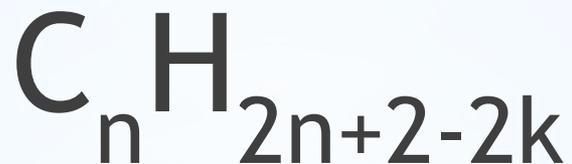


* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 4

1. Ненасыщенные (непредельные) алифатические углеводороды
2. Алкены

* Ненасыщенные углеводороды содержат двойные или тройные связи, которые могут насыщаться водородом



* k- степень ненасыщенности состава.

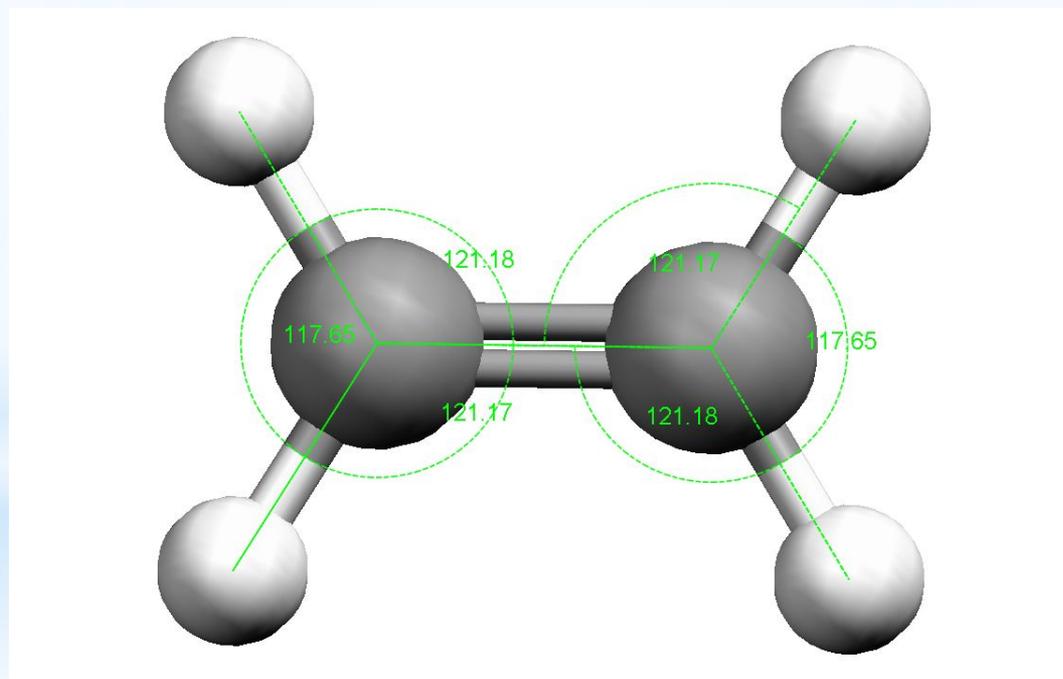
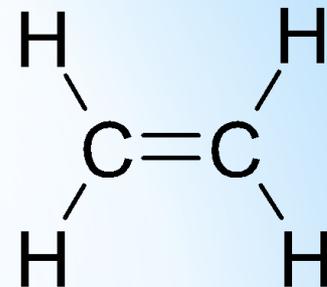
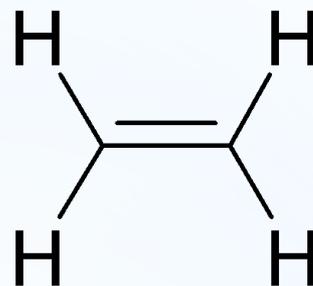
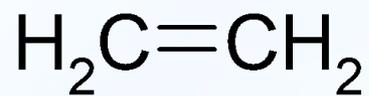
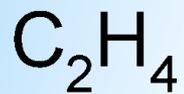
* k равна числу молекул водорода, которые можно присоединить к одной молекуле углеводорода.

* В случае алкенов $k = 1$, в случае алкинов и алкадиенов $k = 2$.

* АЛКЕНЫ

- * Алкены (олефины, этиленовые углеводороды, алкилены) - непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь.
- * Общая формула гомологического ряда алкенов $C_n H_{2n}$

1. Строение алкенов



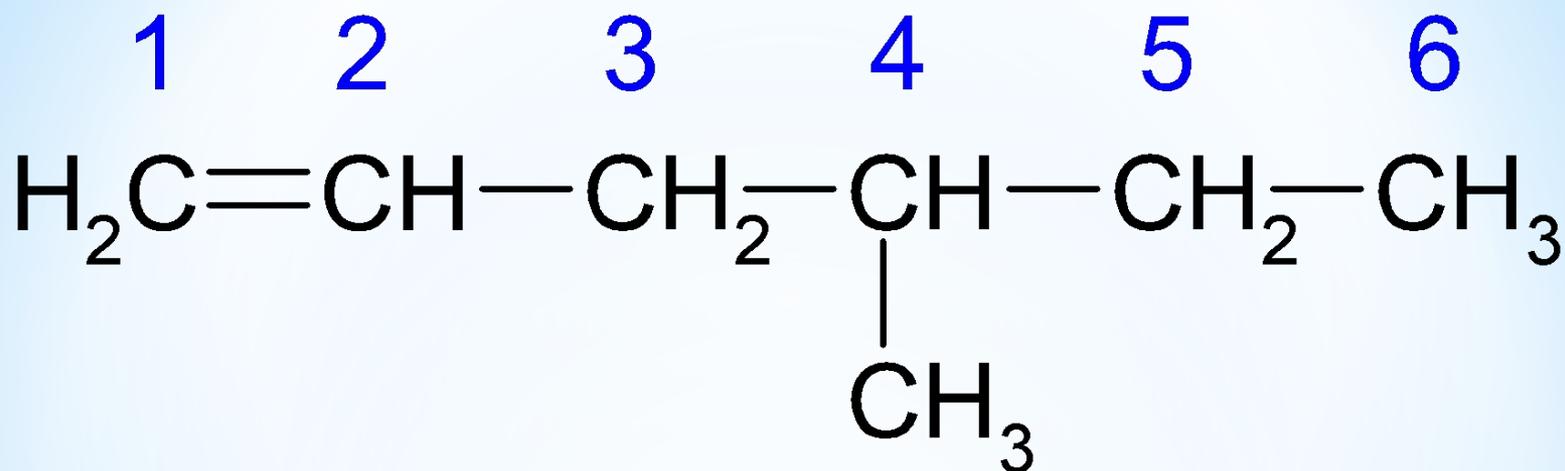
* 2. Номенклатура алкенов

этан → этен
пропан → пропен

* этан → этилен
пропан → пропилен

* Главная цепь обязательно должна включать в себя двойную связь, поэтому она может быть и не самой длинной

* Нумерацию начинают с того конца цепи, который ближе к двойной связи. Локант, обозначающий положение двойной связи, ставится после суффикса **-ен**.

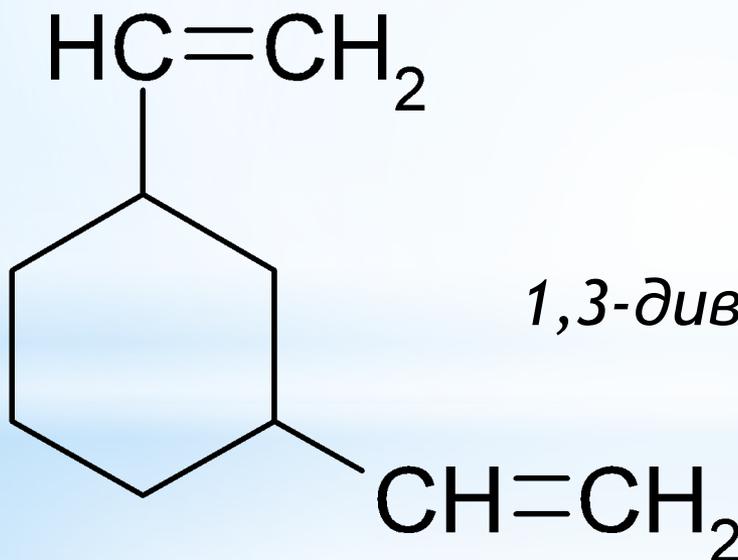


- * *4-метилгексен-1*
- * *4-метил-1-гексен*
- * *4-метилгекс-1-ен* (современное название)

* Названия радикалов образуются путём добавления -ил к названию алкена:

этен → этенил (винил)

пропен → пропенил

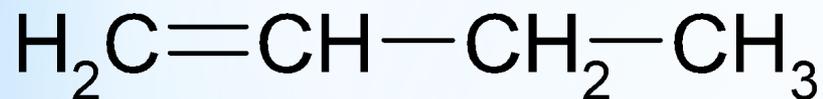


1,3-дивинилциклогексан

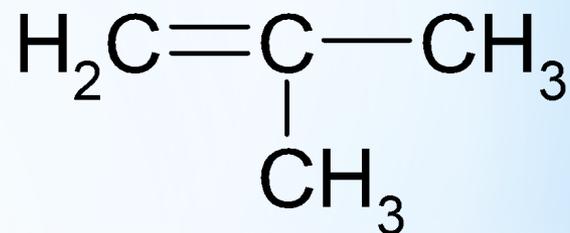
*3. Изомерия алкенов

*3.1. Структурная изомерия алкенов

*3.1.1 Изомерия углеродного скелета

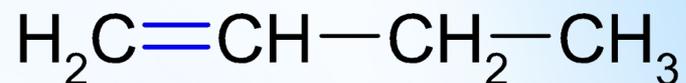


бутен-1



метилпропен

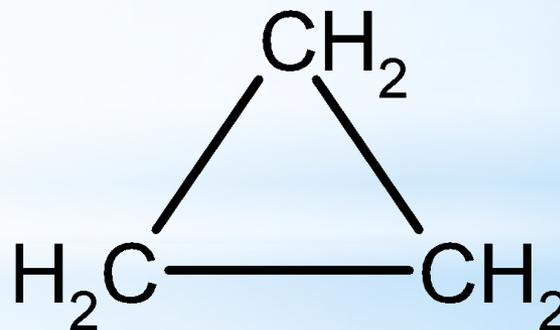
*3.1.2 Изомерия положения кратной связи



*3.1.3 Межклассовая изомерия

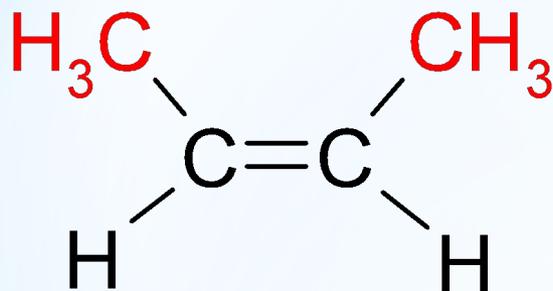


пропен

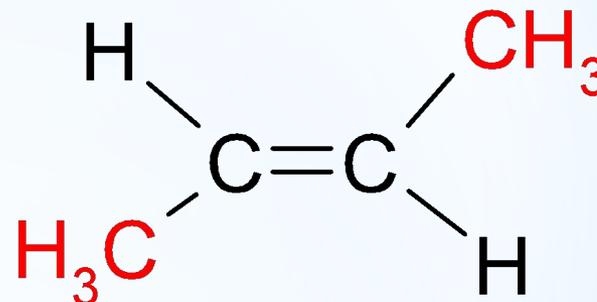


циклопропан

*3.2. Пространственная изомерия алкенов

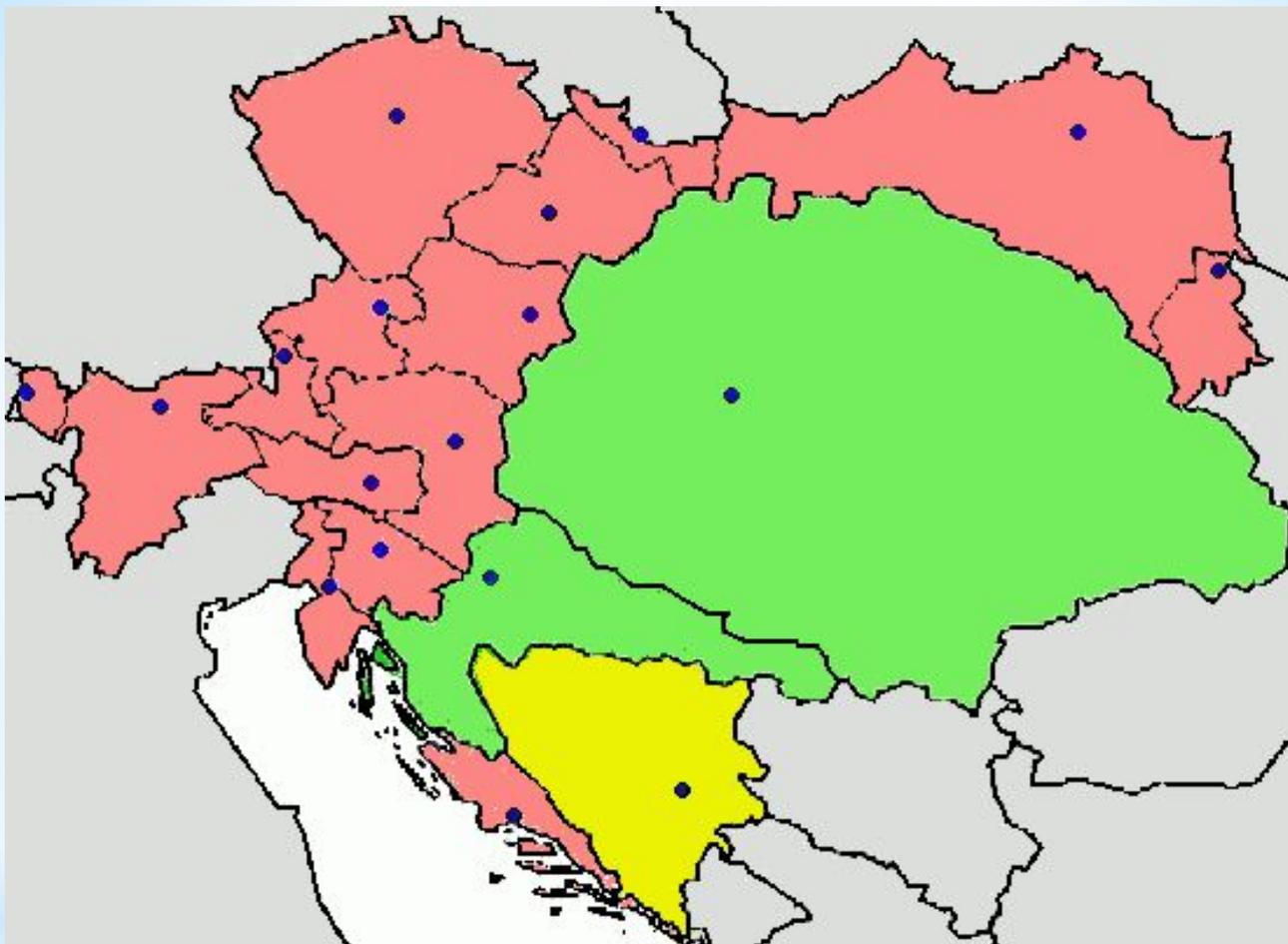


цис-бутен-2
(E)-бутен-2



транс-бутен-2
(Z)-бутен-2

В современной номенклатуре вместо **цис** используется стереодескриптор **(Z)** - (нем. Zusammen - вместе), а вместо **транс** используется **(E)** - (нем. Entgegen - отдельно).

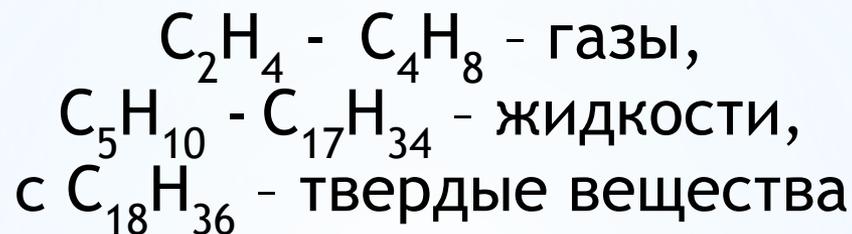


http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Cisleithanien_Transleithanien.png

Цислейтания - наименование земель австрийской короны; показано красным
Транслейтания – наименование земель венгерской короны; показано зелёным

*4. Физические свойства

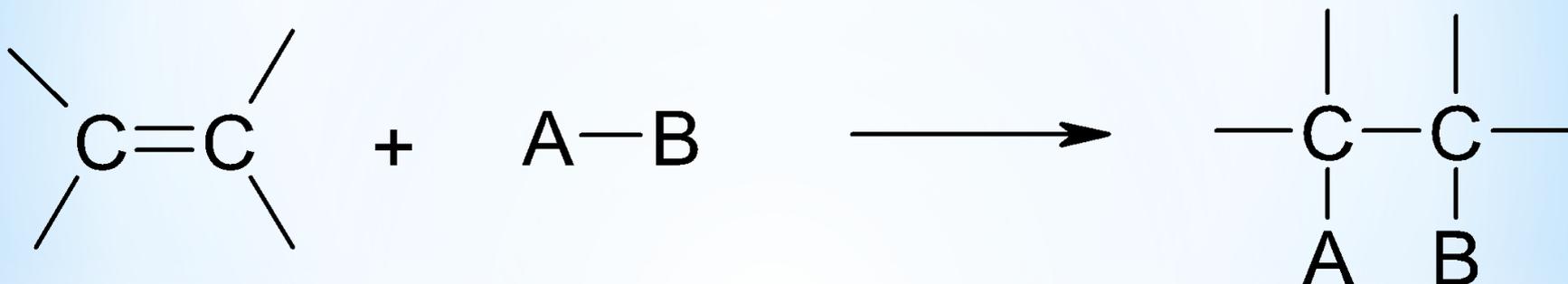
- Физические свойства алкенов закономерно изменяются в гомологическом ряду:



- Алкены являются гидрофобными веществами.
- Жидкие алкены обладают очень своеобразным запахом.

* 5. Химические свойства

* Для алкенов характерны реакции присоединения



* 5.1. Реакции присоединения к алкенам

* 5.1.1. Гидрирование (присоединение водорода)

* Алкены легко присоединяют водород при нагревании и повышенном давлении в присутствии катализаторов, например платины (Фокин, Вильштеттер) или порошкообразного никеля (Сабатье) с образованием алканов:



При комнатной температуре и обычном давлении алкены присоединяют водород в присутствии катализатора Уилкинсона - $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (за открытие таких катализаторов Дж. Уилкинсон получил Нобелевскую премию, 1973)

*5.1.2. Галогенирование (присоединение галогенов)



бутен-1

1,2-дибромбутан

Быстрое обесцвечивание коричневой окраски раствора брома в воде (бромной воды) служит качественной реакцией на наличие кратных углерод-углеродных связей.

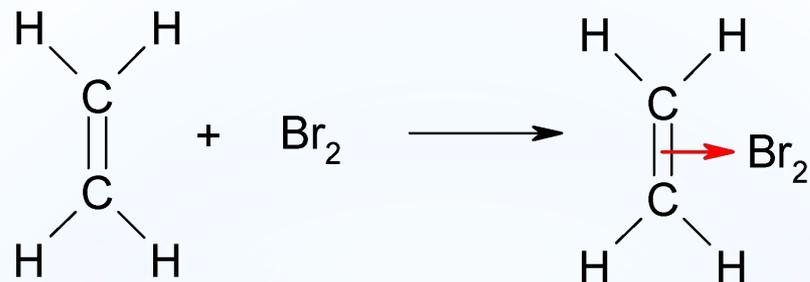
* М е х а н и з м



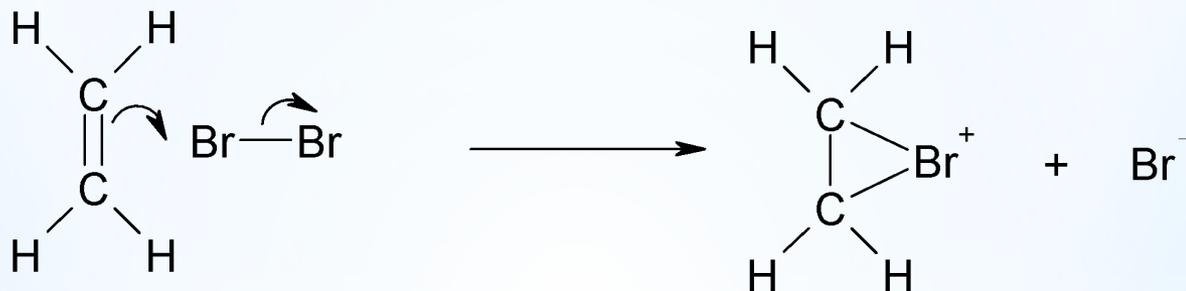
1,2-дибромэтан

Реакция идет по механизму электрофильного присоединения (A_E)

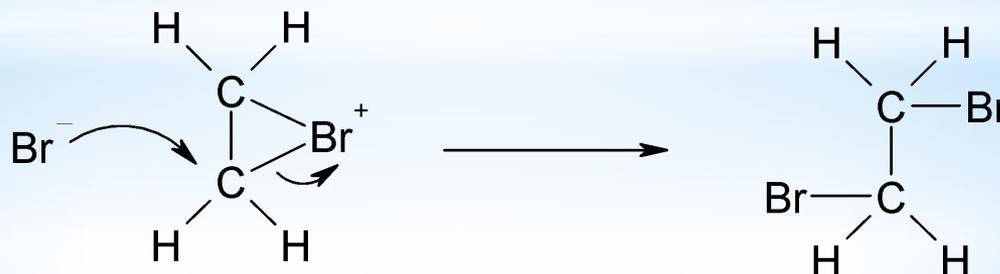
*1. Образование π -комплекса



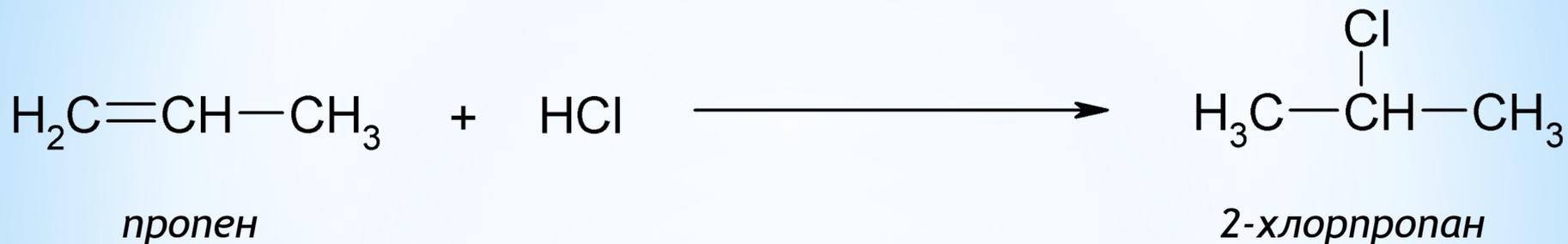
*2. Образование циклического галогенониевого иона



*3. Атака галогенониевого иона галогенид-ионом

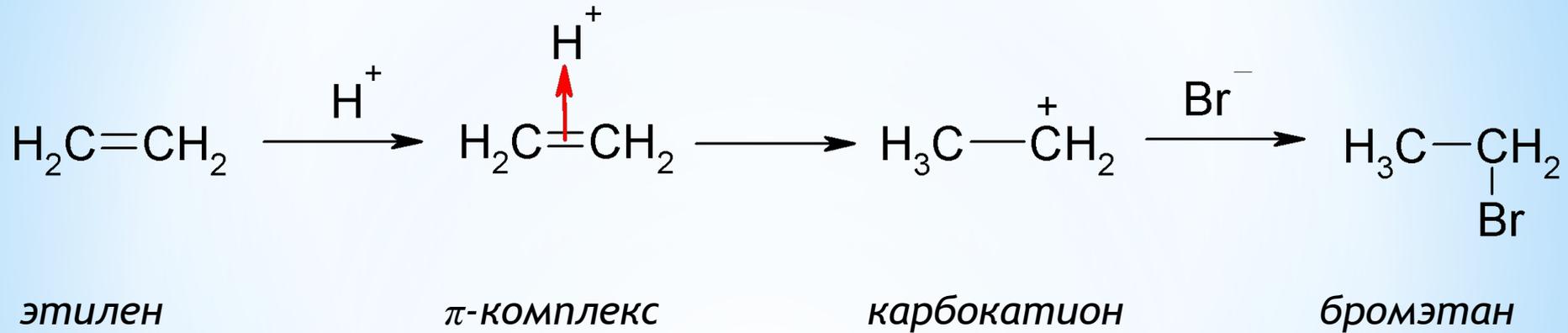


*5.1. 3. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)



Реакция идет по механизму электрофильного присоединения (A_E).

Механизм

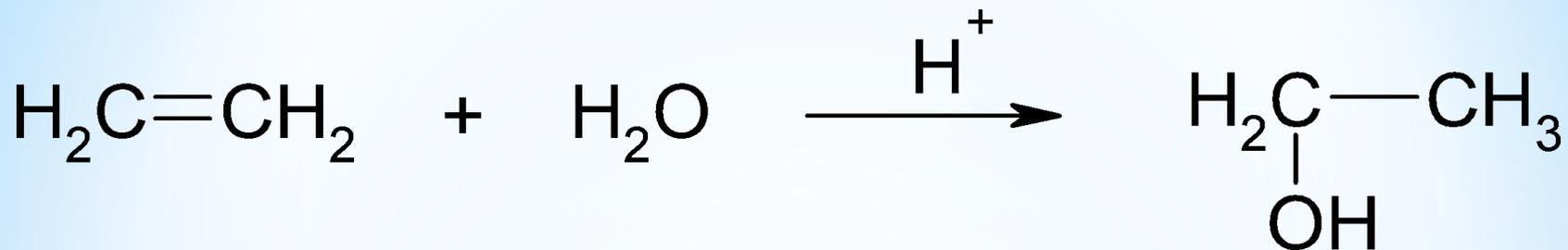


* правило Марковникова :

При присоединении HX к алкенам, водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи



*5.1.4. Гидратация (присоединение воды)



этилен

этанол (этиловый спирт)

Реакция идет по механизму электрофильного присоединения (A_E)

* В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова:



*Присоединение воды к двойной связи протекает в организме и катализируется ферментами, например :

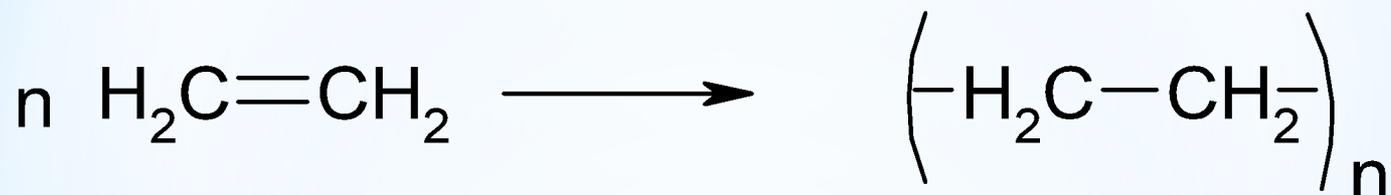


фумаровая кислота

яблочная кислота

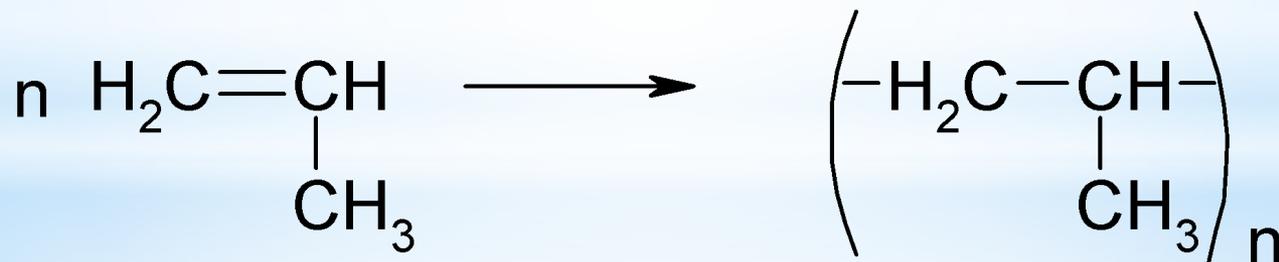
*5.1.5. Полимеризация алкенов

Полимеризация - реакция образования полимеров, то есть соединений, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев.



полиэтилен

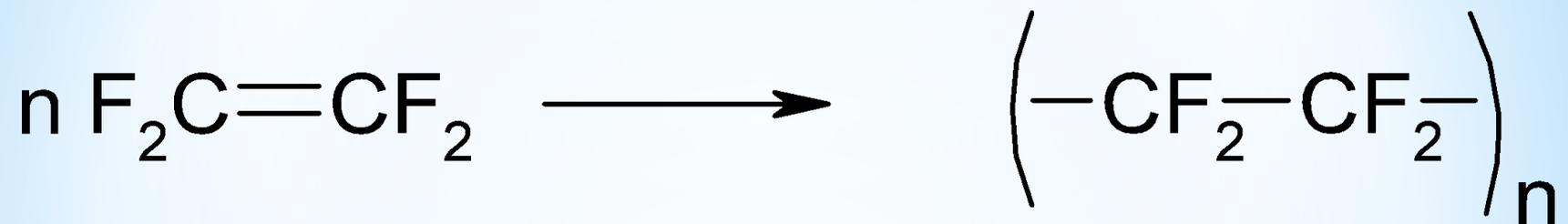
(ок. 16 млн. тонн в 1980 году)



полипропилен

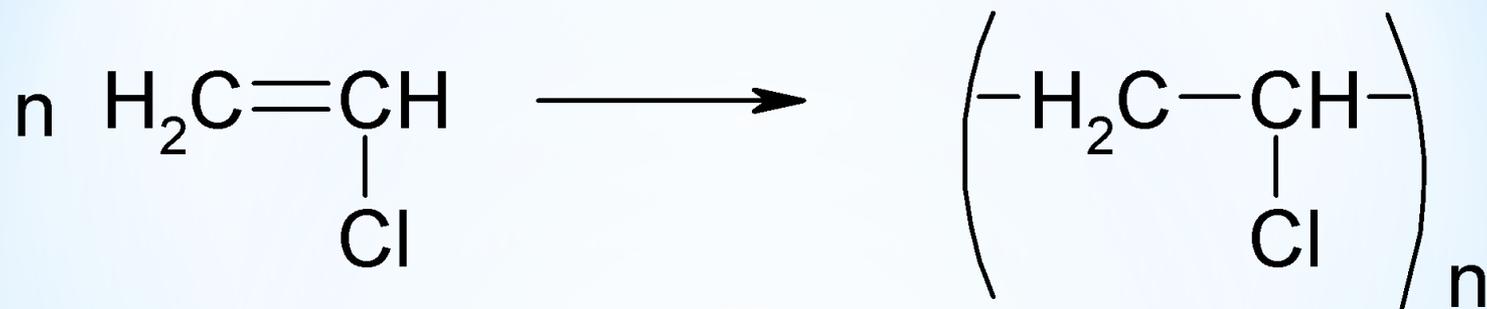
- * Условия синтеза: 1500 атм, 200°
- * при использовании катализатора Циглера-Натта (TiCl_4 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$): атмосферное давление и температура 60-70°
(Циглер, 1955, Нобелевская премия, 1963).
- * Полиэтилен применяется в производстве пленок, труб, емкостей, технических волокон и многого др.
- * Полипропилен применяется в производстве полипропиленового волокна и пленок.

* Полифторэтилен (фторпласт-4, фторлон-4, тефлон), является продуктом полимеризации тетрафторэтилена:



Тефлон является хорошим диэлектриком, очень устойчив к действию окислителей, щелочей, кислот, органических растворителей. Применяется в производстве изделий электротехнической, радиотехнической и химической промышленности.

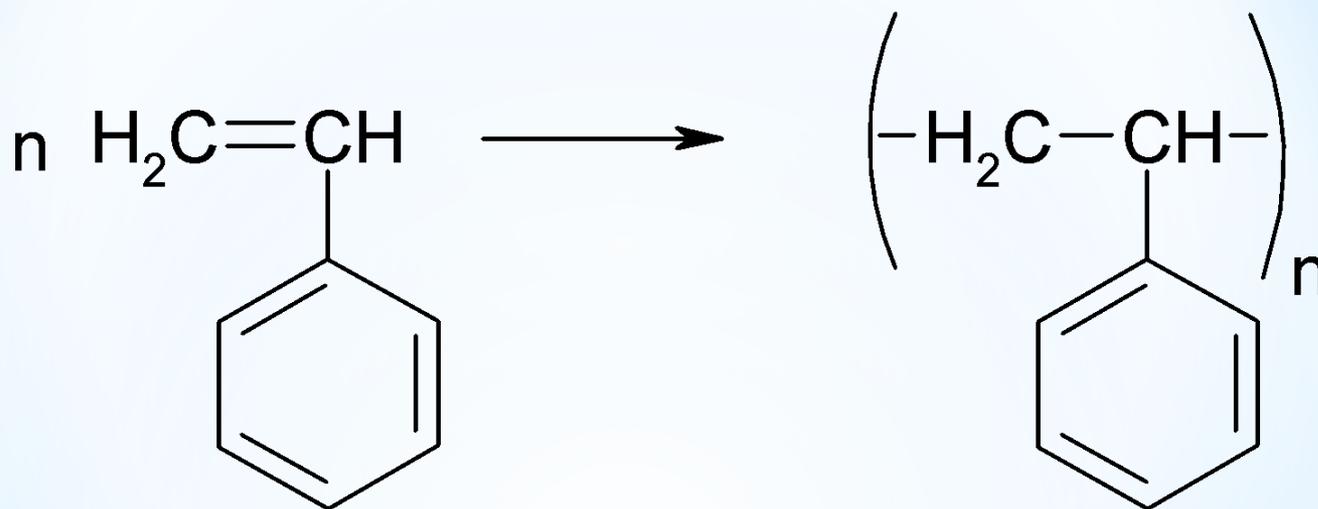
*Поливинилхлорид (ПВХ) получают полимеризацией хлорэтилена (винилхлорида):



На основе поливинилхлорида получают:

- пластмассы,
- пластизоли,
- поливинилхлоридное волокно.

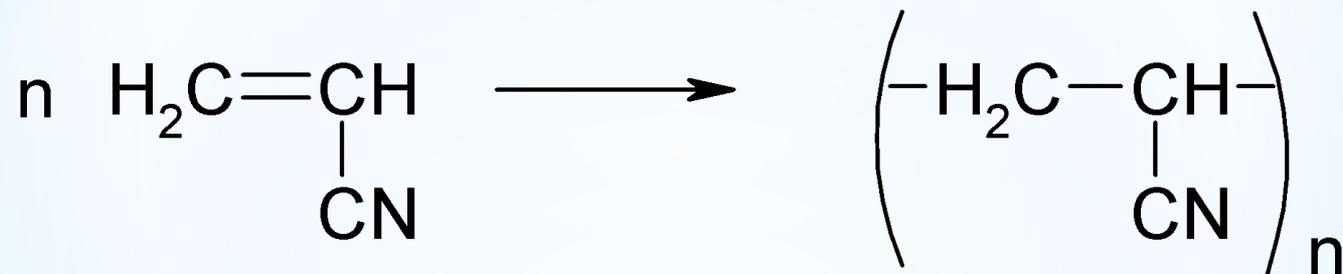
*Полистирол - продукт полимеризации стирола:



Применяется в производстве

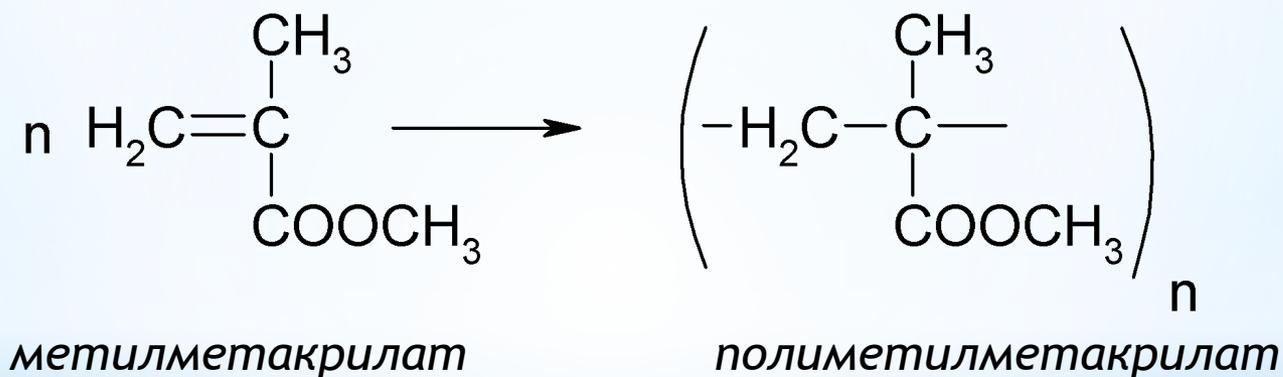
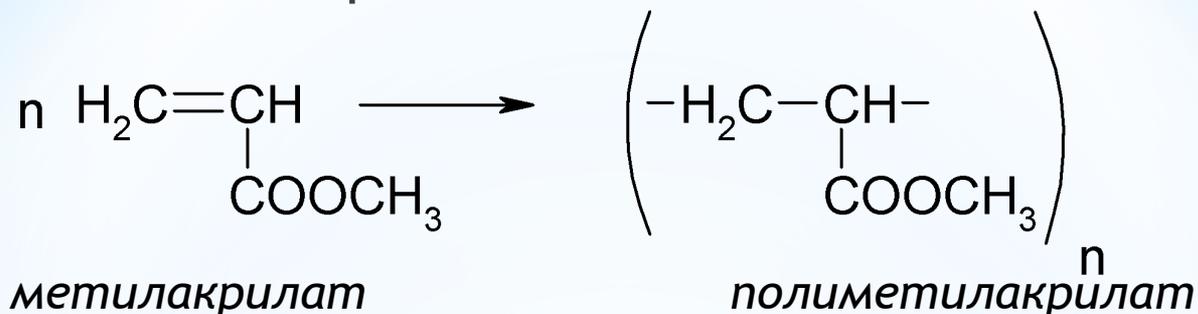
- пенопластов,
- корпусов радио- и телеаппаратуры,
- различных деталей автомобилей
- и др.

* Полиакрилонитрил образуется при анионной полимеризации акрилонитрила:



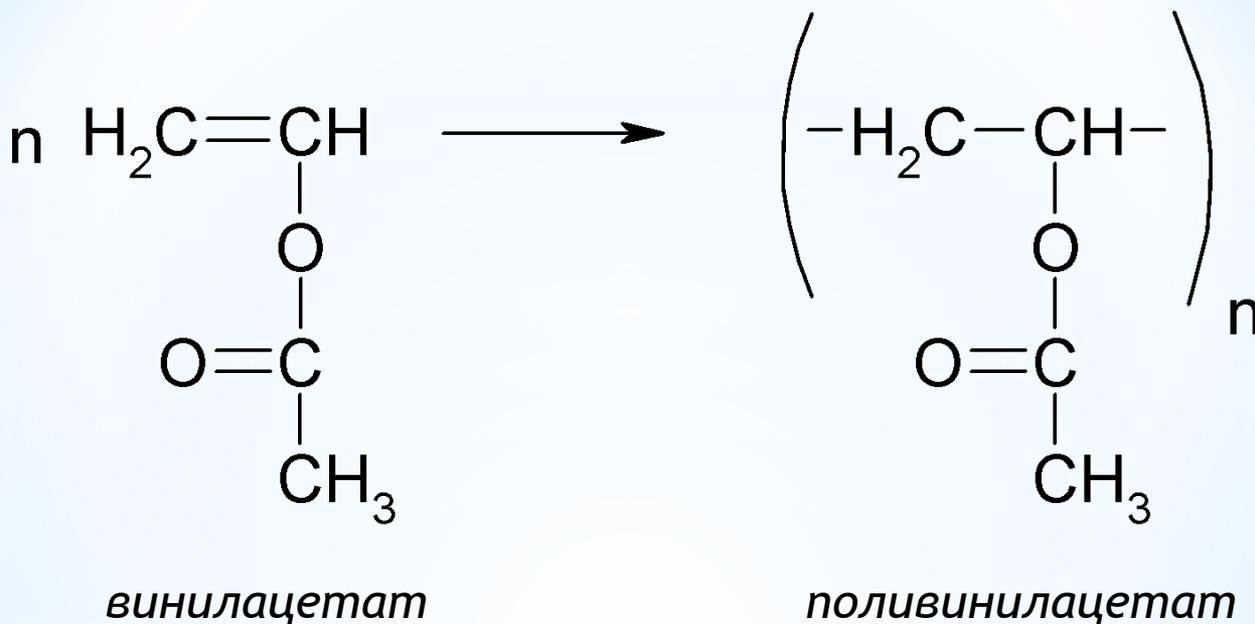
- Применяется главным образом в производстве полиакрилонитрильного волокна (акрилового волокна).
- Акриловое волокно - синтетическое волокно, которое по многим свойствам близко к шерсти, устойчиво к действию света, кислот, органических растворителей.
- Торговые названия: акрил, нитрон, орлон, акрилан, кашмилон, куртель, дралон, вольпряла.

* Полиакрилаты являются полимерами сложных эфиров акриловой или метакриловой кислоты:



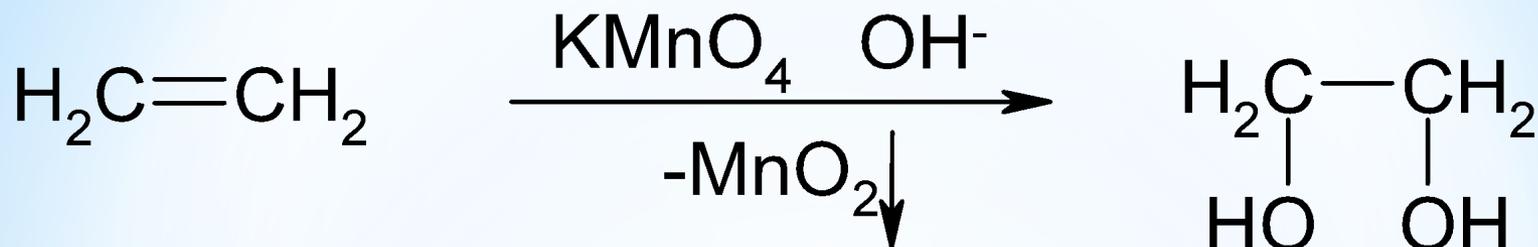
Применяются для производства органического стекла, пленок, лакокрасочных материалов, клеев и пропиточных составов для бумаги, кожи, дерева, ткани и др. Полиакрилаты широко используют в медицине, в частности в стоматологии, для изготовления искусственных челюстей и зубов, для пломбирования. Из полимеров и сополимеров на основе акрилатов изготавливают протезы и контактные линзы.

*Из винилацетата получают полимер - поливинилацетат:



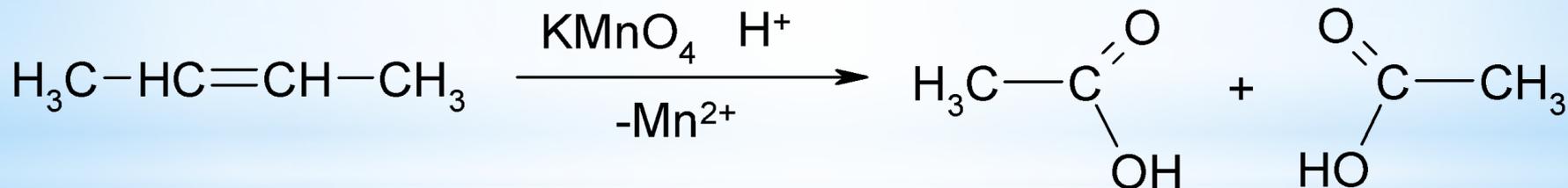
Поливинилацетат применяется в производстве эмульсионных красок, клеев (клей ПВА). Винилацетат используется для получения различных сополимеров (со стиролом, этиленом, винилхлоридом), используемых в производстве эмульсионных красок, покрытий для полов, грампластинок и др.

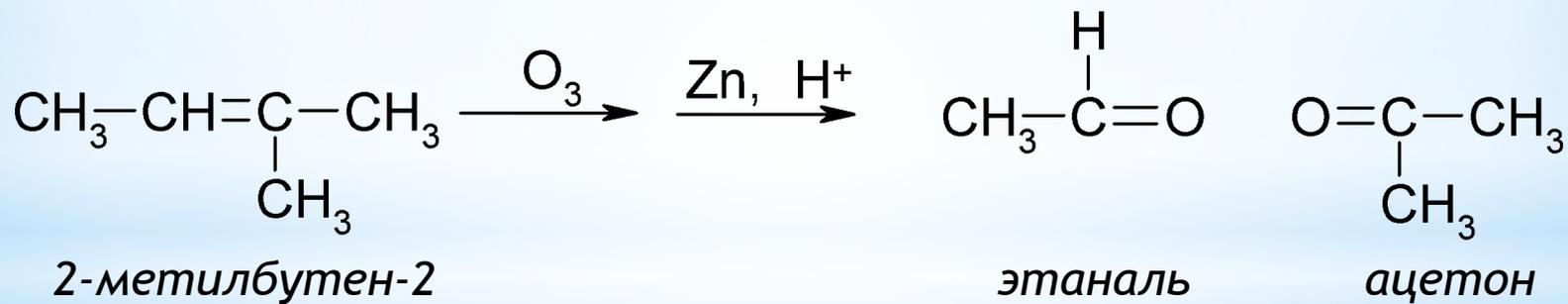
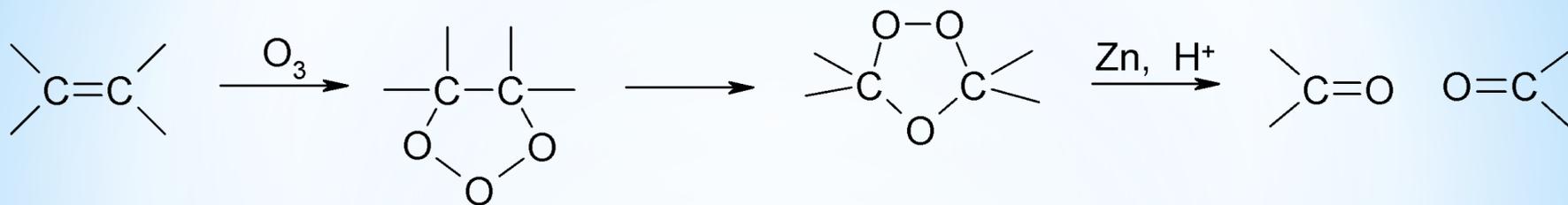
* 5.2. Реакции окисления алкенов

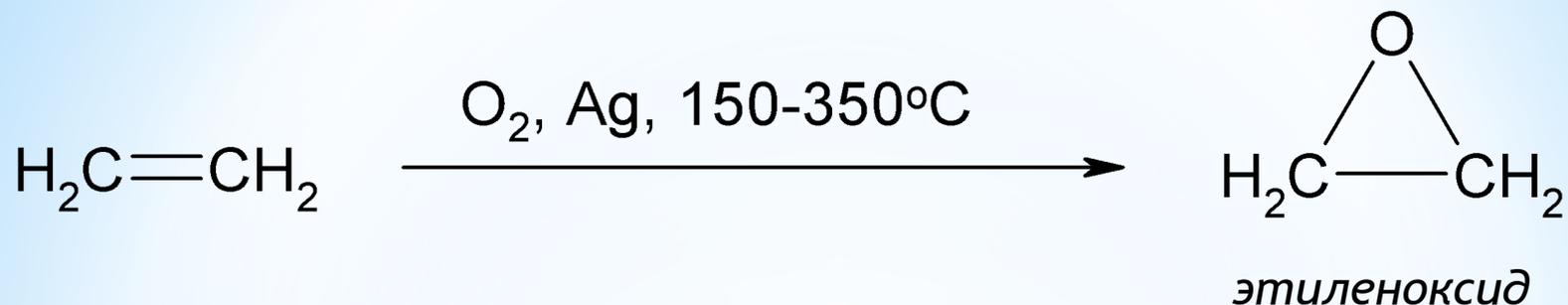


этилен

этиленгликоль







Этиленоксид является важным промышленным продуктом, который является сырьем для получения ацетальдегида, акрилонитрила, этаноламинов, целлозольвов, красителей, этиленгликоля (а из него получают полиэтилентерефталат, полиуретаны, взрывчатые и душистые вещества и др).



* 6. Получение алкенов

* 6.1. Получение из природных источников

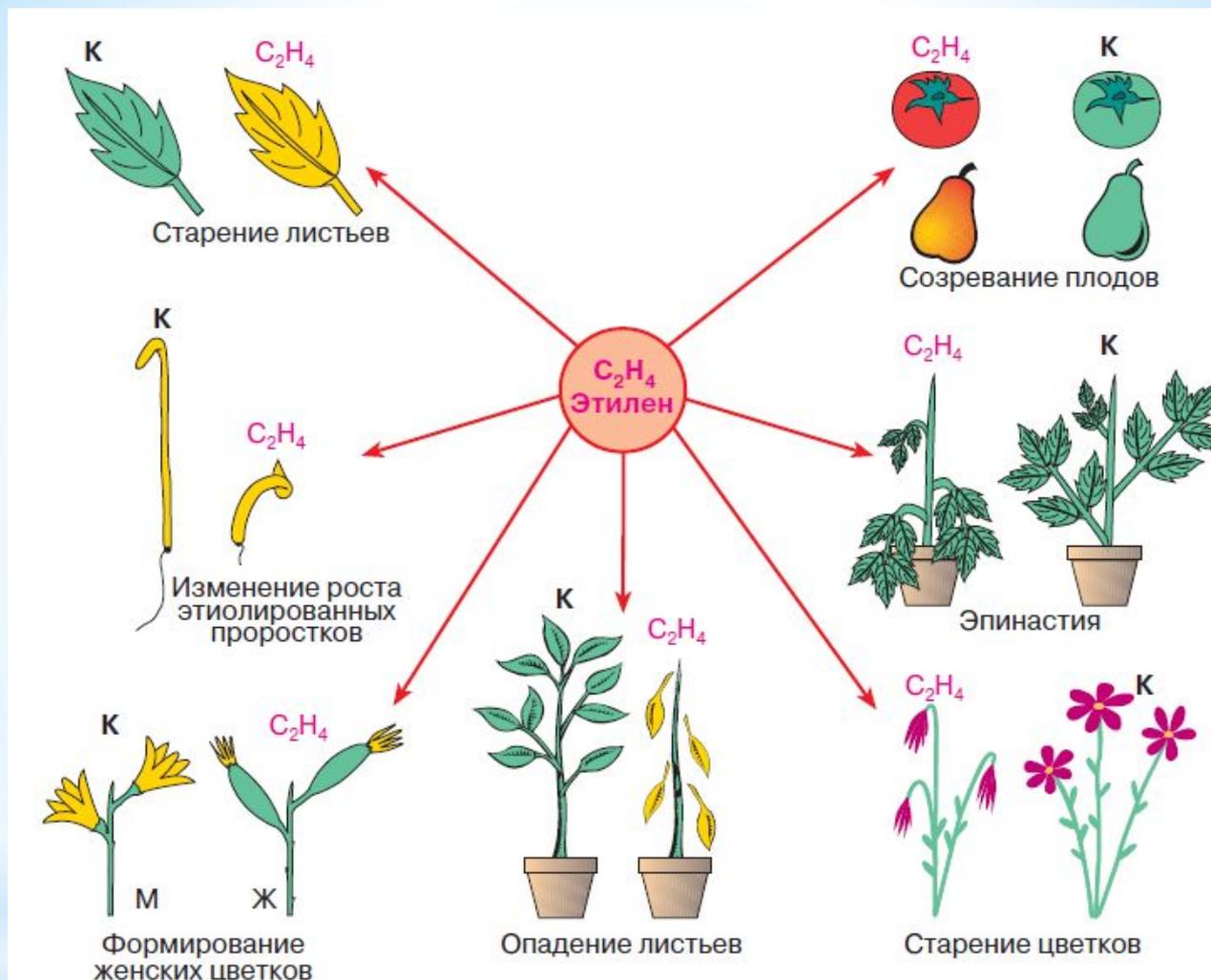
Алкены встречаются во многих нефтях, но обычно лишь в небольшом количестве.

Этилен образуется в растениях и является фитогормоном.

Действие этилена на растения впервые описано русским ученым Д. Н. Нелюбовым в 1901.

“одно гнилое яблоко портит целую бочку”

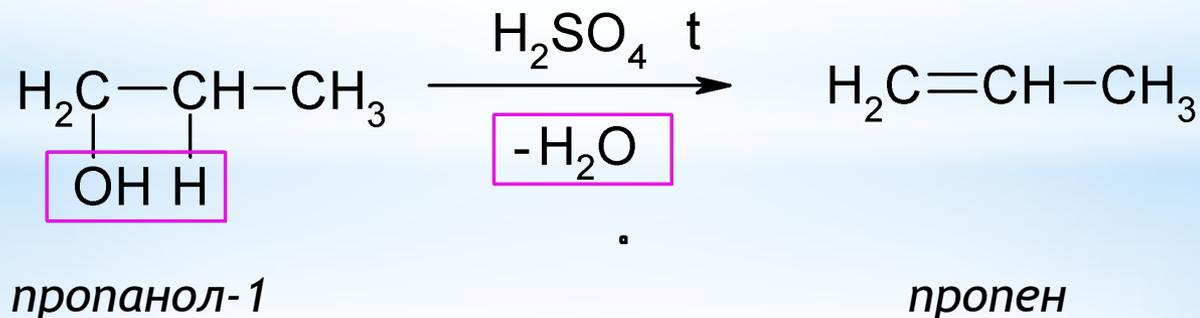
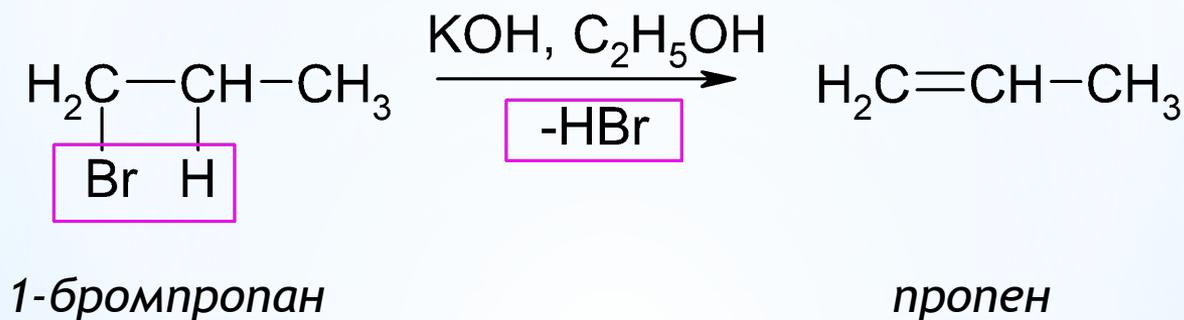
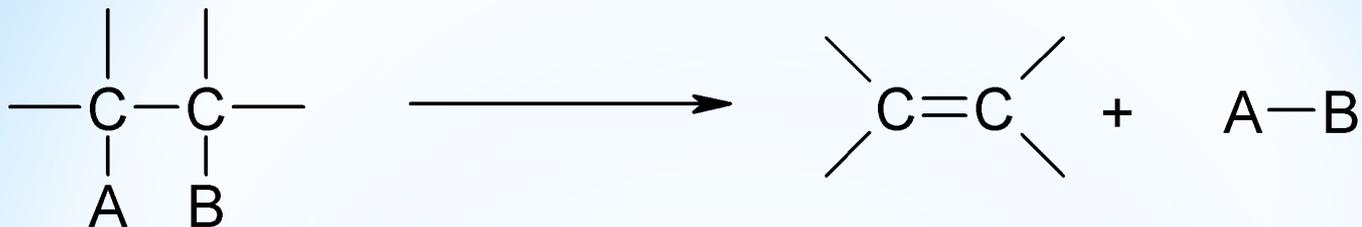
The rotten apple injures its neighbours

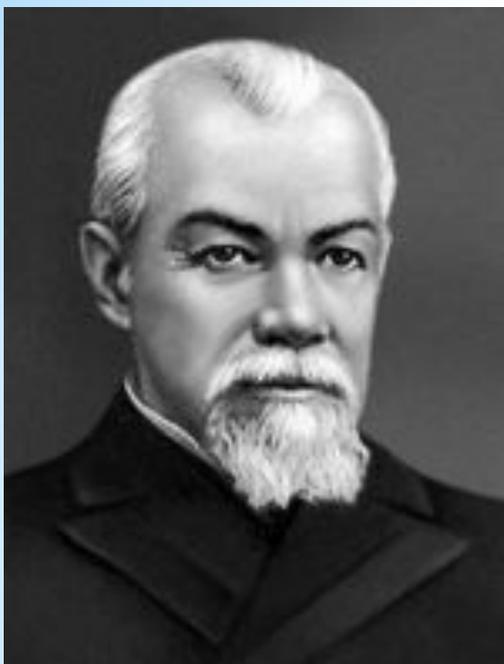


http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9811_078.pdf

Кулаева О.Н. Соросовский образовательный журнал, 1998, № 11

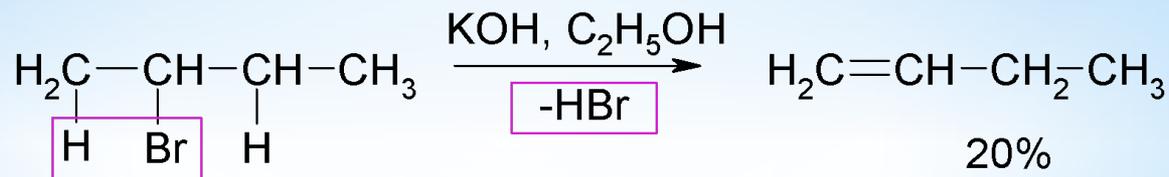
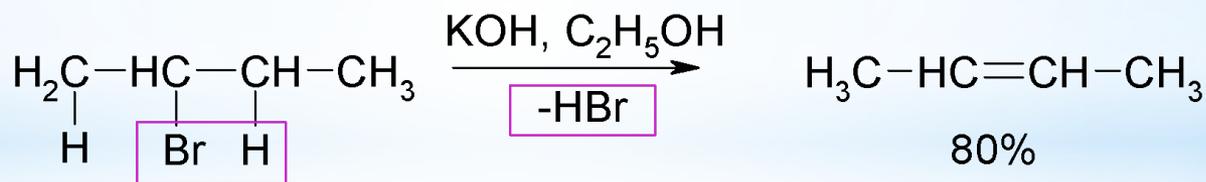
*6.2. Реакции элиминирования





* Реакции дегидрогалогенирования и дегидратации идут в соответствии с правилом Зайцева:

Отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит от наименее гидрогенизированного атома углерода.

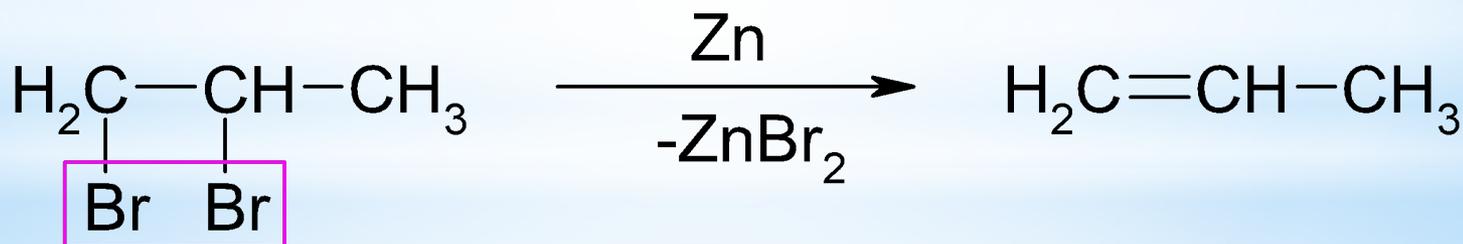


* Дегидрирование алканов при 500°C



катализаторы (Pt, Pd, Ni, Fe, Cr₂O₃, Fe₂O₃, ZnO)

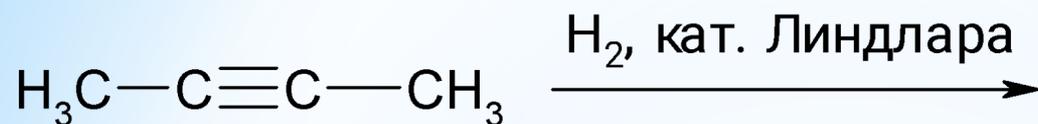
* Дегалогенирование дигалогеналканов



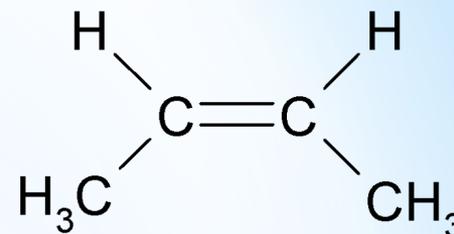
1,2-дибромпропан

пропен

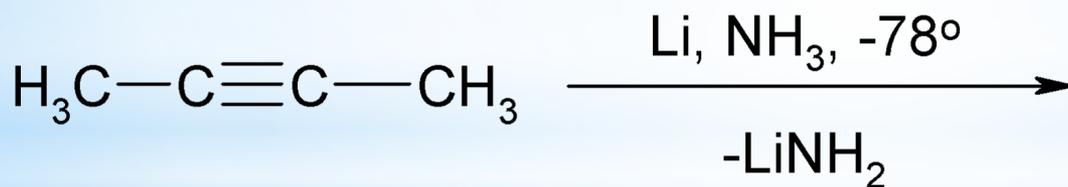
*6.3. Гидрирование алкинов



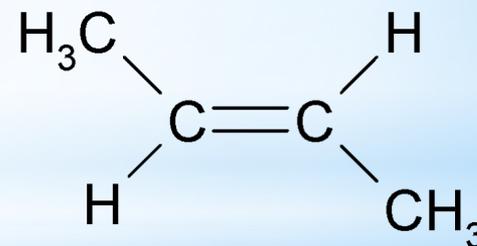
бутин-2



цис-бутен-2



бутин-2



транс-бутен-2

*6.5. Другие методы

- * Реакция Виттига, реакция Кори-Уинтера, присоединение боранов к алкинам с последующим гидролизом образующихся алкенилборанов и т.д.

Спасибо

за

Ваше внимание!