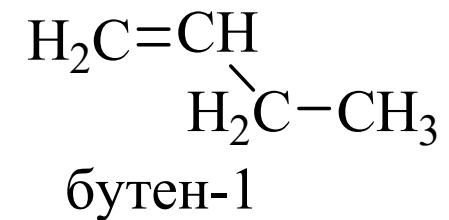
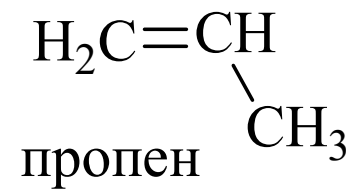
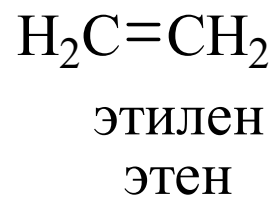


АЛКЕНЫ

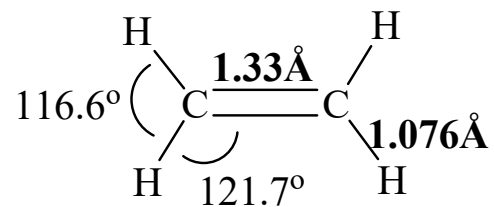
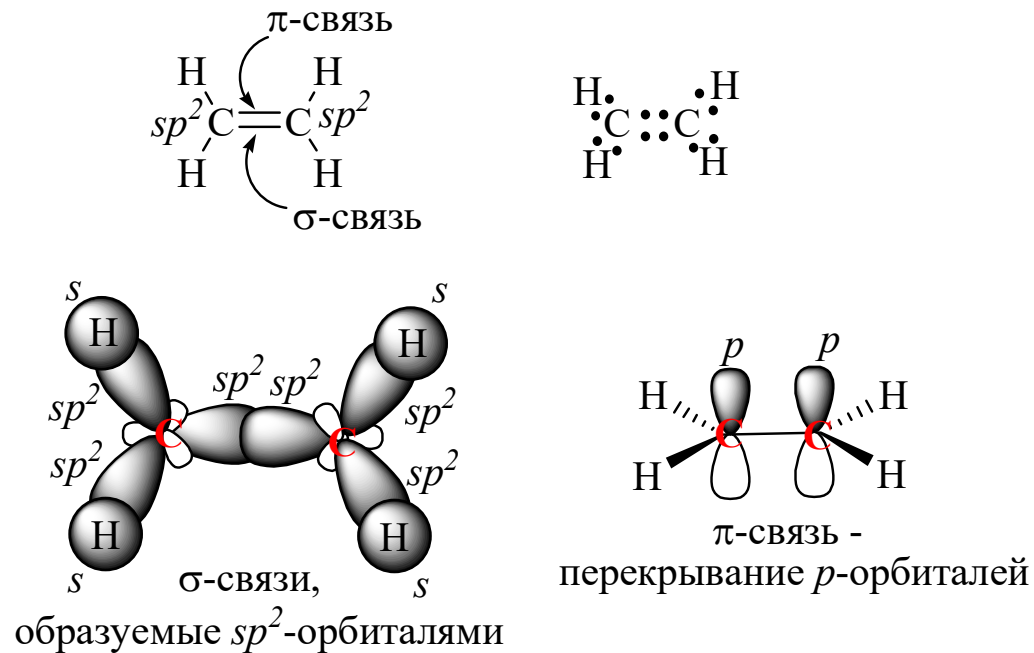
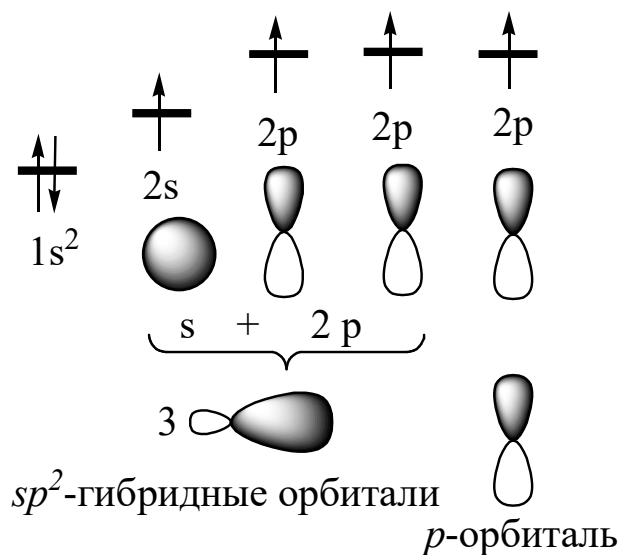


Физические свойства алкенов

C_2-C_4 – газы; C_5-C_{17} – жидкие; $>C_{18}$ – твёрдые

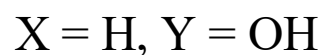
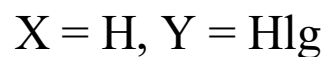
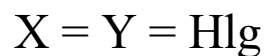
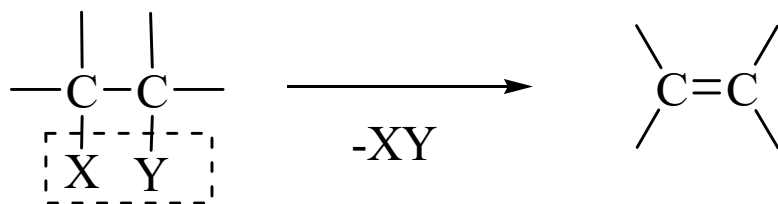
Алкен		Т.пл., °С	Т.кип., °С
Этилен	C_2H_4	-169	-104
Пропен	C_3H_6	-186	-47
Цис-бутен-2	C_4H_8	-139	4
Транс-бутен-2	C_4H_8	-105	1
Гексен-1	C_6H_{12}	-140	63.5
Децен-1	$C_{10}H_{20}$	-87	171

sp^2 -Гибридизация атома углерода. Строение этилена



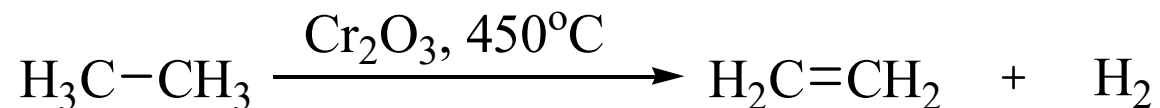
Способы получения алкенов

1. Реакции отщепления (элиминирования)

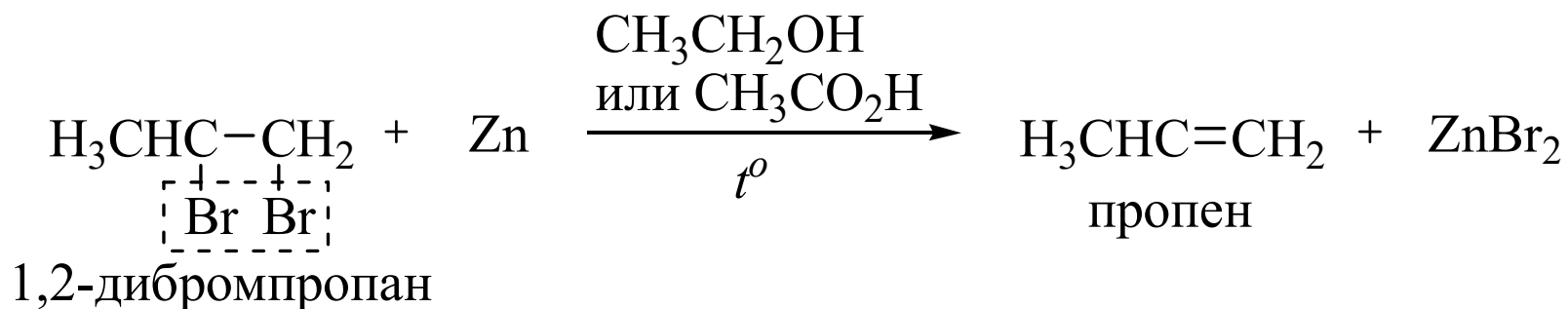


1.1 Дегидрирование алканов

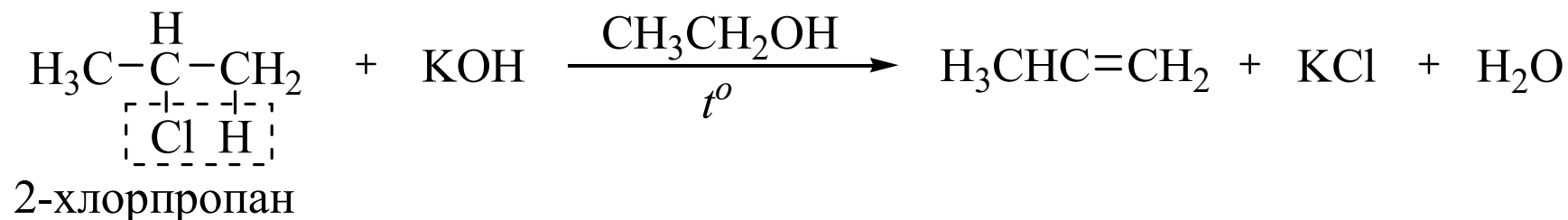
(промышленный способ получения алкенов)



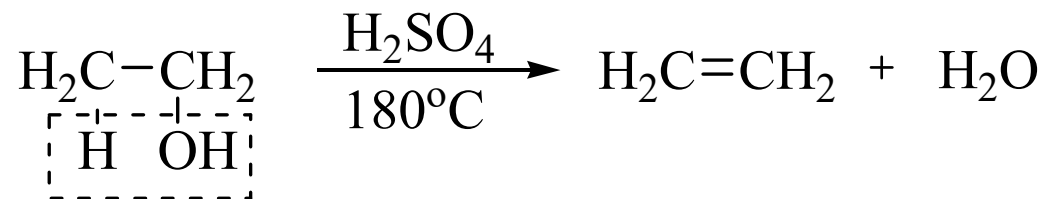
1.2 Дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов



1.3 Дегидрогалогенирование галогеналканов

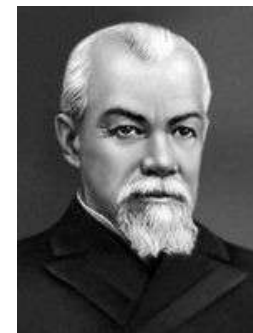


1.4 Дегидратация спиртов



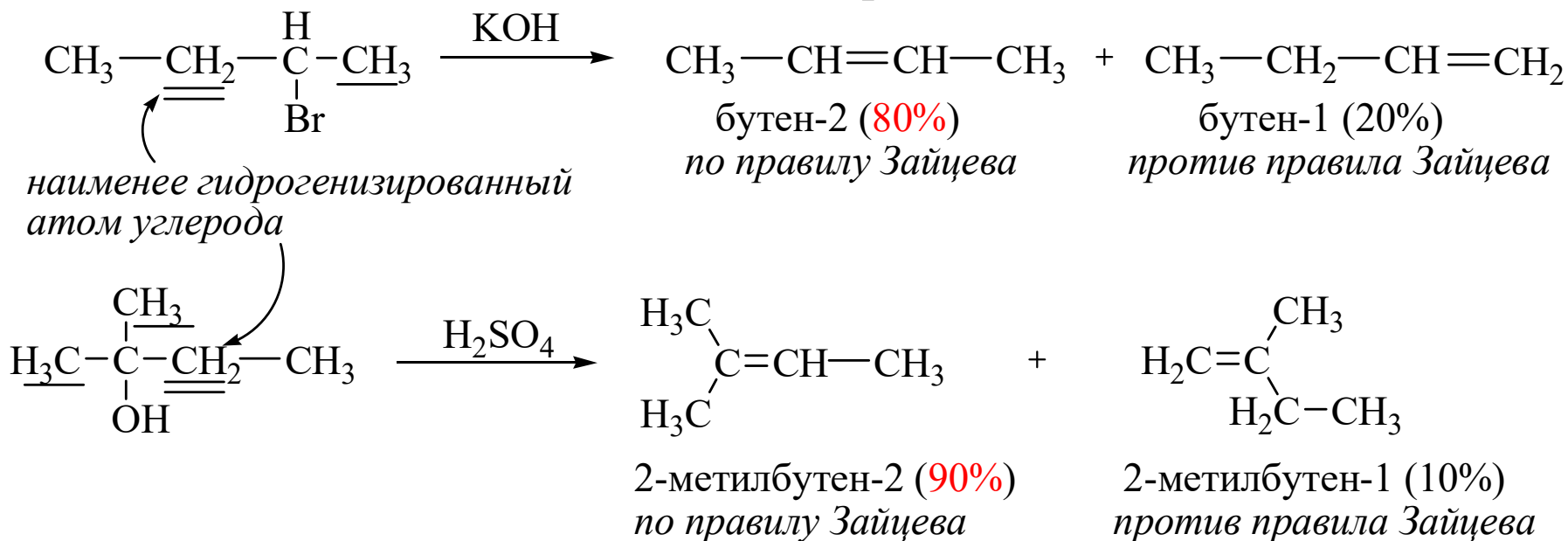
Реагенты для дегидратации спиртов: H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 , ThO_2 , цеолиты; реакция протекает при нагревании $100 - 350^\circ\text{C}$

Правило Зайцева (1875 г.)



Александр Михайлович Зайцев (1841-1910), русский химик.

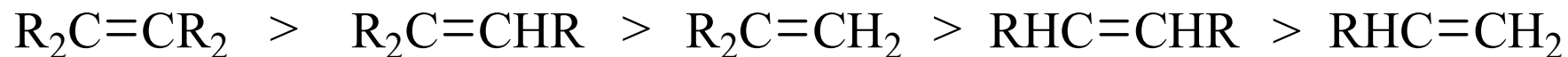
При отщеплении галогеноводородов от галогеналканов или воды от спиртов водород преимущественно отрывается от наименее гидрогенизированного (имеющего меньшее число атомов водорода) атома углерода, при этом образуется алкен с наибольшим числом заместителей при двойной связи.



Объяснение правила Зайцева.

В результате реакций дегидрогалогенирования и дегидратации образуются термодинамически более стабильные, наиболее замещённые алкены.

Ряд термодинамической стабильности алкенов:

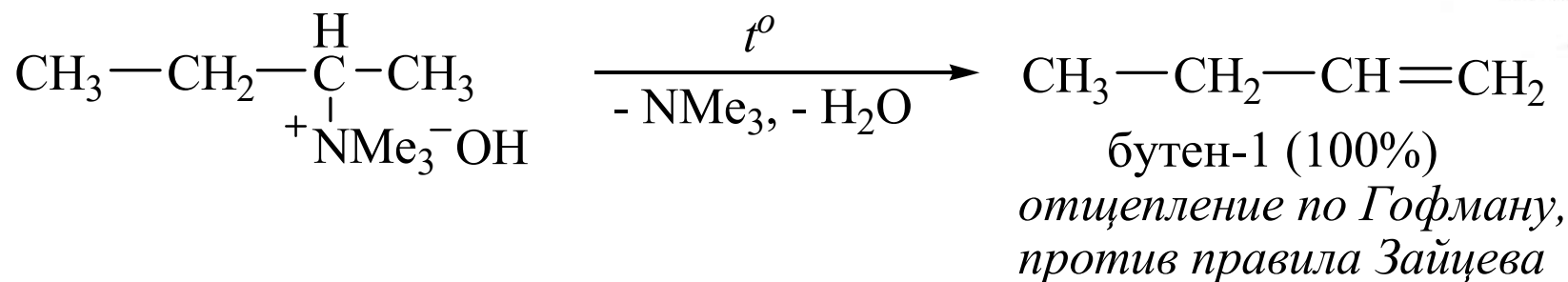


1.5 Пиролиз тетраалкиламмониевых солей по Гофману (1851 г.).

Август Гофман
(1818-1892),
немецкий
химик

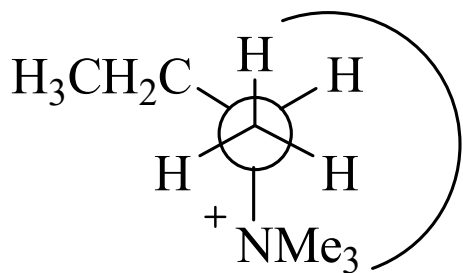


Реакция идёт против правила Зайцева!



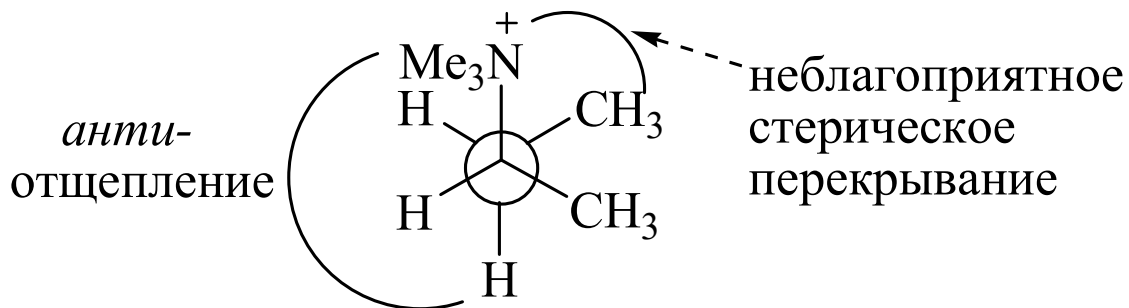
Стерические факторы в отщеплении по Гофману

вид вдоль связи C¹-C²



по Гофману

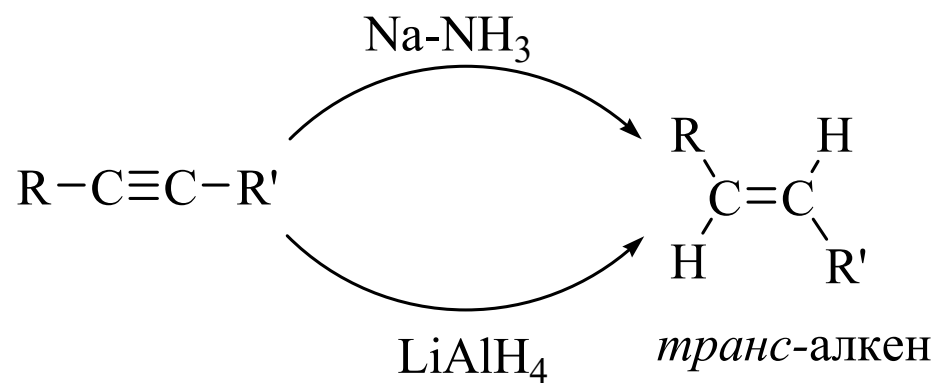
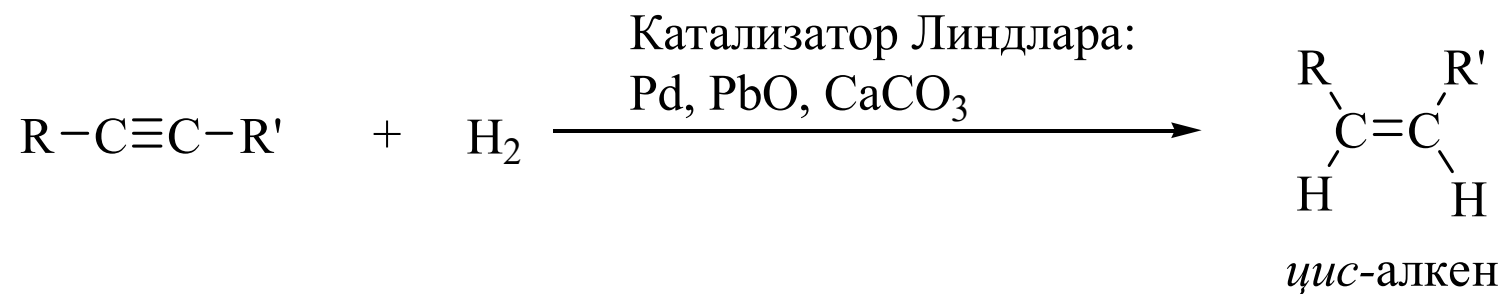
вид вдоль связи C²-C³



по Зайцеву

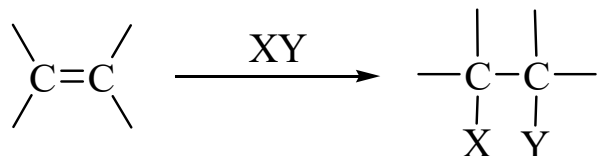
Алкены

2. Частичное гидрирование алкинов

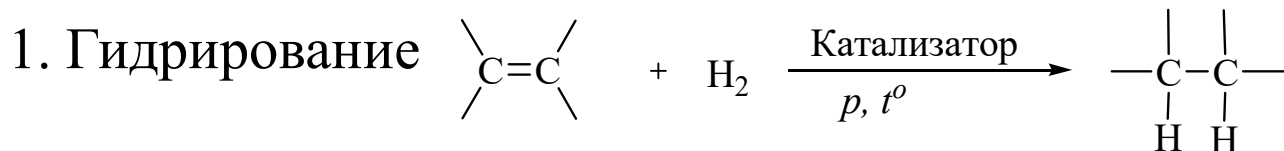


Химические свойства алкенов

Реакции присоединения по двойной связи алкенов

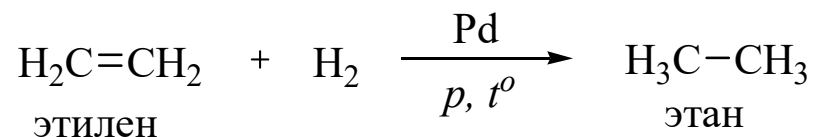


X, Y = H, Hlg, OH и др.



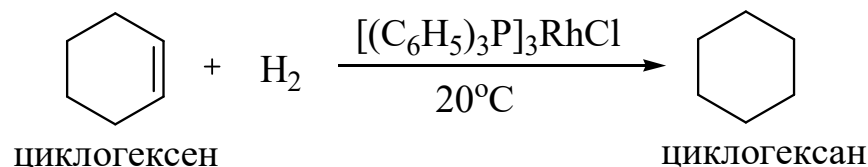
Каталитическое гетерогенное гидрирование.

Гетерогенные катализаторы: Pt, Pd, Ni, PtO₂, Pd/C, Rh/C, Ru/Al₂O₃



Каталитическое гомогенное гидрирование.

Гомогенные катализаторы: трис(трифенилфосфин)родийхлорид [(C₆H₅)₃P]₃RhCl, гидрохлорид трис(трифенилфосфин)рутения [(C₆H₅)₃P]₃RuHCl

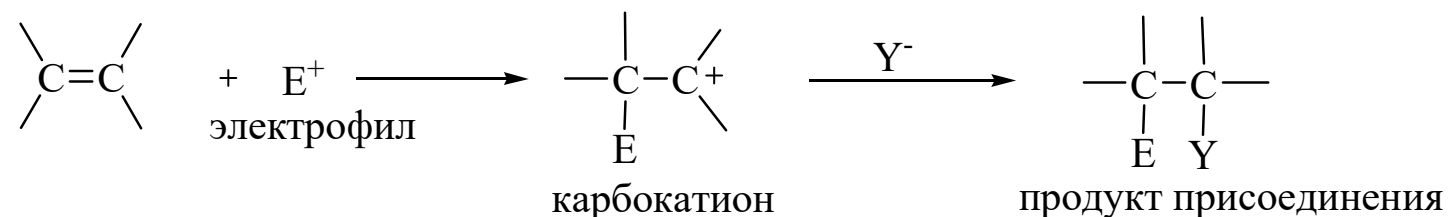


Алкены



Поль Сабатье
(1854-1941),
Нобелевский
лауреат (1912 г)
за гетерогенное
гидрирование,
французский химик.

2. Электрофильное присоединение к связи C=C



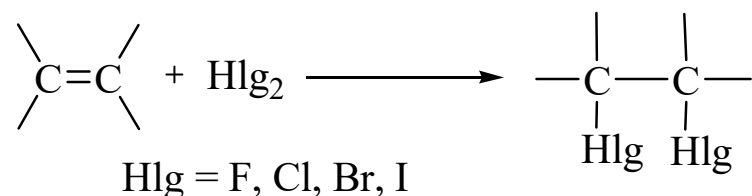
E^+ – Электрофил – частица (атом или группа атомов), имеющая вакантную орбиталь, которая может принять электронную пару для образования новой химической связи.

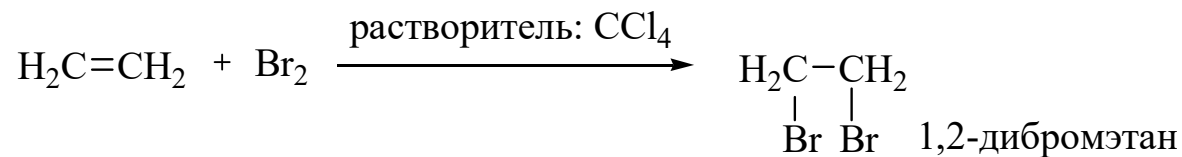
Многие электрофилы являются положительно заряженными частицами.

Они испытывают сродство к имеющим повышенную электронную плотность (обогащённым электронами) частям органических молекул: кратным связям ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$), ароматическим кольцам, гетероатомам (O, N, S и др.).

Примеры электрофилов: H^+ , Br^+ , NO_2^+ , H_3C^+ и пр.

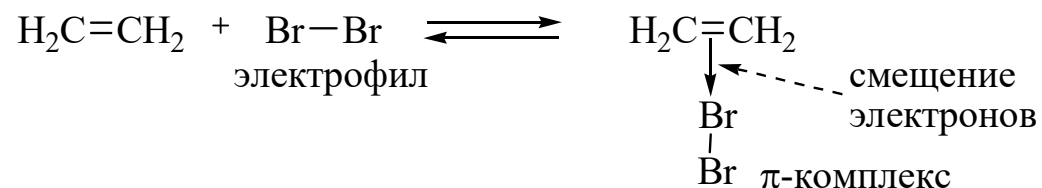
2.1 Галогенирование – присоединение галогенов



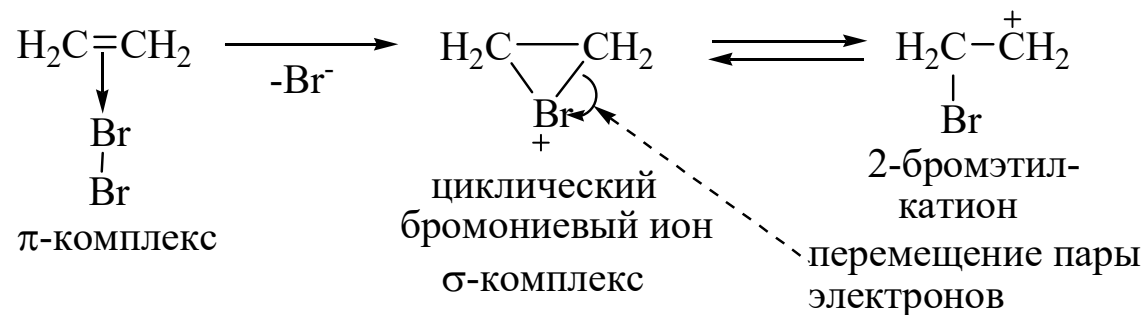


Механизм реакции

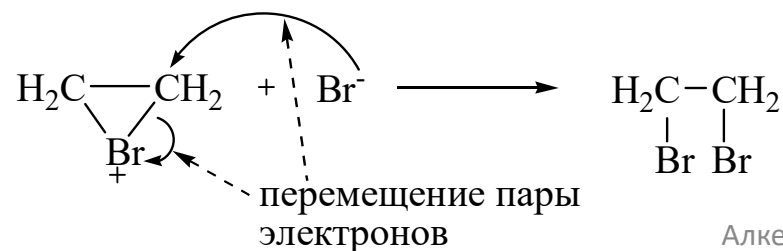
Стадия 1 – образование π -комплекса



Стадия 2 – образование σ -комплекса



Стадия 3 – присоединение бромид-иона



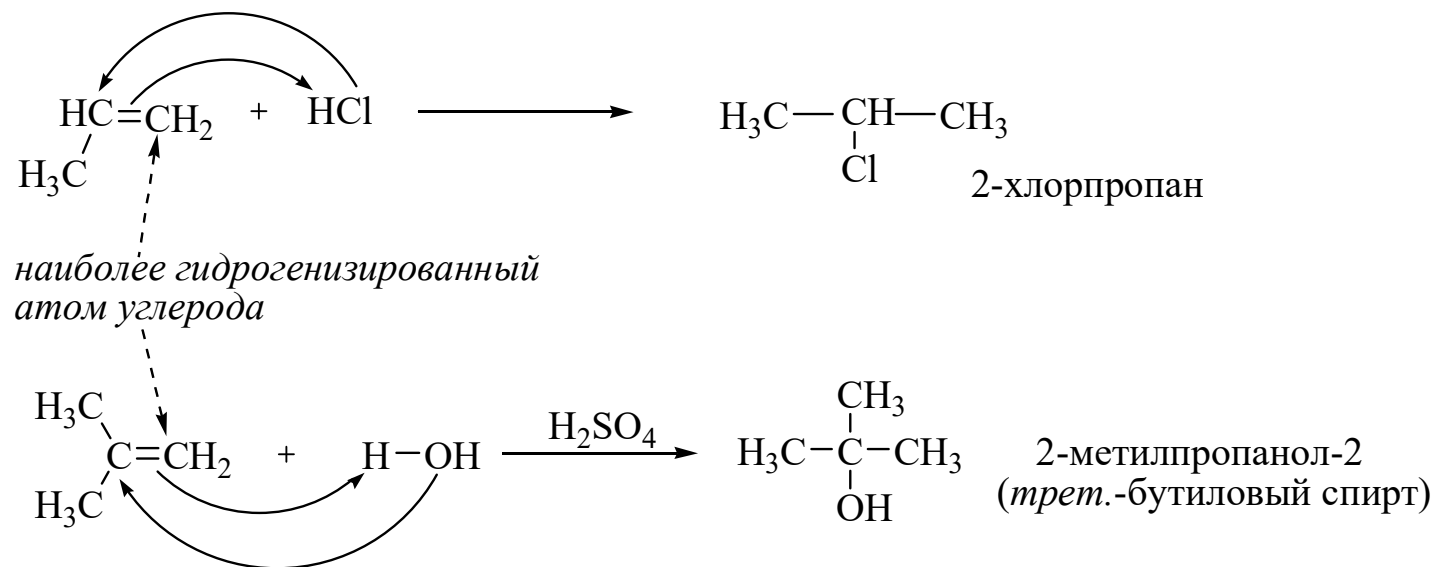
Правило Марковникова (1869 г.)

Присоединение галогеноводородов и воды к алкенам подчиняется правилу Марковникова.

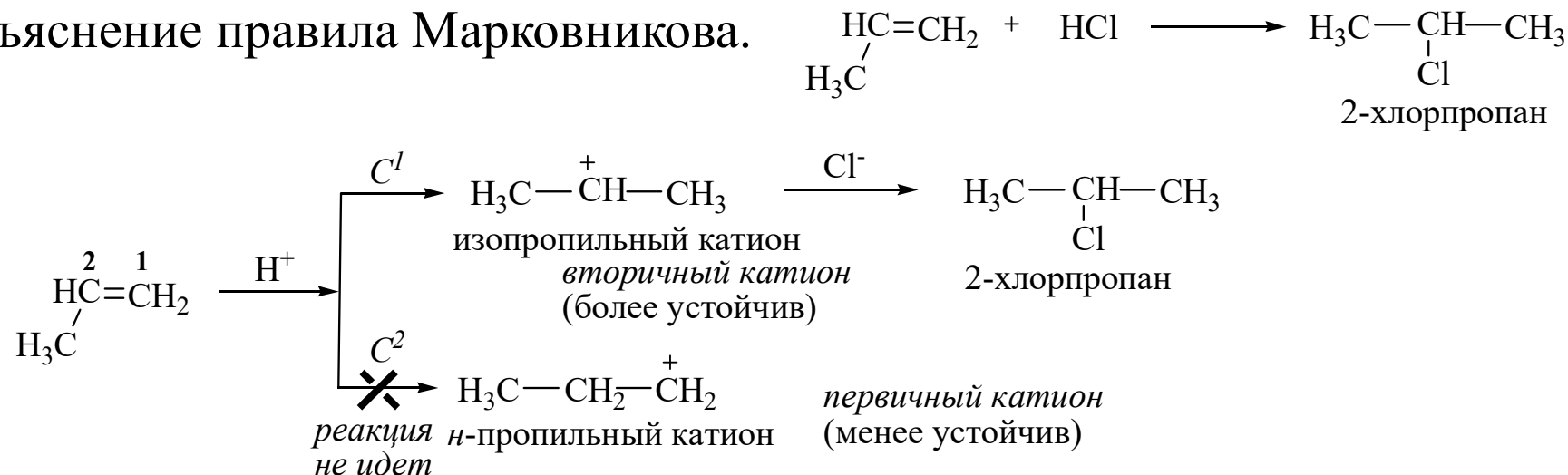


Владимир
Васильевич
Марковников
(1837-1904),
русский химик.

При присоединении галогеноводородов и воды к алкенам водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному (имеющему большее число атомов водорода) атому углерода двойной связи.



Объяснение правила Марковникова.

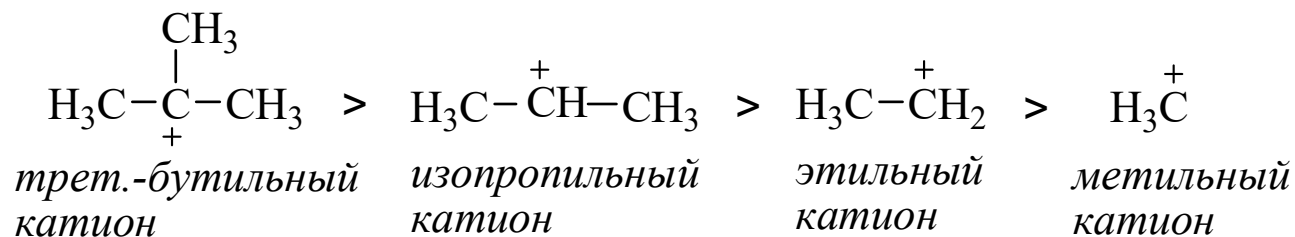


Современная трактовка правила Марковникова.

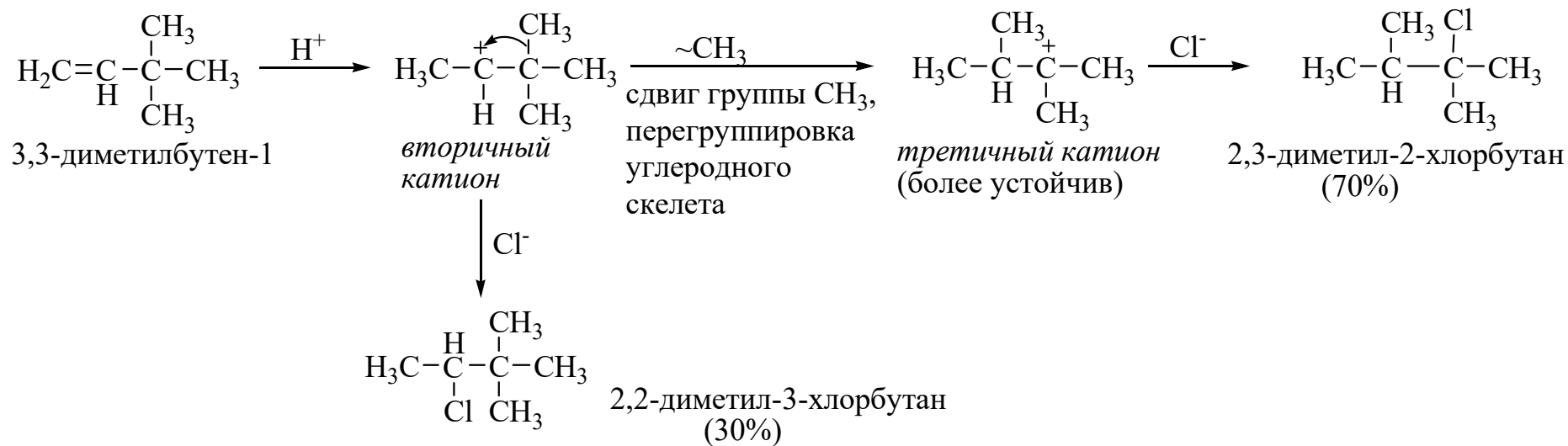
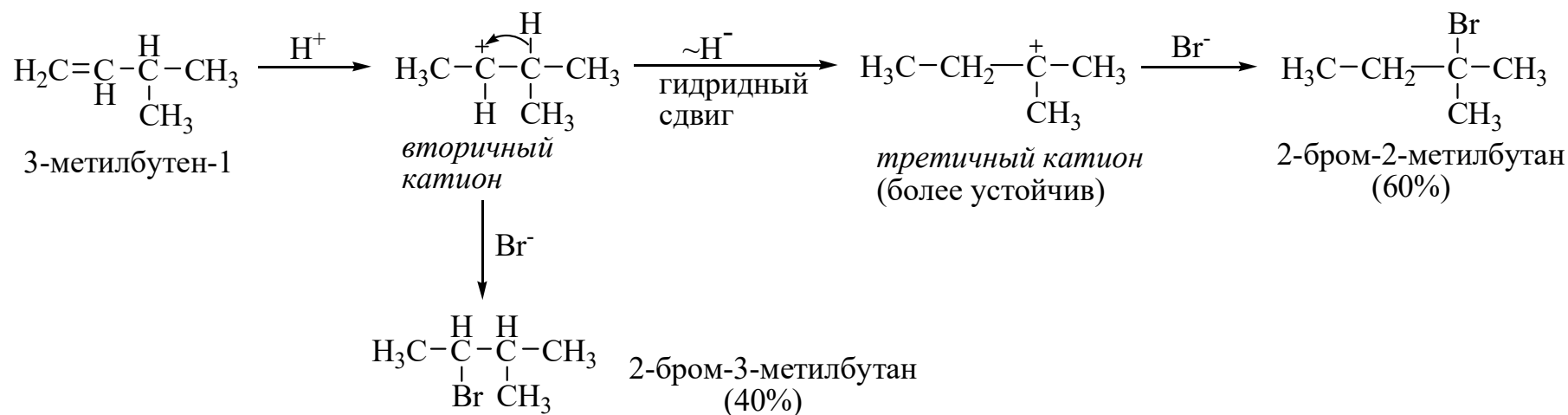
Реакции электрофильного присоединения к двойной связи алкенов протекают через образование наиболее стабильного карбокатиона.

Ряд стабильности карбокатионов

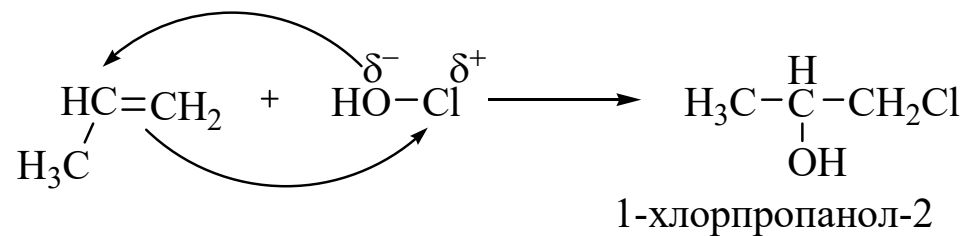
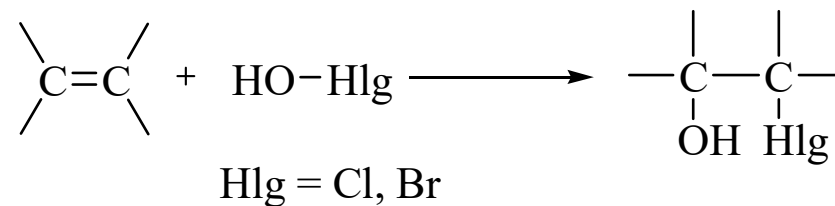
третичные > вторичные > первичные > метильный



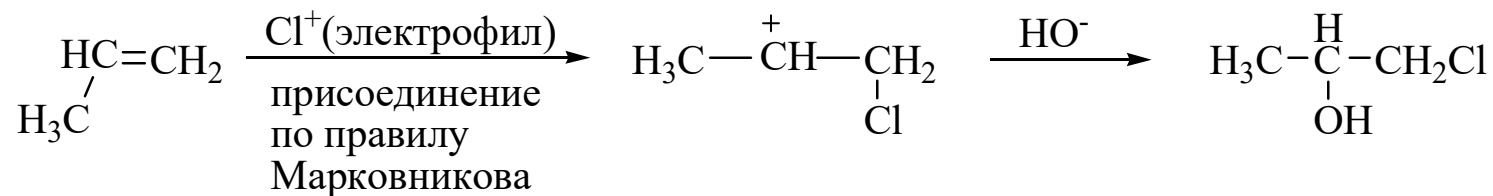
Гидридный сдвиг и перегруппировка углеродного скелета в реакциях электрофильного присоединения к алкенам



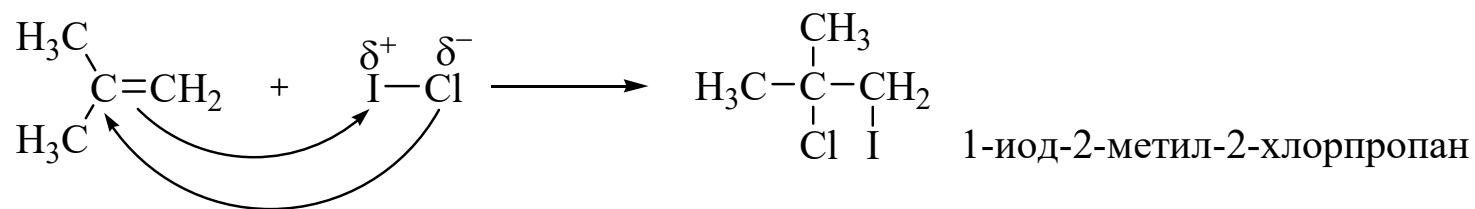
2.4 Присоединение хлорноватистой и бромноватистой кислот



Механизм реакции



2.5 Присоединение интергалогенов

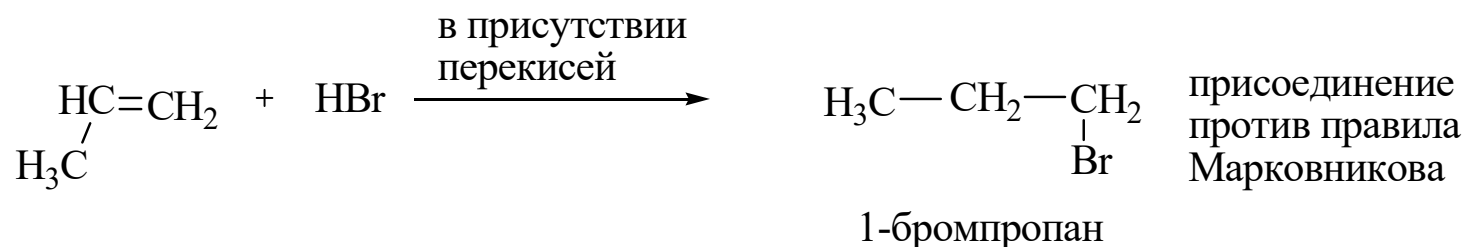
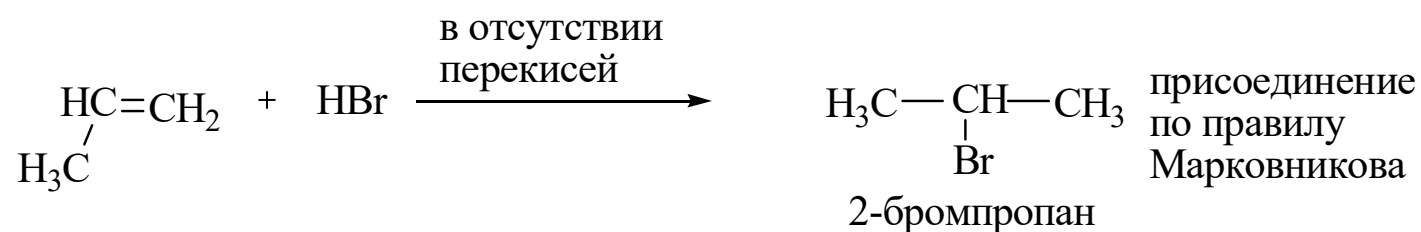


3. Радикальные реакции алкенов

3.1 Гидрогалогенирование в присутствии перекисей – эффект Караша (1929 г.)



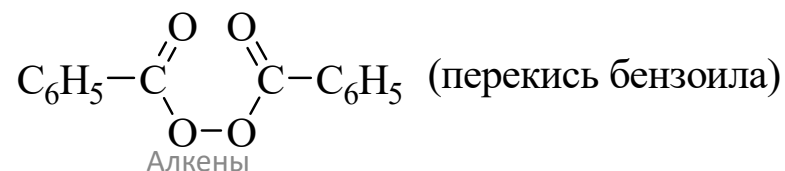
Морис
Караш
(1895-1957),
американский
химик.



Перекисные соединения $\text{RO}_2\text{R}'$ ($\text{RO}-\text{OR}'$): O_2 (кислород)

H_2O_2 (перекись водорода)

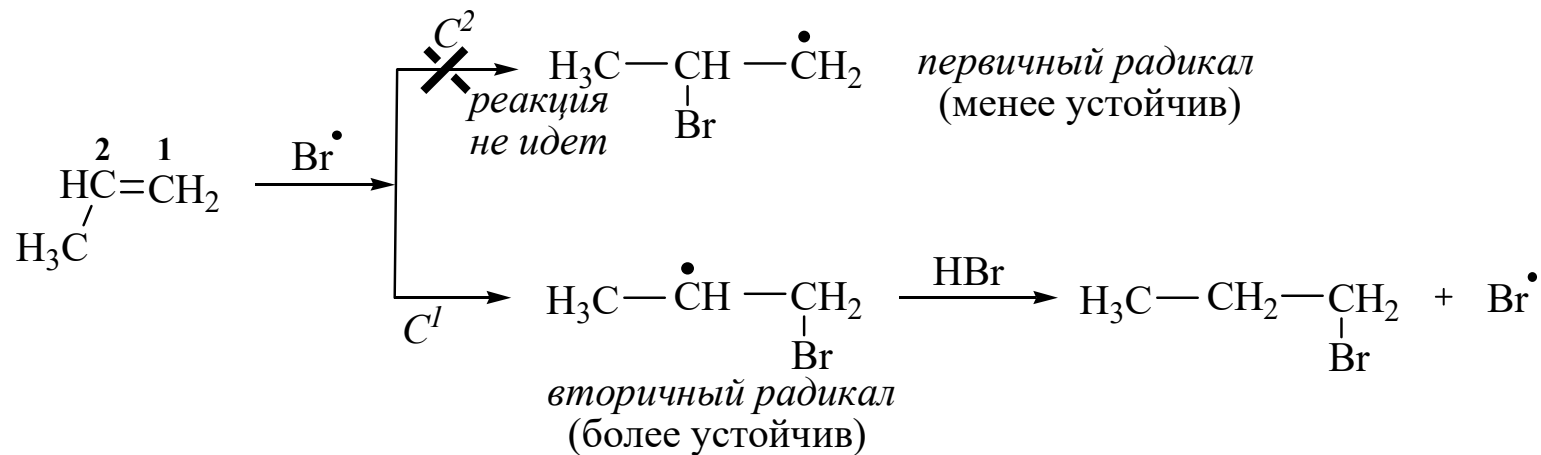
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{CO}-\text{OH}$ (гидроперекись трет.-бутила)



Механизм перекисного гидробромирования

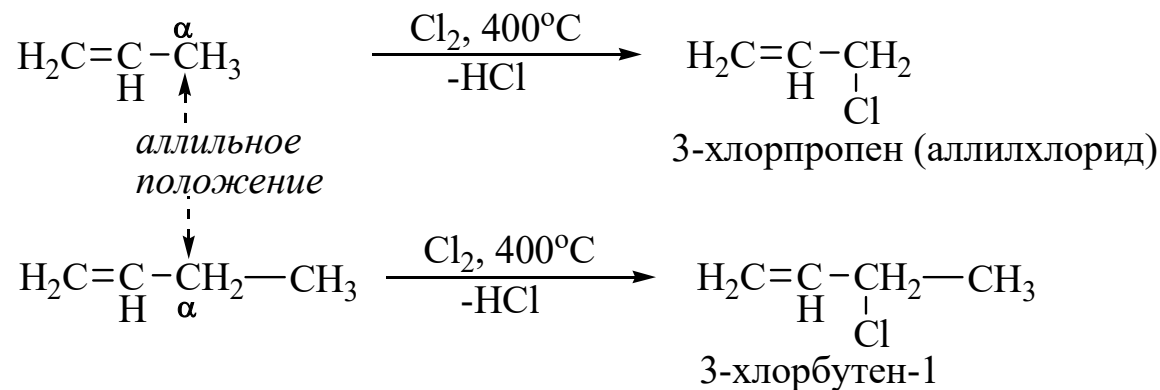


3-ая стадия – рост цепи

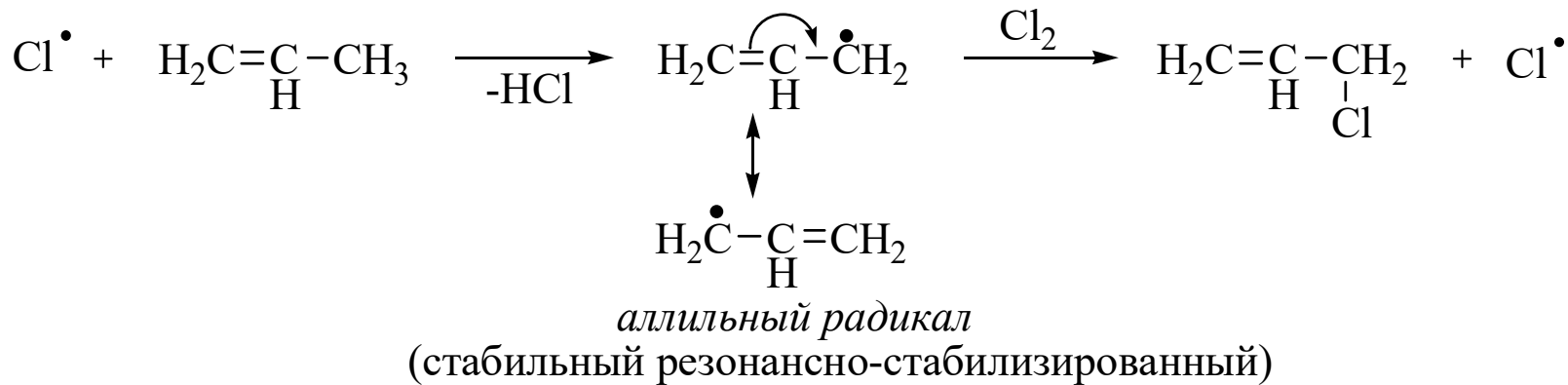
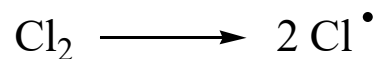


4-ая стадия – обрыв цепи

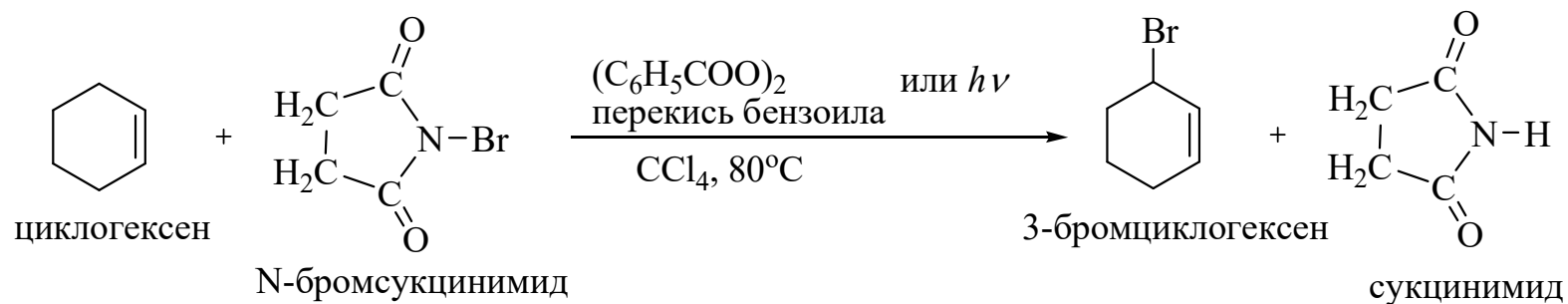
3.2 Радикальное аллильное замещение



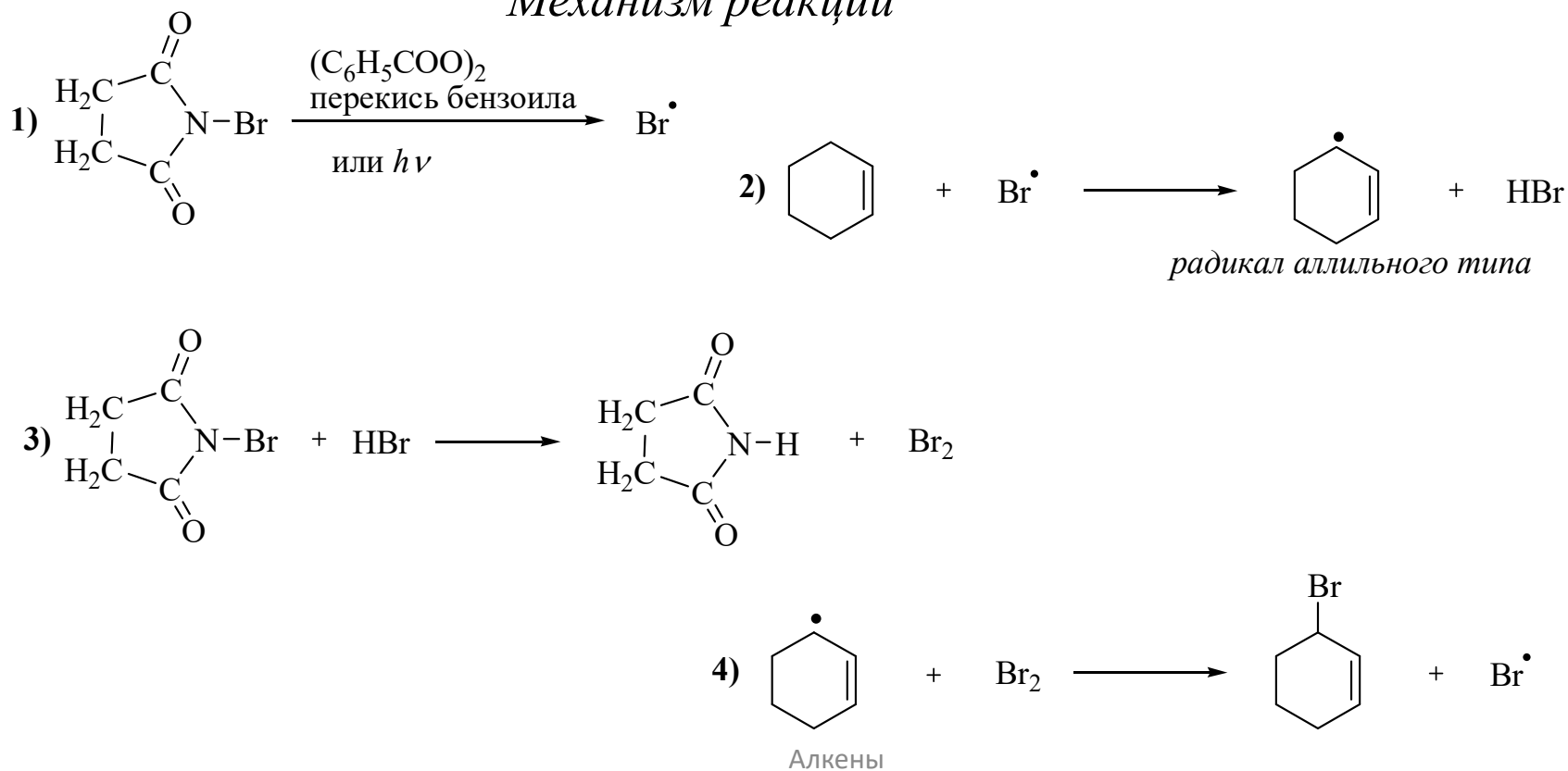
Механизм реакции



Аллильное бромирование с помощью N-бромсукцинимид



Механизм реакции

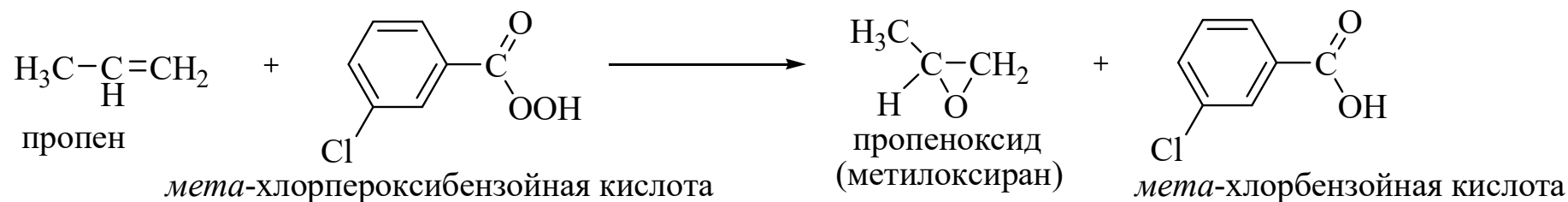


4. Окисление алкенов

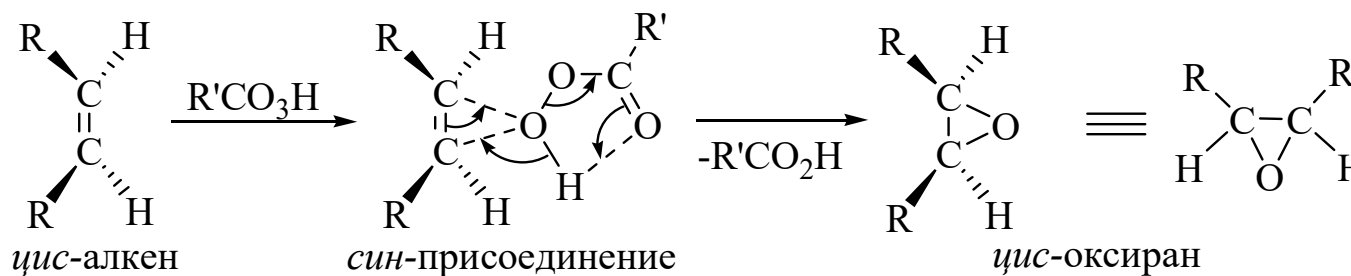
4.1 Эпоксидирование. Реакция Прилежаева (1909 г.)



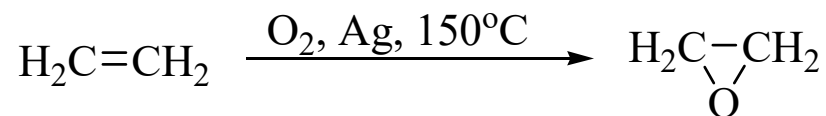
Николай
Александрович
Прилежаев
(1877-1944),
русский химик.



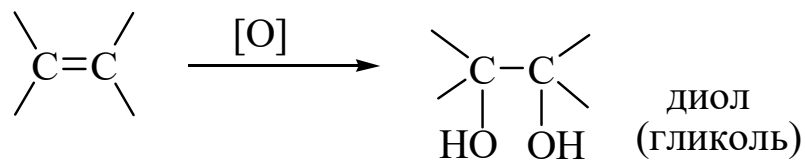
Механизм реакции.
Согласованное
син-присоединение



Промышленное получение
оксирана (этиленоксида, окиси этилена)

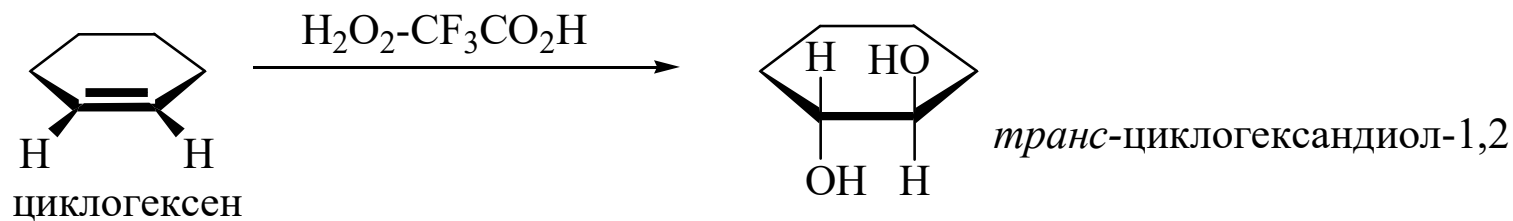
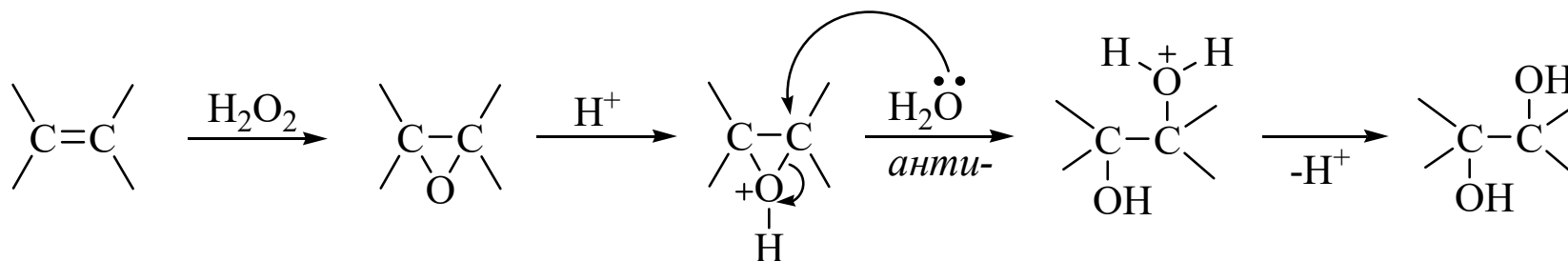


4.2 Гидроксилирование



[O] - окислитель: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$, KMnO_4 , OsO_4

Анти-гидроксилирование ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$)

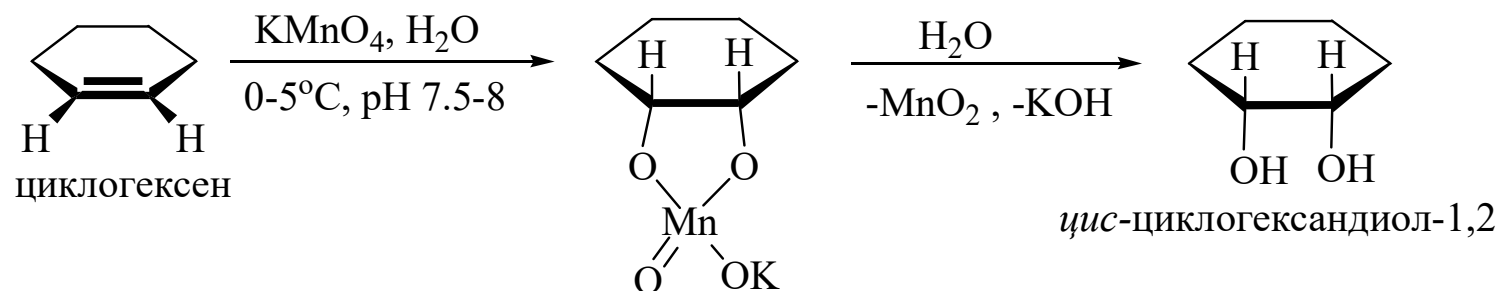


Син-гидроксилирование

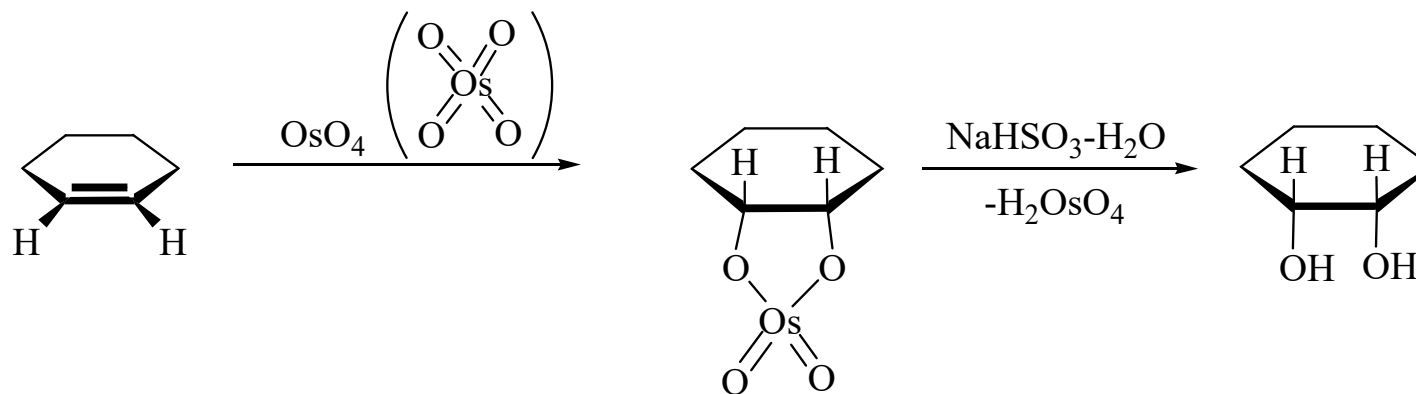
Окисление KMnO_4 .
Реакция Вагнера (1888 г.)



Егор
Егорович
Вагнер
(1849-1903),
русский химик.

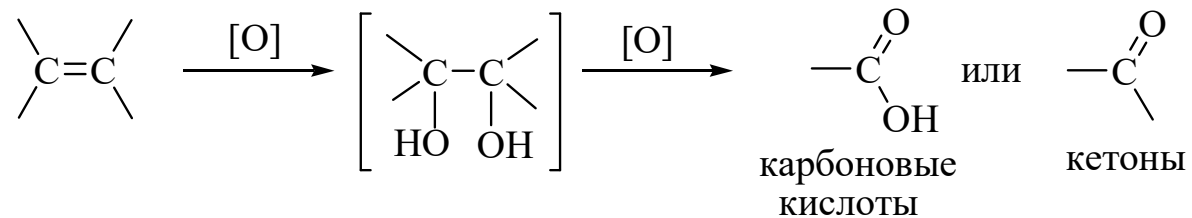


Окисление OsO_4

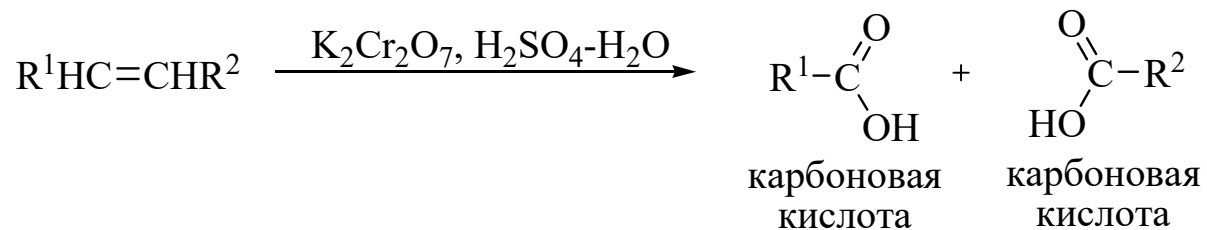
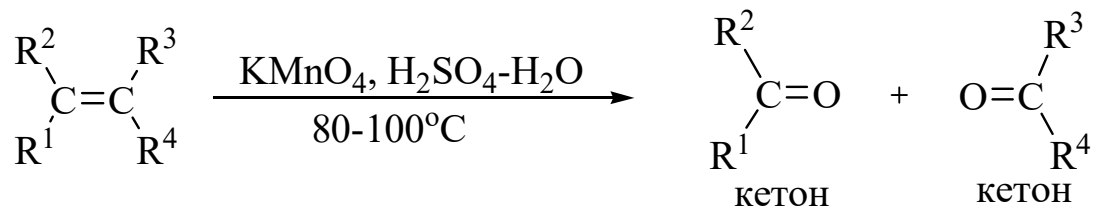


Алкены

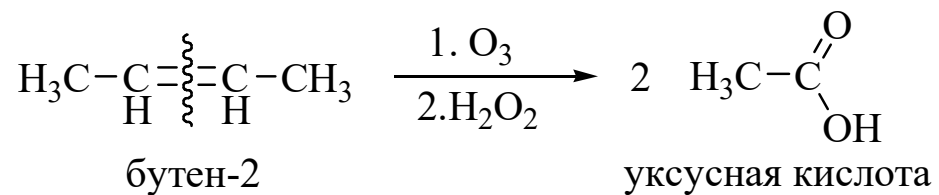
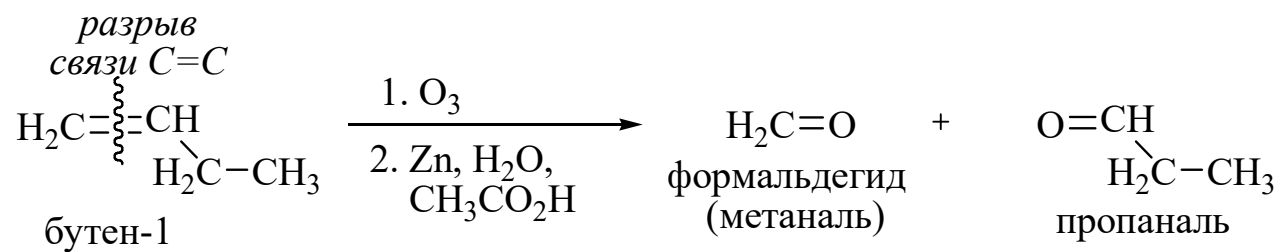
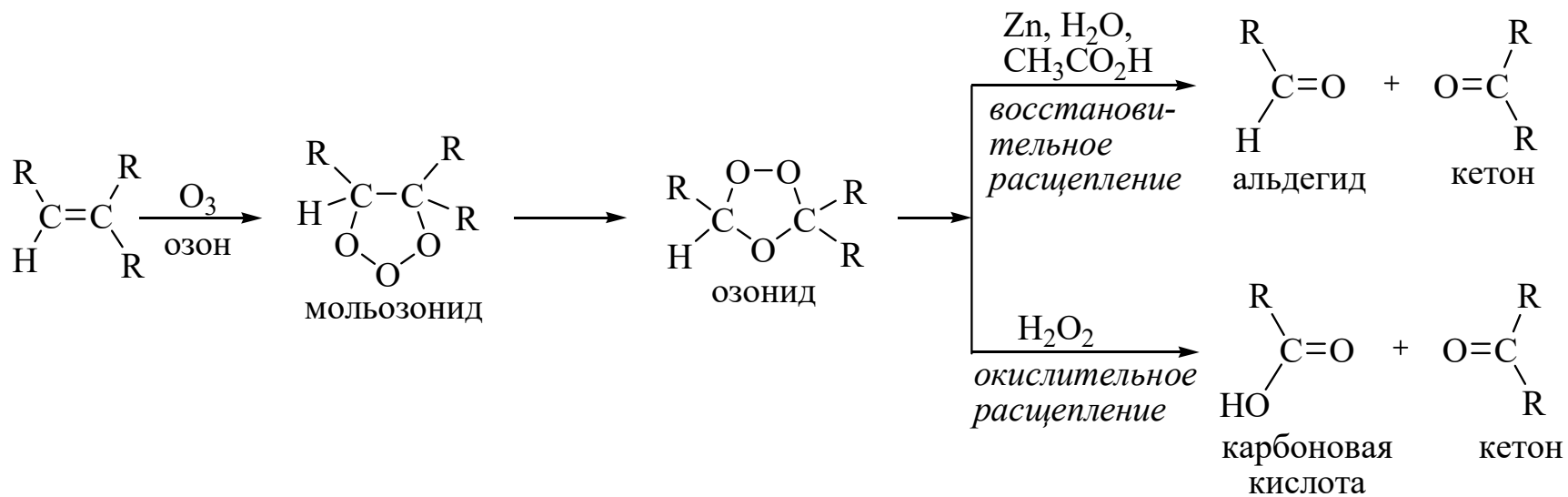
4.3 Окислительное расщепление связи C=C



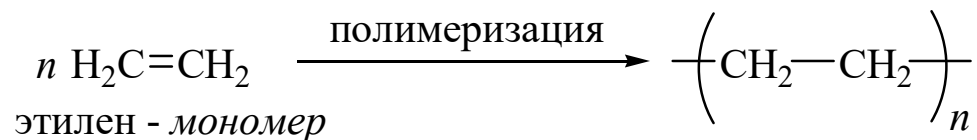
[O]: KMnO_4/H^+ , CrO_3/H^+ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$



4.4 Озонолиз

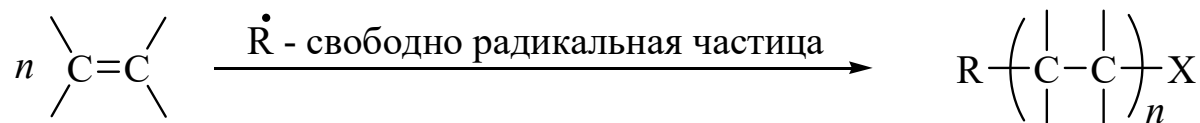


5. Полимеризация алкенов

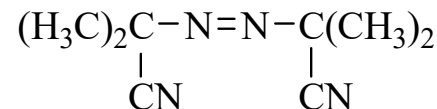
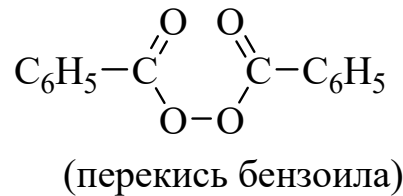
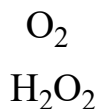


полиэтилен - *полимер*
n - степень полимеризации

5.1 Свободнорадикальная полимеризация

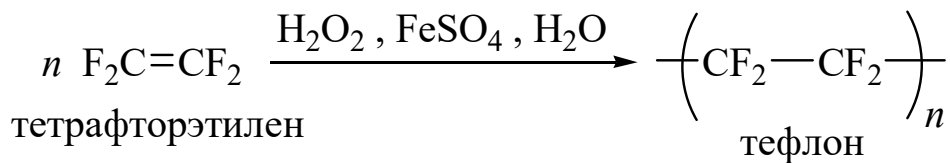
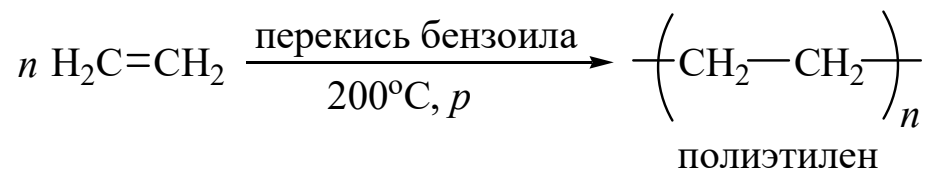


Источники R[•]:



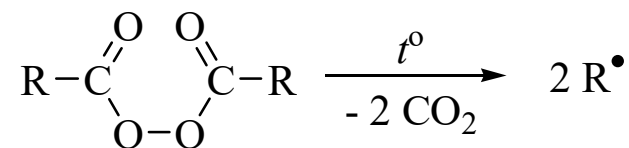
[азо-бис(изобутиронитрил)]

Примеры полимеризации

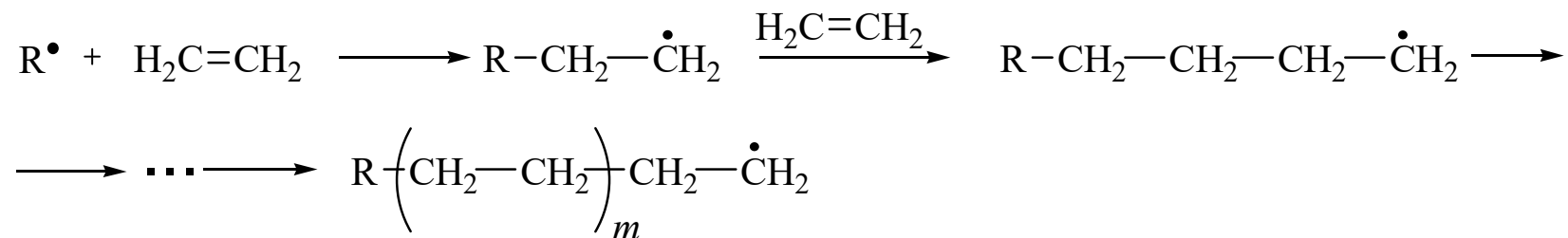


Механизм свободнорадикальной полимеризации алкенов

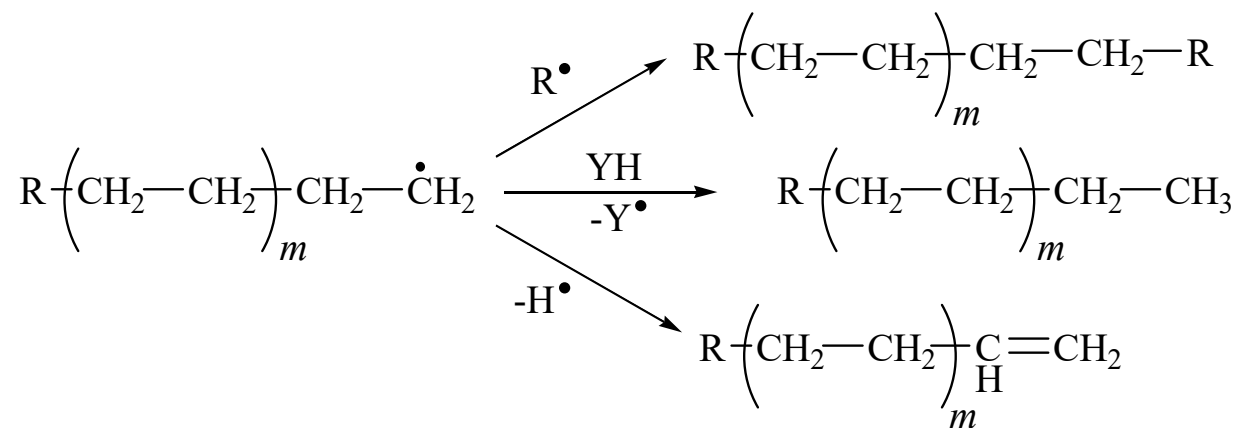
1-ая стадия – инициирование –
генерирование радикальной частицы



2-ая стадия – рост цепи

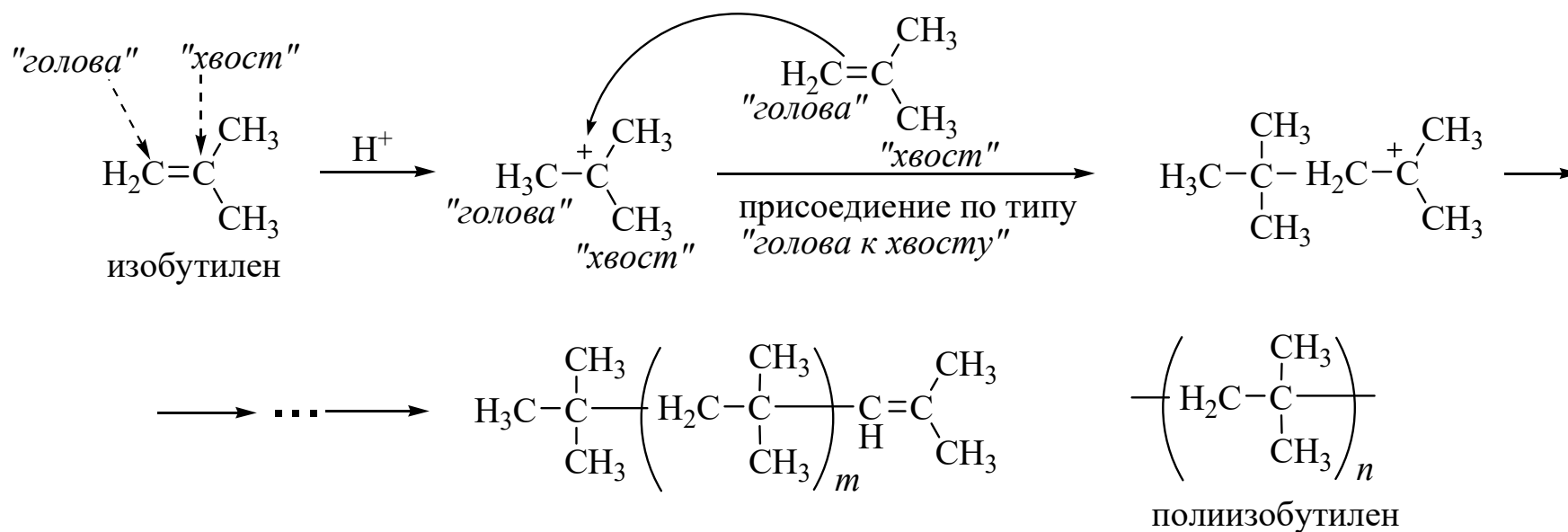


3-я стадия – обрыв цепи



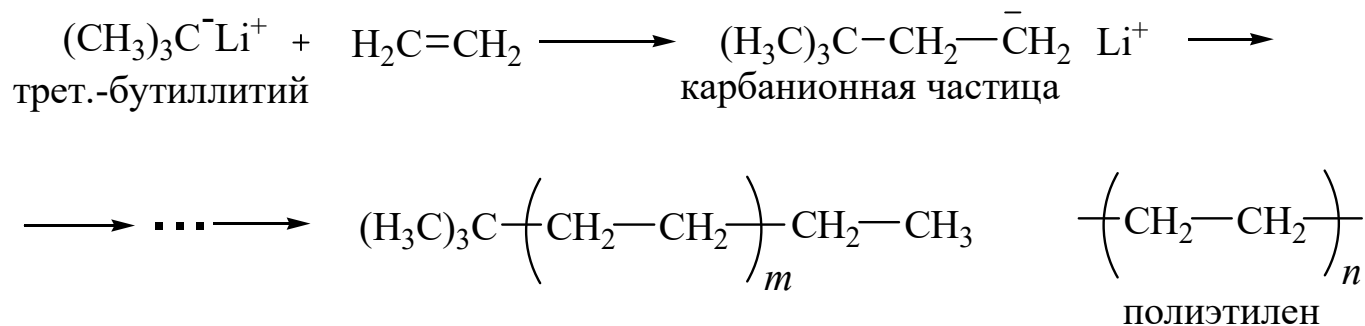
5.2 Катионная полимеризация

Иницируется катионными частицами: H^+ , R^+ и др.
 Катализаторы: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , BF_3 , $AlCl_3$, $AlBr_3$ и пр.



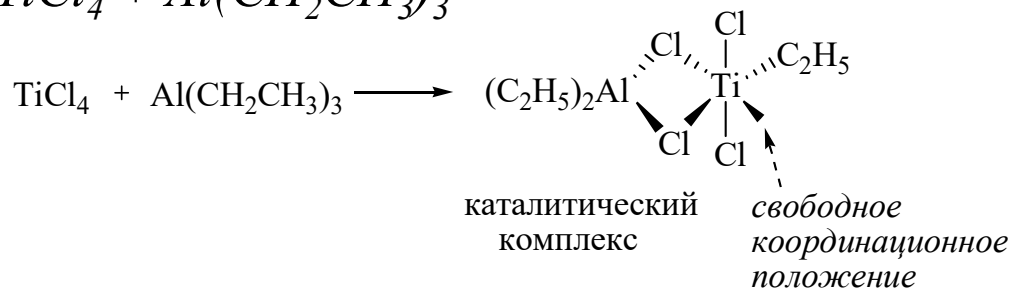
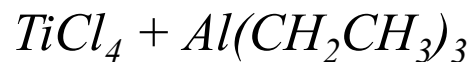
5.3 Анионная полимеризация

Иницируется анионными частицами: H_2N^- , RO^- , R^- и др.
 Катализаторы: $NaNH_2$, CH_3ONa , $(CH_3)_3CLi$ и пр.

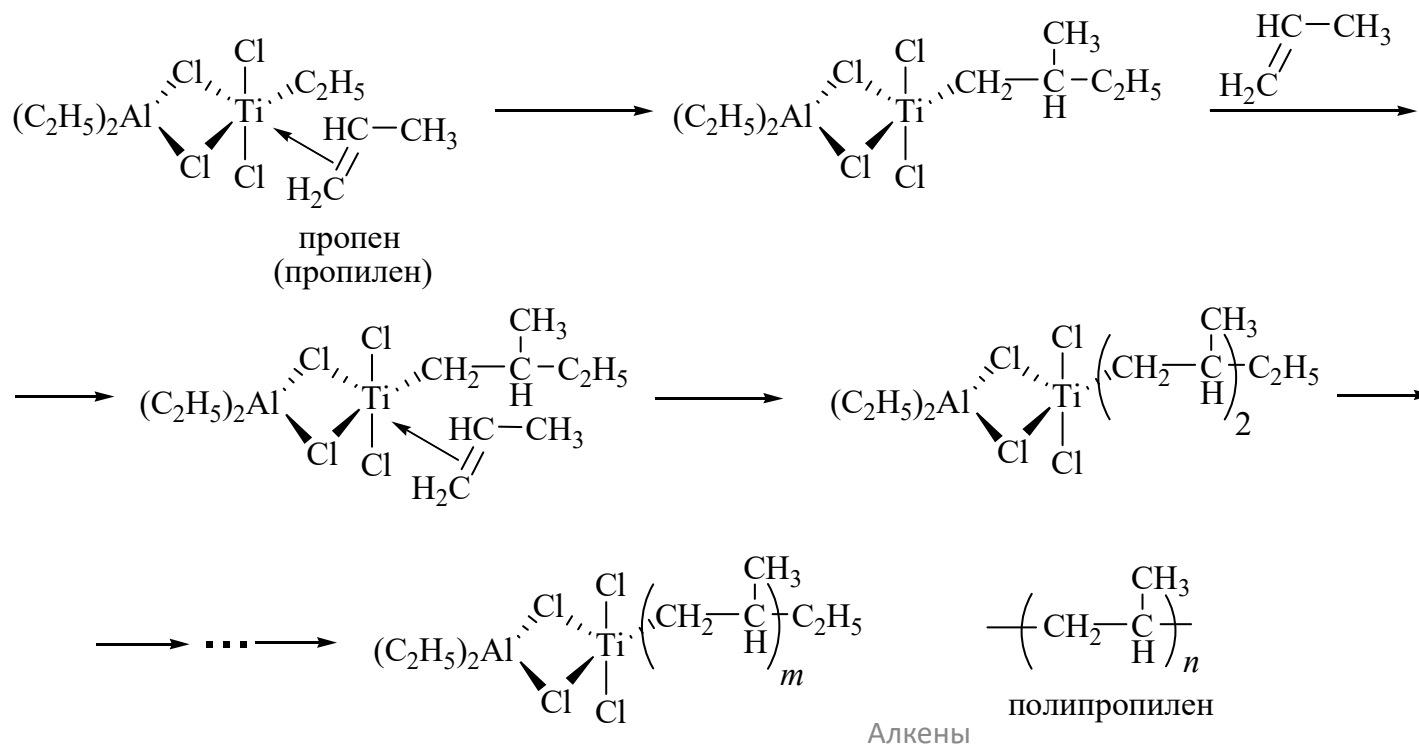


5.4 Координационная полимеризация

Катализатор Циглера-Натта (1950-е гг.):



Карл Циглер (1898-1973), Нобелевский лауреат (1963 г) за полимеризацию алкенов, немецкий химик.



Джулио Натта (1903-1979), Нобелевский лауреат (1963 г) за полимеризацию алкенов, итальянский химик.

