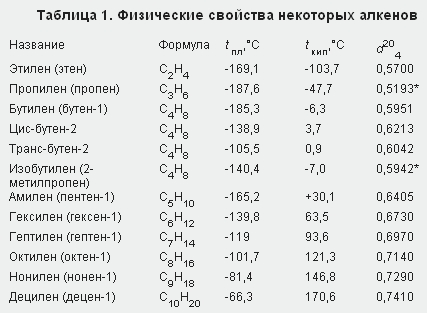
Химия гр 400 ПК июнь 2020 преподаватель Феофанова А.А.

Урок 91-92 Алкены. Строение , свойство , получение и применение

**Алкены** (этиленовые углеводороды, олефины) – органические ациклические соединения, состоящие из атомов химических элементов углерода и водорода, в молекулах которых содержится одна двойная углерод-углеродная связь (ненасыщенные углеводороды). Общая формула CnH2n.

Другие названия: **олефины, этиленовые углеводороды**

**номенклатура и физические свойства**



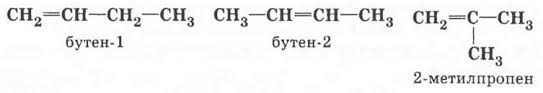
Первые три члена гомологического ряда алкенов газы, с C5H10 до C17H34 – жидкости, с C18H36 – твердые вещества. Жидкие и твердые алкены практически нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях.

В соответствии с правилами ИЮПАК, в названии гомологов ряда алкенов используется суффикс -ен. Положение двойной связи указывается с помощью цифры, обозначающей месторасположение связи. Цифра проставляется после названия основной цепи через дефис. Нумерация атомов в молекуле алкена начинается с того конца, к которому ближе связь, например, алкен, отвечающий формуле CH3−CH2−CH=CH−CH3 следует называть пентен-2, поскольку связь начинается у второго атома углерода, начиная с конца цепи.

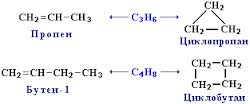
**Изомерия алкенов**

Для алкенов возможна следующие виды изомерии (подробнее см. тему *"Виды изомерии"*):

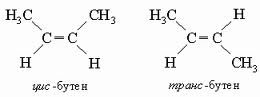
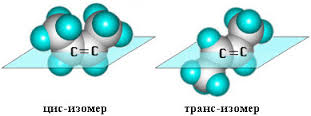
* изомерия положения кратной связи и углеродного скелета:



* межклассовая изомерия (с циклоалканами):

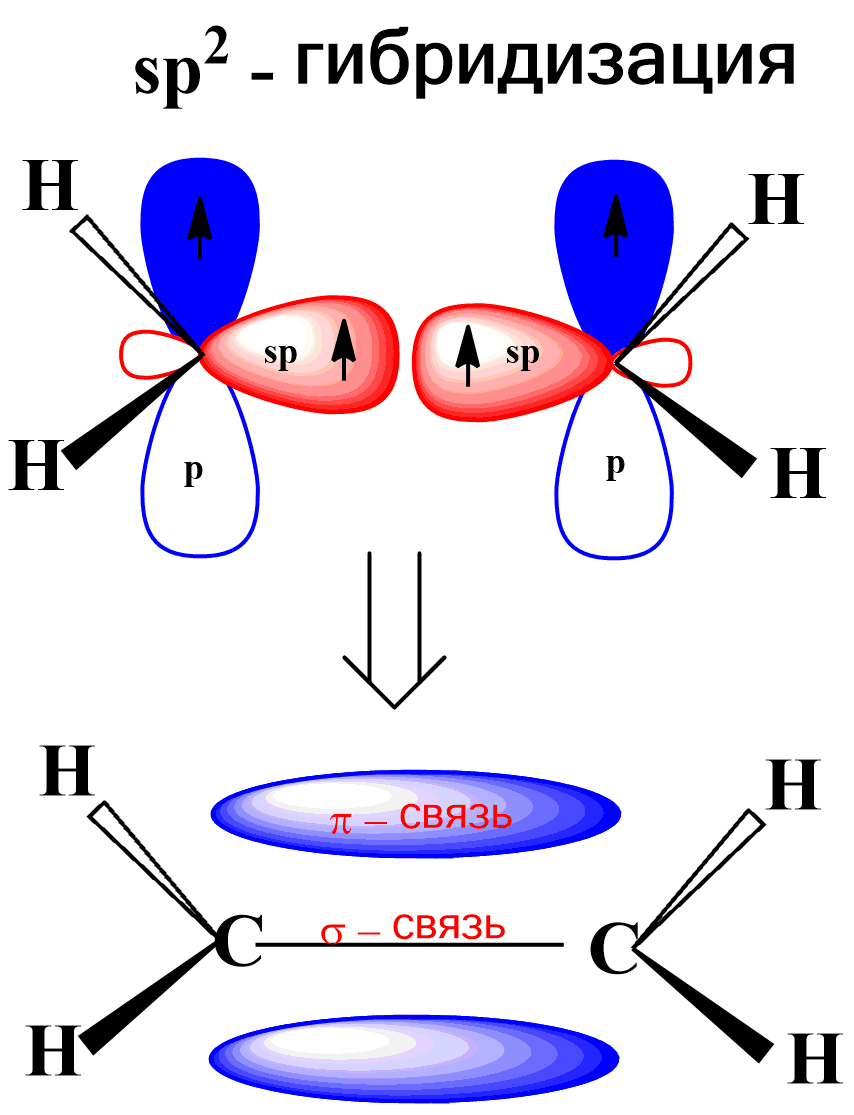
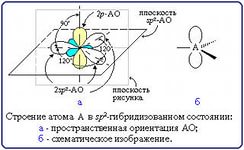


* пространственная изомерия:

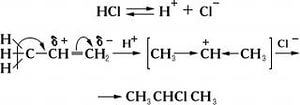
**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АЛКЕНОВ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

В молекулах алкенов атомы углерода, образующие двойную связь. находятся в sp2-гибридизации.

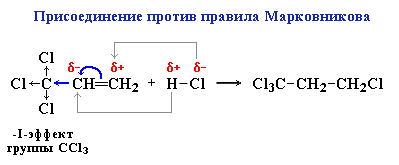


Угол связи в алкенах составляет 1200, длина связи  (С=С) равна 0,133 нм, энергия связи Е - 612 кДж/моль. Молекула в области двойной связи имеет плоскостную структуру, то есть все связи лежат в одной плоскости. Двойная связь представлена одной σ и одной π - связями. Энергия π - связи равна 265 кДж/моль, что меньше энергии σ-связи (347 кдж/моль), поэтому и прочность π - связи меньше, чем σ-связи. Для алкенов характерны реакции присоединения, протекающие с разрывом π - связи.

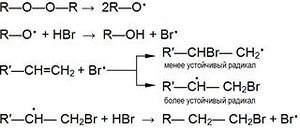
В симметричных алкенах связь не поляризована. В несимметричных алкенах поляризация связи зависит от электронных свойств заместителя. Так, в молекуле пропена CH3−CH=CH2 метильная группа, обладающая положительным индуктивным эффектом +I (отталкивает от себя общую электронную пару), вызывает перераспределение электронной плотности двойной связи, что приводит к локализации частичного отрицательного заряда на концевом атоме углерода, образующем двойную связь. Поэтому в реакциях **электрофильного присоединения** положительная частица - электрофил (например, протон водорода H+ начинает атаку именно по этому атому. В этом случае выполняется **правило Марковникова** (водород присоединяется туда. где больше водорода):



И, наоборот, группа, обладающая отрицательным индуктивным эффектом -I, например -CCL3 группа в трихлорпропене, стягивает на себя общую электронную пару. Это приводит к такому перераспределению общей плотности, что отрицательный заряд локализуется на центральном атоме углерода. В этом случае реакции электрофильного замещения протекают **против правила Марковникова**:



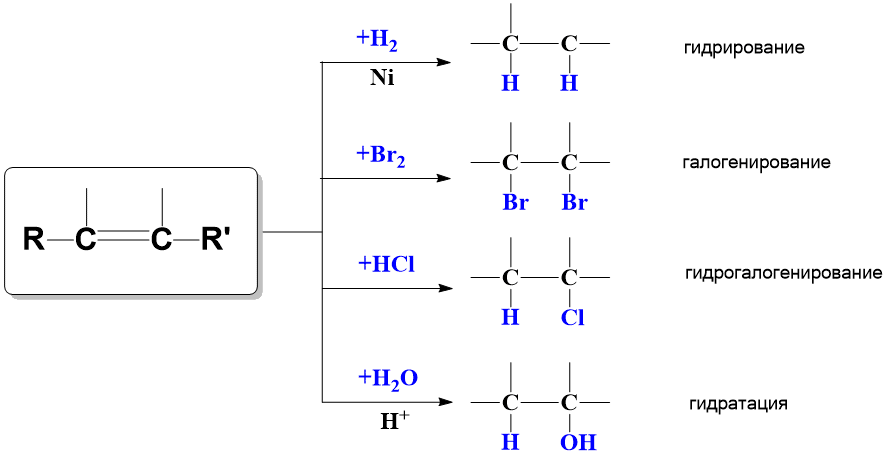
Против правила Марковникова также протекают реакции гидрогалогенирования в присутствии перекисей (**правило Хараша**). В этом случае реализуется свободно-радикальный механизм присоединения.



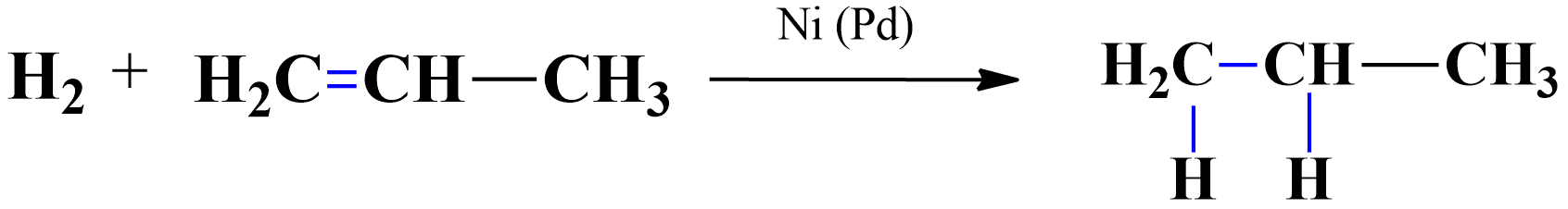
В зависимости от условий, алкены могут вступать в реакции замещения, например, в случае хлорирования пропена в жестких условиях (5000C), замещается один из атомов водорода метильной группы.

**I.Реакции присоединения**

Для алкенов характерны реакции присоединения, идущие с разрывом двойной связи:



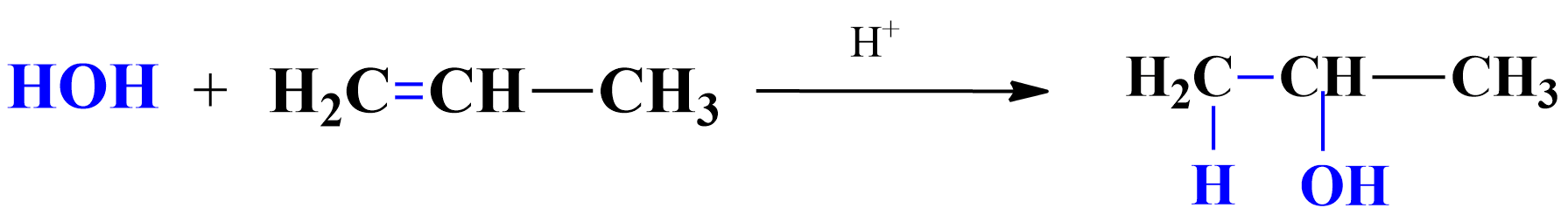
**1. Гидрирование алкенов** протекает в присутствии катализаторов (никеля, палладия или платины) и приводит к образованию соответствующих алканов:



**2. Галогенирование**алкенов протекает с образованием дигалогеналканов.

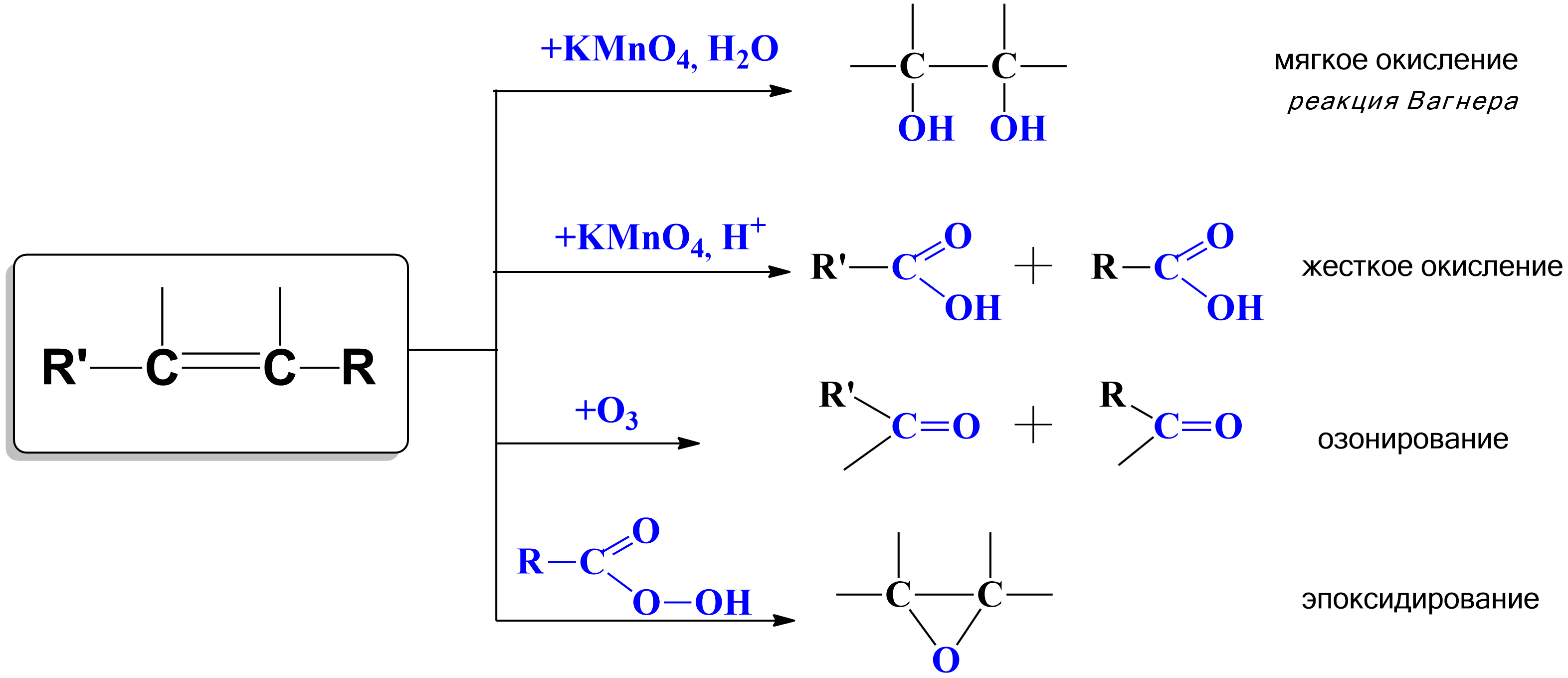
**3. Гидрогалогенирование** алкенов протекает по правилу или против правила Марковникова. При высокой температуре возможно **радикальное галогенирование** (SR), при этом двойная связь не раскрывается.

**4. Гидратация алкенов** проходит в присутствии минеральных кислот. Для несимметричных алкенов присоединение идет по правилу Марковникова:



**II. Реакции окисления**

**Окисление** алкенов проходит по-разному, в зависимости от условий:



1. При **горении** алкенов образуются вода и углекислый газ (полное окисление):

2C3H6+9O2=6CO2↑+6H2O

При недостатке кислорода алкены окисляются до CO или С:

(нед.)C3H6+3O2(нед.)=3CO↑+3H2O

2. При **мягком окисление** (окислитель, например перманганат калия, в нейтральной среде при комнатной температуре) образуются соответствующие двухатомные спирты - диолы:

3C2H4+2KMnO4+4H2O→3HO–CH2–CH2–OH+2MnO2+2KOH

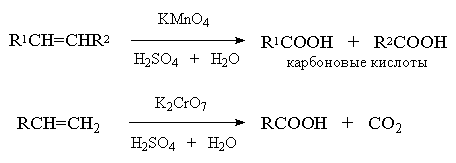
Данная реакция также известна как *реакция Вагнера*.

3. При **жестком окислении** (окислитель в кислой среде при нагревании) разрывается двойная связь, при этом получаются карбоновые кислоты или кетоны:

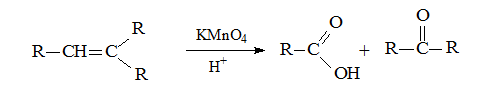
CH3–CH=CH2+2KMnO4+3H2SO4→CH3COOH+CO2+K2SO4+MnSO4

(подробнее см. тему "ОВР в органической химии")

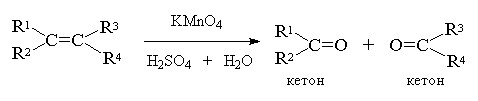
При окислении монозамещенных алкенов образуется карбоновая кислота и углекислый газ. Дизамещенные алкены, содержащие разные алкильные группы у двух атомов углерода двойной связи при окислении дают смесь карбоновых кислот:



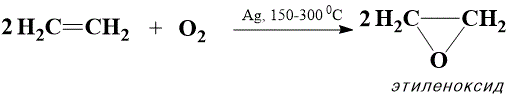
Окисление тризамещенных алкенов приводит к смеси карбоновой кислоты и кетона:



 Тетразамещенные симметричные алкены при окислительном расщеплении образуют две молекулы кетона, а несимметричные – смесь двух разных кетонов:

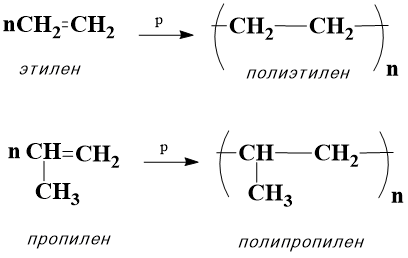


4. При **каталитическом окислении** алкенов могут образовываться разные продукты. в зависимости от используемого катализатора.  Промышленное значение имеет окисление этилена. При окислении этилена воздухом над металлическим серебром образуется этиленоксид (эпоксид):

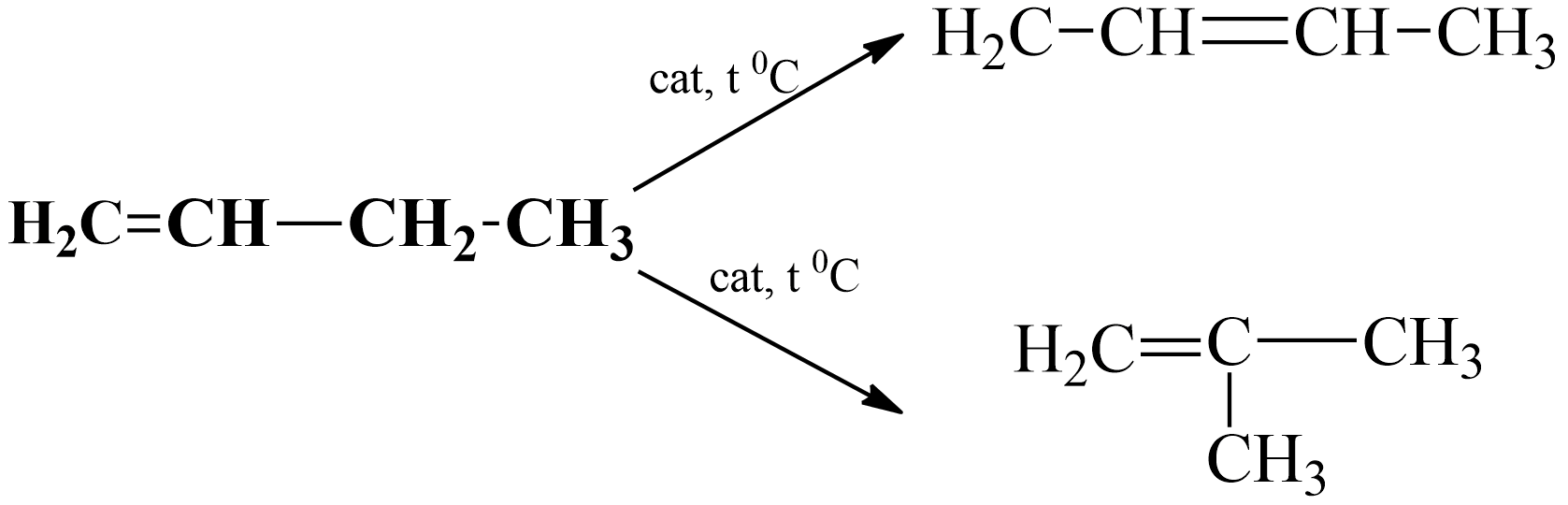


**III. РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

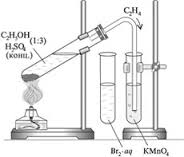
Для алкенов характерна **реакция полимеризации**:



При нагревании алкены могут подвергаться **изомеризации**. При этом происходит смещение двойной связи или изомеризация углеродного скелета:



**Качественной реакцией** **на двойную связь** является реакция обесцвечивания раствора перманганата калия и бромной воды, протекающие по вышеуказанным механизмам. Этилен, получаемый реакцией дегидратации из этилового спирта, пропускают через раствор перманганата калия:

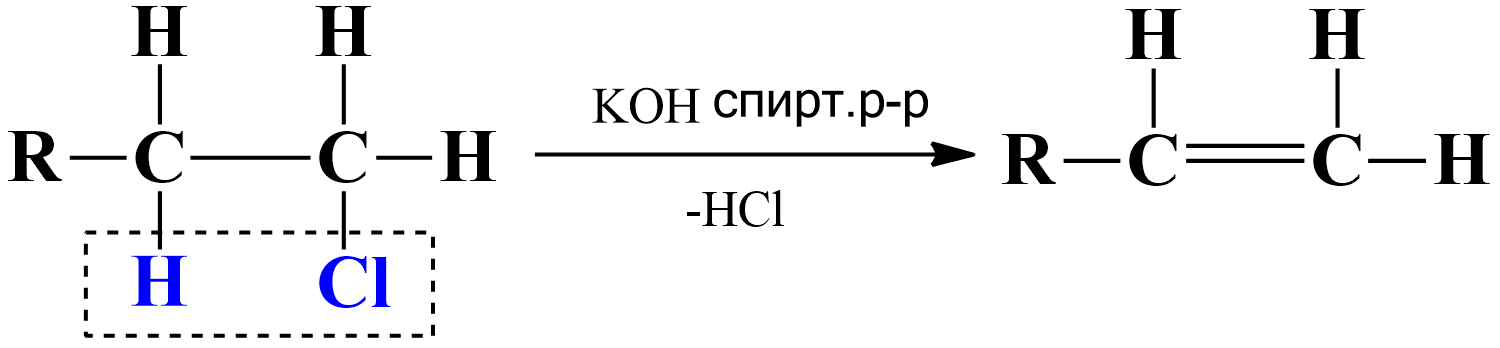


В промышленности алкены получают дегидрированием и крекингом алканов и пиролизом алканов (этан, пропан. бутан) (подробнее см. тему *"Переработка нефти"*).

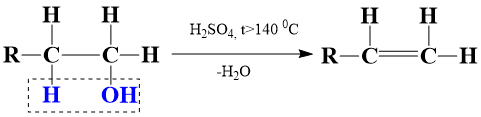
В лабораторных условиях используют либо реакции **элиминирования:**дегидрогалогенирование галогеналканов в спиртовом растворе щелочи), внутримолекулярную дегидратацию спиртов, дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов (атомы галогенов находятся у соседних атомов углерода), либо реакции **присоединения**: гидрирование алкинов.

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКЕНОВ**

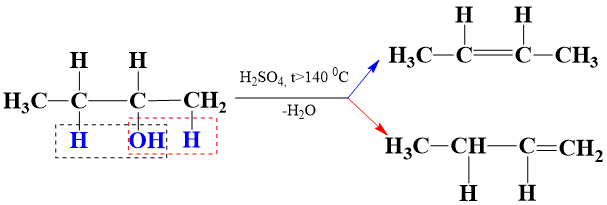
**1. Дегидрогалогенирование** (действие спиртовых растворов щелочей на моногалогенпроизводные УВ):



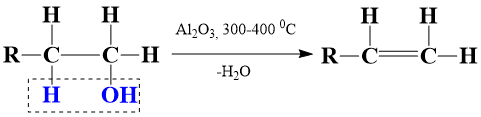
**2. Внутримолекулярная дегидратация спиртов** происходит под действием водоотнимающих средств (концентрированная серная кислота, фосфорный ангидрид и др.).



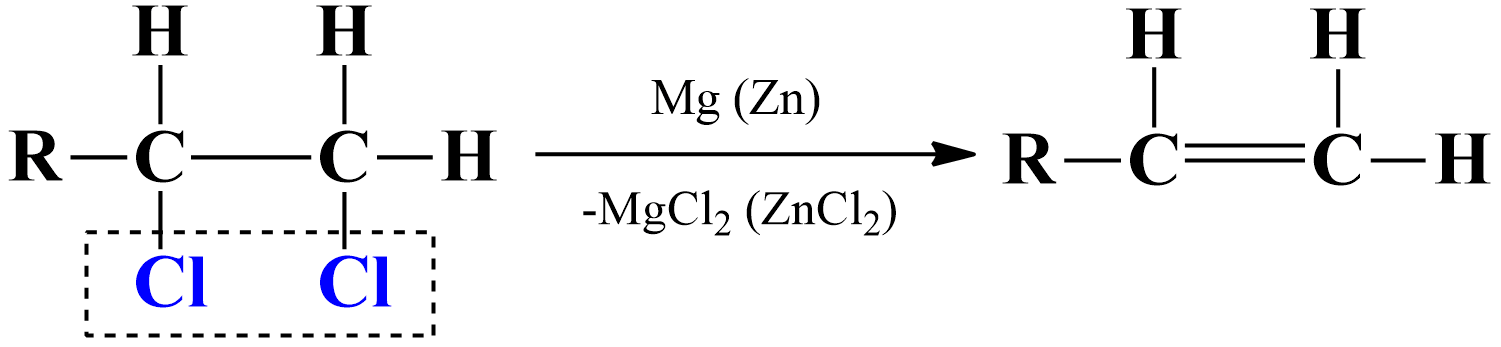
При дегидратации бутанола-2 и других предельных спиртов с более длинной цепью образуется смесь изомеров (бутена-1 и бутена-2):



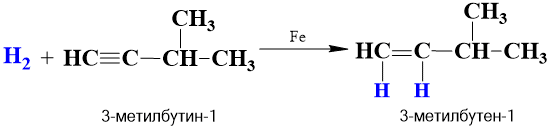
Дегидратацию можно также осуществлять над катализатором в условиях сильного нагревания:



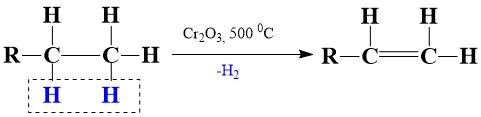
**3. Дегалогенирование** (действие металлического Zn или Mg на дигалогенпроизводные с двумя атомами галогена у соседних атомов):



**4. Гидрирование ацетиленовых** углеводородов над катализаторами с пониженной активностью ( Fe)

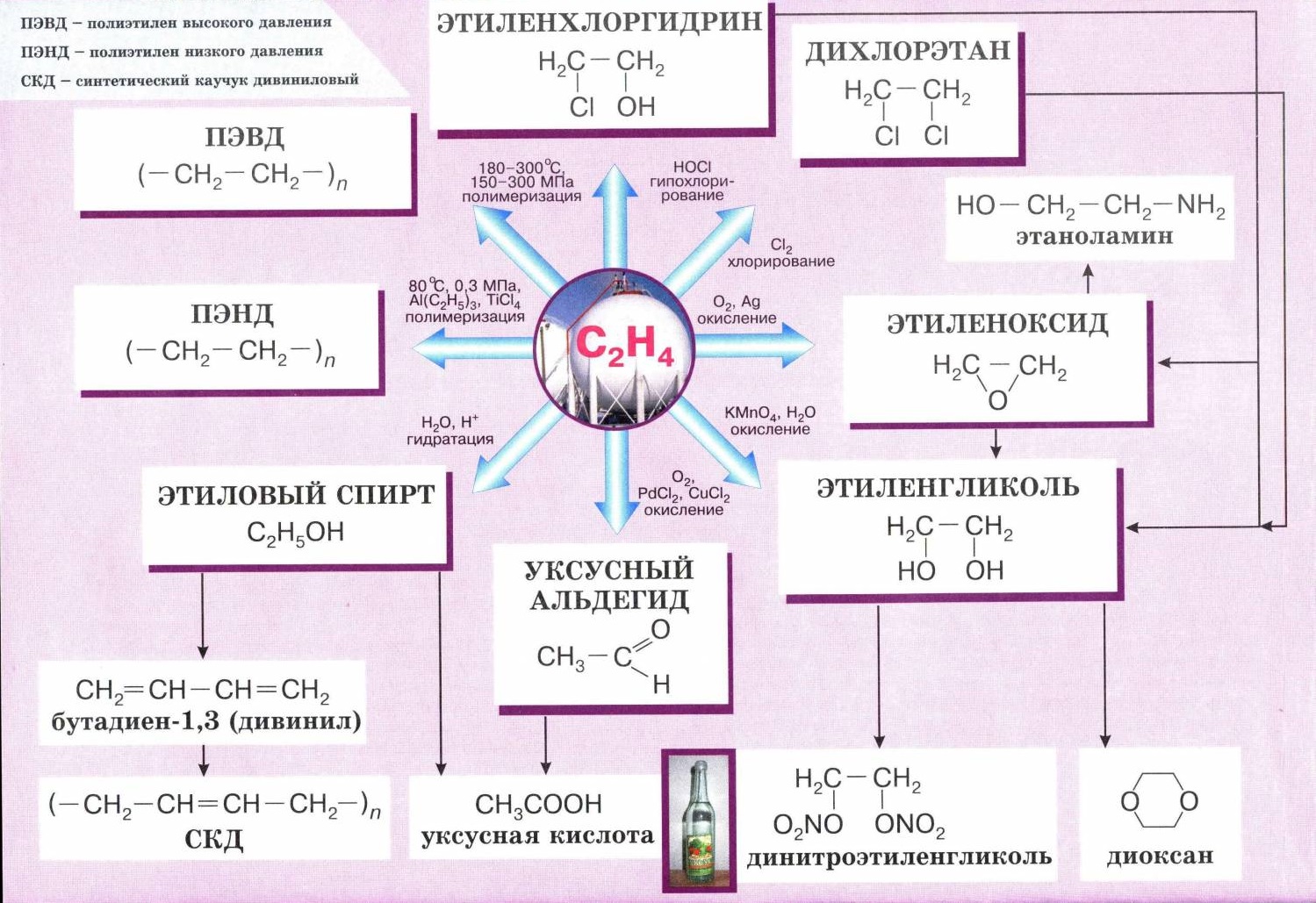


**5. Дегидрирование алканов** в присутствии катализатора (Cr2O3) при нагревании:



**Применение алкенов**

Алкены широко используются в полимерной промышленности, для получения спиртов и др. органических веществ. Алкены являются важнейшим химическим сырьем.



**Этилен** используется для производства целого ряда химических соединений: винилхлорида, стирола, этиленгликоля, этиленоксида, этаноламинов, этанола, диоксана, дихлорэтана, уксусного альдегида и уксусной кислоты. Полимеризацией этилена и его прямых производных получают полиэтилен, поливинилацетат, поливинилхлорид, каучуки и смазочные масла. Мировое производство этилена составляет порядка 100 млн тонн в год (по данным на 2005 год: 107 млн тонн) .

**Пропилен** в промышленности применяется, в основном, для синтеза полипропилена (62 % процента всего выпускаемого объема) . Также из него получают кумол, окись пропилена, акрилонитрил, изопропанол, глицерин, масляный альдегид. В настоящее время мировые мощности по выпуску пропилена составляют около 70 млн тонн в год. По прогнозам специалистов, потребность в пропилене в ближайшем будущем будет существенно превышать объемы его производства, причем, ожидается, что к 2010 году объем его мирового выпуска достигнет 90 млн тонн

**Бутилены** применяют для производства бутадиена, изопрена, полиизобутилена, бутилкаучука, метилэтилкетона и пр

**Изобутилен** — сырье для получения бутилкаучука, изопрена, трет-бутанола; используется для алкилирования фенолов при синтезе ПАВ. Его сополимеры с бутенами применяют как присадки к маслам и герметики.

**Высшие алкены** состава C10C18 применяют при синтезе ПАВ, а также для получения высших спиртов.

Домашнее задание

Записать конспект