АЛКЕНЫ

А л к е н ы

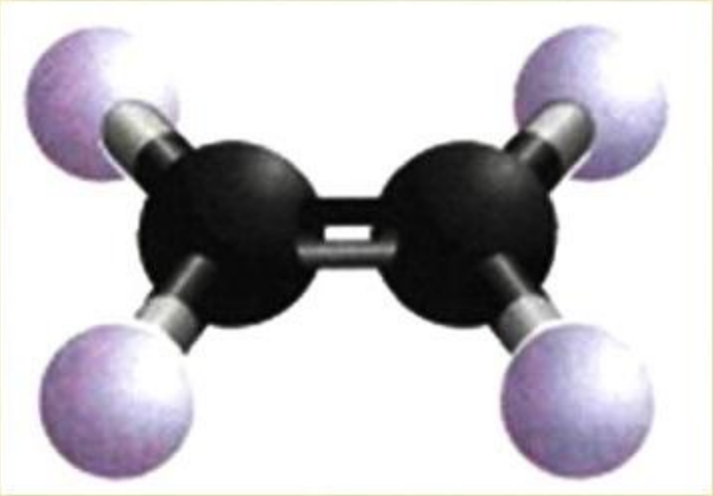
(этиленовые углеводороды, олефины) –

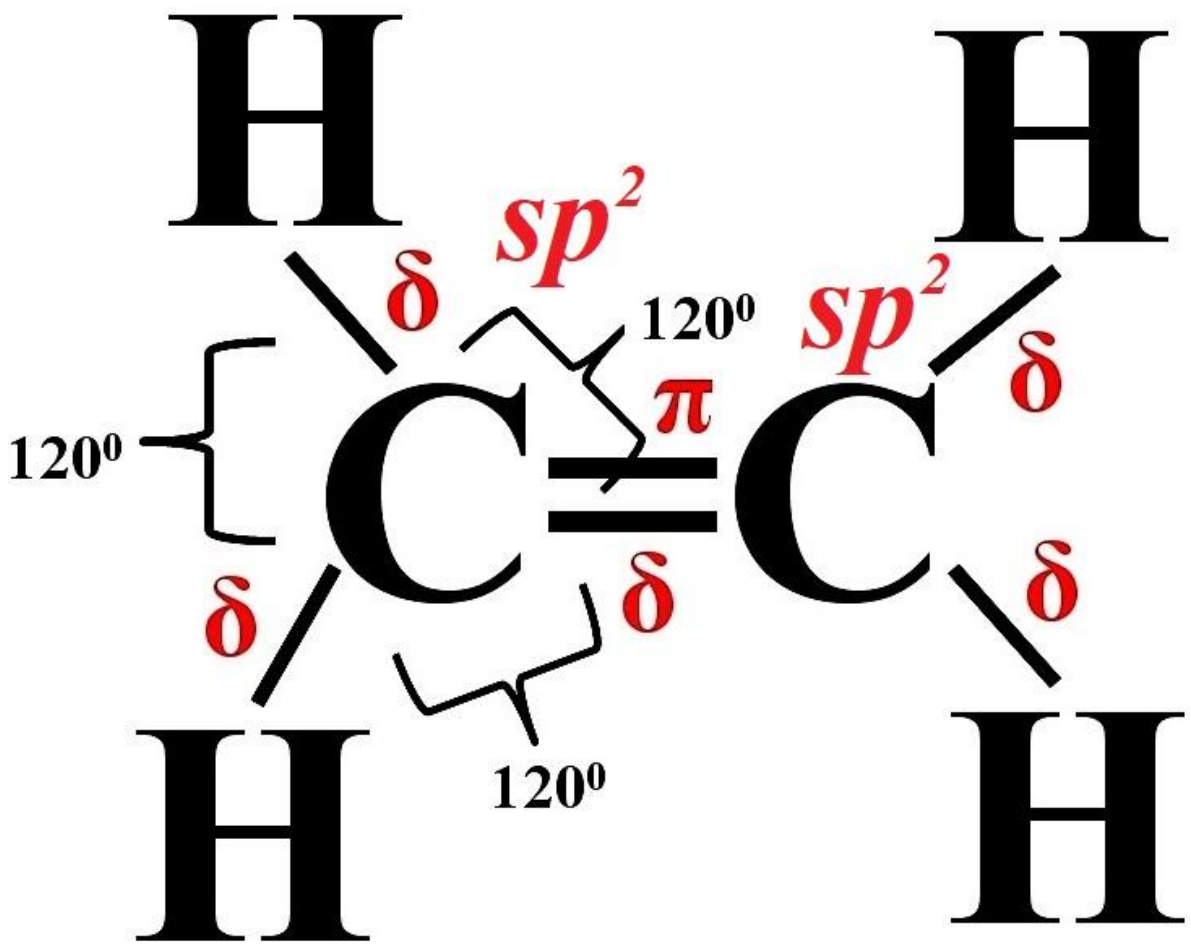
C_nH_{2n}

углеводороды,содержа-щие в молекуле одну двойную связь между атомами углерода и соответствующие общей формуле C_nH_{2n}

Строение алкенов

Атомы углерода с двойной связью в молекуле алкенов находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Три гибридных облака, имеющие форму неправильной восьмерки, располагаются под углом 120° и образуют σ-связи с атомами С и Н





этен (этилен)

Гомологический ряд алкенов

Название	Формула	
Этен (этилен)	$CH_2=CH_2$	C_2H_4
Пропен (пропилен)	$CH_3-CH=CH_2$	C_3H_6
Бутен (бутилен)	$CH_3-CH=CH-CH_3$	C_4H_8
Пентен (амилен)	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$	C_5H_{10}
Гексен (гексилен)	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_{12}
Гептен (гептилен)	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_7H_{14}
Октен (октилен)	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_8H_{16}
Нонен (нонилен)	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_9H_{18}
Децен (децилен)	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{10}H_{20}$

Непредельные углеводородные радикалы:

Название	Углеводородный радикал
Винил	$-CH=CH_2$
Аллил	$-CH_2-CH=CH_2$

Физические свойства алкенов

- Алкены плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.
- C_2– C_4 - газы
- C_5– C_{16} - жидкости
- C_{17}… - твёрдые вещества
- С увеличением молекулярной массы алкенов повышаются температуры кипения и плавления

Структурная изомерия

Изомерия алкенов

1. Изомерия углеродного скелета

$CH_3-CH_2-CH=CH_2$

бутен - 1

$CH_3-C(CH_3)=CH_2$

метилпропен

2. Изомерия положения кратной связи

$CH_3-CH_2-CH=CH_2$

бутен - 1

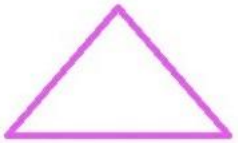
$CH_3-CH=CH-CH_3$

бутен - 2

3. Межклассовая изомерия

$CH_2=CH-CH_3$

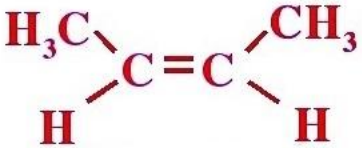
пропен



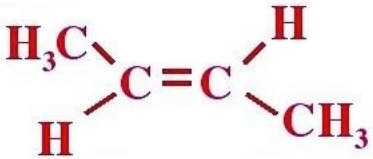
циклопропан

Пространственная изомерия

1. Геометрическая изомерия



цис-бутен - 2



транс-бутен - 2

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

1. Крекинг алканов.

$$\underset{\text{октан}}{C_8H_{18}} \xrightarrow{600\ ^0C} \underset{\text{бутан}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{бутен}}{C_4H_8}$$

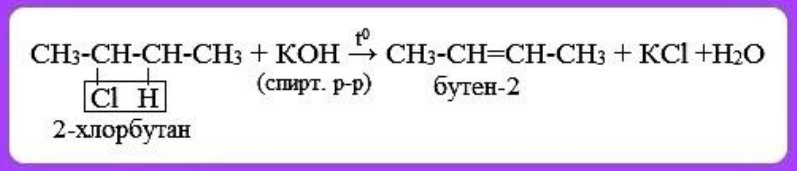
2. Дегидрирование алканов.

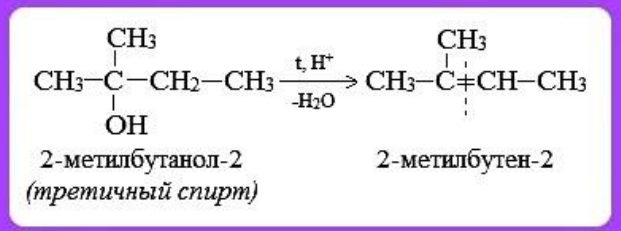
$$\underset{\text{этан}}{CH_3\text{-}CH_3} \xrightarrow{400\text{-}600\ ^0C,\ Cr_2O_3} \underset{\text{этен (этилен)}}{CH_2{=}CH_2} + H_2\uparrow$$

ПРАВИЛО ЗАЙЦЕВА

— отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрированного атома углерода.

Эта закономерность была открыта в 1875 г. русским химиком А.М. Зайцевым.





3. Внутримолекулярная дегидратация спиртов (t >140 ^{0}C).

Дегидратация/гидратация - отщепление/присоединение молекул H_2O.

R-OH ← общая формула предельных одноатомных спиртов

↑ УВ радикал

↑ гидроксильная группа (функциональная группа класса)

Дегидратация происходит в присутствии водоотнимающих агентов (H_2SO_4, H_3PO_4, Al_2O_3) и при нагревании.

При отщеплении воды от вторичных и третичных спиртов, атом Н отщепляется, согласно **правилу Зайцева,** <u>от менее гидрированного атома С</u>:

$$\underset{\text{пентанол-2}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3} \xrightarrow{H_2SO_{4\text{конц}},\ 170\ ^0C} \underset{\text{пентен-2}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3} + H_2O$$

При межмолекулярной дегидратации спиртов ($t \leq 140\ ^0C$) образуются простые эфиры:

$$\underset{\text{метанол}}{CH_3\text{-}\boxed{OH + H}O\text{-}CH_3} \xrightarrow{H_2SO_{4конц},\ 140\ ^0C} \underset{\text{диметиловый эфир}}{CH_3\text{-}O\text{-}CH_3} + H_2O$$

$$\underset{\text{этанол}}{C_2H_5\text{-}OH} + \underset{\text{пропанол}}{HO\text{-}C_3H_7} \xrightarrow{H_2SO_{4конц},\ 140\ ^0C} \underset{\text{этилпропиловый эфир}}{C_2H_5\text{-}O\text{-}C_3H_7} + \underset{\text{диэтиловый эфир}}{C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5} +$$

$$+ \underset{\text{дипропиловый эфир}}{C_3H_7\text{-}O\text{-}C_3H_7} + H_2O$$

4. Дегидрогалогенирование моногалогеналканов.

Дегидрогалогенирование/гидрогалогенирование - отщепление/присоединение молекул HCl или HBr.

На моногалогеналкан действуют **спиртовым** р-ром щёлочи, к-рый **всегда** отщепляет галогеноводород.

По **правилу Зайцева,** при отщеплении галогеноводоводорода от вторичных и третичных галогенидов, атом Н отщепляется от <u>менее гидрированного атома С</u>:

$$CH_3\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + KOH_{спирт.\ р\text{-}р} \xrightarrow{t} CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + KCl + H_2O$$

2-хлорбутан бутен-2

Вз-е моногалогеналкана с **водным** р-ром щелочи протекает по-другому:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\boxed{Cl + K}OH_{водный\ р\text{-}р} \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + KCl$$

хлорэтан этиловый спирт

5. Дегалогенирование дигалогеналканов.

Дегалогенирование/галогенирование - отщепление/присоединение молекул Cl_2 или Br_2.

На дигалогеналканы, у к-рых атомы галогена связаны с соседними атомами С, действуют металлическим Zn или Mg:

$$\underset{\text{2,3-дибромбутан}}{\mathbf{CH_3\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}CH_3}} + \mathbf{Zn} \xrightarrow{t} \underset{\text{бутен-2}}{\mathbf{CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3}} + \mathbf{ZnBr_2}$$

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКЕНОВ

КРЕКИНГ АЛКАНОВ

ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЛКАНОВ

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ СПИРТОВ

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ МОНОГАЛОГЕНАЛКАНОВ

ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ДИГАЛОГЕНАЛКАНОВ

ХИМ. СВ-ВА АЛКЕНОВ

Р-ЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

1. Гидрирование и галогенирование.

$$\underset{\text{пропен}}{CH_2{=}CH\text{-}CH_3} + H_2 \xrightarrow{t,\ Pt} \underset{\text{пропан}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3}$$

$$\underset{\text{этен}}{CH_2{=}CH_2} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромэтан}}{\begin{array}{c} CH_2\text{-}CH_2 \\ | \quad\ \ | \\ Br \quad Br \end{array}}$$

Обесцвечивание бромной воды - качественная р-ция на кратные связи!

ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА

При присоединении галогеноводородов и воды к непредельным углеводородам атом водорода присоединяется к более гидрированному, а галоген или или гидроксогруппа (-OH) к менее гидрированному атому углерода.

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + HCl \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3$$

2. Гидрогалогенирование и гидратация.

По **правилу Марковникова,** при присоединении воды и галогеноводородов к несимметричным молекулам алкенов и алкинов, атом Н присоединяется к <u>более гидрированному атому С</u>:

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3\text{-}CH{=}CH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{2-хлорпропан}}{CH_3\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}CH_3}$$

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3\text{-}CH{=}CH_2} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ t,\ p} \underset{\text{пропанол-2}}{CH_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3}$$

Присоединение атомов Н идёт против правила Марковникова, если:

- р-ция гидрогалогенирования или гидратации протекает в присутствии в качестве kat H_2O_2
- в молекуле алкена есть сильно электроотрицательный элемент (например, F)

$$\underset{\text{3-хлорбутен-1}}{CH_3\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}CH{=}CH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{1,3-дихлорбутан}}{CH_3\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl}$$

3. Полимеризация.

Полимеризация - р-ция образования полимеров.

Полимеры - высокомолекулярные органические соединения, образующиеся из мономеров.

$$n(CH_2{=}CH_2) \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)n$$

этилен (мономер) → полиэтилен (полимер)

ур-е р-ции полимеризации на примере этилена

Р-ЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

1. Полное окисление (горение).

$$C_nH_{2n} + 1{,}5nO_2 \longrightarrow nCO_2 + nH_2O$$

алкен

ур-е р-ции полного сгорания алкенов в общем виде

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

этилен

2. Неполное каталитическое окисление.

$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{Ag,\ 150\text{-}300\ ^0C} H_2C\text{—}CH_2$$

$$\begin{array}{c} H_2C \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

этилен

оксид этилена

$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{t,\ p,\ CuCl_2,\ PdCl_2} CH_3\text{-}C(=O)H$$

этилен

этаналь

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{t,\ p,\ CuCl_2,\ PdCl_2} CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3$$

пропилен

пропанон (ацетон)

3. Окисление $KMnO_4$.

а) мягкое окисление (**р-ция Вагнера**) - в нейтральной или слабощелочной среде без нагревания происходит образование двухатомных спиртов - диолов:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} + KMnO_4 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{этандиол}}{\underset{OH}{CH_2}\text{-}\underset{OH}{CH_2}} + \underset{\text{осадок чёрного цвета}}{MnO_2\downarrow} + KOH$$

Обесцвечивание р-ра $KMnO_4$ - качественная р-ция на кратные связи!

б) жесткое окисление:

в нейтральной или слабощелочной среде при t происходит образование карбоновых к-т:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + KMnO_4 \xrightarrow{t} CH_3\text{-}COOH + KOH + MnO_2\downarrow \longrightarrow$$

бутен-2 уксусная к-та

р-ция нейтрализации

$$\longrightarrow CH_3\text{-}COOK + MnO_2\downarrow + KOH + H_2O$$

ацетат калия

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + KMnO_4 \xrightarrow{t} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + CH_3\text{-}COOH + MnO_2\downarrow + KOH \longrightarrow$$

пентен-2 пропановая к-та уксусная к-та

$$\longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOK + CH_3\text{-}COOK + MnO_2\downarrow + KOH + H_2O$$

пропионат калия ацетат калия

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + KMnO_4 \xrightarrow{t} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + [H\text{-}COOH] + KOH + MnO_2\downarrow \longrightarrow$$

бутен-1 пропановая к-та $H_2O + CO_2\uparrow$

вз-е

$$\longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOK + K_2CO_3 + KOH + MnO_2\downarrow + H_2O$$

пропионат калия

в кислой среде при t также происходит образование карбоновых к-т:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \xrightarrow{t} CH_3\text{-}COOH + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

бутен-2 уксусная к-та

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \xrightarrow{t} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + CH_3\text{-}COOH +$$

пентен-2 пропановая к-та уксусная к-та

$$+ K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \xrightarrow{t} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + [H\text{-}COOH] + K_2SO_4 +$$

бутен-1 пропановая к-та

$$+ MnSO_4 + H_2O \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + K_2SO_4 + MnSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

пропановая к-та

в щелочной среде при t происходит образование солей карбоновых к-т:

$$\underset{\text{бутен-2}}{CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3} + KMnO_4 + KOH \xrightarrow{t} \underset{\text{ацетат калия}}{CH_3\text{-}COOK} + K_2MnO_4 + H_2O$$

$$\underset{\text{пентен-2}}{CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + KMnO_4 + KOH \xrightarrow{t} \underset{\text{ацетат калия}}{CH_3\text{-}COOK} + \underset{\text{пропионат калия}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOK} + K_2MnO_4 + H_2O$$

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3\text{-}CH{=}CH_2} + KMnO_4 + \underbrace{KOH \xrightarrow{t} [H\text{-}COOH]}_{\text{вз-е}} + \underset{\text{ацетат калия}}{CH_3\text{-}COOK} + K_2MnO_4 + H_2O \longrightarrow$$

$$[H\text{-}COOH] \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

$$\longrightarrow \underset{\text{ацетат калия}}{CH_3\text{-}COOK} + K_2CO_3 + K_2MnO_4 + H_2O$$

При окислении алкенов, содержащих третичный атом С, образуются карбоновые к-ты и кетоны:

$$\underset{\text{2-метилбутен-2}}{CH_3\text{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH\text{-}CH_3} + KMnO_4 + H_2SO_4 \xrightarrow{t} \underset{\text{уксусная к-та}}{CH_3\text{-}COOH} + \underset{\text{пропанон}}{CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{||}}{C}\text{-}CH_3} + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

- ГИДРИРОВАНИЕ
- ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ
- ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ
- ГИДРАТАЦИЯ
- ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

ПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ (ГОРЕНИЕ)

НЕПОЛНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

ОКИСЛЕНИЕ $KMnO_4$

МЯГКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕЗ НАГРЕВАНИЯ (РЕАКЦИЯ ВАГНЕРА) - ОБРАЗУЮТСЯ ДИОЛЫ

ЖЁСТКОЕ ОКИСЛЕНИЕ (ПРИ НАГРЕВАНИИ)

- В НЕЙТРАЛЬНОЙ ИЛИ СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ ПРИ t - ОБРАЗУЮТСЯ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, $MnO_2\downarrow$, KOH И H_2O
- В КИСЛОЙ СРЕДЕ ПРИ t - ОБРАЗУЮТСЯ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, K_2SO_4, $MnSO_4$ И H_2O
- В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ ПРИ t - ОБРАЗУЮТСЯ СОЛИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, K_2MnO_4 И H_2O

Применение алкенов

- В овощехранилищах для ускорения созревания плодов.
- Производство органических соединений:

  - полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида (ПВХ);
  - растворителей;
  - уксусной кислоты;
  - спиртов.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое алкены?
2. Общая формула алкенов?
3. Строение алкенов (тип гибридизации атомов углерода, величина валентных углов, вид, тип по перекрыванию электронных облаков углерод-углеродных и углерод-водородных связей).
4. Назовите первых 9 представителей гомологического ряда алкенов?
5. Приведите примеры одновалентных непредельных углеводородных радикалов?
6. Физические свойства алкенов?
7. Изомерия и номенклатура алкенов?
8. Что такое дегалогенирование?
9. Что такое гидратация? Что такое дегидратация? Назовите водоотнимающие агенты?
10. Правило Зайцева?
11. Что такое дегидрогалогенирование? Что такое гидрогалогенирование?
12. Правило Марковникова? Когда присоединение атомов водорода идёт против правила Марковникова?
13. Что такое полимеризация? Что такое полимеры?
14. Чем мягкое окисление отличается от жёсткого?
15. Назовите качественные реакции на кратную связь?