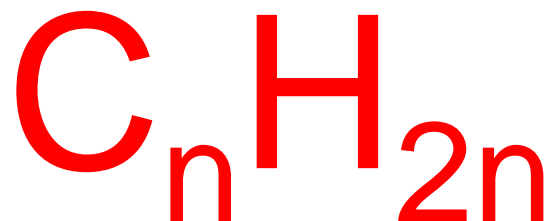



Алкены

© Грищенко Т.Н., 2010

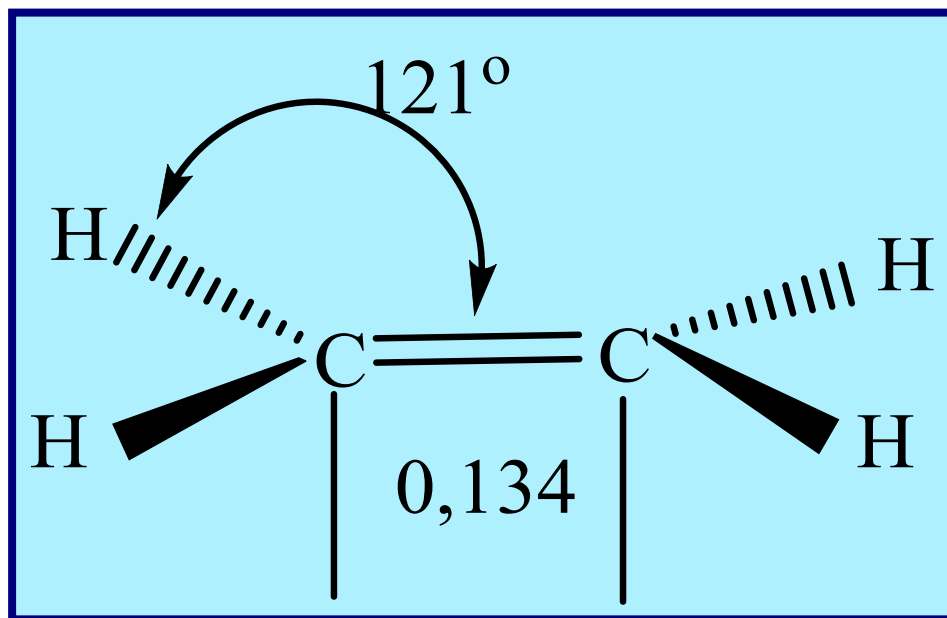
© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2010

Алкены – ненасыщенные углеводороды с одной **C=C** СВЯЗЬЮ.



C=C – функциональная группа алкенов

Простейший представитель - этилен

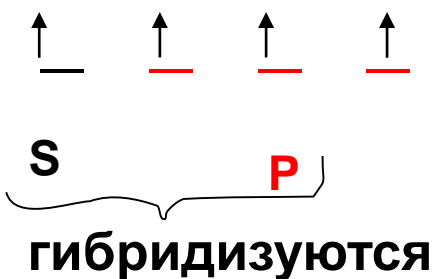
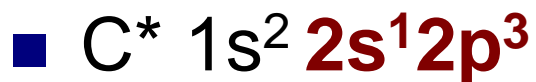


Этилен, выделяемый яблоками, ускоряет созревание плодов и ягод:

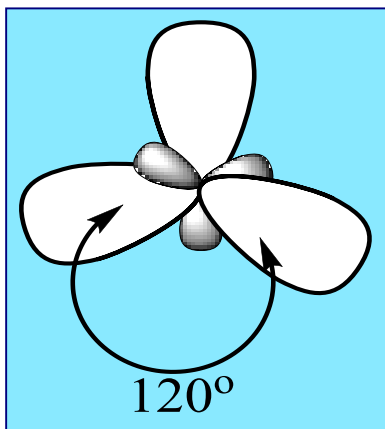


Источник: <http://images.yandex.ru>

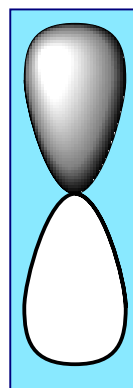
Электронное строение этилена (sp^2 -гибридное состояние атома C)



3 гибридные sp^2 -орбитали
1 негибридизованная p-орбиталь

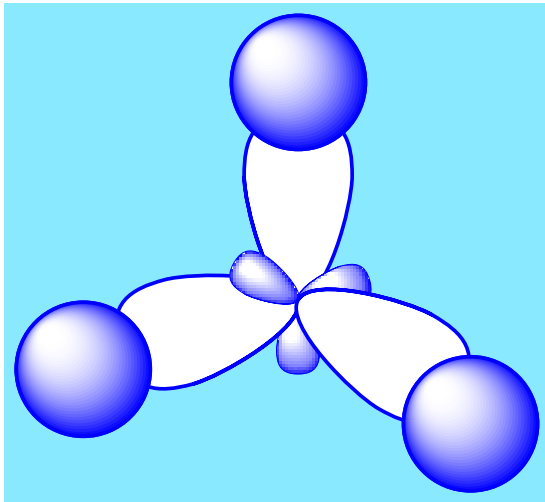


sp^2 -орбитали

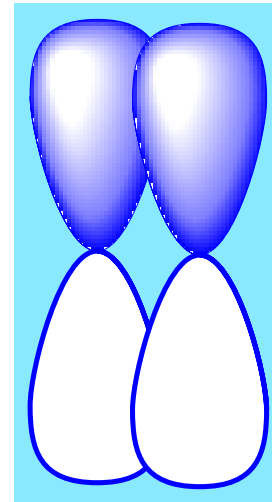


p-орбиталь

СВЯЗИ В ЭТИЛЕНЕ

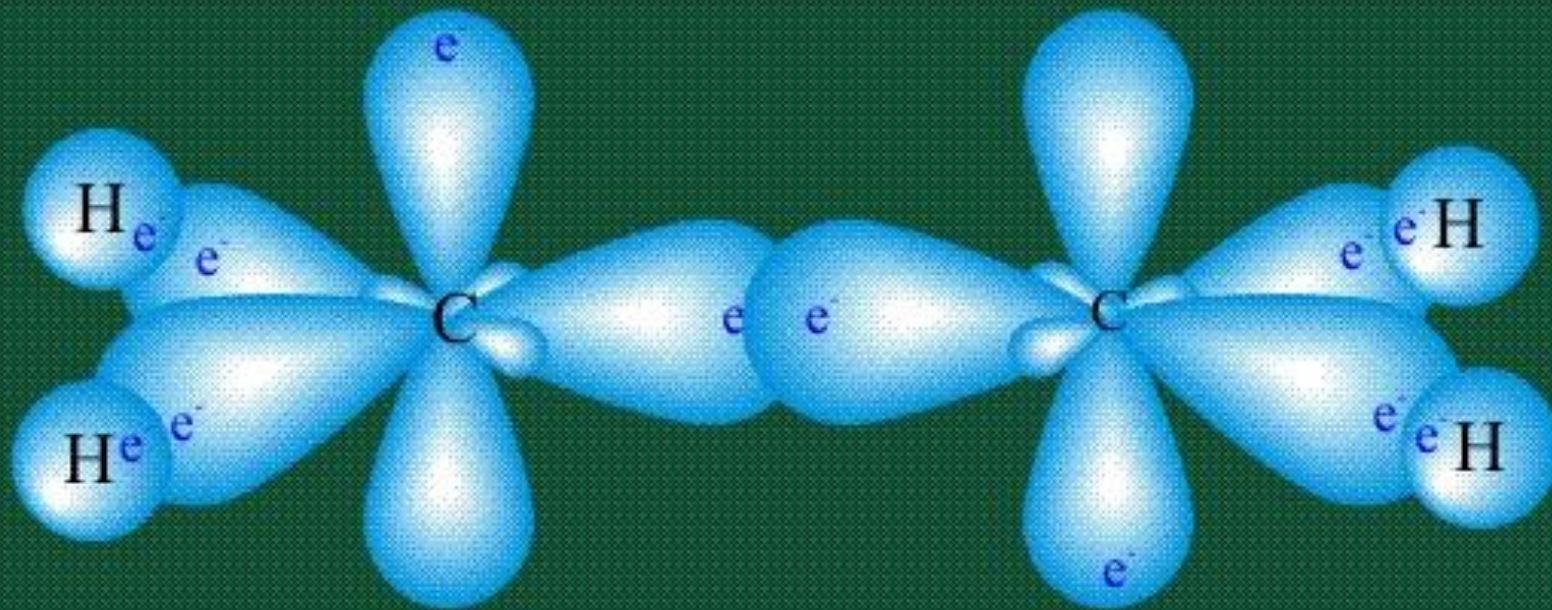


Гибридные орбитали образуют **3 σ -связи**



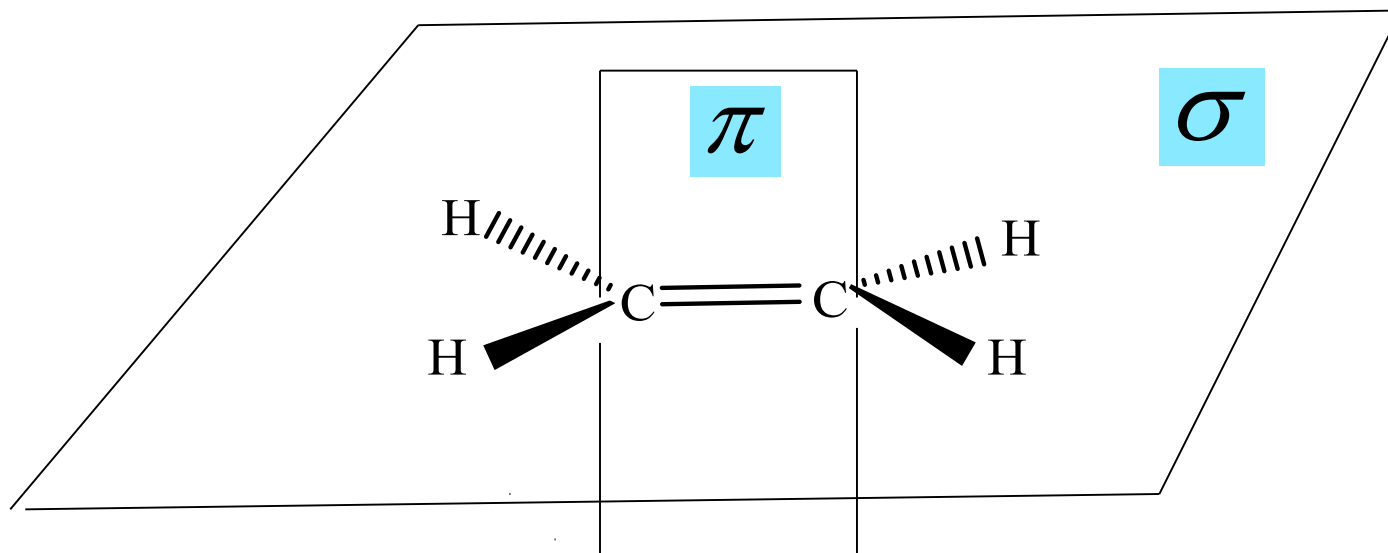
Негибридизованные Р-орбитали образуют **1 π -связь**

Атомно – орбитальная модель молекулы этилена

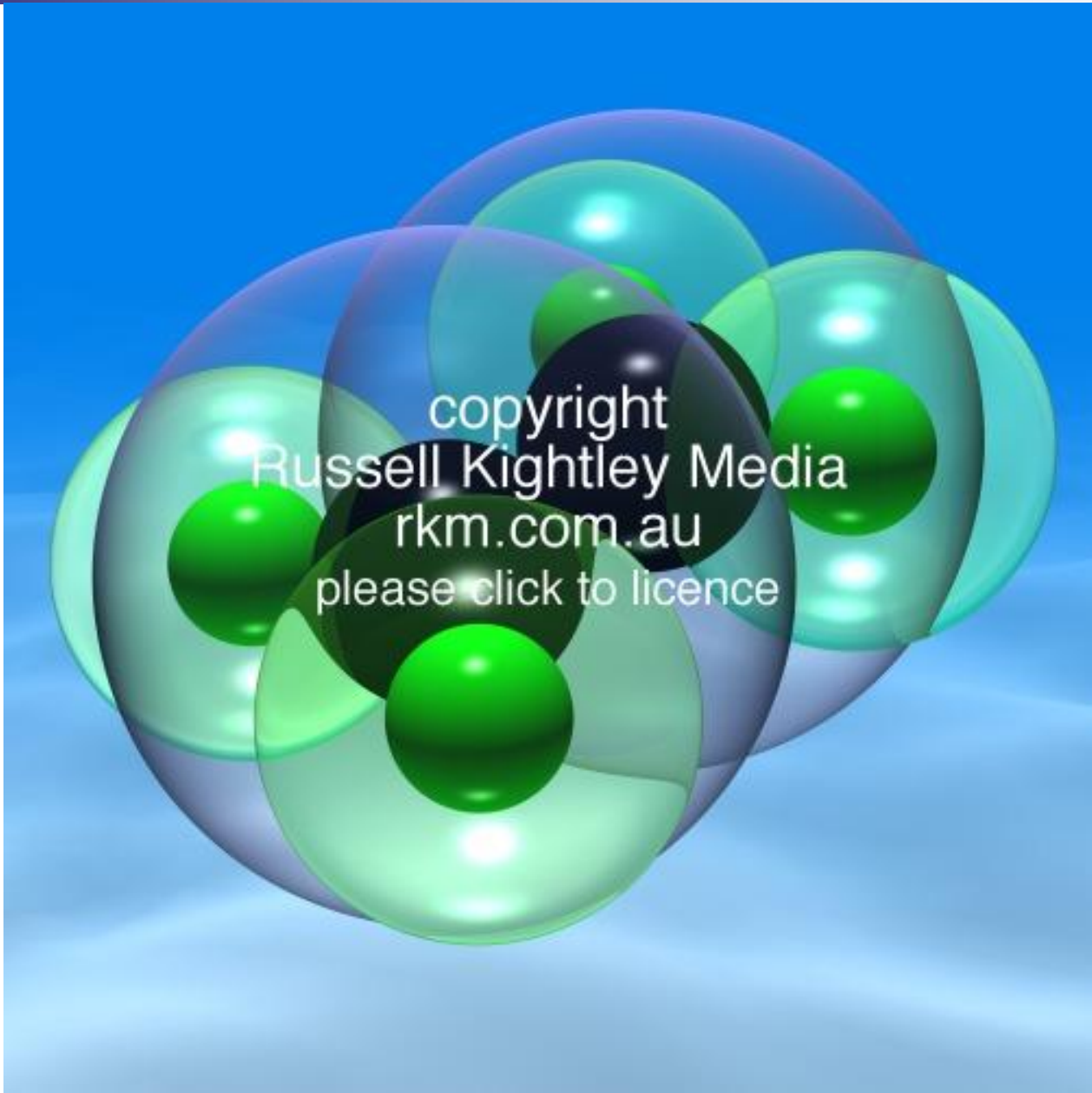


Источник: <http://images.yandex.ru>

Пространственное строение этилена



Наличие **плоскости пи-связи** объясняет
возможность
геометрической изомерии у алкенов.

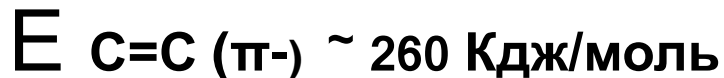
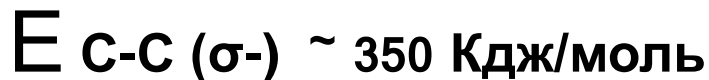


copyright
Russell Kightley Media
rkm.com.au
please click to licence

Химические свойства алкенов

■ Общая характеристика.

Алкены – реакционноспособный класс соединений. Они вступают в многочисленные реакции, большинство из которых идут за счет разрыва менее прочной π -связи.



Характерные реакции

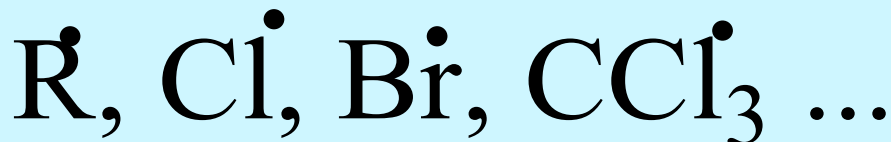
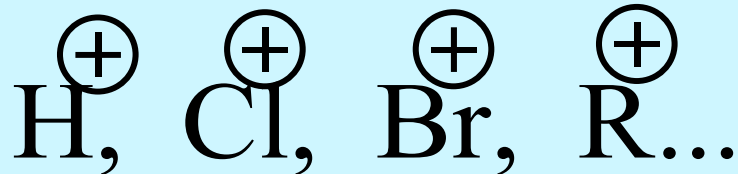
■ Присоединение

– наиболее характерный тип реакций.

Двойная связь – донор электронов, поэтому она склонна присоединять:

E – электрофилы

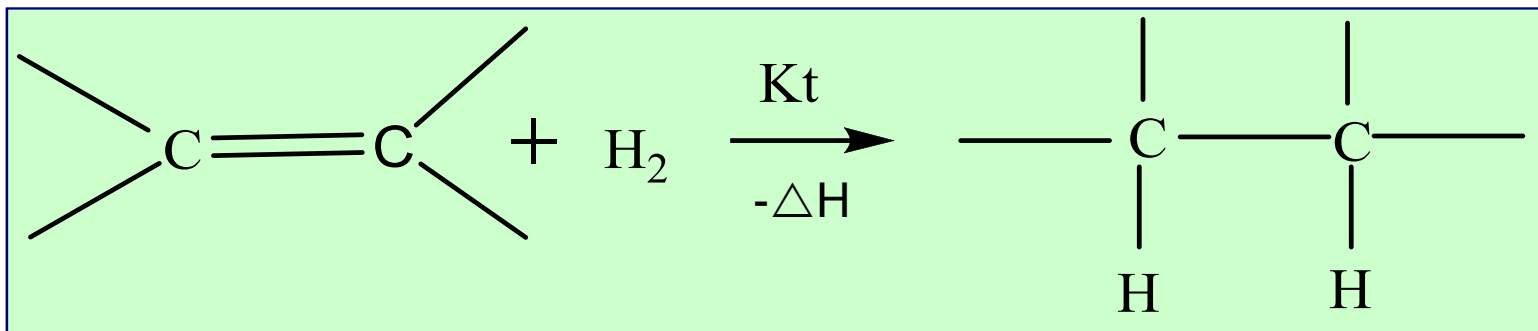
R – радикалы



Классификация реакций алкенов

- **1. Реакции присоединения:**
 - Каталитическое гидрирование
 - Электрофильное присоединение
 - Полимеризация
- **2. Реакции окисления.**
- **3. Реакции замещения.**

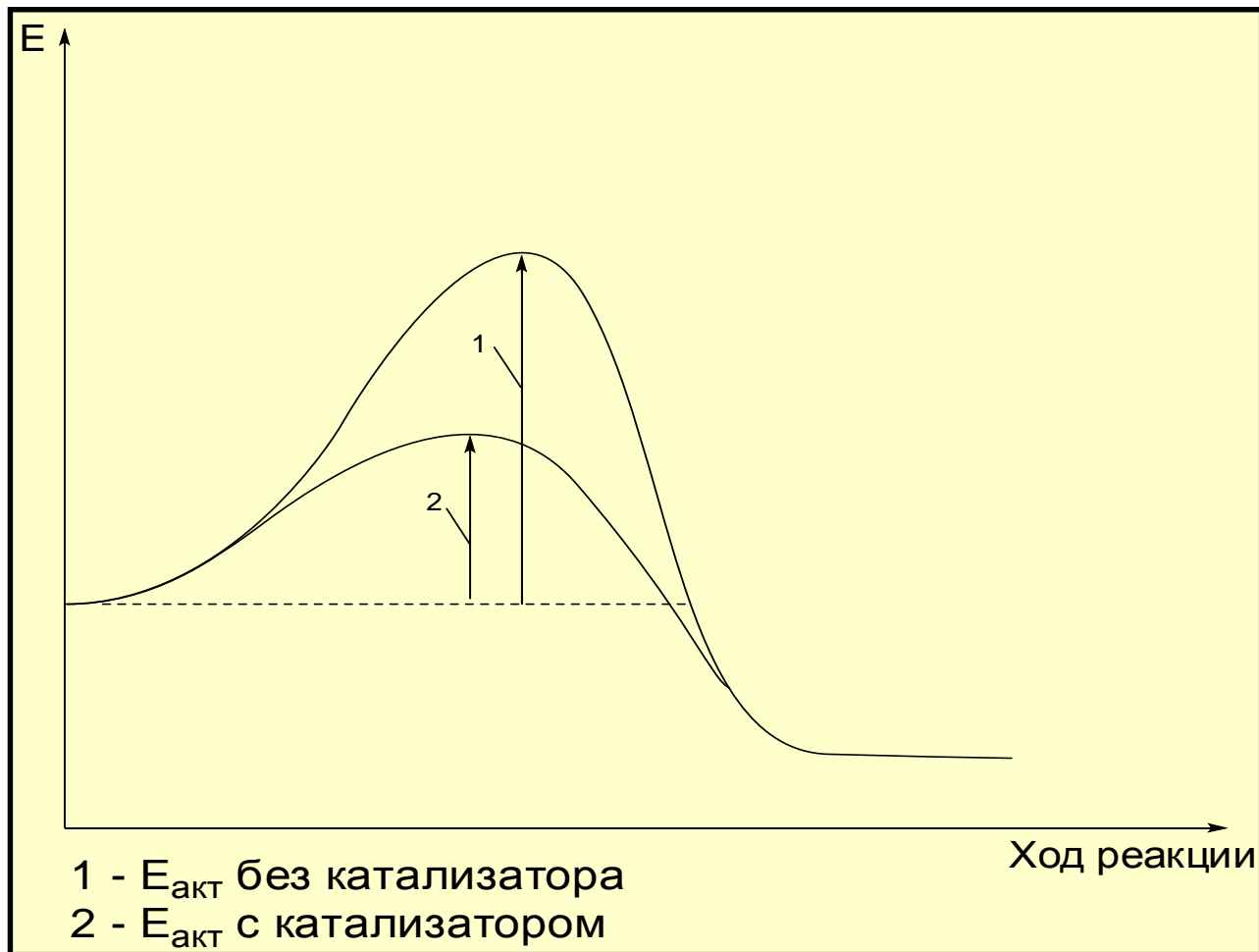
Каталитическое гидрирование



Катализаторы – Ni, Pt, Pd

- Роль катализатора – снижение энергии активации реакции.
- Теплота гидрирования - ΔH – количество тепла, выделяющееся при гидрировании ненасыщенных соединений. Дает представление об относительной устойчивости алкенов.

Катализатор снижает энергию активации реакции



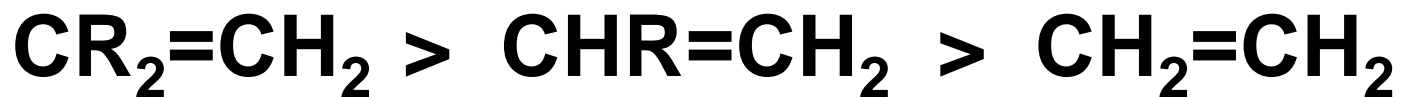
Относительная устойчивость алкенов:
чем меньше теплота гидрирования, тем
устойчивее алкен.

Название алкена	ΔH гидрирования, кДж/моль
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	137,1
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	125,8
Цис- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	119,7
Транс- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	115,6

Вывод?

Чем больше радикалов при
двойной связи, тем устойчивее
алкен

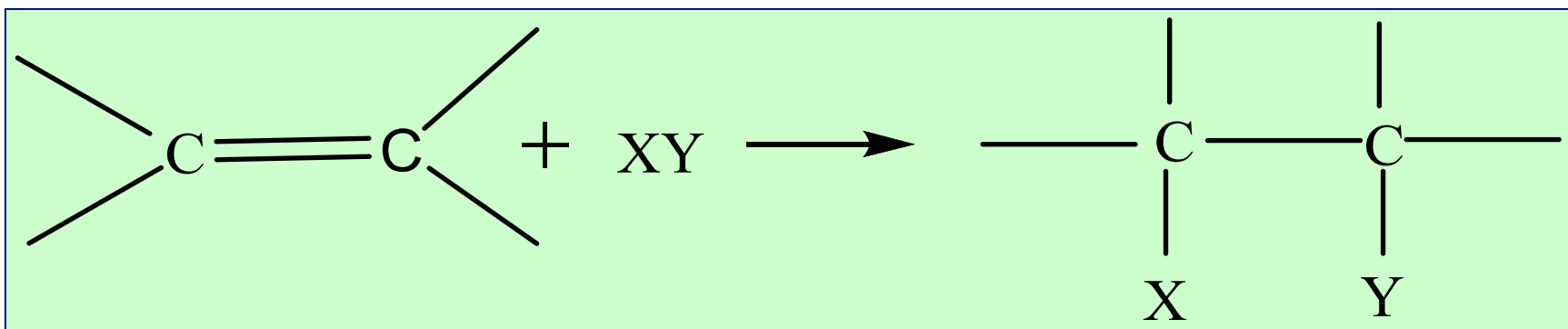
■ **Ряд устойчивости алкенов:**



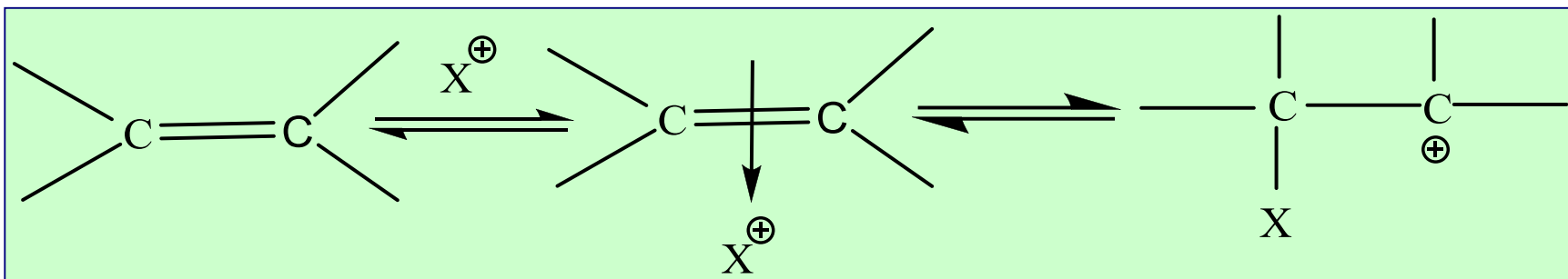
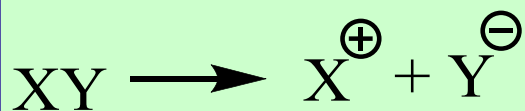
Электрофильное присоединение

Реакции протекают при комнатной температуре, не требуют освещения, следовательно – механизм ионный.

■ Схема реакции:

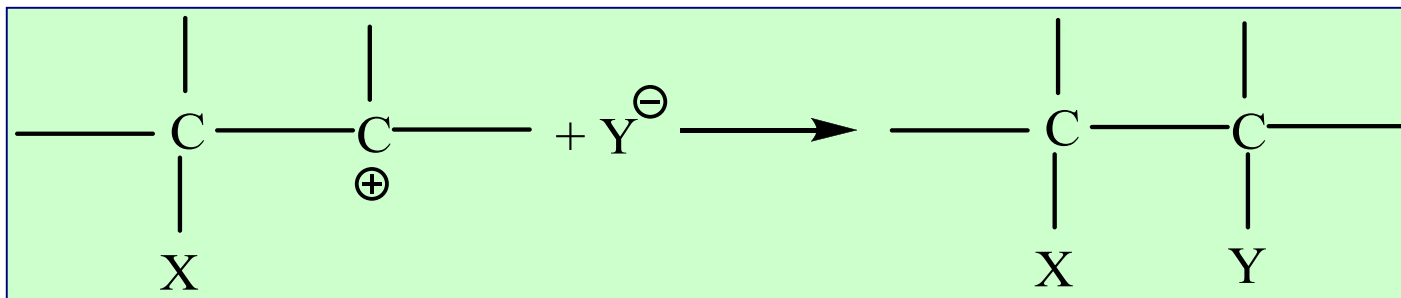


Механизм электрофильного присоединения



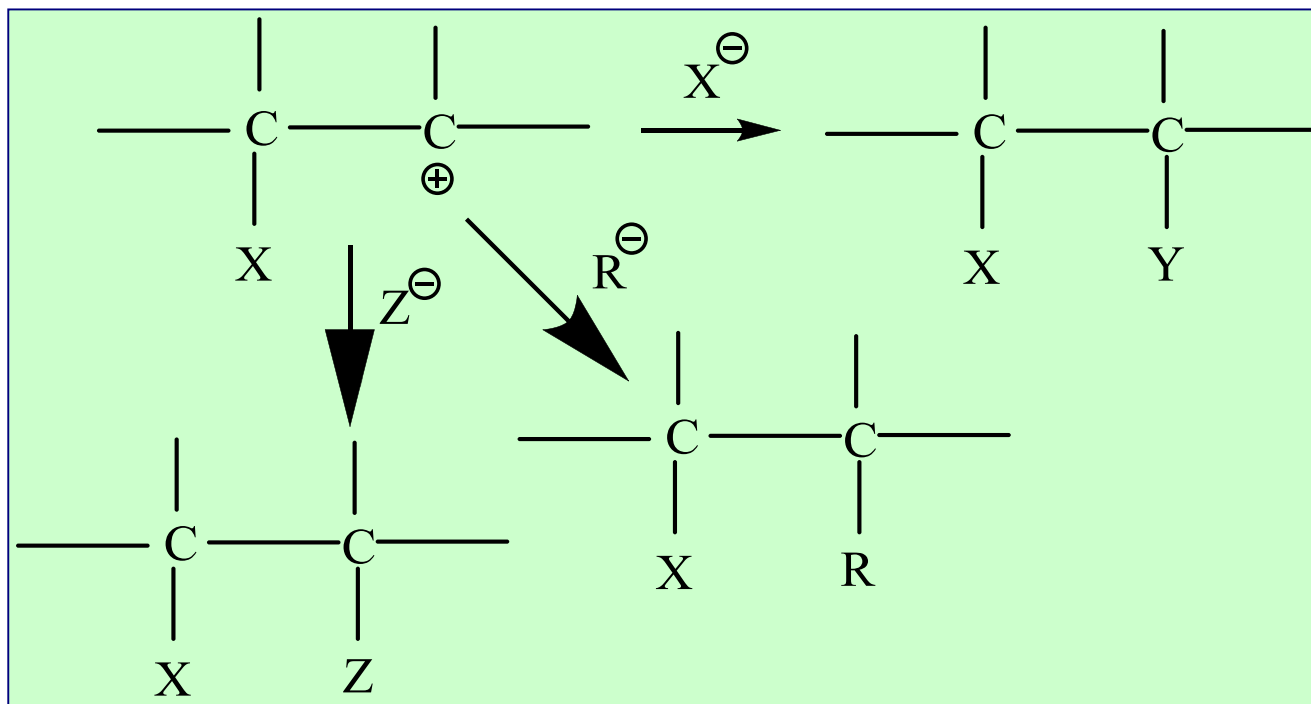
π - КОМПЛЕКС

σ - КОМПЛЕКС



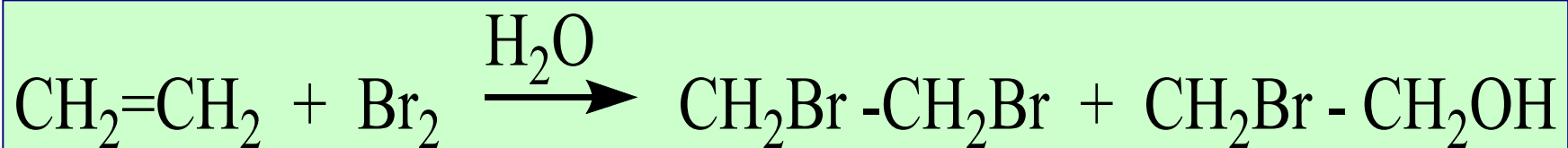
Сигма – комплекс является **карбокатионом** – частицей с положительным зарядом на атоме С.

- Если в реакционной среде присутствуют другие анионы, они тоже могут присоединяться к карбокатиону:



Например, присоединение брома, растворенного в воде.

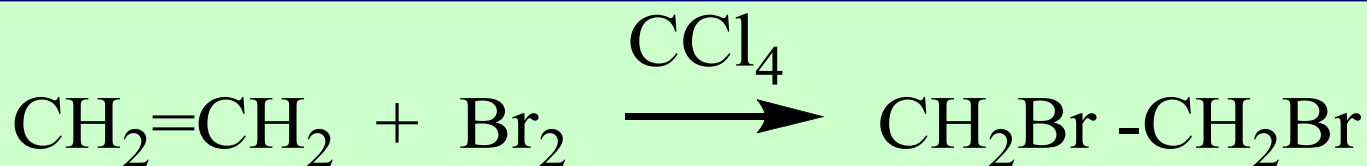
- Эта **качественная реакция на двойную С=С-связь** протекает с обесцвечиванием раствора брома и образованием двух продуктов:



Примеры реакций электрофильного присоединения

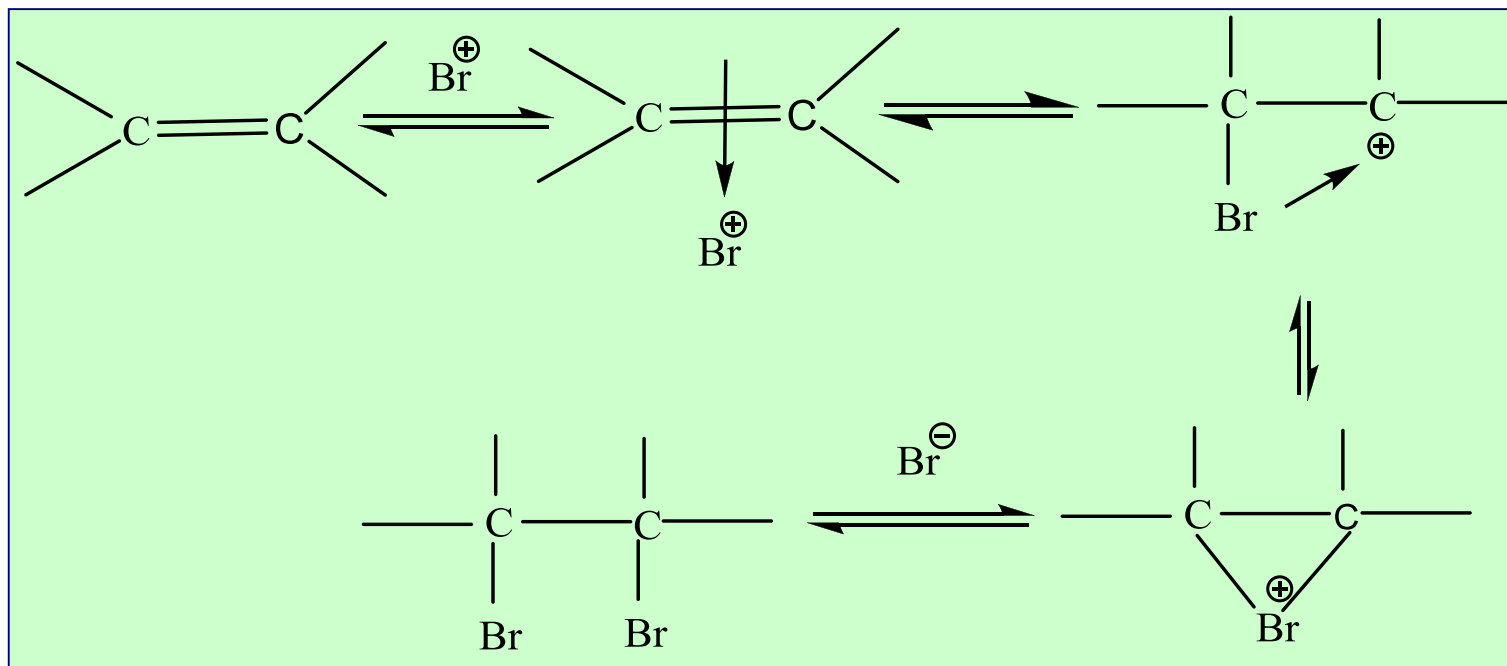
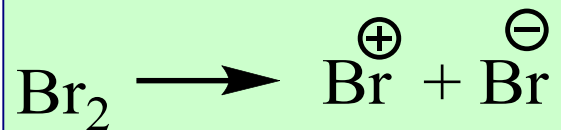
■ 1. Присоединение галогенов.

- Присоединяются не все галогены, а только хлор и бром!
- Поляризация нейтральной молекулы галогена может происходить под действием полярного растворителя или под действием двойной связи алкена.



Красно-коричневый раствор
брома становится
бесцветным

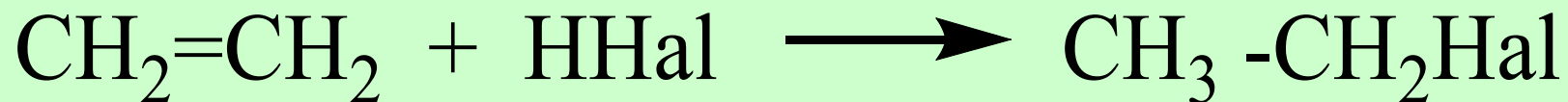
Механизм бромирования



**Катион бромония.
Более устойчив, чем карбокатион.**

Электрофильное присоединение

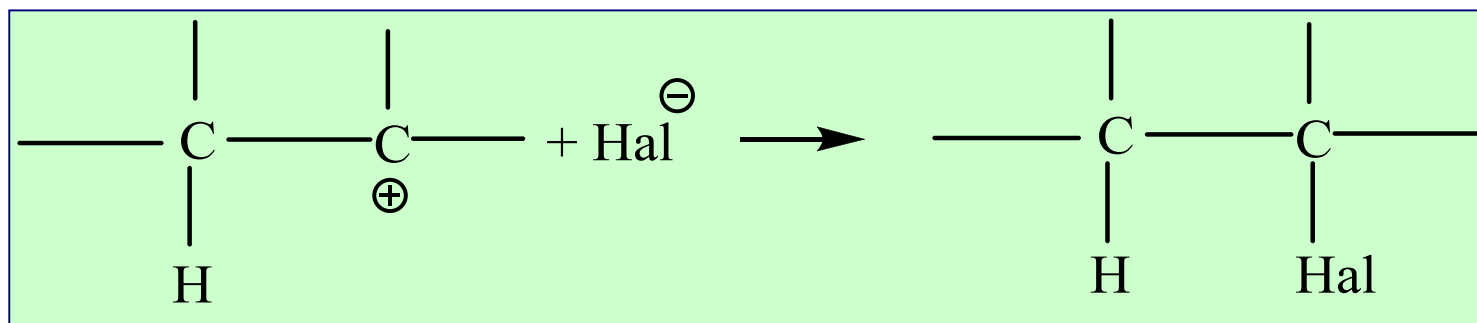
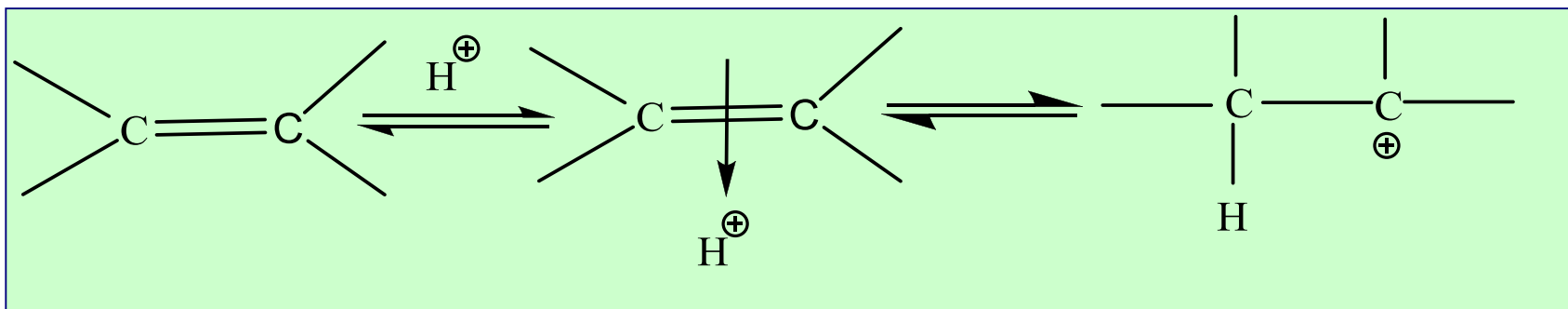
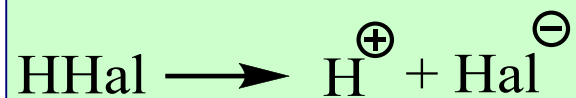
■ 2. Присоединение галогеноводородов



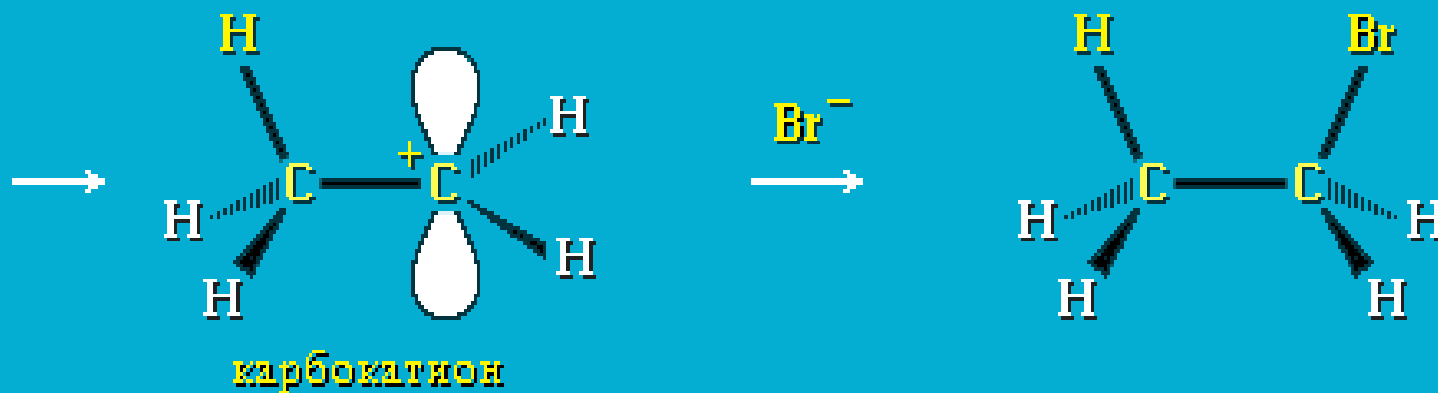
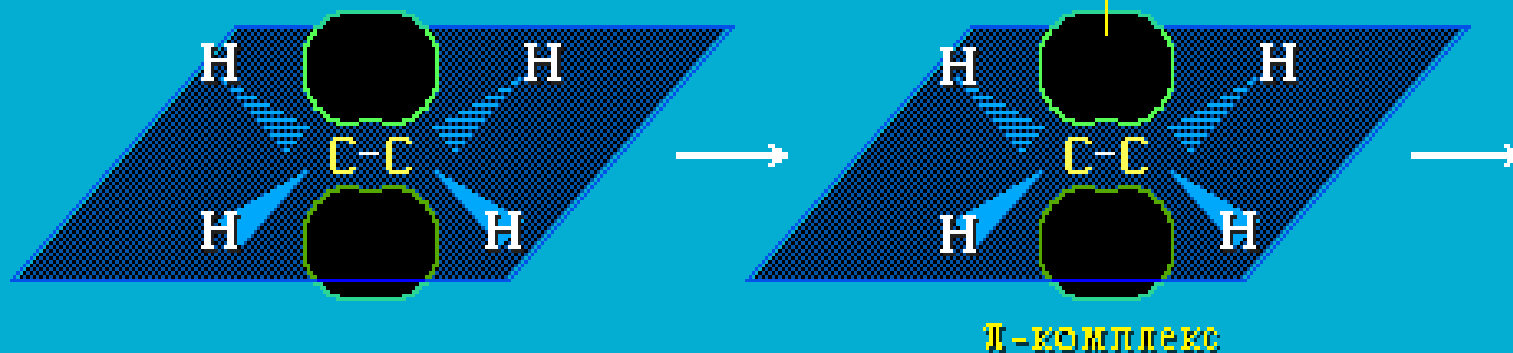
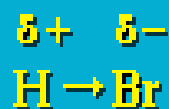
Ряд активности кислот в этой реакции:



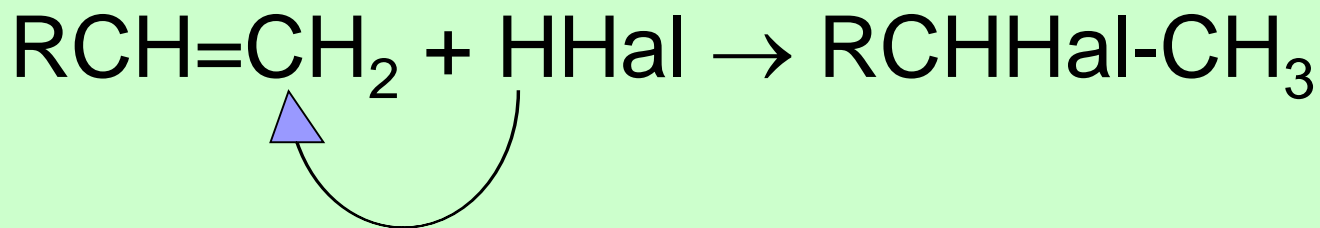
Механизм присоединения галогеноводородов



Электрофильное присоединение HBr



Присоединение к несимметричным алкенам

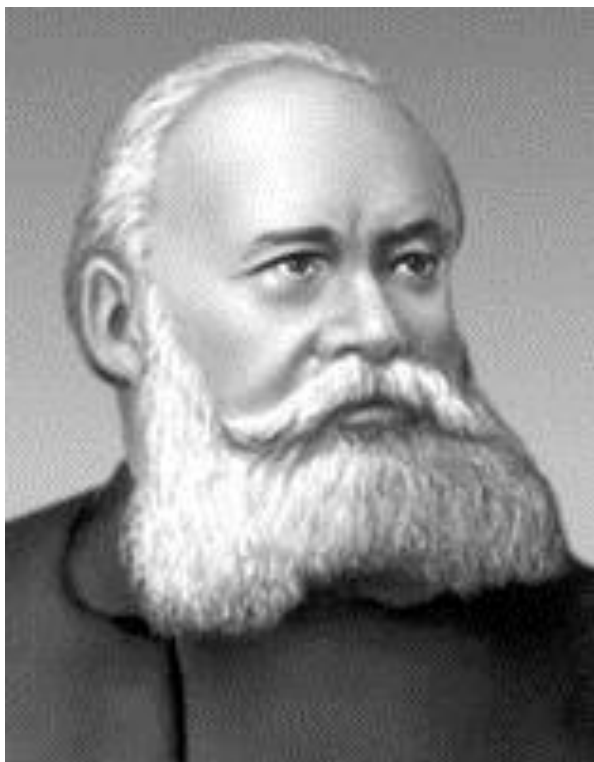


Региоселективность присоединения!

Правило Марковникова (1869):

кислоты и вода присоединяются к несимметричным алкенам таким образом, что водород присоединяется к более гидрированному атому углерода.

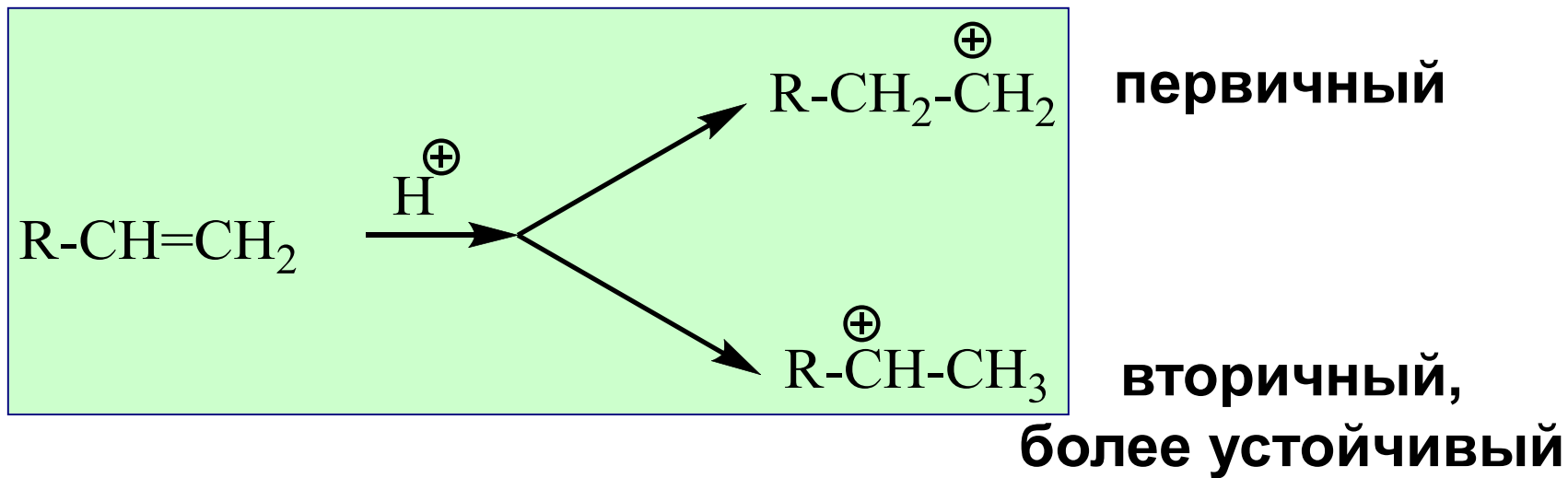
Марковников Владимир Васильевич (1837- 1904)



- Выпускник Казанского университета.
- С 1869 года – профессор кафедры химии.
- Основатель научной школы.

Объяснение правила Марковникова.

- Реакция протекает через образование **наиболее устойчивой** промежуточной частицы – карбокатиона.



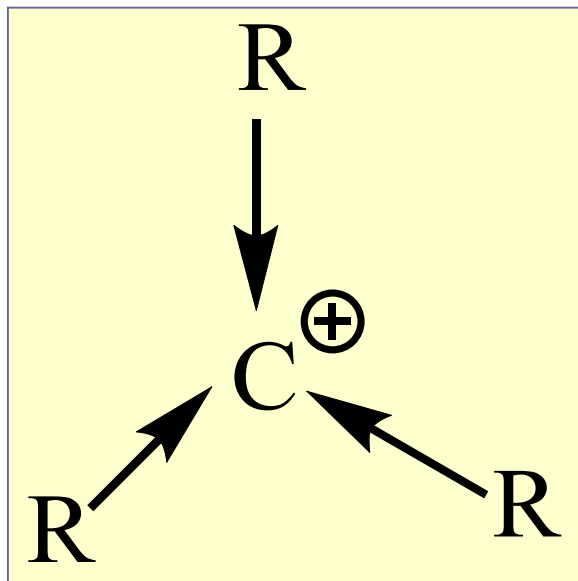
Ряд устойчивости карбокатионов:



■ Правило Марковникова в современной формулировке:

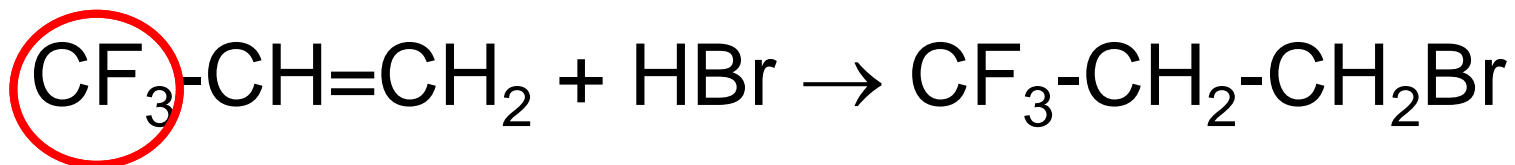
присоединение протона к алкену происходит с образованием более стабильного карбокатиона.

Третичный карбокатион



**Устойчивый за счет
электронодонорного
влияния радикалов**

Антимарковниковское присоединение

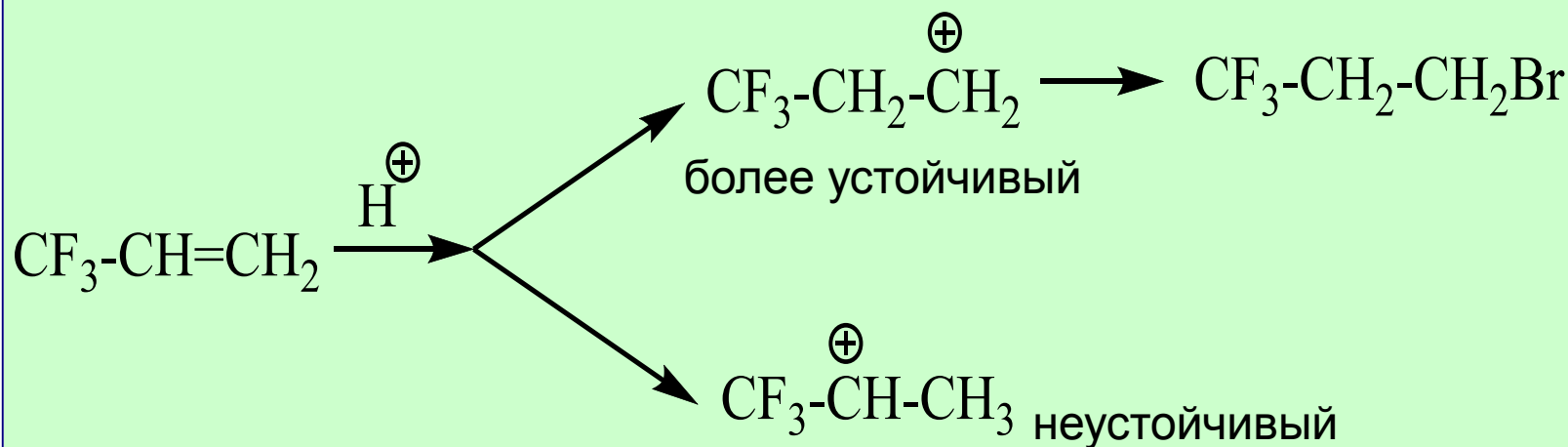


Формально реакция идет против правила Марковникова.

CF₃ – электроноакцепторный заместитель
Другие электроноакцепторы:

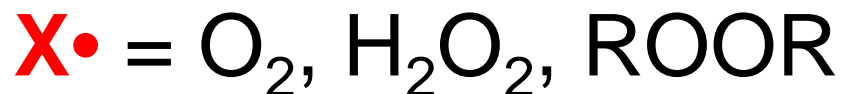
NO₂, SO₃H, COOH, галогены и т.п.

Антимарковниковское присоединение

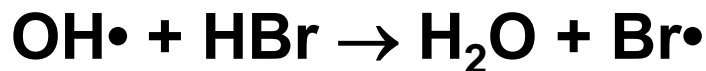
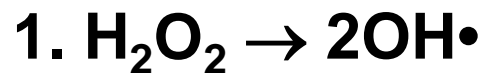


- Реакция только формально идет против правила Марковникова.
- Фактически ему подчиняется, так как идет через более устойчивый карбокатион.

Перекисный эффект Хараша



Механизм свободнорадикальный:



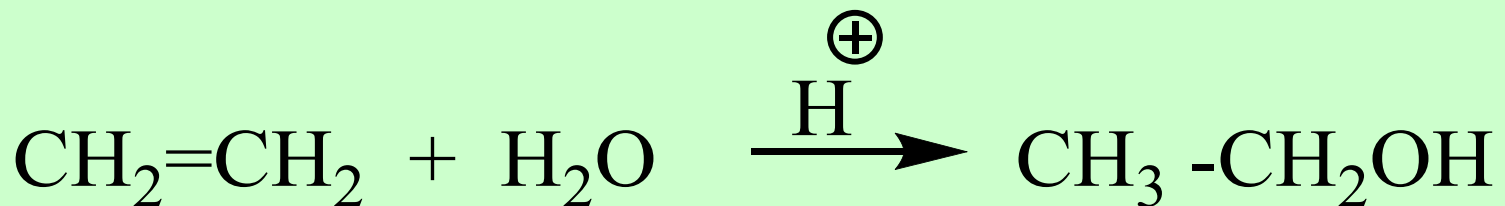
более устойчивый радикал



3. Два любых радикала соединяются между собой.

Электрофильное присоединение

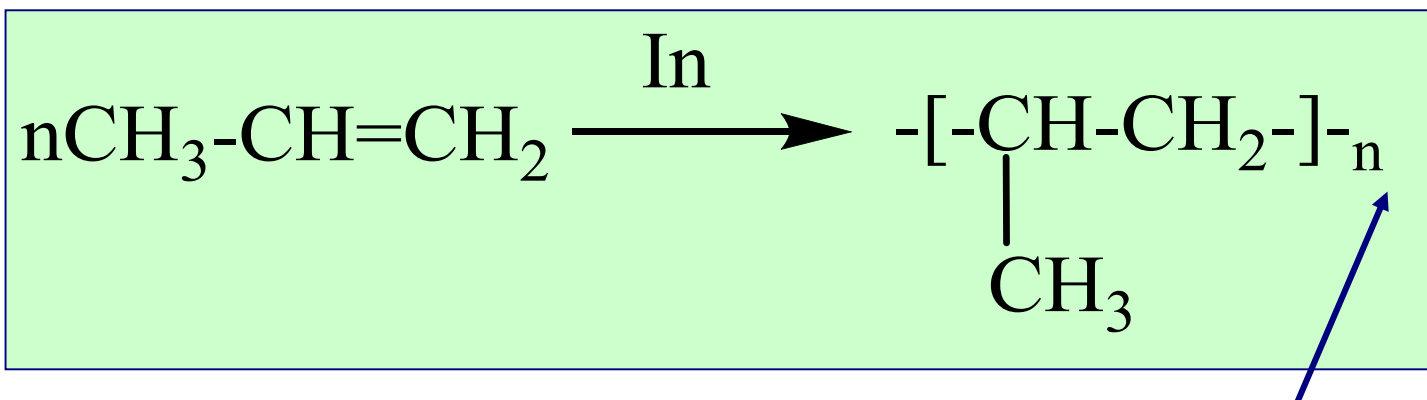
- 3. Гидратация – присоединение воды
 - Реакция протекает в присутствии кислотных катализаторов, чаще всего это – серная кислота.
 - Реакция подчиняется правилу Марковникова.



Дешевый способ получения спиртов

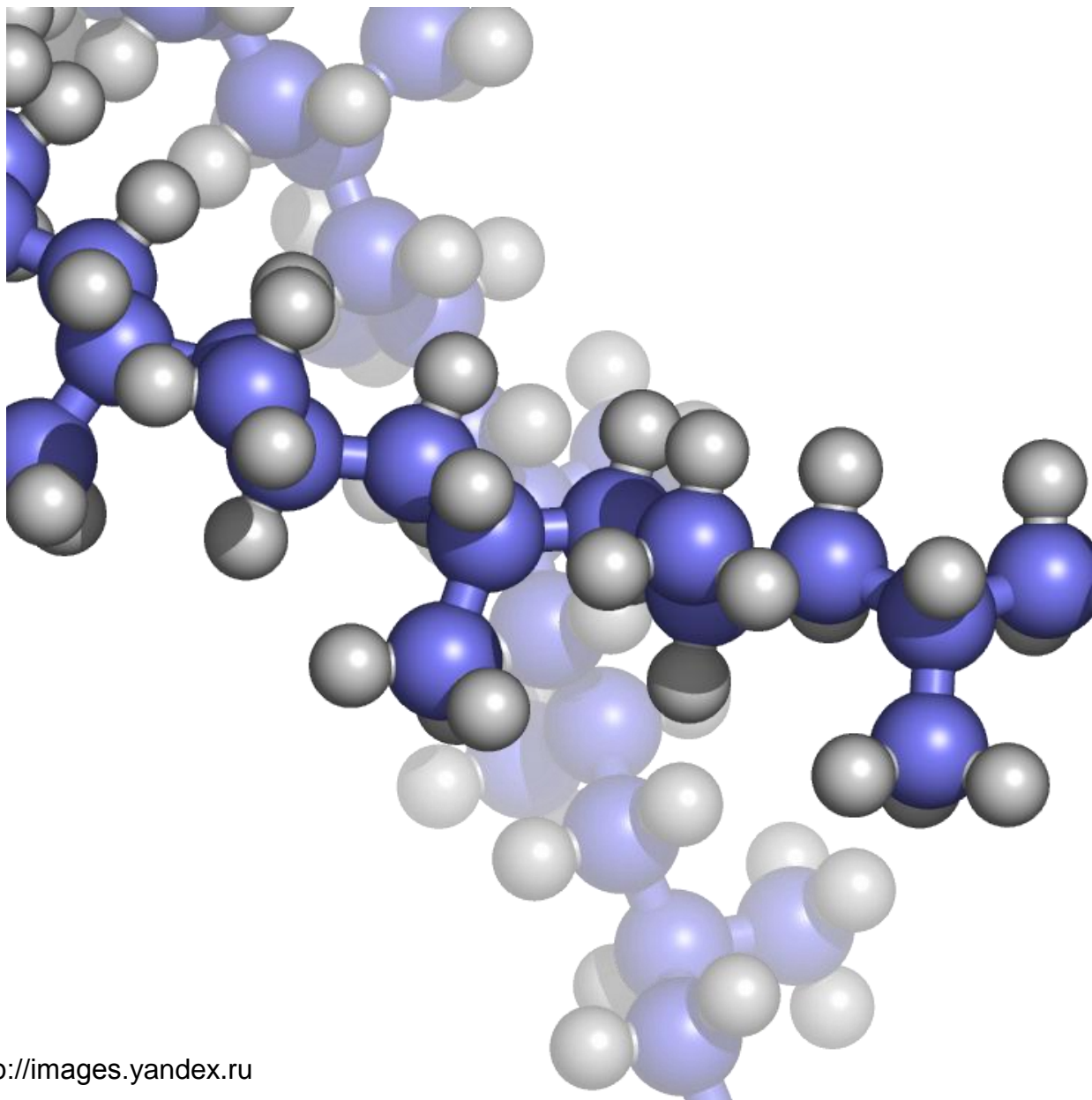
Полимеризация алкенов

- **Полимеризация** – это процесс, в котором исходные вещества (**мономеры**) последовательно присоединяются друг к другу, образуя макромолекулу – **полимер**.

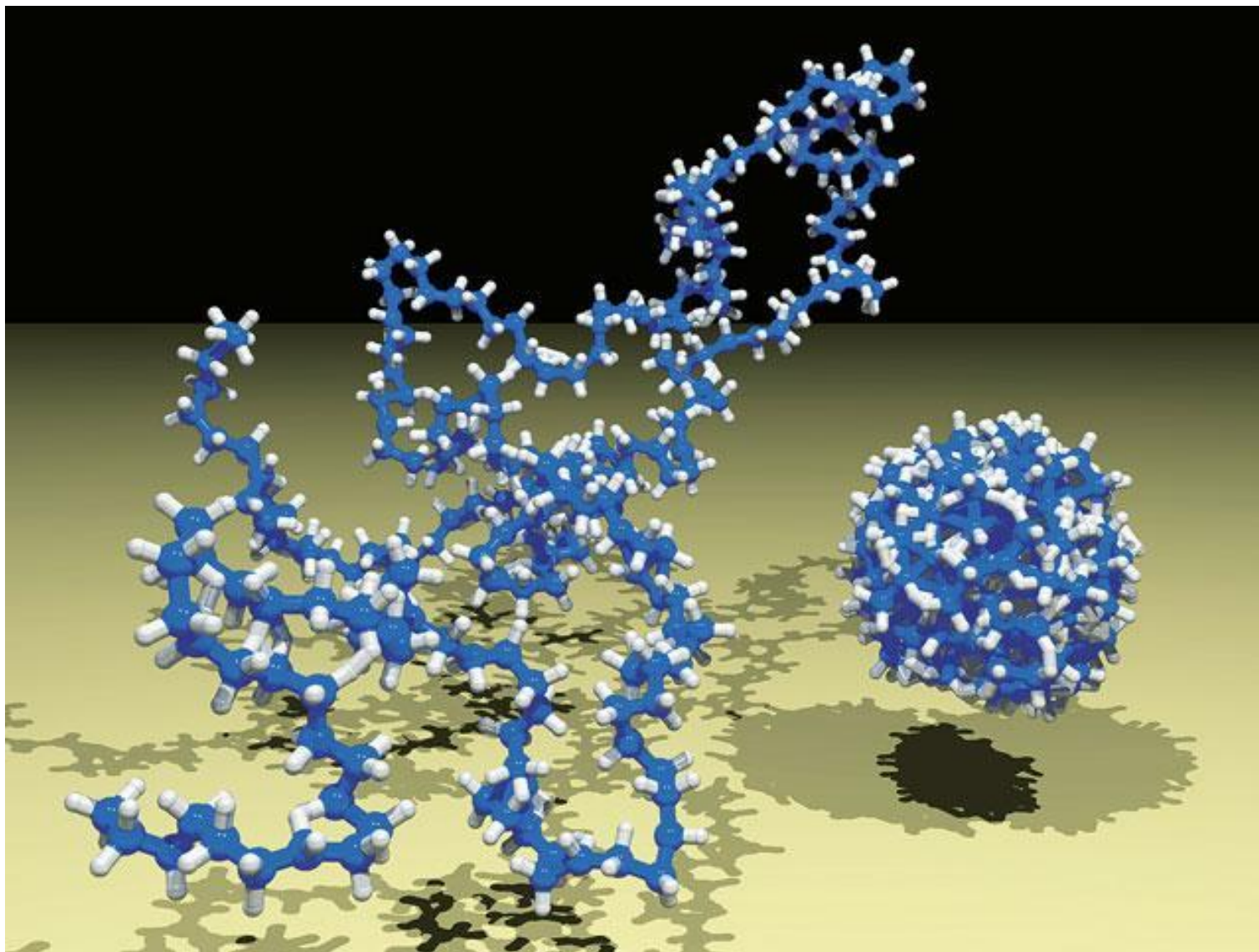


In – инициаторы полимеризации:
катионы, анионы или радикалы

Степень полимеризации



Источник: <http://images.yandex.ru>



Источник: <http://images.yandex.ru>

Полимеры в нашей жизни



Источник: <http://images.yandex.ru>

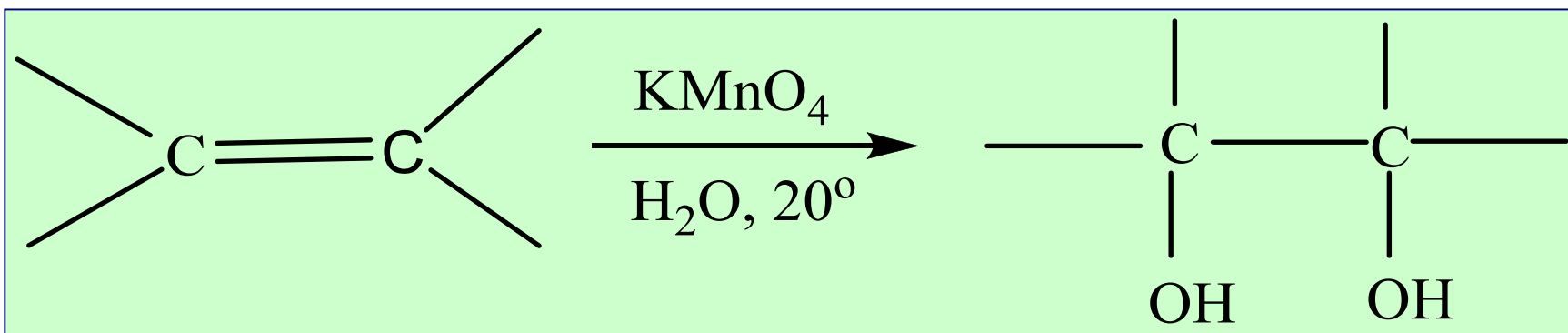
Окисление алкенов

- 1. **Мягкое окисление** (разрыв только π -связи).
 - Реакция Вагнера.
 - Реакция Прилежаева.
- 2. **Жесткое окисление** (разрыв и π -, и σ -связей)
 - Озонолиз.
 - Окисление перманганатом калия в кислой среде.

Мягкое окисление

■ Реакция Вагнера.

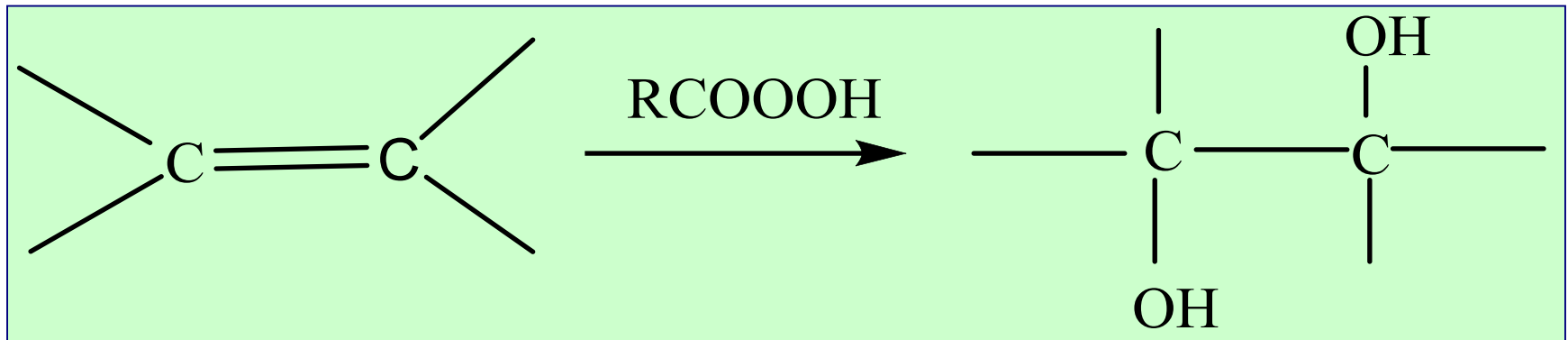
- Качественная реакция на двойные связи, так как раствор перманганата обесцвечивается.
- Метод синтеза гликолей – двухатомных спиртов с гидроксильными группами при соседних атомах углерода.
- Цис-присоединение.



Мягкое окисление

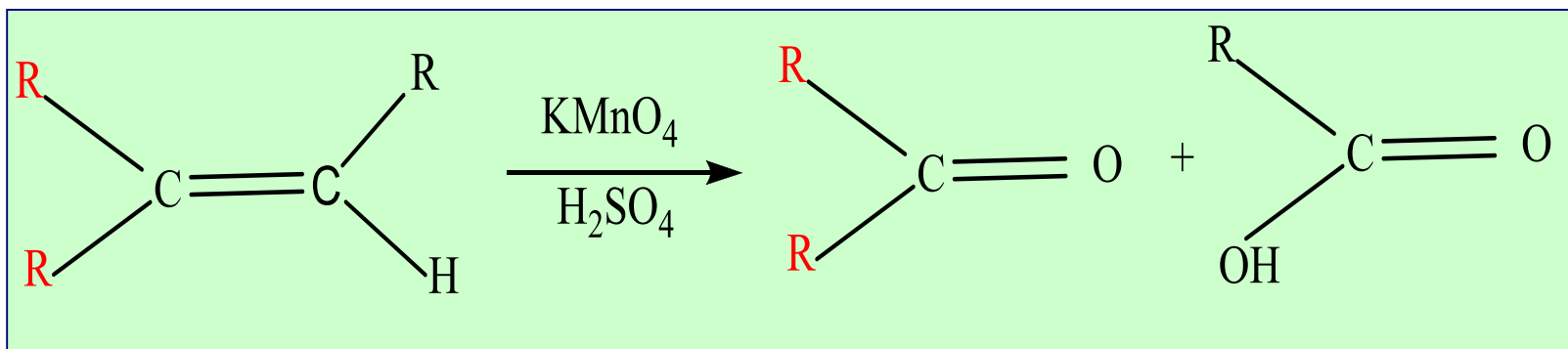
■ Реакция Прилежаева

- Окисление надкислотами (перекисными кислотами).
- Транс-присоединение.



Жесткое окисление

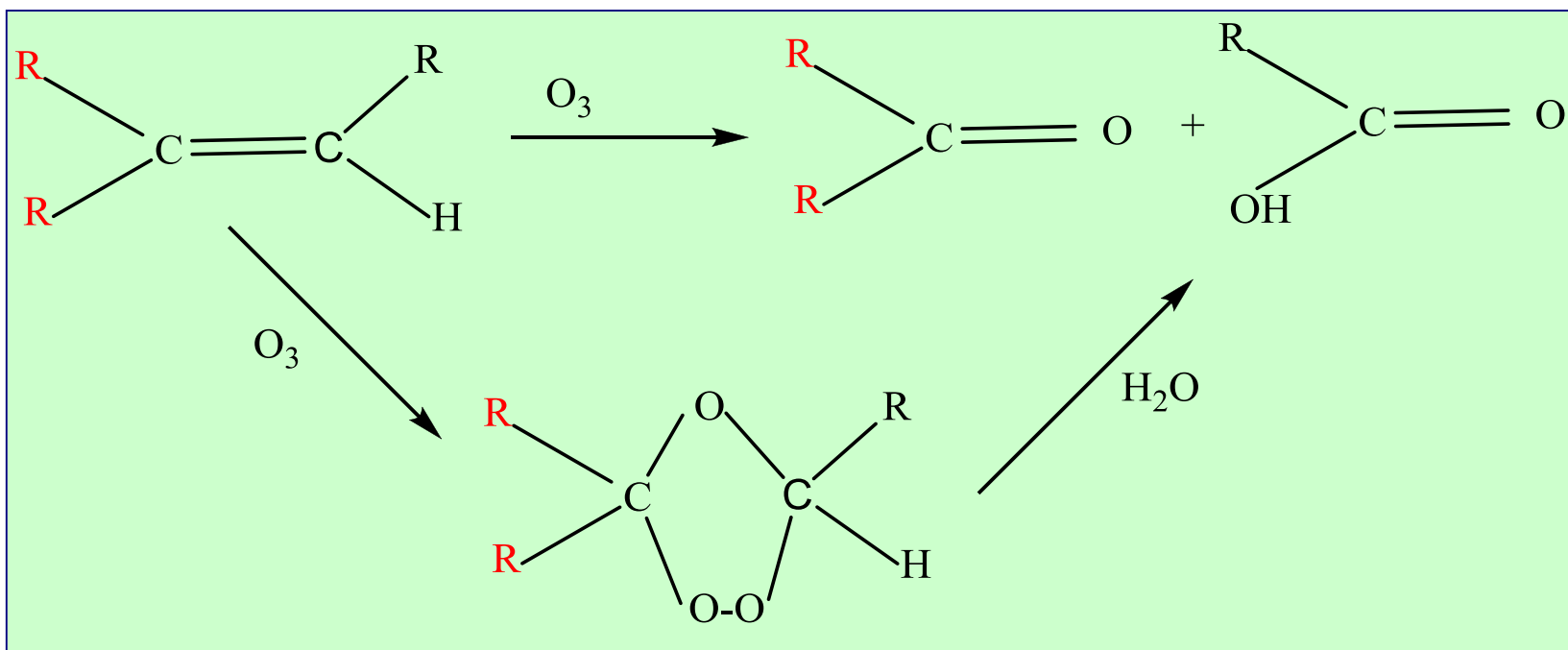
- Окисление **перманганатом калия** в кислой среде



**В результате образуется смесь кислот и кетонов.
Анализ этой смеси позволяет
идентифицировать алкен, то есть устанавливать
его структуру.**

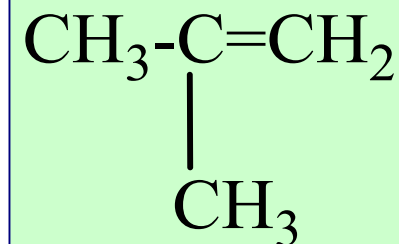
Жесткое окисление

- **Озонолиз** – разложение озоном

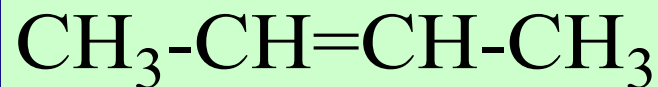


Жесткое окисление

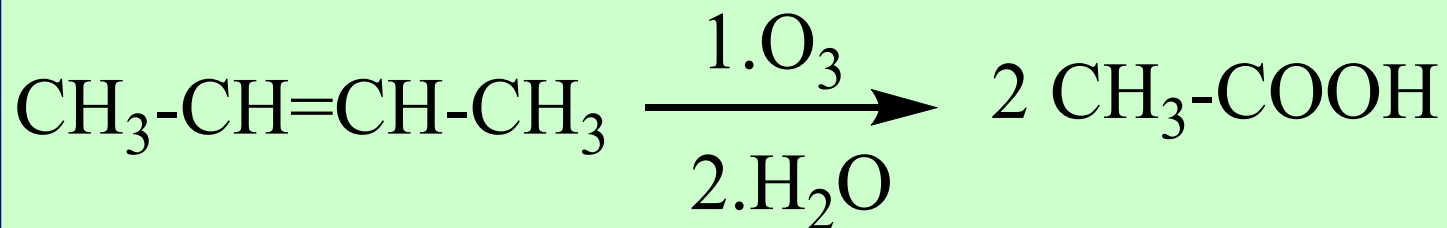
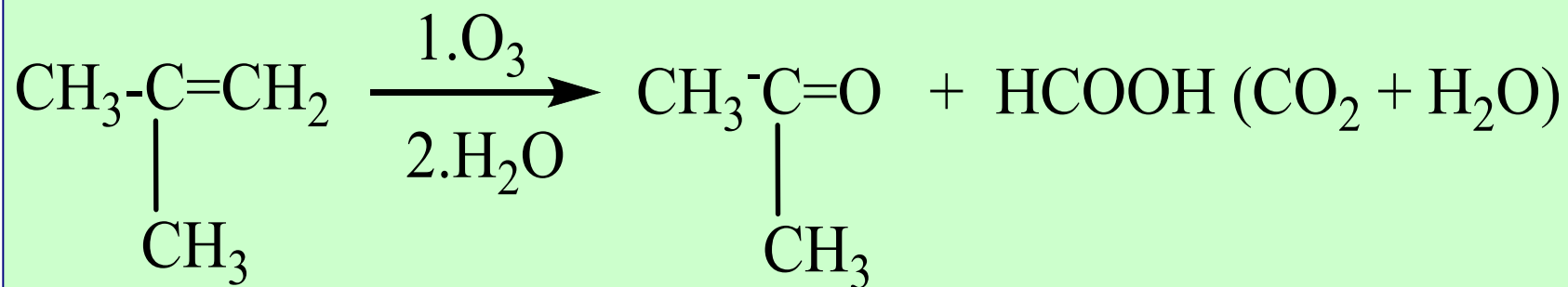
- Реакции с деструкцией углеродного скелета используют для **установления структуры** алкенов.
- Например, какова структура C_4H_8 ?



Или?



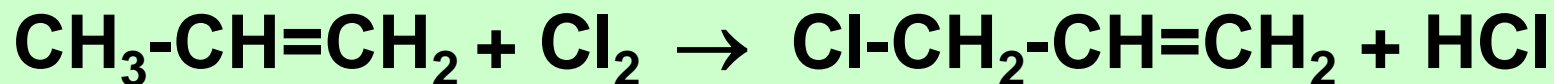
Жесткое окисление



Реакции замещения в алкенах

- **Реакция Львова М.Д.** (1883 г).

При температуре 500-600°C взаимодействие с хлором протекает как реакция замещения:



Реакции замещения в алкенах

- Аналогично хлорированию можно осуществить **бромирование** действием N-бромсукцинимиды (NBS):

