

**Министерство науки и высшего образования РФ ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»
Химико-технологический факультет
Кафедра органической химии**

*Направление подготовки
18.03.01 «Химическая технология»
04.03.01 «Химия, физика и механика
материалов »*

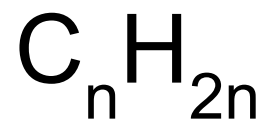
Органическая химия

Лекция № 6

Тема: Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)

Преподаватель: д.х.н., профессор Климочкин Ю.Н.

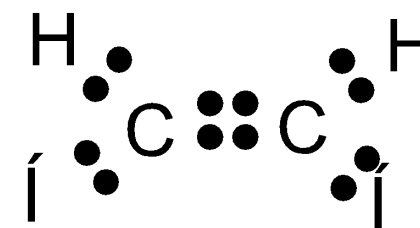
Непредельные (ненасыщенные) углеводороды ряда этилена (алкены, олефины)



C_2H_2 – этилен, этен

C_3H_6 – пропилен, пропен

C_5H_{10} – амилен, пентен



> 70 ккал/моль

Теплота образования:

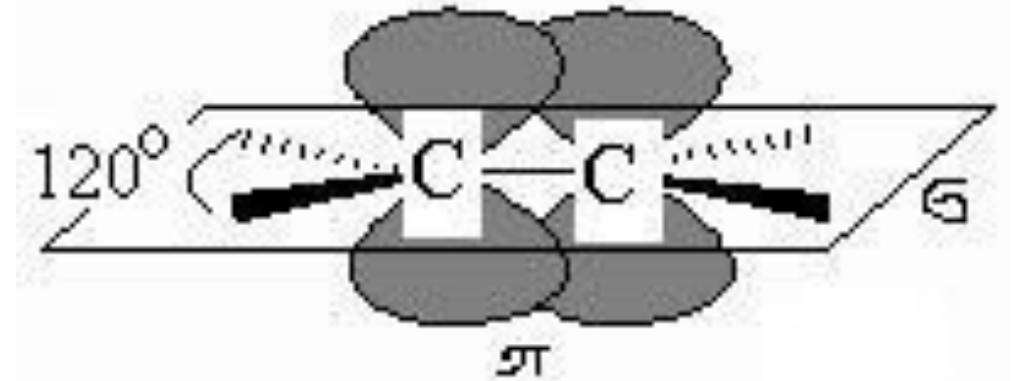
C-C - 83,6 ккал/моль, а C=C - 145 - ккал/моль.

Вторая связь дает только 61,4 ккал/моль,

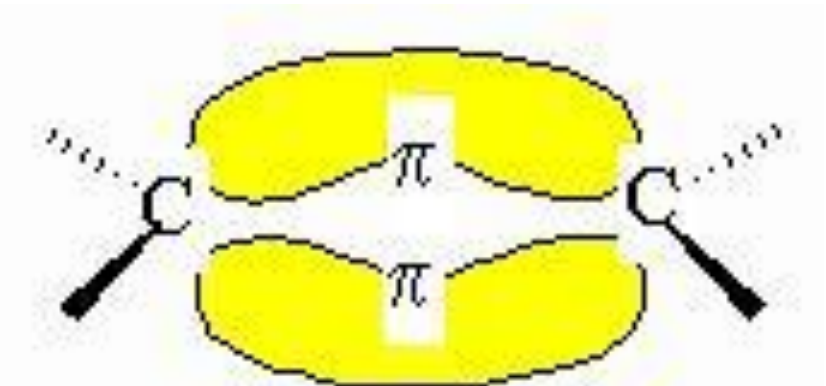
т.е. на 22,2 ккал/моль олефины менее устойчивы.

Строение

Одна $2s$ и две $2p$ в гибридизации sp^2 . Негибридная $2p$ перпендикулярна плоскости двойной связи. Тригональная конфигурация:



π -связь имеет две области максимальной электронной плотности:

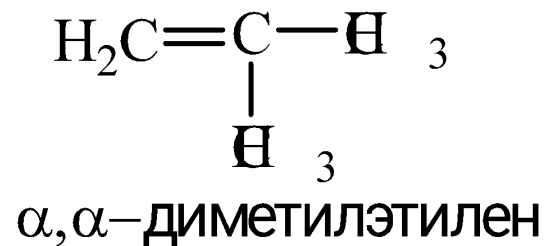


Длина связи $C=C$ равна $0,1337$ нм; $C-H$ - $0,1085$ нм

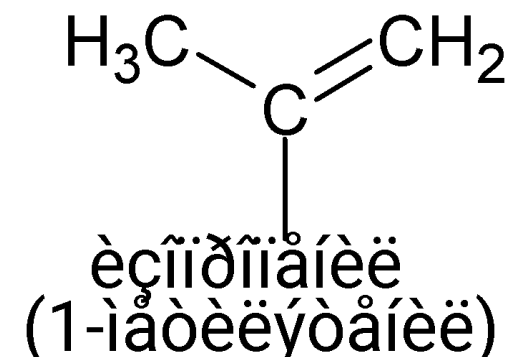
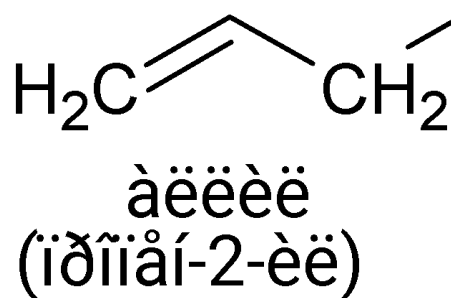
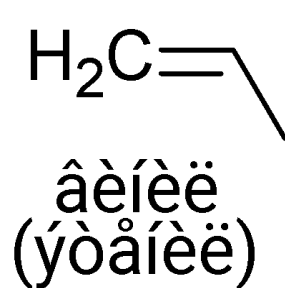
Номенклатура

Систематические: названия алкенов производят от названий соответствующих алканов путём замены суффикс «-ан» на «-ен»

Рациональная: за основу – простейший член гомологического ряда – этилен, и перечисляются заместители

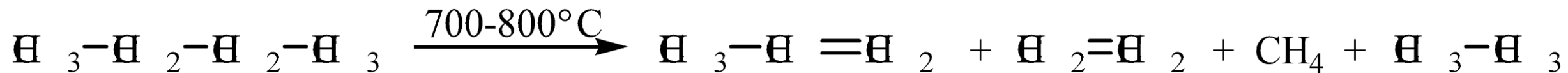


Радикалы:



Способы получения алкенов

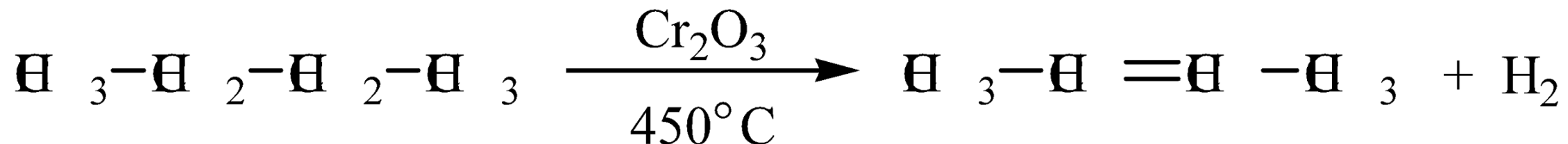
1. Крекинг – 15% алкенов (700°C)



2. Пиролиз метана:

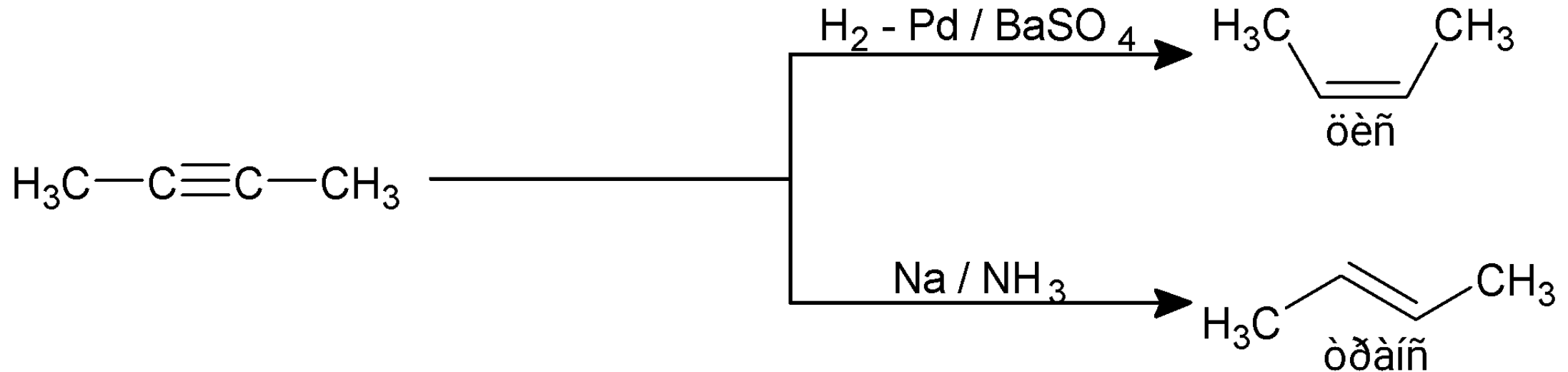


3. Дегидрирование:

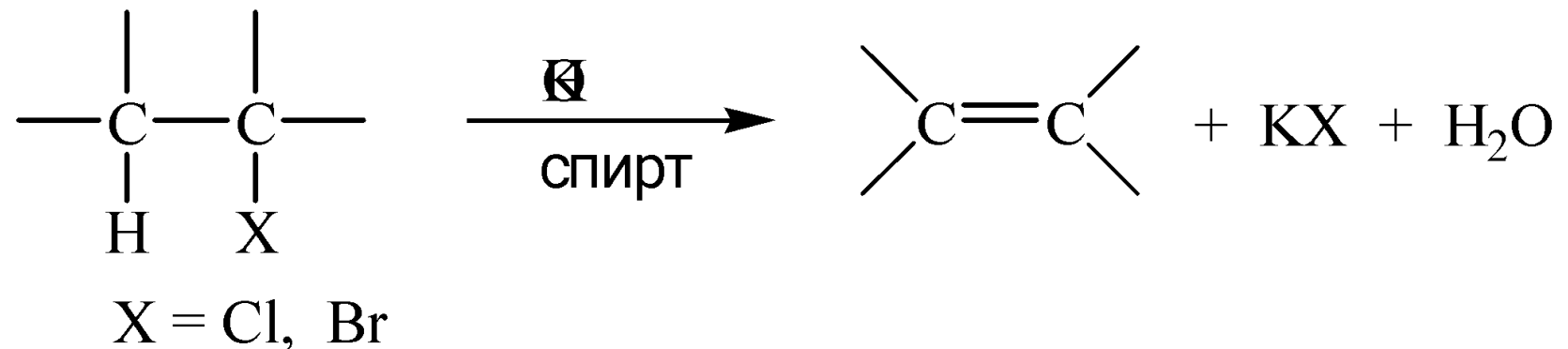


Методы синтеза алкенов

4. Частичное гидрирование ацетиленовых углеводородов:

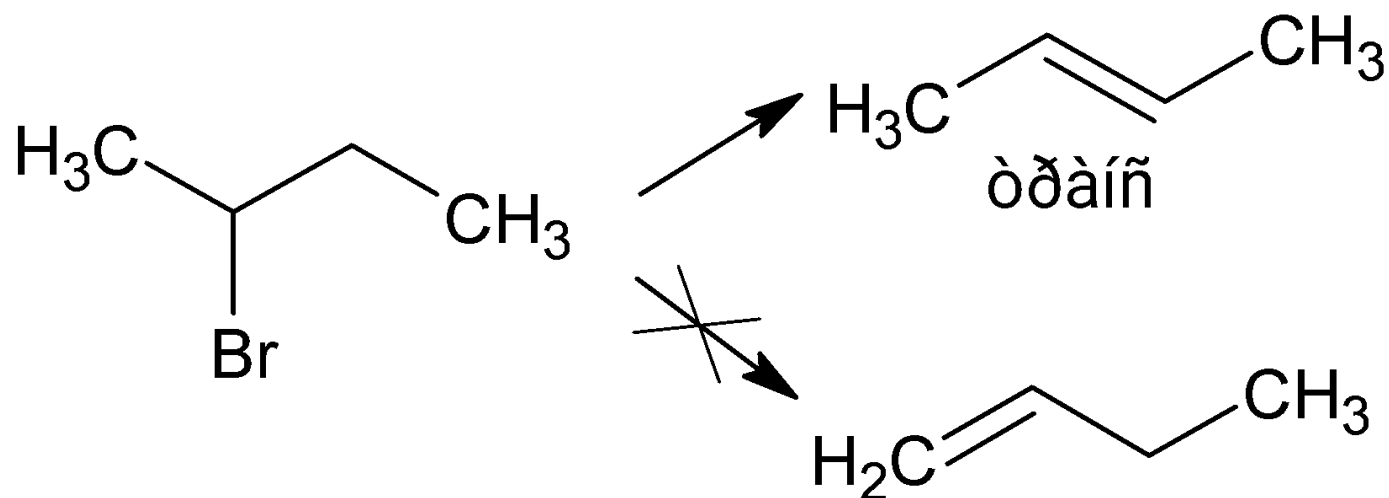


5. Дегидрогалогенирование:



Правило Зайцева

При дегидрогалогенировании галогеналканов и дегидратации спиртов водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома С (имеющего меньшее число ат. Н).



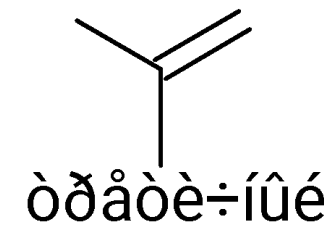
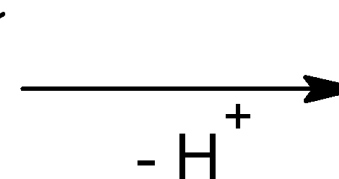
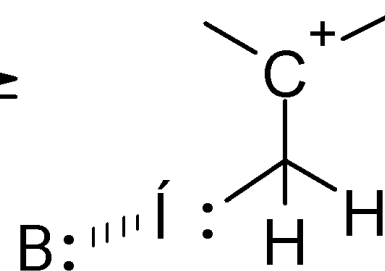
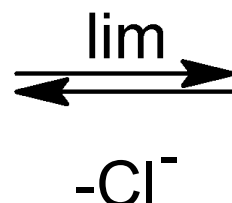
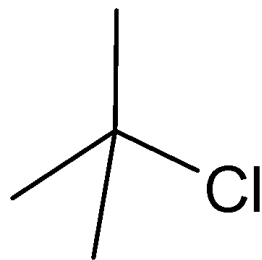
Реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в порядке:

третичный > вторичный > первичный

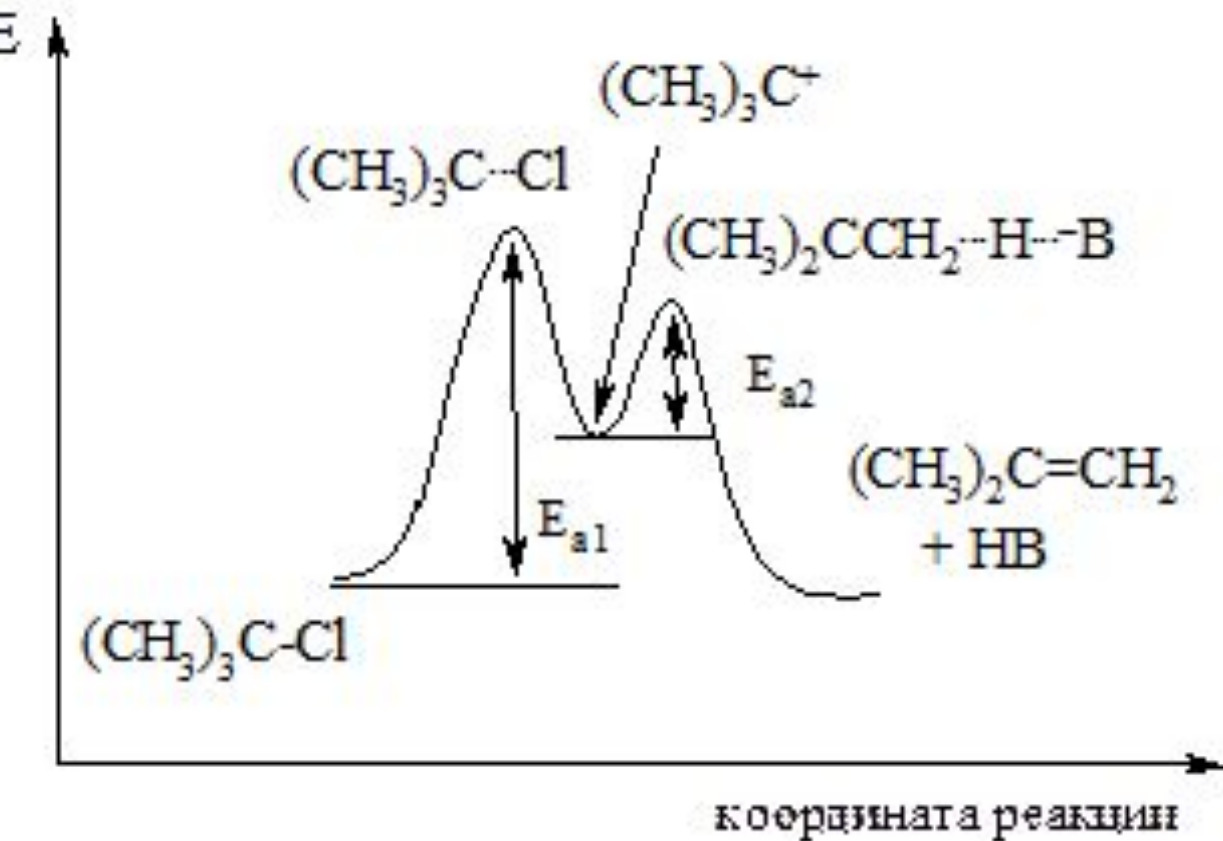
I > Br > Cl > F

Механизм E_1 (для третичных):

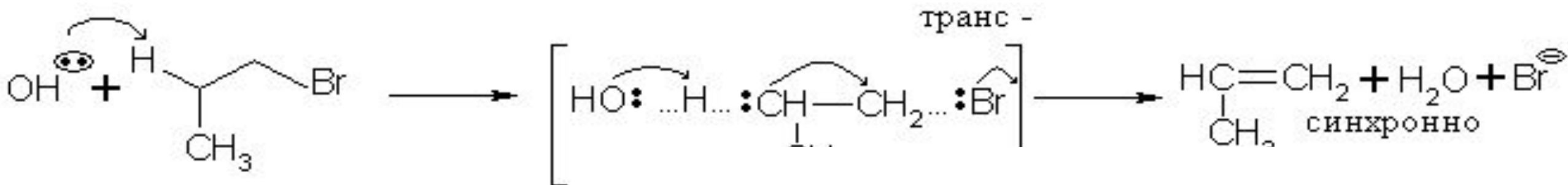
$$v = k[t\text{-BuCl}]$$



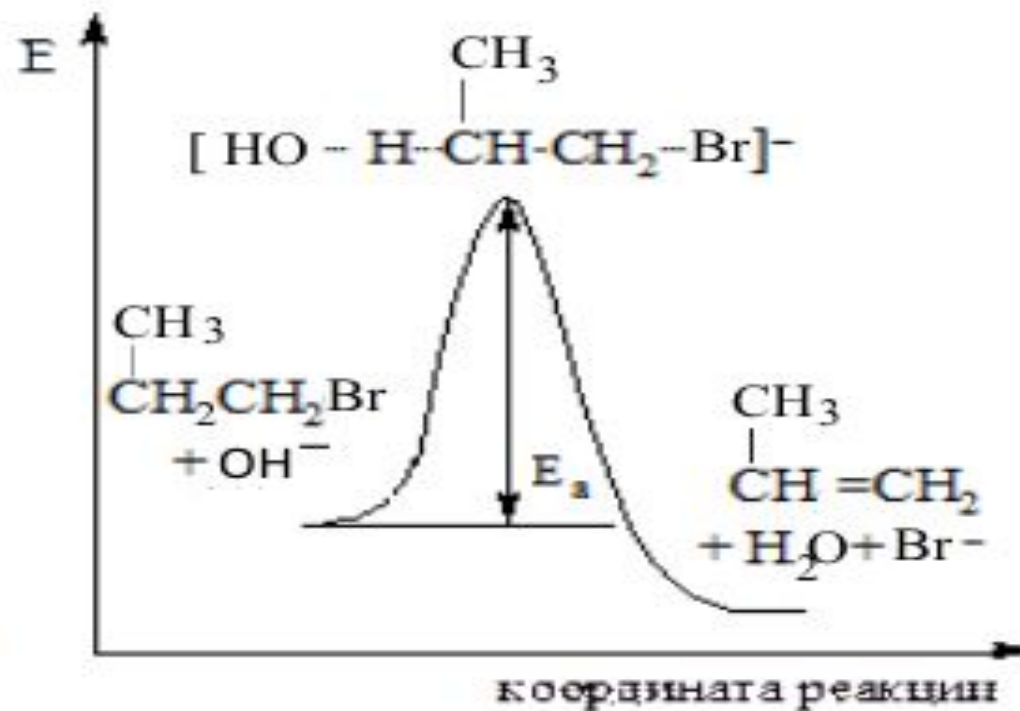
трет-бутил-катион



Механизм E_2 (для первичных и вторичных):



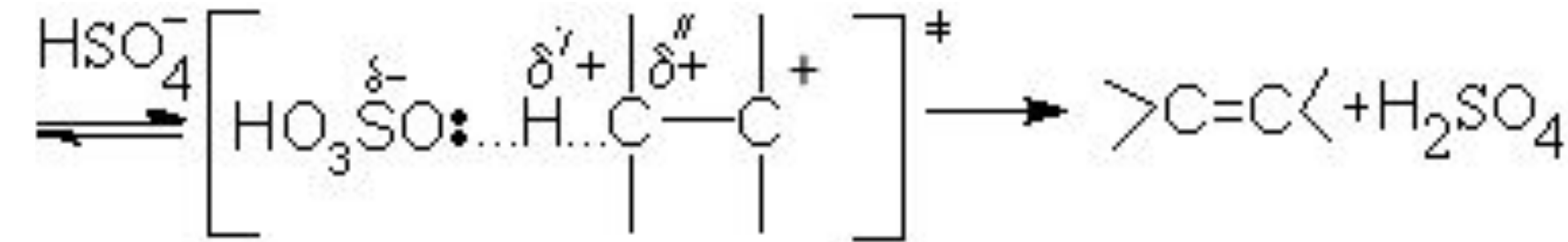
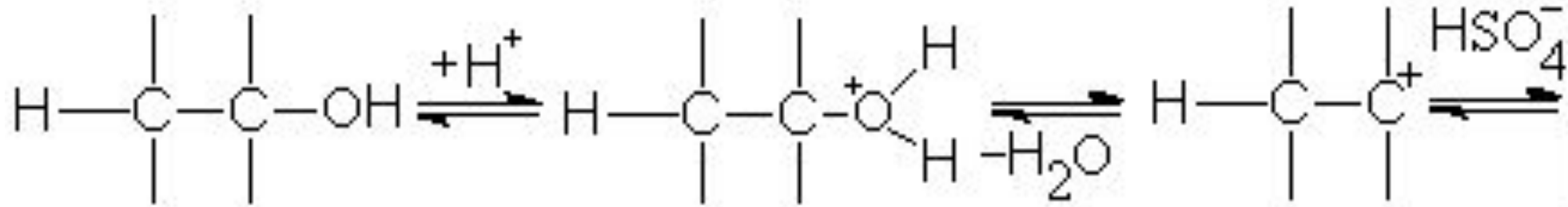
$$v = k[\text{OH}^-][\text{RBr}]$$



6. Дегидратация (H_2SO_4 , P_2O_5 , Al_2O_3 , ZnCl_2 , ZnI_2) по правилу Зайцева.

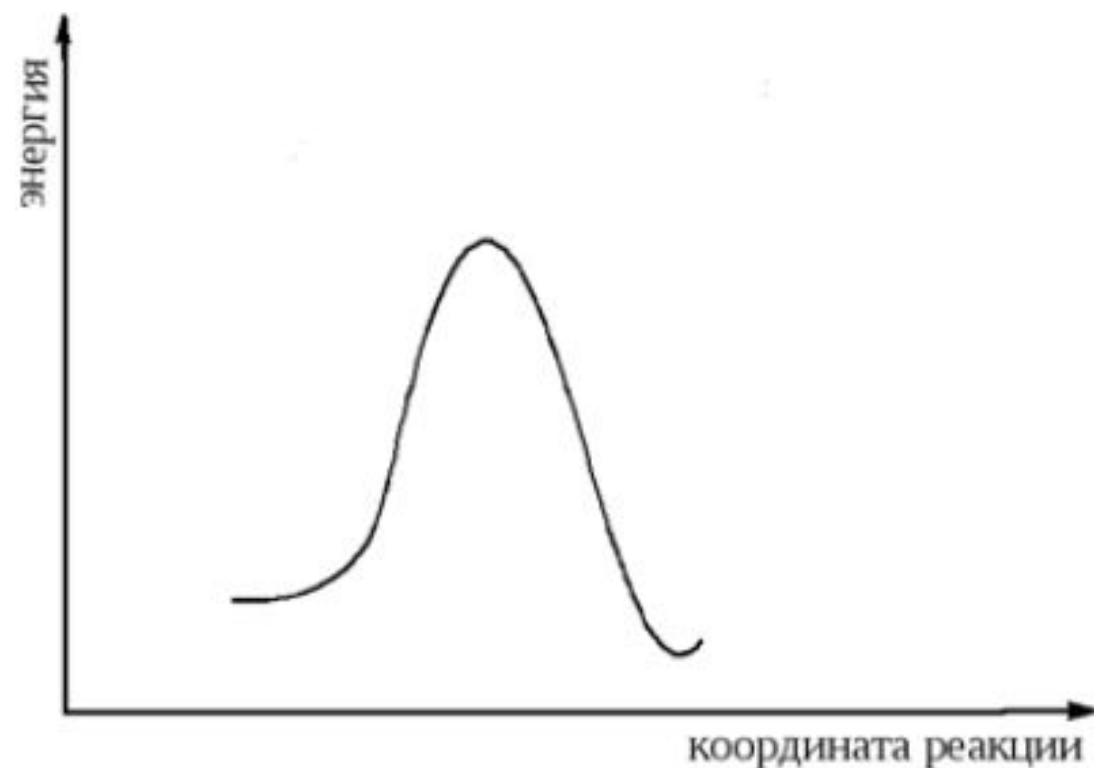
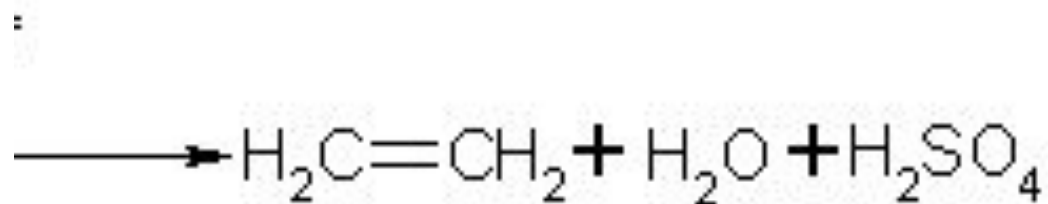
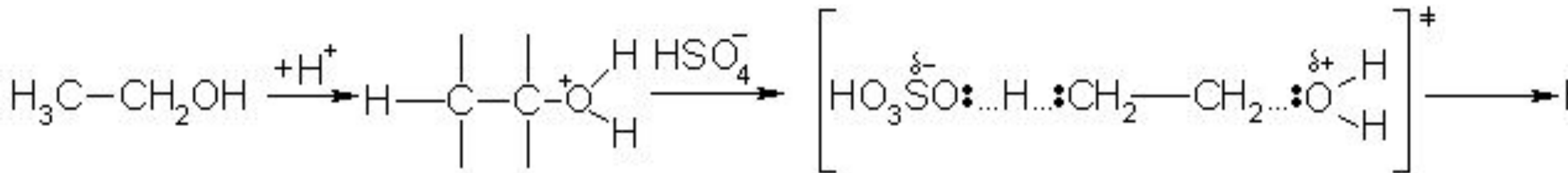
трет.>втор.>трет.

Механизм E_1

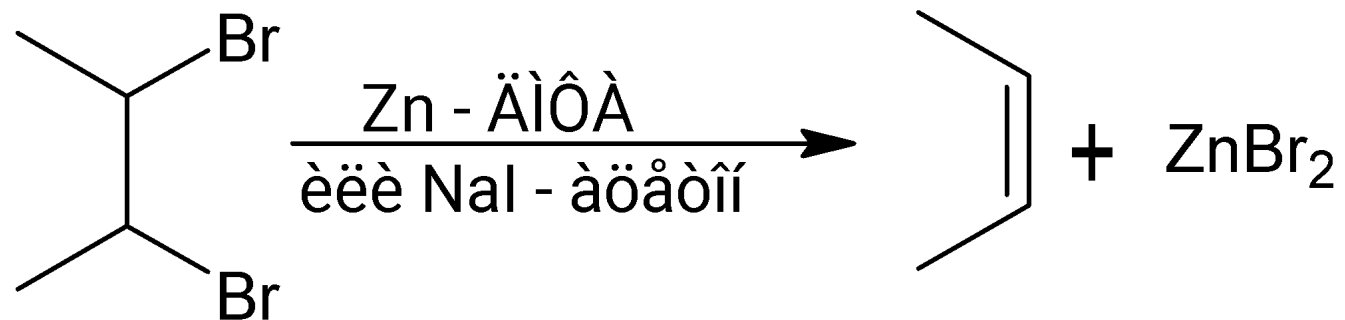


Координата реакции

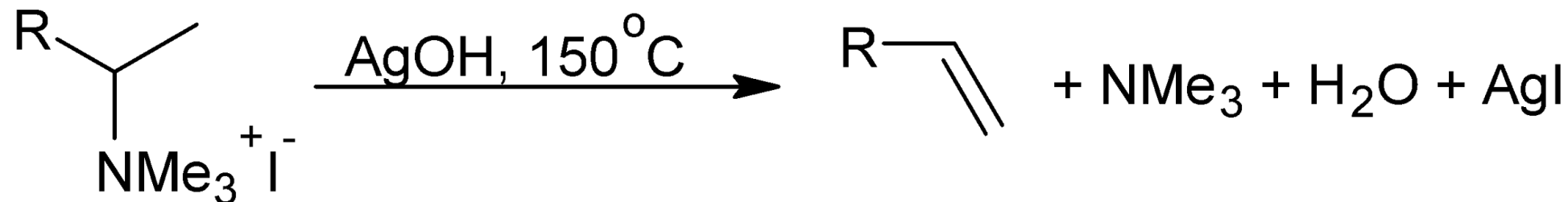
Механизм E₂:



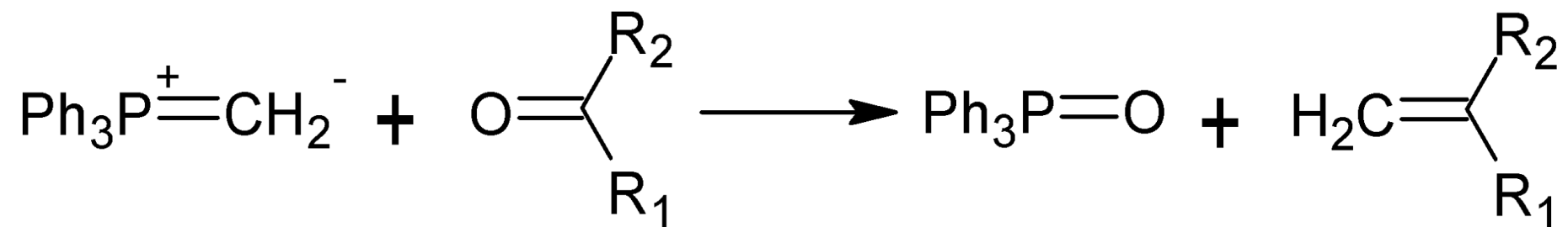
7. Дегалогенирование виц-дигалогенидов:



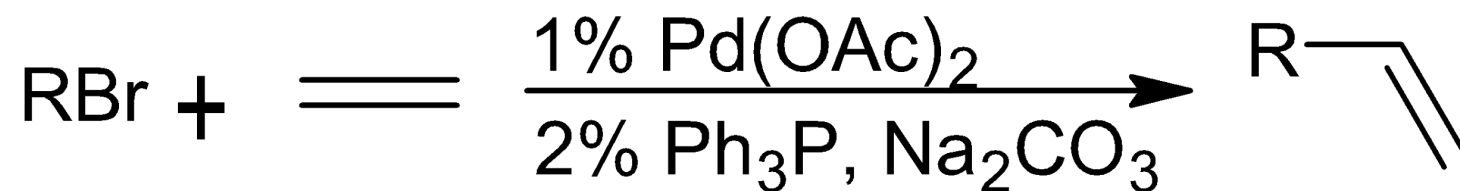
Реакция Гофмана:



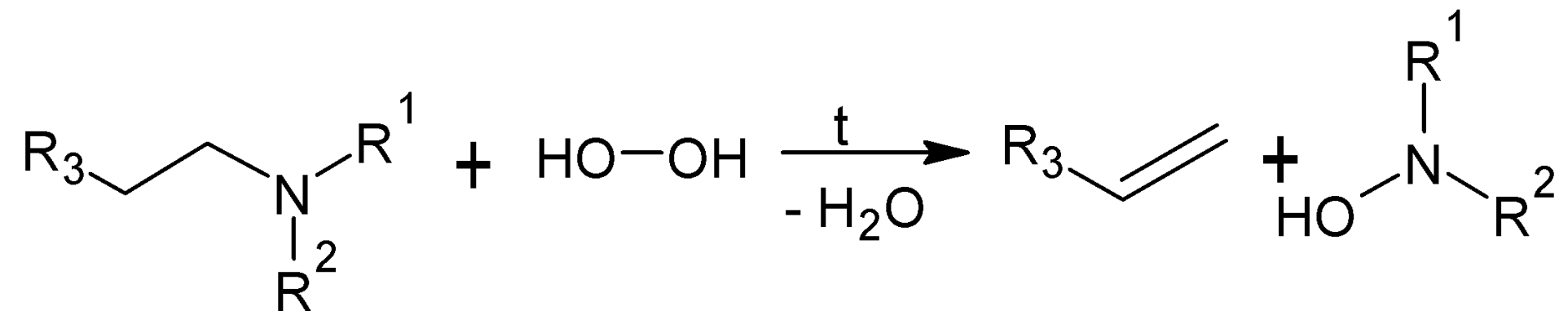
Реакция Виттига:



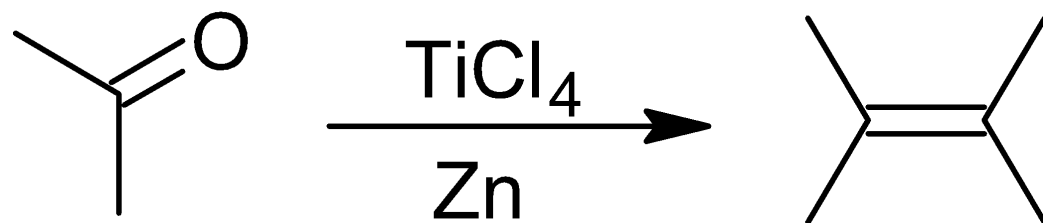
Реакция Хека:



Реакция Коупа:



Реакция МакМурри:

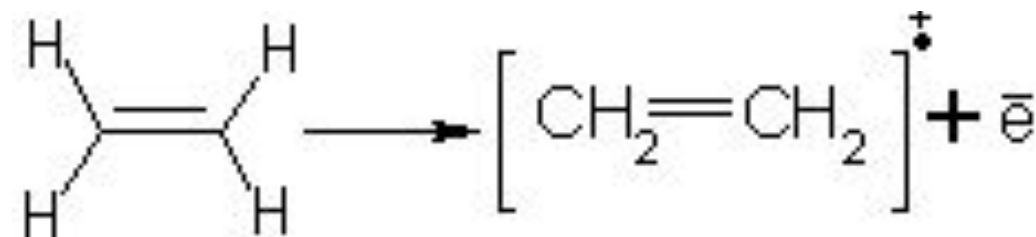


Физические свойства

$C_2 - C_4$ – газы, $C_5 - C_{17}$ – жидкости, $C_{18} >$ - твёрдые вещества.

$d < 1$, $t_{\text{кип}} \text{ н-алкенов} > t_{\text{кип}} \text{ изоалкенов}$, $t_{\text{цис}} > t_{\text{транс}}$.

Имеют неприятный запах, растворяются в воде, кислотах, в растворе Cu_2Cl_2 образуют комплексы, потенциал ионизации – 10,5 эВ для этилена.



9,73 эВ,

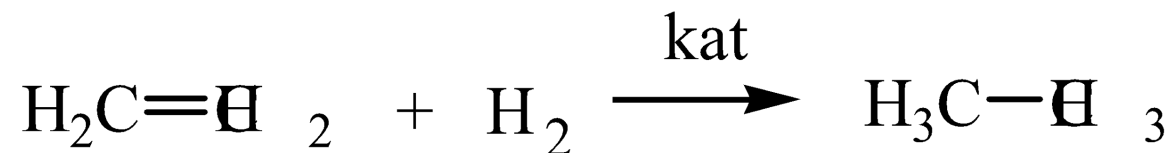


9,12 эВ.

Реакции присоединения (собственно присоединение, окисление, полимеризация) и замещения

1. Присоединение

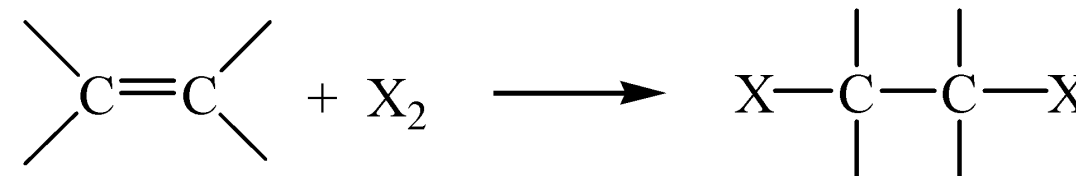
1.1 Гидрирование по правилу Лебедева: скорость реакции зависит от строения соединения и в ряду алкенов и циклоалкенов снижается при увеличении степени замещения этиленовой группы



Палладий, платина, скелетный никель позволяют осуществить гидрирование большинства олефинов при комнатной температуре и давлении водорода 2-3 атм

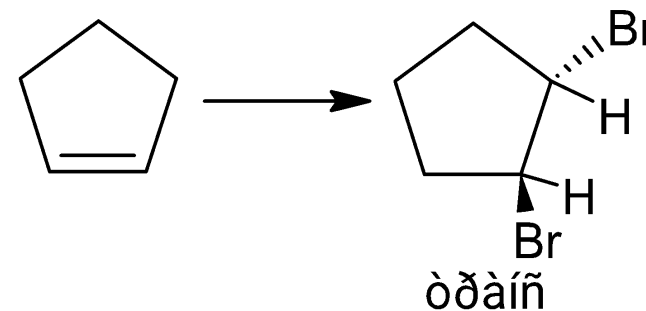
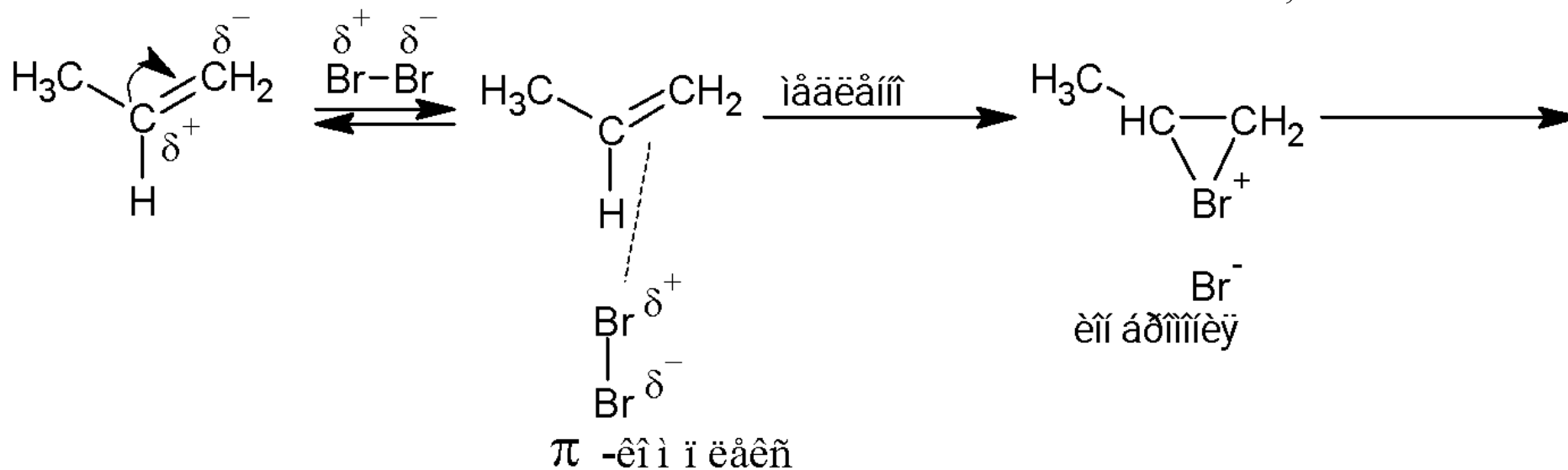
Химические свойства

1.2 Галогенирование: $F_2 \gg Cl_2 > Br_2 \gg I_2$



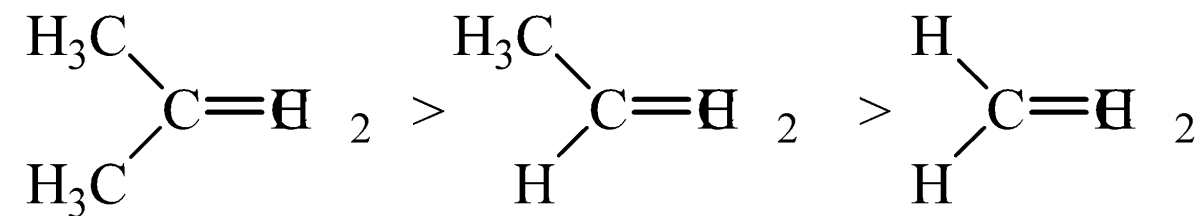
X = Cl, Br

Ионное, механизм A_E :



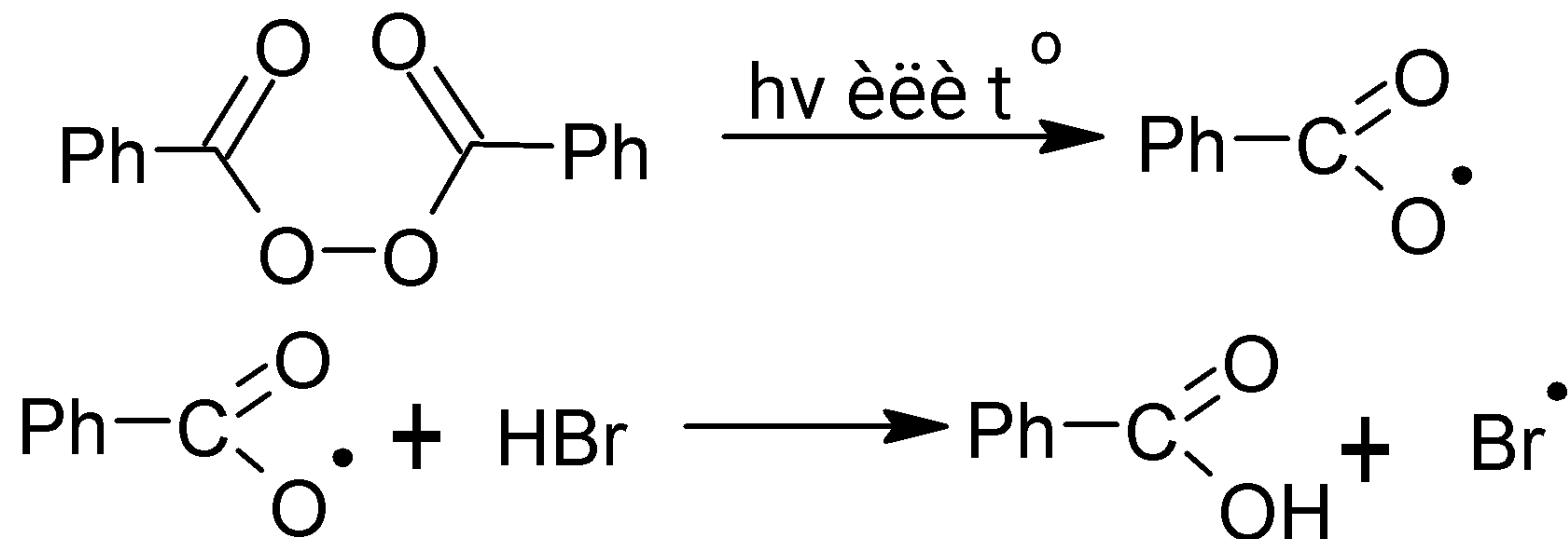
1.2 Галогенирование:

Скорость галогенирования меняется в ряду:



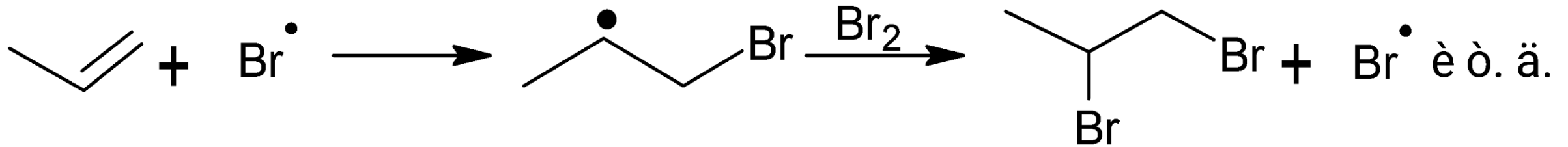
Радикальное, механизм A_R :

Инициирование:

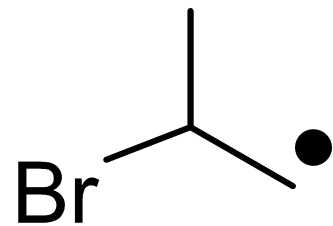


Радикальное, механизм A_R :

Рост цепи:



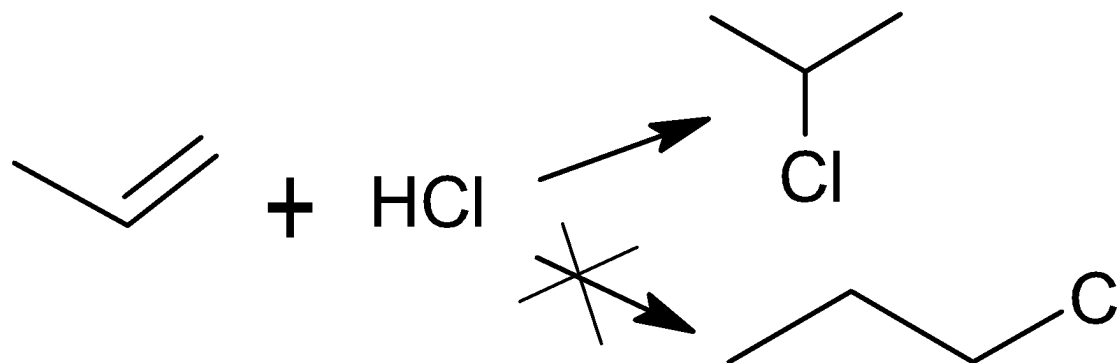
Так как



менее устойчив

1.3 Гидрогалогенирование: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$

Механизм A_{E}

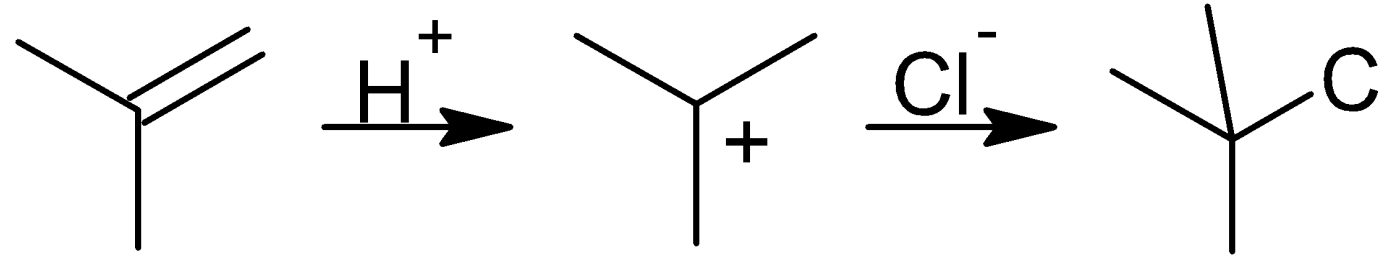


Правило Марковникова (1869 г.):

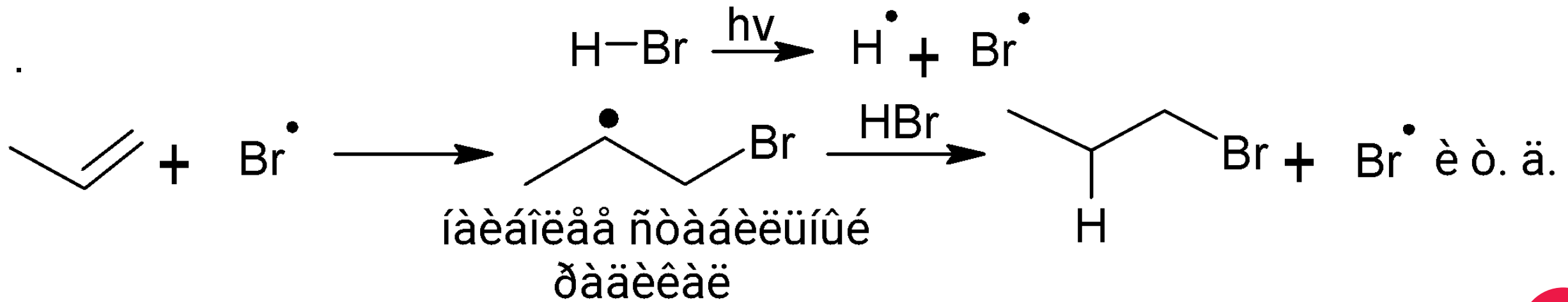
При присоединении галогенводорода к несимметричным алкенам водород преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому С (имеющему большее число атомов Н)

Если в молекуле есть акцепторная группа, то присоединение идёт против правила

Механизм:

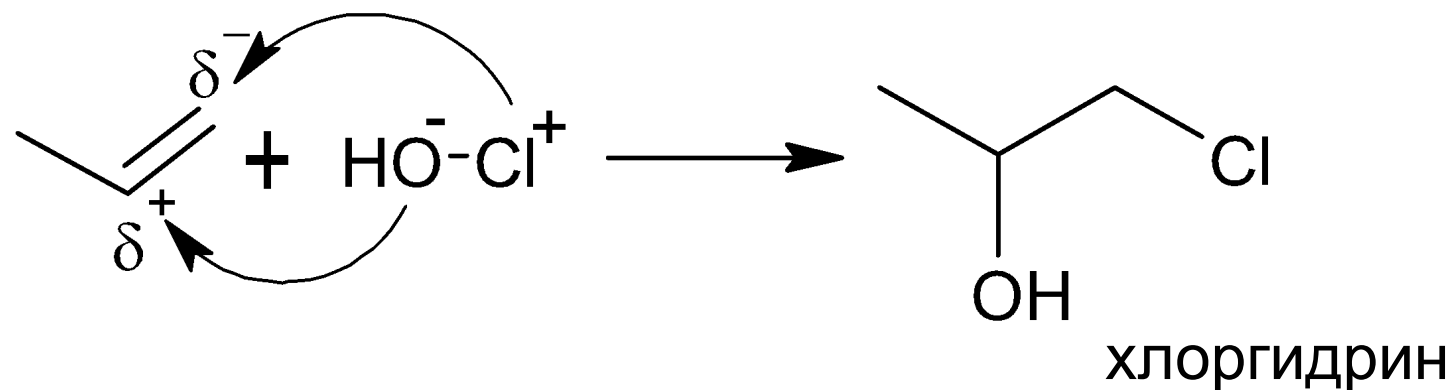


В присутствии перекисей или на свету реакция идёт против правила – перекисный эффект Хараша (только HBr):



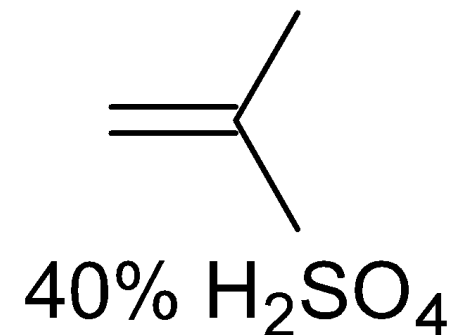
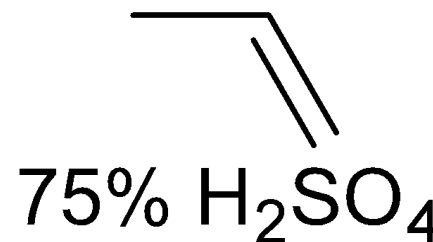
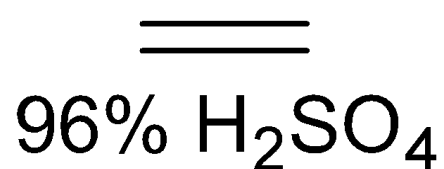
1.4 Гипогалогенирование:

электрофил – хлор

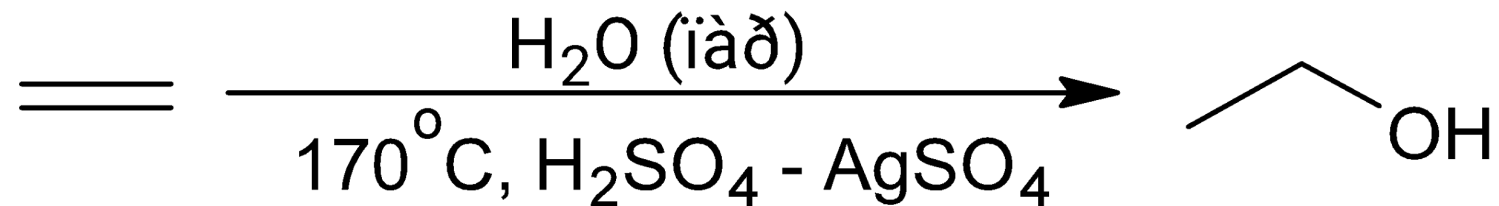


1.5 Гидратация: (H⁺), H₂SO₄, ZnCl₂, Al₂O₃.

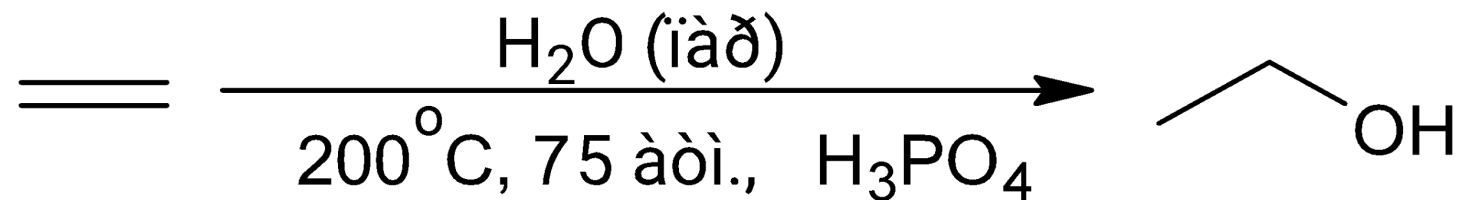
Олефины поглощаются H₂SO₄



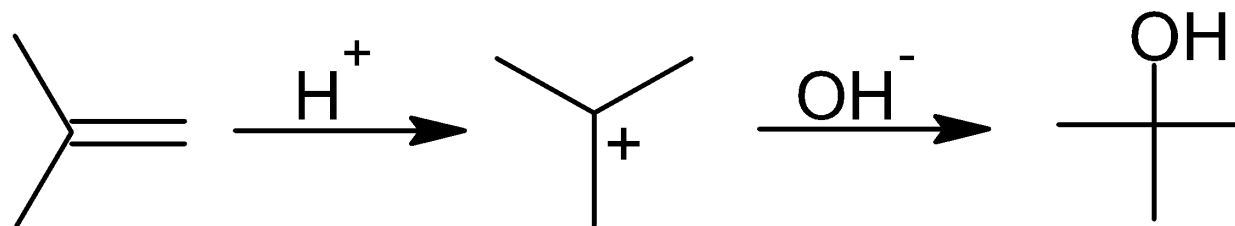
По Бутлерову (1873 г.):



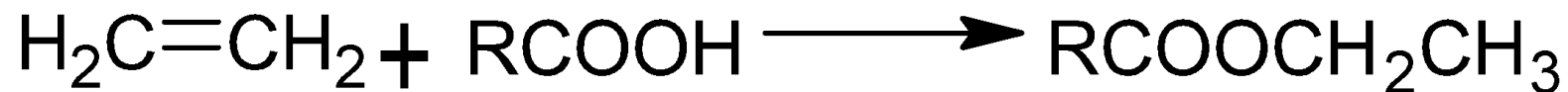
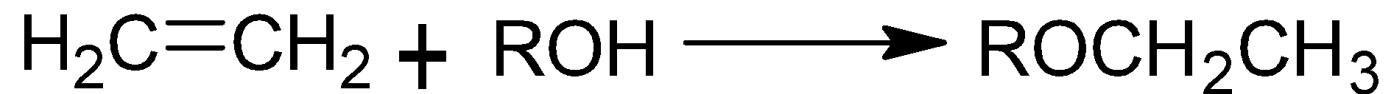
Новокуйбышевск:



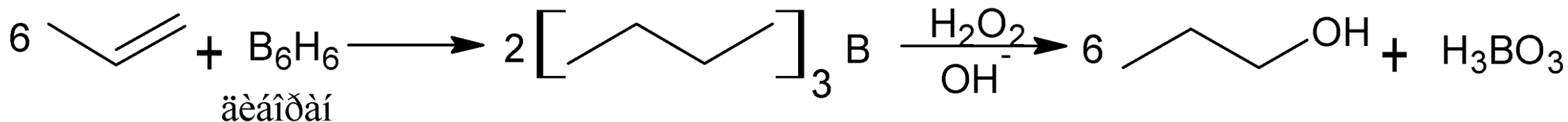
По правилу Марковникова:



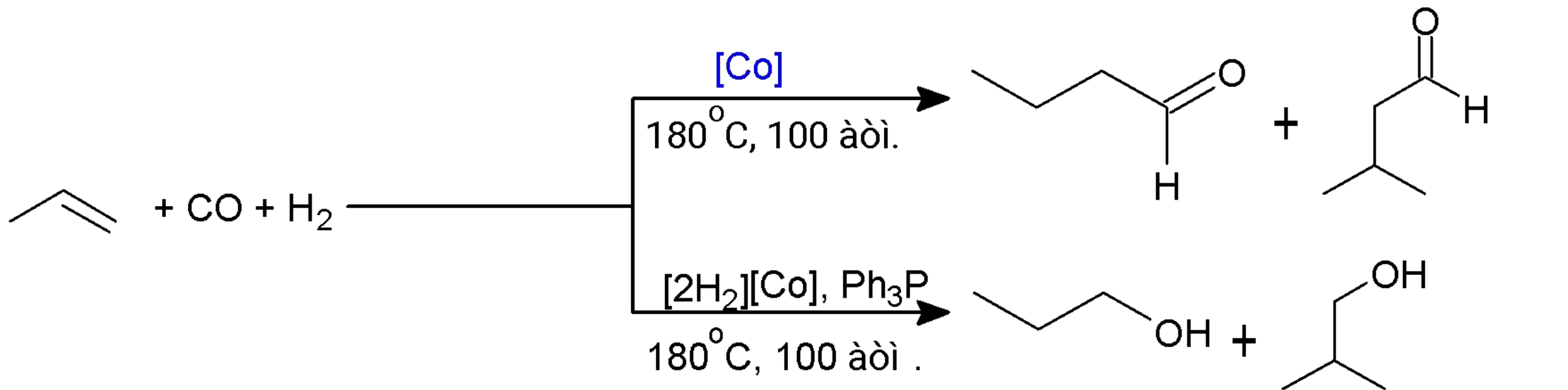
Аналогично простые и сложные эфиры:



1.6 Гидроборирование (Браун, Nobel prize),
против правила Марковникова:

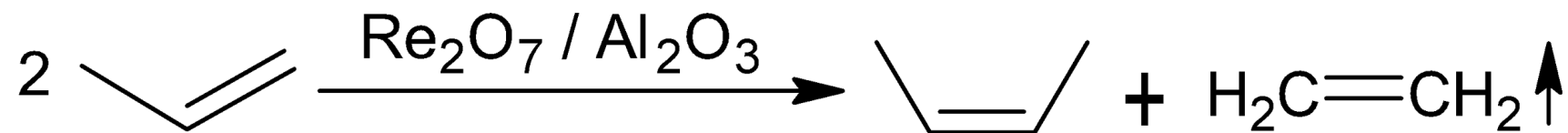


1.7 Гидроформилирование (оксосинтез):



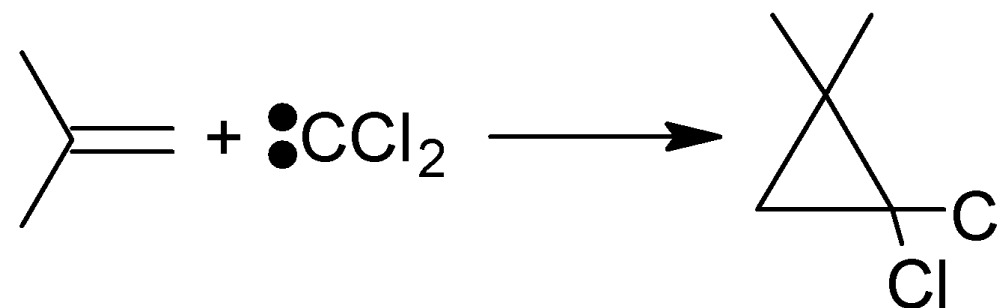
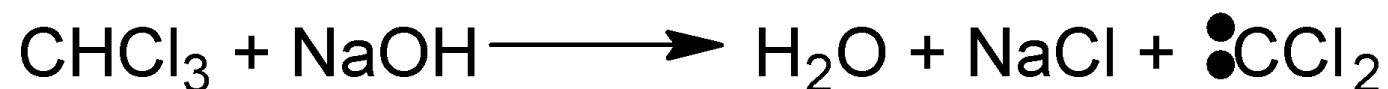
âî ññòàí î âëäí èå ãëäðí ò î ðì èëëðí âàí èå

1.8 Диспропорционирование (метатезис):

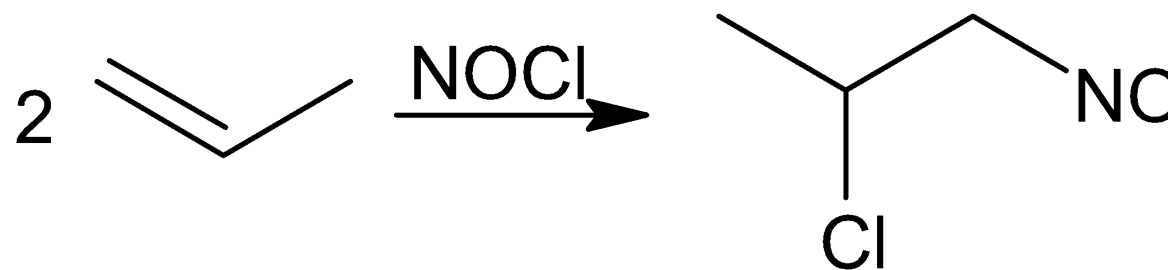


Обратная реакция - пропилен

1.9 Присоединение карбенов:

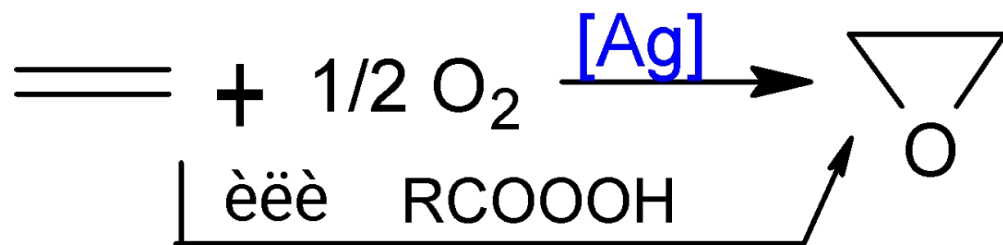


1.10: Нитрозохлорирование:



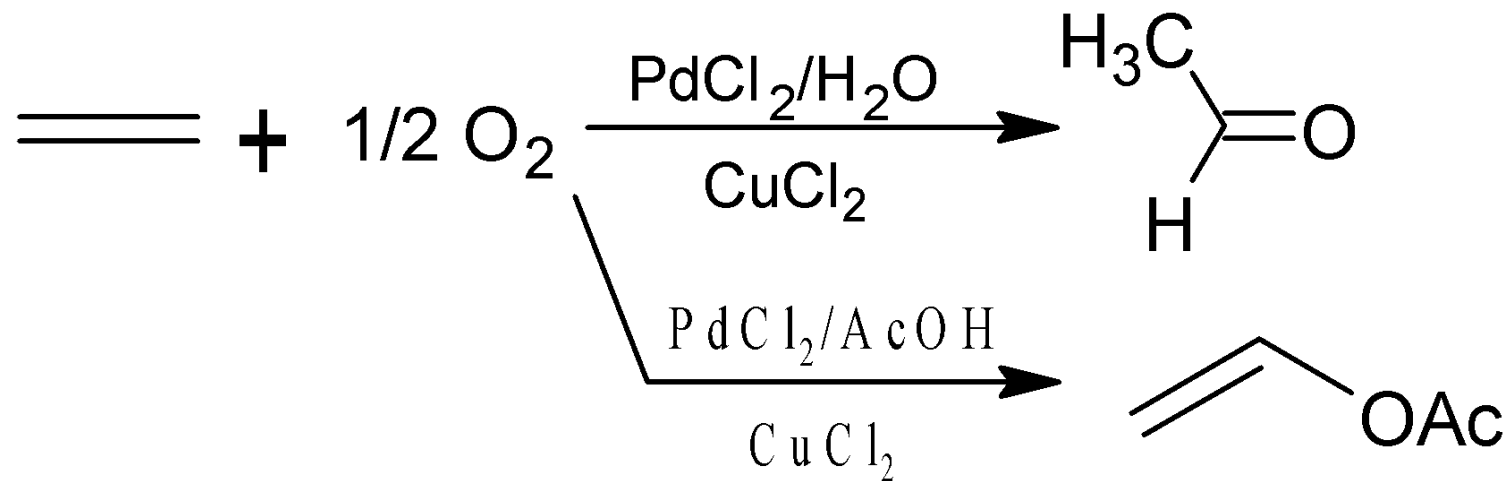
2. Окисление

2.1



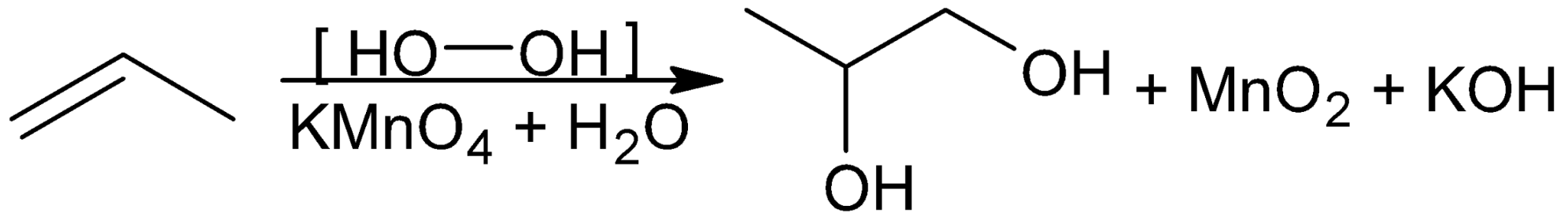
дальнейшее окисление (1909 г.)

2.2 Вакер-процесс:



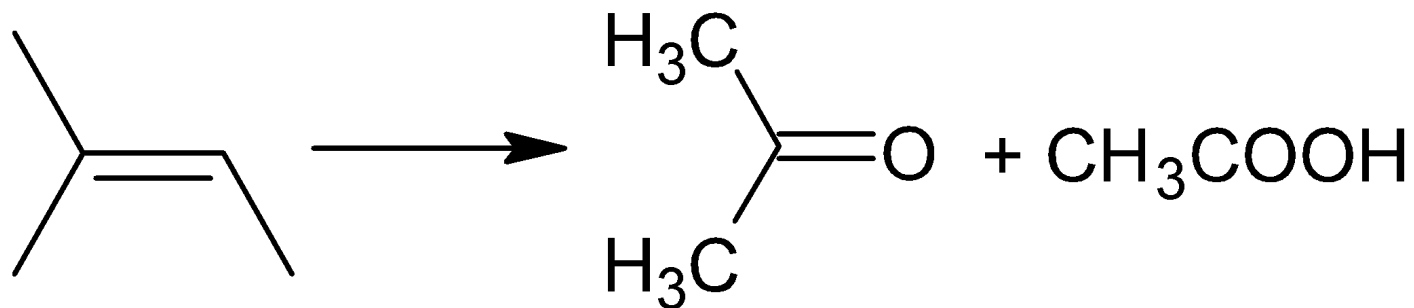
2. Окисление

2.3 Разбавленный раствор KMnO_4
(реакция Вагнера, качественная реакция на алкены):

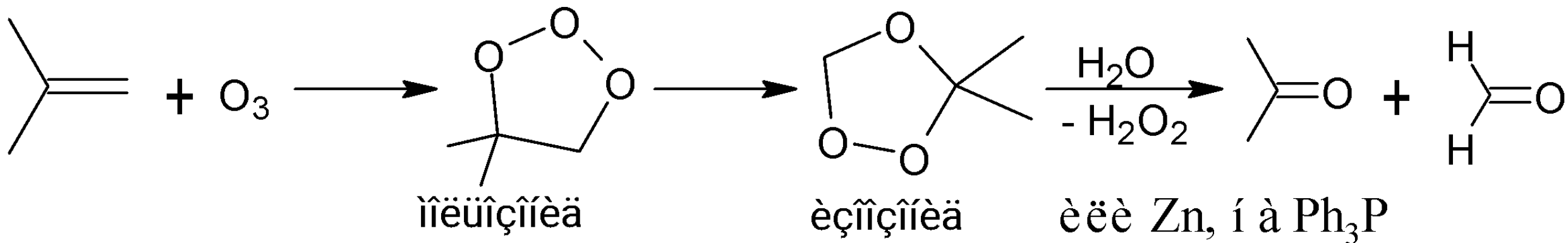


Окисление

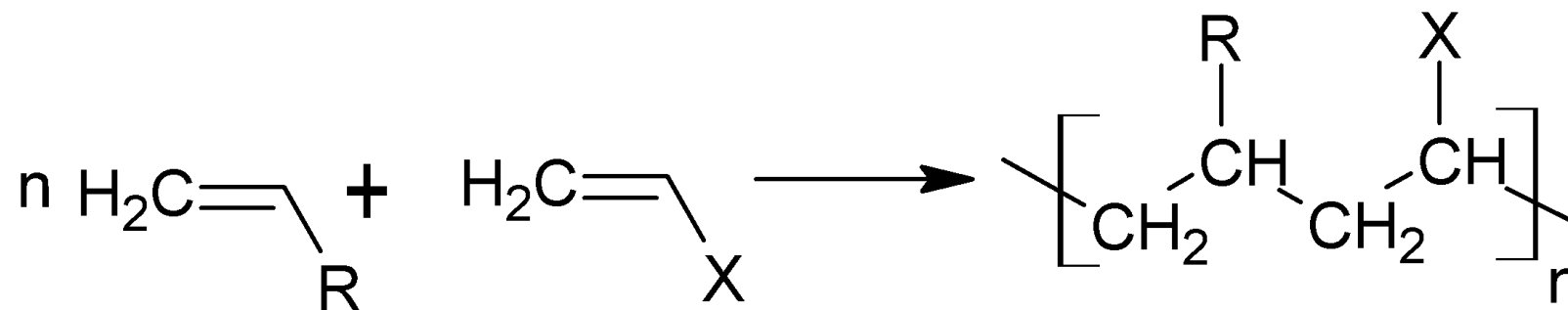
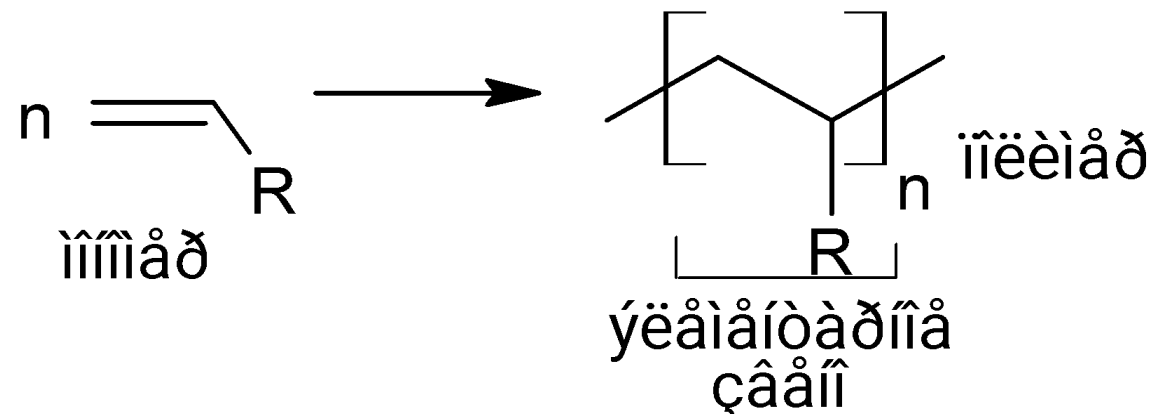
2.4 Сильные окислители (конц. $\text{KMnO}_4\text{-H}^+$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}^+$, CrO_3 , HNO_3):



2.5 Озонолиз (установление положения двойной связи):



3. Полимеризация — процесс, в котором молекулы ненасыщенного соединения присоединяются друг у другу за счёт разрыва π-связи и образования σ-связи.

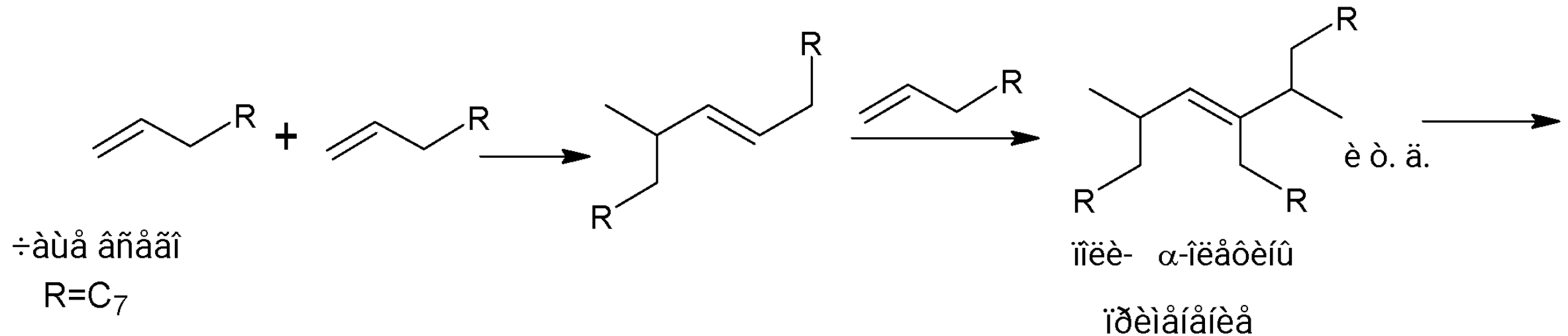


n — степень полимеризации

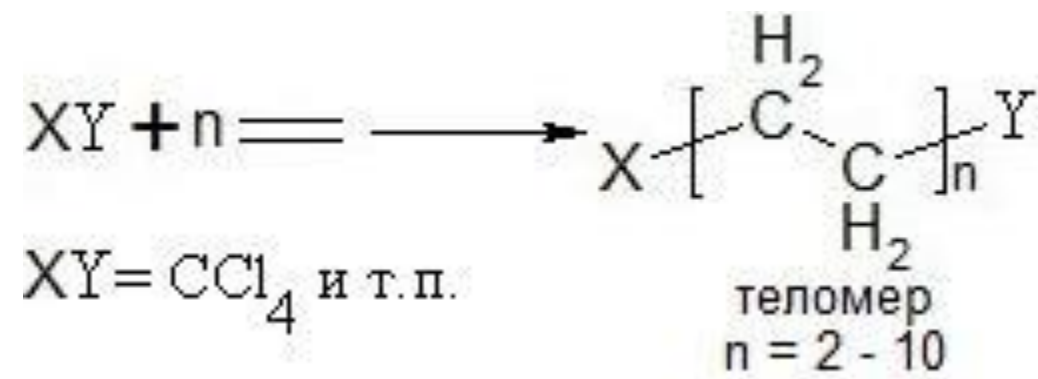
Одинаковые звенья — гомополимер, разные — сополимер.

(Пример!)

Олигомеры (n = 2 -5) — олигомеризация:

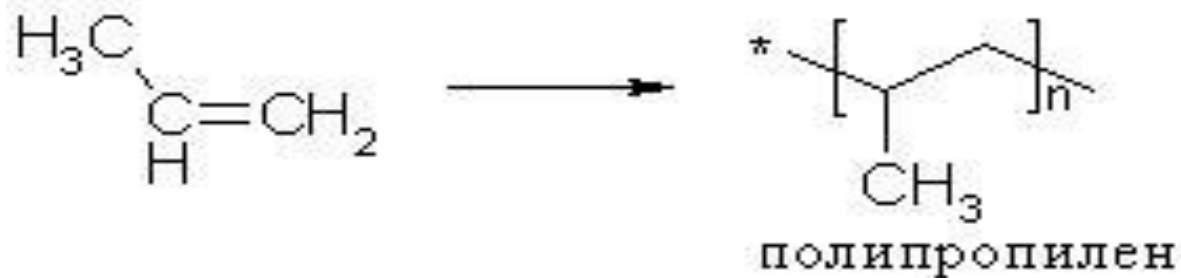
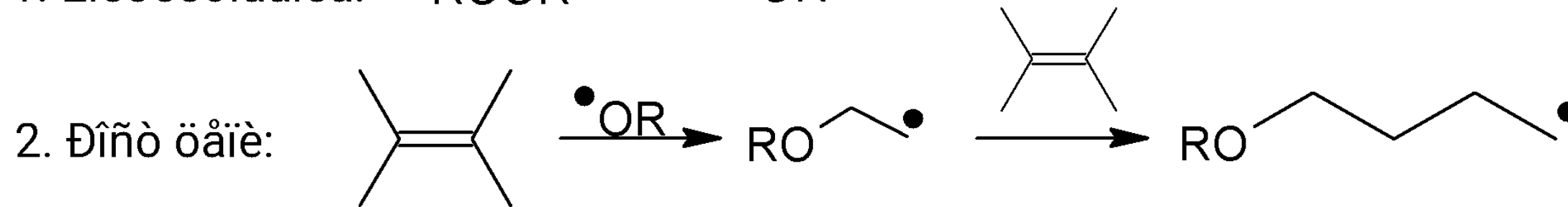


Теломеризация:

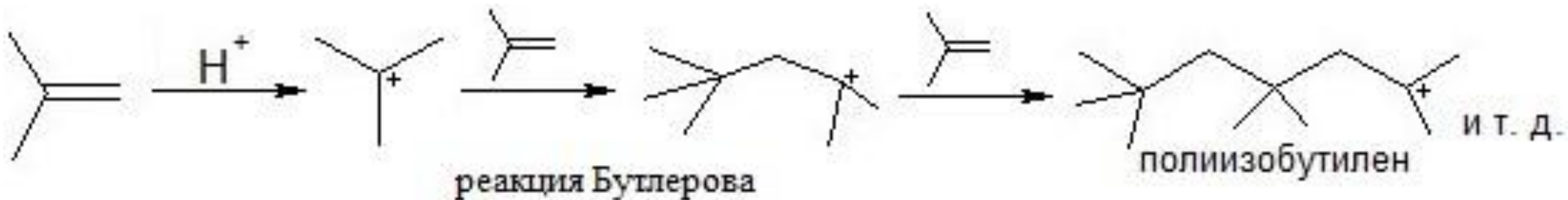


Цепная — $n > 1000$.

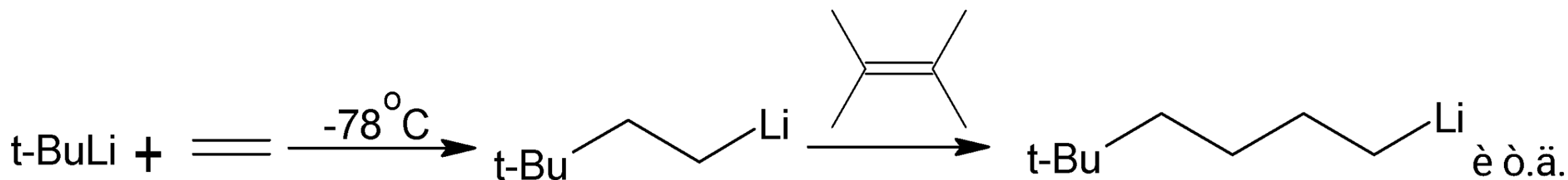
Радикальная полимеризация:



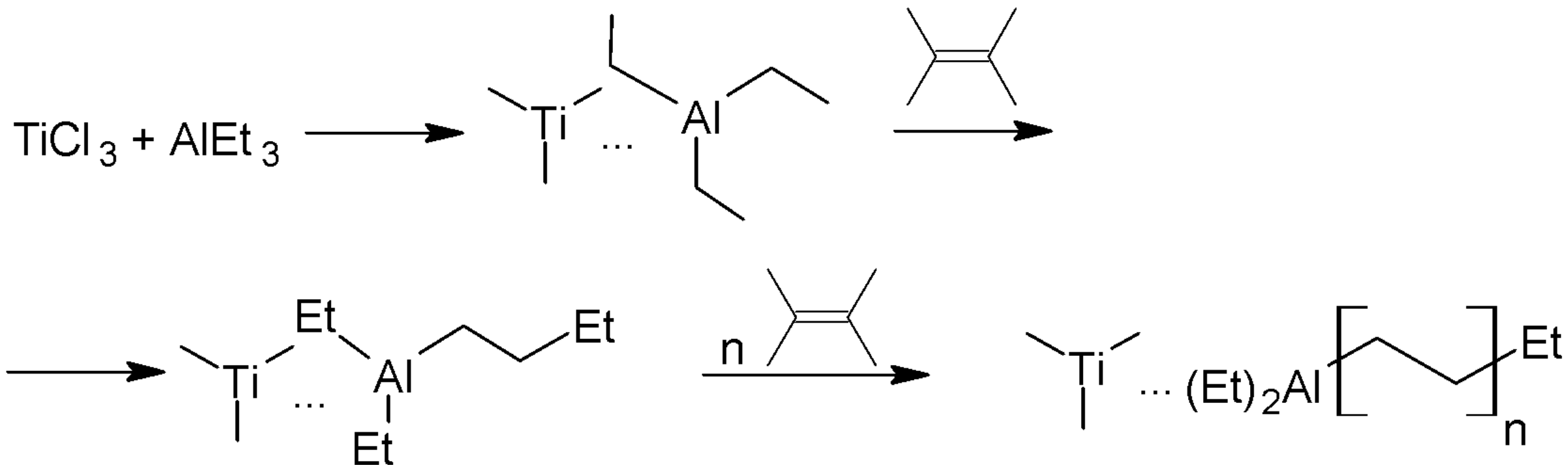
Катионная полимеризация:



Анионная полимеризация:



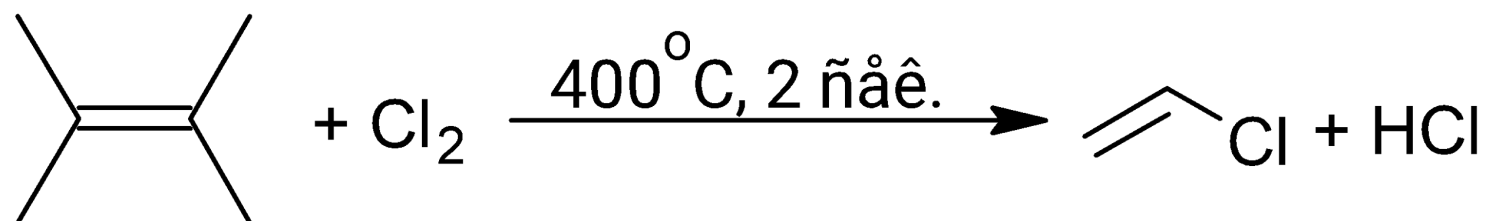
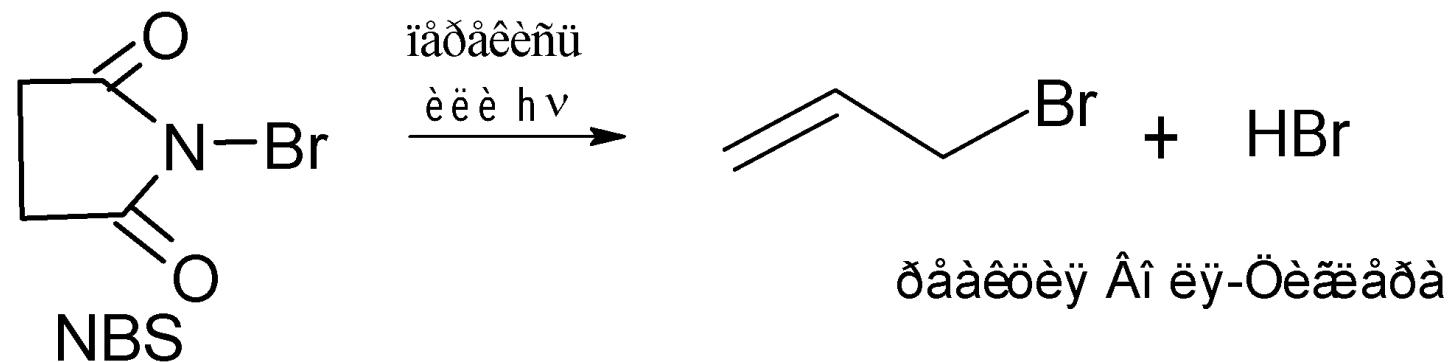
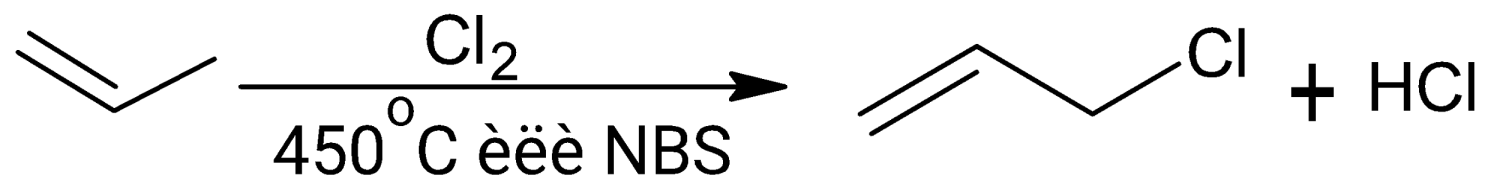
Ионно-координационная — Циглера — Натта:



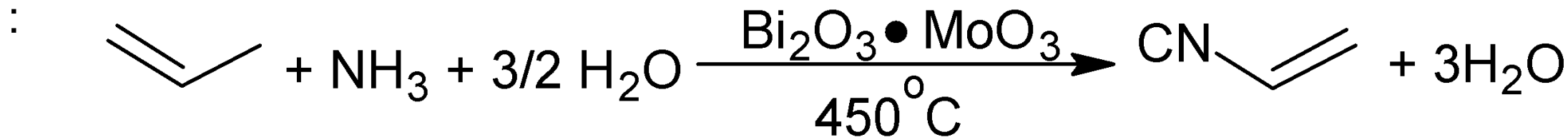
Реакции замещения:

1. Радикальное галогенирование

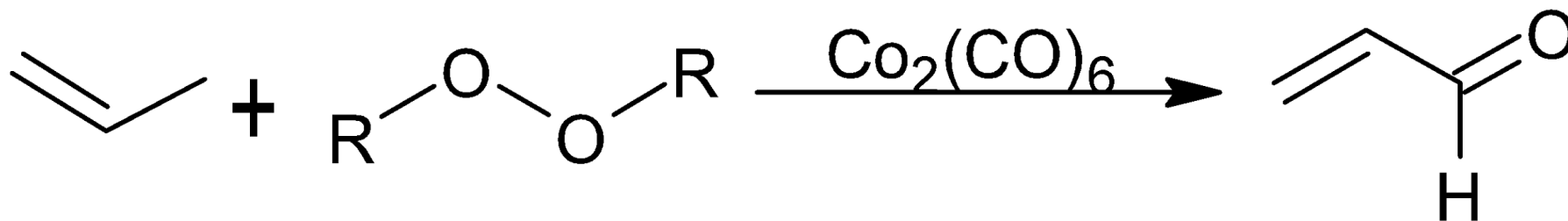
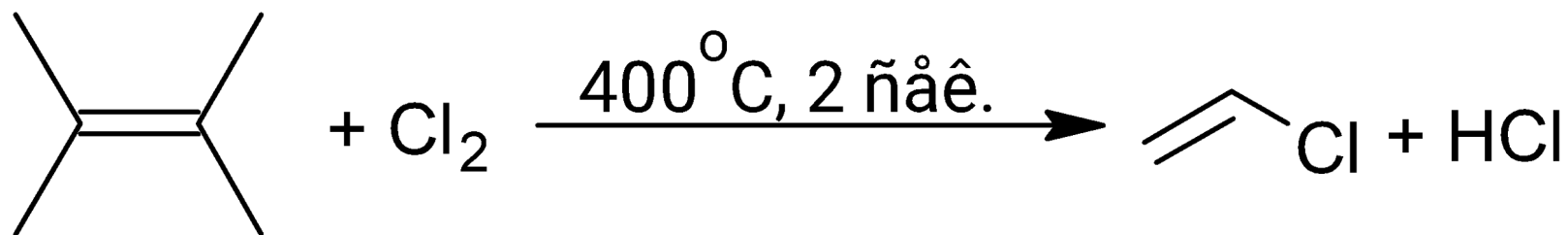
:



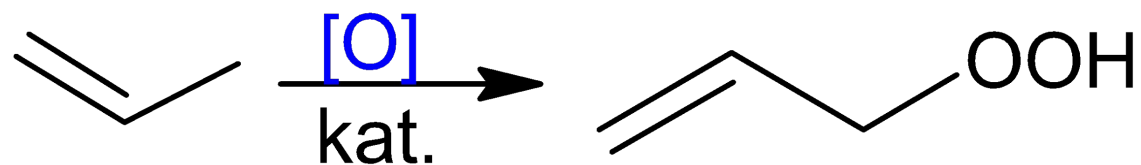
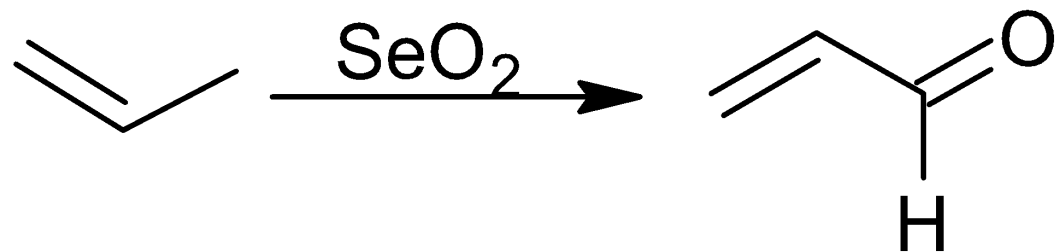
2. Окислительный аммонолиз:



> 5 ì ëí . ò/ãî ä



2. Окисление



5. Изомеризация:

:

