АЛКЕНЫ

Углеводороды, в которых имеются двойные и тройные связи, называются ненасыщенными, так как они содержат водороды меньше, чем максимально возможно.

Ненасыщенные соединения, содержащие двойную связь, называются алкенами или **олефинами**. Их общая формула:

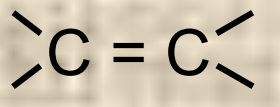
$$C_nH_{2n}$$

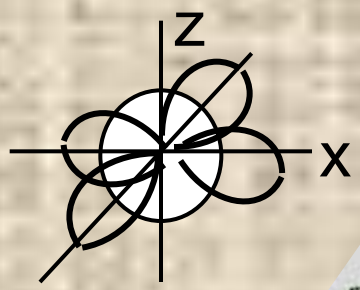
Строение алкенов:

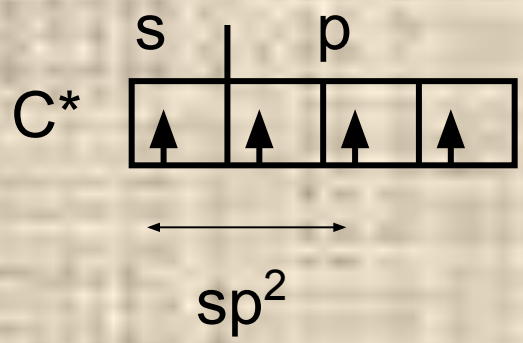
Отличительной особенностью строения алкенов является двойная углерод-углеродная связь:

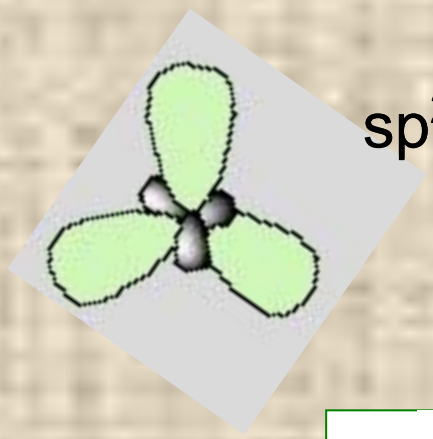
C_1- C_4……газы
C_4- C_{15}……жидкости
C_{16} и далее……твердые вещества

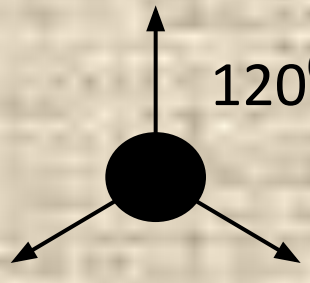
АЛКЕНЫ

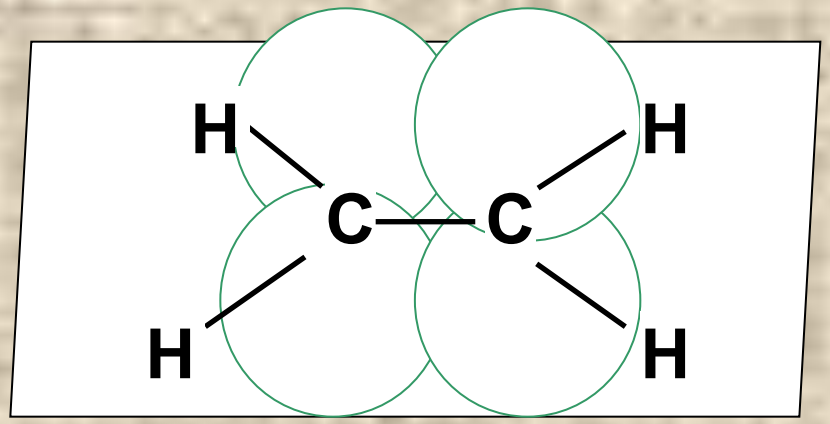


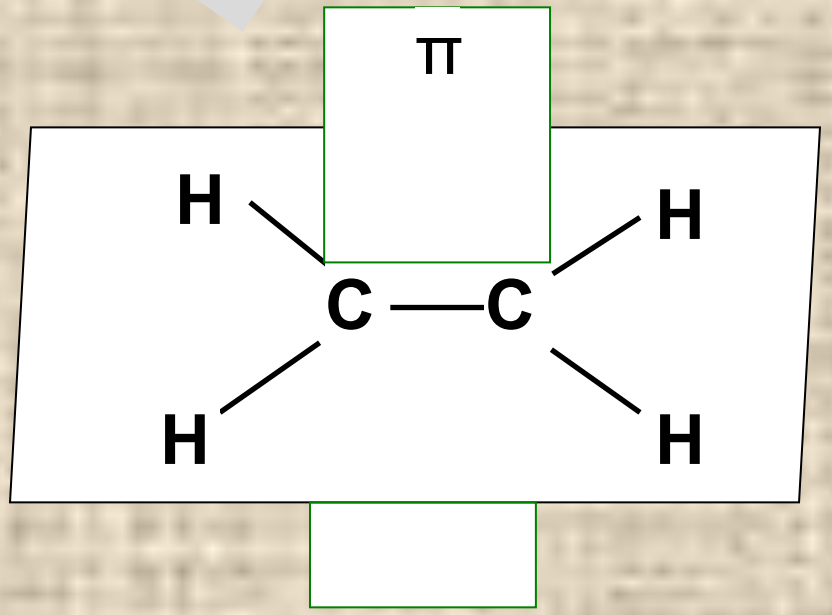












ИЗОМЕРИЯ АЛКЕНОВ

Возможны три типа изомерии:

1. Изомерия углеродного скелета
2. Изомерия положения двойной связи
3. Геометрическая (цис-транс) изомерия

Рассмотрим соединение C_4H_8 (бутилен):

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH=CH-CH_3$

Изомерия положения двойной связи

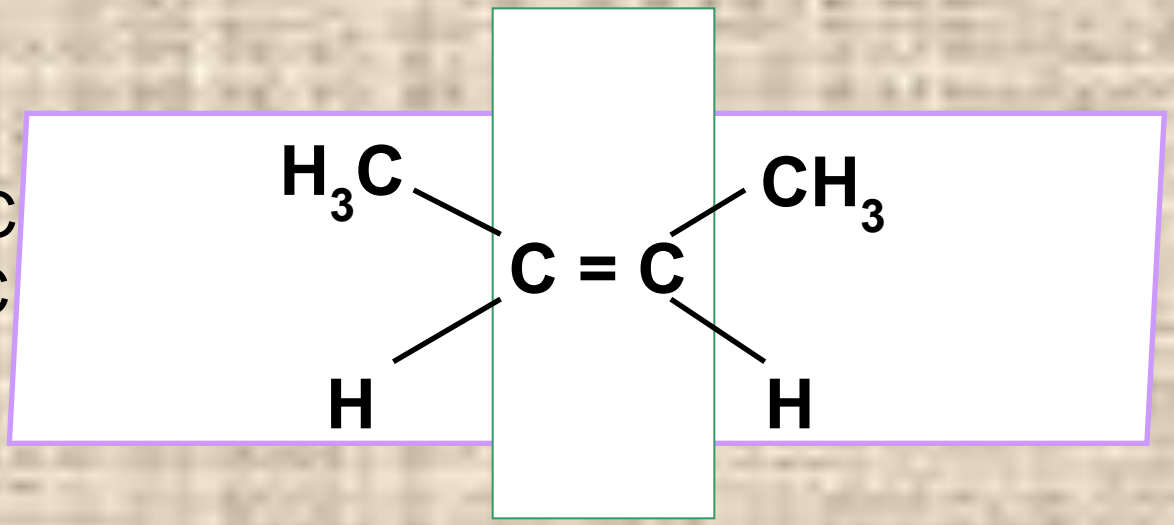
$CH_2=C(CH_3)-CH_3$

изомерия углеродного скелета

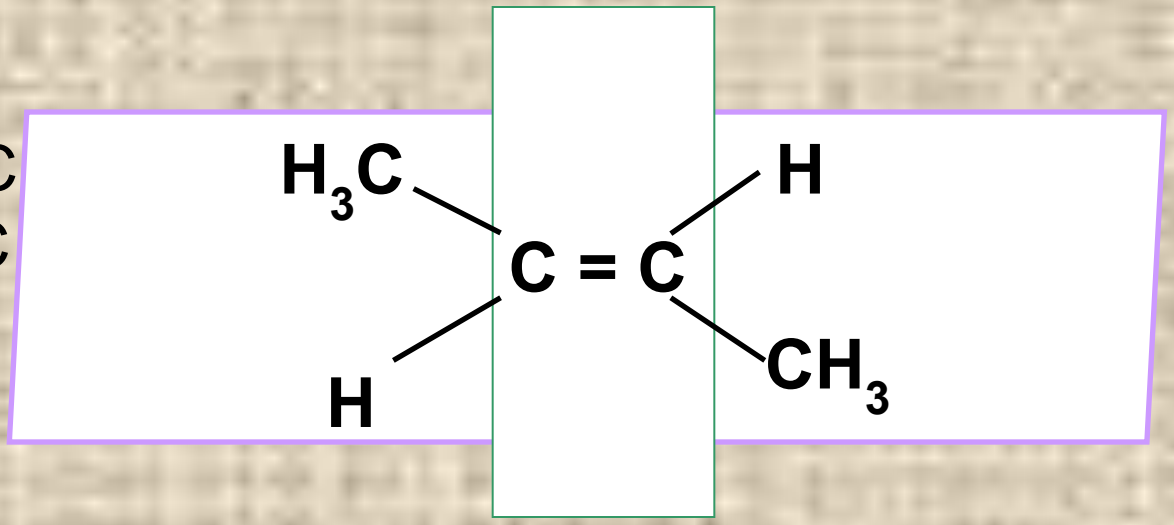
АЛКЕНЫ

Цис-транс-изомерия:

Цис-бутен-2
Тпл.= –139,3^{0}C
Ткип.= +3,70^{0}C



Транс-бутен-2
Тпл.= –105,8^{0}C
Ткип.= +0,96^{0}C

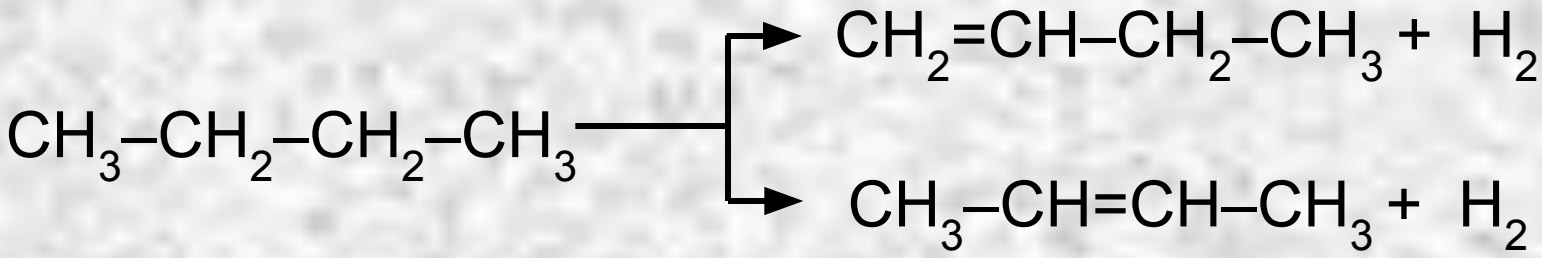


АЛКЕНЫ. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

1.Промышленные способы:

1.1 Крекинг и пиролиз нефти: продукты 25% от сырья; состав: C_2–C_4

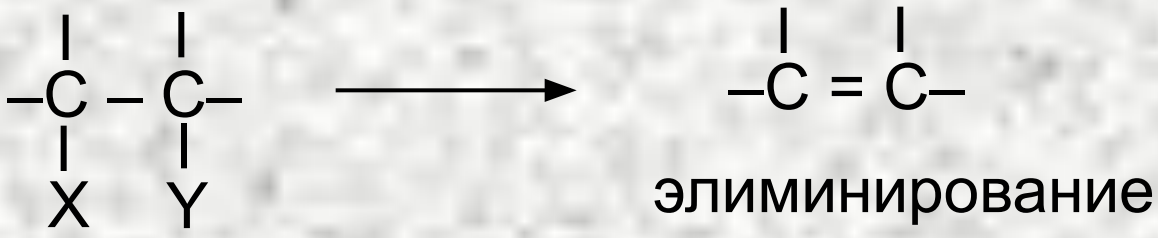
1.2 Дегидрирование парафинов (алканов):
(кат. Cr_2O_3, $t^0 = 450 - 460^0C$)



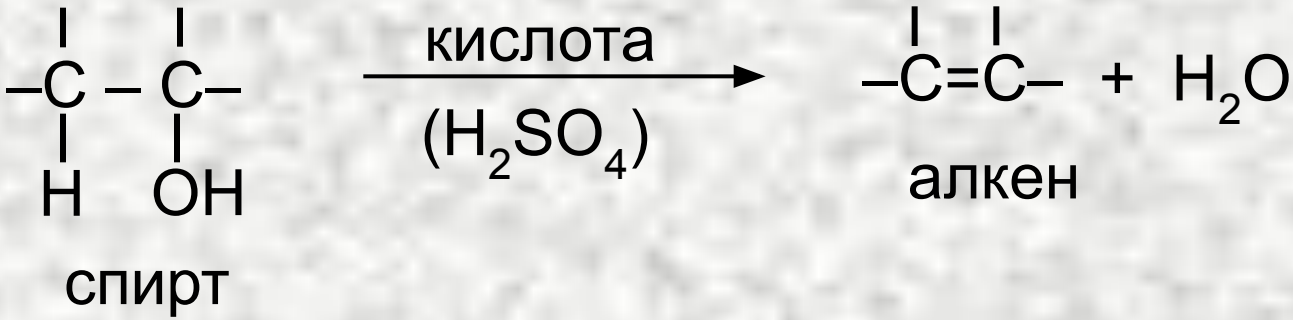
АЛКЕНЫ. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

2.Лабораторные способы:

Общая схема:



2.1. Дегидратация спиртов

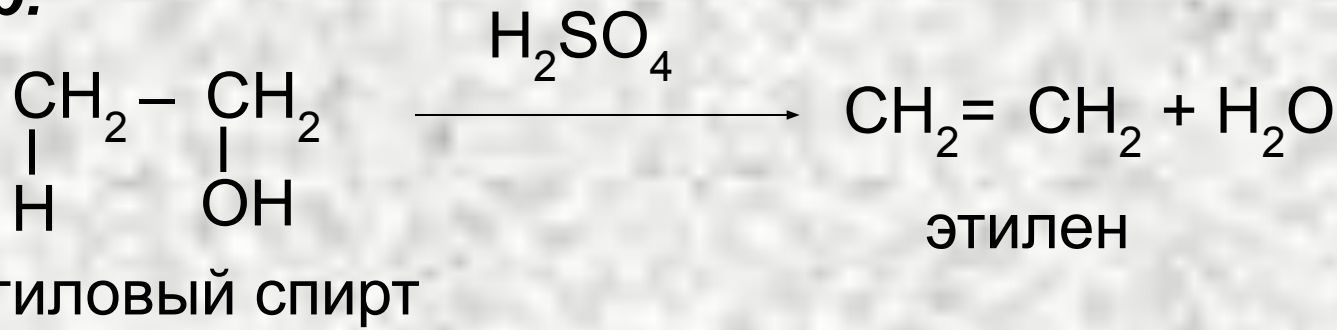


АЛКЕНЫ. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

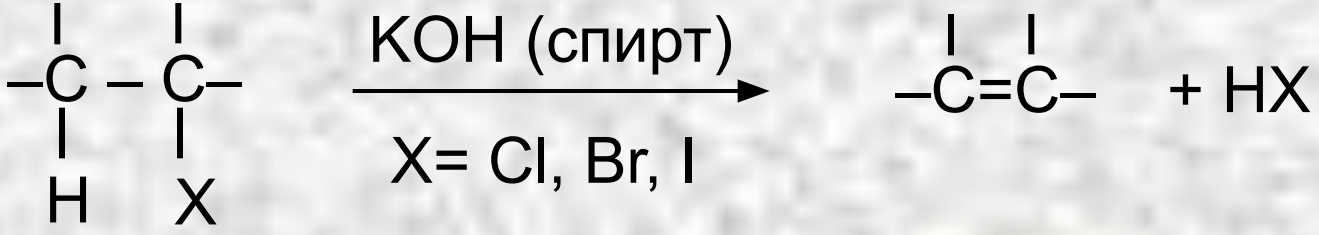
Легкость дегидратации спиртов:

третичные > вторичные > первичные

Пример:



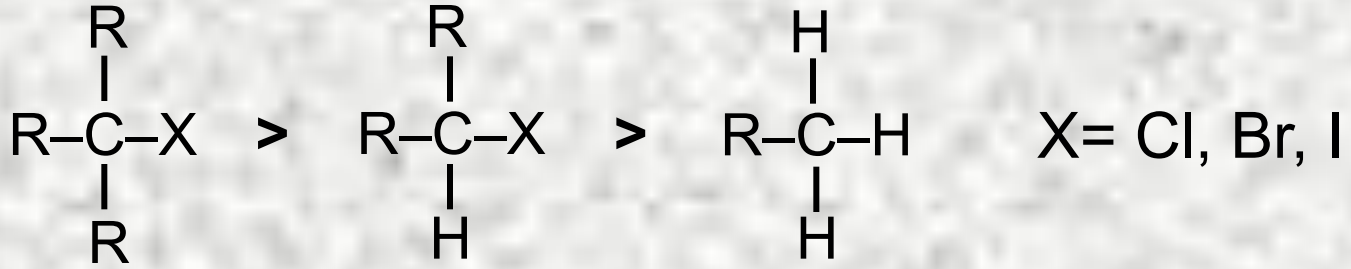
2.2 Дегидрогалогенирование галогенопроизводных:



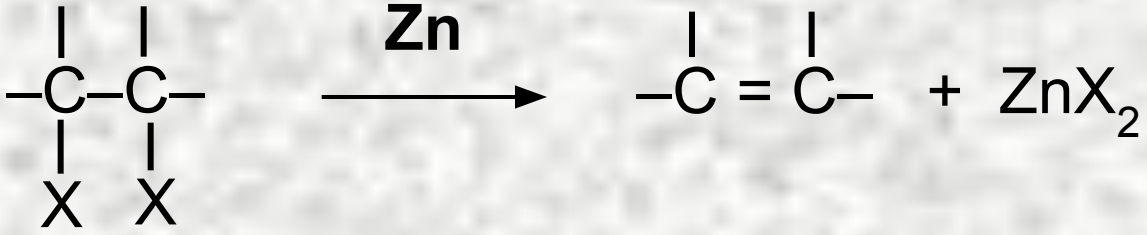
АЛКЕНЫ. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

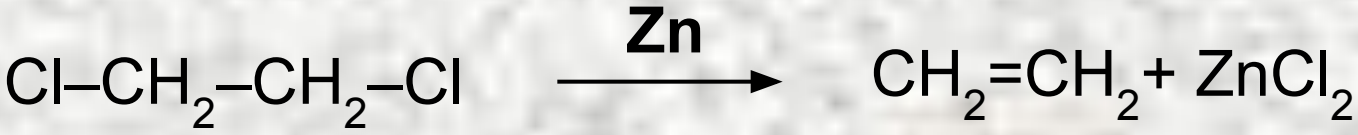
Легкость дегидрогалогенирования галогенопроизводных:

третичные > вторичные > первичные



2.3. Дегалогенирование:

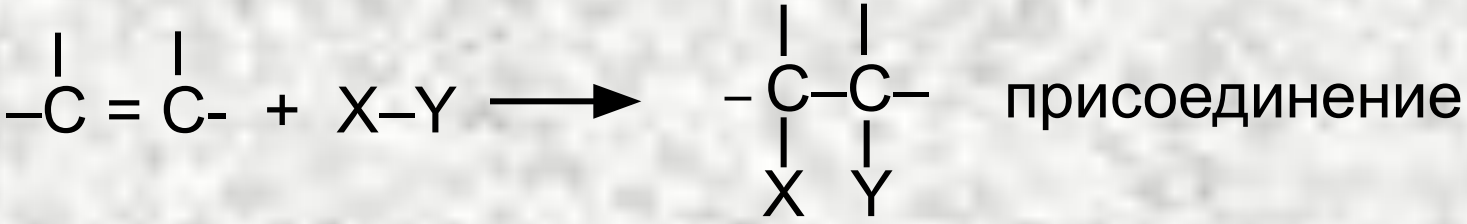




ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

Химия алкенов - химия двойной углерод-углеродной связи.

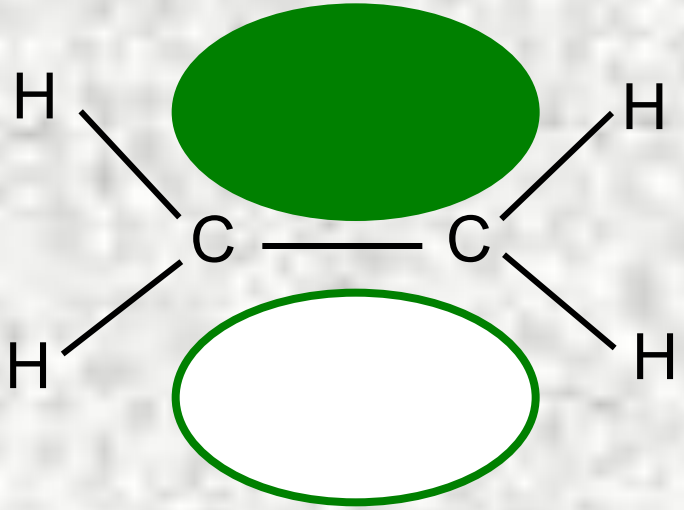
Типичными реакциями двойной связи являются реакции присоединения, при которых происходит разрыв π-связи и образование вместо неё прочных σ-связи:



π–электроны занимают более обширную область околоядерного пространства, чем ***σ–электроны***; они менее прочно удерживаются ядрами и более подвижны; поэтому во многих реакциях двойная связь служит донором электронов.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

π–связь реагирует с соединениями, которые объединены электронами (т.е. с электрофилами). Поэтому типичными реакциями алкенов являются реакции электрофильного присоединения:



π-связь-донор электронов

Алкены также вступают в реакции **свободно-радикального** присоединения**.**

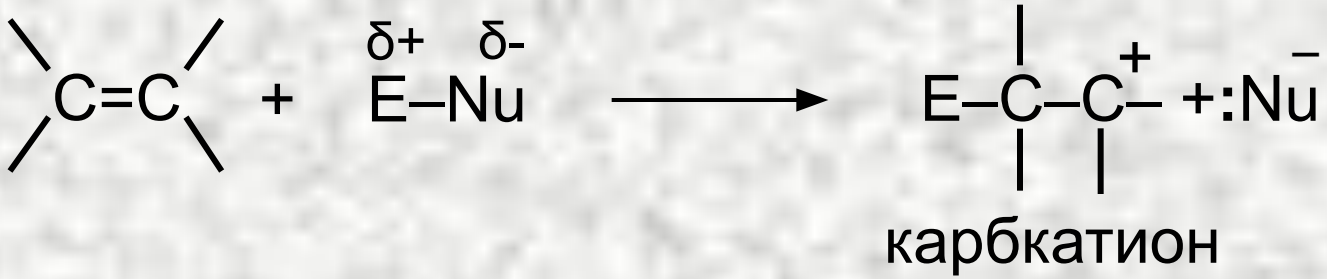
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Процесс электрофильного присоединения к двойной (С–С)–связи состоит из двух стадий:

1-ая стадия:

атака π-электроного облака электрофильным реагентом (медленная стадия):

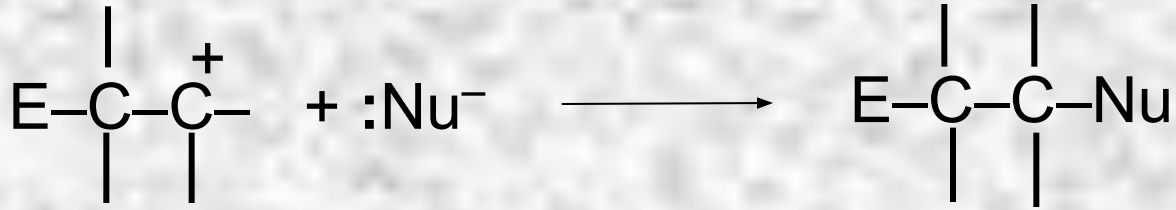


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

2-ая стадия:

присоединение нуклеофила (:Nu) к образовавшемуся карбкатиону (быстрая стадия):



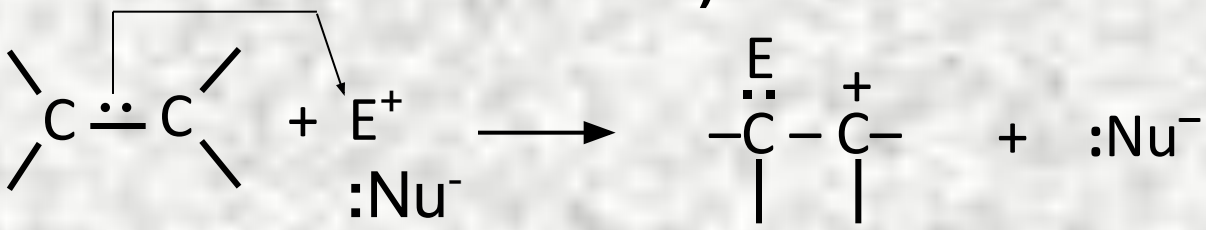
Стадия образования карбкатиона (промежуточный продукт с положительным зарядом на атоме углерода) является определяющей; она протекает с трудом и медленнее, чем вторая стадия. Её скорость определяет общую скорость реакции.

АЛКЕНЫ. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

В роли E–Nu обычно выступают: HCl, HBr, HI, H_2SO_4, H_3O^+ и др. Поэтому первая стадия перехода протона H^+ от одного основания к другому.

$:Nu^-$ = Cl^-, Br^-, I^-, HSO_4^-, $H_2\ddot{O}$: и др.

Электрофильное присоединение:
(гетеролитический разрыв π-связи)

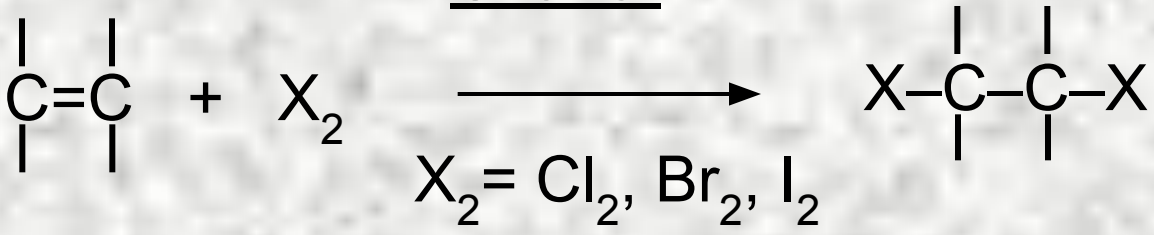


ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Примеры реакций

1. Присоединение галогена: образуются вицинальные (vicinus-соседний) дигалогенпроизводные:

Схема:



Пример:

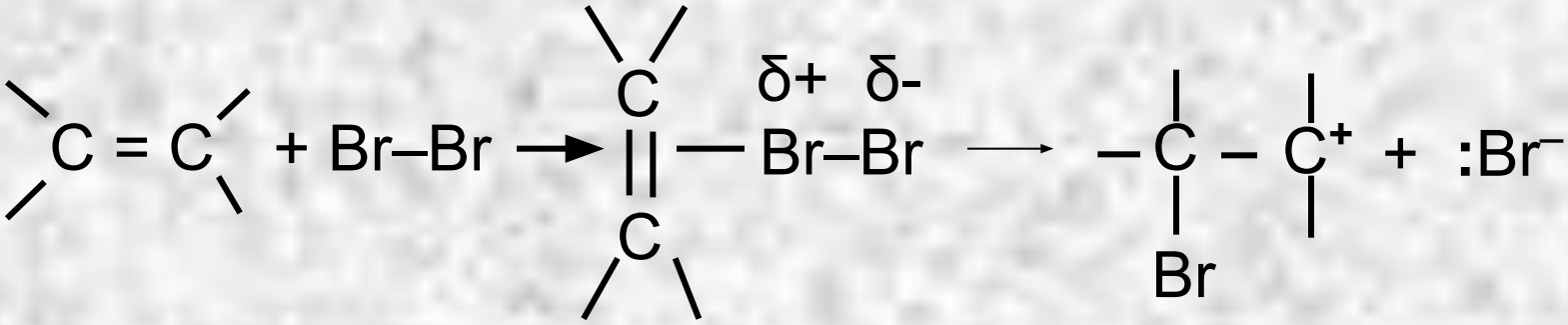
этилен — дихлорэтан

(реакция используется в промышленнсти для получения дихлорэтана - ценного растворителя и мономера для производства винилхлорида)

АЛКЕНЫ. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

механизм реакции:

На 1-ой стадии алкен поляризует молекулу галогена:

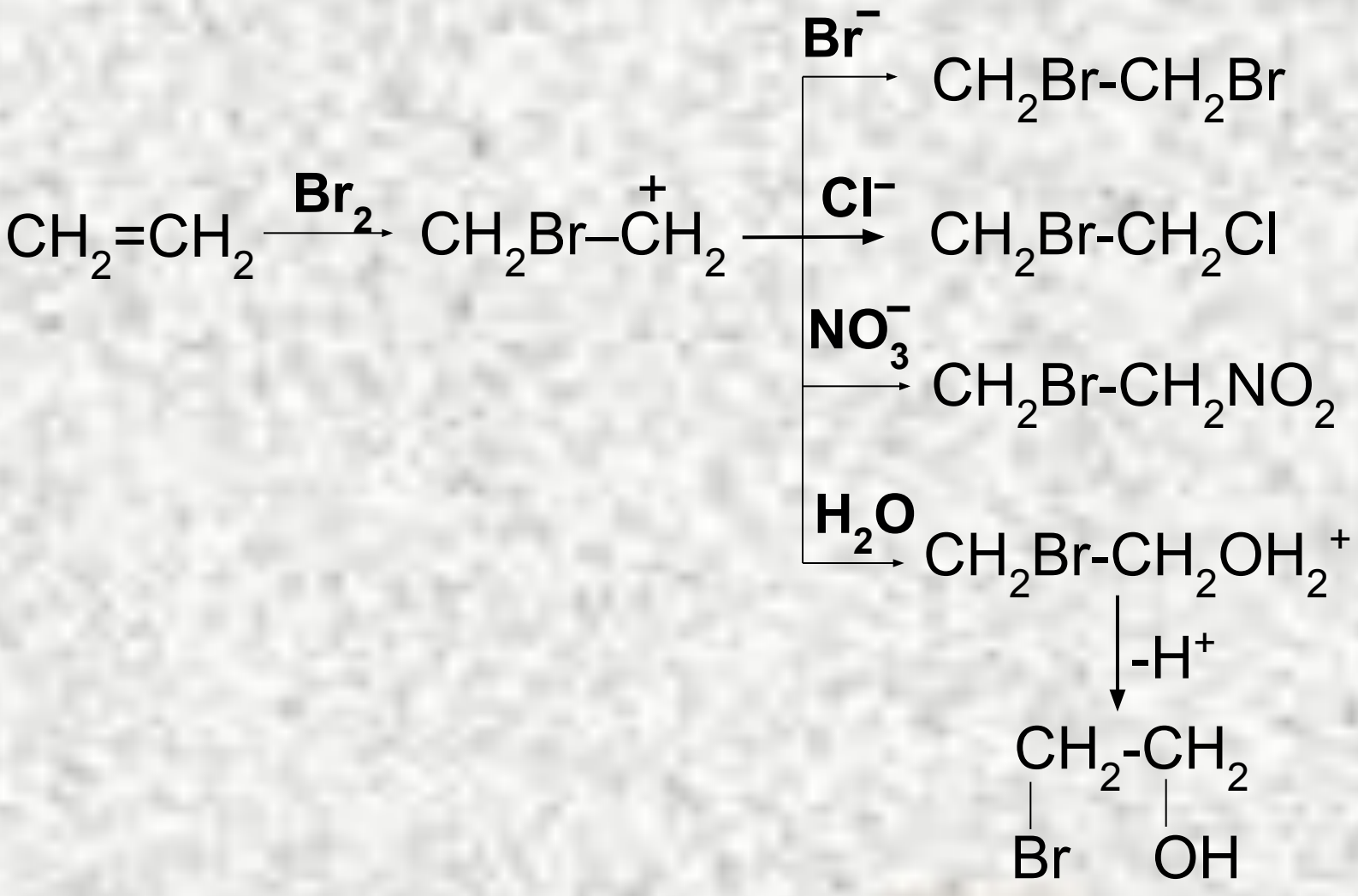


На 2-ой стадии к карбкатиону может присоединяться не только ион Br^-, но и любой другой анион, имеющийся в реакционной среде.

Это служит доказательством правильности механизма:

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

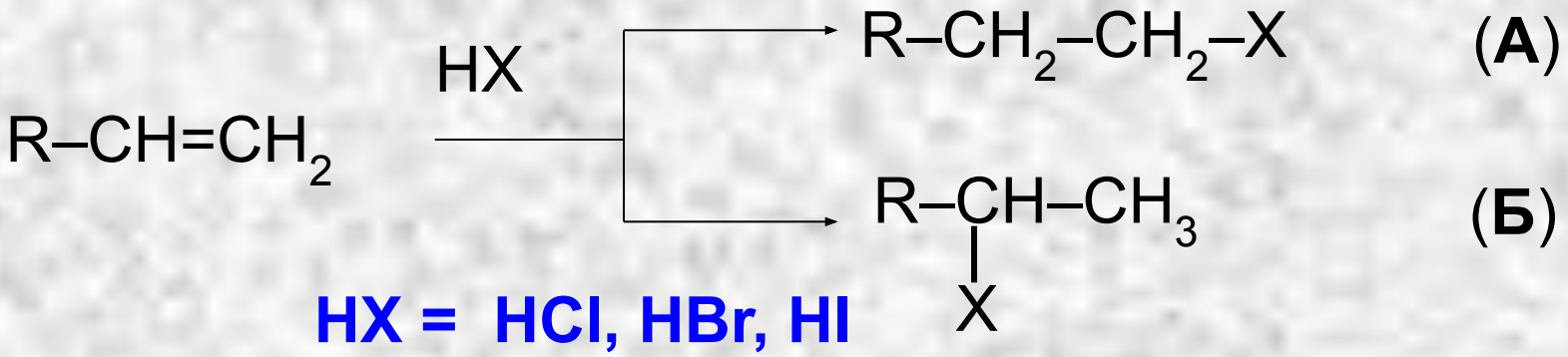
механизм реакции:



АЛКЕНЫ

2. Присоединение галогеноводородов. Правило Марковникова.

В реакциях присоединения несимметричных реагентов типа HX к несимметрично построенным алкенам, например $R–CH=CH_2$ возникает вопрос о порядке присоединения, т.е. образуется ли соединение А или Б:

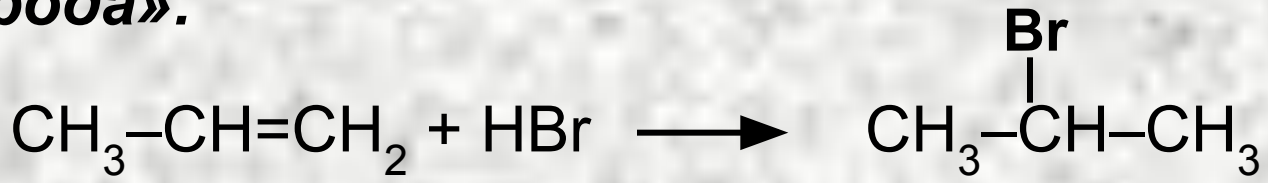


HX = HCl, HBr, HI

Закономерности подобных реакций были изучены **В. В. Марковниковым** на примере присоединения к алкенам галогеноводородов. Он установил правило:

АЛКЕНЫ. ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА

«При присоединении галогено-водородов к несимметричным алкенам водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода»:



Существует много доказательств, что направление реакции определяется легкостью образования промежуточных продуктов - радикалов или ионов.

В качестве общего правила можно принять:

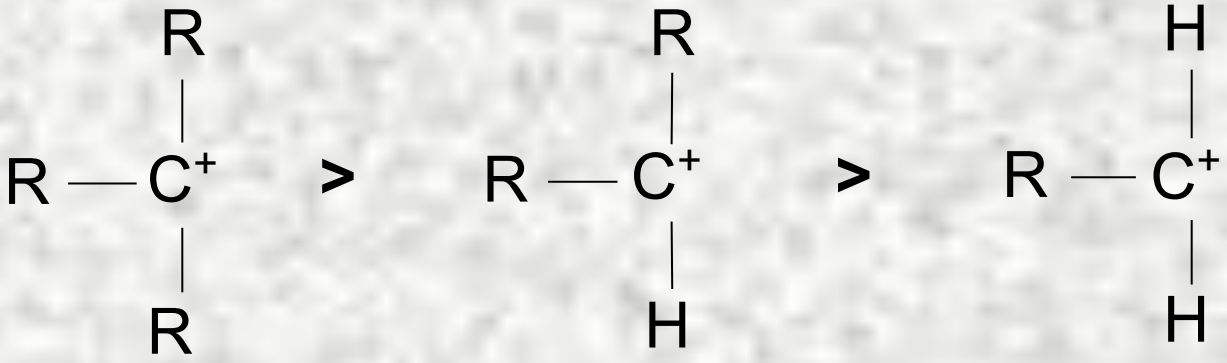
«Если реакция может пойти в нескольких направлениях, то преимущественным будет путь, ведущий через частицы легче образующие, т.е. требующие меньшей энергии для своего образования»

АЛКЕНЫ. ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА
и устойчивость карбкатионов

В применении к нашему случаю: направление реакции будет определяться устойчивостью промежуточного карбкатиона и изменяться в последовательности:

Устойчивость карбкатионов:

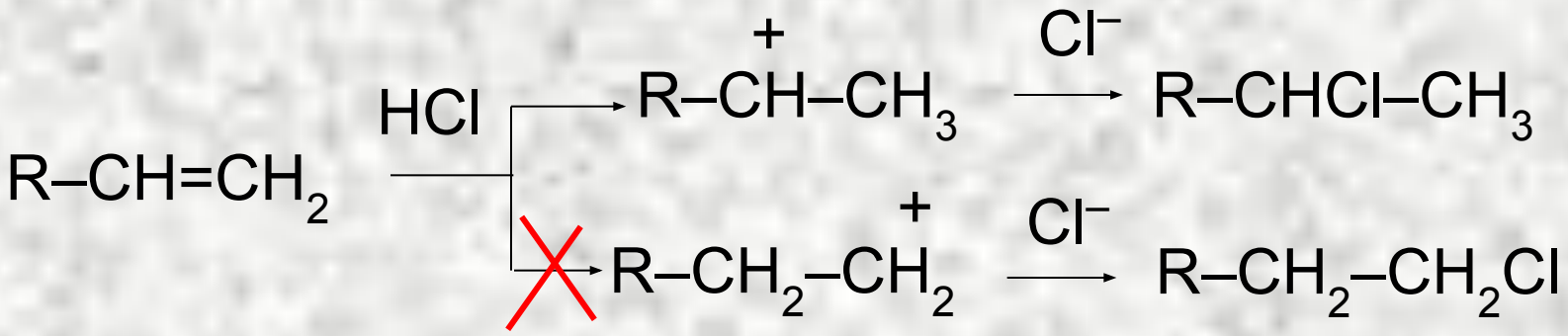
третичные > вторичные > первичные



АЛКЕНЫ. ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА

Современная формулировка :

«Электрофильное присоединение к двойной углерод-углеродной связи протекает через стадию образования наиболее устойчивого карбкатиона»



Устойчивость карбкатионов

Устойчивость карбкатионов зависит главным образом от **электроно-донорного** или **электроно-акцепторного** характера заместителей.

Устойчивость карбкатионов

Электронодонорные заместители повышают устойчивость карбкатиона, т.к. стремятся уменьшить положительный заряд на углероде (делокализуют заряд).

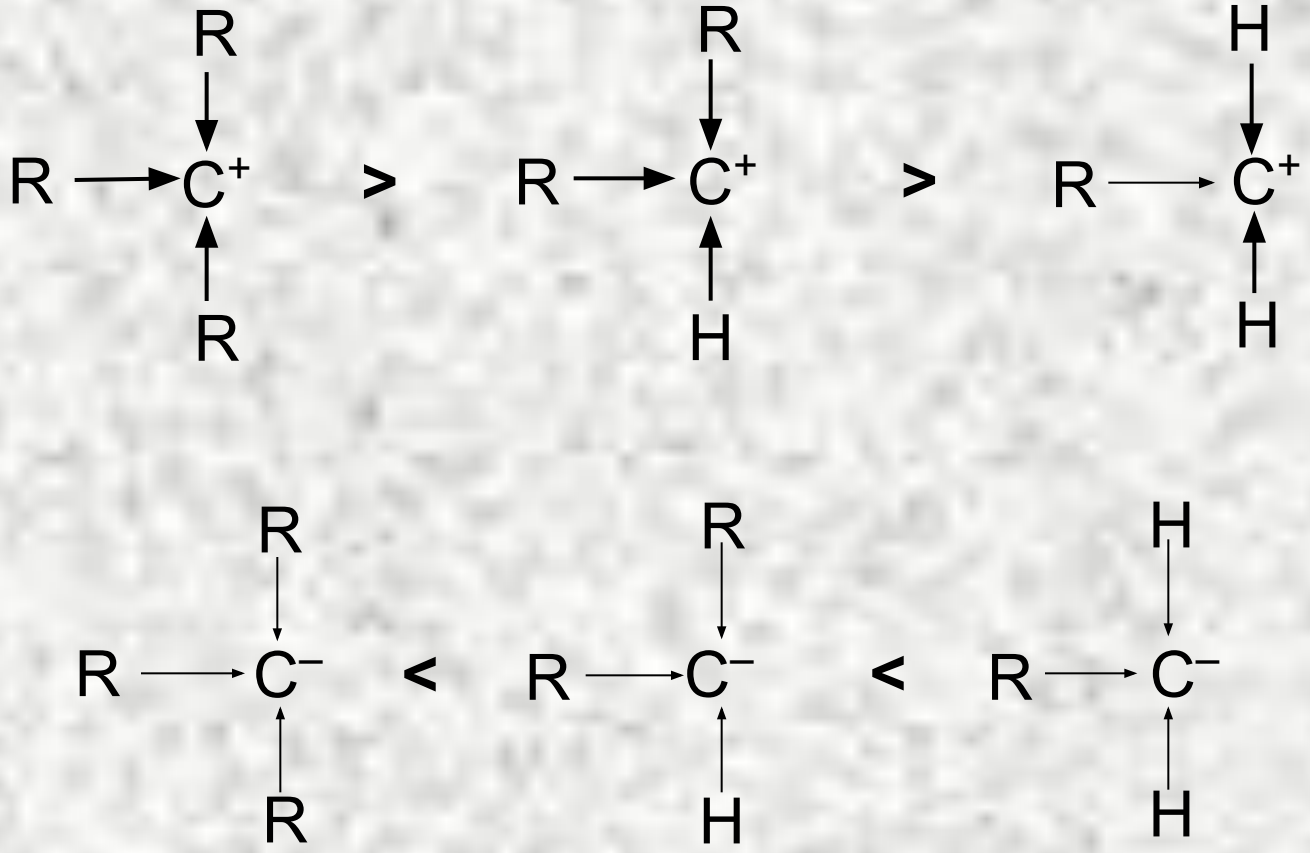
Электроноакцепторные заместители понижают устойчивость карбкатиона, т.к. стремяться увеличить положительный заряд на углероде (концентрируют заряд).

Это согласуется с известным в физике законом, согласно которому **устойчивость заряженной системы повышается при рассредоточении (делокализации) заряда.**

УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

Алкильные радикалы проявляют электронодонорный, или положительный индукционный эффект (+I-эффект), поэтому чем больше таких радикалов находится при атоме углерода, несущем положительный заряд, тем устойчивее карбкатион:

АЛКЕНЫ



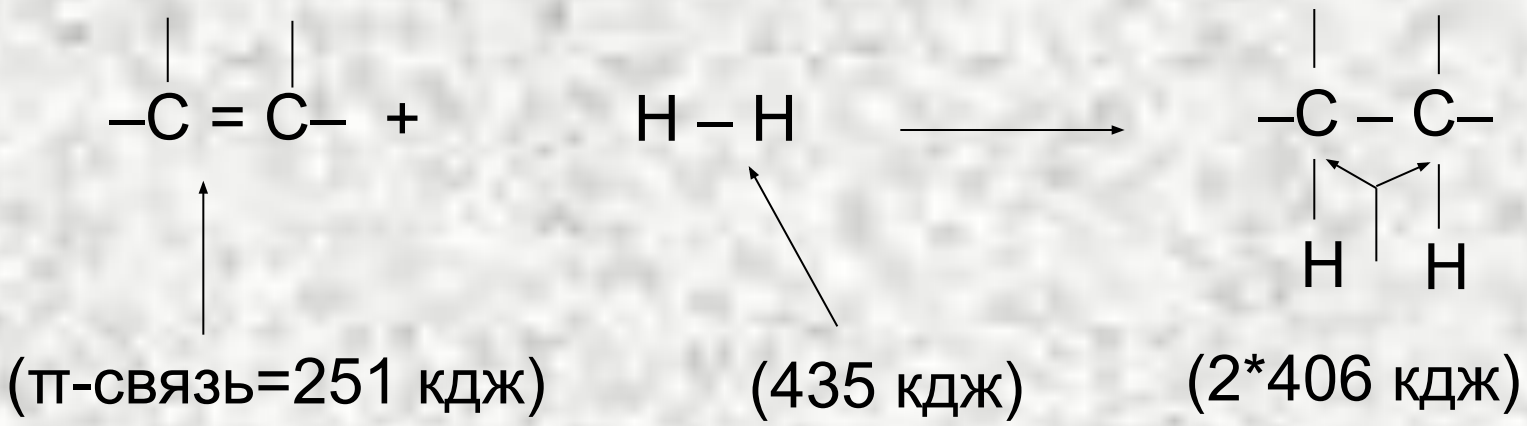
Стрелка означает смещение электронов σ–связи в сторону атома углерода (+/ – эффект)

АЛКЕНЫ

Другие реакции присоединения

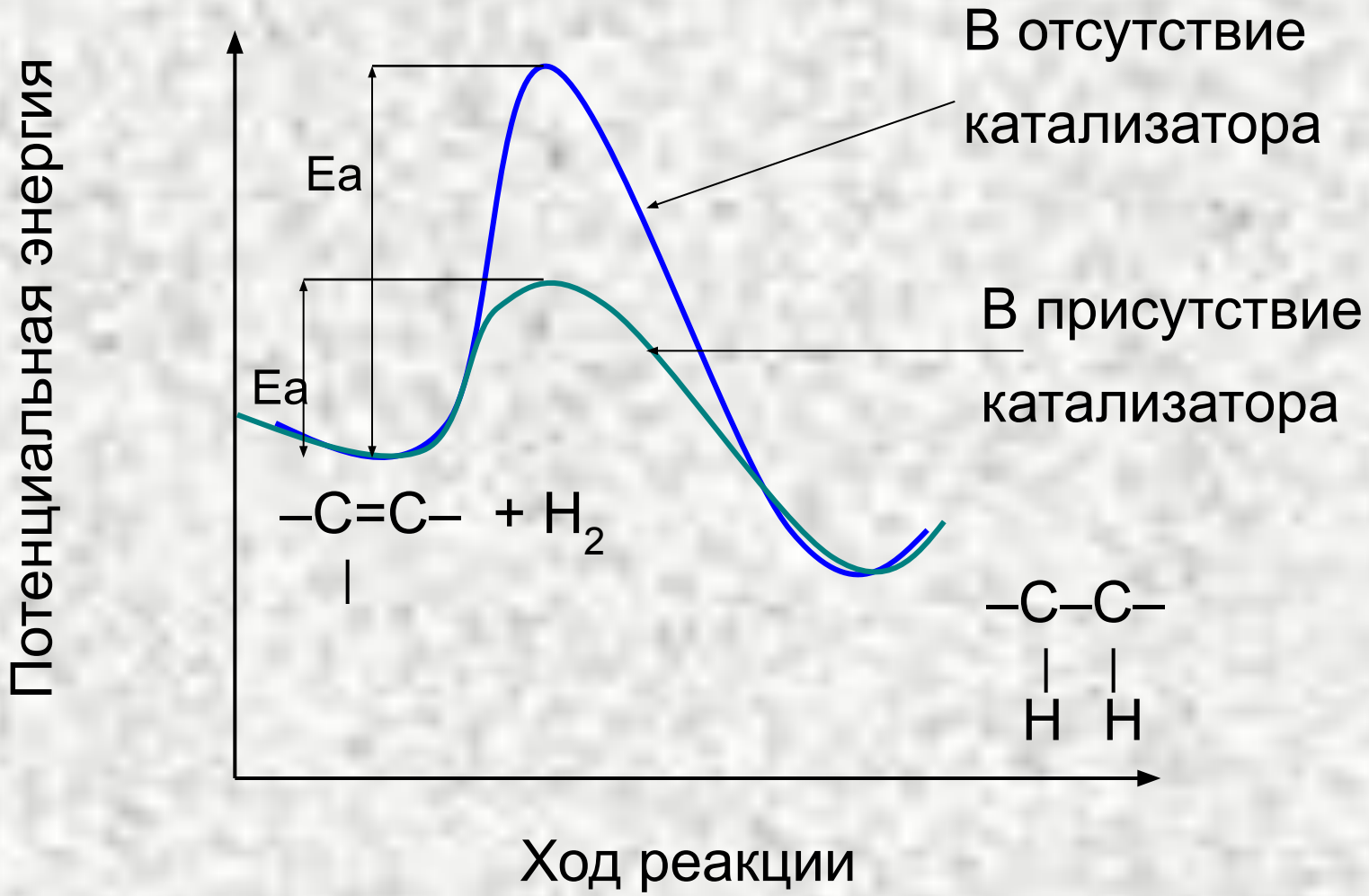
3. Присоединение водорода (гидрирование алкенов)

Общая схема:



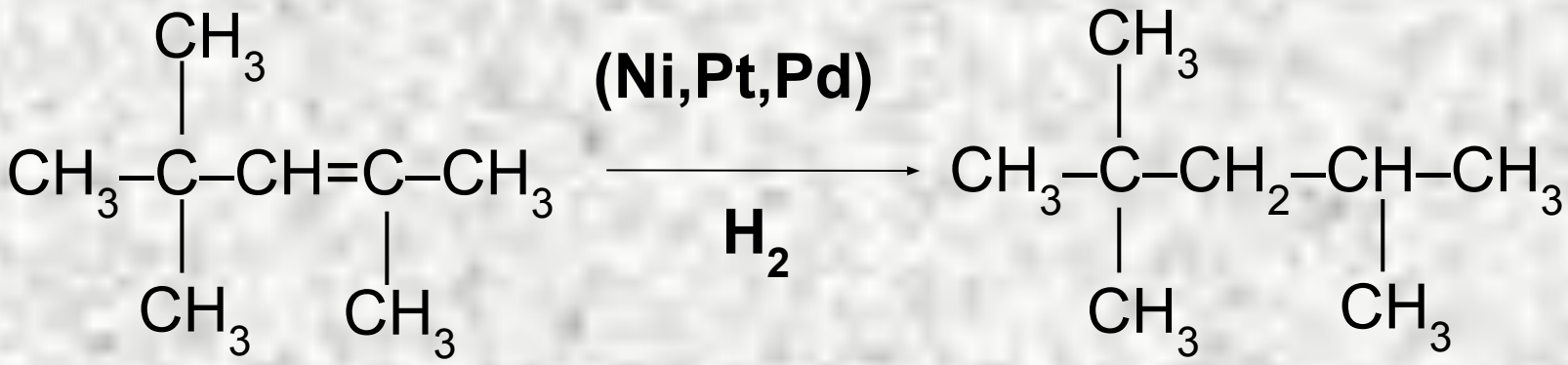
Реакция экзотермическая, но в отсутствие катализатора идет очень медленно:

АЛКЕНЫ. ГИДРИРОВАНИЕ



АЛКЕНЫ. ГИДРИРОВАНИЕ

Пример:



изооктан

4. Присоединение воды (гидратация алкенов):

Условия реакции:

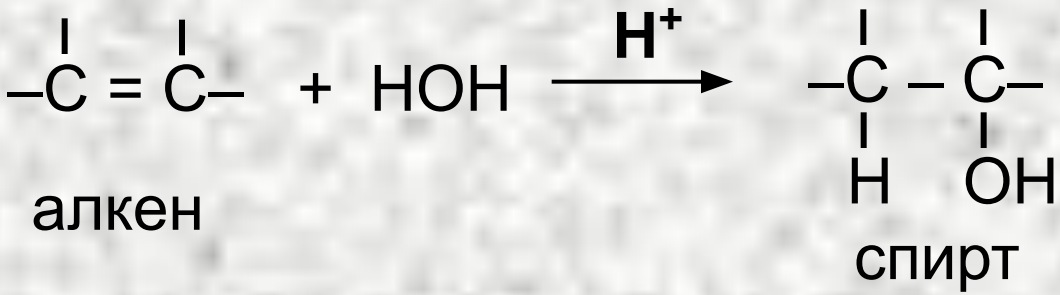
катализаторы

(H_3PO_4 + соли Al, Cd, Cu, Co); t^0c=300; p=8 МПа

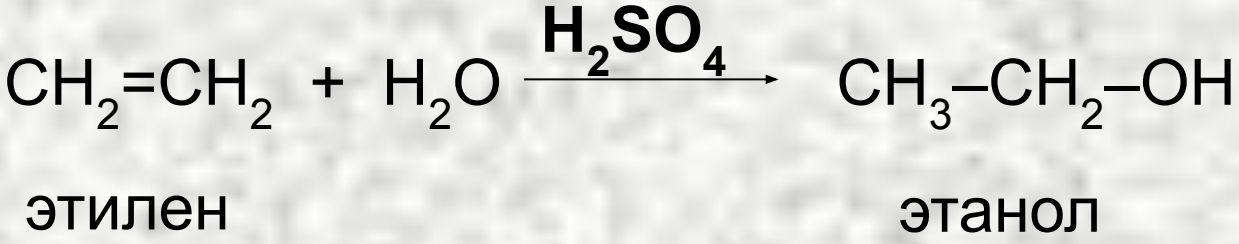
(в промышленности)

АЛКЕНЫ. ГИДРАТАЦИЯ

Общая схема:

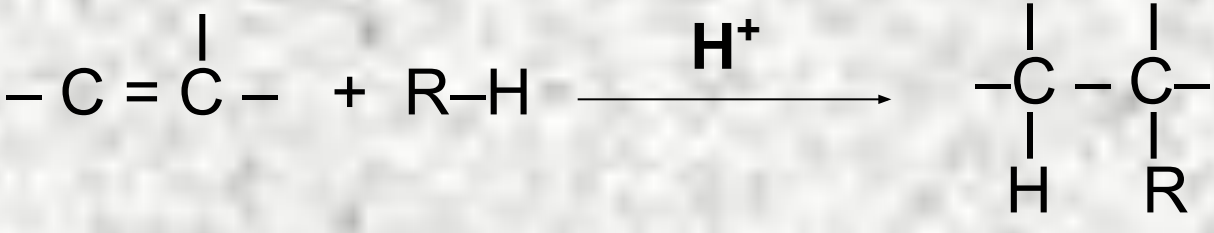


Пример:

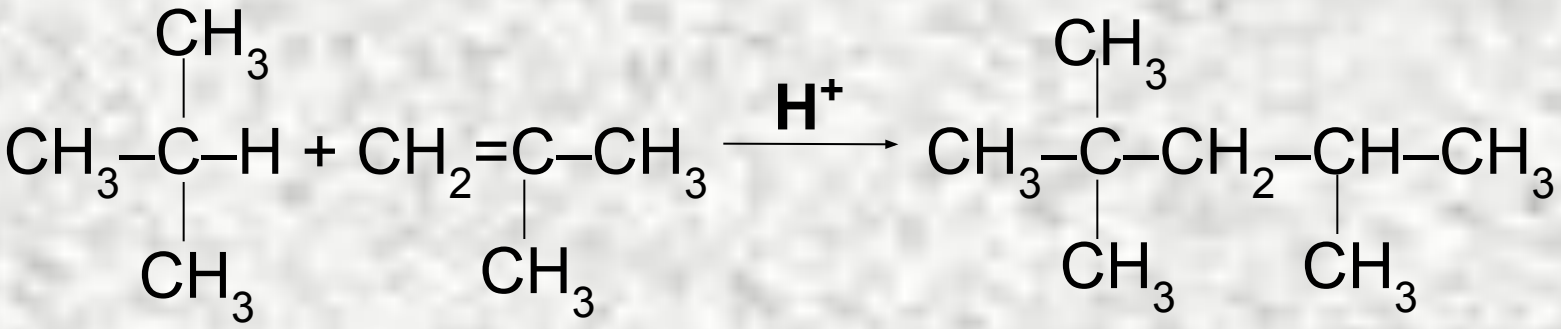


5. РЕАКЦИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ:

Общая схема:

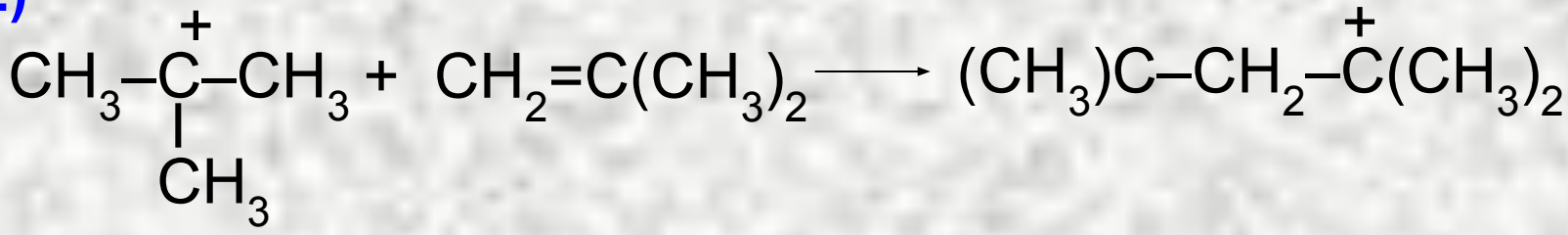


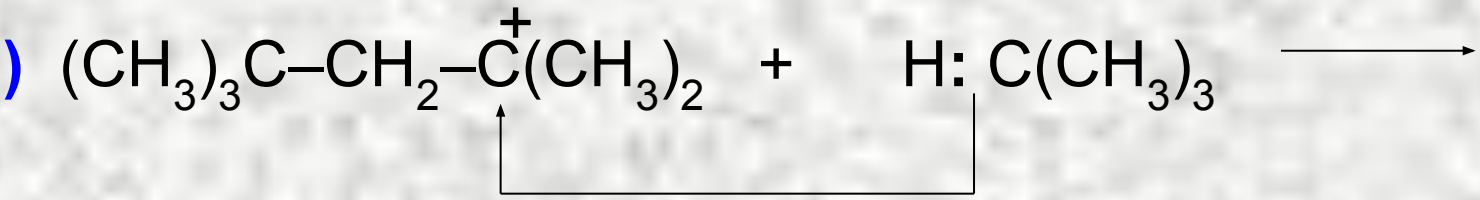
Пример:

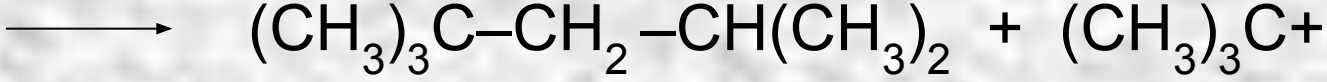


Механизм реакции алкилирования:

1)

2) 

(3) 



6. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Полимеризация **- процесс последовательного присоединения множества малых молекул (мономеров) в одну большую макромолекулу.**

Полимеры **- вещества, макромолекулы которых построены из большого числа повторяющихся структурных звеньев (фрагментов), каждый из которых образовался из определенного мономера:**

$$nA \longrightarrow (-A-)_n$$

мономер — гомополимер

$$nA + nB \longrightarrow (-A-B-)_n$$

мономер A + мономер B — гетерополимер

6. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Полимеры обычно содержат «концевые группы», которые отличаются от повторяющихся звеньев:

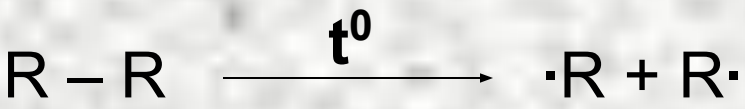
Реакция полимеризации может протекать по **ионному** или **радикальному** механизму.

Ионная полимеризация подразделяется на катионную (промежуточные частицы – катионы) и анионную (промежуточные частицы – анионы)

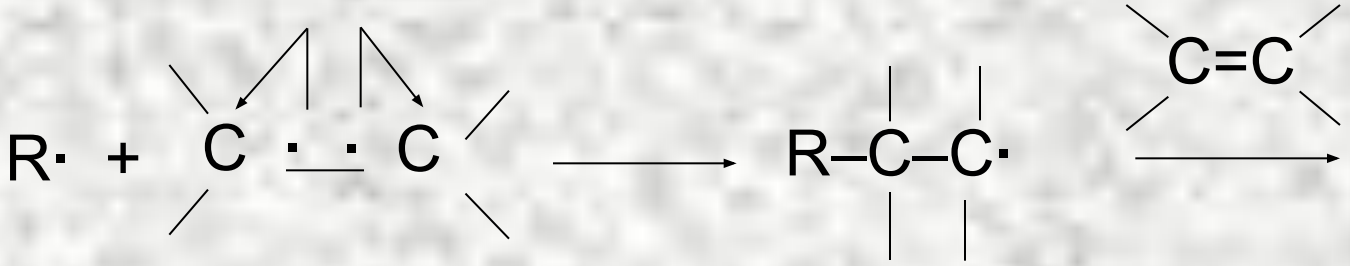
АЛКЕНЫ

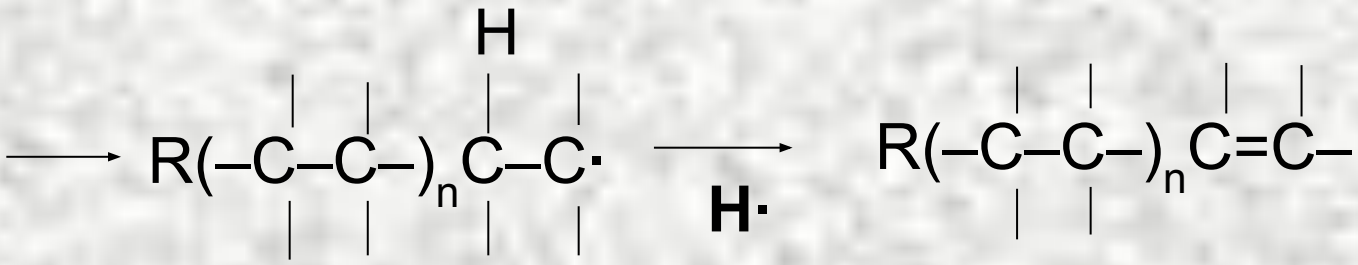
Радикальная полимеризация:

1. стадия инициирования:



2.





ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Примеры:

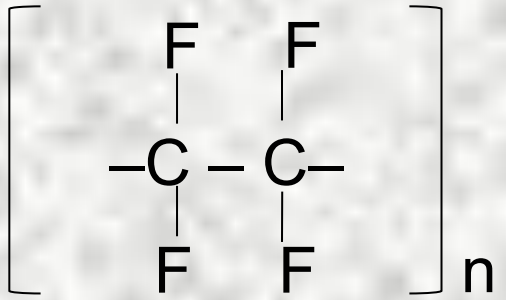
$CH_2=CH_2$ — этилен

$\xrightarrow[\text{70 атм, } 100^0\text{c}]{\text{R-O-O-R}}$

$(-CH_2-CH_2-)_n$ — полиэтилен

$CF_2=CF_2$ — тетрафторэтилен

$\xrightarrow[t^0C]{\text{R-O:O-R}}$



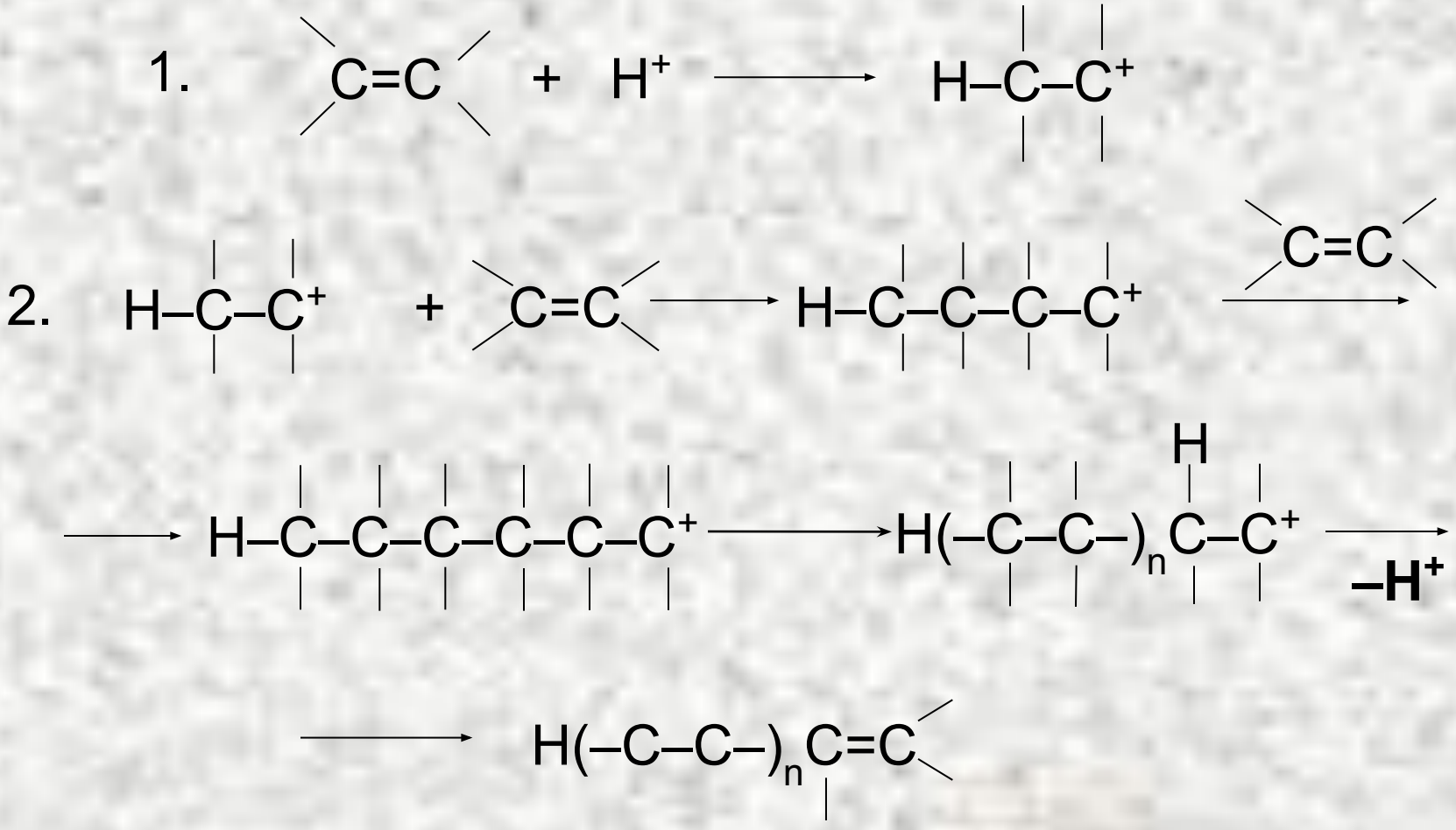
Тефлон (фторопласт)

Ионная полимеризация

а) катионная полимеризация: катализируется кислотами Льюиса (H^+,BF_3, $AlCl_3$).

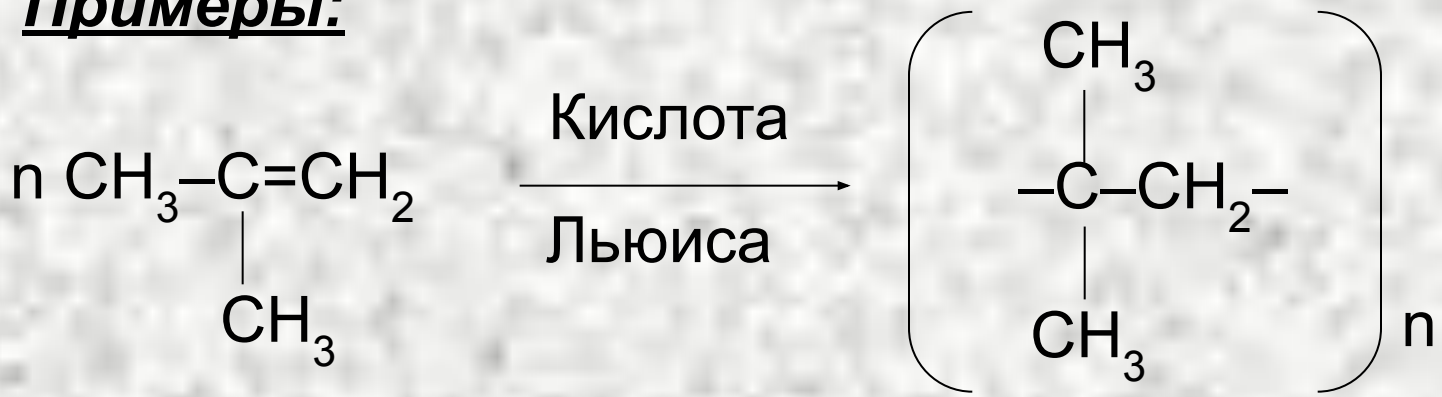
АЛКЕНЫ. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Начальная стадия этого процесса аналогична электрофильному присоединению по двойной связи:



АЛКЕНЫ. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Примеры:



В целом к катионной полимеризации склонны алкены, содержащие электроно-донорные группы при двойной связи (они повышают устойчивость промежуточного карбкатиона). По анионному механизму полимеризуются алкены, содержащие электроноакцепторные группы (–CN, –COOR, >C=O):

АЛКЕНЫ. АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

акрилонитрил

полиакрилонитрил

Окисление алкенов

Реакции окисления сопровождаются:

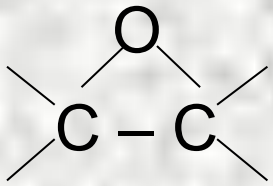
а) разрывом π–связи;

б) либо разрывом π– и σ–связей;

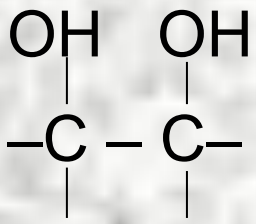
в) образованием С–О– связей.

В зависимости от условий окисления образуются различные продукты:

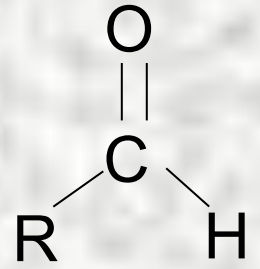
АЛКЕНЫ



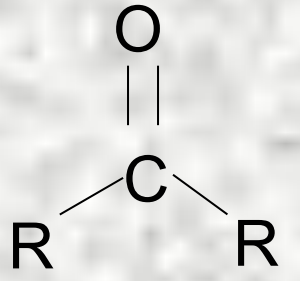
эпоксид



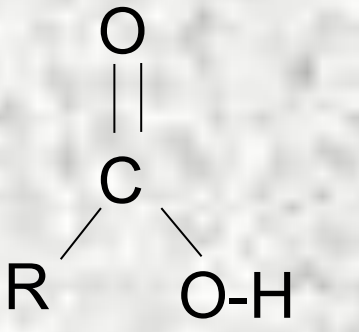
диол



альдегид



кетон



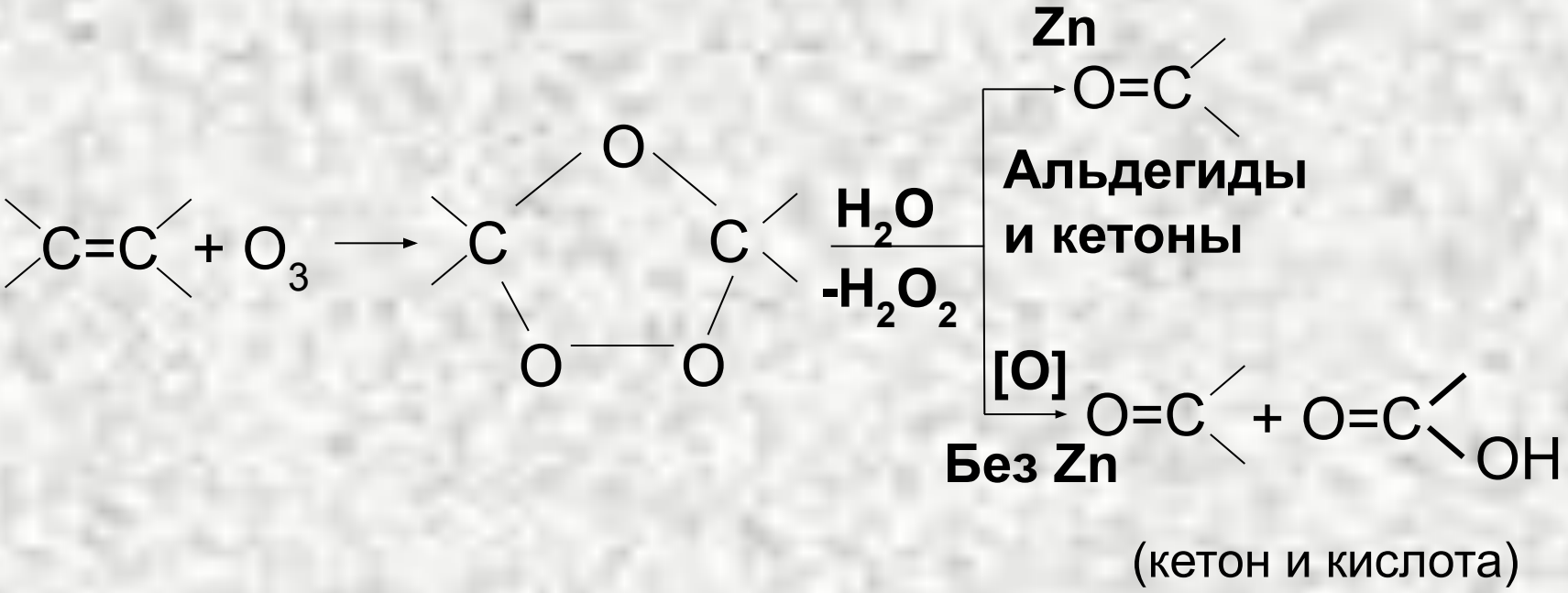
карбоновая кислота

Окислители: $KMnO_4$ (H^+, OH^-, H_2O); $K_2Cr_2O_7$ (H^+); O_2; O_3.
В мягких условиях (OH^-, H_2O) образуются гликоли;
В жестких условиях (H^+, t^0C) - кетоны, кислоты;
При горении: CO_2

АЛКЕНЫ. ОЗОНОЛИЗ

Озонолиз: Алкены реагируют с озоном O_3

По продуктам окисления делают вывод о положении двойной связи и о строении углеродного скелета!!!



(кетон и кислота)

АЛКЕНЫ

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

Реакции алкенов

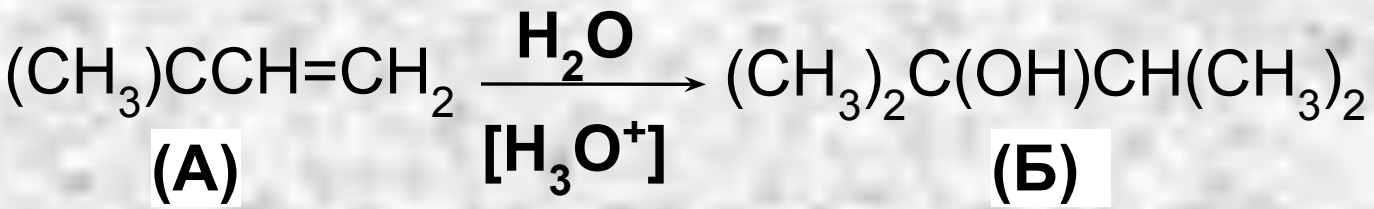
1.(А.Терней, 0,323, I): какие вещества вы получите при гидратации следующих соединений в присутствии кислоты?

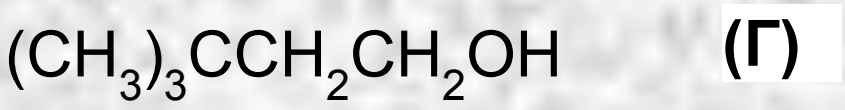
a) $CH_2=CHC_2H_5$
b) $CH_3CH=CHCH_3$ (цис и транс)
c) $C_6H_5CH=CH_2$
d) 1-метилциклогексан
e) этилиденциклогексан

АЛКЕНЫ

2. Гидратация А в присутствии Н+ приведет к продуктам Б и В, но не к Г.

Объясните!





3. Назовите алкены, которые при окислении озоном (с восстановительной обработкой) дадут следующие соединения:

АЛКЕНЫ

а) CH_3CHO

в) $CH_3CHO+CH_3CH_2CHO$

б) $(CH_3)_2CO$

г) $(CH_3)_2CO+CH_3CHO$

д) $CH_3CHO+OHC(CH_2)_3CHO$

4. Предложите способ синтеза следующих веществ, исходя из пропана и других необходимых реагентов. Назовите все продукты.

a) $CH_3CHBrCH_3$

g) $CH_2=CHCH_2OH$

b) CH_3CHICH_3

h) CH_3CHO

c) $CH_3CH=CH_2$

i) $CH_3CH(CN)CH_3$

d) $CH_3CH_2CH_2Br$

j) $CH_3CH(OH)CH_2OH$

e) $CH_3CH_2CH_2CN$

f) $CH_3CH_2CH_2OH$