

**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.

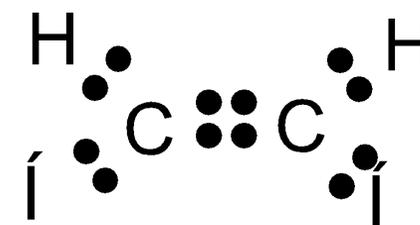
# Непредельные (ненасыщенные) углеводороды ряда этилена (алкены, олефины)



$C_2H_2$  – этилен, этен

$C_3H_6$  – пропилен, пропен

$C_5H_{10}$  – амилен, пентен



> 70 ккал/моль

Теплота образования:

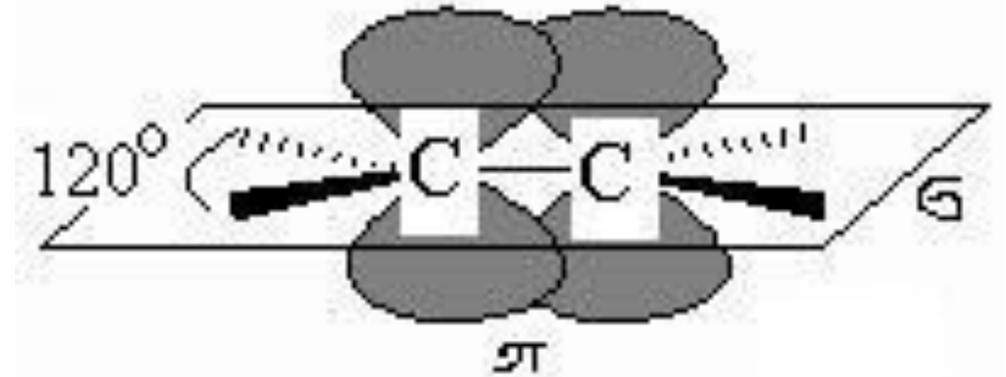
C-C - 83,6 ккал/моль, а C=C - 145 - ккал/моль.

Вторая связь дает только 61,4 ккал/моль,

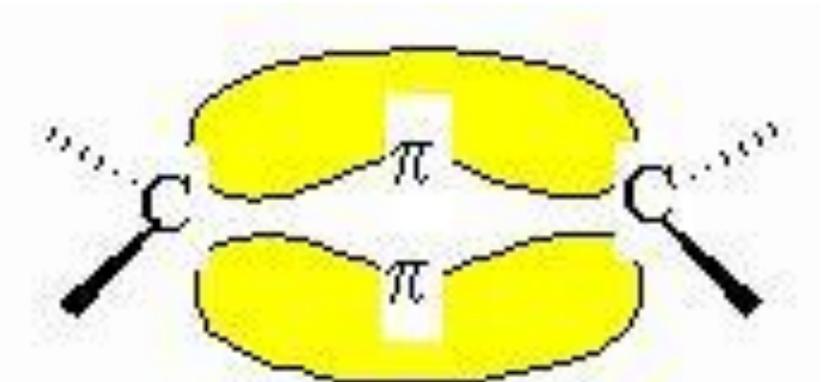
т.е. на 22,2 ккал/моль олефины менее устойчивы.

# Строение

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



$\pi$ -связь имеет две области максимальной электронной плотности:



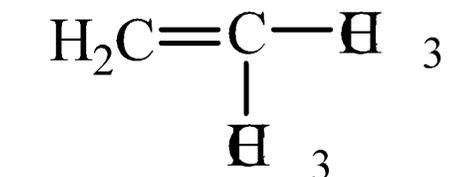
Длина связи  $C=C$  равна  $0,1337$  нм;  $C-H$  -  $0,1085$  нм



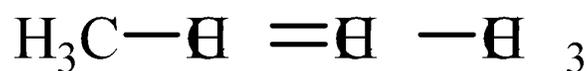
## Номенклатура

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

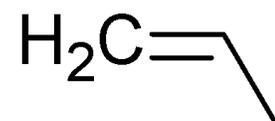


$\alpha, \alpha$ -диметилэтилен

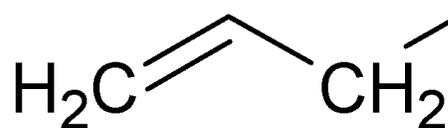


$\alpha, \beta$ -диметилэтилен или симм-диметилэтилен

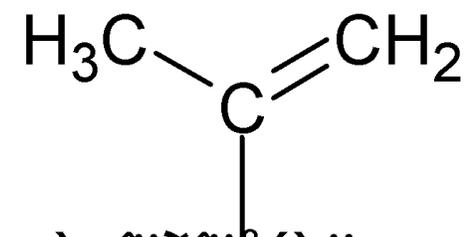
Радикалы:



этилен  
(этилен)



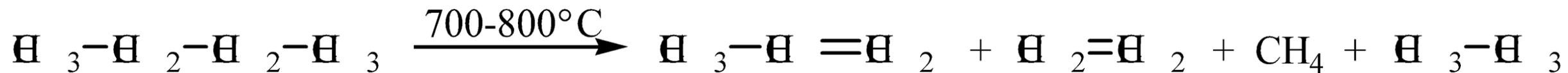
пропен  
(пропен-2-ен)



метилэтилен  
(1-метилэтилен)

## Способы получения алкенов

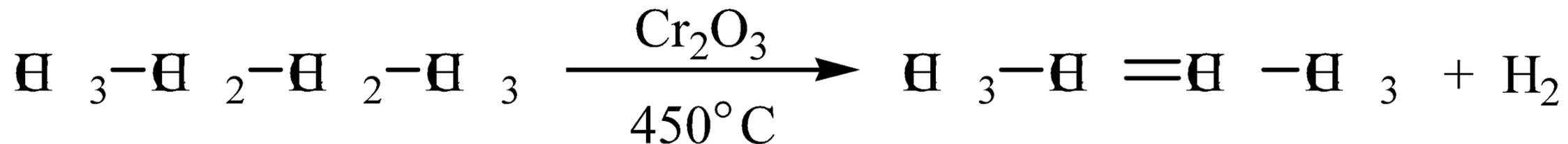
1. Крекинг – 15% алкенов (700°C)



2. Пиролиз метана:

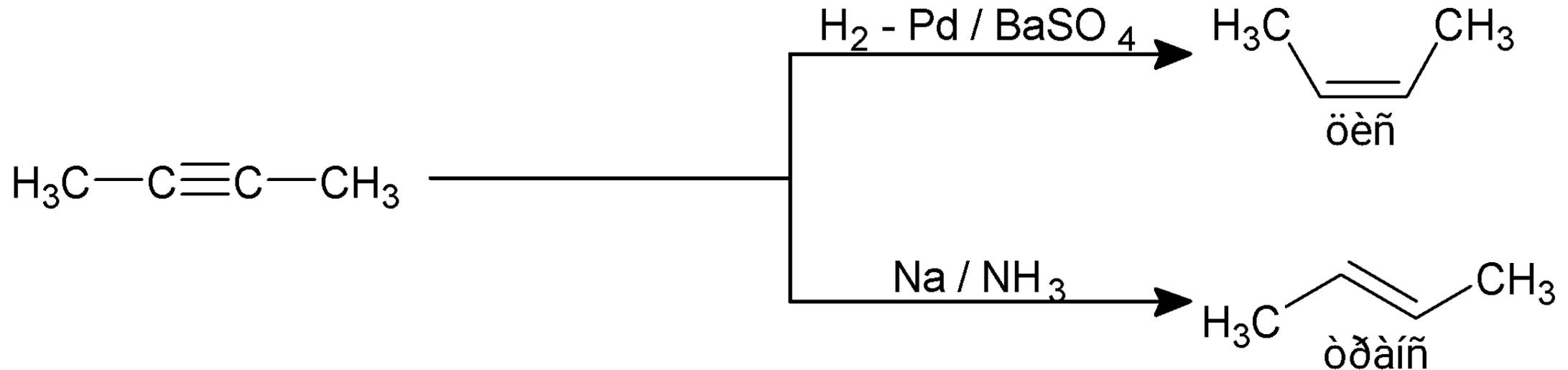


3. Дегидрирование:

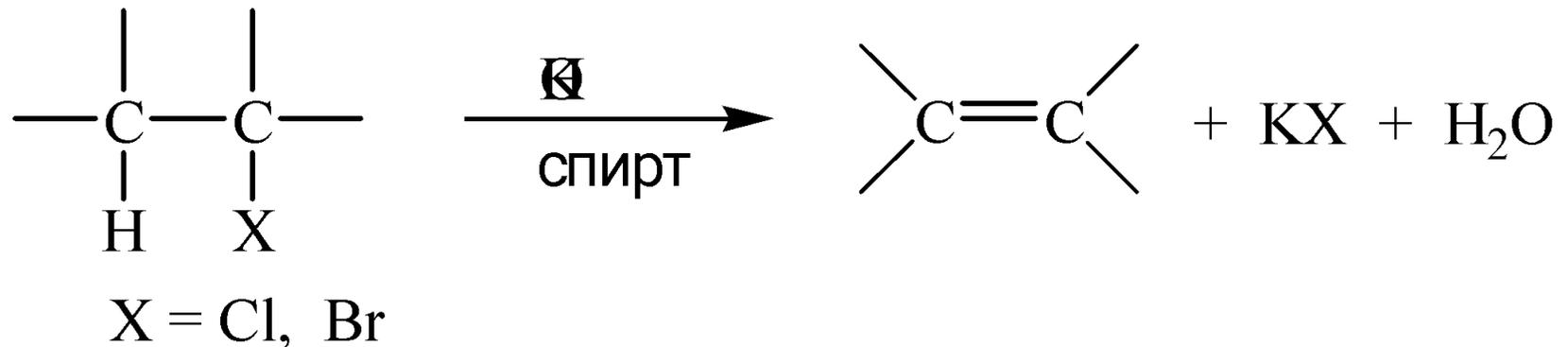


# Методы синтеза алкенов

## 4. Частичное гидрирование ацетиленовых углеводородов:

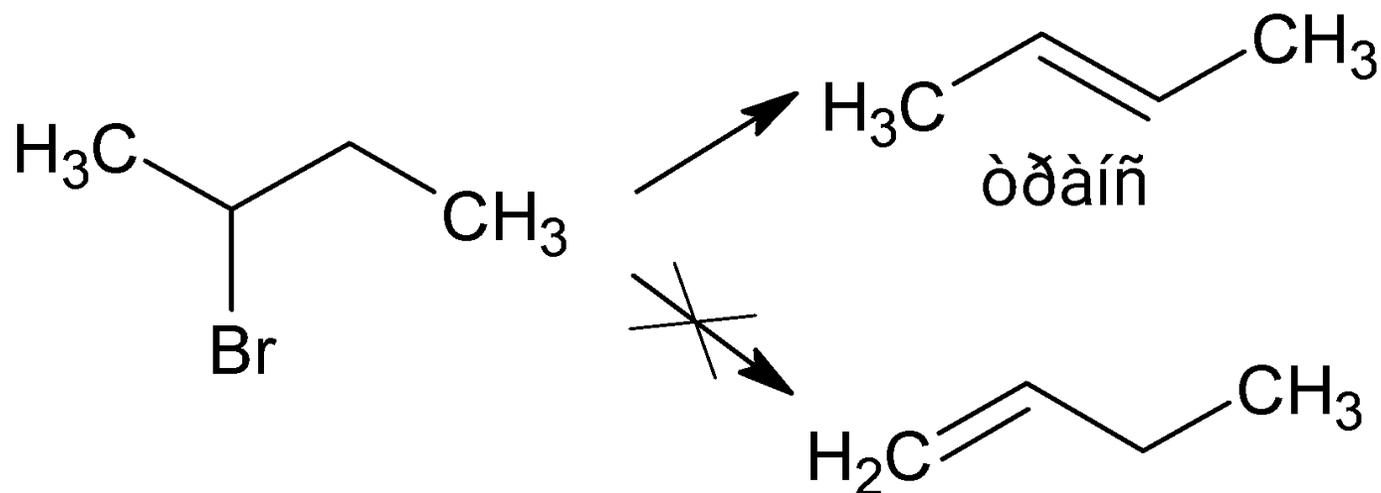


## 5. Дегидрогалогенирование:



## Правило Зайцева

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



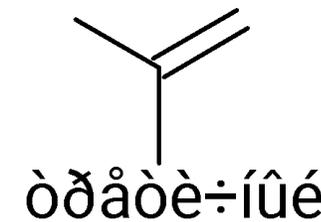
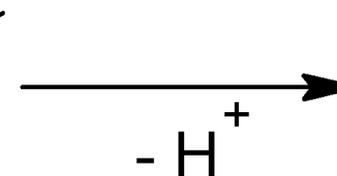
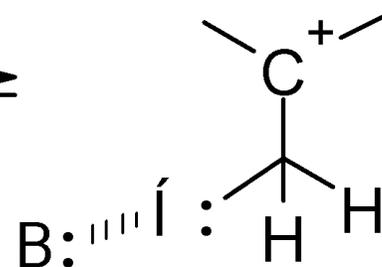
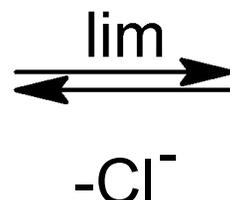
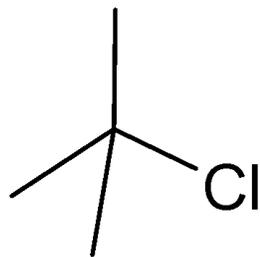
Реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в порядке:

третичный > вторичный > первичный

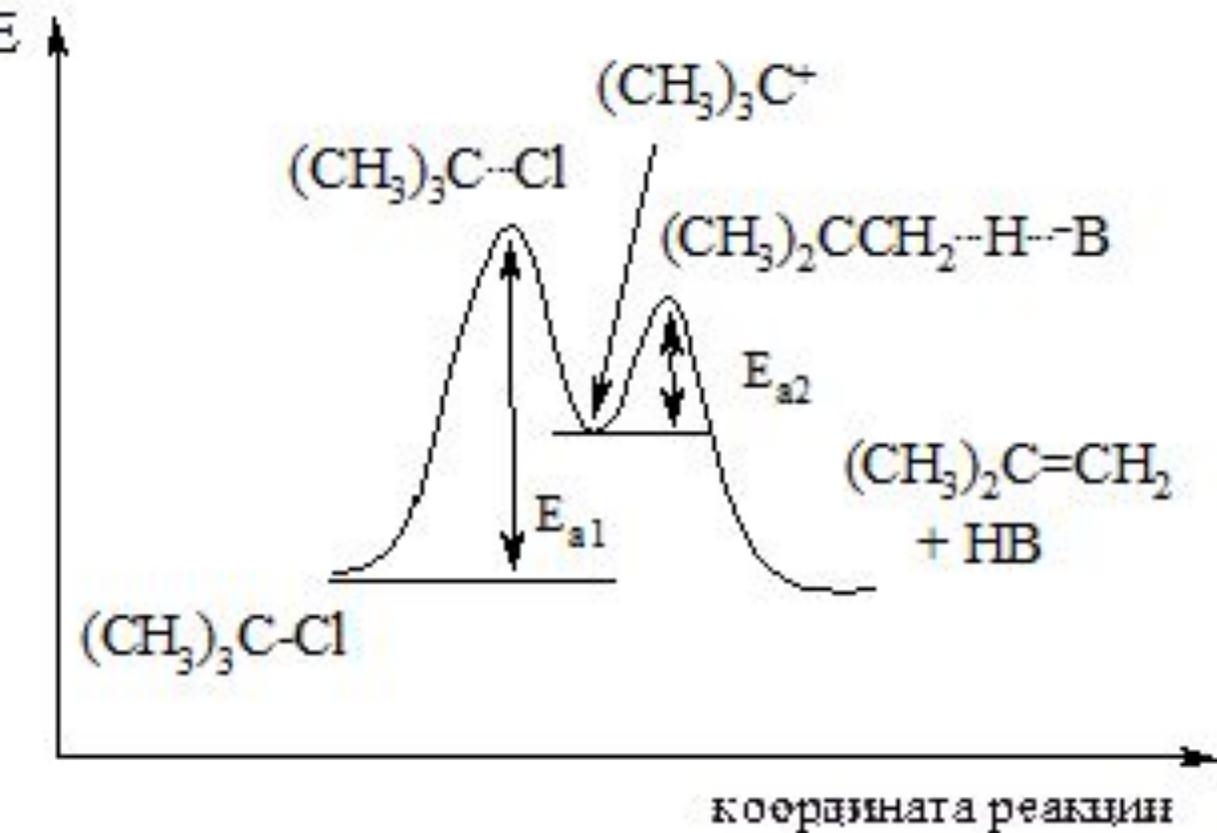
$\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$

Механизм  $E_1$  (для третичных):

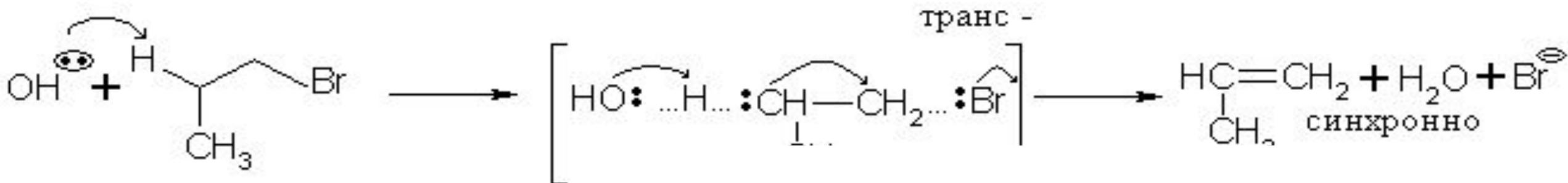
$$v = k[t\text{-BuCl}]$$



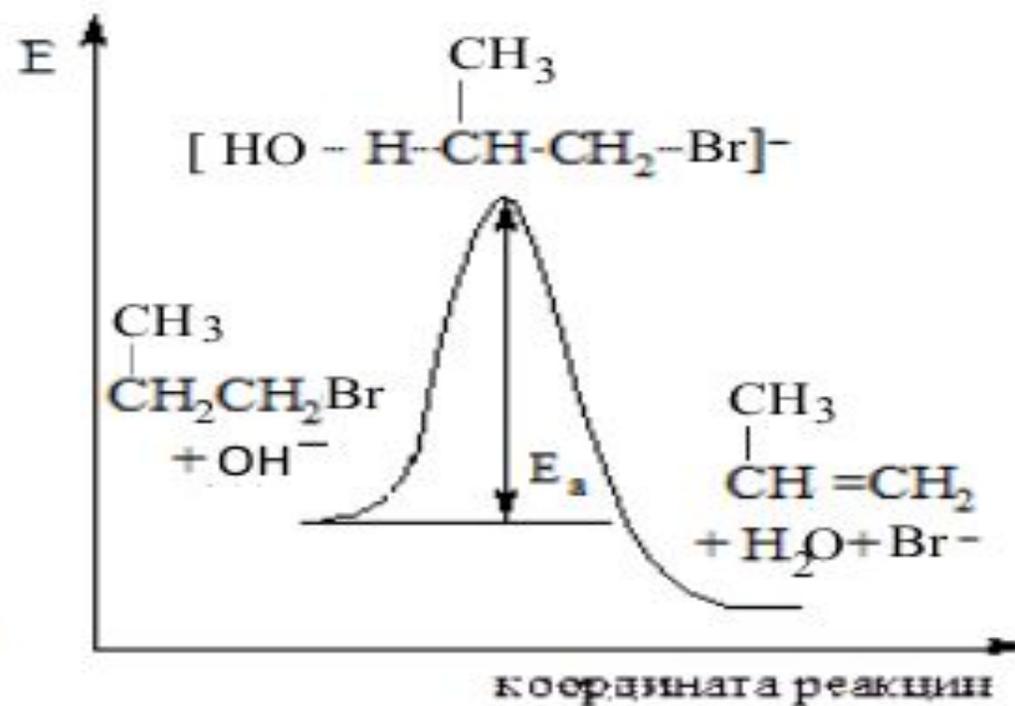
трет-бутил-катион



Механизм  $E_2$  (для первичных и вторичных):



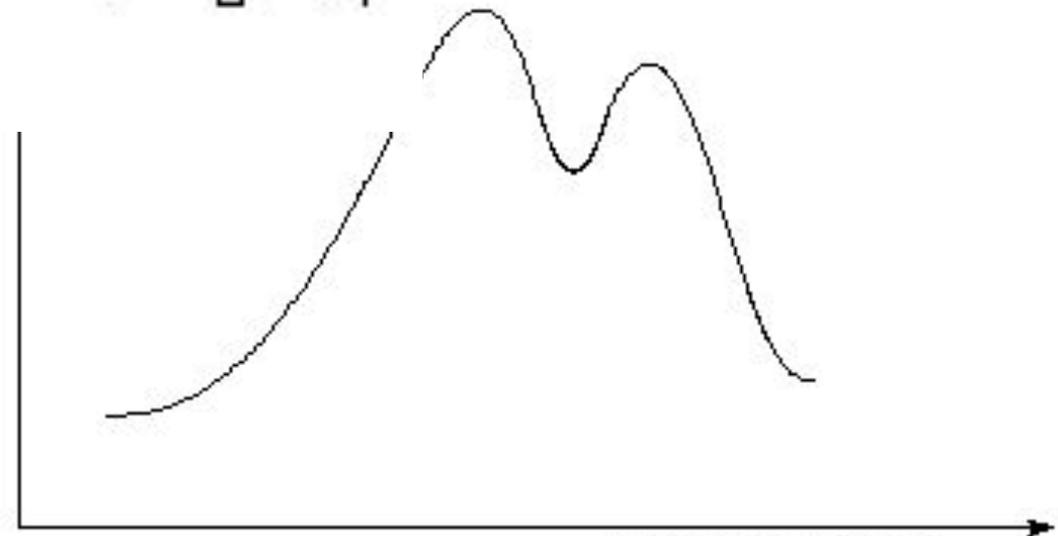
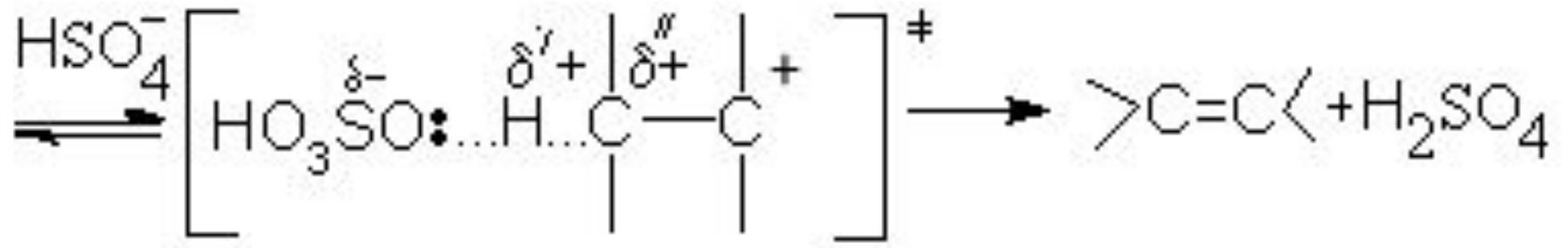
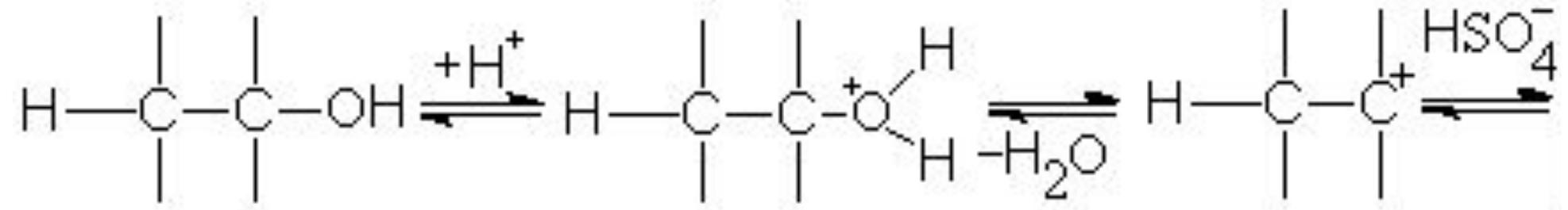
$$v = k[\text{OH}^-][\text{RBr}]$$



# 6. Дегидратация ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnCl}_2$ , $\text{ZnI}_2$ ) по правилу Зайцева.

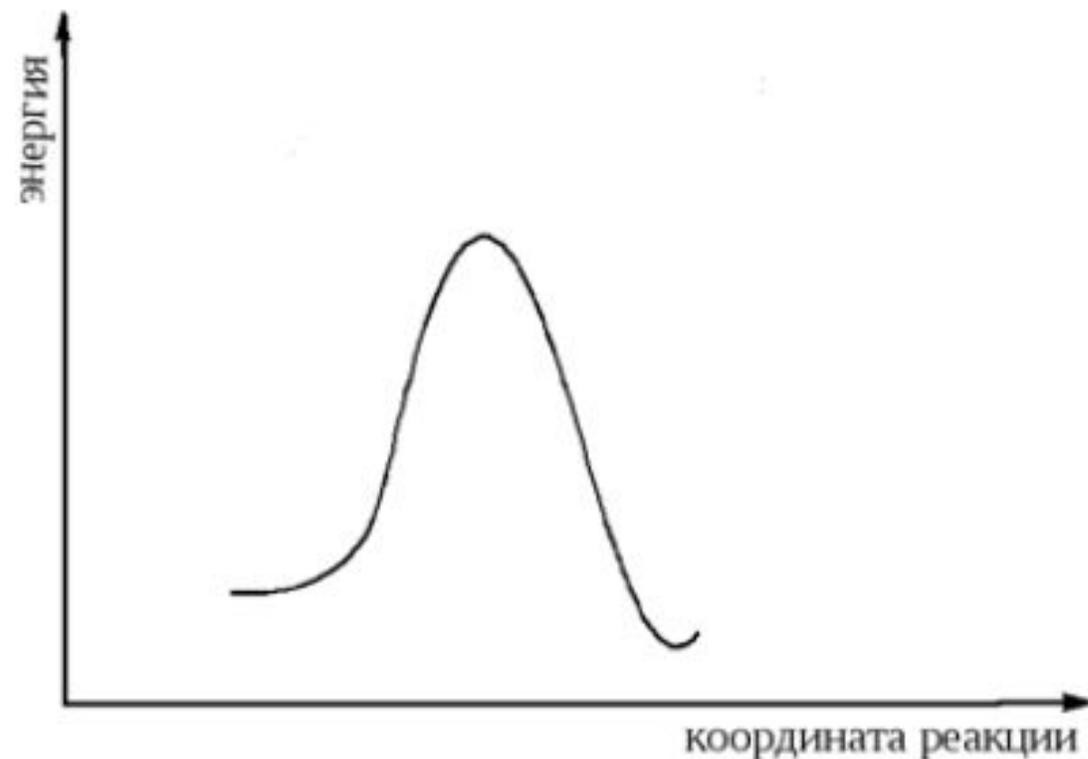
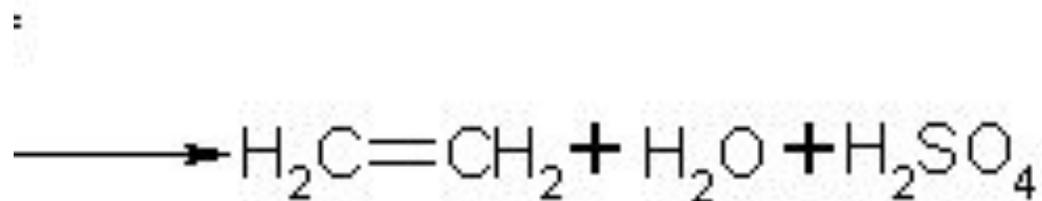
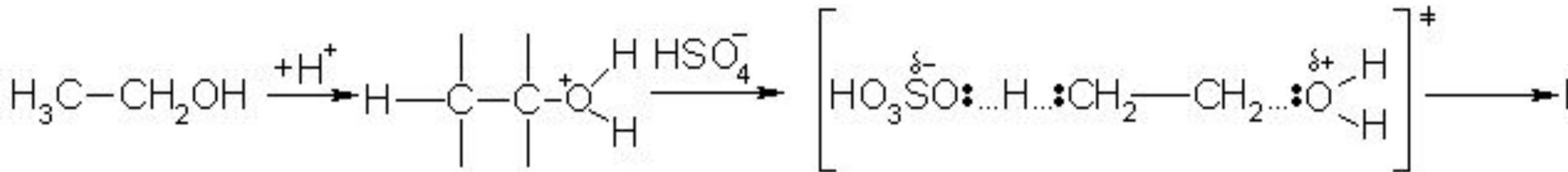
трет.>втор.>трет.

Механизм  $\text{E}_1$

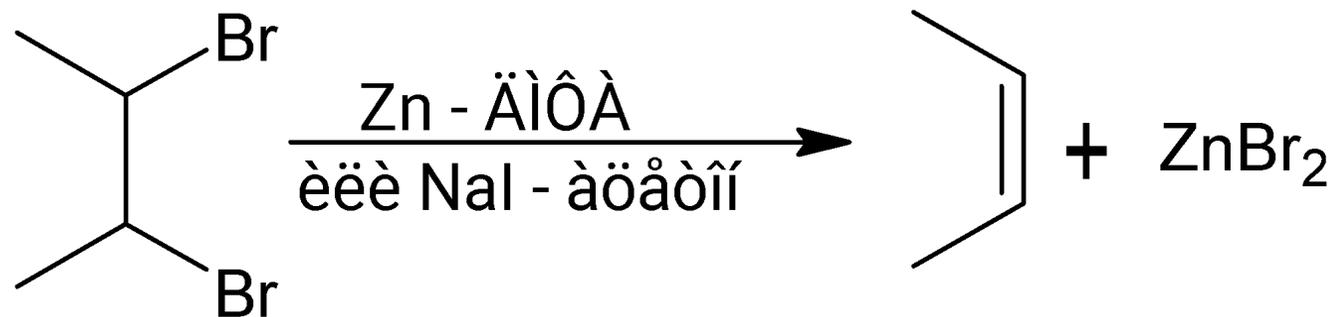


Координата реакции

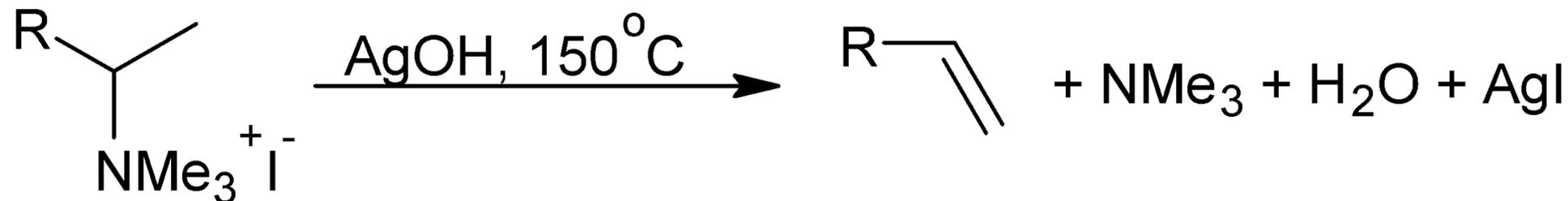
# Механизм E<sub>2</sub>:



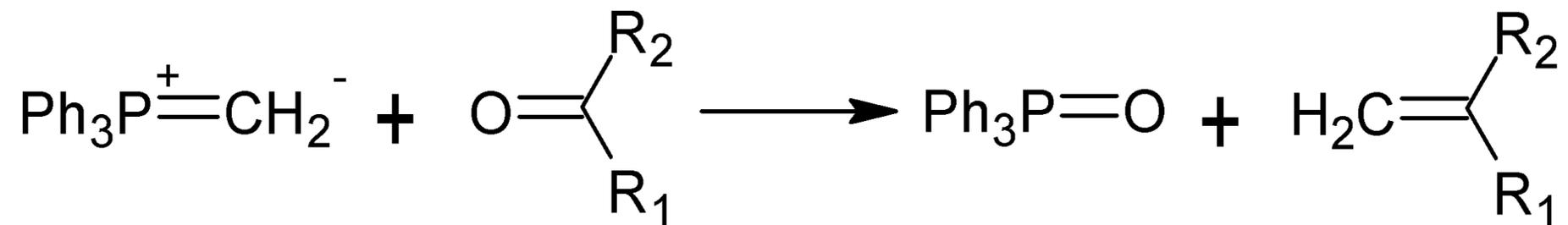
## 7. Дегалогенирование виц-дигалогенидов:



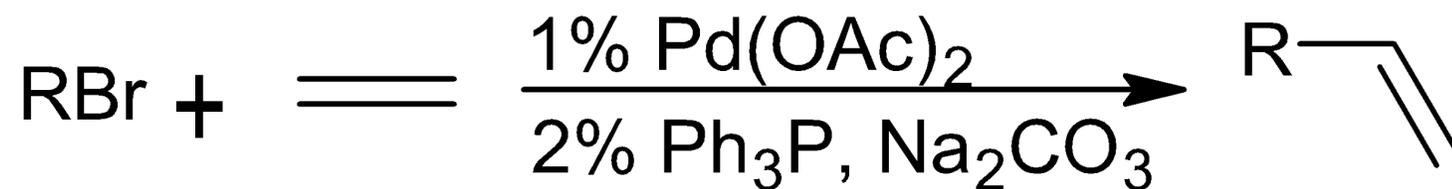
## Реакция Гофмана:



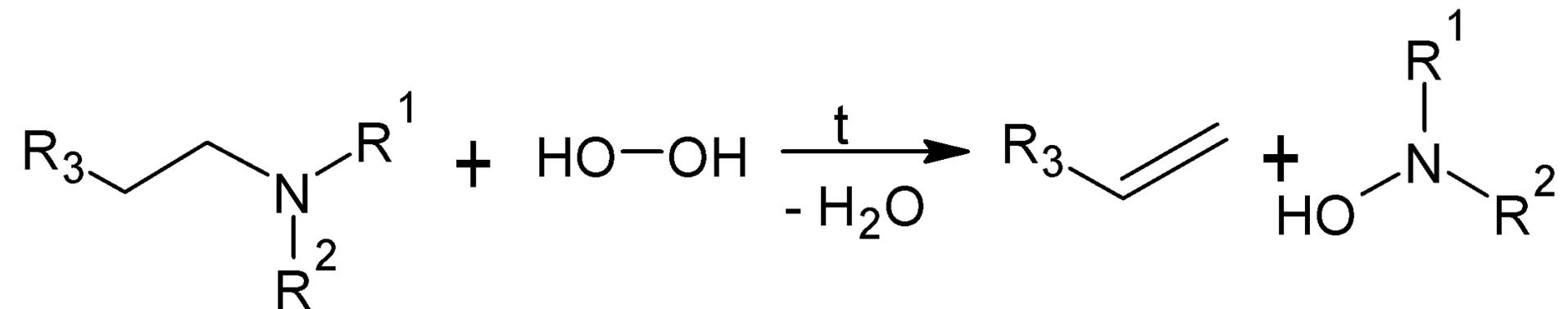
Реакция Виттига:



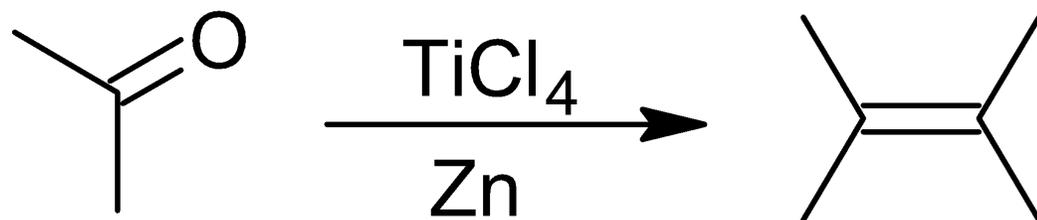
Реакция Хека:



Реакция Коупа:



Реакция МакМурри:

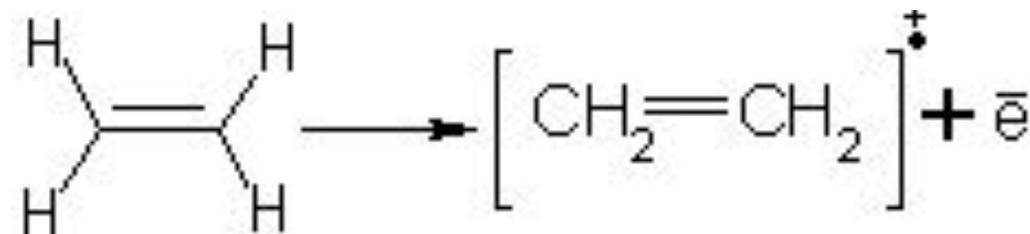


# Физические свойства

$C_2 - C_4$  – 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,

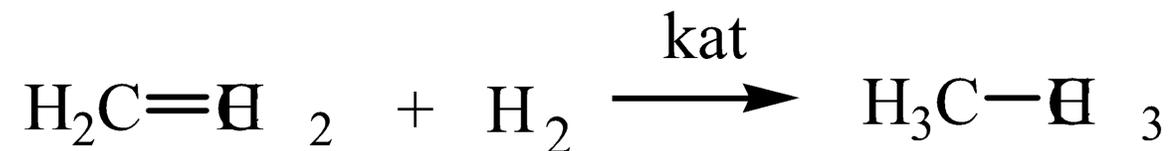


9,12 эВ.

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

## 1. Присоединение

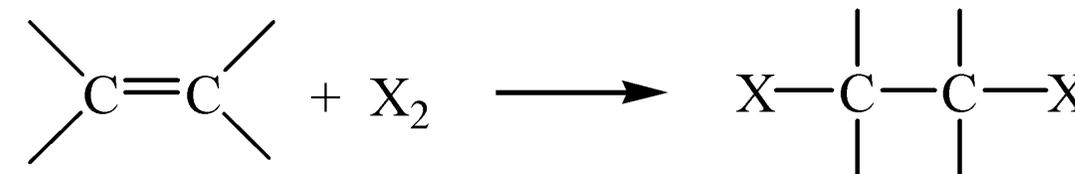
1.1 Гидрирование по правилу Лебедева: скорость реакции зависит от строения соединения и в ряду алкенов и циклоалкенов снижается при увеличении степени замещения этиленовой группы



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

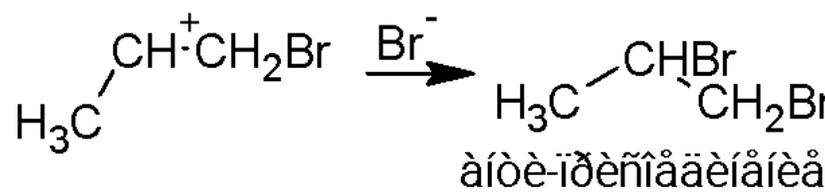
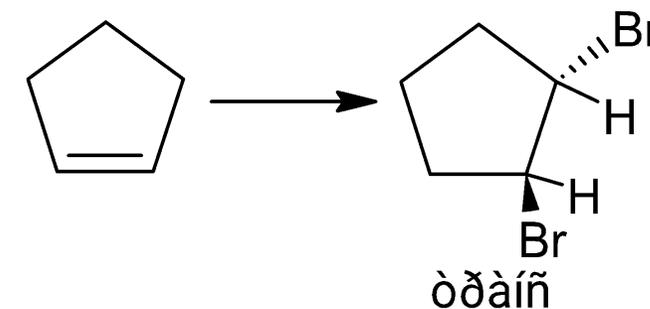
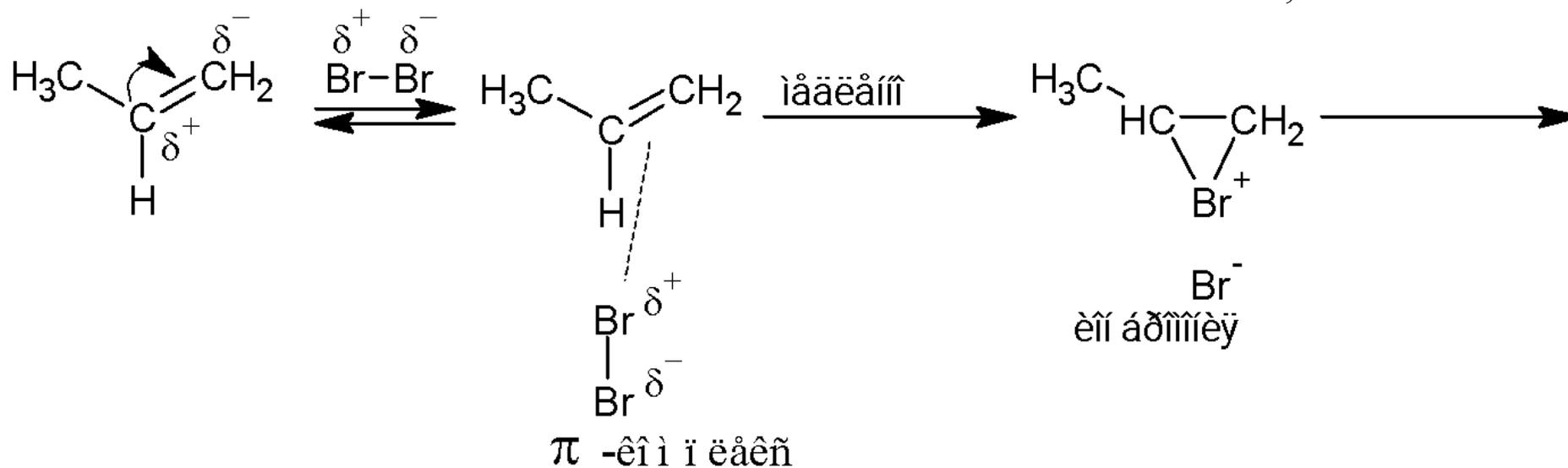
# Химические свойства

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



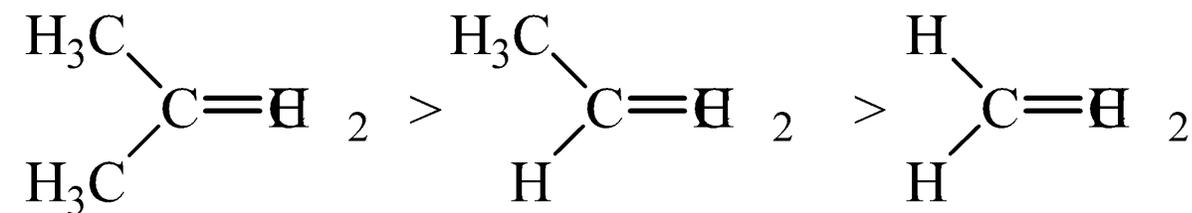
X = Cl, Br

Ионное, механизм  $A_E$ :



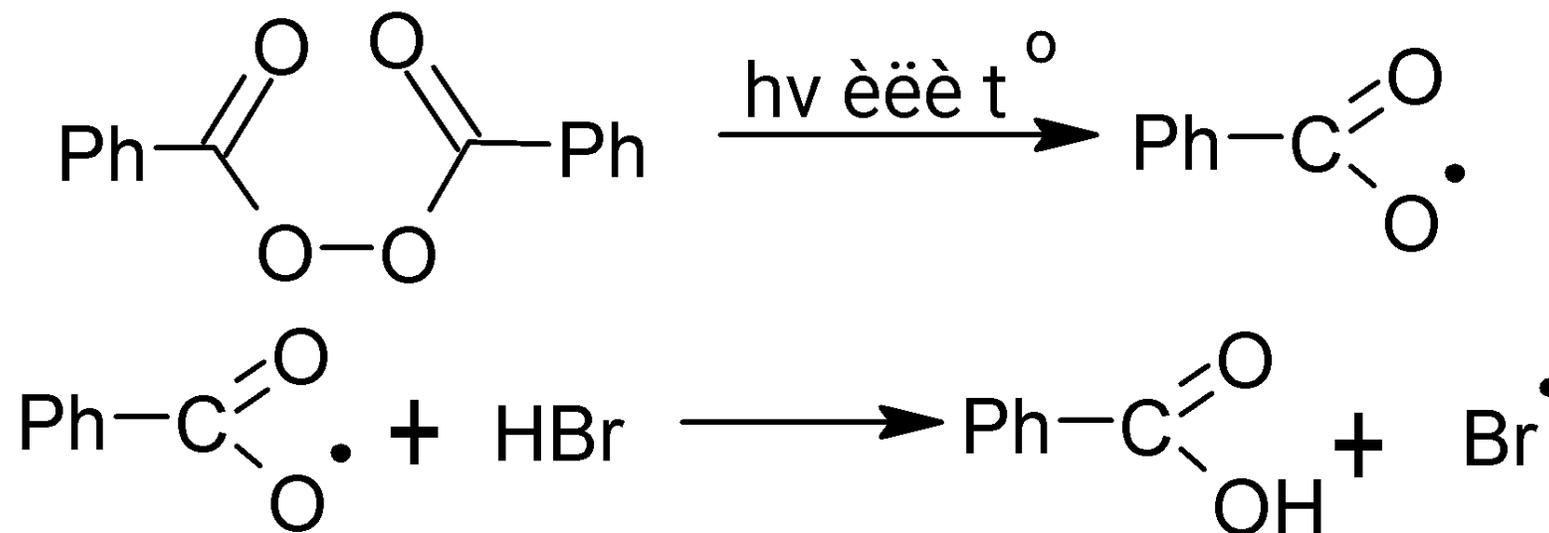
## 1.2 Галогенирование:

Скорость галогенирования меняется в ряду:



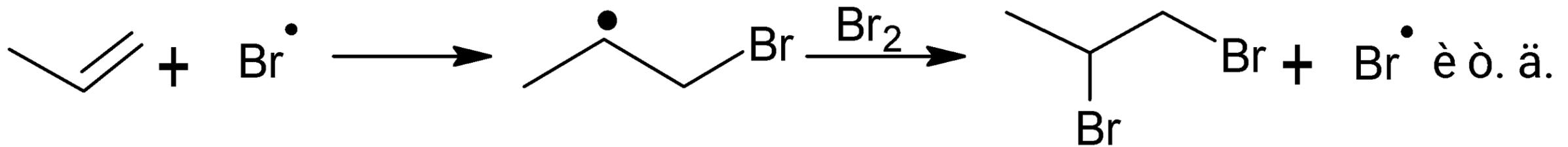
Радикальное, механизм  $A_R$ :

Инициирование:

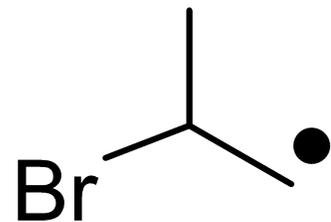


Радикальное, механизм  $A_R$ :

Рост цепи:



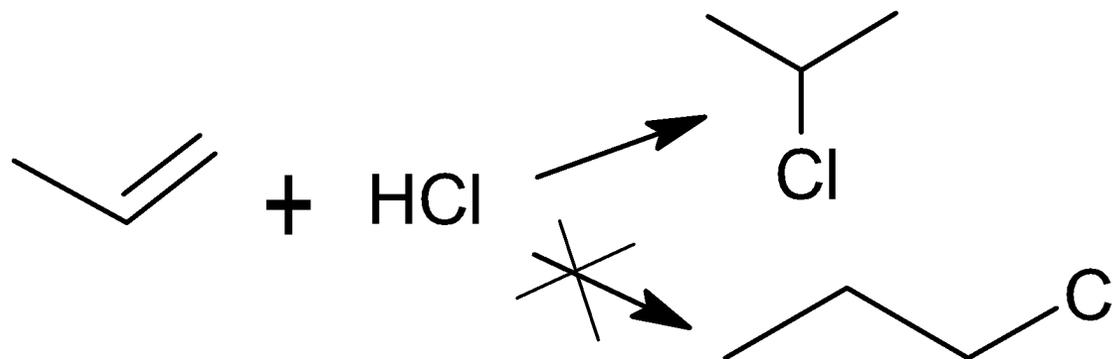
Так как



менее устойчив

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

Механизм  $\text{A}_{\text{E}}$

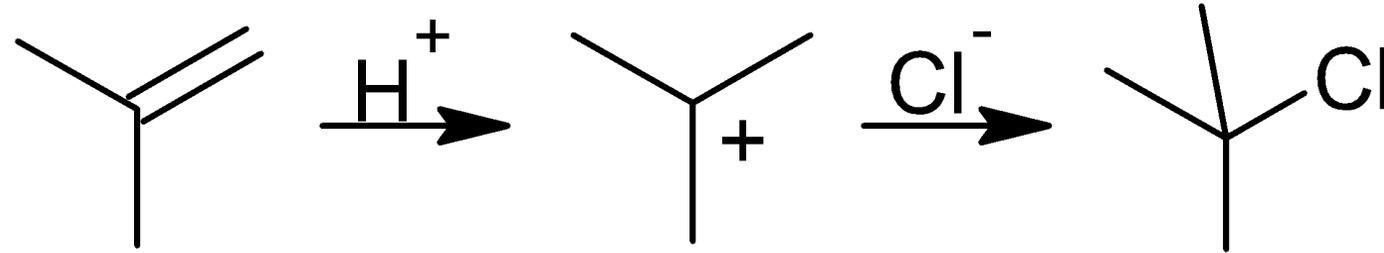


**Правило Марковникова (1869 г.):**

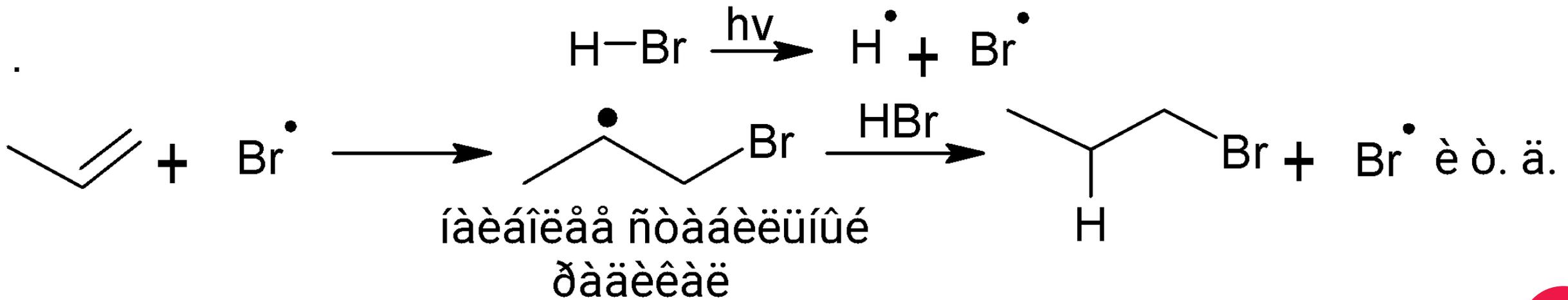
При присоединении галогенводорода к несимметричным алкенам водород преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому С (имеющему большее число атомов Н)

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

Механизм:

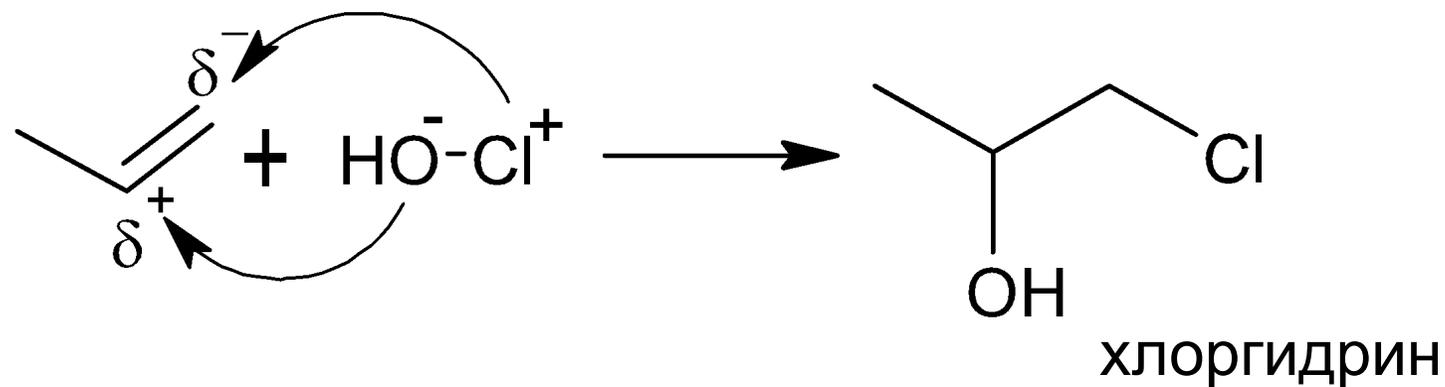


В присутствии перекисей или на свету реакция идёт против правила – перекисный эффект Хараша (только HBr):



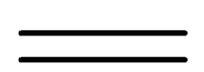
## 1.4 Гипогалогенирование:

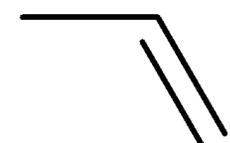
электрофил – хлор

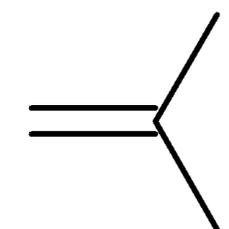


## 1.5 Гидратация: (H<sup>+</sup>), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

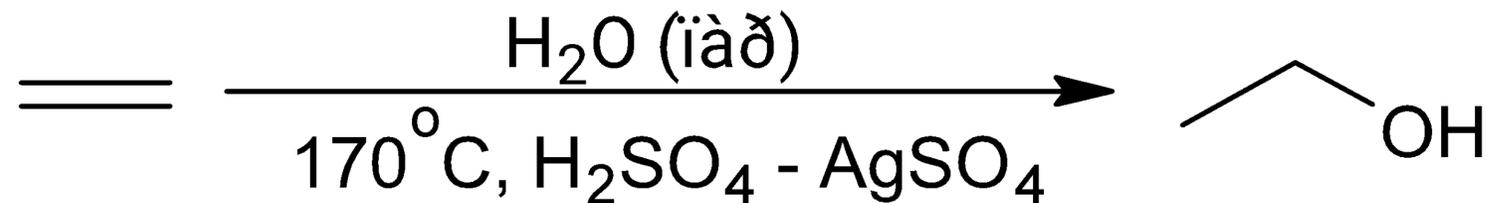
Олефины поглощаются H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

  
96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

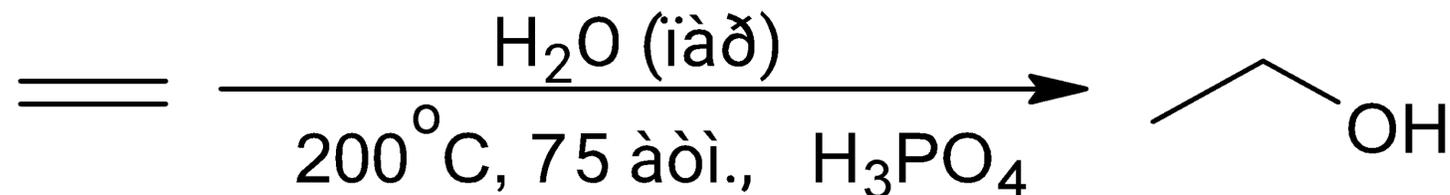
  
75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

  
40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

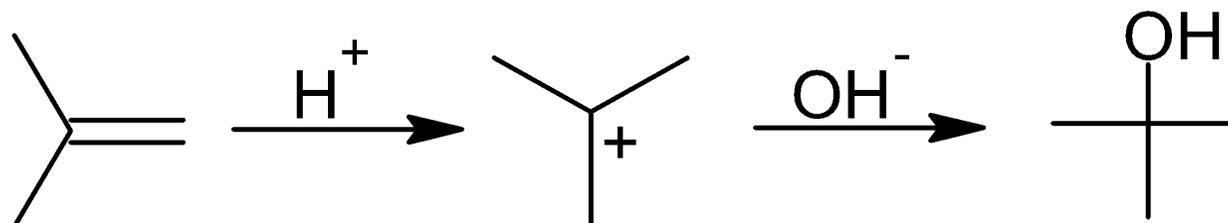
По Бутлерову (1873 г.):



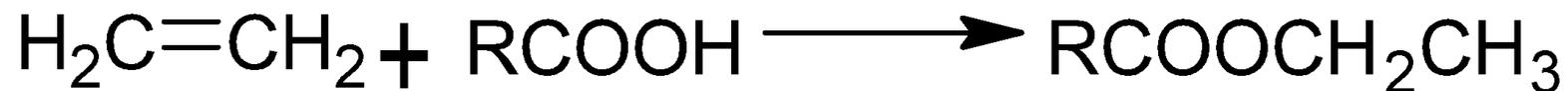
Новокуйбышевск:



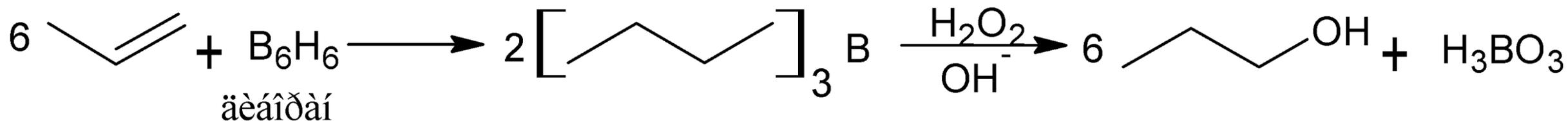
По правилу Марковникова:



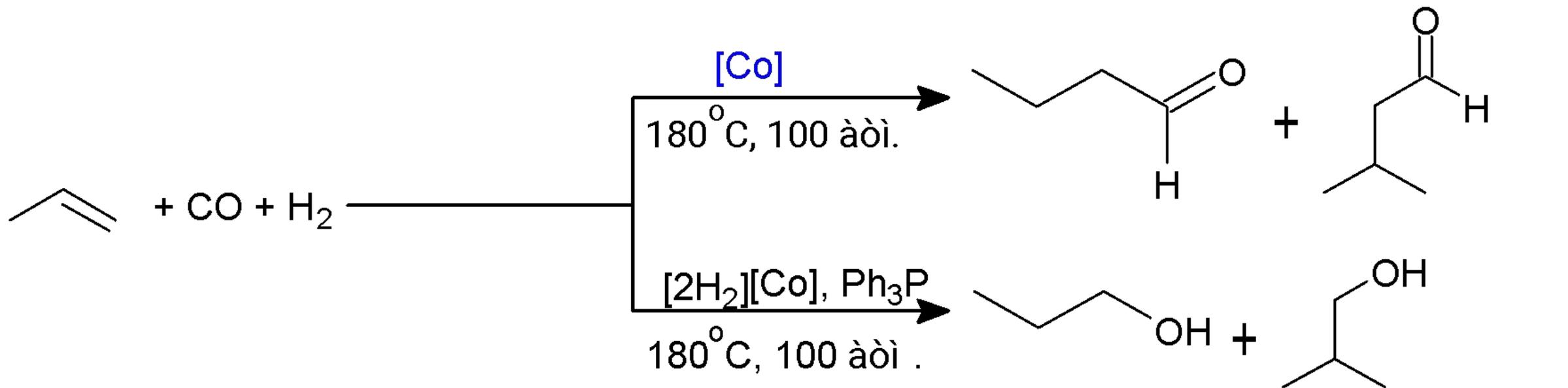
Аналогично простые и сложные эфиры:



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

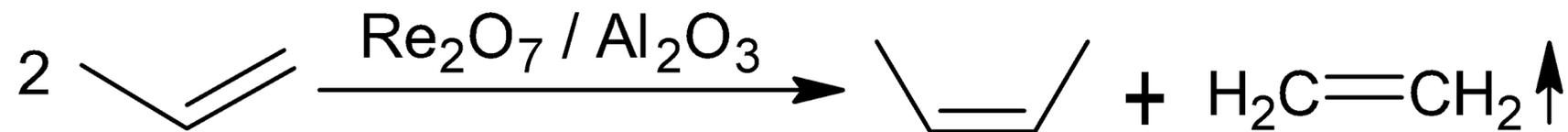


## 1.7 Гидроформилирование (оксосинтез):



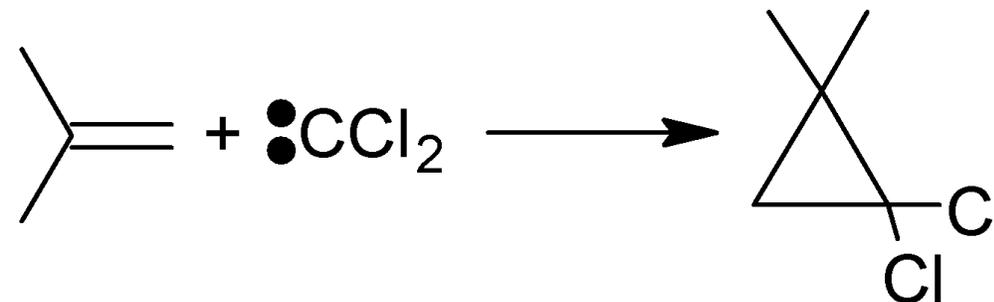
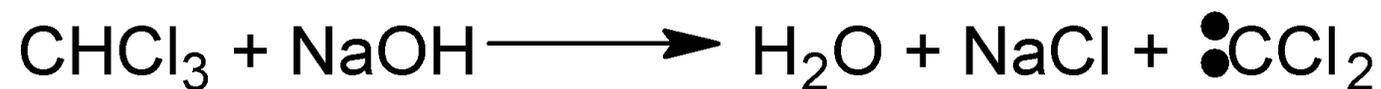
âî ññòàí î âëäí èå ãëäðí ò î ðì èëèðí ââí èå

## 1.8 Диспропорционирование (метатезис):

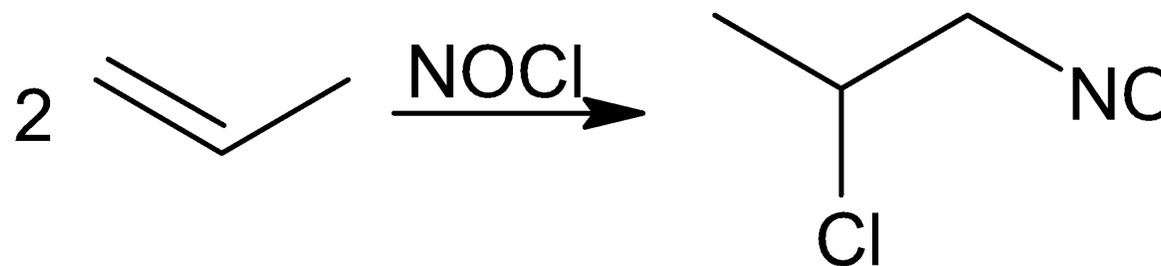


Обратная реакция - пропилен

## 1.9 Присоединение карбенов:

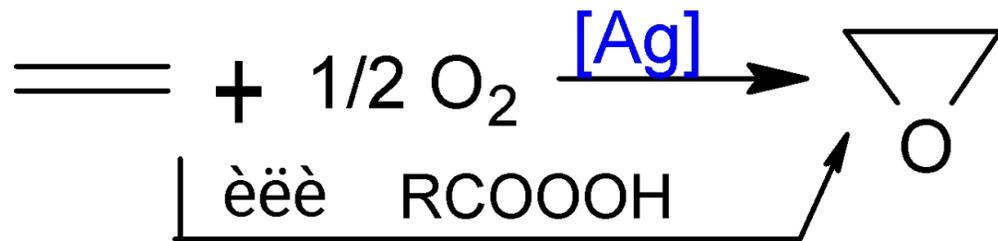


## 1.10: Нитрозохлорирование:



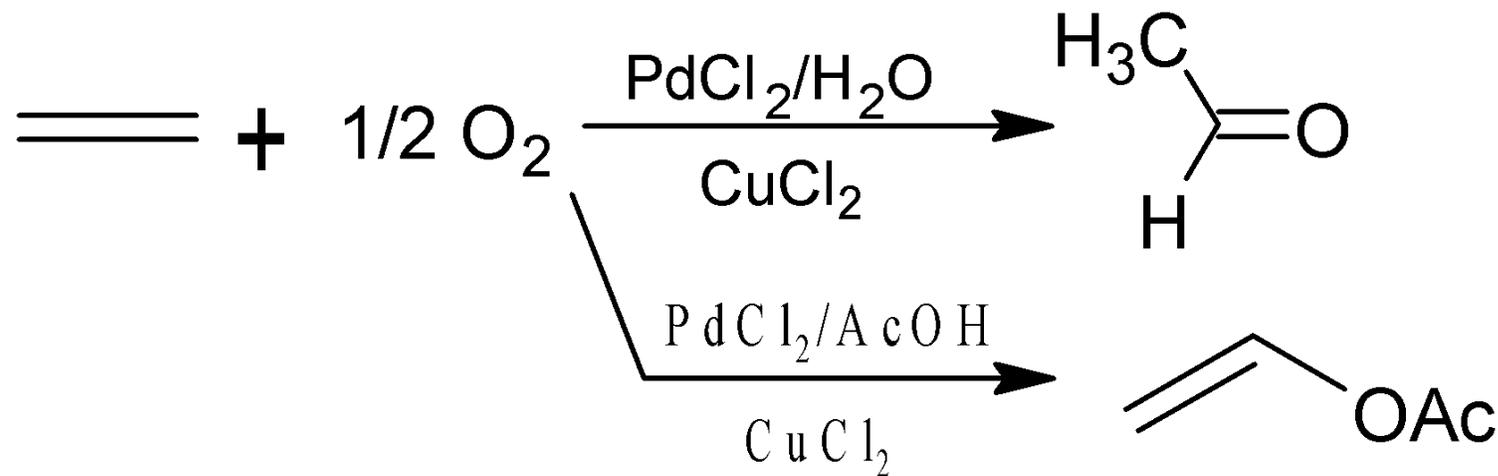
## 2. Окисление

2.1



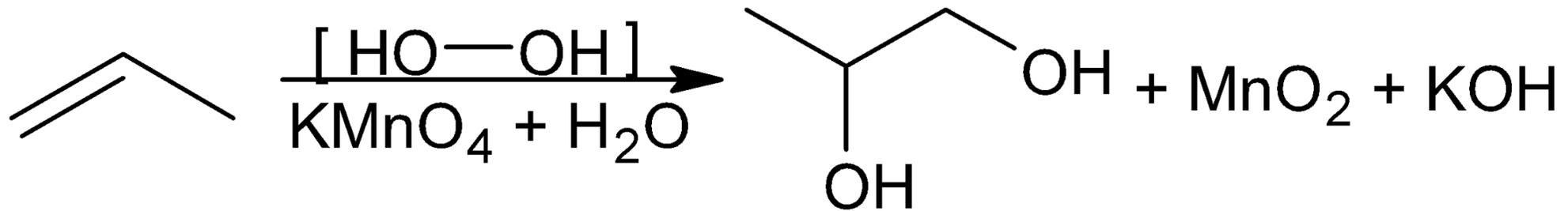
òåàêöèÿ ìðèëåæàåâà (1909 ã.)

2.2 Вакер-процесс:



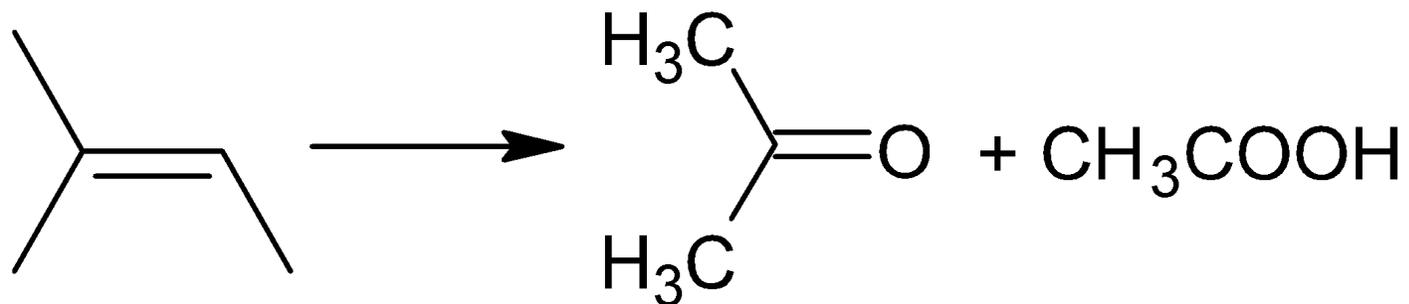
## 2. Окисление

2.3 Разбавленный раствор  $\text{KMnO}_4$   
(реакция Вагнера, качественная реакция на алкены):

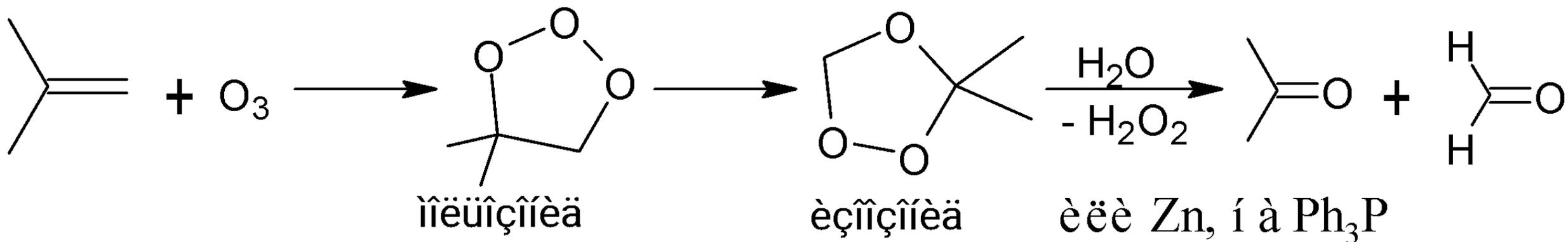


# Окисление

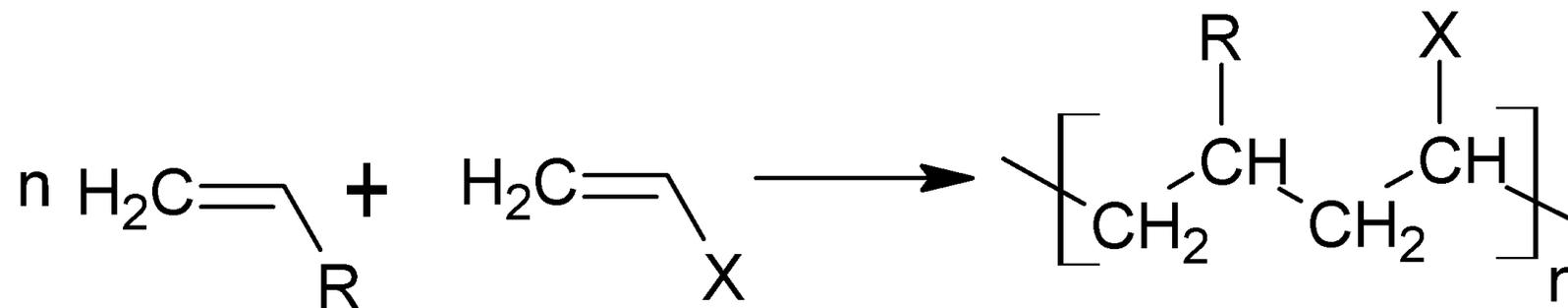
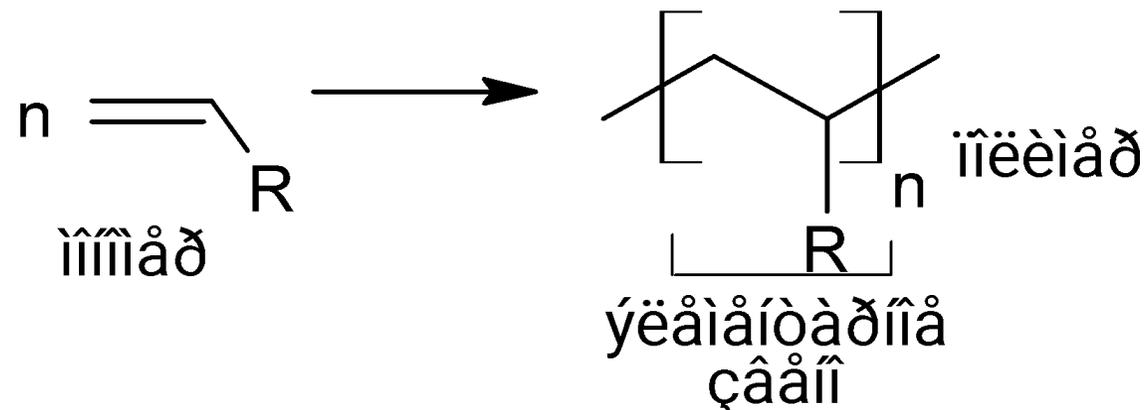
2.4 Сильные окислители (конц.  $\text{KMnO}_4\text{-H}^+$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}^+$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ):



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.

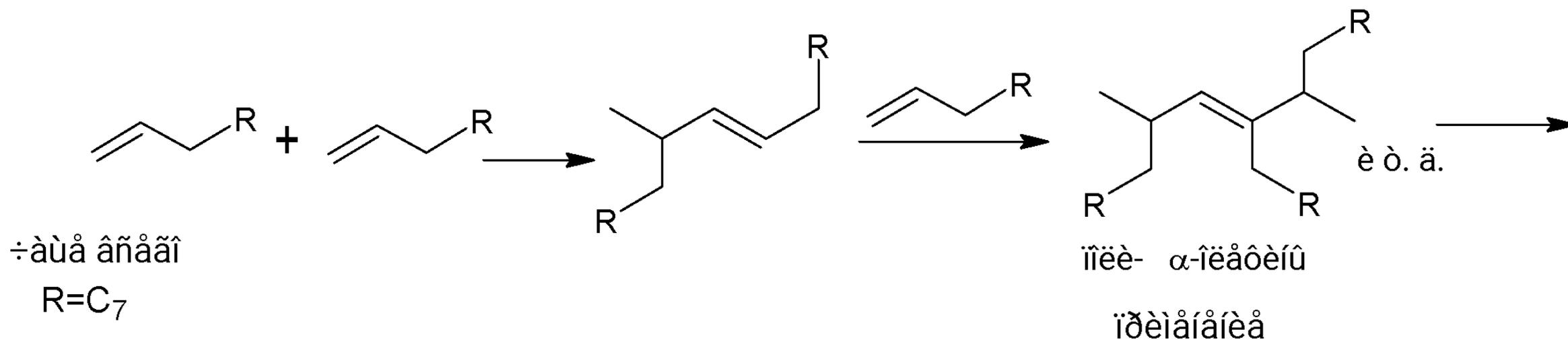


$n$  — степень полимеризации

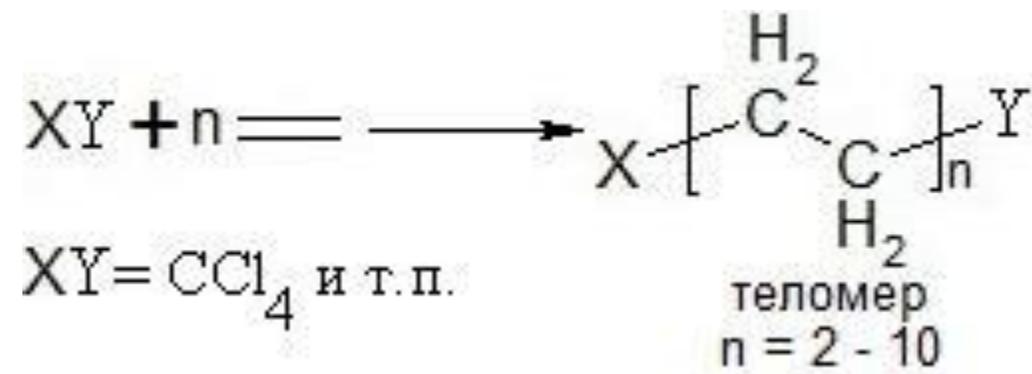
Одинаковые звенья — гомополимер, разные — сополимер.

(Пример!)

Олигомеры (n = 2 -5) — олигомеризация:

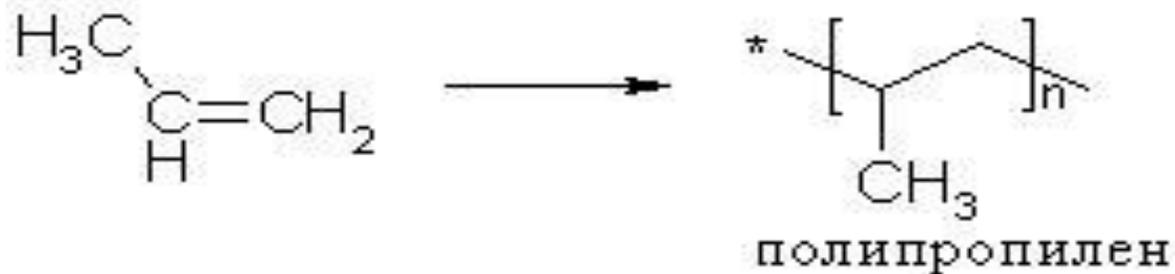
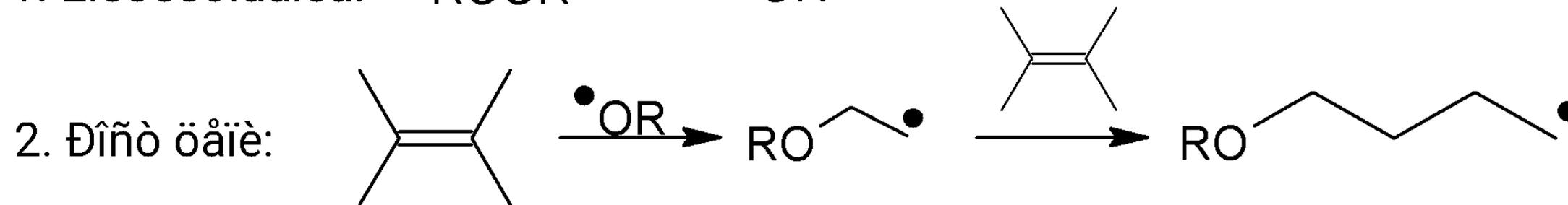


Теломеризация:

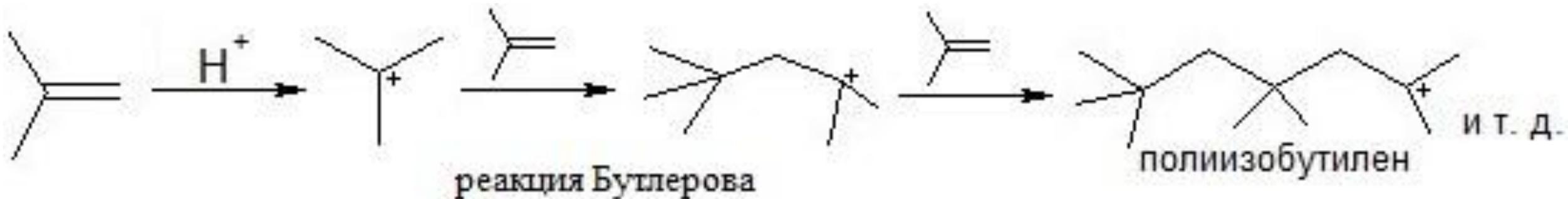


Цепная —  $n > 1000$ .

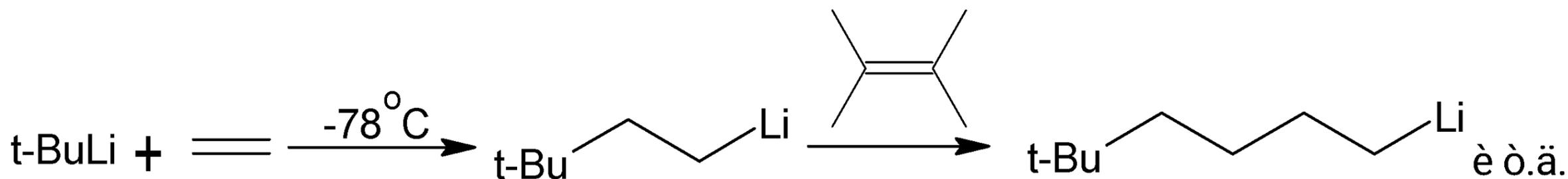
# Радикальная полимеризация:



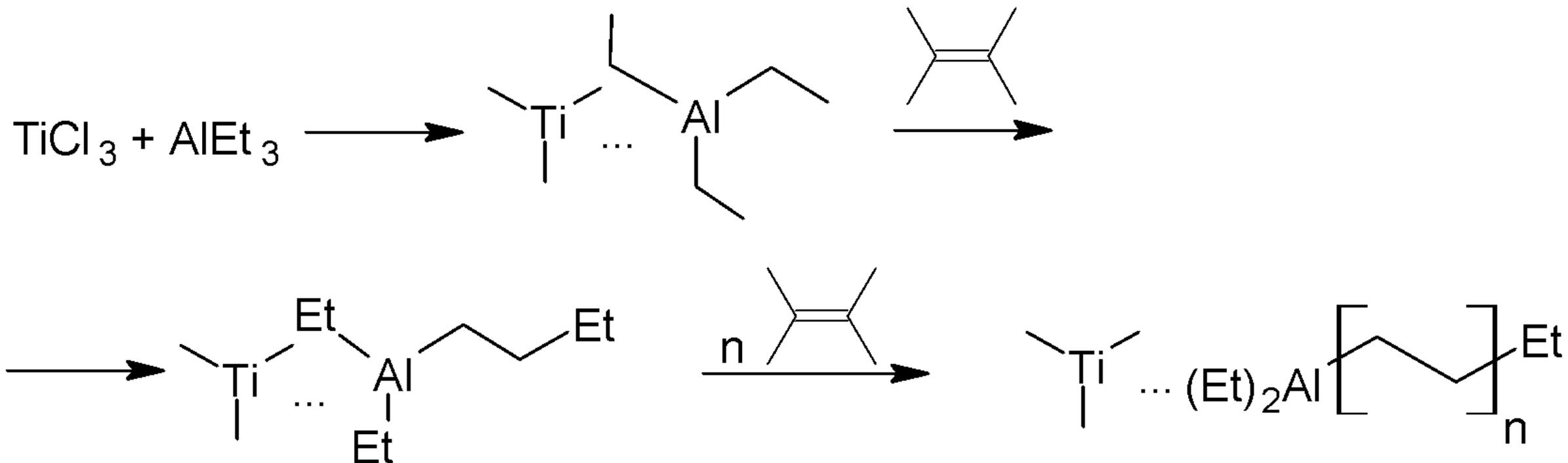
## Катионная полимеризация:



## Анионная полимеризация:



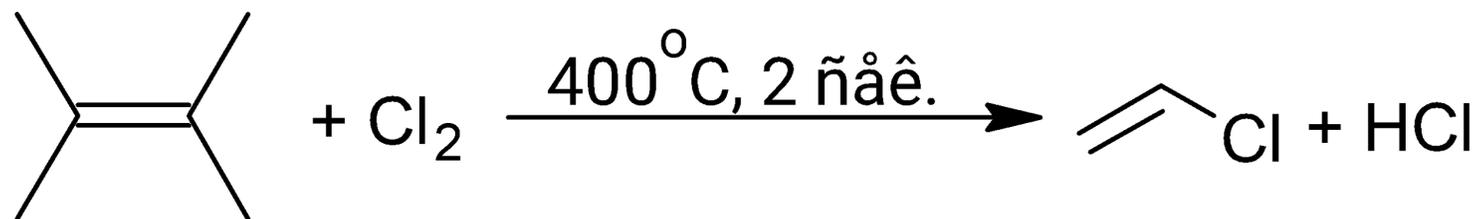
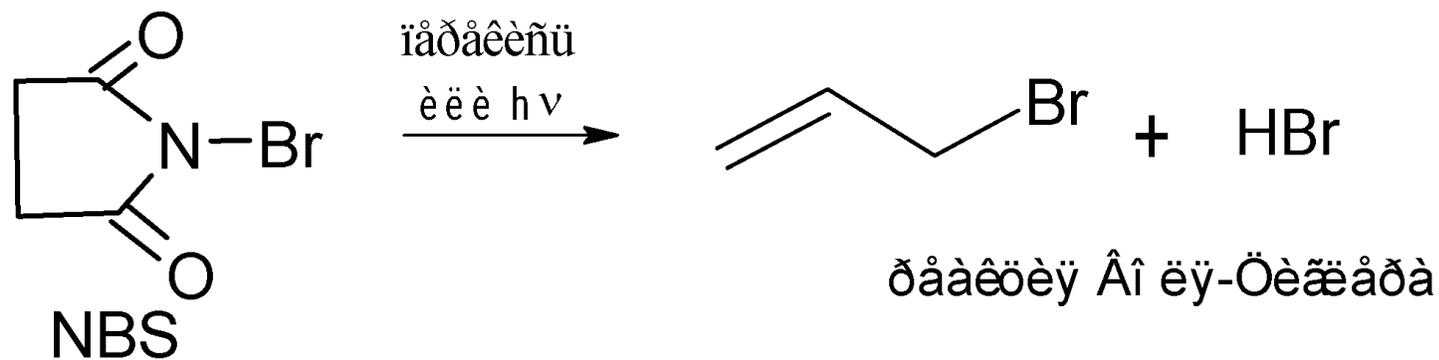
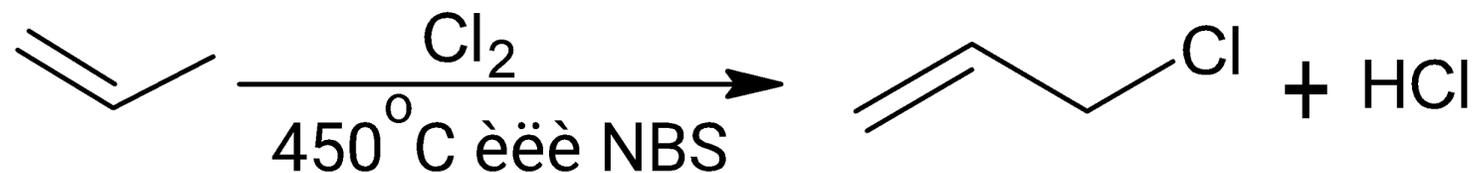
Ионно-координационная — Циглера — Натта:



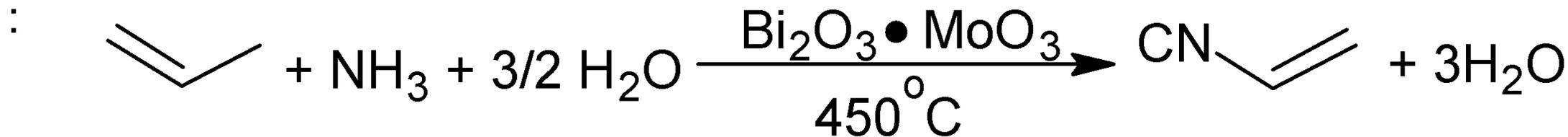
# Реакции замещения:

## 1. Радикальное галогенирование

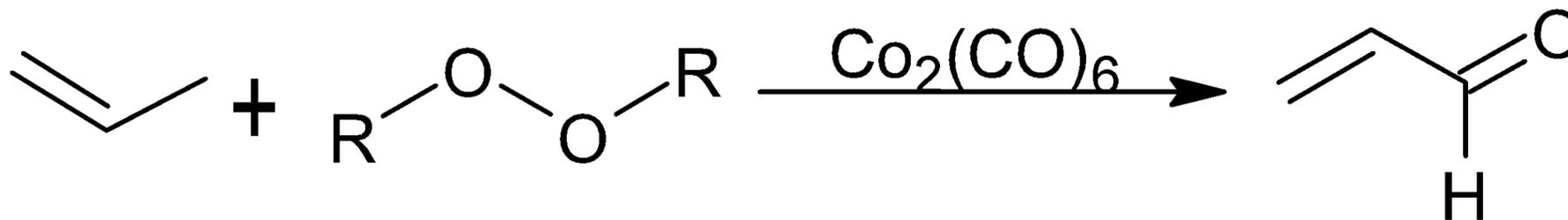
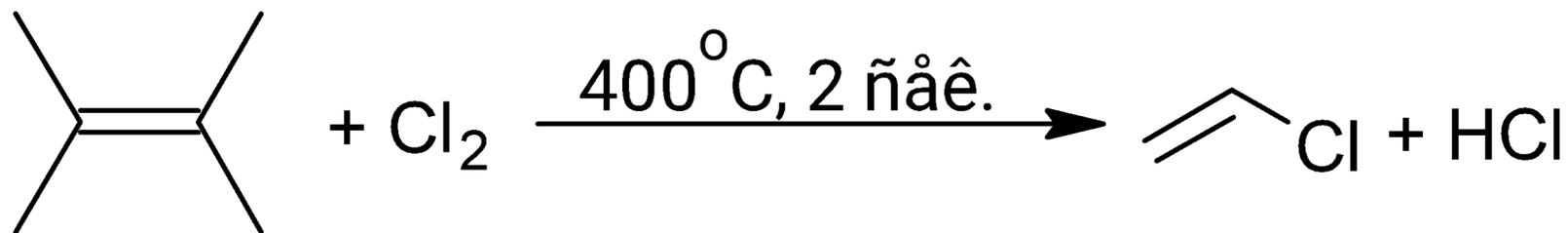
:



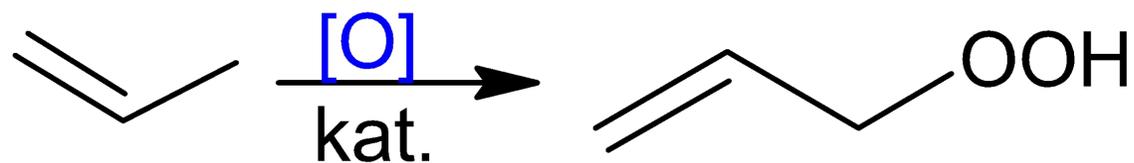
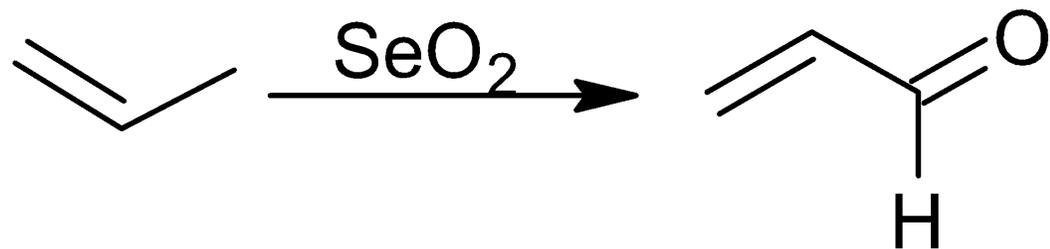
## 2. Окислительный аммонолиз:



> 5 ì ëí . ò/ãî ä



## 2. Окисление



## 5. Изомеризация:

:

