E-mail: irkrav66@gmail.com

Основы органической химии

Семинар-8. Углеводороды. Алкены

лектор:
проф. Рохин Александр Валерьевич

Алкены

- (этиленовые углеводороды, олефины) - непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь.
- Общая формула ряда алкенов:

$$C_nH_{2n}$$

Простейшие представители

C_2H_4	C_3H_6
$CH_2=CH_2$	$CH_2=CH–CH_3$
этилен (этен)	*пропилен (пропен)*

Этилен

Шаростержневая модель

Масштабная модель (полусферическая)

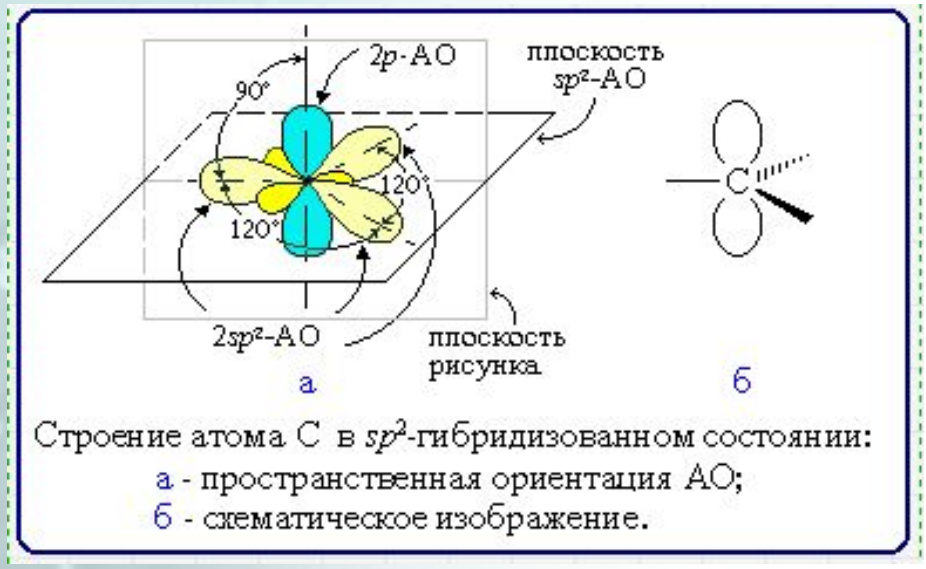
Пропилен

Алкены

- В отличие от предельных углеводородов, алкены содержат двойную связь C=C, которая осуществляется 4-мя общими электронами:
- В образовании такой связи участвуют атомы углерода в sp^2-гибридизованном состоянии

Строение C=C связи

- Каждый из атомовимеет по три $2sp^2$-гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 120°, и одну негибридизованную 2p-орбиталь, расположенную под углом 90° к плоскости гибридных АО:



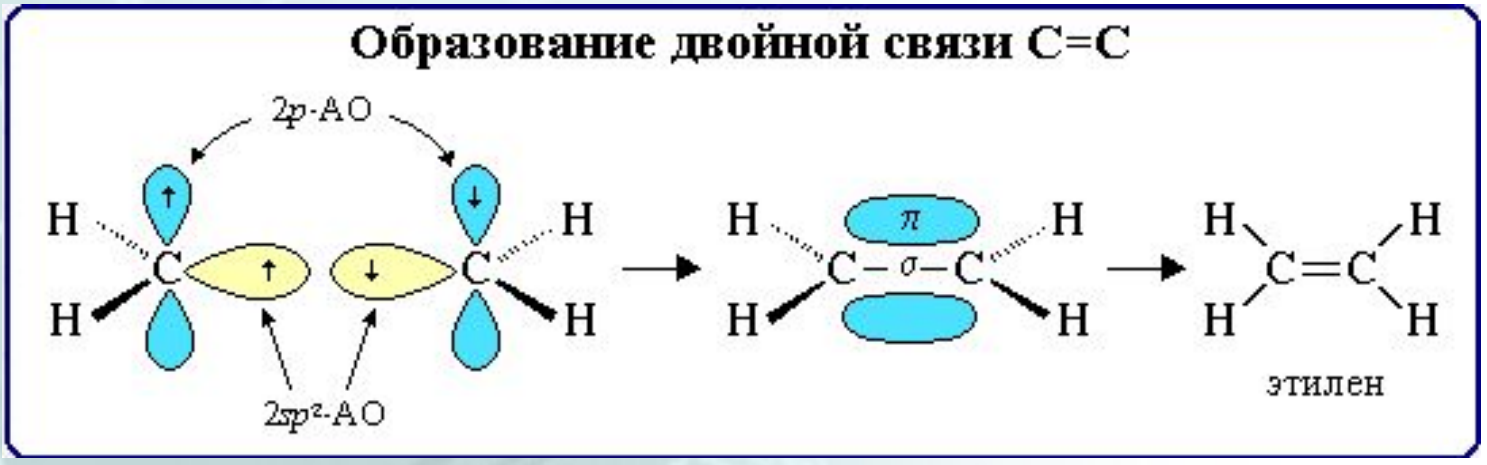
Строение атома C в sp^2-гибридизованном состоянии:
а - пространственная ориентация АО;
б - схематическое изображение.

Строение C=C связи

- Двойная связь является сочетанием σ- и π-связей (хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность).
- σ-Связь возникает при осевом перекрывании sp^2-гибридных орбиталей,
- π -связь – при боковом перекрывании p-орбиталей соседних sp^2-гибридизованных атомов углерода.

Строение C=C связи

- Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой:

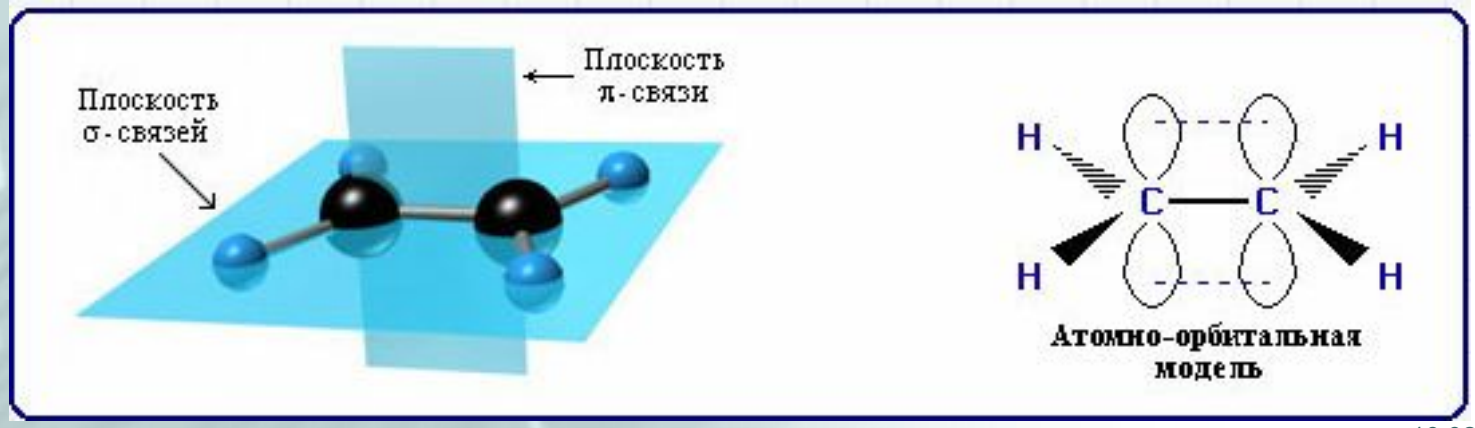


C=C σ–связь (перекрывание АО $2sp^2-2sp^2$) и π–связь ($2p_z-2p_z$);

C–H σ–связь (перекрывание $2sp^2$–АО углерода и 1s–АО водорода).

Строение C=C связи

- σ-Связи, образуемые sp^2-гибридными орбиталями, находятся в одной плоскости под углом 120°.
- Поэтому молекула этилена имеет плоское строение :



Номенклатура алкенов

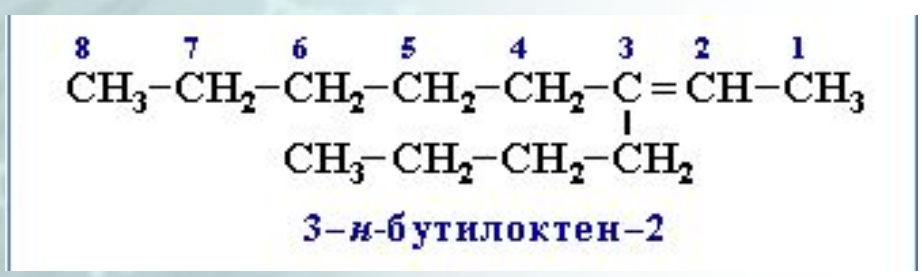
- названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (путем замены суффикса *–ан* на *–ен*:
- 2 атома С → этан → этен;
  3 атома С →пропан → пропен
- Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь.

Номенклатура алкенов

- названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (путем замены суффикса *–ан* на *–ен*:
- 2 атома С → этан → этен;
  3 атома С →пропан → пропен
- Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь.

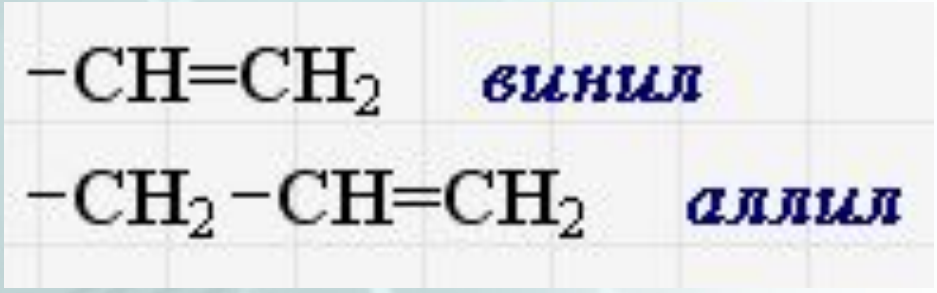
Номенклатура алкенов

- Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи.
- Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса –ен.
- Например:



Номенклатура алкенов

- В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкенов:



Номенклатура алкенов

Назовите следующие алкены:

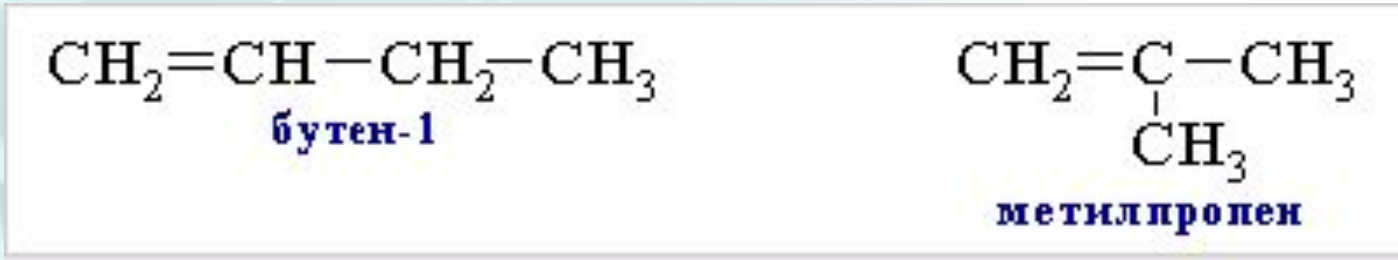
- $CH_2{=}CH_2$
- $CH_3{-}CH{=}CH_2$
- $CH_3{-}CH_3{-}CH{=}CH_2$
- $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$
- $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$
- $CH_3{-}CH{=}CH_2$

  $\quad\quad\quad |$

  $\quad\quad CH_3$

Структурная изомерия алкенов

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):

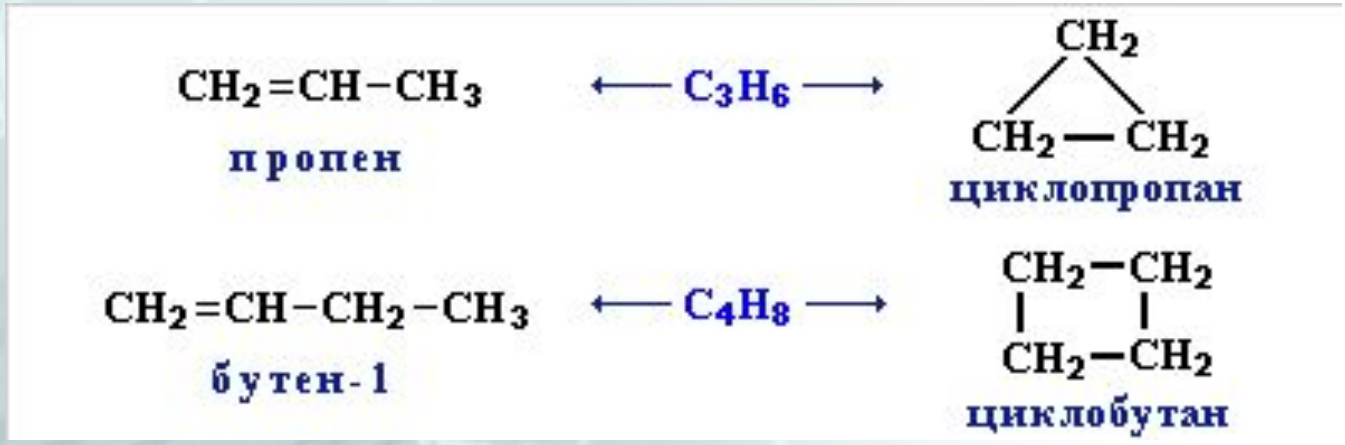


Структурная изомерия алкенов

2. Изомерия положения двойной связи (начиная с C_4H_8) :

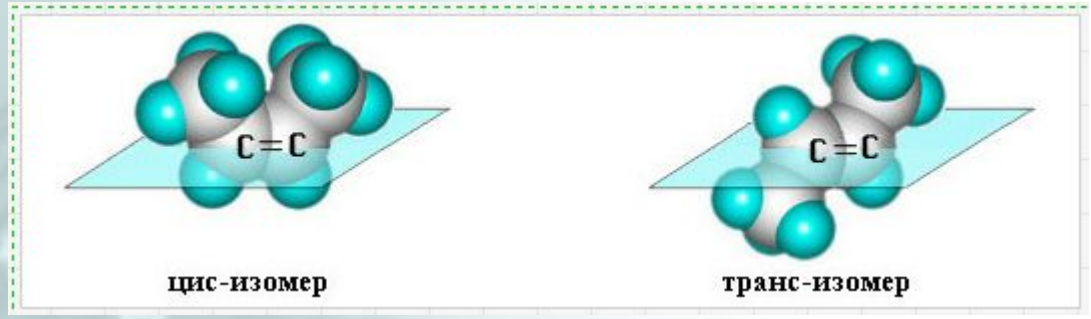
Структурная изомерия алкенов

3. Межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C_3H_6 :



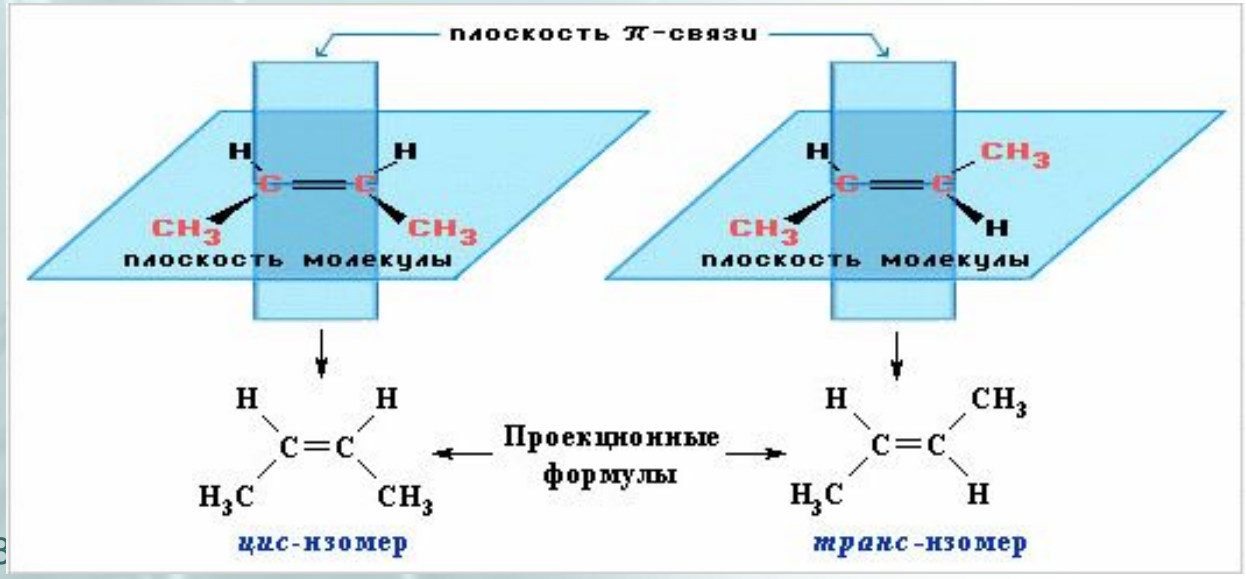
Пространственная изомерия алкенов

- Вследствие жесткой закрепленности атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется.
- Но становится возможной *цис-транс-изомерия:*



Пространственная изомерия алкенов

- в молекуле $CH_3–CH=CH–CH_3$ группы CH_3 могут находиться либо по одну сторону от двойной связи в *цис*-изомере, либо по разные стороны в *транс*-изомере:



Свойства алкенов

Физические свойства алкенов изменяются в гомологическом ряду:

- от C_2H_4 до C_4H_8 – газы,
- начиная с C_5H_{10} – жидкости,
- с $C_{18}H_{36}$ – твердые вещества.
- Алкены практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях

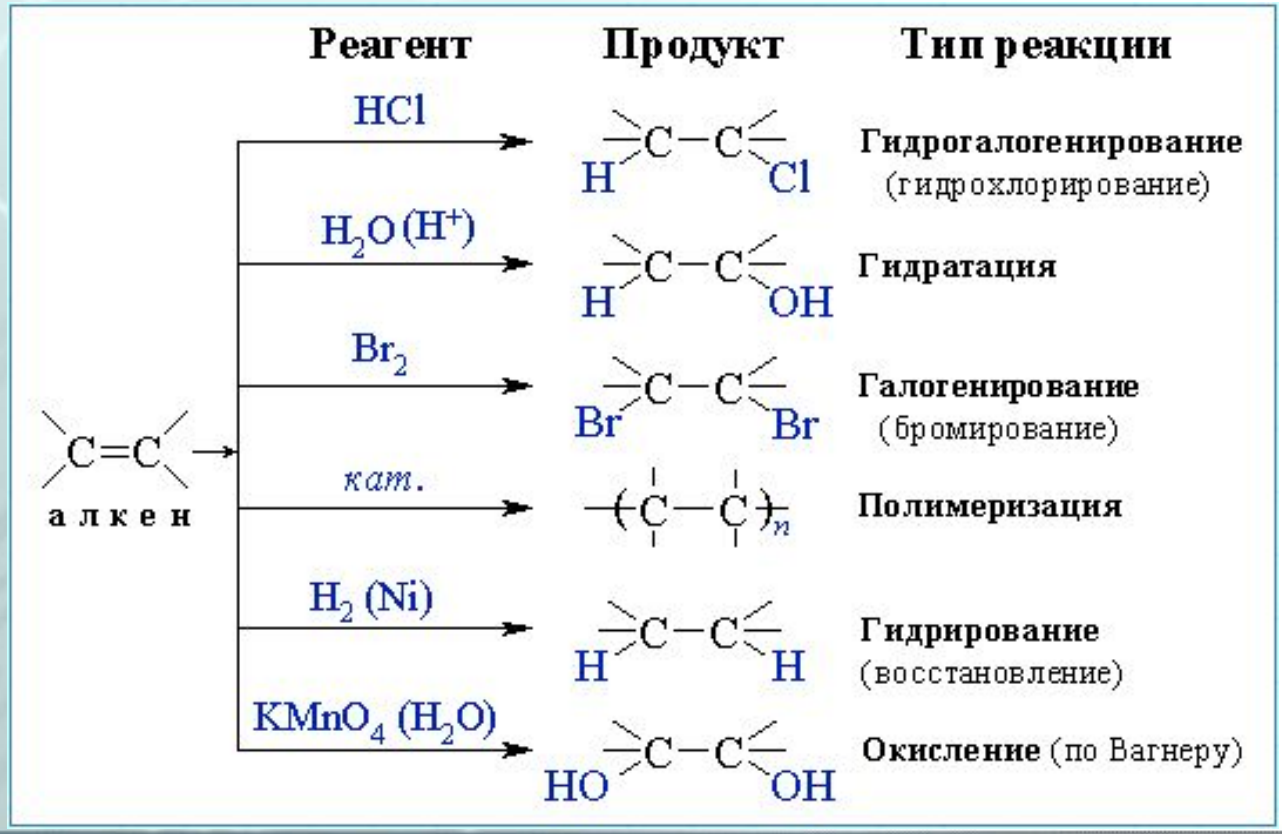
Свойства алкенов

Химические свойства алкенов определяются строением и свойствами двойной связи C=C, которая значительно активнее других связей в молекулах этих соединений.

Алкены химически более активны, чем алканы.

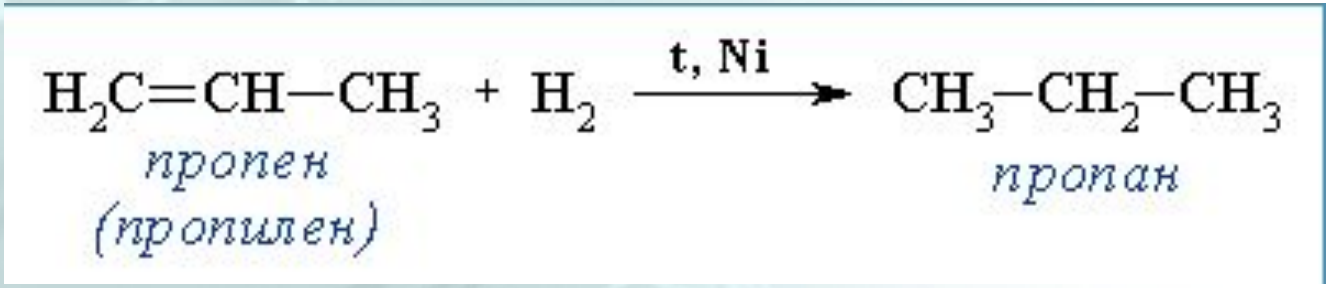
Реакции присоединения

- Алкены вступают в реакции с различными соединениями:



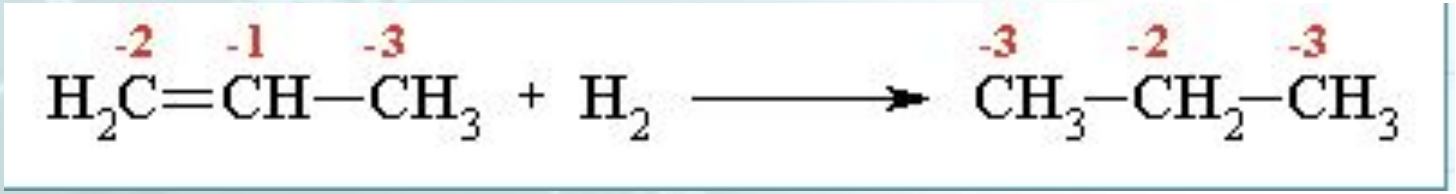
Гидрирование (присоединение водорода)

- Алкены взаимодействуют с водородом при нагревании в присутствии металлов Pt, Pd или Ni:



Гидрирование (присоединение водорода)

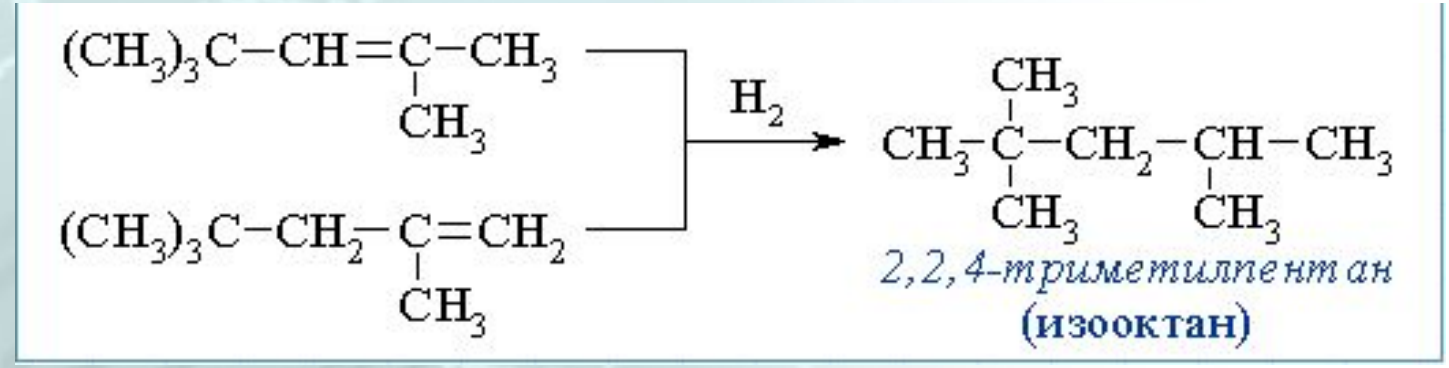
- Присоединение водорода к атомам углерода в алкенах приводит к понижению степени их окисления:



- Поэтому гидрирование алкенов относят к реакциям восстановления.

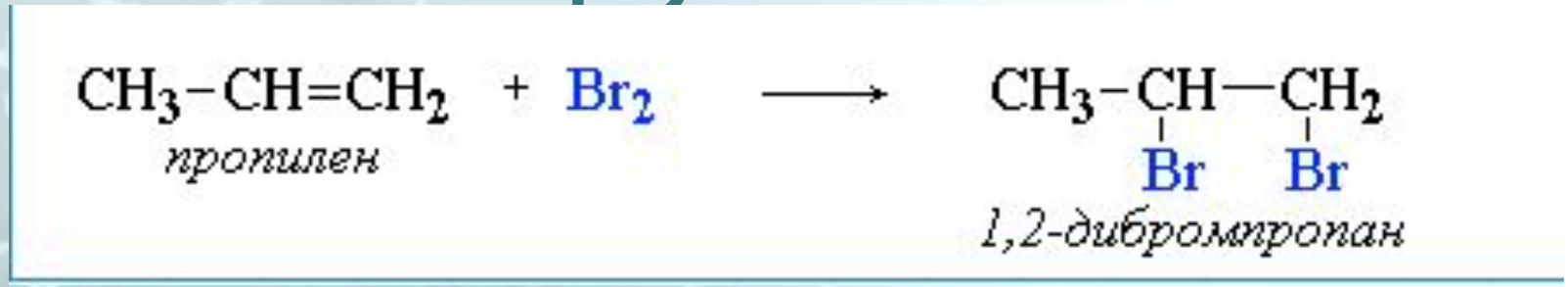
Гидрирование (присоединение водорода)

- Эта реакция используется в промышленности для получения высокооктанового топлива:



Галогенирование (присоединение галогенов)

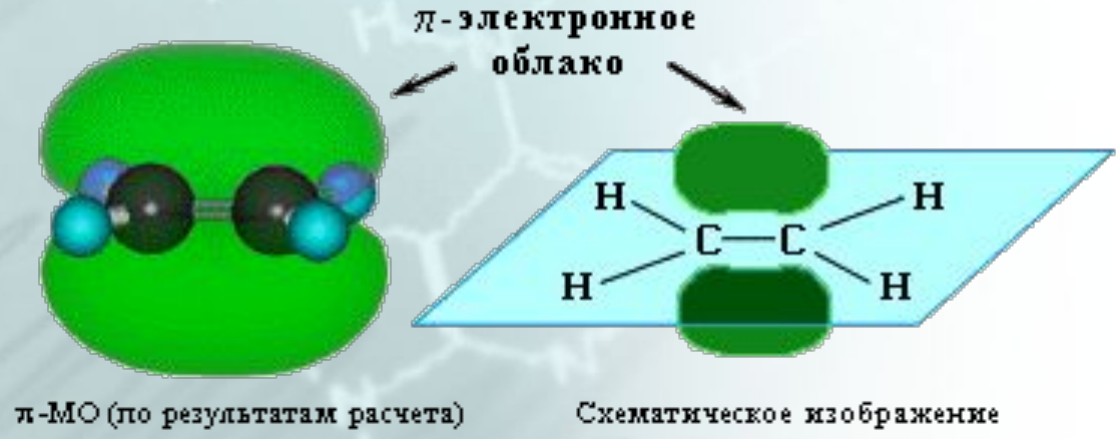
- Присоединение галогенов по двойной связи C=C происходит легко в обычных условиях (при комнатной температуре, без катализатора):



- Эти реакции протекают по механизму **электрофильного** присоединения

Механизм электрофильного присоединения галогена к алкенам

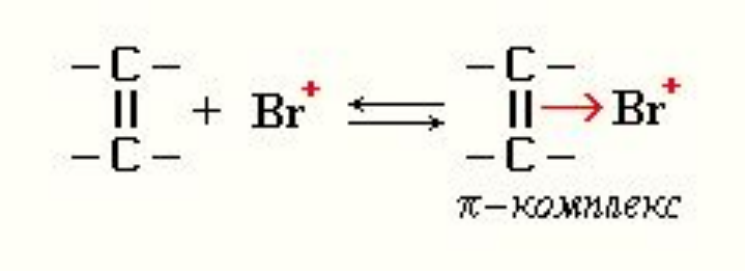
- Электрофильные ("любящие электроны") реагенты, это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне (H^+, CH_3^+, Br^+, Cl^+, NO_2^+, $AlCl_3$ и т.п.) :



π-МО (по результатам расчета) Схематическое изображение

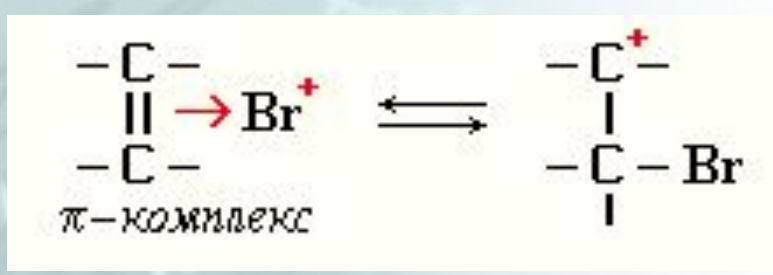
Механизм электрофильного присоединения галогена к алкенам

- Механизм присоединения протекает в три стадии:
- *Стадия 1*: образование π-комплекса. р-Электронное облако двойной связи C=C взаимодействует с электрофилом, например, с **катионом брома** (Br^+):



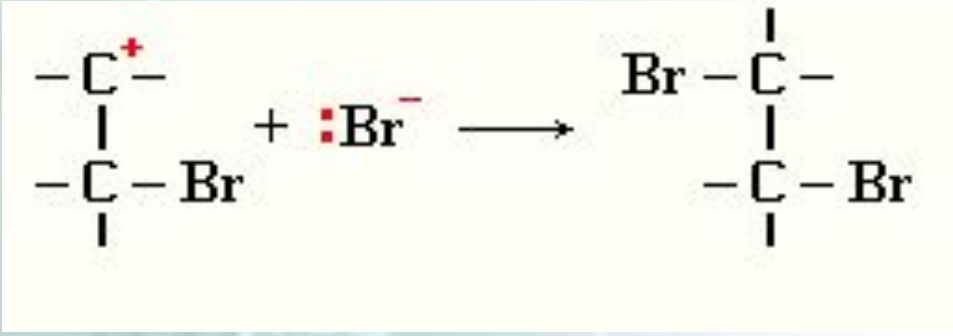
Механизм электрофильного присоединения галогена к алкенам

- *Стадия 2* (лимитирующая): образование карбокатиона. Электрофил (Br^+) присоединяется к одному из атомов углерода за счет электронной пары π-связи.
- На втором углеродном атоме, лишенном связывающих р-электронов, появляется положительный заряд:



Механизм электрофильного присоединения галогена к алкенам

- *Стадия 3*: взаимодействие карбокатиона с анионом Br^-, образовавшемся при диссоциации HBr (или Br_2), которое приводит к продукту реакции:



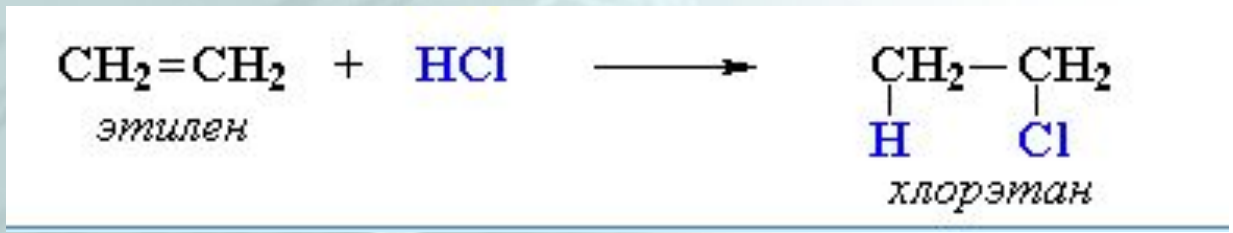
Механизм электрофильного присоединения галогена к алкенам)

- Изменение энергии на различных стадиях реакции:

I, II, III - переходные состояния стадий 1, 2 и 3

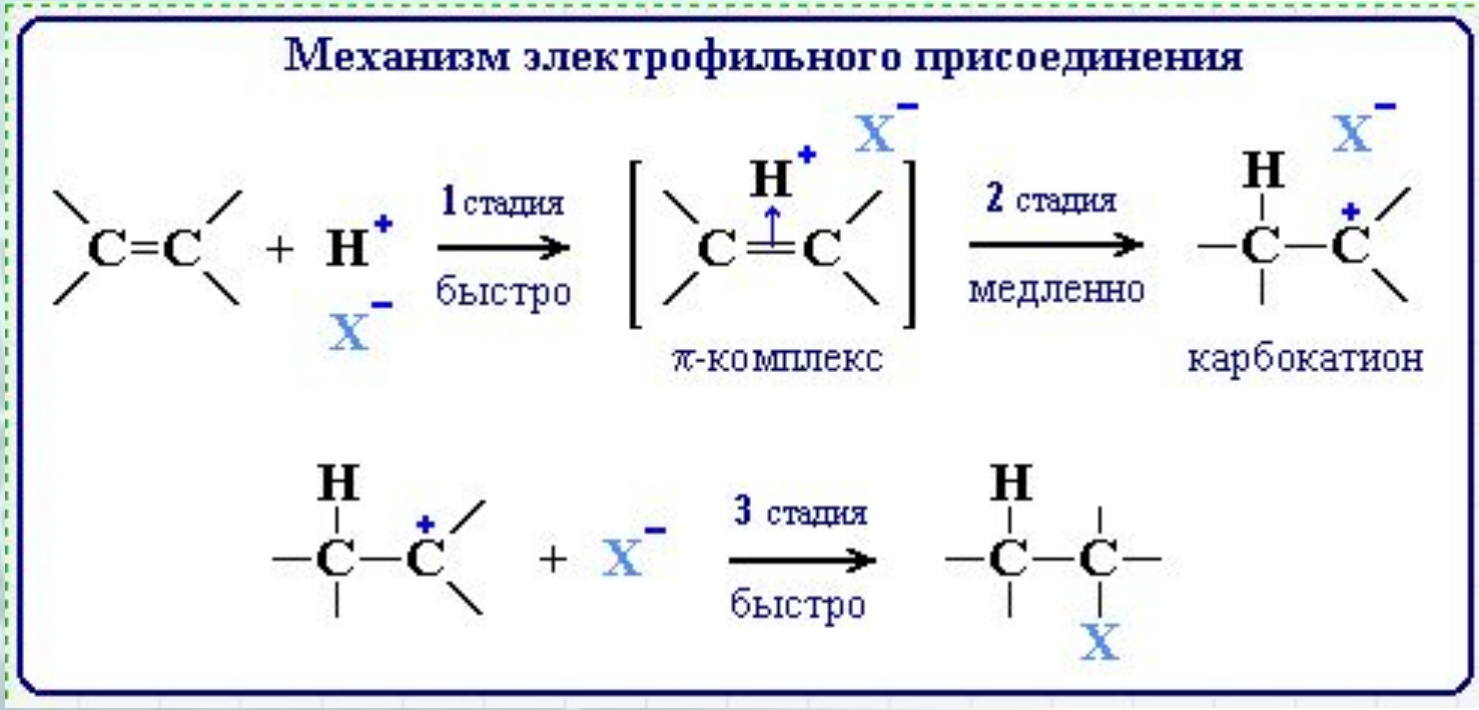
Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

- Реакция идет по механизму электрофильного присоединения с гетеролитическим разрывом связей.
- Электрофилом является протон H^+ в составе молекулы галогеноводорода HX (X - галоген):



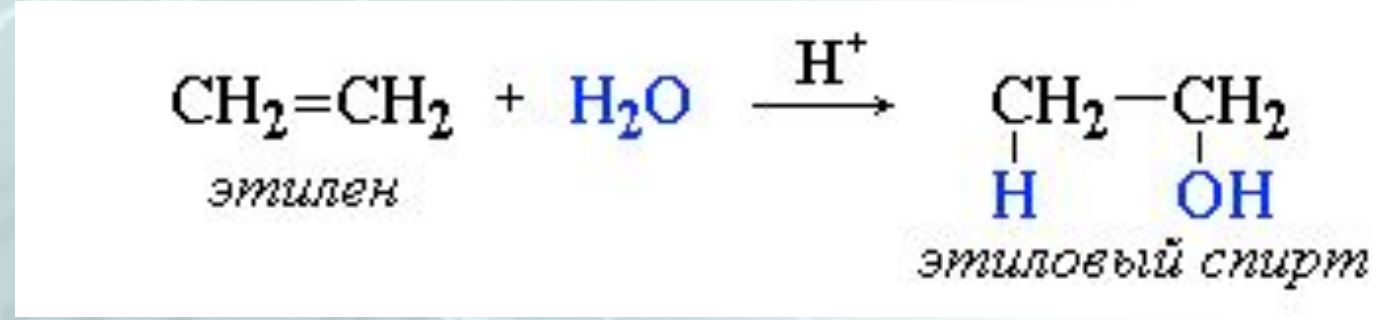
Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

- Механизм реакции протекает в три стадии:



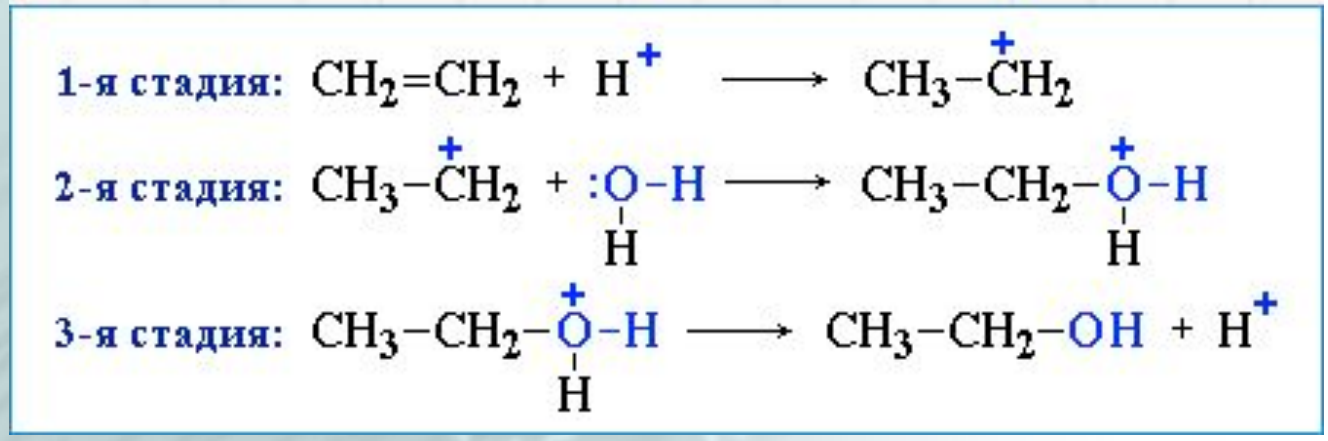
Гидратация (присоединение воды)

- Гидратация происходит в присутствии минеральных кислот по механизму электрофильного присоединения:



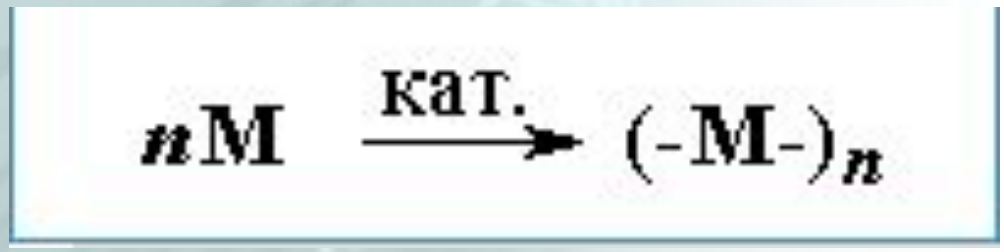
Гидратация (присоединение воды)

- Реакция происходит в присутствии минеральных кислот (донора H^+) по механизму электрофильного присоединения:



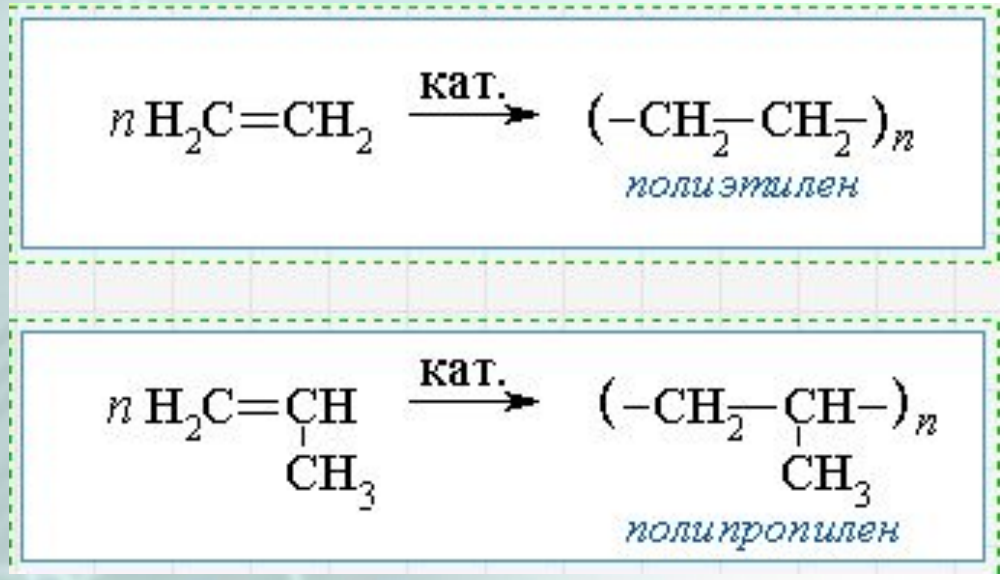
Полимеризация алкенов

- 1. *Полимеризация* – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) по схеме:



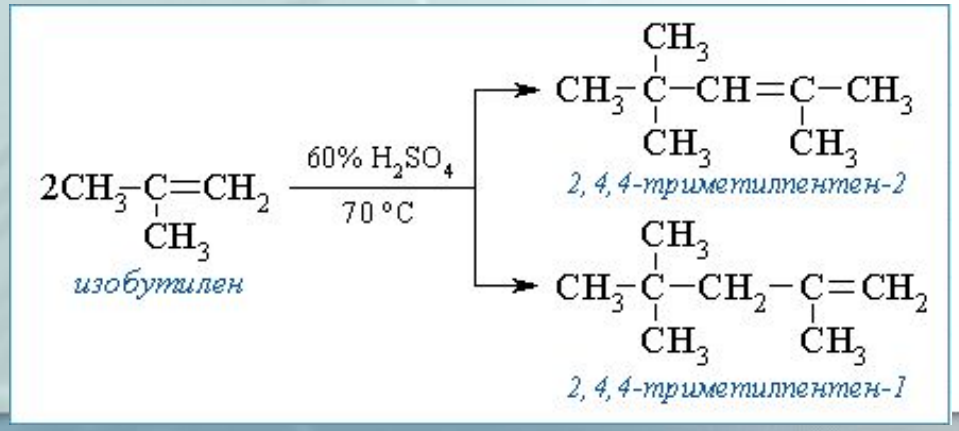
Полимеризация алкенов

- Число *n* называется степенью полимеризации. Реакции полимеризации алкенов идут в результате присоединения по кратным связям:



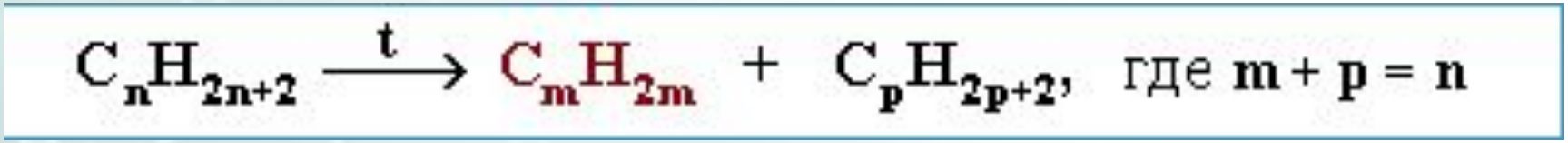
Полимеризация алкенов

- 2. *Димеризация* алкенов – образование димера в результате реакции присоединения.
- В присутствии минеральной кислоты (донора протона H^+) происходит присоединение протона по двойной связи:

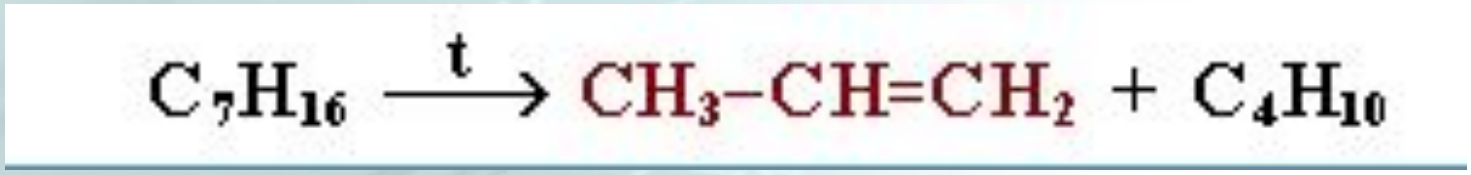


Получение алкенов

- I. Крекинг алканов:



- например:

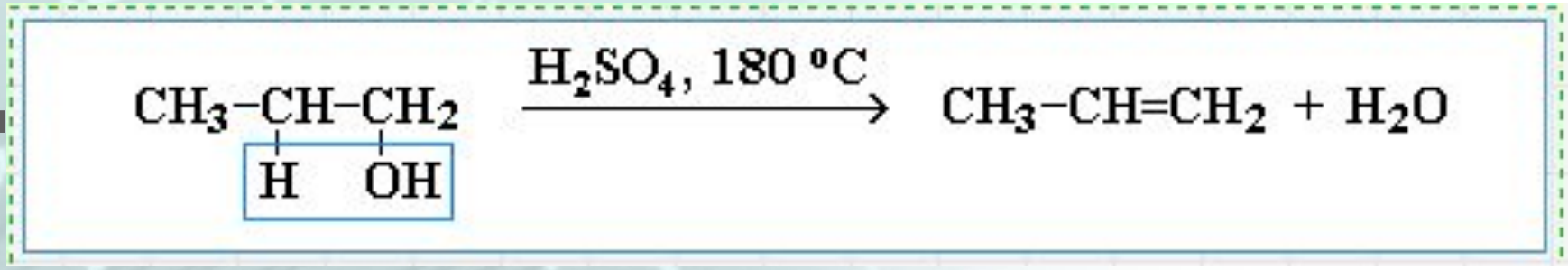


Получение алкенов

- II. Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π-связи двух типов:
  - дегидратация
  - дегидрогалогенирование
-

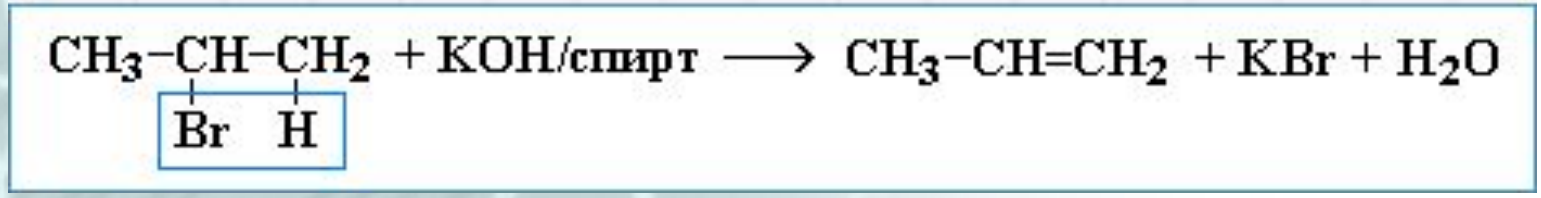
Получение алкенов

- II. Отщепление :
  - дегидратация (при температуре менее 150°С в присутствии водоотнимающих реагентов)



Получение алкенов

- II. Отщепление :
  - Дегидрогалогенирование (Дегидрогалогенирование моногалогеналканов при действии спиртового раствора щелочи)

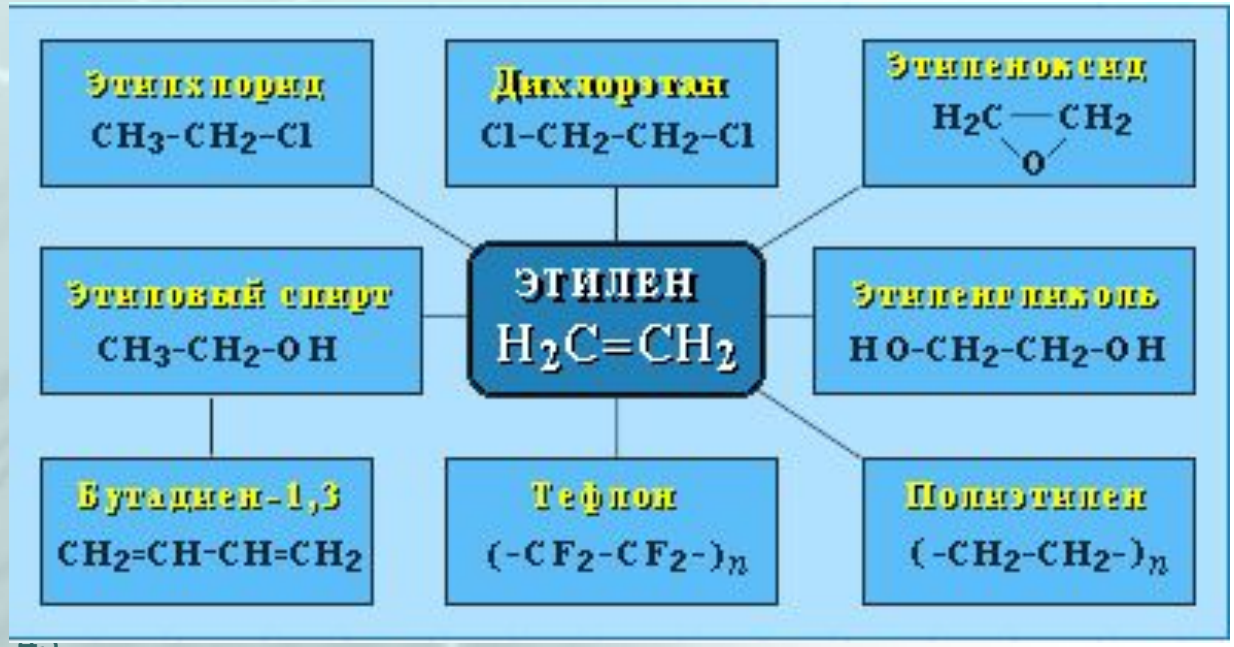


Применение алкенов

- Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ

Применение алкенов

- *Этилен* (этен) $H_2C=CH_2$ используется для получения многих органических соединений.

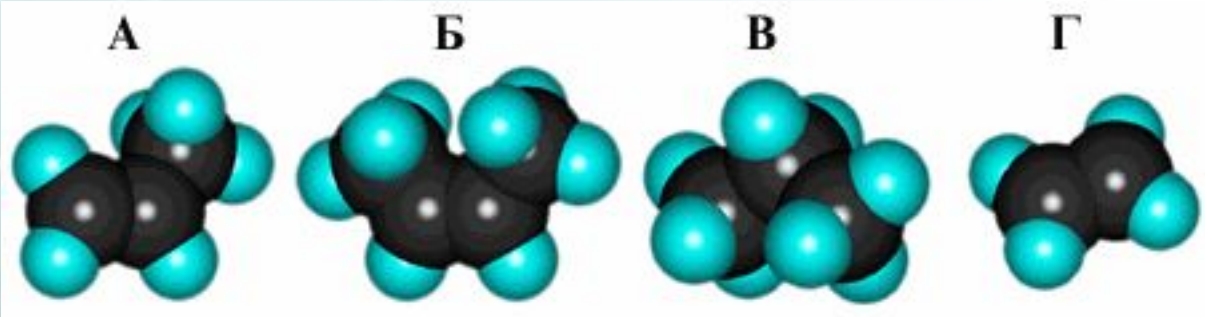


Применение алкенов

- *Пропилен* (пропен) $H_2C=CH_2-CH_3$ и *бутилены* (бутен-1 и бутен-2) используются для получения спиртов и полимеров.
- *Изобутилен* (2-метилпропен) $H_2C=C(CH_3)_2$ применяется в производстве синтетического каучука.

1.Контрольная работа

1. Какие модели соответствуют молекулам алкенов?



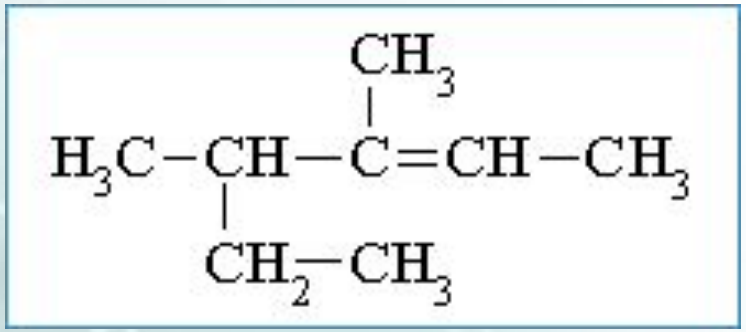
2. Контрольная работа

Дайте названия следующих алкенов, полученных из алканов:

- пропан
- декан
- октан
- этан
- пентан
- гексан

3.Контрольная работа

Назовите соединение:



Ответ 1: 3-метил-4-этилпентен-2

Ответ 2: 3-метил-2-этилпентен-3

Ответ 3: 3,4-диметилгексен-2

Ответ 4: 2-этил-3-метилпентен-2

4. Контрольная работа

Сколько изомерных алкенов соответствует формуле C_4H_8 ?

Ответ 1: изомеров нет
Ответ 2: два
Ответ 3: три
Ответ 4: четыре

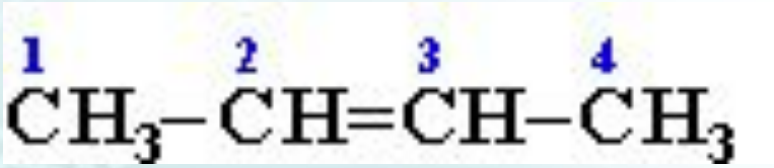
5. Контрольная работа

Двойная связь является сочетанием . . .

Ответ 1: двух σ-связей
Ответ 2: двух π-связей
Ответ 3: одной σ-связи и одной π-связи
Ответ 4: ионной связи и ковалентной связи

6. Контрольная работа

Какова гибридизация атомов углерода в молекуле алкена:



Ответ 1: 1 и 4 – sp^2, 2 и 3 – sp^3
Ответ 2: 1 и 4 – sp^3, 2 и 3 – sp^2
Ответ 3: 1 и 4 – sp^3, 2 и 3 – sp
Ответ 4: 1 и 4 – не гибридизованы, 2 и 3 – sp^2

7. Контрольная работа

Наиболее характерными реакциями алкенов являются:

Ответ 1: реакции замещения
Ответ 2: реакции присоединения
Ответ 3: реакции разложения