

E-mail: irkrav66@gmail.com

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Семинар-8.
Углеводороды. Алкены

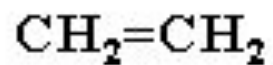
лектор:
проф. Рохин Александр
Валерьевич

Алкены

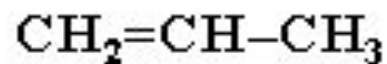
- (этиленовые углеводороды, олефины) - непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь.
- Общая формула ряда алкенов:



Простейшие представители



этилен
(этен)



пропилен
(пропен)

Этилен



Шаростержневая
модель



Масштабная модель
(полусферическая)

Пропилен

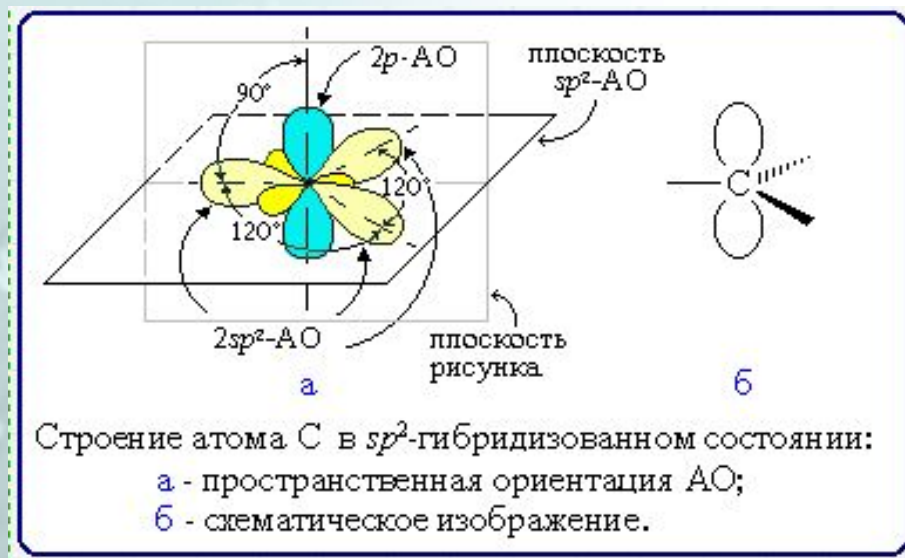


Алкены

- В отличие от предельных углеводородов, алкены содержат двойную связь $C=C$, которая осуществляется 4-мя общими электронами: $H_2C:::CH_2$.
- В образовании такой связи участвуют атомы углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии

Строение C=C связи

Каждый из атомов имеет по три $2sp^2$ -гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 120° , и одну негибридизованную $2p$ -орбиталь, расположенную под углом 90° к плоскости гибридных АО:

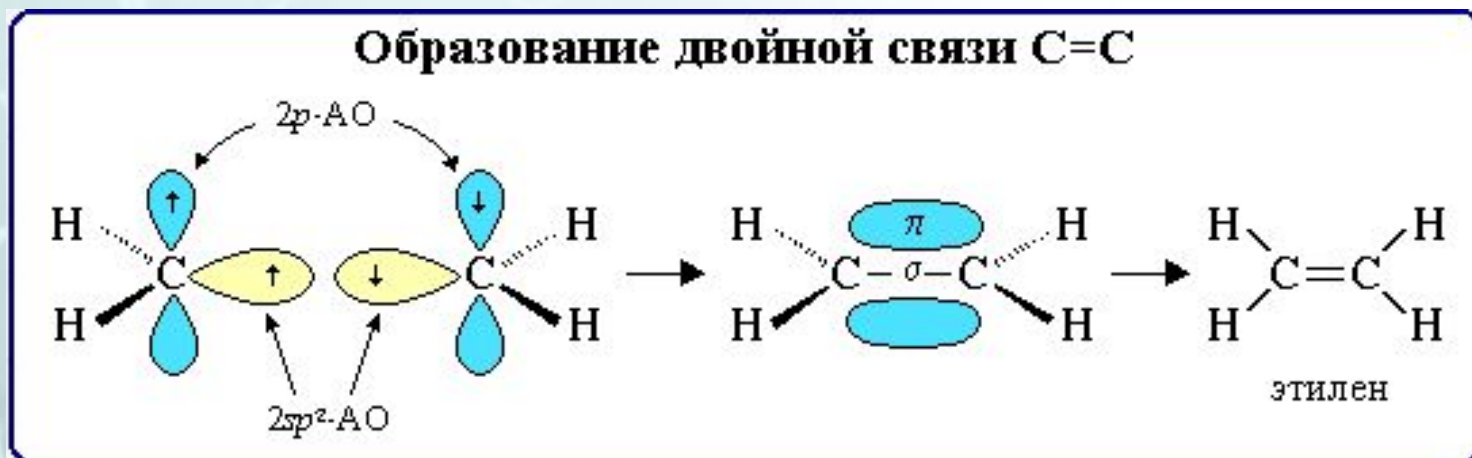


Строение C=C связи

- Двойная связь является сочетанием σ - и π -связей (хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность).
- σ -Связь возникает при осевом перекрывании sp^2 -гибридных орбиталей,
- π -связь - при боковом перекрывании p -орбиталей соседних sp^2 -гибридизованных атомов углерода.

Строение C=C связи

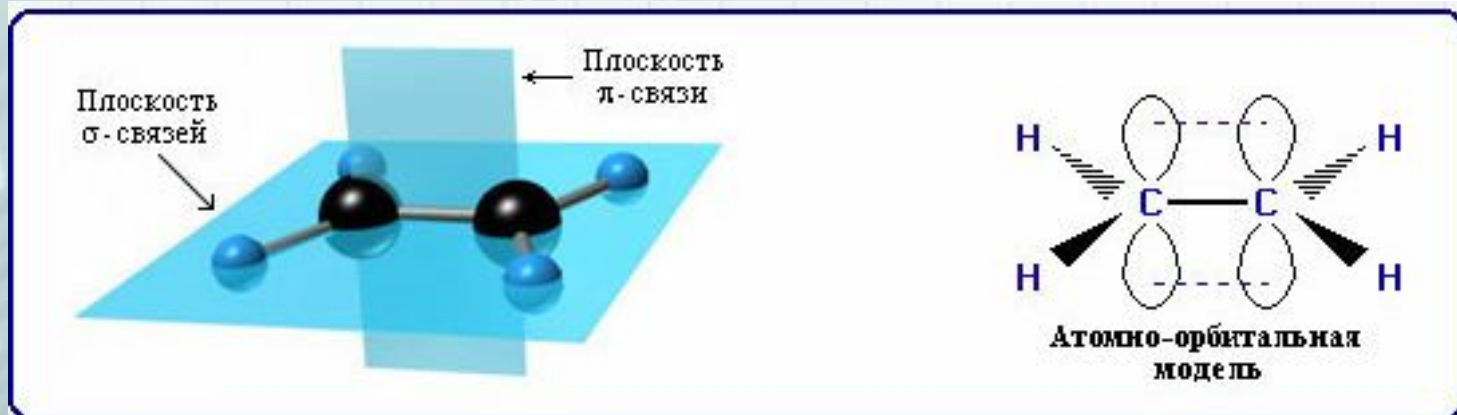
- Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой:



C=C σ -связь (перекрывание АО $2sp^2-2sp^2$) и π -связь ($2p_z-2p_z$);
C-H σ -связь (перекрывание $2sp^2$ -АО углерода и $1s$ -АО водорода).

Строение C=C связи

- σ -Связи, образуемые sp^2 -гибридными орбиталями, находятся в одной плоскости под углом 120° .
- Поэтому молекула этилена имеет плоское строение :



Номенклатура алкенов

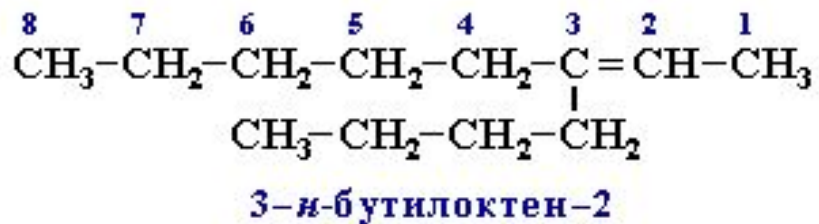
- названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (путем замены суффикса *-ан* на *-ен*):
- 2 атома C → этан → этен;
- 3 атома C → пропан → пропен
- Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь.

Номенклатура алкенов

- названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (путем замены суффикса *-ан* на *-ен*):
- 2 атома C → этан → этен;
- 3 атома C → пропан → пропен
- Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь.

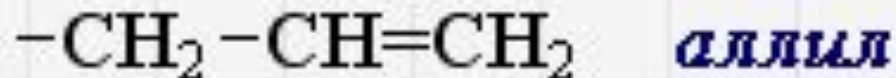
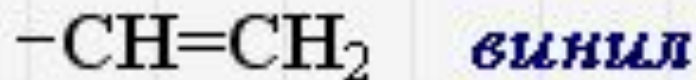
Номенклатура алкенов

- Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи.
- Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса -ен.
- Например:



Номенклатура алкенов

- В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкенов:



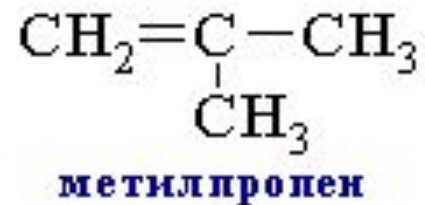
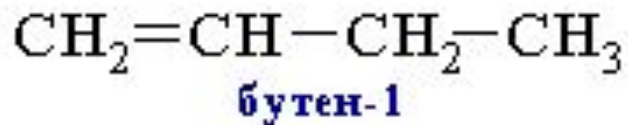
Номенклатура алкенов

Назовите следующие алкены:

- $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
|
 CH_3

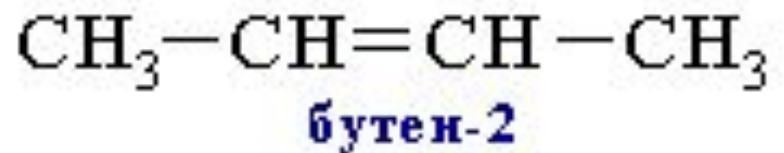
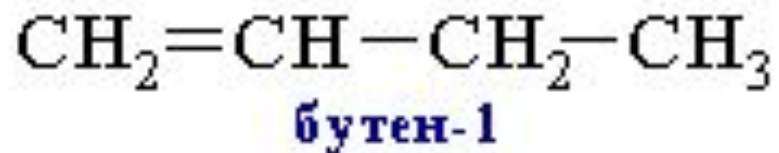
Структурная изомерия алкенов

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):



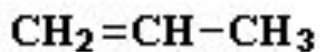
Структурная изомерия алкенов

2. Изомерия положения двойной связи (начиная с C_4H_8) :

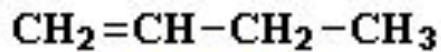


Структурная изомерия алкенов

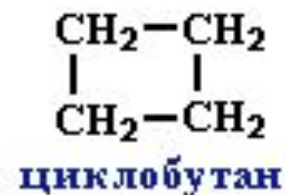
3. Межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C_3H_6 :



пропен

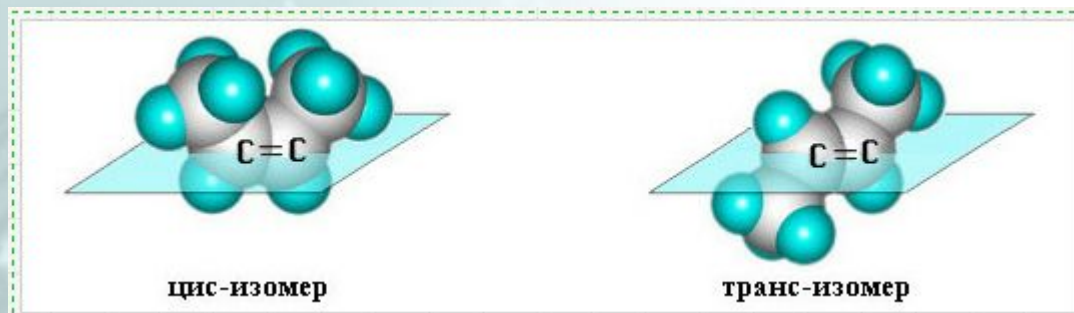


бутен-1



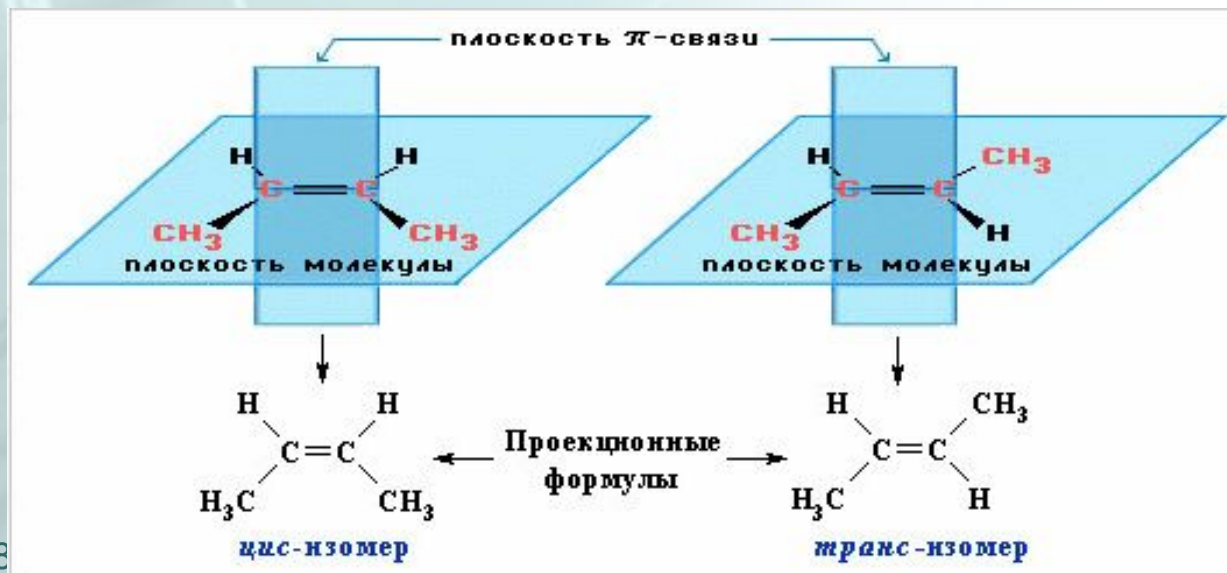
Пространственная изомерия алкенов

- Вследствие жесткой закреплённости атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется.
- Но становится возможной *цис-транс-*изомерия:



Пространственная изомерия алкенов

- в молекуле $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ группы CH_3 могут находиться либо по одну сторону от двойной связи в *цис*-изомере, либо по разные стороны в *транс*-изомере:



Свойства алкенов

Физические свойства алкенов
изменяются в гомологическом ряду:

- от C_2H_4 до C_4H_8 - газы,
- начиная с C_5H_{10} - жидкости,
- с $C_{18}H_{36}$ - твердые вещества.
- Алкены практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях

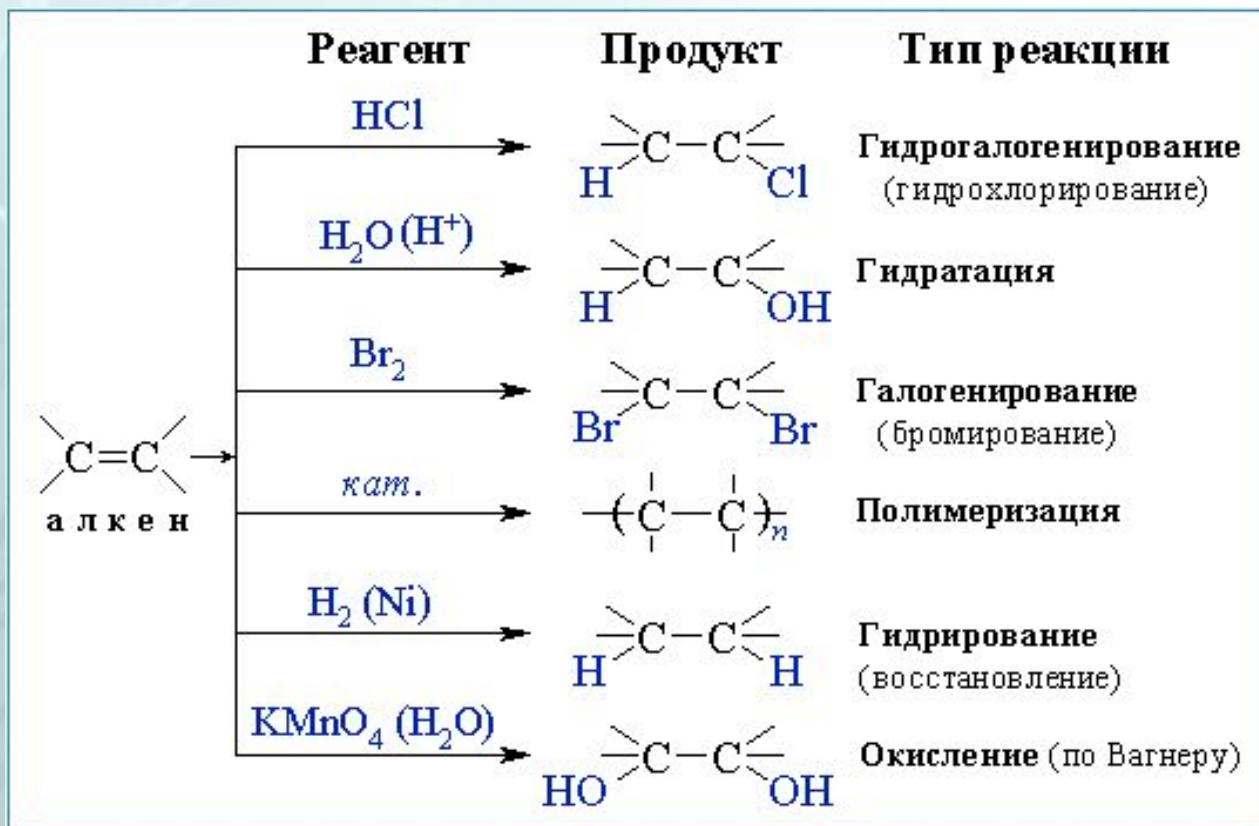
Свойства алкенов

Химические свойства алкенов определяются строением и свойствами двойной связи $C=C$, которая значительно активнее других связей в молекулах этих соединений.

Алкены химически более активны, чем алканы.

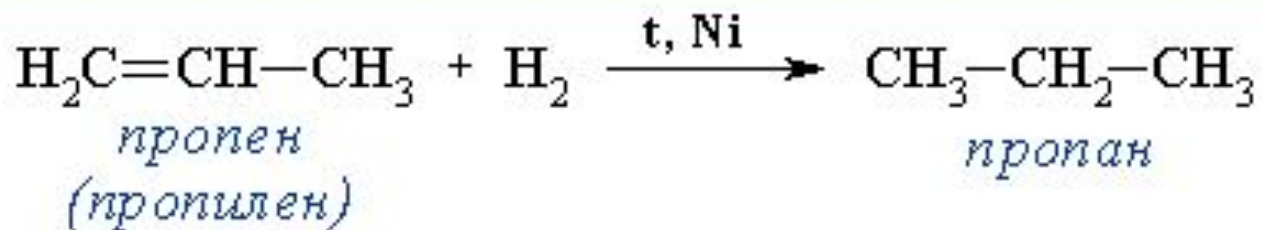
Реакции присоединения

- Алкены вступают в реакции с различными соединениями:



Гидрирование (присоединение водорода)

- Алкены взаимодействуют с водородом при нагревании в присутствии металлов Pt, Pd или Ni:



Гидрирование (присоединение водорода)

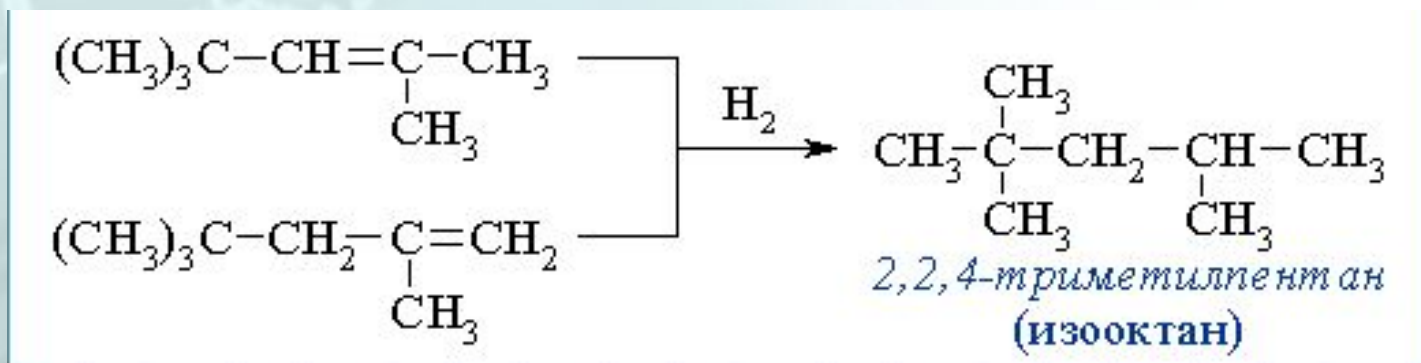
- Присоединение водорода к атомам углерода в алкенах приводит к понижению степени их окисления:



- Поэтому гидрирование алкенов относят к реакциям восстановления.

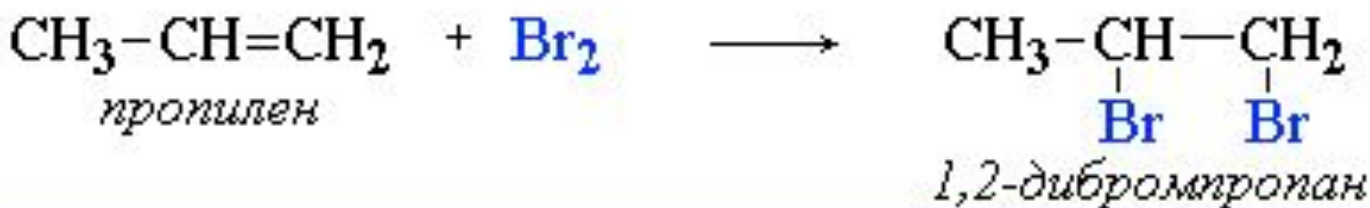
Гидрирование (присоединение водорода)

- Эта реакция используется в промышленности для получения высокооктанового топлива:



Галогенирование (присоединение галогенов)

- Присоединение галогенов по двойной связи C=C происходит легко в обычных условиях (при комнатной температуре, без катализатора):



- Эти реакции протекают по механизму электрофильного присоединения

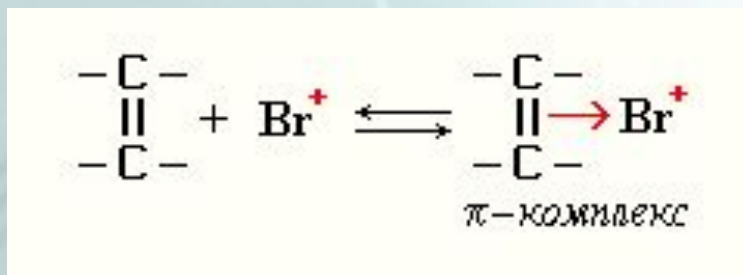
Механизм электрофильного присоединения галогена к алкенам

- Электрофильные ("любящие электроны") реагенты, это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне (H^+ , CH_3^+ , Br^+ , Cl^+ , NO_2^+ , $AlCl_3$ и т.п.) :



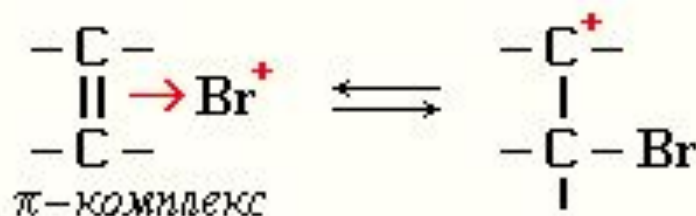
Механизм электрофильного присоединения галогена к алкенам

- Механизм присоединения протекает в три стадии:
- *Стадия 1*: образование π -комплекса. p -Электронное облако двойной связи $C=C$ взаимодействует с электрофилом, например, с катионом брома (Br^+):



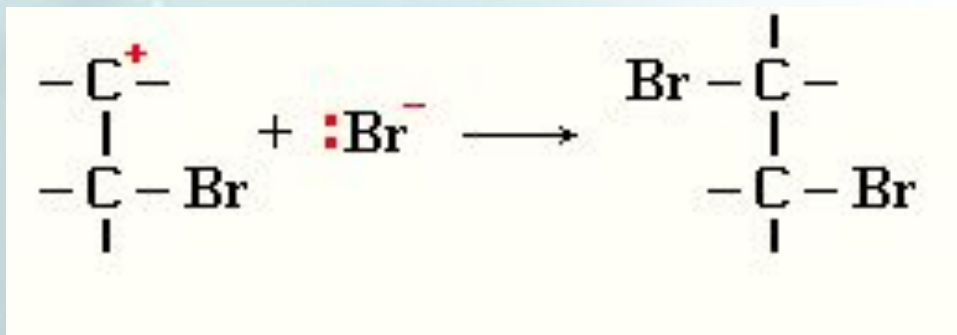
Механизм электрофильного присоединения галогена к алкенам

- Стадия 2 (лимитирующая): образование карбокатиона. Электрофил (Br^+) присоединяется к одному из атомов углерода за счет электронной пары π -связи.
- На втором углеродном атоме, лишенном связывающих p -электронов, появляется положительный заряд:



Механизм электрофильного присоединения галогена к алкенам

- Стадия 3: взаимодействие карбокатиона с анионом Br^- , образовавшемся при диссоциации HBr (или Br_2), которое приводит к продукту реакции:



Механизм электрофильного присоединения галогена к алкенам)

- Изменение энергии на различных стадиях реакции:



I, II, III - переходные состояния стадий 1, 2 и 3

Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

- Реакция идет по механизму электрофильного присоединения с гетеролитическим разрывом связей.
- Электрофилом является протон H^+ в составе молекулы галогеноводорода HX (X - галоген):



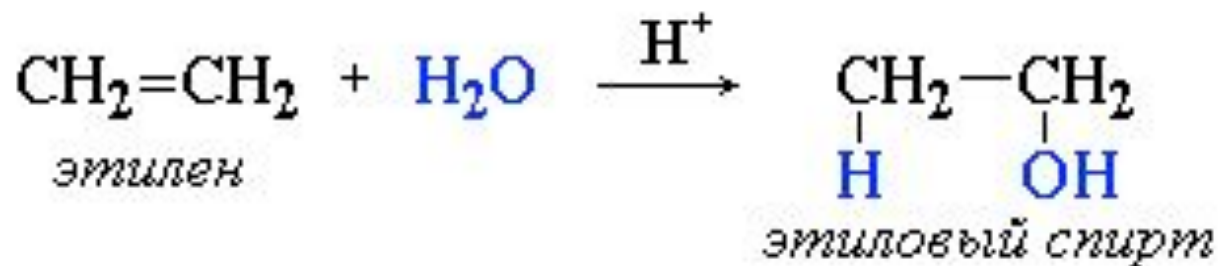
Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

- Механизм реакции протекает в три стадии:



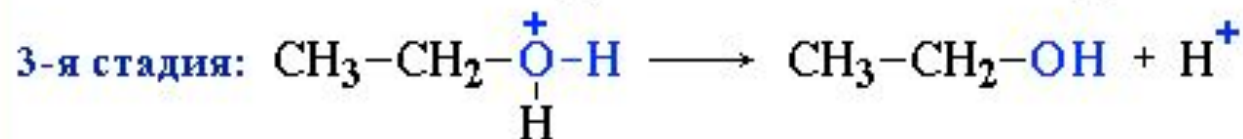
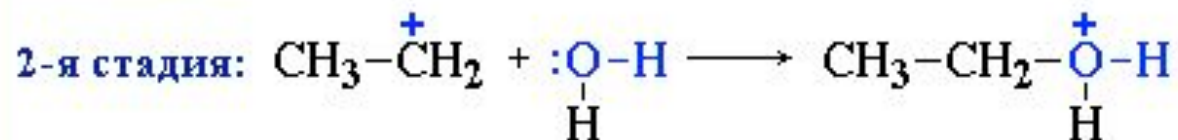
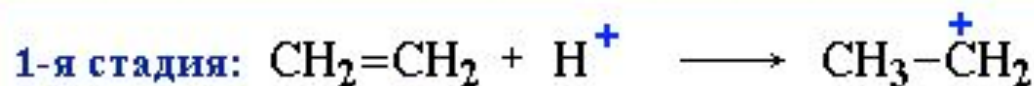
Гидратация (присоединение воды)

- Гидратация происходит в присутствии минеральных кислот по механизму электрофильного присоединения:



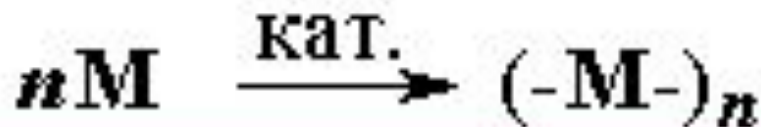
Гидратация (присоединение воды)

- Реакция происходит в присутствии минеральных кислот (донора H^+) по механизму электрофильного присоединения:



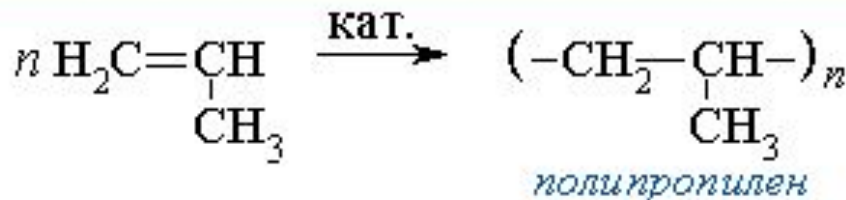
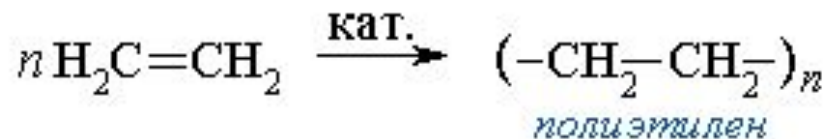
Полимеризация алкенов

- 1. Полимеризация – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) по схеме:



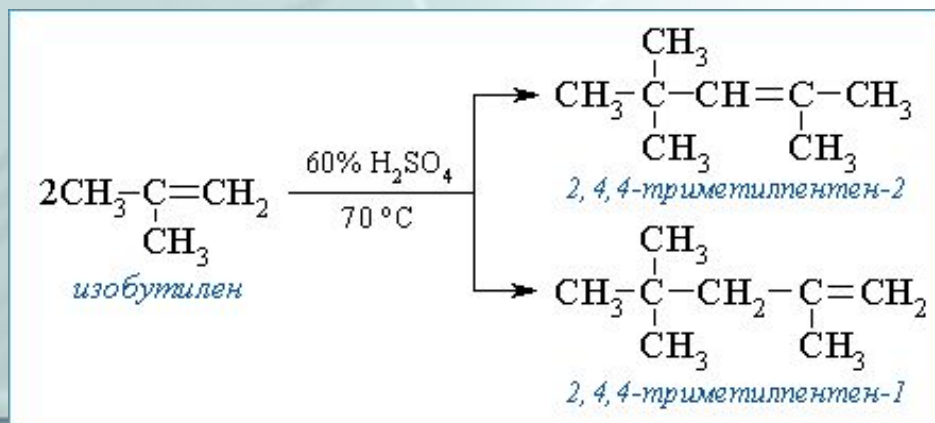
Полимеризация алкенов

- Число n называется степенью полимеризации. Реакции полимеризации алкенов идут в результате присоединения по кратным связям:



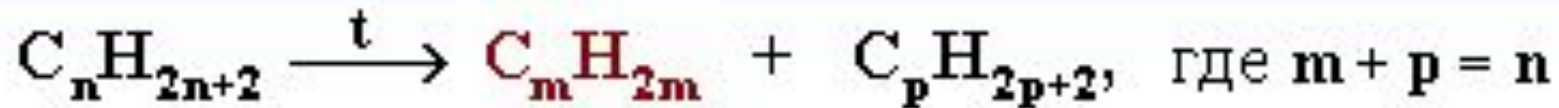
Полимеризация алкенов

- 2. Димеризация алкенов - образование димера в результате реакции присоединения.
- В присутствии минеральной кислоты (донора протона H^+) происходит присоединение протона по двойной связи:

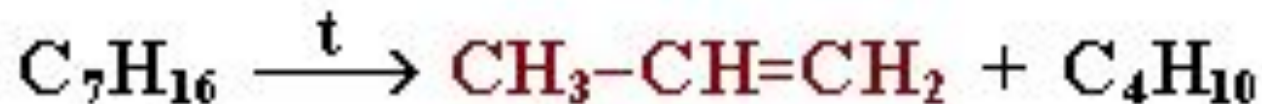


Получение алкенов

■ I. Крекинг алканов:



■ например:

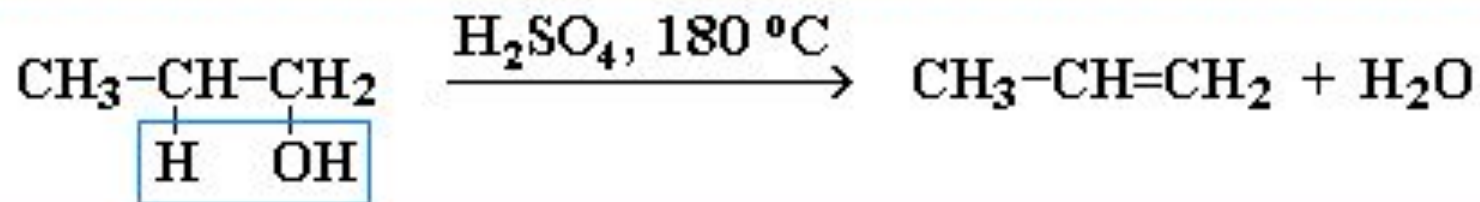


Получение алкенов

- II. Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π -связи двух типов:
 - дегидратация
 - дегидрогалогенирование

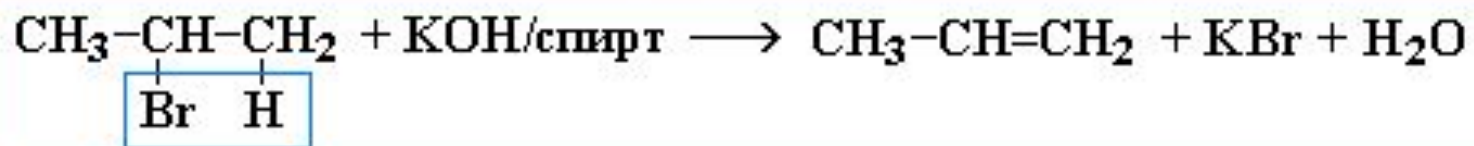
Получение алкенов

- II. Отщепление :
 - дегидратация (при температуре менее 150°С в присутствии водоотнимающих реагентов)



Получение алкенов

- II. Отщепление :
 - Дегидрогалогенирование (Дегидрогалогенирование моногалогеналканов при действии спиртового раствора щелочи)

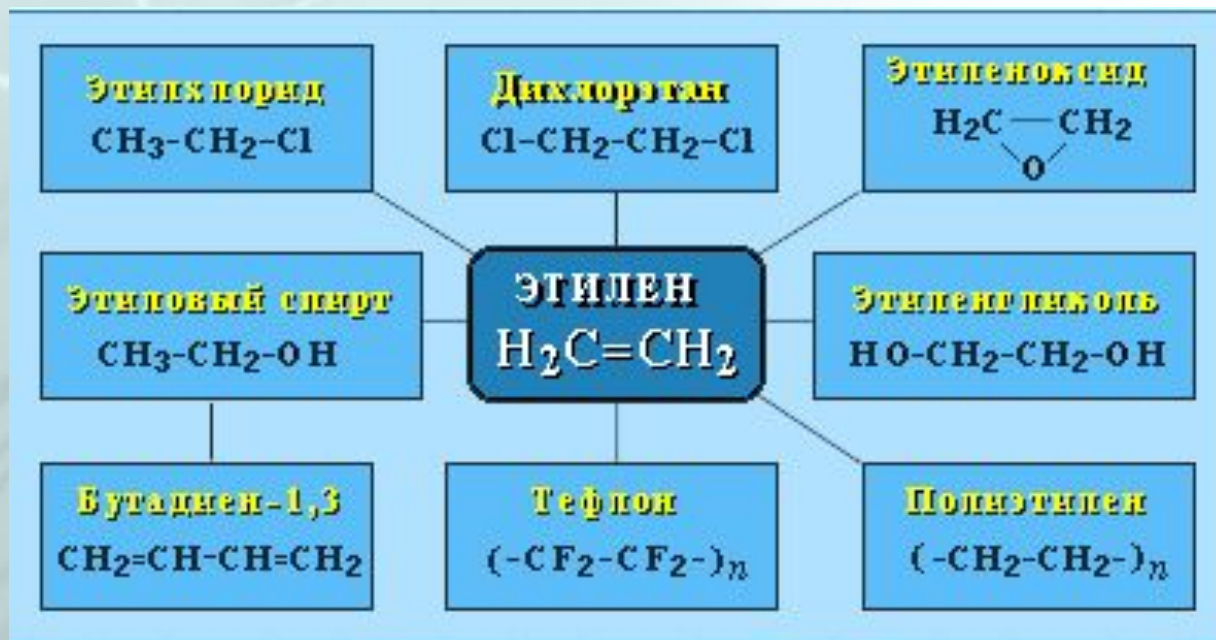


Применение алкенов

- Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ

Применение алкенов

- Этилен (этен) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ используется для получения многих органических соединений.

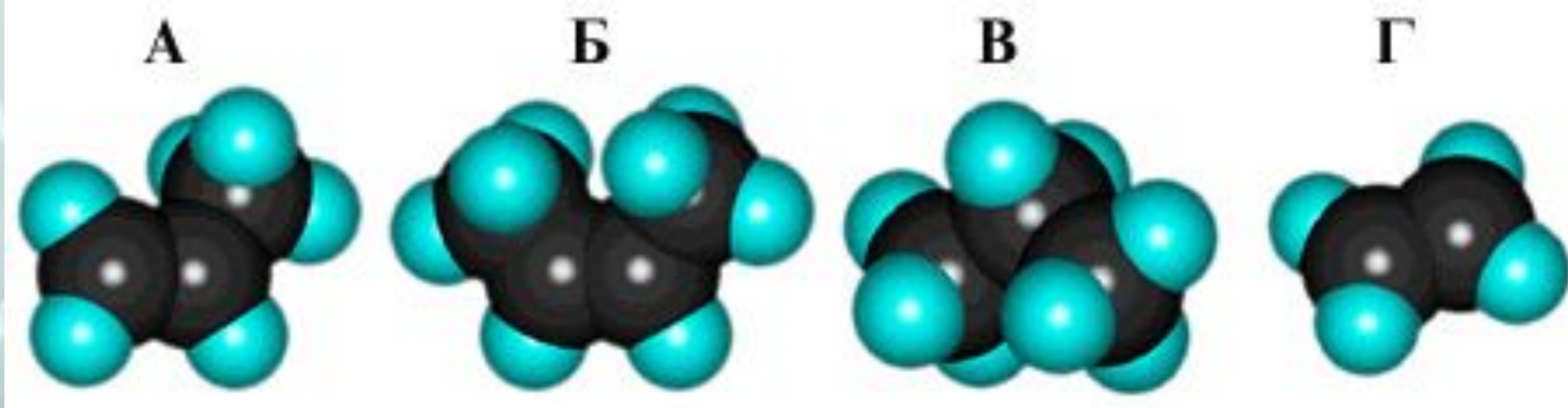


Применение алкенов

- Пропилен (пропен) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и бутилены (бутен-1 и бутен-2) используются для получения спиртов и полимеров.
- Изобутилен (2-метилпропен) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ применяется в производстве синтетического каучука.

1. Контрольная работа

1. Какие модели соответствуют молекулам алкенов?



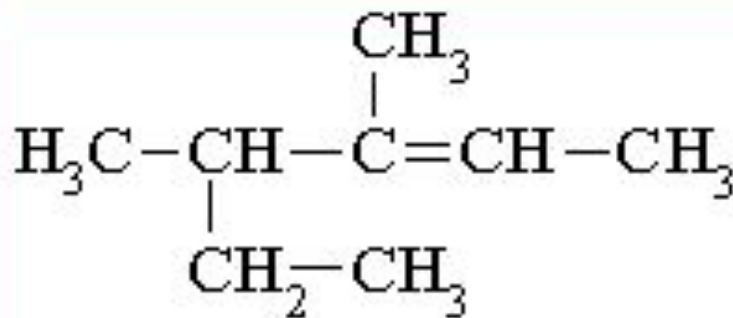
2. Контрольная работа

Дайте названия следующих алкенов, полученных из алканов:

- пропан
- декан
- октан
- этан
- пентан
- гексан

3. Контрольная работа

Назовите соединение:



Ответ 1: 3-метил-4-этилпентен-2

Ответ 2: 3-метил-2-этилпентен-3

Ответ 3: 3,4-диметилгексен-2

Ответ 4: 2-этил-3-метилпентен-2

4. Контрольная работа

Сколько изомерных алкенов соответствует формуле C_4H_8 ?

Ответ 1: изомеров нет

Ответ 2: два

Ответ 3: три

Ответ 4: четыре

5. Контрольная работа

Двойная связь является сочетанием . . .

Ответ 1: двух σ -связей

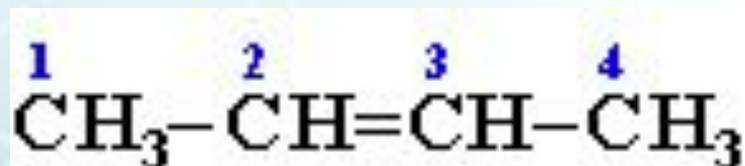
Ответ 2: двух π -связей

Ответ 3: одной σ -связи и одной π -связи

Ответ 4: ионной связи и ковалентной
связи

6. Контрольная работа

Какова гибридизация атомов углерода в молекуле алкена:



Ответ 1: 1 и 4 - sp^2 , 2 и 3 - sp^3

Ответ 2: 1 и 4 - sp^3 , 2 и 3 - sp^2

Ответ 3: 1 и 4 - sp^3 , 2 и 3 - sp

Ответ 4: 1 и 4 - не гибридизованы, 2 и 3 - sp^2

7. Контрольная работа

Наиболее характерными реакциями алкенов являются:

Ответ 1: реакции замещения

Ответ 2: реакции присоединения

Ответ 3: реакции разложения