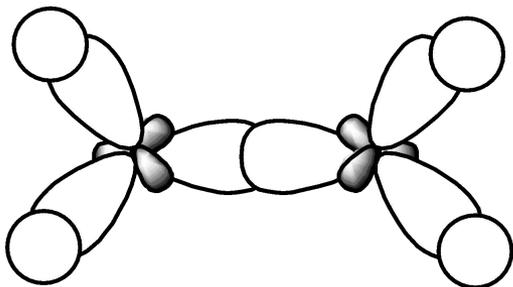


АЛКЕНЫ

- **Алкены** (этиленовые углеводороды, олефины) – это непредельные углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь. Общая формула алкенов $C_n H_{2n}$
- Простейшие представители:
 $CH_2=CH_2$ – *этилен (этен)*
 $CH_2=CH-CH_3$ – *пропилен (пропен)*

Строение алкенов



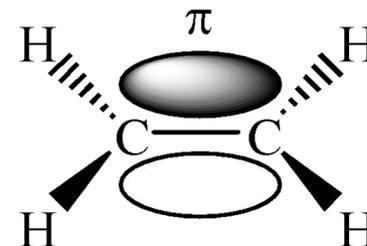
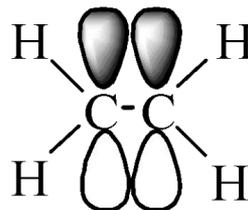
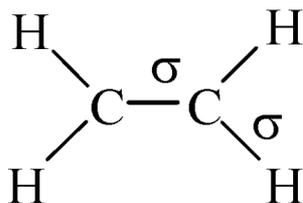
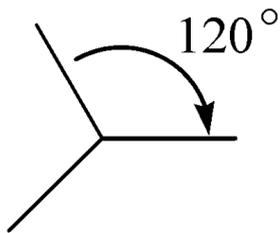
Энергия связи этилена при 0°K

130,4 ккал/моль.

Длина связи

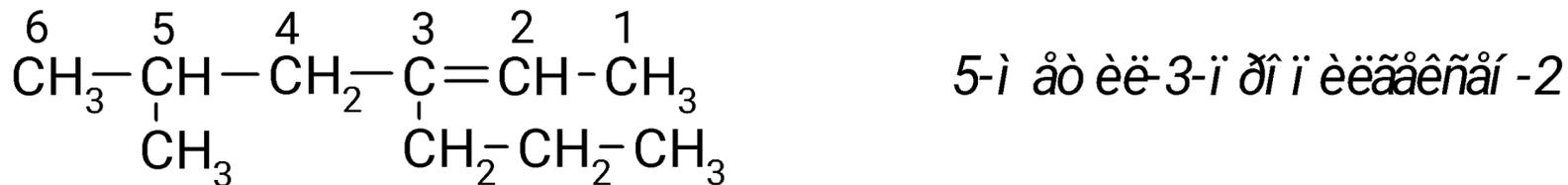
C-C 0,1337 нм;

C-H - 0,1085 нм



Номенклатура алкенов

- Названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса *-ан* на *-ен*: этан → этен; пропан → пропен; бутан → бутен и т.д.
- Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (при этом она может быть не самой длинной).
- Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса *-ен*. Например:



Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: *этилен* (этен), *пропилен* (пропен), *бутилен* (бутен-1), *изобутилен* (2-метилпропен)

Изомерия алкенов

Структурная изомерия

- изомерия положения кратной связи, начиная с C_4H_8 :

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (бутен-1) и $CH_3-CH=CH-CH_3$ (бутен-2);

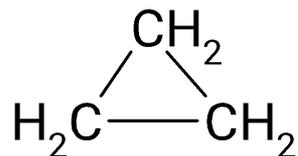
- изомерия углеродного скелета (с C_4H_8), например:

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (бутен-1) и $CH_2=C(CH_3)_2$ (метилпропен);

- межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C_3H_6 :

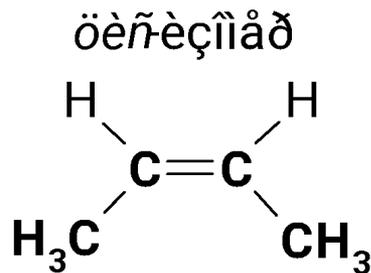


пропен

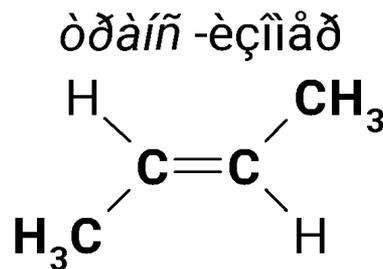


циклопропа

Пространственная изомерия (π -диастереомерия)



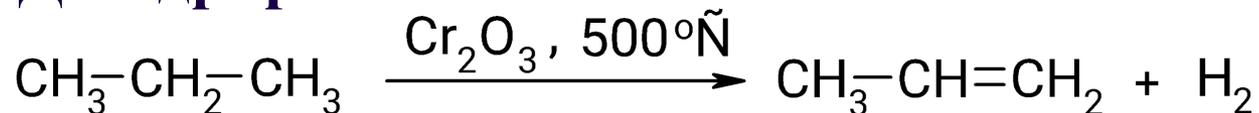
(Z)-2-бутен



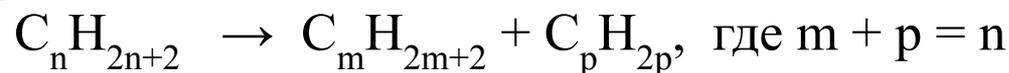
(E)-2-бутен

Способы получения алкенов

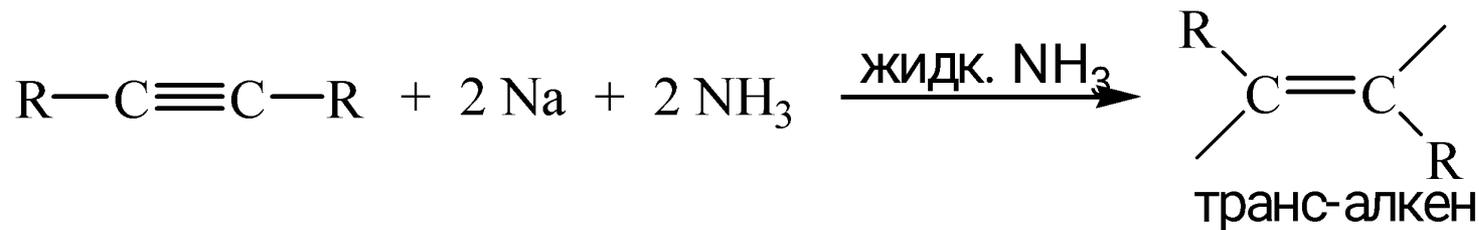
Дегидрирование алканов



Крекинг алканов

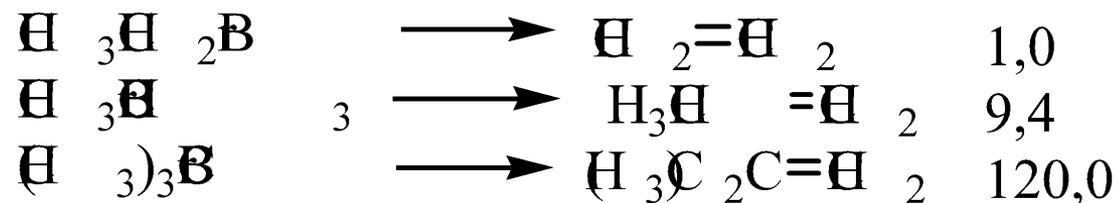


Восстановление алкинов



Направление реакции дегидрогалогенирования определяется относительными скоростями конкурирующих реакций.

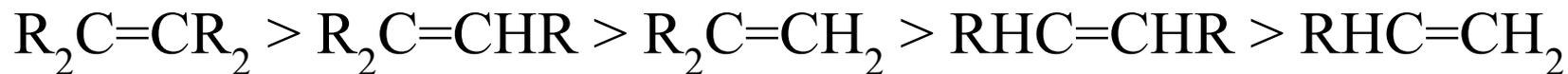
Относительная скорость образования алкенов:



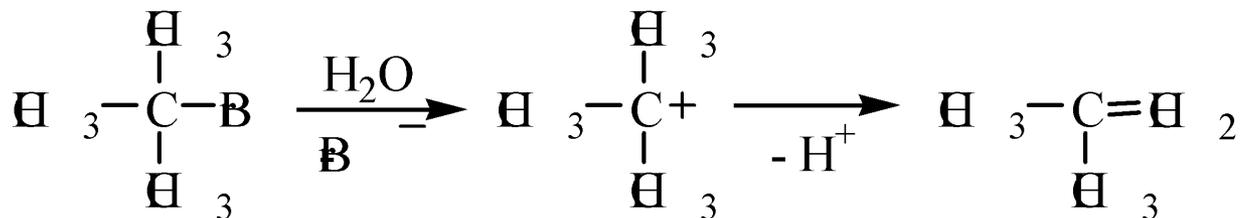
Реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в порядке:

третичный > вторичный > первичный.

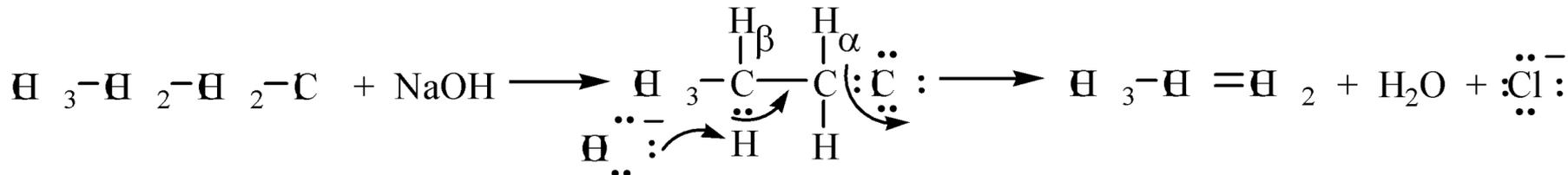
Ряд легкости образования алкенов:



Механизм дегидрогалогенирования E₁



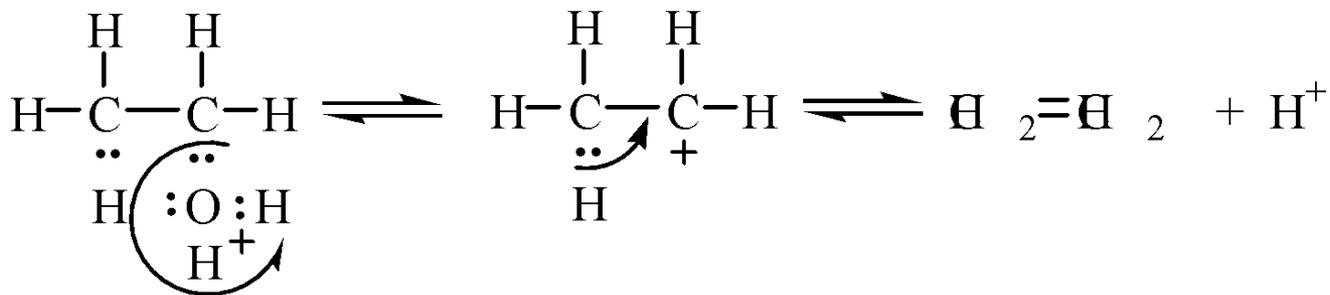
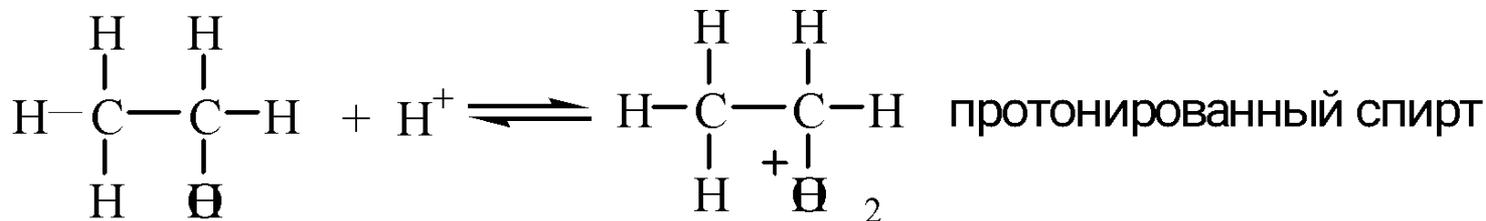
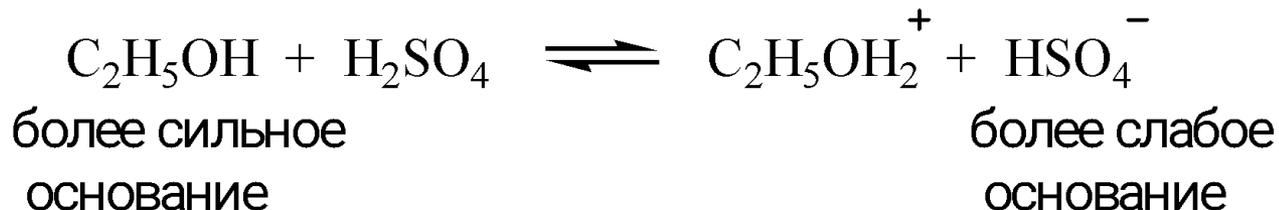
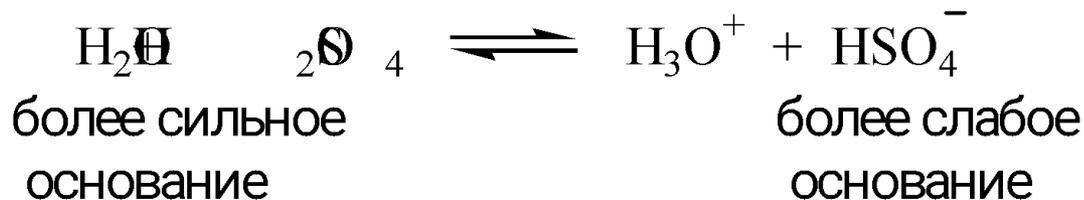
Механизм дегидрогалогенирования E₂



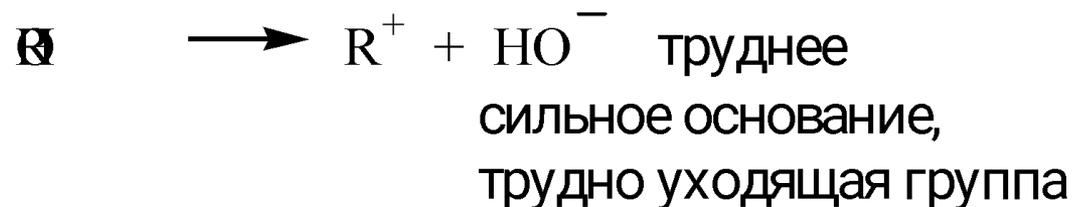
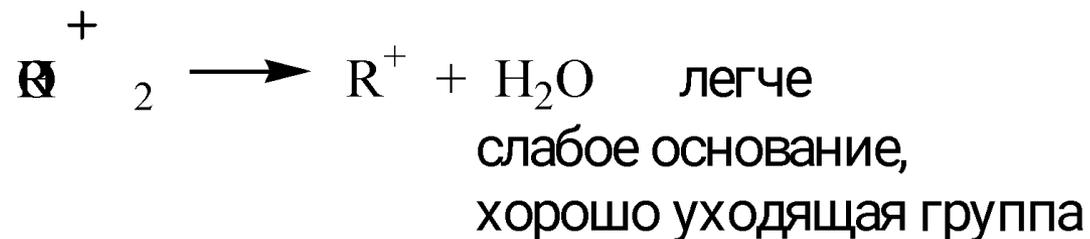
Откуда берется энергия для разрыва связи C-H и C-Hal?

- За счет образования связи H-OH
- За счет образования π-связи (60 ккал)
- За счет энергии сольватации ионов.

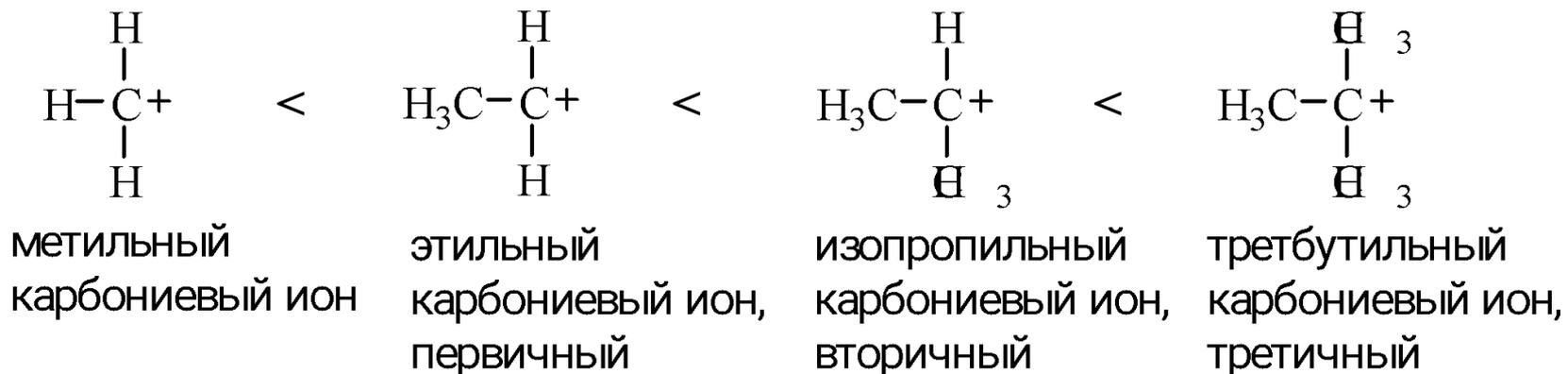
Механизм дегидратации спирта E₁



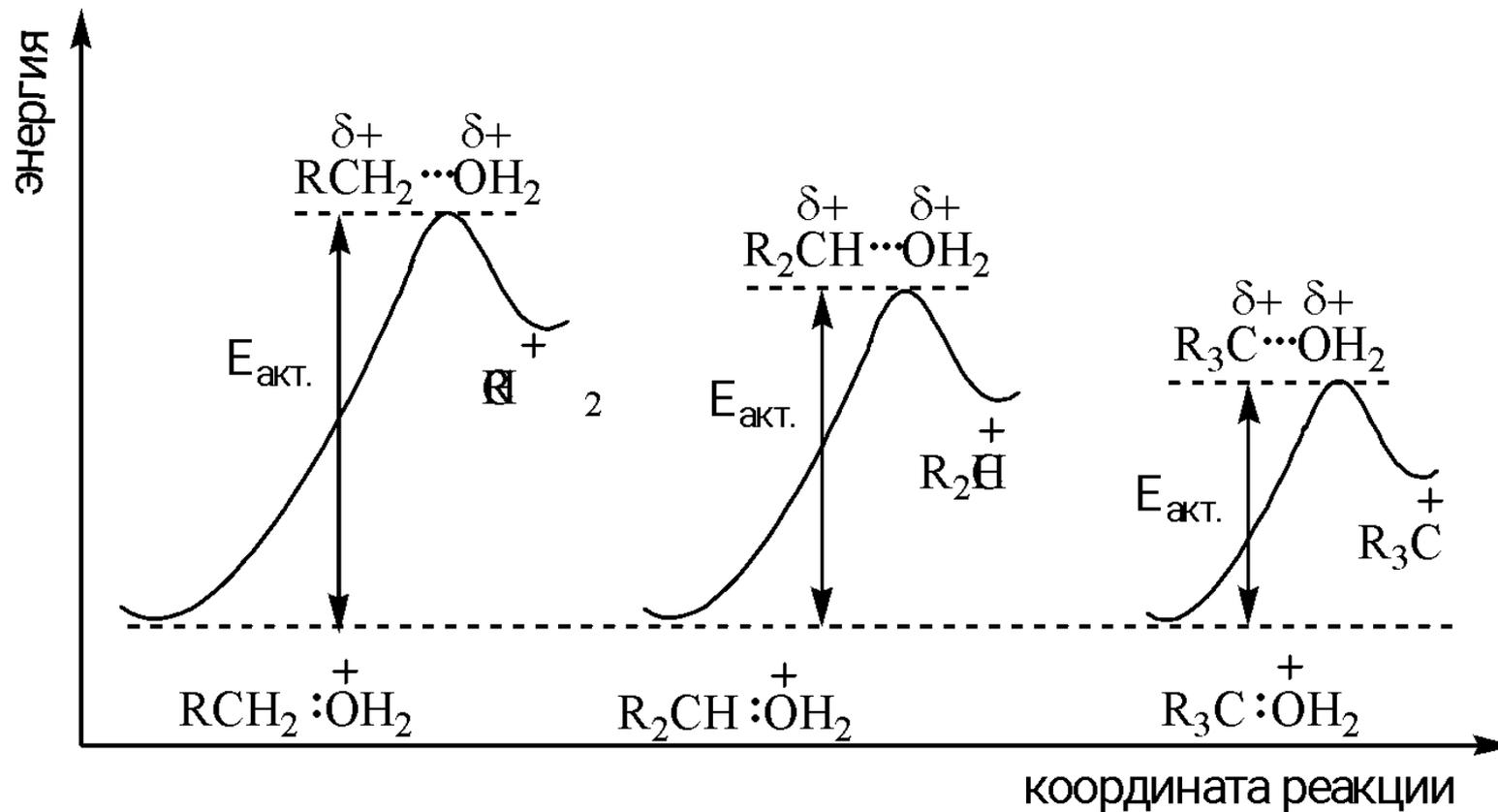
Образование карбониевого иона по механизму E_1 происходит в результате отщепления воды от протонированного спирта. Это энергетически более выгодно, чем отрыв гидроксид – аниона от спирта:



Устойчивость карбониевых катионов



Переходное состояние при образовании карбониевого иона:

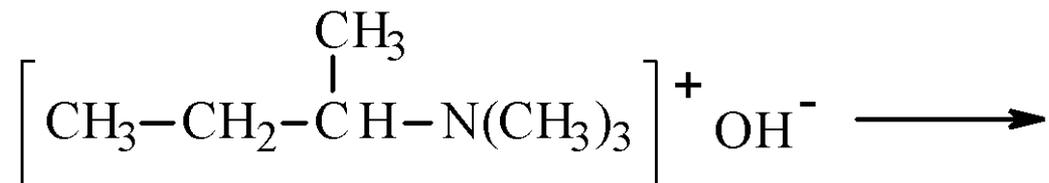


Правило Зайцева:

В реакции β -элиминирования группы НХ атом водорода отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Современная формулировка: реакции β -элиминирования идут с образованием более замещенных при двойной связи алкенов (такие алкены обладают меньшей энергией и более устойчивы)

Расщепление четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана)



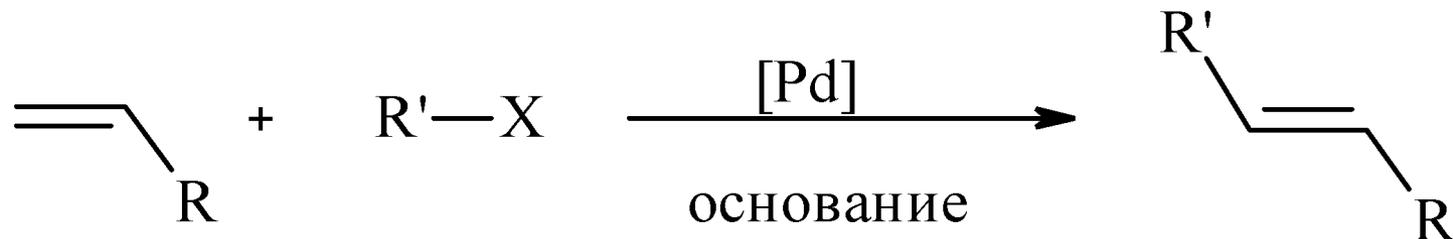
гидроксид *втор*-бутилтриметиламмония



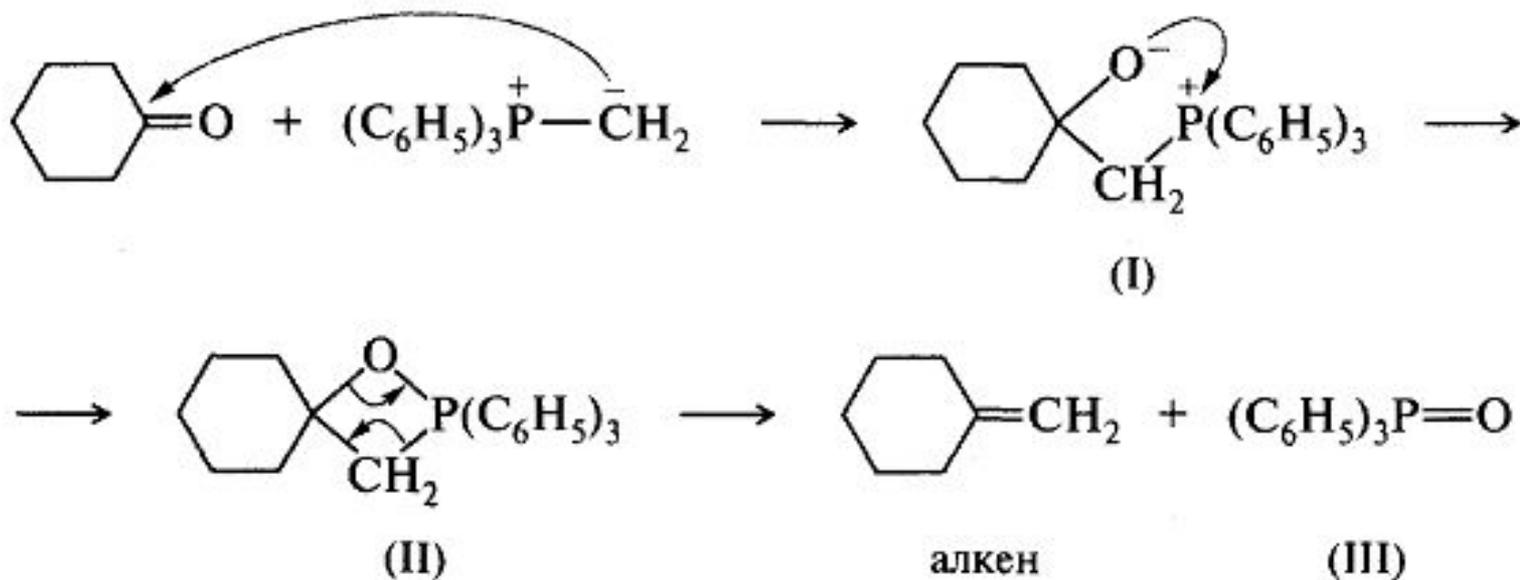
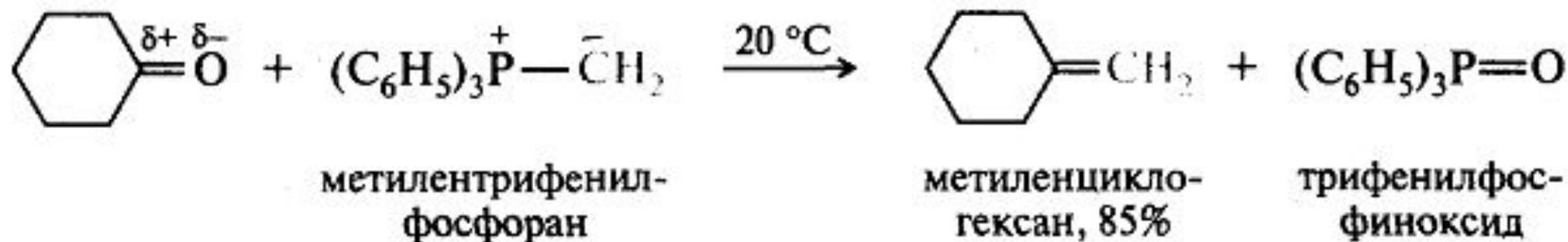
бутен-1 95%

бутен-2 5%

Реакция Хека



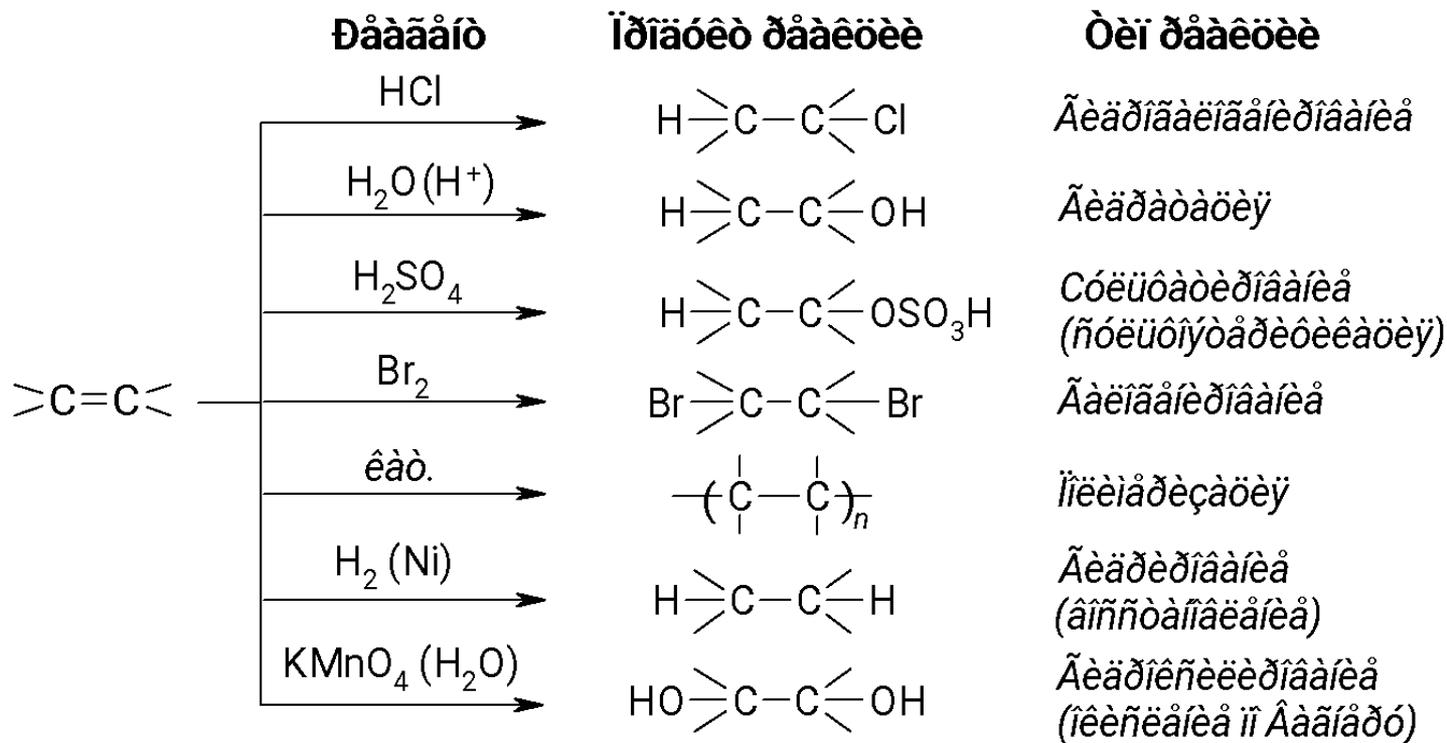
Реакция Виттига



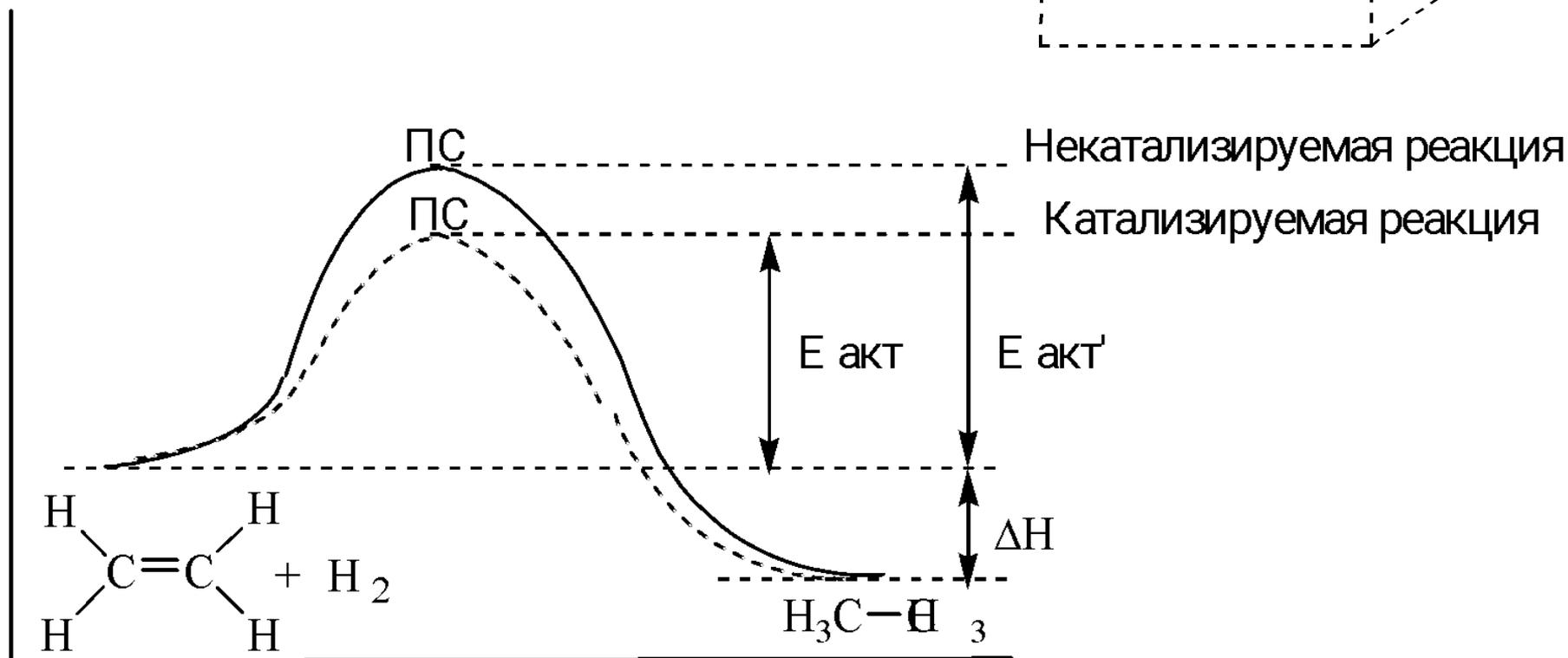
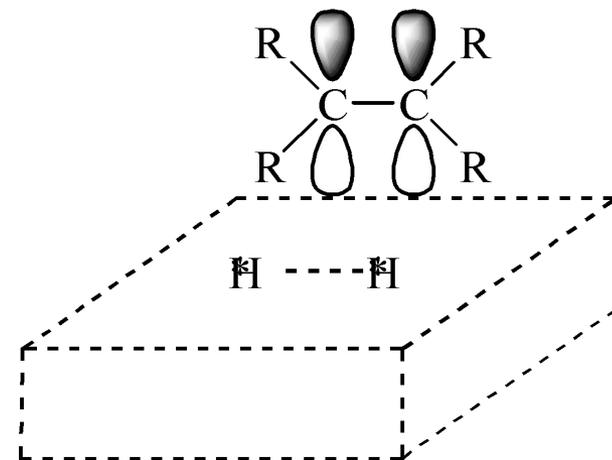
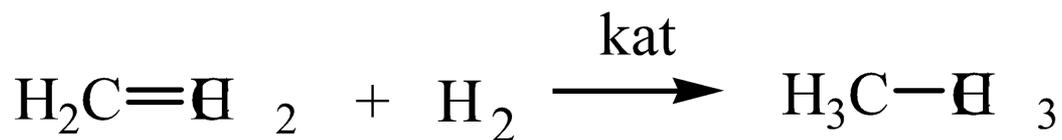
Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Алифатические			
Этен (этилен)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-102
Пропен (пропилен)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-185	-48
Бутен-1 (бутилен)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-185	-6,5
(Z)-Бутен-2 (цис-)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} < \text{CH}_3 \\ \text{H} < & > \text{H} \end{array}$	-139	4
(E)-Бутен-2 (транс-)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} < \text{H} \\ \text{H} < & > \text{CH}_3 \end{array}$	-106	1
2-Метилпропен (изобутилен)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-141	-7
Пентен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-166	30
(Z)-Пентен-2 (цис-)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} < \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} < & > \text{H} \end{array}$	-151	37
(E)-Пентен-2 (транс-)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} < \text{H} \\ \text{H} < & > \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-140	36
3-Метилбутен-1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	-135	25
2-Метилбутен-2	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	-123	39
Гексен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-138	63,5
Гептен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-119	93
Октен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-104	122,5

Химические свойства алкенов

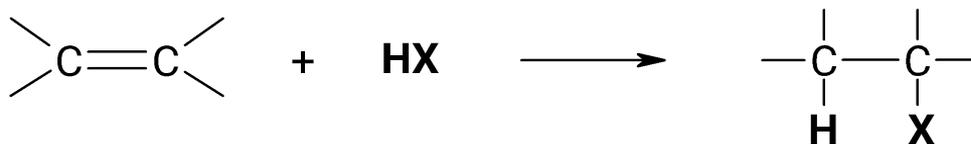
Реакции присоединения



Гетерогенное каталитическое гидрирование



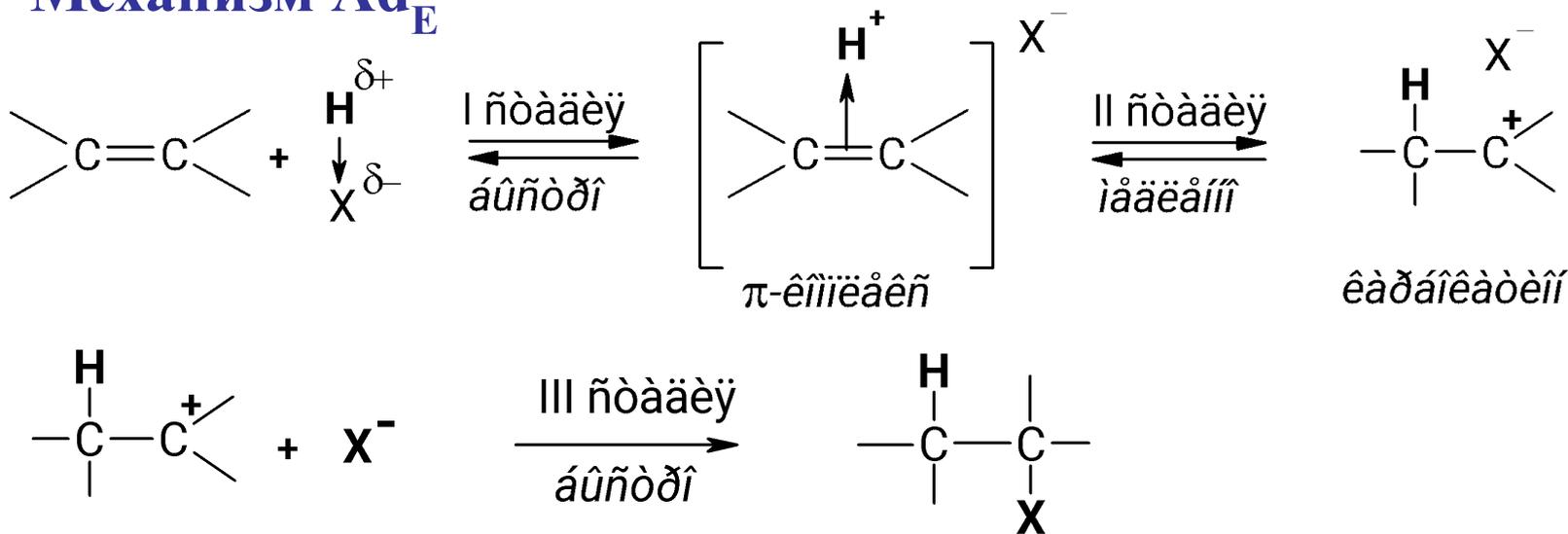
Реакции электрофильного присоединения



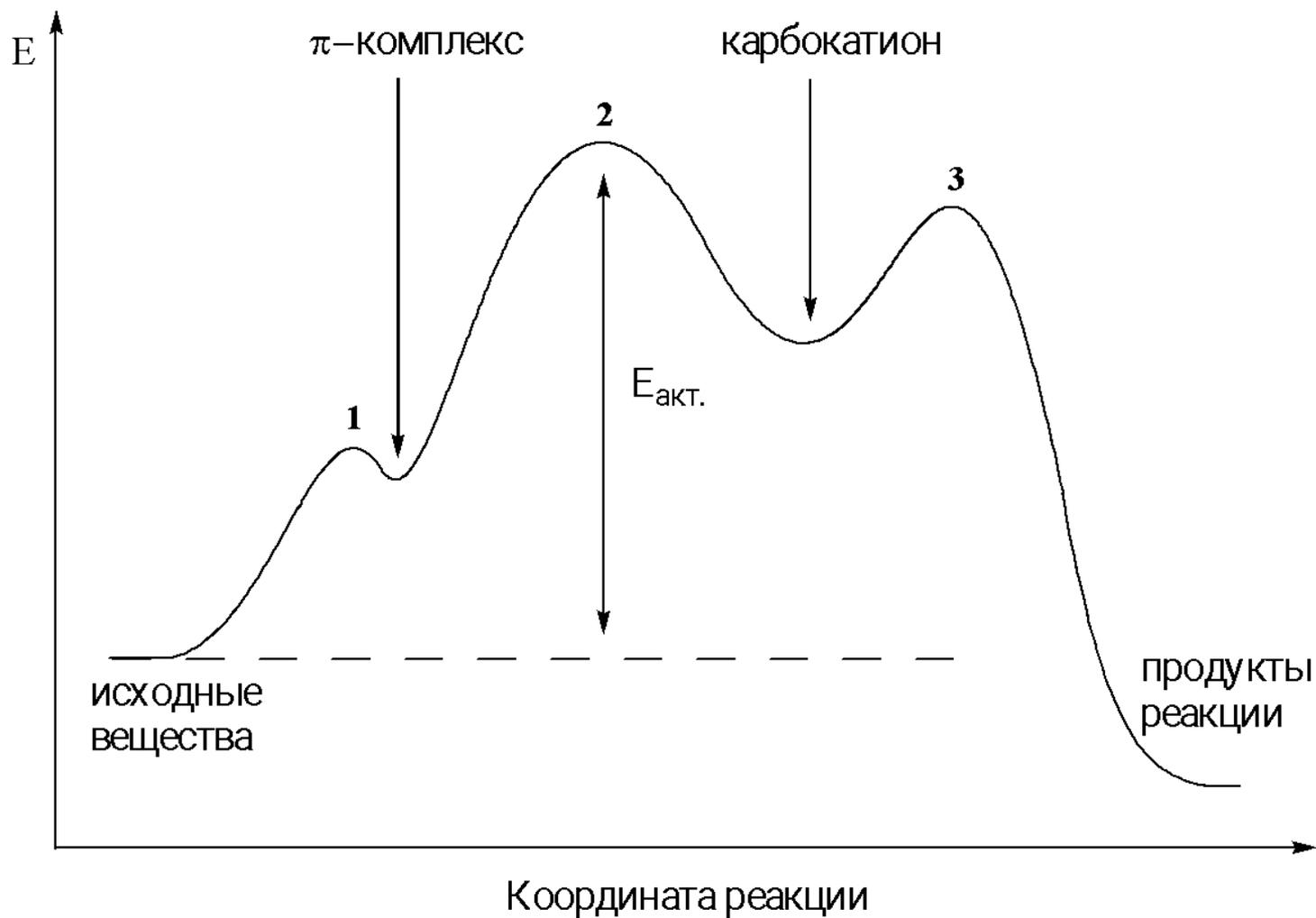
Электрофильное присоединение (Ad_E , от англ. *Addition Electrophilic*) – механизм реакции присоединения электрофильных реагентов к реакционному центру субстрата.

Электрофильные реагенты (электрофилы) – это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне и способные предоставить её для образования связи по донорно-акцепторному типу (например: H^+ , CH_3^+ , Br^+ , NO_2^+ , AlCl_3). Являясь акцепторами пары электронов, электрофилы относятся к кислотам Льюиса

Механизм Ad_E

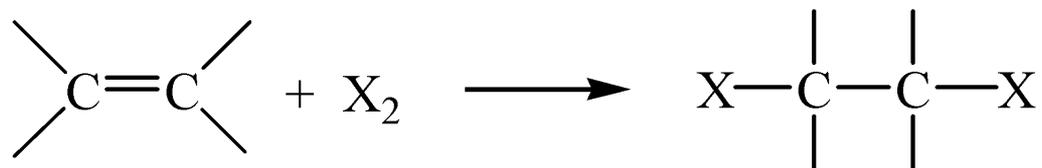


Энергетическая диаграмма реакции

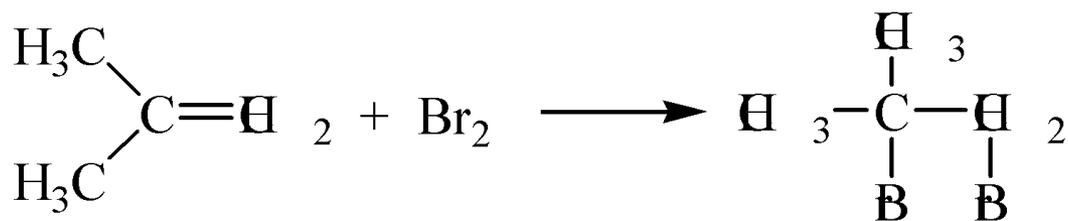


Координата реакции
1, 2, 3 - переходные состояния I, II, и III

Галогенирование (качественная реакция на алкены)



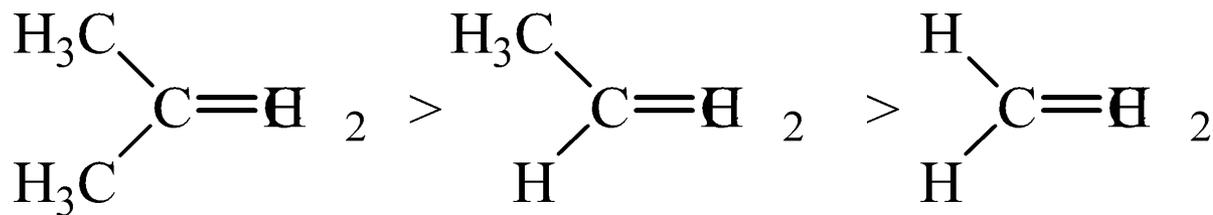
X = Cl, Br



изобутилен
(бесцв.)

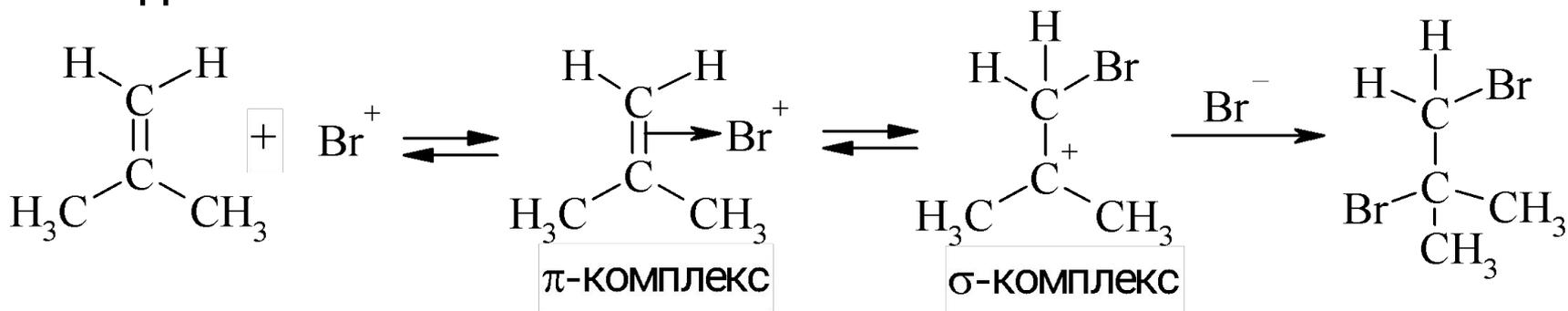
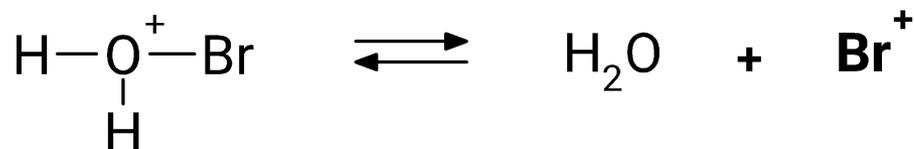
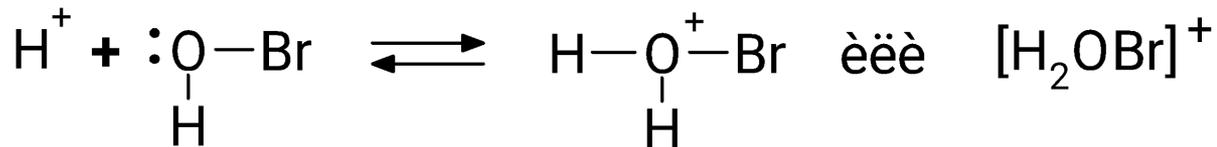
р-р в CCl_4
(красный)

1,2-дибром-2-метилпропан
(бесцв.)

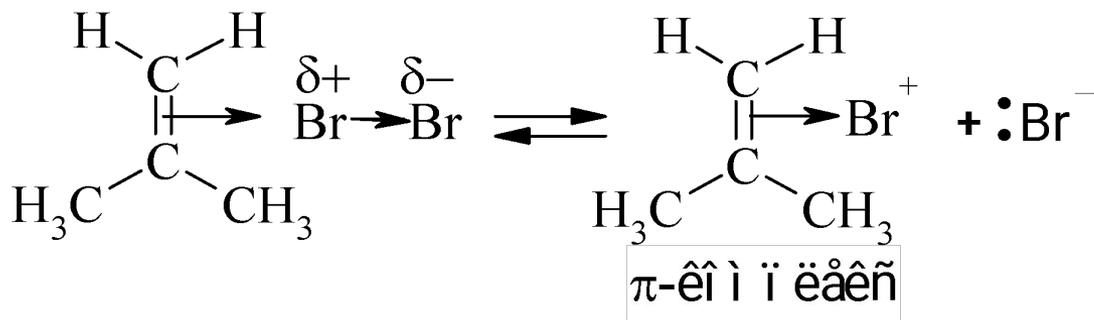


Механизм Ad_E

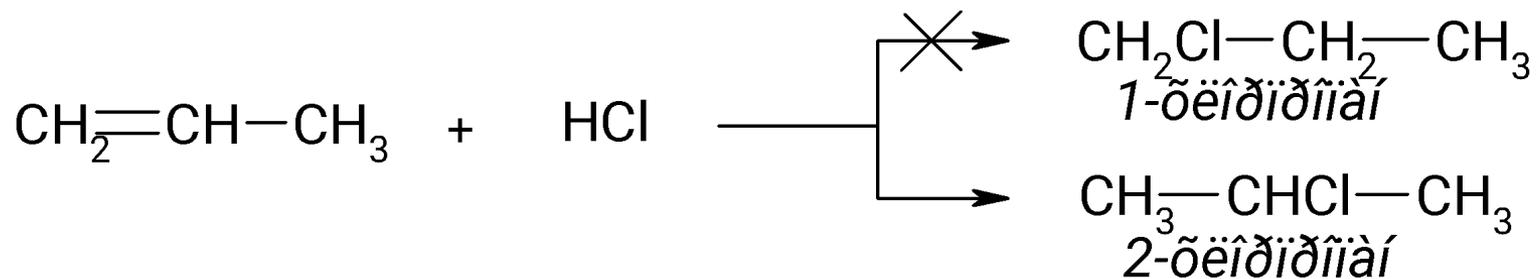
В водном растворе:



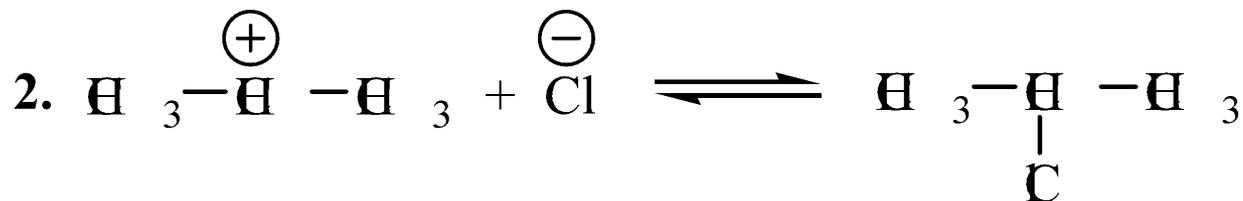
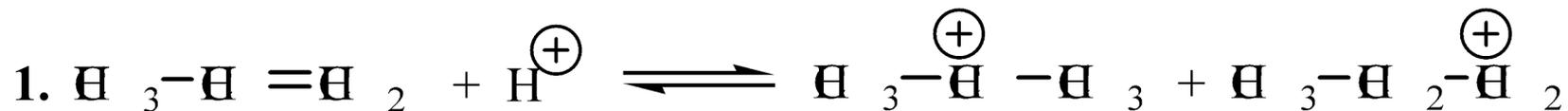
В неводной среде:

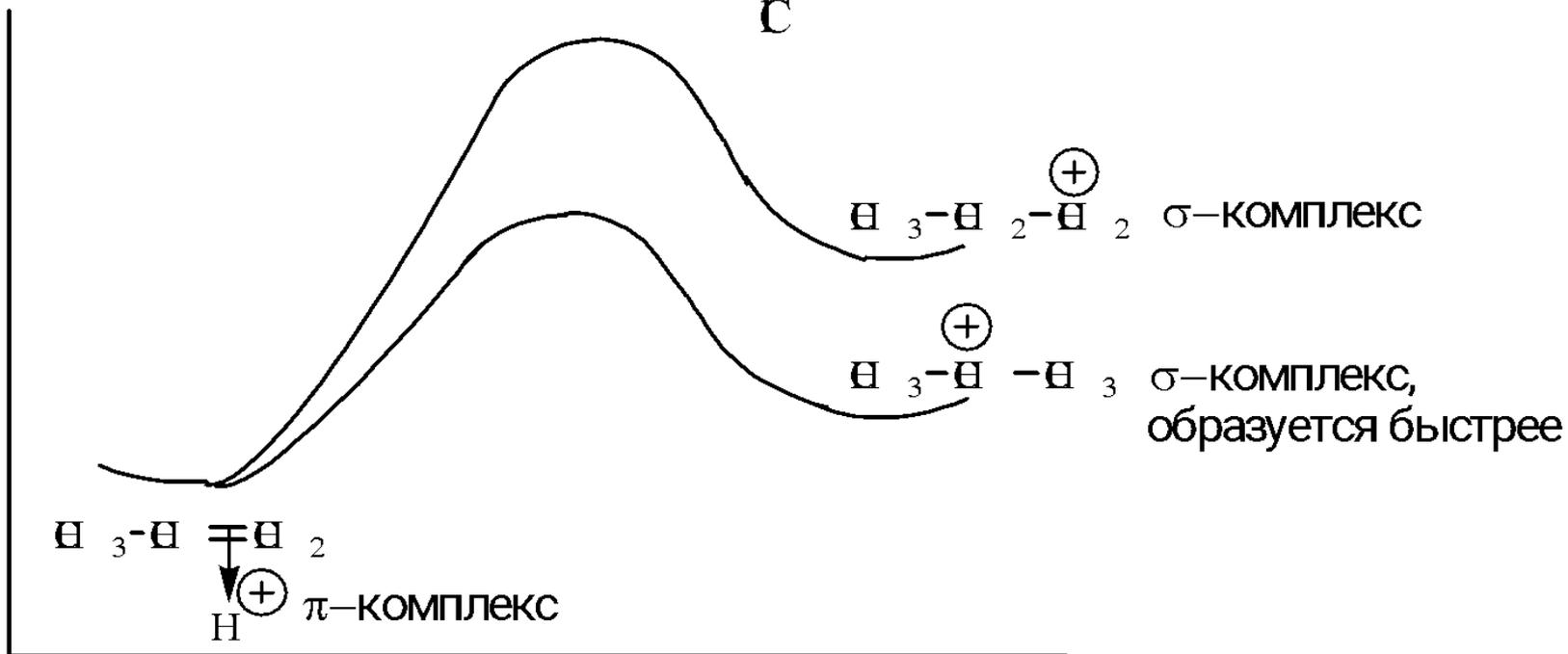
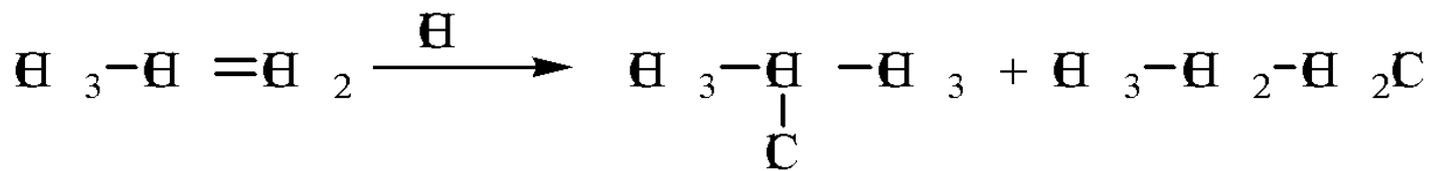


Гидрогалогенирование



Механизм реакции



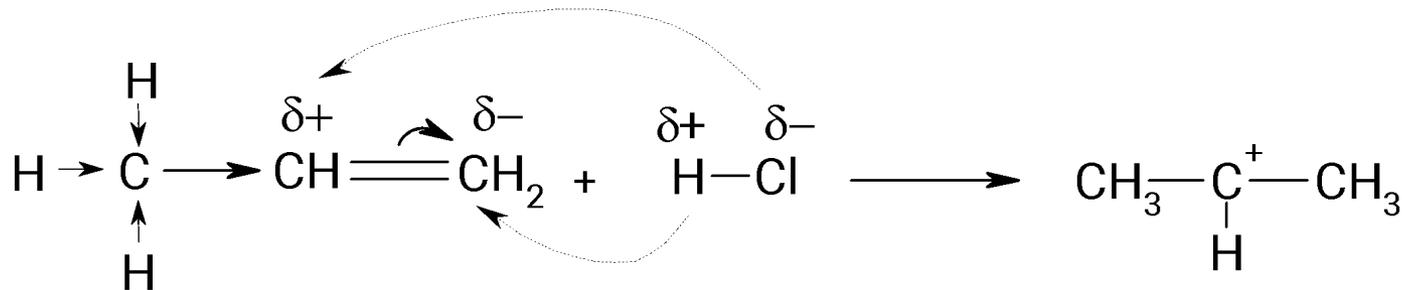


Реакция идет региоселективно по *правилу Марковникова*:

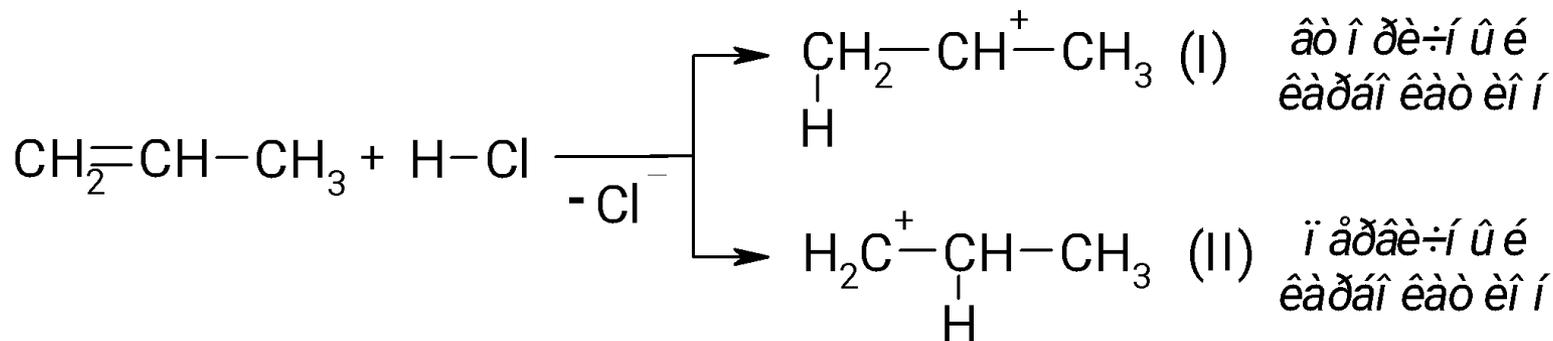
- в реакциях присоединения полярных молекул НХ к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. к атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода).

Правило Марковникова объясняется:

- распределением электронной плотности в статическом (нераагирующем) состоянии молекулы (**статический фактор**)

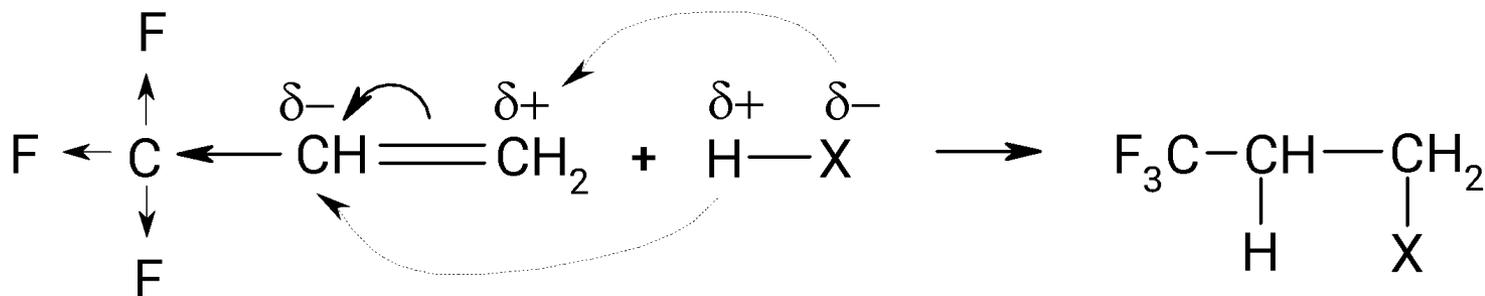


- относительной устойчивостью интермедиатов – промежуточных карбокатионов (**динамический фактор**)

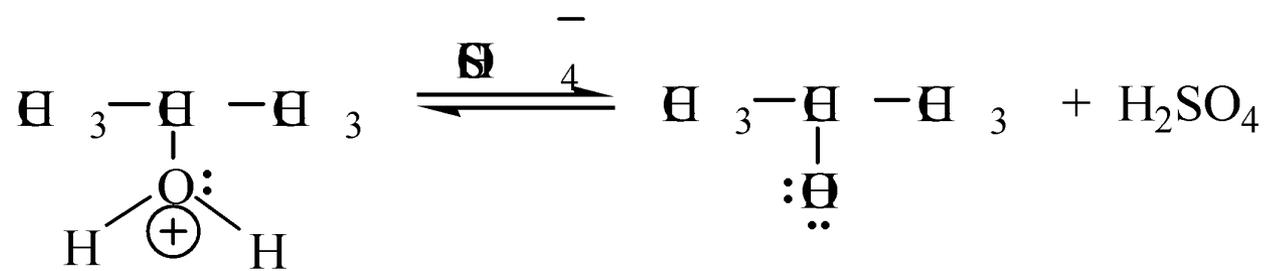
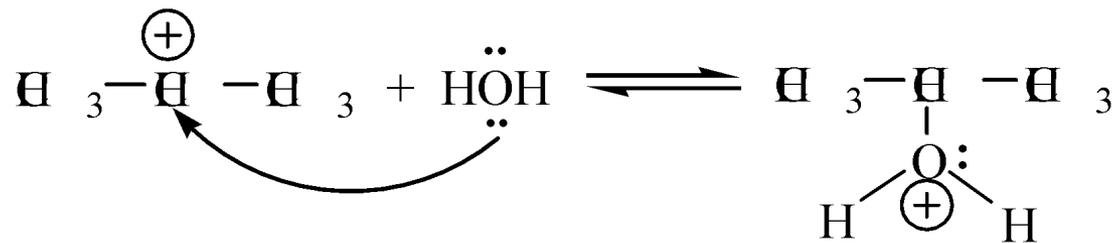
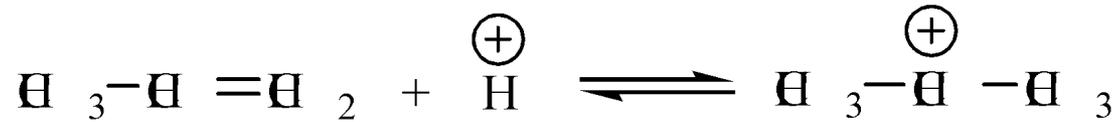
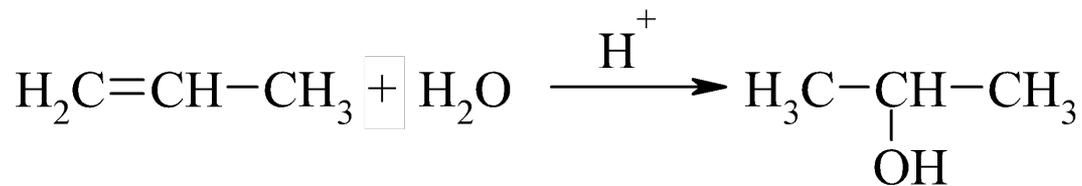


Присоединение против правила Марковникова

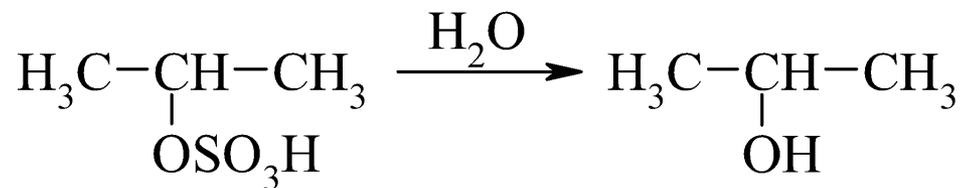
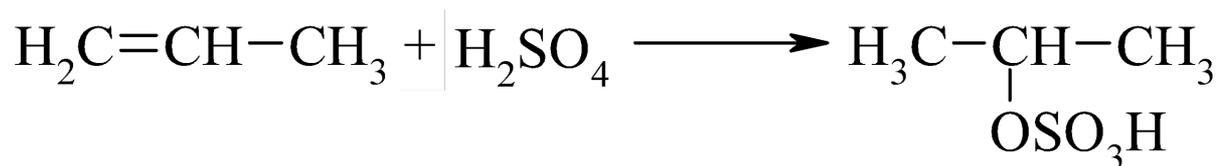
Заместитель при двойной связи оттягивает электронную плотность на себя, т.е. проявляет электроноакцепторные свойства ($-I$ и/или $-M$ -эффекты)



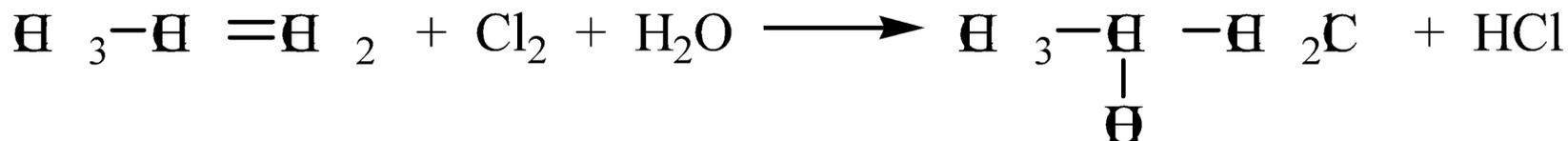
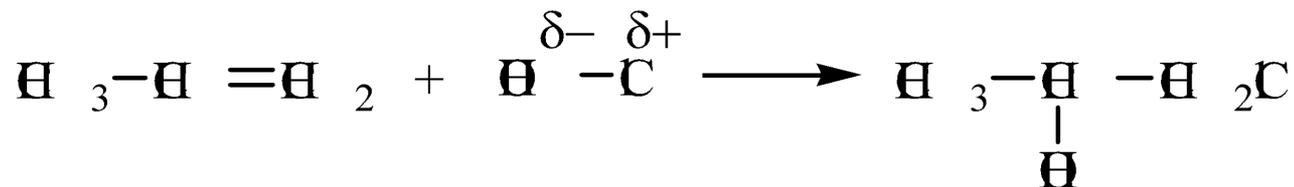
Гидратация



Присоединение серной кислоты

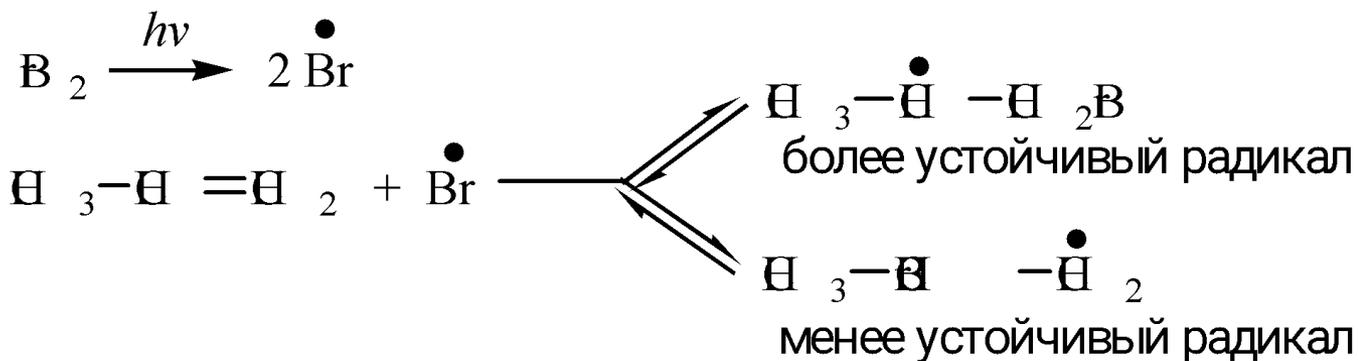


Присоединение хлорноватистой кислоты



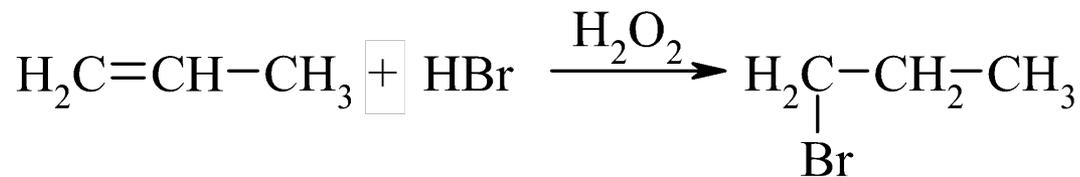
Реакции радикального присоединения

Галогенирование алкенов на свету

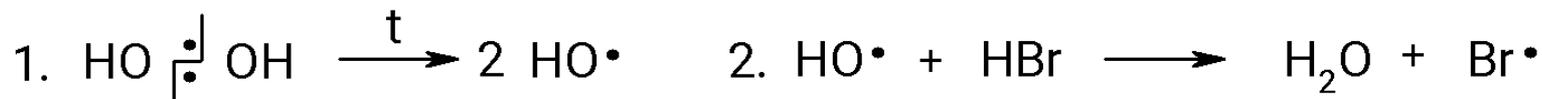


Активность галогенов в реакции: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

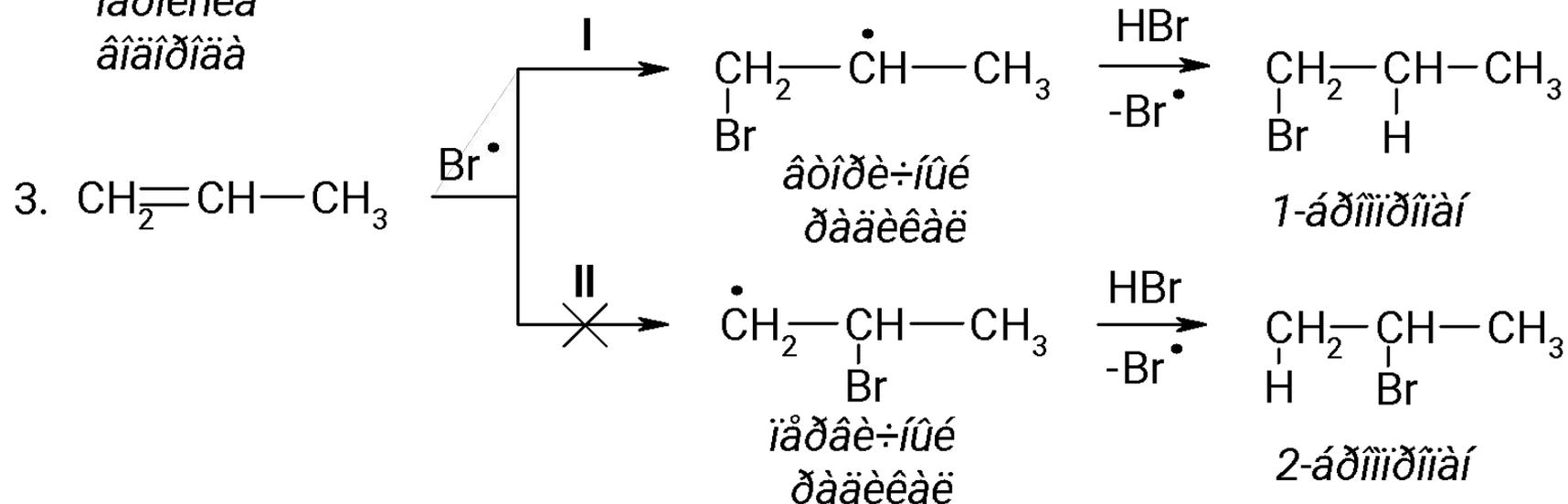
Свободнорадикальное присоединение к алкенам HBr (перекисный эффект Караша)



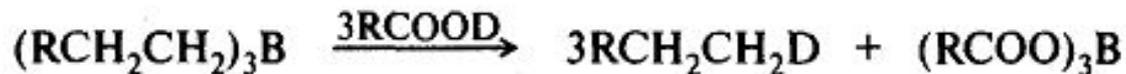
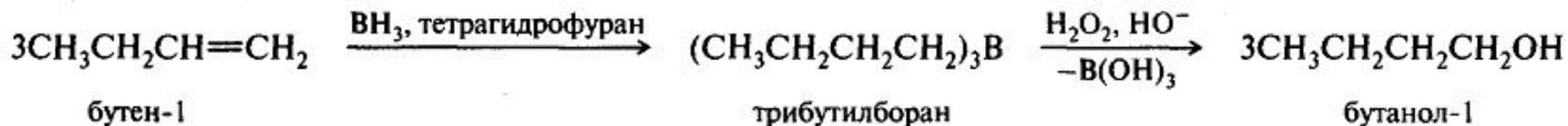
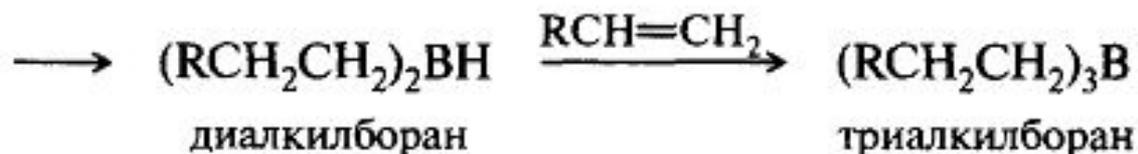
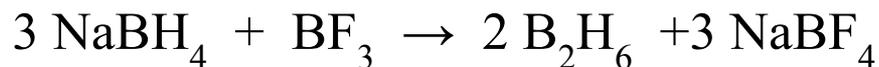
Механизм Ad_R



*iãðîêñèä
âîäîðîäà*

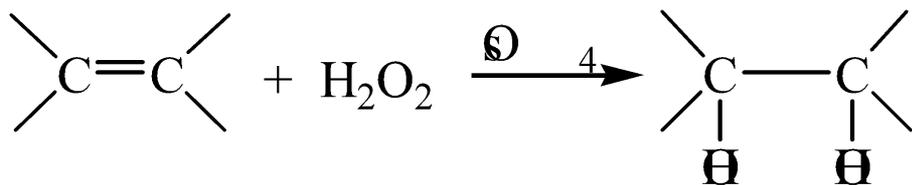
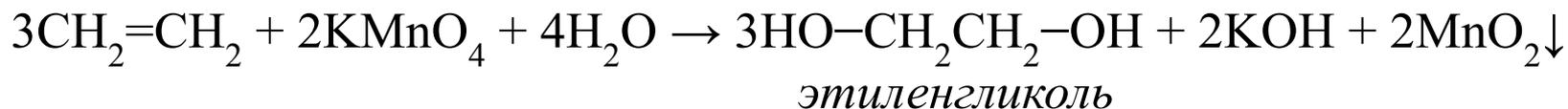
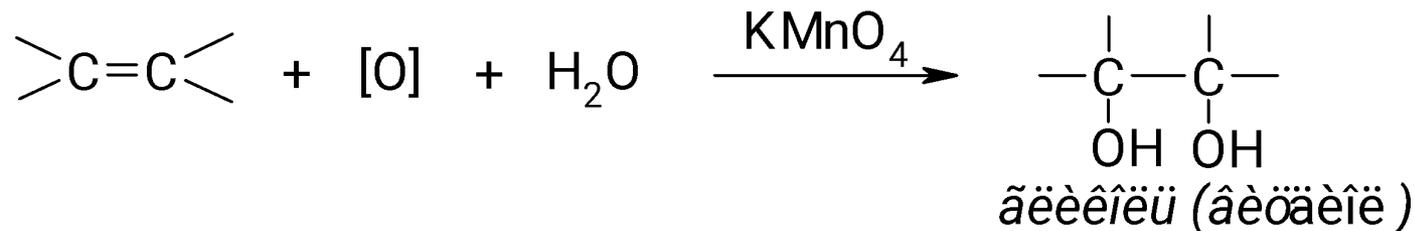


Присоединение гидридов бора (боранов)

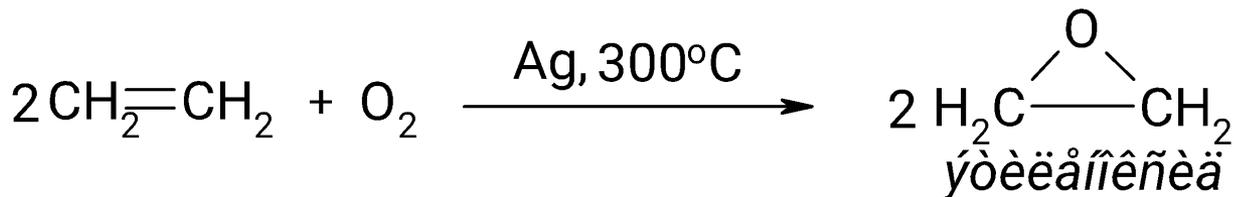


Окисление

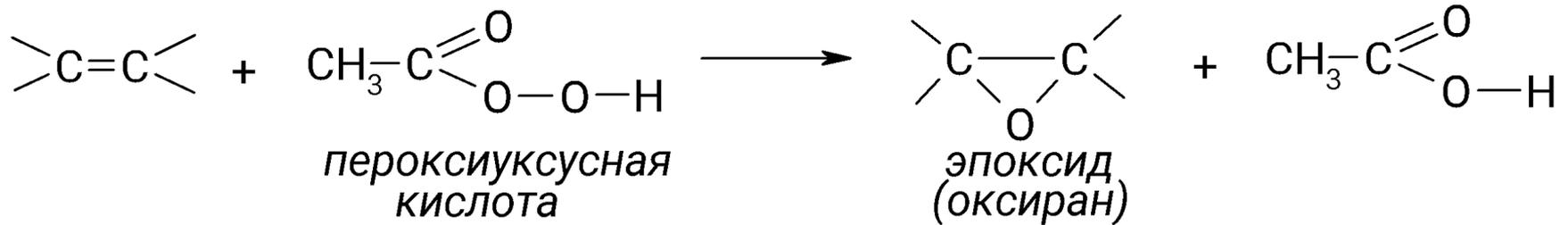
Реакция Вагнера (гидроксилирование алкенов)



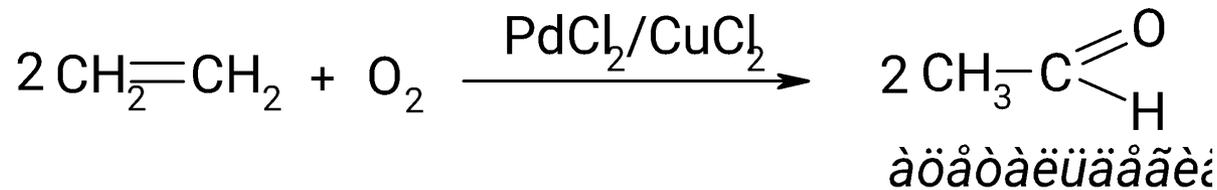
Получение этиленоксида (промышленный метод)



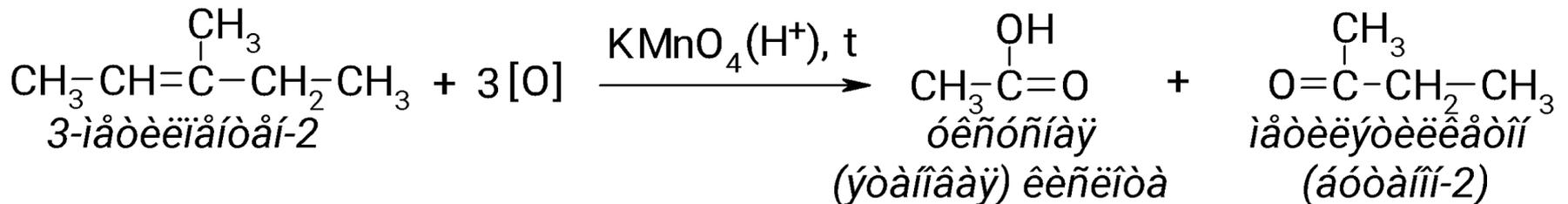
Окисление алкенов пероксикислотами R-COOOH (реакция эпексидирования, реакция Прилежаева)



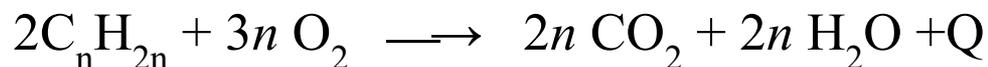
Каталитическое окисление этилена до ацетальдегида

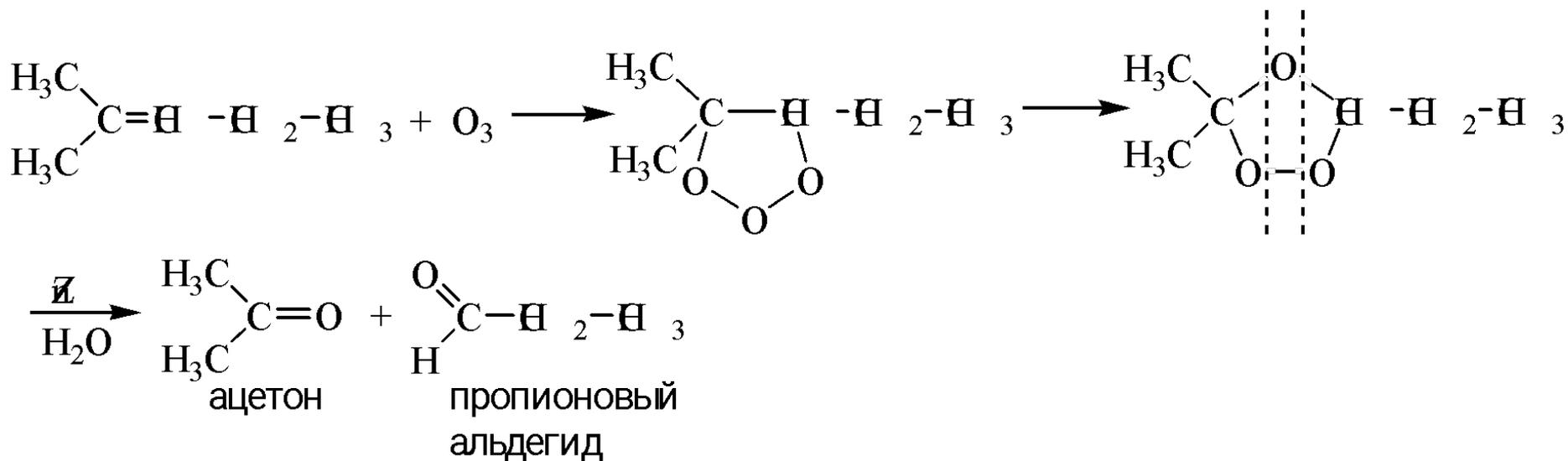
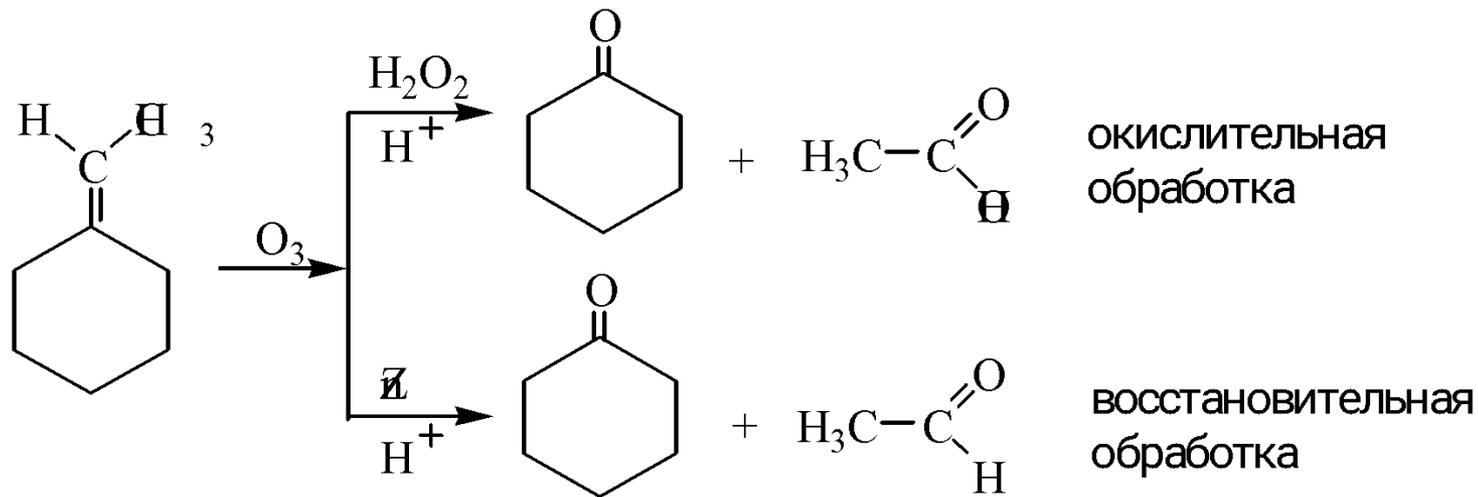


Деструктивное окисление



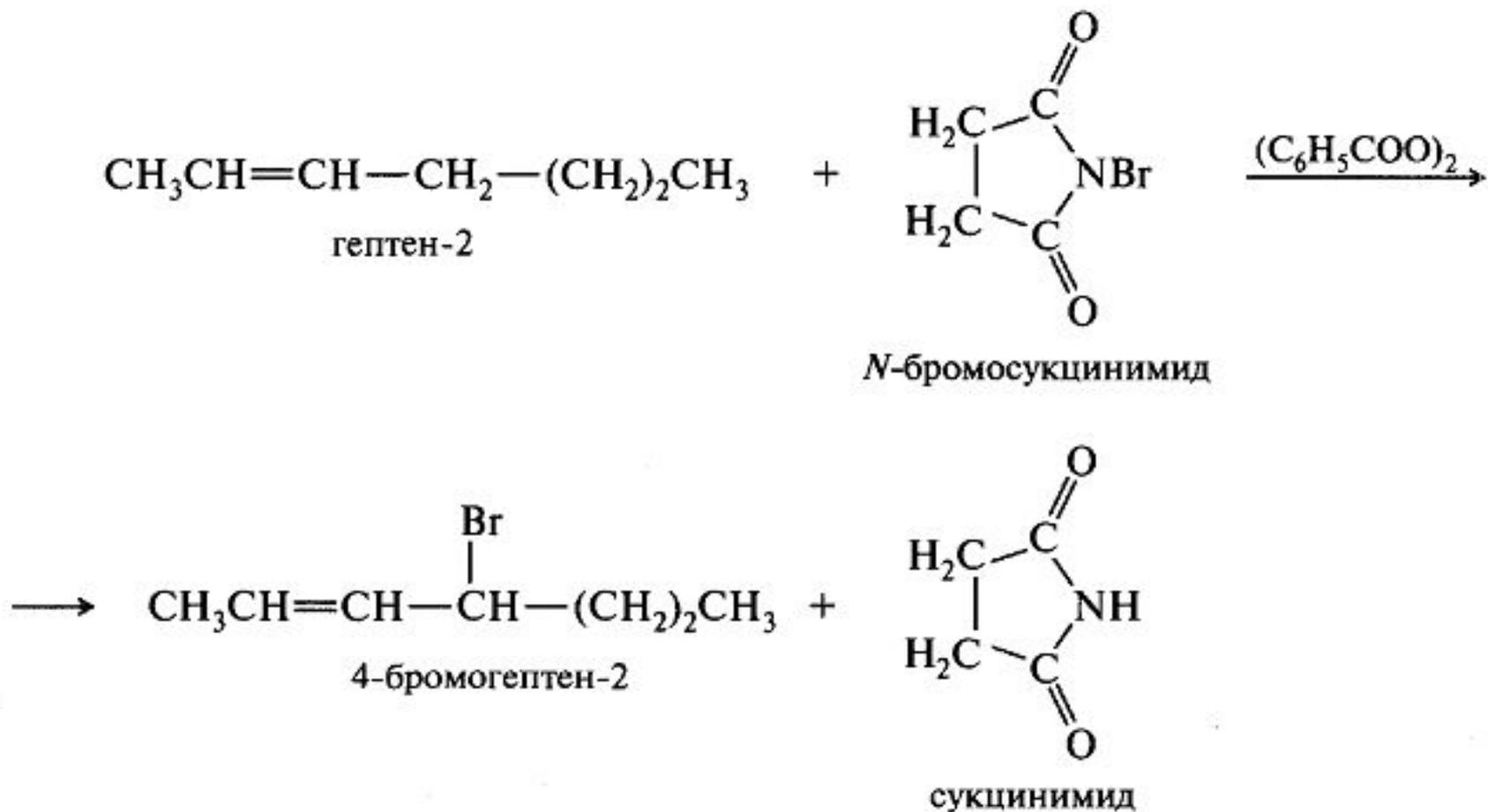
Полное окисление (реакция горения)



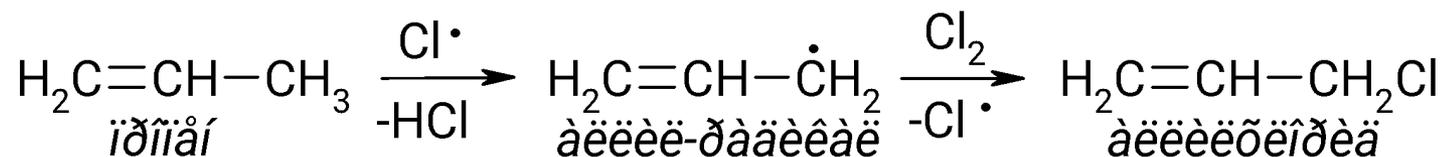
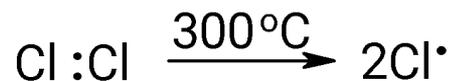


Радикальное аллильное замещение

Аллильное бромирование



Аллильное хлорирование



Окислительный аммонолиз



Изомеризация

