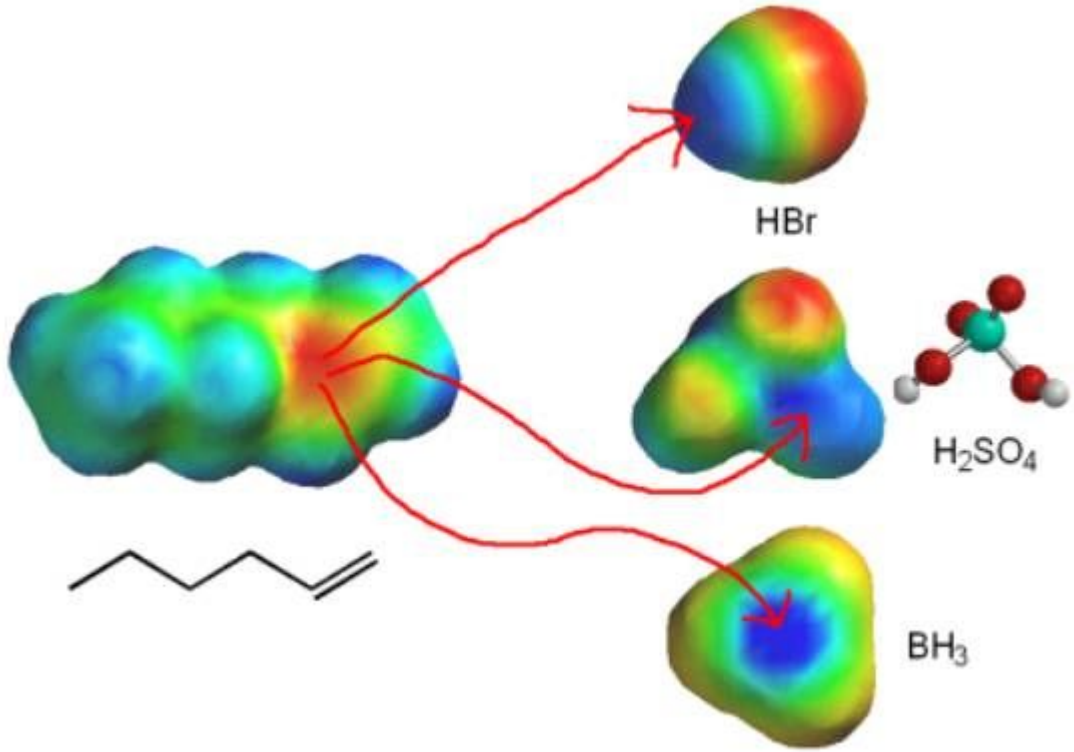
Алкены
(олефины, этиленовые углеводороды)



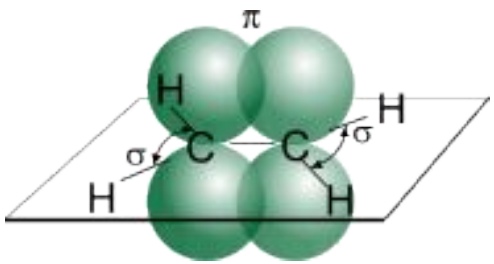
Лекция №8

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

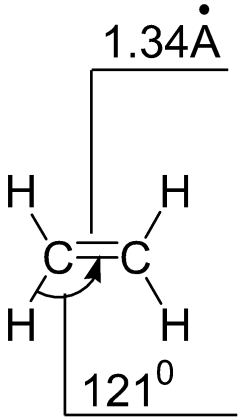
1. Строение алкенов

Алкены *- ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную С-С-сявзь*

C_nH_{2n}



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



С=С-связь более короткая, чем С-С-связь

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

Типичная реакция алкенов – электрофильное присоединение A_E

2. Номенклатура алкенов

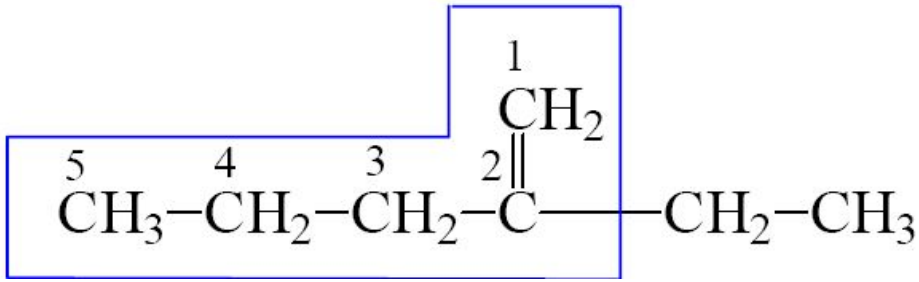
Неразветвленную цепь нумеруют с того конца, ближе к которому находится двойная связь. Суффикс –ан заменяется на –ен:

$CH_2{=}CH_2$
этен,
этилен

$CH_2{=}CH{-}CH_3$
пропен,
пропилен

$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$
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:



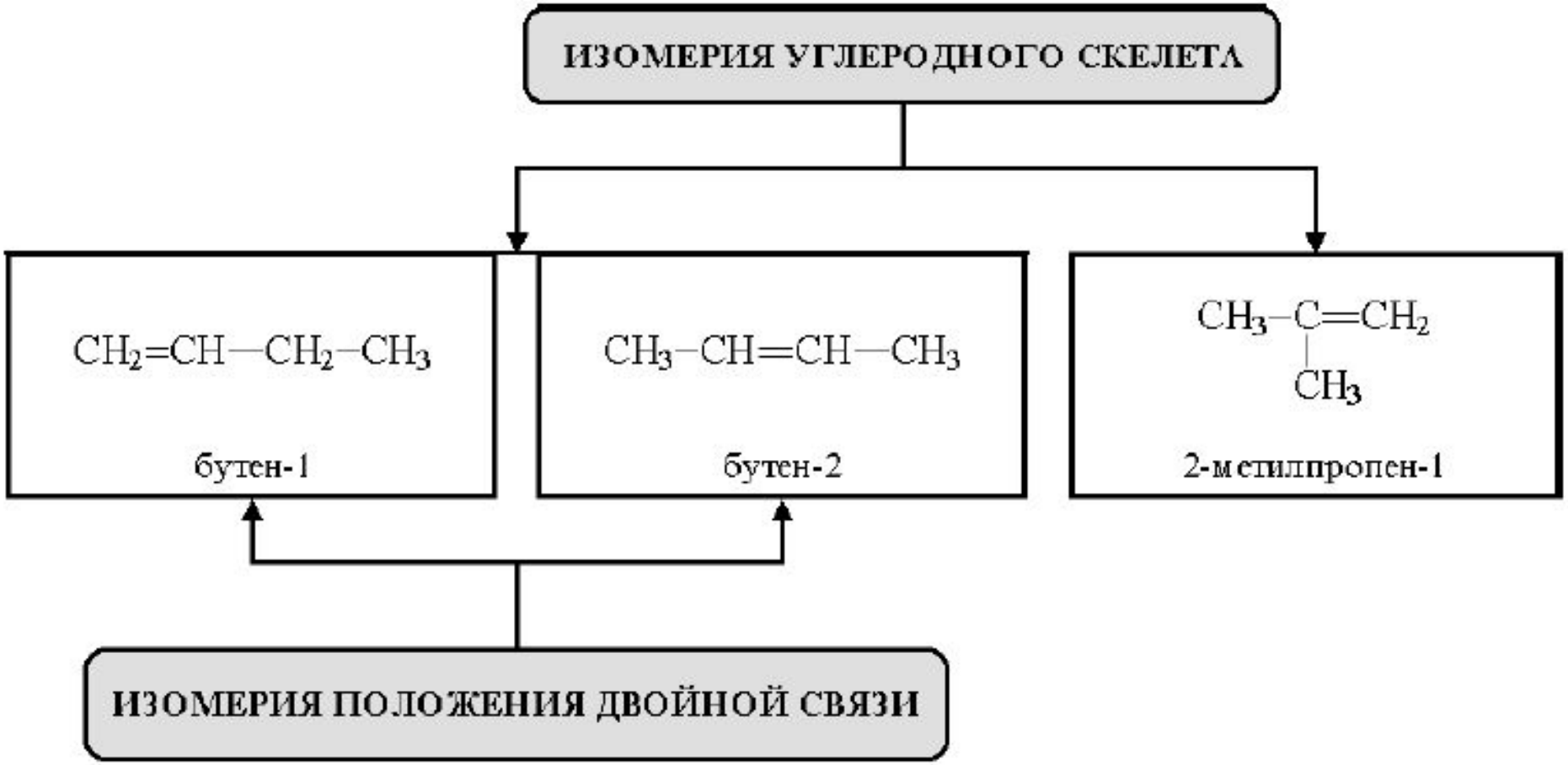
2-этилпент-1-ен

$CH_2{=}CH{-}$
этенил,
винил

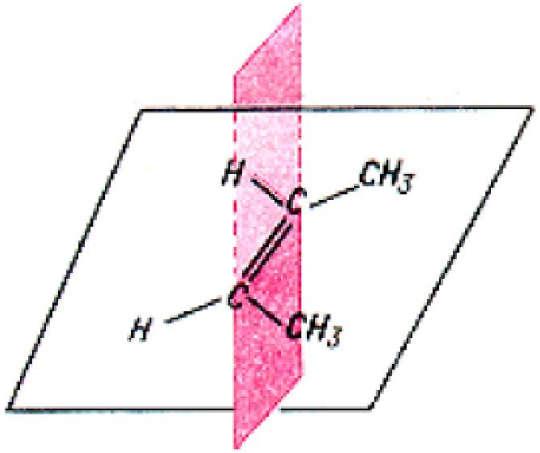
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$
проп-2-енил,
аллил

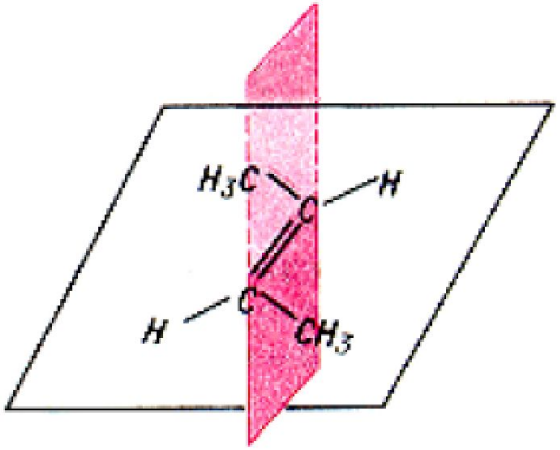
3. Изомерия

3.1 Структурная изомерия

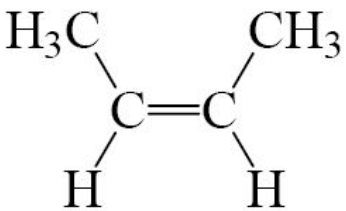


3. Изомерия. 3.2 Пространственная изомерия

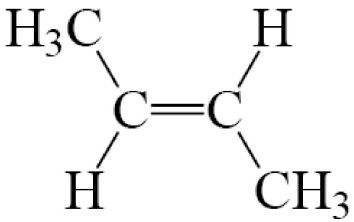




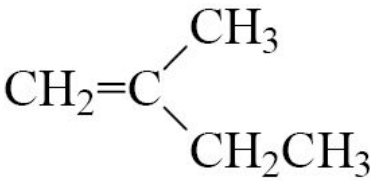
цис- и
транс- изомеры
бут-2-ена



цис-бут-2-ен
$T_{кип}$ = 4^0C

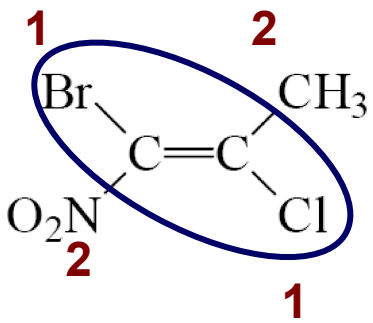


транс-бут-2-ен
$T_{кип}$ = 1^0C

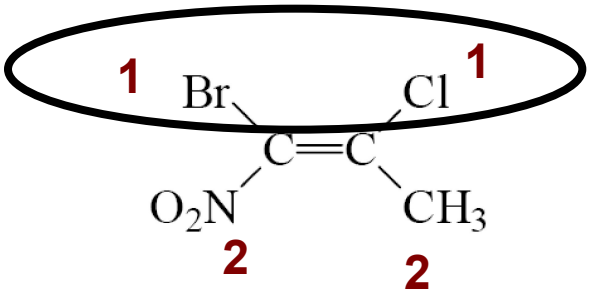


2-метилбут-1-ен

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.**

а) Атом с большим атомным номером является старшим относительно атома с меньшим номером.

б) Если два атома являются изотопами, то преимущество имеет атом с большим массовым числом.

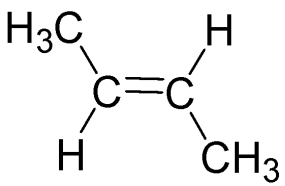
Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Стр.88-90

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

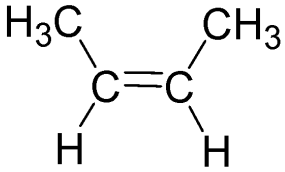
Если же эти группы находятся по разные стороны от плоскости π-связи, то конфигурацию обозначают символом E.

E, Z-номенклатура

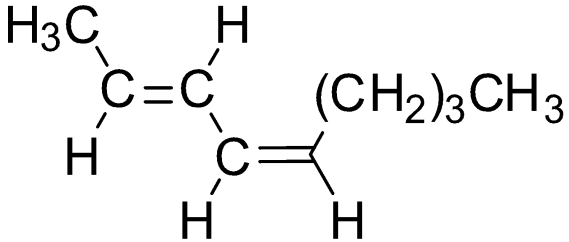
E, Z-номенклатура применима и к алкенам, для которых используется цис-, транс-терминология. Благодаря своей универсальности E, Z-система вытесняет цис-, транс-номенклатуру.



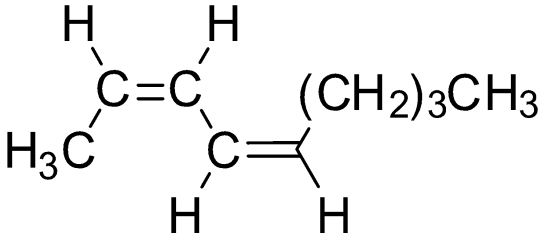
(E)-2-áóòåí



(Z)-2-áóòåí



(2E, 4Z)-нона-2,4-диен

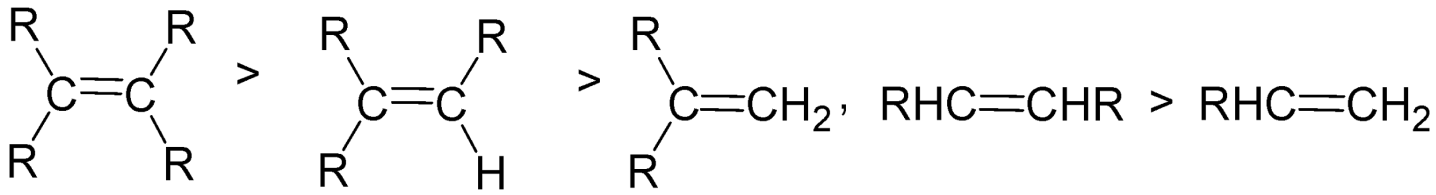


(2Z,4Z)-нона-2,4-диен

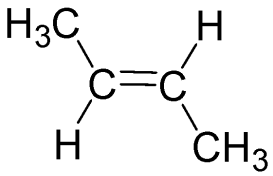
Относительная устойчивость изомерных алкенов

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

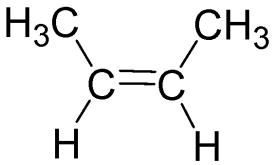
Увеличение устойчивости



Какова устойчивость геометрических изомеров?



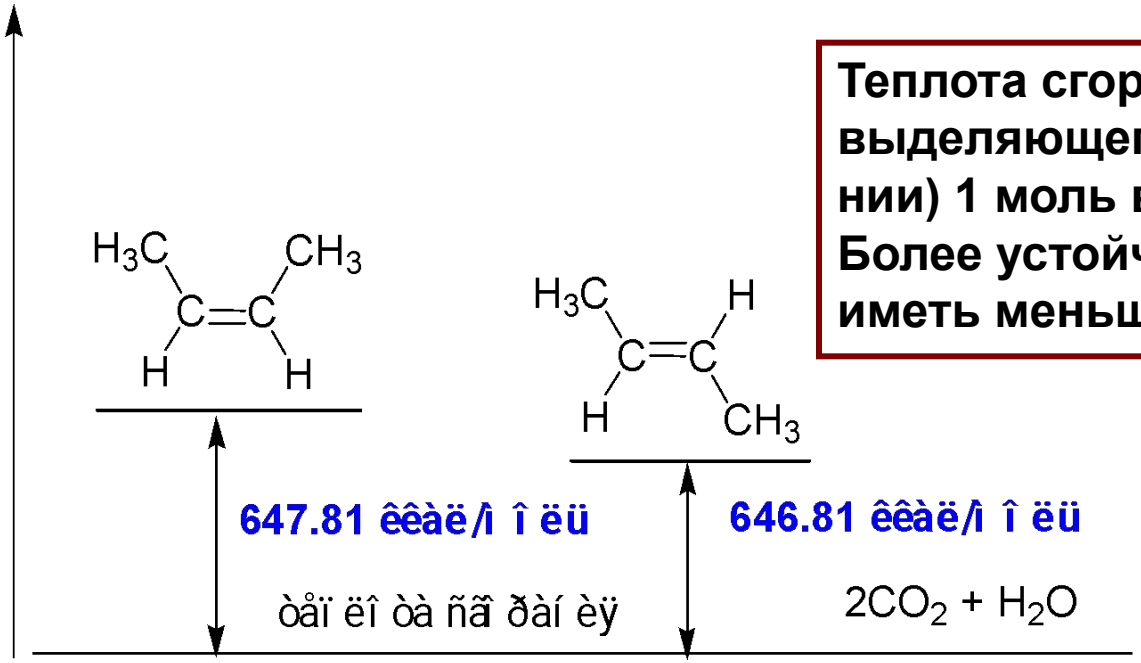
(E)-2-áóòåí



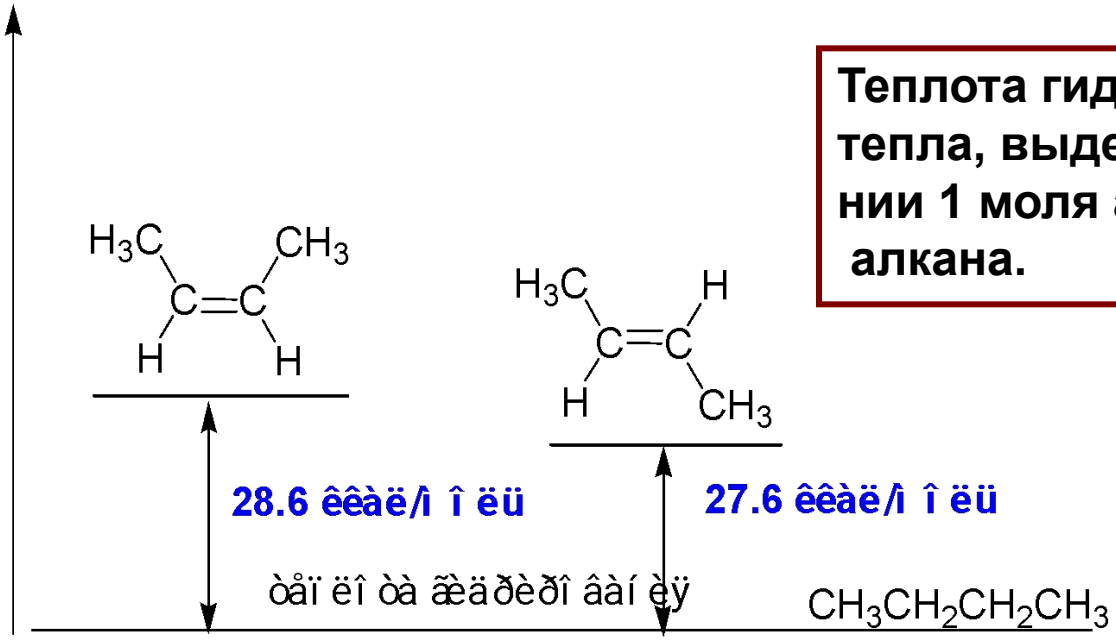
(Z)-2-áóòåí

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.



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

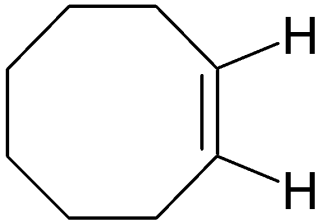


Более удобным способом определения относительной устойчивости алкенов является измерение теплоты гидрирования

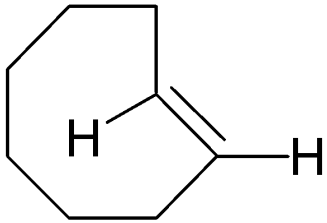
При определении относительной устойчивости алкенов путем гидрирования единственное необходимое условие - чтобы оба алкена гидрировались до одного и того же алкана.

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

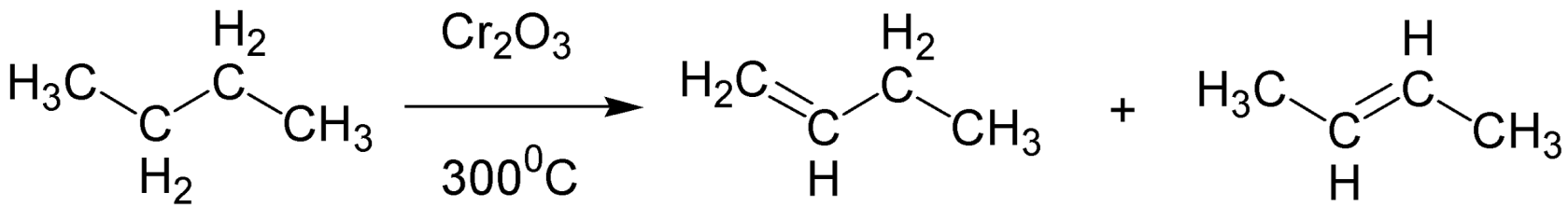


т ранс-циклооктен

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).

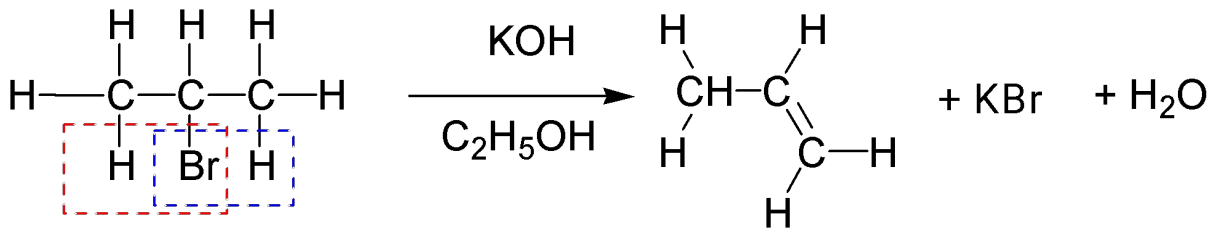
В технике все шире применяется получение алкенов дегидрогенизацией предельных углеводородов. Катализатором этого процесса обычно является специальным образом приготовленная окись хрома:



бутан бутен-1 бутен-2

Более сложные алкены синтезируют одним из ниже представленных методов

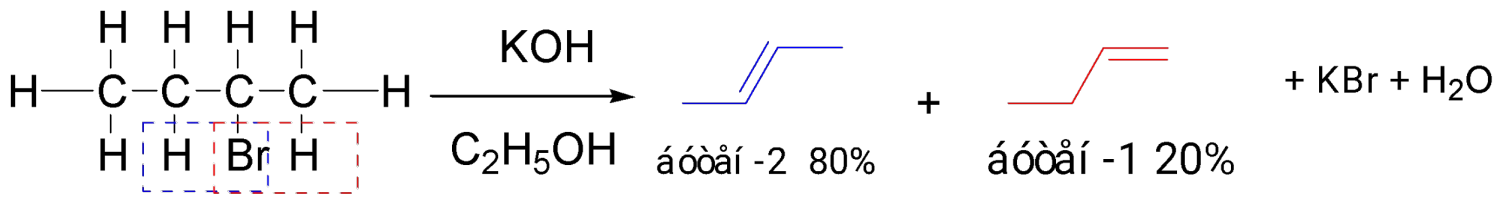
4.1. Дегидрогалогенирование



2-бромпропан

пропен

$C_2H_5O^-$ - основание, отрывающее H^+

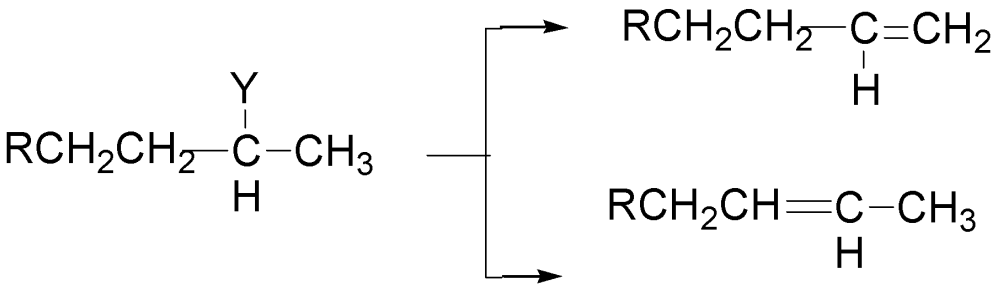


Если в результате элиминирования в качестве основного продукта
образуется наиболее замещенный алкен, то реакция протекает согласно
правилу Зайцева

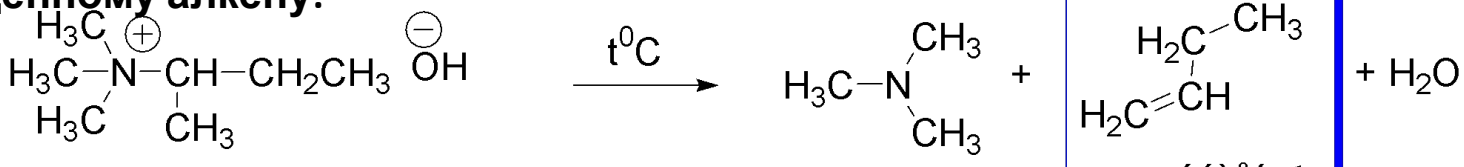
Если в результате элиминирования в качестве основного продукта
образуется наименее замещенный алкен, то реакция протекает согласно
правилу Гофмана

Зайцев или Гофман?
Направление элиминирования

Y = **Hal, $N^+R'_3$, $S^+R'_2$**



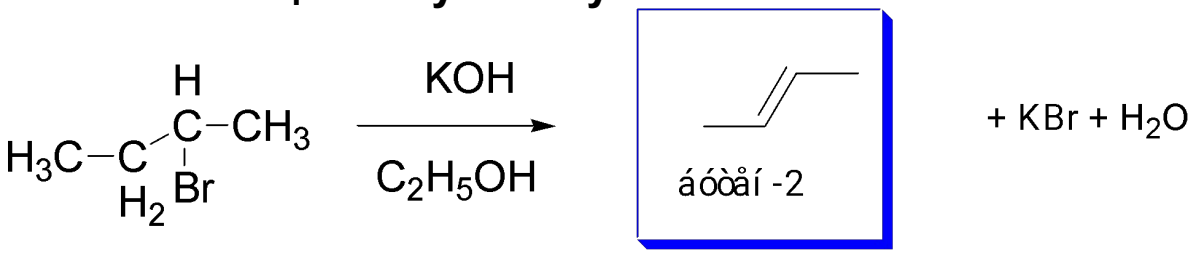
Элиминирование из четвертичных аммонийных солей или другого субстрата,
имеющего «+»-заряженную уходящую группу, приводит к наименее замещенному алкену:



ãèäðî êñèä âò î ð-áóòèëòðèì åòèëàì ì î í èÿ

î ñí î âí î é ï ðî äóêò

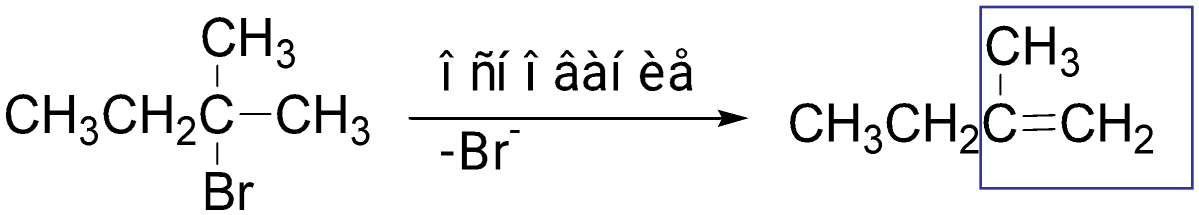
Элиминирование из субстрата, к котором уходящая группа – анион, приводит
к наиболее замещенному алкену:



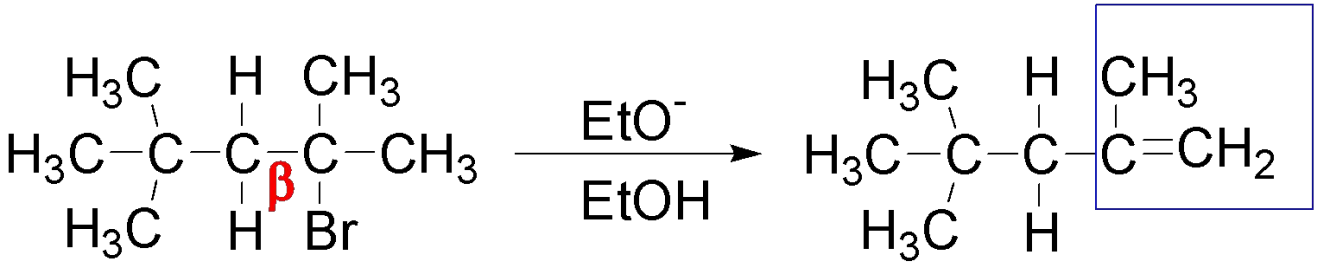
î ñí î âí î é ï ðî äóêò ðåàêöèè

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.



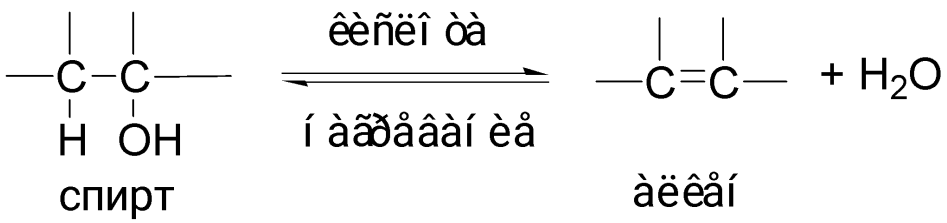
%	основание
29	$MeCH_2O^-$
72	Me_3CO^-
78	$Me_2(Et)CO^-$
89	Et_3CO^-



86%

ò ðåò -áóòèëüí àÿ ãðóïï à
ñâÿçàí à ñ Ñβ

4.2. Дегидратация спиртов



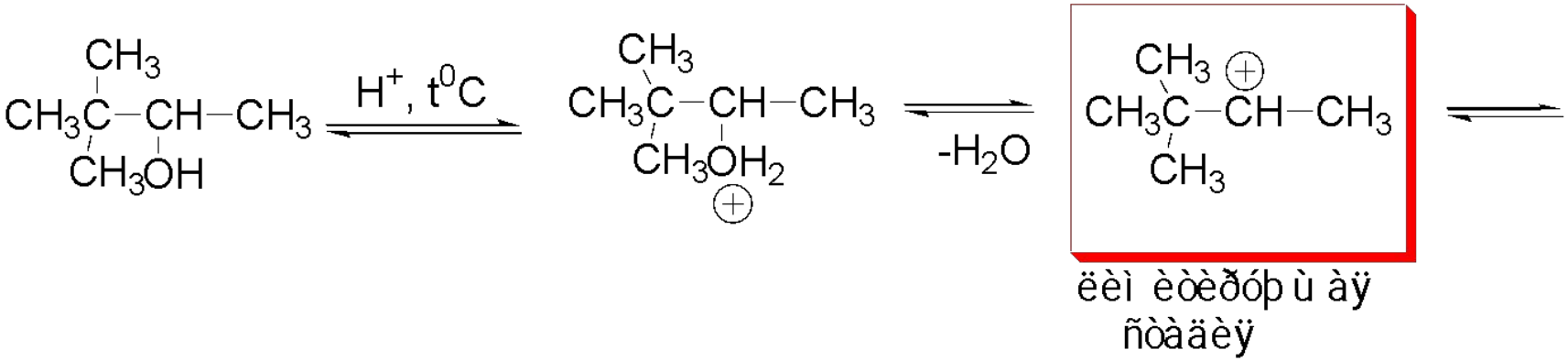
В качестве кислоты используют H_2SO_4 или H_3PO_4. Реакцию ведут при t= около 200^{0}C, либо пропус-Кают пары спирта над Al_2O_3 (работает как кислота Льюиса) при 350-400^{0}C

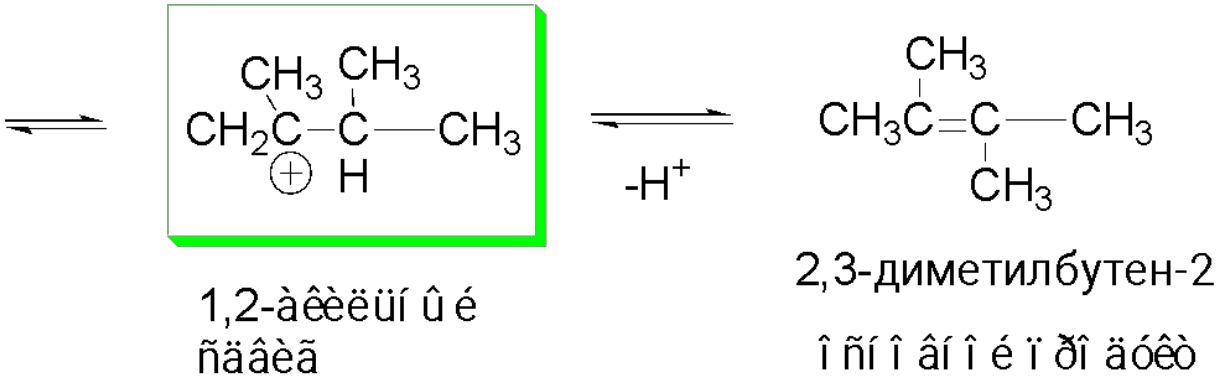
Реакционная способность спиртов: первичные < вторичные < третичные

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)**

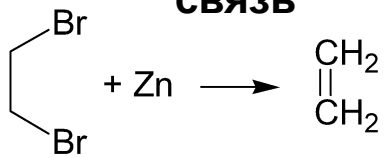
Механизм дегидратации спиртов





4.3. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов

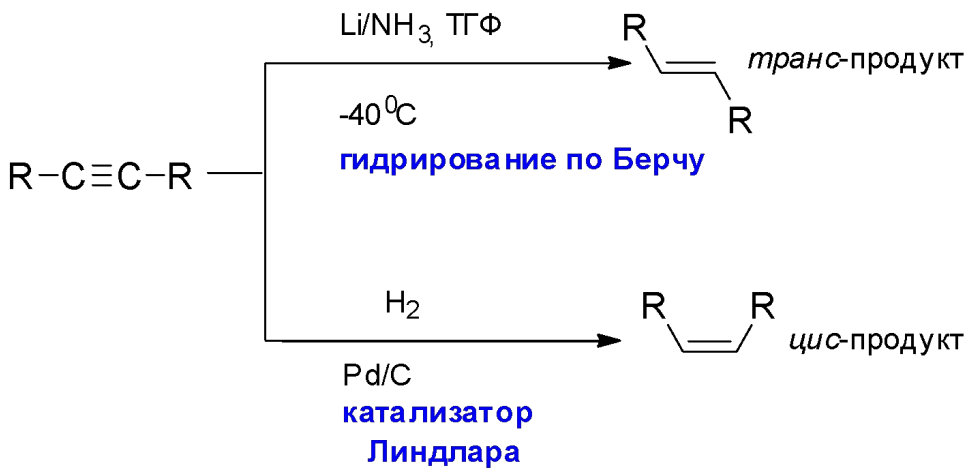
Метод, позволяющая временно «защитить» C=C-связь



âèöèí àëüí û é
äèáðî ì èä

Реакция идет так же в присутствие LiALH4
или тиосульфата натрия в ДМСО

4.4. Восстановление алкинов в алкены

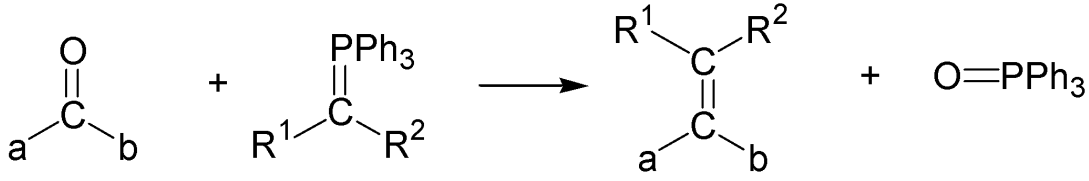


Стереоселективная реакция – реакция, приводящая преимущественно к одному из нескольких возможных стереоизомеров

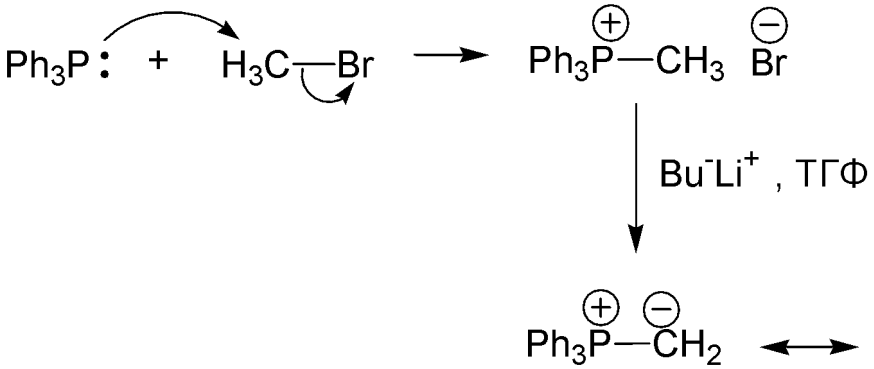
4.5. Реакция Виттига

Нобелевская премия по химии, 1979

16.06.1897 г. – 26 .08.1987



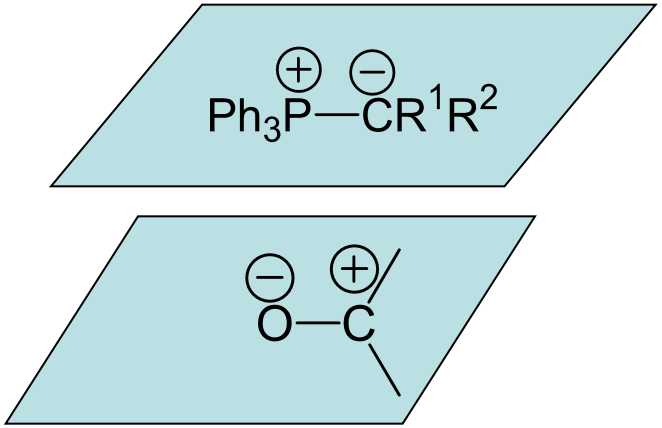
реактив Виттига



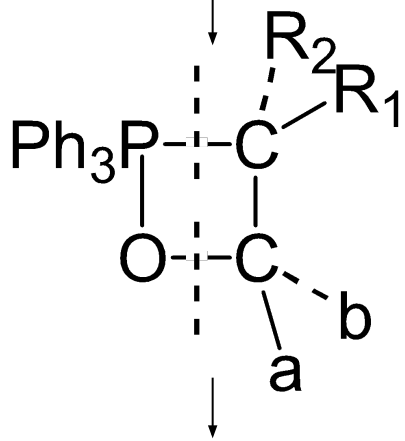
Получение реактива Виттига

Превращение группы C=O в группу C=C под действием реагента Виттига - илида.
Движущая сила реакции - образование фосфоранов O=PR$_3$, т.к. энергия связи P-O весьма велика (108 ккакл/моль).

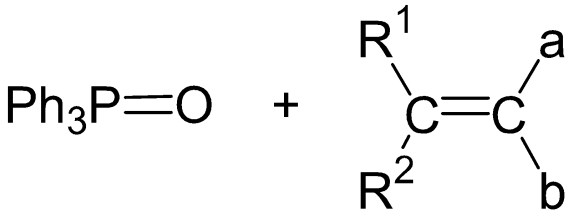
Как протекает реакция Виттига?
С точки зрения зарядового контроля:



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

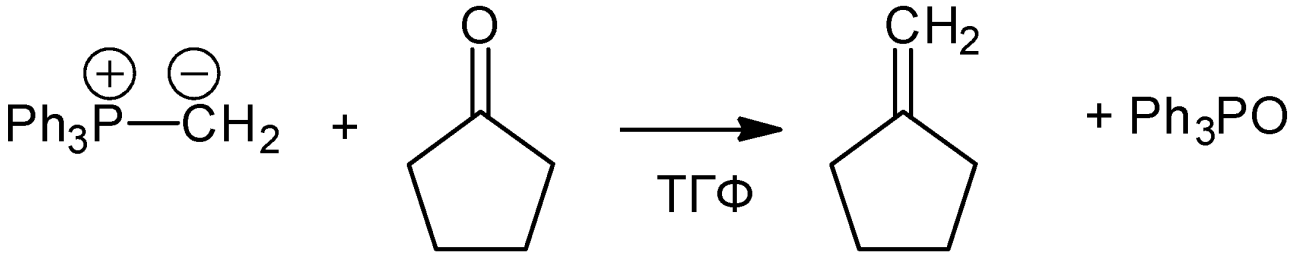


Центры, между которыми существует кулоновское притяжение, образуют новые связи O-P и C-C, что приводит к возникновению четырехчленного цикла, содержащего фосфор.

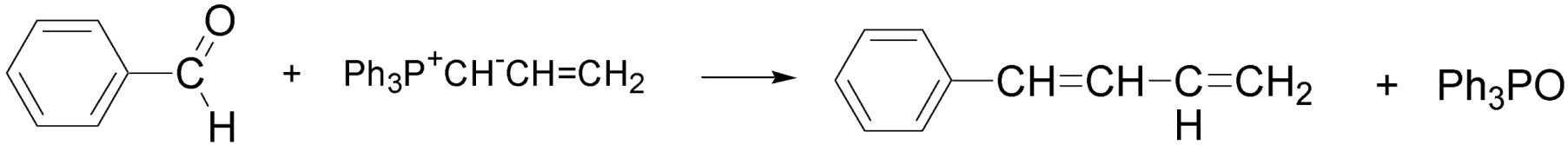


При расщеплении 4-х членного цикла образуется олефин и трифенилфосфин-оксид и выделяется тепло.

Примеры синтеза олефинов по Виттигу:



$$H_2C{=}CH{-}CH_2Cl + Ph_3P \longrightarrow Ph_3P^+CH_2CH{=}CH_2\ Cl^- \xrightarrow[\text{ДМФ}]{CH_3ONa} Ph_3P^+CH^-CH{=}CH_2$$



5. Физические свойства алкенов

По физическим свойствам этиленовые углеводороды близки к алканам.

При нормальных условиях углеводороды С2–С4 – газы, С5–С17 – 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., °С	t°кип., °С	d_4^{20}
Этилен	$CH_2=CH_2$	-169,2	-103,8	0,570 (при -103,8°С)
Пропилен	$CH_2=CH–CH_3$	-187,6	-47,7	0,610 (при -47,7°С)
Бутен-1	$CH_2=CH–CH_2–CH_3$	-185,3	-6,3	0,630 (при -10°С)