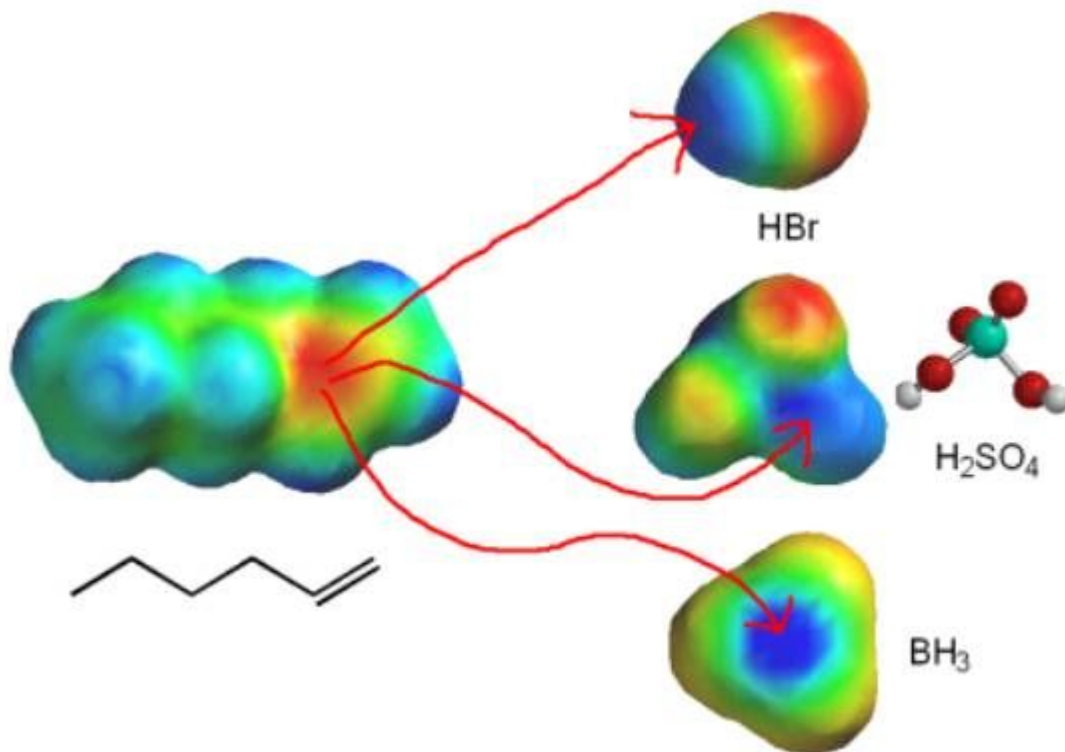


Алкены

(олефины, этиленовые углеводороды)

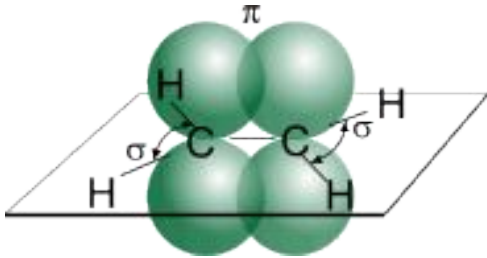
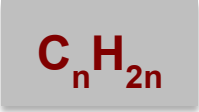


Лекция №8

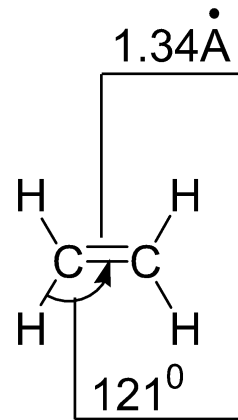
1. Строение алкенов
2. Номенклатура алкенов
3. Изомерия
4. Способы получения
 - 4.1. Дегалогенирование
 - 4.2. Дегидратация
 - 4.3. Дебромирование
 - 4.4. Восстановление алкинов
 - 4.5. Реакция Виттига
5. Физические свойства алкенов

1. Строение

Алкены - ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную C-C-связь



Атомы углерода C=C-связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации



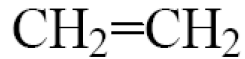
C=C-связь более короткая, чем C-C-связь

**C=C-связь более прочная, чем простая C-C-связь.
Общая энергия C=C-связи 145 ккал**

Типичная реакция алкенов – электрофильное присоединение A_E

2. Номенклатура алкенов

Неразветвленную цепь нумеруют с того конца, ближе к которому находится двойная связь. Суффикс –ан заменяется на –ен:



этен,
этилен

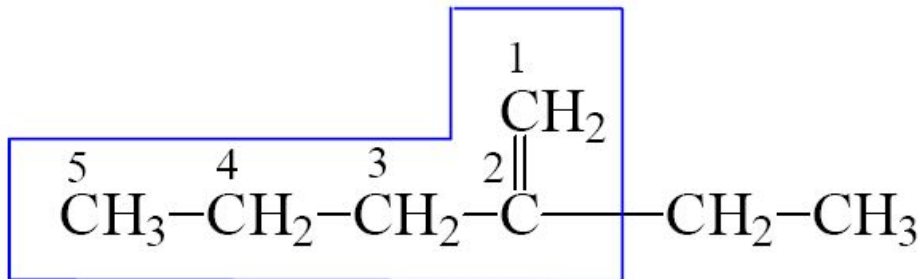


пропен,
пропилен

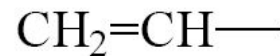


гекс-2-ен

В случае, разветвления главной считается цепь, включающая двойную связь, даже если эта цепь и не является самой длинной. Нумерация проводится таким образом, чтобы С-атом от которого начинается двойная связь, получил наименьший номер:



2-этилпент-1-ен



этинил,
винил

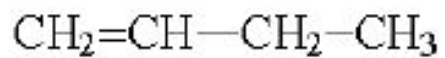


проп-2-енил,
аллил

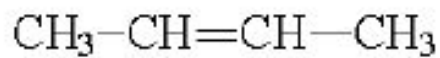
3. Изомерия

3.1 Структурная изомерия

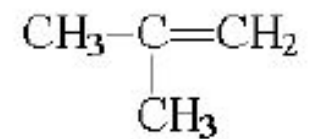
ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА



бутен-1



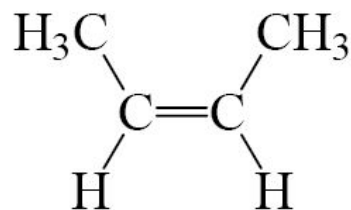
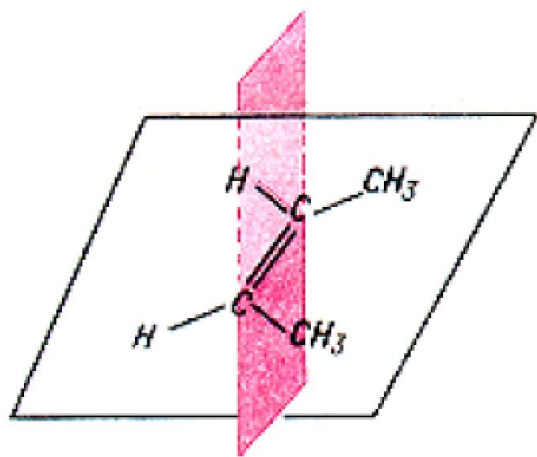
бутен-2



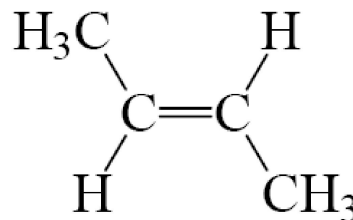
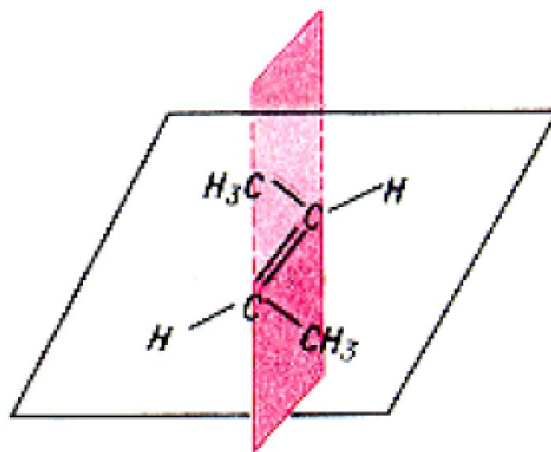
2-метилпропен-1

ИЗОМЕРИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

3. Изомерия. 3.2 Пространственная изомерия

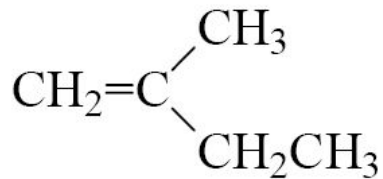


цис-бут-2-ен
 $T_{\text{кип}} = 4^{\circ}\text{C}$



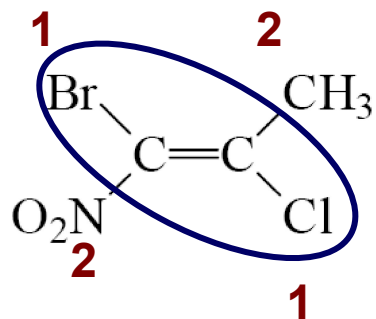
цис- и
транс- изомеры
бут-2-ена

транс-бут-2-ен
 $T_{\text{кип}} = 1^{\circ}\text{C}$

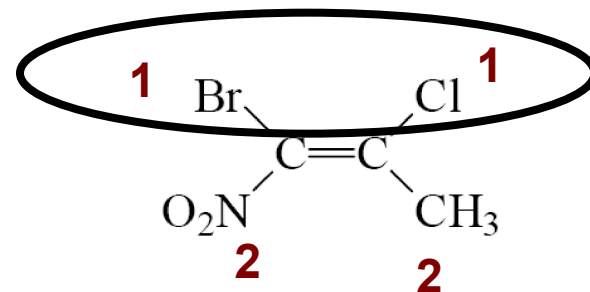


2-метилбут-1-ен

3.2 Пространственная изомерия E, Z-номенклатура



(E)-1-бром-2-метил-1-нитро-2-хлорпроп-1-ен



(Z)-1-бром-2-метил-1-нитро-2-хлорпроп-1-ен

1. Используя систему Кана-Ингольда-Прелога, определяют относительное старшинство заместителей, связанных двойной связью и дают им номера по старшинству 1 или 2.

- Атом с большим атомным номером является старшим относительно атома с меньшим номером.
- Если два атома являются изотопами, то преимущество имеет атом с большим массовым числом.

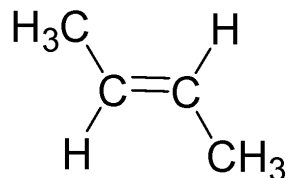
Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Стр.88-90

2. Если две наиболее старшие группы расположены по одну сторону от плоскости π -связи, то конфигурация заместителей обозначается символом Z.

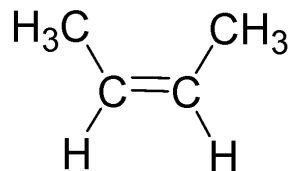
Если же эти группы находятся по разные стороны от плоскости π -связи, то конфигурацию обозначают символом E.

E, Z-номенклатура

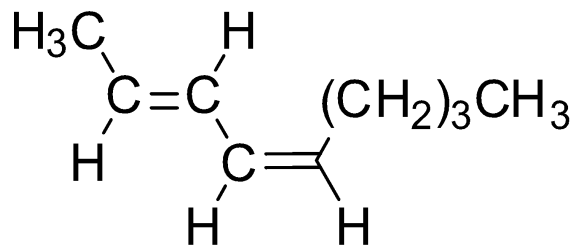
E, Z-номенклатура применима и к алкенам, для которых используется цис-, транс-терминология. Благодаря своей универсальности E, Z-система вытесняет цис-, транс-номенклатуру.



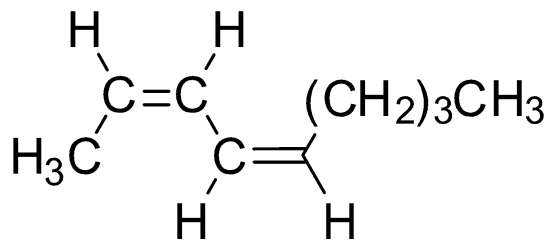
(E)-2-бутен



(Z)-2-бутен



(2E, 4Z)-нона-2,4-диен

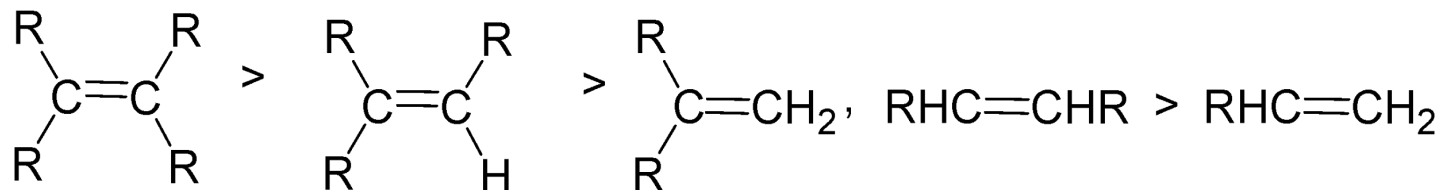


(2Z, 4Z)-нона-2,4-диен

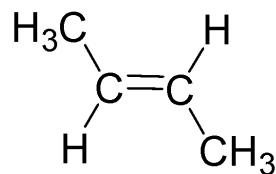
Относительная устойчивость изомерных алкенов

Устойчивость алкенов возрастает по мере увеличения степени алкилирования при двойной связи:

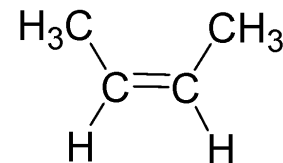
Увеличение устойчивости



Какова устойчивость геометрических изомеров?



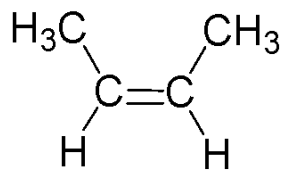
(E)-2-пентен



(Z)-2-пентен

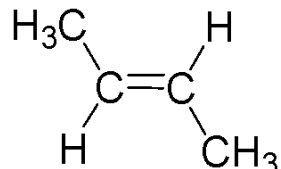
Количественная оценка устойчивости таких изомеров может быть
Получена на основании теплот сгорания и теплот гидрирования

Теплота сгорания – количество тепла, выделяющегося при окислении (сгорании) 1 моль вещества до CO_2 и H_2O . Более устойчивое вещество должно иметь меньшую теплоту сгорания.



647.81 кДж/моль

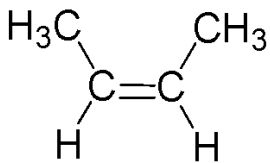
2CO₂ + H₂O



646.81 кДж/моль

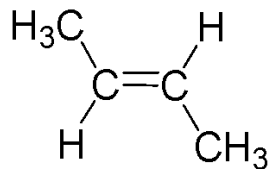
2CO₂ + H₂O

Теплота гидрирования – количество тепла, выделяющегося при гидрировании 1 моля алкена до соответствующего алкана.



28.6 кДж/моль

CH₃CH₂CH₂CH₃



27.6 кДж/моль

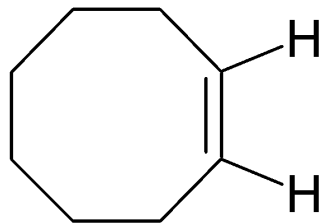
CH₃CH₂CH₂CH₃

Более удобным способом определения относительной устойчивости алкенов является измерение теплоты гидрирования

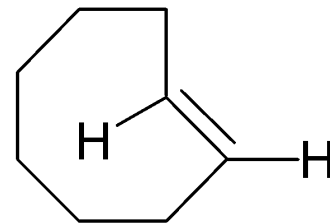
При определении относительной устойчивости алкенов путем гидрирования единственное необходимое условие - чтобы оба алкена гидрировались до одного и того же алкана.

За несколькими исключениями, в целом *транс*-алкены более устойчивы, чем соответствующие *цис*-изомеры. Это объясняется неблагоприятными стерическими взаимодействиями в *цис*-алкенах

Исключением является небольшая группа циклоалкенов, для которых известны только *цис*-изомеры. Циклооктен – наименьший циклоалкен, существующий в *цис*- и *транс*-формах, причем *транс*-изомер менее устойчив, чем *цис*-изомер.



цис-циклооктен

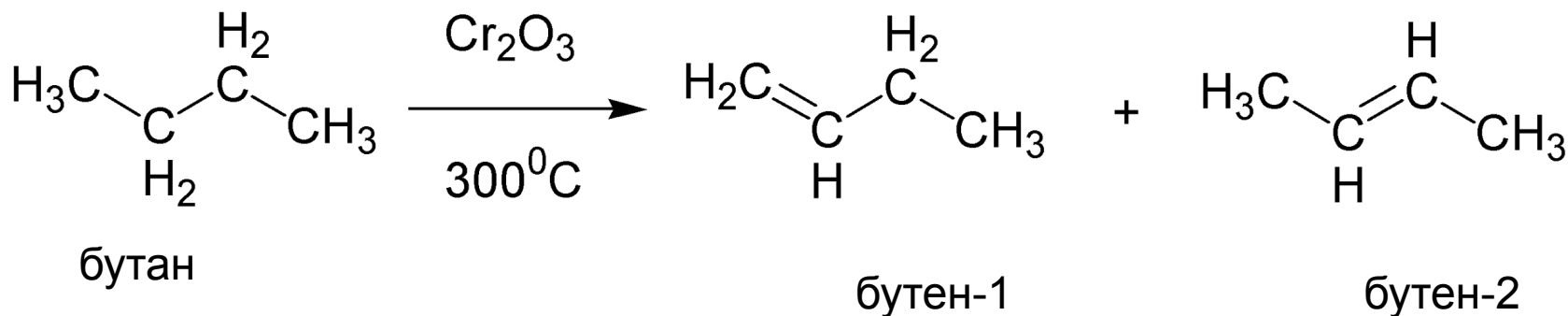


транс-циклооктен

4. Способы получения

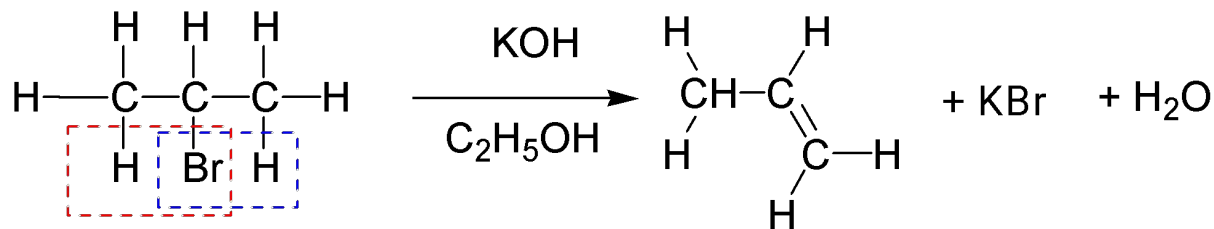
В промышленных масштабах алкены получают главным образом при крекинге нефти. Низшие алкены можно получать в чистом виде фракционной перегонкой продуктов крекинга, а также из газов коксования угля (этилен, пропилен).

В технике все шире применяется получение алкенов дегидрогенизацией предельных углеводородов. Катализатором этого процесса обычно является специальным образом приготовленная окись хрома:



Более сложные алкены синтезируют одним из ниже представленных методов

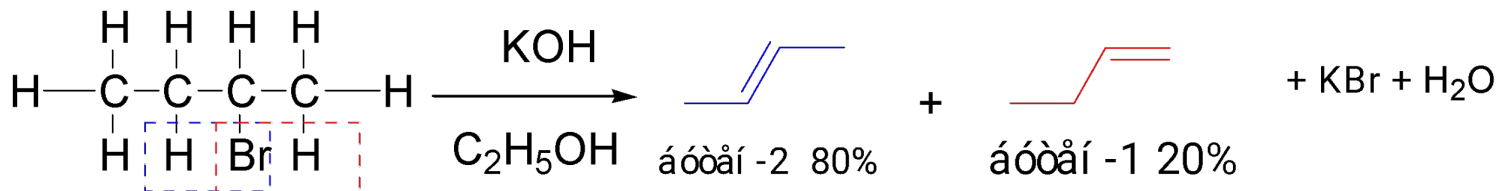
4.1. Дегидрогалогенирование



2-бромпропан

пропен

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ - основание,
отрывающее H^+



Если в результате элиминирования в качестве основного продукта образуется наиболее замещенный алкен, то реакция протекает согласно

правилу Зайцева

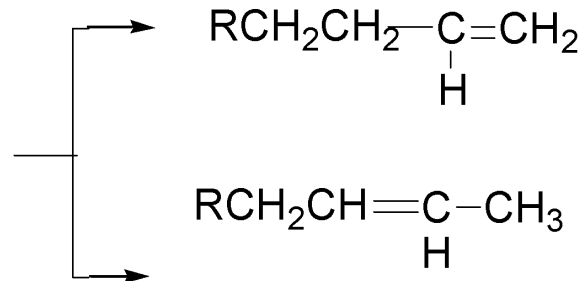
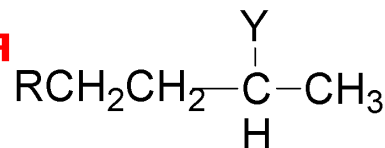
Если в результате элиминирования в качестве основного продукта образуется наименее замещенный алкен, то реакция протекает согласно

правилу Гофмана

правилу Гофмана

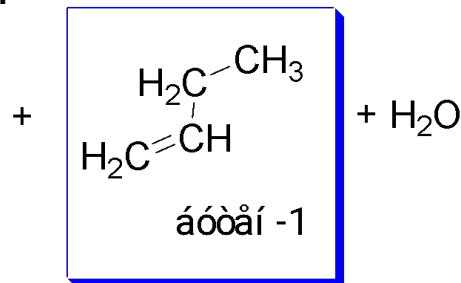
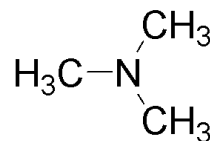
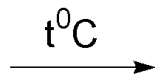
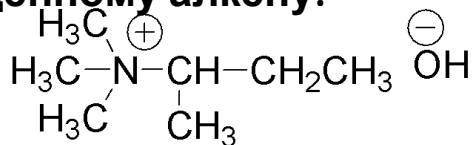
Зайцев или Гофман?

Направление элиминирования



Элиминирование из четвертичных аммонийных солей или другого субстрата,

имеющего «+»-заряженную уходящую группу, приводит к наименее замещенному алкену:

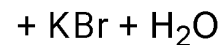
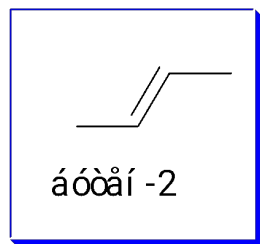
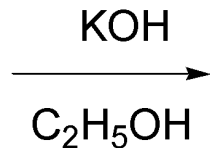
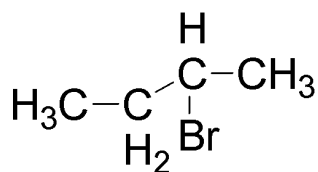


æäđí êñèà àò î ð-áóòèèòðèì àòèèàì ì í í èÿ

î ñí î áí î é ï ðí äóèò

Элиминирование из субстрата, к котором уходящая группа – анион,

приводит к наиболее замещенному алкену:

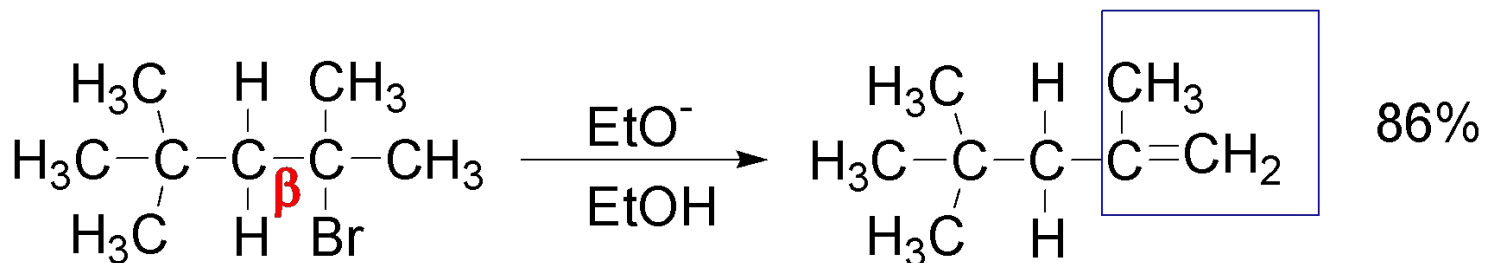
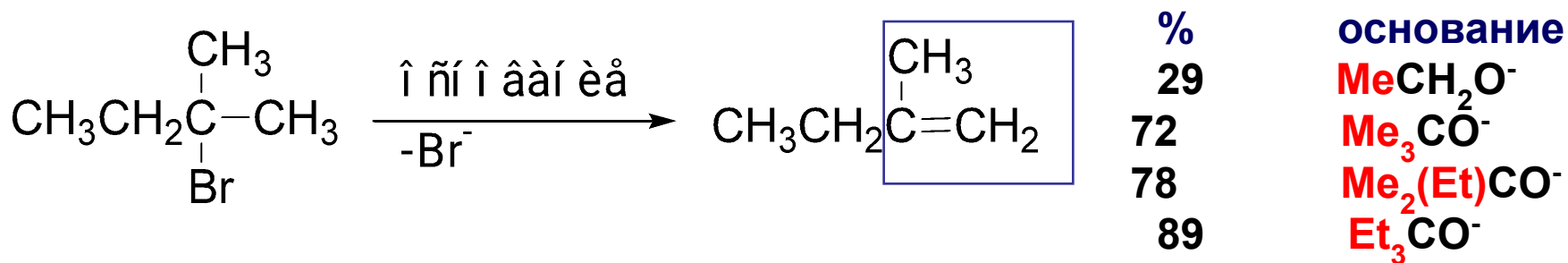


î ñí î áí î é ï ðí äóèò ðáàèèèè

Зайцев или Гофман?

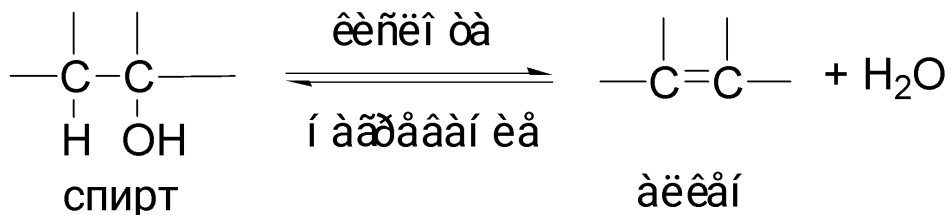
Направление элиминирования

Увеличение объема основания или размера заместителя при C_α или C_β повышают количества гофмановского продукта, даже если уходящая группа является анионом.



ò ðãò -áóðèëüí àÿ ãðóí ï à ñâÿçáí à ñ Ñβ

4.2. Дегидратация спиртов



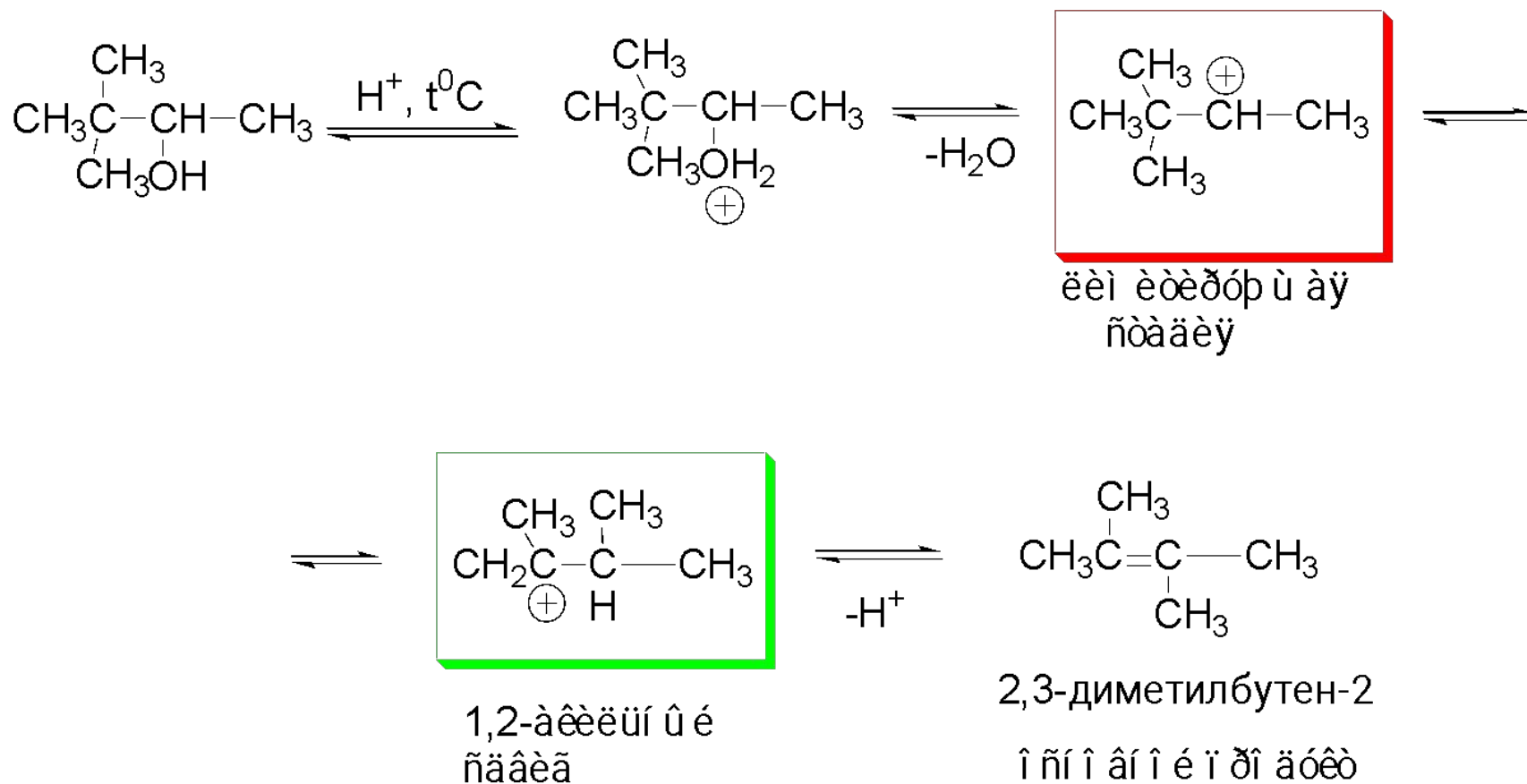
В качестве кислоты используют H_2SO_4 или H_3PO_4 . Реакцию ведут при $t =$ около 200°C , либо пропускают пары спирта над Al_2O_3 (работает как кислота Льюиса) при $350\text{-}400^\circ\text{C}$

Реакционная способность спиртов: первичные < вторичные < третичные

Что известно:

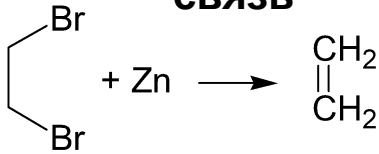
1. Дегидратация катализируется кислотами;
2. Дегидратация спиртов – обратимый процесс;
3. Лимитирующей стадией дегидратации спиртов является образование карбокатиона;
4. Если образовавшийся карбокатион может перегруппировываться в более устойчивый карбокатион, он перегруппировывается;
5. Образовавшийся карбокатион теряет протон и превращается в алкен, (как правило продукт элиминирования по Зайцеву)

Механизм дегидратации спиртов



4.3. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов

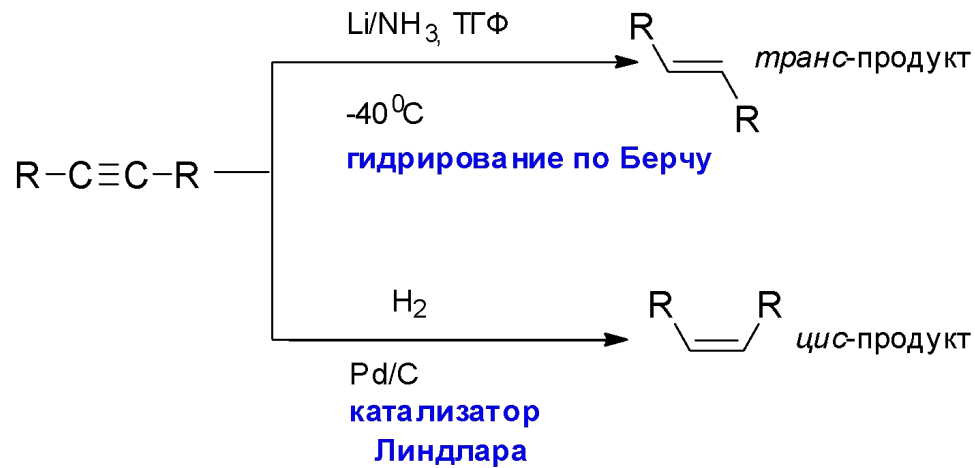
Метод, позволяющая временно «защитить» C=C-
связь



Реакция идет так же в присутствии
LiAlH₄
или тиосульфата натрия в ДМСО

âèöèí àëüí û é
äèáđî ì èä

4.4. Восстановление алкинов в алкены



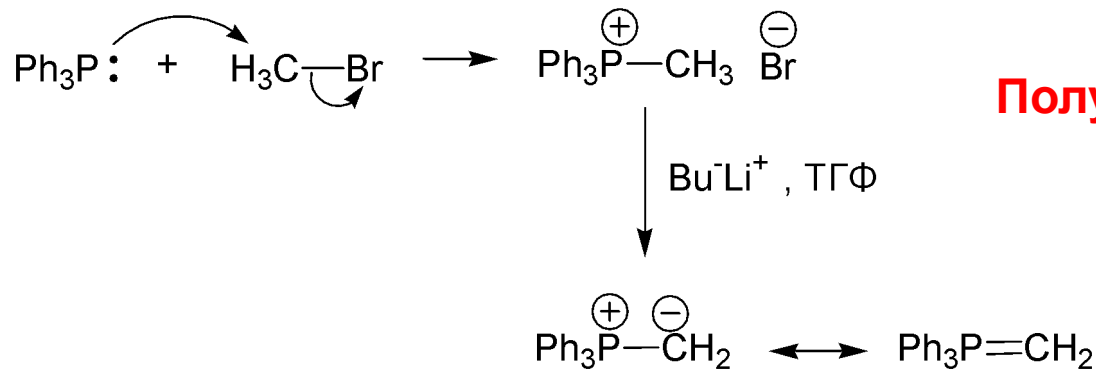
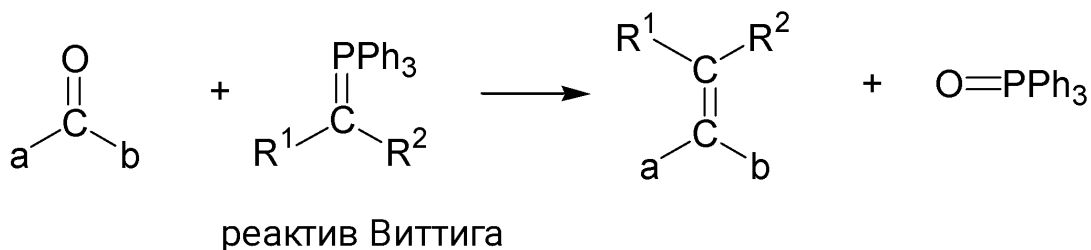
Стереоселективная реакция – реакция, приводящая преимущественно к одному из нескольких возможных стереоизомеров

4.5. Реакция Виттига

Нобелевская премия по химии,
1979



16.06.1897 г. – 26 .08.1987



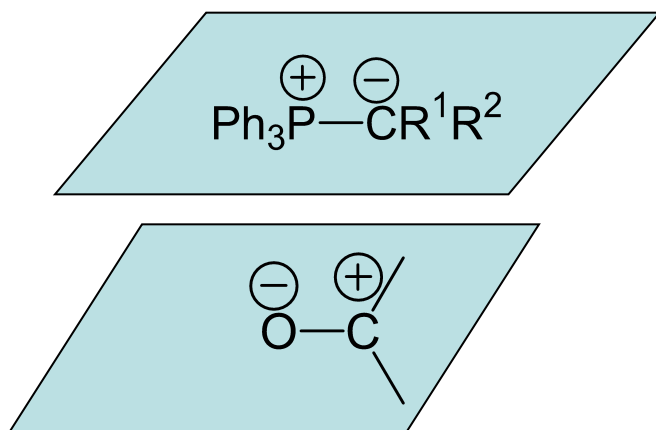
Получение реактива Виттига

Превращение группы C=O в группу C=C под действием реагента Виттига - ильда.

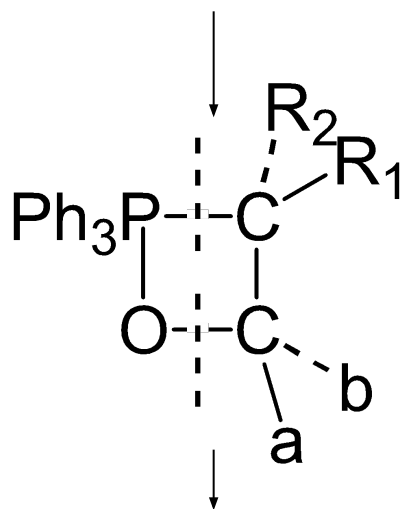
Движущая сила реакции - образование фосфоранов O=PR₃, т.к. энергия связи P-O весьма велика (108 ккал/моль).

Как протекает реакция Виттига?

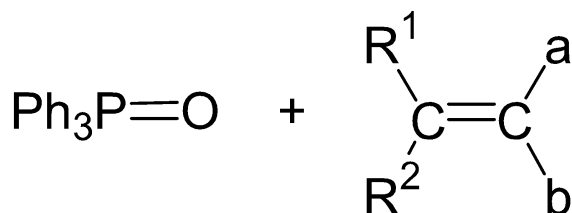
С точки зрения зарядового контроля:



В противоположных плоскостях расположим два противоположно заряженных диполя: карбонильное соединение и реагент Виттига.

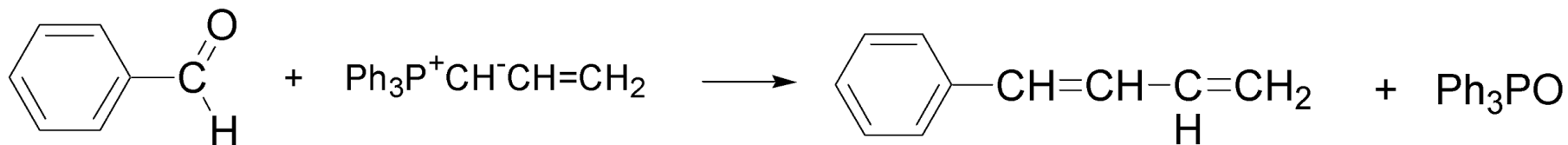
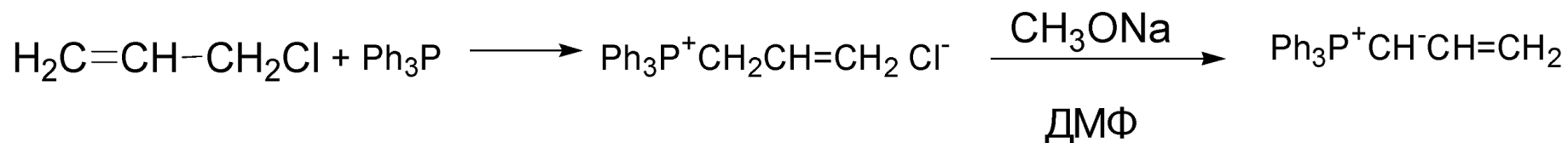
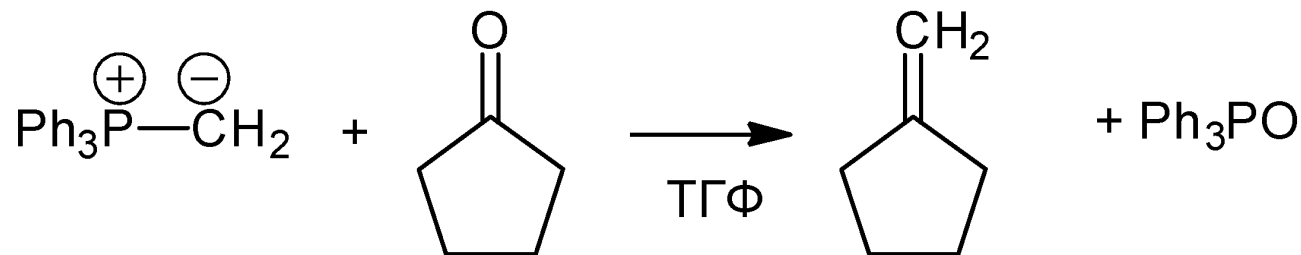


Центры, между которыми существует кулоновское притяжение, образуют новые связи O-P и C-C, что приводит к возникновению четырехчленного цикла, содержащего фосфор.



При расщеплении 4-х членного цикла образуется олефин и трифенилфосфин-оксид и выделяется тепло.

Примеры синтеза олефинов по Виттигу:



5. Физические свойства алкенов

По физическим свойствам этиленовые углеводороды близки к алканам.

При нормальных условиях углеводороды C₂–C₄ – газы, C₅–C₁₇ – жидкости, высшие представители – твердые вещества.

Температура их плавления и кипения, а также плотность увеличиваются с ростом молекулярной массы.

Все олефины легче воды, плохо растворимы в ней, однако растворимы в органических растворителях.

Название	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	d ₄ ²⁰
Этилен	CH ₂ =CH ₂	-169,2	-103,8	0,570 (при -103,8°C)
Пропилен	CH ₂ =CH–CH ₃	-187,6	-47,7	0,610 (при -47,7°C)
Бутен-1	CH ₂ =CH–CH ₂ –CH ₃	-185,3	-6,3	0,630 (при -10°C)