

Лекція 4-5. Алкени. Алкадієни

Мета: засвоїти основні класи ненасичених сполук, олефіни; ознайомитись із будовою ненасичених сполук, їх ізомерією та номенклатурою; набути уявлення про основні джерела та методи синтезу алкенів, алкадієнів, розглянути їх фізичні та хімічні властивості.

План

1. Будова. Класифікація. Номенклатура. Ізомерія алкенів.
2. Методи добування.
3. Фізичні та хімічні властивості.
4. Алкадієни. Будова. Класифікація. Номенклатура.
5. Методи добування.
6. Хімічні властивості.

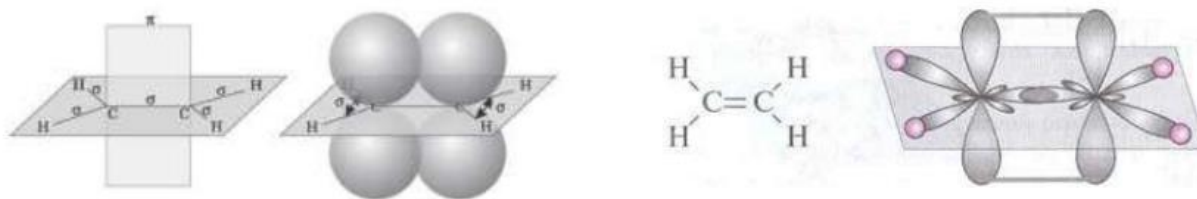
Основні терміни та поняття: ненасичені сполуки, олефіни, подвійний та потрійний зв'язок, sp^2 -гібридизація, геометрична ізомерія, реакція приєднання, реакція полімеризації, гідрування, алкени, спряження, каучук.

1. Будова. Класифікація. Номенклатура. Ізомерія алкенів.

Вуглеводні, які, крім одинарних σ -зв'язків C-C, мають зв'язок C=C або π -зв'язок, називають **ненасиченими, алкенами** або **олефінами**, вуглеводнями етиленового ряду. Загальна формула C_nH_{2n} .

Атоми Карбону, з'єднані подвійним зв'язком, знаходяться в sp^2 -гібридизованому стані. Валентний кут становить 120° . Довжина зв'язку C=C – 0,134 нм, C-H – 0,108 нм, енергія зв'язку – 630 кДж/моль, що характеризує π -зв'язок; 3 σ -зв'язок та 1 π -зв'язок.

Просторова структура етилену



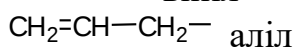
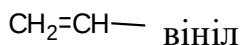
Подвійний зв'язок знаходяться у площині, тому вільного обертання не відбувається, відсутні конформери. Алкени мають **геометричні просторові ізомери**.

За систематичною міжнародною номенклатурою назву алкенів утворюють із назв аналогічно побудованих насичених вуглеводнів з тією самою кількістю карбонових атомів шляхом заміни суфікса **-ан** на суфікс **-ен**. При цьому в номенклатурі алкена вказується номер карбонового атома, після якого розміщений подвійний зв'язок. За основний обирають найдовший карбоновий ланцюг, до якого обов'язково повинен входити подвійний зв'язок. Основний ланцюг нумерують так, щоб атом Карбону, який вказує положення подвійного зв'язку, одержав менший порядковий номер. Також

характерна тривіальна номенклатура. Тривіальні назви утворюють із назв відповідних насичених вуглеводнів, замінюючи в них суфікс **-ан** на **-илен(-ілен)**.

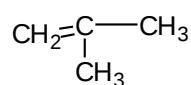
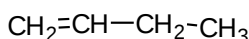
Іноколи використовують раціональну номенклатуру, згідно з якою вуглеводні розглядають як похідні етилену, утворені заміщенням атомів Гідрогену в його молекулі відповідними алкільними радикалами.

Наприклад:

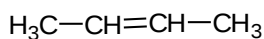


Ізомерія:

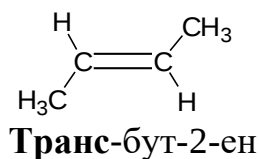
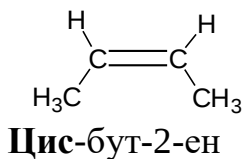
1. карбонового скелета;



2. положення функції;

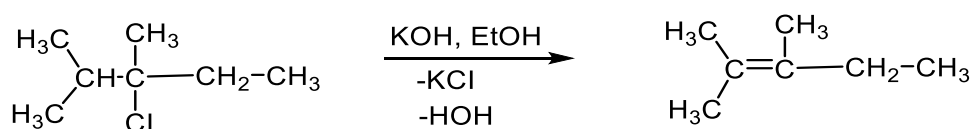


3. геометрична (просторова).



2. Методи добування:

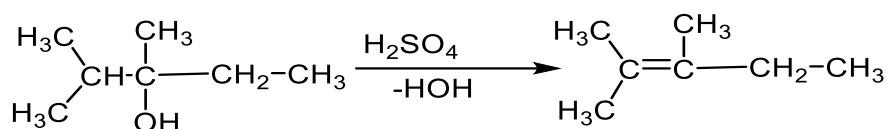
1. із моногалогенопохідних (правило Зайцева);



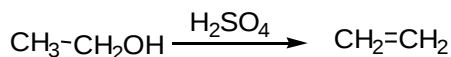
3-хлор-2,3-диметилпентан

2,3-диметилпент-2-ен

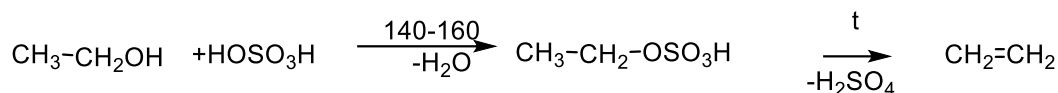
2. із гідроксилвмісних сполук – спиртів (правило Зайцева);



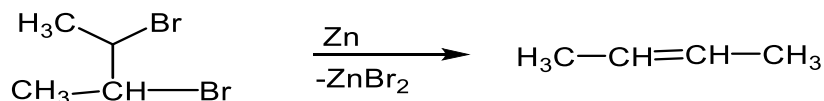
3. взаємодією метилового спирту (CH₃OH) із сульфатною кислотою (H₂SO₄);



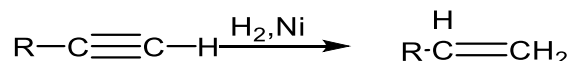
Механізм реакції:



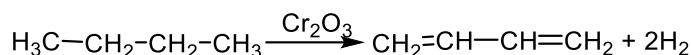
4. із дигалогенопохідних



5. гідрування алкінів



6. дегідрування алканів



3. Фізичні та хімічні властивості.

Перші три представники гомологічного ряду етиленових вуглеводнів – гази, починаючи з C_5H_{10} – рідини, а з $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ та вищі алкени – тверді речовини. Зі збільшенням молекулярної маси алкену підвищуються їх температури плавлення та кипіння. Алкени з карбоновим ланцюгом нормальної будови киплять при вищій температурі, ніж їх ізомери, які мають розгалужену структуру. Переміщення подвійного зв'язку в центр молекули викликає підвищення t^0 кип. і t^0 пл. алкену. Якщо відносна густина менша за 1, то алкени плавають. Взагалі вони мають вищу відносну густину, ніж алкани. Розчинність у воді низька, але більша, ніж у алканів.

ІЧ-спектри: валентні коливання $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків становлять $1680\text{-}1640\text{ см}^{-1}$, C-H : $3010\text{-}3095\text{ см}^{-1}$, =CHR : $3095\text{-}3075\text{ см}^{-1}$.

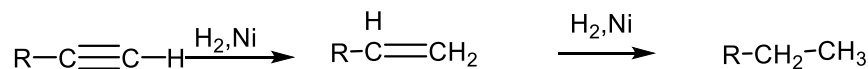
Смуги неплоских деформаційних коливань $\text{H-C}=\text{C-H}$: $1000\text{-}800\text{ см}^{-1}$.

Для *транс*-ізомеру: $970\text{-}965\text{ см}^{-1}$, *цис*-ізомеру: 670 см^{-1} , для угруповання $\text{H}_2\text{C}=\text{C=}$: 890 см^{-1} . В УФ-області: $180\text{-}200\text{ нм}$, ПМР-спектри: $4,5\text{-}6\text{ млн}^{-1}$.

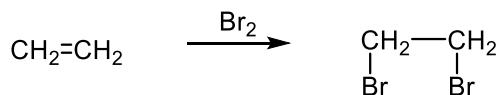
Для $\text{C}=\text{C}$ найголовнішим є присутність π -зв'язку та sp^2 -гібридизації.

Для алкенів характерна реакція приєднання за подвійним зв'язком. Подвійний зв'язок виконує роль **донора електронів**.

1. Гідрування:

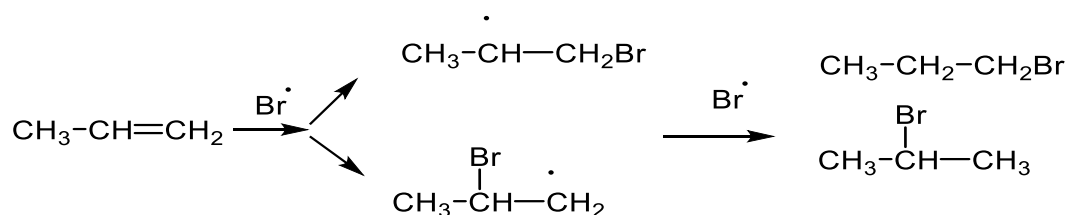


2. Галогенування:

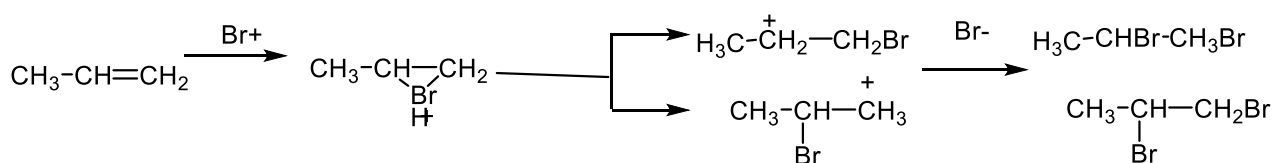


Залежно від умов реакція приєднання може відбуватися за декількома напрямками:

– за радикальним механізмом (A_R);

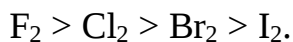


– за електрофільним (A_E);



Бромовання є реакцією **якісною**, спостерігається **знебарвлення бромної води**.

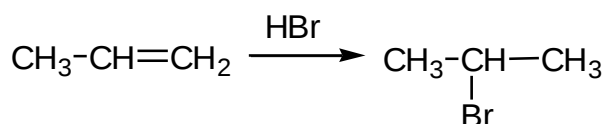
Швидкість галогенування зменшується в ряду:



У результаті утворення дигалогенопохідних F-похідні взагалі не утворюються (виділяється енергія, що дорівнює 440 кДж/моль, яка руйнує зв'язки).

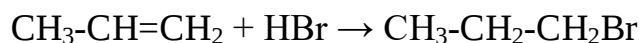
3. Приєднання галогеноводню (правило Марковникова: «галоген приєднується до найменш гідрогенізованого Карбону»):

Механізм реакції:



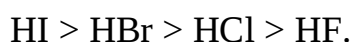
Утворюється π^+ -комплекс, який нестійкий і переходить у σ -комплекс.

Проти правила Марковникова відбувається приєднання галогеноводнів в присутності пероксидів: пероксидний **ефект Караша**:

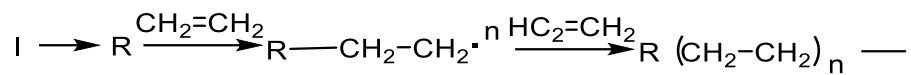


Реакція приєднання в цих умовах відбувається за ланцюговим атомарно-радикальним механізмом.

Швидкість реакції приєднання HNaI зменшується в ряду:



4. Приєднання H_2O відбувається у присутності кислот (правило Марковникова):



Відбуваються три основні етапи:

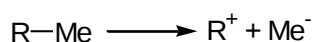
1. **ініціювання** (початок ланцюга);
2. **приріст** ланцюга;
3. **обрив** ланцюга (завершення полімеризації).

Майже аналогічно відбувається іонна полімеризація:

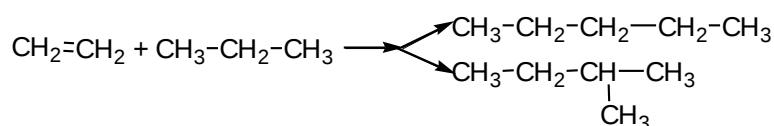
а) катіонна полімеризація (протікає під впливом кислот Льюїса)



б) аніонна полімеризація (протікає під дією аніонів: гідридів, амідів)



8. Алкілювання (в першу чергу відбувається у випадку алкенів із третинним атомом карбону).

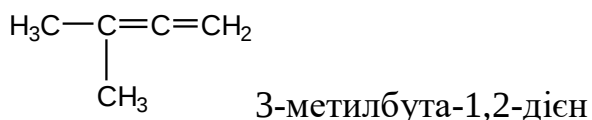
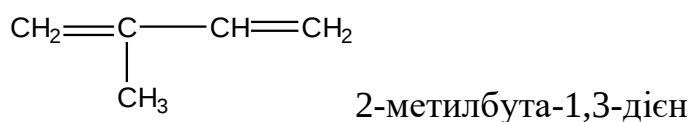


4. Алкадієни. Будова. Класифікація. Номенклатура.

Алкадієни – ненасичені вуглеводні з двома подвійними етиленовими зв'язками. **Алкадієни**, або **дієнові вуглеводні**, ізомерні відповідним алкінам і мають загальну формулу: C_nH_{2n-2} .

За систематичною номенклатурою IUPAC дієнові вуглеводні називають так, як етиленові, але суфікс **-ен** замінюють на суфікс **-дієн**. Положення подвійних зв'язків позначають цифрами, що вказують, після яких карбонових атомів розміщені ці зв'язки. Нумерують карбоновий ланцюг так, щоб цифри, які вказують положення подвійних зв'язків, мали в номенклатурі найменше значення.

Наприклад:



Дієни називають також за історичною номенклатурою.

Наприклад, бута-1,3-дієн називають дивінілом; 2-метилбута-1,3-дієн – ізопреном.

Залежно від взаємного розміщення подвійних зв'язків алкадієни поділяють на 3 групи.

1. **алени:** подвійні зв'язки розміщені біля одного атома Карбону.

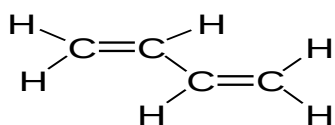
Наприклад: пропа-1,2-дієн – $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$

2. **алкадієни з ізольованими подвійними зв'язками:** подвійні зв'язки відділені однією або кількома групами:

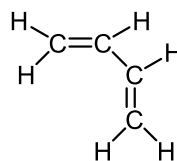


3. **спряжені:** послідовно чергуються, подвійний зв'язок $\text{C}=\text{C}$, одинарний зв'язок $\text{C}-\text{C}$ і знову подвійний зв'язок $\text{C}=\text{C}$ (чергування π - і σ -зв'язків).

Першим представником гомологічного ряду серед спряжених дієнів є **бута-1,3-дієн**. Він існує в двох формах: **S-транс-** та **S-цис-**бута-1,3-дієн.



S-транс-бута-1,3-дієн



S-цис-бута-1,3-дієн

Валентні кути = 120° .

S-транс-форма майже на **11 кДж/моль стабільніша**, ніж S-цис-форма.

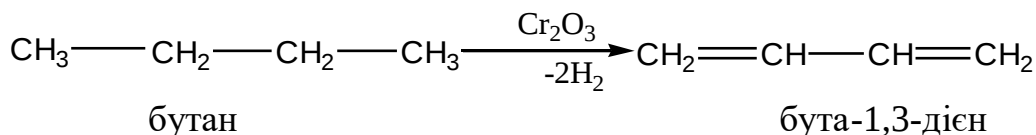
Усі атоми в молекулі бута-1,3-дієну розташовані на одній площині.

Довжина зв'язку між атомами вуглецю C_2-C_3 становить 0,148 нм, а $\text{C}=\text{C}$ – 0,137 нм.

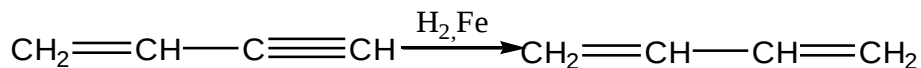
При заміщенні атома водню в бута-1,3-дієні **різними функціональними групами** замість статичного ефекту спряження отримуємо динамічний ефект спряження.

5. Методи добування.

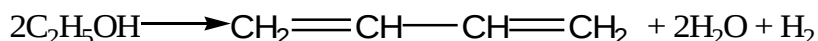
1) Дегідрування бутану:



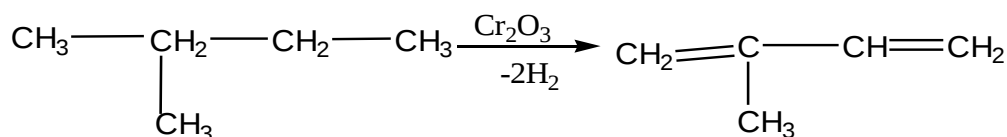
2) Гідрювання вінілацетилену:



3) З етанолу (метод С. В. Лебедєва):

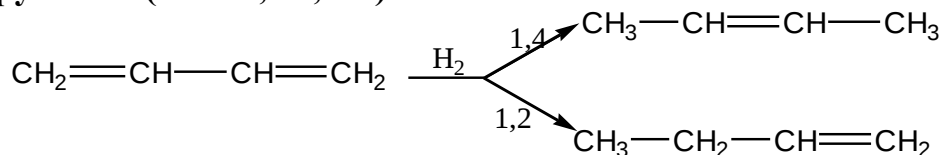


4) Із гомологів:

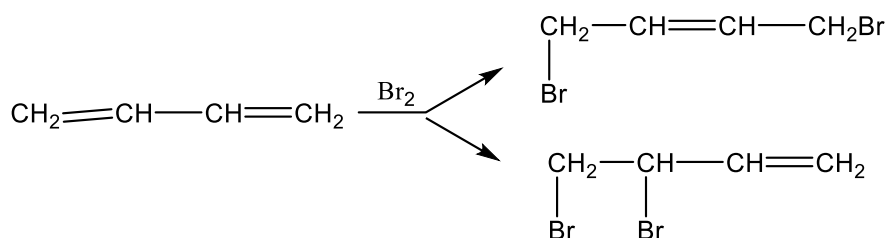


6. Хімічні властивості:

– **гідрування (kat: Ni, Pt, Pd)**

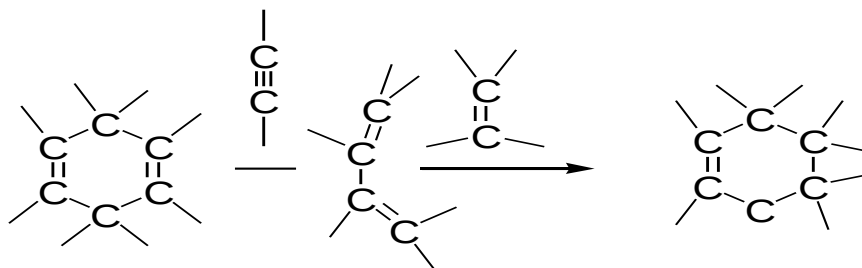


– **галогенування:** хлор і бром залежно від умов реакції можуть приєднуватися до спряжених дієнів, як за іонним, так і за радикальним механізмом. При галогенуванні бромною водою остання знебарвлюється; ця реакція є **якісною**.



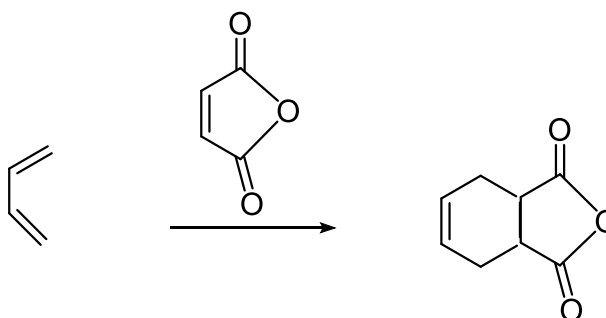
– **приєднання галогеноводню:** дієни приєднують вуглеводні аналогічно галогенуванню і утворюють продукти 1,2 і 1,4-приєднання, а також здатні до алільного перегрупування.

– **дієновий синтез (реакція Дільса-Альдера).** Дієновим синтезом називають реакцію 1,4-приєднання до спряжених дієнів речовин, які мають подвійний або потрійний зв'язок.

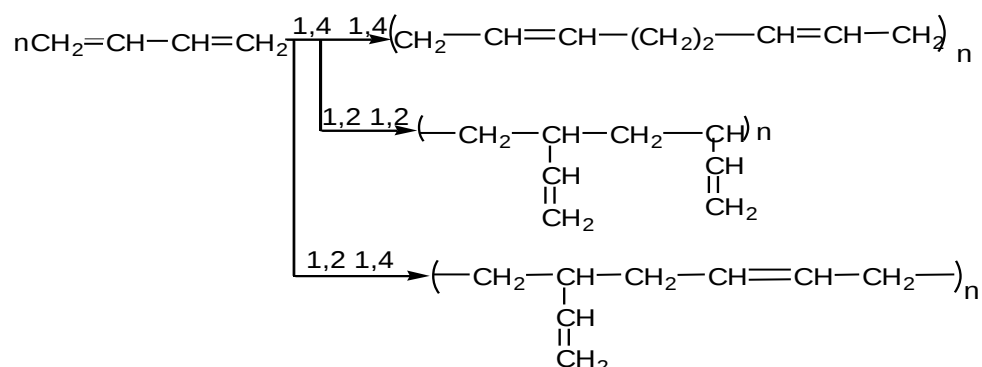


У дієновому синтезі беруть участь **спряжені дієни** та **ненасичена сполука (дієнофіл)**. Дієнофілами може бути значна кількість органічних сполук. Високо реакційноздатними є такі дієнофіли, подвійний зв'язок яких активований електронно-акцепторними групами.

Типовим прикладом дієнового синтезу є приєднання малеїнового ангідриду до дивінілу в 1,4-положення, в результаті якого утворюється циклічний продукт (**аддукт**) – ангідрид 1,2,3,6-тетрагідрофталевої кислоти.



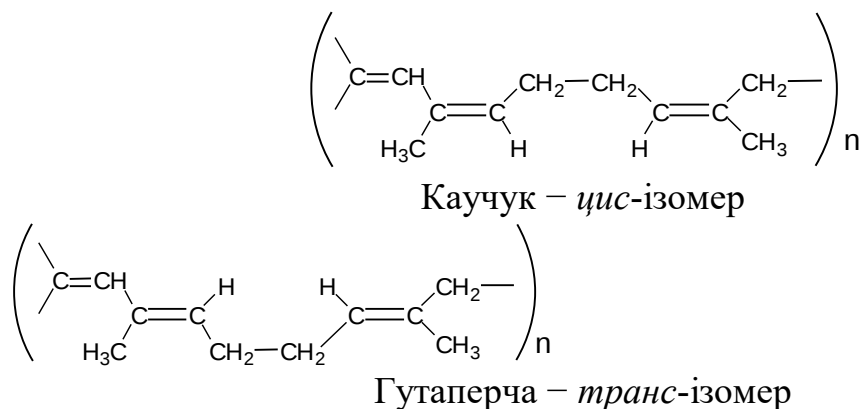
— полімеризація:

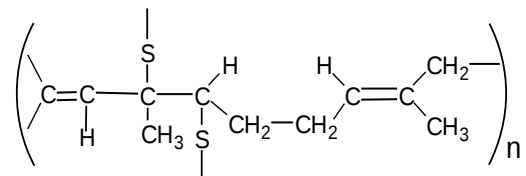


У ході полімеризації утворюється **каучук**.

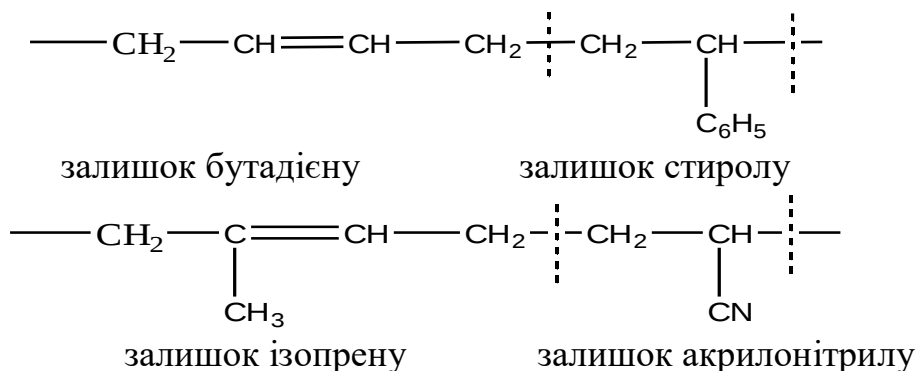
$$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{1,4 \quad 1,4} \left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_n$$

Подібний до натурального каучуку отримують продукт із рослин молока (**гутаперча** → полімер $(C_5H_8)_n$). Механічні властивості гутаперчі гірші, порівняно з цис-1,4-поліізопреном (натуральним каучуком).



$$\left(\begin{array}{c} | \\ \text{S} \\ | \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{S} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$$


У наш час синтетичні каучуки одержують методами сумісної полімеризації бутадієну, ізопрену, хлоропрену зі стирилом акрилонітрилом:



Питання для самоконтролю

1. Напишіть реакції дегідрогенізації бутану, ізопентану. Назвіть продукти реакції.
2. Напишіть схему дегідратації бутилового спирту в присутності сульфатної кислоти.
3. Отримайте вуглеводні етиленового ряду з 1-хлоропентану, 2-йод-2-метилбутану.
4. Поясніть, чи відрізняються геометричні ізомери за температурою кипіння та плавлення, за щільністю, за дипольним моментом.
5. Напишіть структурні формули всіх етиленових вуглеводнів, які утворюються при дегідруванні 3,4-диметилгексану. Назвіть їх за номенклатурою IUPAC.
6. За допомогою яких реакцій можна розрізнити ізомерні сполуки 2-метилпент-2-ен та 3-метилпент-2-ен?

7. За взаємним розташуванням зв'язків у молекулі розрізняють:
а) сполуки, в яких два подвійних зв'язки знаходяться біля одного атома Карбону – кумульовані зв'язки; б) сполуки з подвійними зв'язками, які відділені в молекулі двома або більшою кількістю простих зв'язків – ізольовані зв'язки; в) сполуки з подвійними зв'язками, які чергуються з простими зв'язками (спряжені або кон'юговані зв'язки).

8. Наведіть якісні реакції на алкіни.

9. Охарактеризуйте карбідний метод (промисловий спосіб).

10. Які вуглеводневі радикали, утворені від алкінів, мають суфікс *-ініл*?

11. Охарактеризуйте потрійний зв'язок.

12. Який метод добування ізопрену є найпростішим?

13. Назвіть вуглеводні, які містять два і більше подвійних зв'язків.

14. Наведіть реакцію Дільса-Альдера (дієновий синтез).

15. Розкрийте сутність спряжених подвійних зв'язків.

16. Розкрийте сутність ізольованих подвійних зв'язків.

Тести

1. Якій загальній формулі відповідають алкени?

а) C_nH_{2n-6} ; б) C_nH_{2n+2} ; в) C_nH_{2n-2} ; г) C_nH_{2n} .

2. У якій гібридизації знаходяться атоми алкенів?

а) sp^2 ; б) sp^3 ; в) sp ; г) sp^4 .

3. Скільки негібридизованих *p*-орбіталей знаходиться у молекулах алкенів?

а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.

4. Алкени розчинні у воді?

а) так; б) ні; в) малорозчинні.

5. Який тип хімічних реакцій у алкенів?

а) нуклеофільний; б) радикальний; в) електрофільний.

6. Який каталізатор присутній у гідруванні алкенів?

а) залізо; б) хлор; в) бром; г) паладій.

7. За яким правилом відбувається гідрогалогенування алкенів?

а) Вюрца; б) Марковникова; в) Лебедєва; г) Вагнера.

8. У молекулах алкадієнів атом Карбону знаходиться у стані?

а) sp -гібридизації;

б) sp^2 -гібридизації;

в) sp^3 -гібридизації;

г) d^2sp^3 -гібридизації.

9. Реакція, що приводить до подовження карбонового ланцюга, – це:

а) реакція Вюрца; б) декарбоксилювання натрієвих солей карбонових кислот; в) гідрування алкенів; г) ізомеризація алканів.

10. У якого атома Карбону найбільш стабільний радикал із неспареним електроном?

а) первинного; б) вторинного; в) третинного; г) четвертинного.

11. Укажіть структурну формулу сполуки, що відповідає назві 2-метилбута-1,3-дієн.

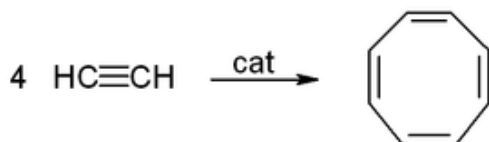
- а) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 CH_3
 б) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$
 CH_3
 в) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 CH_3
 г) $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$
 CH_3

12. Який каталізатор присутній у гідруванні алкадієнів?

- а) залізо; б) хлор; в) бром; г) нікель.

13. Укажіть рівняння реакції, що характеризує хімічні властивості дієнів:

а)

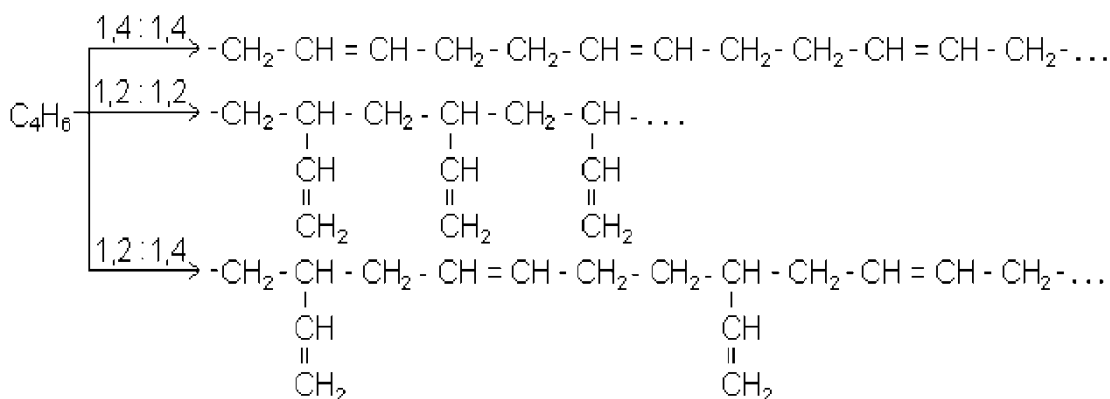


б) $n \text{ HC}\equiv\text{CH} \rightarrow (-\text{CH}=\text{CH}-)_n$

в)



г)



14. Укажіть загальну формулу дієнів:

- а) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$; б) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; в) $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ г) C_nH_{2n} .

15. За яким правилом відбувається гідрогалогенування алкадієнів?

- а) Вюрца;
 б) Марковникова;
 в) Лебедєва;
 г) Вагнера.

