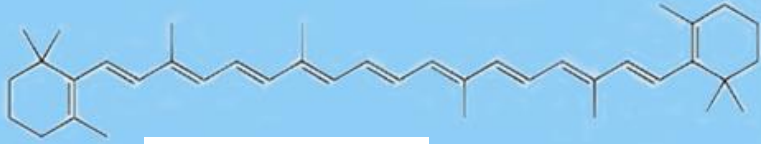


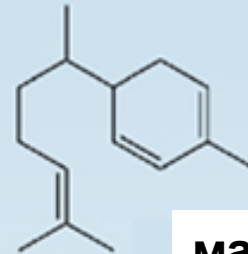
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Алкены

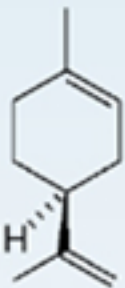
Алкены в жизни



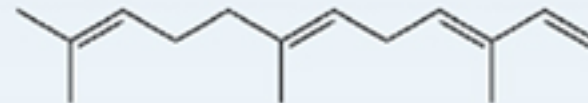
β-каротин



масло в имбире

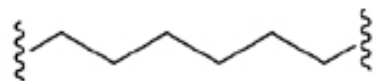


S-лимонен

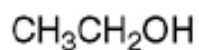


Вещество в воске кожуры

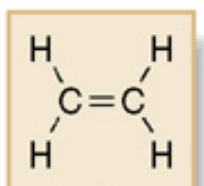
Алкены в жизни



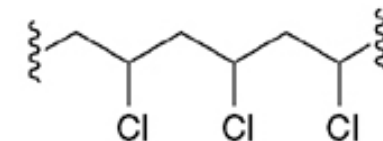
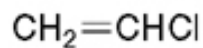
Полиэтилен



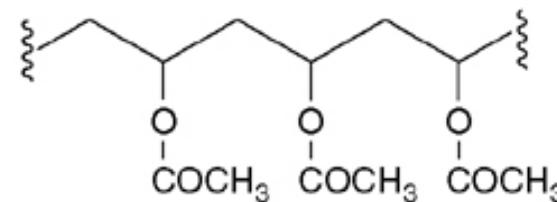
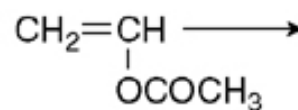
этанол



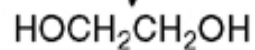
этилен



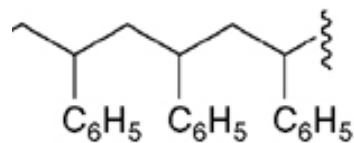
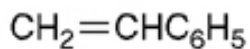
Поливинилхлорид



Поливинилацетат



этиленгликоль



Полистирол

История открытия алкенов

Впервые этилен был получен в 1669 году немецким химиком и врачом Бехером действием серной кислоты на этиловый спирт. Ученый установил, что его «воздух» более химически активен, чем метан.

Вторично и тем же способом «воздух Бехера» был получен и описан голландскими химиками Дейманом, Потс-ван-Трооствиком, Бондом и Лауверенбургом в 1795 году. Они назвали его «маслородным газом» так как при взаимодействии с хлором, он образовывал маслянистую жидкость — дихлорэтан.

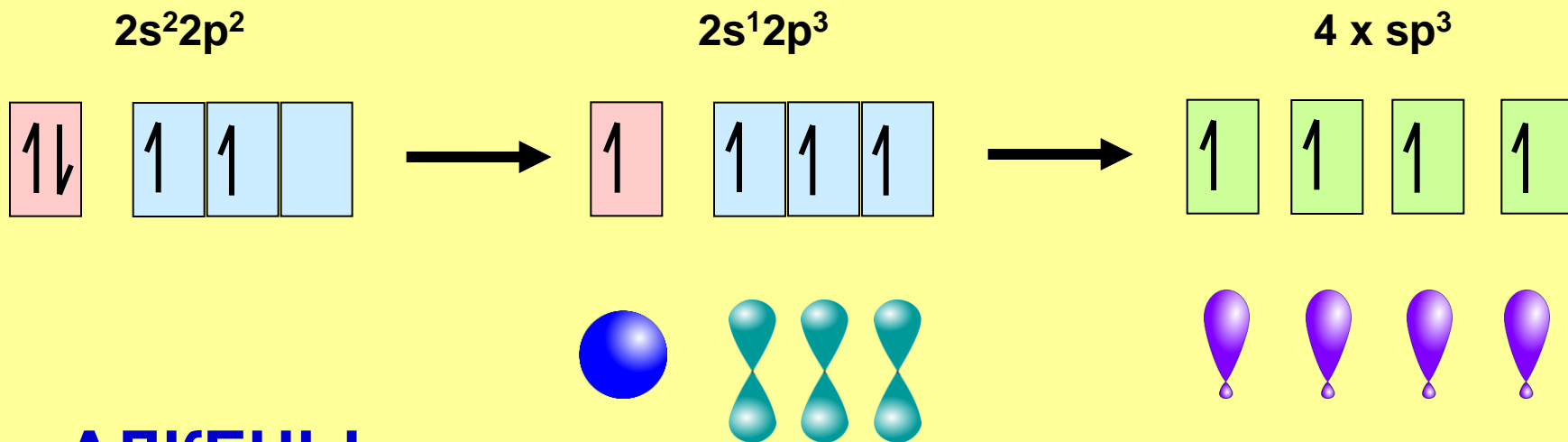
В 1828 году Ж. Дюма и П. Буллей предположили, что этилен представляет собой основание, способное давать соли подобно аммиаку. Якоб Берцелиус принял эту идею, назвав соединение «этерином» и обозначив буквой E.

В 1848 году Кольбе писал формулу этилена как C_4H_4 , этого же мнения придерживался и Либих. Ж. Дюма правильно определил состав вещества, но его структура по-прежнему была описана неверно: C_2H_3 .

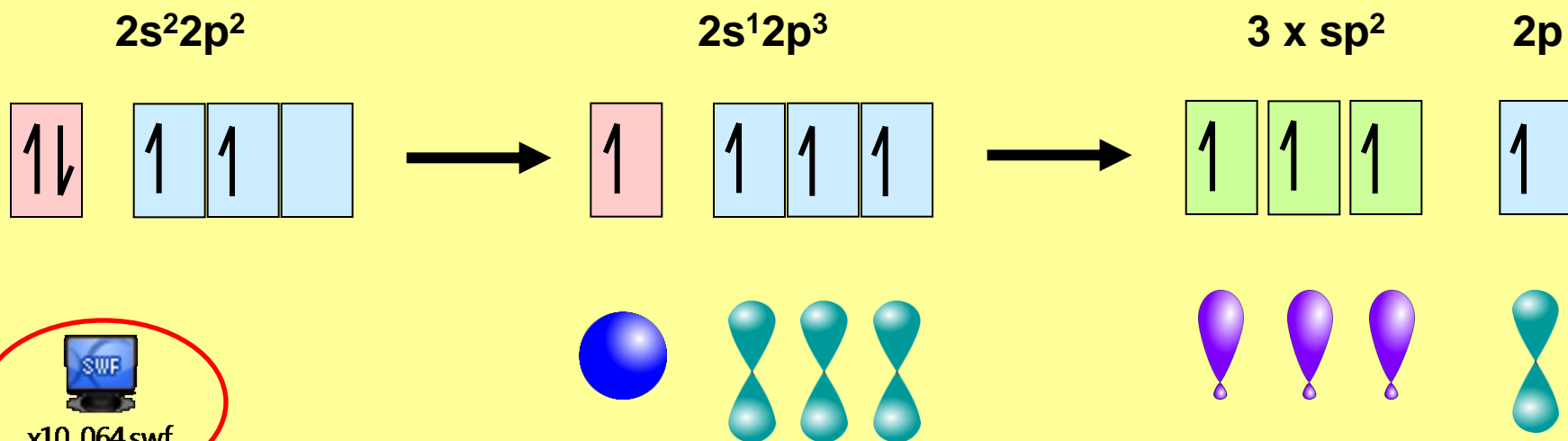
В 1862 году немецкий химик-органик Э.Эрленмейер предположил наличие в молекуле этилена двойной связи, а в 1870 году известный российский ученый А. М. Бутлеров признал эту точку зрения правильной, подтвердив её природу экспериментально

Электронное строение

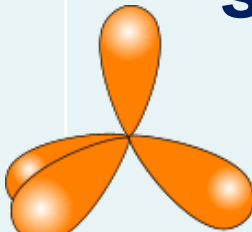
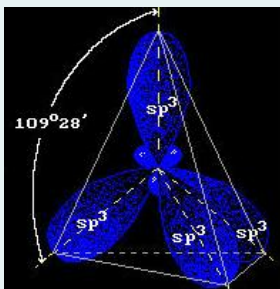
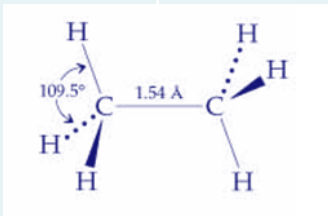

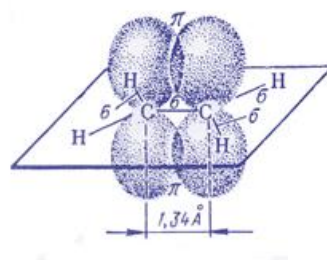
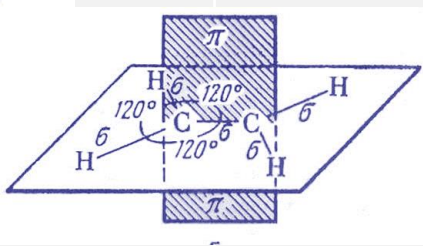
АЛКАНЫ



АЛКЕНЫ



Электронное строение

Связь	Тип гибридизации	Валентный угол между гибридными орбиталями	Длина связи	Форма молекулы
C-C	Тетраэдрическое sp³ 		1.54 А 	CH₄ C₂H₆
C=C	Тригональное линейное sp² 		1.34 А 	C₂H₄

Энергия образования простой связи равна **340 кДж/моль** (примерно 82 ккал/моль), а двойной **615 кДж/моль**

Номенклатура

Алкены – ациклические углеводороды, в молекуле которых кроме одинарных связей содержится одна двойная связь между атомами углерода

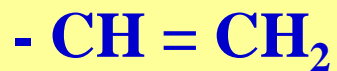
Общая формула: C_nH_{2n}

Но. атомов углерода	Количество атомов углерода	Формула	Название
2		C_2H_4	этилен
3		C_3H_6	пропилен
4		C_4H_8	бутилен
5		C_5H_{10}	пентен
6		C_6H_{12}	гексен

Номенклатура



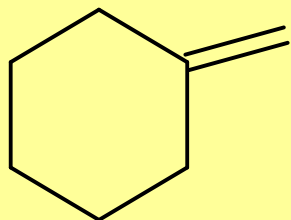
метилен-



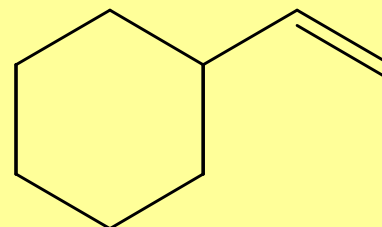
винил-



аллил-



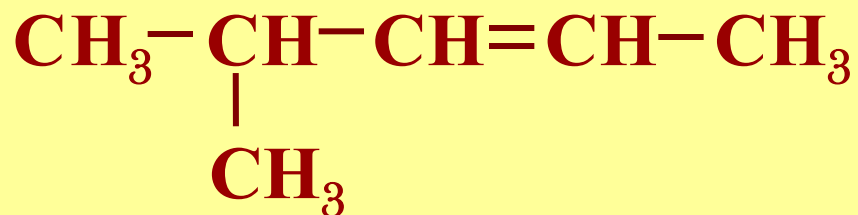
МЕТИЛЕНЦИКЛОГЕКСАН



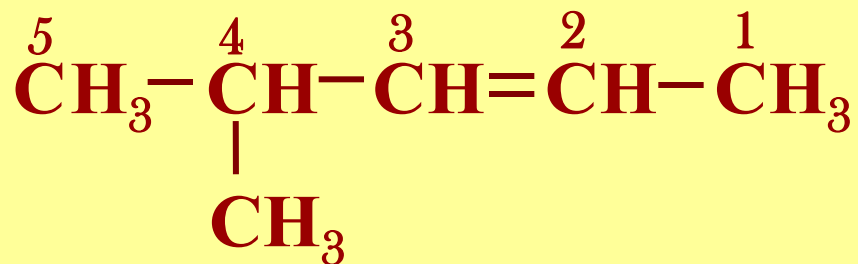
ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАН

Номенклатура

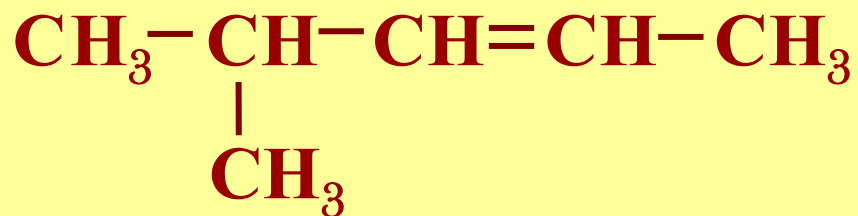
1. Выбор главной цепи



2. Нумерация атомов главной цепи

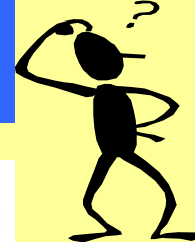


3. Формирование названия



4 - метилпентен - 2

Номенклатура

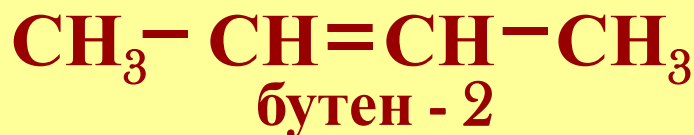
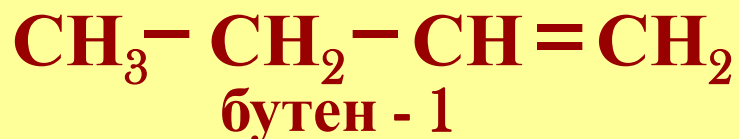


$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	бутен-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	метилпропен
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5-метилгексен-2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилгексен-3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3,4,4 - триметилпентен-2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	6,6-диметил-3-этилгептен-2

1. Структурная изомерия



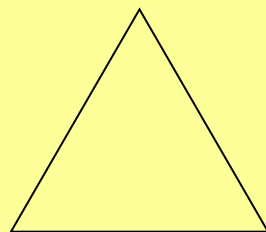
2. Изомерия положения двойной связи



3. Геометрическая изомерия



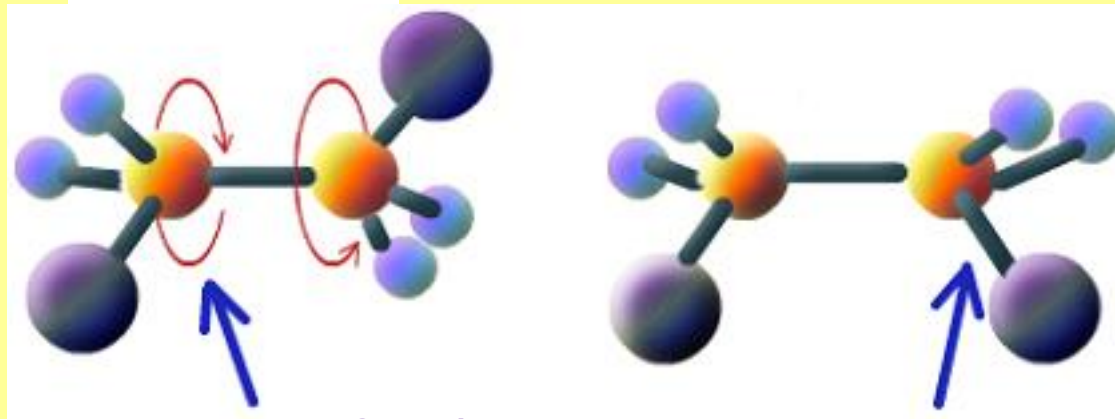
4. Межклассовая изомерия



циклопропан

Геометрическая изомерия

Алканы



Свободное вращение

Алкены



Нет свободного вращения

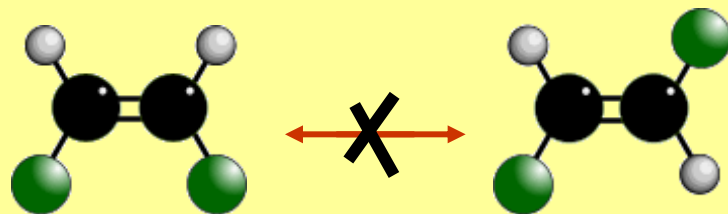


цис-конфигурация

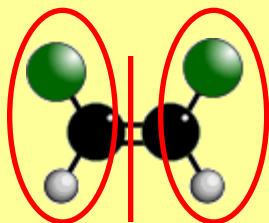


транс-конфигурация

Геометрическая изомерия



Две
различные
группы

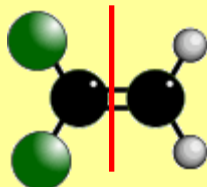


Две **разные**
группы



ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ
ИЗОМЕРИЯ

Две
одинаковые
группы

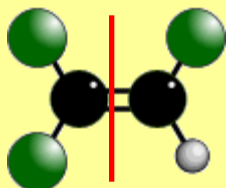


Две
одинаковые
группы



Геометрической
изомерии нет,
поскольку одинаковые
группы атомов есть при
C=C связи

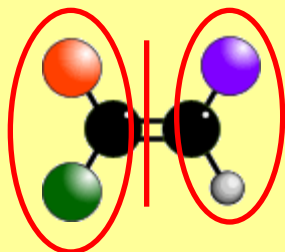
Две
одинаковые
группы



Две
различные
группы



Две
различные
группы



Две
различные
группы



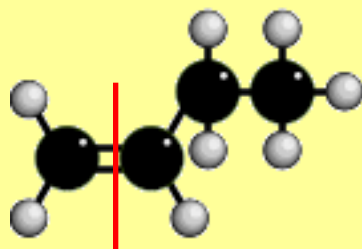
ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ
ИЗОМЕРИЯ

Геометрическая изомерия

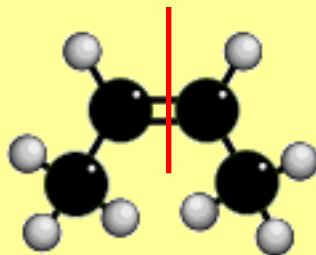
Изомеры бутена

Существует 3 структурных изомера C_4H_8

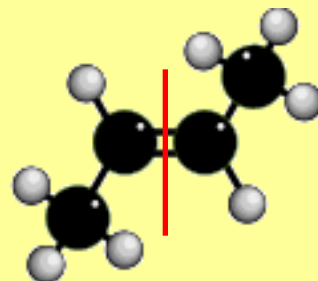
Только один из них имеет геометрические изомеры



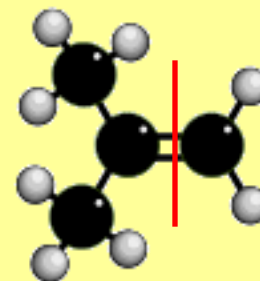
бут-1-ене



цис-бут-2-ене



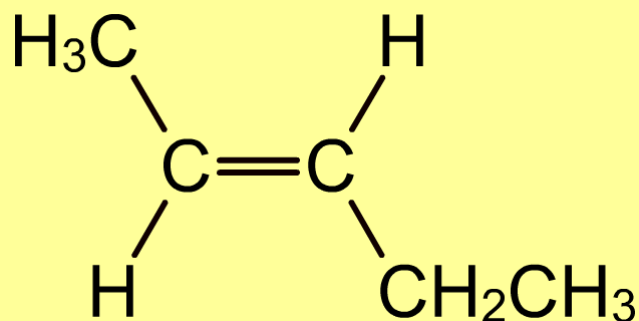
транс-бут-2-ене



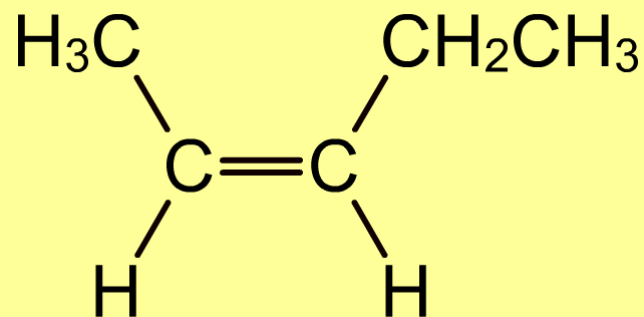
2-метилпропене

Геометрическая изомерия

Вращение вокруг C=C связи в алкене **не возможно !!!**
Это приводит к появлению E–Z изомерии в некоторых алкенах.



E-пент-2-ене



Z-пент-2-ене

Два E-Z стереоизомера имеют одинаковую формулу, но различное расположение алкильных групп относительно плоскости C=C связи

Физические свойства

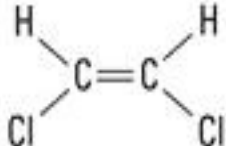

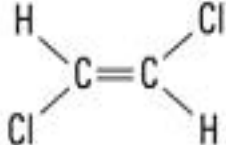

Агрегатное состояние Первые три представителя ряда олефинов при обычных условиях являются газами, начиная с амиленов (C_5H_{10}), - жидкости, а начиная с $C_{19}H_{38}$, - твердые вещества

Температура кипения С увеличением молекулярной массы соединений температуры кипения и плавления закономерно повышаются

	Плотность $г \cdot см^{-3}$	$T_{пл}$ $^{\circ}C$	$T_{кип}$ $^{\circ}C$
Этилен	0.57	-169.1	-103.7
Пропилен	0.61	-187.6	-47.7
Бутен-1	0.60	-185.3	-6.3
Цис-бутен-2	0.62	-138.9	3.7
Транс-бутен-2	0.60	-105.5	0.9
Изобутилен	0.63	-140.4	-7.0
Пентен-1	0.64	-165.2	30.1
Гексен-1	0.67	-139.8	63.5
Гептен-1	0.70	-119	93.6
Октен-1	0.71	-101.7	121.3
Нонен-1	0.73	-81.4	146.8
Децен-1	0.74	-66.3	170.6

Температура кипения *цис*-изомеров выше, чем *транс*-изомеров, а температура плавления изменяется в обратной зависимости

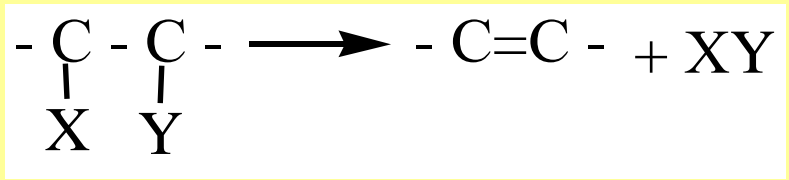
Физические свойства

			Плотность г/см ³	T _{пл} °C	T _{кип} °C
цис-1,2-дихлорэтилен			1.284	-80.5	60.1
транс-1,2-дихлорэтилен			1.257	-49.4	47.5

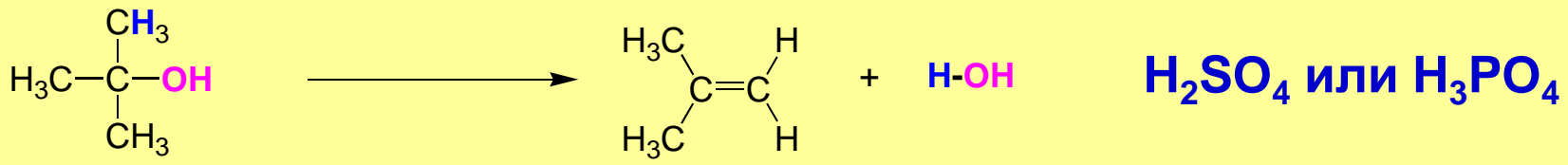
Растворимость Алкены плохо растворимы в воде, но лучше, чем алканы. Они хорошо растворяются в органических неполярных растворителях

Поляризуемость Алкены малополярные соединения, но легко поляризуются.

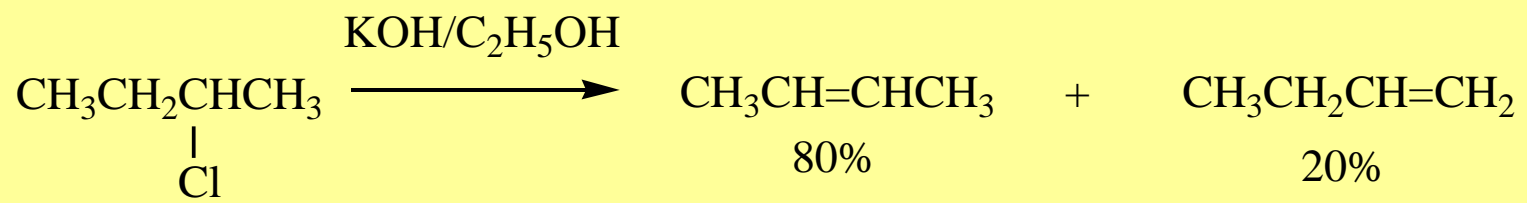
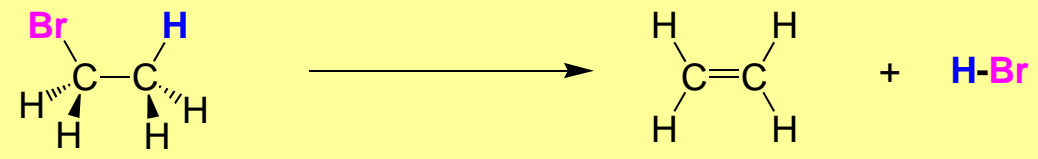
Методы получения алкенов



1. Дегидратация спиртов



2. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов

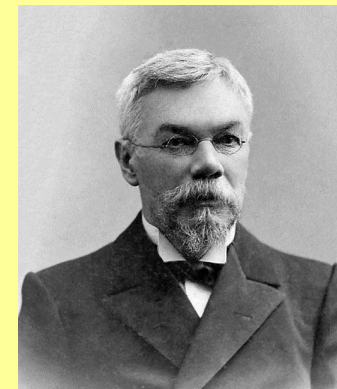


Правило Зайцева

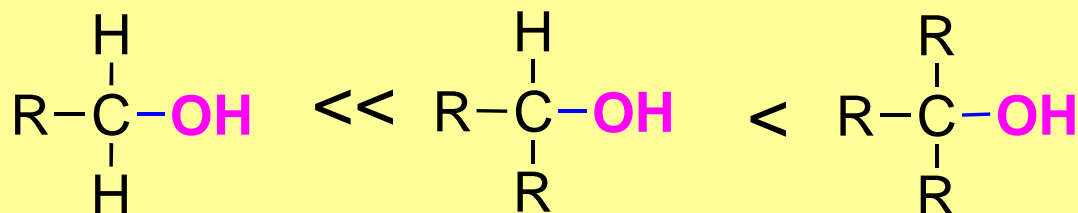
Методы получения алкенов

Правило Зайцева

Александр Михайлович Зайцев опубликовал свои наблюдения, касающиеся продуктов реакций элиминирования, в журнале *Justus Liebigs Annalen der Chemie* в 1875 году. Несмотря на то, что публикация содержала некоторые экспериментальные данные, полученные его студентами Грабовским и Вагнером, она представляла собой обзор литературы и опиралась на ранее опубликованные данные.



В рамках данной работы Зайцев предложил эмпирическое правило, предсказывающее региоселективность реакций отщепления. Несмотря на то, что эта работа широко цитировалась в XX веке, правило под именем Зайцева попало в учебники лишь в 1960-е годы



Легкость дегидратации спиртов снижается в ряду:
третичные > вторичные > первичные

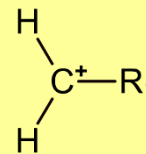
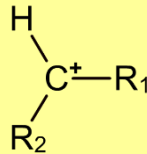
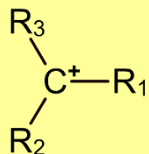
Методы получения алкенов

Правило Л.М. Зайцева

При дегидратации вторичных или третичных спиртов **водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода**

Устойчивость карбониевых ионов снижается в ряду:

третичный > вторичный > первичный

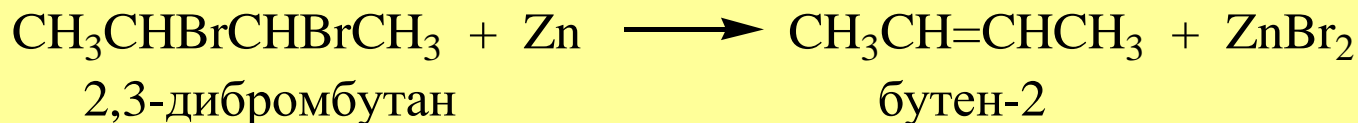


Алкильные группы проявляют **электронодонорный индукционный эффект**.
Некоторые другие атомы и группы имеют тенденцию оттягивать электроны и проявляют **электроакцепторный индуктивный эффект**.

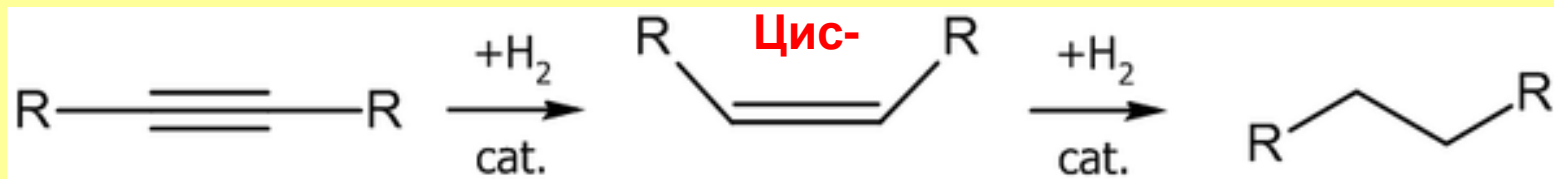
Наличие атома или группы, оттягивающей электроны от карбокатионного атома углерода, увеличивает положительный заряд на нем и, следовательно, уменьшает устойчивость иона карбония

Методы получения алкенов

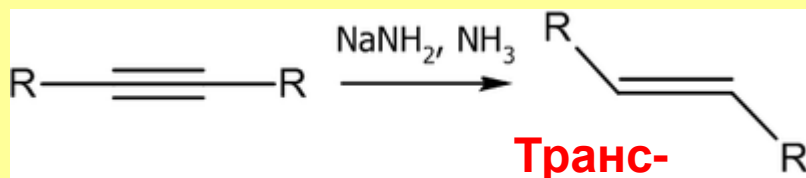
3. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов



4. Селективное гидрирование алкинов

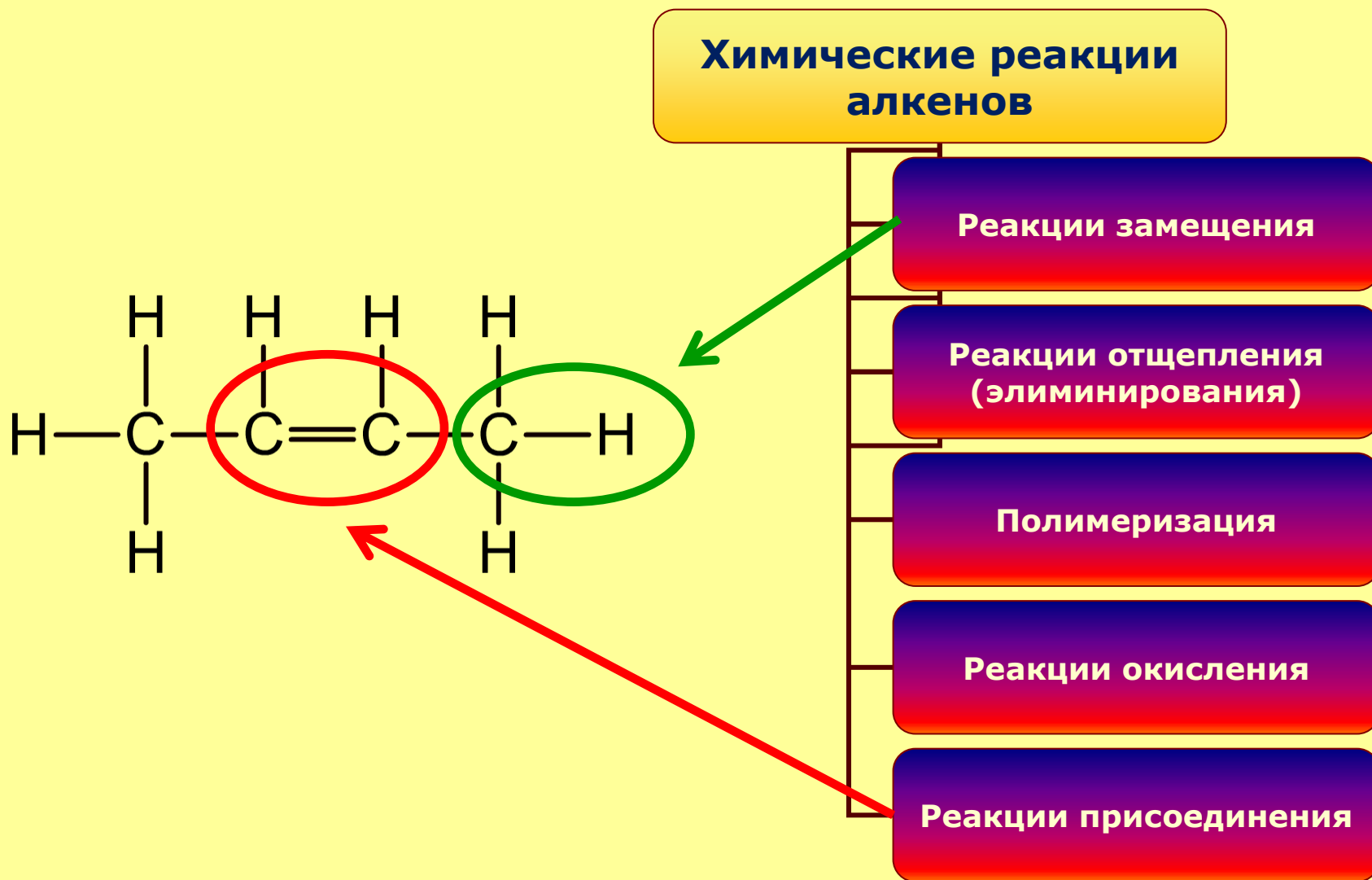


Гидрирование алкинов [водородом](#) на гетерогенных катализаторах, как правило, приводит к образованию *цис*-присоединения. Катализаторами гидрирования служат [Ni](#), [Pd](#), [Pt](#), а также [оксиды](#) или комплексы [Ir](#), [Ru](#), [Rh](#) и некоторых других металлов. Для остановки реакции на стадии получения алкена используют [катализаторы Линдлара](#) ($\text{Pd}/\text{PbO}/\text{CaCO}_3$) или [борид никеля](#).



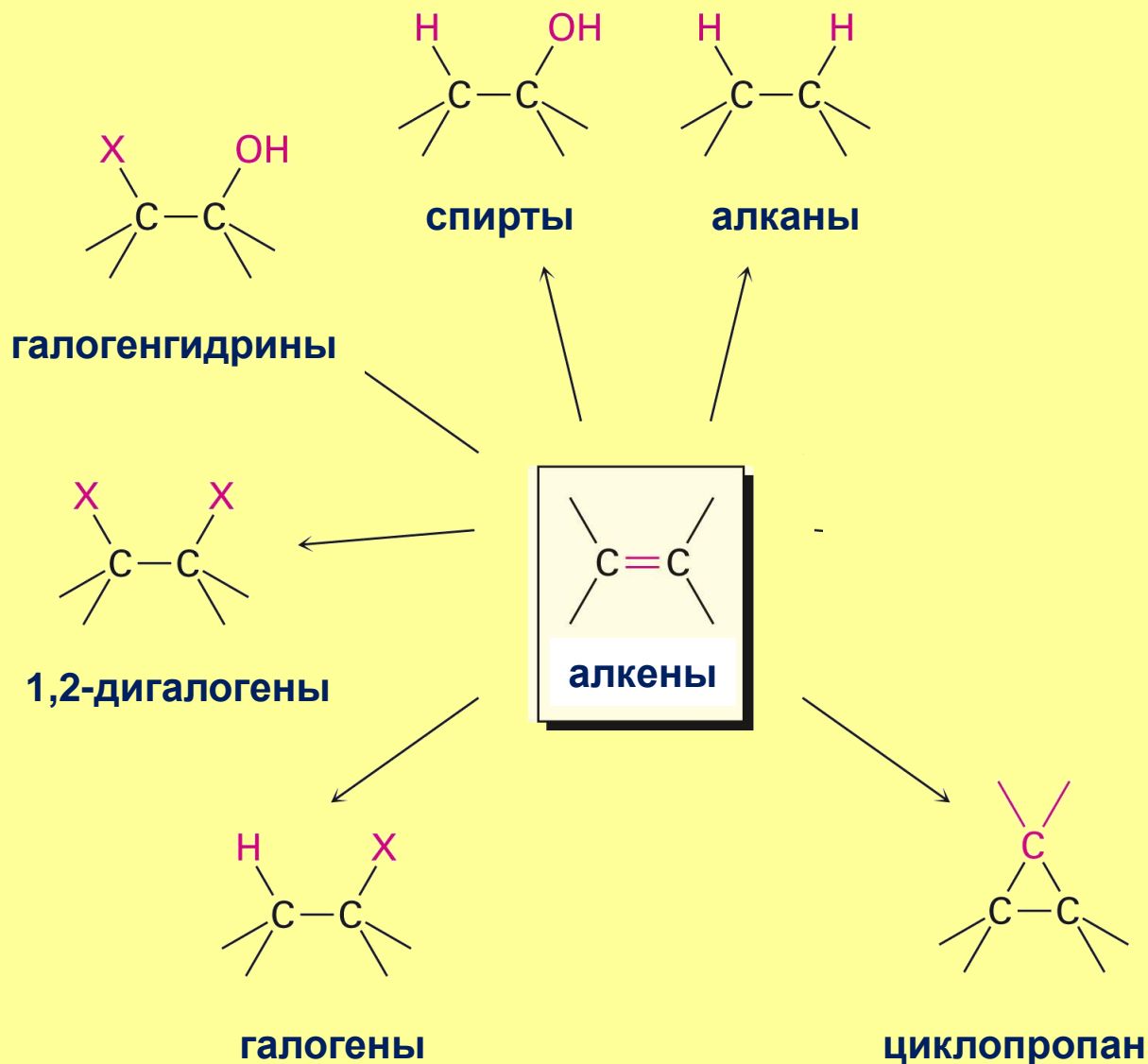
Гомогенное гидрирование проводят с [амидом натрия в жидком аммиаке](#) или [алюмогидридом лития в тетрагидрофуране](#). В ходе реакции образуются *транс*-алкены.

Типы органических реакций



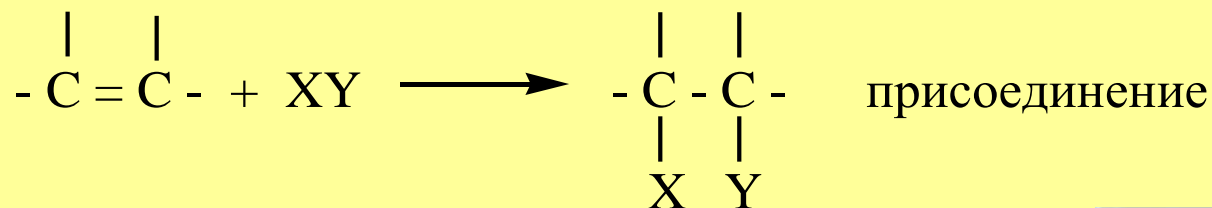
Типы органических реакций

Реакции присоединения

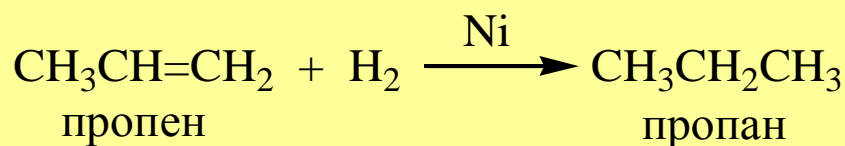


Химические свойства алкенов

Реакции присоединения

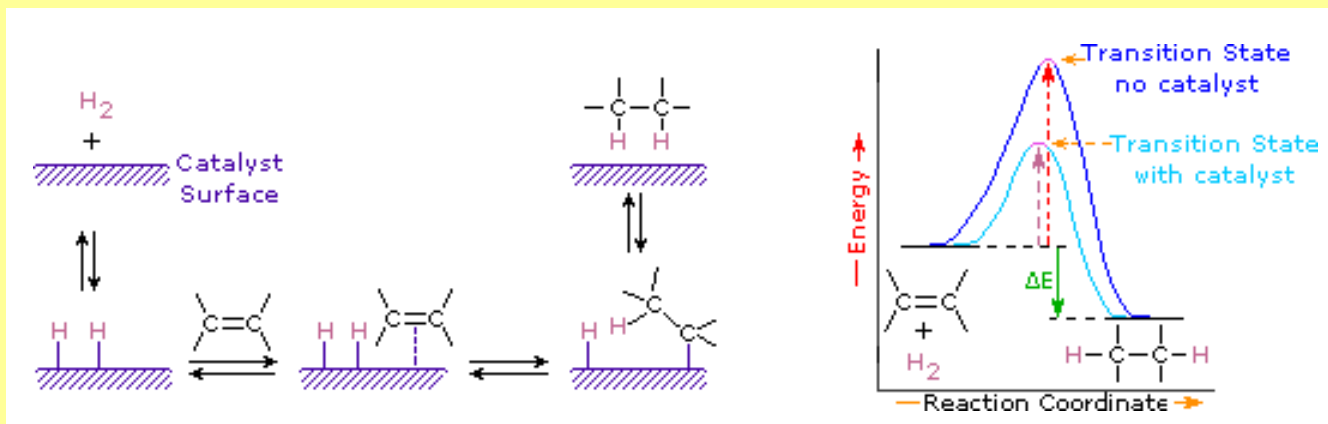
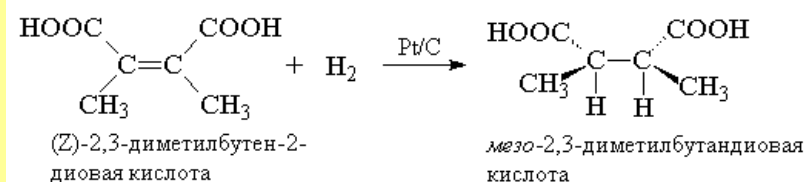


1. Гидрирование



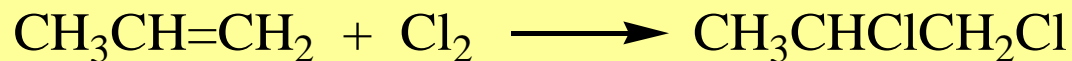
Двойные связи в жидких маслах гидрируют в присутствии никелевых, платиновых или палладиевых катализаторов с получением маргарина

Гидрирование в присутствии никелевого катализатора проводят при 200 °С и давлении 1000 кПа.



Реакции присоединения

2. Галогенирование



1

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМА

Реагенты

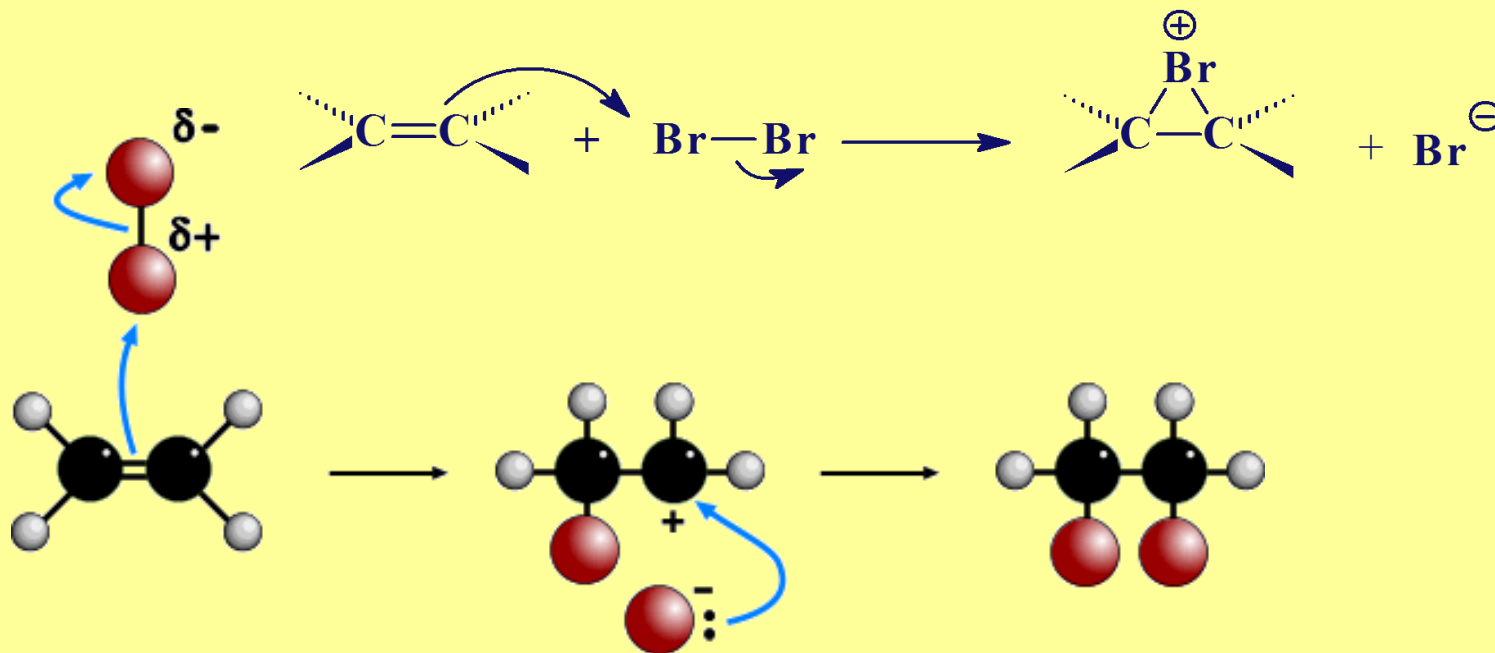
Бром (газ или раствор в тетрахлорметане CCl_4)

Условия

Комнатная температура. Нет катализатора или UV облучение

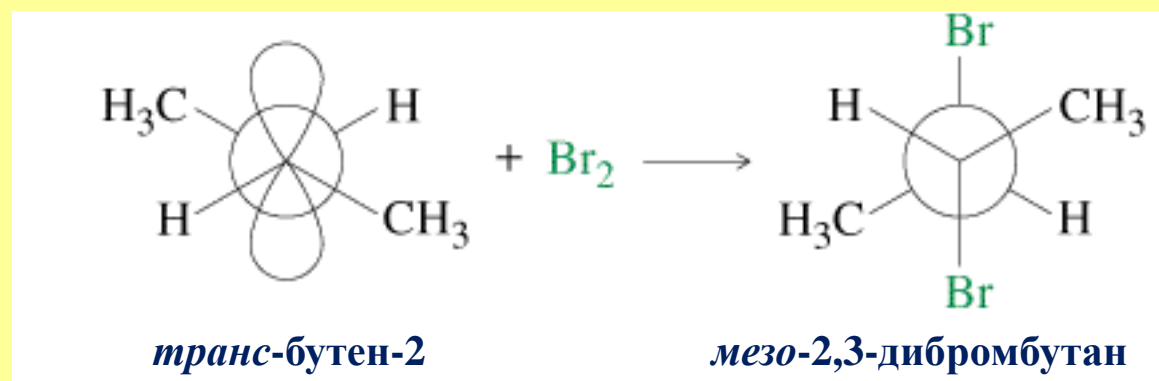
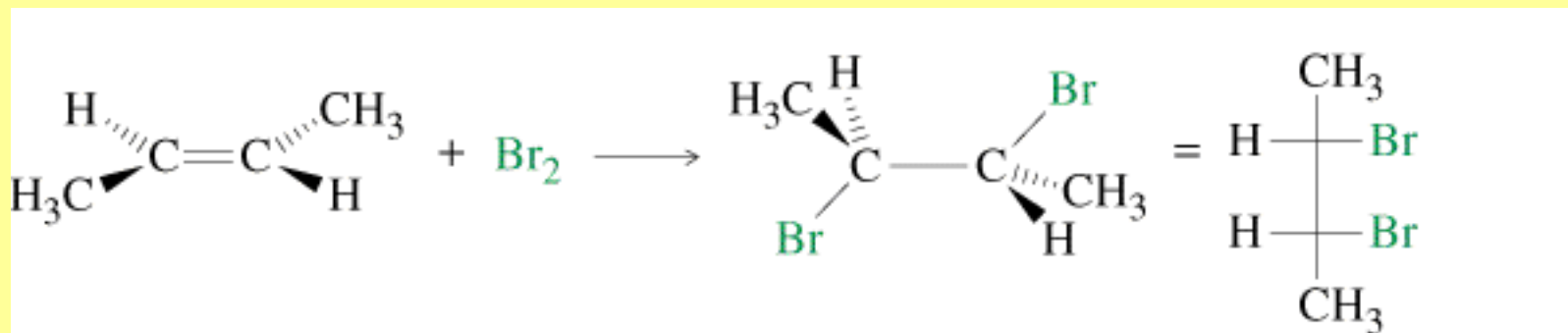
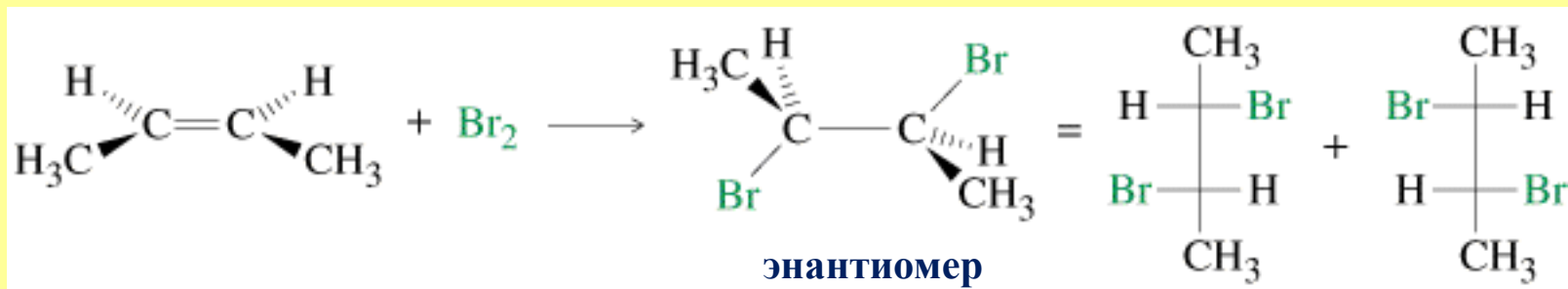


Механизм



Реакции присоединения

Стереоспецифичность реакции присоединения брома

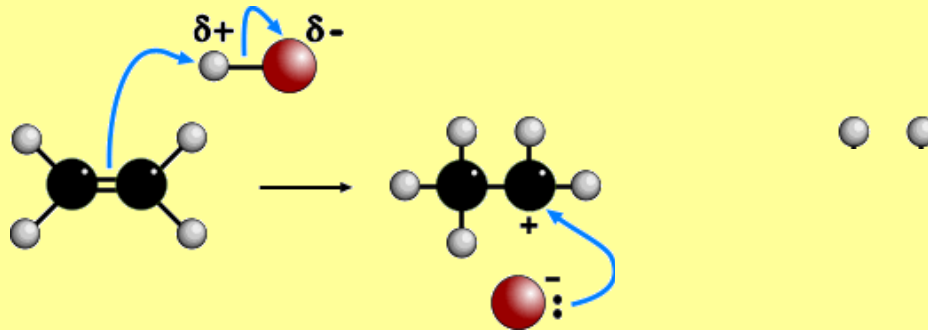


Реакции присоединения

2. Присоединение галогенводородов. Гидрогалогенирование



МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ



Стадия 1 HBr разрывает связь C=C

Электронная пара присоединяет протон разрывая полярную связь H-Br с образованием бромид иона

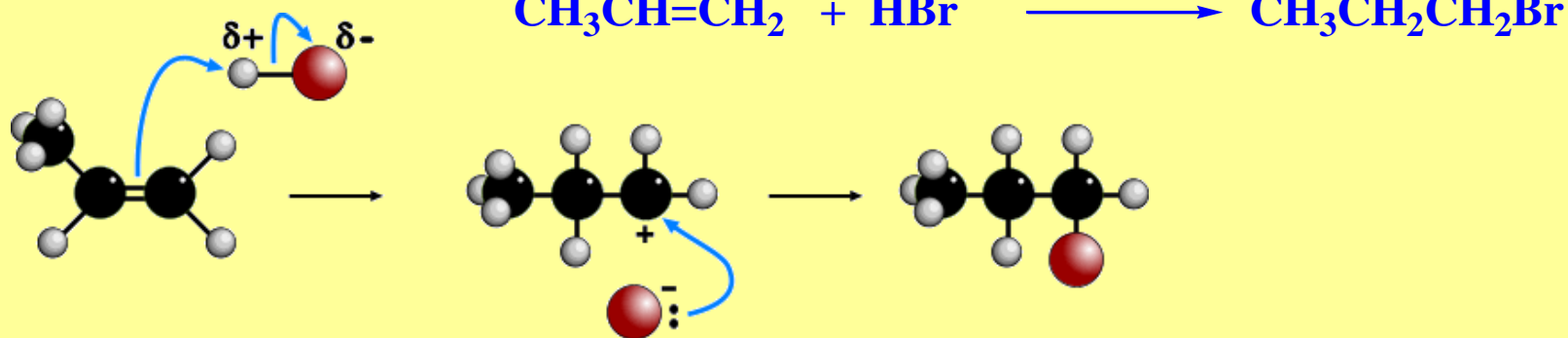
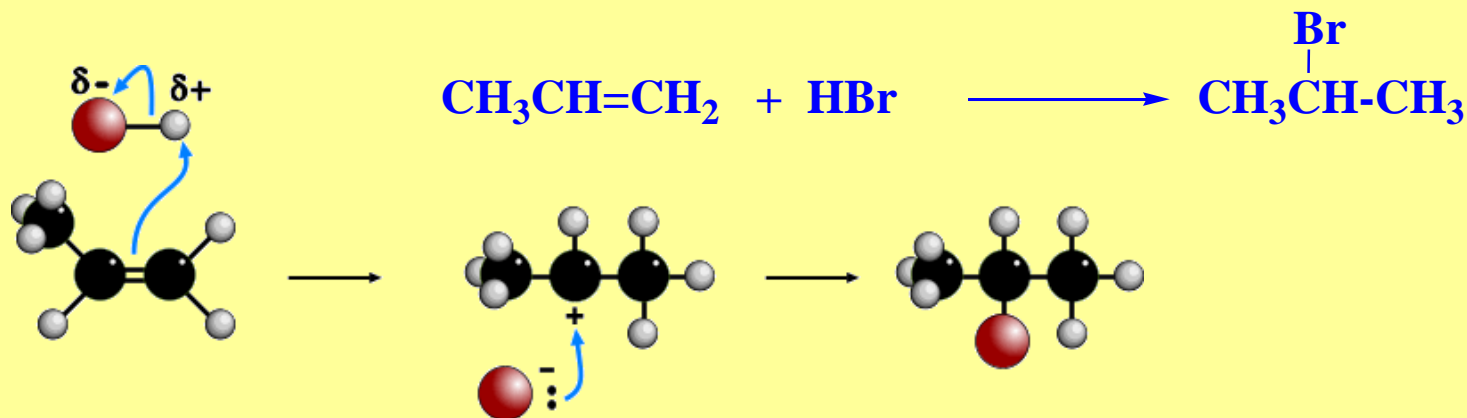
Образуется **карбокатион** (положительно заряженная органическая частица)

Стадия 2 Бромид ион как нуклеофил присоединяет карбокатион.

Реакции присоединения

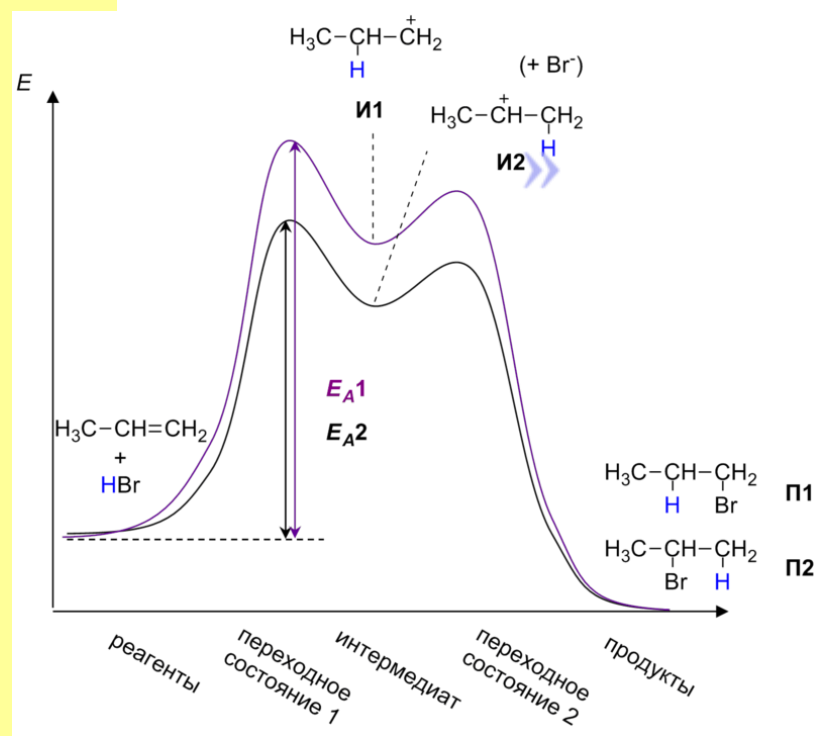
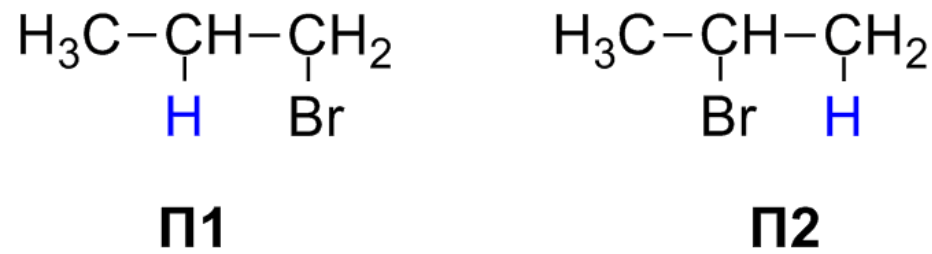
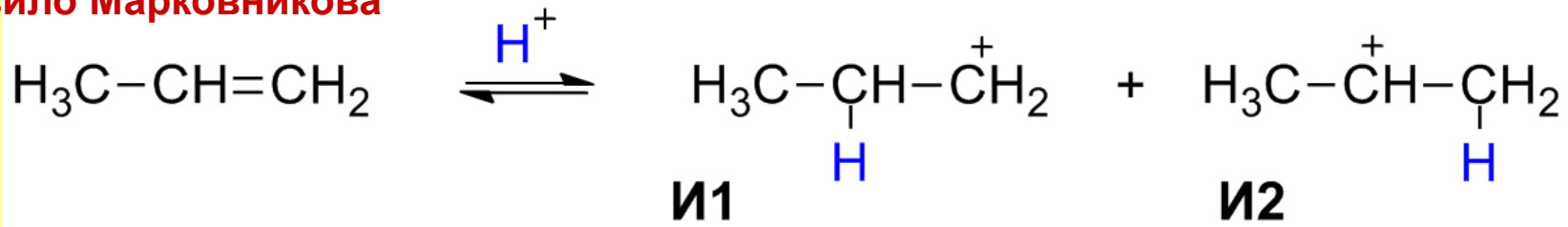
2. Присоединение галогенводородов к несимметричным алкенам

- Проблема**
- присоединение HBr к пропилену приводит к образованию двух изомерных бромпроизводных
 - HBr – несимметричная молекула и может ориентироваться двумя способами относительно C=C связи



Присоединение галогенводородов к несимметричным алкенам

Правило Марковникова



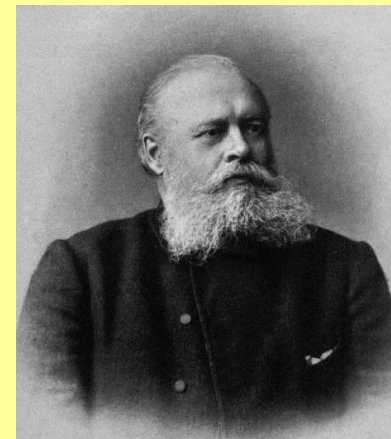
При присоединении галогеноводорода к несимметричному алкену атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода.

Присоединение электрофила к двойной связи происходит с образованием **более устойчивого карбокатиона**

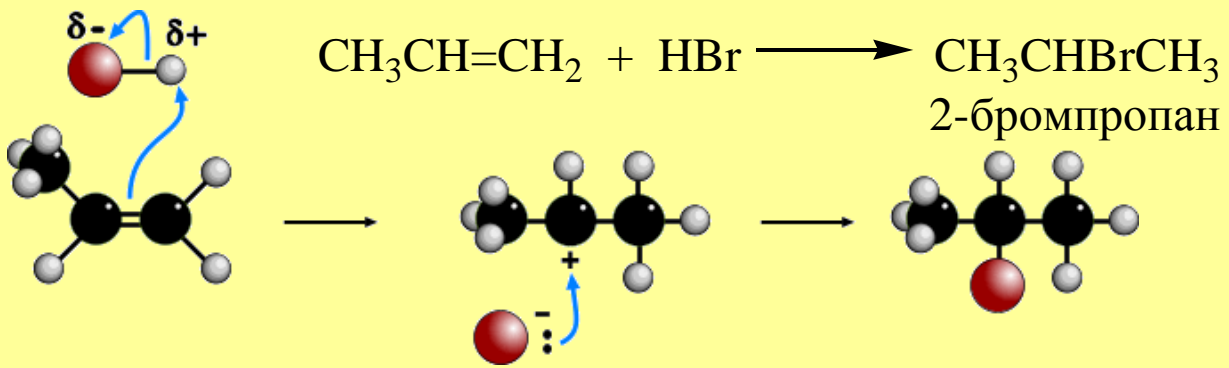
Правило Марковникова

Наблюдения В. В. Марковникова по поводу региоселективности присоединения к алкенам были опубликованы в 1870 году на немецком языке в журнале *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. Однако, ещё долгое время правило Марковникова игнорировалось современниками. Тому было несколько причин. Во-первых, данные о региоселективном присоединении находились в приложении к 26-страничной статье Марковникова, посвящённой изомерным [масляным кислотам](#). Текст статьи характеризуют как путаный, к тому же данные по масляным кислотам уже публиковались Марковниковым двумя годами ранее, поэтому, вероятно, в то время статья имела низкую популярность.

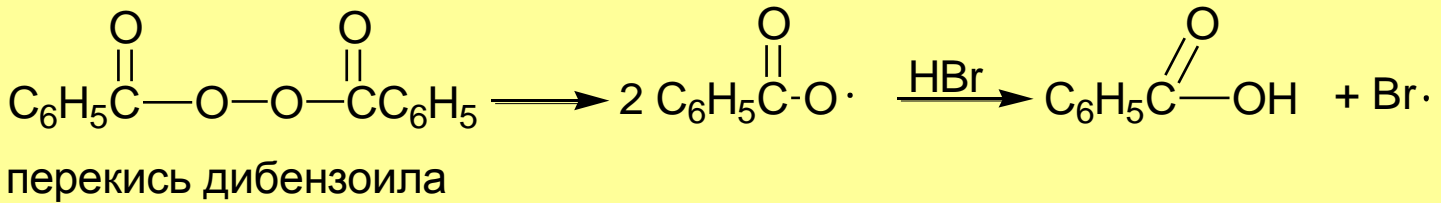
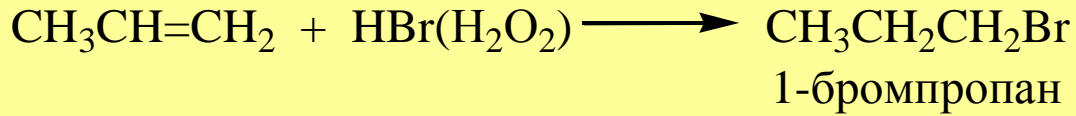
Во-вторых, Марковников позиционировал своё правило как естественное продолжение открытий [А. М. Бутлерова](#), который показал, что при бромировании [алканов](#) наиболее активно замещается атом водорода при третичном атоме углерода



Присоединение галогенводородов к несимметричным алкенам

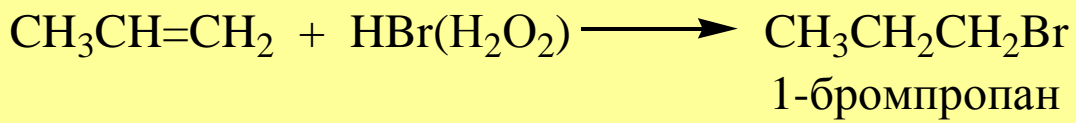


Эффект Хараша

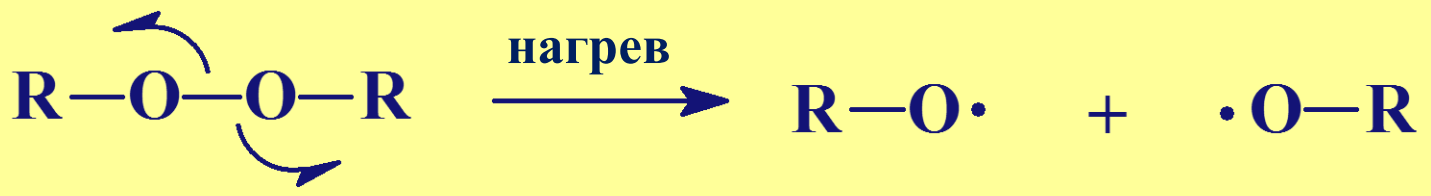


Присоединение галогенводородов к несимметричным алкенам

Эффект Хараша



- Связь O-O в перекисном соединении разрывается с образованием радикалов

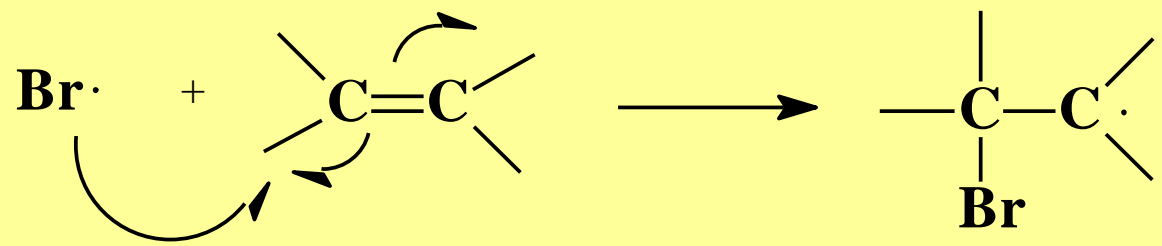


- Радикал отрывает атом водорода от HBr

Электрофил



- Радикал брома присоединяется к алкену по двойной связи

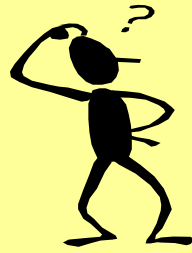
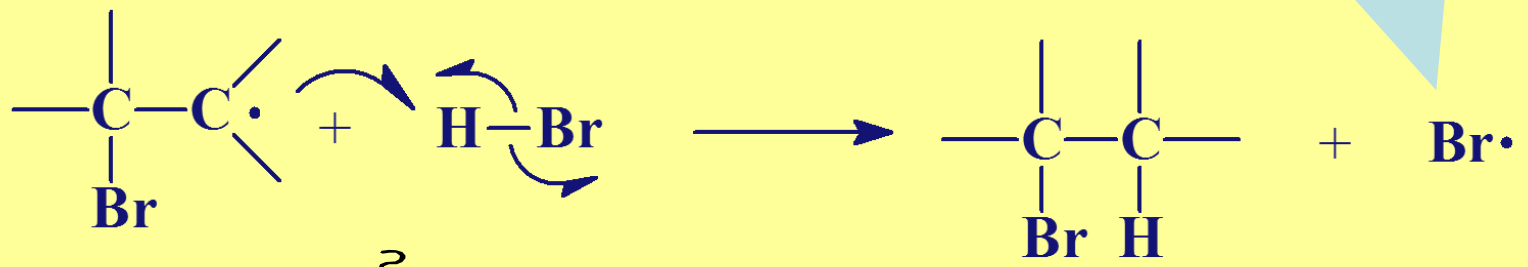


Присоединение галогенводородов к несимметричным алкенам

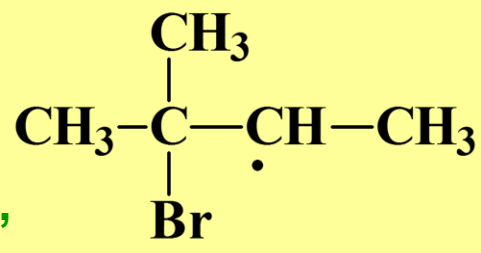
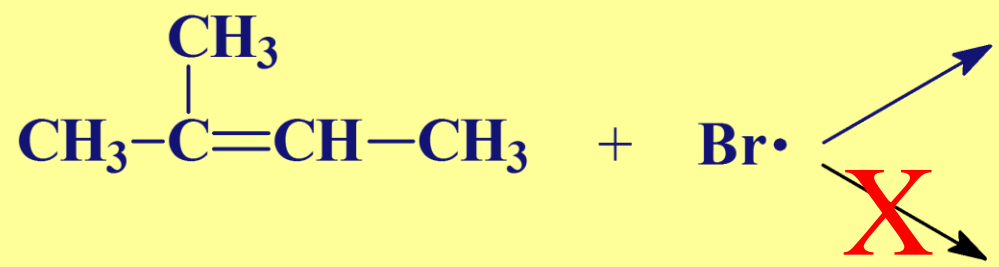
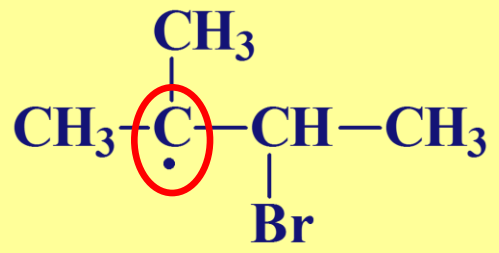
Эффект Хараша

- Hydrogen is abstracted from HBr

Электрофил



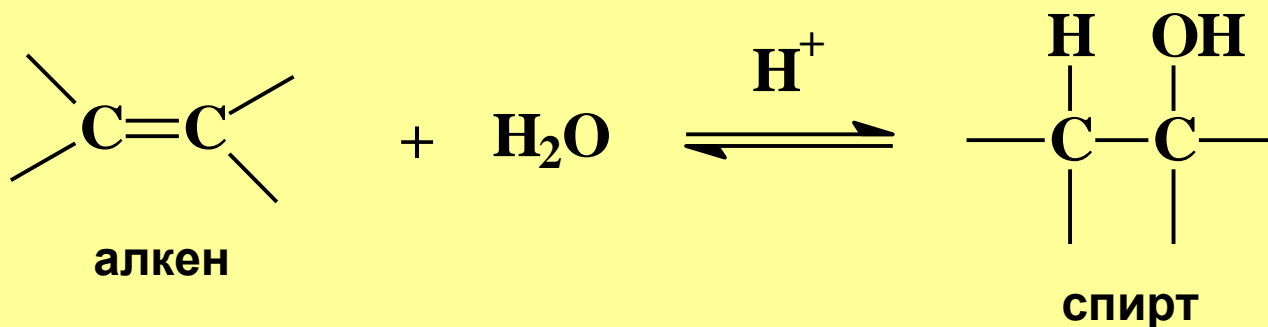
Анти-Марковников



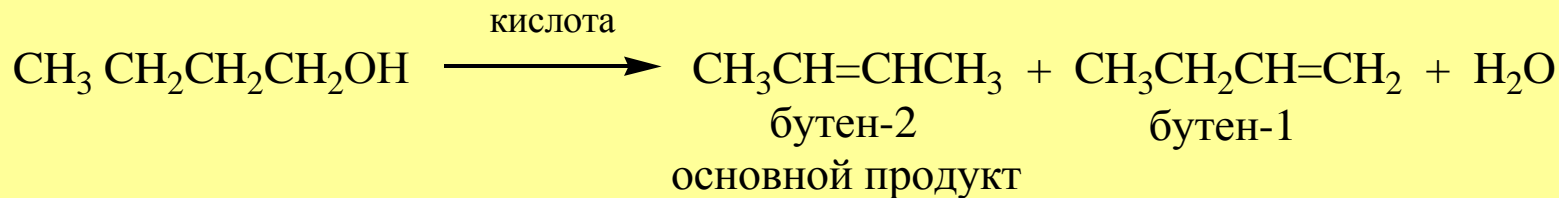
Четвертичный радикал более стабилен, поэтому интермедиат образуется быстрее

Методы получения алкенов

4. Гидратация спиртов



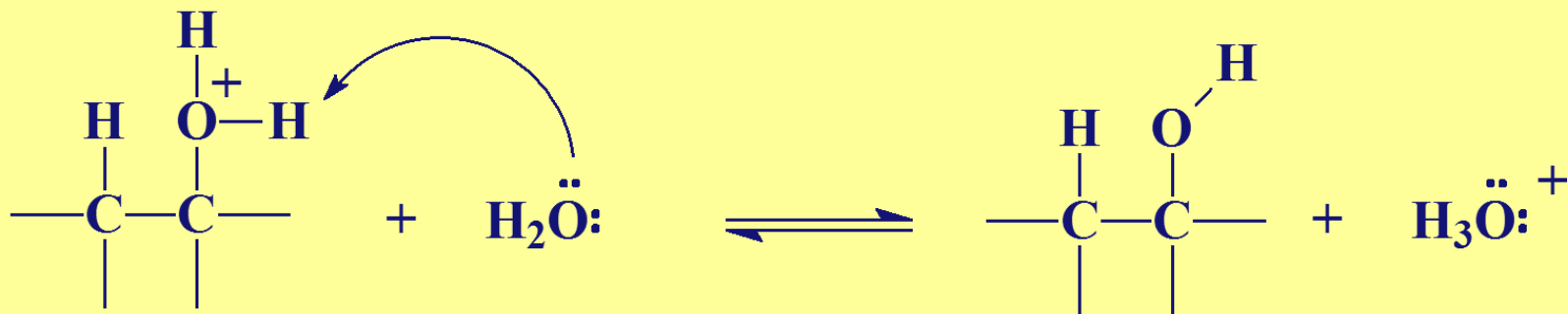
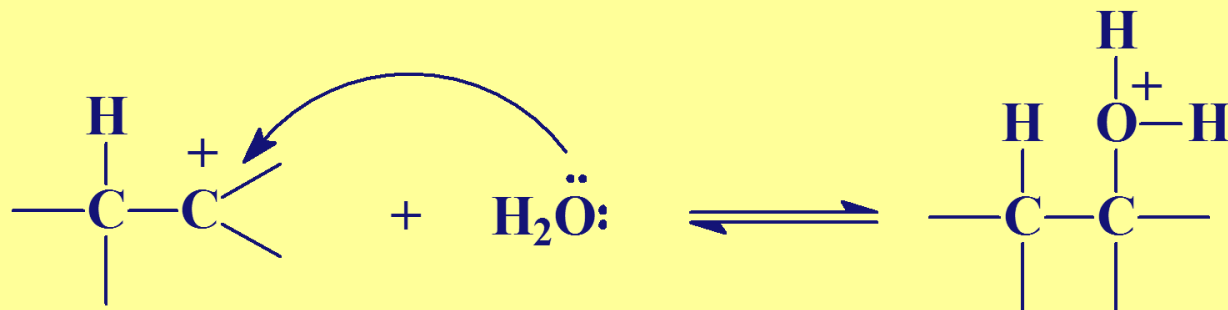
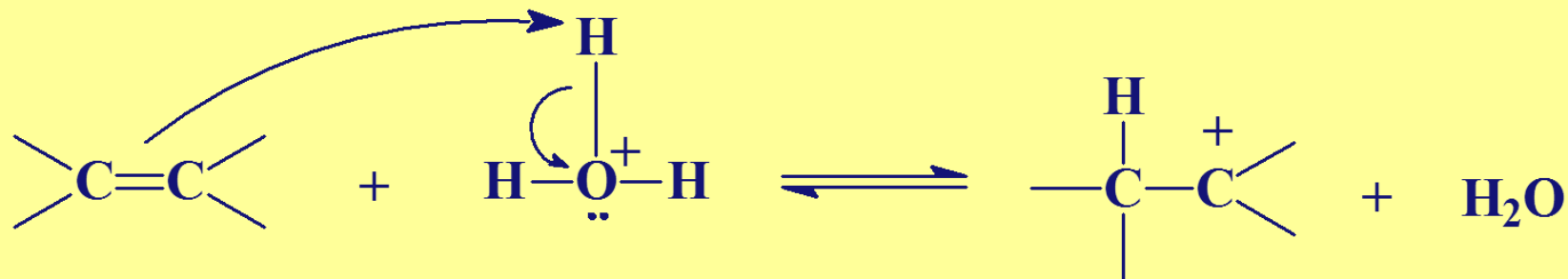
Катализаторы – ZnCl_2 , Al_2O_3 , фосфорная или серная кислоты



Алканы и алкилгалогениды, нерастворимые в H_2SO_4 , можно очистить от алкенов обработкой серной кислотой

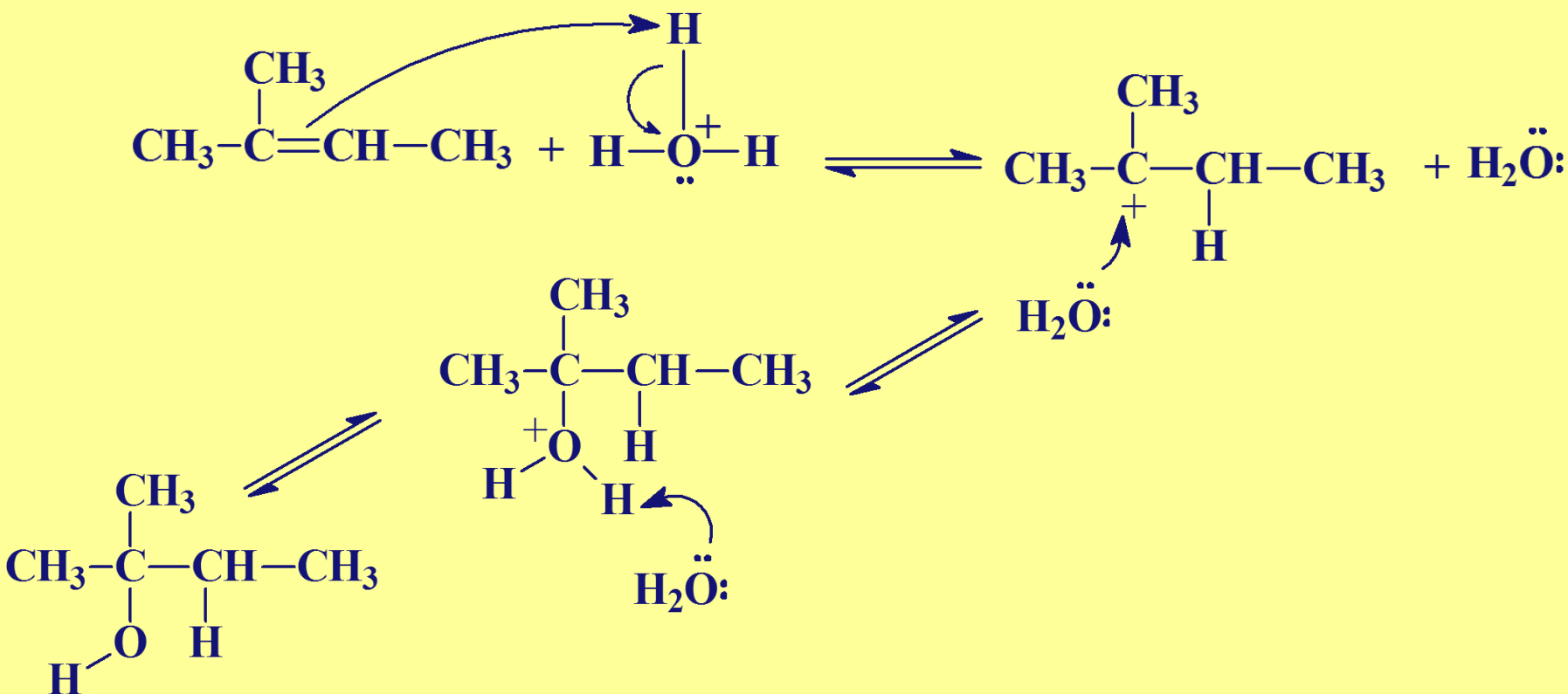
Методы получения алкенов

Механизм дегидратации спиртов



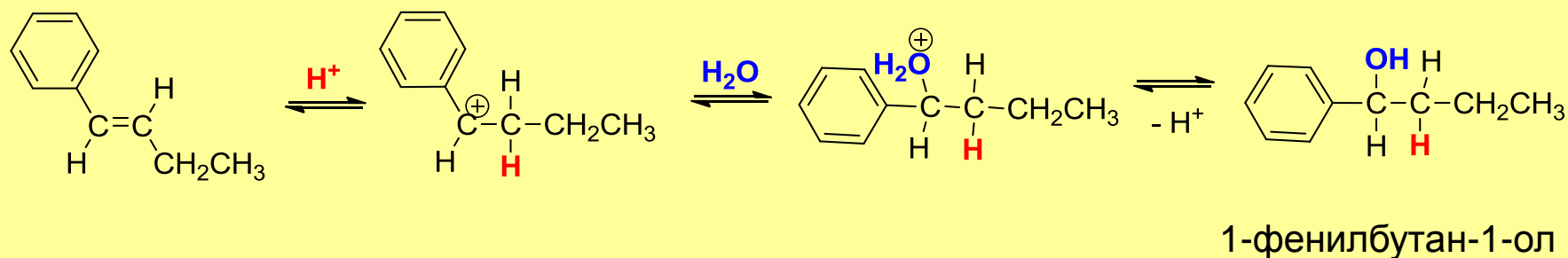
Методы получения алкенов

Механизм дегидратации спиртов



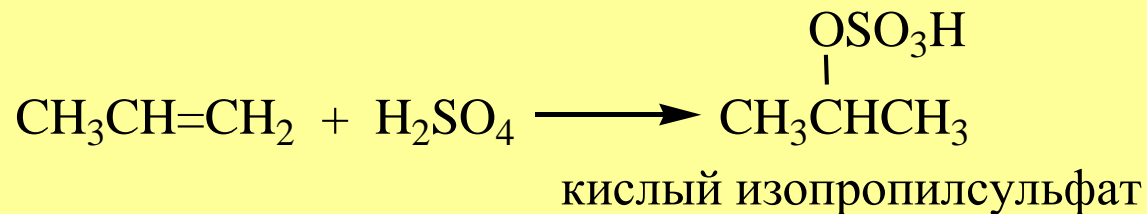
Основные закономерности гидратации алкенов:

1. Кислотный катализ. Присоединение инициируется протоном;
2. Обратимость процесса гидратации;
3. Лимитирующая стадия – образование карбкатиона. Присоединение протона происходит таким с образованием наиболее устойчивого карбкатиона;
4. При образовании карбкатиона могут происходить перегруппировки;
5. Гидратация алкенов приводит к образованию *транс*-продуктов;
6. Только в случае этилена может образовываться первичный спирт.



Реакции присоединения

5. Присоединение серной кислоты



Реакции присоединения

6. Алкилирование алкенов

Катализаторы – H_2SO_4 , HF , AlCl_3 и BF_3

