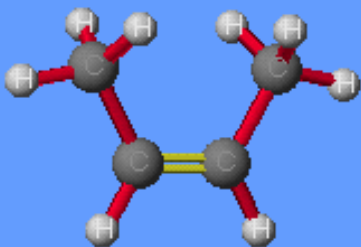
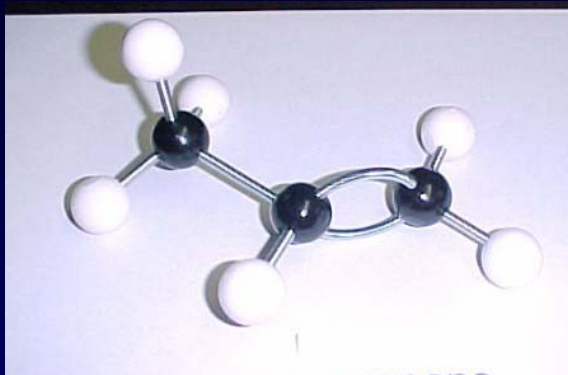
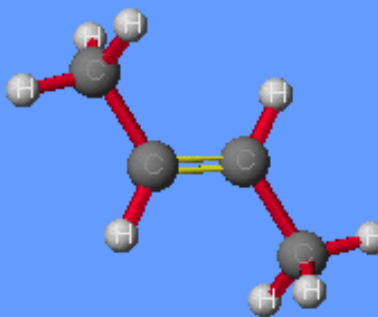


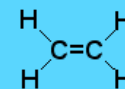
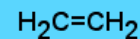
cis-2-butene



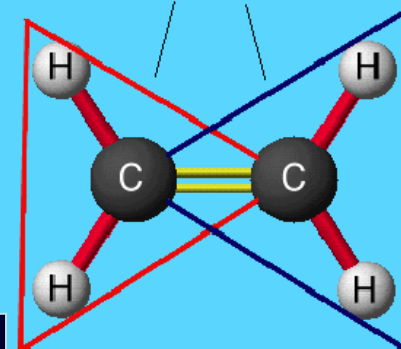
trans-2-butene



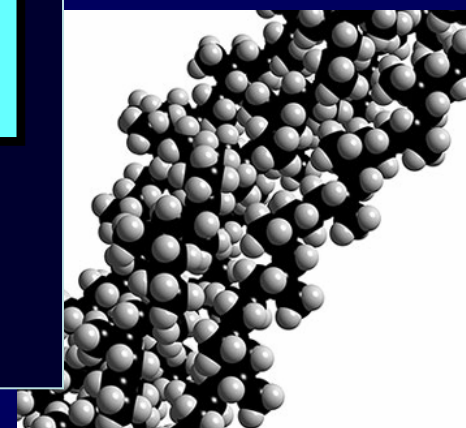
Ethene or Ethylene



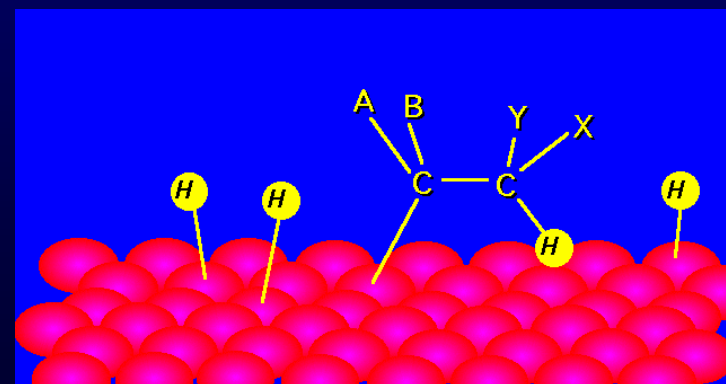
Trigonal Planar



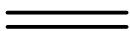
АЛКЕНЫ



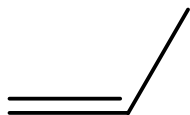
Алкенами (олефинами) называются углеводороды, содержащие одну двойную углерод-углеродную связь. Брутто-формула C_nH_{2n} .



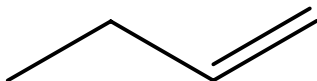
Отдельные представители класса алкенов



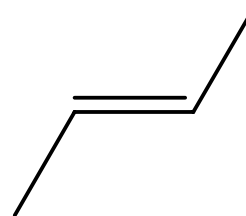
Этилен



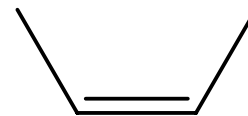
Пропилен



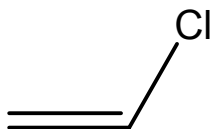
Бутен-1



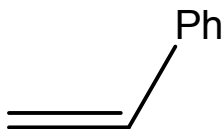
Транс-бутен-2



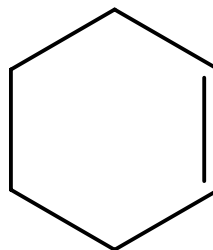
Цис-бутен-2



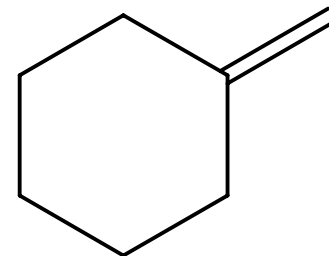
Винилхлорид



Стирол

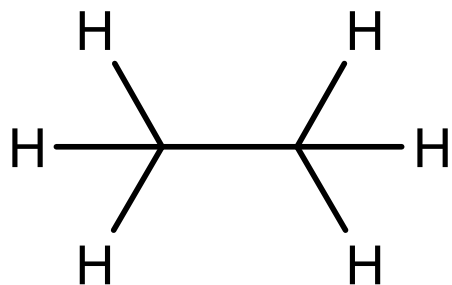


Циклогексен



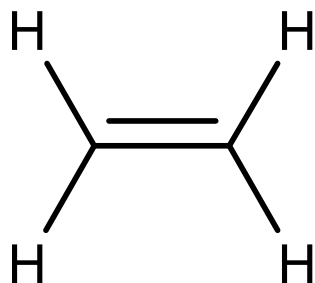
Метилен-
циклогексан

Строение этилена



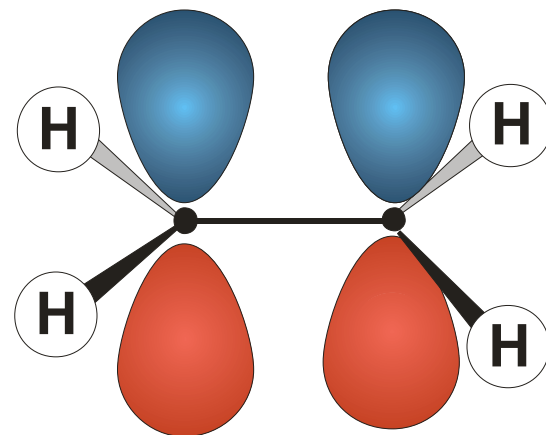
Этан

C-C	1.54 А
C-H	1.095 А
H-C-H	109 °



Этилен

C-C	1.33 А
C-H	1.076 А
H-C-H	120 °

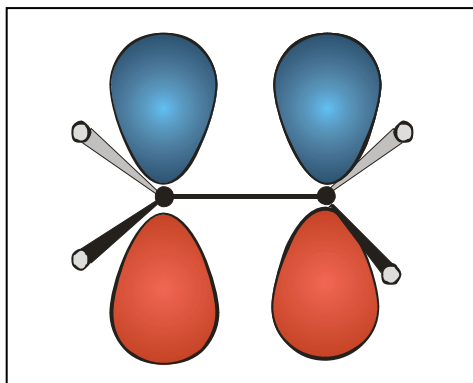


Гибридизация атома углерода в этилене – sp^2 , а в этане – sp^3 , поэтому:

- ковалентный радиус атома углерода в этилене **меньше**, чем в этане;
- **электроотрицательность** углерода в этилене **больше**, чем в этане

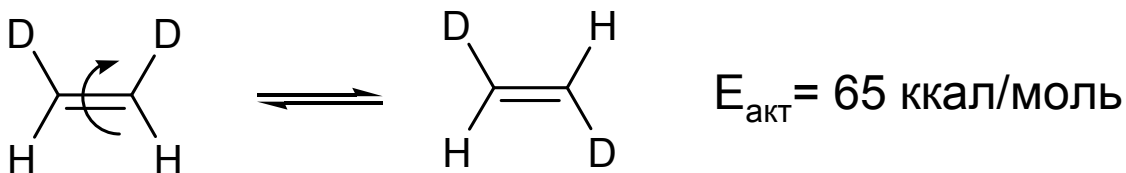
Энергия связи C=C

Как оценить энергию C-C π -связи экспериментально?



Двойная C-C-связь в молекуле этилена состоит из одной σ -связи и одной π -связи.
Энергия C-C связи в этане порядка 80 ккал/моль
Энергия C-C связи в этилене порядка 140 ккал/моль, следовательно, энергия одной π -связи в этилене порядка 60 ккал/моль

Эксперимент:



Структурная изомерия алкенов

Алкены могут быть разветвленными и неразветвленными (аналогично алканам, изомеры углеродного скелета молекулы).

Кроме того, появляется возможность существования изомеров **по положению двойной связи**.

Терминальные алкены – алкены, содержащие концевую двойную связь



Стереосомерия алкенов

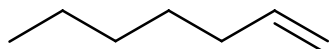
Для нетерминальных алкенов возможно существование π -диастереомеров (*цис-транс*-изомерия)



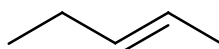
Номенклатура алкенов

В систематической номенклатуре ИЮПАК названия всех алкенов производятся от названия **алканов** заменой окончания «-ан» на «-ен». Положение двойной связи в углеродной цепи определяется цифрой (локантом) и выносится в начало или в конец названия.

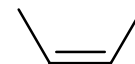
Начало нумерации цепи определяется наиболее близким положением двойной связи и никоим образом не связано с положением и числом алкильных заместителей в главной цепи. Главная цепь должна включать двойную связь.



гептен-1



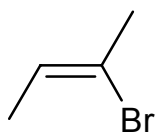
транс-пентен-2



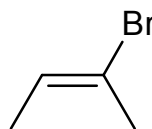
цис-бутен-2

Если у двойной связи имеется 3 или 4 заместителя, используется только Z, E-номенклатура. Префиксы *цис*- и *транс*- (*Z*- и *E*-) выносятся в начало названия.

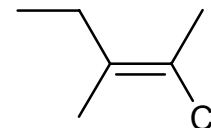
При этом старшинство заместителей определяется аналогично используемой в *R,S*-системе:



(*Z*)-2-бром-бутен-2
zusammen – вместе



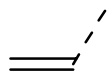
(*E*)-2-бром-бутен-2
entgegen – напротив



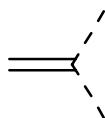
(*E*)-2-хлор-3-метил-пентен-2

Номенклатура алкенов

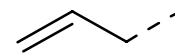
Некоторые радикалы, содержащие двойную связь, имеют тривиальные названия:



винил

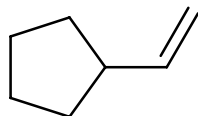


винилиден

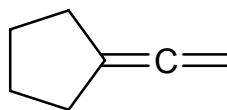


аллил

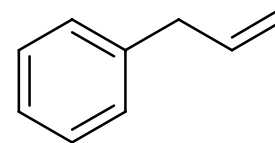
Соответственно называются и вещества, в состав которых входят эти радикалы:



Винилциклопентан



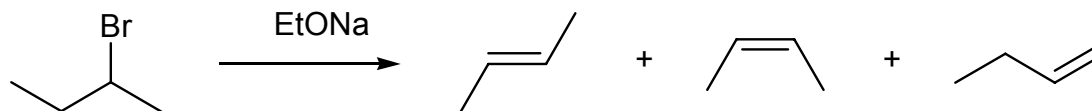
Винилиденциклопентан



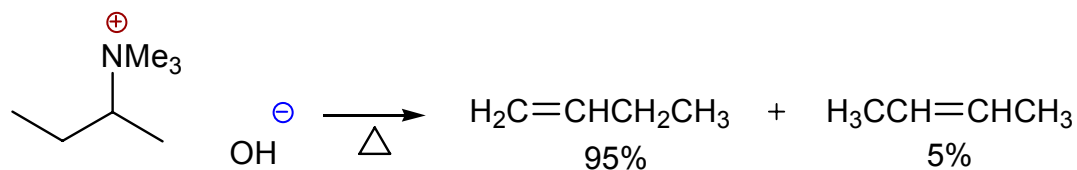
Аллилбензол

Получение алкенов

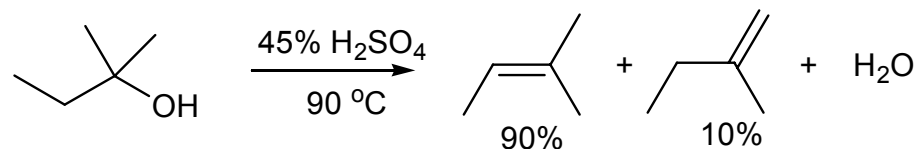
1. Дегидрогалогенирование (исходя из галогенидов):



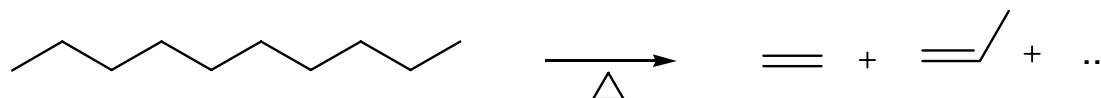
2. Реакция ГОФМАНА (исходя из гидроокисей аммонийных солей):



3. Дегидратация (исходя из спиртов):



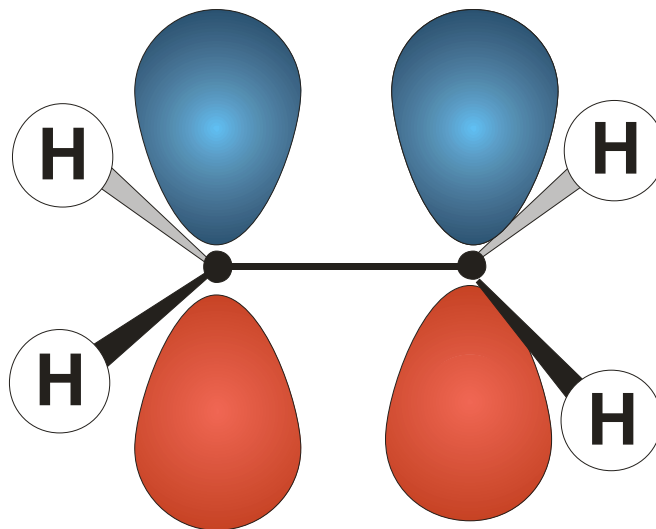
4. Крекинг (из линейных углеводородов):



Физические свойства алкенов

Алкен	Формула	Температура кипения, °С	Плотность, г/мл	Температура плавления, °С
Этен (этилен)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	- 104	0,57 при – 110°С	- 169
Пропен (пропилен)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	- 47	0,61 при – 50°С	- 186
Бутен-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	- 6	0,595	- 130
<i>цис</i> -Бутен-2	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	4	0,62	- 139
<i>транс</i> -Бутен-2	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	1	0,604	- 105
2-Метилпропен (изобутилен)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	- 7	0,595	- 140
Гептен-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	93	0,70	- 119
Октен-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$	122	0,72	
Нонен-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$	146	0,73	
Децен-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	171	0,74	

Химические свойства алкенов



1. Алкены являются **слабыми нуклеофилами**, поэтому способны реагировать с **электрофильными** реагентами
2. Алкены в большей степени склонны к разрыву π -связи, чем σ -связи, поэтому для них характерны реакции **присоединения**, приводящие к образованию насыщенных соединений

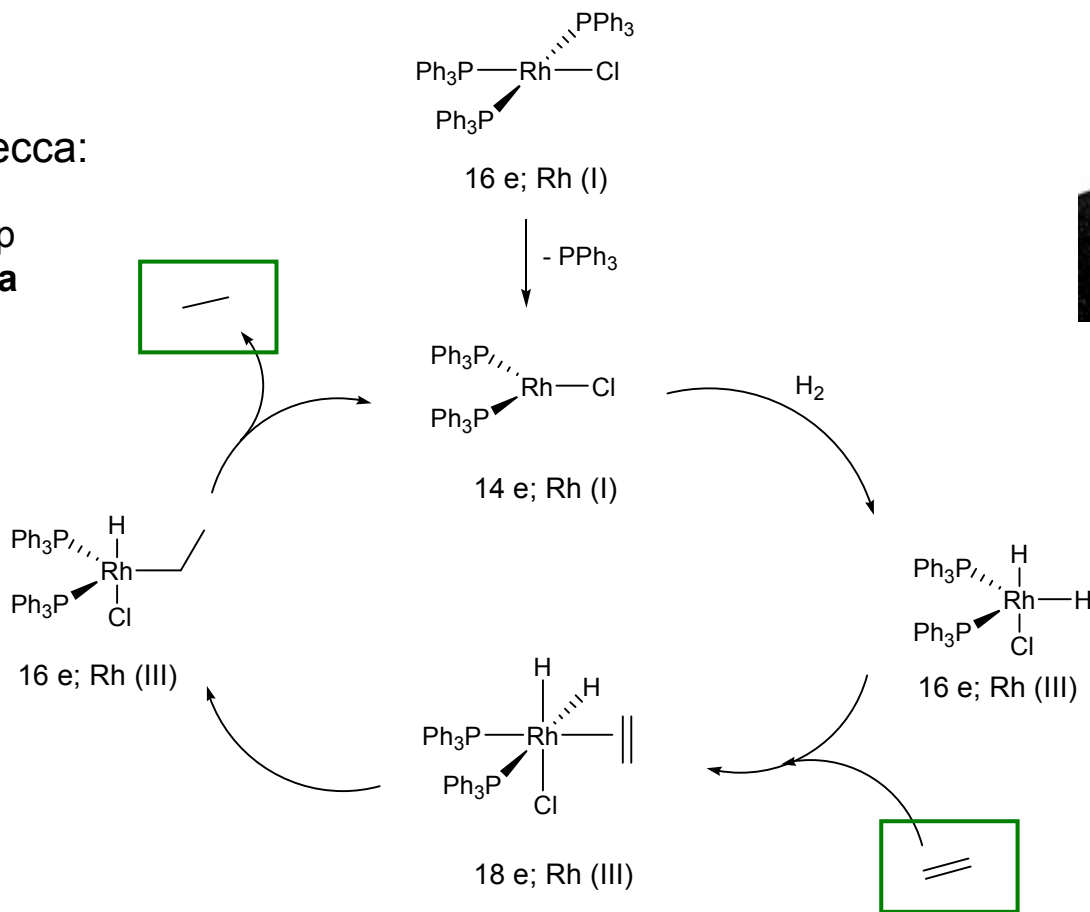
1. Гидрирование алкенов



катализатор = $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$; $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhHCl}$; PtO_2 ; Pd/C etc

Схема процесса:

Катализатор
Уилкинсона

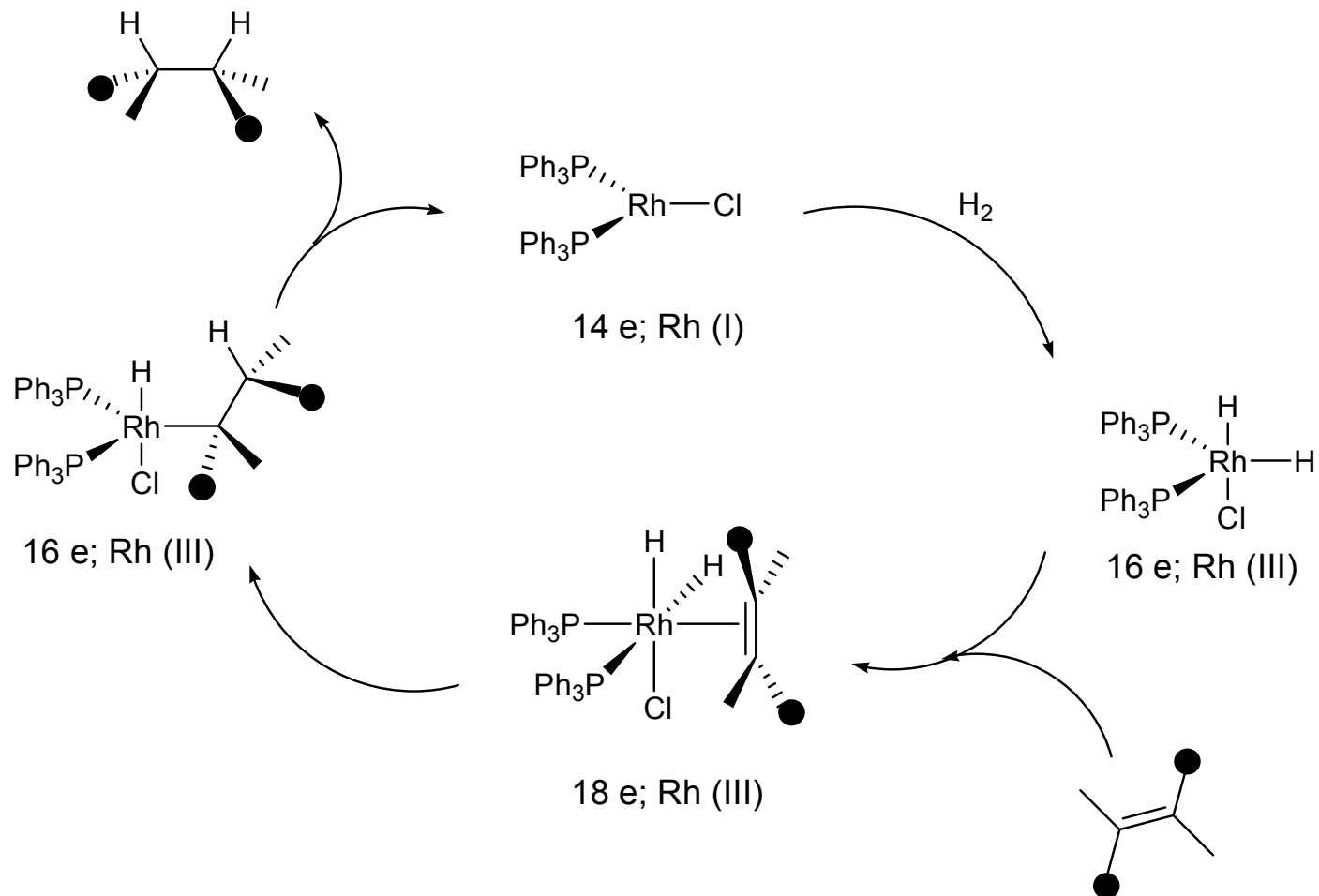


-Внутримолекулярное образование связи C-H!



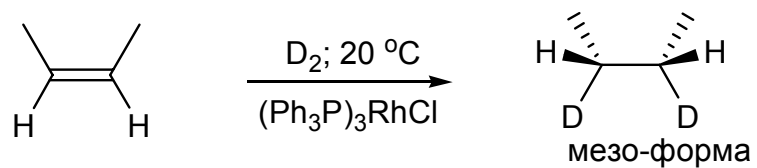
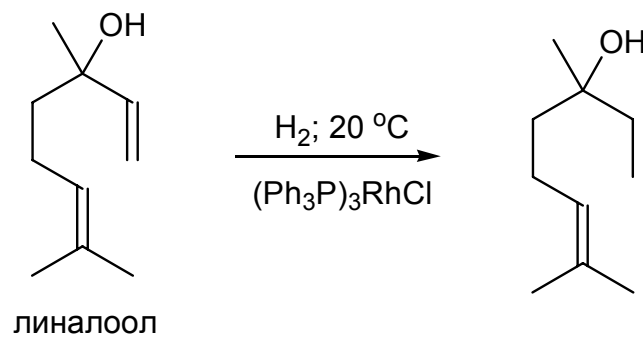
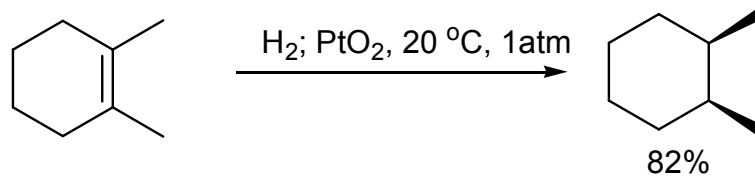
Geoffrey Wilkinson
Нобелевская премия
по химии за 1973

Схема процесса для замещенных алкенов:

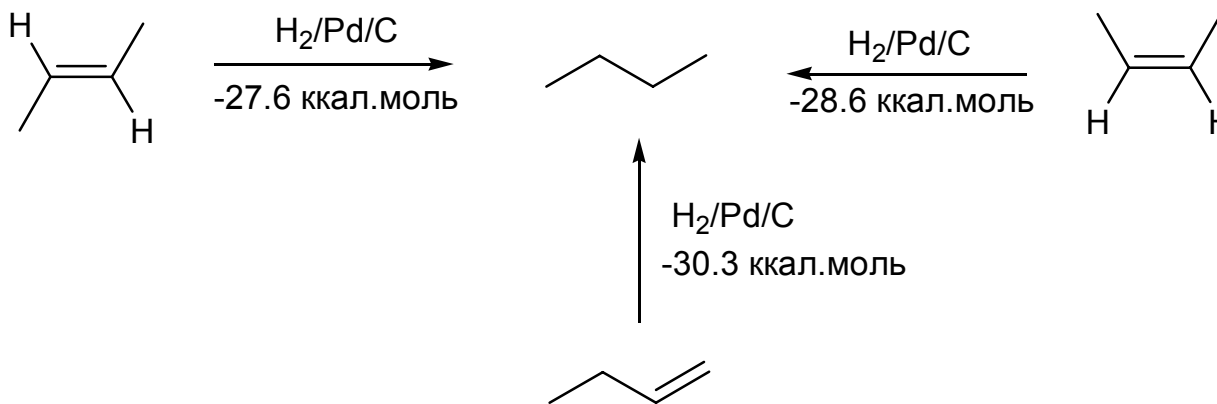


Син- присоединение водорода!

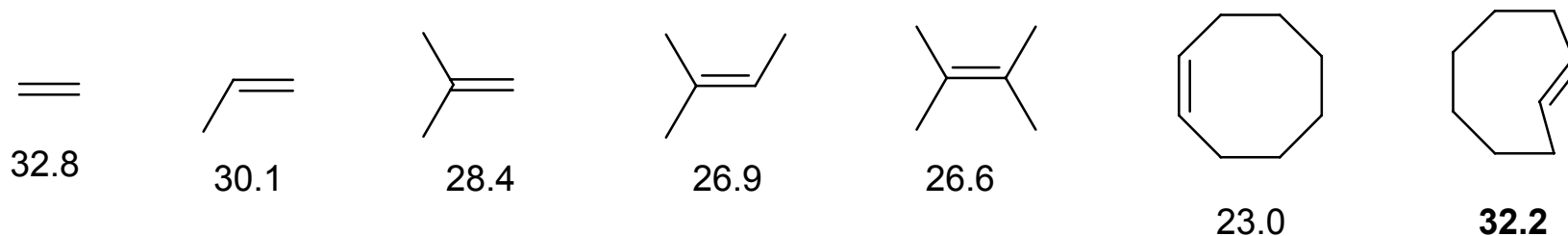
Примеры реакций:



Термодинамика гидрирования бутиленов:



Термодинамика гидрирования других алкенов (ккал/моль)

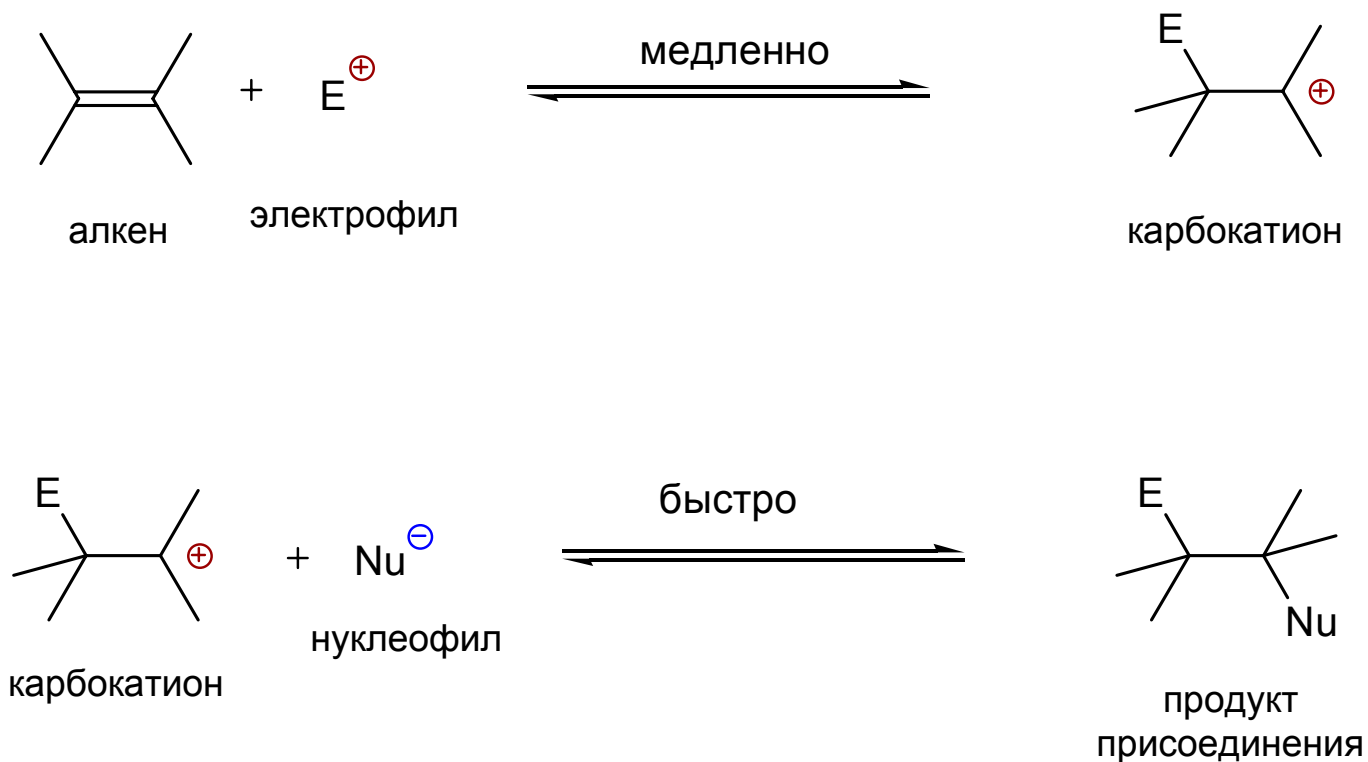


Выводы:

- **транс**-алкены обычно **более** стабильны, чем **цис**-алкены;
- дизамещенные алкены стабильнее монозамещенных, **чем больше заместителей у двойной связи, тем стабильнее алкен**

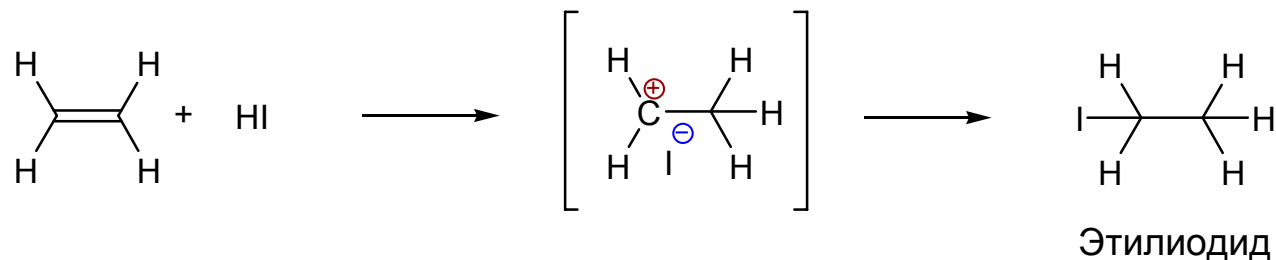
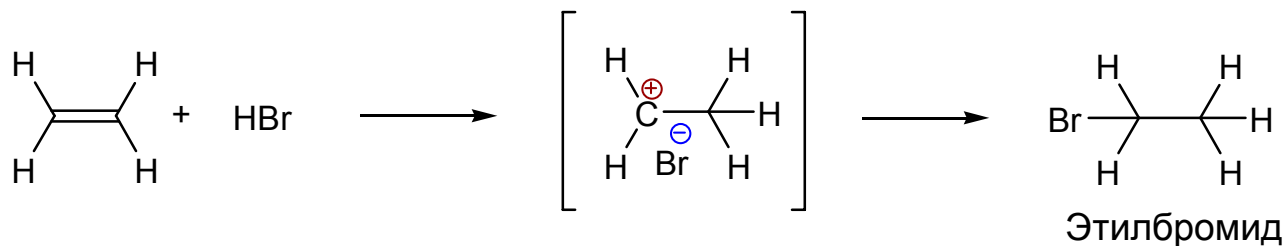
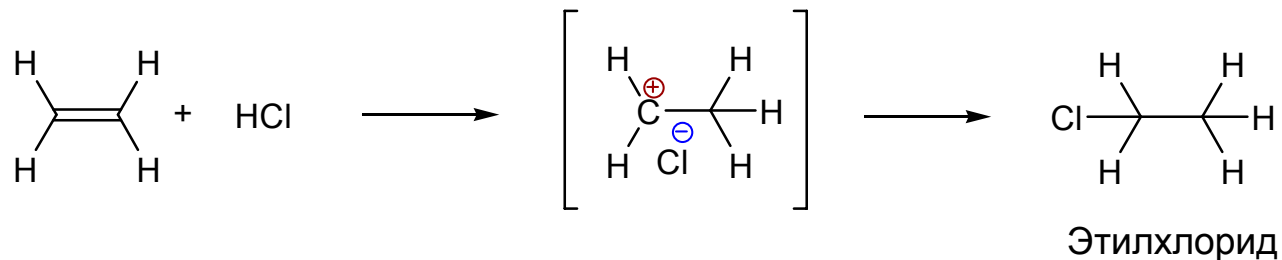
Электрофильное присоединение к алкенам

Алкены – слабые **нуклеофилы**. Они взаимодействуют с **электрофильными** реагентами с образованием малостабильных карбокатионоидных интермедиатов, которые при взаимодействии с каким-либо нуклеофилом превращаются в продукт формального присоединения E-Nu к алкену.

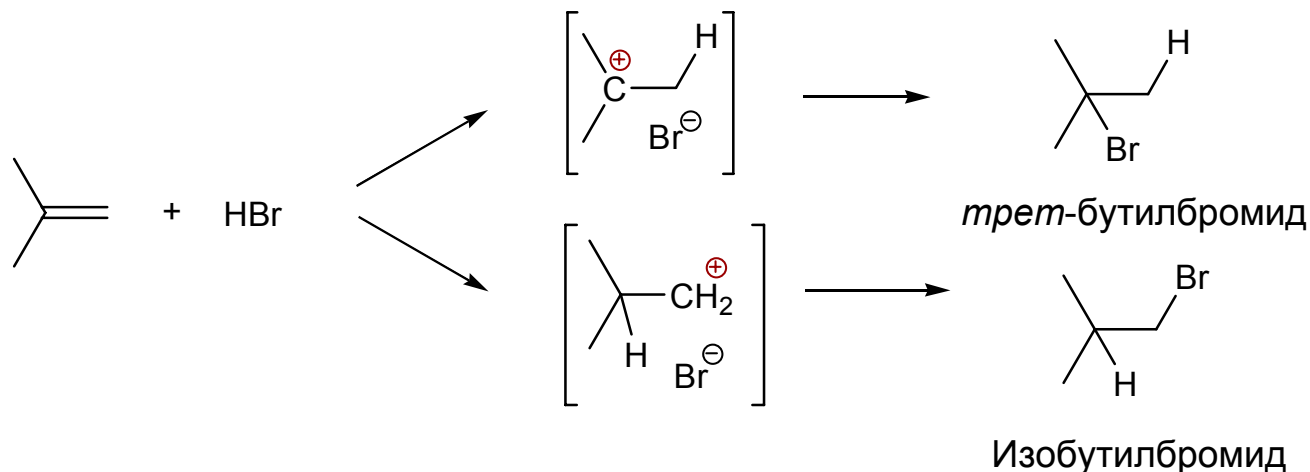


2. Гидрогалогенирование алкенов

Рассмотрим реакцию этилена с галогенводородами ($E^+ = H^+$, $Nu^- = Hal^-$):



Рассмотрим реакцию изобутилена с бромоводородом:



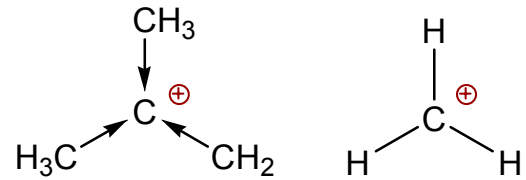
Взаимодействие изобутилена с HBr протекает с образованием *tert*-бутилбромид, а не изобутилбромид, так как в первом случае процесс протекает через образование **более стабильного** карбокатионидного интермедиата!

Стабильность карбокатионов: $\text{CR}_3^+ > \text{CHR}_2^+ > \text{CH}_2\text{R}^+ > \text{CH}_3^+$

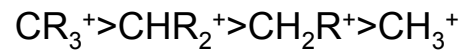
Правило Марковникова: кислоты присоединяются к несимметричным алкенам таким образом, что водород присоединяется к атому углерода, несущему наибольшее число атомов водорода (наиболее гидrogenизированному атому углерода).

Стабильность карбокатионов определяется двумя электронными эффектами:

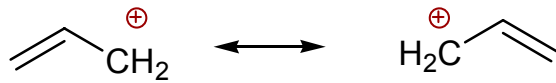
- Индуктивным эффектом



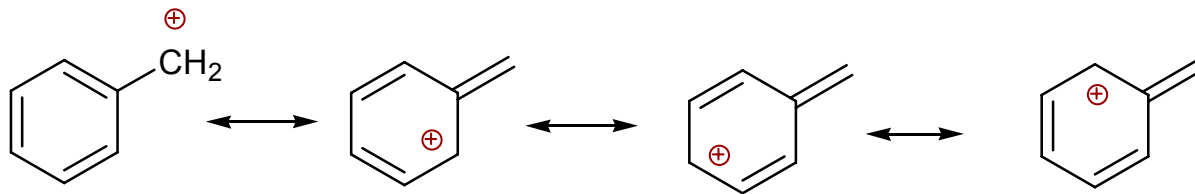
+I-эффект метильных групп



- Мезомерным эффектом



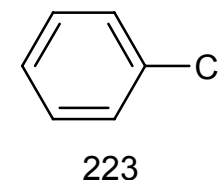
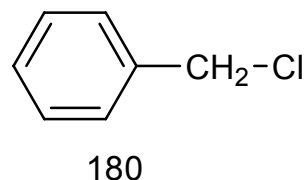
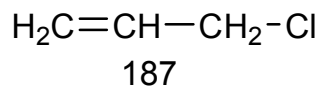
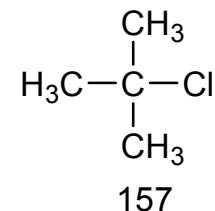
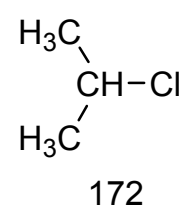
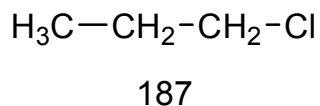
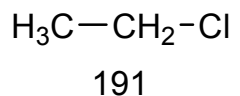
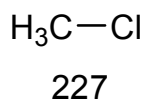
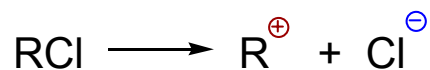
Аллил-катион



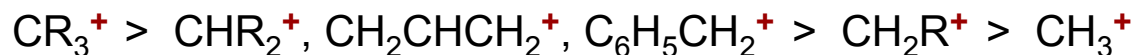
Бензил-катион

Устойчивость карбокатионов коррелирует с энтальпией ионизации хлоридов в газовой фазе.

Энтальпии ионизации хлоридов в газовой фазе (ккал/моль)

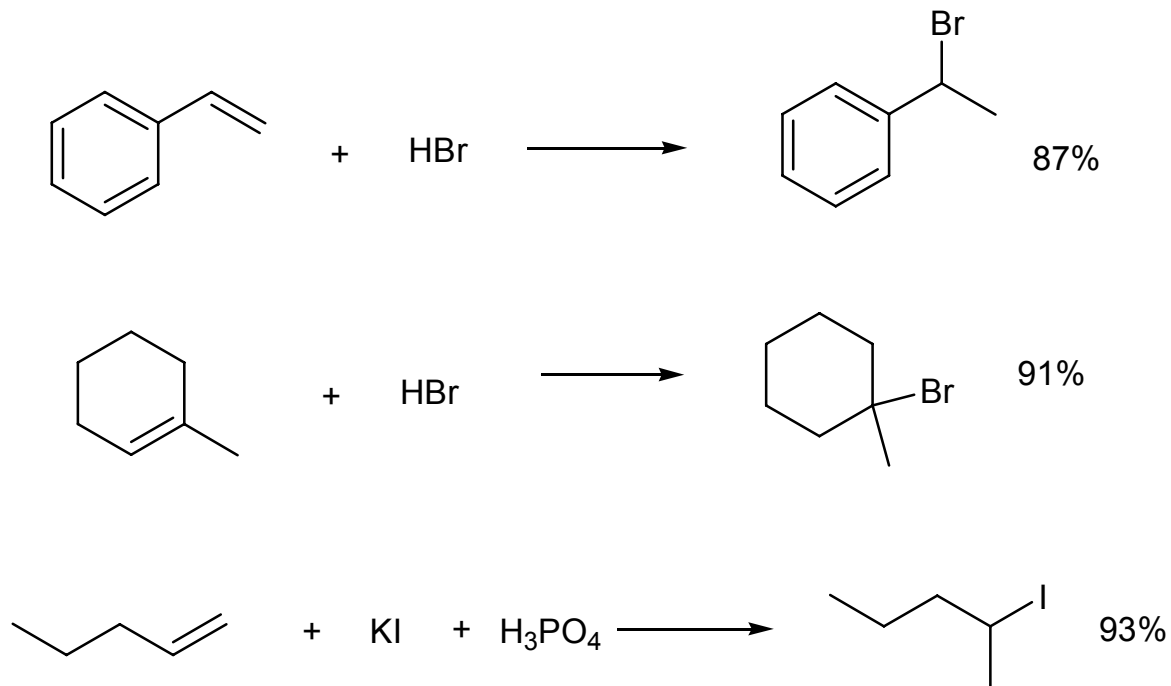


Шкала стабильности карбокатионов:

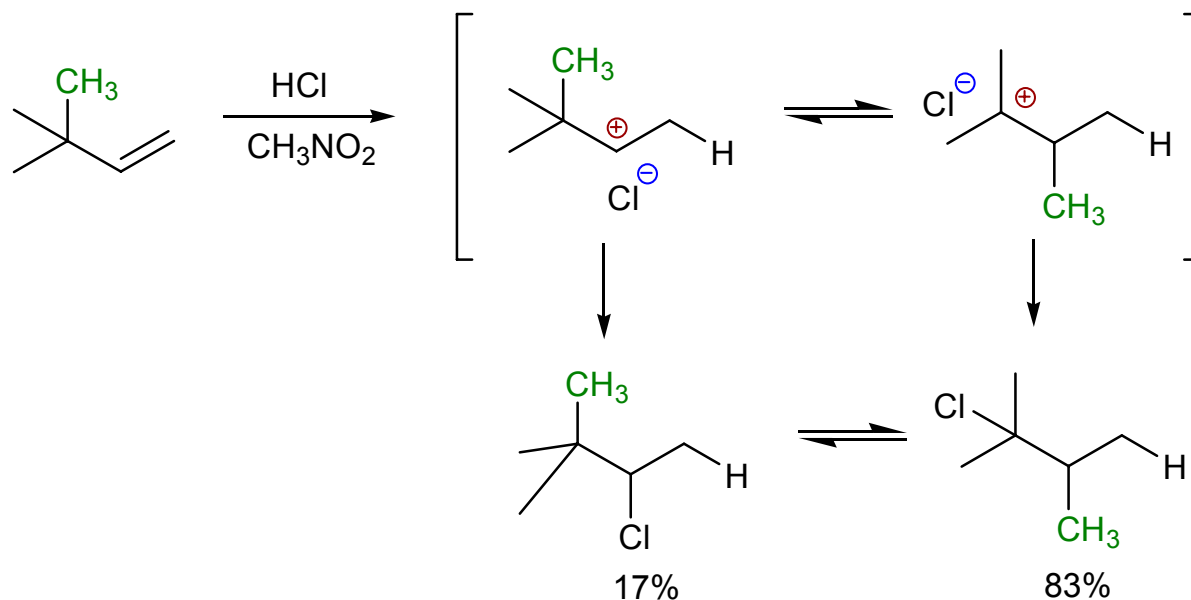


Взаимодействие алкенов с галогидводородами широко применяется в органическом синтезе.

Примеры:

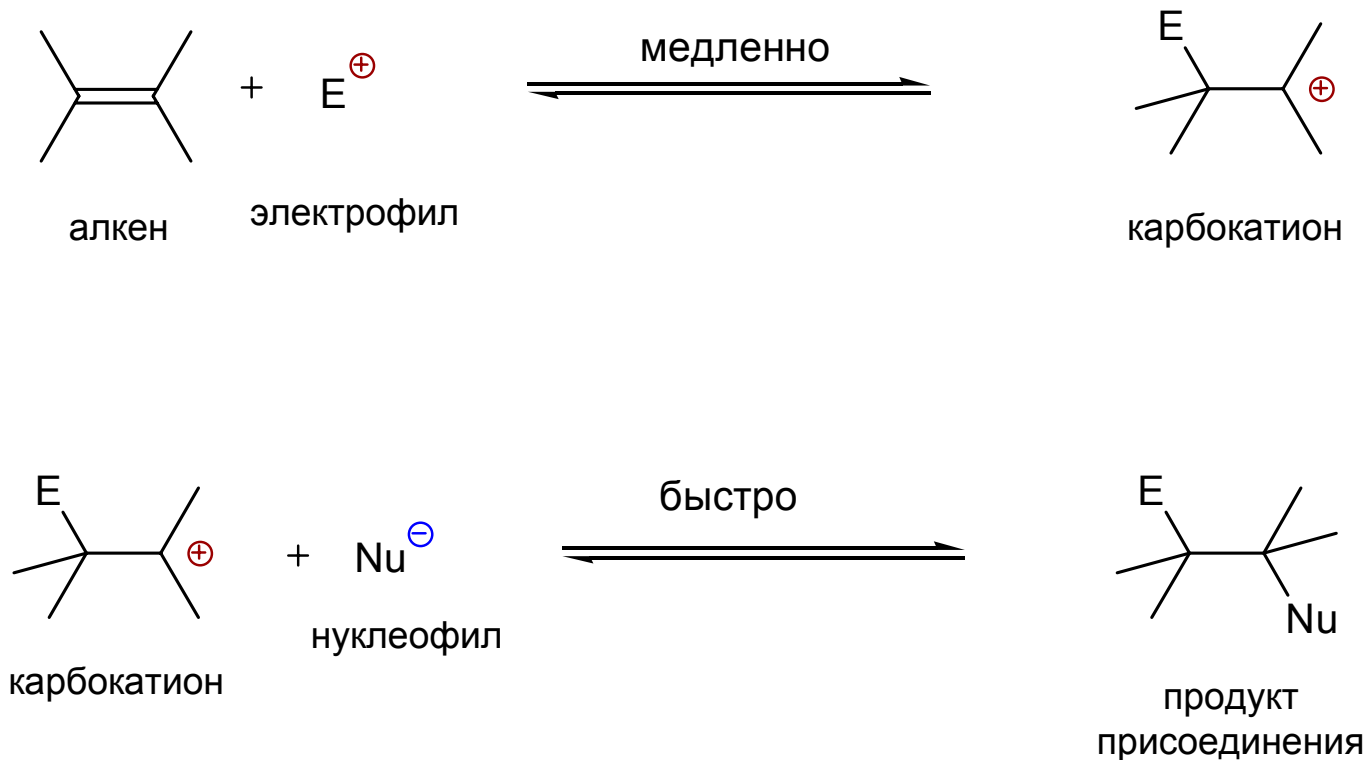


Иногда присоединение галогенводородов к алкенам сопровождается **перегруппировками**, приводящими к изомерным продуктам:



Движущей силой изомеризации промежуточного карбокатиона является стремление понизить свою энергию.

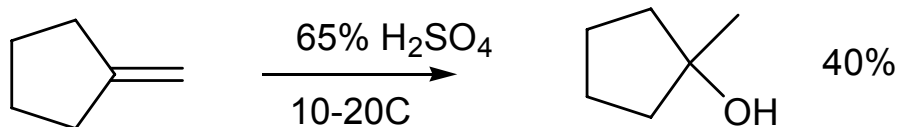
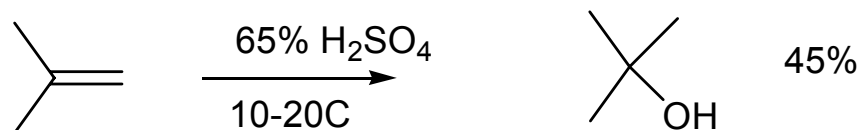
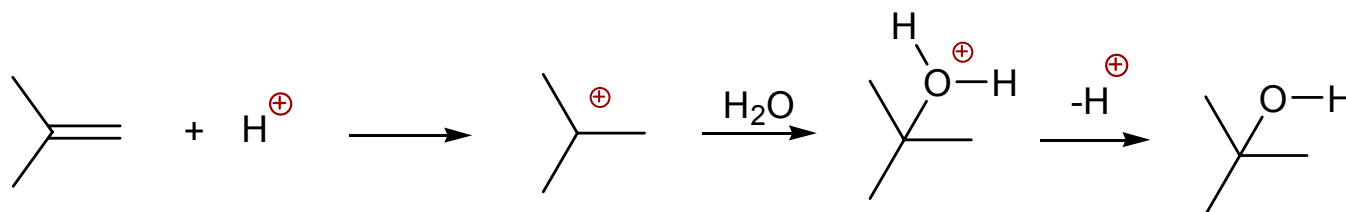
3. Кислотно-катализируемая гидратация алкенов



В том случае, если мы действуем сильной кислотой ($E^+ = H^+$, ненуклеофильный противоион) в присутствии воды $Nu = H_2O$ (или другого нуклеофила), то возможно присоединение воды (или другого нуклеофила) к алкену.

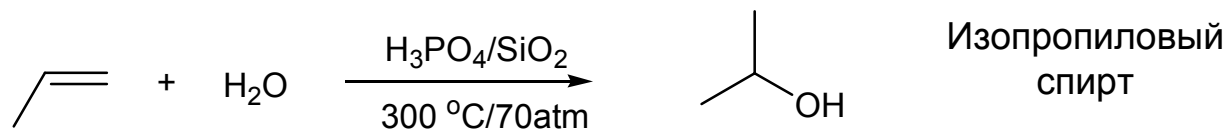
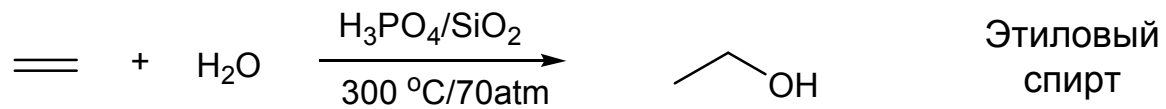
3. Кисотно-катализируемая гидратация алкенов

Примеры:



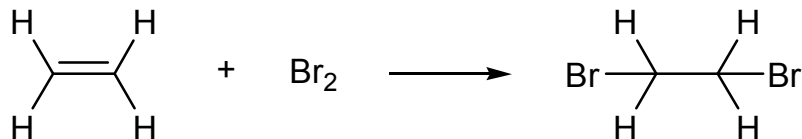
3. Кисотно-катализируемая гидратация алкенов

В промышленности таким образом получают спирты и даже эфиры:

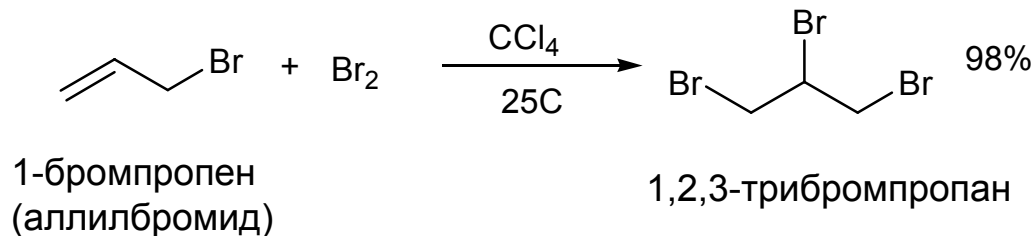
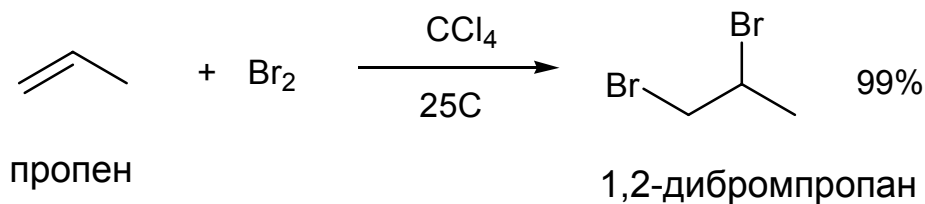


4. Взаимодействие алкенов с галогенами

Этилен и другие алкены реагирует с бромом с образованием продукта присоединения.



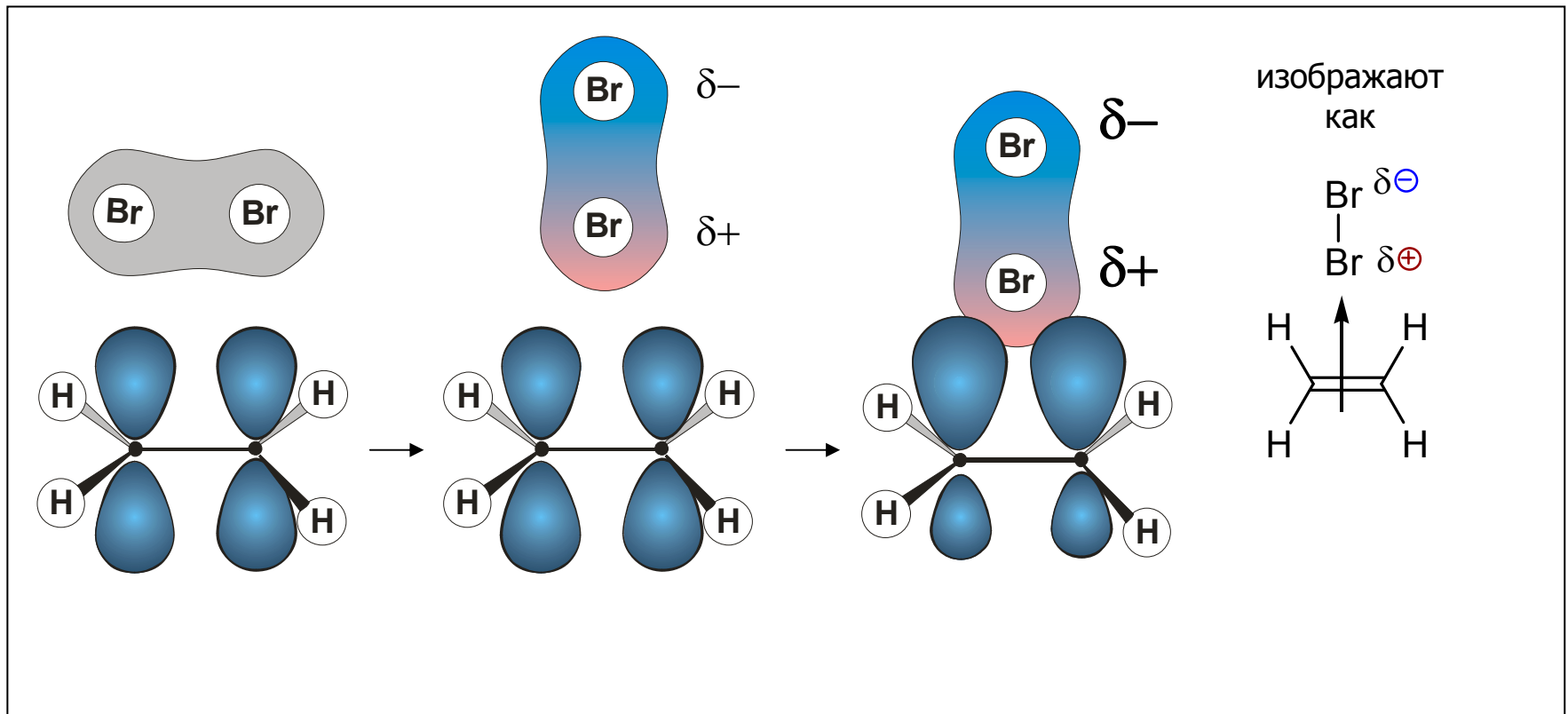
Реакция идет с высоким выходом, в очень мягких условиях и не требует присутствия какого-либо катализатора.



За счет чего взаимодействуют две неполярные молекулы?

4. Взаимодействие алкенов с галогенами

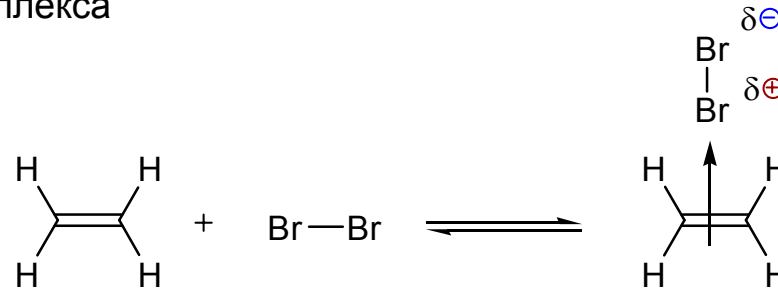
За счет взаимодействуют две неполярные молекулы?
Молекула брома способна **поляризоваться!**



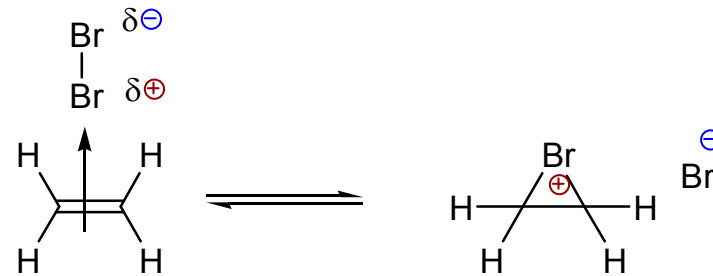
4. Взаимодействие алкенов с галогенами

Механизм присоединения брома к этилену:

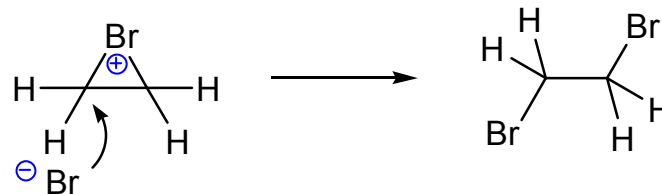
1. Образование π -комплекса



2. Образование бромнииевого катиона



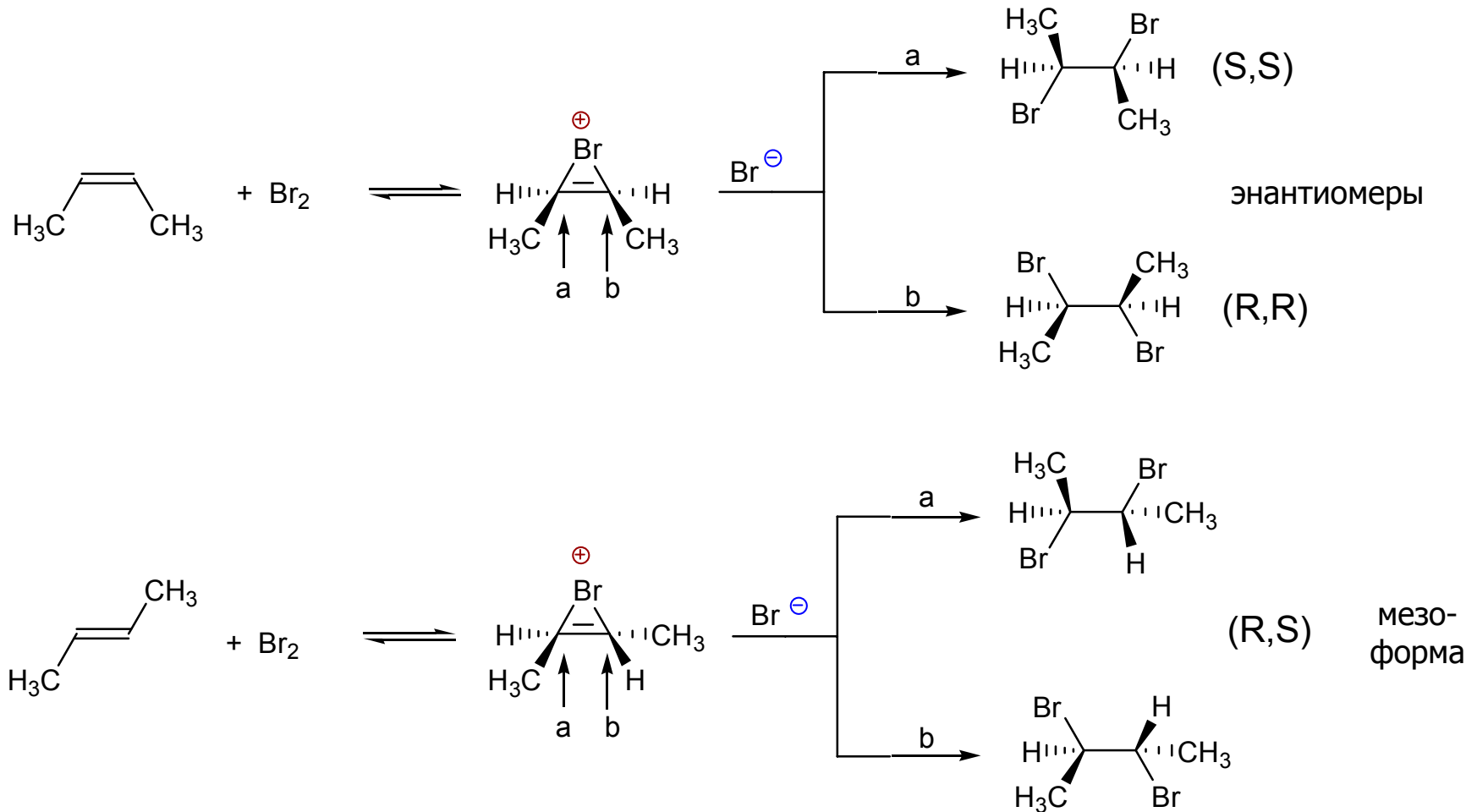
3. Образование дибромида.



Обычно: анти-присоединение!!!

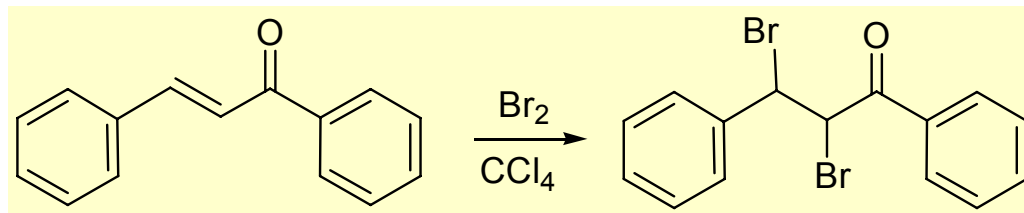
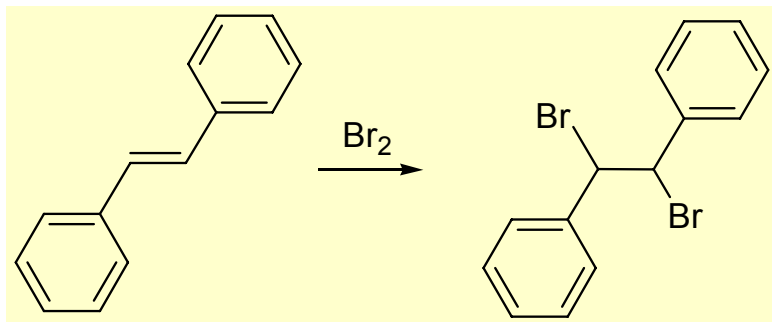
4. Взаимодействие алкенов с галогенами

Стереохимия присоединения брома к *цис*- и *транс*-бутенам-2:



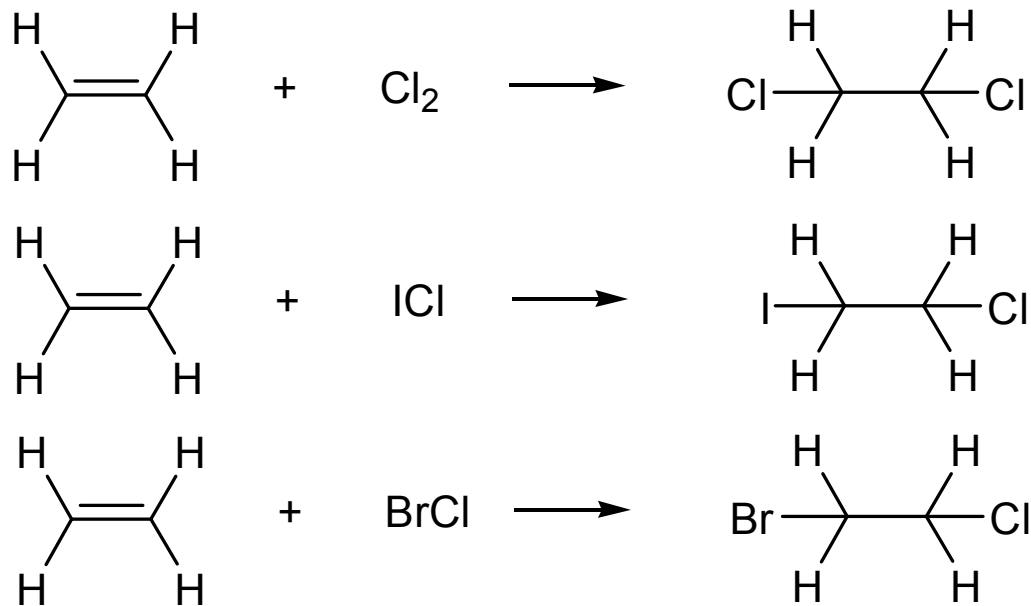
4. Взаимодействие алкенов с галогенами

Примеры:

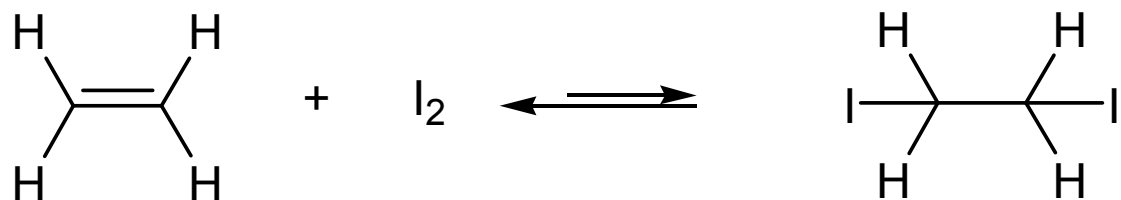


4. Взаимодействие алкенов с галогенами

Аналогично брому с алкенами реагируют и другие галогены: Cl_2 , ClBr , ICl и др..

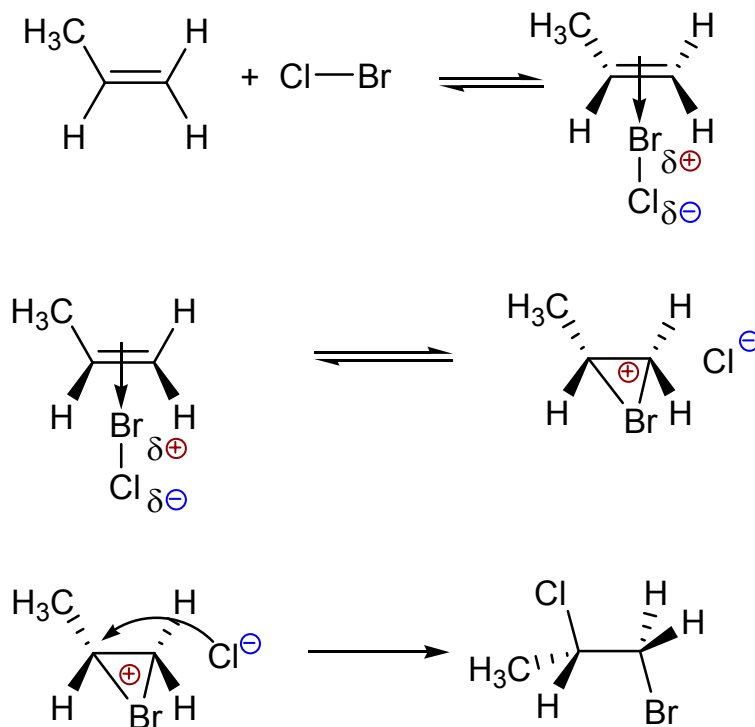


Продукт присоединения иода к алкенам нестабилен:



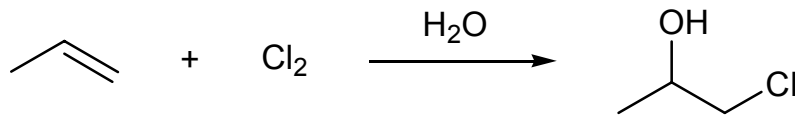
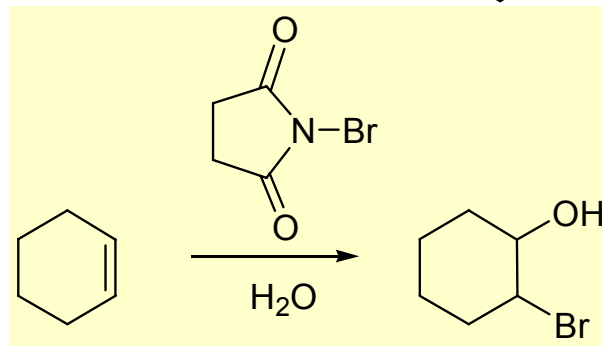
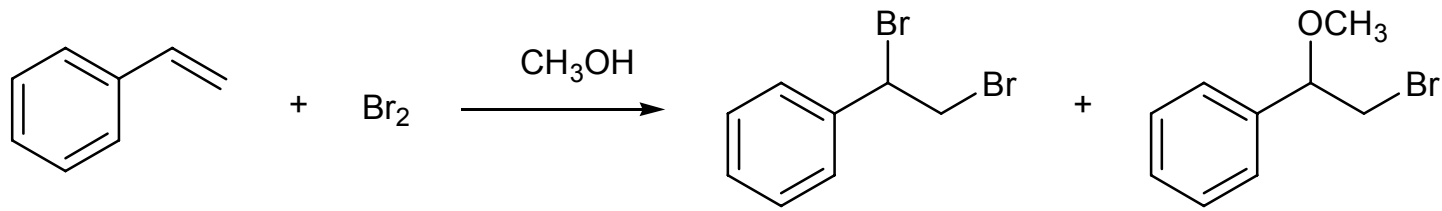
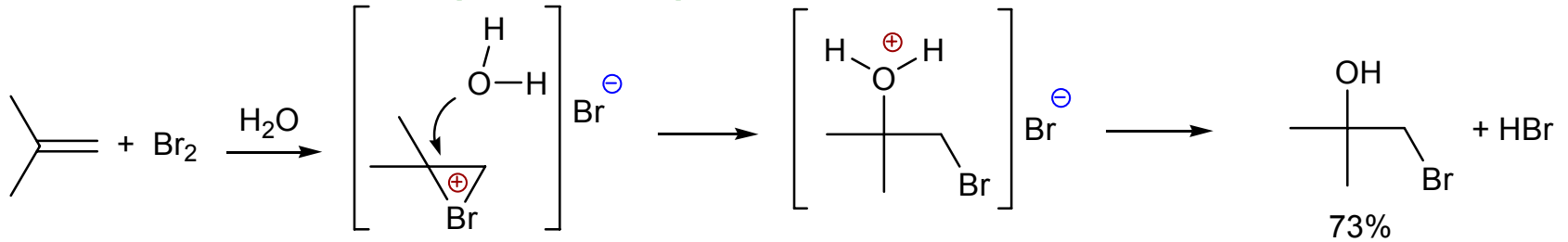
4. Взаимодействие алкенов с галогенами

Взаимодействие несимметричных алкенов с несимметричными галогенами протекает “по правилу Марковникова”.



4. Взаимодействие алкенов с галогенами

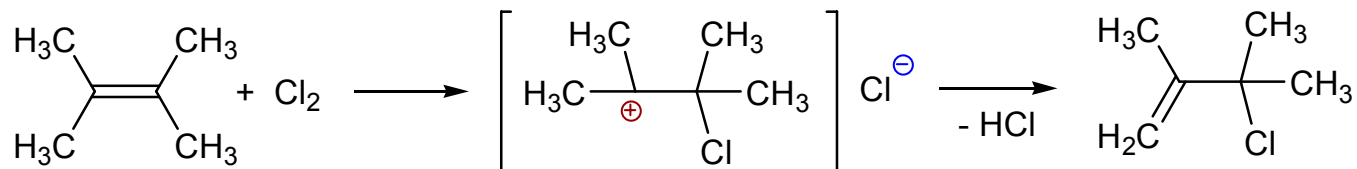
При взаимодействии алкенов с галогенами в присутствии «внешнего» нуклеофила возможно протекание **сопряженного присоединения**:



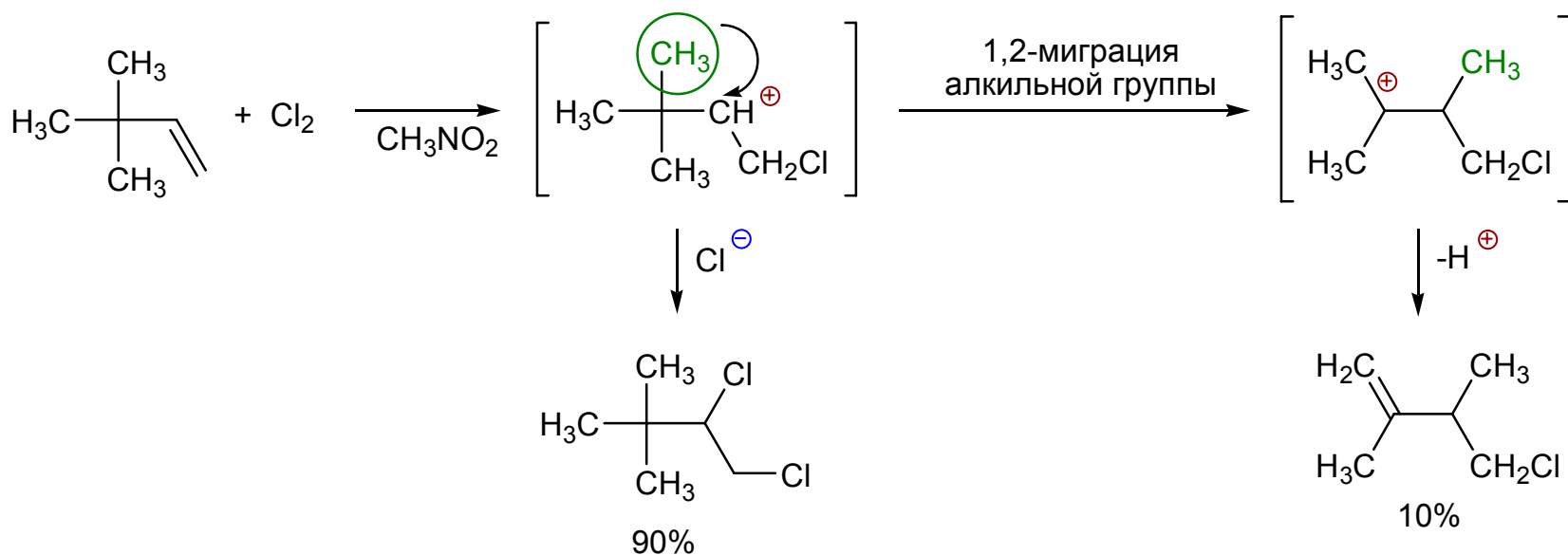
(В качестве реагента здесь можно рассматривать HOCl)

4. Взаимодействие алкенов с галогенами

В процессе присоединения галогена к алкенам иногда отщепляется протон:



В процессе присоединения галогена к алкенам возможно протекание перегруппировок:



Движущей силой таких перегруппировок является образование более стабильного катиона

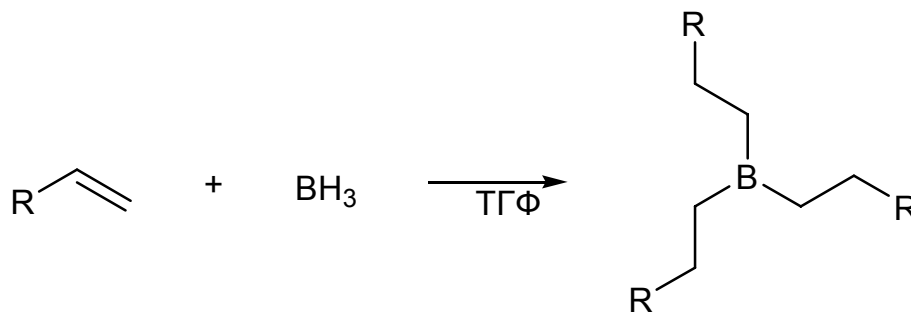
Скорость электрофильного присоединения к двойной связи увеличивается при наличии электронодонорных алкильных заместителей при двойной связи.

Относительная реакционная способность алкенов в реакции присоединения галогенов

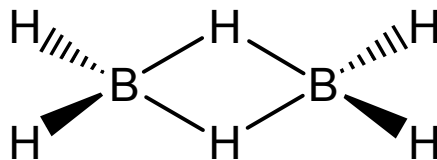
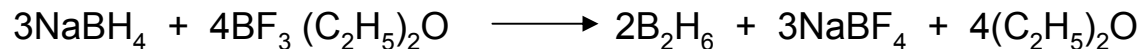
Алкен	Относительная реакционная способность	
	при хлорировании	при бромировании
этилен	-	0.01
бутен-1	1.00	1.00
цис-бутен-2	63	27
транс-бутен-2	20	17.5
2-метилпропен (изобутилен)	58	57
2-метилбутен-2 (триметилэтилен)	11000	13700
2,3-диметилбутен-2 (тетраметилэтилен)	430000	190000

5. Взаимодействие алкенов с гидридами бора (гидроборирование)

Было найдено, что гидрид бора гладко и с высоким выходом реагирует с несложными алкенами, причем продуктом реакции является **триалкилборан**.



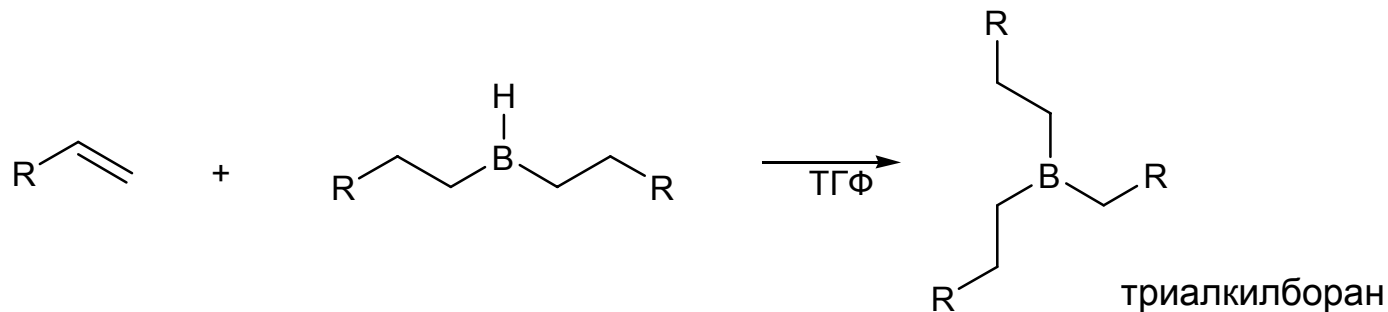
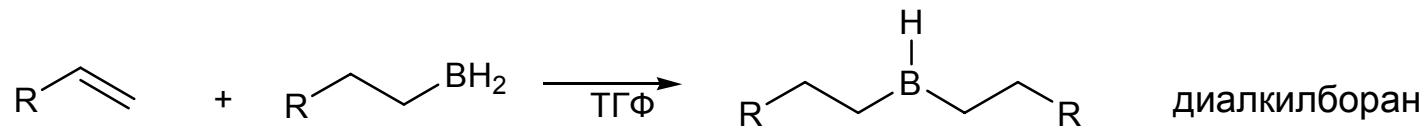
Гидрид бора легко получается и представляет собой димер состава B_2H_6 - диборан



Диборан

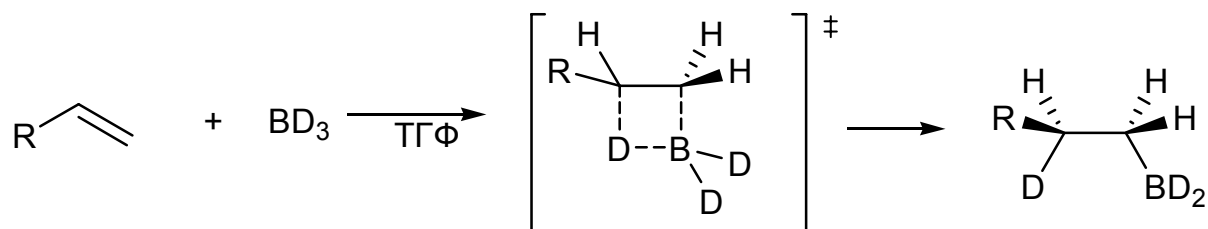
5. Взаимодействие алкенов с гидридами бора (гидроборирование)

Гидроборирование протекает в три стадии:



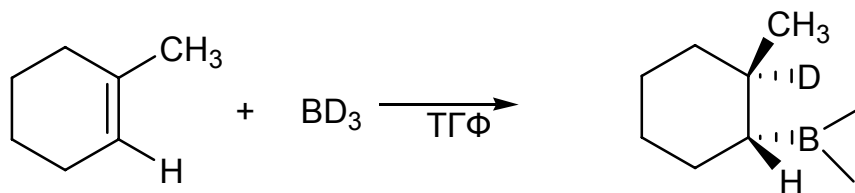
5. Взаимодействие алкенов с гидридами бора (гидроборирование)

Сtereoхимия гидроборирования (син-присоединение через четырехцентровое переходное состояние):



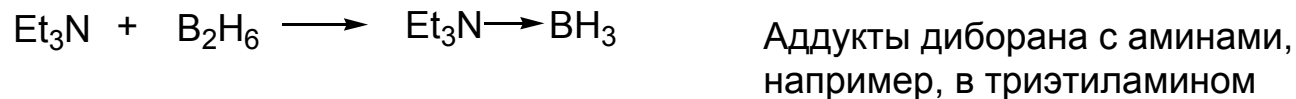
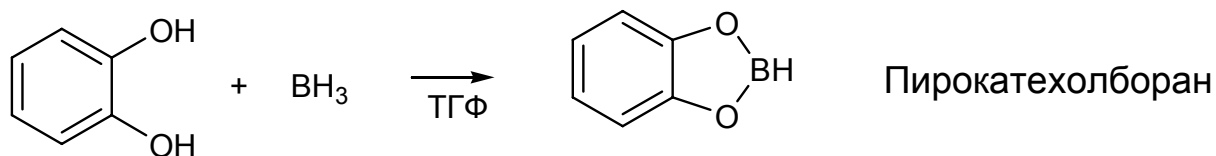
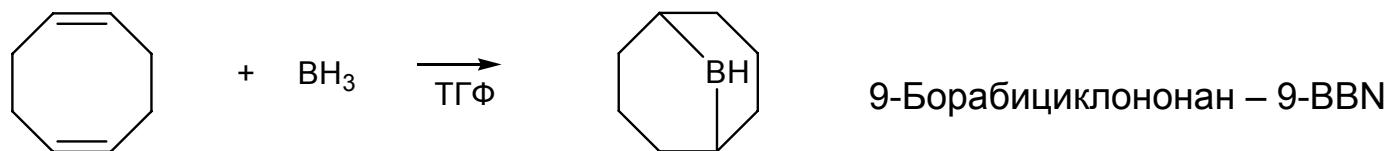
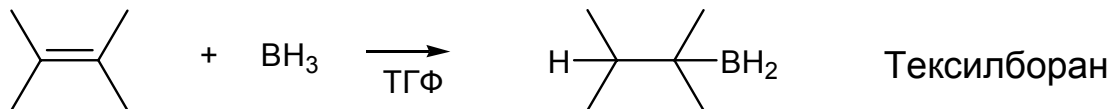
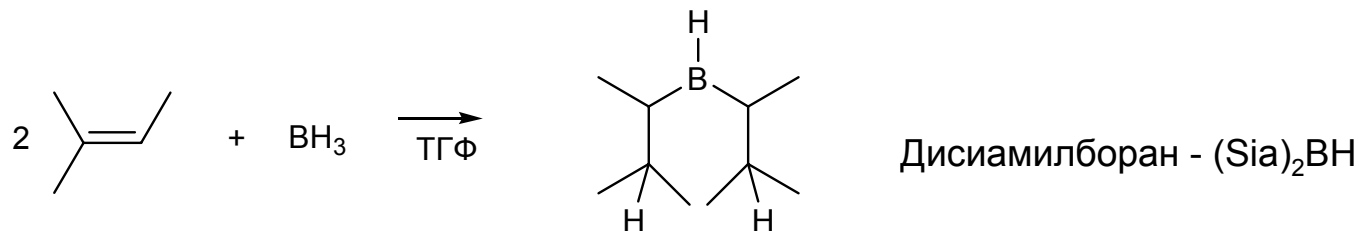
Электроотрицательность по Полингу:

B	2.0
H	2.1



5. Взаимодействие алкенов с гидридами бора (гидроборирование)

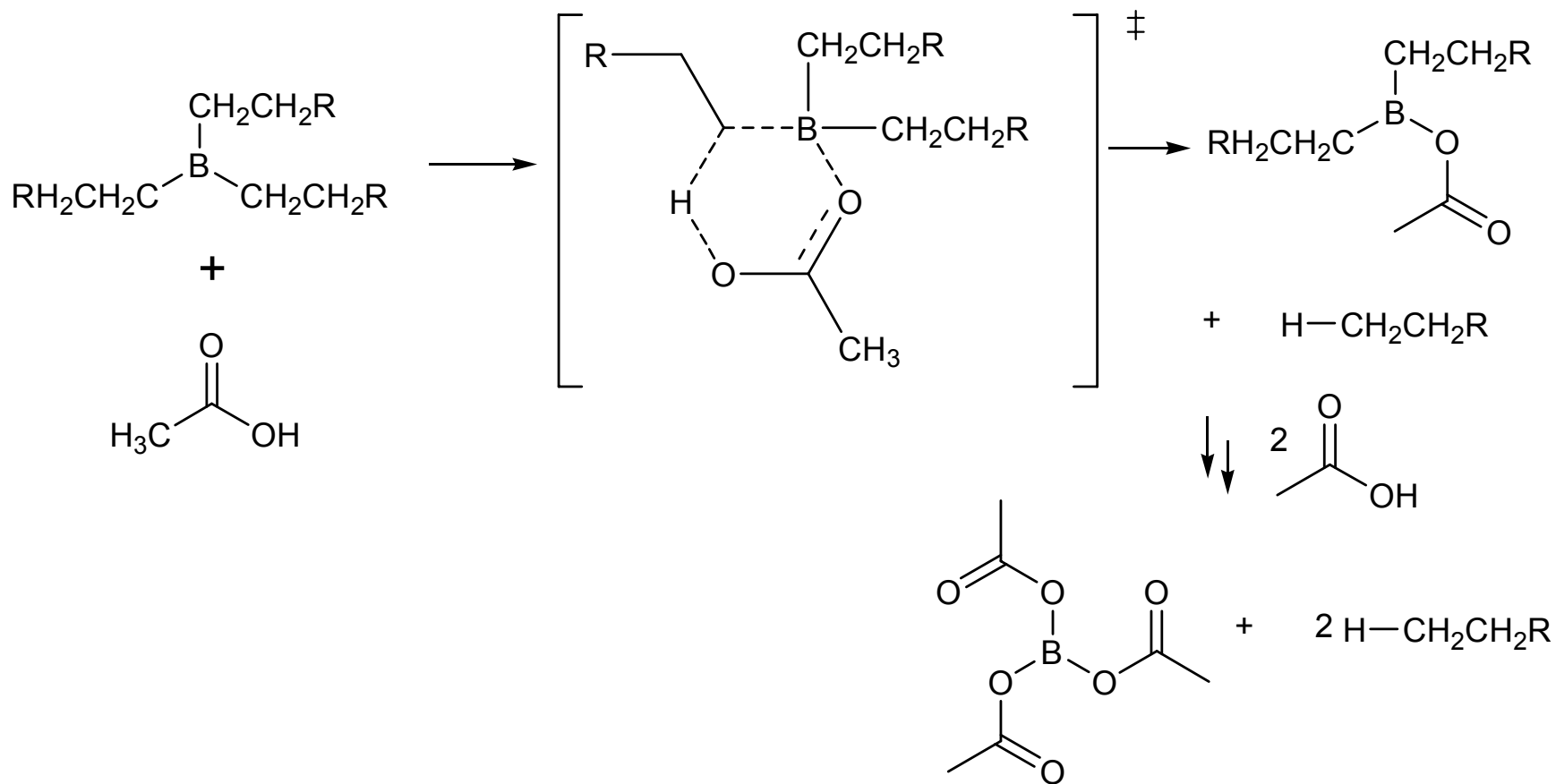
Вместо диборана в синтетической практике часто используются другие гидриды бора:



5. Взаимодействие алкенов с гидридами бора (гидроборирование)

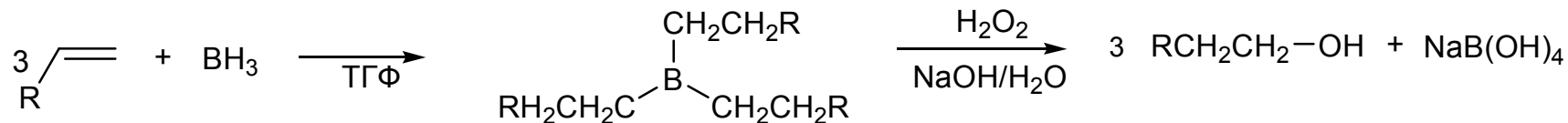
Ценность использования алкилборанов в органическом синтезе заключается в том, что связь C-B может быть селективно разорвана с образованием алканов, спиртов, галогенидов и других соединений:

Превращение алкенов в алканы:

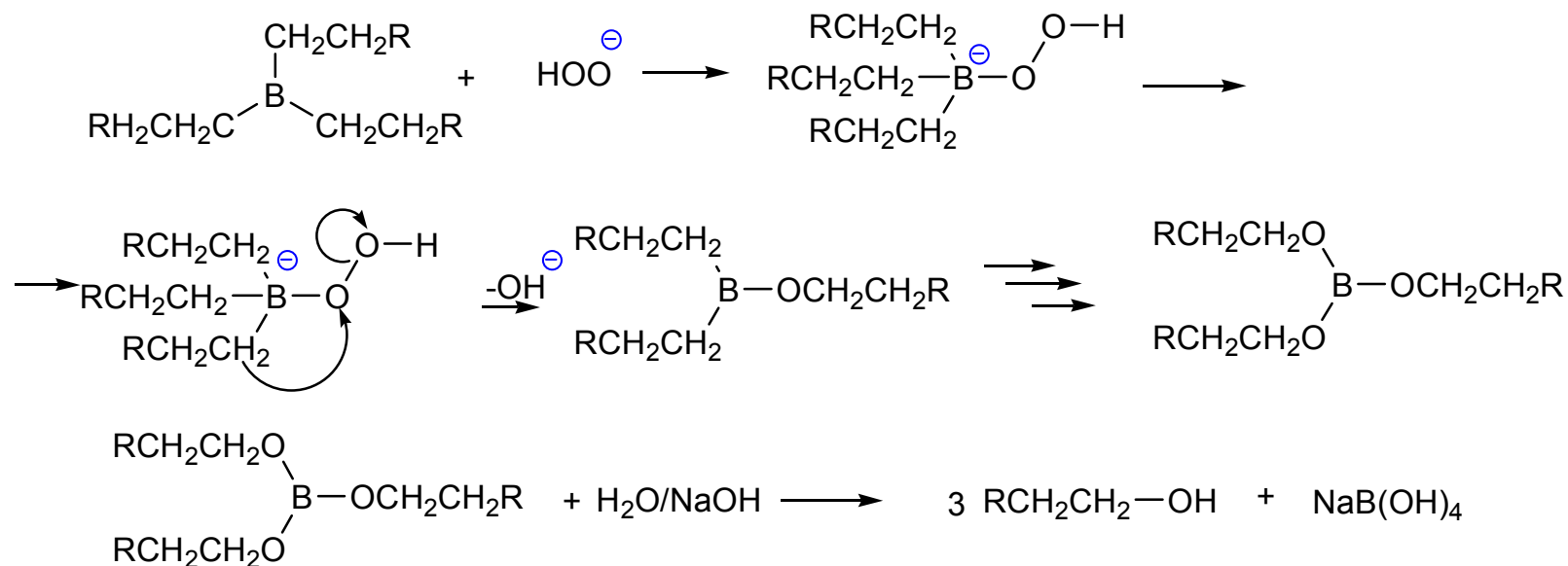


5. Взаимодействие алкенов с гидридами бора (гидроборирование)

Превращение алкенов в первичные спирты:

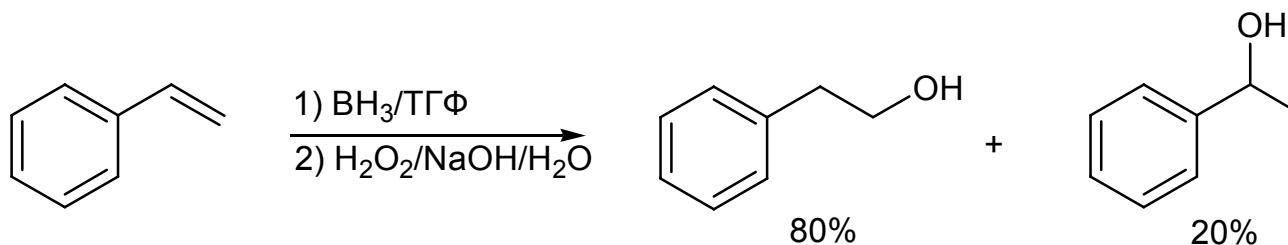
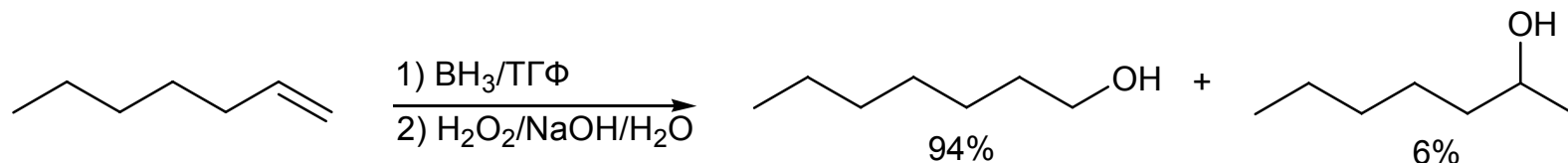


Механизм окисления алкилборанов:

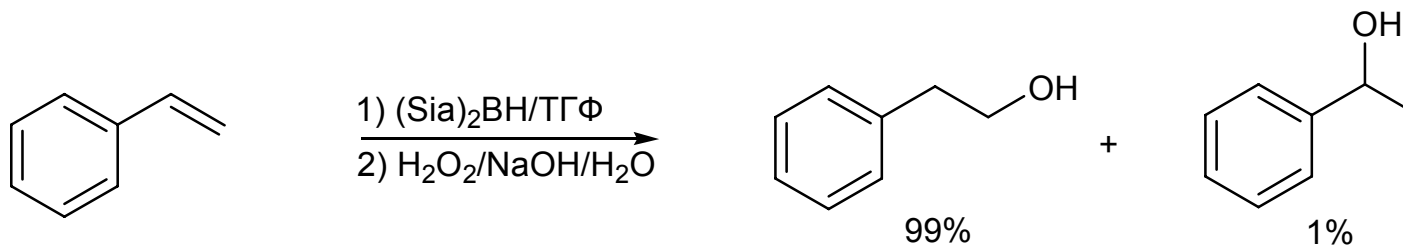
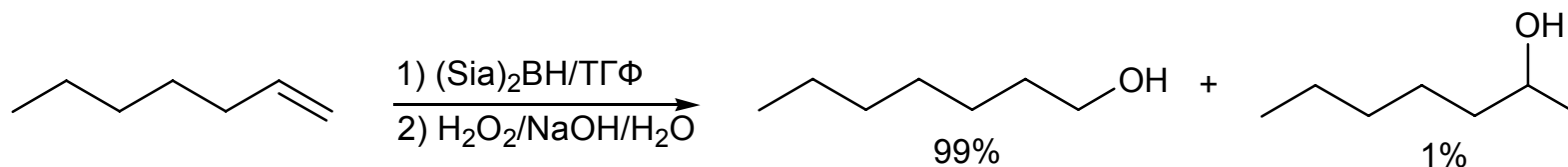


5. Взаимодействие алкенов с гидридами бора (гидроборирование)

Примеры реакций:



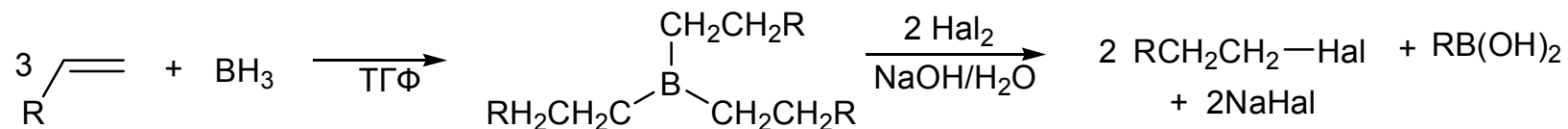
Селективность гидроборирования можно повысить, используя дисиамилборан:



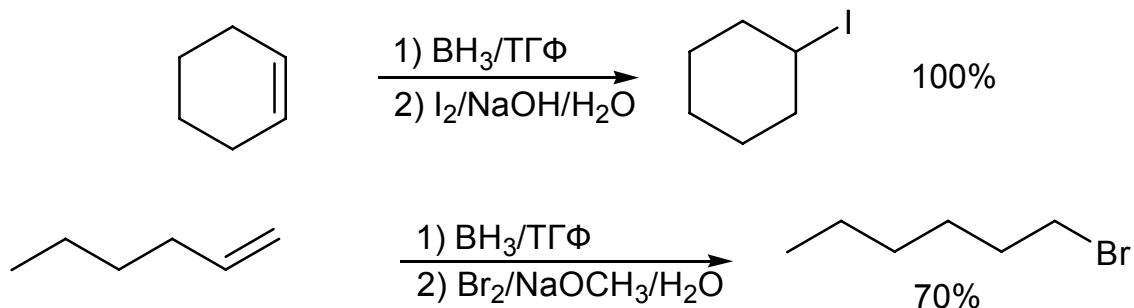
5. Взаимодействие алкенов с гидридами бора (гидроборирование)

Превращение алкенов в алкилгалогениды:

Триалкилбораны реагируют с галогенами в щелочной среде с образованием соответствующих борных кислот и алкилгалогенидов:

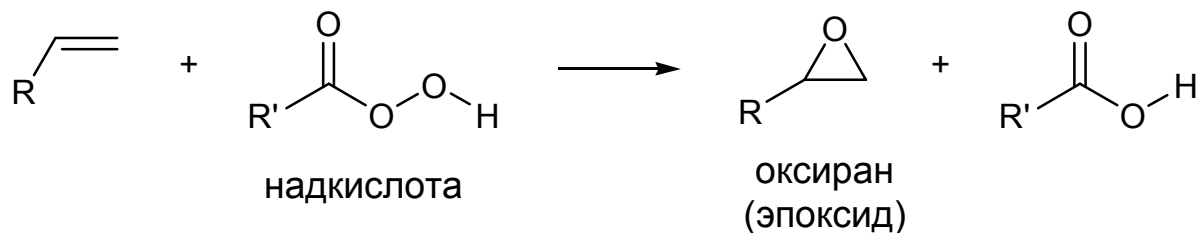


Примеры реакций:

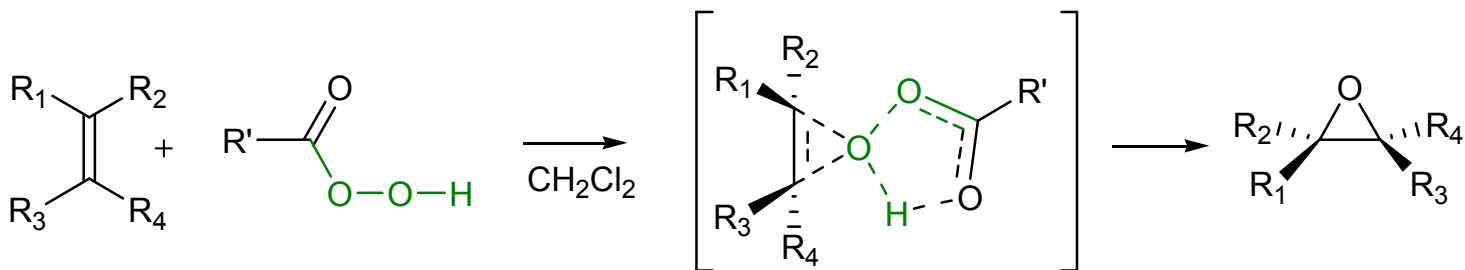


Из терминальных алкенов получают первичные галогениды!

6. Эпоксидирование алкенов (реакция ПРИЛЕЖАЕВА)



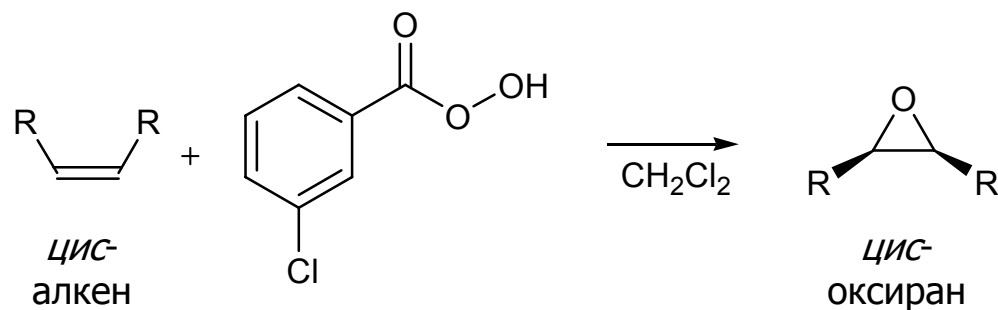
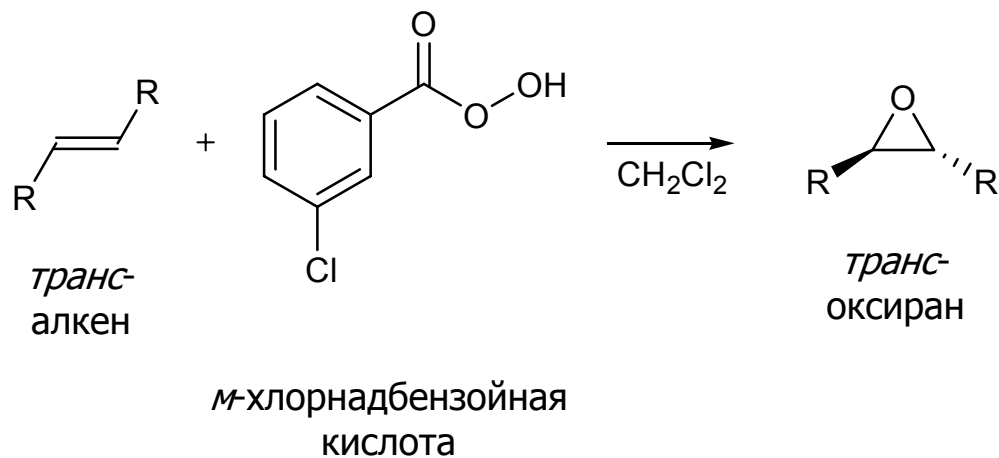
Механизм процесса:



Конфигурация **сохраняется** в процессе реакции!

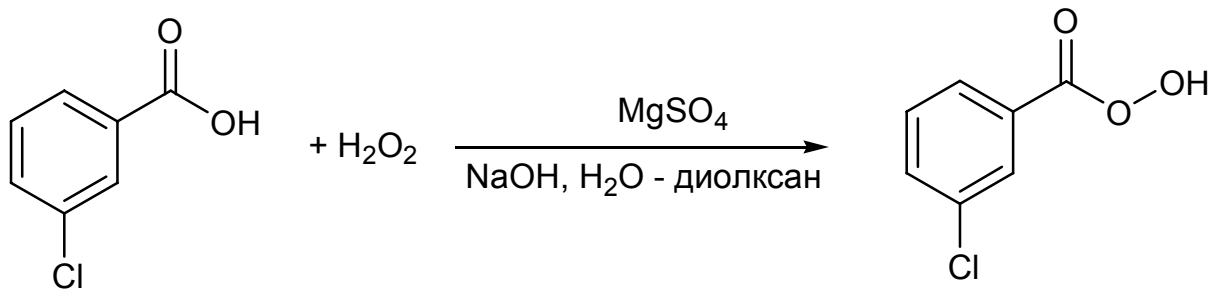
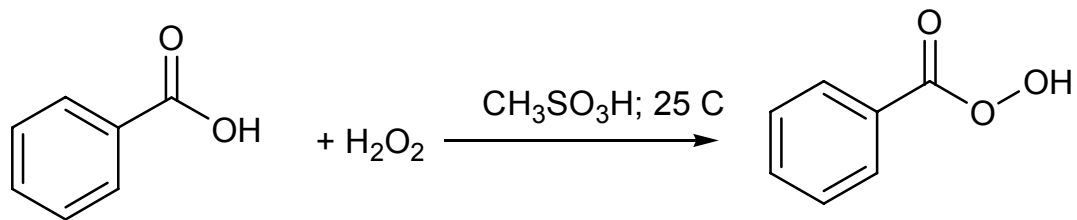
5. Эпоксирирование алкенов (реакция ПРИЛЕЖАЕВА)

Сохранение конфигурации при эпоксирировании:



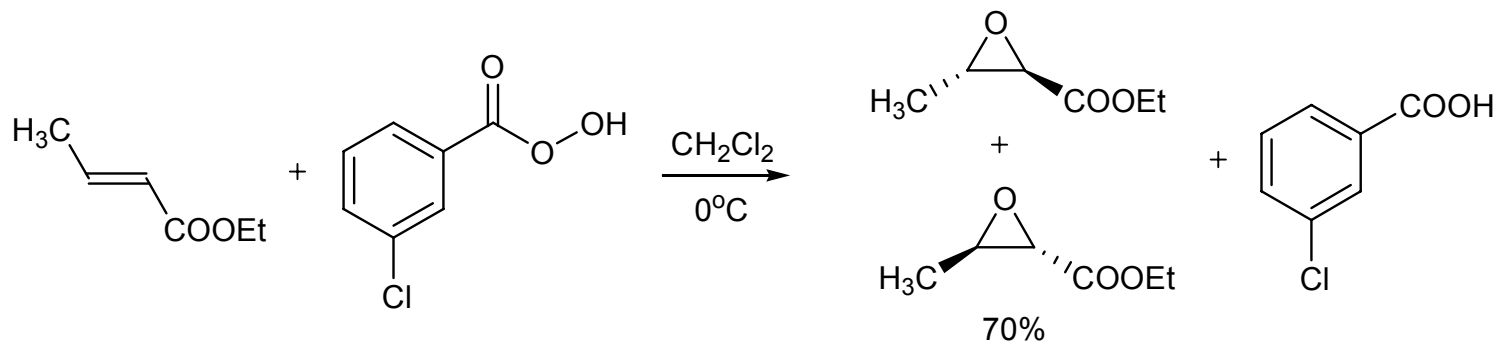
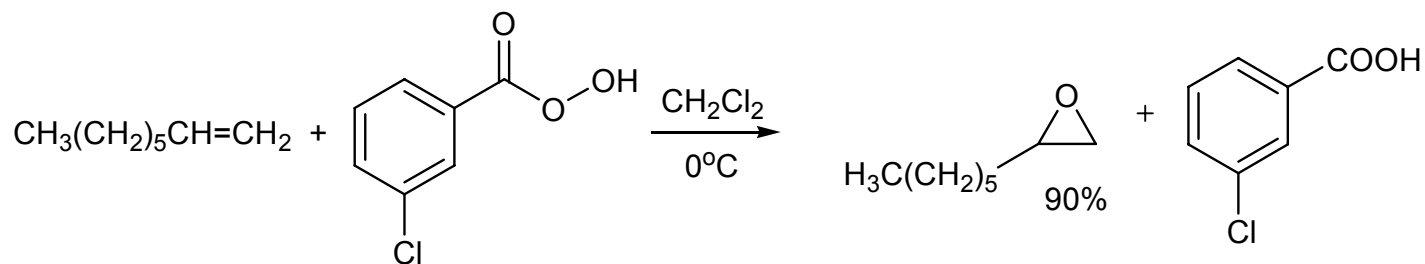
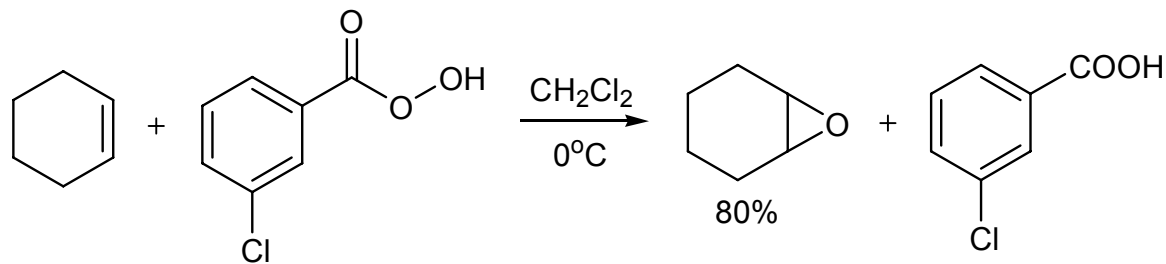
5. Эпоксидирование алкенов (реакция ПРИЛЕЖАЕВА)

Получение надкислот:

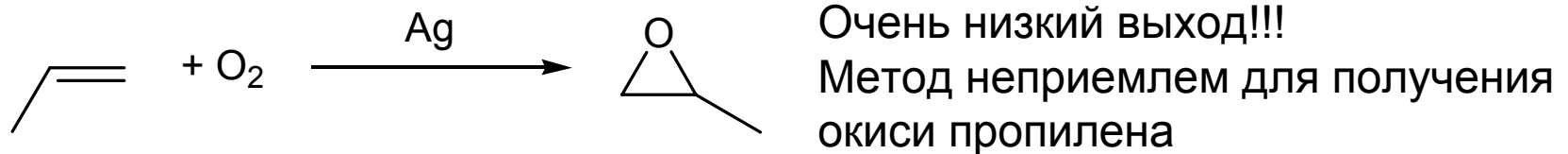
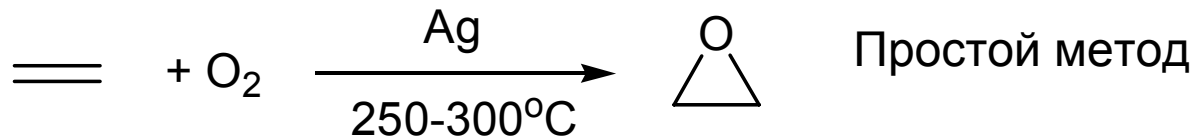


5. Эпоксидирование алкенов (реакция ПРИЛЕЖАЕВА)

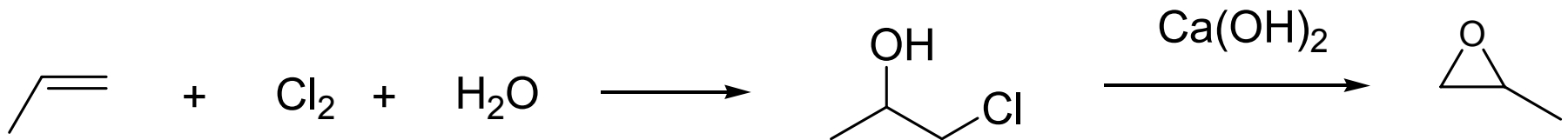
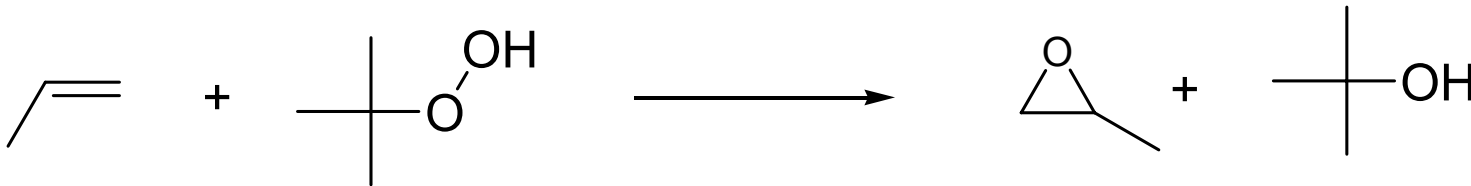
Примеры реакций:



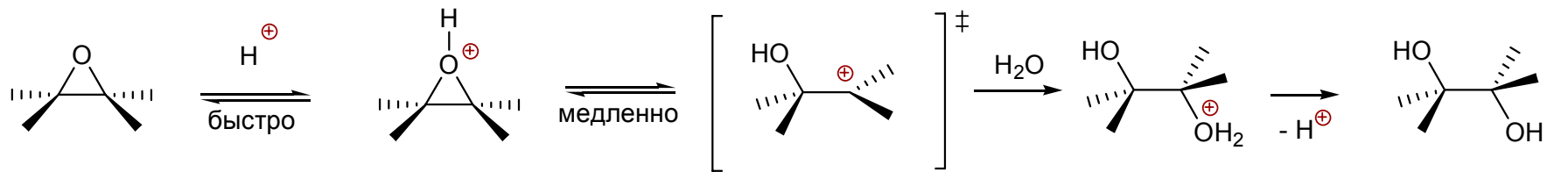
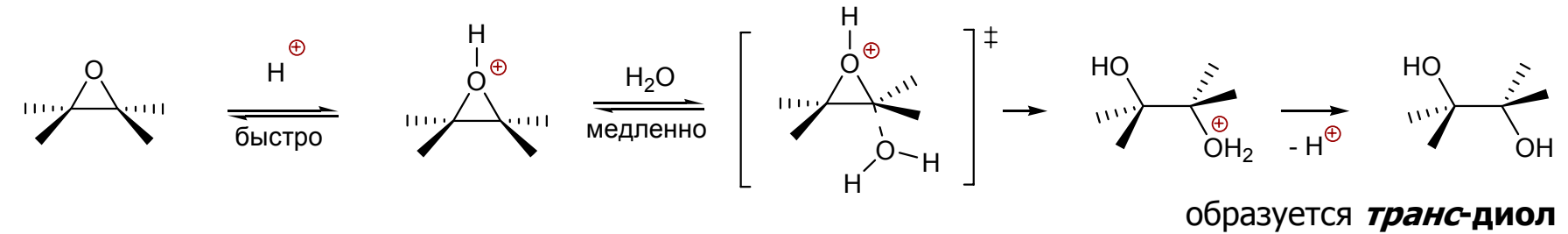
Получение окисей этилена и пропилена в промышленности:



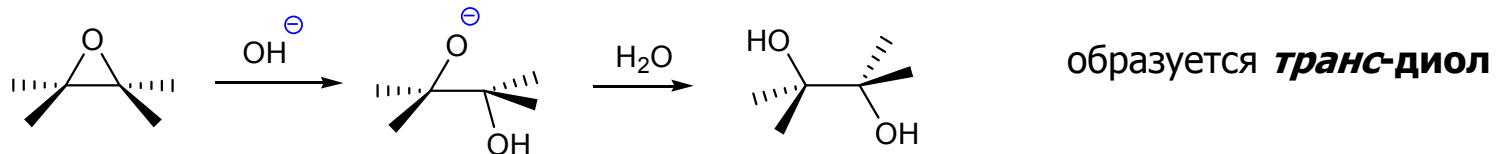
Для получения окиси пропилена используется один из двух методов



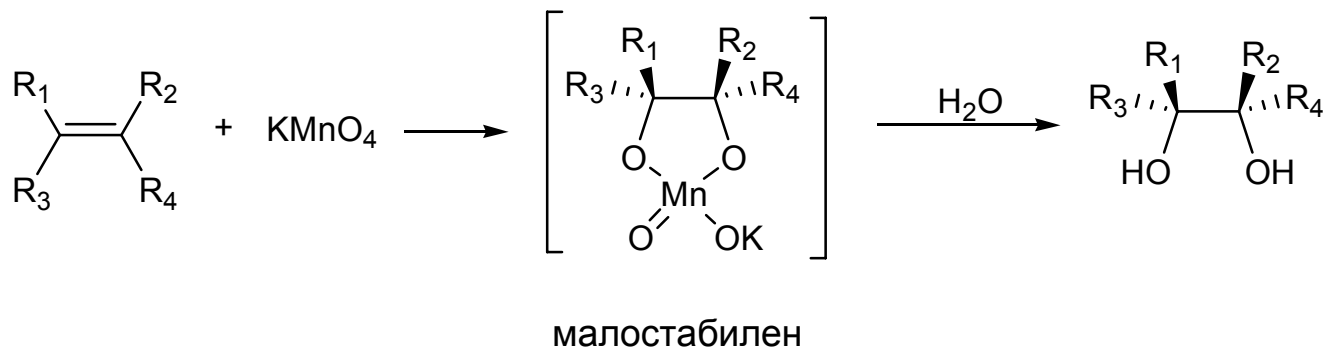
Кислотный гидролиз эпоксидов:

Возможна как *син*, так и *анти*-атака. **Цис-** и **транс-диолы**.

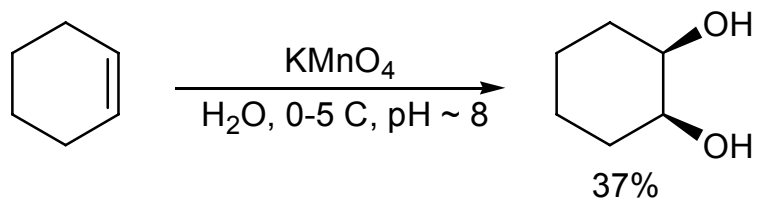
Основной гидролиз эпоксидов:



7. Син-гидроксилирование алкенов (реакция ВАГНЕРА)

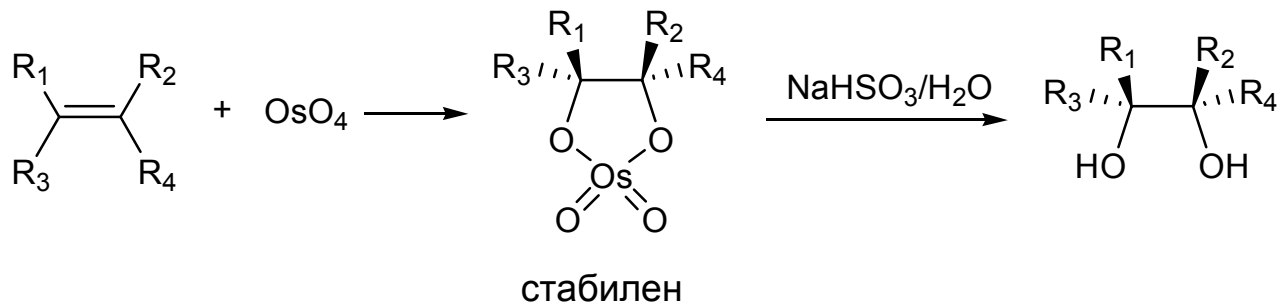


Пример:

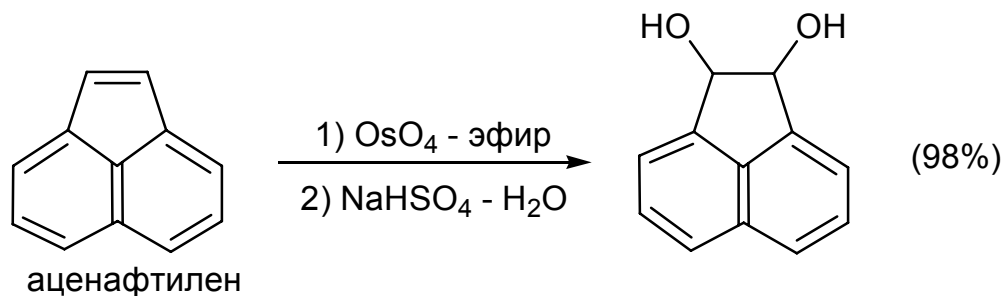
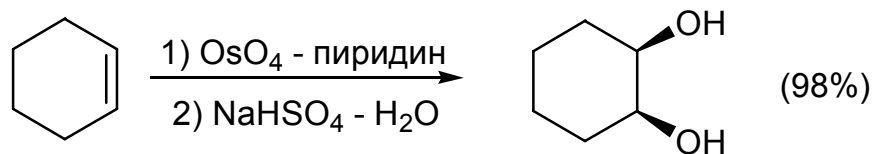
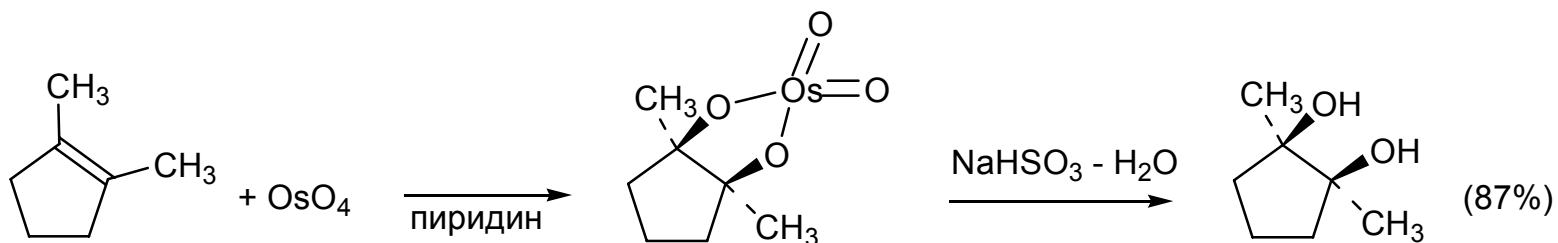


- Только *цис*-продукт;
- Средний выход продукта

8. Син-гидроксилирование алкенов (реакция КРИГЕ)

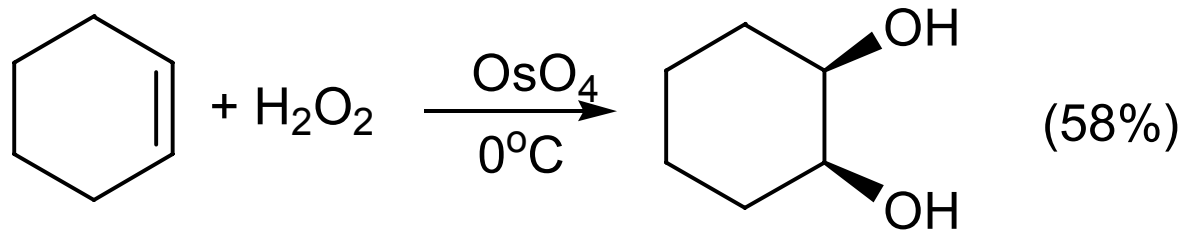


Примеры:



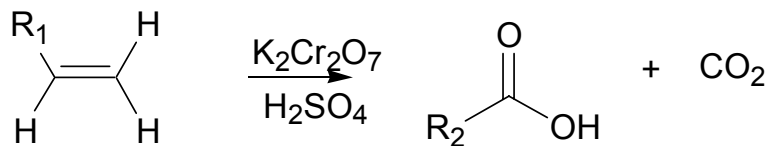
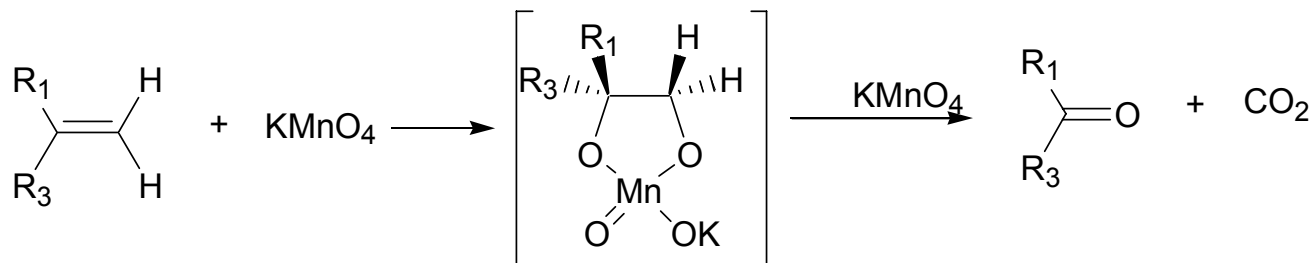
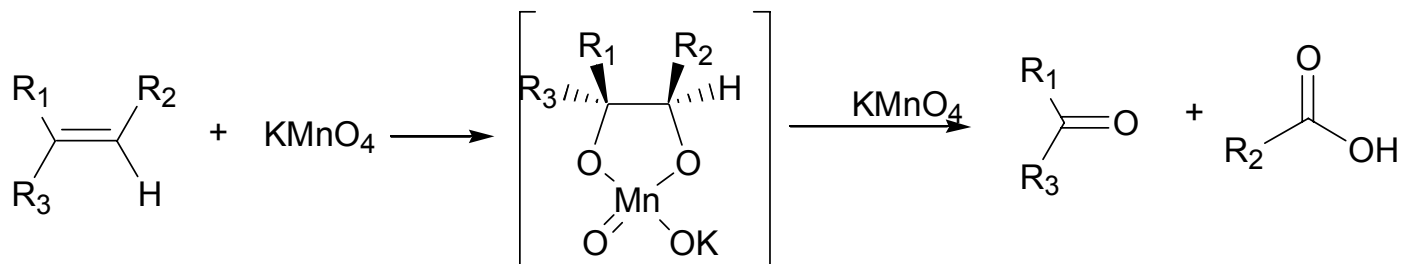
8. Син-гидроксилирование алкенов (реакция КРИГЕ)

Реакцию Криге можно проводить, используя OsO_4 в качестве катализатора



9. Окислительное расщепление алкенов

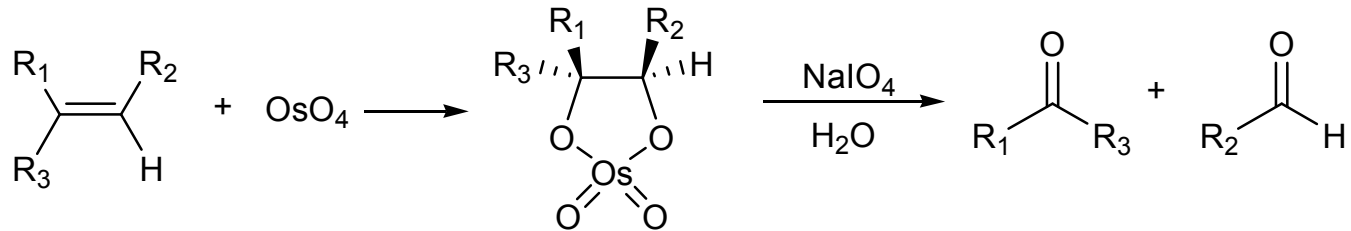
С использованием KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



Низкие и средние выходы продуктов, не имеет препаративного значения.

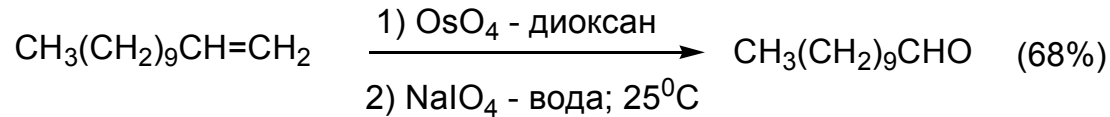
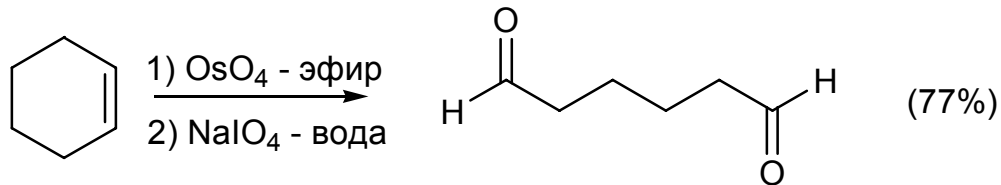
9. Окислительное расщепление алкенов

С использованием OsO_4

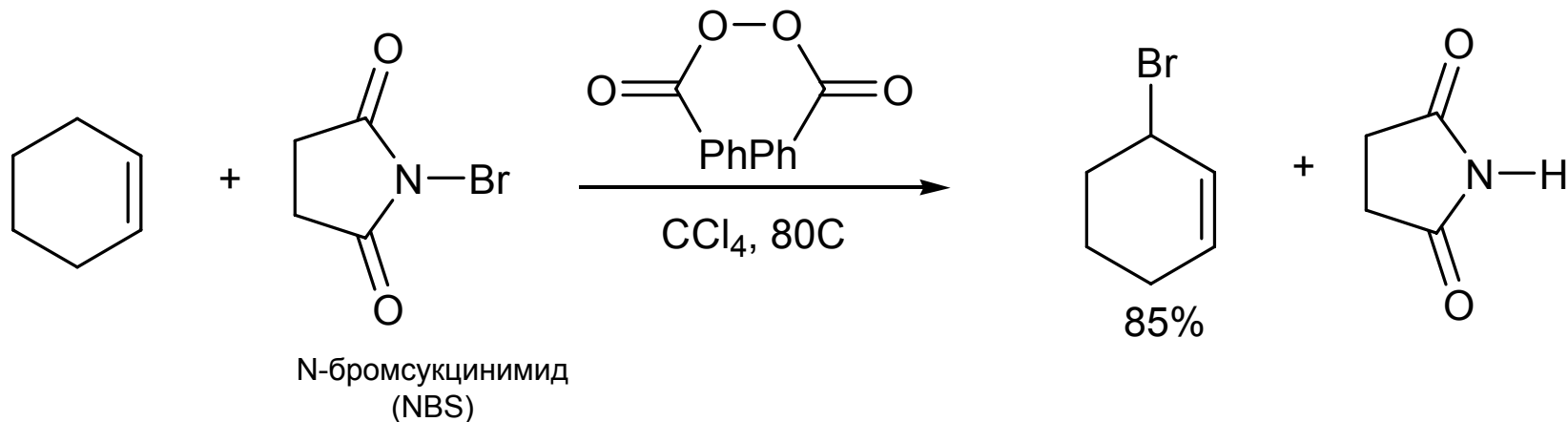


В отличие от KMnO_4 получаются **альдегиды!**

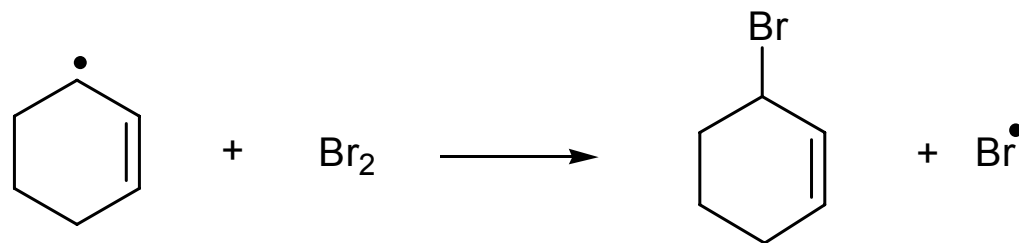
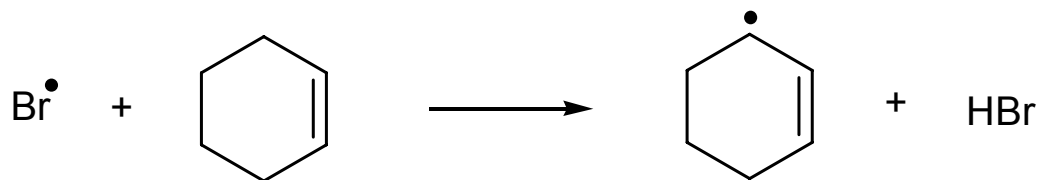
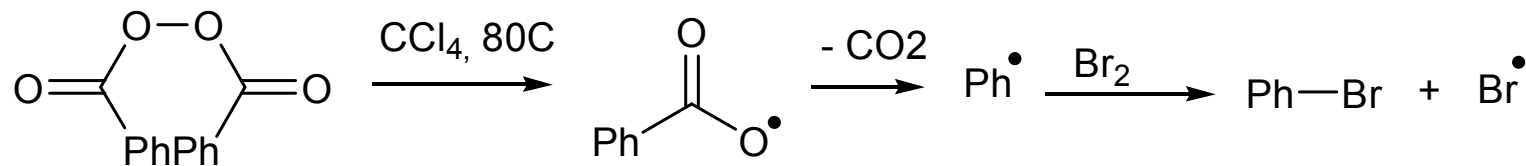
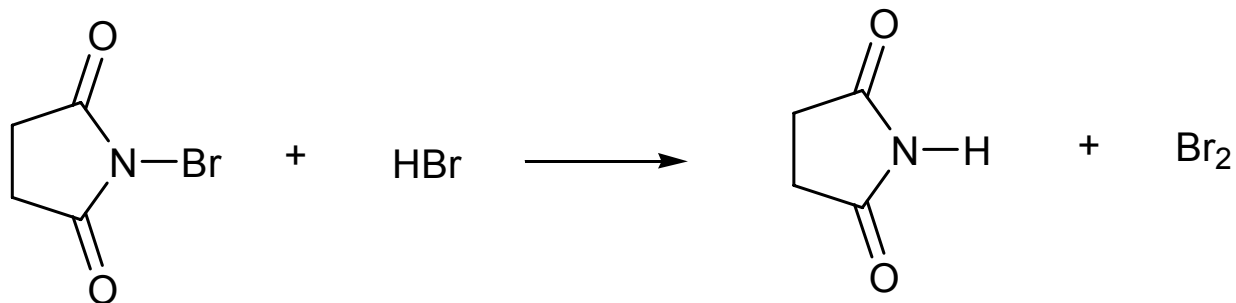
Примеры:



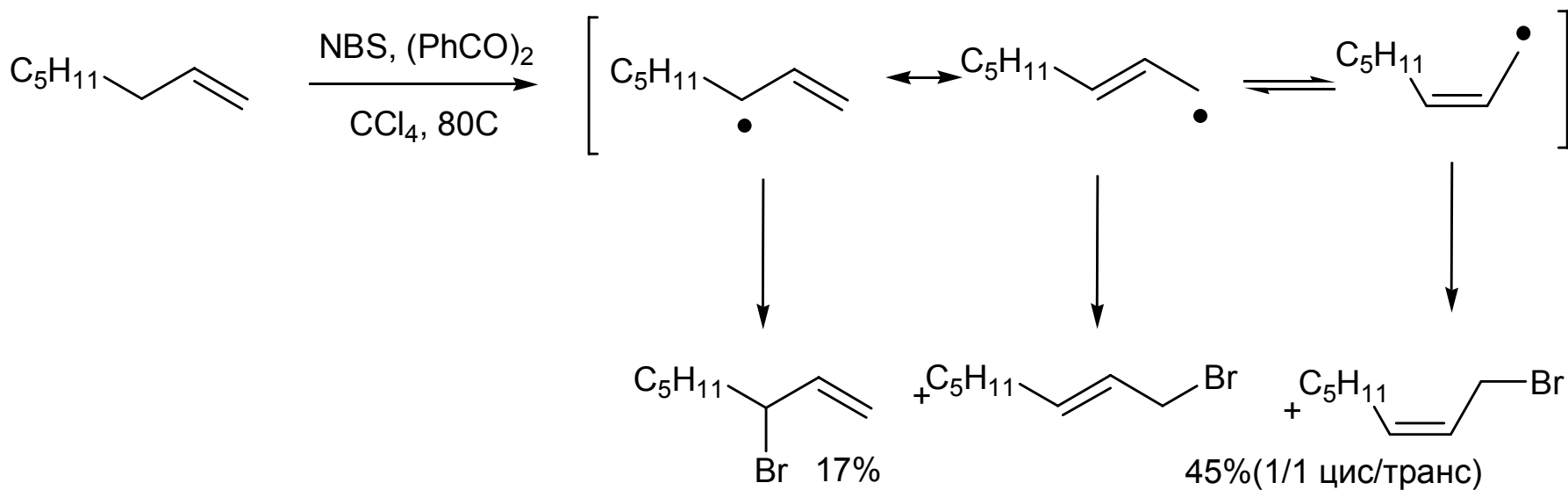
10. Аллильное бромирование алкенов (реакция ВОЛЯ-ЦИГЛЕРА)



Механизм процесса:



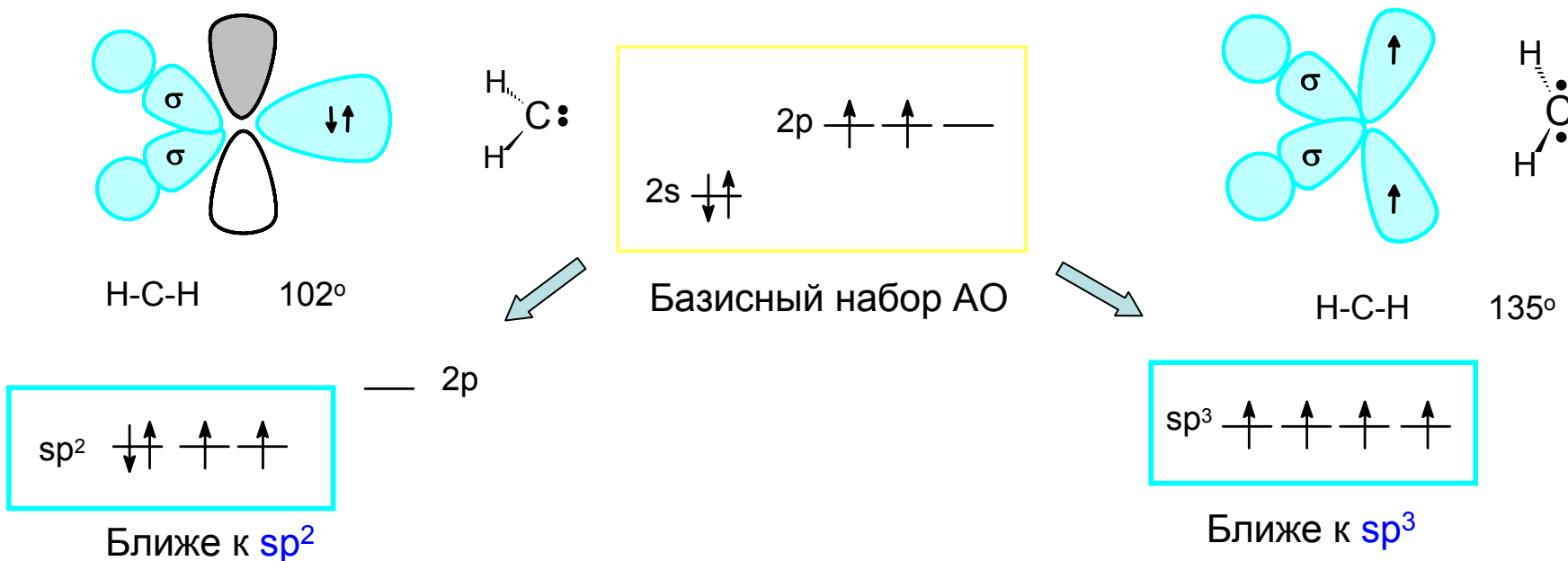
Бромирование несимметричного алкена:



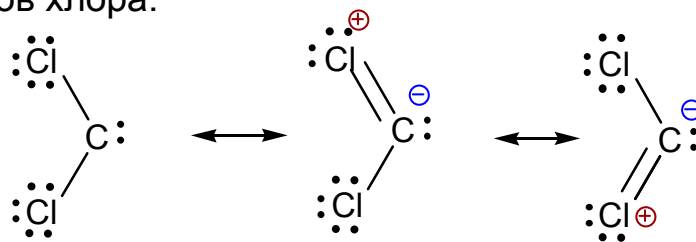
- Ограниченное применение для бромирования несимметричных алкенов

11. Взаимодействие алкенов с карбенами

Карбенами называют нейтральные нестабильные частицы с двухкоординационным углеродом общей формулы $R_1 - C - R_2$, где атом углерода содержит только шесть валентных электронов. Рассмотрим незамещенный карбен CH_2 , называемый также **метиленом**. Он может находиться в **синглетной** и **триплетной** форме.

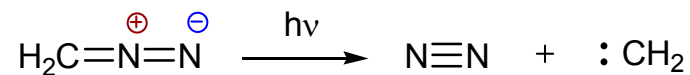


Синглетный метилен $:CH_2$ на 10 ккал/моль менее стабилен, чем триплетный метилен. Синглетный дихлоркарбен $:CCl_2$ на 13 ккал/моль стабильнее триплетного вследствие стабилизации его за счет неподеленной пары электронов хлора.



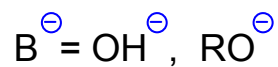
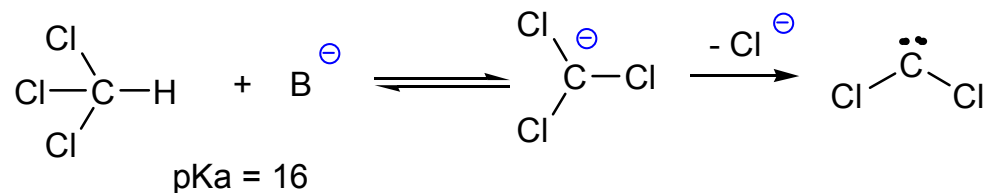
Некоторые методы генерации карбенов

1. Фотолизом **диазометана**



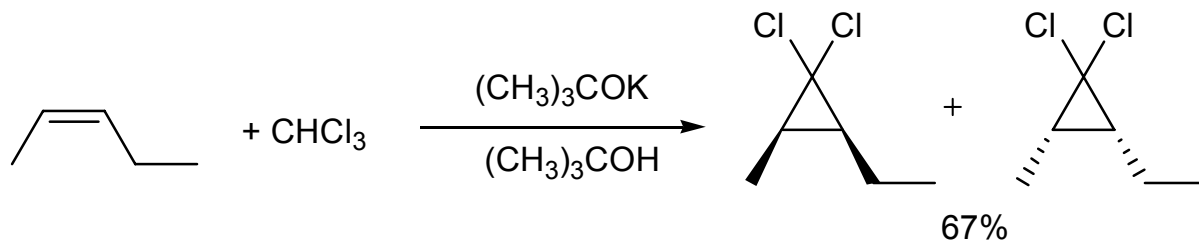
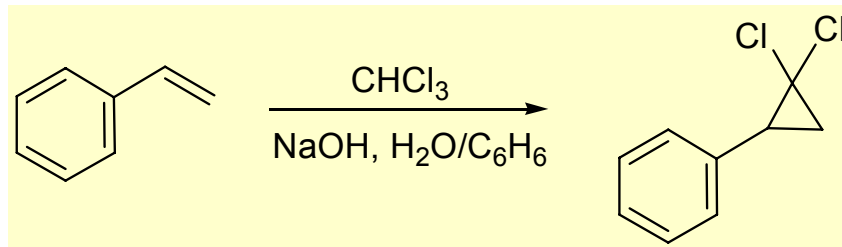
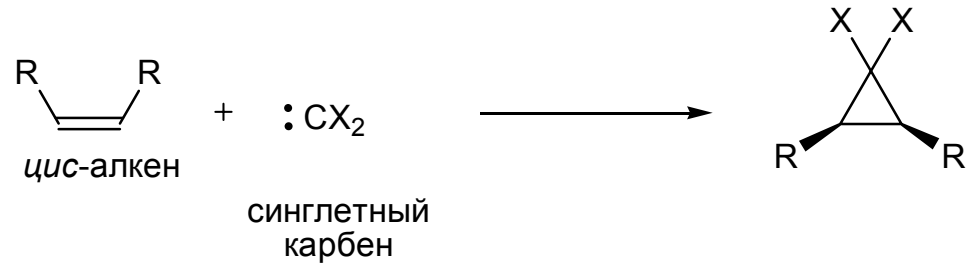
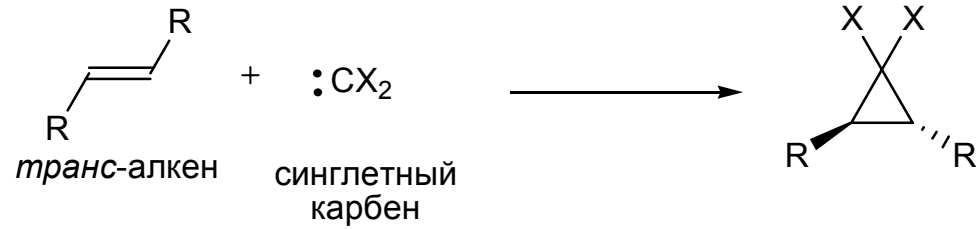
Синглетный метилен очень быстро перегруппировывается в триплетный метилен

2. Взаимодействием хлороформа с основаниями



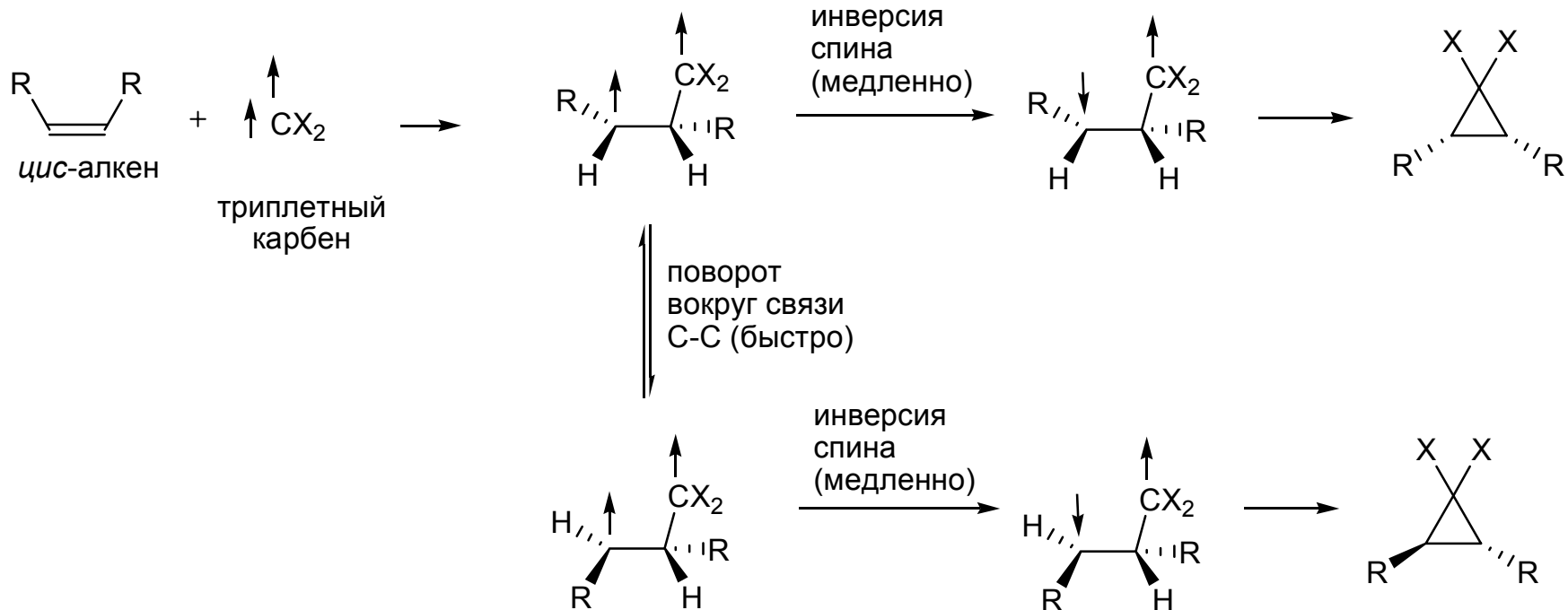
11. Взаимодействие алкенов с карбенами

Взаимодействие синглетного карбена с алкенами протекает с **сохранением** конфигурации исходного алкена:

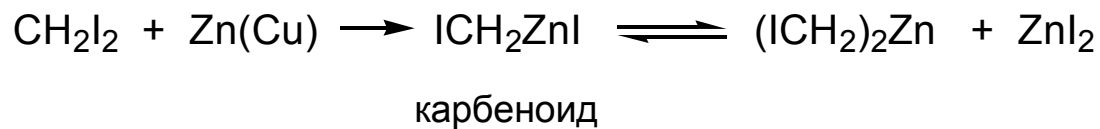


11. Взаимодействие алкенов с карбенами

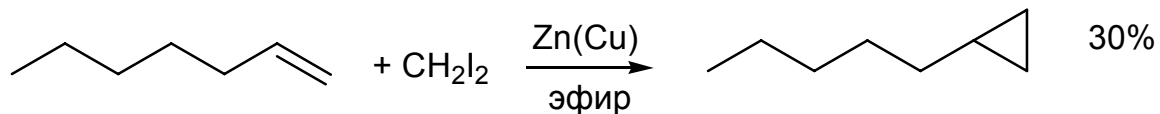
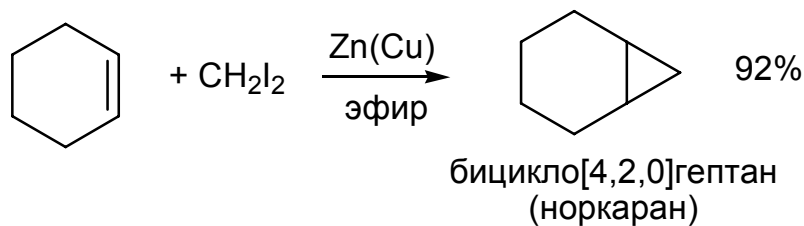
Триплетный карбен как типичный бирадикал присоединяется к алкенам по двухстадийному механизму с промежуточным образованием нового бирадикала.



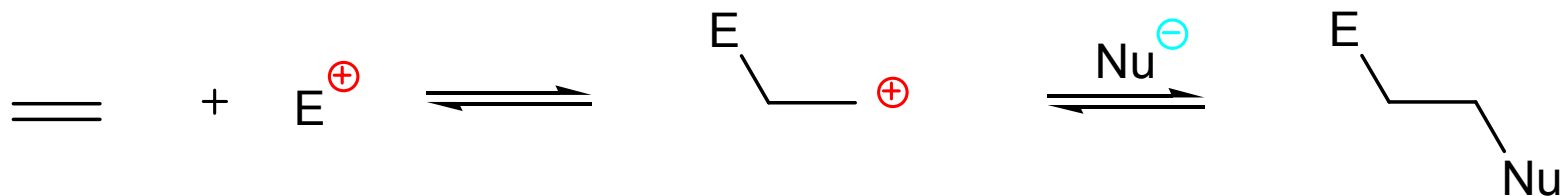
11а. Синтез не содержащих галоген циклопропанов – реакция СИММОНСА-СМИТА



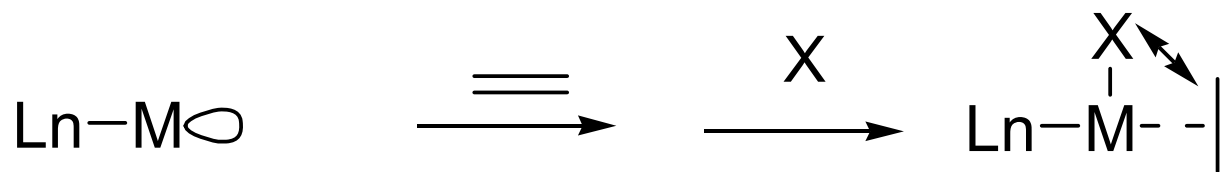
Примеры:



Взаимодействие алкенов с обычными органическими электрофилами:



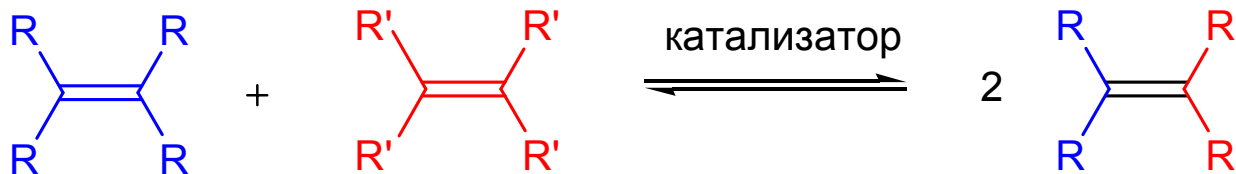
Взаимодействие алкенов с электрофильными производными переходных металлов:



Внутримолекулярное (очень быстрое!) взаимодействие алкена и группы X

12. Метатезис алкенов

Общая схема реакции:



Реакция открыта в 50-х годах XX века. Первые катализаторы – галогениды переходных металлов в смеси с металлоорганическими соединениями ($WCl_6 + Al(CH_3)_3$ и т.п.)
Конец XX века – разработка эффективных катализаторов на основе Mo и Ru (Ричард Шрок и Роберт Граббс), установление механизма реакции (Ив Шовен).



Richard
Schrock



Yves
Chauvin



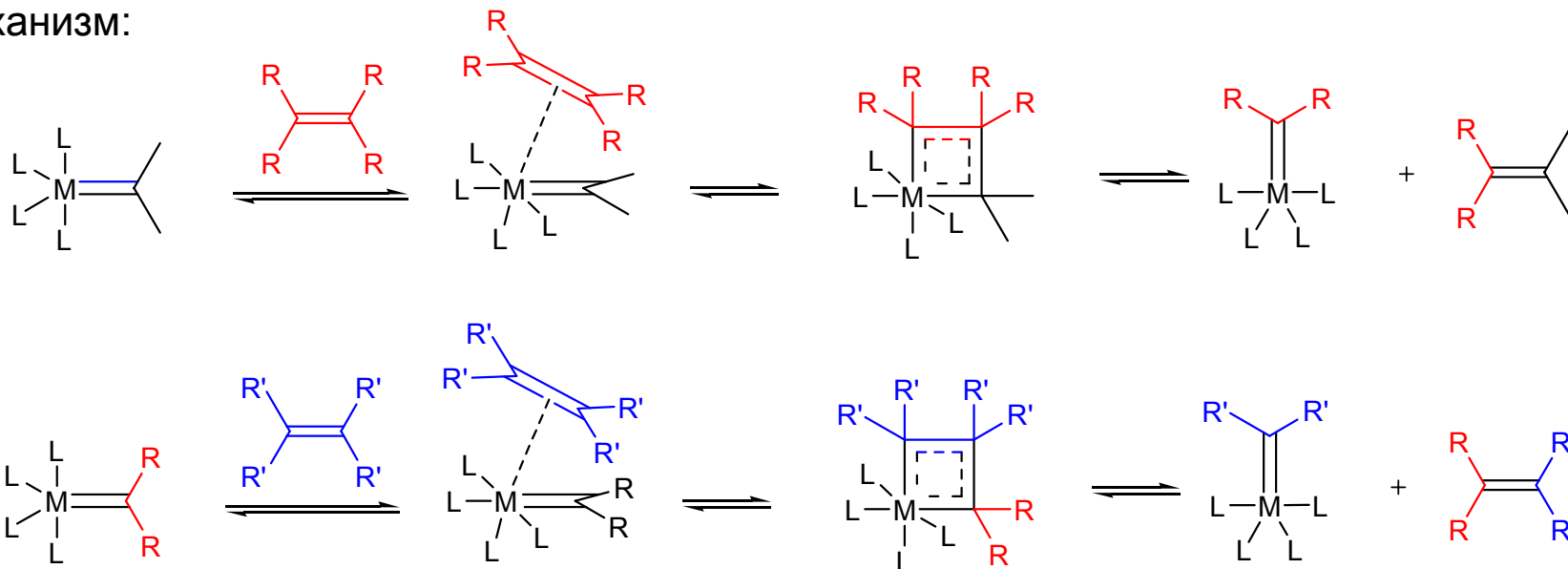
Robert
Grubbs

Нобелевская премия по химии
2005 года

"за разработку метода метатезиса
в органическом синтезе"

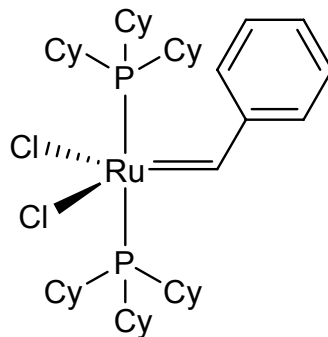
12. Метатезис алкенов

Механизм:



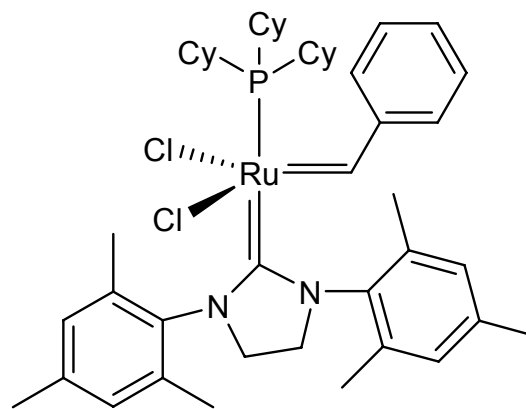
Катализаторы
Грabbса

1-го поколения



Cy = циклогексил

2-го поколения



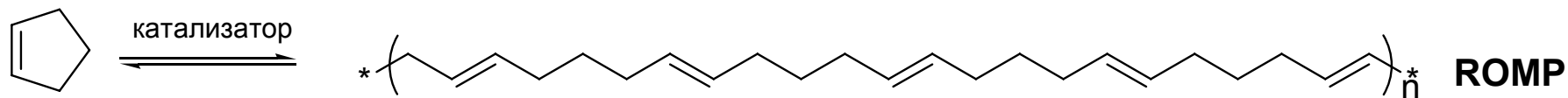
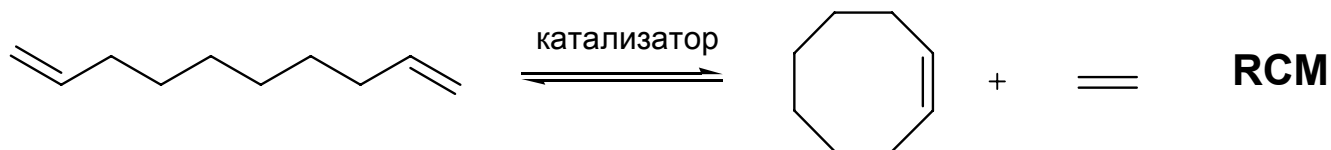
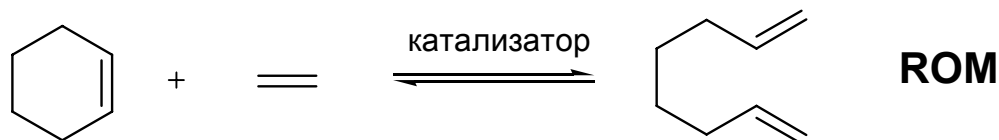
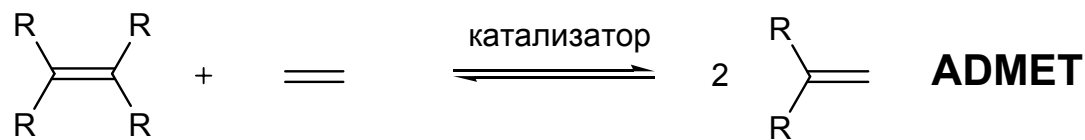
Различают несколько видов метатезиса, по типу исходных соединений и продуктов:

ADMET - (Acyclic Diolefin Metathesis, cross methathesis) - с перераспределением заместителей.

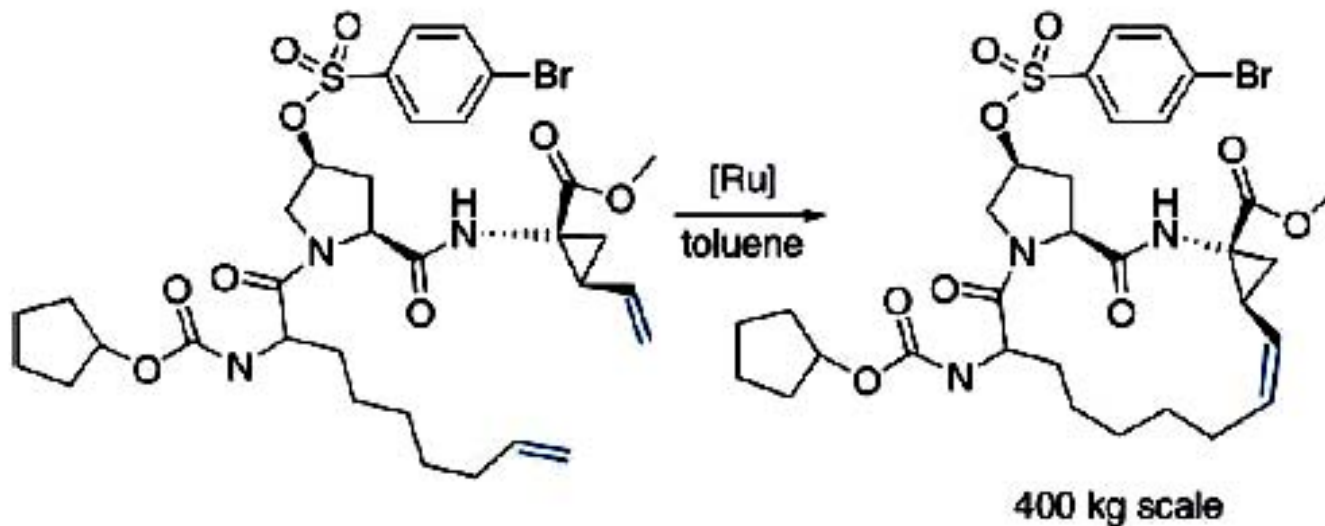
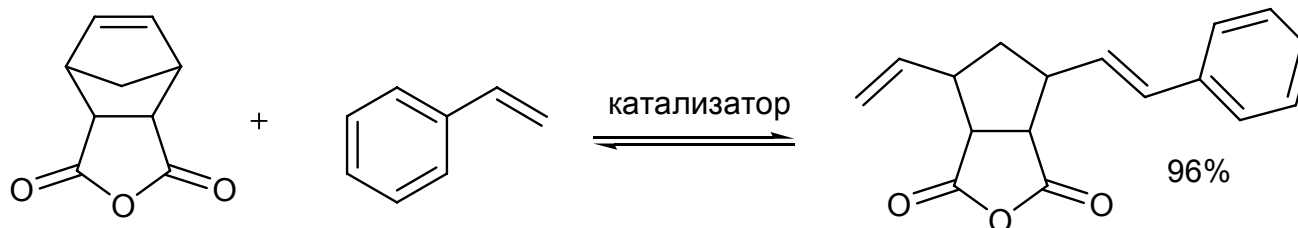
ROM - (ring opening methathesis) - с раскрытием цикла.

RCM - (ring closing methathesis) - с циклизацией.

ROMP - (ring opening methathesis polymerisation) - с раскрытием цикла и полимеризацией.



Использование в органическом синтезе.
Пример:

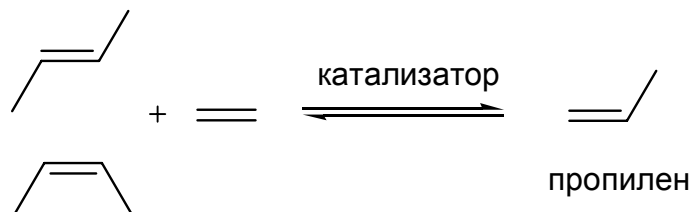


Клинические испытания против гепатита С

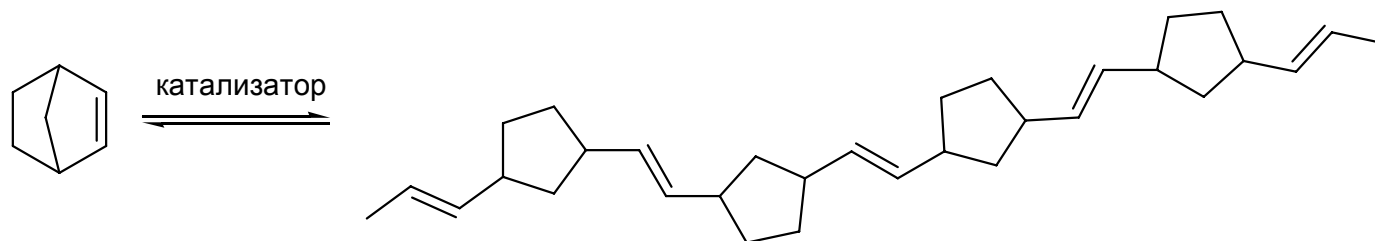
Использование в промышленности.

Примеры:

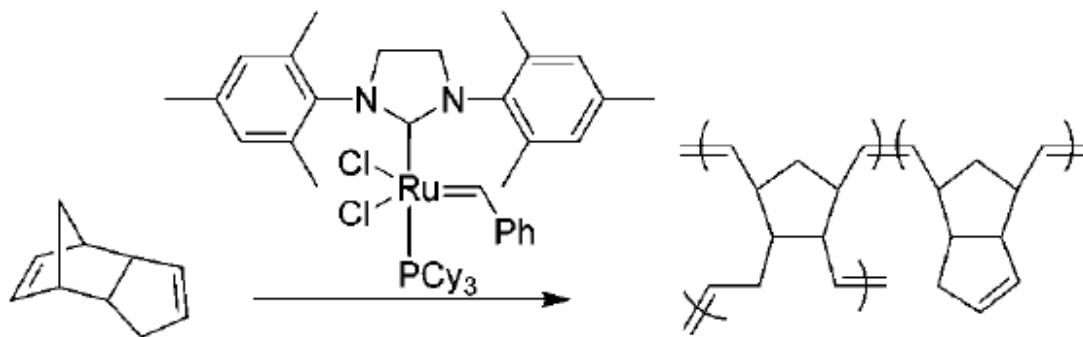
Производство **пропилена**



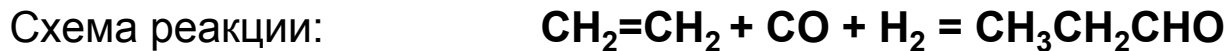
Производство **полинонборнена**



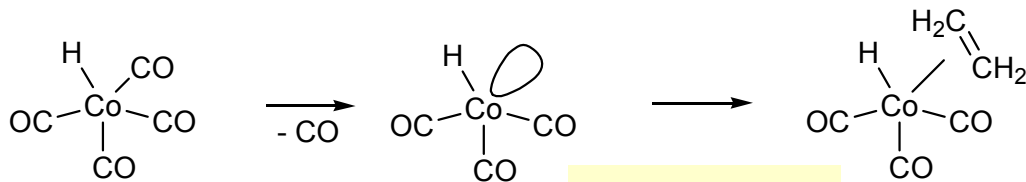
Производство **полидициклопентадиена**



13. Гидроформилирование алкенов

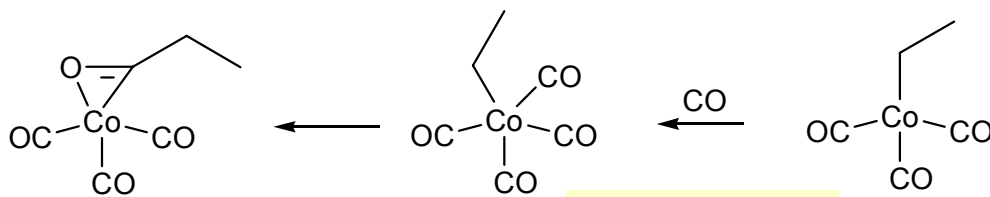


Механизм:



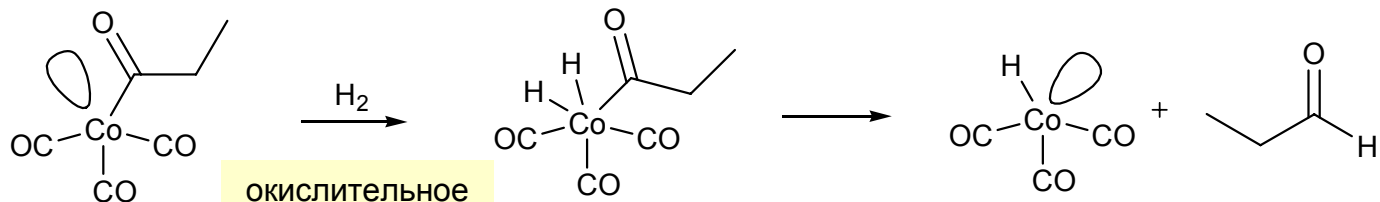
координация алкена

образование алкильного комплекса



координация CO

образование ацетильного комплекса

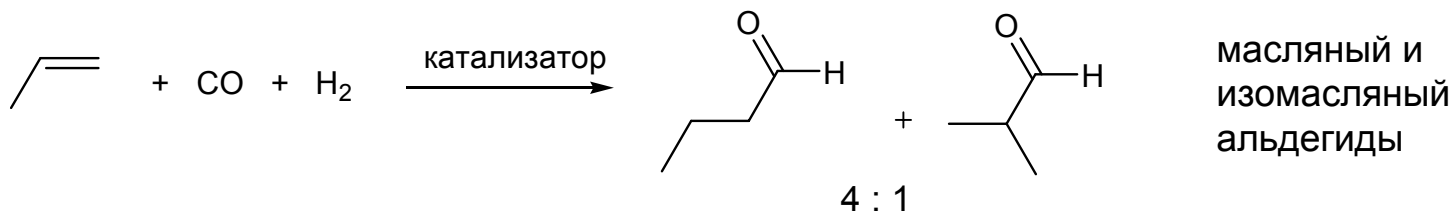
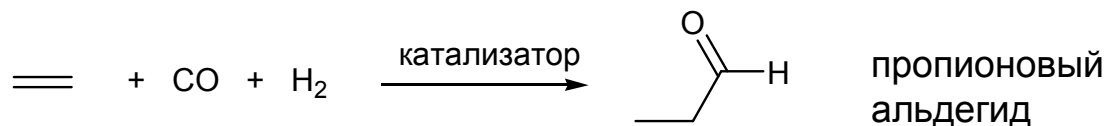


окислительное присоединение H₂

○ - вакантная орбиталь

Использование в промышленности.

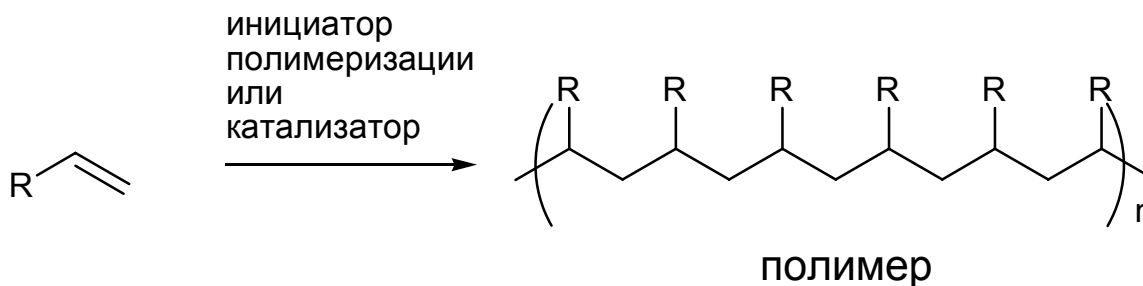
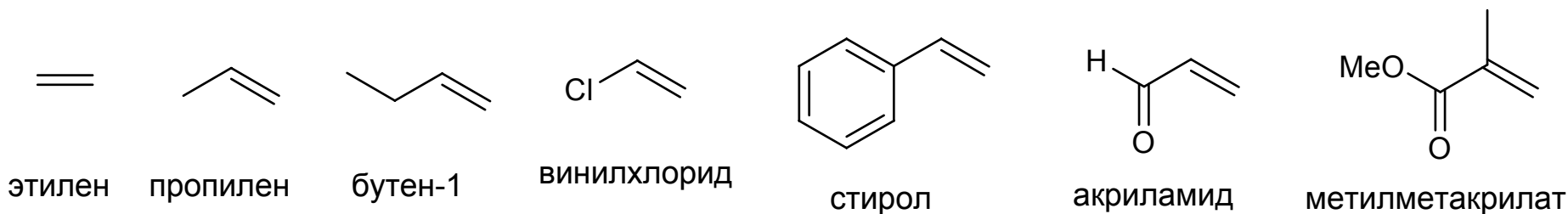
Примеры:



В настоящее время также используются родиевые фосфиновые катализаторы типа $[\text{R}_3\text{P}]_2\text{RhX}$, что позволяет поднять соотношение n/iso до 10 и даже выше

14. Полимеризация алкенов, полиолефины

Ряд алкенов являются очень доступными и являются сырьем для производства полимеров в количествах многих млн. тонн в год

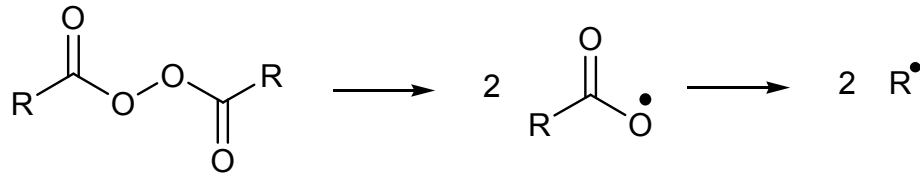


Полимеризация – процесс синтеза **высокомолекулярного вещества** путём последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества друг к другу. Элементный состав (молекулярные формулы) мономера и полимера одинаков. По природе инициатора полимеризация бывает анионной, катионной, радикальной и координационной

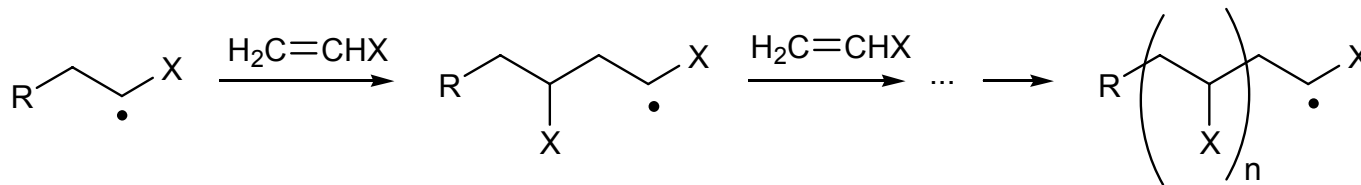
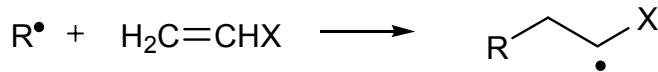
Радикальная полимеризация алкенов

Полимеризация винилхлорида (X= Cl), стирола (X=Ph)

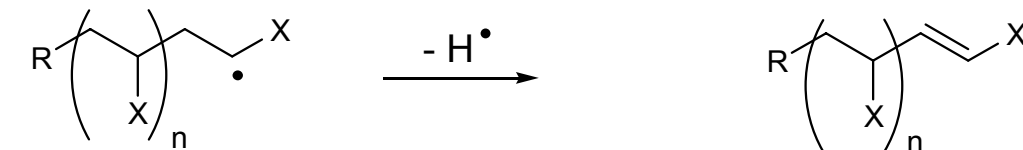
инициирование цепи



рост цепи



обрыв цепи



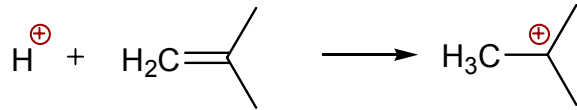
радикал не очень стабилен

Поливинилхлорид, полистирол

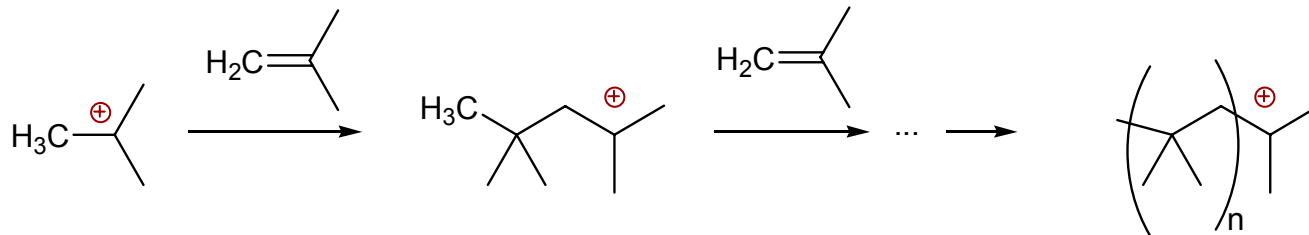
Катионная полимеризация алкенов

Полимеризация изобутилена

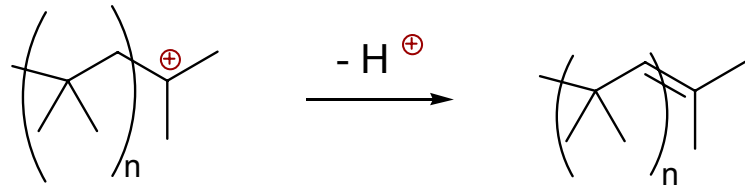
инициирование цепи



рост цепи



обрыв цепи



карбокатион не очень стабилен

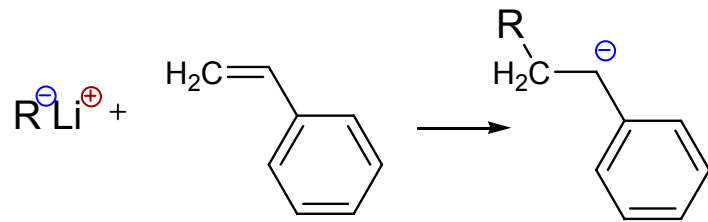
полиизобутилен

Полиизобутилен: каучукоподобный полимер

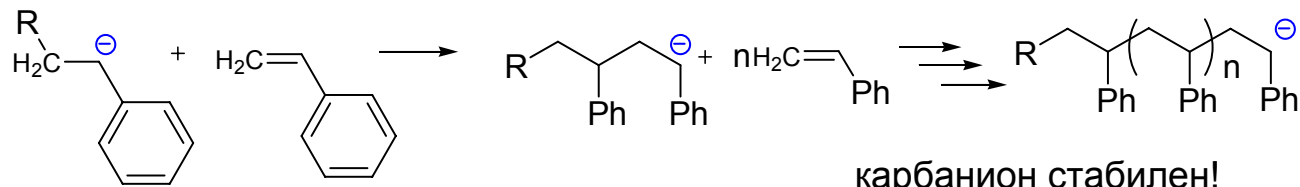
Анионная полимеризация алкенов

Полимеризация стирола

инициирование цепи

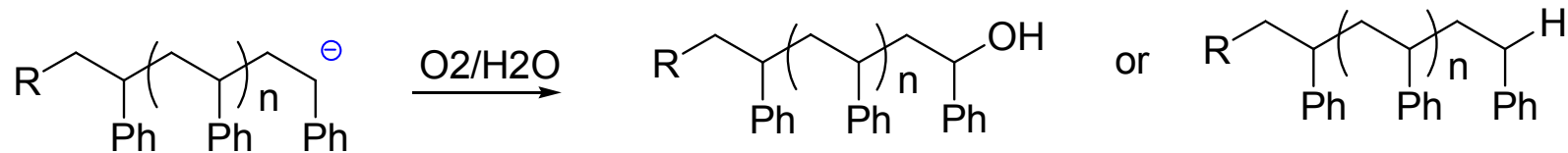


рост цепи



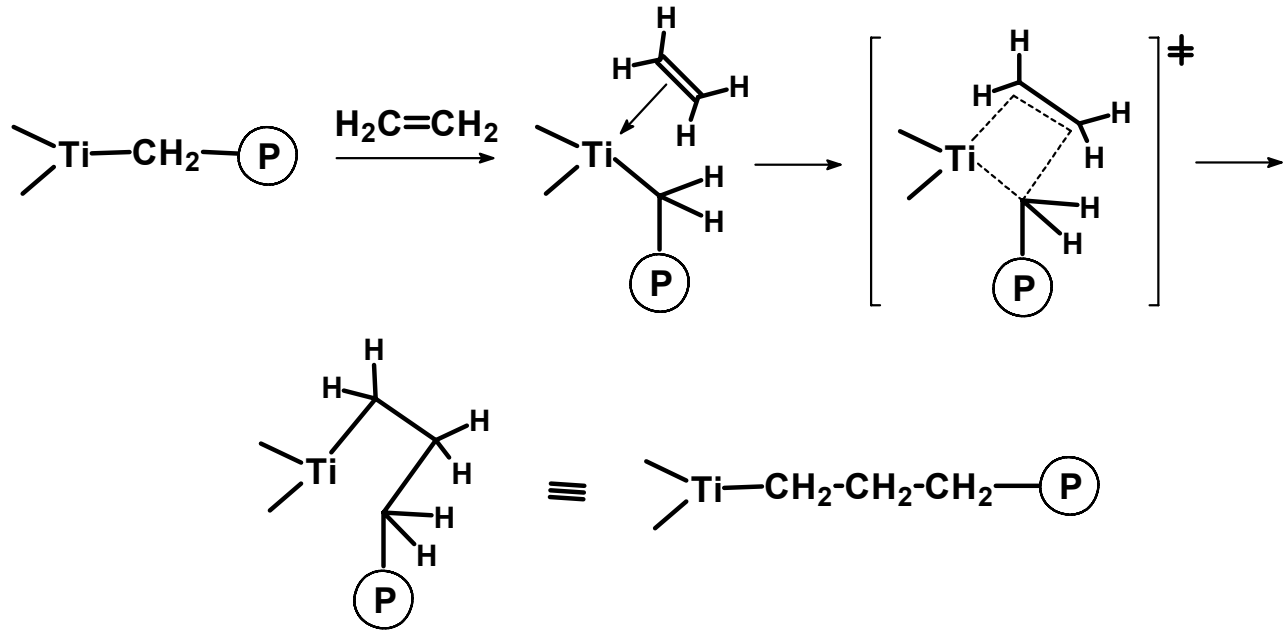
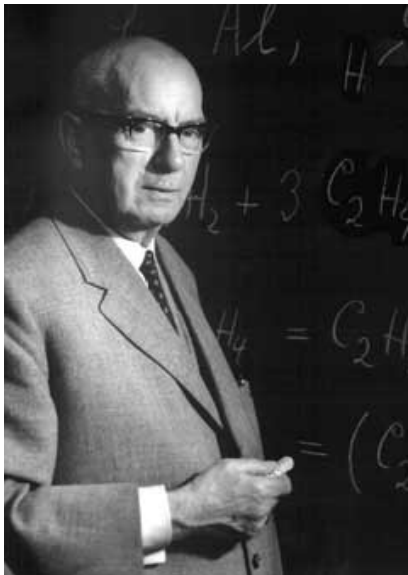
карбанион стабилен!
"живая" (living) полимеризация

обрыв цепи



полистирол

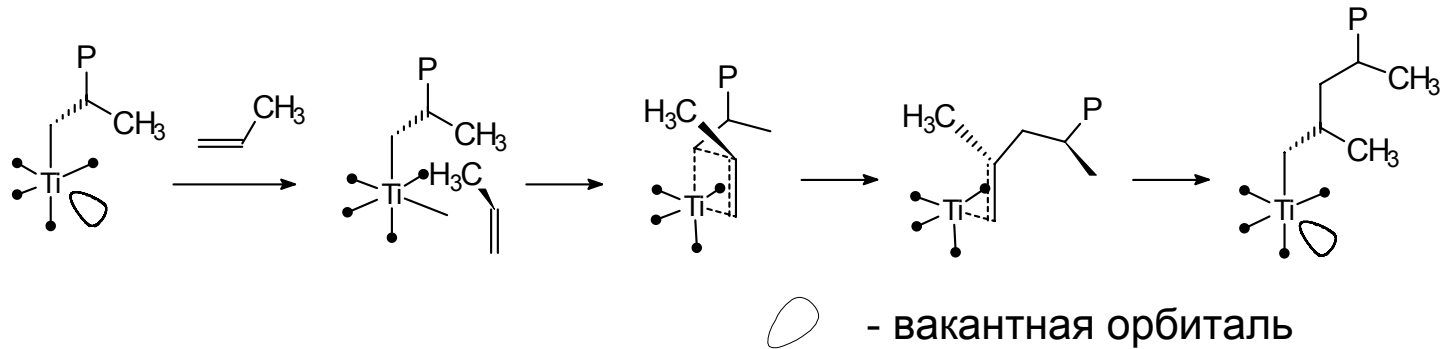
Координационная полимеризация (полимеризация Циглера-Натта)



Полиэтилен

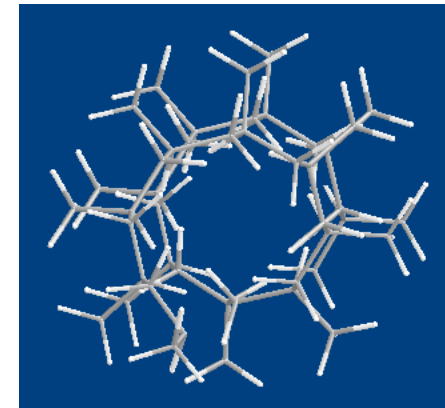
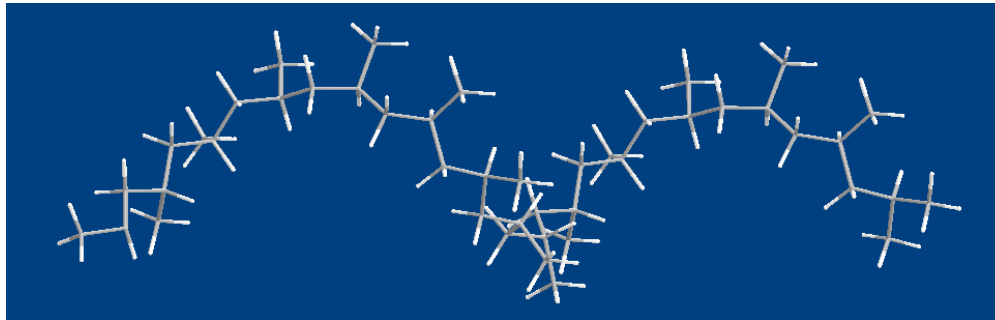
Полиэтилен: в зависимости от условий полимеризации получают полимеры различной структуры, обладающие широким спектром свойств. Мировое производство – порядка 70 млн. т.

Координационная полимеризация пропилена (полимеризация **Циглера-Натта**)



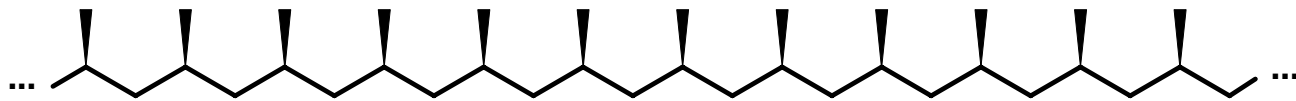
Полипропилен: основная масса производимого полипропилена – **изотактический** полипропилен, получаемый с использованием катализаторов Циглера-Натта. Мировое производство – порядка 45 млн. т.

Джулио Натта (1903-1979).
Открыл (1954)
стереоспецифическую
полимеризацию алкенов.
Нобелевская премия
(1963).

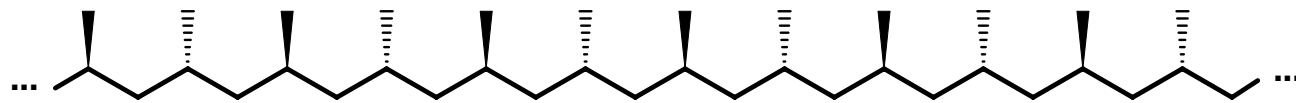


Стереорегулярный полипропилен

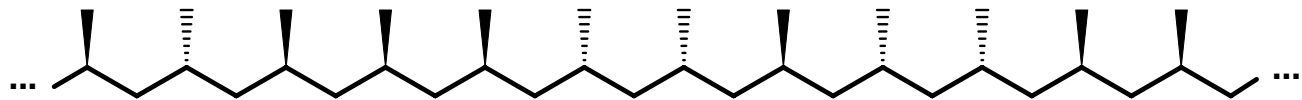
изотактический РР



синдиотактический РР



атактический РР



Наибольшее промышленное значение имеет изотактический полипропилен (iPP): трубы, волокна, пленки и т.д.

Отдельные представители

Этилен C_2H_4 – бесцветный газ со слабым запахом; т. пл. $-169,15\text{ }^\circ\text{C}$, т. кип. $-103,71\text{ }^\circ\text{C}$.

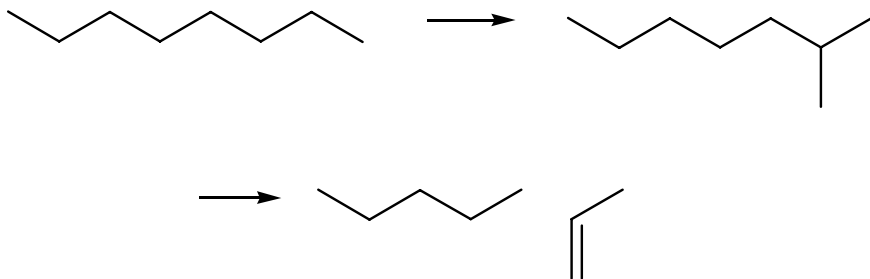
Получают пиролизом жидких дистиллятов нефти или низших парафиновых углеводородов. Условия: $750-900\text{ }^\circ\text{C}$, 3 атм. Выход около 30% (одновременно образуются другие углеводороды, которые могут быть введены в цикл каталитического риформинга). Мировое производство – порядка 140 млн. т.

Используется в качестве исходного соединения для получения этилового спирта, этиленоксида (оксирана) и различных растворителей на его основе, этилбензола (и стирола).

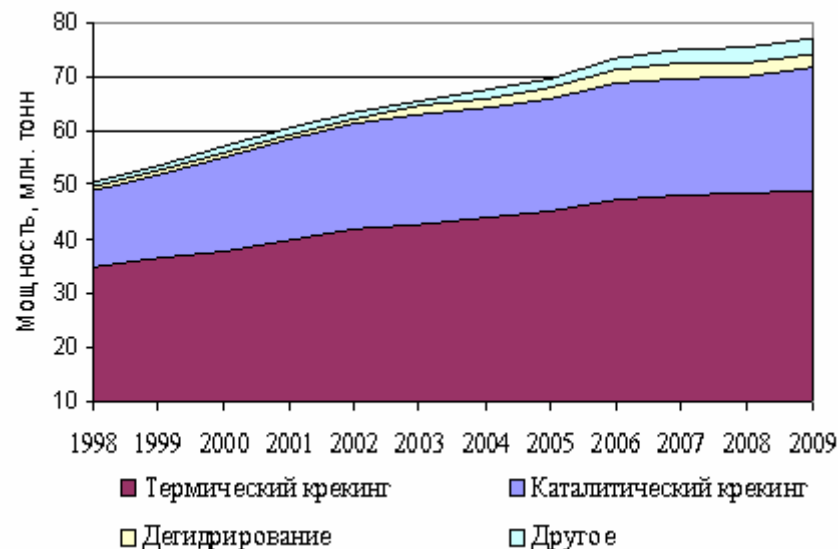
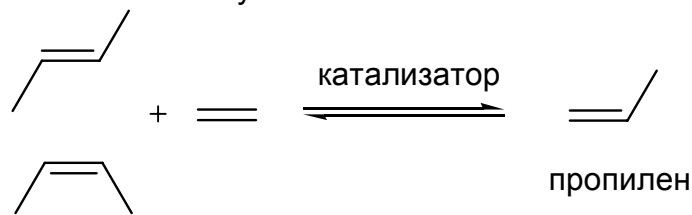
Основное применение – производство полиэтилена (около 70 млн. т) и других полимеров.

Пропилен C_3H_6 – бесцветный газ со слабым запахом; т.пл. $-187,65\text{ }^\circ\text{C}$, т. кип. $-47,7\text{ }^\circ\text{C}$.

Получают пиролизом жидких дистиллятов нефти (вместе с этиленом), при кислотно-катализируемом крекинге высоких фракций нефти (мировое производство порядка 80 млн. т).



Более современным является метод, использующий реакцию метатезиса бутенов-2 и этилена.

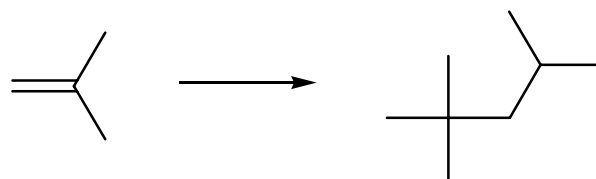


Используется в производстве полипропилена (45 млн. т) и других полимеров, для получения изопропанола, ацетона и фенола, эпоксидных смол.

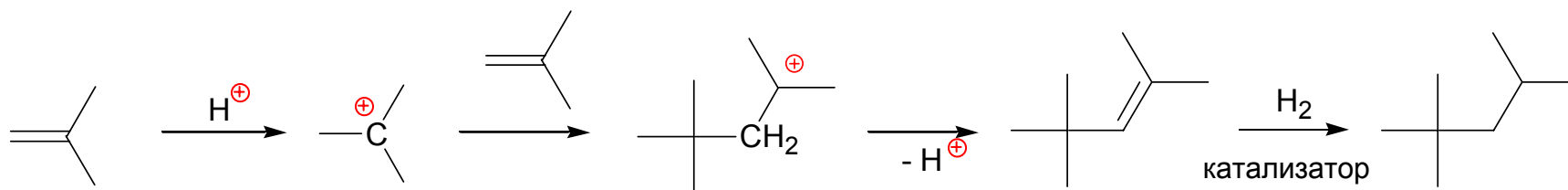
Отдельные представители

Изобутилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ – бесцветный газ, т. кип. $6,9\text{ }^\circ\text{C}$, В промышленности получают дегидрированием изобутана при $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$, выделяют из газов крекинга.

Используют для получения полиизобутилена и других полимеров, а также для производства **изооктана**.



ИЗООКТАН



Полиолефины

Полиолефины – высокомолекулярные соединения, получаемые полимеризацией алкенов.

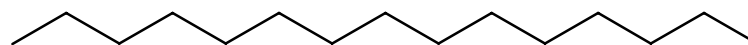
Наиболее широко известны:

Полиэтилен: в зависимости от условий полимеризации получают полимеры различной структуры, обладающие широким спектром свойств. Мировое производство – порядка 70 млн. т.

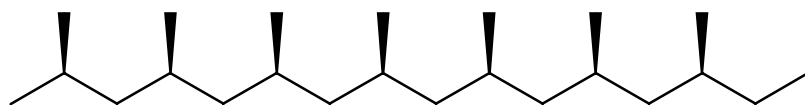
Полипропилен: основная масса производимого полипропилена – **изотактический** полипропилен, получаемый с использованием катализаторов Циглера-Натта. Мировое производство – порядка 45 млн. т.

Полиизобутилен: каучукоподобный полимер.

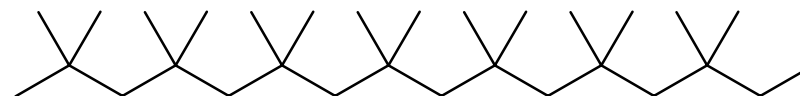
Эластомеры: сополимеры различного состава и природы, в качестве мономеров для их получения используются этилен, пропилен и другие алкены.



Полиэтилен



изотактический полипропилен

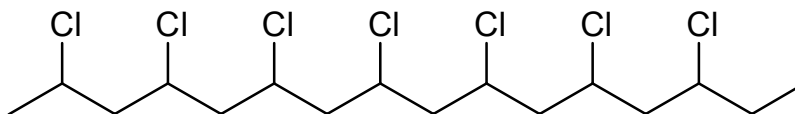


Полиизобутилен

Полиолефины

В настоящее время наблюдается устойчивый рост мирового производства полиолефинов с увеличением относительной доли современных, «наукоемких» полимеров.

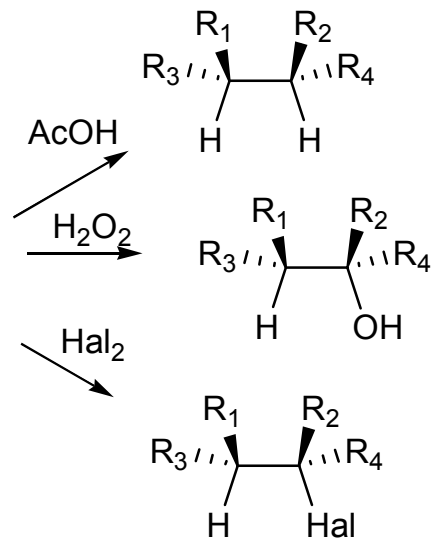
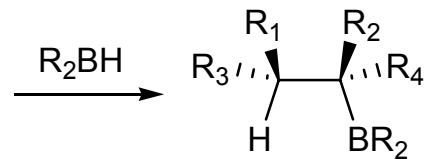
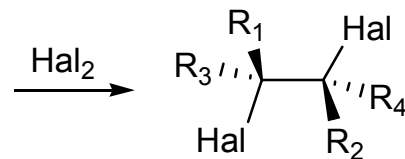
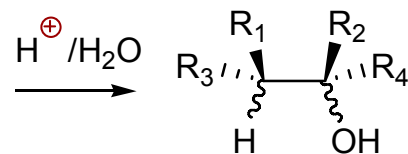
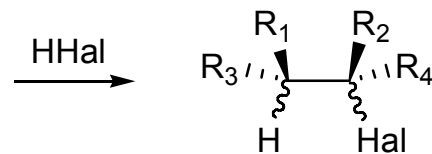
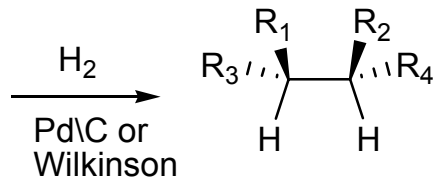
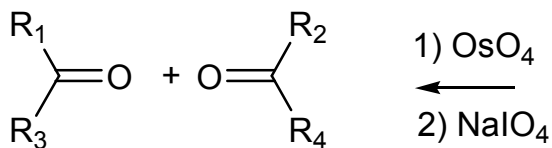
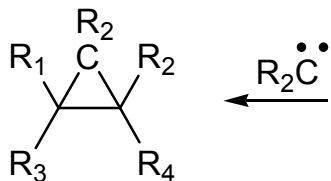
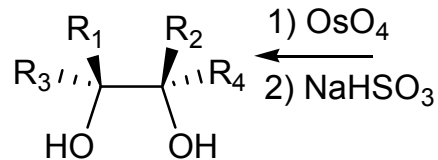
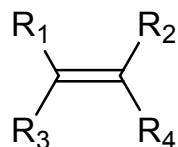
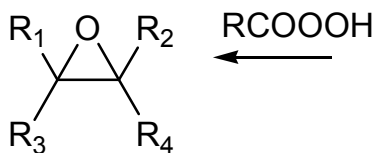
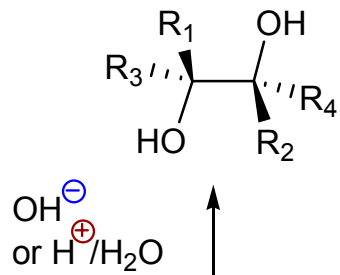
Одна из целей – получение «заменителей» **поливинилхлорида (ПВХ)**.



поливинилхлорид

Кроме того, разрабатываются технологии получения полиолефинов, способных заменить в некоторых областях натуральный каучук и сополимеры на основе бутадиена.

Основные превращения алкенов



Программа

Алкены (олефины), брутто-формула, представители класса.

Изомерия. Номенклатура.

Этилен: геометрия и электронное строение, сравнение с этаном.

Физические свойства алкенов.

Получение алкенов: дегидрогалогенированием, дегидратацией (правило Зайцева), *дезаминированием* (реакция Гофмана), крекингом, гидрированием Ацетиленов.

Химические свойства алкенов.

Каталитическое гидрирование алкенов и его механизм. Относительные теплоты гидрирования алкенов, определение относительных энергий цис-/транс- и внутренних/терминальных алкенов. Гидрогалогенирование, галогенирование, гидратация алкенов. Механизм электрофильного присоединения к алкенам.

Понятие об электрофильных агентах. Правило Марковникова и его современное толкование. Карбокатионы, их стабильность. Перегруппировки, сопровождающие реакции алкенов с электрофильными реагентами.

Взаимодействие алкенов с гидридами бора: стереохимия и использование в органическом синтезе (получение спиртов, галогенидов, насыщенных углеводородов).

Программа

Эпокси́дирование алкенов (реакция Прилежаева), гидролиз эпоксидов.

Син-гидроксилирование алкенов (реакция Вагнера, реакция Криге).

Окислительное расщепление алкенов.

Аллильное галогенирование алкенов (реакция Воля-Циглера).

Взаимодействие алкенов с карбенами и карбеноидными частицами (реакция Симмонса-Смита). Карбены и методы их генерирования.

Гидроформилирование алкенов, механизм реакции и ее промышленное значение.

Полимеризация алкенов (радикальная, катионная, анионная), механизм реакции и ее промышленное значение. Полимеры. Пластические массы (пласмассы).

Метатезис алкенов, механизм реакции и ее промышленное значение.

Сшитые полимеры.