

# **Ненасыщенные (непредельные) углеводороды**

## **Алкены (олефины)**

**Алкенами** или **олефинами** называются органические соединения, молекулы которых содержат углеродные атомы, затрачивающие на соединение с соседним углеродным атомом две валентности. Остальные валентности насыщены атомами водорода.

Количество водородных атомов в молекулах алкенов значительно меньше атомов водорода в молекулах алканов, поэтому данный класс соединений относится к ненасыщенным углеводородам.

Общая формула:  $C_nH_{2n}$

# I. Номенклатура и изомерия алкенов

## 1. Эмпирическая номенклатура (тривиальная)

$C_2H_4$  – этилен

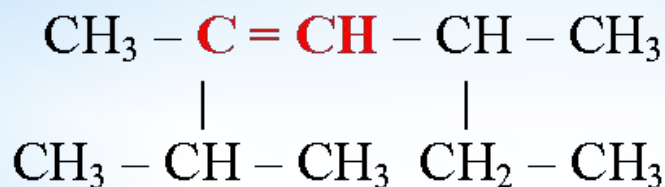
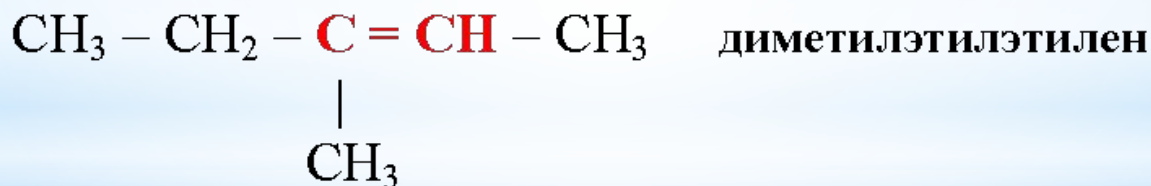
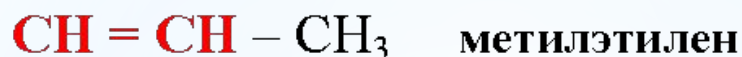
$C_3H_6$  – пропилен

$C_4H_8$  – бутилен

$C_5H_{10}$  – амилен

## 2. Рациональная номенклатура

За основу принимают родоначальник этого ряда – **этилен**.  
Остальные же соединения рассматривают, как **алкилзамещенные этилена**, обозначая положения заместителей словами **симметричный** и **несимметричный**, либо символами  **$\alpha$**  или  **$\beta$** .

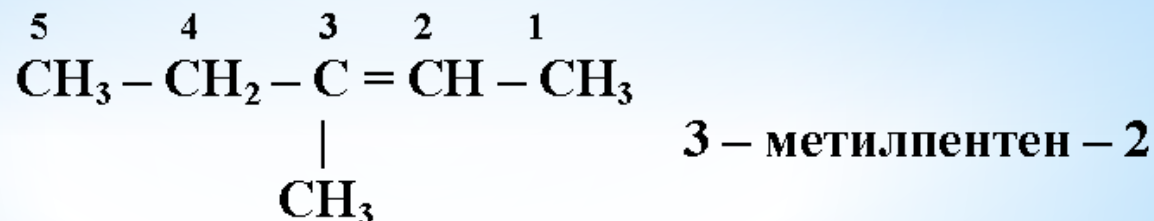
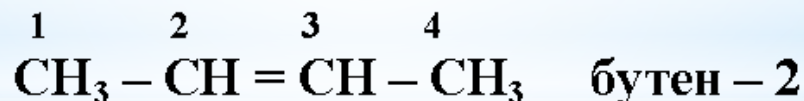
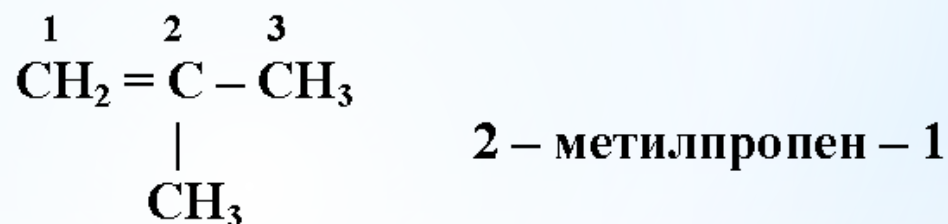


метилизопропил-втор-бутилэтилен

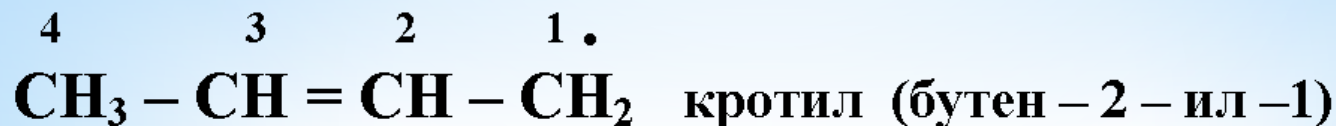
### 3. Систематическая номенклатура (IUPAC)

По систематической номенклатуре выбираем самую длинную цепь, несущую **двойную связь**.

Цепь нумеруем со стороны, к которой ближе расположена двойная связь, и называем углеводород соответствующей длины, изменяя в названии алкана окончание **-ан** на **-ен**.

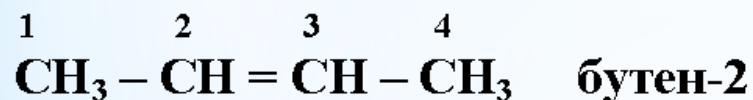
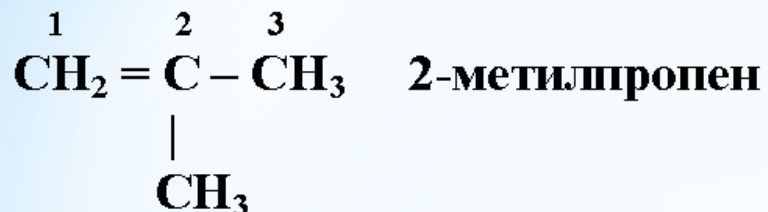


## Простейшие алкены образуют следующие одновалентные радикалы

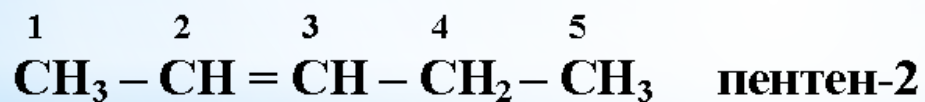


## Изомерия алкенов связана:

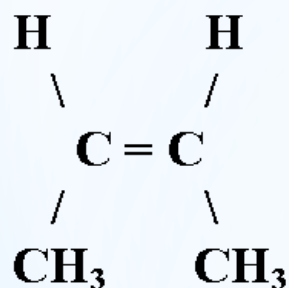
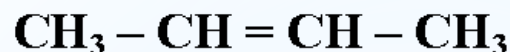
### 1. Со строением углеводородной цепи:



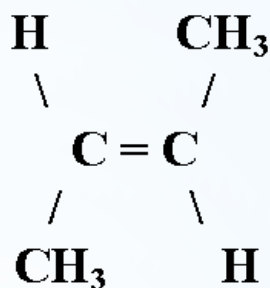
### 2. С положением ненасыщенной связи:



3. С расположением заместителей в пространстве (геометрическая цис-, транс-изомерия):



цис-изомер



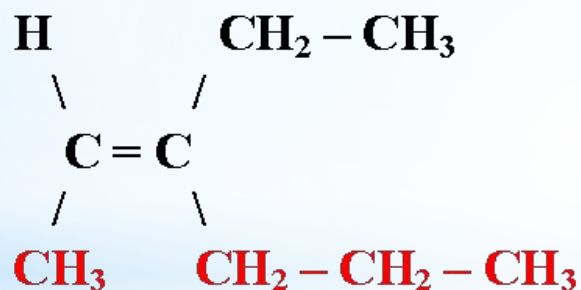
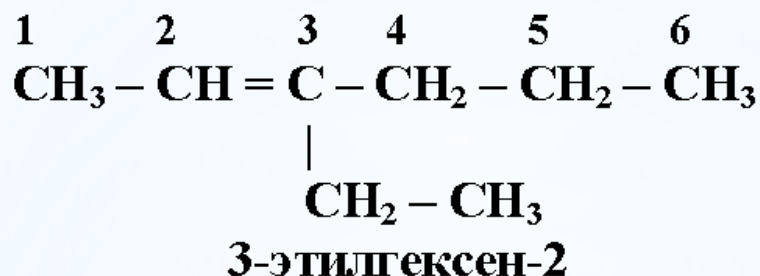
транс-изомер

**Цис** – изомерами называются молекулы, в которых имеются одинаковые атомы или группы атомов, находящиеся по одну сторону от двойной связи.

Если одинаковые атомы или группы атомов находятся по разные стороны от двойной связи, то это – **транс** изомеры.

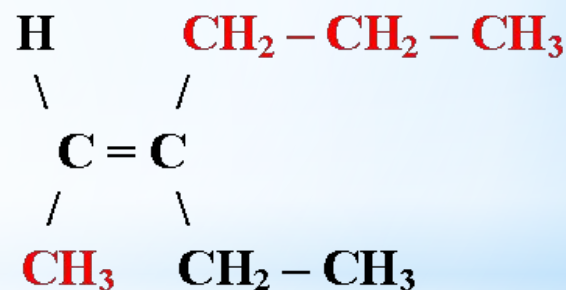


Если все заместители в алкене различные, то выбирают старший заместитель (тот у которого атом, ближайший к двойной связи, имеет большую атомную массу):



цис-изомер

цис-3-этилгексен-2



транс-изомер

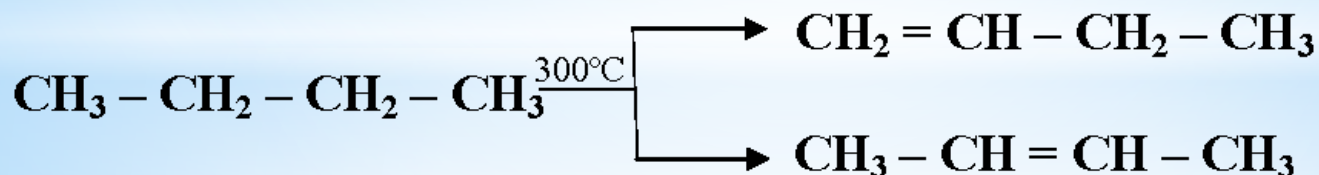
транс-3-этилгексен-2

## **II. Способы получения алкенов**

# 1. Промышленные способы получения этиленовых углеводородов:

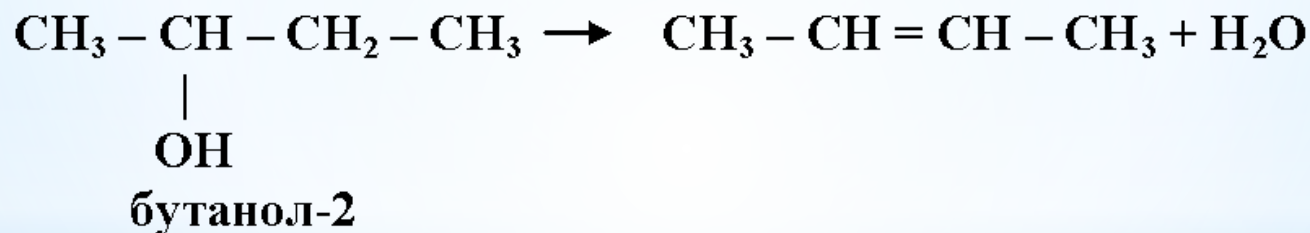
1) Крекинг и пиролиз предельных углеводородов (низшие газообразные алканы).

2) Дегидрирование алканов (катализаторы: Pt, Pd, Ni.):



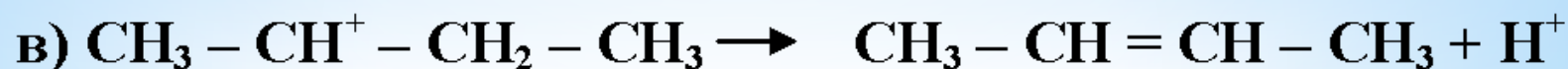
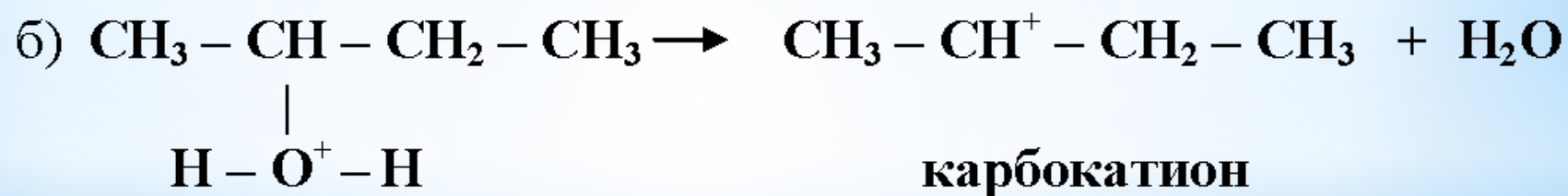
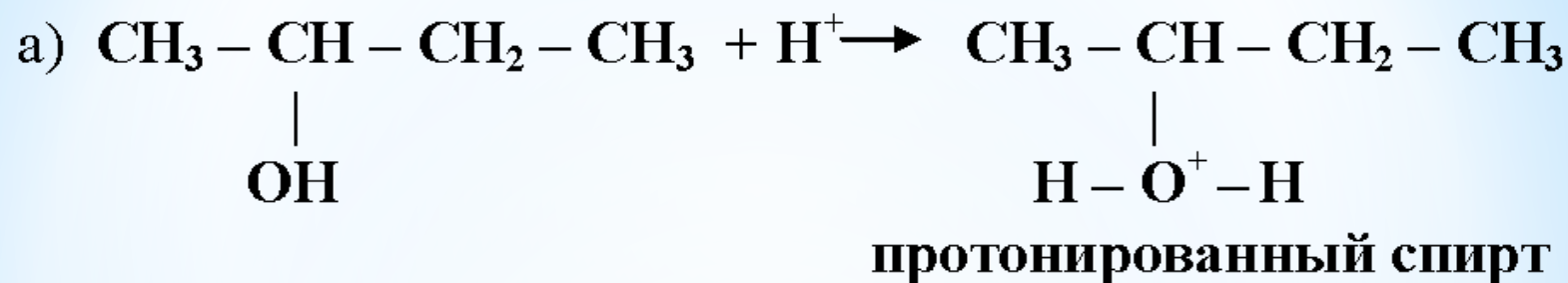
## 2. Лабораторные способы получения этиленовых углеводородов:

1) Дегидратация спиртов в присутствии катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



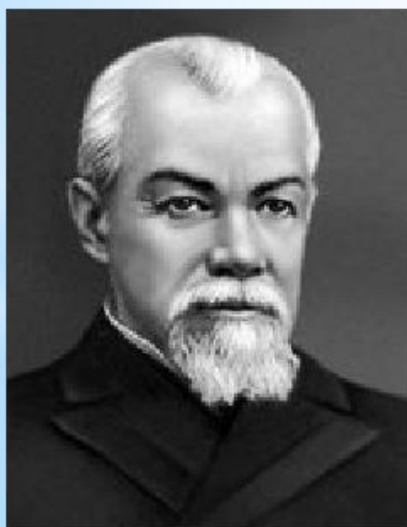
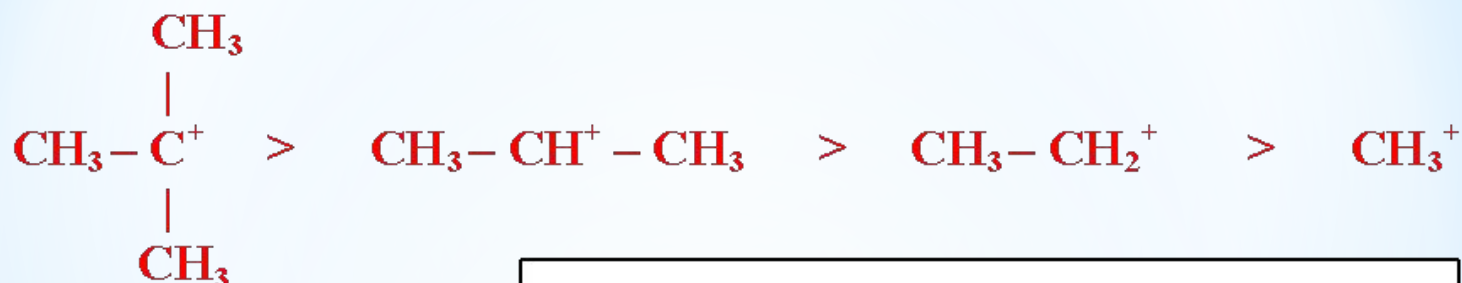


## Механизм реакции:



# $H^+$ выделяется в соответствии с рядом устойчивости карбокатионов

## Ряд устойчивости карбокатионов :

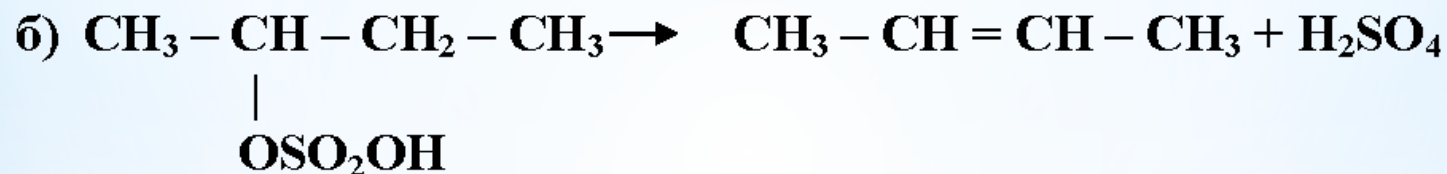
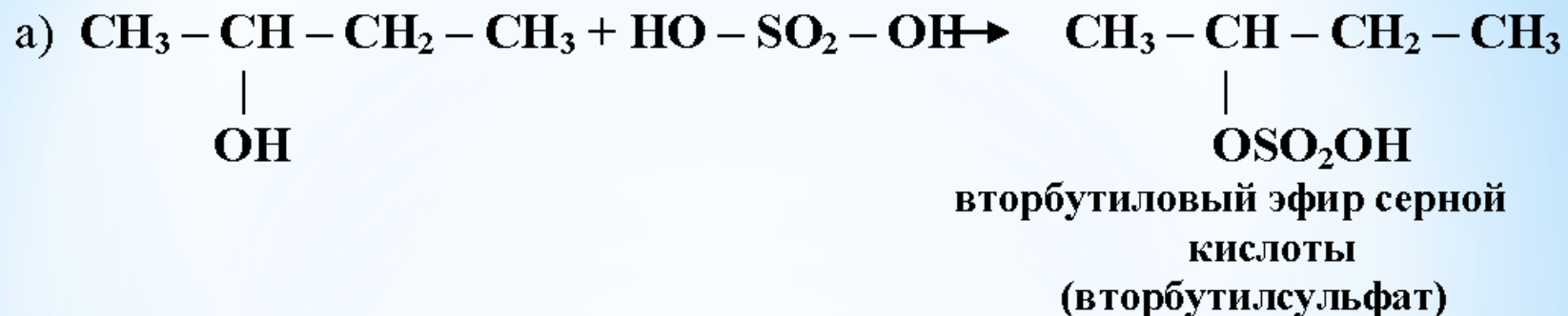


А. М. Зайцев

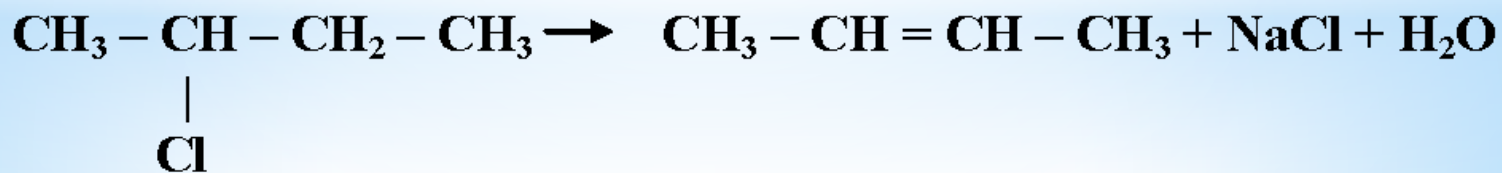
### Правило Зайцева

Водород отщепляется предпочтительно от соседнего, наименее гидрогенизированного атома углерода, стоящего рядом с углеродом, несущим галоген или гидроксильную группу .

## 2) Серноокислотная дегидратация

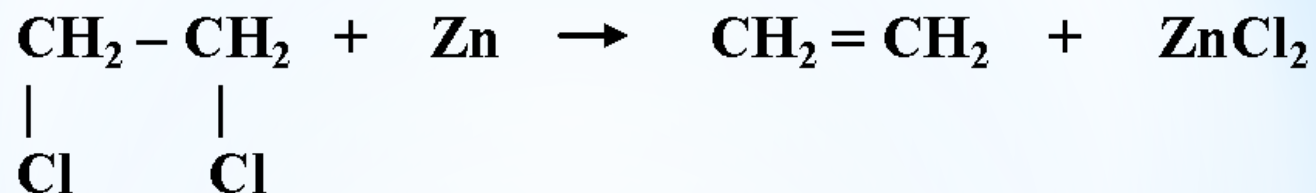


## 3) Дегидрогалогенирование

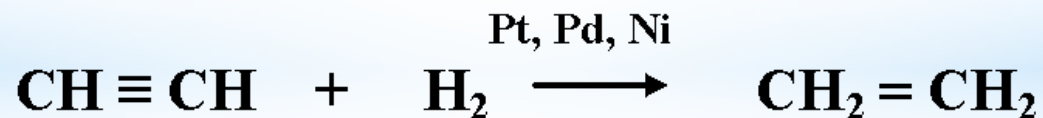




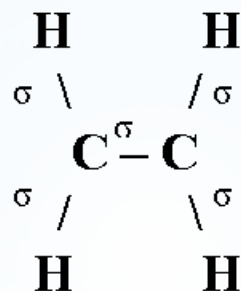
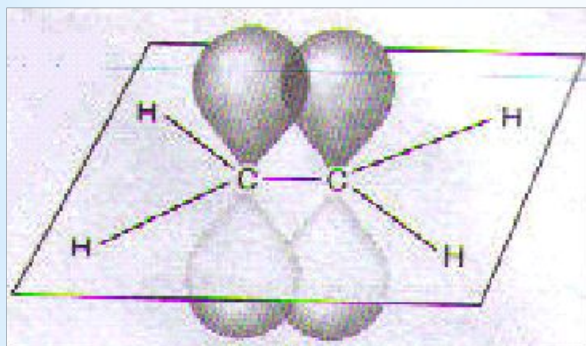
#### 4) Дегалогенирование дигалогенопроизводных:



#### 5) Реакция гидрирования алкинов:



### III. Строение этиленовых углеводородов



$sp^2$  – гибридизация

Длина связи – 0,134 нм.

Валентный угол равен  $120^\circ$

Энергия  $\sigma$  – связи – 350 кДж/моль.

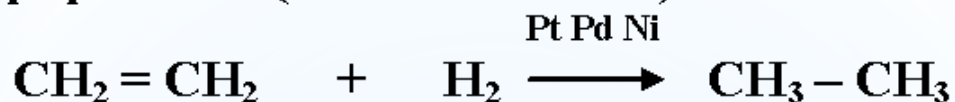
Энергия  $\pi$  – связи – 257,1 кДж/моль.

## IV. Химические свойства этиленовых углеводородов

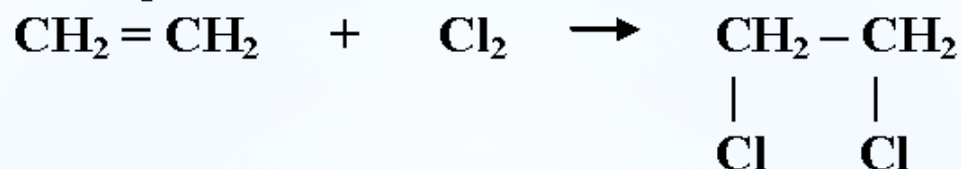


# 1. Реакции присоединения (расщепление $\pi$ – связи)

## 1) Гидрирование (восстановление):

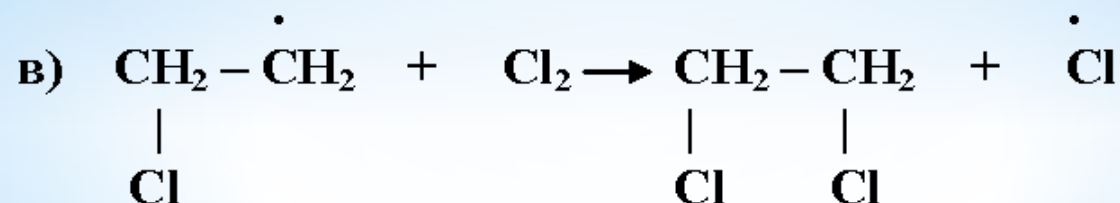
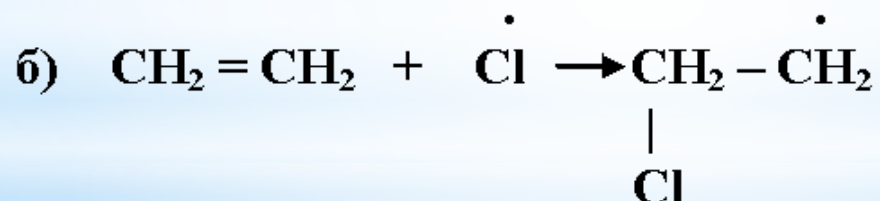
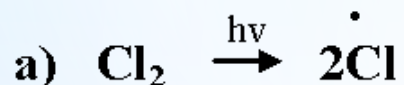


## 2) Галогенирование:

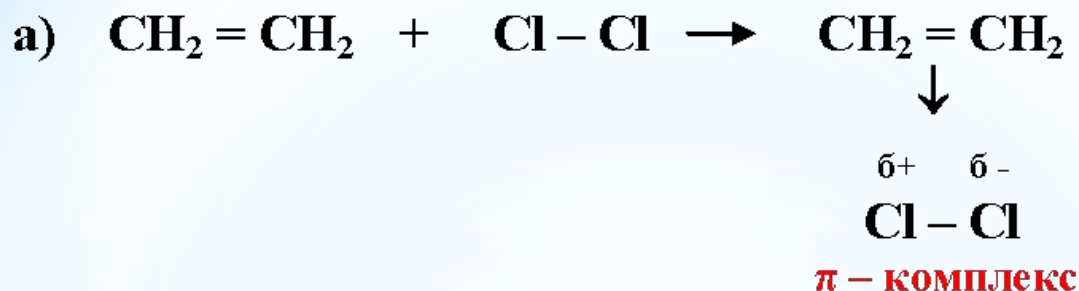


**Реакция галогенирования может протекать по радикальному и ионному механизмам**

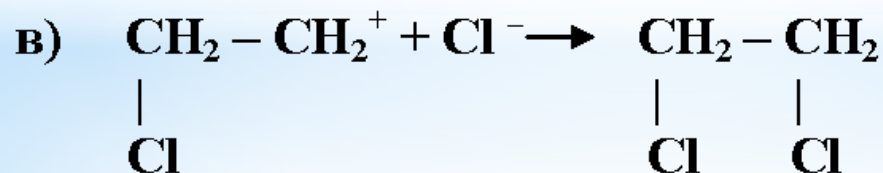
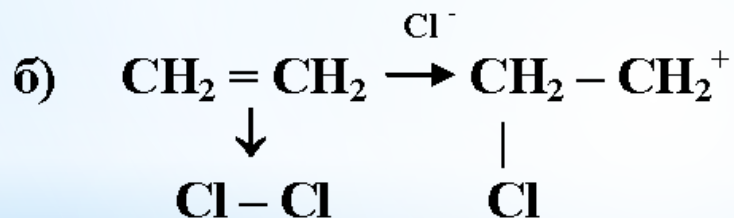
Радикальный механизм:



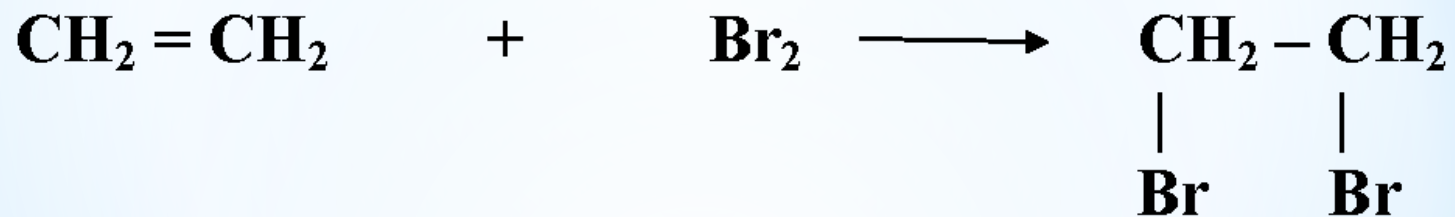
## Ионный механизм:



Галоген вытягивает пару электронов из двойной связи и образуется  $\pi$  – комплекс



## Качественная реакция на ненасыщенную связь



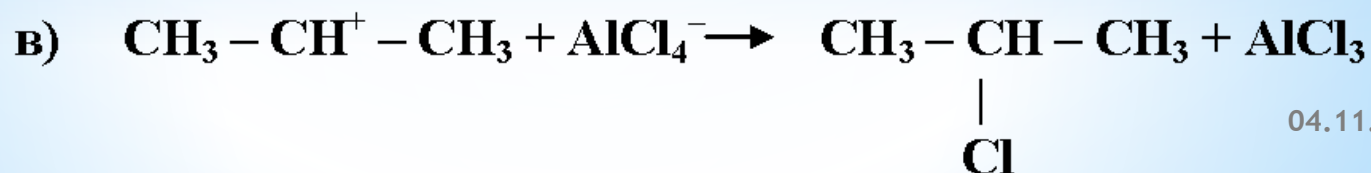
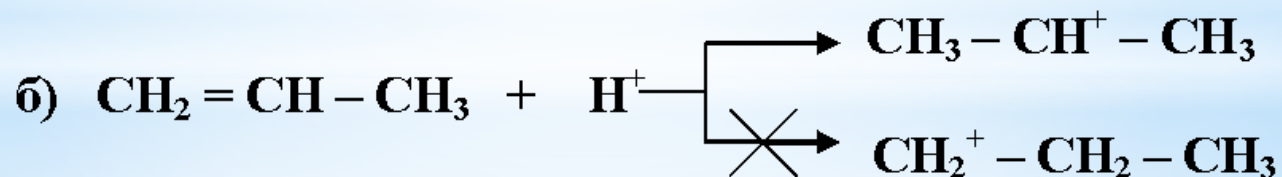
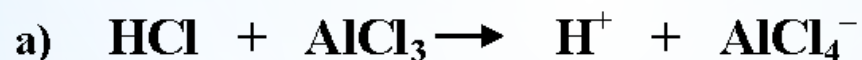
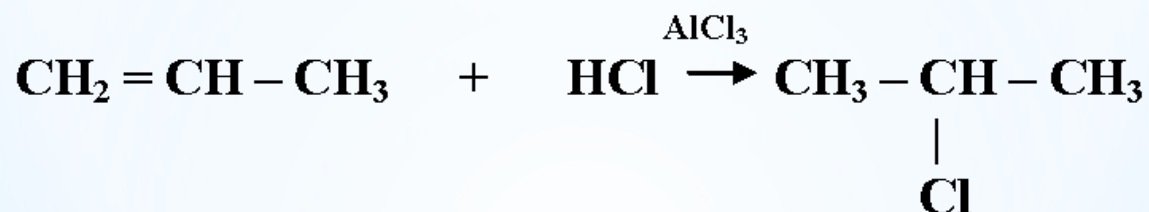


### 3) Гидрогалогенирование:



#### Ионный механизм:

$\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  – катализаторы Льюиса





**Правило Марковникова:** в реакциях присоединения галогеноводородов к несимметричным олефинам, водород направляется преимущественно к наиболее гидrogenизированному углеродному атому с двойной СВЯЗЬЮ.

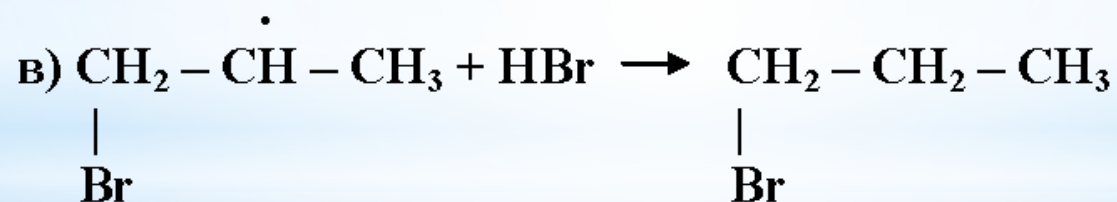
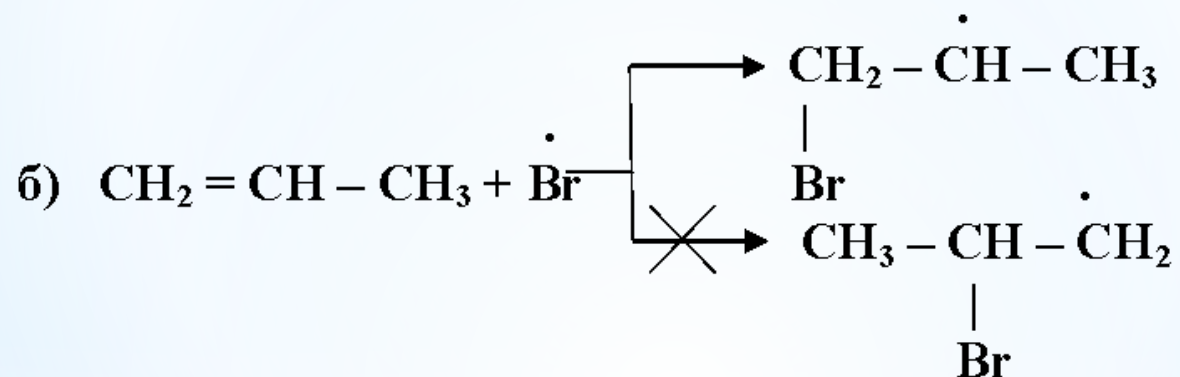
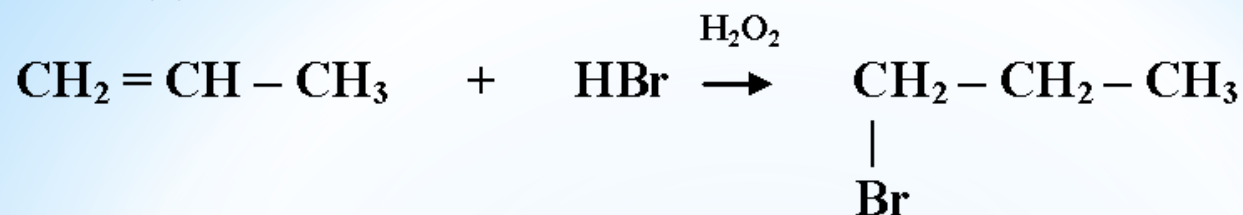


Владимир Васильевич Марковников

Реакционная способность галогеноводородов падает в ряду:



## Радикальный механизм:

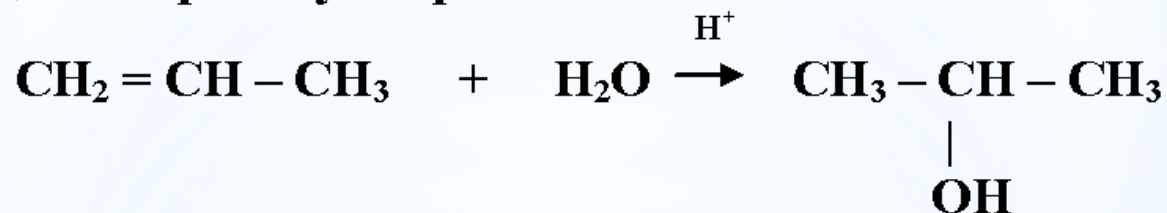


**Реакция присоединения галогеноводорода по радикальному механизму протекает против правила Марковникова.  
Это перекисный эффект Караша.**

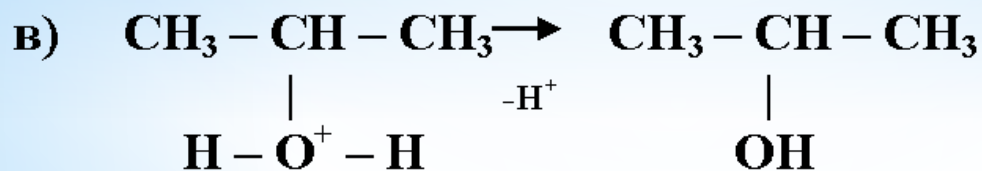
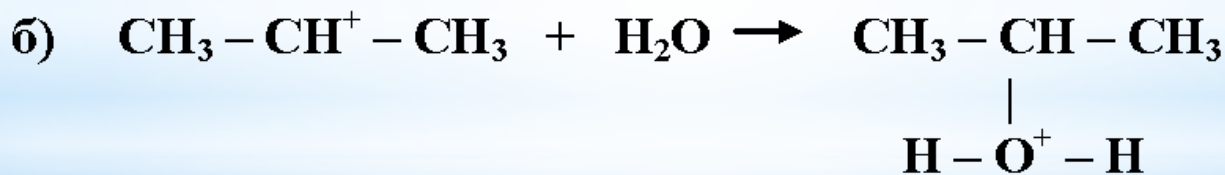
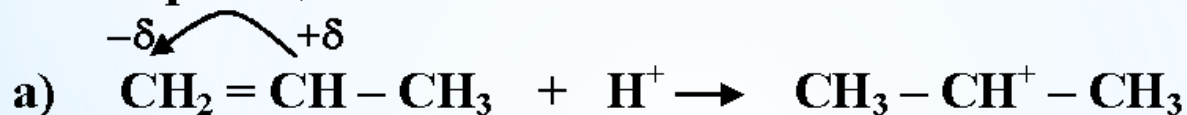
#### 4) гидратация

Катализаторы реакции –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Реакция идет по правилу Марковникова:



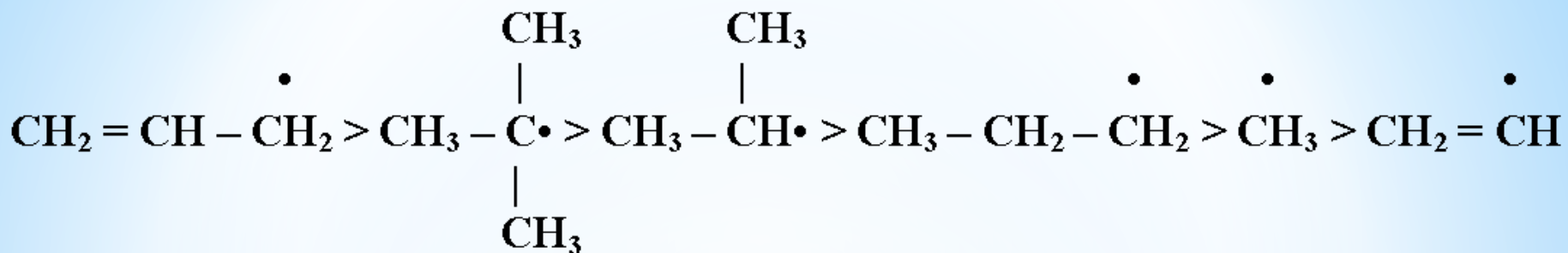
Механизм реакции:



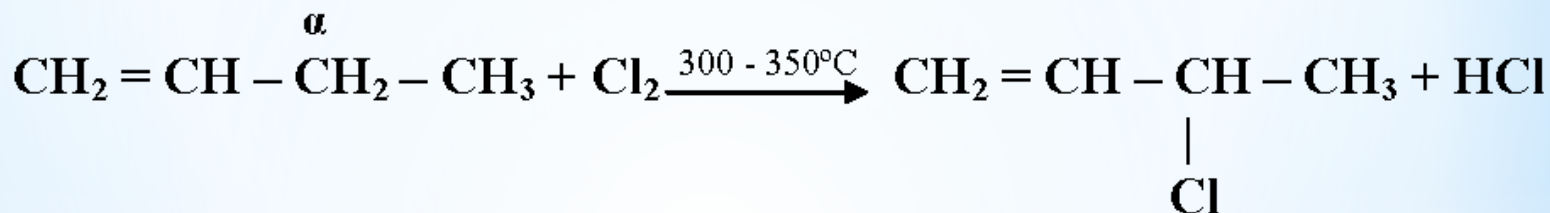
изопропиловый спирт

## 2. Реакции замещения

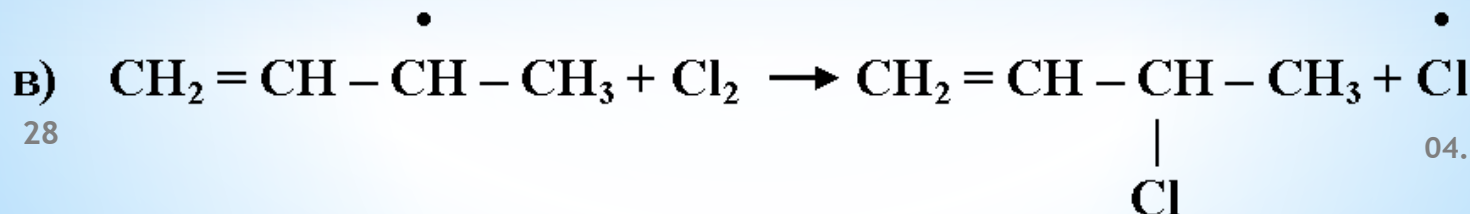
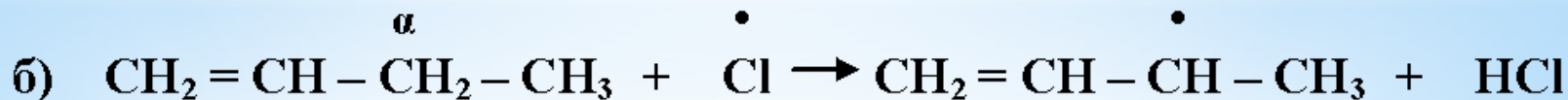
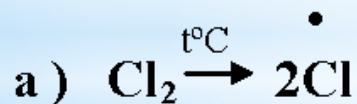
### Ряд устойчивости радикалов:



#### 1) галогенирование



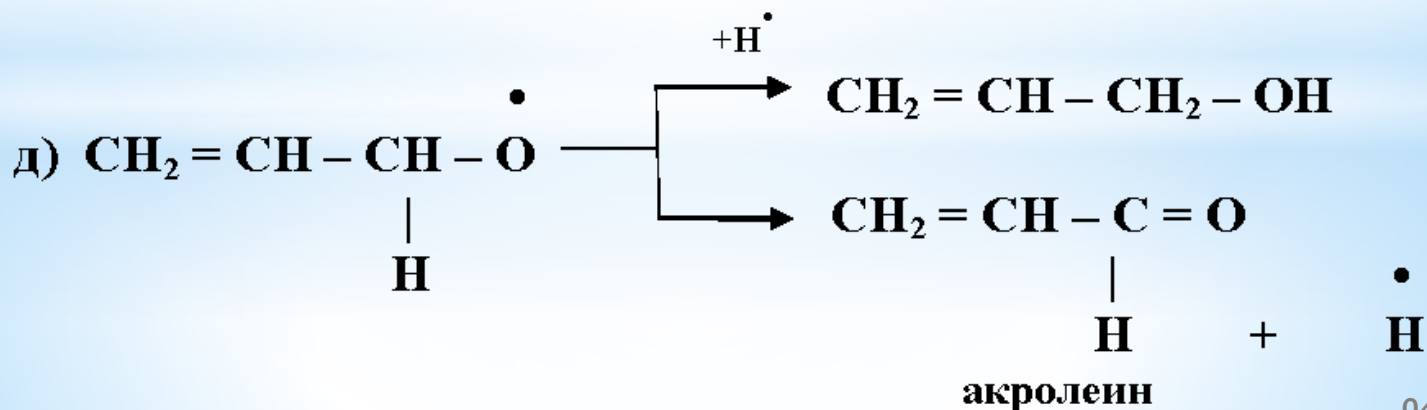
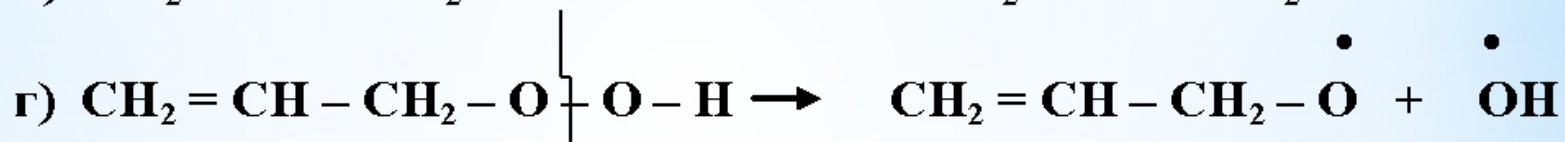
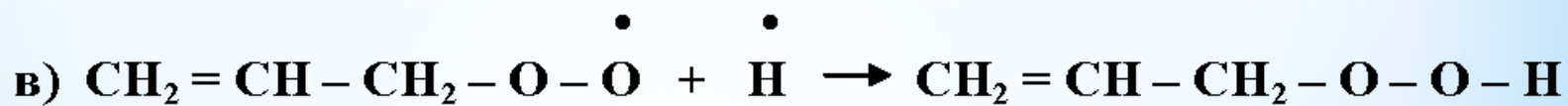
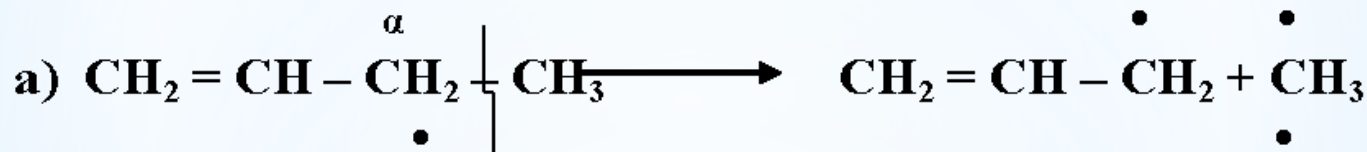
радикальный механизм:



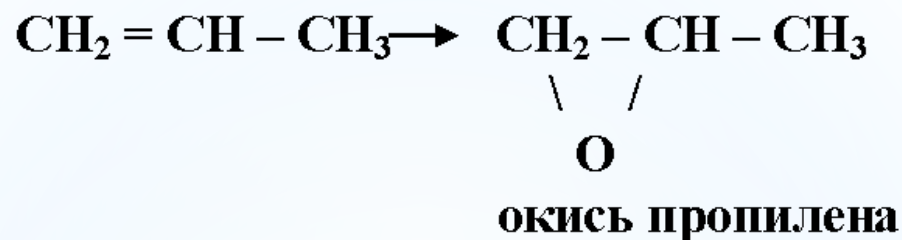
### 3. Реакции окисления

**В зависимости от окислителя можно получить различные продукты окисления**

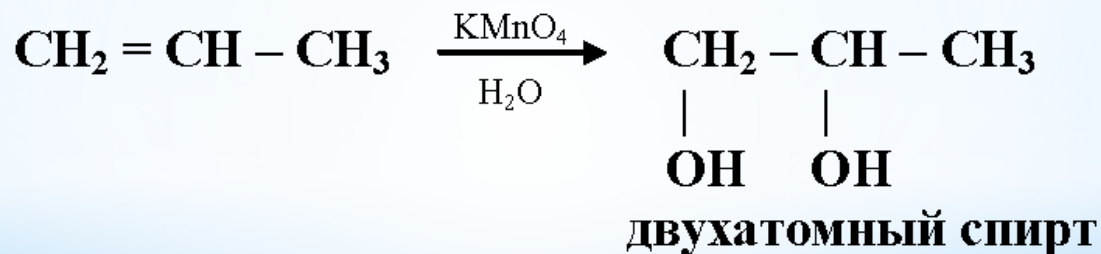
1) Окисление кислородом воздуха при высокой температуре:



2) Окисление кислородом воздуха на серебряном катализаторе (получение окиси):

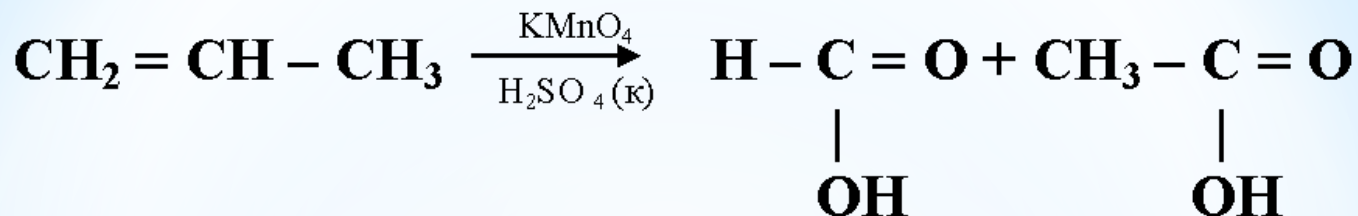


3) Окисление водным раствором перманганата калия:



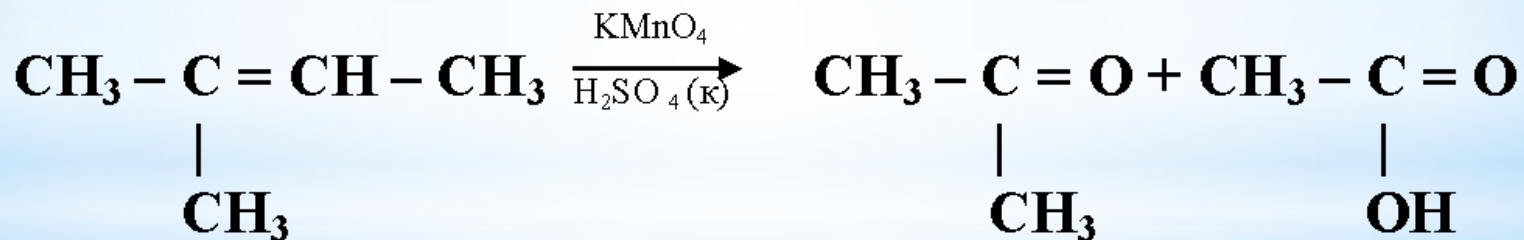


#### 4) Окисление концентрированным раствором перманганата калия



Образуются две кислоты

**Если имеются два заместителя при одном углеродном атоме, то образуется кетон и кислота:**

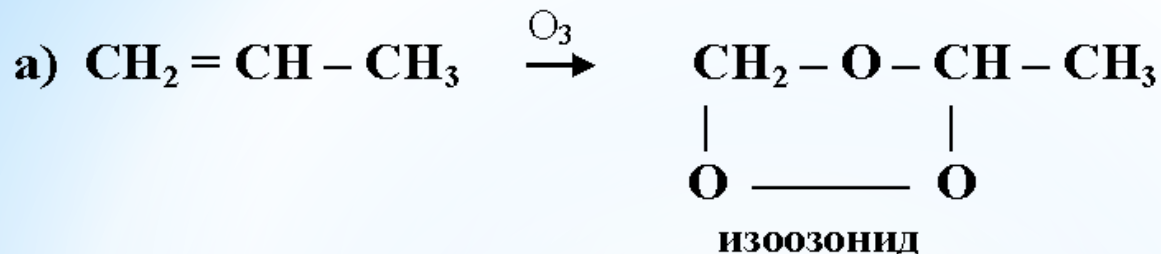




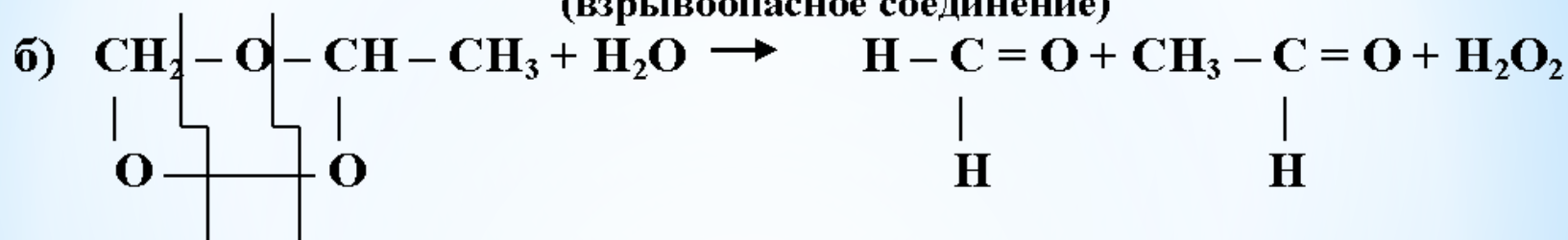
## 5) Озонирование (окисление озоном)

Реакция Гарриеса (**используется для определения строения олефина**):

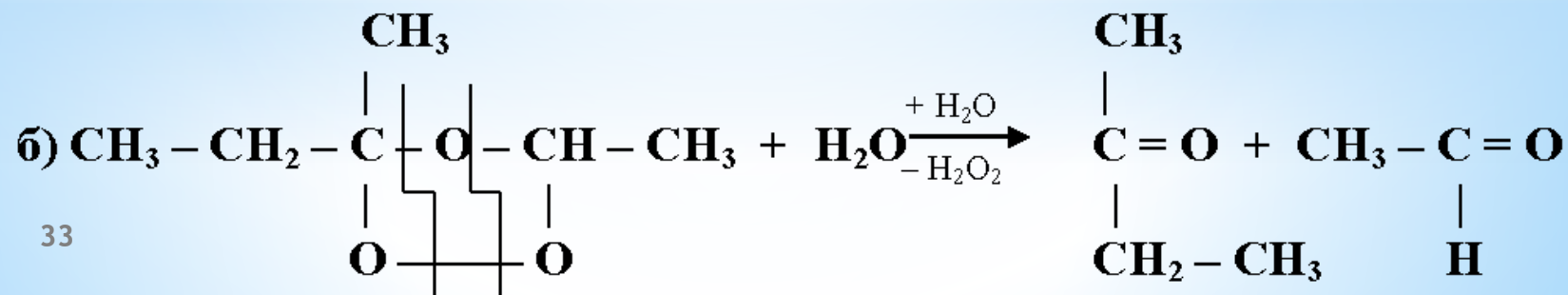
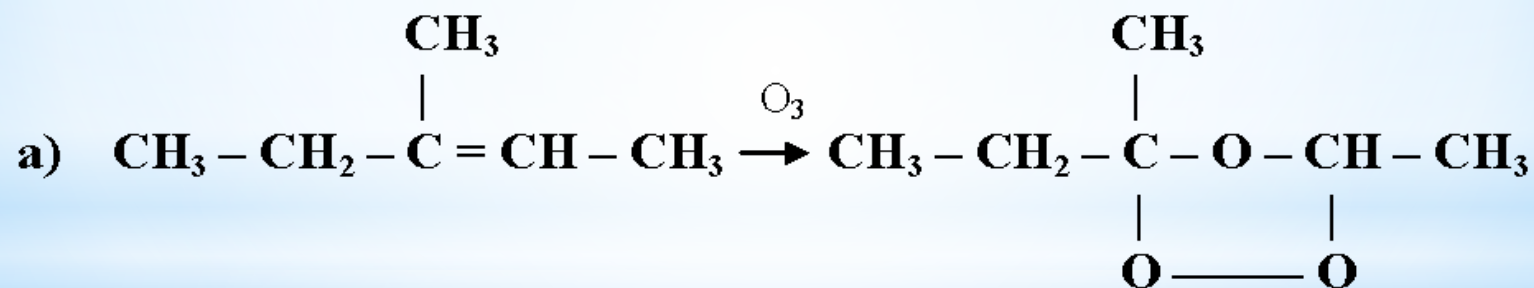
I.



(взрывоопасное соединение)

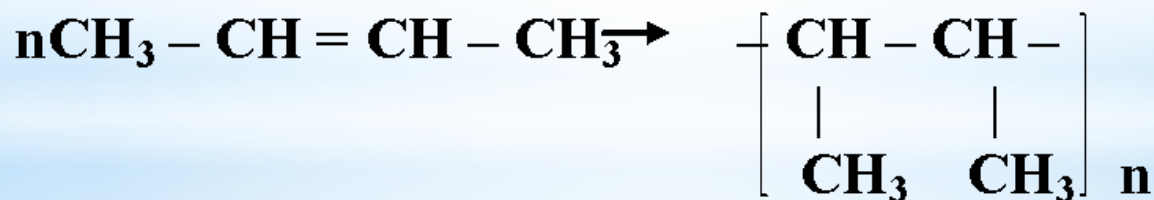
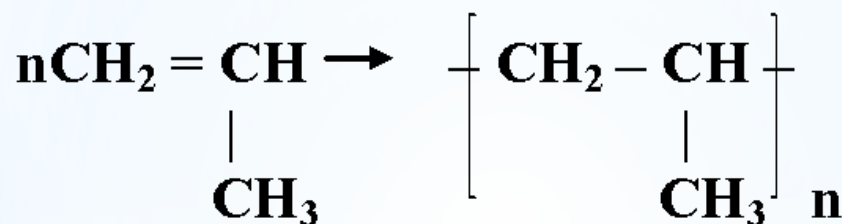
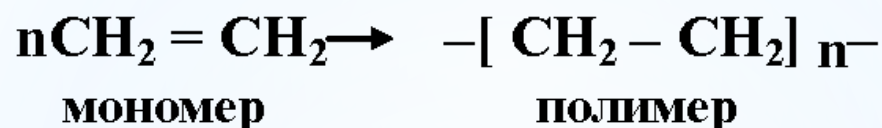


II.



## 4. Реакция полимеризации

**Полимеризация – процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём соединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера), протекающий без изменения химического состава и не сопровождающийся образованием побочных продуктов**



**n – степень полимеризации,**

**степень полимеризации – число мономерных звеньев в молекуле полимера или олигомера.**

**Реакции полимеризации могут протекать по разным механизмам:**

**1) Радикальный механизм;**

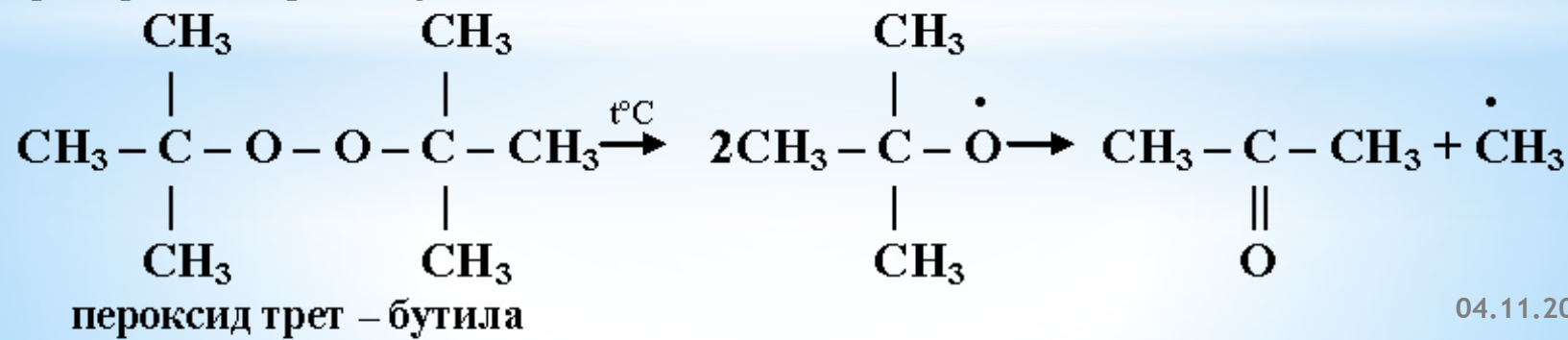
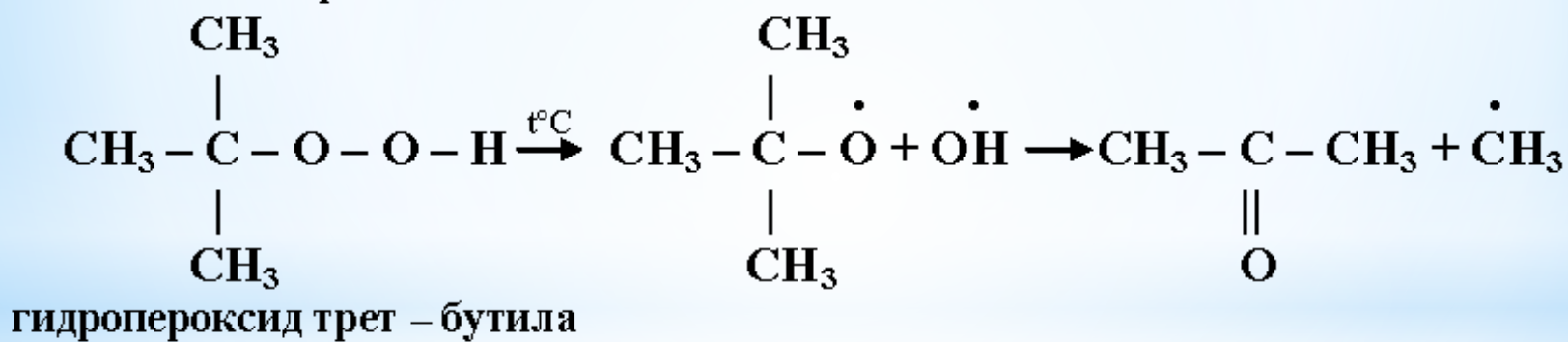
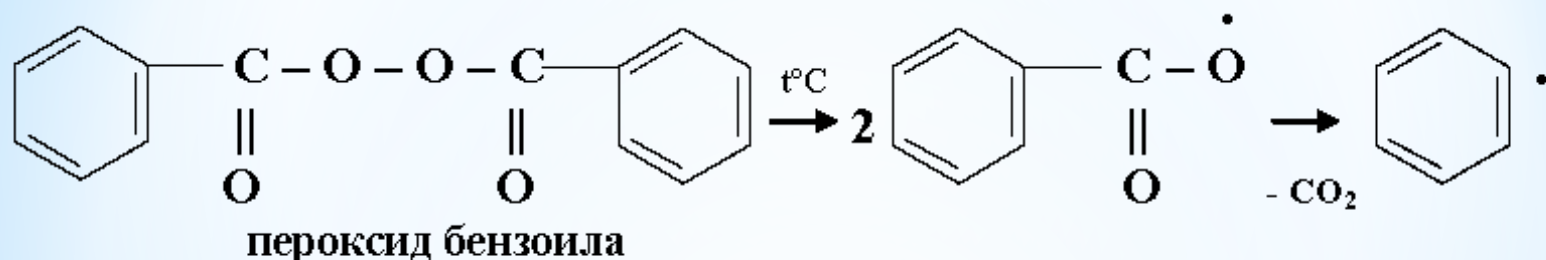
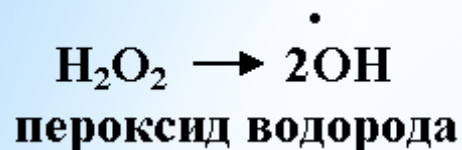
**2) Ионный механизм:**

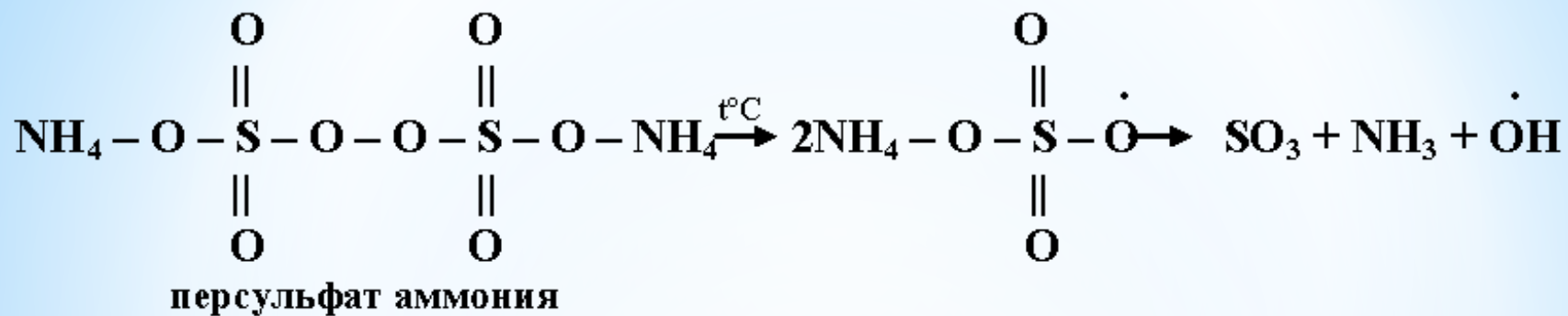
**а) катионный;**

**б) анионный.**

# 1)Радикальный механизм

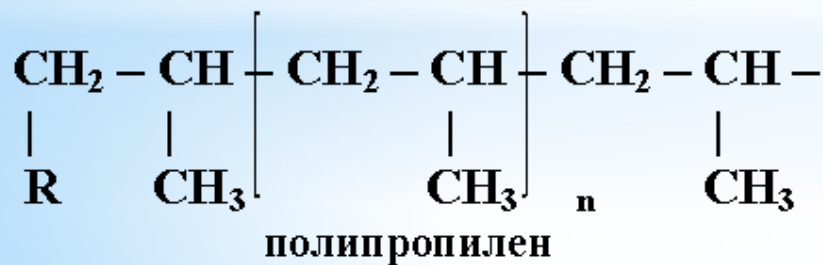
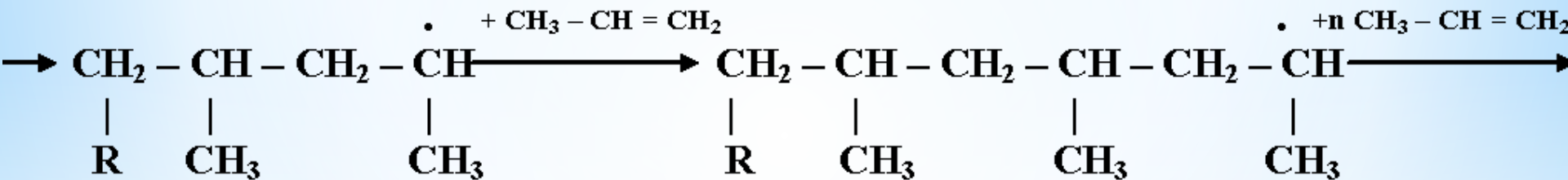
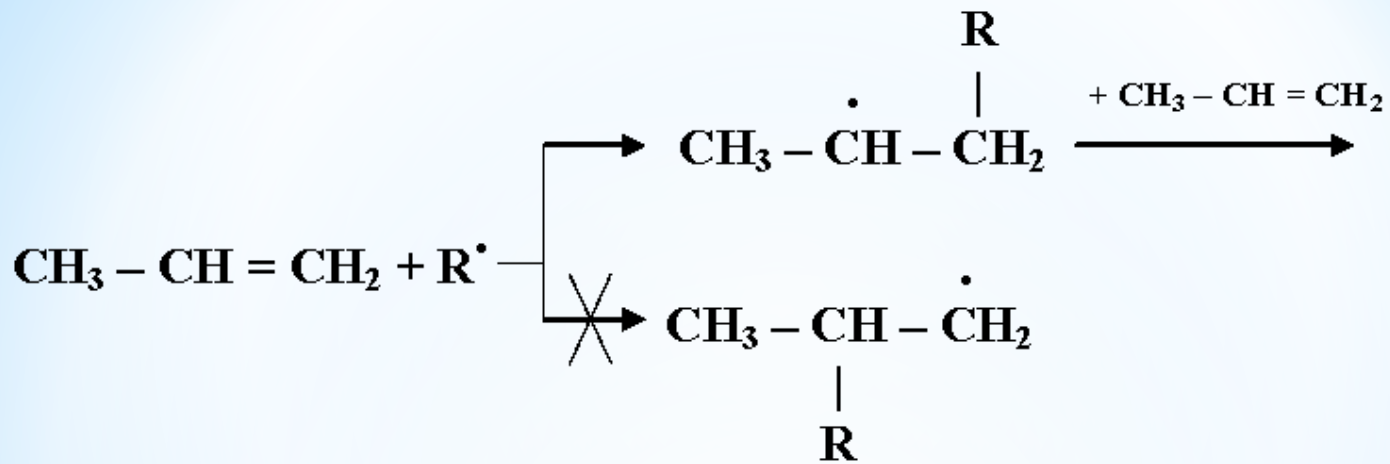
Катализаторы радикальной полимеризации:



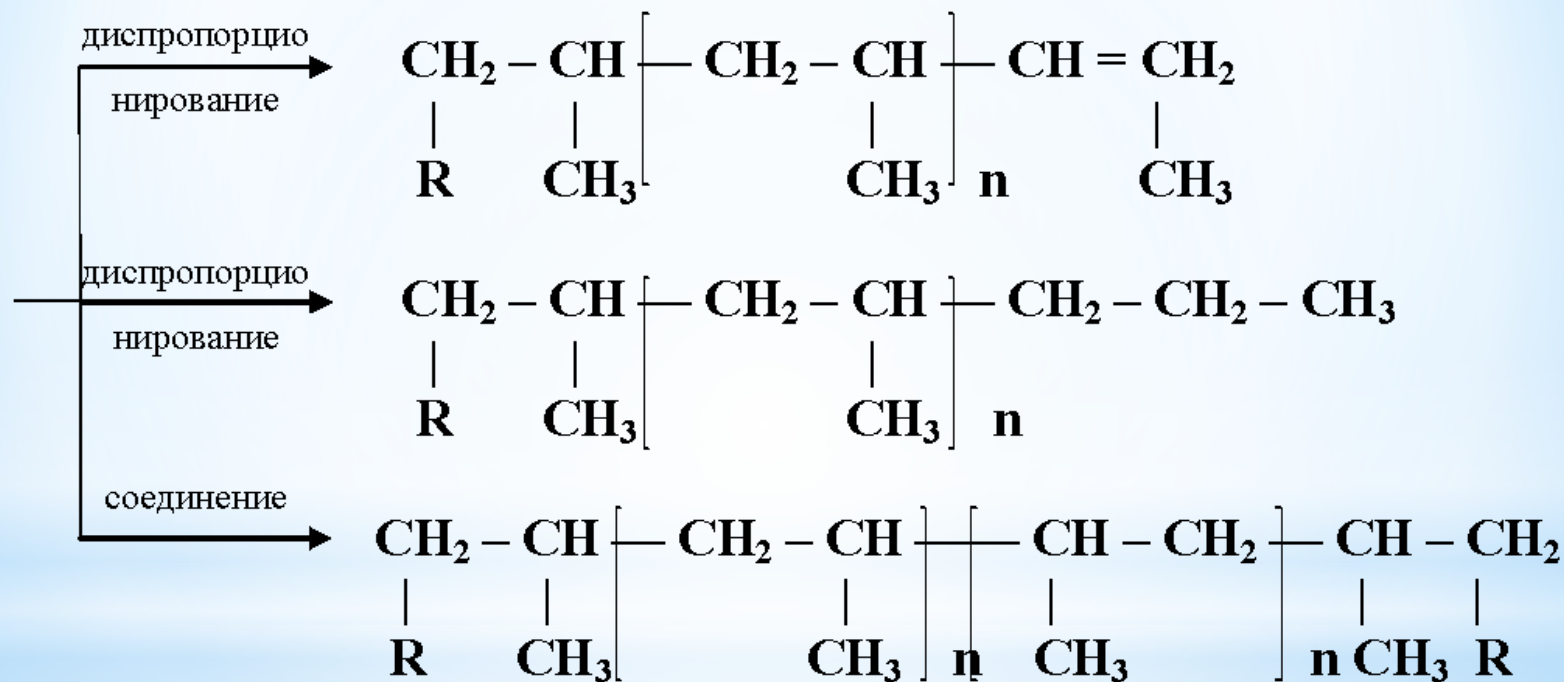


Катализаторы радикальной полимеризации называются  
**инициаторами**

# Механизм радикальной полимеризации:



## Обрыв цепи происходит за счет реакций диспропорционирования или соединения



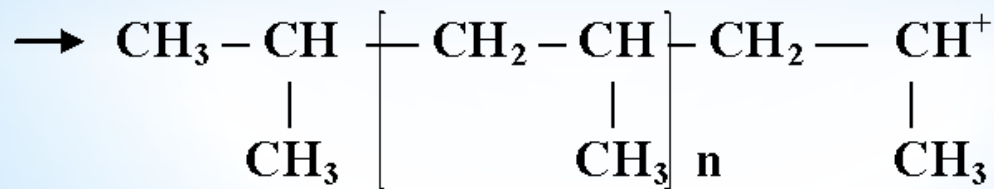
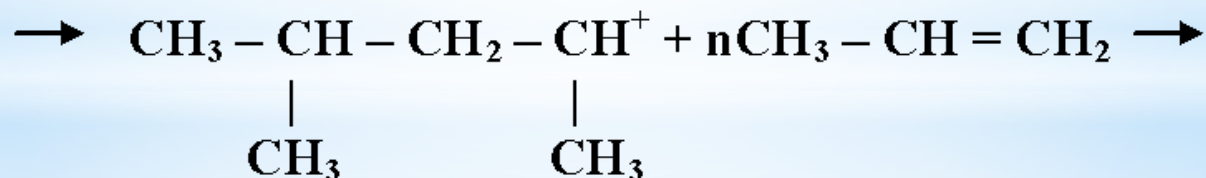
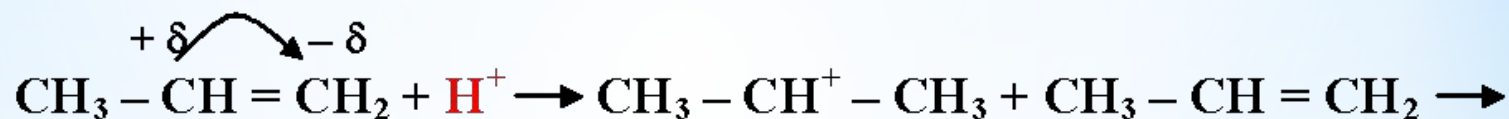
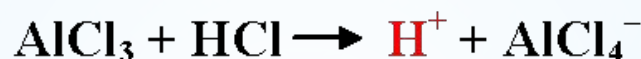
## 2) Ионный механизм

а) механизм реакции катионной полимеризации:

Катализаторы:

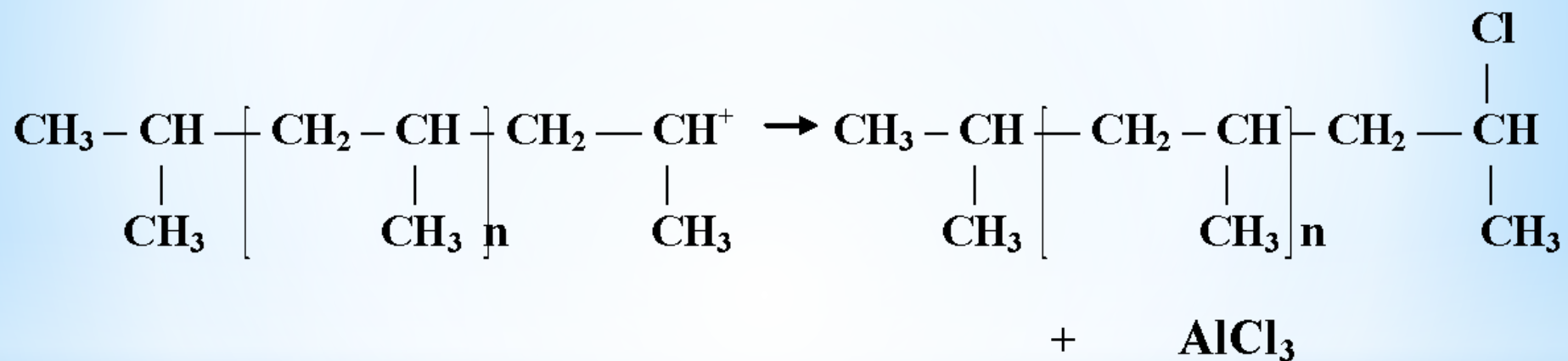
- протонные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
- апротонные кислоты ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ )  
вместе сокатализаторами ( $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ).

При взаимодействии апротонной кислоты с сокатализатором происходит образование протона водорода:



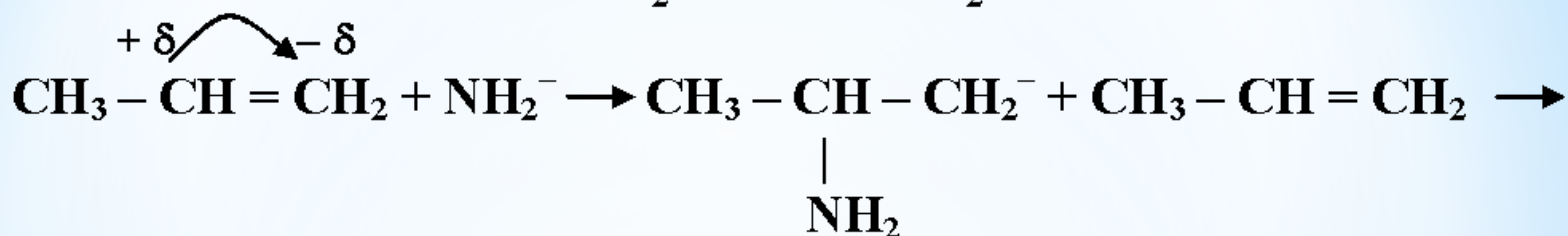


Обрыв цепи происходит за счет взаимодействия с  $\text{AlCl}_4^-$

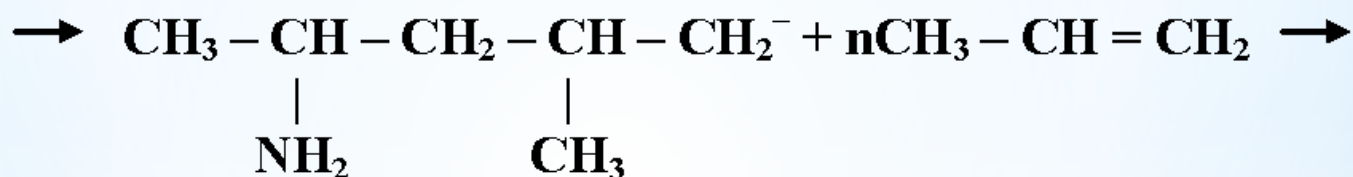


## б) механизм реакции анионной полимеризации:

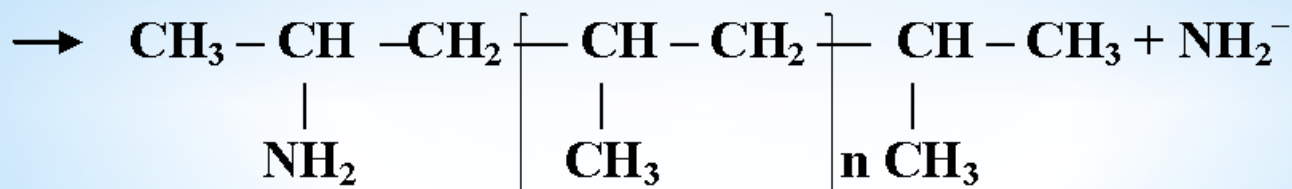
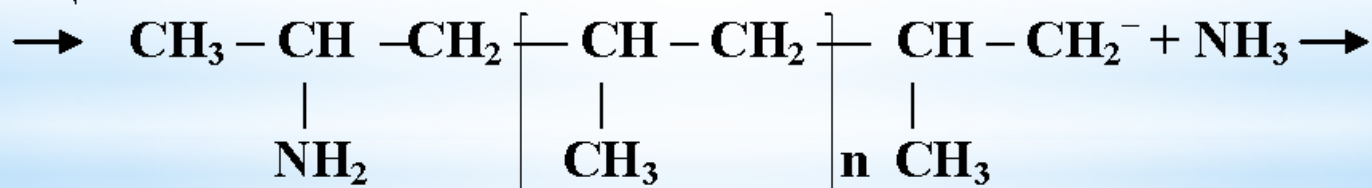
Катализаторы: соли щелочных металлов ( $\text{KNH}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$ )



рост цепи

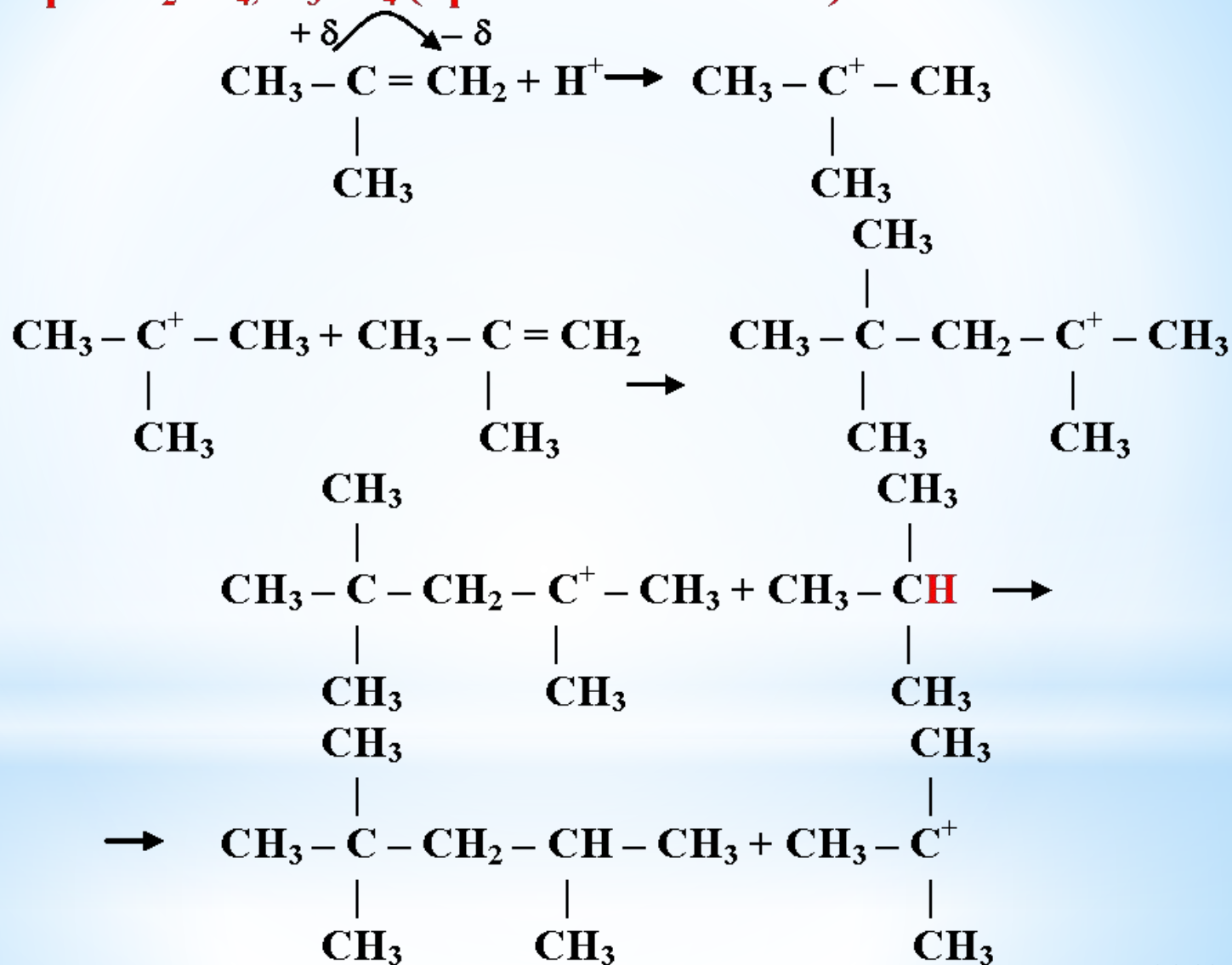


обрыв цепи



## 5. Реакция алкилирования

Катализаторы:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (протонные кислоты)



моторное топливо

**Спасибо  
за  
Ваше внимание!**