

Тема 5: Алкены

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
2. Химические свойства. Реакции электрофильного присоединения к двойной связи алкенов, их механизмы. Правило Марковникова и его объяснение. Аллильное хлорирование алкенов, механизм.
3. Способы получения и практическое использование (нет в программе)

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Непредельные углеводороды (ненасыщенные, алкены, олефины) ряда этилена, имеют общую формулу C_nH_{2n} . Они содержат одну двойную углерод-углеродную связь.

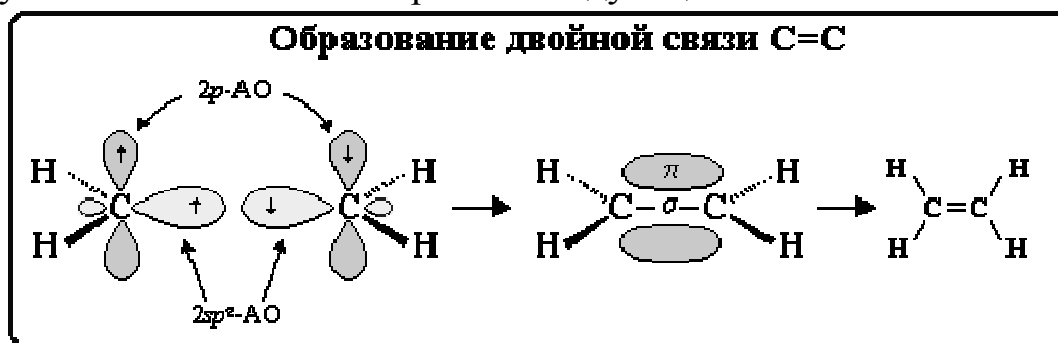
Согласно международной номенклатуре названия алкенов происходят от названий соответствующих алканов с заменой суффикса **-ан-** на **-ен-**. Например:

2 атома С → этан → **этен**;

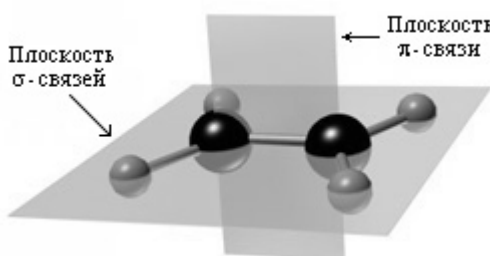
3 атома С → пропан → **пропен** и т.д.

Строение

Двойная связь является сочетанием s- и p-связей (хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность). s-Связь возникает при осевом перекрывании sp^2 -гибридных орбиталей, а p-связь – при боковом перекрывании p-орбиталей соседних sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой:



π -Связи, образуемые sp^2 -гибридными орбиталями, находятся в одной плоскости под углом 120° . Поэтому молекула этилена имеет плоское строение:

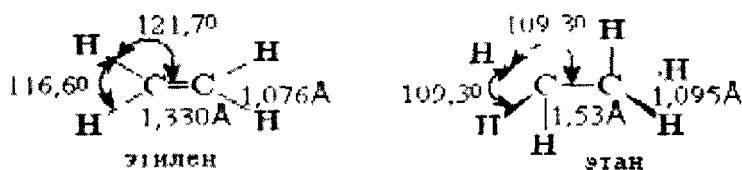


Таким образом, в молекуле этилена существует 5 σ -связей (одна (C-C), четыре (C-H) и одна π -связь (C-C)).

Длина (C-C) связи = 0,154нм, а энергия (C-C) = 350кЖд/моль

Длина (C=C) связи = 0,134нм, а энергия (C=C) = 615кЖд/моль

Ниже приведены валентные углы, длины связей для этилена:



Номенклатура

1. Тривиальная

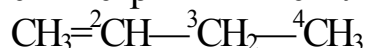
Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: этилен (этен), пропилен (пропен), бутилен (бутен-1), изобутилен (2-метилпропен) и т.п.

2. Рациональная

По рациональной номенклатуре алкены рассматривают как этилен, у которого атомы водорода замещены на радикалы:



симметричный метилэтилэтилен



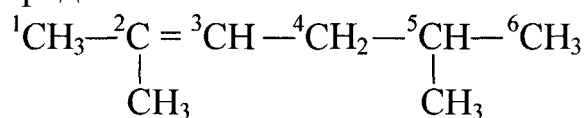
этилэтилен



метилэтилен

3. Международная

Главная углеродная цепь должна обязательно содержать **двойную связь**. Нумерация этой цепи ведётся с того конца, к которому ближе двойная связь. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится после всего названия данного алкена (например, пентен-1, бутен-2 и т. д.). Остальной порядок составления названий аналогичен алканам:

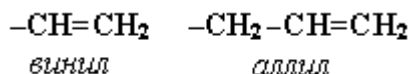


2,5-диметилгексен-2

Номенклатура радикалов

Названия непредельных углеводородных радикалов по международной номенклатуре образуются путём добавления к корню соответствующего алкана суффикса **-енил-**, например, этан - этенил ($\text{CH}_2 = \text{CH} -$), пропан - пропенил-2 ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$).

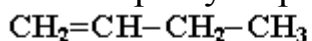
Но гораздо чаще для вышеприведённых радикалов употребляются названия **-винил-** и **-аллил-** соответственно.



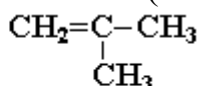
Изомерия

Структурная изомерия алкенов

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):



бутен-1

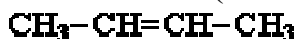


2-метилпропен

2. Изомерия положения двойной связи (начиная с C_4H_8):

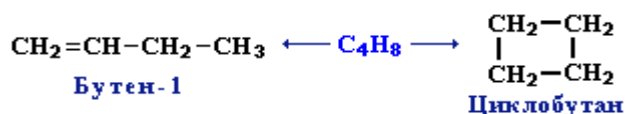
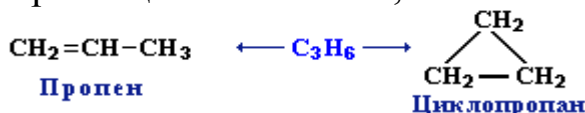


бутен-1



бутен-2

3. Межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C_3H_6 :

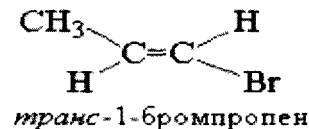
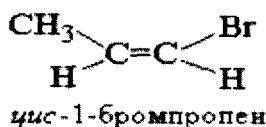
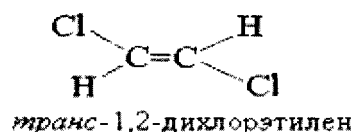
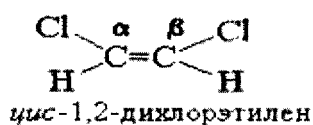


Пространственная изомерия алкенов

Геометрическая изомерия (π -дистереомерия)

Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения π -связи (π -электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой закрепленности атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется. Но становится возможной цис-транс-изомерия.

Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости π -связи.

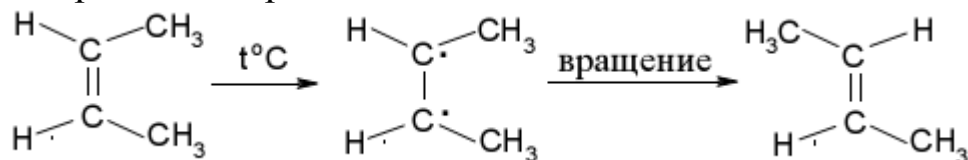


цис-транс-Изомерия не проявляется, если хотя бы один из атомов C при двойной связи имеет 2 одинаковых заместителя. Например, бутен-1 $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ не имеет цис- и транс-изомеров, т.к. 1-й атом C связан с двумя одинаковыми атомами H.

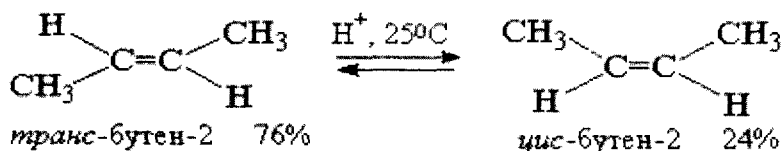
Как все диастереомеры, геометрические изомеры имеют различные физические и химические свойства. К разным физическим свойствам относятся температура плавления и температура кипения, дисмещенные

циклоалканы к тому же отличаются по оптической активности: цис-изомеры с одинаковыми алкильными заместителями неактивны, тогда как транс-изомеры оптически активны и существуют в виде энантиомеров.

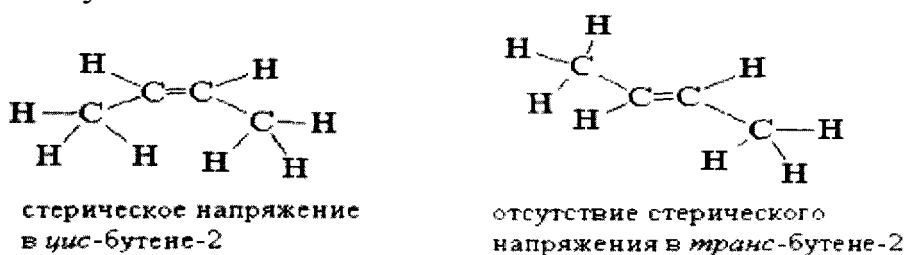
Химические свойства тоже различны, например, в алкенах при нормальных условиях π -связь достаточно прочна, но при нагревании (облучении) цис-изомеры, как менее устойчивые вследствие стерического отталкивания алкильных заместителей, изомеризуются в более устойчивые транс-изомеры:



Несмотря на то, что **цис-транс-изомеризация** не происходит самопроизвольно при 25 °С, можно легко подобрать условия при которых оба геометрических изомера превращаются друг в друга. Так, например, в присутствии каталитических количеств серной или другой кислоты как из **цис-**, так и из **транс-**бутена-2 образуется равновесная смесь одного и того же состава:



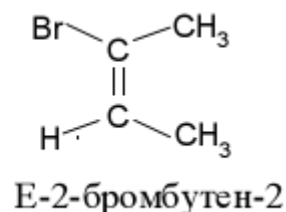
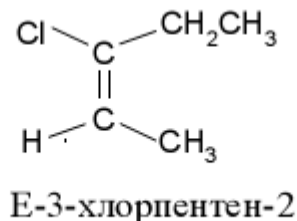
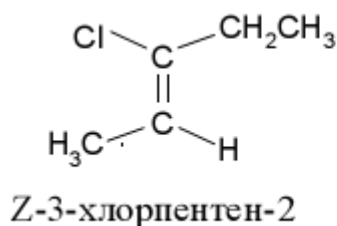
Для других ациклических алкенов наблюдается аналогичная закономерность и **транс**-изомер оказывается более стабильным изомером. Меньшая стабильность цис-изомера объясняется стерическими причинами, а именно, взаимным отталкиванием алкильных заместителей, находящихся по одну сторону двойной связи. По своей природе этот эффект аналогичен напряжению, возникающему в заслоненной конформации бутана.



Изомеры **цис-** и **транс-** отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, т.к. сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию.

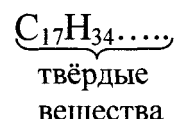
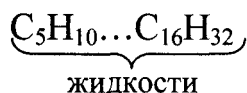
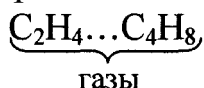
Цис- и транс- изомеры алкенов оптически неактивны, ибо имеют плоское строение, т.е. имеют в качестве элемента симметрии плоскость симметрии.

Цис- и транс- терминология становится неудобной, если появляется три или четыре заместителя при двойной связи. Тогда пользуются более универсальной Z,E-номенклатурой, в основу которой положен тот же принцип старшинства заместителей, что и в случае Кана-Ингольда-Прелога. Если два самые старшие заместителя находятся с одной стороны двойной связи, изомер обозначается символом Z (нем. *zusammen* - вместе), а если по разные стороны - E (*entgegen* -напротив). Примеры: Эти примеры показывают, что обозначение Z,E и цис, транс- далеко не всегда синонимы.



Физические свойства

Углеводороды ряда этилена - бесцветные вещества следующего агрегатного состояния:



Температуры кипения и плавления гомологов этилена нормального (неразветвлённого) строения возрастают с увеличением числа атомов углерода в цепи. Алкены с разветвлённой цепью имеют более низкую температуру кипения по сравнению с изомерами нормального строения. Температура кипения цис-изомеров выше, чем транс-изомеров, а температура плавления -наоборот.

Так как алкены малополярны, то они плохо растворимы в воде (однако, лучше, чем соответствующие алканы, так как легко поляризуются), но хорошо растворимы в органических растворителях. Этилен и пропилен горят «кипящим» пламенем.

2. Химические свойства

Химические свойства алкенов определяются строением и свойствами двойной связи $\text{C}=\text{C}$, которая значительно активнее других связей в молекулах этих соединений. Алкены химически более активны, чем алканы.

Характеристики углерод-углеродных связей:

Связь	Энергия, кДж/моль	Длина связи, нм
C-C	348	0,154
C=C	620	0,133

E (энергия двойной связи) C=C ($\sigma + \pi$) 620 кДж/моль

E_{σ} (энергия σ -связи) C-C 348 кДж/моль

Отсюда E_{π} (энергия π -связи) 272 кДж/моль,

Поэтому для алкенов наиболее характерны реакции, протекающие за счет раскрытия менее прочной π -связи. При этом π -связь (в исходном алкене) преобразуется в σ -связь в продукте реакции. Исходное ненасыщенное соединение превращается в насыщенное без образования других продуктов, т.е. происходит *реакция присоединения*.

Механизмы реакции присоединения к алкенам:

1. За счет электронов π -связи в молекулах алкенов имеется область повышенной электронной плотности (облако π -электронов над и под плоскостью молекулы). Поэтому двойная связь склонна подвергаться атаке электрофильным (электронодефицитным) реагентом. В этом случае будет происходить гетеролический разрыв связей, и реакция пойдет по **ионному** механизму как **электрофильное присоединение**.

Механизм электрофильного присоединения обозначается символом A_E (по первым буквам английских терминов: A – addition [присоединение], E - electrophile [электрофил]).

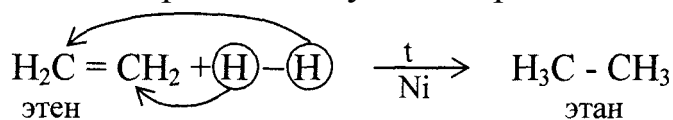
2. С другой стороны, углерод-углеродная $\square$ -связь, являясь неполярной, может разрываться гомолитически, и тогда реакция будет идти по **радикальному** механизму. Механизм радикального присоединения обозначается символом A_R (R – radical - радикал).

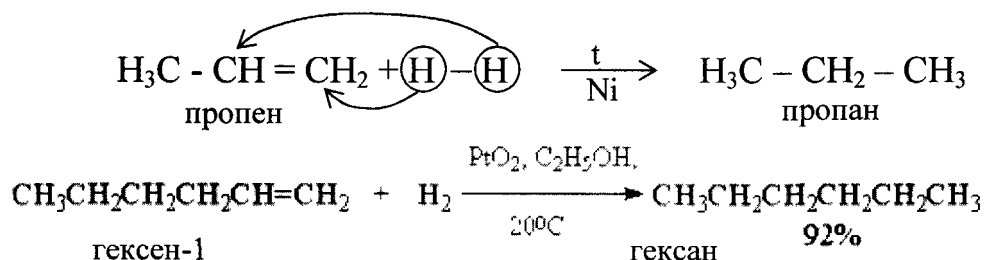
Механизм присоединения зависит от условий проведения реакции.

Кроме того, алкенам свойственны реакции изомеризации и окисления (в том числе реакция горения, характерная для всех углеводородов).

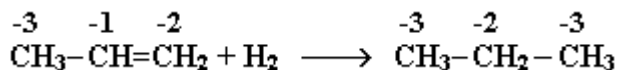
К реакциям электрофильного присоединения A_E относятся:

1. **Реакция гидрирования** (присоединение водорода). При действии водорода на алкены при нагревании и в присутствии катализаторов (M, Pt, Pd) π -связь разрывается и по месту её разрыва присоединяются атомы водорода. Продуктами реакции в данном случае являются предельные углеводороды:



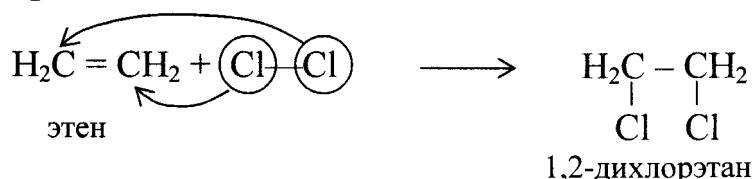


Присоединение водорода к атомам углерода в алкенах приводит к понижению степени их окисления:

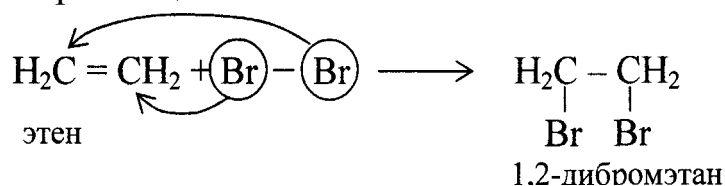


Поэтому гидрирование алкенов относят к реакциям восстановления. Эта реакция используется в промышленности для получения высокооктанового топлива.

2. Реакция галогенирования (присоединение галогенов). Реакция протекает легко с хлором (Cl_2), несколько труднее с бромом (Br_2), наиболее трудно - с йодом (I_2). Фтор слишком активен и вызывает деструкцию алкена. В результате реакции образуются дигалогенпроизводные предельных углеводородов с атомами галогена при соседних углеродных атомах:



Реакция с *раствором Br_2 («бромная вода»)* является *качественной на наличие кратной связи (в данном случае - двойной)*. Бурая окраска раствора при пропускании через него непредельного углеводорода при этом исчезает, то есть раствор обесцвечивается:

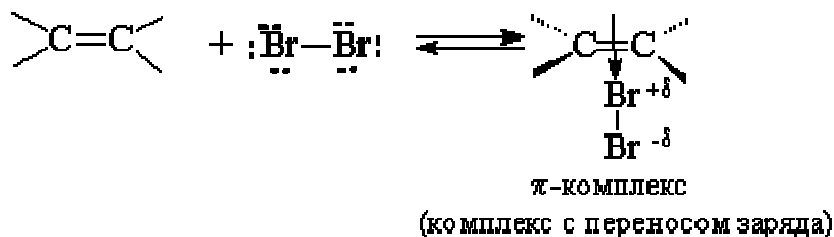


Для проведения качественной реакции также можно применять окрашенные в коричневый цвет растворы йода. Присоединение йода к алкенам в большинстве случаев представляет собой обратимую реакцию, равновесие которой смещено в сторону исходных реагентов. Быстрое обесцвечивание раствора брома в CCl_4 служит одним из простейших тестов на ненасыщенность, поскольку и алкены, и алкины, и диены быстро реагируют с бромом.

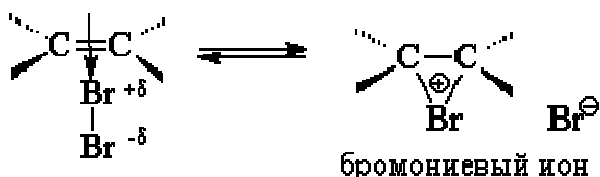
Механизм реакции электрофильного присоединения

На первой стадии происходит поляризация молекулы галогена под действием электронов π -связи алкена. Атом галогена, приобретающий некоторый дробный положительный заряд, образует с электронами π -

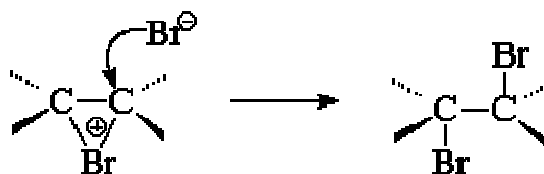
связи нестабильный интермедиат, называемый π -комплексом или комплексом с переносом заряда. Следует отметить, что в π -комплексе галоген не образует направленной связи с каким-нибудь конкретным атомом углерода; в этом комплексе просто реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронной пары π -связи как донора и галогена как акцептора.



Далее π -комплекс превращается в циклический бромониевый ион. В процессе образования этого циклического катиона происходит гетеролитический разрыв связи Br-Br и пустая p -орбиталь sp^2 -гибридизованного атома углерода перекрывается с p -орбиталью "неподеленной пары" электронов атома галогена, образуя циклический ион бромония.

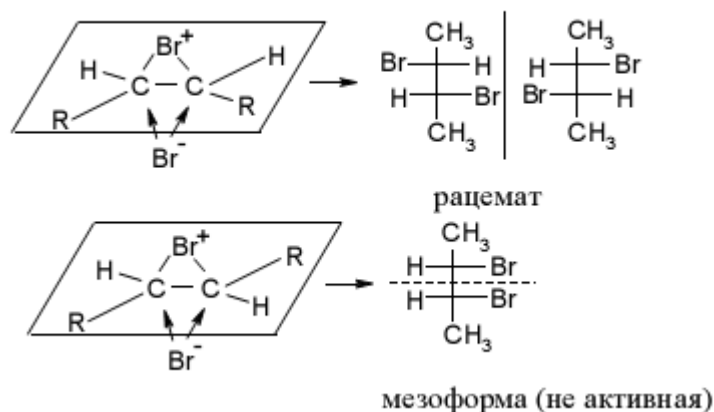


На последней, третьей стадии анион брома как нуклеофильный агент атакует один из атомов углерода бромониевого иона. Нуклеофильная атака бромид-иона приводит к раскрытию трехчленного цикла:



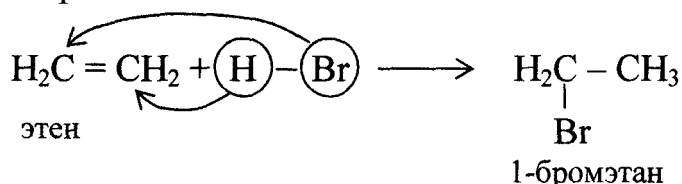
Присоединение бромид-аниона на второй стадии происходит в **анти-положение**, т.е. с противоположной стороны по отношению к уже присоединившемуся катиону Br. Поэтому реакция **стереоспецифична**:

- из цис-бутена-2 образуются энантимеры,
- из транс-бутена-2 — мезоформа:

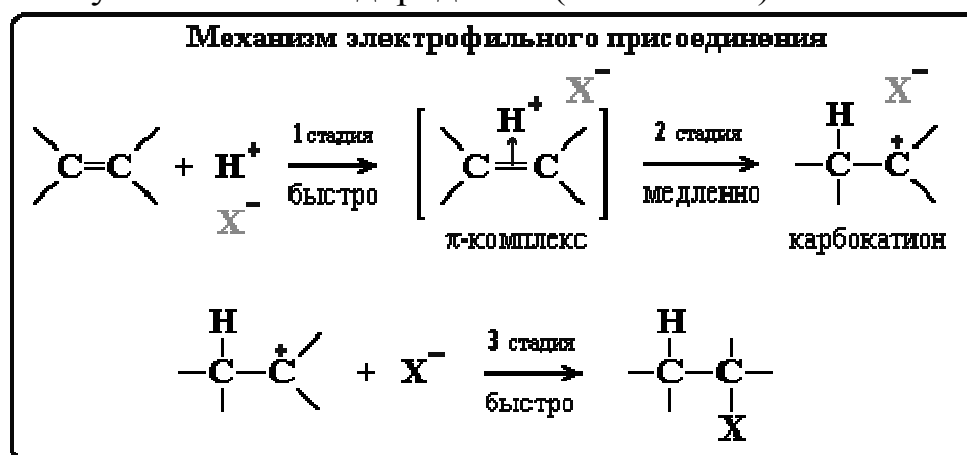


3. Реакция гидрогалогенирования (присоединение галогеноводородов). В результате реакции образуются моногалогенпроизводные предельных углеводородов. При этом наиболее легко присоединяется HI, труднее -HBr, наиболее трудно - HCl.

При взаимодействии галогеноводорода с этиленом безразлично, к какому атому углерода по месту разрыва двойной связи будет присоединяться атом галогена, а к какому - атом водорода, так как оба атома углерода равноценны (каждый из них соединён с двумя атомами водорода). Например:

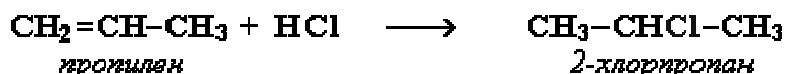


Реакция идет по механизму электрофильного присоединения A_E с гетеролитическим разрывом связей. Электрофилом является протон H^+ в составе молекулы галогеноводорода HX (X - галоген).



Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) определяется правилом Марковникова:

В реакциях присоединения полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода). Так, в реакции HCl с пропиленом из двух возможных структурных изомеров 1-хлорпропана и 2-хлорпропана, образуется последний:

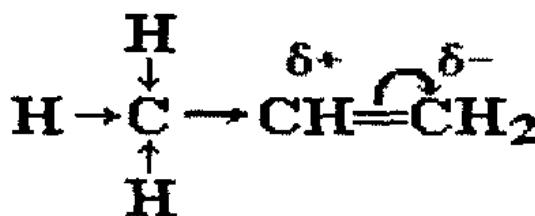


Эта закономерность была первоначально установлена эмпирически. В современной органической химии дано теоретическое обоснование правила Марковникова на основе положения о влиянии электронного строения молекул на их реакционную способность.

Объяснение правила Марковникова

Правило Марковникова объясняется $+I$ -эффектом (положительным индуктивным электронным эффектом) алкильных групп. Например, в молекуле пропилена $CH_3-CH=CH_2$ метильная группа CH_3 за счет суммирования небольшой полярности трех $C-H$ связей является донором электронов и проявляет $+I$ -эффект по отношению к соседним атомам углерода. Это вызывает смещение подвижных π -электронов двойной связи в сторону более гидрогенизированного атома углерода (в группе $=CH_2$) и появлению на нем частичного отрицательного заряда δ^- .

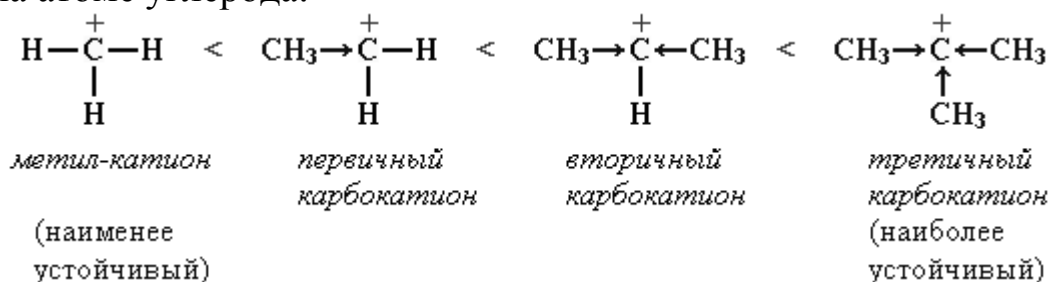
Распределение электронной плотности в молекуле пропилена



На менее гидрогенизированном атоме углерода (в группе $-CH=$) возникает частичный положительный заряд (δ^+). Поэтому присоединение электрофильной частицы H^+ происходит к более гидрогенизированному углеродному атому, а электроотрицательная группа X присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода.

Кроме того, следует учитывать также относительную **устойчивость промежуточных частиц** (карбокатионов), образующихся на лимитирующей стадии реакции, поскольку реакция идет в том направлении, на котором образуются наиболее устойчивые частицы и, соответственно, более низкая энергия активации).

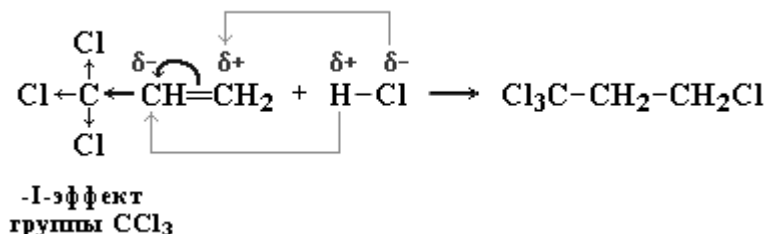
Устойчивость карбокатиона возрастает с увеличением числа алкильных групп, которые за счет +I-эффекта уменьшают положительный заряд на атоме углерода:



Современная формулировка правила Марковникова:
электрофильное присоединение к двойной связи идет через образование наиболее устойчивого карбокатиона.

Правило Марковникова нарушается, если

- заместитель при двойной связи оттягивает электронную плотность на себя, т.е. проявляет электроноакцепторные свойства (–I и/или –M-эффект). Например, в реакции трихлорпропена $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ с HX водород присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода, а X – к более гидрогенизированному. Это обусловлено тем, что группа CCl_3 проявляет отрицательный индуктивный эффект и π -электронная плотность связи $\text{C}=\text{C}$ смещена к менее гидрогенизированному атому углерода.



- реакция присоединения идет не по электрофильному, а по радикальному механизму. Так, реакция HBr с пропиленом в присутствии пероксидов (H_2O_2 или R_2O_2), образующих свободно-радикальные частицы ($\text{HO}\cdot$ или $\text{RO}\cdot$), происходит по радикальному механизму и идет против правила Марковникова.

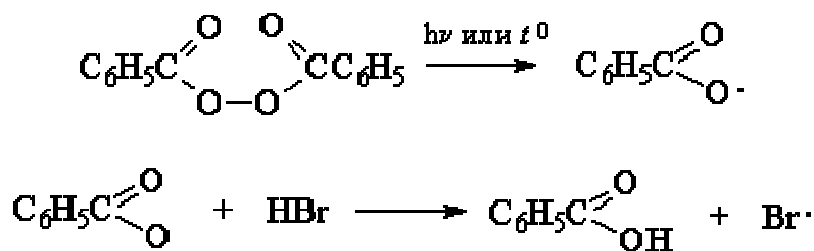
Присоединение бромоводорода по Харацу.

Было установлено, что при полном отсутствии кислорода или пероксидов гидробромирование алкенов строго подчиняется правилу Марковникова. Однако в присутствии кислорода или каталитических количеств пероксидов присоединение HBr осуществляется против правила Марковникова (анти-марковниковское присоединение). Наиболее эффективными инициаторами анти-марковниковского присоединения HBr к алкенам оказались пероксиды, такие как перекись бензоила $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$, трет-бутилгидропероксид $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ и др. Рациональное

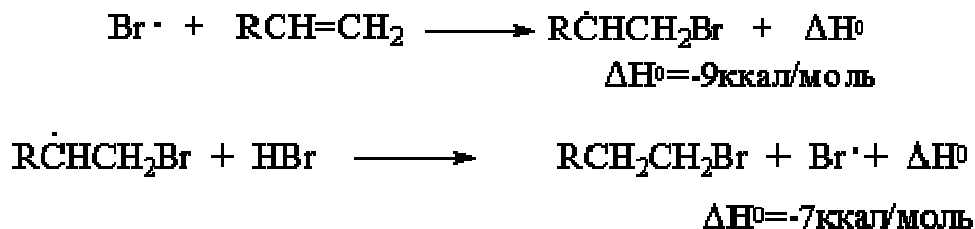
объяснение этого явления было дано **М. Харашем (1933 г.)**. Он показал, что механизм реакции изменяется с **электрофильного на радикальный**, что в свою очередь приводит к полному изменению региоселективности гидробромирования алкена.

Присоединение бромистого водорода, инициируемое кислородом или перекисями, осуществляется по цепному радикальному механизму. Инициирование радикальной цепи заключается в образовании атома брома, который вызывает развитие радикальной цепи.

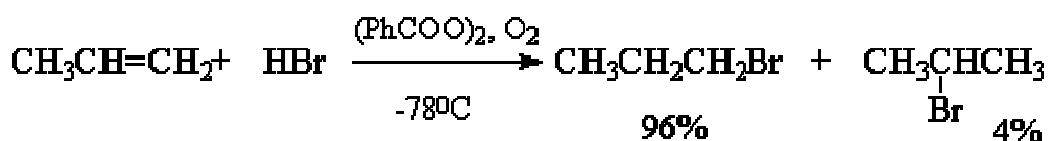
Зарождение цепи



Развитие цепи

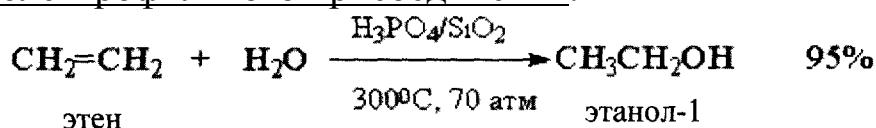


Образование радикала $\text{Br}\cdot$ при зарождении цепи происходит в результате взаимодействия перекисного радикала или кислорода с бромистым водородом. С чисто энергетической точки зрения образование $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и $\text{Br}\cdot$ гораздо выгоднее, чем образование $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOBr}$ и $\text{H}\cdot$, поскольку энергия связи $\text{O}-\text{H}$ значительно превышает энергию связи $\text{O}-\text{Br}$ и, следовательно, в радикальном процессе образование $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и $\text{Br}\cdot$ предпочтительнее. Обе стадии развития цепи экзотермичны и характеризуются низкой энергией активации, что обеспечивает развитие цепного процесса. Атом брома присоединяется к концевому атому углерода алкена с образованием более замещенного вторичного радикала. Аналогично карбокатионам, вторичные алкильные радикалы стабильнее первичных. Поэтому на первой стадии развития цепи образуется только вторичный радикал $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, а не первичный радикал $\text{RCHBrCH}_2\cdot$. В конечном итоге это приводит к анти-марковниковскому продукту радикального гидробромирования $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$.

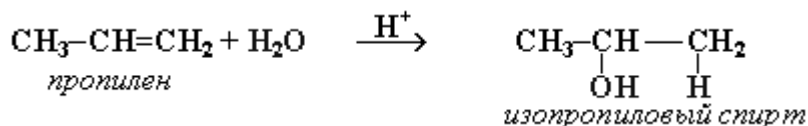


4. Реакция гидратации

Гидратация простейших алкенов - этилена и пропилена - представляет собой важный промышленный метод получения этилового и изопропилового спиртов. Гидратация происходит в присутствии минеральных кислот по механизму электрофильного присоединения:



В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова.

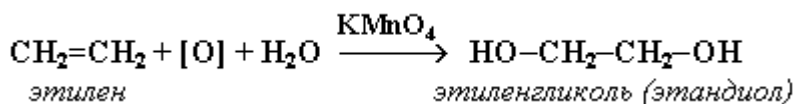


Реакции окисления алкенов:

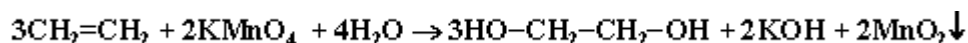
Строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

Цис-дигидроксилирование:

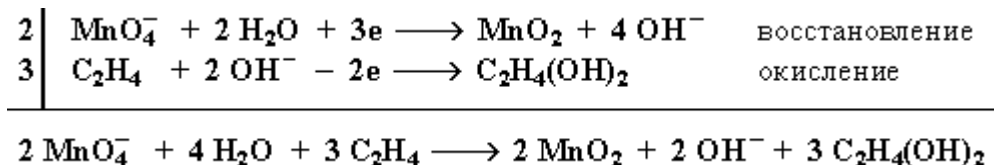
1. Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (**реакция Вагнера**):



Полное уравнение реакции:

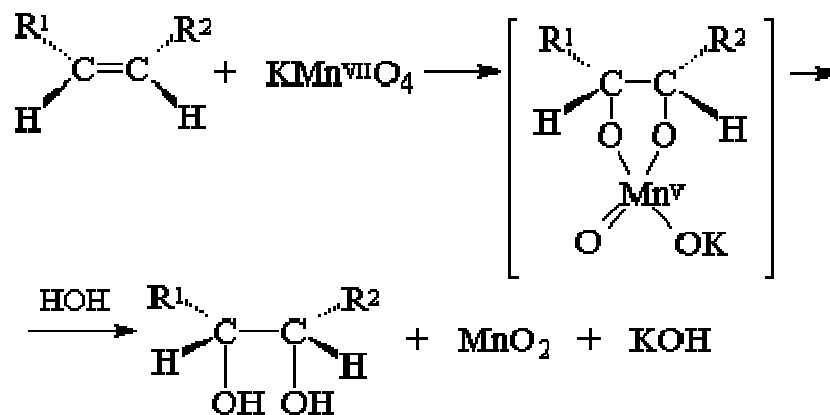


Электронный баланс:

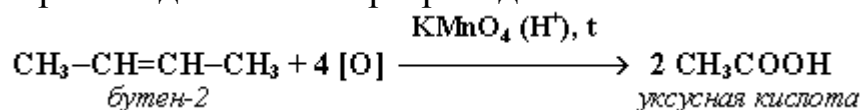


В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски водного раствора KMnO_4 . Поэтому она используется как качественная реакция на алкены.

Первоначально при окислении алкенов перманганатом калия образуется циклический эфир марганцевой кислоты, который немедленно гидролизуеться до вицинального диола.

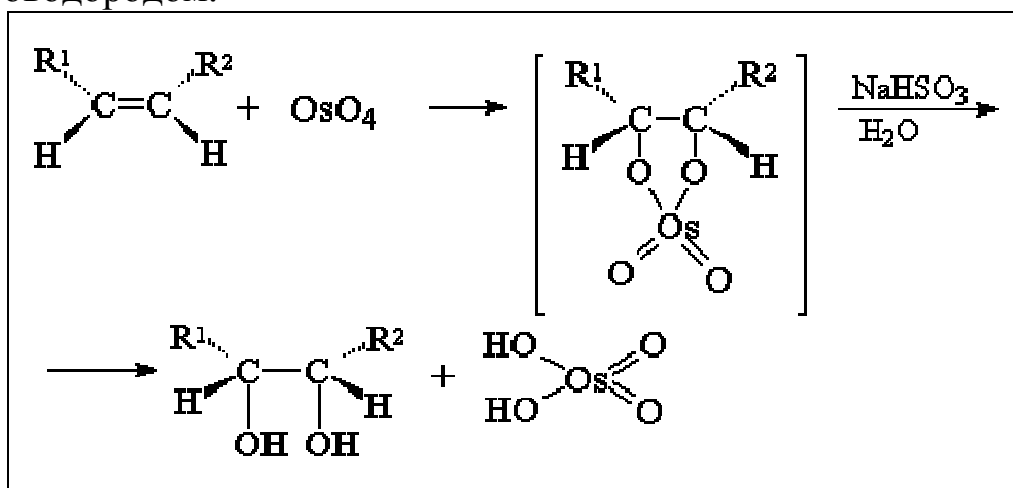


При жестком окислении алкенов кипящим раствором KMnO_4 в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи:



2. Цис-дигидроксилирование тетраоксидом осмия

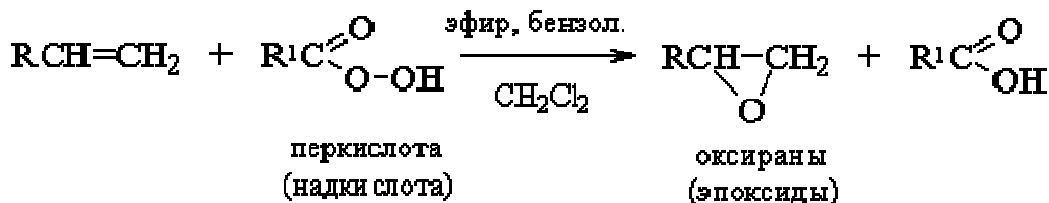
Другой метод *син*-гидроксилирования алкенов под действием оксида осмия (VIII) OsO_4 был предложен Р. Криге в 1936 году. Тетраоксид осмия представляет собой бесцветное, летучее, кристаллическое вещество, хорошо растворимое в эфире, диоксане, пиридине и др. органических растворителях. При взаимодействии тетраоксида осмия с алкенами в эфире или диоксане образуется черный осадок циклического эфира осмиевой кислоты - осмат, который легко может быть изолирован в индивидуальном виде. Присоединение OsO_4 к двойной связи заметно ускоряется в растворе в пиридине. Разложение осматов до вицинальных гликолей достигается действием водного раствора гидросульфита натрия или сероводородом.



Выходы продуктов *син*-гидроксилирования алкенов в этом методе значительно выше, чем при использовании перманганата в качестве окислителя. Важным достоинством метода Криге является отсутствие продуктов окислительного расщепления алкенов, характерного для перманганатного окисления.

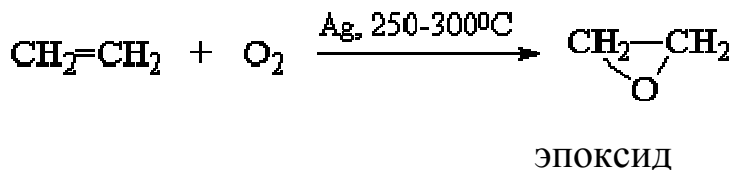
эпоксидирование (по Прилежаеву)

Ациклические и циклические алкены при взаимодействии с перекислотами (надкислотами) RCOOOH в неполярной, индифферентной среде образуют эпоксиды (оксираны), поэтому сама реакция носит название реакции эпексидирования.



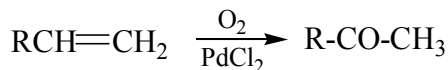
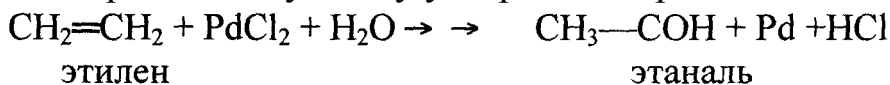
Согласно современной номенклатуре ИЮПАК – трехчленный цикл с одним атомом кислорода носит название **оксиран**.

Алкены с двойной связью, сопряженной с карбонильной группой или другим акцепторным заместителем, малоактивны и для их окисления лучше использовать более сильные окислители, такие как трифторперуксусная кислота, получаемая из ангидрида трифторуксусной кислоты и 90%-ной перекиси водорода в хлористом метиле. Простейший оксидант - окись этилена получают в промышленности окислением этилена кислородом в присутствии серебра, как катализатора.

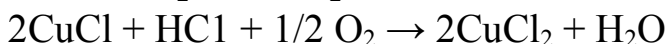
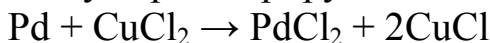


5. Окисление в присутствии солей палладия:

Окисление этилена в присутствии солей палладия (Вакер-процесс) приводит к ацетальдегиду, а окисление гомологов этилена идет по наиболее гидрогенизирован-ному атому углерода с образованием кетонов:

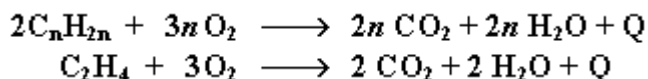


Эта реакция усовершенствована до промышленного способа получения уксусного альдегида из этилена. Добавлением к реакционной смеси CuCl_2 достигается возврат палладия в реакцию, а продуванием воздуха регенерируется CuCl_2 из CuCl :



т. образом этилен окисляется кислородом в присутствии солей ртути и меди.

6. Полное окисление (горение):

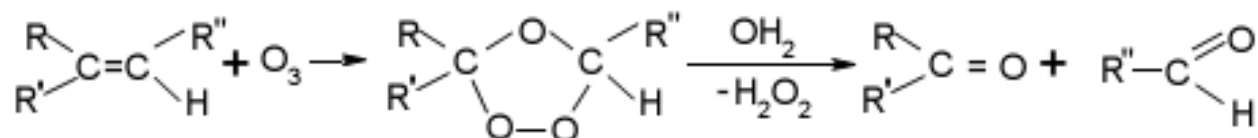


Газообразные гомологи алкенов образуют с воздухом взрывчатые смеси.

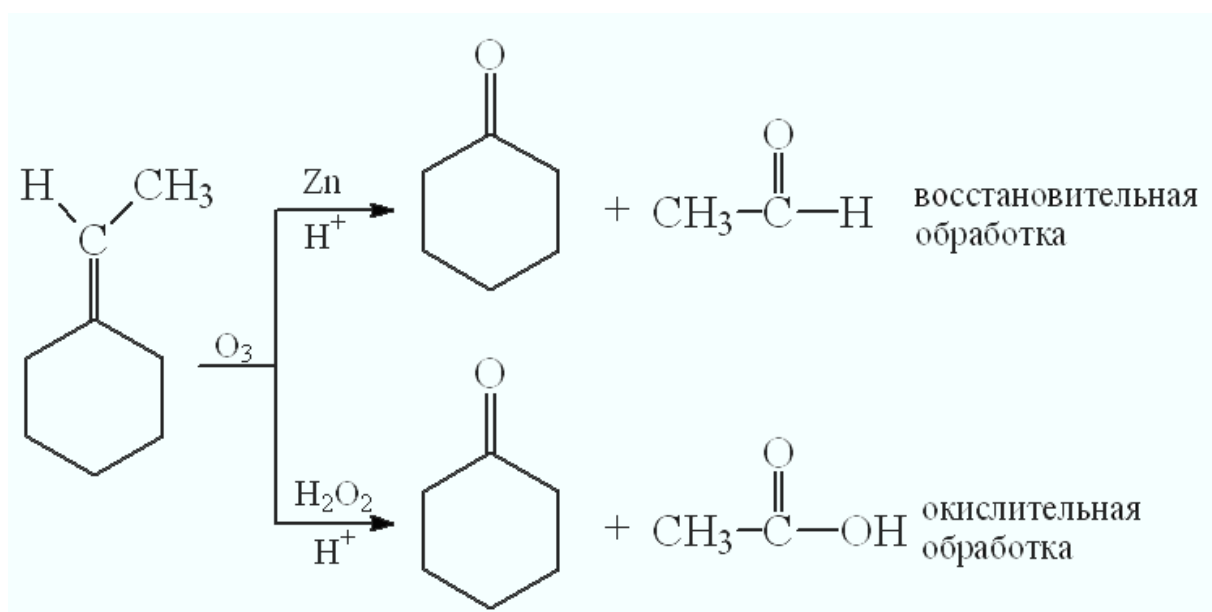
7. Реакции озонирования.

Если гидролиз полученного озонида проводить в присутствии окислителя (окислительная обработка), то одним из продуктов реакции оказывается карбоновая кислота; она получается при окислении первоначально образовавшегося альдегида. Кетоны образуются при обоих способах гидролиза озонида.

Например:

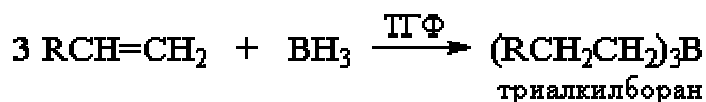


Если атом углерода при двойной связи связан с двумя радикалами - образуется кетон, если с одним – альдегид, если конечная группа CH_2 - образуется формальдегид.

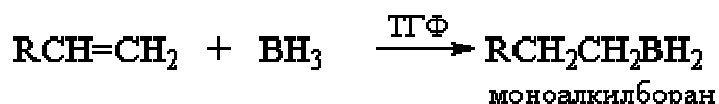


Гидроборирование алкенов и использование в синтезе спиртов.

Гидроборирование алкенов, открытое Г. Брауном в 1959 г., в настоящее время приобрело очень большое значение в органическом синтезе, особенно в многостадийных синтезах биологически активных природных соединений. Гидроборирование алкенов представляет собой присоединение гидридов бора по двойной



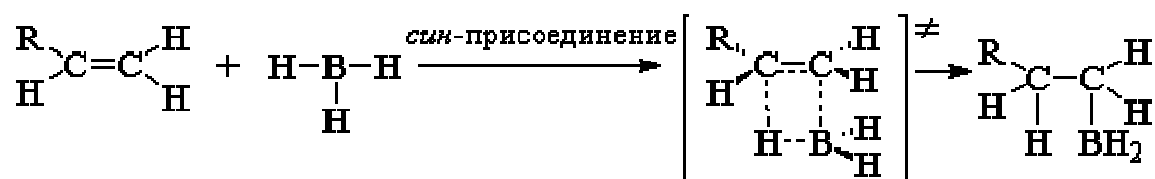
Гидроборирование в данном случае включает три стадии. На первой стадии боран присоединяется к алкену с образованием моноалкилборана.



Моноалкилборан содержит две связи В-Н, поэтому последовательно присоединяет еще две молекулы алкена:

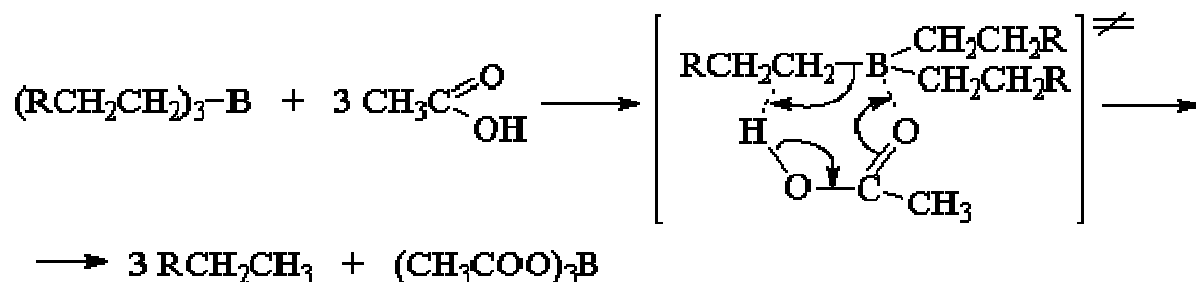


Присоединение борана к двойной связи происходит региоселективно против правила Марковникова таким образом, что атом бора оказывается связанным с наименее замещенным атомом углерода при двойной связи. Присоединение борана по двойной связи происходит стереоспецифично как *син*-присоединение с одновременным связыванием атома бора и водорода с двумя атомами углерода при двойной связи. Поэтому обе новые связи С-В и С-Н образуется с одной и той же стороны кратной связи. Для этой реакции предложено четырехцентровое переходное состояние



Региоселективность присоединения BH_3 легко предсказать на основании как электронных, так и стерических факторов. Бор обладает меньшей электроотрицательностью (2,0) по сравнению с водородом (2,2), поэтому связь $\text{B}-\text{H}$ - должна быть слабополярной. Кроме того, атом бора в боране является электронодефицитным центром с пустой *p*-орбиталью, что определяет его электрофильные свойства.

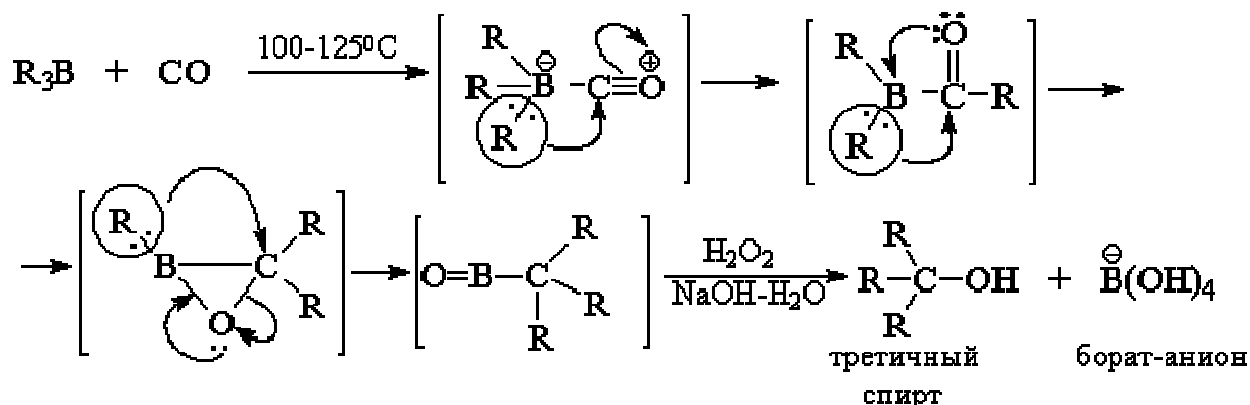
В целом гидроборирование алкенов с последующим кислотным расщеплением триалкилборанов представляет собой легко доступный и удобный способ превращения алкенов в алканы.



Применение триалкилборанов в органическом синтезе получило дальнейшее развитие после того, как была открыта реакция

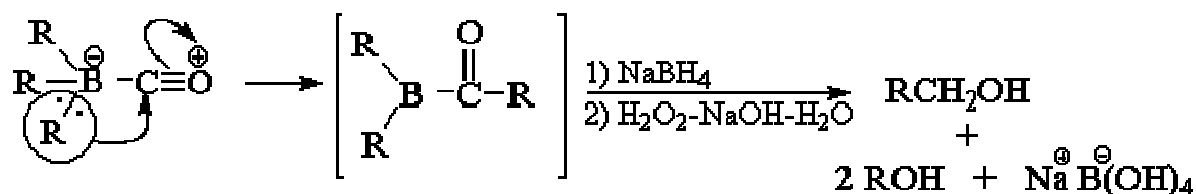
карбонилирования борорганических соединений (Г. Браун, М. Рашке, 1967 г.).

Если триалкилборан нагревают с монооксидом углерода при 100-120° при атмосферном давлении, то происходит миграция всех трех алкильных групп и после окисления щелочным раствором перекиси водорода образуется третичный спирт.

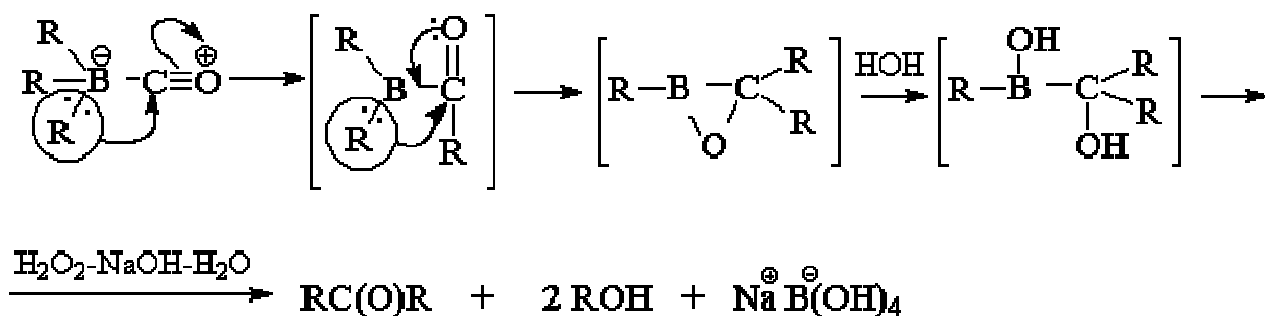


Эта реакция представляет собой удобный метод превращения алкена в третичный спирт с высоким выходом.

При наличии в реакционной смеси других реагентов реакцию можно остановить на стадии миграции одной или двух алкильных групп. Если карбонилирование проводят в присутствии боргидрида натрия, образуются первичные спирты. Первичный, спирт получается в результате восстановления под действием $NaBH_4$ интермедиата, образующегося после миграции только одной алкильной группы.

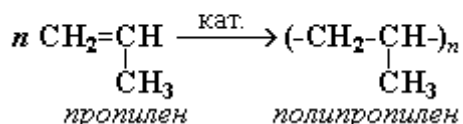
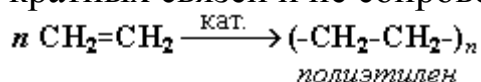


В присутствии эквимольного количества воды реакция останавливается на стадии миграции двух алкильных групп. Последующее расщепление борэпоксида щелочным раствором перекиси водорода приводит к симметричному кетону с высоким выходом.



Реакции полимеризации

Полимеризация – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера), сопровождающаяся разрывом кратных связей и не сопровождающаяся образованием побочных продуктов.



Число n называется степенью полимеризации. Реакции полимеризации алкенов идут в результате присоединения по кратным связям.

Как все цепные реакции, процессы полимеризации состоят из 3 стадий:

- 1) инициирование (зарождение) цепи,
- 2) развитие цепи.
- 3) обрыв цепи.

Механизмы полимеризации - радикальный и ионный, чаще всего катонный. Инициаторы радикальной полимеризации: пары активных металлов (Na^*), кислород воздуха ($\text{O}'\text{-O}''$), пероксиды (например, пероксид ацетила). Катализаторы (инициаторы) катионной полимеризации - кислоты Льюиса (AlCl_3 , BP_3 и т.д.). Пример радикальной полимеризации:

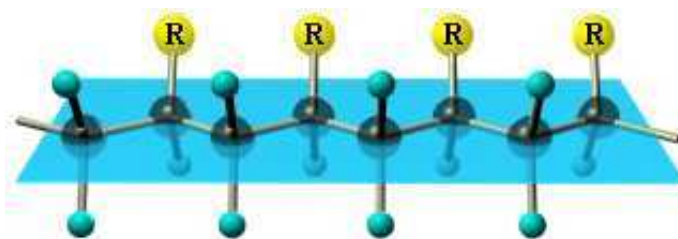
При различных условиях получают различные виды полиэтилена:

- **полиэтилен низкого давления** получают при давлении близком к норме, но необходим катализатор Циглера-Натта) - ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$), таким способом получают полиэтилен для технических целей;
- **полиэтилен среднего давления** получают при $P = 150\text{-}200$ атм с использованием катализатора (оксиды хрома и алюминия);
- **полиэтилен высокого давления** получают при $P = 1500\text{-}2000$ атм, а катализатором является небольшое количество O_2 , этим способом получают наиболее чистый полиэтилен.

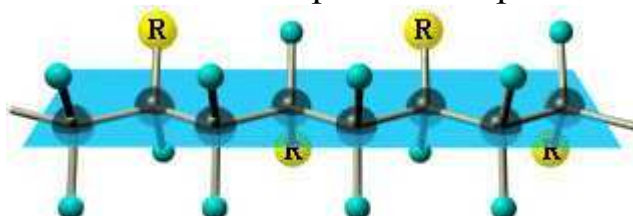
Пространственное строение макромолекул, образованных виниловыми мономерами $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ (к виниловым мономерам относят соединения, содержащие группу *винил* $-\text{CH}=\text{CH}_2$). Если представить макромолекулу $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ в виде вытянутой цепи, то все атомы углерода, имеющие тетраэдрическое строение (sp^3 -гибридизация), окажутся в одной плоскости в виде зигзагообразного скелета С-С-связей с углами $109^\circ 28'$.

Группы (или заместители) R могут занимать по отношению к этой плоскости различные положения в пространстве. Рассмотрим это на примере отрезка цепи, включающего 4 звена, соединенных по типу "голова-хвост".

1. Заместители R расположены по одну сторону от плоскости главной цепи:

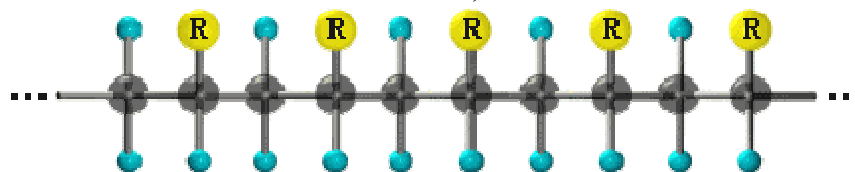


2. Заместители R находятся по разные стороны от главной цепи:

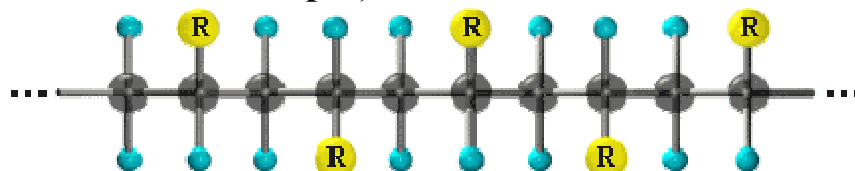


Полимер называется **стереорегулярным**, если заместители R в основной цепи макромолекул $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ расположены упорядоченно:

- или все они находятся по одну сторону от плоскости цепи (такие полимеры называют **изотактическими**)



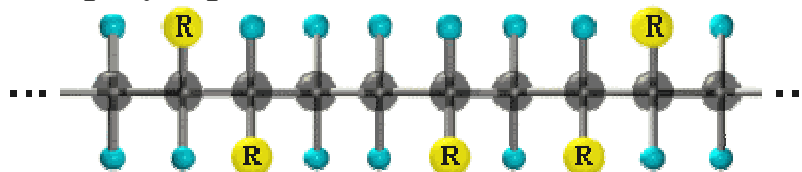
- или строго очередно по одну и другую стороны от этой плоскости (**синдиотактические полимеры**)



["синдио" означает "над-под"]

Стереорегулярные полимеры способны кристаллизоваться, они обладают большей прочностью и теплостойкостью.

Если боковые заместители в макромолекулах располагаются в беспорядке относительно плоскости основной цепи, то такой полимер является **стереонерегулярным** или **атактическим**.

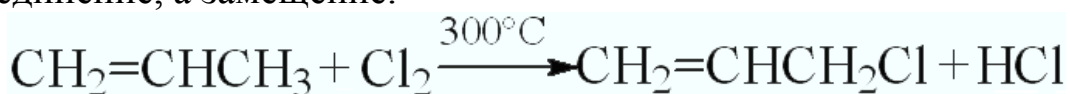


Атактические полимеры не способны кристаллизоваться и уступают по большинству эксплуатационных свойств стереорегулярным полимерам такого же химического состава.

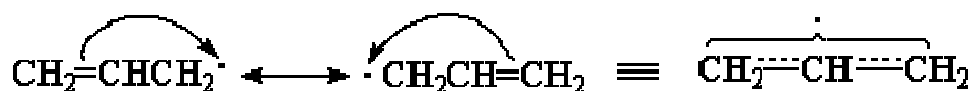
Изотактический полимер представляет собой кристаллическое высоко плавящееся вещество, из которого делают высоко прочные волокна, тогда как **атактический полимер** плавится на 200 С при более низкой температуре, чем изотактический. Причина такого различия свойств - более плотная упаковка молекул изотактического полимера, которые к тому же закручены в спираль.

Аллильное хлорирование алкенов, механизм

При очень высоких температурах (около 300 С) пропен реагирует с хлором, образуя аллилхлорид. Однако здесь имеет место не присоединение, а замещение.

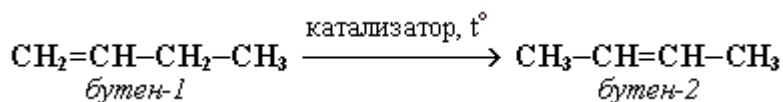


Стабильность аллил-радикала обусловлена резонансной делокализацией не спаренного электрона по единой π-электронной системе.

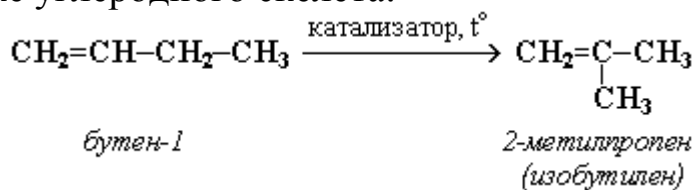


Реакции изомеризации алкенов

Алкены вступают в реакцию изомеризации при нагревании в присутствии катализаторов (Al₂O₃). Изомеризация алкенов приводит или к перемещению π-связи:



или к перестройке углеродного скелета:



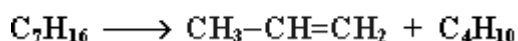
3. Способы получения и практическое использование

В природе алкены встречаются в значительно меньшей степени, чем предельные углеводороды, по-видимому, вследствие своей высокой реакционной способности. Поэтому их получают с использованием различных реакций.

I. Крекинг алканов:

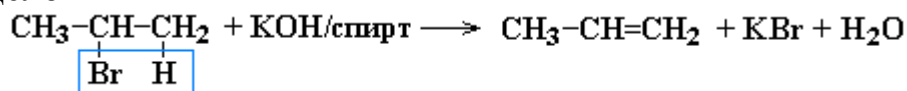


Например:

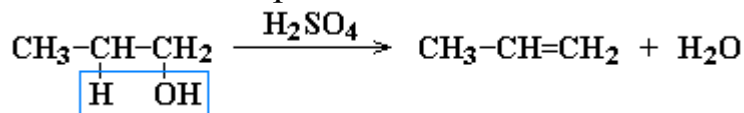


II. Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними p-связи.

- Дегидрогалогенирование галогеналканов при действии спиртового раствора щелочи



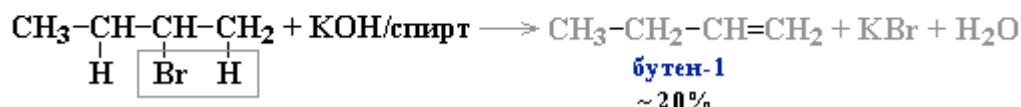
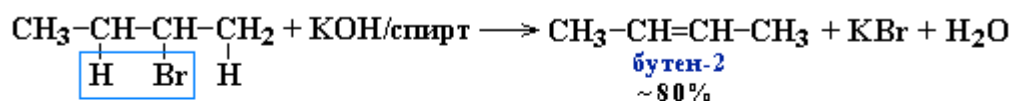
- Дегидратация спиртов при повышенной температуре (выше 140° C) в присутствии водоотнимающих реагентов



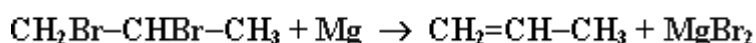
Реакции элиминирования идут в соответствии с правилом Зайцева:

Отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.

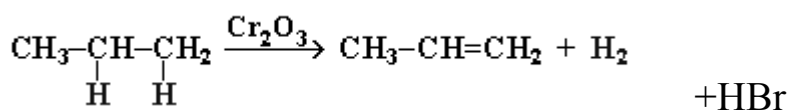
Современная формулировка: *реакции отщепления идут с образованием более замещенных при двойной связи алкенов.* (такие алкены обладают более низкой энергией):



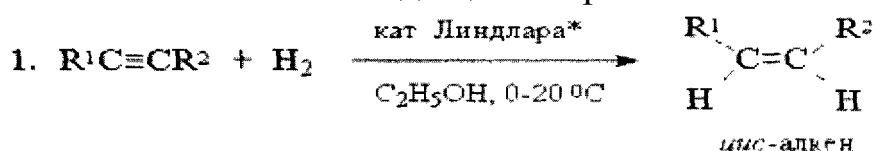
- Дегалогенирование дигалогеналканов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, при действии активных металлов :



- Дегидрирование алканов при 500°C:

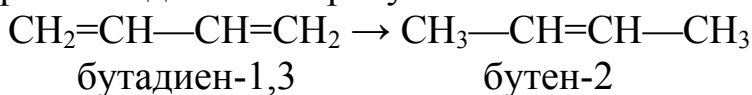


III. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов:



Катализатор Линдлара – это палладий, адсорбированный на нейтральном носителе BaSO₄ или CaCO₃, дезактивированный хинолином.

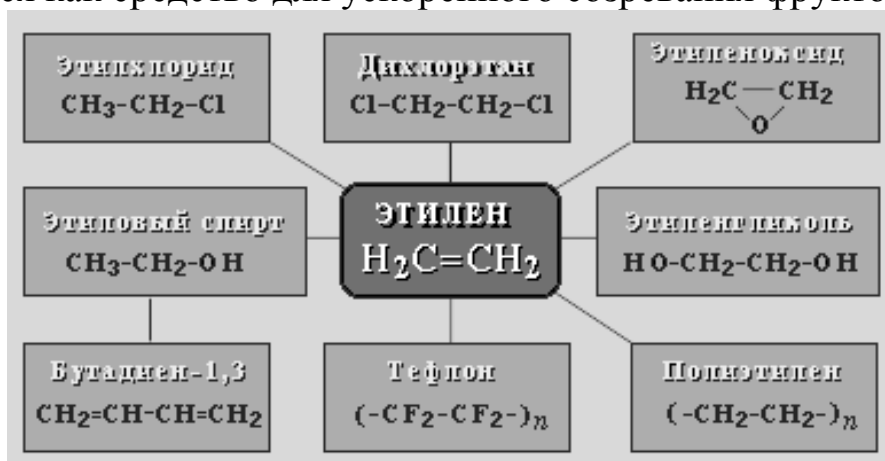
IV. Гидрирование диенов в присутствии никелевого катализатора:



Применение алкенов

Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ.

Этилен (этен) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ используется для получения полиэтилена, политетрафторэтилена (тефлона), этилового спирта, уксусного альдегида, галогенопроизводных и многих других органических соединений. Применяется как средство для ускоренного созревания фруктов.



Пропилен (пропен) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ и бутилены (бутен-1 и бутен-2) используются для получения спиртов и полимеров.

Изобутилен (2-метилпропен) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ применяется в производстве синтетического каучука.