

Непредельные УВ

Классификация



Алкены

(олефины, непредельные или ненасыщенные УВ) – углеводороды, которые содержат в молекуле **двойную** углерод–углеродную связь.

Общая формула C_nH_{2n} .

В отличие от алканов, алкены
в природе распространены
значительно реже ввиду их
высокой реакционной
способности: низшие – входят
в состав нефтяного газа;
высшие – входят в состав
нефти.

-Алкены входят в состав феромонов, которые в малых количествах влияют на поведение насекомых.

-Алкены с сопряженными двойными связями содержатся в эфирных маслах терпеновых УВ, в виде красящих веществ – в помидорах и моркови.

-Алкены с сопряженными тройными связями содержатся в зонтичных растениях – подсолнухе.

Гомологический ряд алкенов:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этен

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ пропен

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ бутен-1

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ пентен-1

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ гексен-1

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ гептен-1

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ октен-1

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ нонен-1

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ децен-1

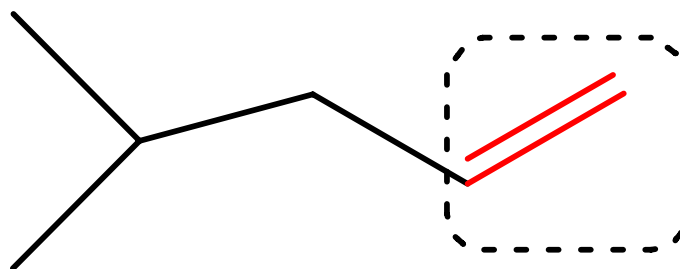
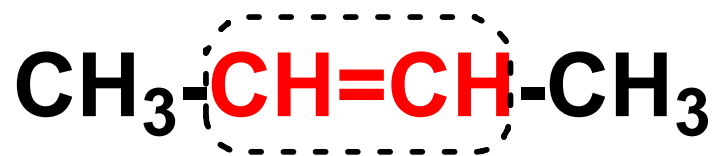
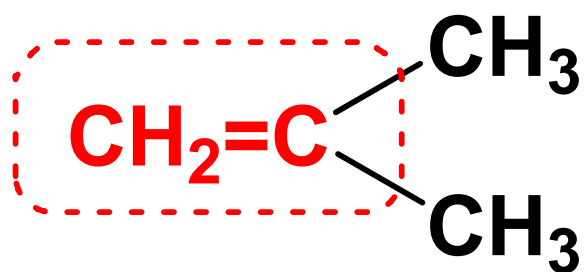
Номенклатура.

Тривиальная: этилен,
пропилен, бутилен



Рациональная: алкены

рассматривают как производные этилена, у которых атомы водорода замещены на UV радикалы



**Углеводородные радикалы,
которые образуются от
алкенов, называются:**

алкенилы

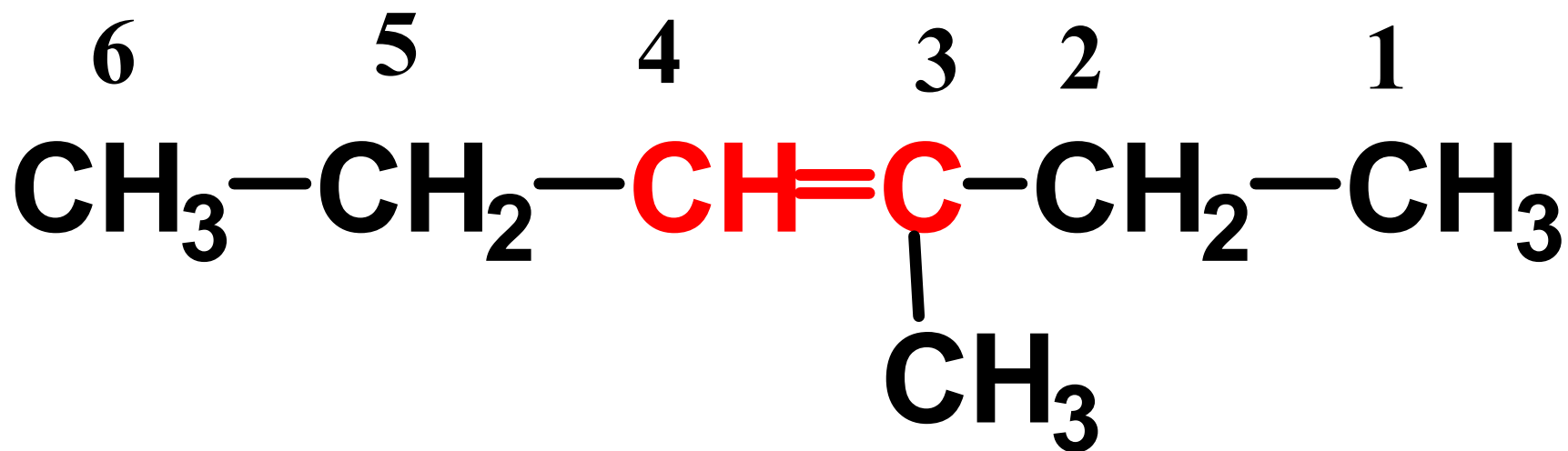


пропенил

Систематическая: – выбирают главную цепь, включающую двойную связь (даже если цепь не самая длинная);

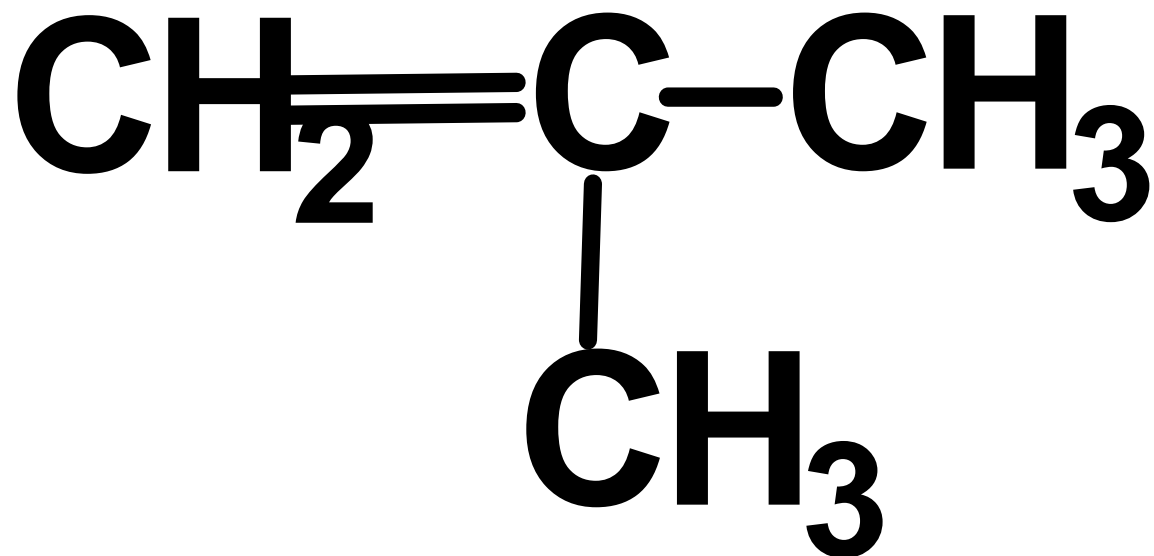
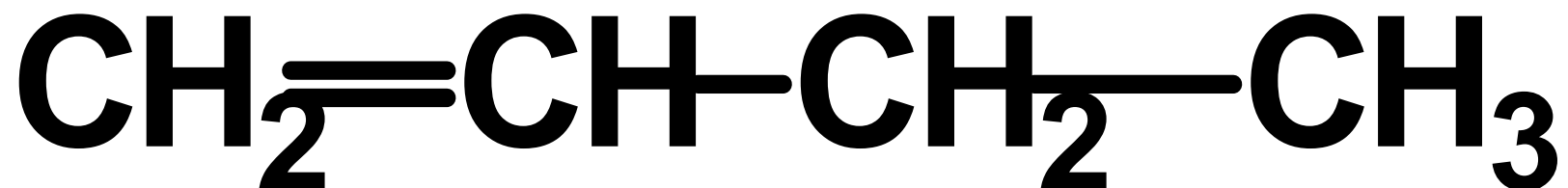
– нумеруют цепь так, чтобы атом углерода при кратной связи получил **наименьший номер**;

– указывают цифрой положение кратной связи, а в названии основы суффикс **-ан** меняют на **-ен**.

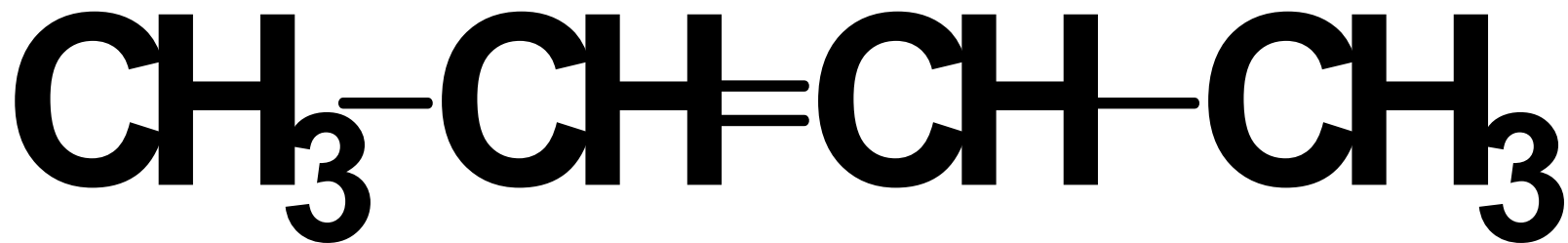
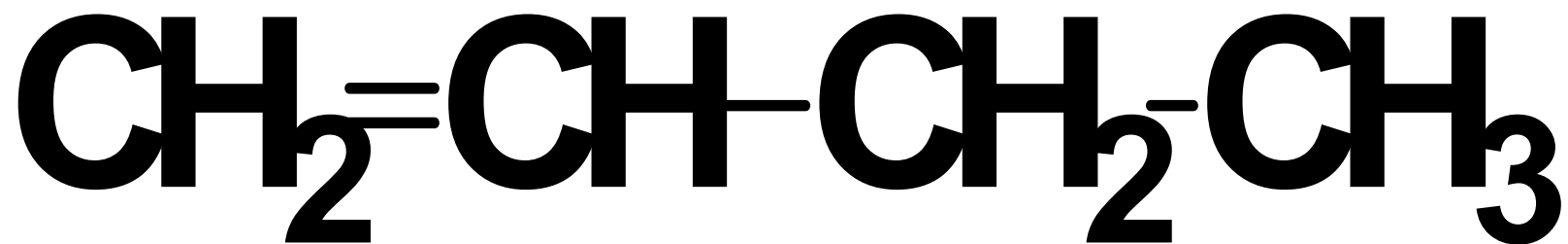


3-метилгексен-3

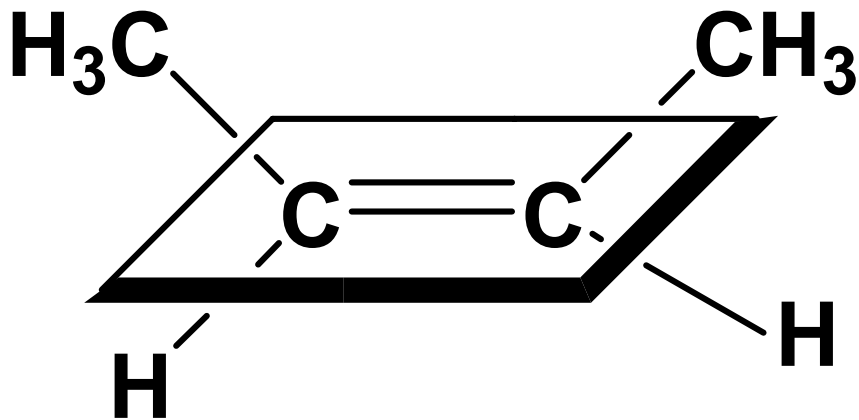
Изомерия: структурная –
обусловлена: - **строением УС:**



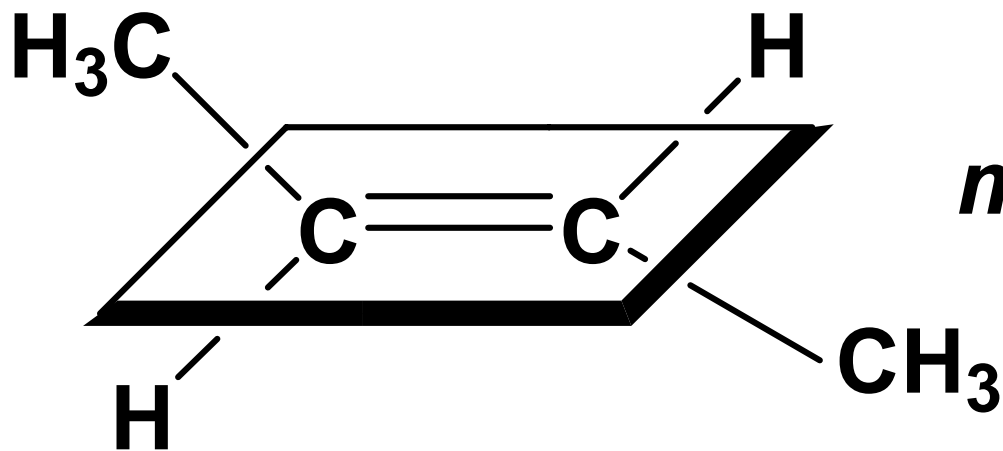
**положением кратной
связи:**



Пространственная
(цис-, транс-) –
наблюдается при
наличии различных
заместителей у каждого
из атомов углерода при
кратной связи

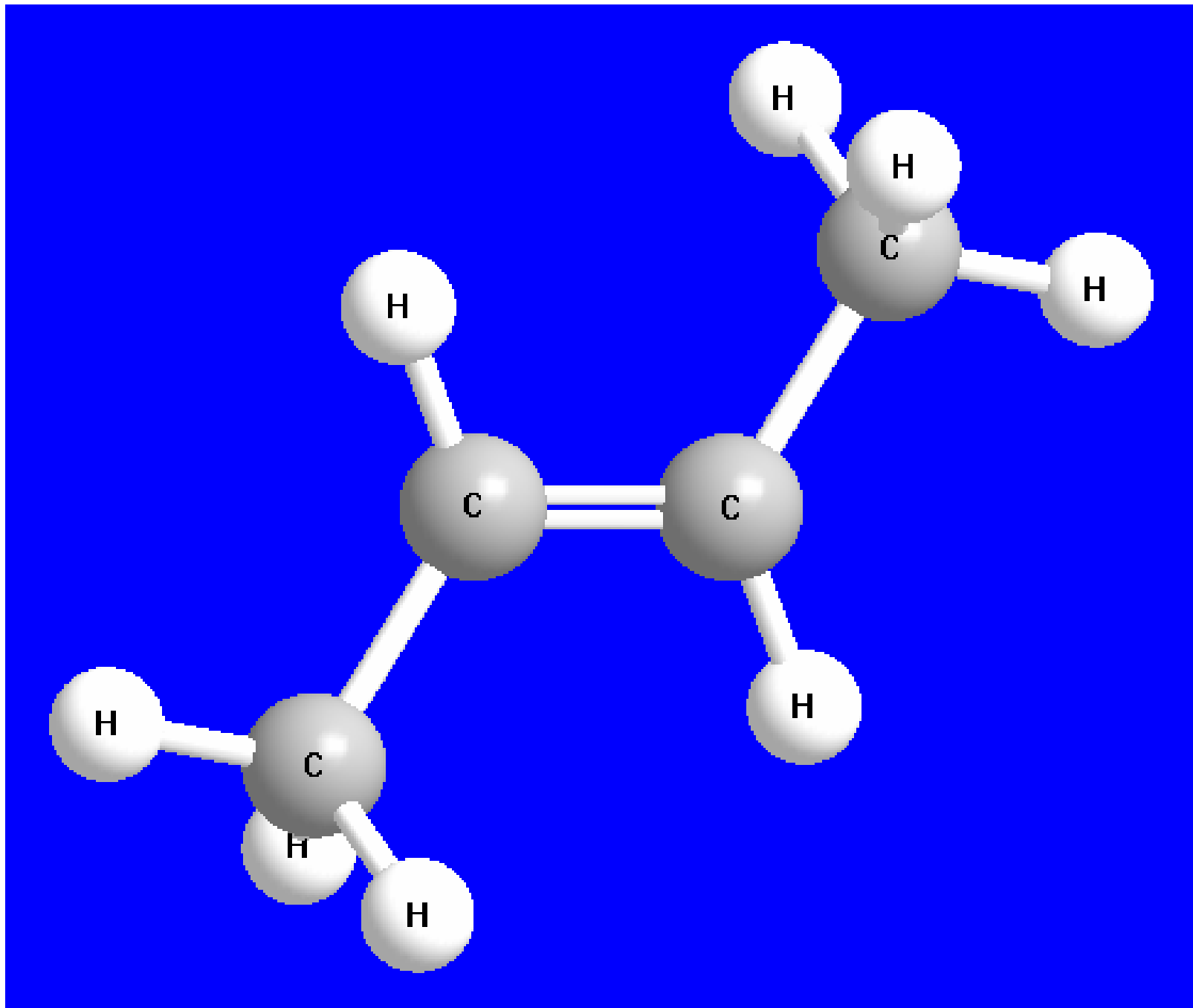


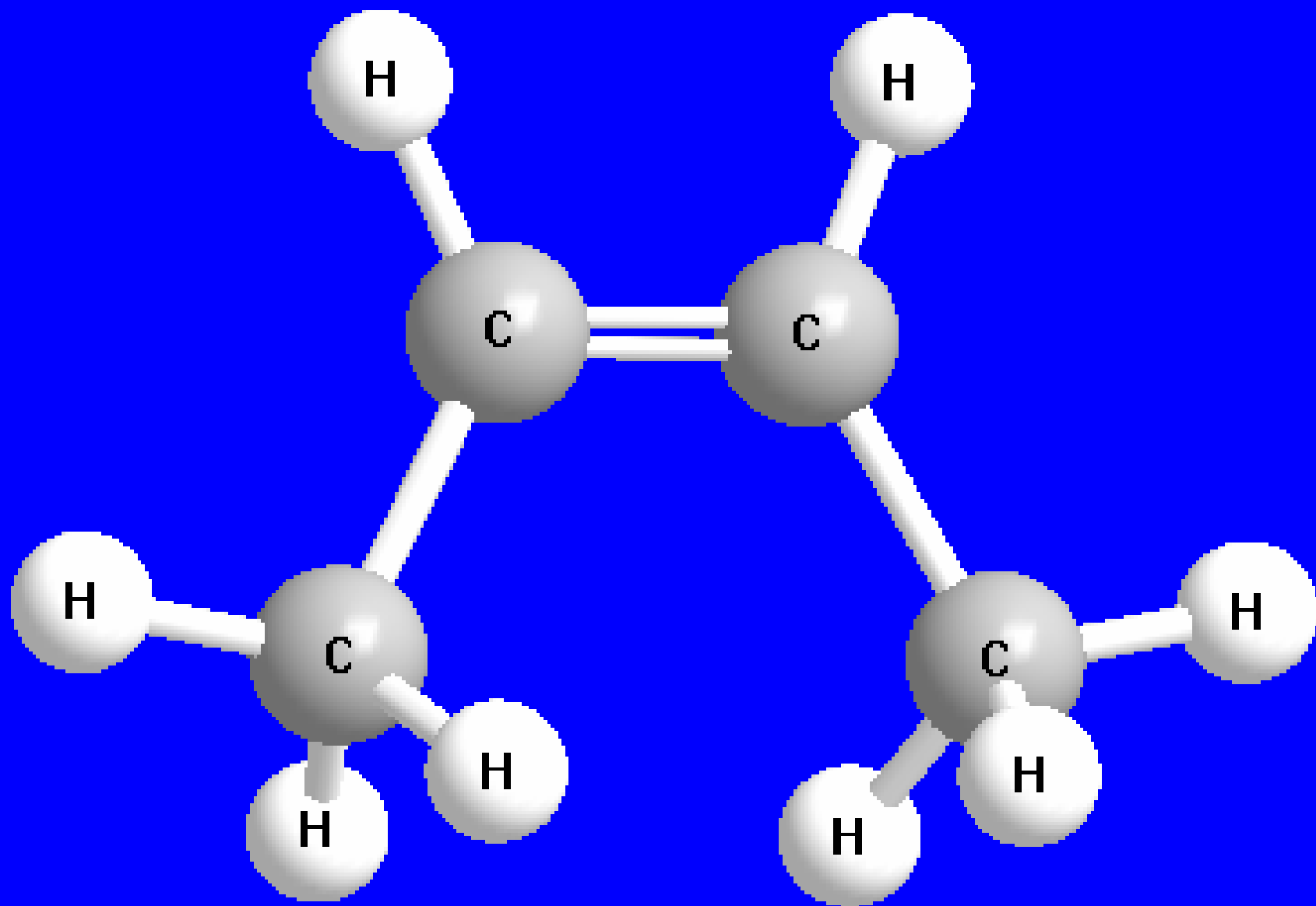
цис-бут-2-ен



транс-бут-2-ен

***Транс*изомеры** более устойчивы,
имеют более высокие Тпл.





Способы получения алкенов

Промышленные

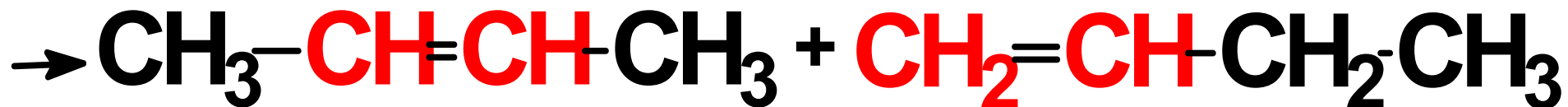
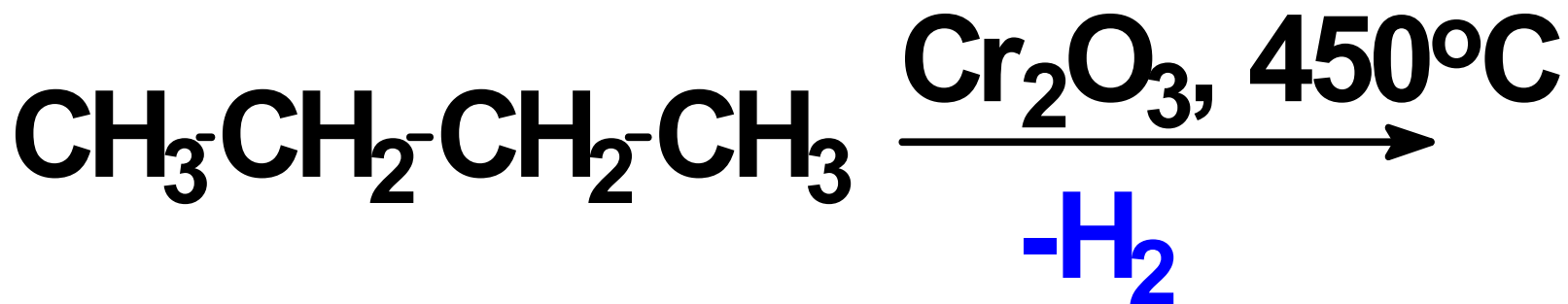
1. Крекинг и пиролиз

нефти

(см. **алканы**).

2. Дегидрирование

(отщепление водорода) низших алканов

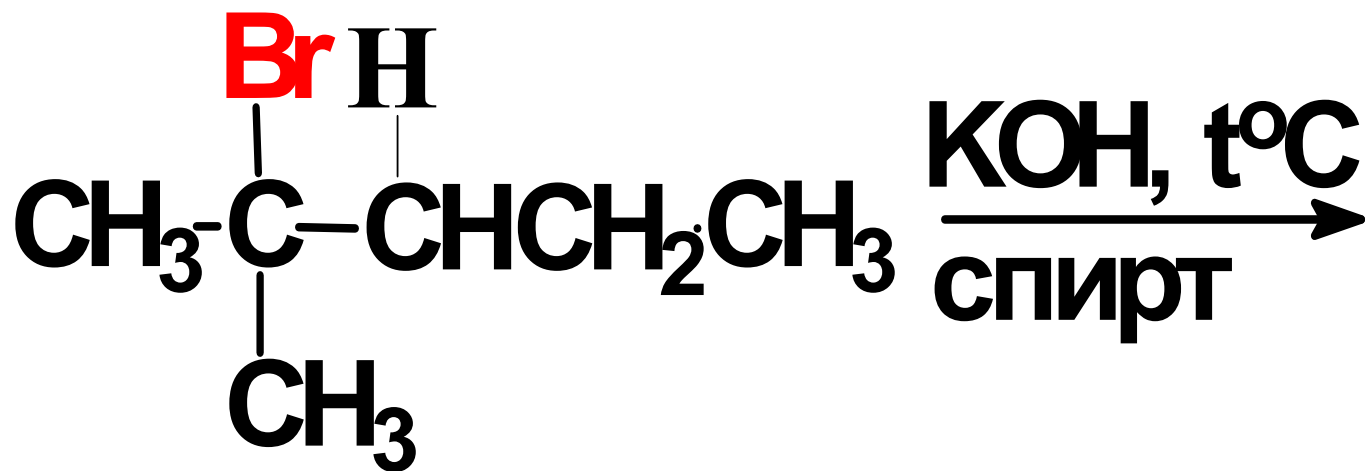


Лабораторные

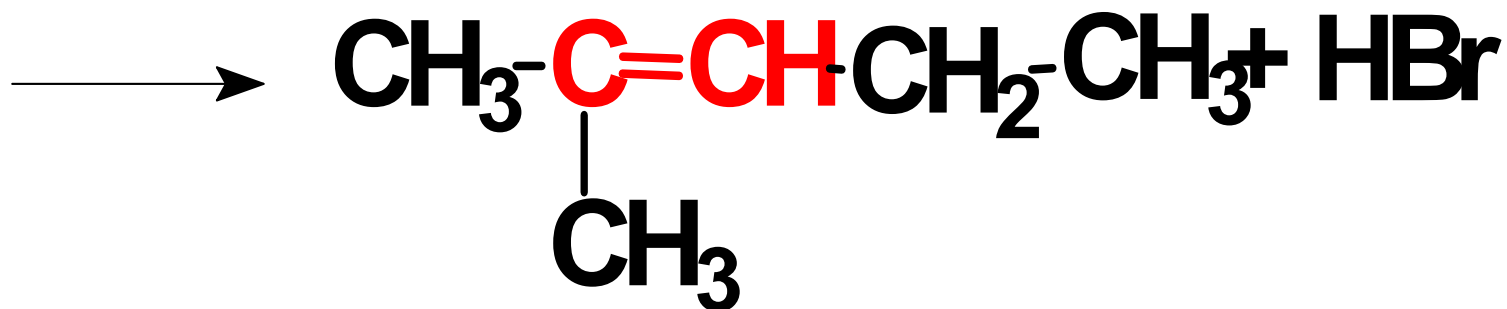
1. Дегидрогалогенирование галогенопроизводных алканов.

Правило Зайцева:

галогеноводород отщепляется от соседних атомов углерода, причем, атом водорода преимущественно отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

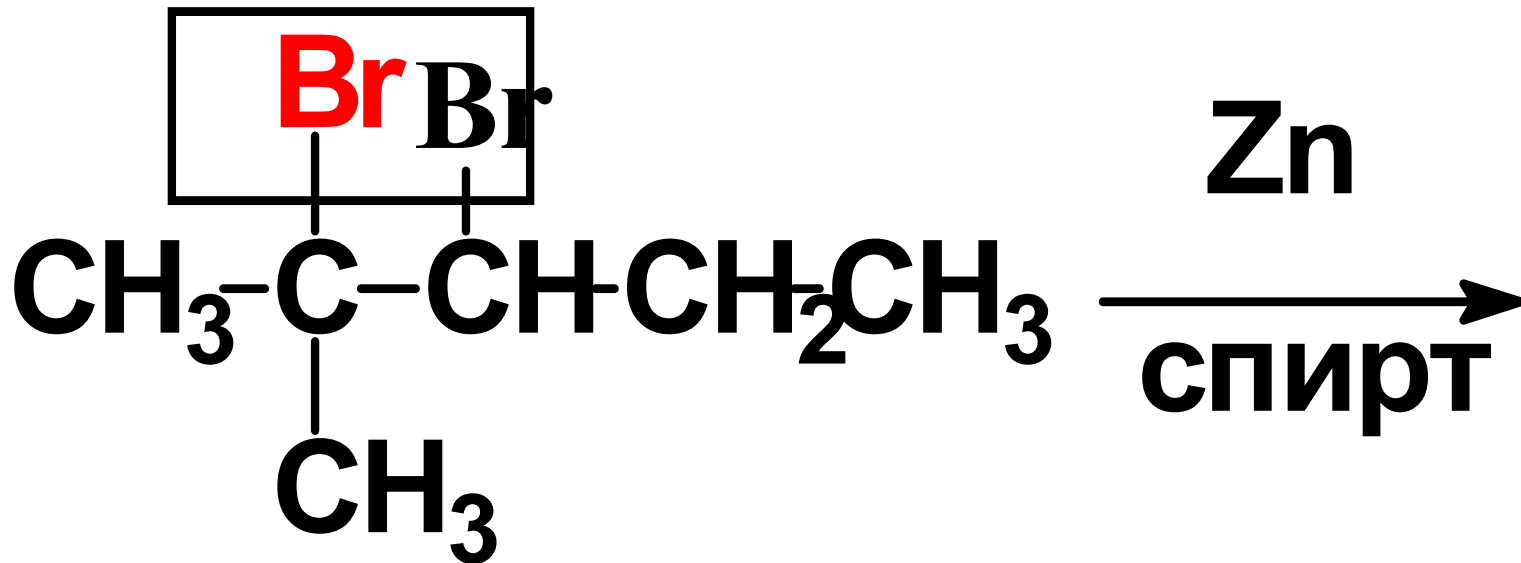


2-бром-2-метилпентан

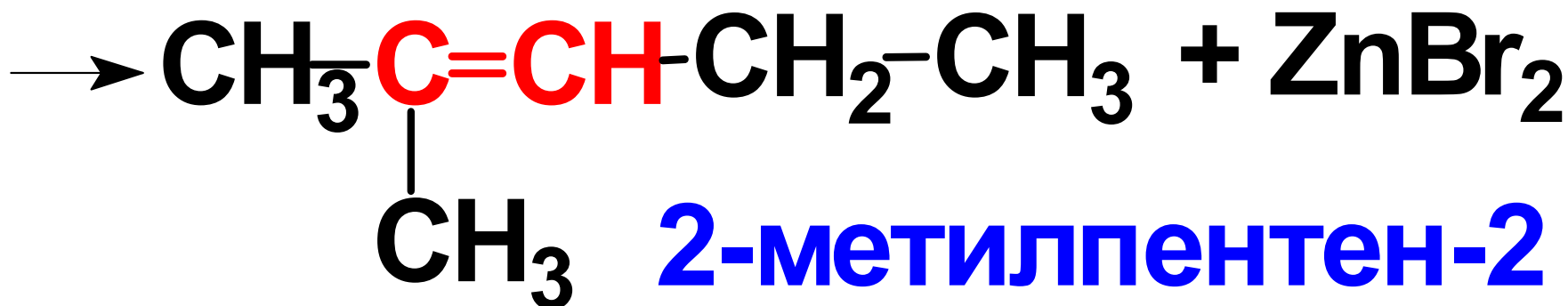


2-метилпентен-2

2. Дегалогенирование ВИЦИНАЛЬНЫХ дигалогеналканов



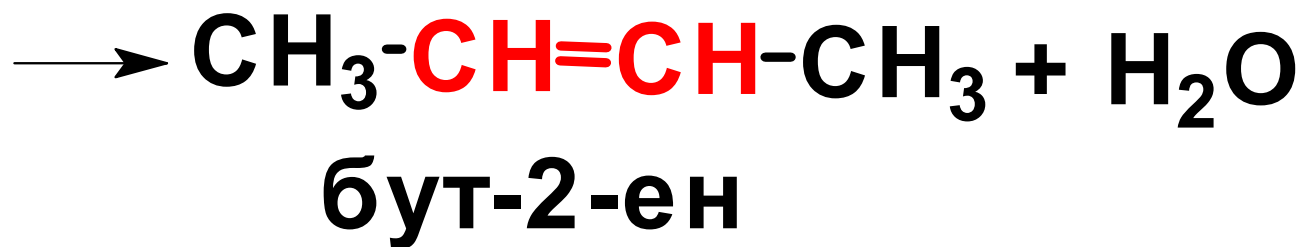
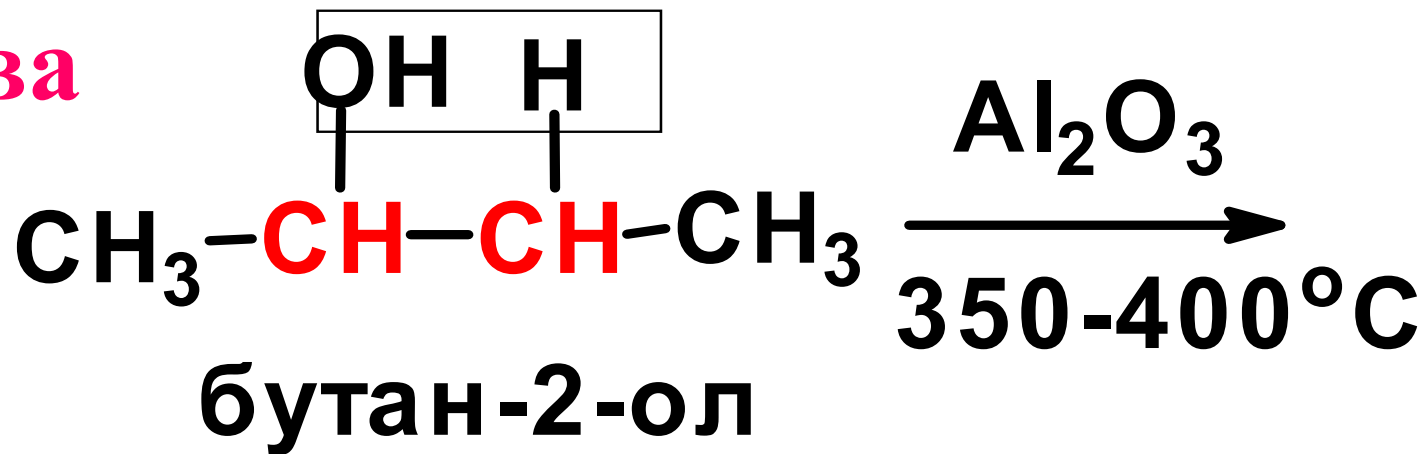
2,3-дибром-2-метилпентан



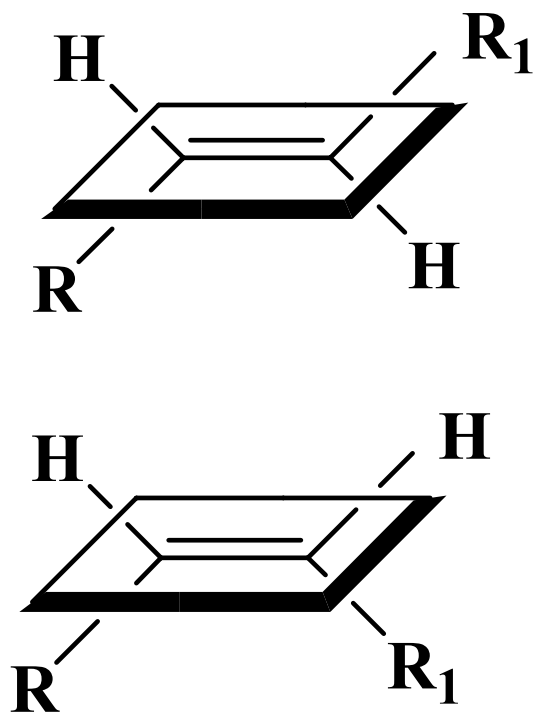
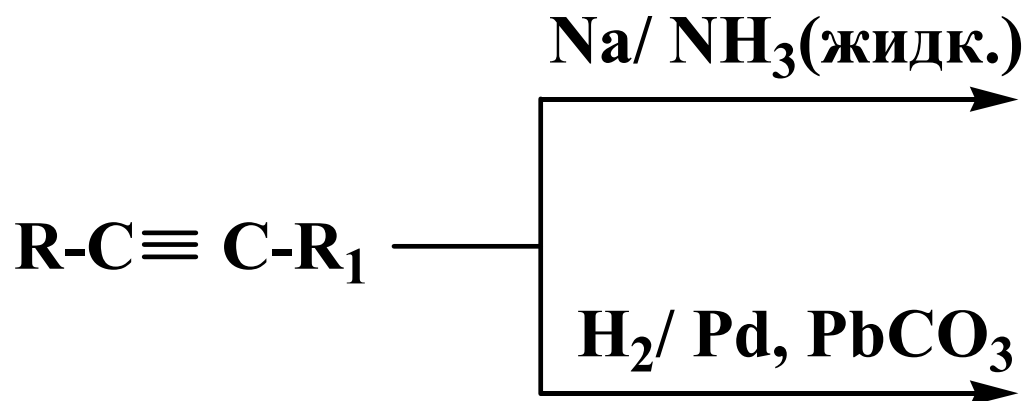
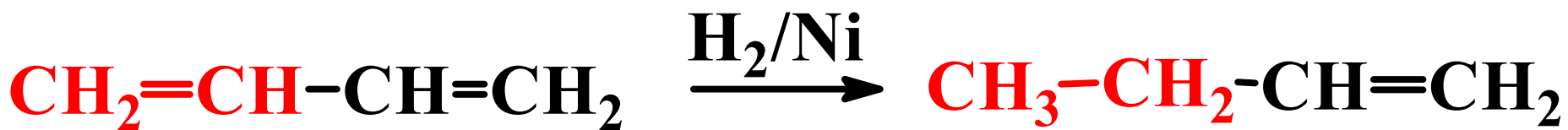
3. Дегидратация спиртов –

водород отщепляется **по правилу**

Зайцева



4. Частичное восстановление алкадиенов и алкинов



Физические свойства алкенов.

C_1 - C_4 – газы

C_5 - C_{17} – жидкости

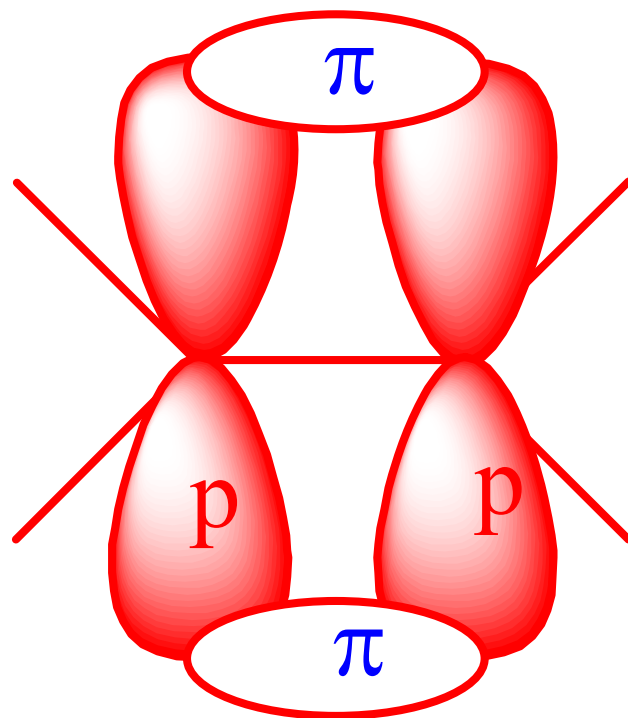
C_{18} и выше – твердые вещества

Ткип. их несколько ниже, а

плотности выше чем у алканов.

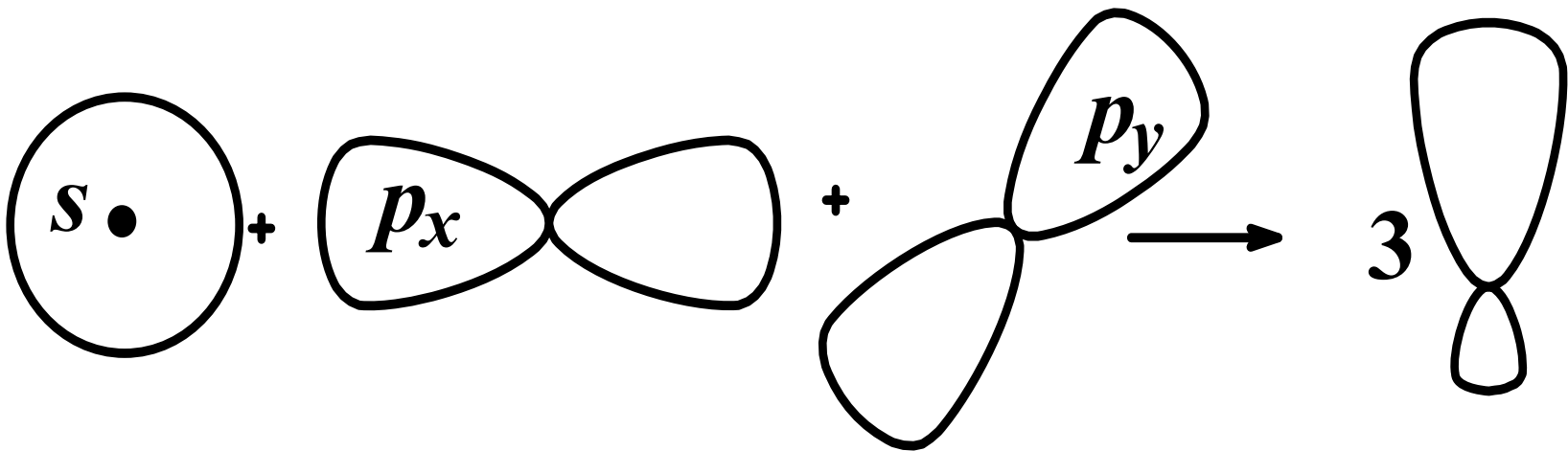
Обладают сильным характерным запахом. Плохо растворимы в воде, хорошо в органических растворителях

Атом углерода в алкенах в sp^2 -**гибридизации**: три гибридные орбитали образуют **σ -связи**, а негибридизованная p-орбиталь образует **π -связь** в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связей.

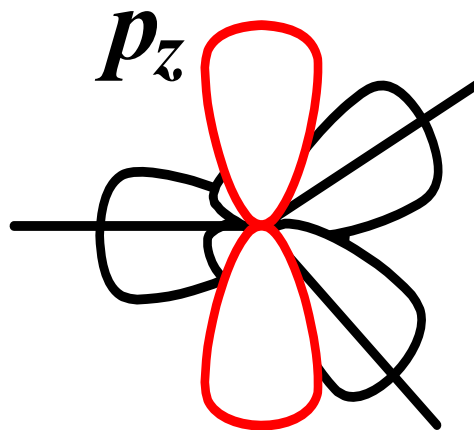
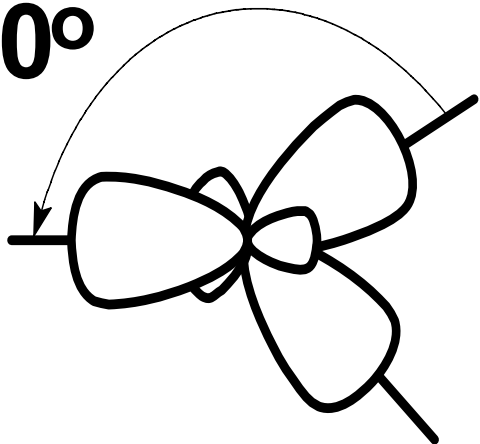


ОБРАЗОВАНИЕ sp^2 - ГИБРИДНОЙ ОРБИТАЛИ

$$1s + 2p = 3sp^2$$

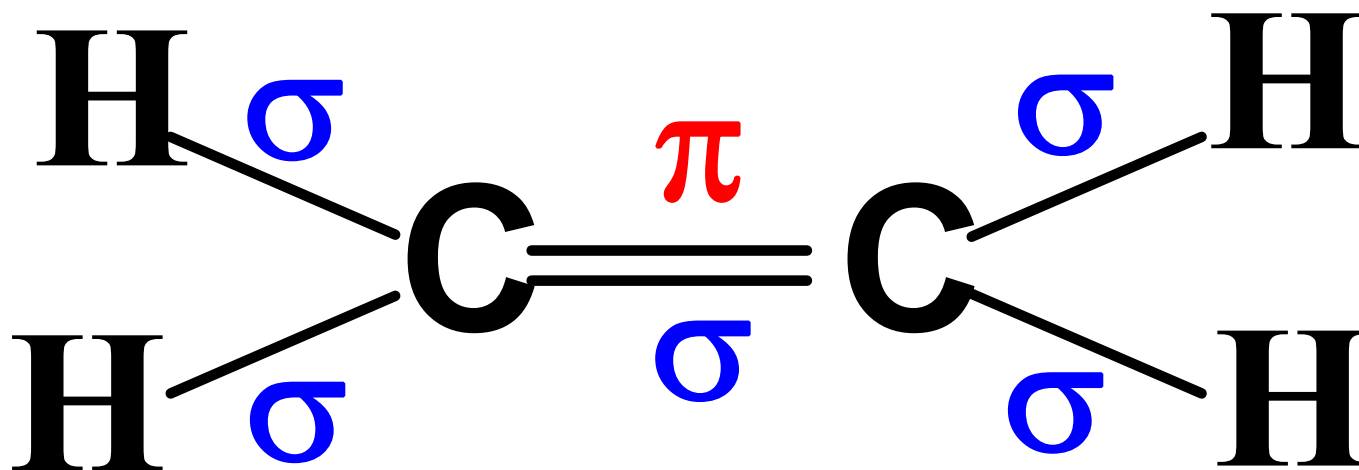


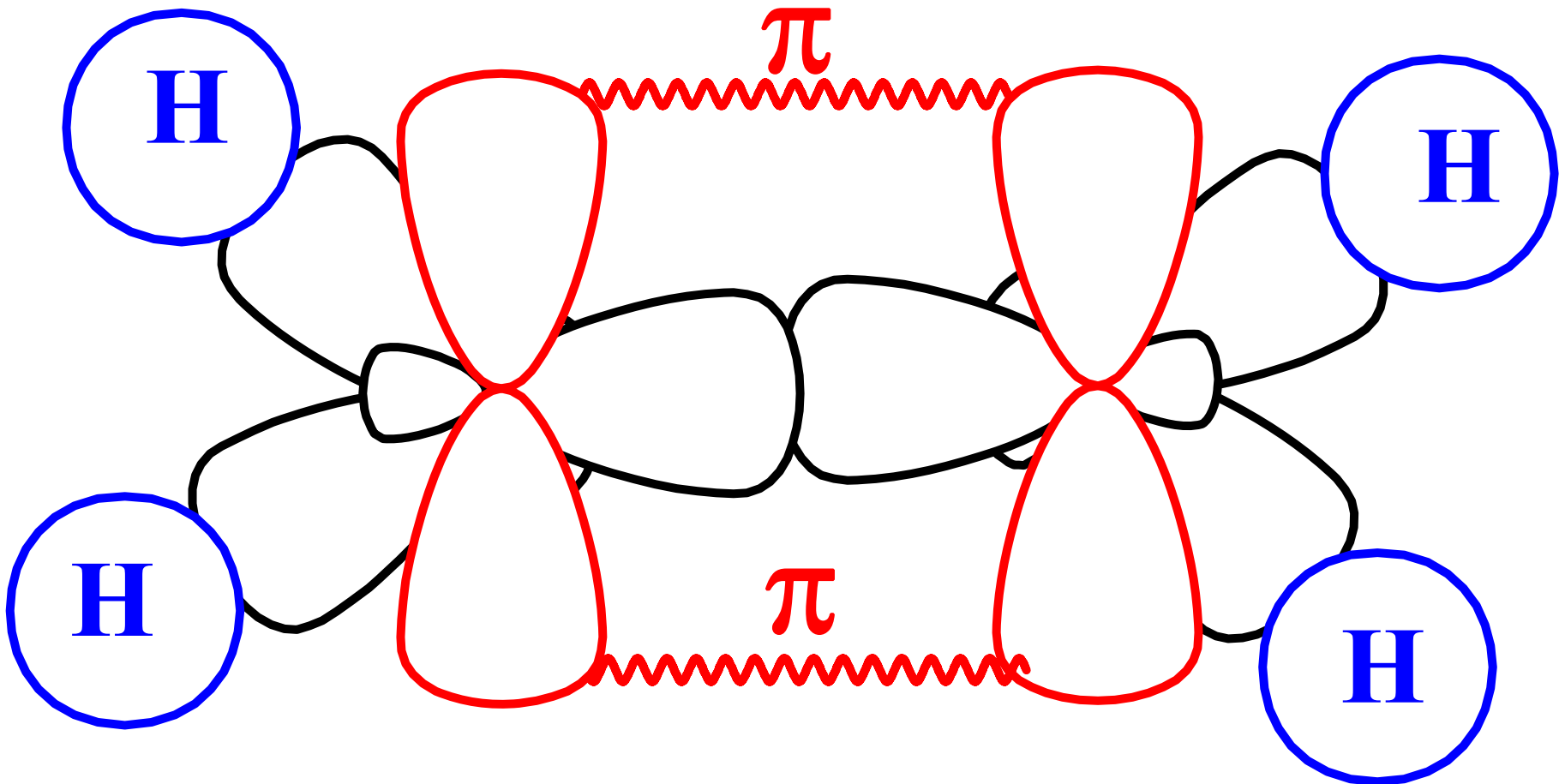
120°

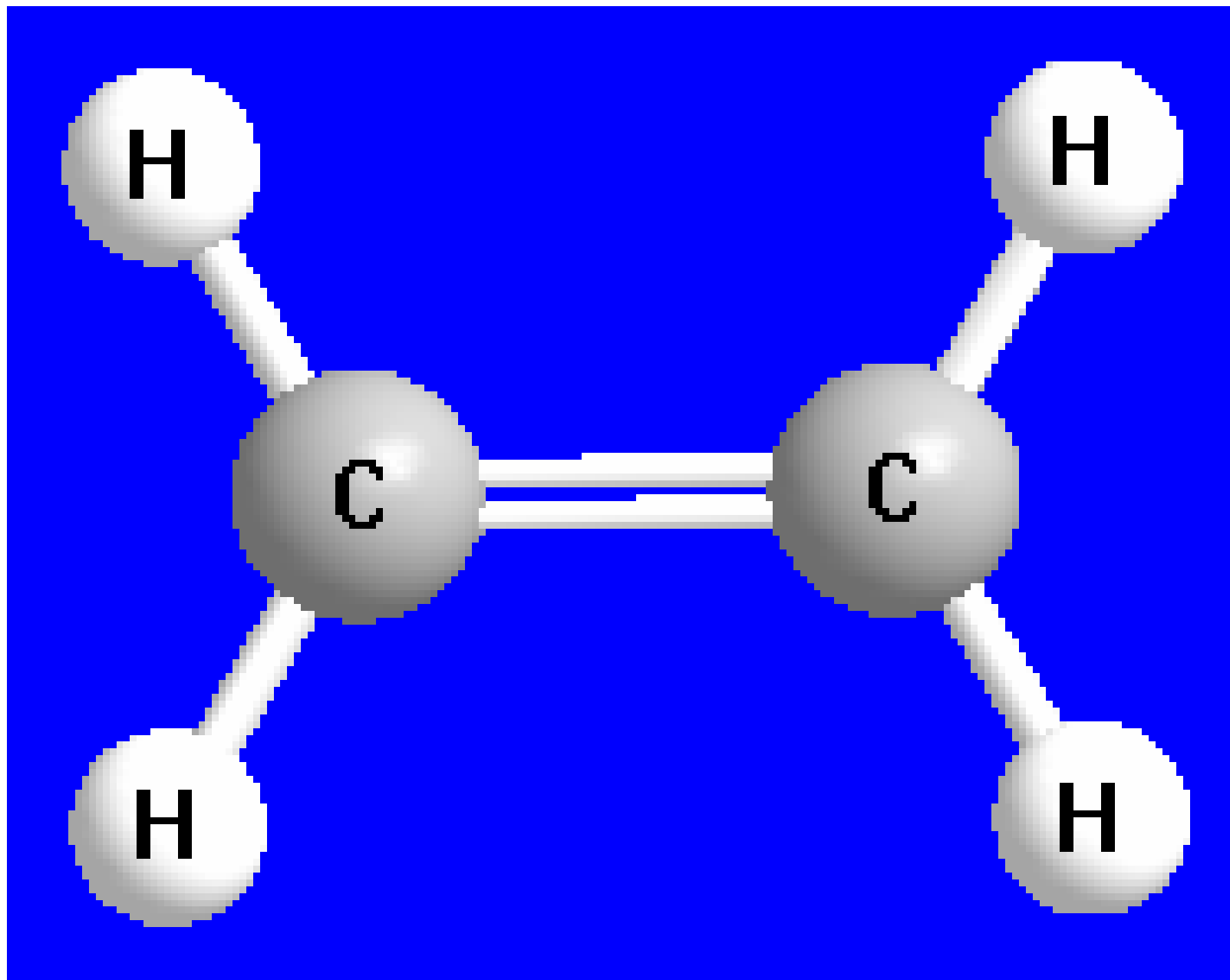


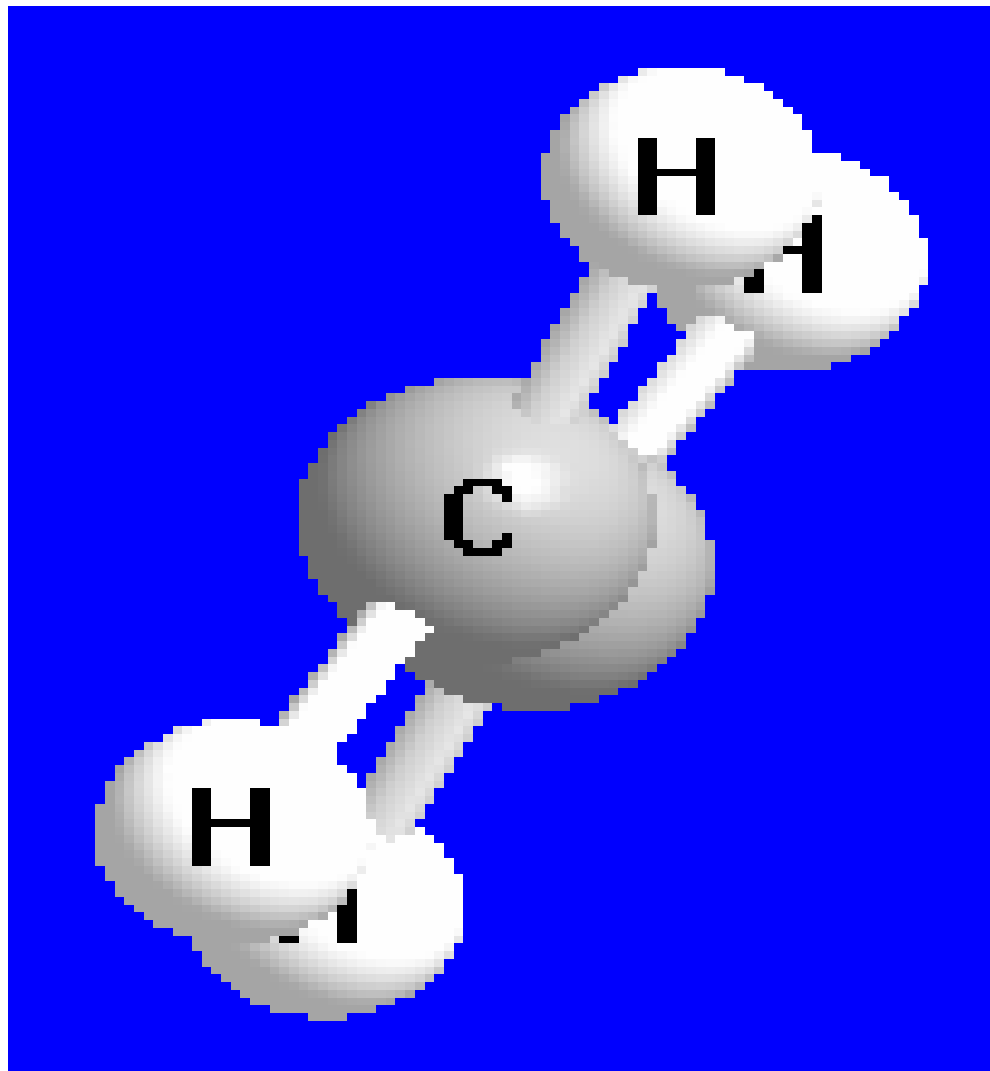
Структурная формула молекулы этилена:

Гибридное состояние атома С в этилене **sp^2** :









Так как π -электроны больше удалены от ядра, чем σ -электроны — π -связь менее прочная, легче поляризуется, легко вступает в реакцию с электрофилами, которые вызывают гетеролитический разрыв этой связи. (Энергия образования σ -связи = 348 кДж/моль; π -связи — 270 кДж/моль).

Химические свойства

1. Реакции присоединения электрофилов A_E

В качестве E^{\oplus} :

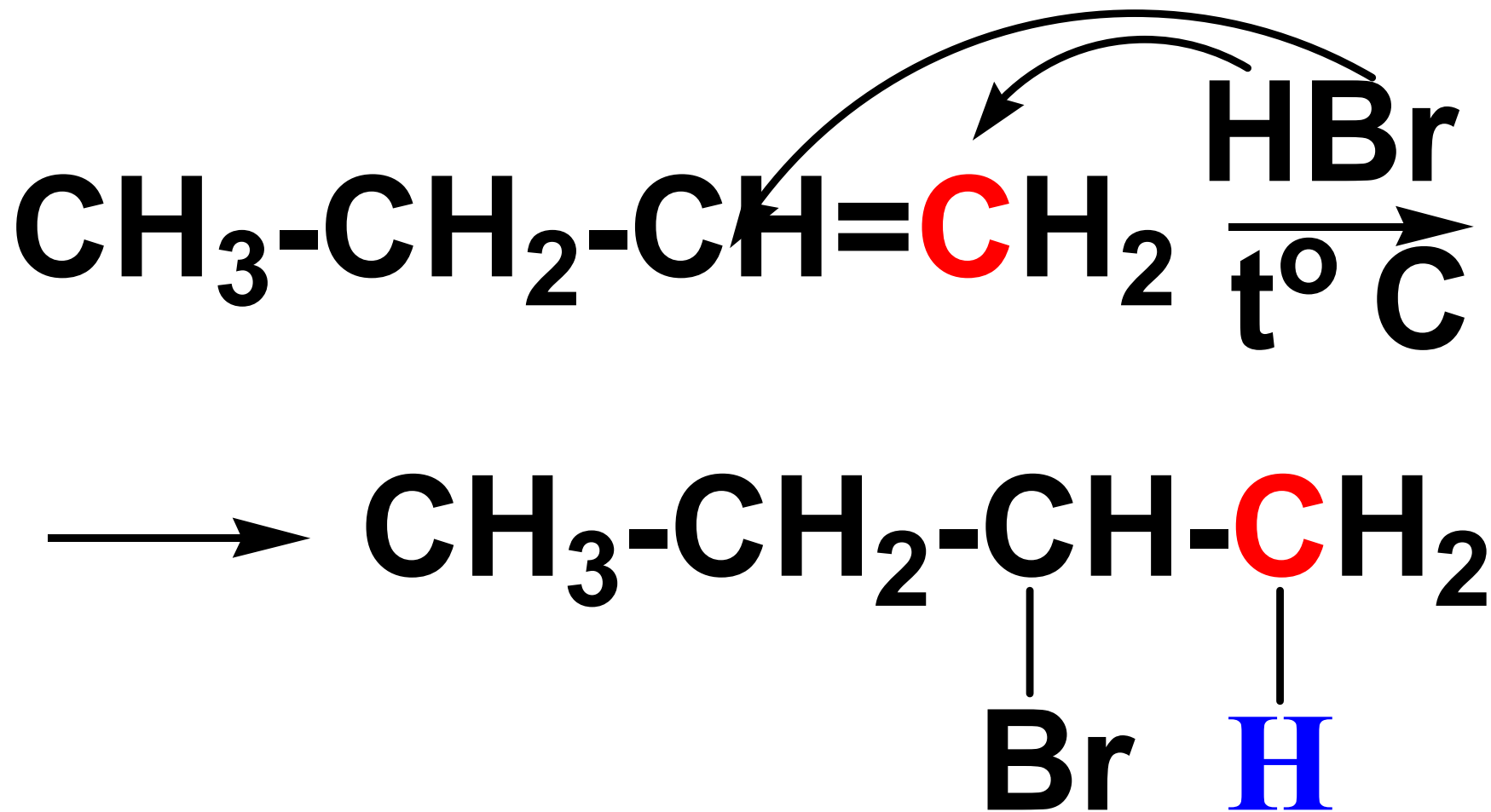
1) H^{\oplus} (протон) кислот:

HBr , HCl , HI , H_2SO_4 ;

2) Hal^{\oplus} : Br^{\oplus} , Cl^{\oplus} ,

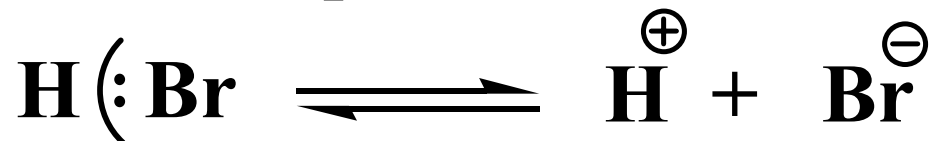
молекул Br_2 , Cl_2

а) Присоединение HBr

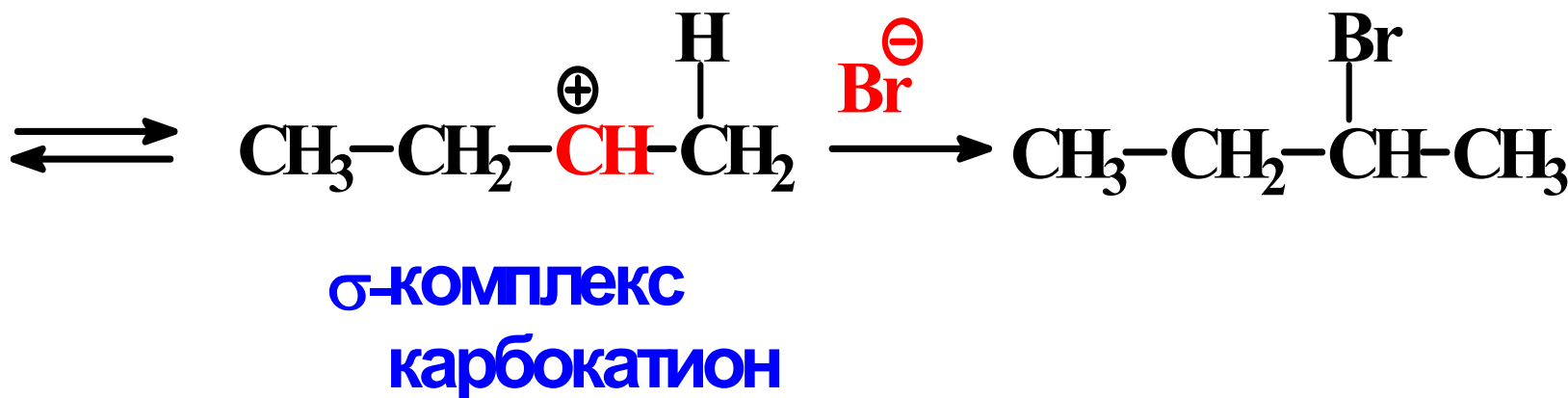
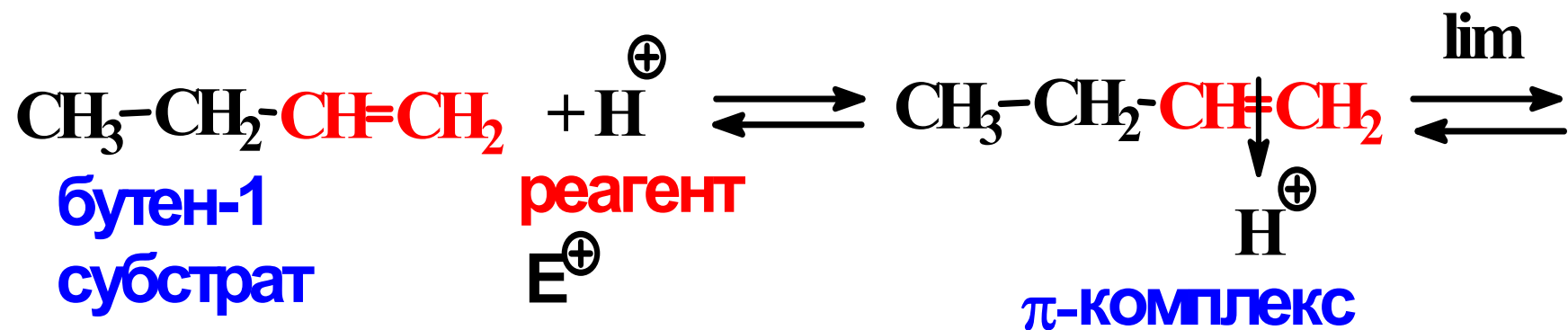


Механизм реакции A_E – двухстадийный ионный процесс:

1 стадия – образование активного электрофила E^{\oplus}



2 стадия: образование π - и σ - комплекса



Правило Марковникова:

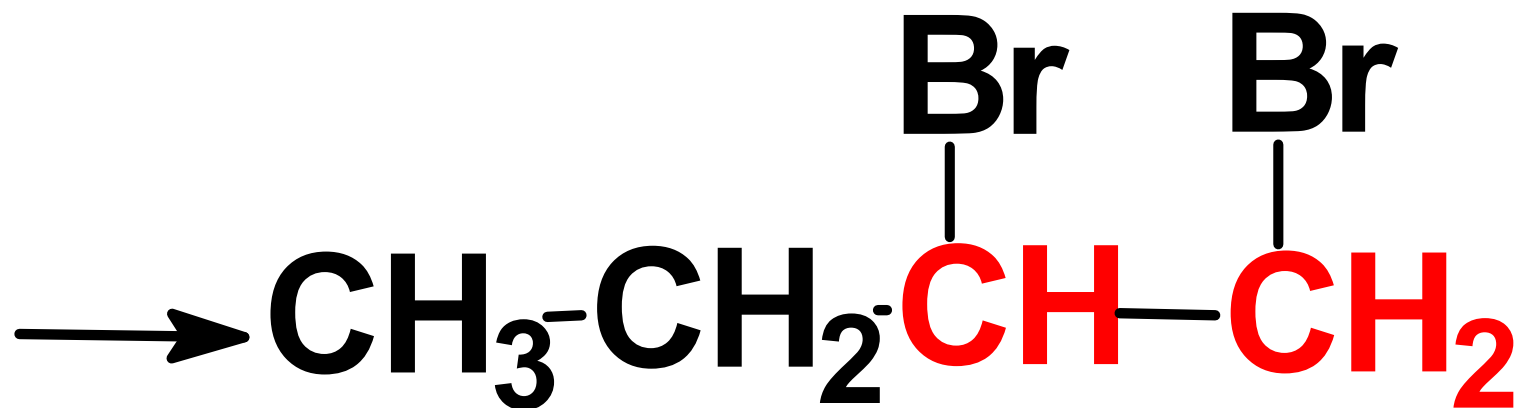
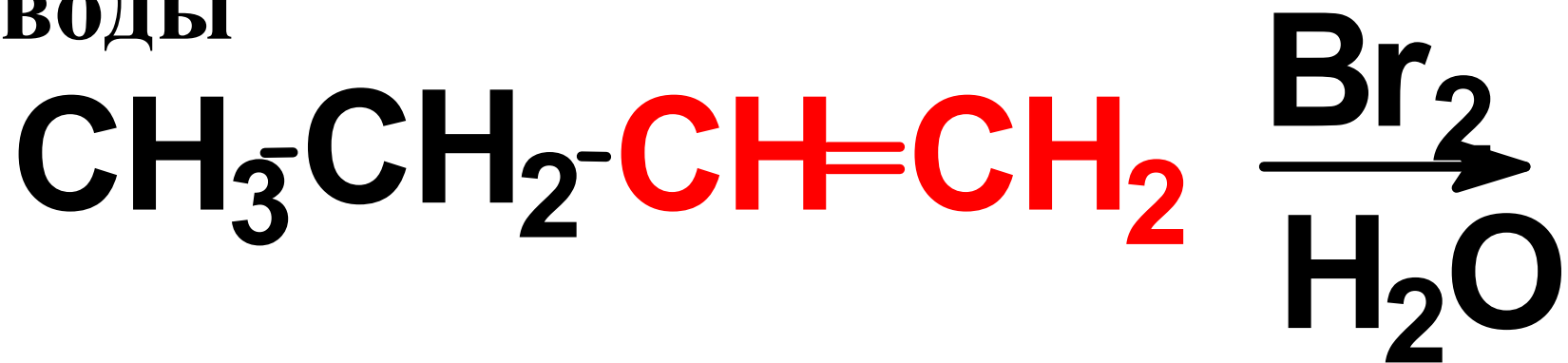
при присоединении галогеноводорода к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи.

**В условиях равновесия
реакция протекает в
направлении
образования в
лимитирующей стадии
более стабильного
карбокатиона**

б) Присоединение Br_2 –

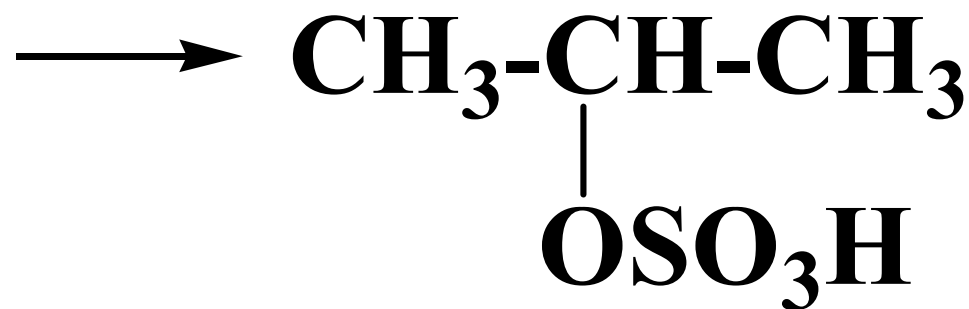
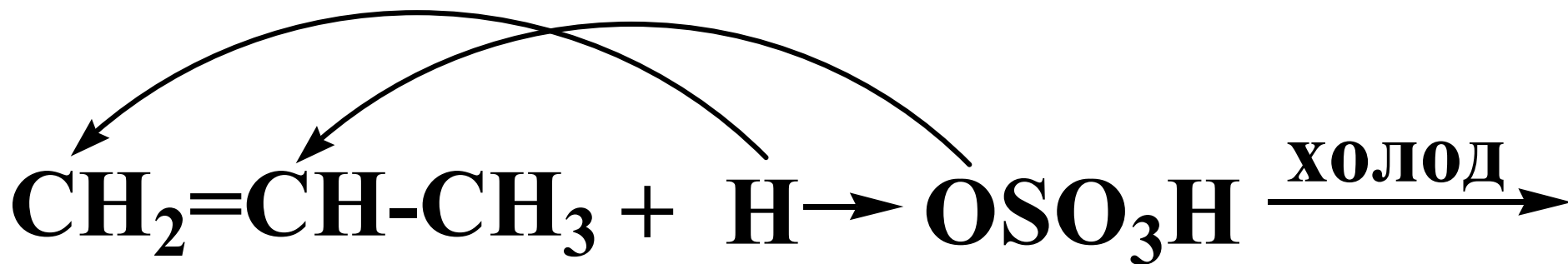
качественная реакция на кратную
связь – обесцвечивание бромной

ВОДЫ

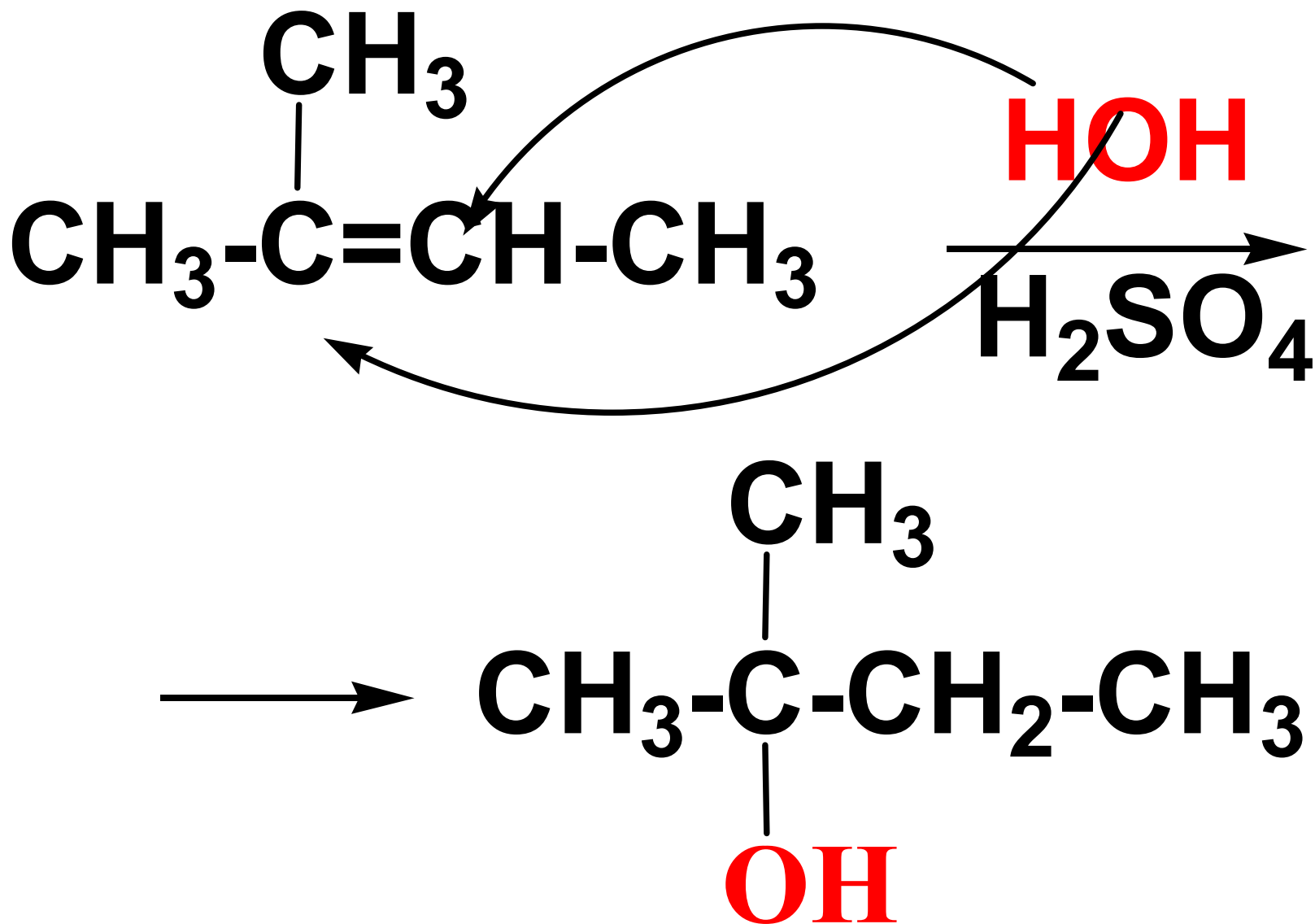




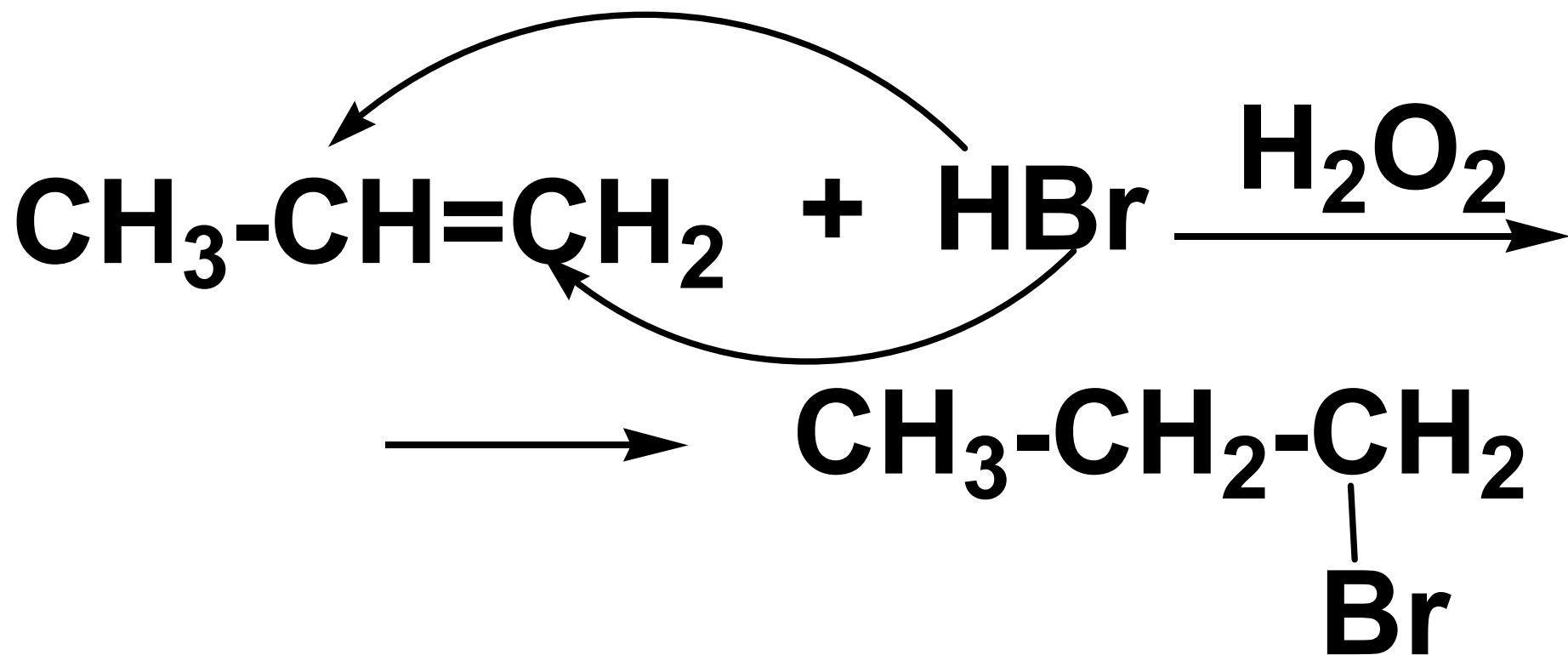
в) Присоединение H_2SO_4 :



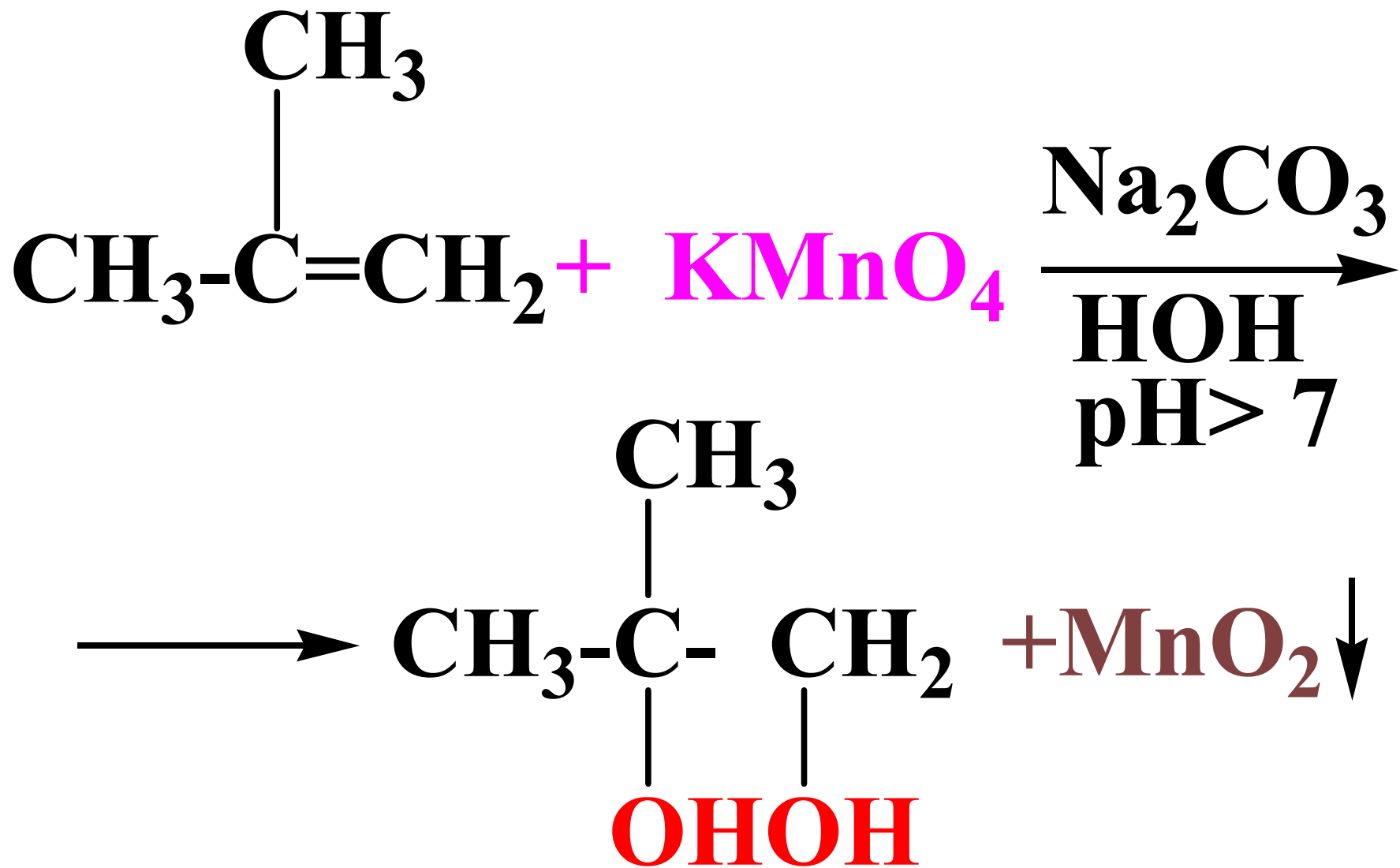
г) Присоединение H₂O:



2. Реакции присоединения A_R – против правила Марковникова



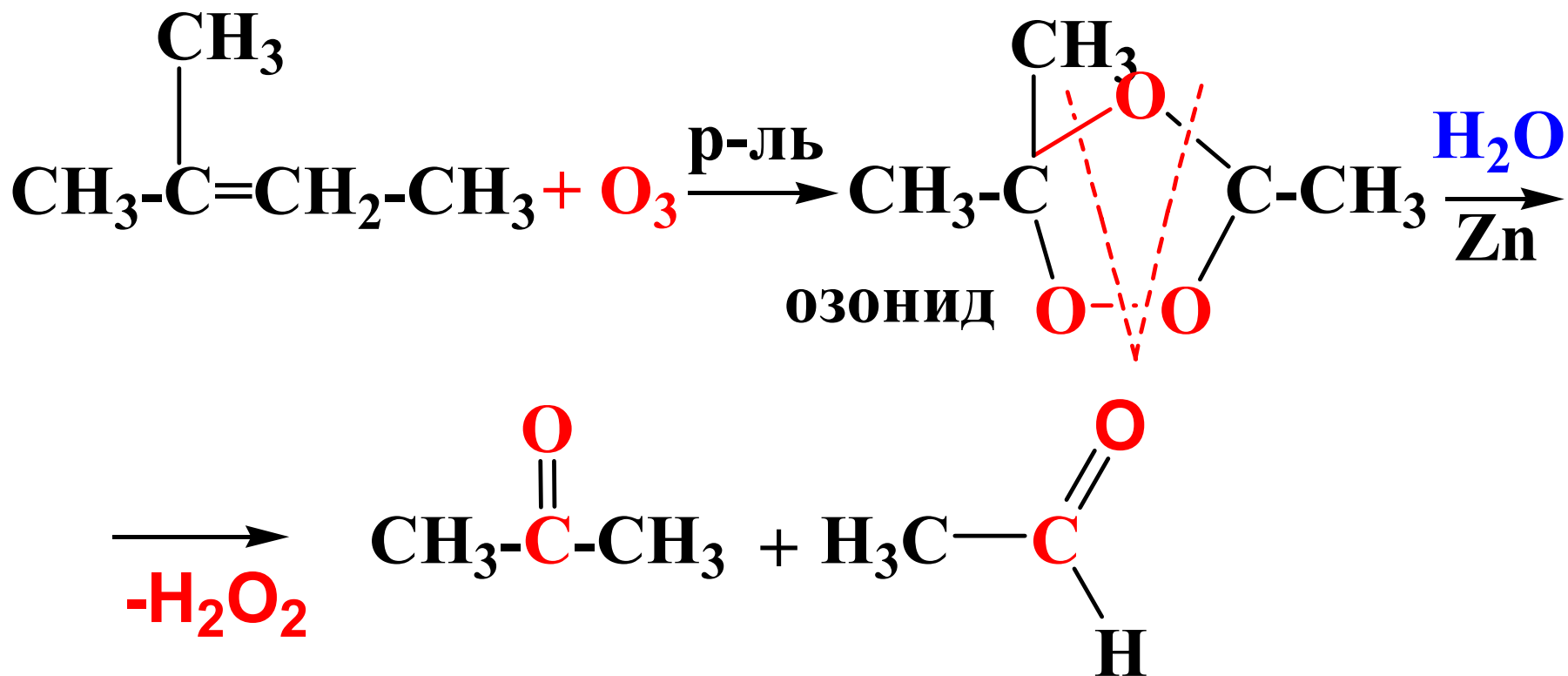
**3. Мягкое окисление
алкенов – качественная
реакция на кратную
связь – изменение
окраски раствора
перманганата калия
(реакция Вагнера)**



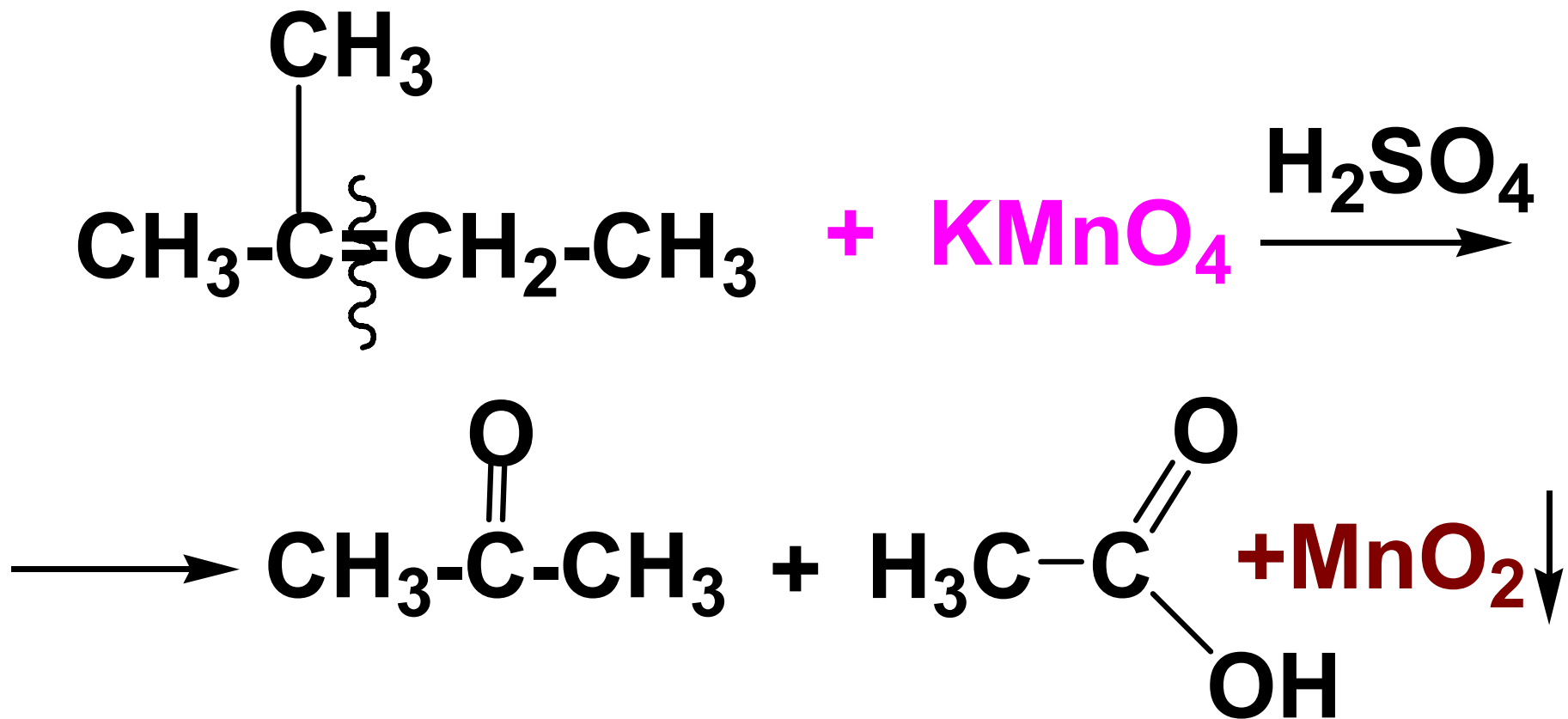


4. Жесткое окисление алкенов—

а) озонолиз (разрыв σ - и π -связей).

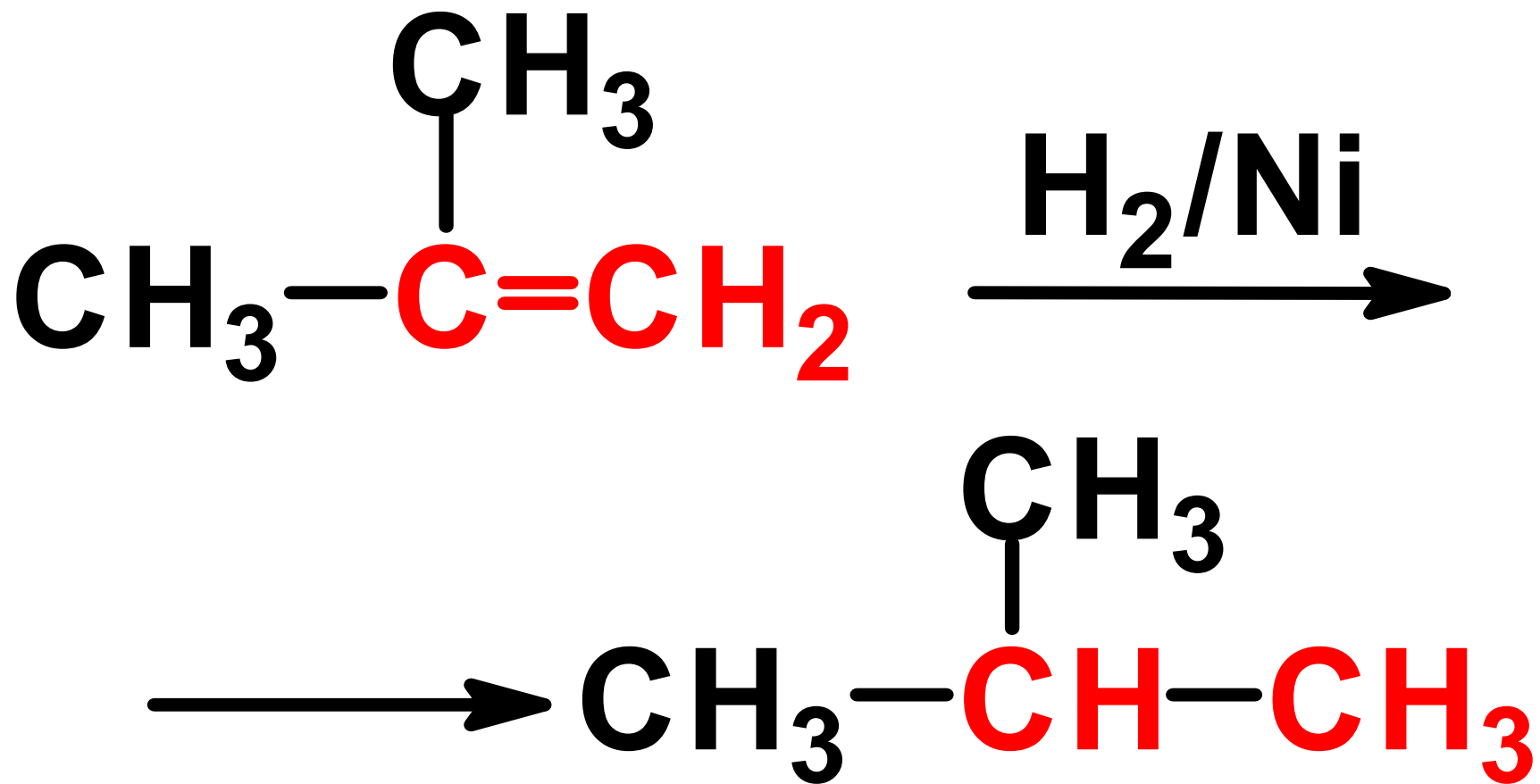


4. б) Жесткое окисление алкенов

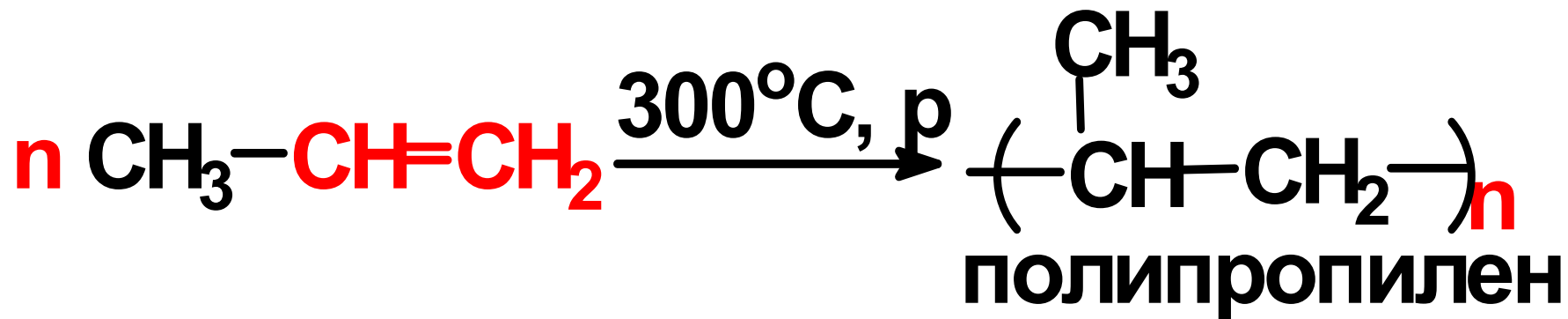
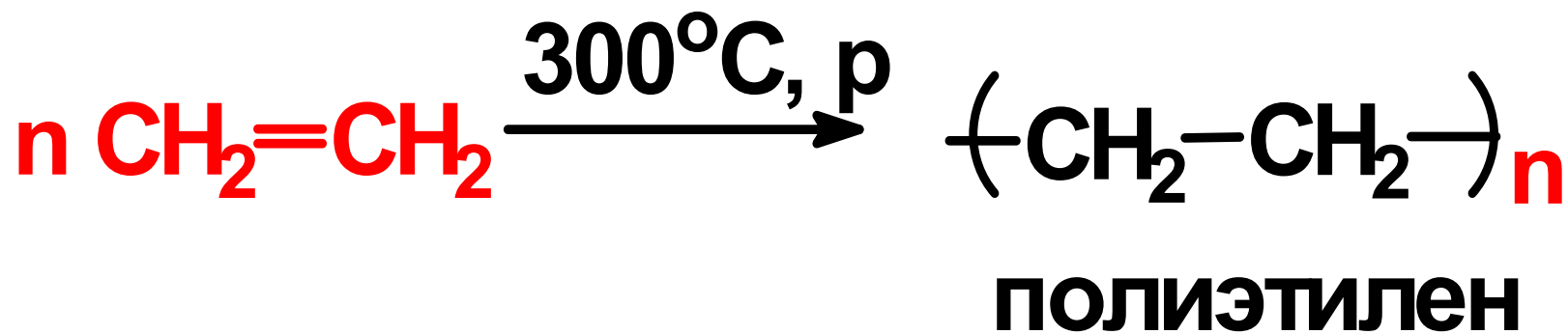


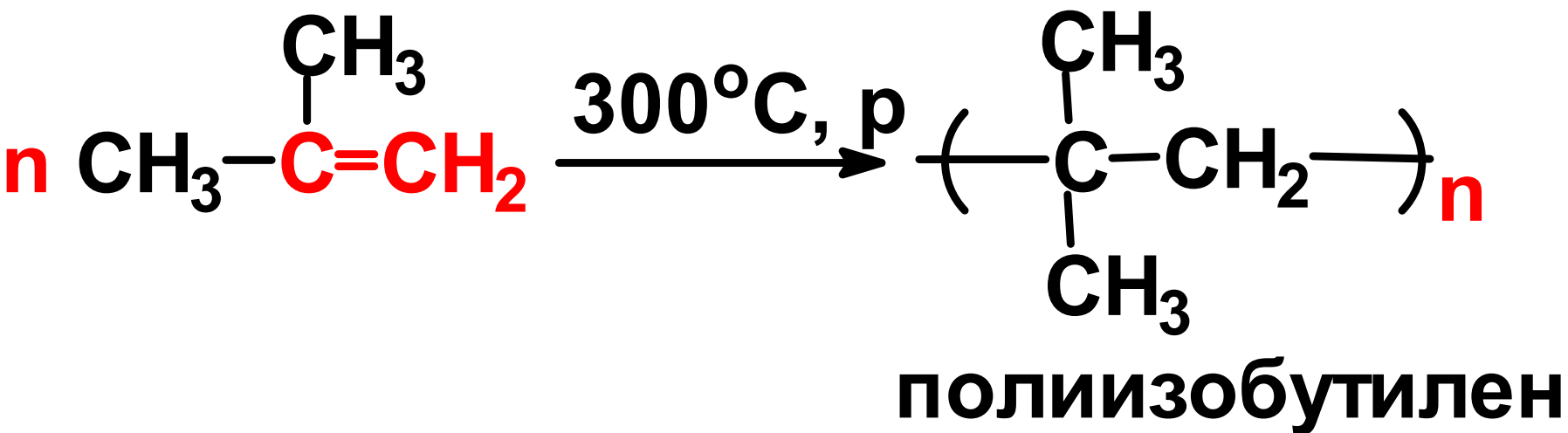
5. Восстановление (присоединение водорода) кратной связи в алкенах.

Восстанавливающие
реагенты: H_2/Ni (Pt, Pd-
катализаторы)



6. Полимеризация –
процесс образования
сложной молекулы
(полимера) путем
последовательного
присоединения целого числа
(n) простых молекул
(мономеров).





Применение алкенов

1. Этилен, пропилен и изобутилен – для производства **полиэтилена и пластмасс**
2. Этилен – для получения винилхлорида в производстве **ПВХ**
3. Этилен – **сварка и резка металлов**
4. Пропилен – в синтезе акрилонитрила, а из него реакцией полимеризации получают **ПАН**
5. Бутилен и изобутилен – исходное сырьё для синтеза **каучуков**