

# Классификация

## НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

**АЛКЕНЫ**



**АЛКАДИЕНЫ**



**АЛКИНЫ**



**ДИЕНЫ С  
ИЗОЛИРОВАННЫМИ  
СВЯЗЯМИ**

**АЛЛЕНЬ**

**ДИЕНЫ С  
СОПРЯЖЕННЫМИ  
СВЯЗЯМИ**

# Алкены

Алкены (олефины, непредельные или ненасыщенные УВ) – углеводороды, которые содержат в молекуле **одну двойную** C=C связь.



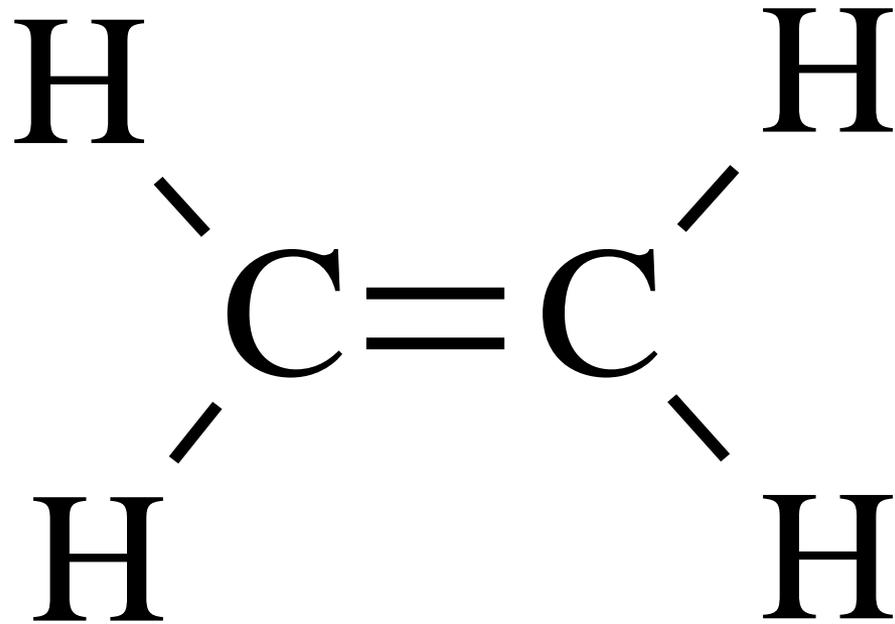
В природе распространены редко ввиду высокой реакционной способности: низшие – входят в состав нефтяного газа; высшие – в состав нефти.

Алкены входят в состав феромонов, которые в малых количествах влияют на поведение насекомых. Алкены с сопряженными двойными связями содержатся в эфирных маслах терпеновых УВ, в виде красящих веществ – в помидорах, моркови, подсолнухе.

# Алкены

---

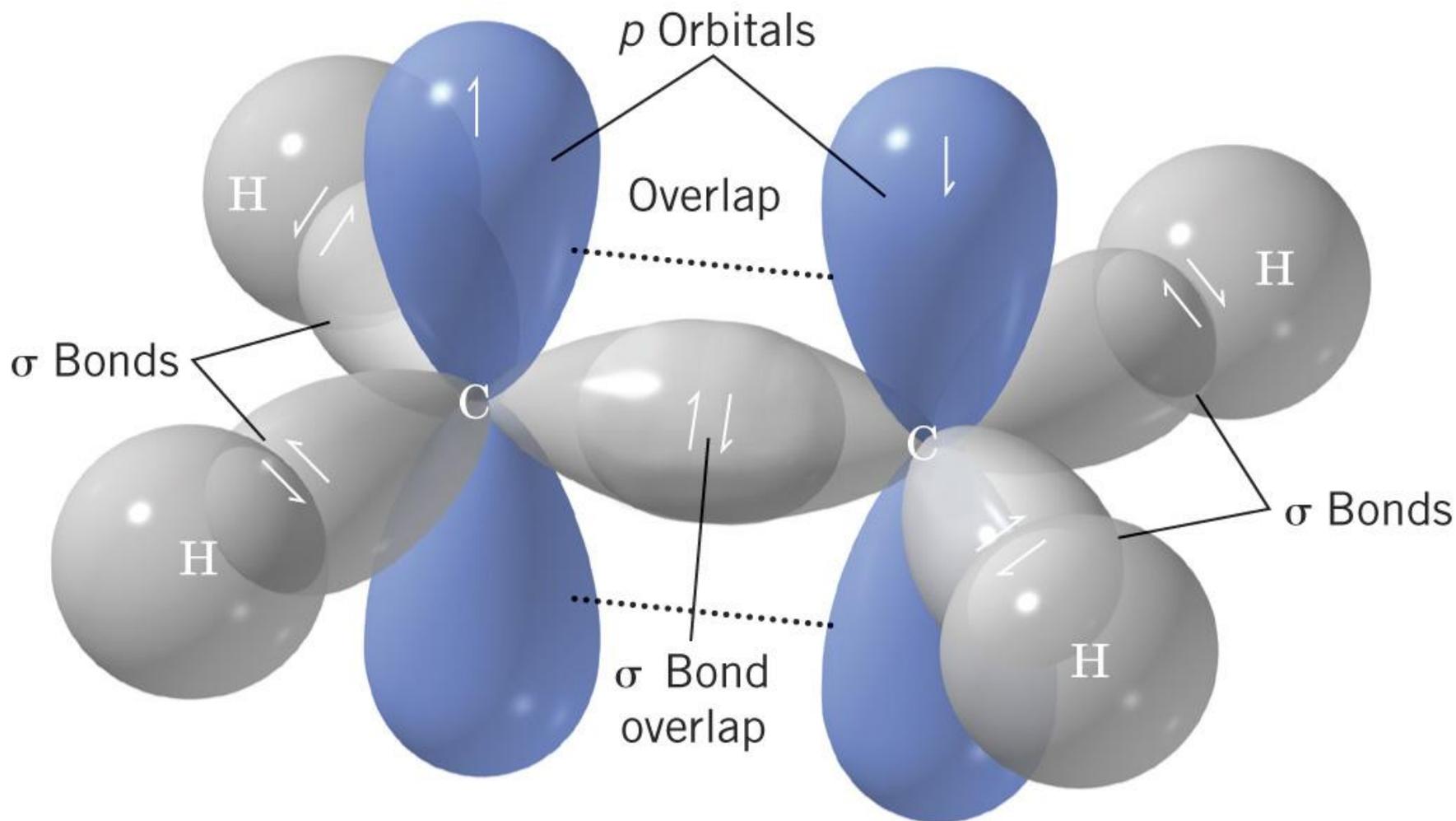
## Электронное строение



**ЭТИЛЕН**

# Алкены

## Электронное строение

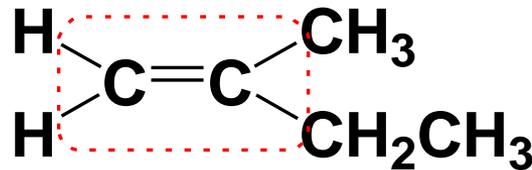
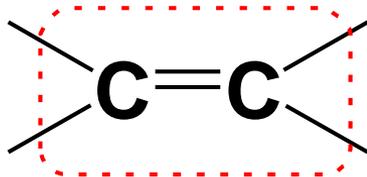


# Номенклатура.

Тривиальная: этилен, пропилен, бутилен

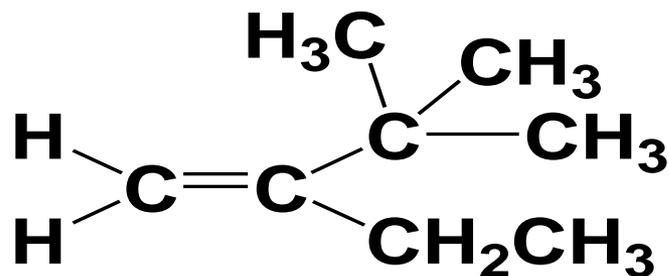


Рациональная: рассматривают как производные этилена



# Систематическая номенклатура ИЮПАК

- выбирают главную цепь, включающую двойную связь (даже если цепь не самая длинная);
- нумеруют так, чтобы атом углерода при кратной связи получил наименьший номер;
- указывают цифрой положение кратной связи и в названии основы суффикс **-ан** меняют на **-ен**.

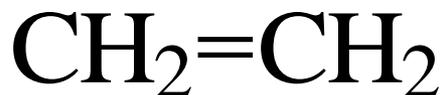


# Алкены

---

## Номенклатура

1) в алкенах с неразветвленной цепью нумерацию производят с того конца, ближе к которому находится двойная связь. В названии алкана, соответствующего этой родоначальной структуре, суффикс **-ан** заменяется на **-ен**.



**этилен**



**пропилен**

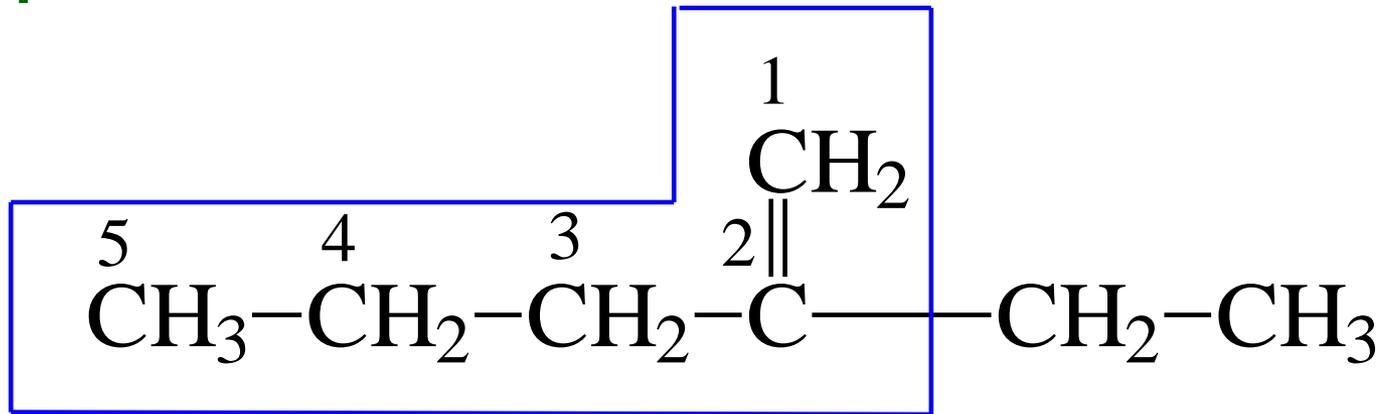


**гексен-2**

# Алкены

## Номенклатура

2) в случае разветвления главной считается цепь, включающая двойную связь, даже если эта цепь и не является самой длинной. Нумерация производится таким образом, чтобы атом углерода, от которого начинается двойная связь, получил наименьший номер



**2-этилпентен-1**

# Алкены

---

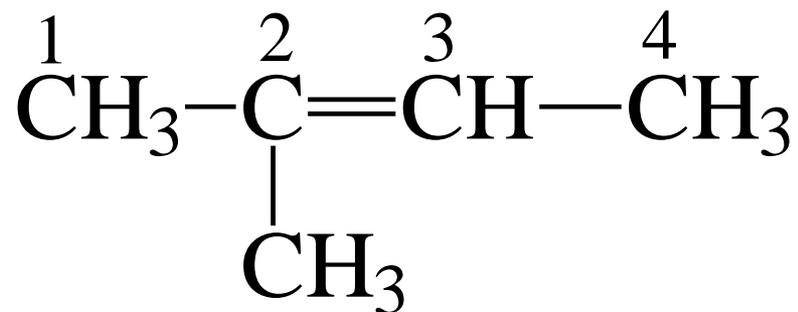
## Номенклатура

3) Углеводородные заместители обозначаются префиксом. Положение их указывается цифрой, соответствующей номеру того атома углерода, у которого находится заместитель. Заместители перечисляются в алфавитном порядке. В случае нескольких одинаковых углеводородных заместителей перед их названием ставится умножительная приставка **ди-**, **три-** и т. д.

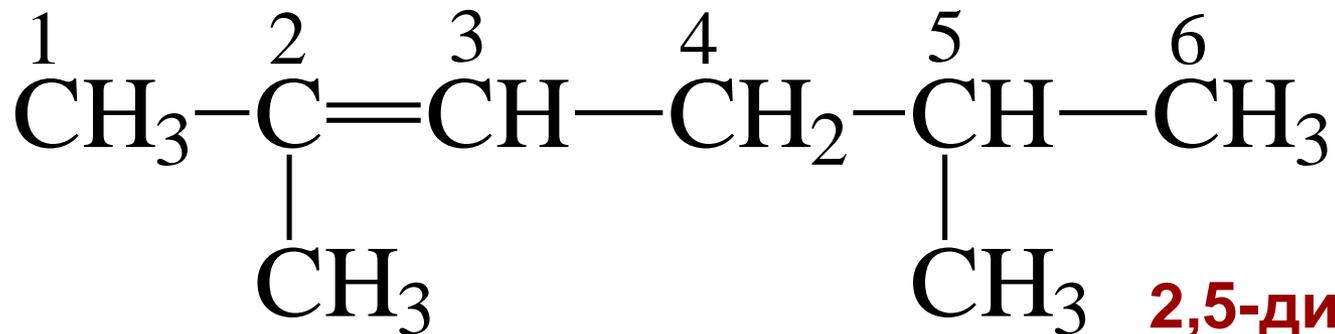
# Алкены

---

## Номенклатура



**2-метилбутен-2**



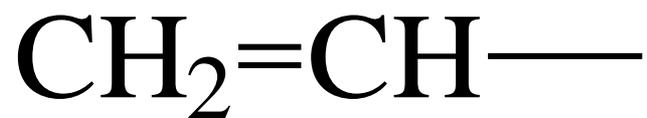
**2,5-диметилгексен-2**

# Алкены

---

---

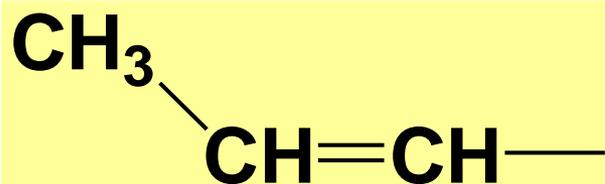
## Номенклатура



**этилен**  
**(винил)**



**2-пропенил**  
**(аллил)**

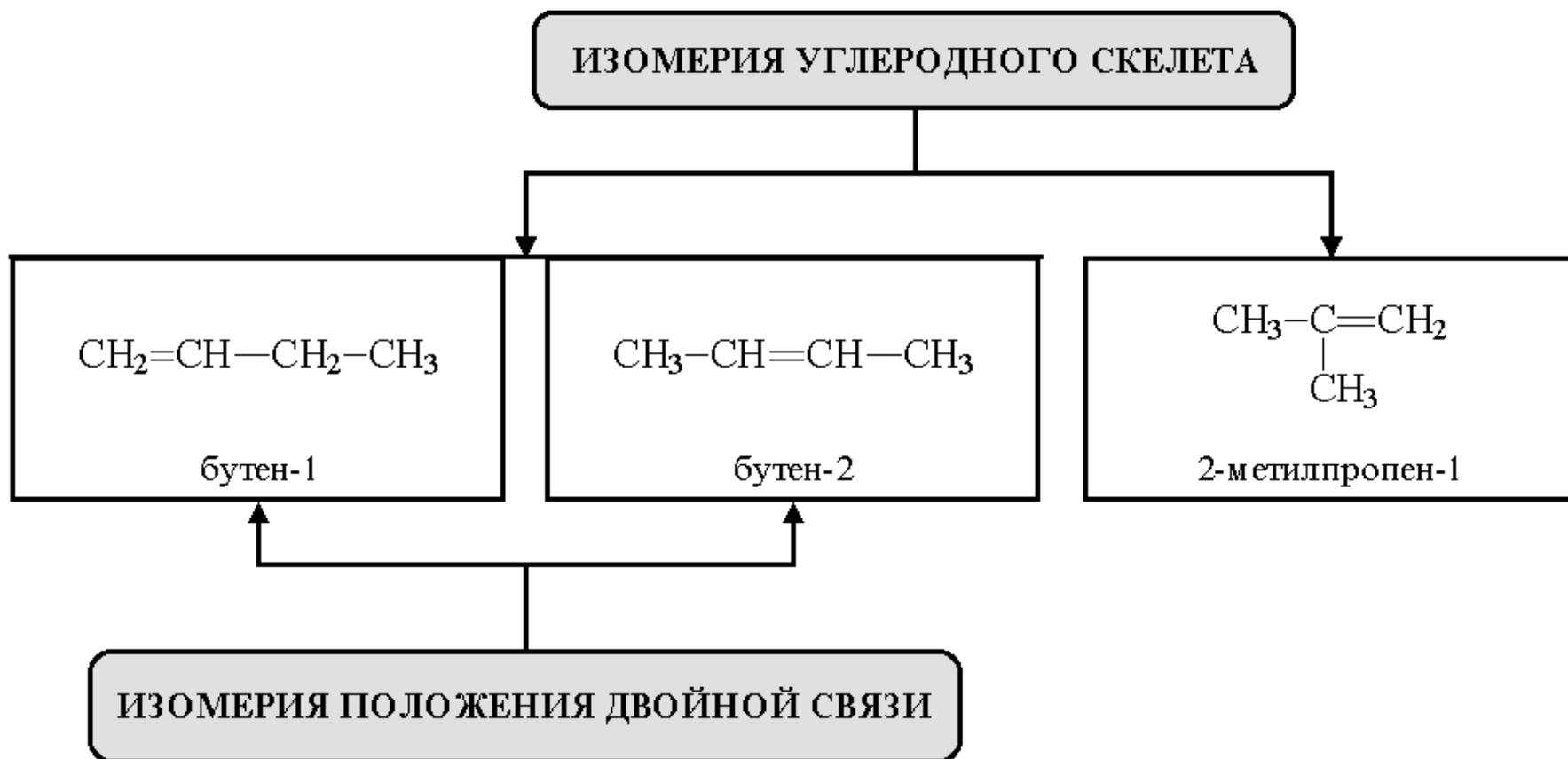


**пропенил**

# Алкены

## Изомерия

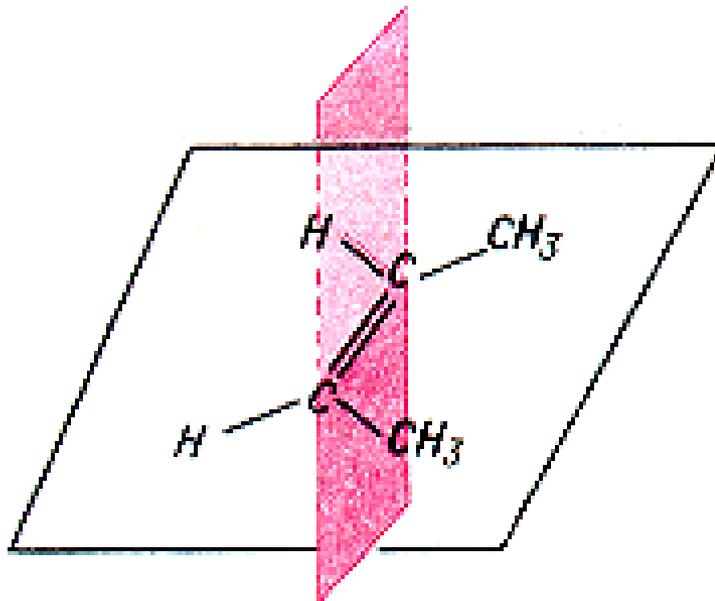
### Структурная изомерия



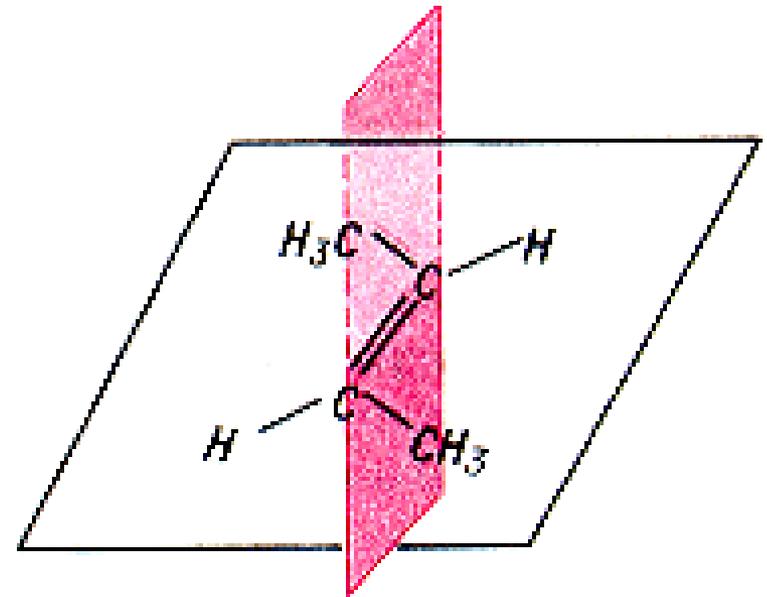
# Алкены

## Изомерия

### Пространственная изомерия



а



б

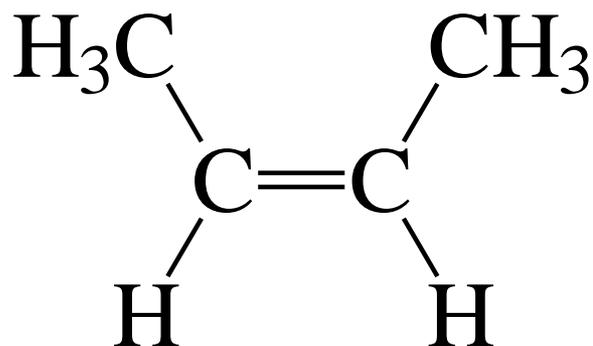
Цис- и транс-изомеры бутена-2

# Алкены

---

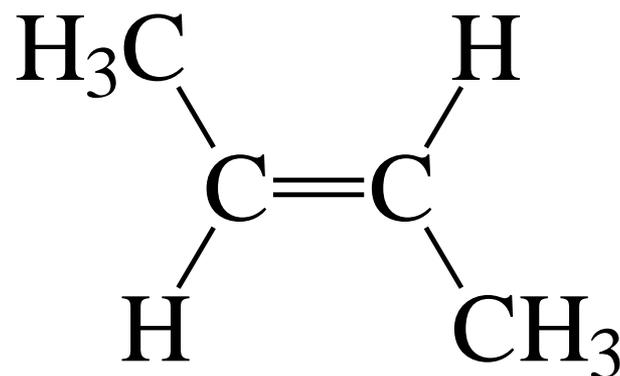
## Изомерия

### Пространственная изомерия



цис-бутен-2

$T_{\text{кип}} = 4^{\circ}\text{C}$



транс-бутен-2

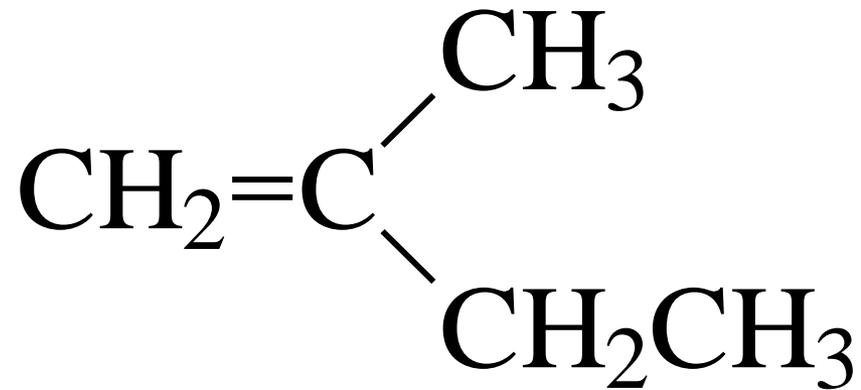
$T_{\text{кип}} = 1^{\circ}\text{C}$

# Алкены

---

## Изомерия

### Пространственная изомерия



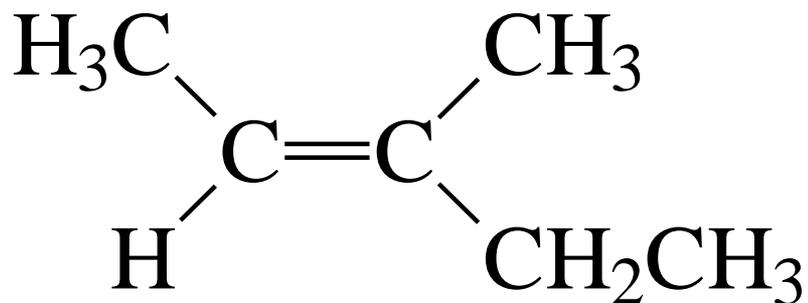
2-метилбутен-1

# Алкены

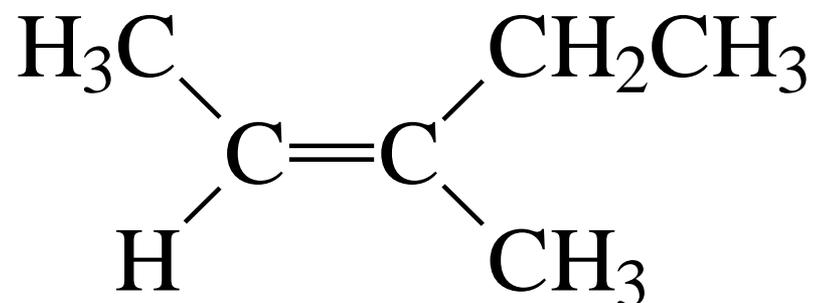
---

---

## Номенклатура цис-, транс-изомеров



*транс-3-метил-2-пентен*



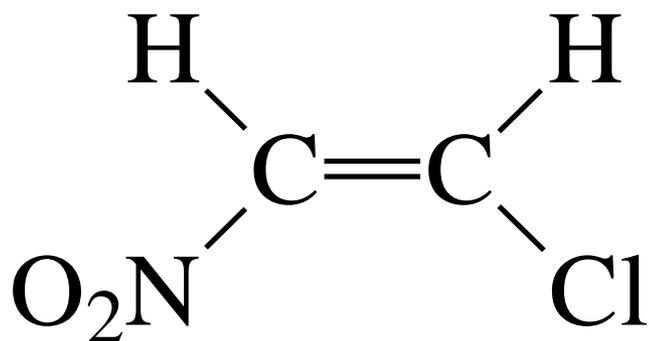
*цис-3-метил-2-пентен*

# Алкены

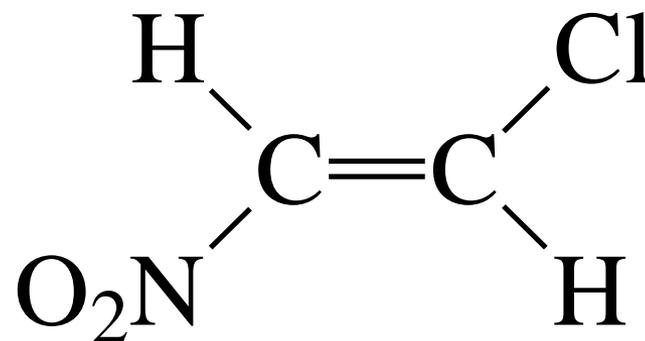
---

---

## Номенклатура цис-, транс-изомеров



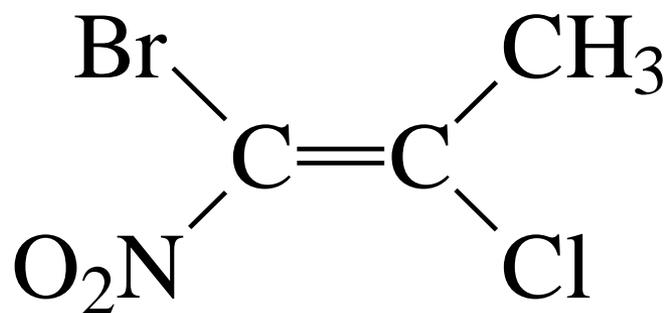
*цис-1-нитро-2-хлорэтен*



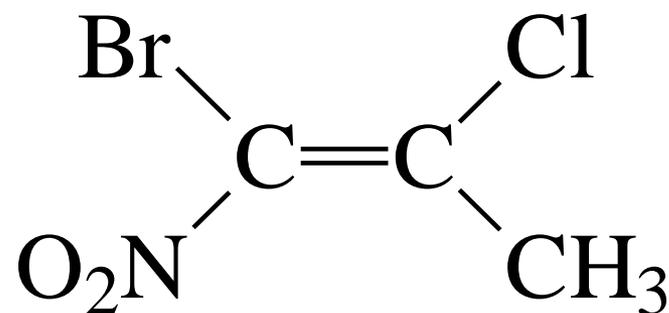
*транс-1-нитро-2-хлорэтен*

# Алкены

## Номенклатура цис-, транс-изомеров



?



?

# Алкены

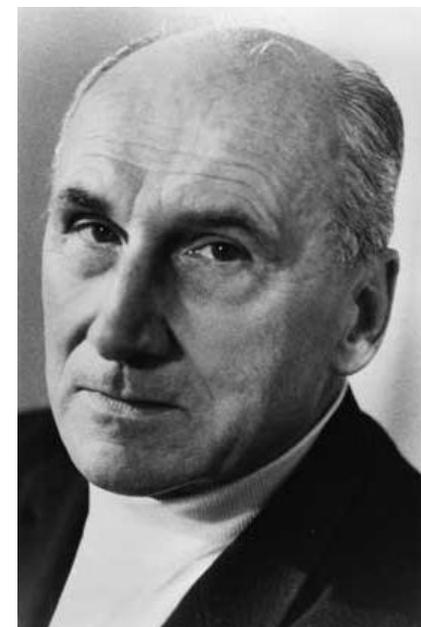
---

Номенклатура цис-, транс-изомеров

Система Кана–Ингольда–Прелога



**Роберт Сидни Кан**  
(9.06.1899-15.09.1981)  
(Великобритания)



**Прелог Владимир**  
(23.07.1906–07.01.1998)  
(Швейцария)

**Ингольд Кристофер**  
(28.10.1893–8.10.1970)  
(Великобритания)

# Алкены

---

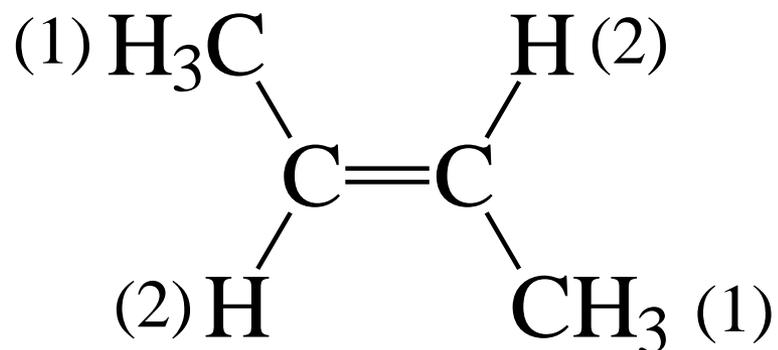
---

## Номенклатура цис-, транс-изомеров

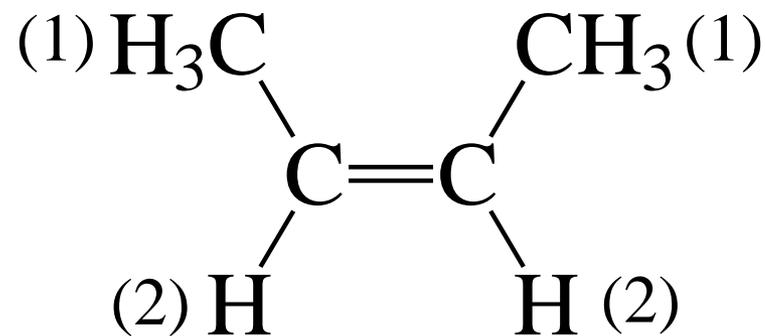
1. Используя систему Кана–Ингольда–Прелога, определяют сначала относительное старшинство заместителей, связанных с двойной связью, и дают им номера по старшинству 1 или 2.
2. Если две наиболее старшие группы расположены по одну сторону от плоскости  $\pi$ -связи, то конфигурация заместителей обозначается символом **Z**, если же эти группы находятся по разные стороны от плоскости  $\pi$ -связи, то конфигурация обозначается символом **E**.

# Алкены

## Номенклатура цис-, транс-изомеров



**(E)-2-бутен**



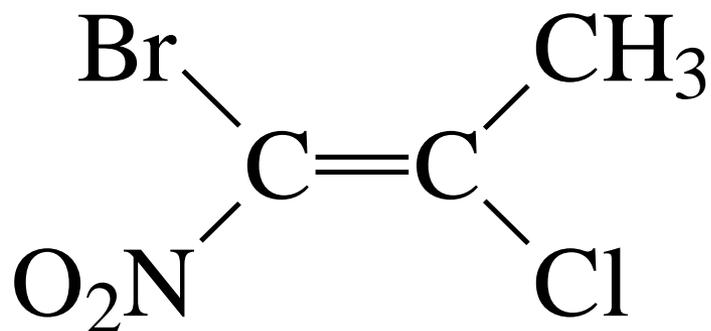
**(Z)-2-бутен**

# Алкены

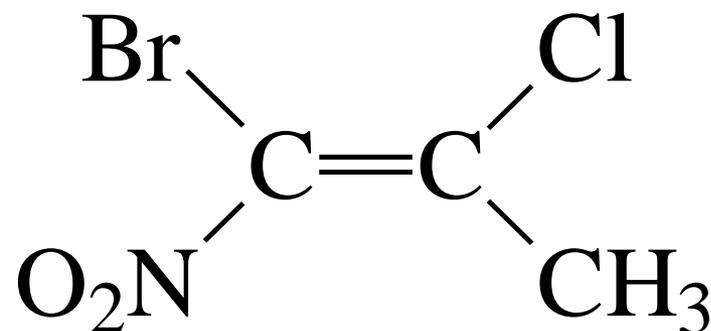
---

---

## Номенклатура цис-, транс-изомеров



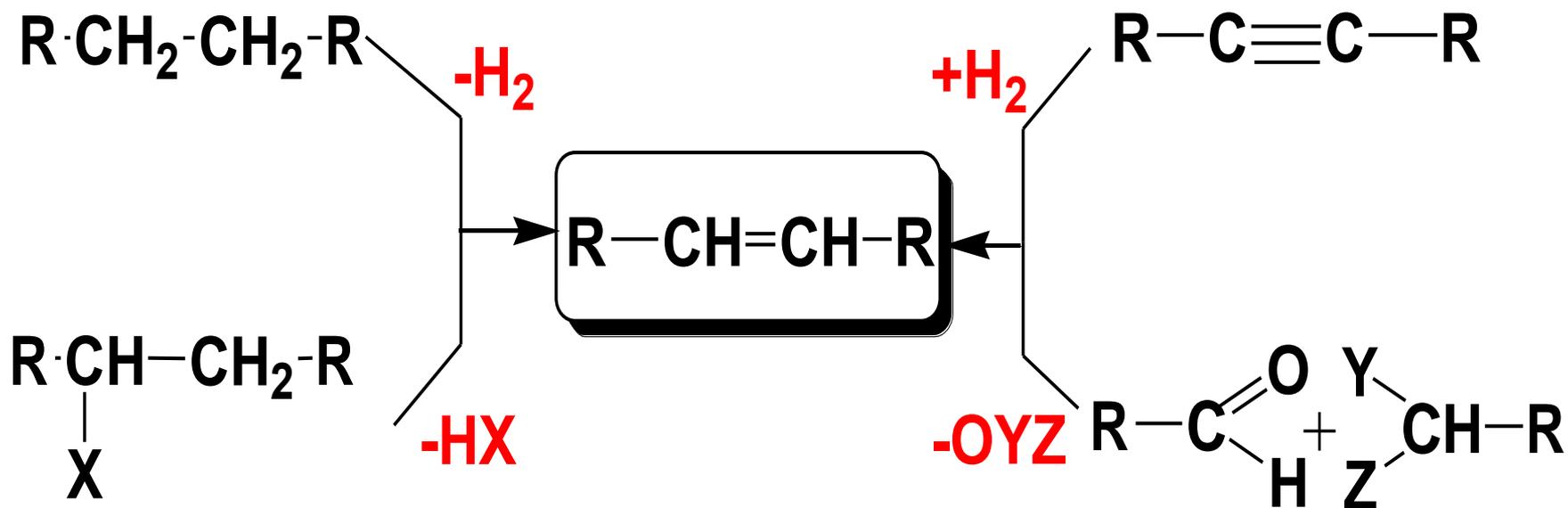
**(E)-1-бром-1-нитро-  
2-хлорпропен**



**(Z)-1-бром-1-нитро-  
2-хлорпропен**

# Способы получения

## Общая схема получения алкенов



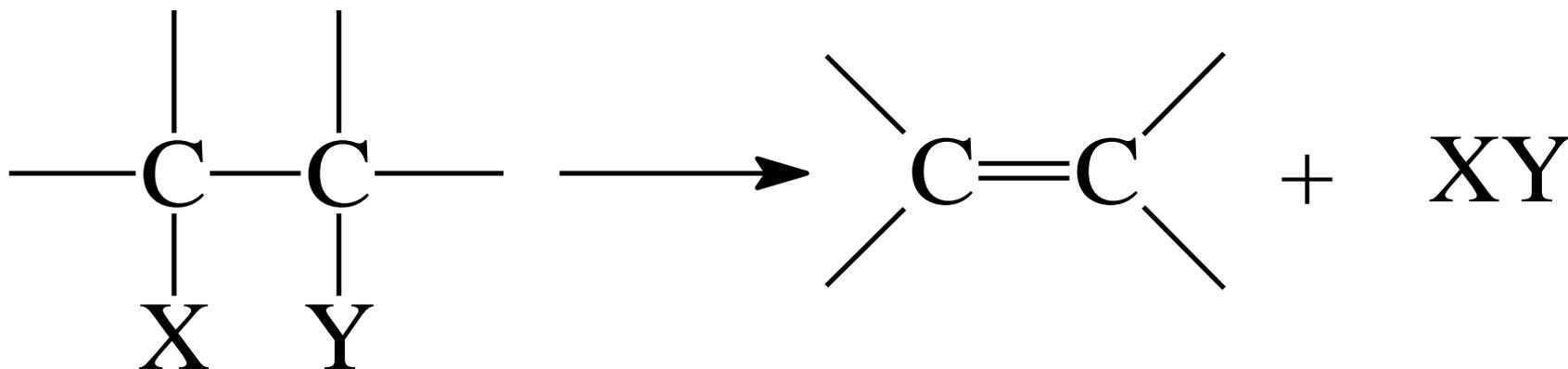
1. Крекинг и пиролиз нефти

2. Дегидрирование низших алканов

# Алкены

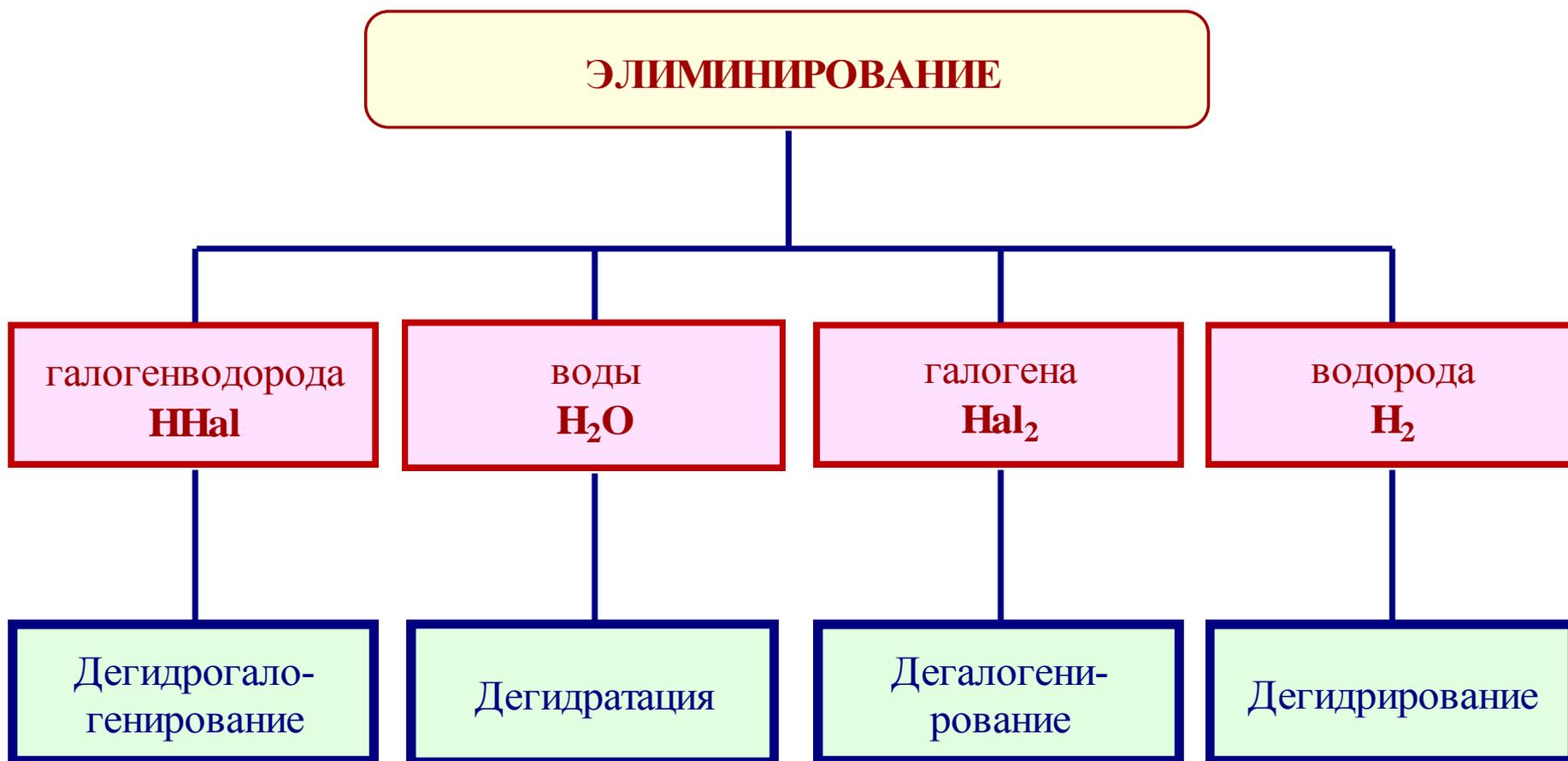
## Реакции элиминирования

**Элиминирование** — это отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними  $\pi$ -связи.



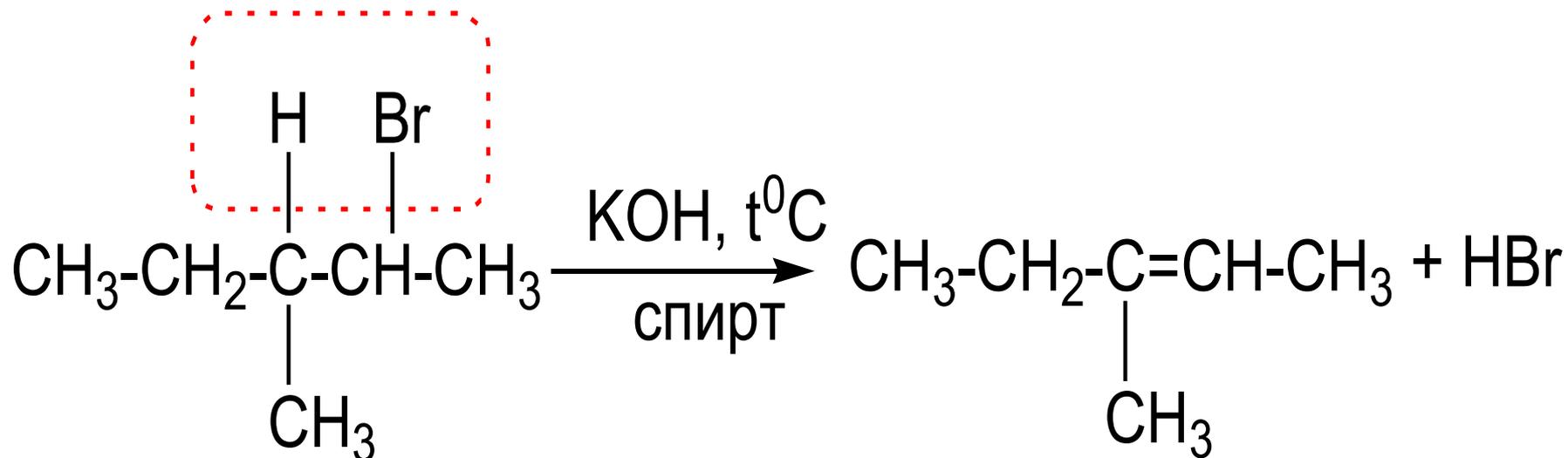
# Алкены

## Реакции элиминирования



### 3. Дегидрогалогенирование галогенопроизводных алканов

- **Правило Зайцева:** галогеноводород отщепляется от соседних атомов углерода, причем H-атом отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного C-атома.

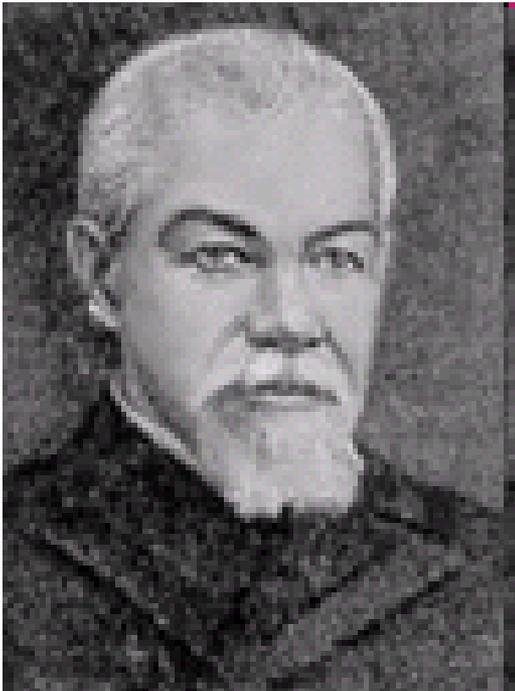


# Алкены

---

Реакции элиминирования

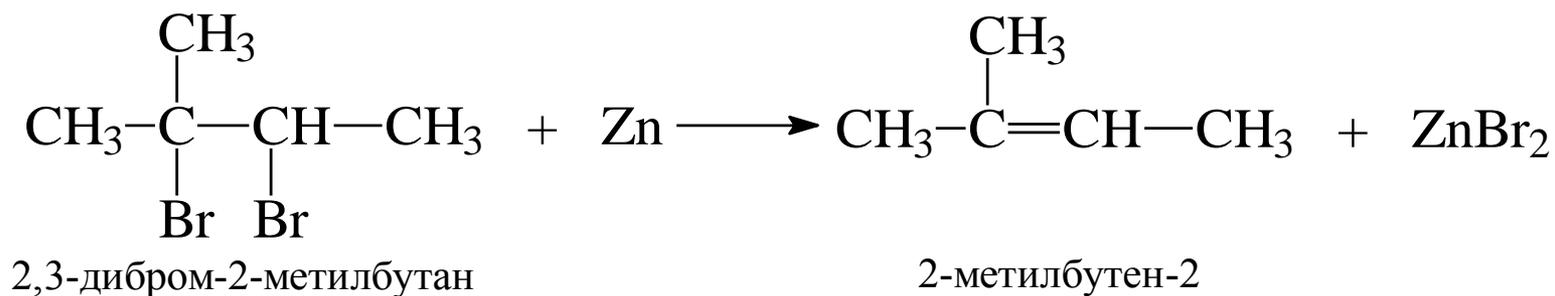
Дегидрогалогенирование



**ЗАЙЦЕВ Александр Михайлович (Россия)  
(2.VII.1841 - 1.IX.1910)**

**4. Дегидратация спиртов – водород  
отщепляется также по правилу Зайцева**

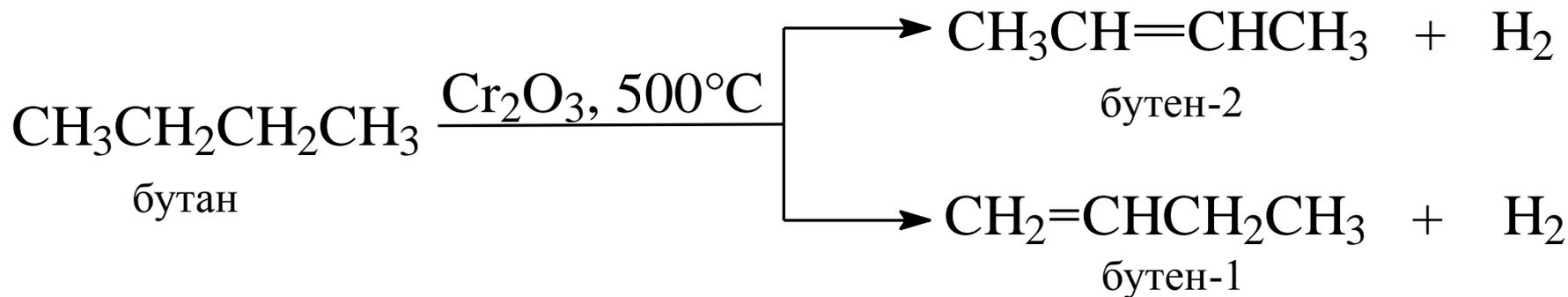
# 5. Дегалогенирование ВИЦИНАЛЬНЫХ дигалогеналканов



# Алкены

## Реакции элиминирования

### 6. Дегидрирование



# 7. Частичное восстановление алкадиенов и алкинов



# Физические свойства алкенов.

$C_1 - C_4$  – газы

$C_5 - C_{17}$  – жидкости

$C_{18}$  и выше – твердые вещества.

По физическим свойствам близки к соответствующим алканам.

**Ткип** их несколько ниже, а плотности выше, чем у алканов, но  $d_4^{20}$  меньше, чем у воды. Обладают сильным характерным запахом. Плохо растворимы в воде.

# Алкены

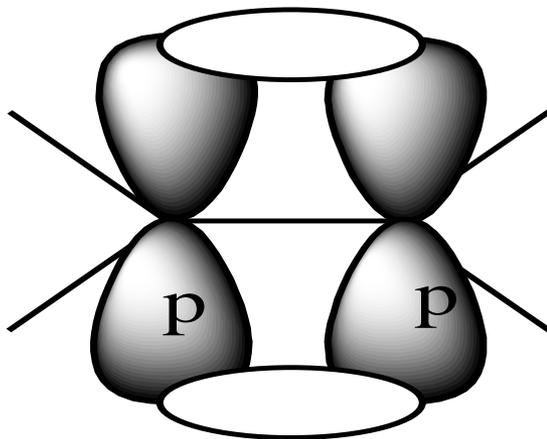
## Физические свойства

Соединение	Формула	Т. кип., °С	$d_4^{20}$
Этен (этилен)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-103,7	0,5699*
Пропен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	-47,4	0,5193*
1-Бутен	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-6,3	0,5951*
<i>цис</i> -2-Бутен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	3,7	0,6213
<i>транс</i> -2-Бутен	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	0,9	0,6042
2-Метил-1-пропен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-6,9	0,5942*
1-Пентен	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	30,0	0,6405
<i>цис</i> -2-Пентен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	36,9	0,6556
<i>транс</i> -2-Пентен	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	36,4	0,6482
2-Метил-2-бутен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	38,6	0,6623

\* Значения измерены при температуре кипения.

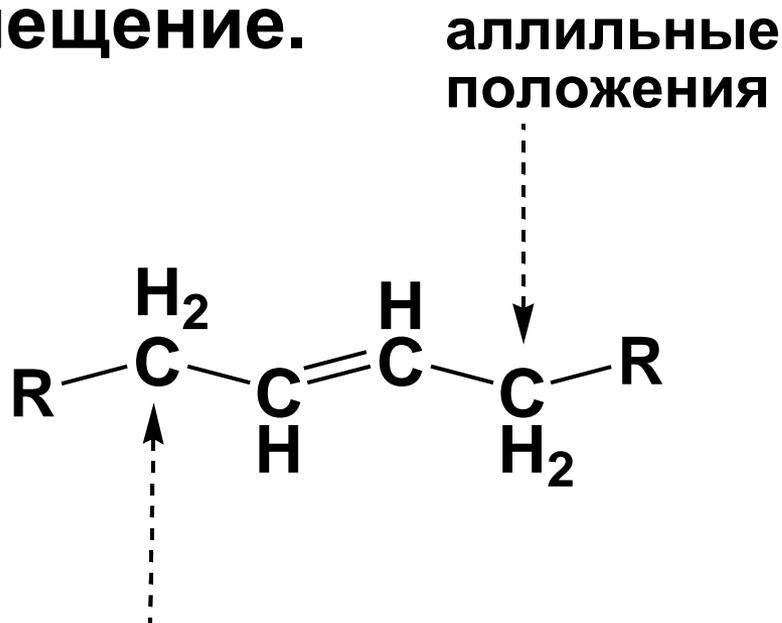
# Химические свойства

Так как  $\pi$ -электроны более удалены от ядра, чем  $\sigma$ -электроны, то  $\pi$ -связь менее прочная, легче поляризуется и легко вступает в реакцию с электрофилами, которые вызывают гетеролитический разрыв этой связи. Энергия разрыва  $\sigma$ -связи = 348 кДж / моль, а  $\pi$ -связи = 270 кДж/моль).



# Для алкенов характерны:

- 1. Реакции присоединения  $A_E$ .
- 2. Реакции окисления алкенов.
- 3. Реакции полимеризации.
- 4. Реакции циклоприсоединения.
- 5. Аллильное замещение.



# Реакции электрофильного присоединения $A_E$

- Электроны  $\pi$ -связи алкенов могут выступать в роли доноров электронов по отношению к электрофильным реагентам (т.е. они могут быть нуклеофилами)

## *В качестве $E^{\oplus}$ :*

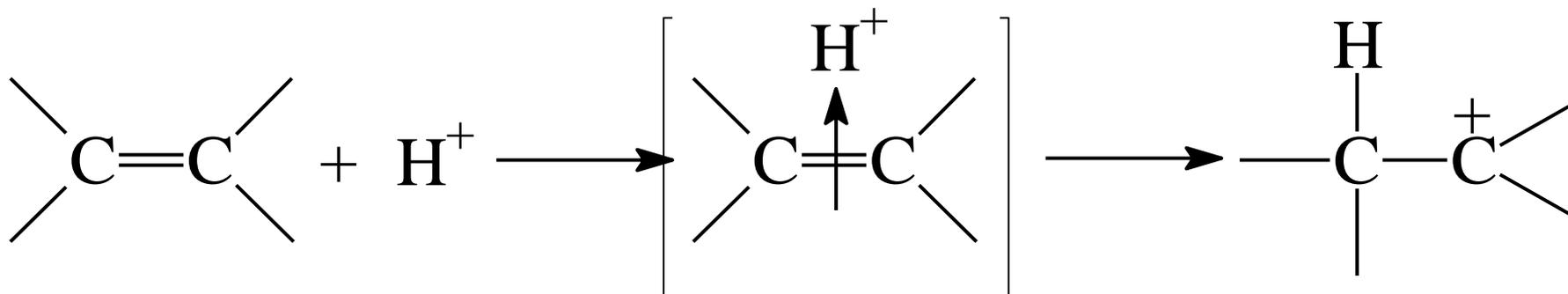
- $H^{\oplus}$  (протон) кислот: HBr, HCl, HI,  $H_2SO_4$ ;
- $Hal^{\oplus}$ :  $Br^{\oplus}$ ,  $Cl^{\oplus}$ , молекулярные  $Br_2$ ,  $Cl_2$ .

# Алкены

## Химические свойства

### Реакции электрофильного присоединения

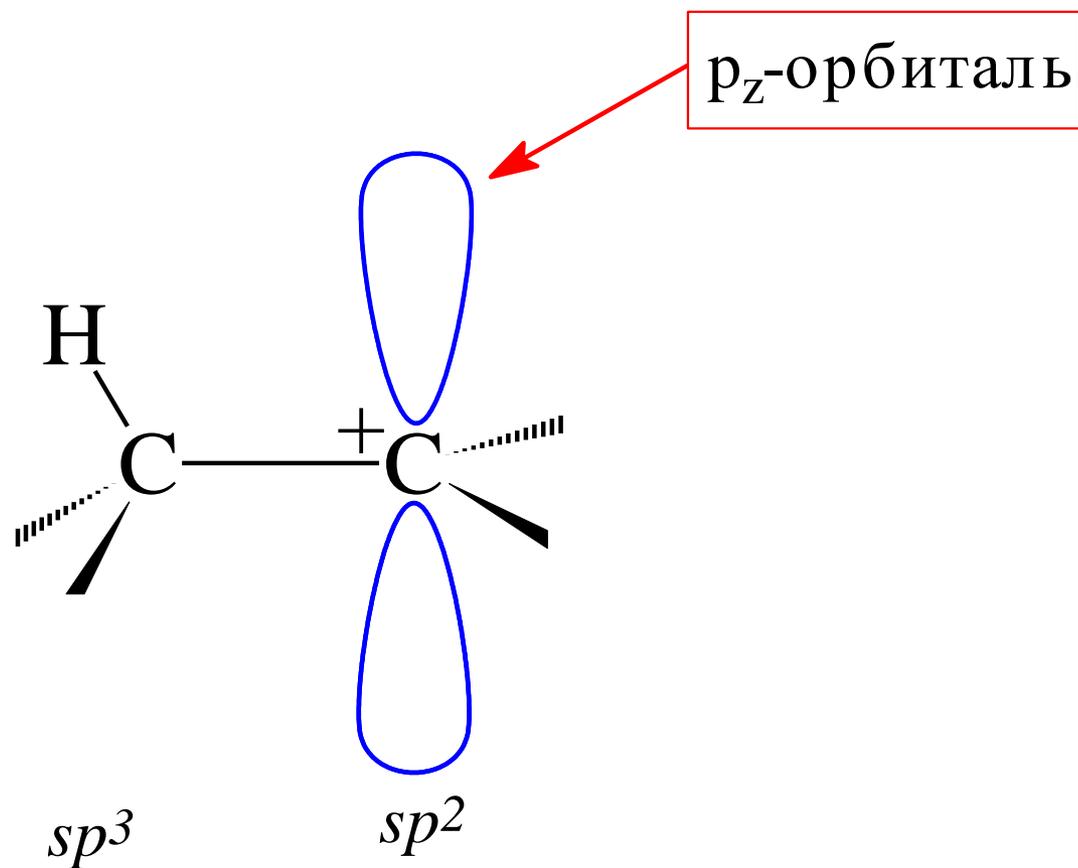
$A_E$  (от англ. addition electrophilic)



# Алкены

## Химические свойства

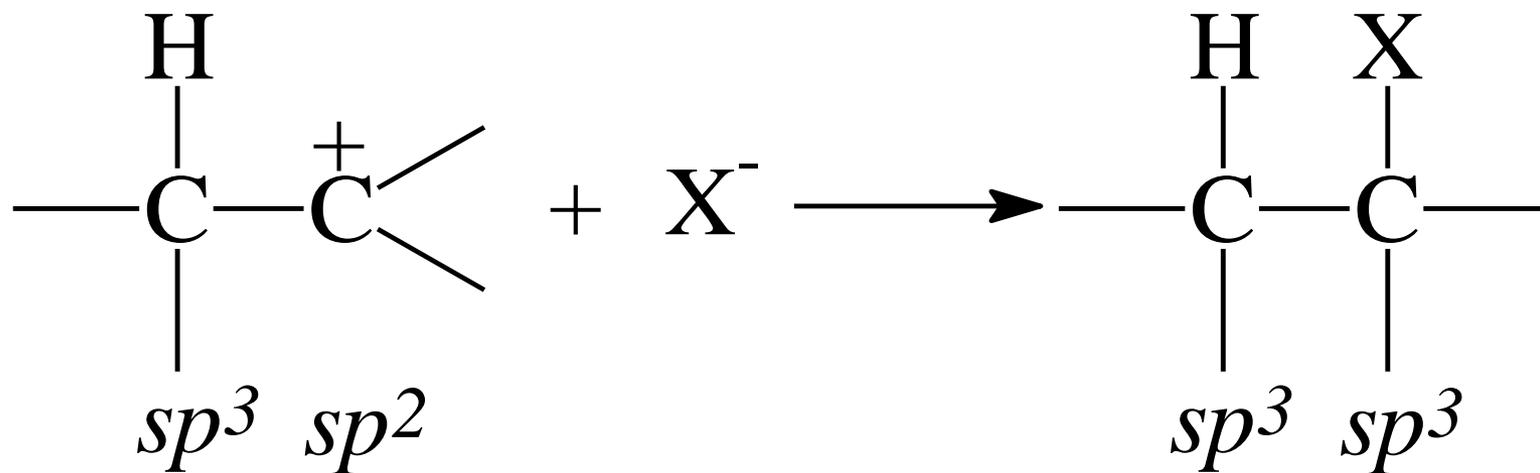
### Реакции электрофильного присоединения



# Алкены

## Химические свойства

### Реакции электрофильного присоединения



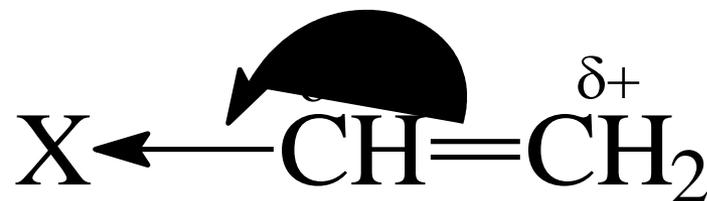
# Алкены

## Химические свойства

### Реакции электрофильного присоединения

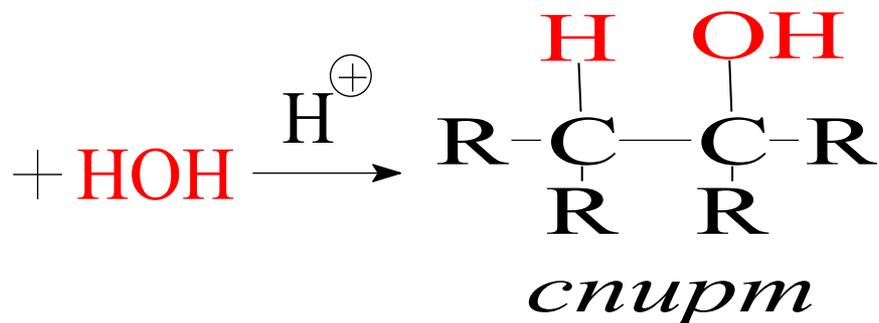
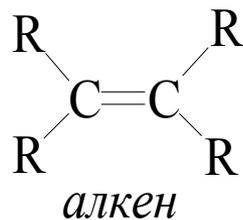


**+I-эффект**

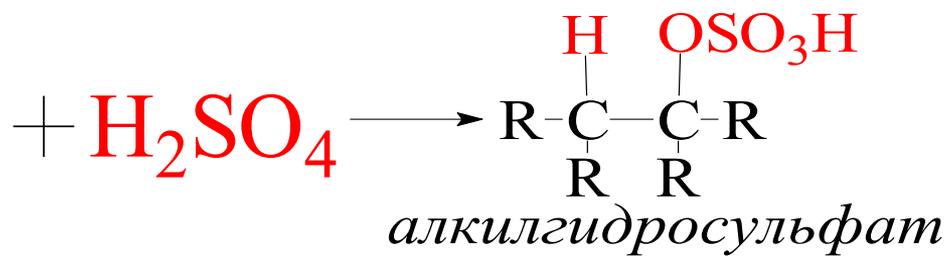
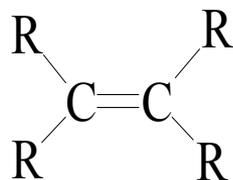


**-I-эффект**

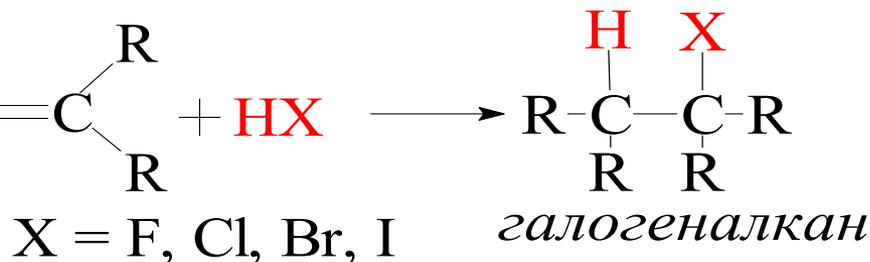
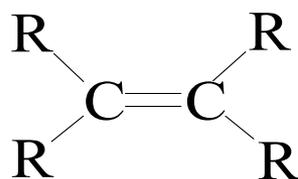
Присоединение воды  
(гидратация)



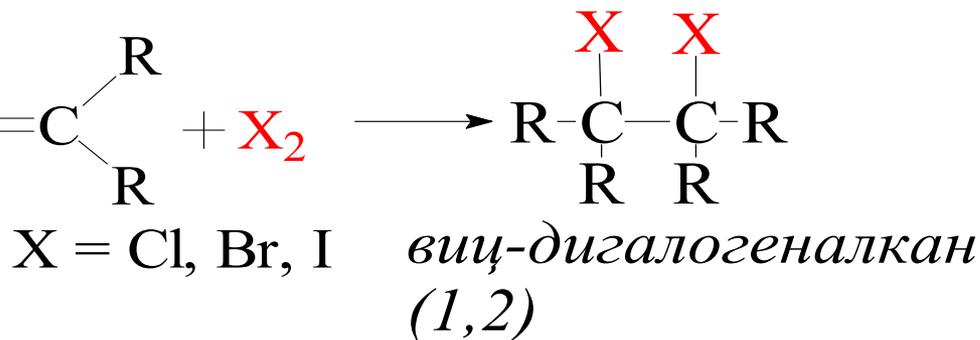
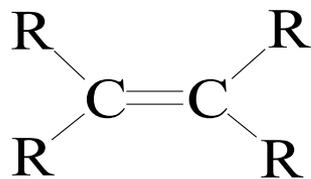
Присоединение серной  
кислоты



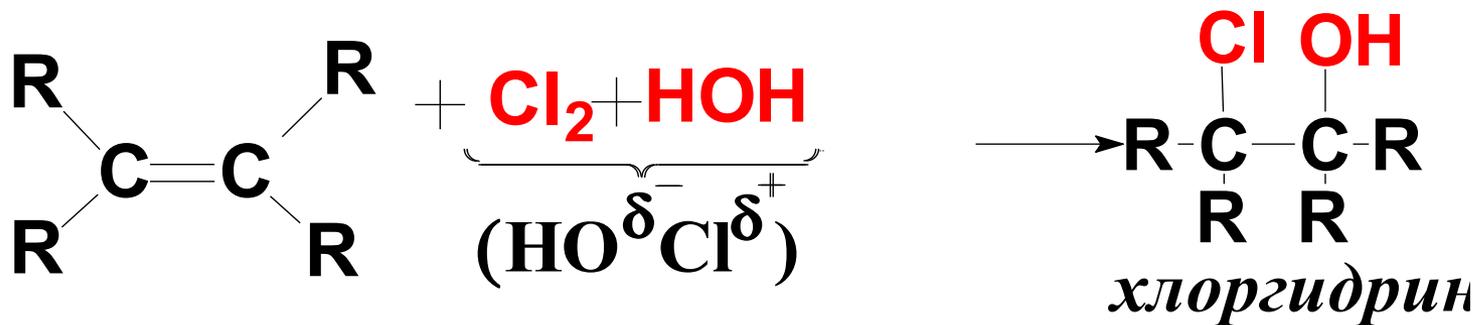
Присоединение  
галогенводородов  
(гидрогалогенирование)



Присоединение  
галогенов  
(галогенирование)

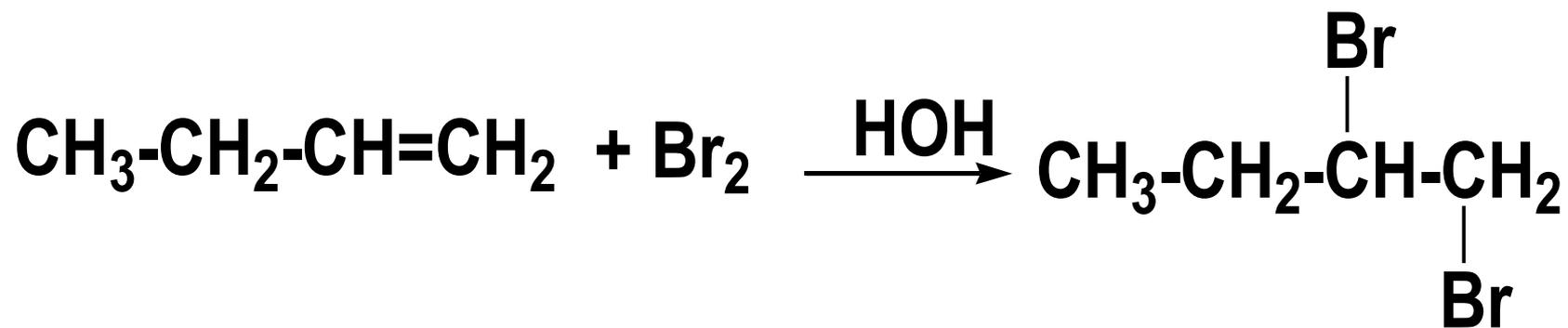


Присоединение  
хлорноватистой кислоты  
(*гипогалогенирование*)



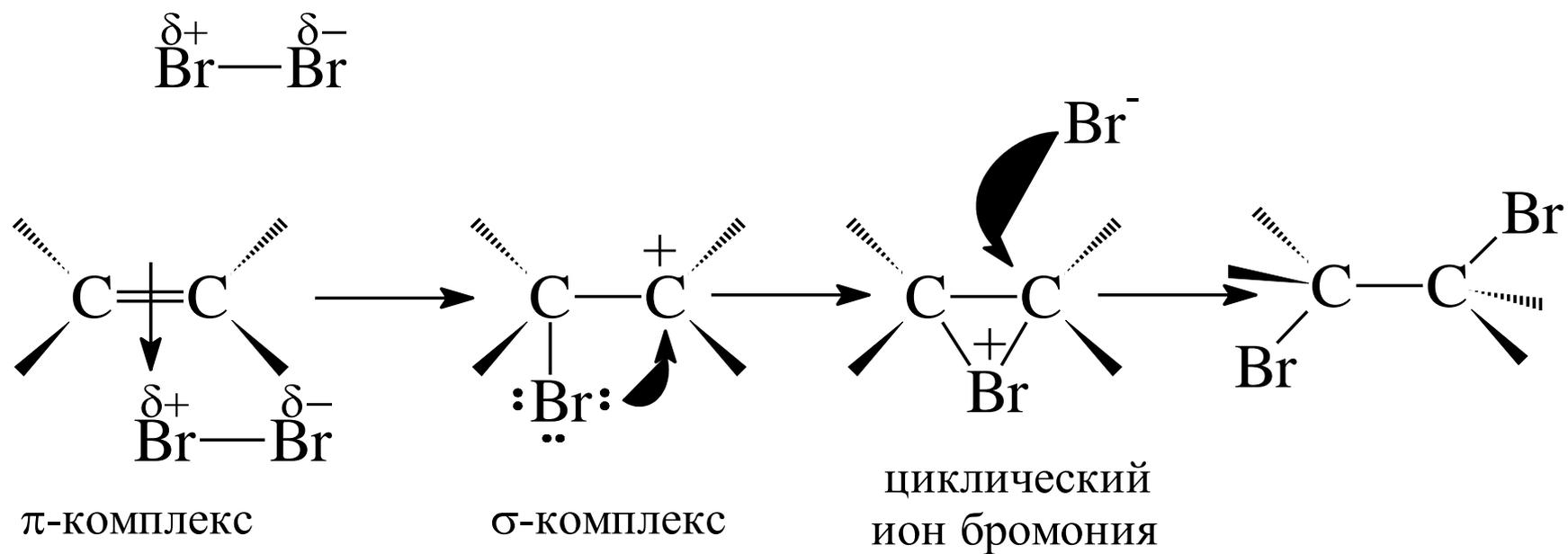
## 1.1. Присоединение Br<sub>2</sub> (хлора, йода).

- Качественная реакция на кратную связь – обесцвечивание бромной ВОДЫ:



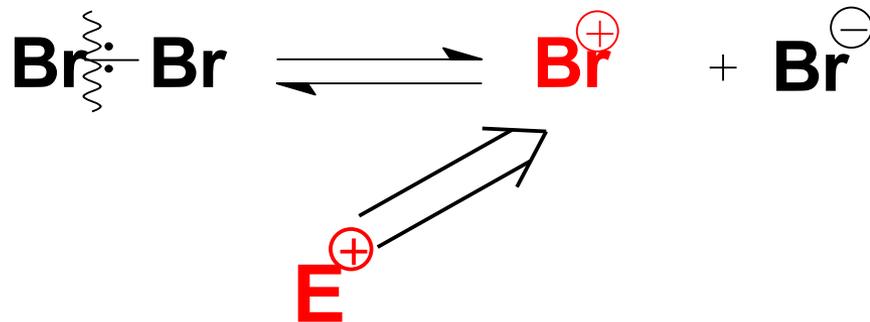
# Реакции электрофильного присоединения

## Галогенирование



# Механизм реакции $A_E$ :

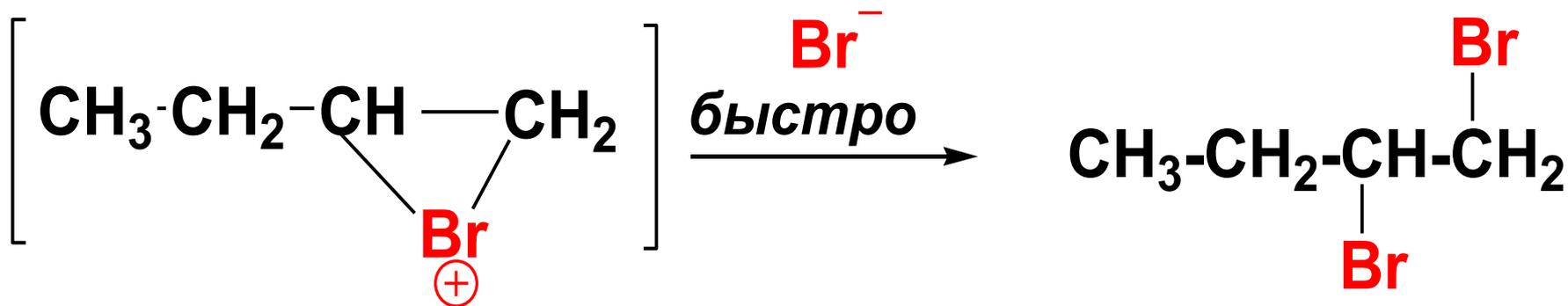
1. Образование активного электрофила  $E^{\oplus}$



***1 стадия*** – образование  
 **$\pi$ - КОМПЛЕКСА:**

**2 стадия:** образование  
промежуточного  **$\sigma$ - комплекса:**

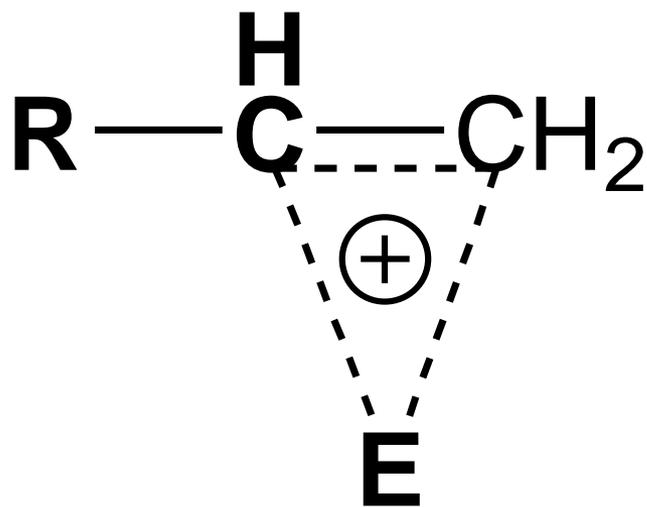
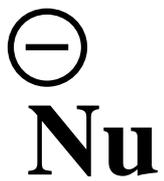
**3 стадия:** присоединение бромид - иона к бромониевому катиону:



# Стереохимия $A_E$ -реакций

В полярных средах  $A_E$ -реакции протекают как **транс-присоединение** – подход нуклеофильной частицы осуществляется со стороны противоположной присоединению электрофила.

Оказывается, что при взаимодействии электрофила с электронами  $\pi$ -связи алкена образуется циклический аддукт (так называемый «ониевый катион» - **протониевый, бромониевый, хлорониевый** и т.д. Атака такого  $\pi$ -аддукта возможна только со стороны, противоположной присоединению электрофильной частицы из-за пространственных и причин



**Применительно к реакциям, которые сопровождаются образованием асимметрического атома углерода в продукте, следует отметить, что стереохимическим результатом в таком случае также является **оптически неактивная рацемическая смесь (смесь обоих возможных энантиомеров в отношении 1:1).****

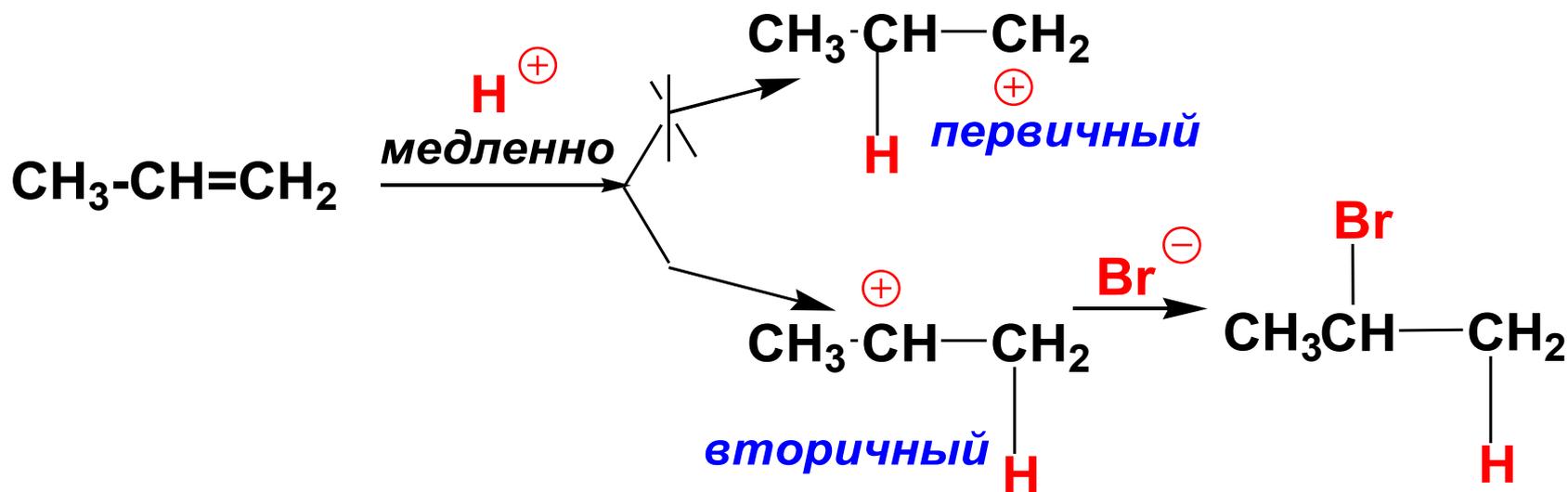
## 1.2. Гидрогалогенирование

**Правило Марковникова:** при присоединении галогеноводорода к несимметричным алкенам водород присоединяется

к **более гидрогенизированному** С-атому при двойной связи.

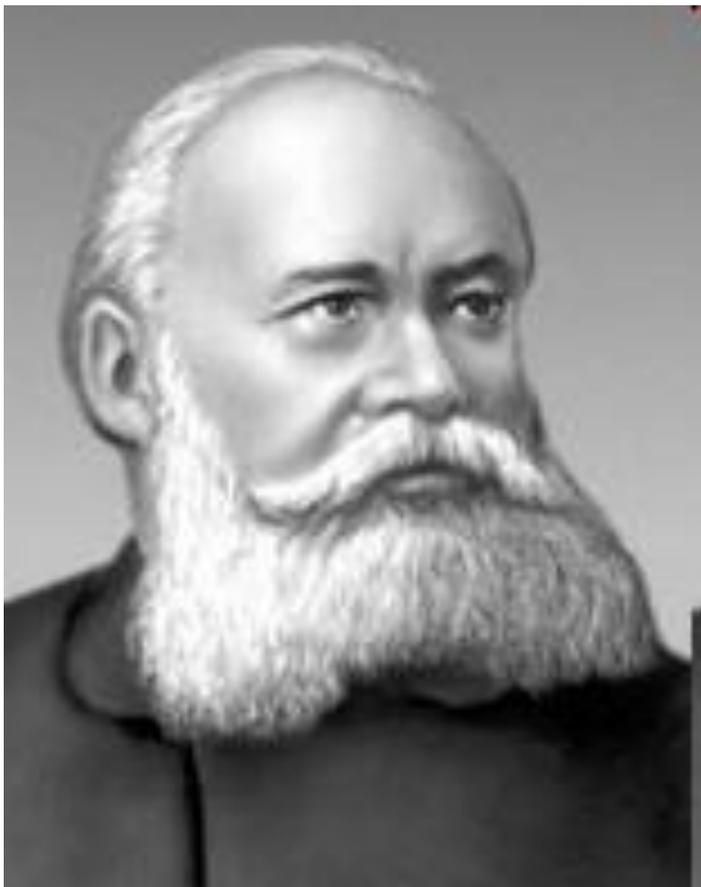
Это объясняют тем, что в условиях равновесия реакция протекает в направлении образования в лимитирующей стадии более стабильного карбокатиона.

# Правило Марковникова



# Алкены

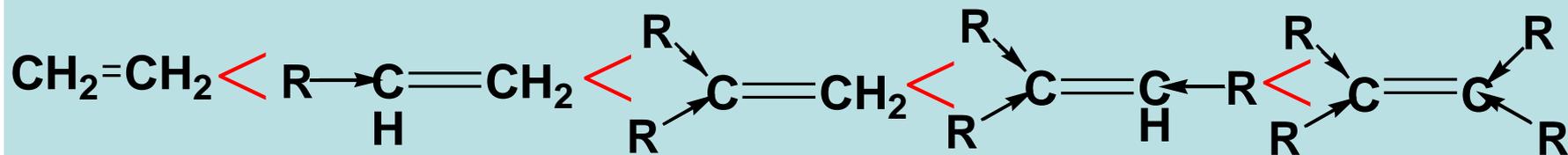
---



**МАРКОВНИКОВ Владимир Васильевич**  
**13.12.1837 – 29.01.1904**

- **ВЫВОД:** направление присоединения к несимметрично замещенным алкенам определяется стабильностью промежуточно-образующегося  $\sigma$ -*аддукта* (именно эта частица образуется на лимитирующей стадии реакции)

# Изменение активности алкенов в $A_E$ :



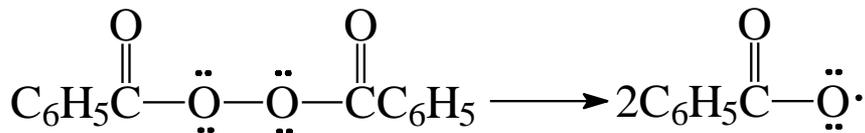
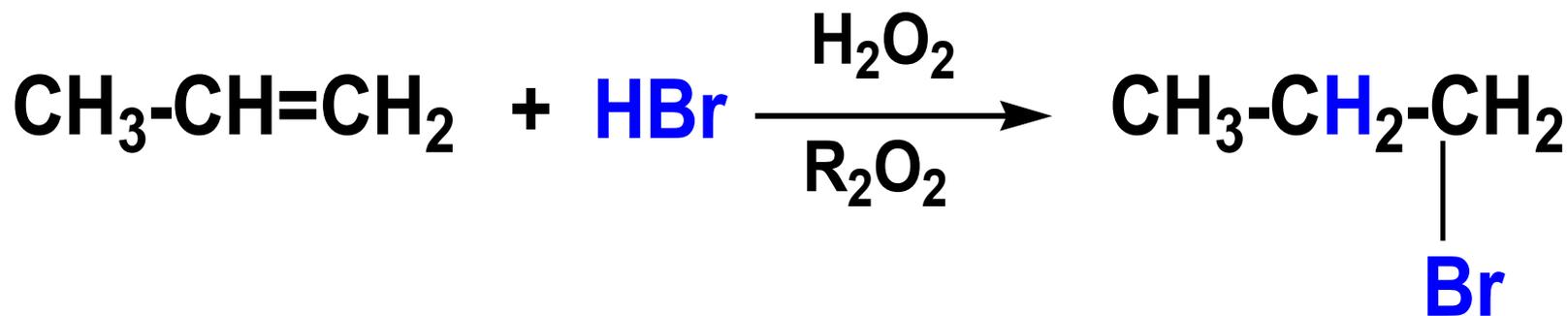
Рост реакционной способности в  $A_E$  реакциях

В соответствии с механизмом  $A_E^-$  реакции **результат превращения** **изменяется** в том случае, если **двойная** **C=C связь** соединена с **ЭА группой**

**1.3. Присоединение  $\text{ICl}$ ,  $\text{HOCl}$   
хлорноватистой кислоты,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}$  (гидратация) :**

Можно ли осуществить присоединение галогеноводорода против правила Марковникова?

- Реакции присоединения HBr в присутствии перекиси – это  $A_R$  – и идет против правила Марковникова (реакция Караша). Механизм см. Учебник: стр. 158.



# Свободно-радикальное присоединение

---

---

## Гидробромирование

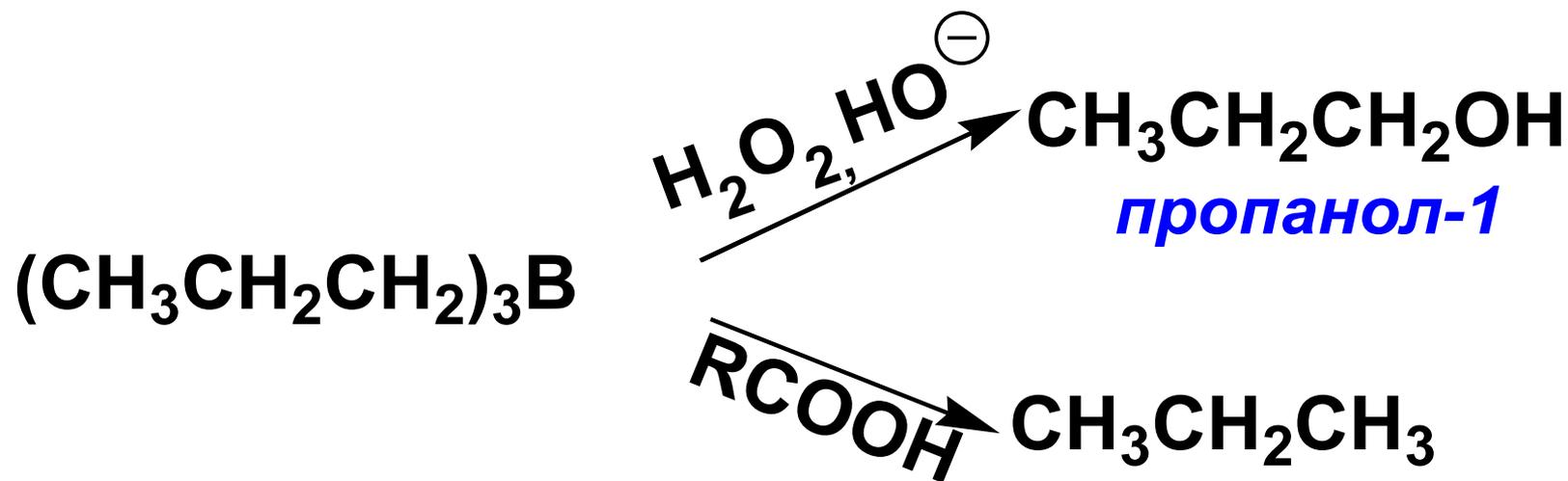
Присоединение HBr против правила Марковникова происходит следующим образом: Br• (а не H•) реагирует в первую очередь с  $\pi$ -системой и быстрее всего образуется наиболее стабильный радикал.

«Перекисный эффект» или эффект Хараша.

## 1.4. Гидроборирование (Г. Браун , Ноб. премия 1979 г).

При взаимодействии диборана с несимметричными алкенами **бор** присоединяется к наиболее гидрогенизированному **С**- атому :

Алкилбораны легко подвергаются  
дальнейшим превращениям:

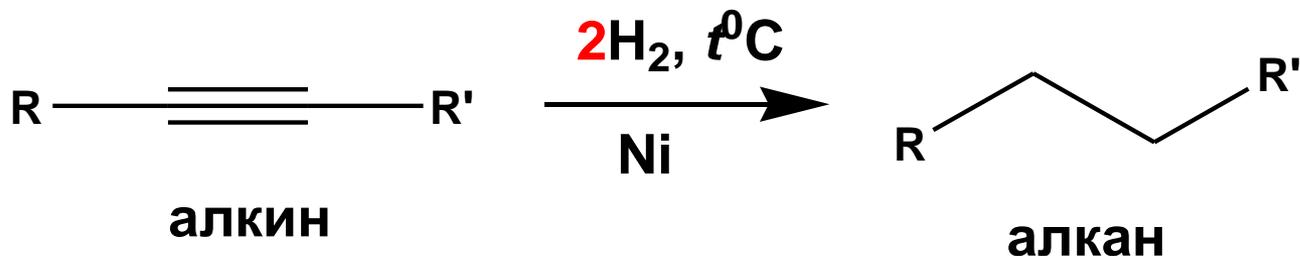
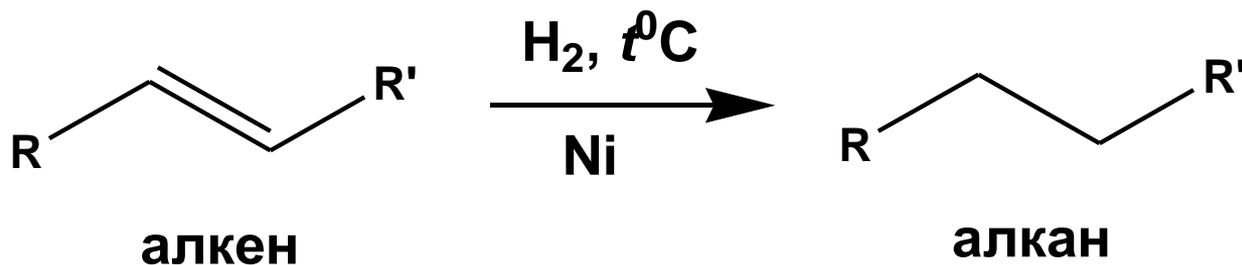


Алкен в этом случае претерпел  
гидратацию

**ПРОТИВ** правила Марковникова.

# 1.5 Гидрирование алкенов

Присоединение  $H_2$  (гетерогенное гидрирование) не относится к  $A_E$  реакциям. Реакция идет на поверхности металла (**Pt, Pd, Ni Ренея**) стереоспецифично, как **сун-присоединение**.



## 2. Реакции окисления алкенов.

- 2.1. **Мягкое окисление алкенов** – качественная реакция на кратную связь – изменение окраски раствора перманганата калия (**реакция Вагнера**)



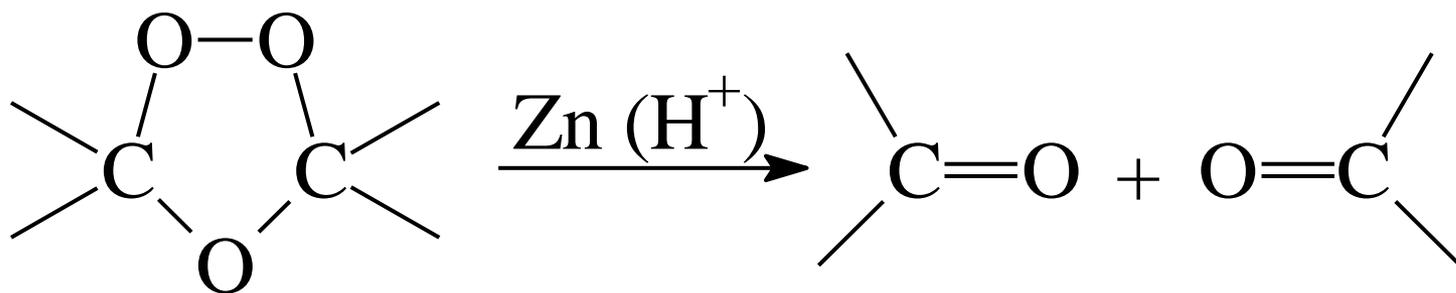
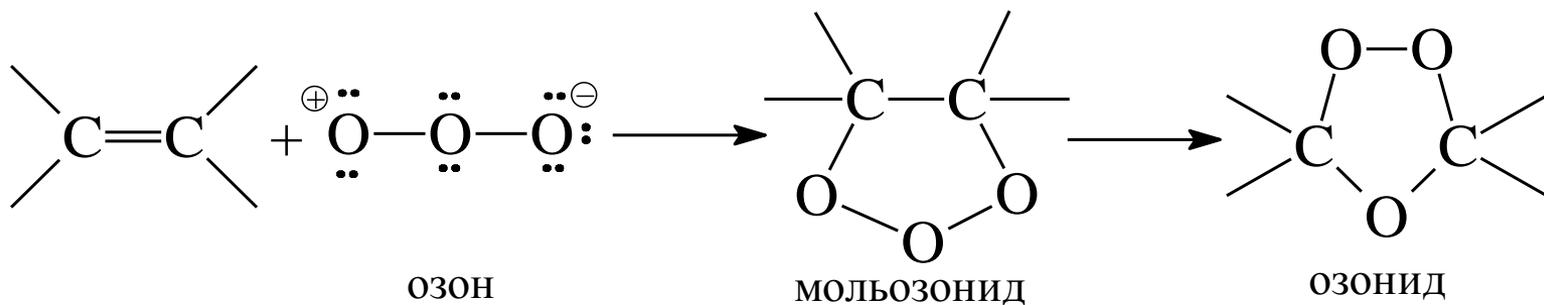
**ВАГНЕР Егор Егорович (9.12.1849 – 27.11.1903)**

## 2.2. Озонолиз (разрыв $\sigma$ - и $\pi$ -связей).

**Озонид** неустойчивое вещество, поэтому его не выделяют, а сразу обрабатывают водой в присутствии цинковой пыли, которая связывает перекись водорода,.

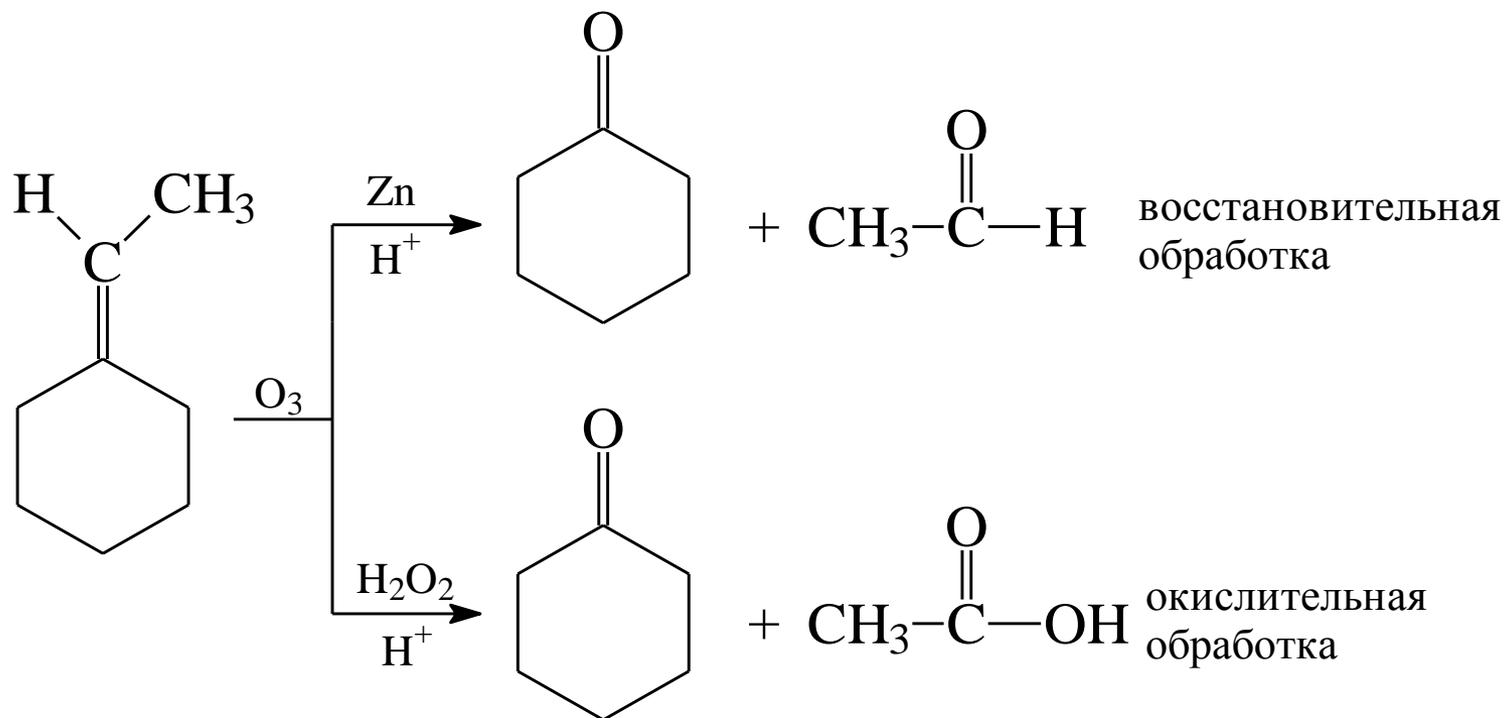
# Окисление

## Озонолиз

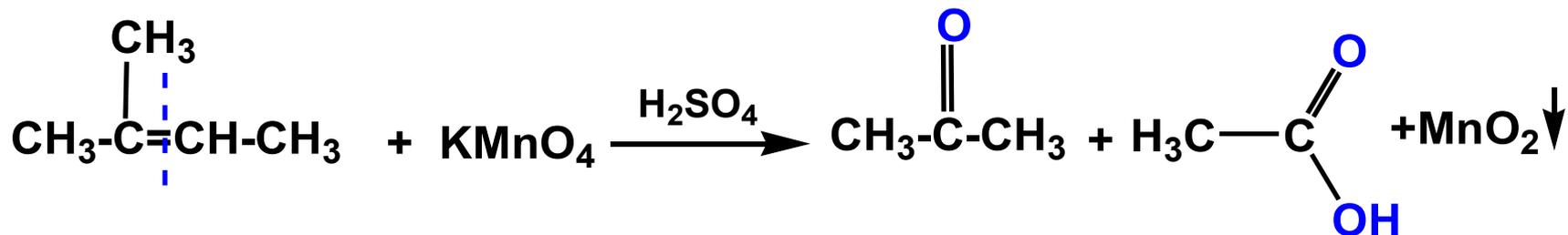


# Окисление

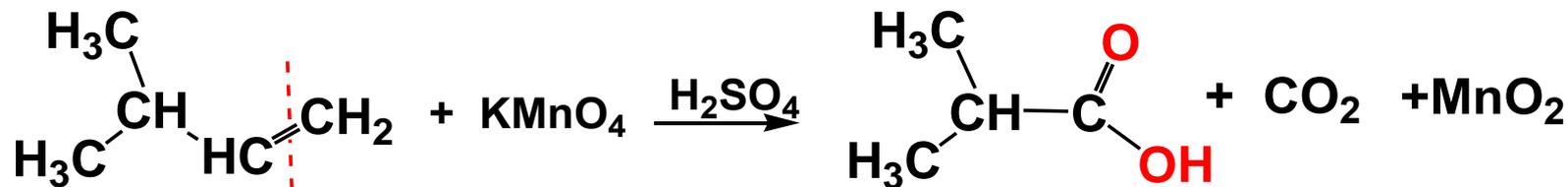
## Озонолиз

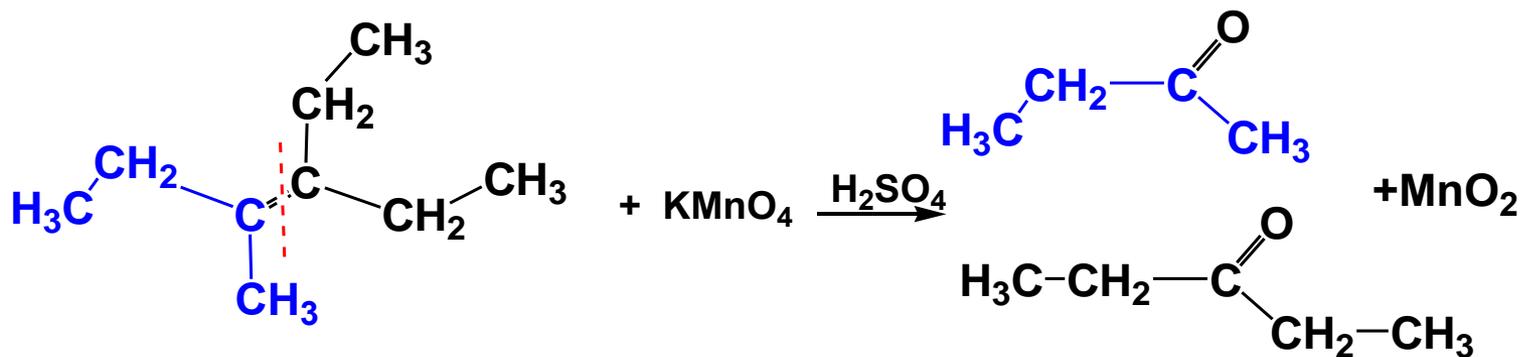
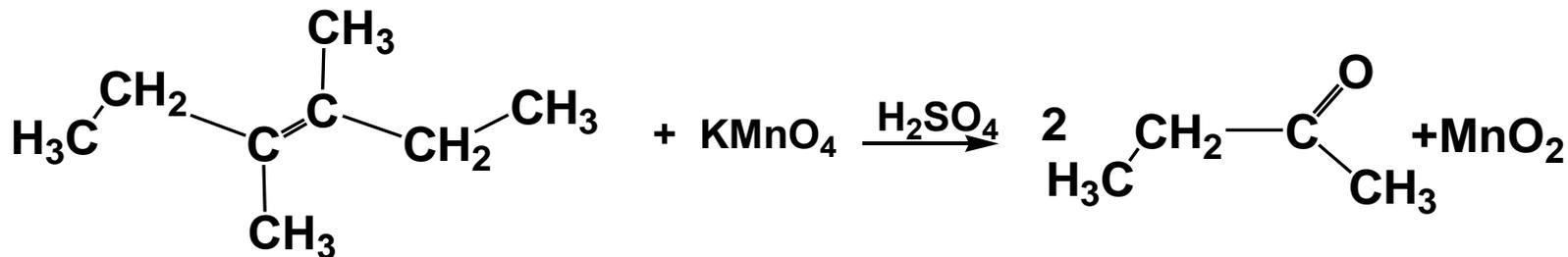
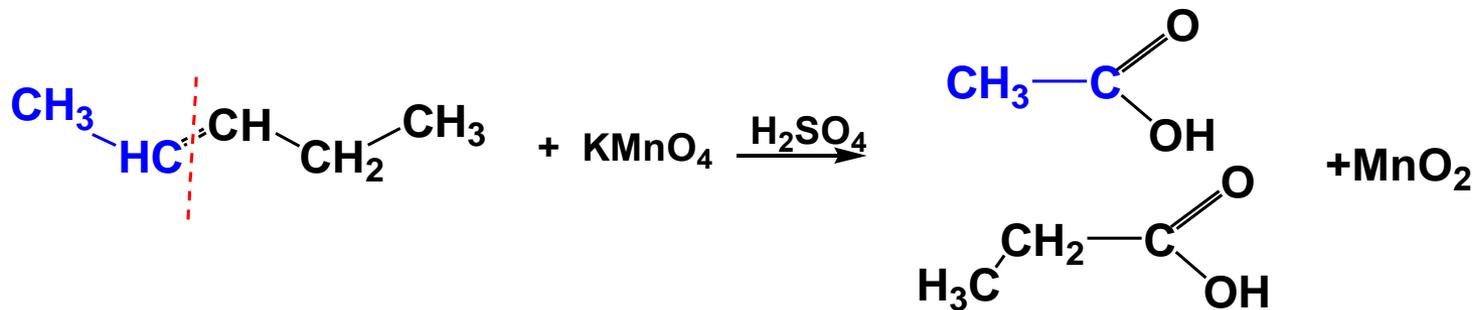
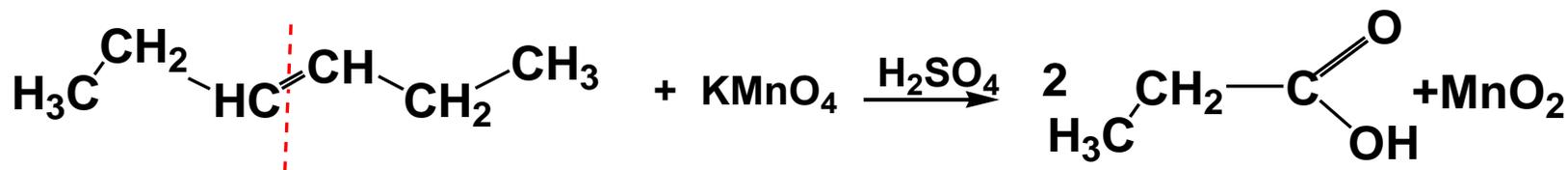


## 2.3. Жесткое окисление алкенов



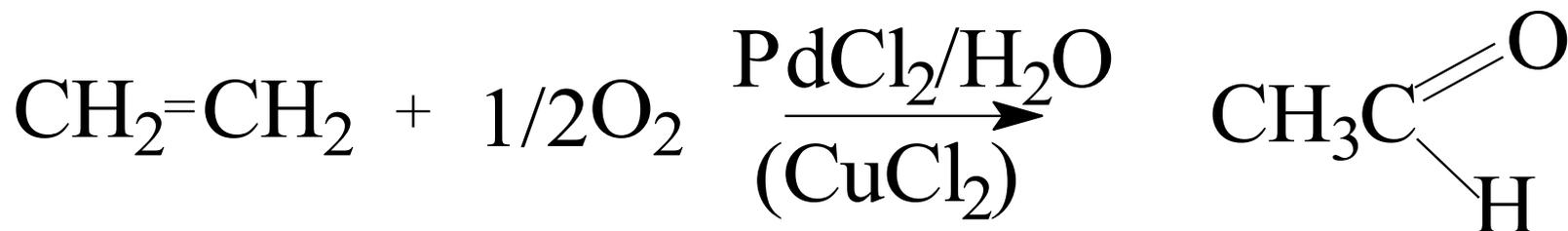
Характер образующихся веществ зависит от  
**строения алкенов**  
( См. Учебник. Стр. 163-167.)





## 2.4. Окисление алкенов в присутствии солей палладия (вакер-процесс)

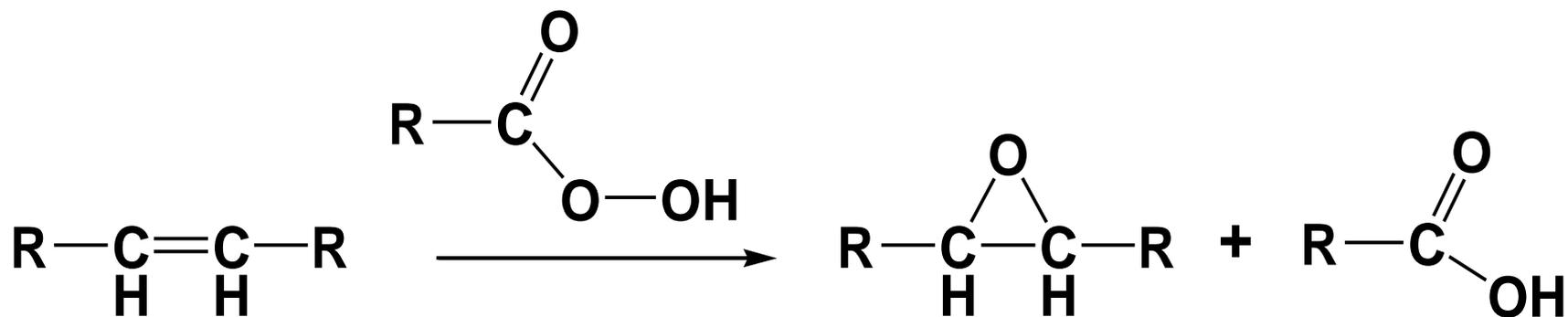
Промышленное получение ацетальдегида :



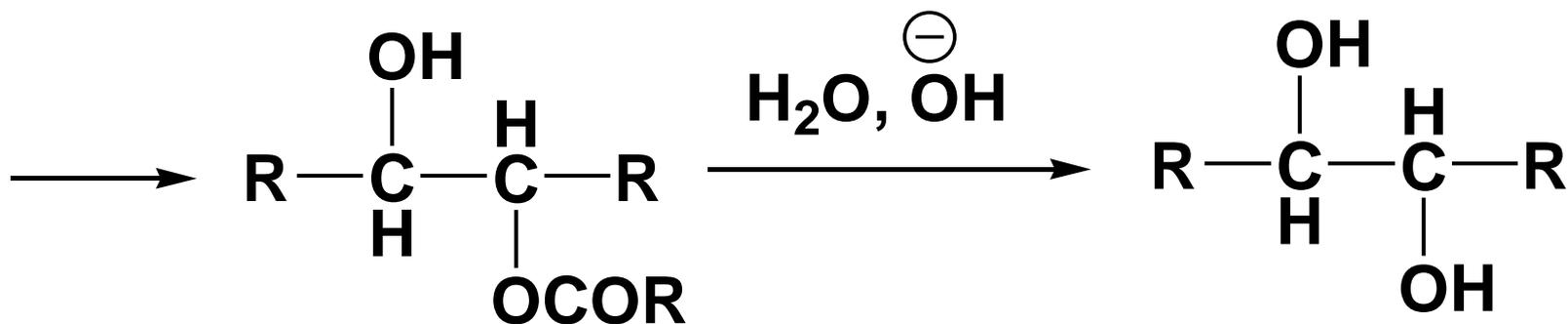
Окисление гомологов этилена идет по менее гидрогенизированному атому углерода ( **из пропилена, например, получается ацетон** ).

## **2.5. Реакции эпоксидирования алкенов**

# Реакция Прилежаева



эпоксид  
(оксиран)

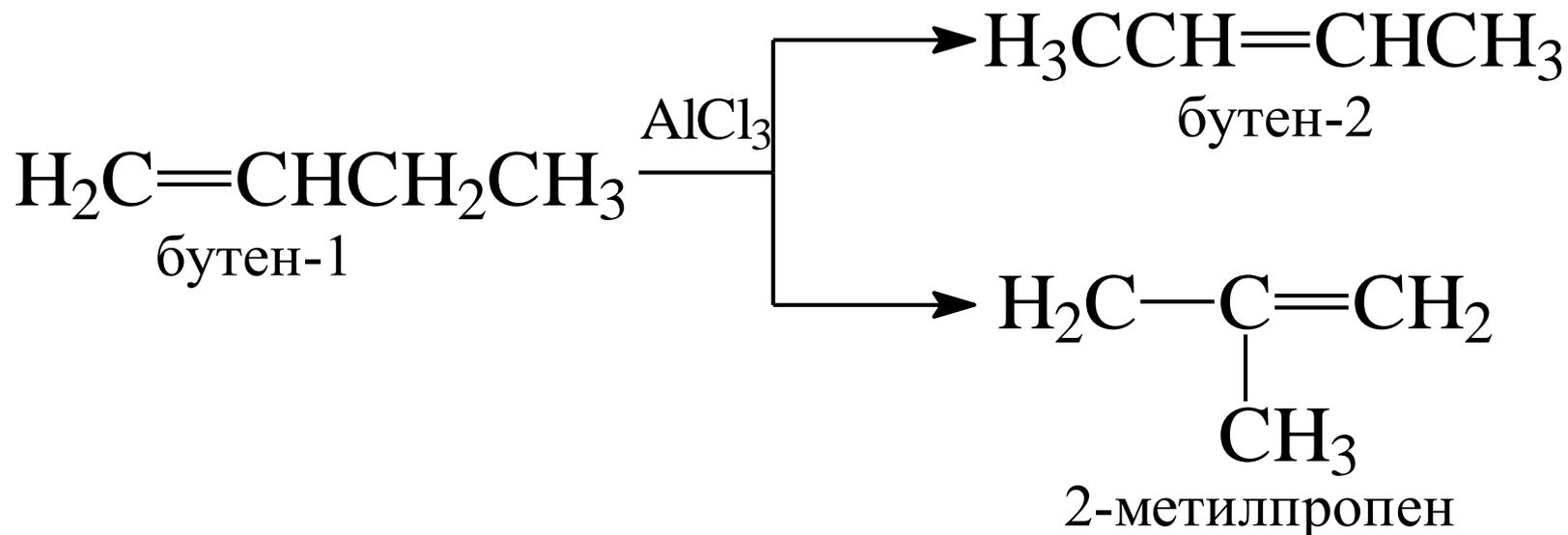


*транс-гидроксилирование*

# Реакция изомеризации

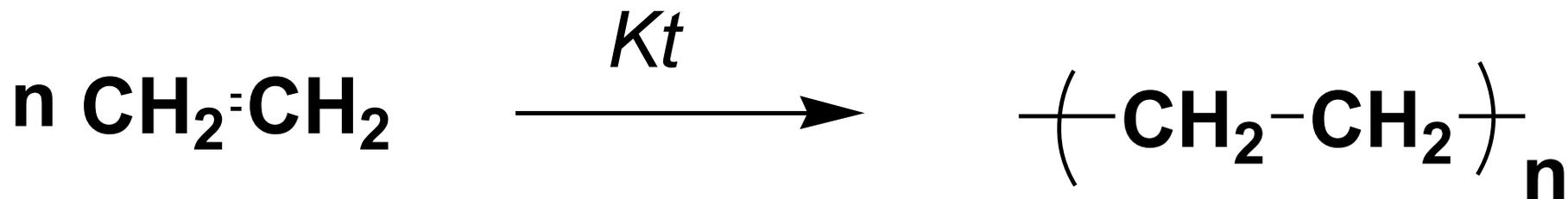
---

---



### 3. Реакции полимеризации

**Полимеризация** – химический процесс, в котором молекулы ненасыщенного углеводорода присоединяются одна к другой за счет разрыва  $\pi$ -связей и образования новых  $\sigma$ -связей.



Полимер, получаемый из одинаковых молекул называют гомополимером, из различных молекул – гетерополимером или сополимером.

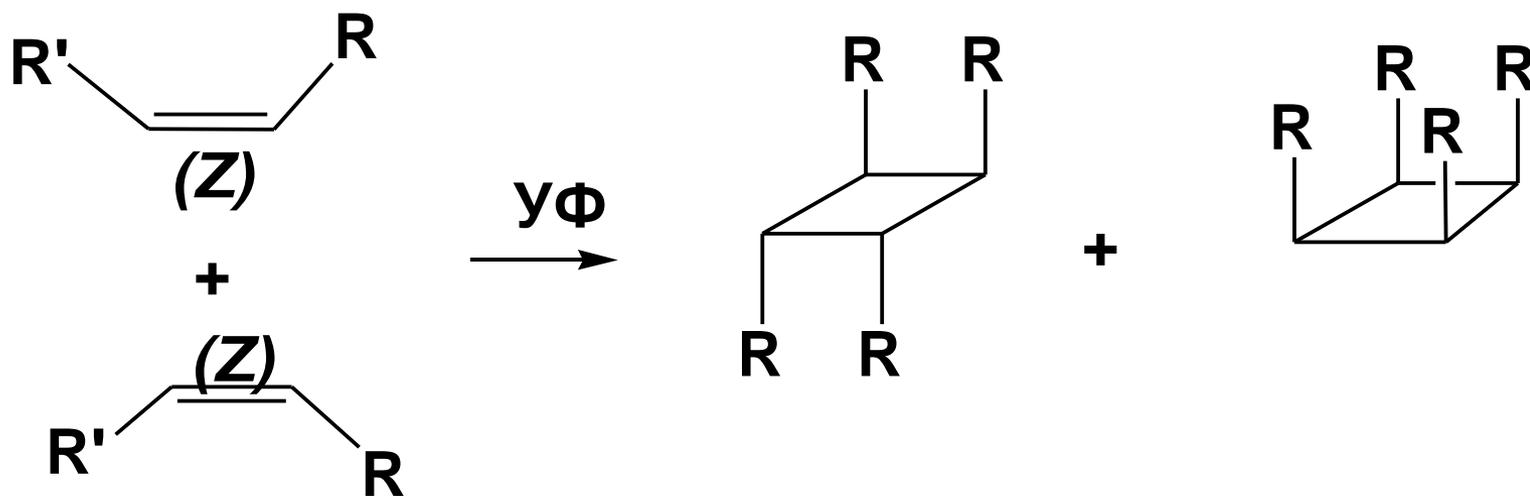
**Олигомеризация приводит к  
низкомолекулярным полимерам –  
олигомерам.**



## 4. Реакции циклоприсоединения

Реакции присоединения ненасыщенных соединений друг к другу, приводящие к образованию циклических соединений.

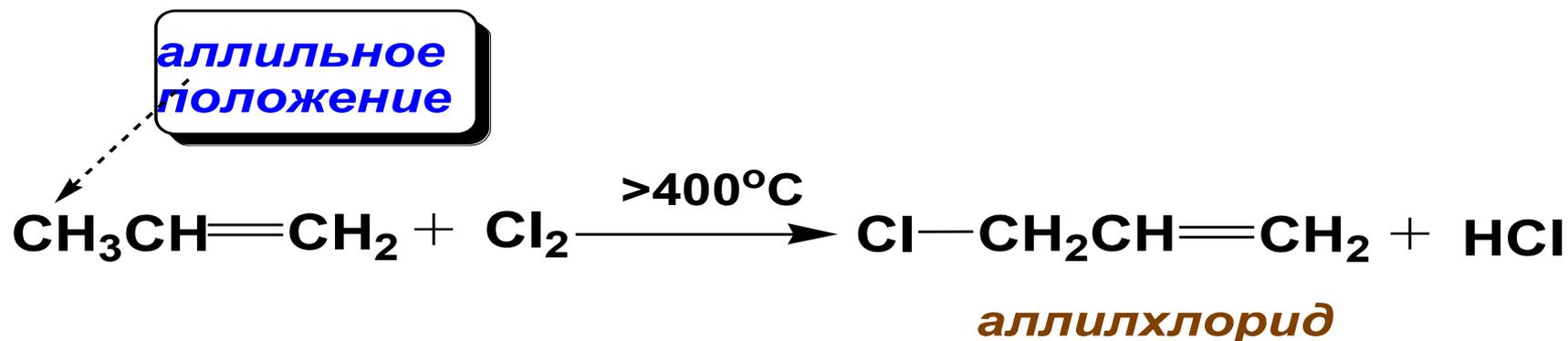
Механизм - синхронное присоединение.



## 5. Аллильное замещение

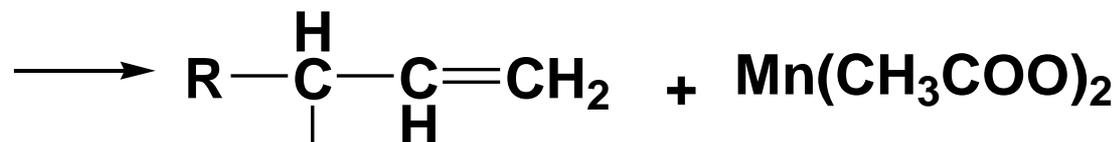
Взаимодействие гомологов этилена с галогенами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) при высоких температурах (выше  $400^\circ\text{C}$ ) ведет к замещению атома водорода в аллильном положении на галоген и называется

**аллильным замещением.**

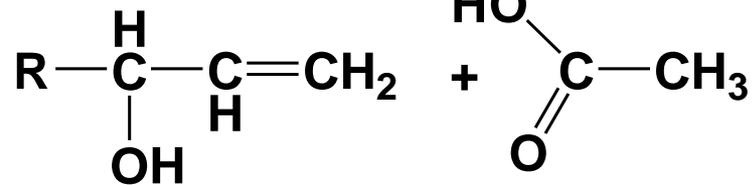


Реакция идет как радикальный цепной процесс (см. Учебник стр. 159).

# Аллильное окисление и автоокисление



HOH



аллиловый  
спирт

уксусная  
кислота

## Применение алкенов

1. Этилен, пропилен и изобутилен → производство **полиэтилена и пластмасс**
2. Этилен → получение винилхлорида в производстве **ПВХ**
3. Этилен → **сварка и резка металлов**
4. Пропилен → синтез акрилонитрила и далее получение **ПАН**
5. Бутилен и изобутилен → исходное сырье для синтеза **каучуков**