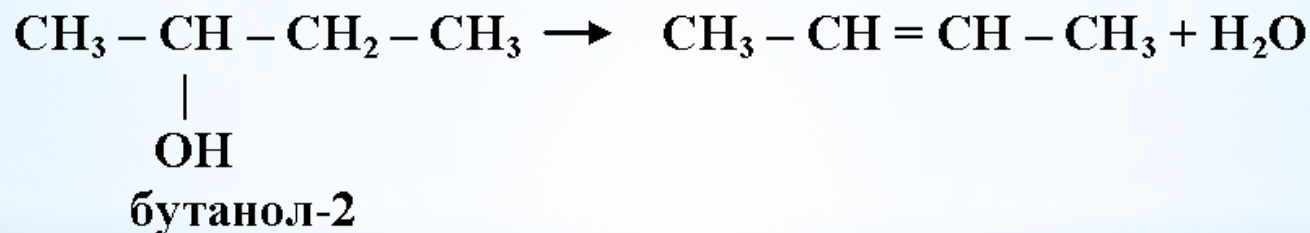
1) Крекинг и пиролиз предельных углеводородов (низшие газообразные алканы).

2) Дегидрирование алканов (катализаторы: Pt, Pd, Ni.):

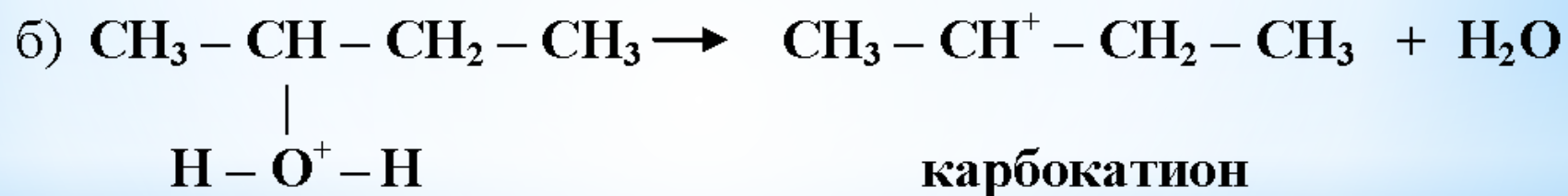
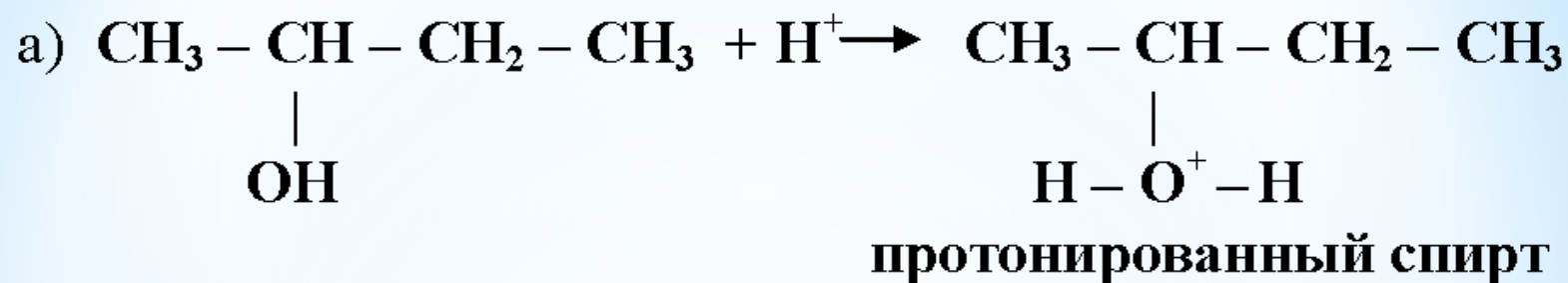


2. Лабораторные способы получения этиленовых углеводородов:

1) Дегидратация спиртов в присутствии катализатора (H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3).

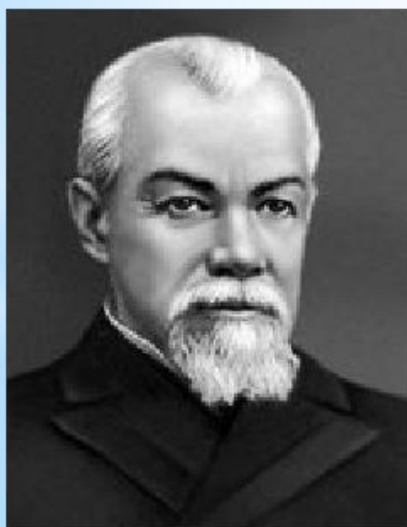
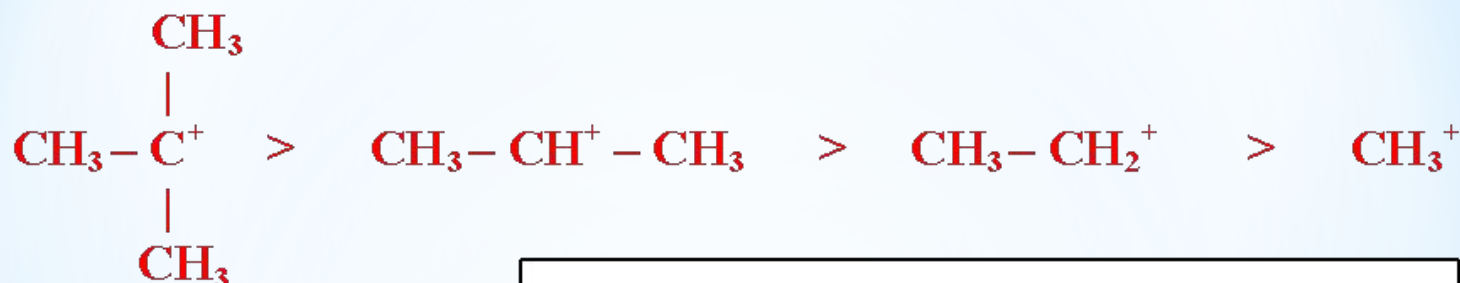


Механизм реакции:



H^+ выделяется в соответствии с рядом устойчивости карбокатионов

Ряд устойчивости карбокатионов :

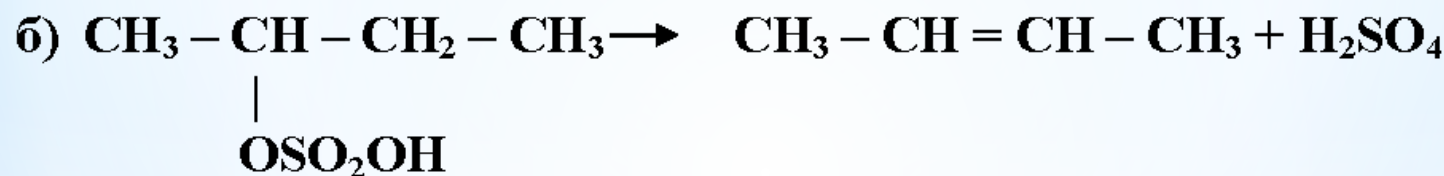
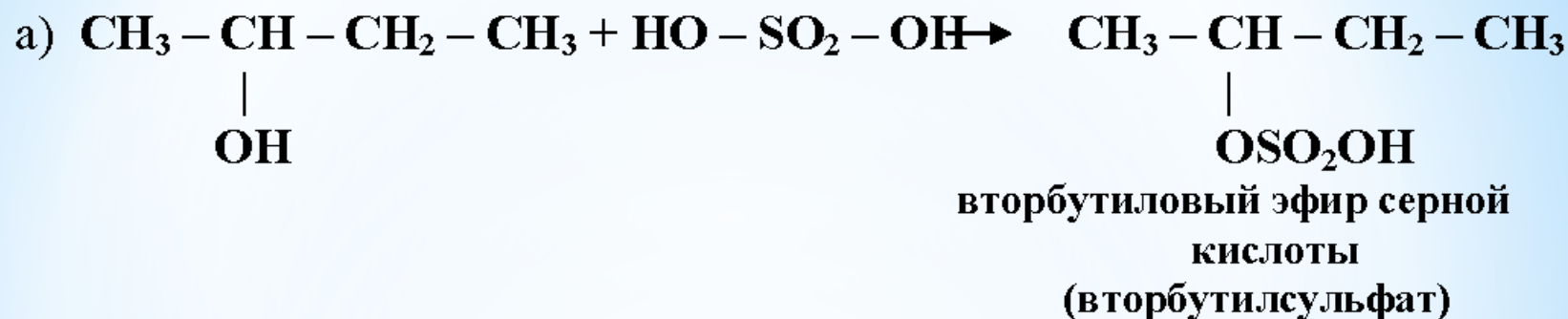


А. М. Зайцев

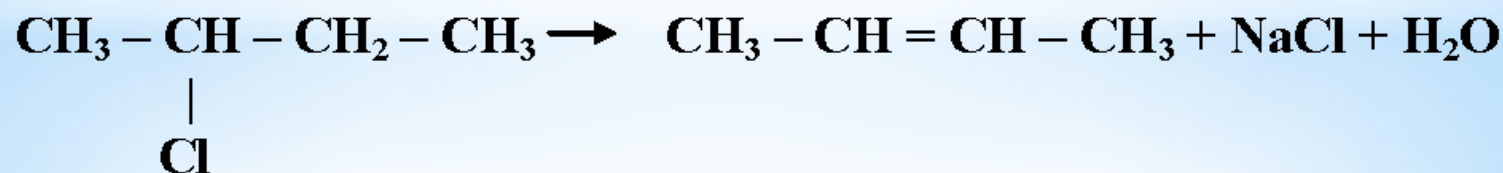
Правило Зайцева

Водород отщепляется предпочтительно от соседнего, наименее гидрогенизированного атома углерода, стоящего рядом с углеродом, несущим галоген или гидроксильную группу .

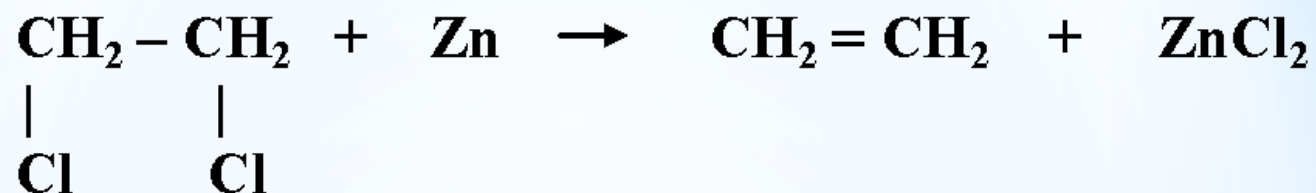
2) Серноокислотная дегидратация



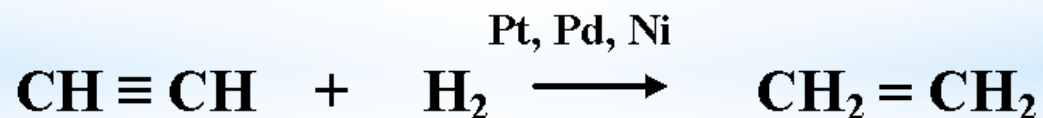
3) Дегидрогалогенирование



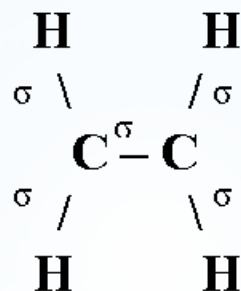
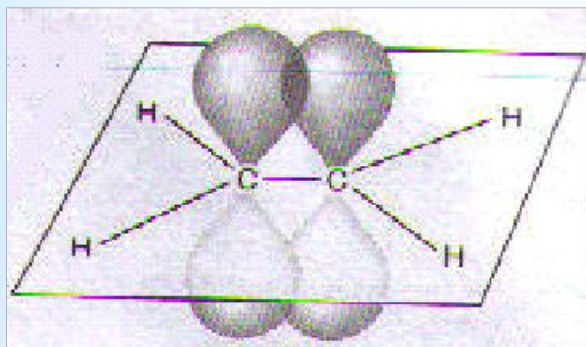
4) Дегалогенирование дигалогенопроизводных:



5) Реакция гидрирования алкинов:



III. Строение этиленовых углеводородов



sp^2 – гибридизация

Длина связи – 0,134 нм.

Валентный угол равен 120°

Энергия σ – связи – 350 кДж/моль.

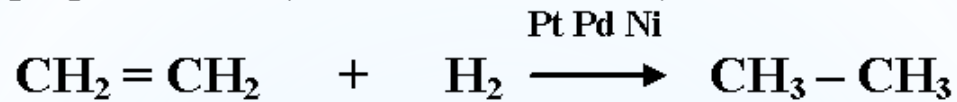
Энергия π – связи – 257,1 кДж/моль.

IV. Химические свойства этиленовых углеводородов

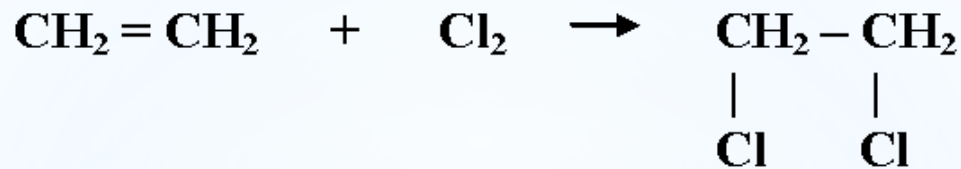


1. Реакции присоединения (расщепление π – связи)

1) Гидрирование (восстановление):

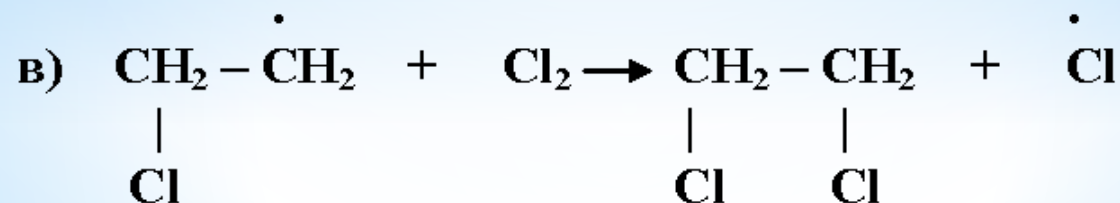
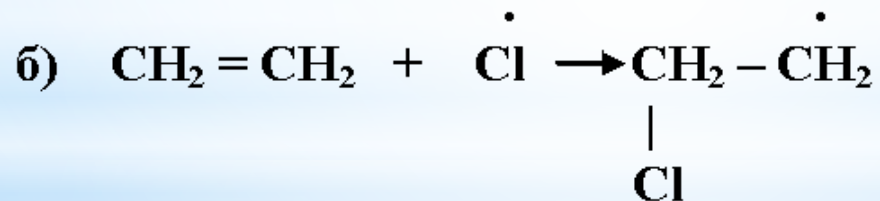
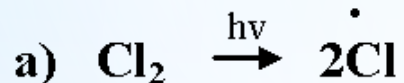


2) Галогенирование:

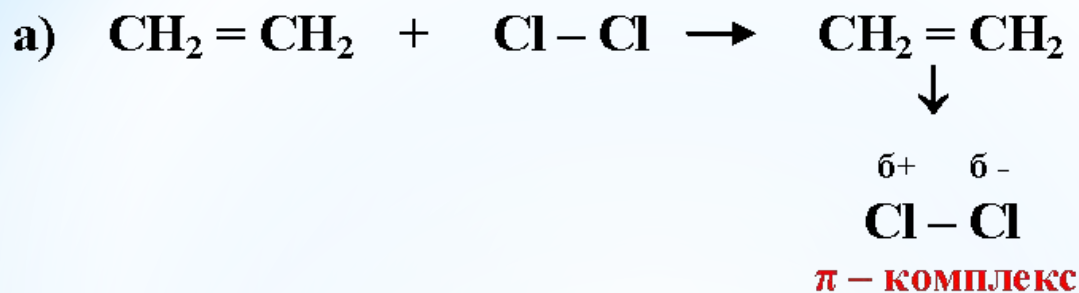


Реакция галогенирования может протекать по радикальному и ионному механизмам

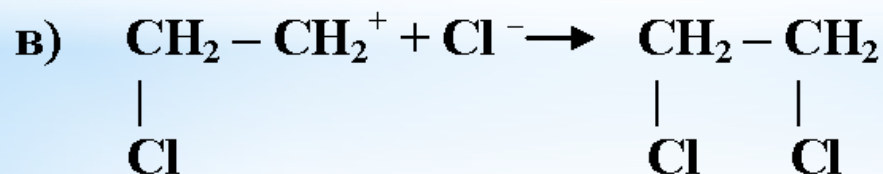
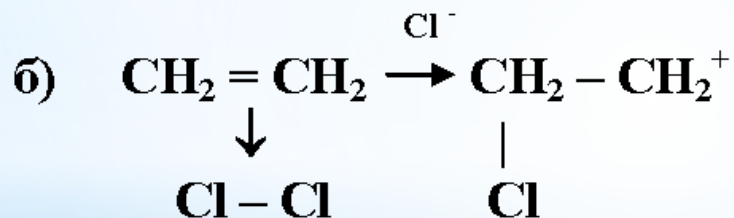
Радикальный механизм:



Ионный механизм:



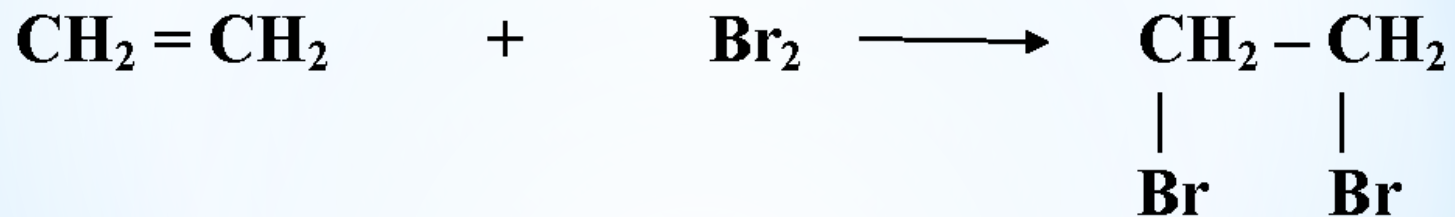
Галоген вытягивает пару электронов из двойной связи и образуется π – комплекс



σ – комплекс

1,2 дихлорэтан

Качественная реакция на ненасыщенную связь

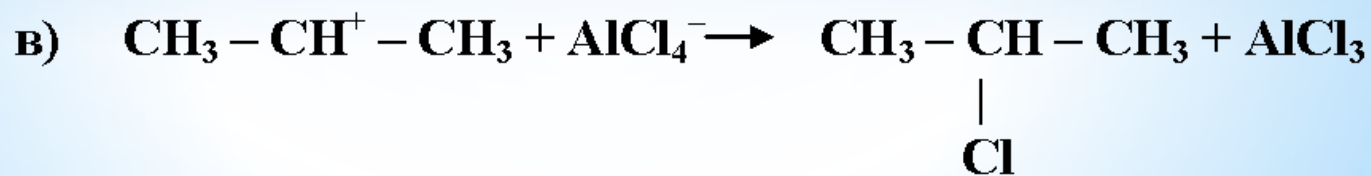
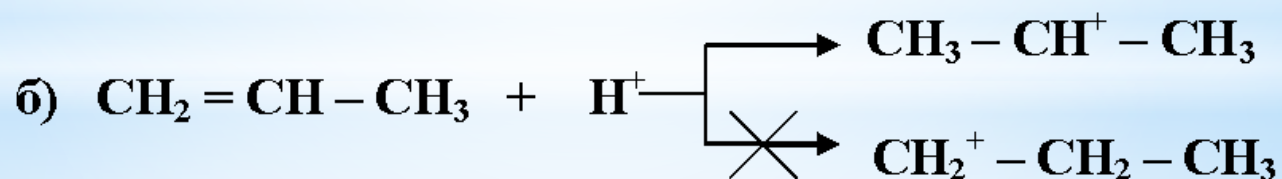
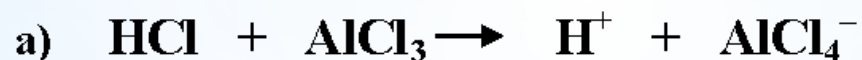
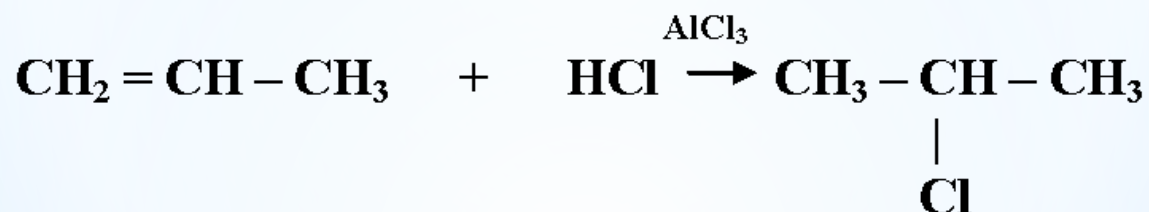


3) Гидрогалогенирование:



Ионный механизм:

AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 – катализаторы Льюиса



Правило Марковникова: в реакциях присоединения галогеноводородов к несимметричным олефинам, водород направляется преимущественно к наиболее гидrogenизированному углеродному атому с двойной СВЯЗЬЮ.

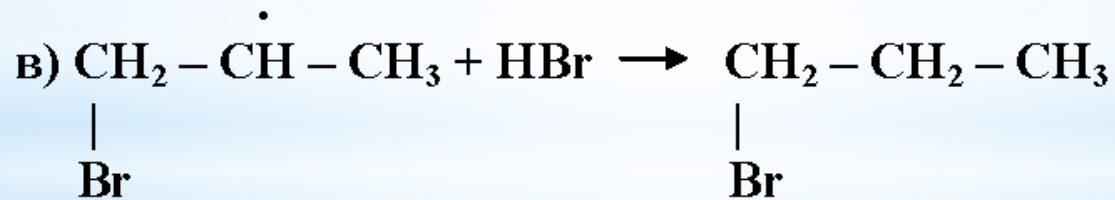
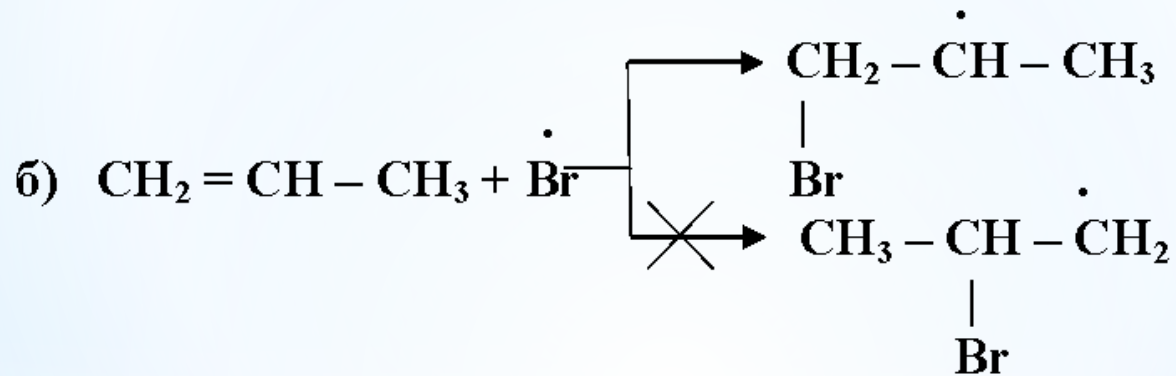
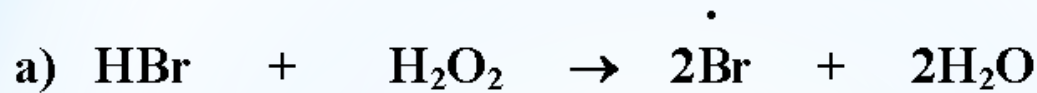
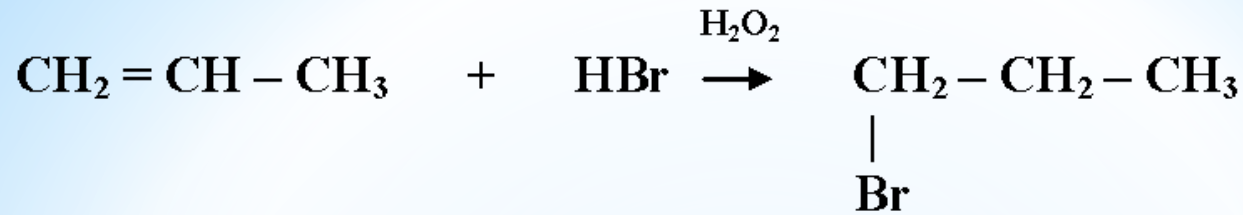


Владимир Васильевич Марковников

Реакционная способность галогеноводородов падает в ряду:



Радикальный механизм:

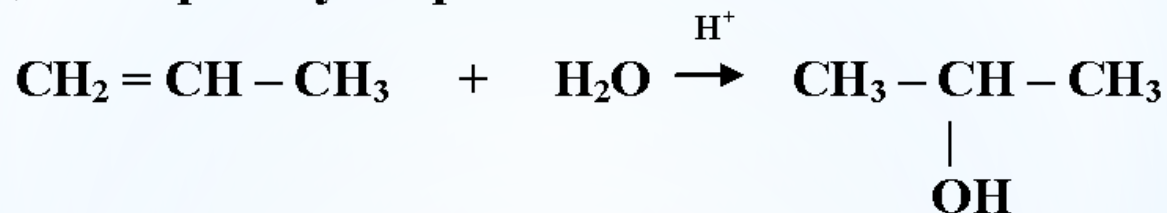


**Реакция присоединения галогеноводорода по радикальному механизму протекает против правила Марковникова.
Это перекисный эффект Караша.**

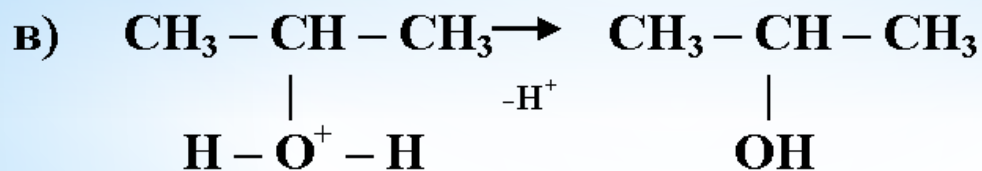
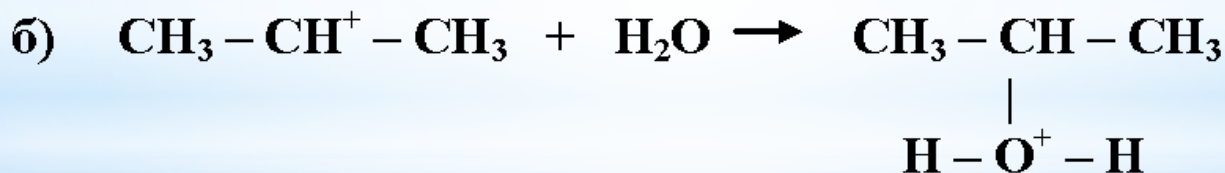
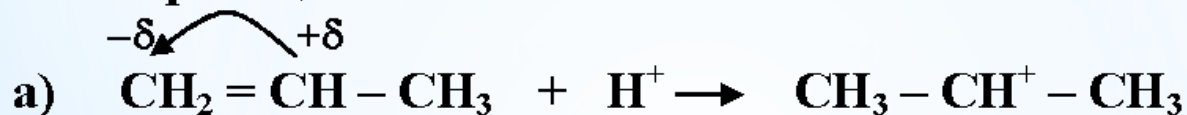
4) гидратация

Катализаторы реакции – H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3

Реакция идет по правилу Марковникова:



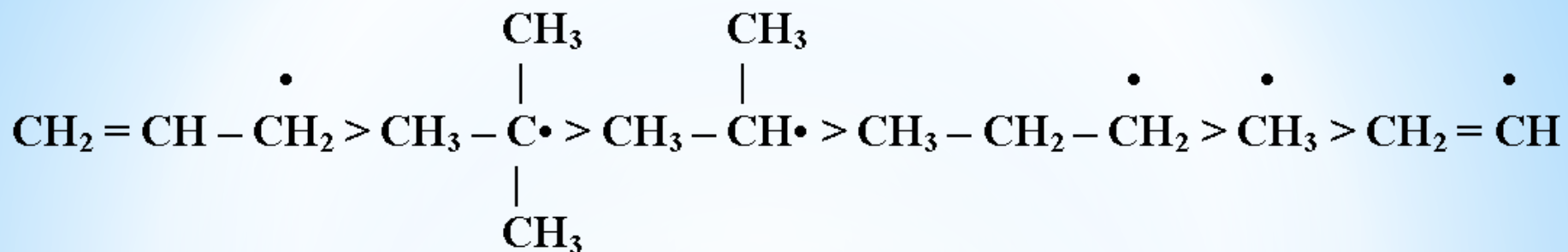
Механизм реакции:



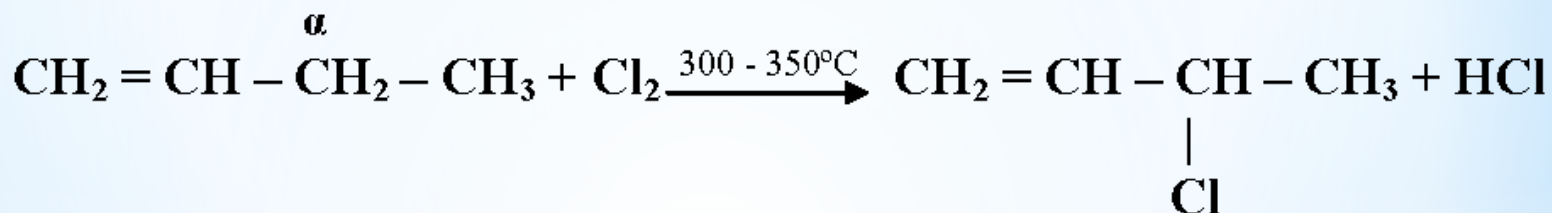
изопропиловый спирт

2. Реакции замещения

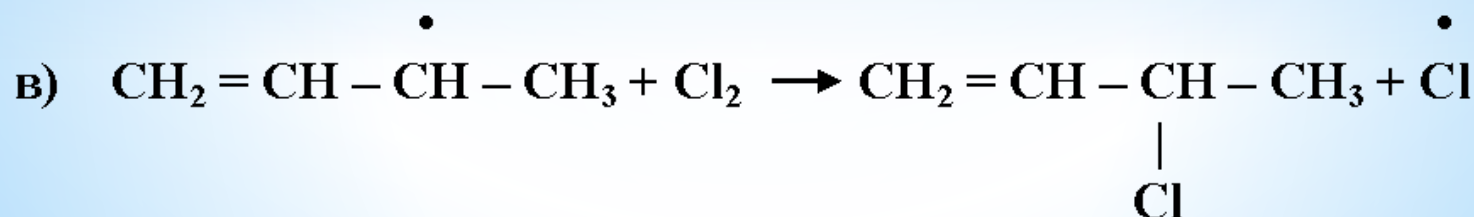
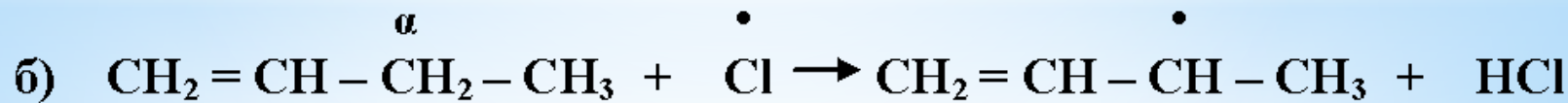
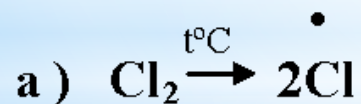
Ряд устойчивости радикалов:



1) галогенирование



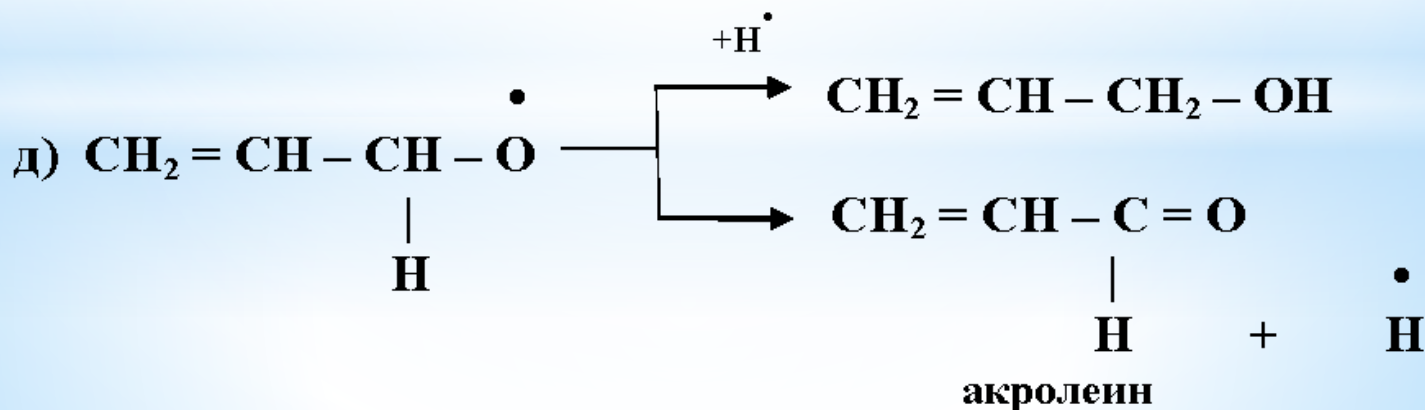
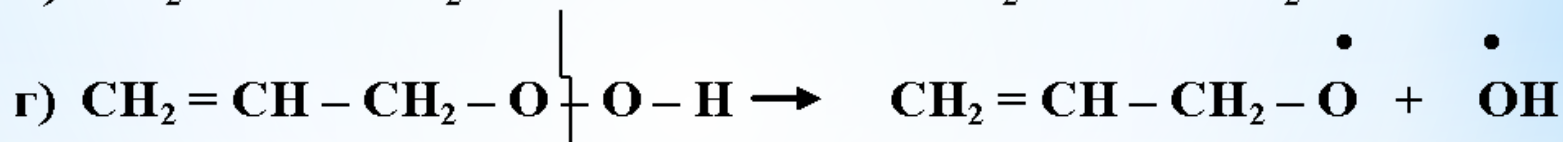
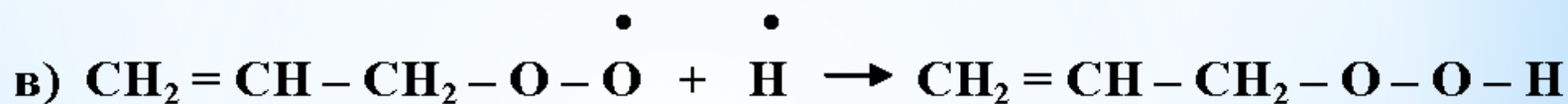
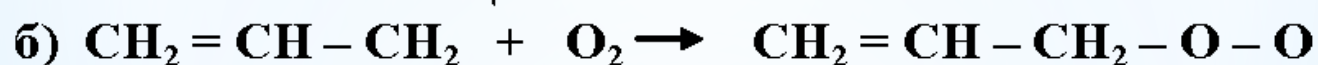
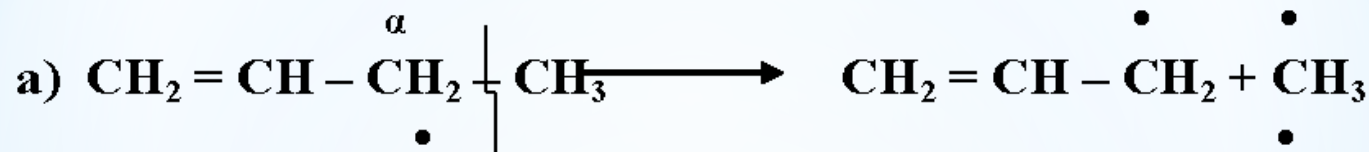
радикальный механизм:



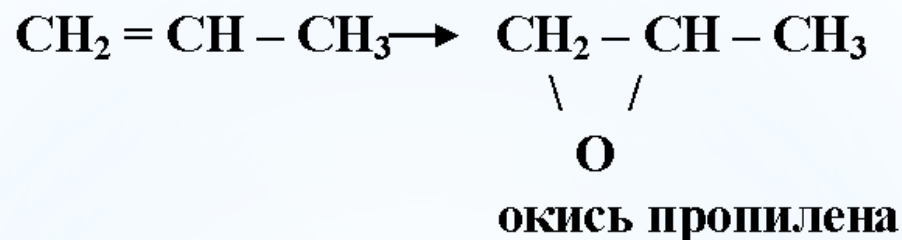
3. Реакции окисления

В зависимости от окислителя можно получить различные продукты окисления

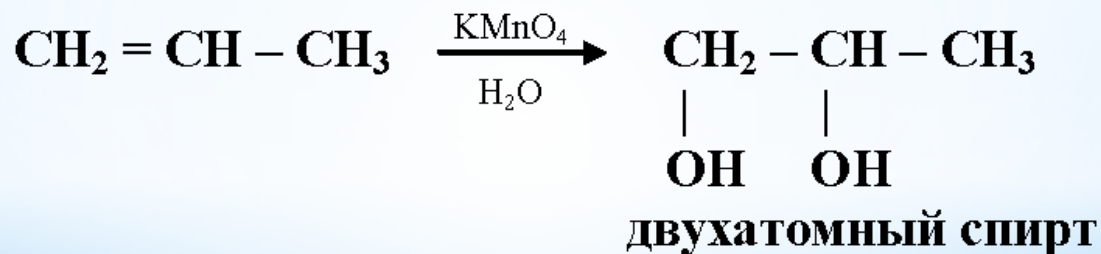
1) Окисление кислородом воздуха при высокой температуре:



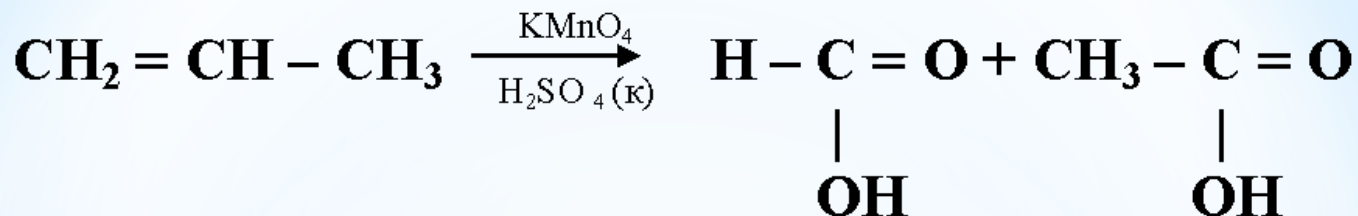
2) Окисление кислородом воздуха на серебряном катализаторе (получение окиси):



3) Окисление водным раствором перманганата калия:

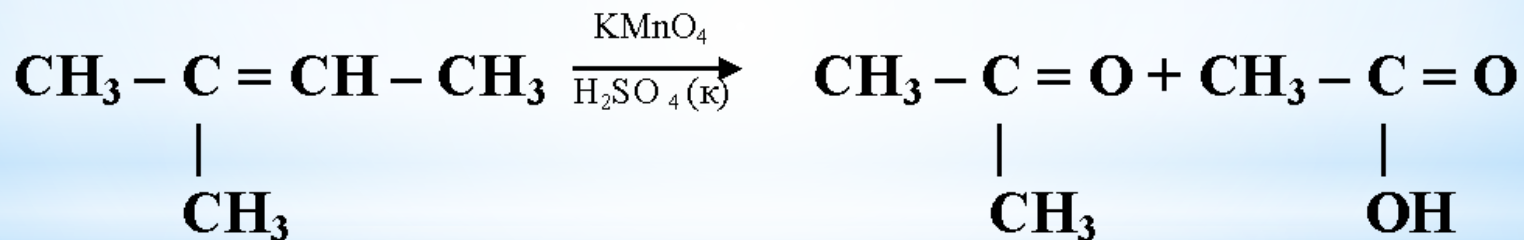


4) Окисление концентрированным раствором перманганата калия



Образуются две кислоты

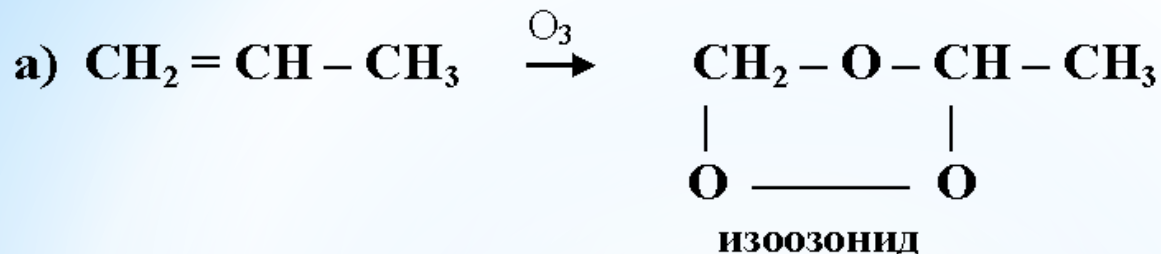
Если имеются два заместителя при одном углеродном атоме, то образуется кетон и кислота:



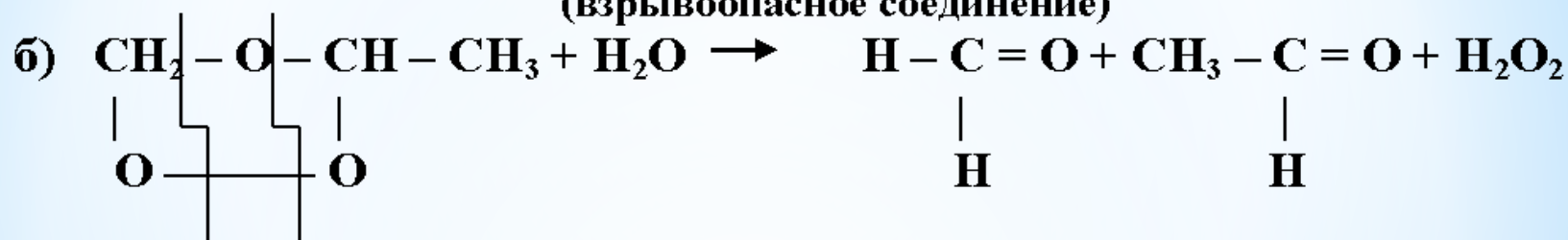
5) Озонирование (окисление озоном)

Реакция Гарриеса (**используется для определения строения олефина**):

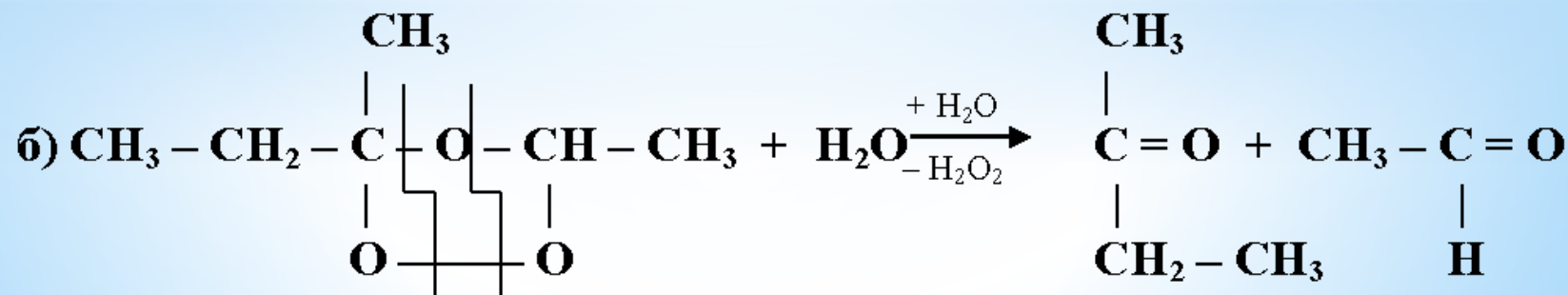
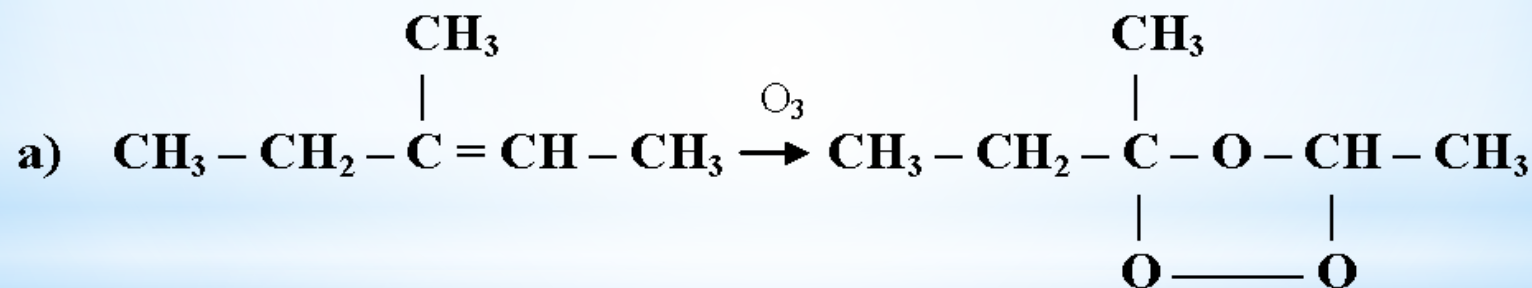
I.



(взрывоопасное соединение)

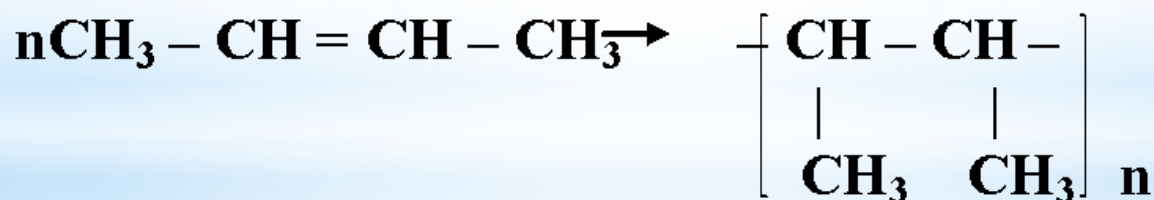
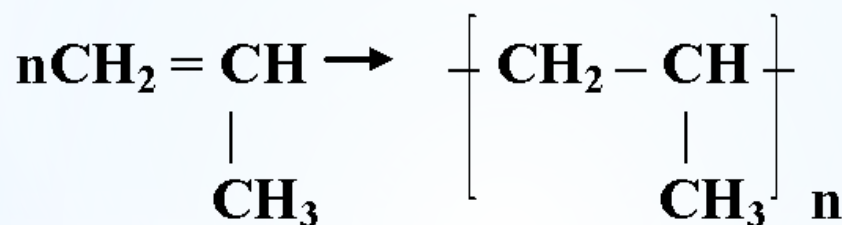


II.



4. Реакция полимеризации

Полимеризация – процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём соединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера), протекающий без изменения химического состава и не сопровождающийся образованием побочных продуктов



**n – степень полимеризации,
степень полимеризации – число мономерных звеньев в молекуле
полимера или олигомера.**

Реакции полимеризации могут протекать по разным механизмам:

1) Радикальный механизм;

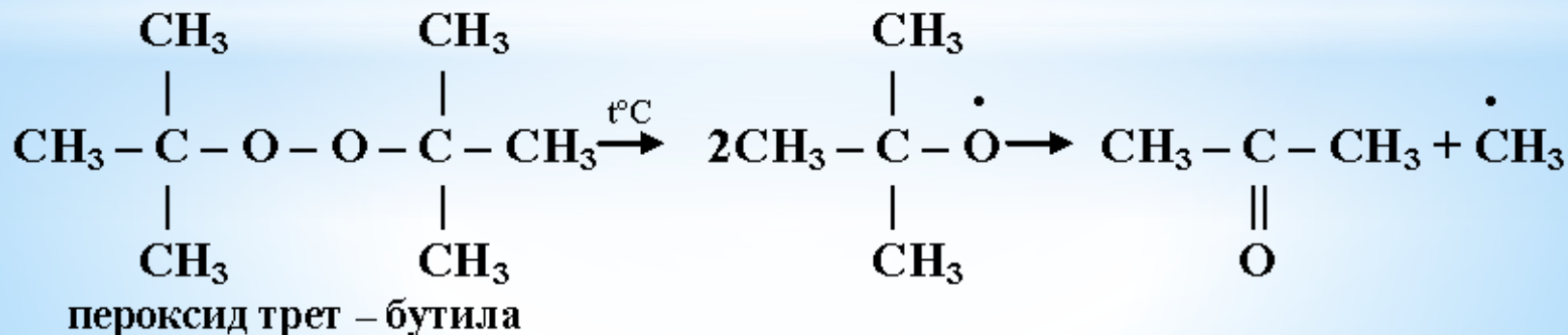
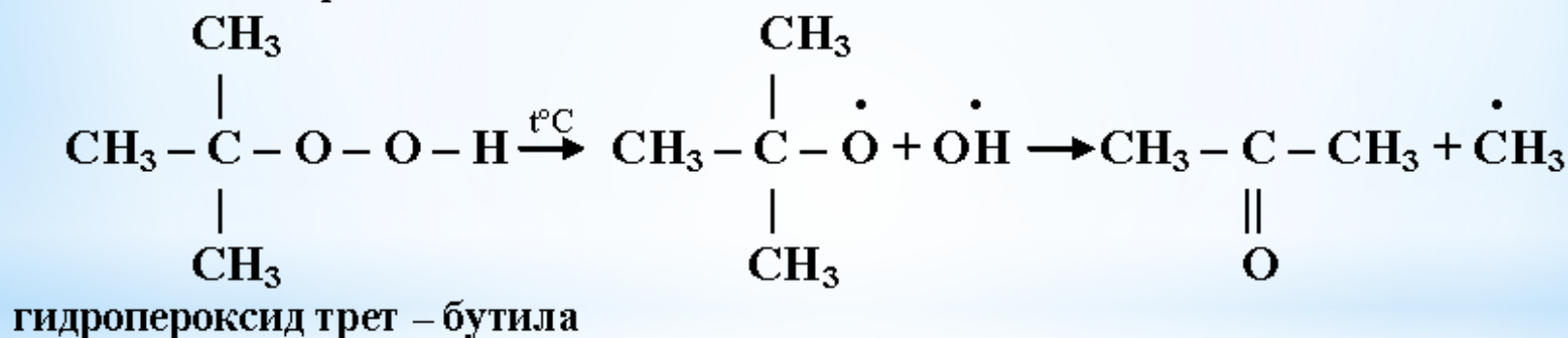
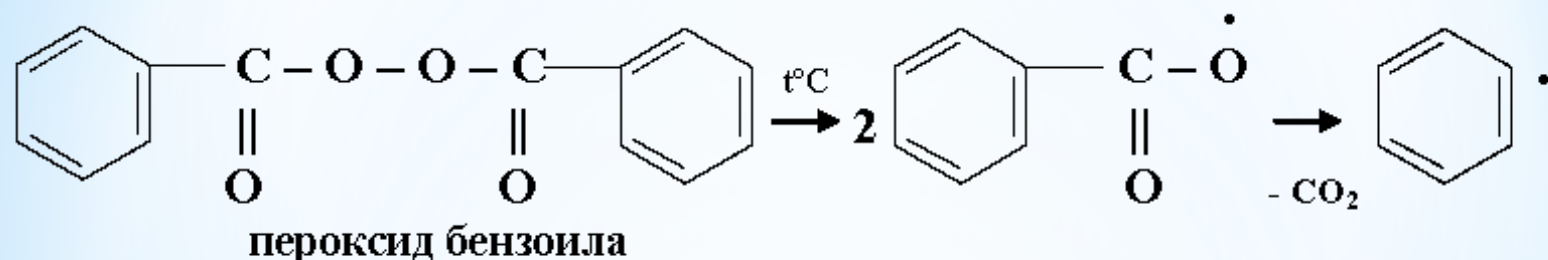
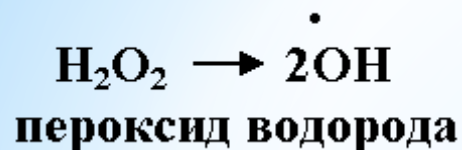
2) Ионный механизм:

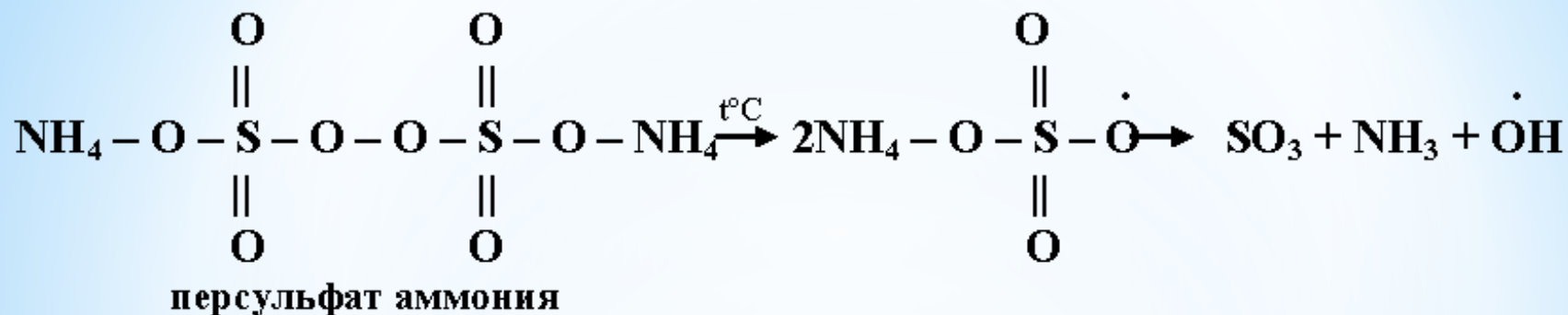
а) катионный;

б) анионный.

1)Радикальный механизм

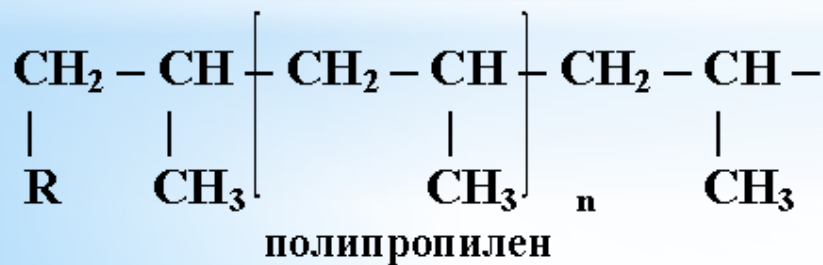
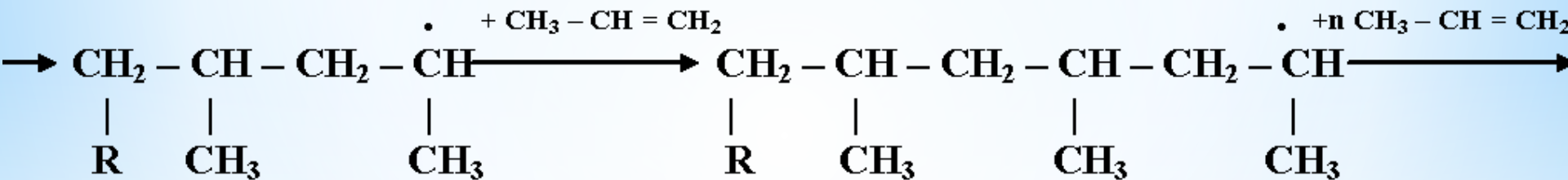
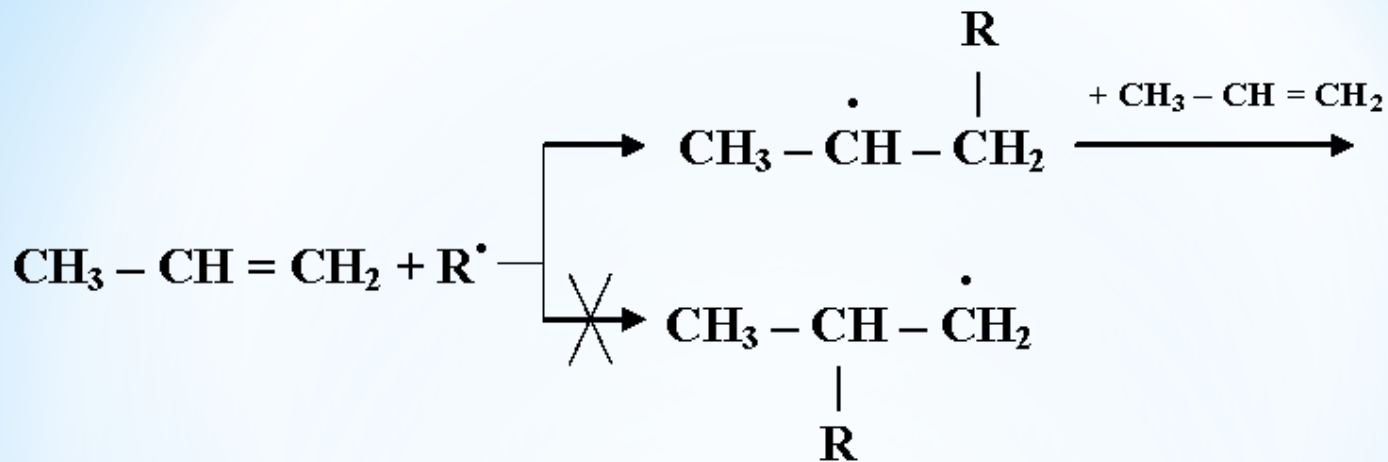
Катализаторы радикальной полимеризации:



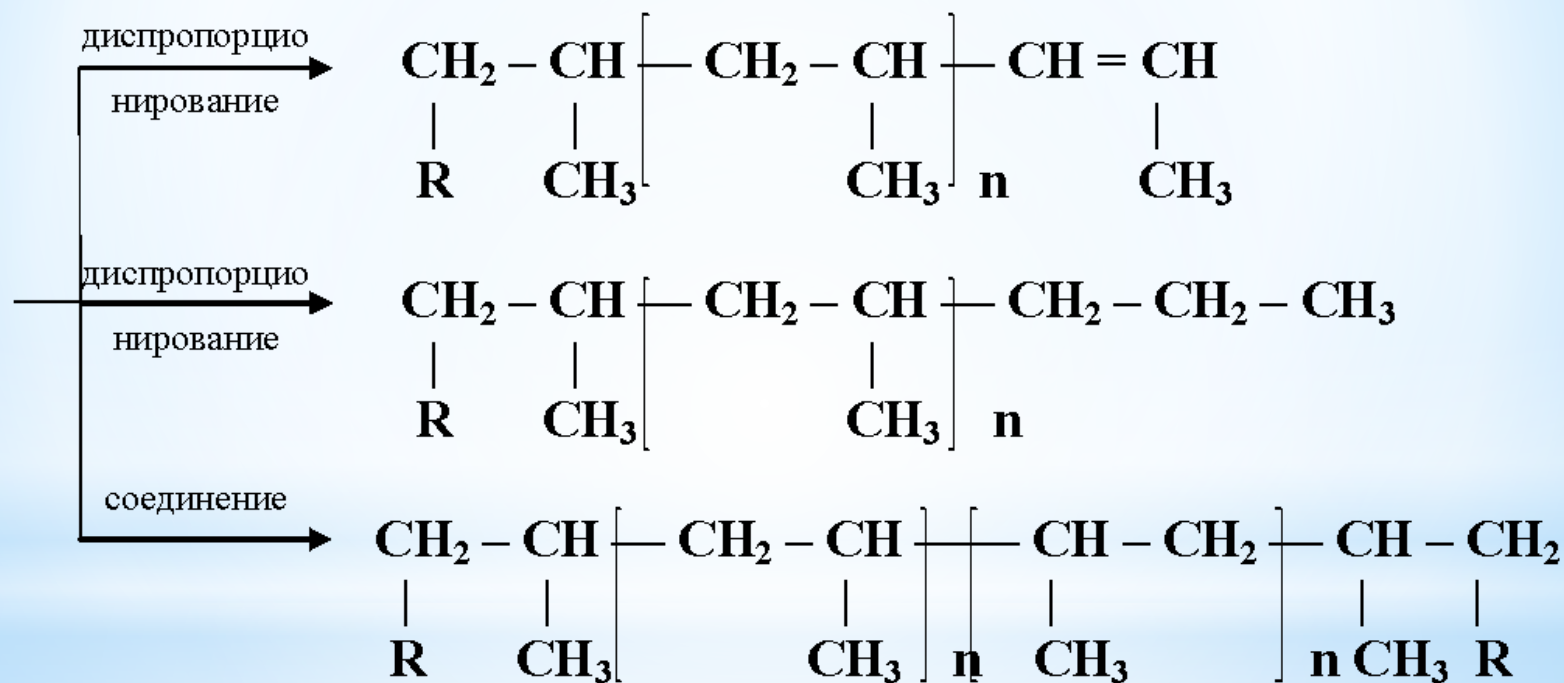


Катализаторы радикальной полимеризации называются
инициаторами

Механизм радикальной полимеризации:



Обрыв цепи происходит за счет реакций диспропорционирования или соединения



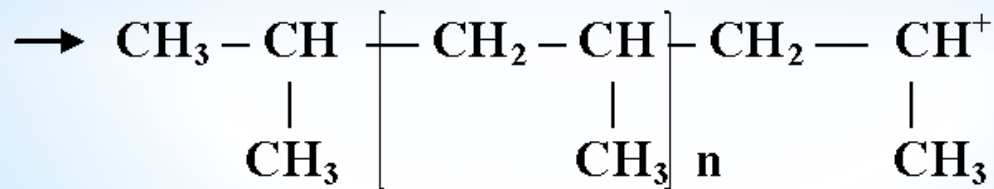
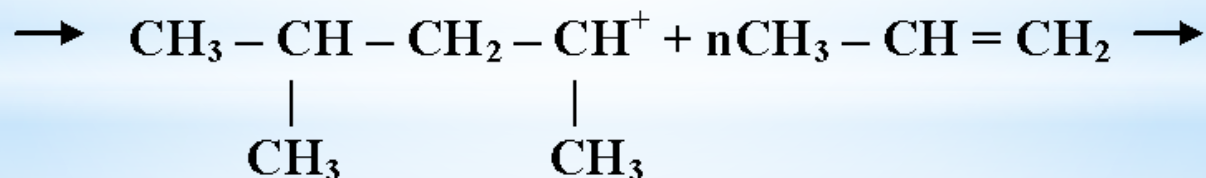
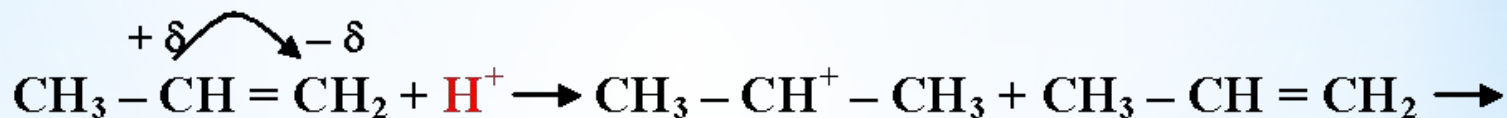
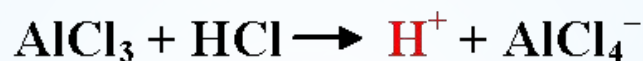
2) Ионный механизм

а) механизм реакции катионной полимеризации:

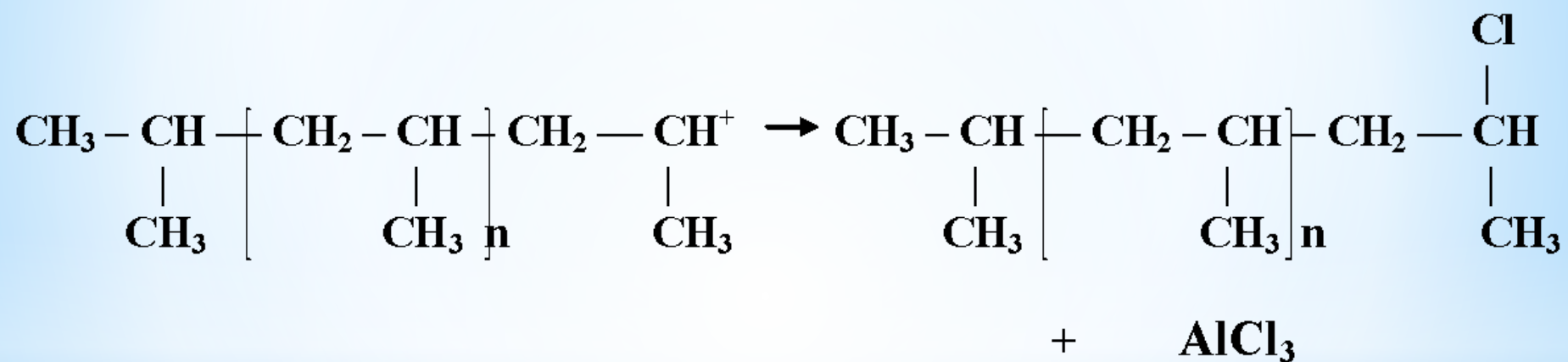
Катализаторы:

- протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4)
- апротонные кислоты (AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , FeBr_3)
вместе сокатализаторами (HBr , HCl).

При взаимодействии апротонной кислоты с сокатализатором происходит образование протона водорода:

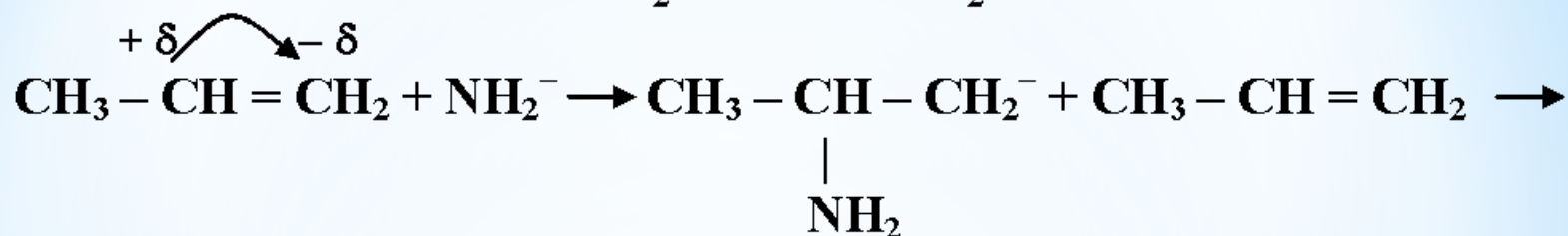


Обрыв цепи происходит за счет взаимодействия с AlCl_4^-

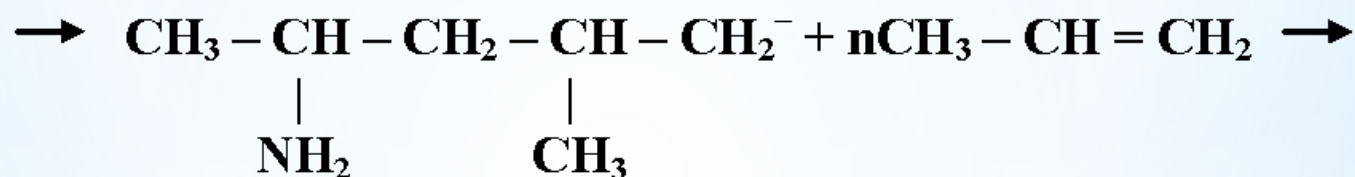


б) механизм реакции анионной полимеризации:

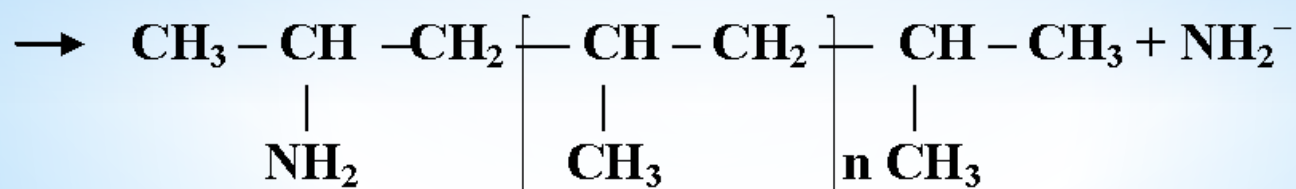
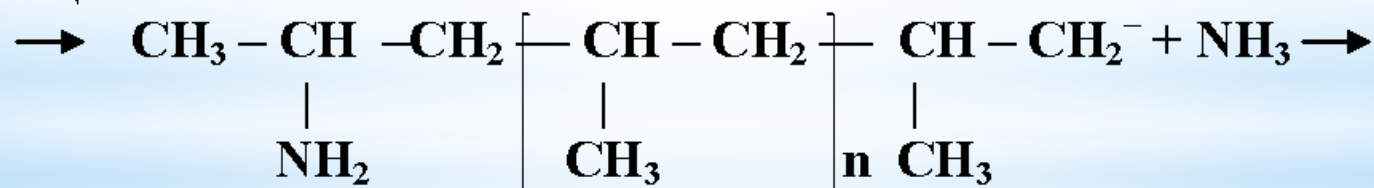
Катализаторы: соли щелочных металлов (KNH_2 , NaNH_2)



рост цепи

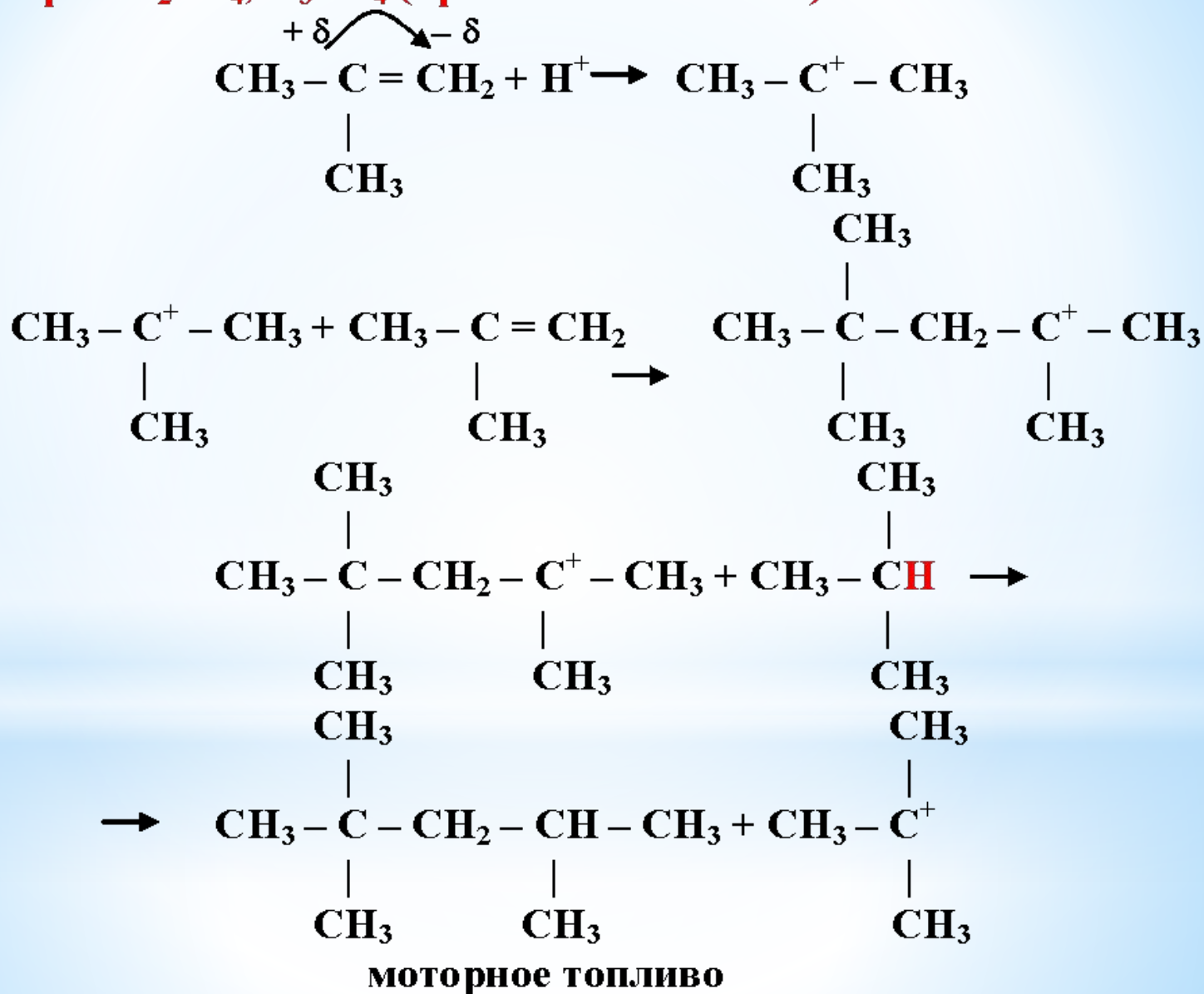


обрыв цепи



5. Реакция алкилирования

Катализаторы: H_2SO_4 , H_3PO_4 (протонные кислоты)



**Спасибо
за
Ваше внимание!**