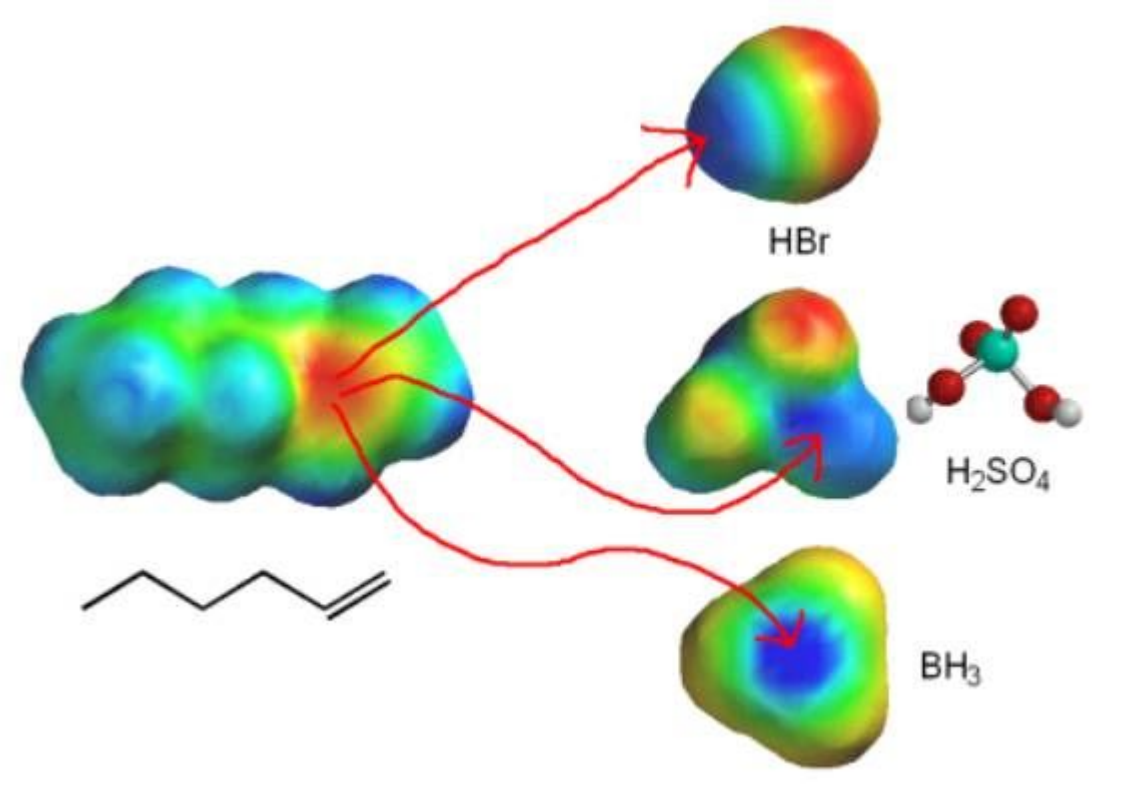
Алкены
(олефины, этиленовые углеводороды)



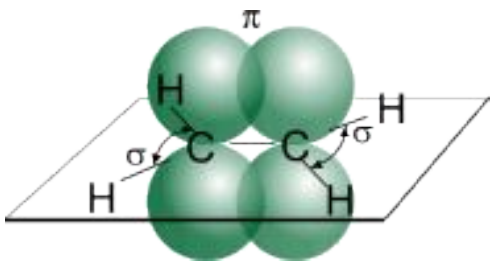
Лекция №5

1. Строение алкенов
2. Номенклатура алкенов
3. Изомерия
4. Физические свойства алкенов

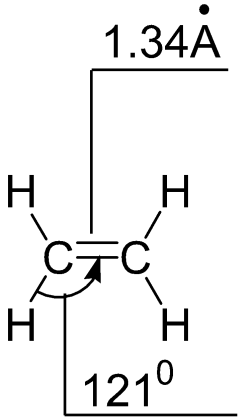
Строение алкенов

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

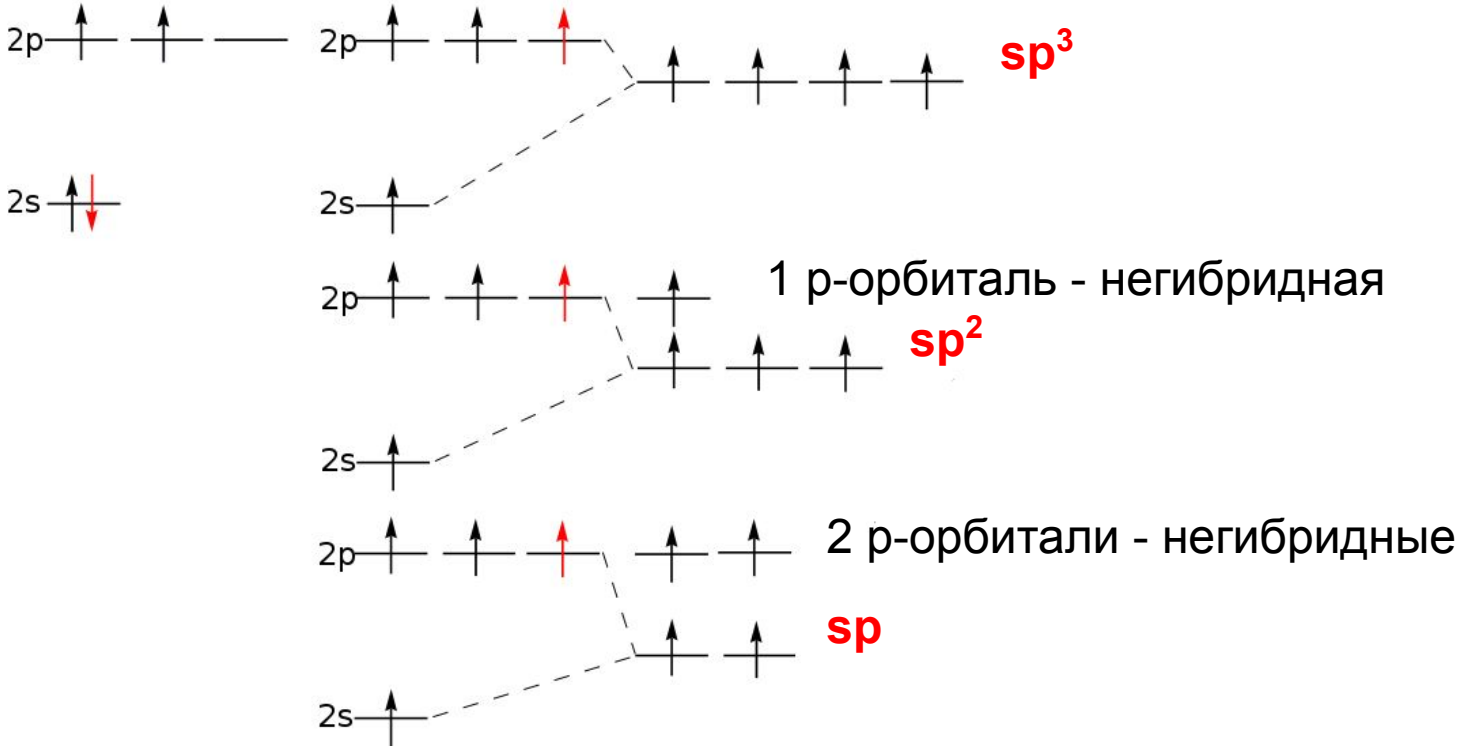


С=С-связь более короткая, чем С-С-связь

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

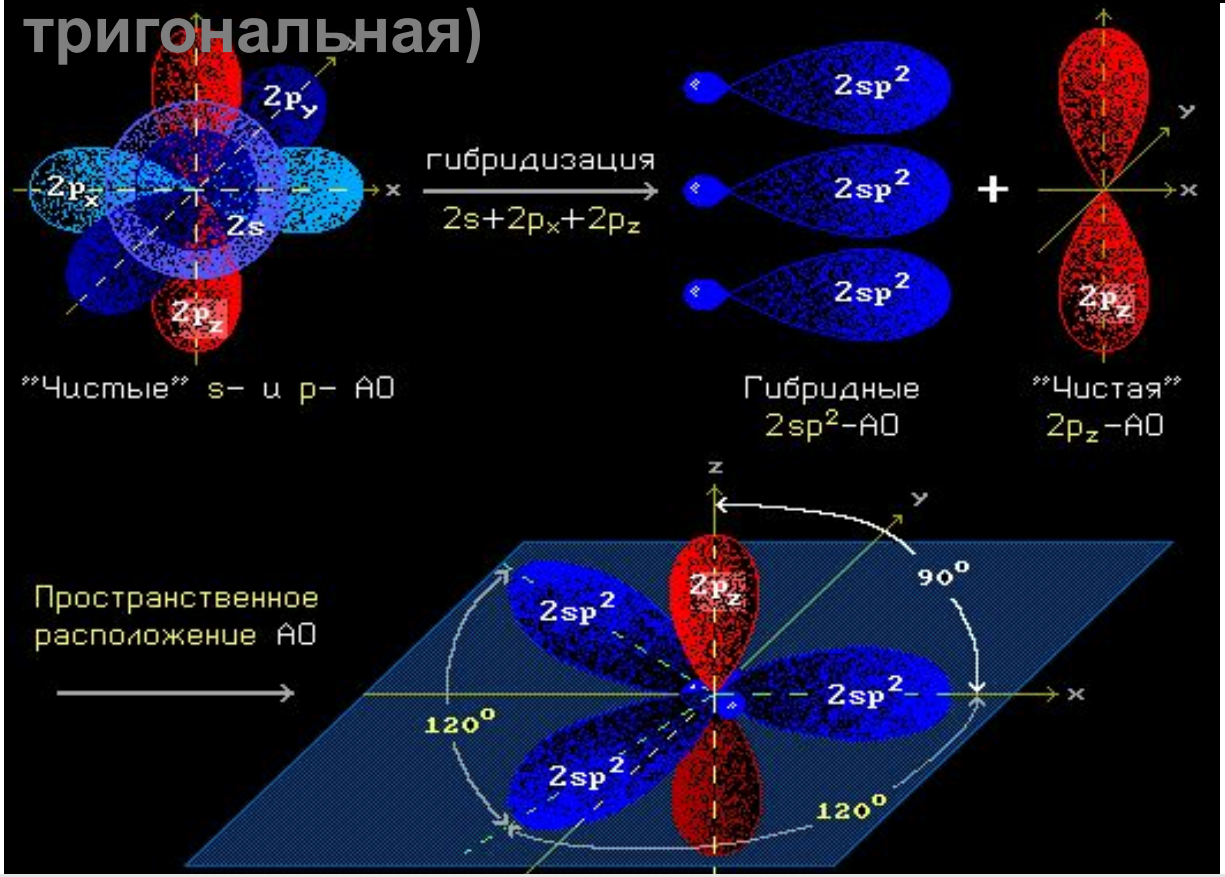
Виды гибридизации

- sp^3 — гибридизация (алканы);
- sp^2 — гибридизация (алкены);
- sp — гибридизация и (алкины)



Гибридизация орбиталей — гипотетический процесс смешения разных (s, p, d) орбиталей центрального атома многоатомной молекулы с возникновением того же числа орбиталей, эквивалентных по своим характеристикам.

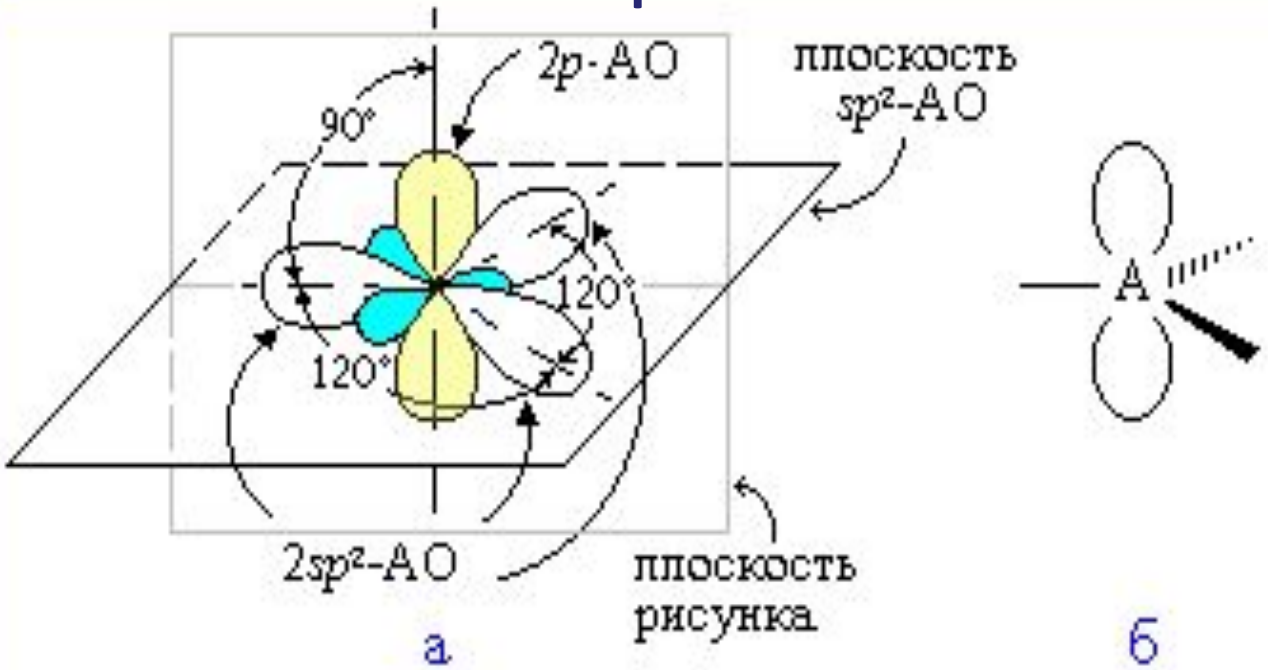
sp^2-Гибридизация (плоскостно-тригональная)



Состояние характерно для атомов C, N, O и др. с двойной связью (sp^2-атомы выделены красным цветом):

$H_2C{=}CH_2$, $H_2C{=}CHR$, $R_2C{=}NR$, $R_2C{=}O$, $R{-}N{=}O$,
а также для катионов типа R_3C^+
и свободных радикалов $R_3C\cdot$

Изображение пространственного строения атомов в sp^2-состоянии

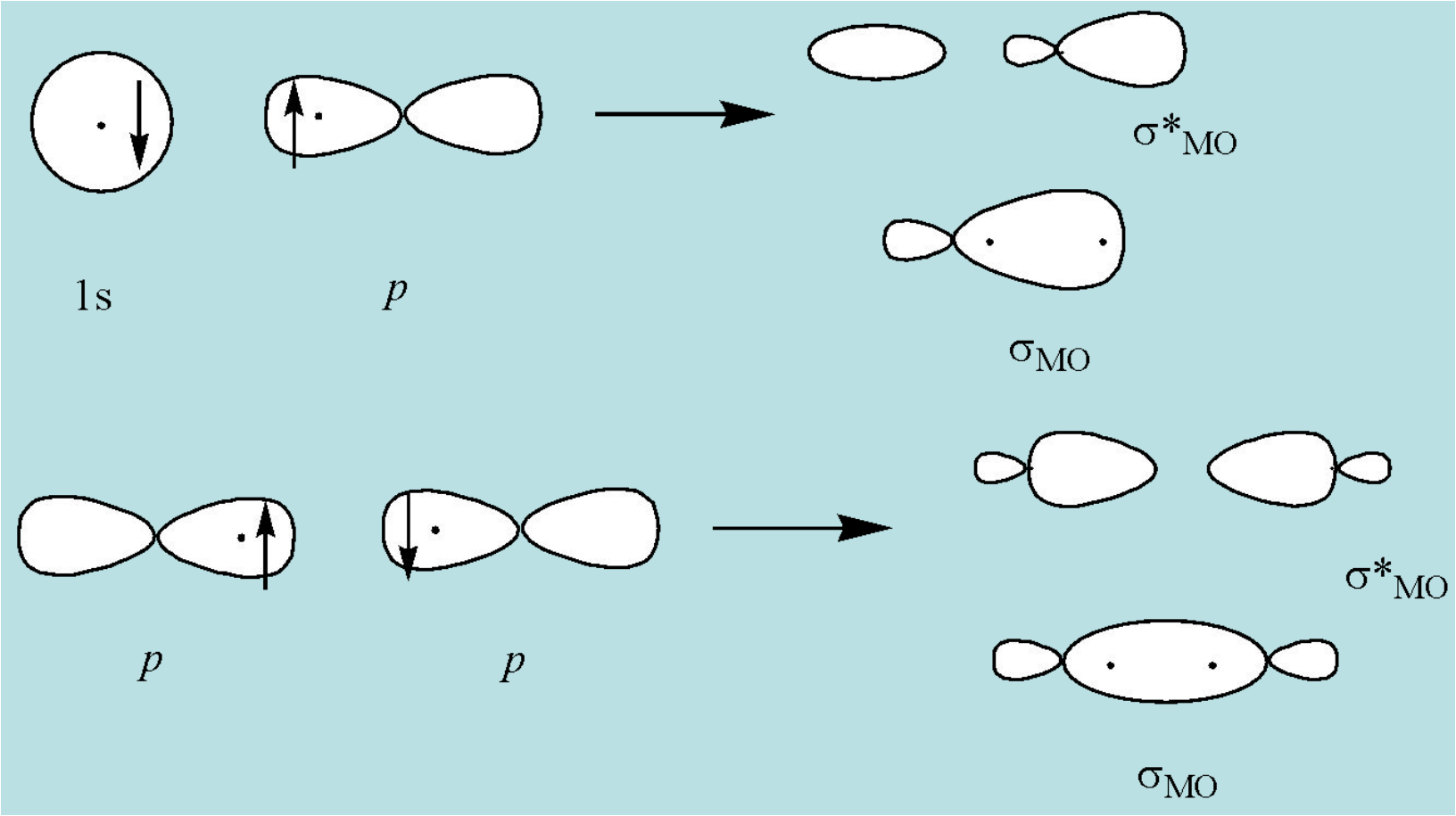


Строение атома A в sp^2-гибридизованном состоянии:

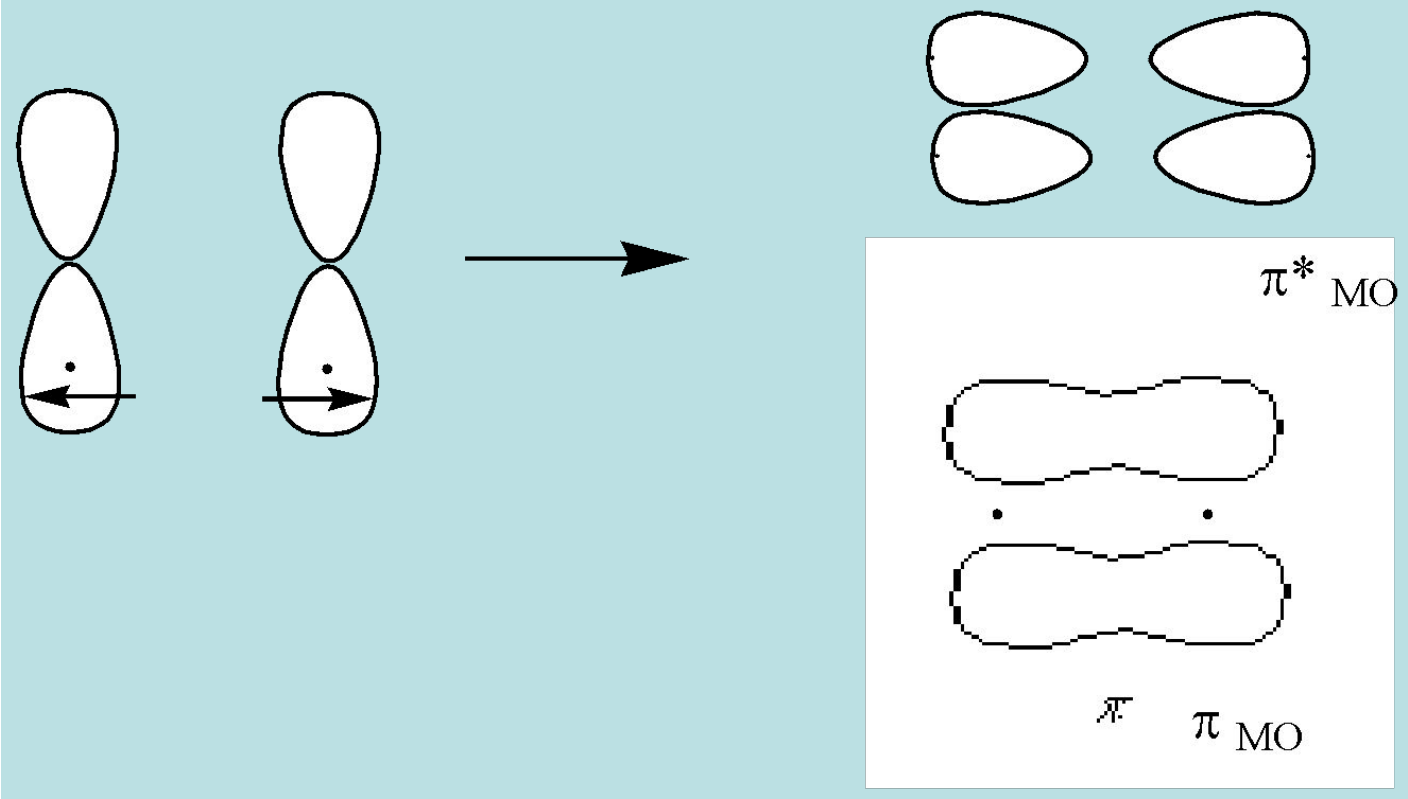
а - пространственная ориентация АО;

б - схематическое изображение.

σ-Связь образуется и при перекрывании *s* и *p* или осевом перекрывании двух *p* орбиталей:



В случае параллельного расположения перекрывающихся *p* АО образуется *π* – связь:



Номенклатура алкенов

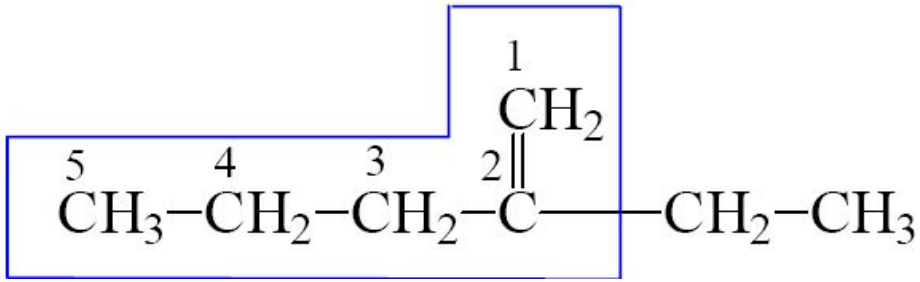
Неразветвленную цепь нумеруют с того конца, ближе к которому находится двойная связь. Суффикс –ан заменяется на –ен:

$CH_2{=}CH_2$
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:



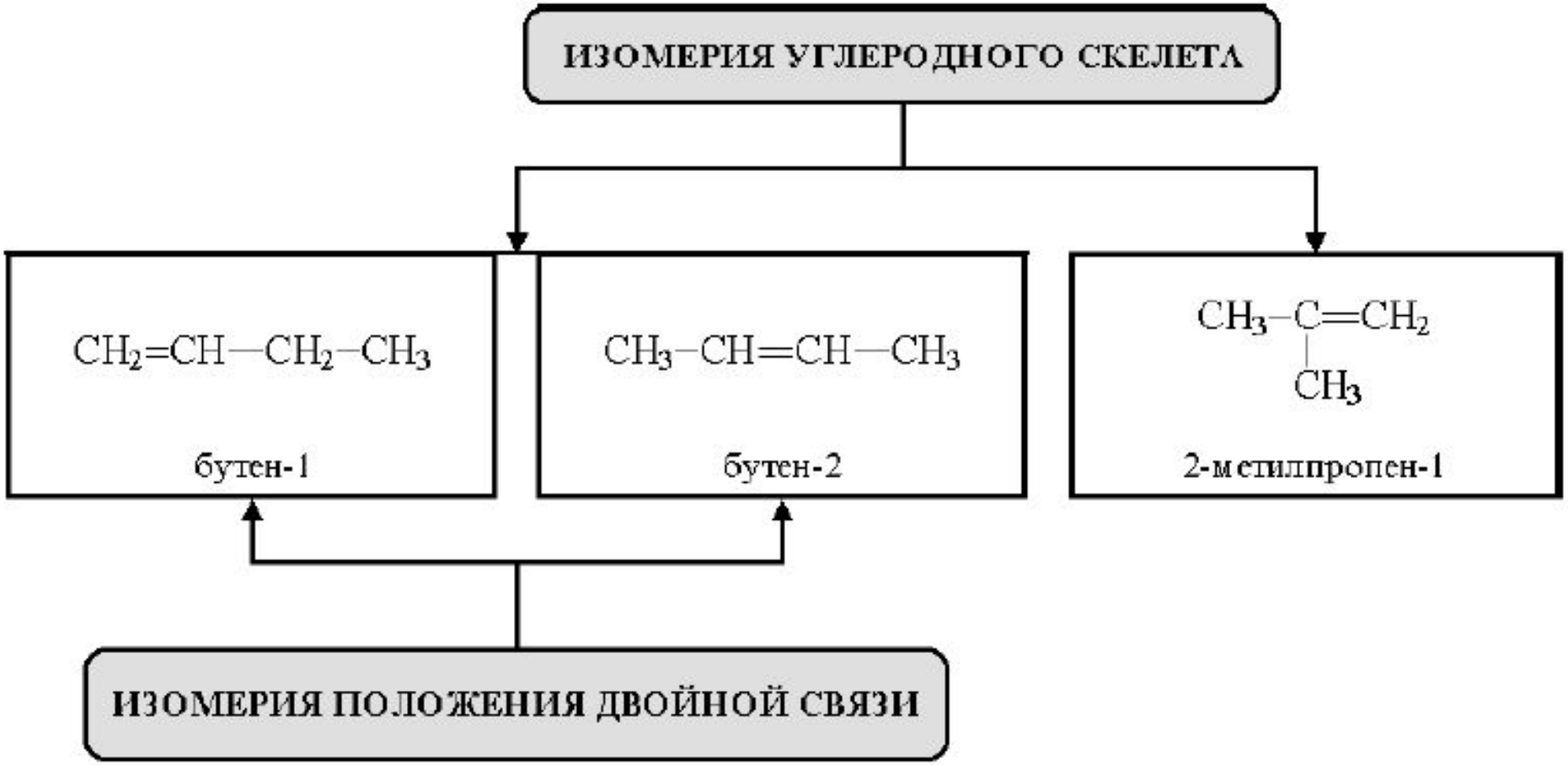
2-этилпент-1-ен

$CH_2{=}CH{-}$
этенил,
винил

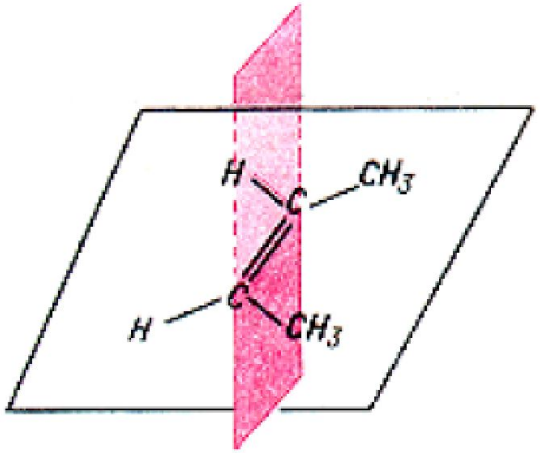
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$
проп-2-енил,
аллил

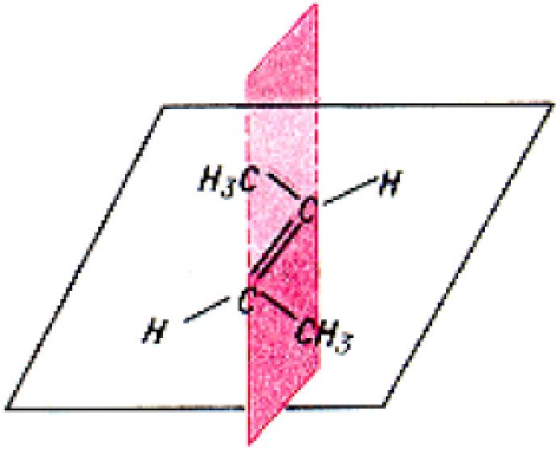
Изомерия

Структурная изомерия

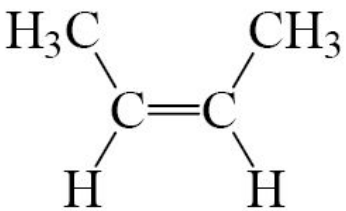


Изомерия. Пространственная изомерия

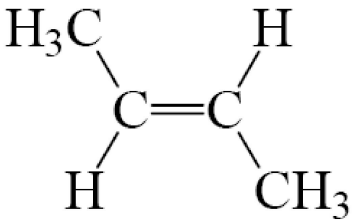




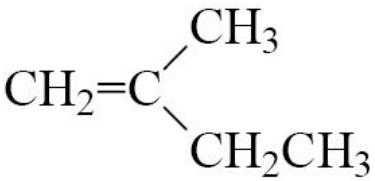
цис- и
транс- изомеры
бут-2-ена



цис-бут-2-ен
$T_{кип}$ = 4^0C

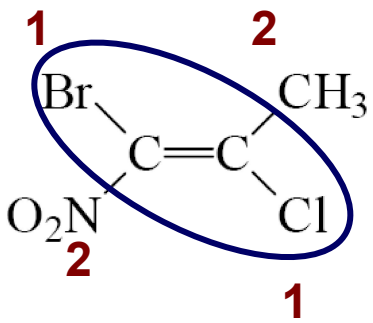


транс-бут-2-ен
$T_{кип}$ = 1^0C



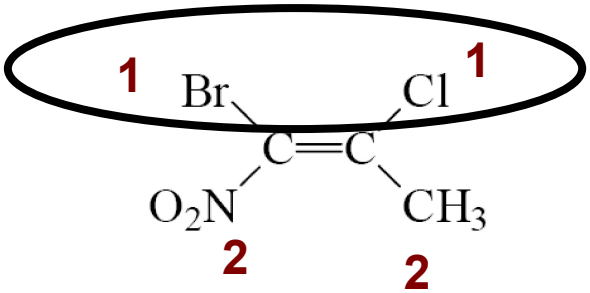
2-метилбут-1-ен

Пространственная изомерия. E, Z-номенклатура



(E)-1-бром-1-нитро-2-хлорпроп-1-ен

(E)-1-bromo-2-chloro-1-nitroprop-1-ene



(Z)-1-бром-1-нитро-2-хлорпроп-1-ен

(Z)-1-bromo-2-chloro-1-nitroprop-1-ene

1. **Используя система 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.

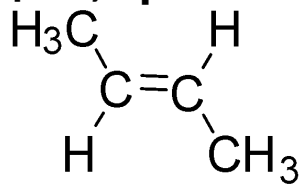
Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Стр.88-90

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

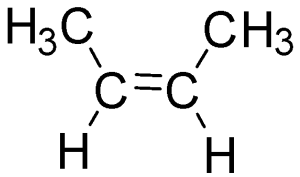
3. Если же эти группы находятся по разные стороны от плоскости π-связи, то конфигурацию обозначают символом E.

E, Z-номенклатура

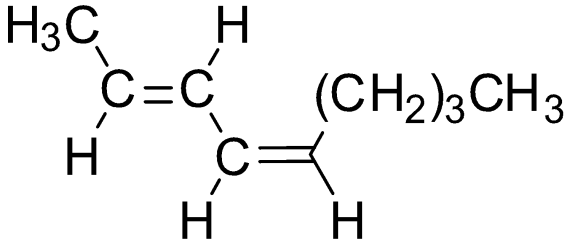
E, Z-номенклатура применима и к алкенам, для которых используется цис-, транс-терминология. Благодаря своей универсальности E, Z-система вытесняет цис-, транс-номенклатуру



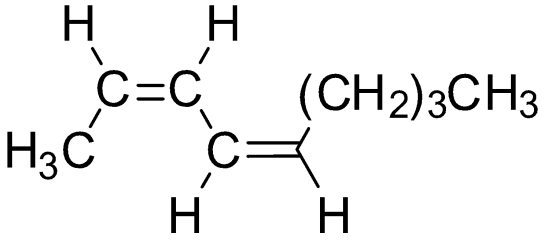
(E)-2-бут-2-ен



(Z)-2-бут-2-ен



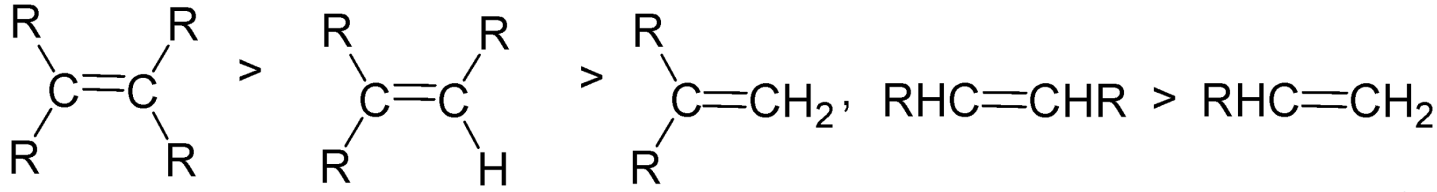
(2E, 4Z)-нона-2,4-диен



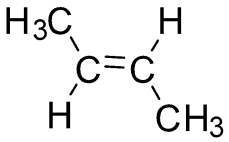
(2Z,4Z)-нона-2,4-диен

Относительная устойчивость алкенов

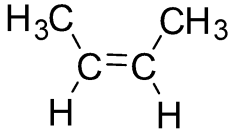
Устойчивость алкенов возрастает по мере увеличения степени алкилирования при двойной связи:



Уменьшение устойчивости



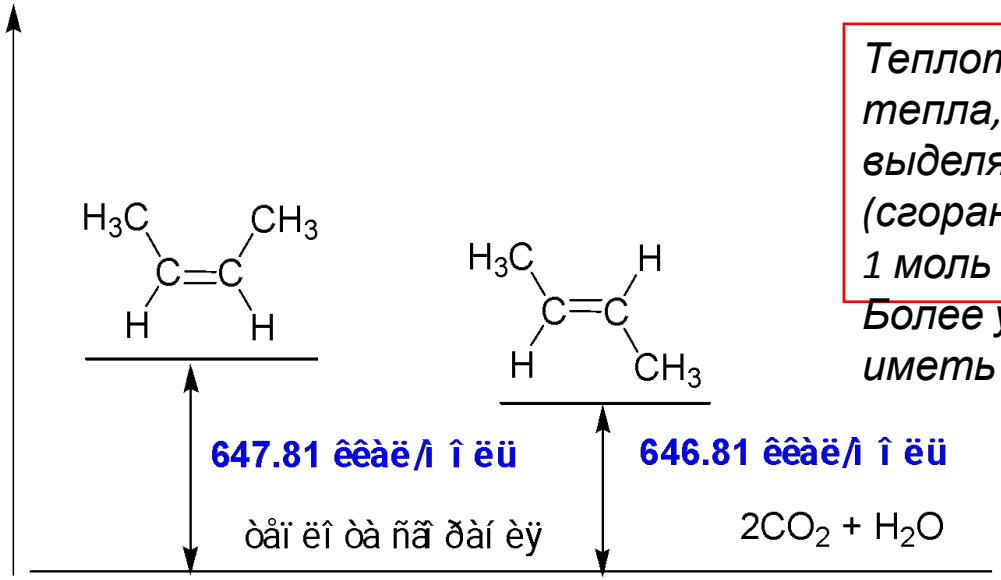
(E)-2-бут-2-ен



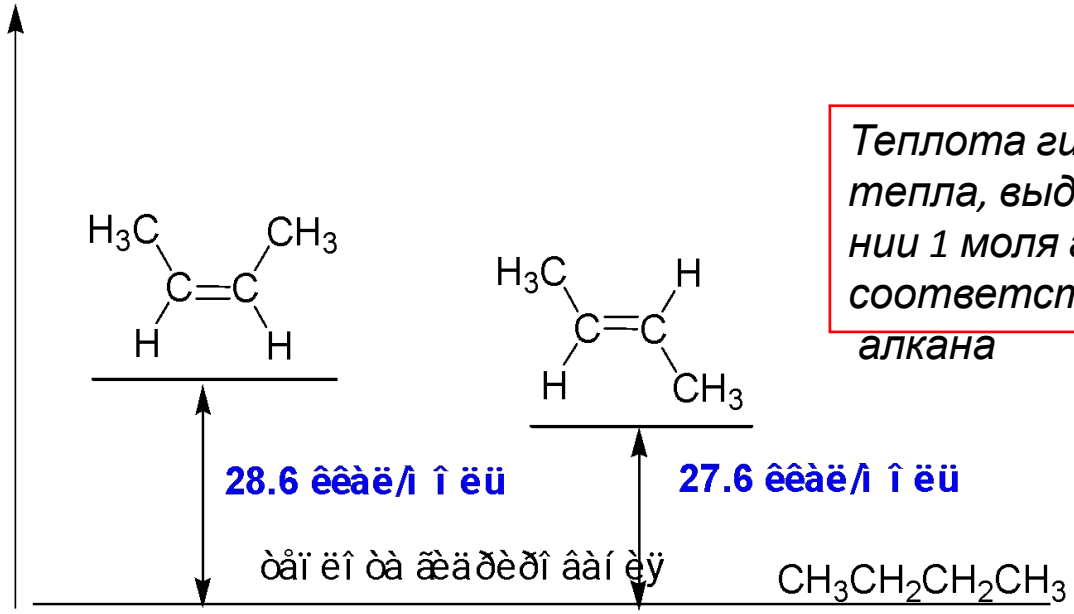
(Z)-2-бут-2-ен

в целом транс-алкены более устойчивы, чем соответствующие цис-изомеры.

Количественная оценка устойчивости 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 гидрирова-нии 1 моля алкена до соответствующего алкана

Физические свойства алкенов

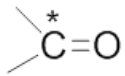
По физическим свойствам этиленовые углеводороды близки к алканам. При нормальных условиях углеводороды С2–С4 – газы, С5–С17 – жидкости,
высшие представители – твердые вещества.
Температура их плавления и кипения, а также плотность увеличиваются с
ростом молекулярной массы.
Все олефины легче воды, плохо растворимы в ней, однако растворимы

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)

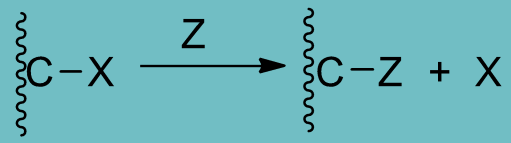
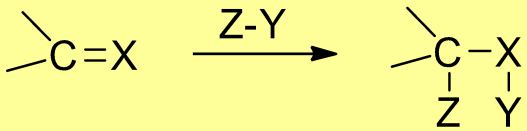
Химические свойства алкенов

Типичная реакция алкенов – электрофильное присоединение A_E

Электрофил (E) – катион или нейтральная молекула, имеющая в своем составе атом с незанятой орбиталью

H^+	$AlCl_3$	
H_3O^+	$ZnCl_2$	
HNO_3 ($^+NO_2$)	$FeCl_3$	$*CO_2$
HNO_2 (^+NO)	Br_2	
H_2SO_4 ($^+SO_3$)	I*-Cl	

Классификация органических реакций по характеру

Тип реакции	Реагент, Z	Типичные условия	Обозначение
 Замещение			
	R·	Повышенная температура; облучение; H_2O_2, Нейтральная среда	S_R
 Присоединение	E		A_E
	R·	Повышенная температура; облучение; H_2O_2, Нейтральная среда	A_R