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

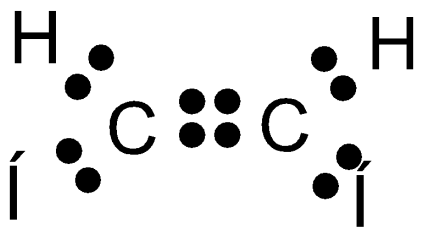
Лекция № 6

Тема: Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)

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

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

C_nH_{2n}



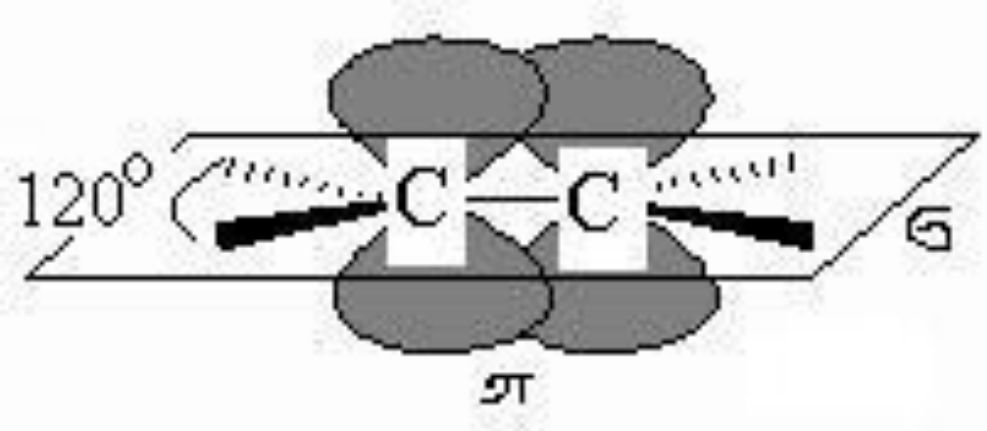
> 70 ìëí. ò/ãîä

C_2H_2 – этилен, этен
C_3H_6 – пропилен, пропен
C_5H_{10} – амилен, пентен

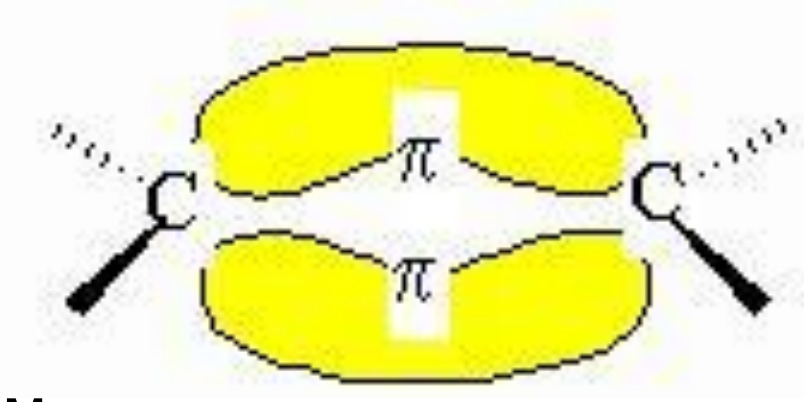
Теплота образования:
C-C - 83,6 ккал/моль, а C=C - 145 - ккал/моль.
Вторая связь дает только 61,4 ккал/моль,
т.е. на 22,2 ккал/моль олефины менее устойчивы.

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:

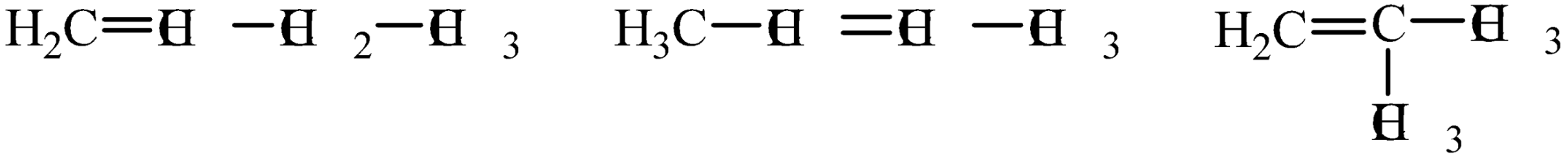


Длина связи C=C равна 0,1337 нм; C-H - 0,1085 нм

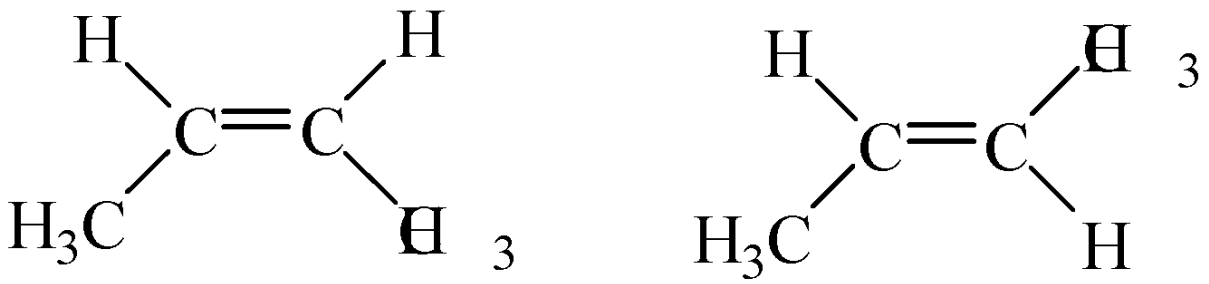
Изомерия

1. Углеродного скелета:

2. Положения двойной связи:



3. Пространственная:



цис

транс

бутен-2

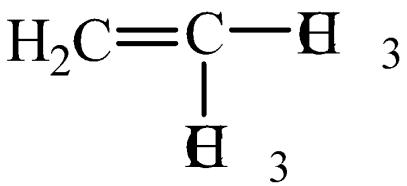
$t_{кип}$ = 3,5°C, μ= 0,33 D

$t_{кип}$ = 0,9°C, μ= 0 D

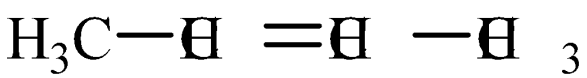
Номенклатура

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

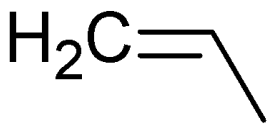


α,α–диметилэтилен

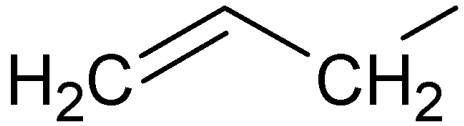


α,β–диметилэтилен или симм-диметилэтилен

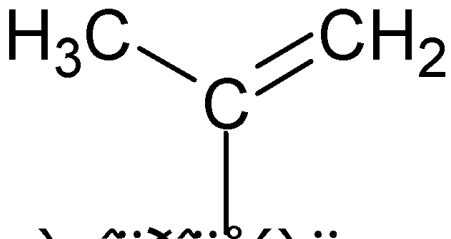
Радикалы:



âèíèë
(ýòåíèë)



àëëèë
(ïðîïåí-2-èë)



èçîïðîïåíèë
(1-ìåòèëýòåíèë)

Способы получения алкенов

1.Крекинг – 15% алкенов (700°С)

$$H_3-H_2-H_2-H_3 \xrightarrow{700\text{-}800^\circ C} H_3-H=H_2 + H_2=H_2 + CH_4 + H_3-H_3$$

2. Пиролиз метана:

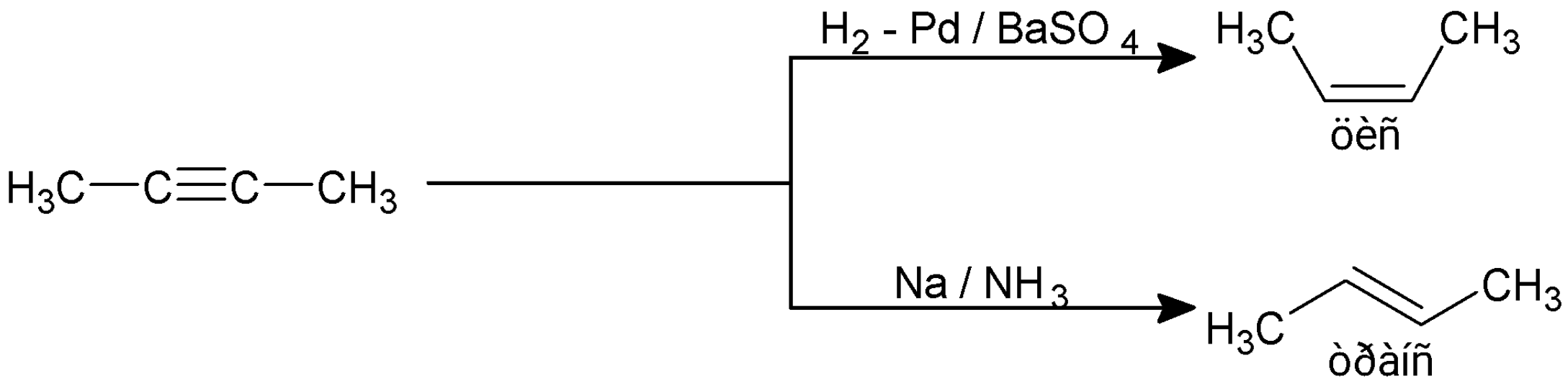
$$2\,CH_4 \xrightarrow{600^\circ C} H_2C=CH_2 + 2\,H_2$$

3. Дегидрирование:

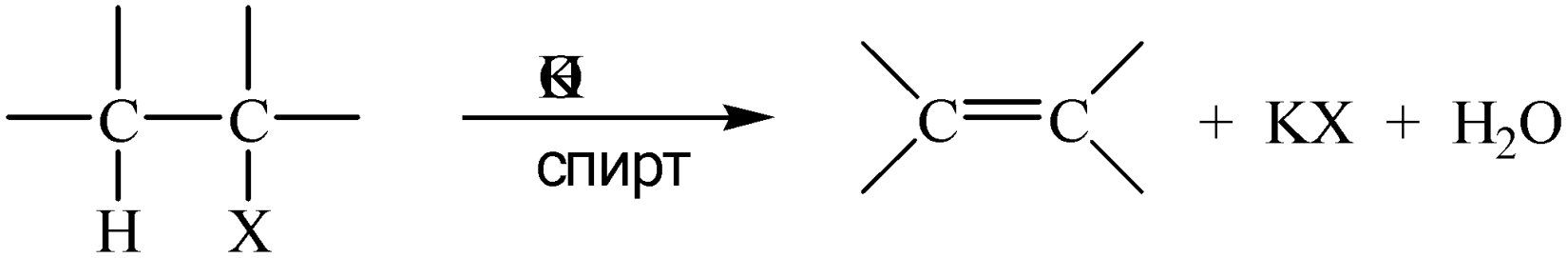
$$H_3-H_2-H_2-H_3 \xrightarrow[450^\circ C]{Cr_2O_3} H_3-H=H-H_3 + H_2$$

Методы синтеза алкенов

4. Частичное гидрирование ацетиленовых углеводородов:



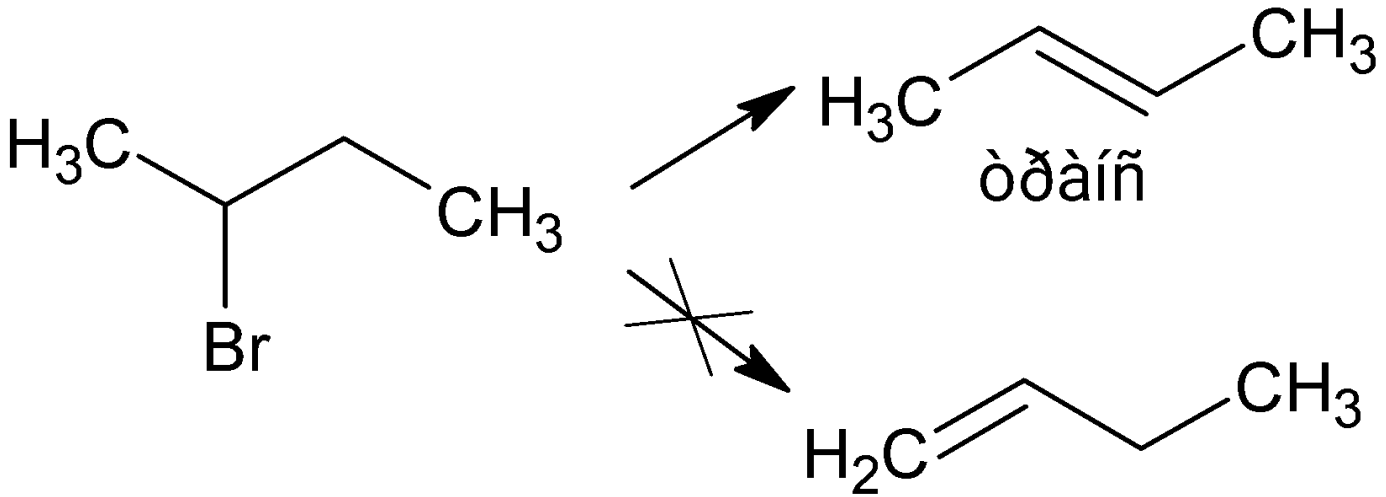
5. Дегидрогалогенирование:



X = Cl, Br

Правило Зайцева

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



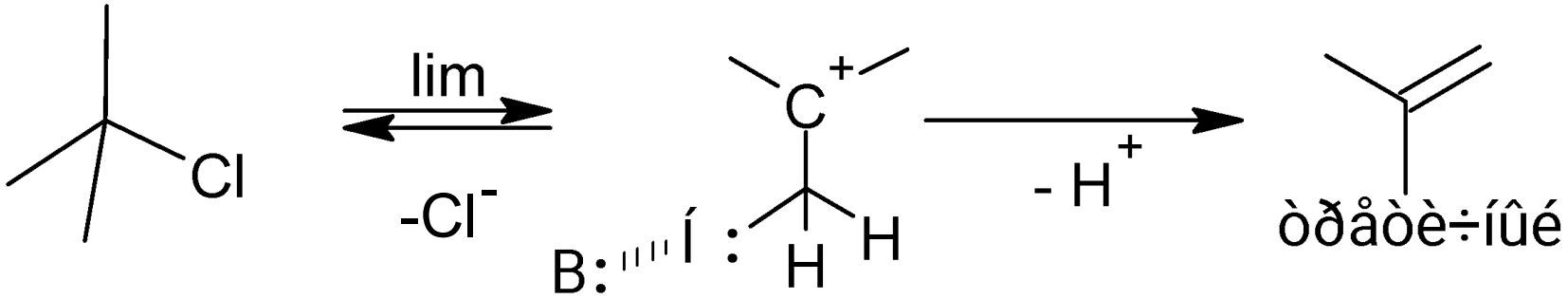
Реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в порядке:

третичный > вторичный > первичный

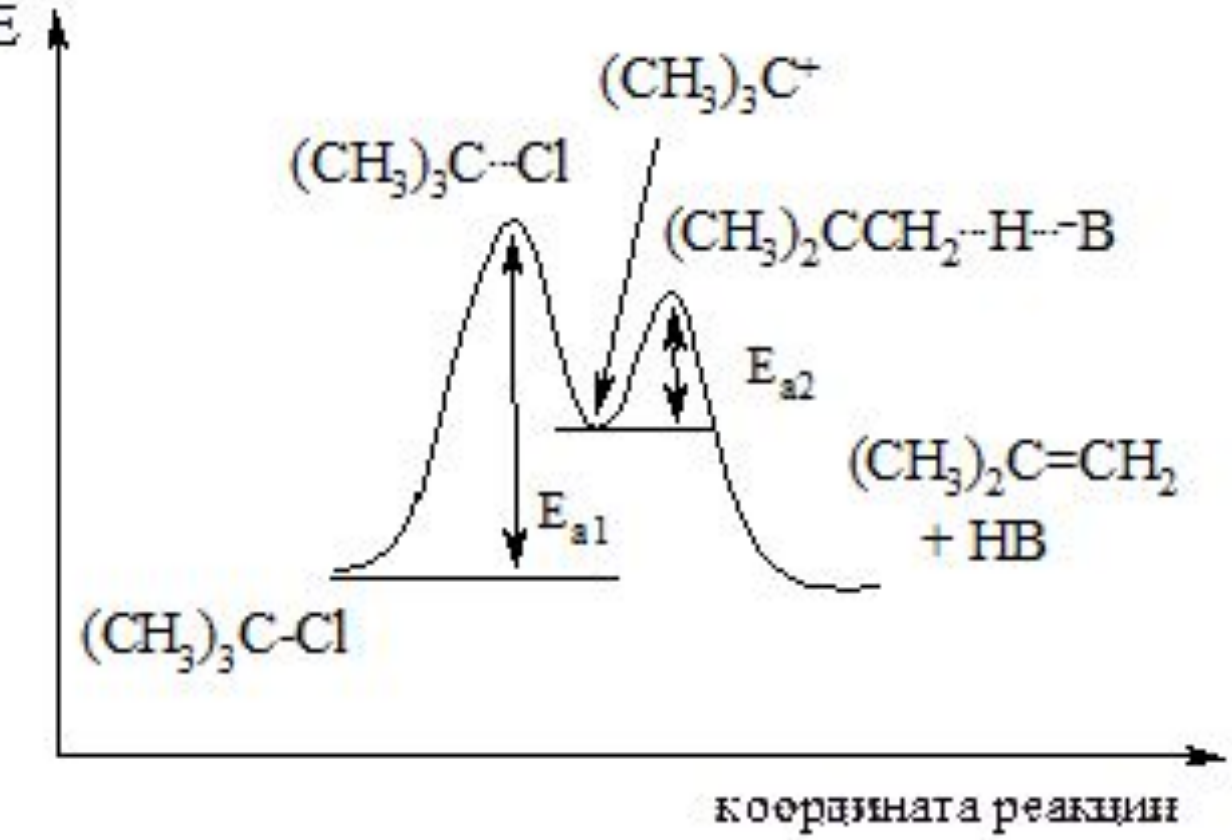
I > Br > Cl > F

Механизм E_1 (для третичных):

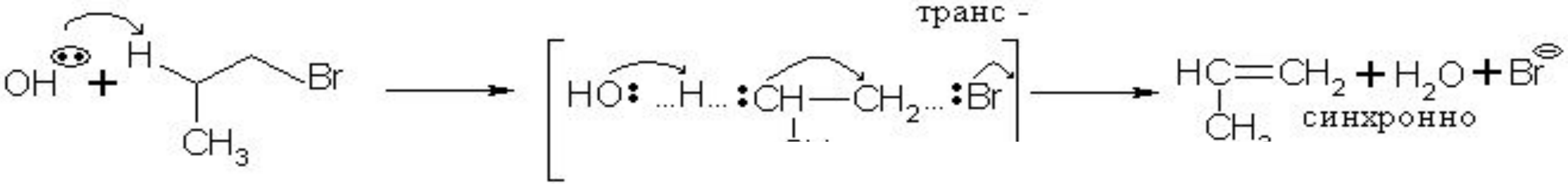
$$\upsilon = k[t\text{-}BuCl]$$



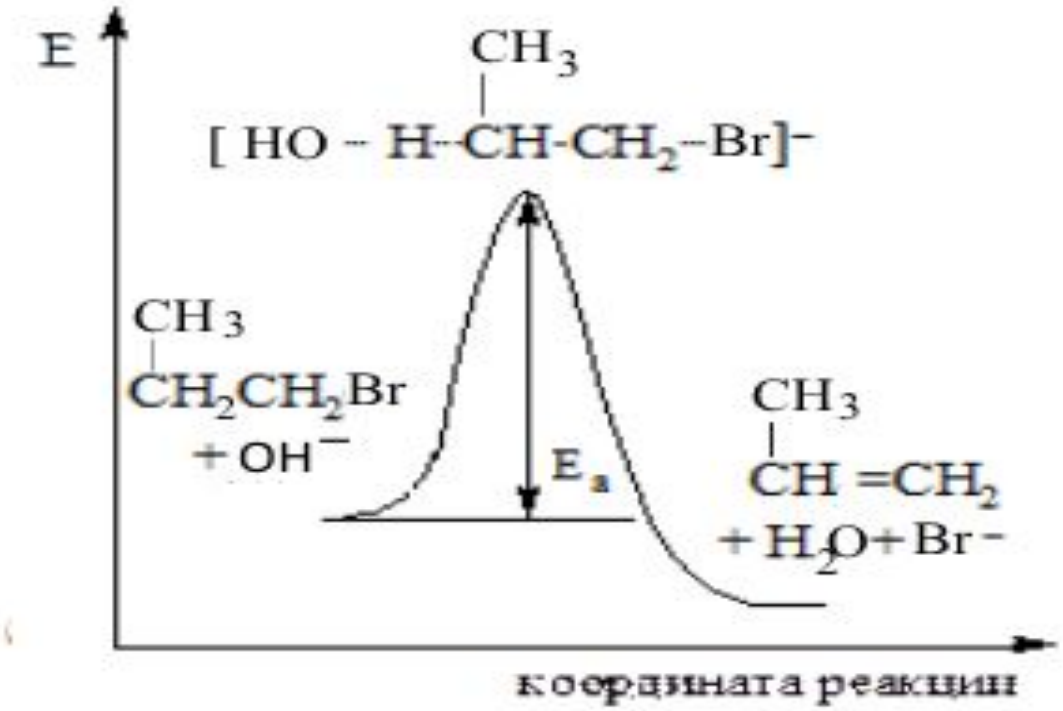
трет-бутил-катион



Механизм E_2 (для первичных и вторичных):



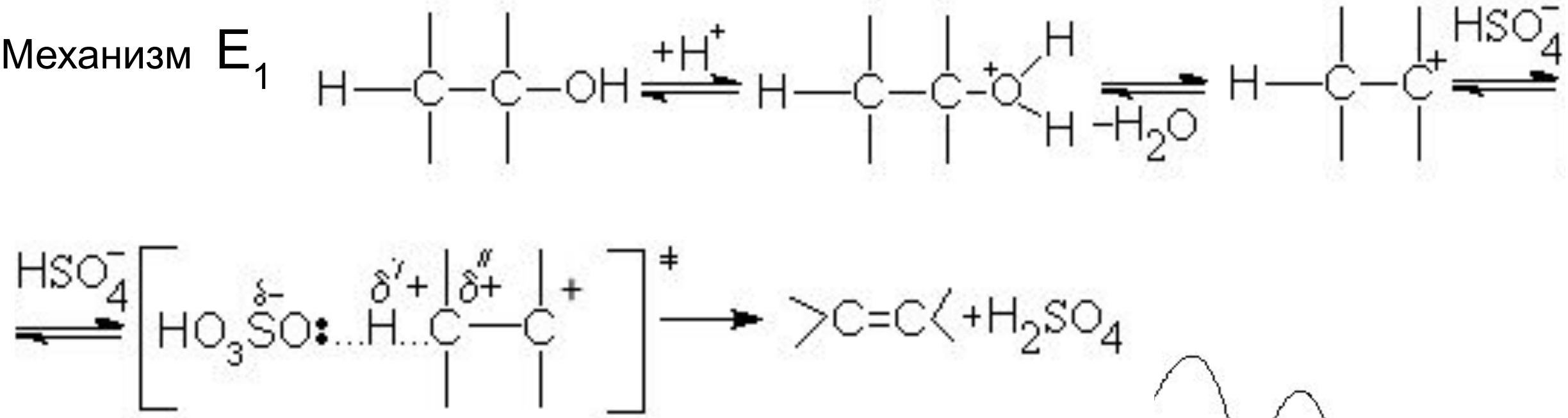
$$\upsilon = k[OH^-][RBr]$$



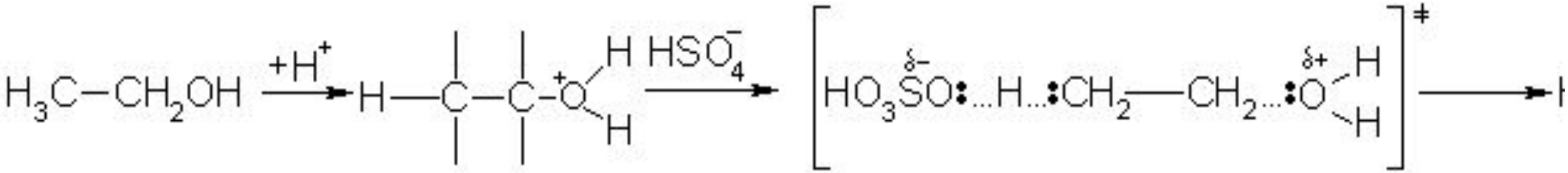
6. **Дегидратация** (H_2SO_4, P_2O_5, Al_2O_3, $ZnCl_2$, ZnI_2) по правилу Зайцева.

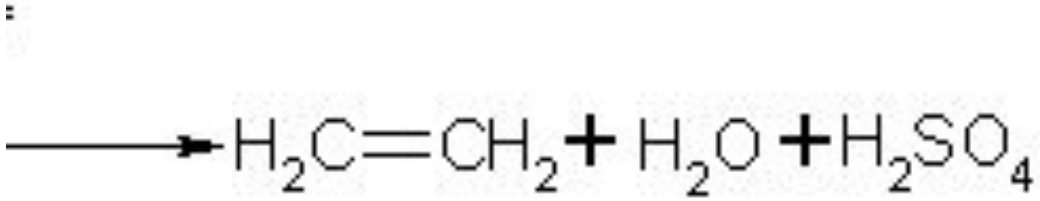
трет.>втор.>трет.

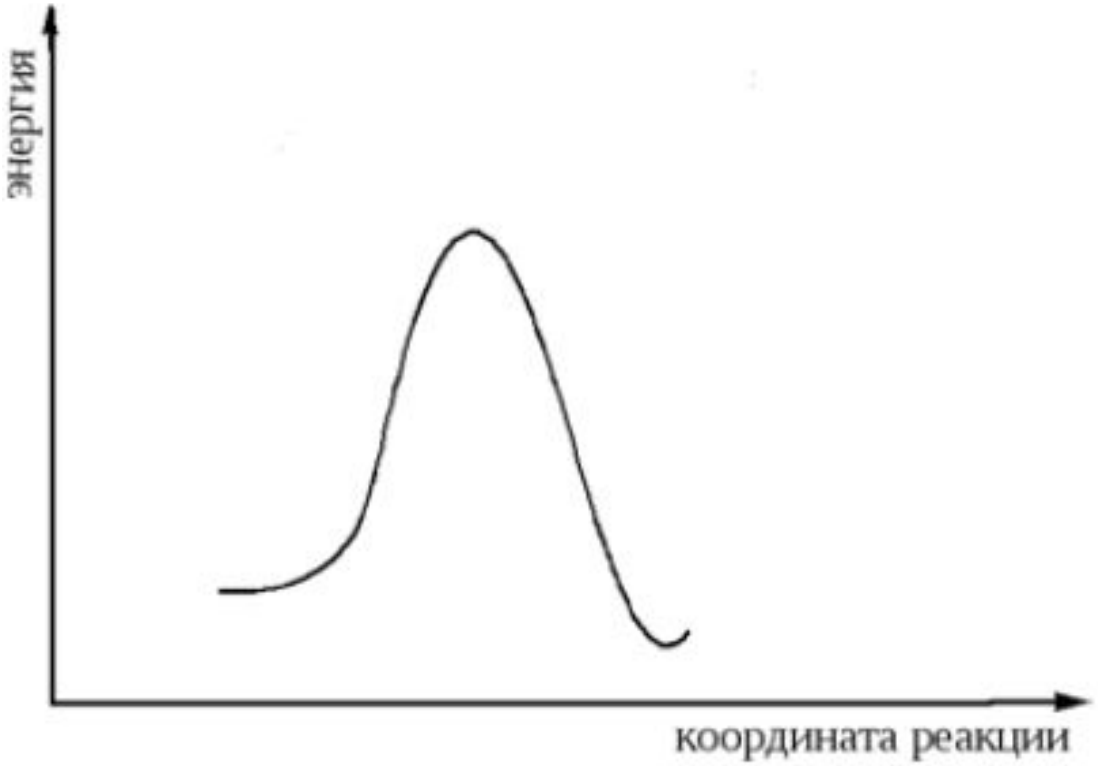
Механизм E_1



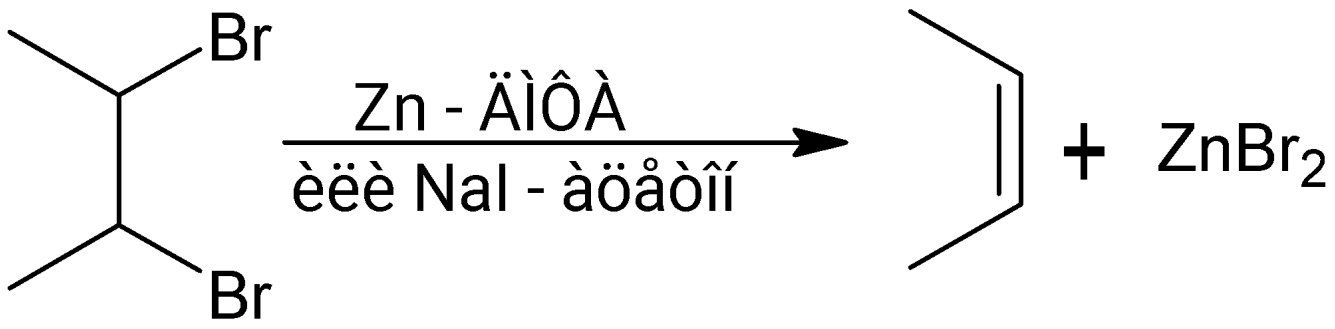
Механизм E_2:


H_3C-CH_2OH
$+H^+$
HSO_4^-
HO_3SO
CH_2-CH_2
$\delta-$
$\delta+$
$\ddagger$

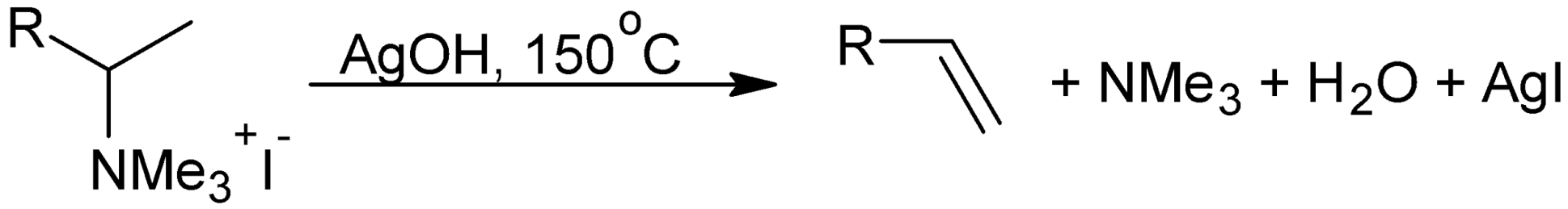

$H_2C=CH_2 + H_2O + H_2SO_4$


энергия
координата реакции

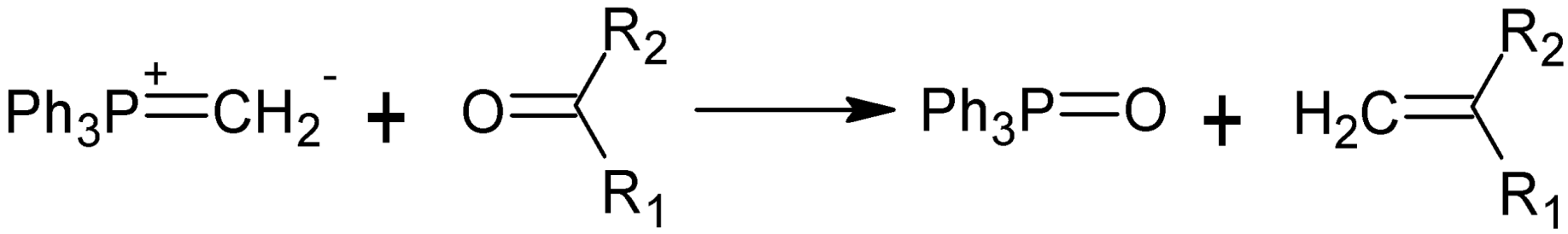
7. Дегалогенирование виц-дигалогенидов:



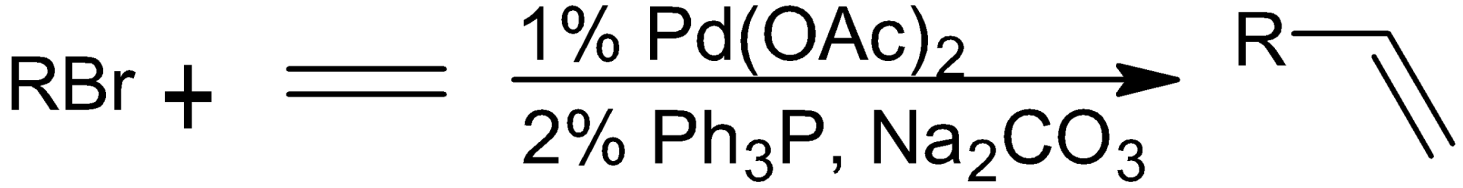
Реакция Гофмана:



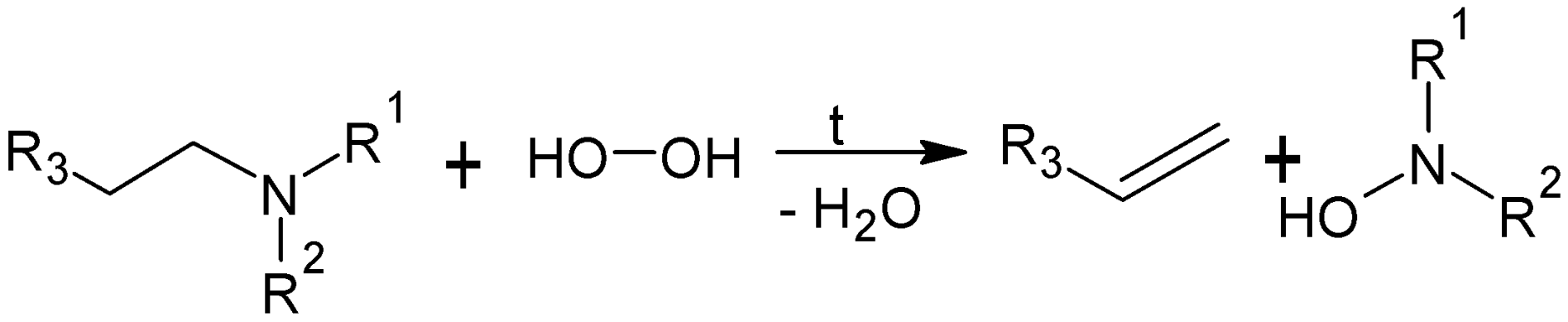
Реакция Виттига:



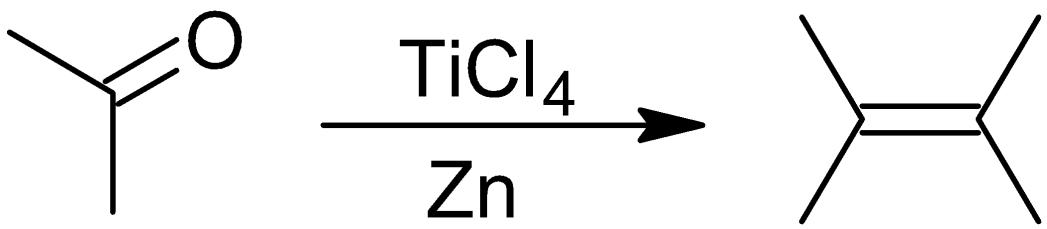
Реакция Хека:



Реакция Коупа:



Реакция МакМурри:

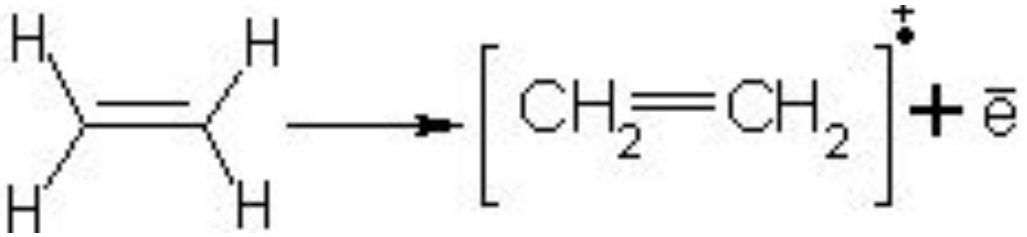


Физические свойства

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

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

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.

Химические свойства

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

1. Присоединение

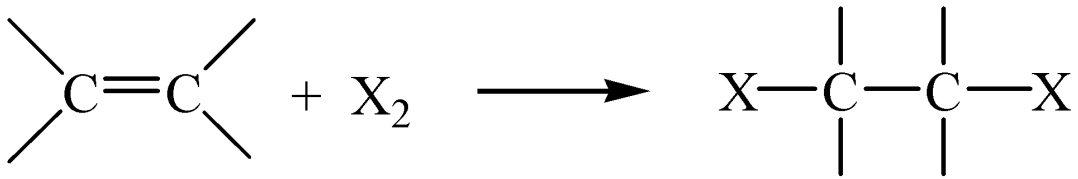
1.1 Гидрирование по правилу Лебедева: скорость реакции зависит от строения соединения и в ряду алкенов и циклоалкенов снижается при увеличении степени замещения этиленовой группы

$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{kat} H_3C{-}CH_3$$

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

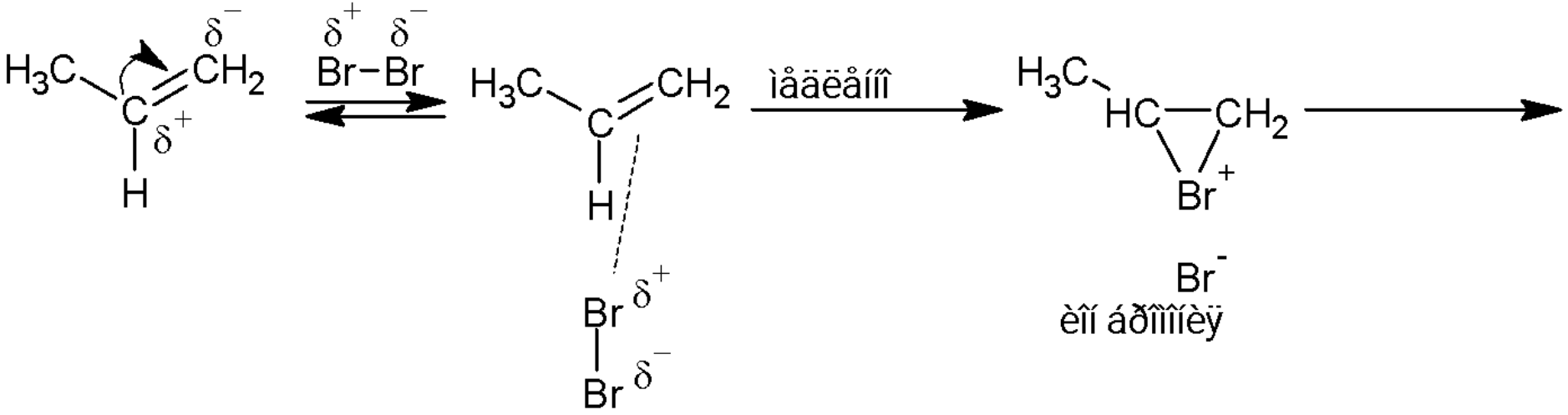
Химические свойства

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

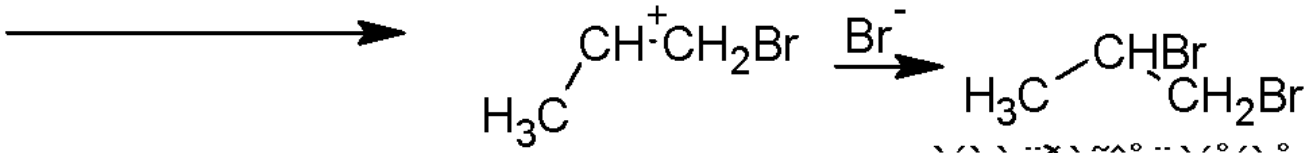


X = Cl, Br

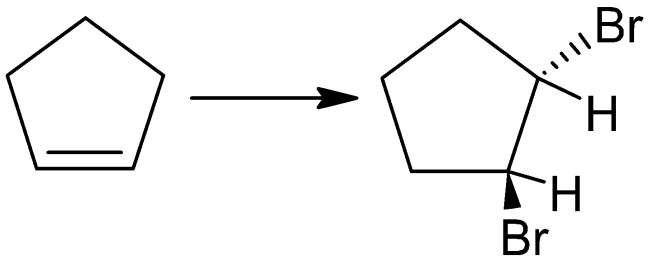
Ионное, механизм A_E:



π -êî ì ï ëåêñ



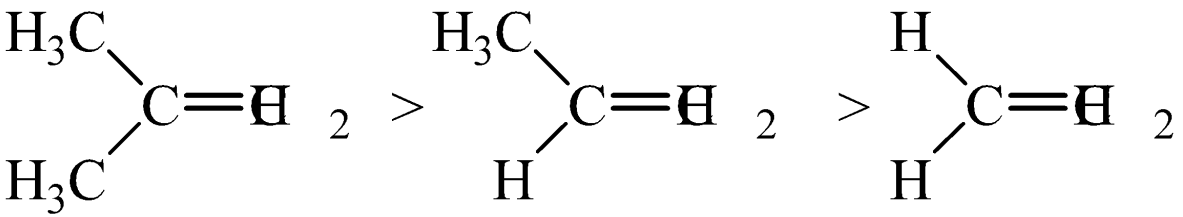
àíòè-ïðèñîåäèíåíèå



òðàíñ

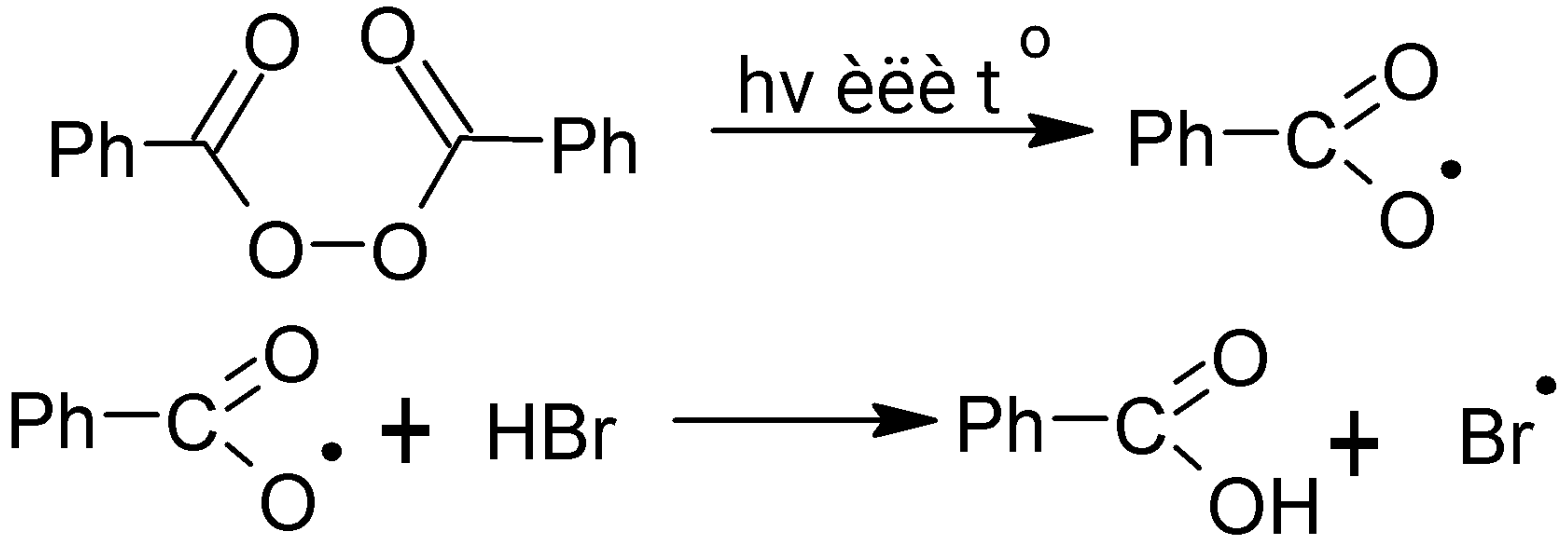
1.2 Галогенирование:

Скорость галогенирования меняется в ряду:



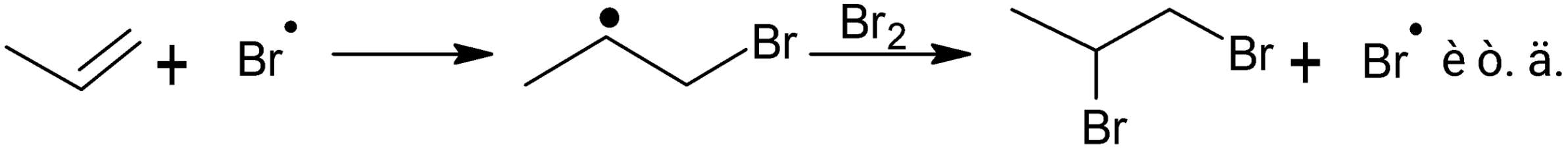
Радикальное, механизм A_R:

Инициирование:

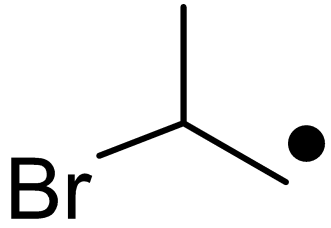


Радикальное, механизм A_R:

Рост цепи:



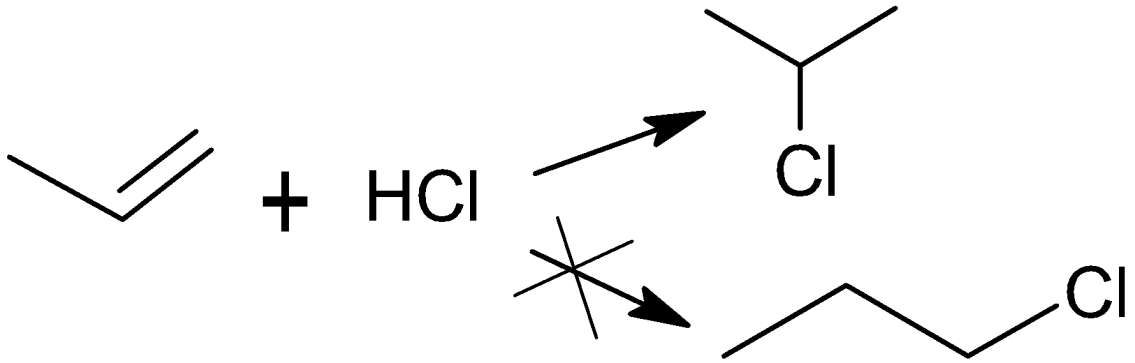
Так как



менее устойчив

1.3 Гидрогалогенирование: HI > HBr > HCl > HF

Механизм A_E

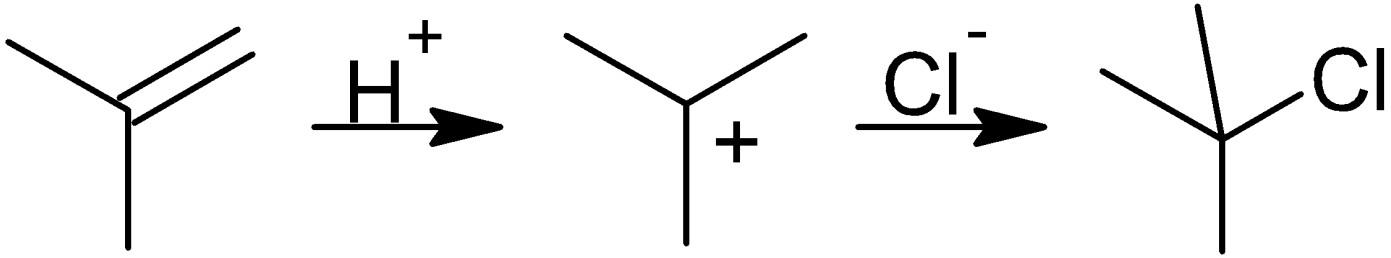


Правило Марковникова (1869 г.):

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

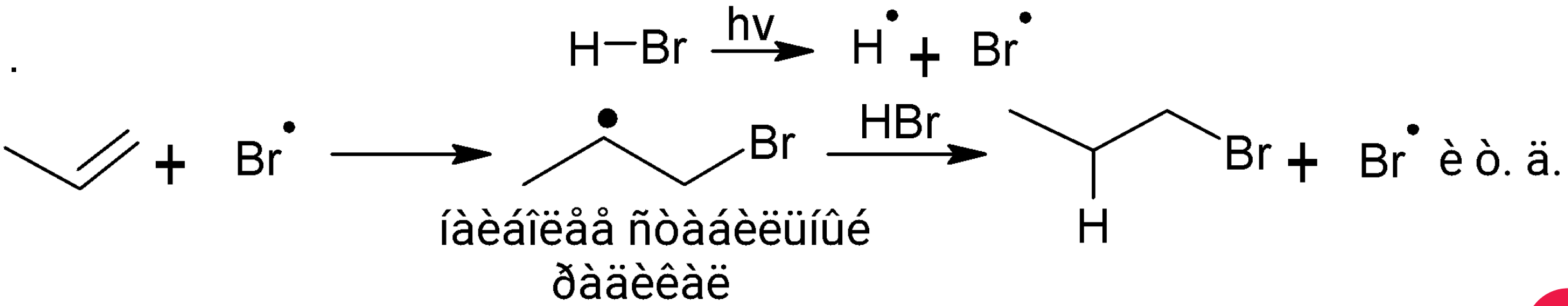
Если в молекуле есть акцепторная группа, то присоединение идёт против правила

Механизм:



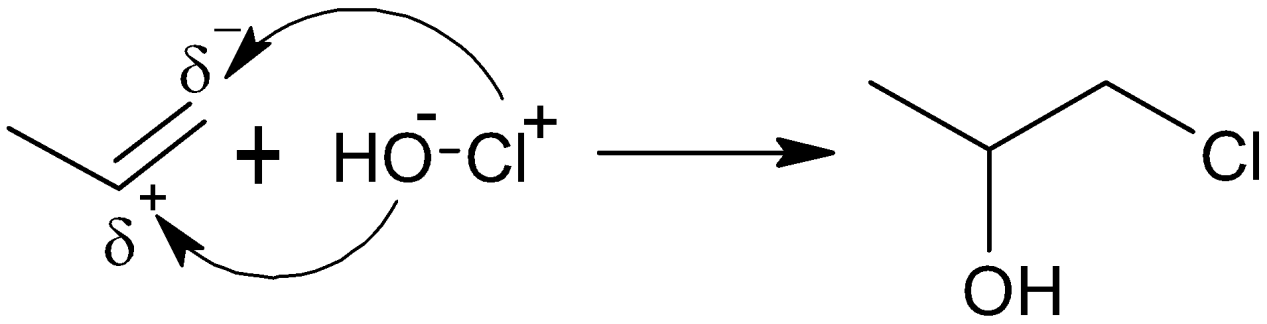
В присутствии перекисей или на свету реакция идёт против правила – перекисный эффект Хараша (только HBr):

.



1.4 Гипогалогенирование:

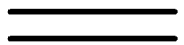
электрофил – хлор



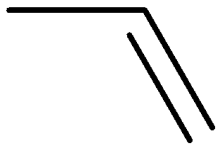
хлоргидрин

1.5 <u>Гидратация</u>: (H^+), H_2SO_4, $ZnCl_2$, Al_2O_3.

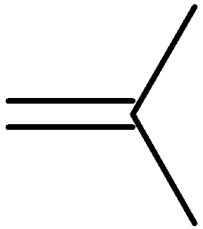
Олефины поглощаются H_2SO_4



96% H_2SO_4

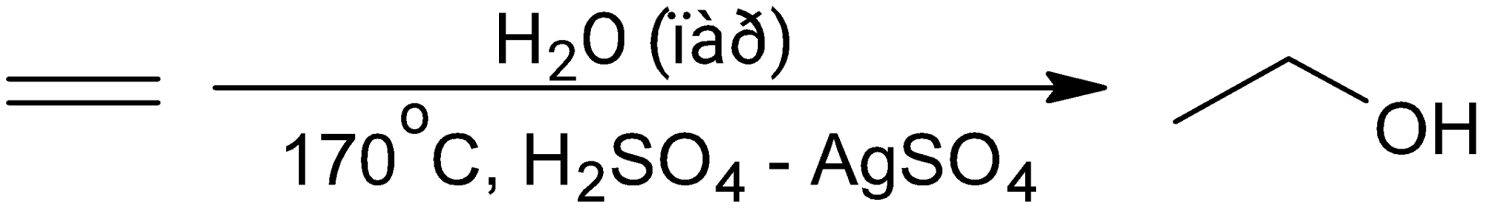


75% H_2SO_4

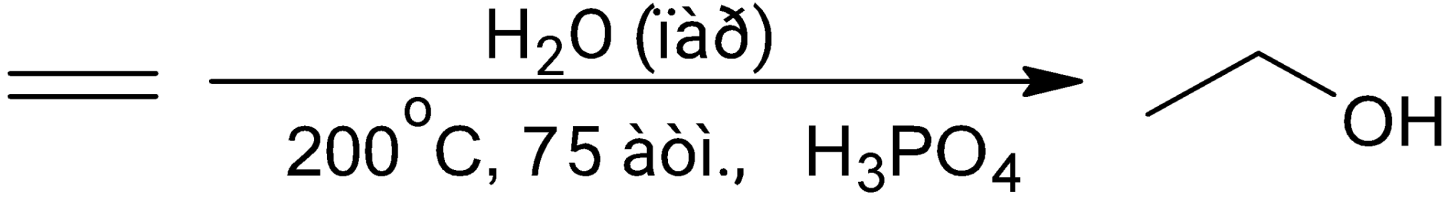


40% H_2SO_4

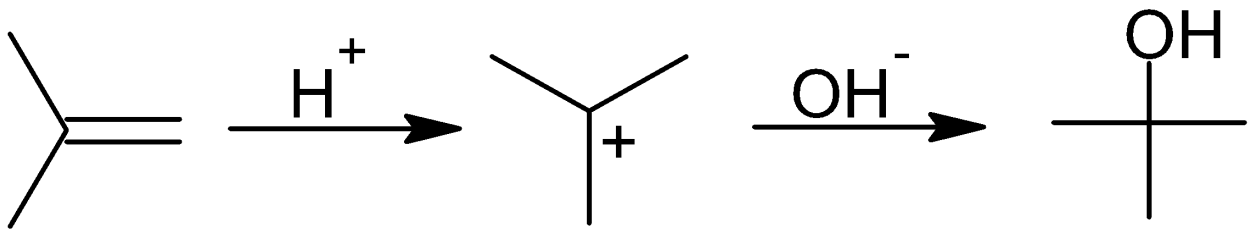
По Бутлерову (1873 г.):



Новокуйбышевск:



По правилу Марковникова:

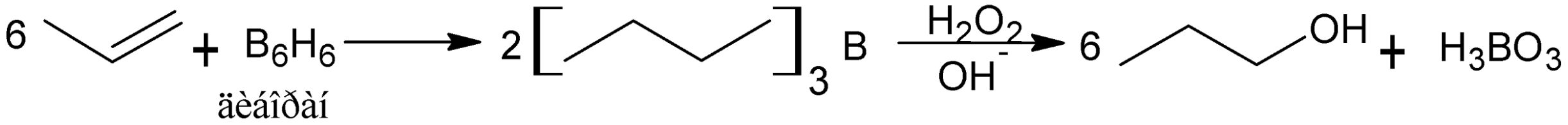


Аналогично простые и сложные эфиры:

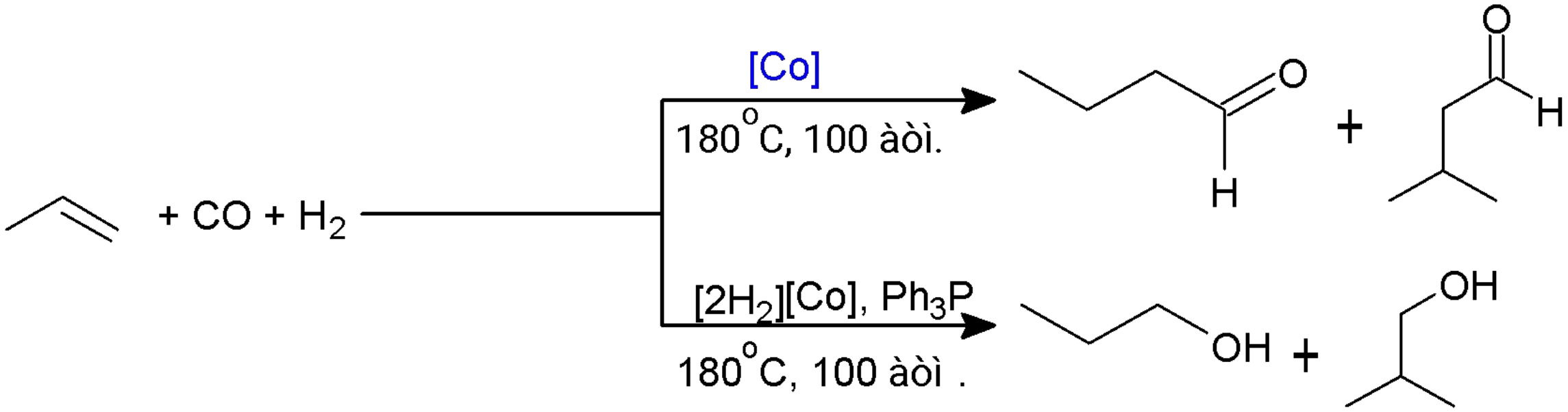
$$H_2C{=}CH_2 + ROH \longrightarrow ROCH_2CH_3$$

$$H_2C{=}CH_2 + RCOOH \longrightarrow RCOOCH_2CH_3$$

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

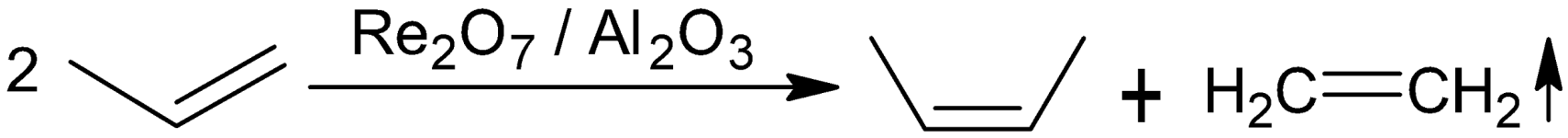


1.7 Гидроформилирование (оксосинтез):



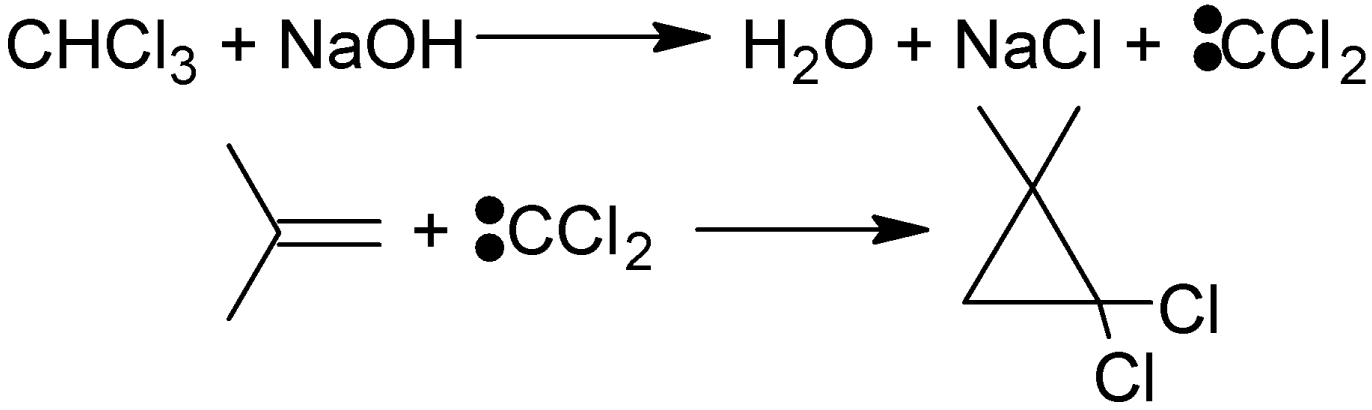
âî ññòàí î âëåí èå ãèäðî ô î ðì èëèðî âàí èå

1.8 Диспропорционирование (метатезис):

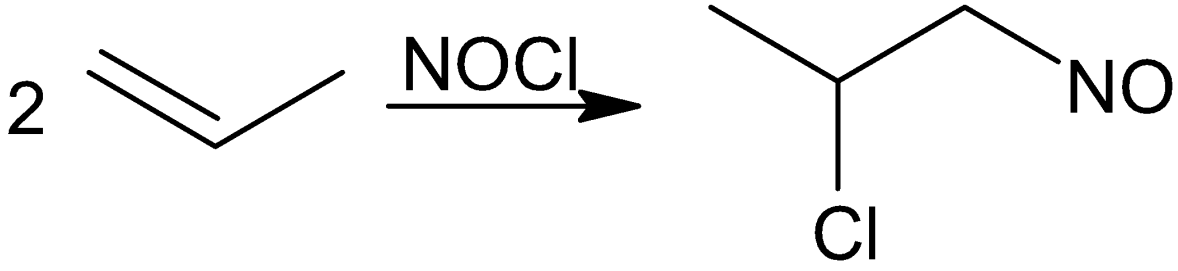


Обратная реакция - пропилен

1.9 Присоединение карбенов:

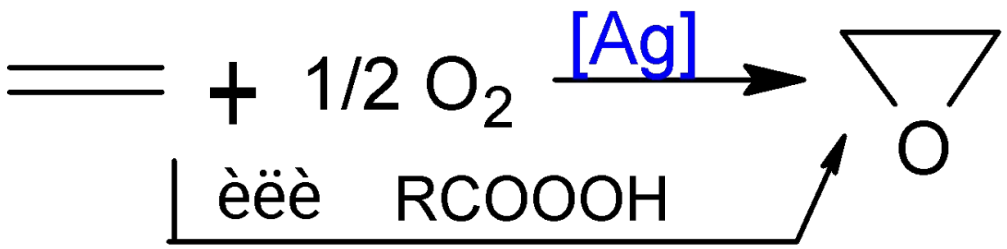


1.10: Нитрозохлорирование:



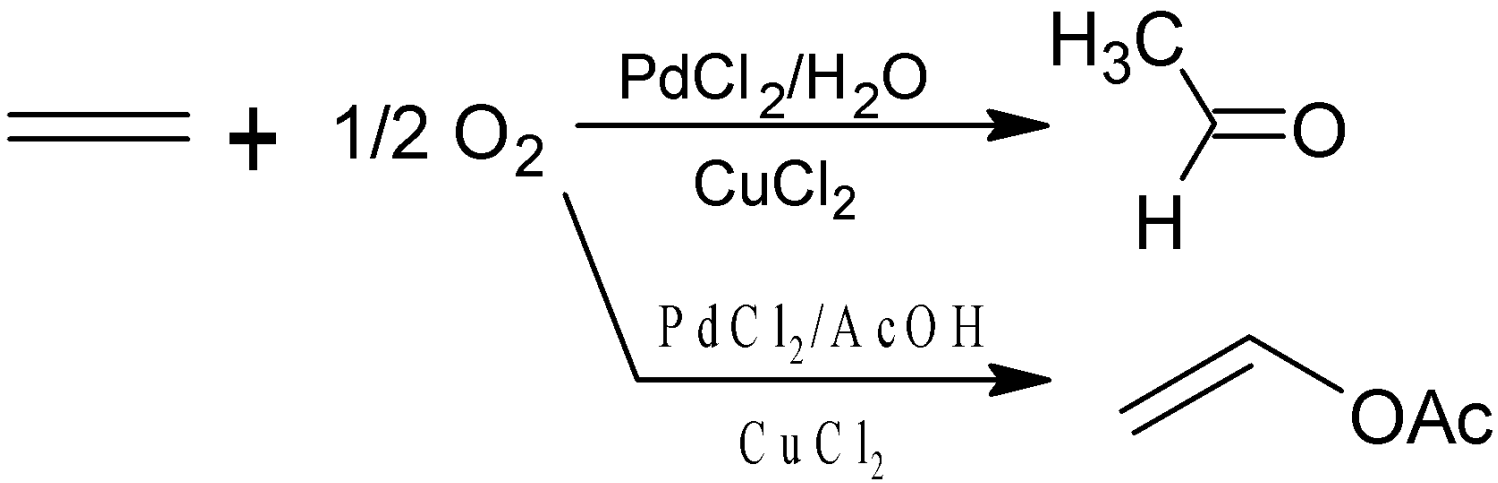
2. Окисление

2.1



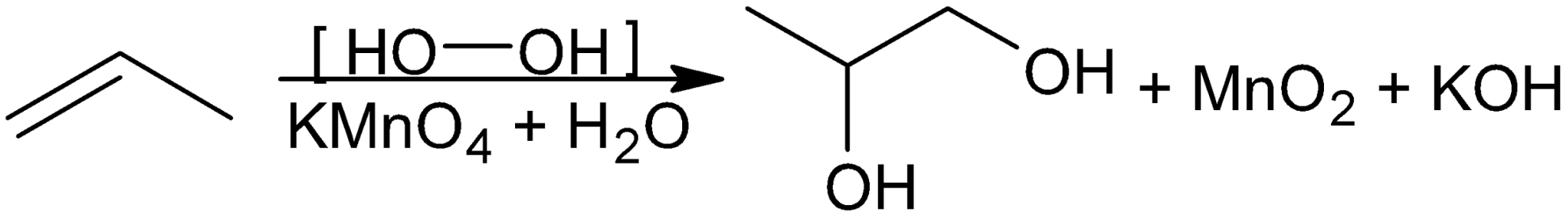
ðåàêöèÿ Ïðèëåæàåâà (1909 ã.)

2.2 Вакер-процесс:



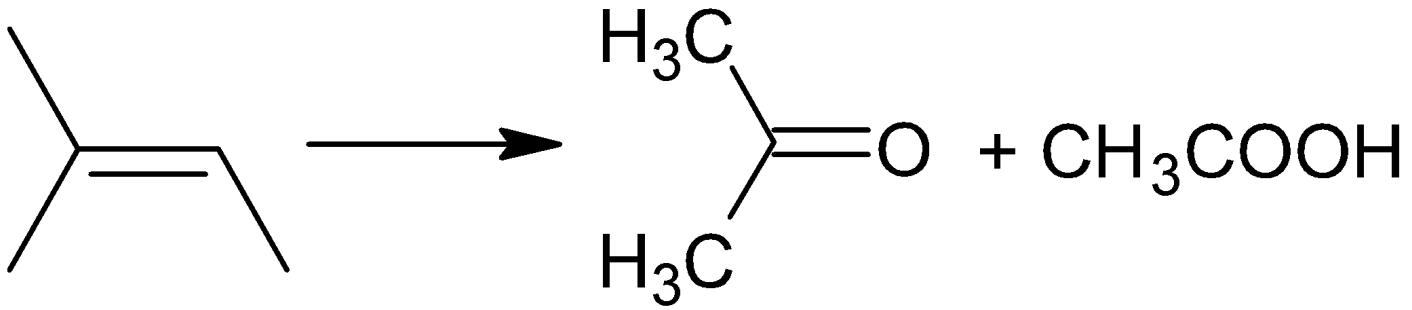
2. Окисление

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

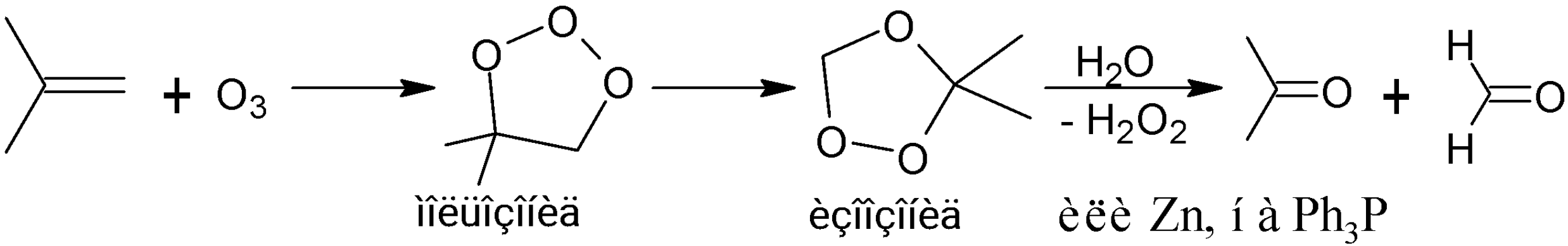


Окисление

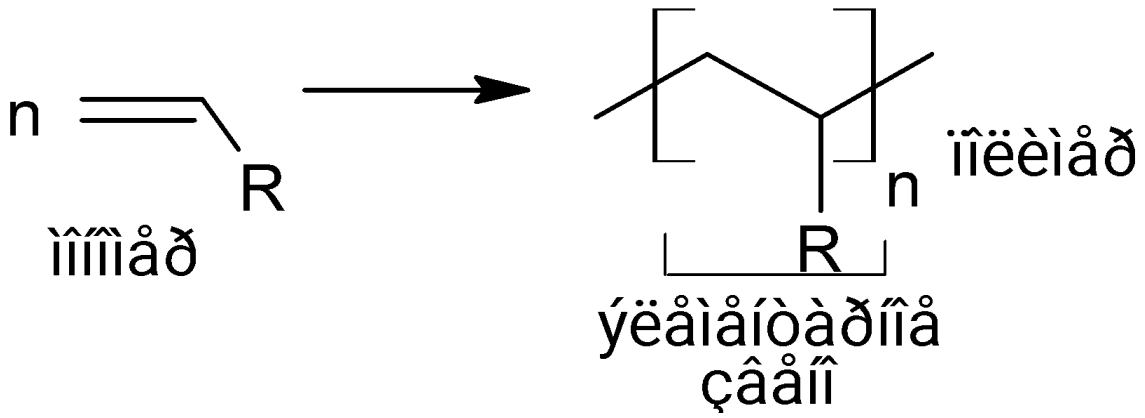
2.4 Сильные окислители (конц. $KMnO_4$-H^+, $K_2Cr_2O_7$ -H^+, CrO_3, HNO_3):

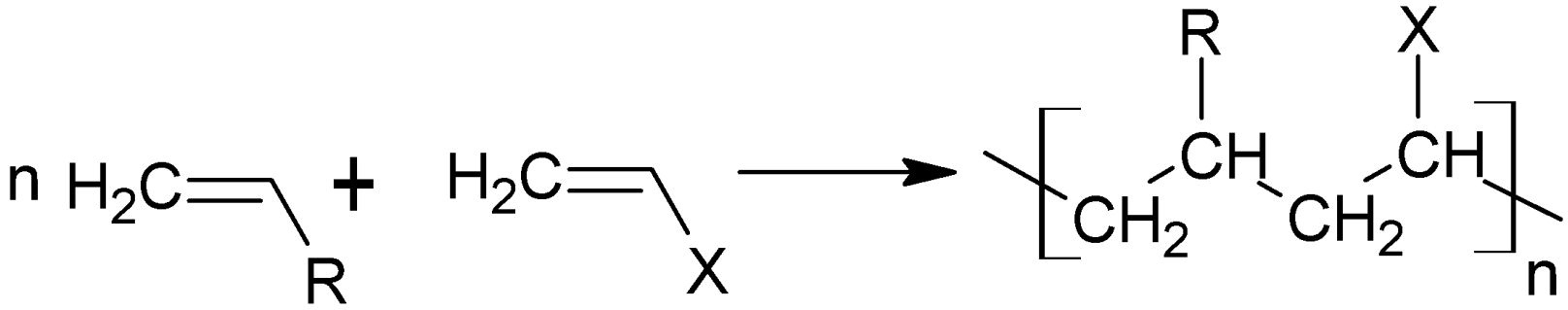


2.5 Озонолиз (установление положения двойной связи):



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





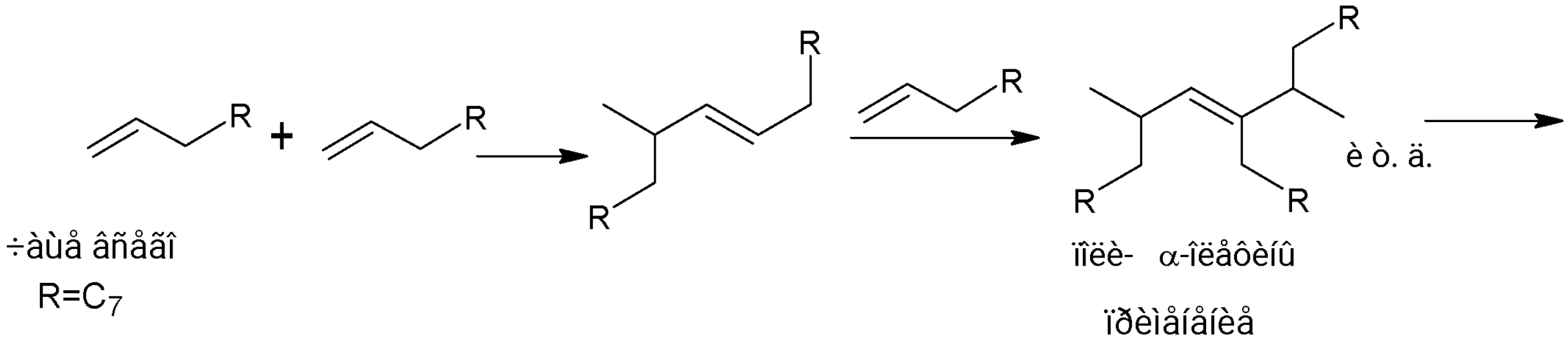
n — степень полимеризации

Одинаковые звенья — гомополимер, разные — сополимер.

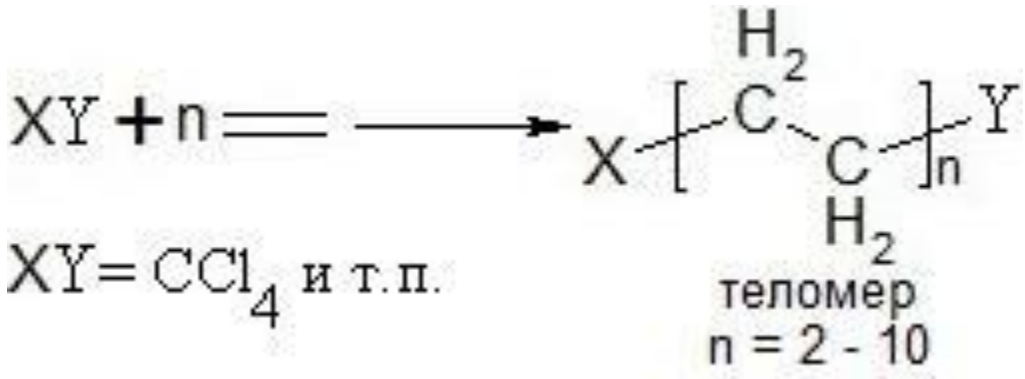
(Пример!)

Олигомеры (n = 2 -5) — олигомеризация:

:



Теломеризация:

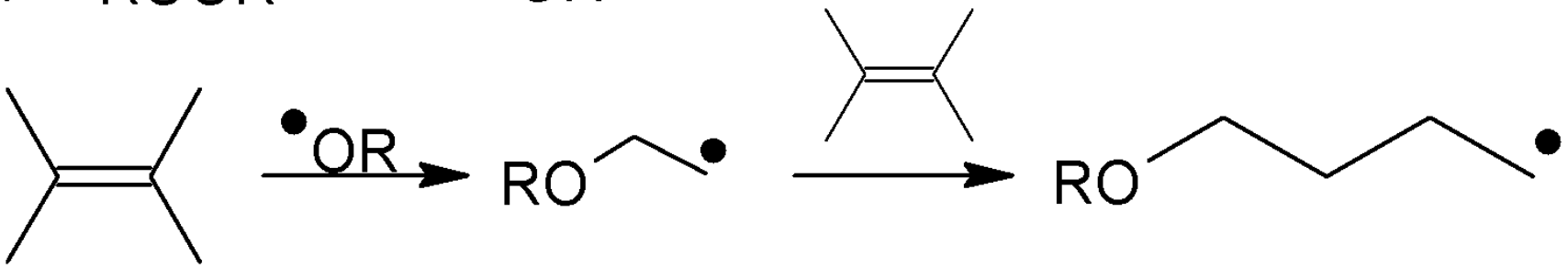


Цепная — n> 1000.

Радикальная полимеризация:

1. Èíèöèèðîâàíèå: $ROOR \xrightarrow{t} {}^{\bullet}OR$

2. Ðîñò öåïè:



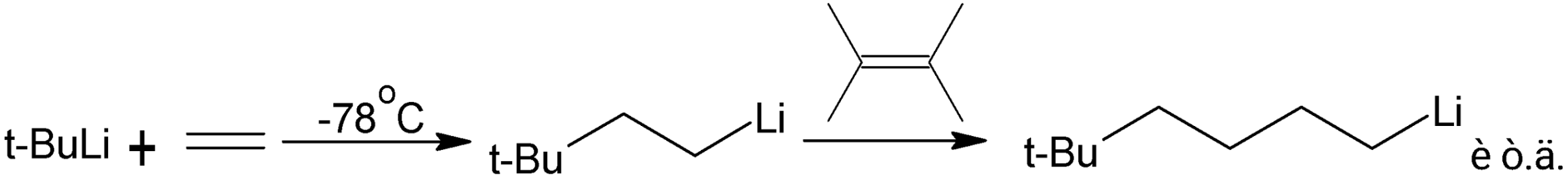
3. Îáðûâ öåïè: $R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R—R$

полиэтилен

полипропилен

Катионная полимеризация:

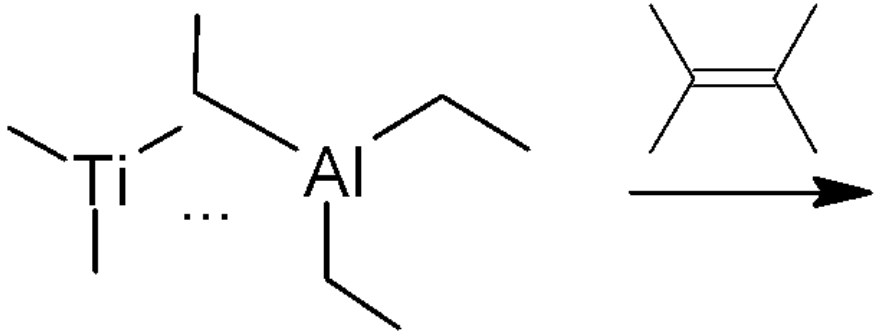
Анионная полимеризация:



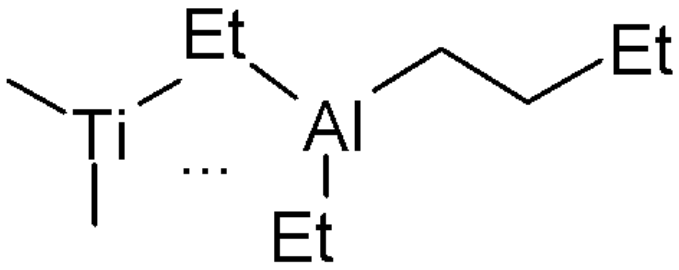
Ионно-координационная — Циглера — Натта:

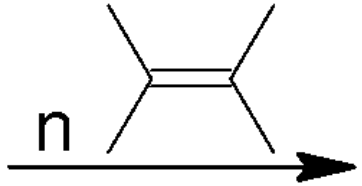
$$2TiCl_4 + 2AlEt_3 \longrightarrow TiCl_4 \bullet 2AlEt_2Cl + TiCl_3 + C_2H_6 + C_2H_4$$

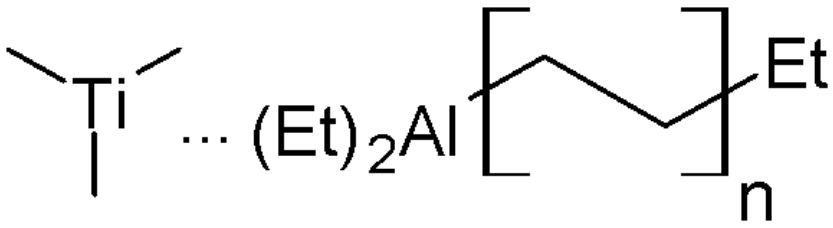
$$TiCl_3 + AlEt_3 \longrightarrow$$



$\longrightarrow$

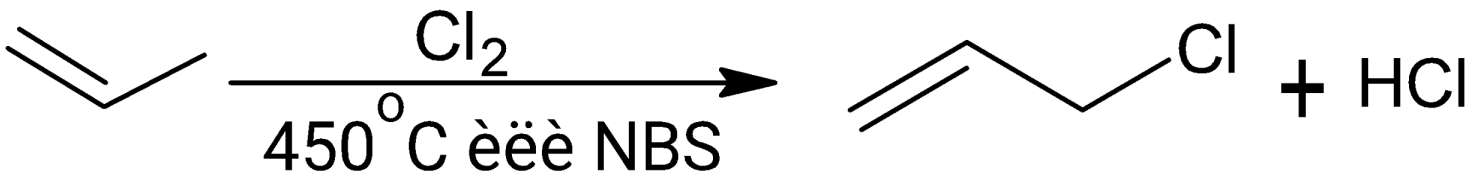


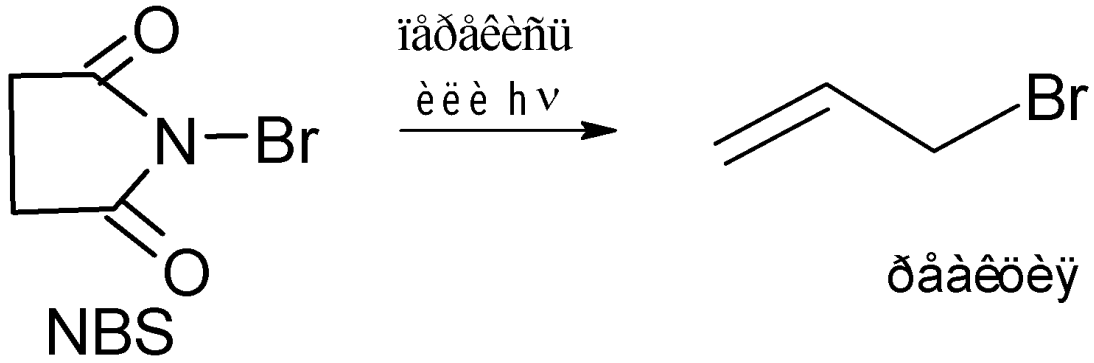




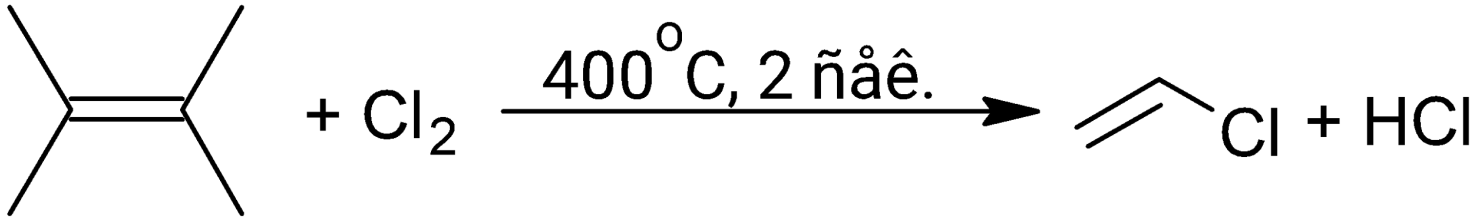
Реакции замещения:

1.Радикальное галогенирование
:



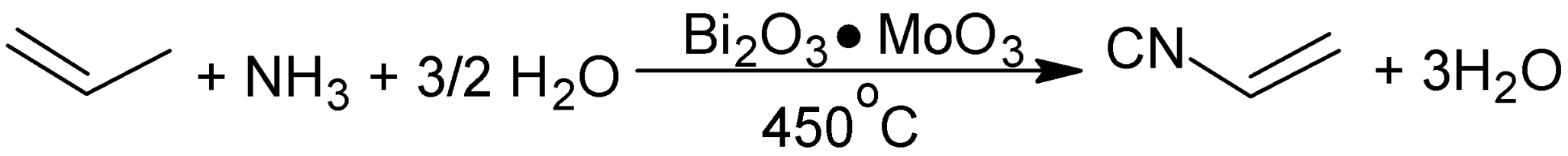


ðåàêöèÿ Âî ëÿ-Öèãëåðà

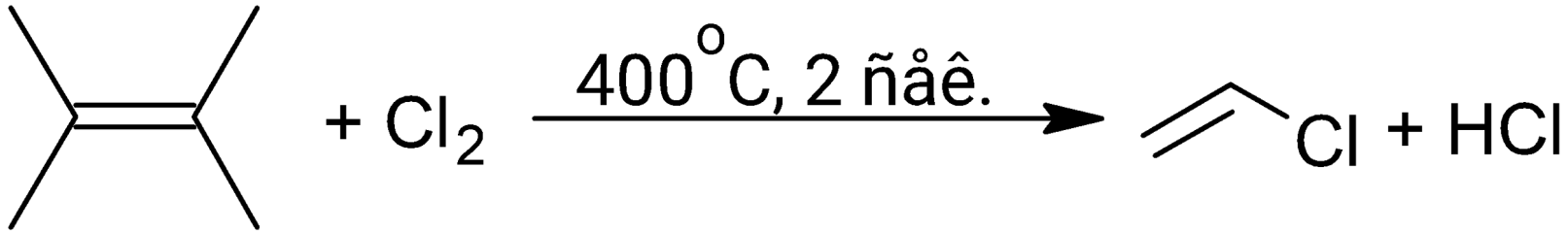


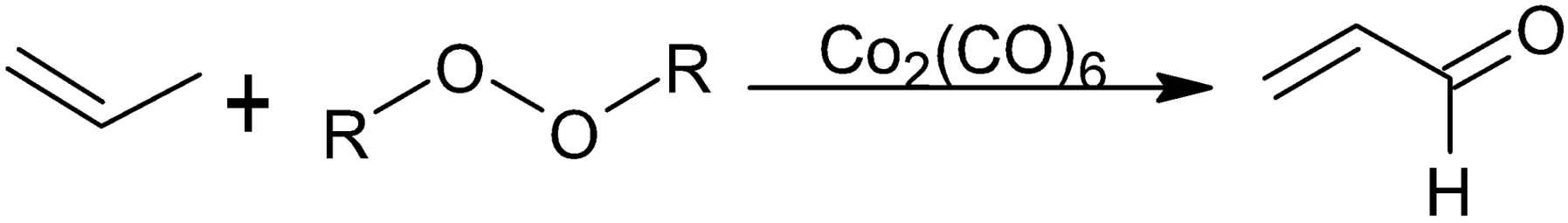
2. Окислительный аммонолиз:

:

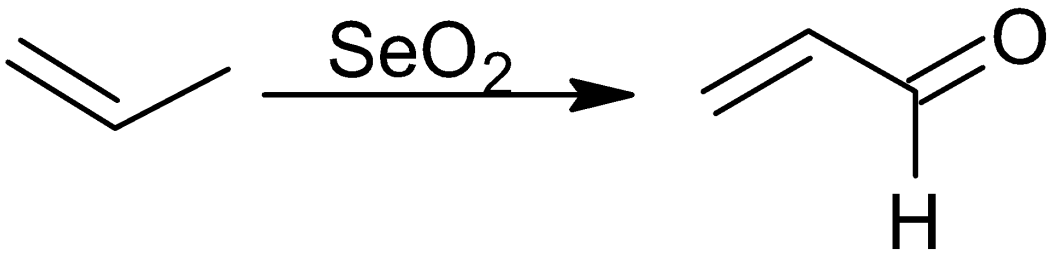


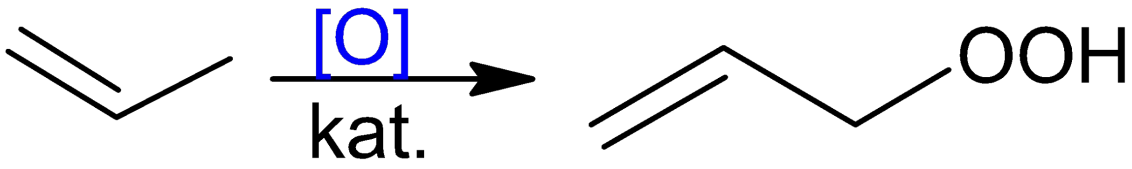
> 5 ì ëí . ò/ãî ä

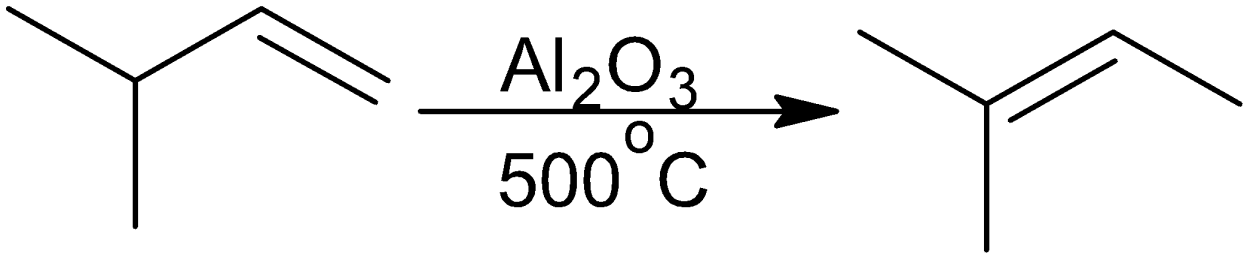




2. Окисление





5. Изомеризация:

: