

# Непредельные углеводороды

---

Лекция №6

# Алкены

---

**Алкены** – это ненасыщенные углеводороды общей формулы  $C_nH_{2n}$ , имеющие в своем составе одну двойную связь.

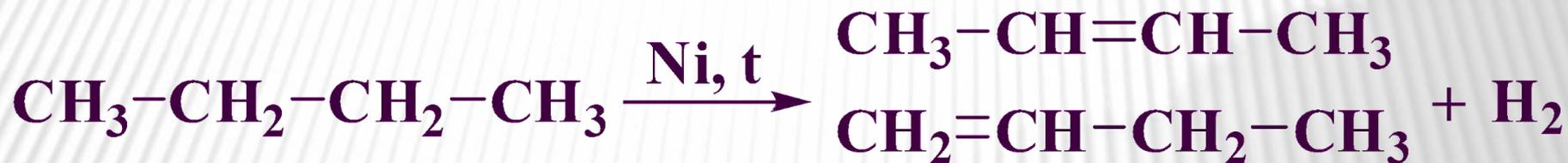
## Изомерия

- ✓ структурная (углеродного скелета, положения кратной связи, межклассовая);
- ✓ пространственная (геометрическая).

# Способы получения алкенов

---

## ✓ Дегидрирование предельных углеводородов



## ✓ Дегалогенирование дигалогеналканов



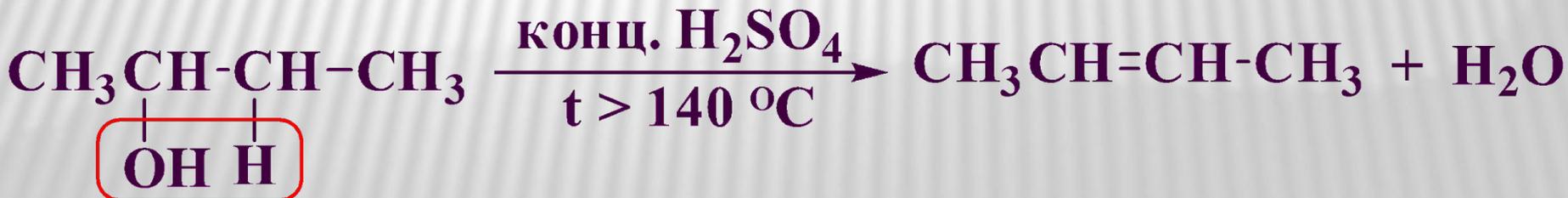
# Способы получения алкенов

## ✓ Дегалогенирование галогеналканов



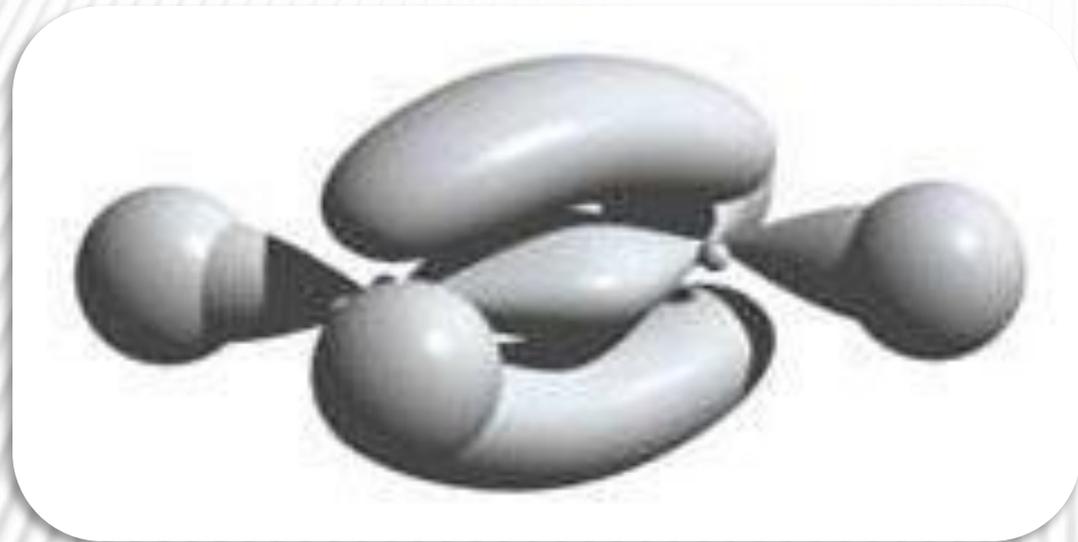
**Правило Зайцева:** при отщеплении от органического соединения молекулы типа  $\text{HX}$  с образованием двойной связи атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

## ✓ Дегидратация спиртов



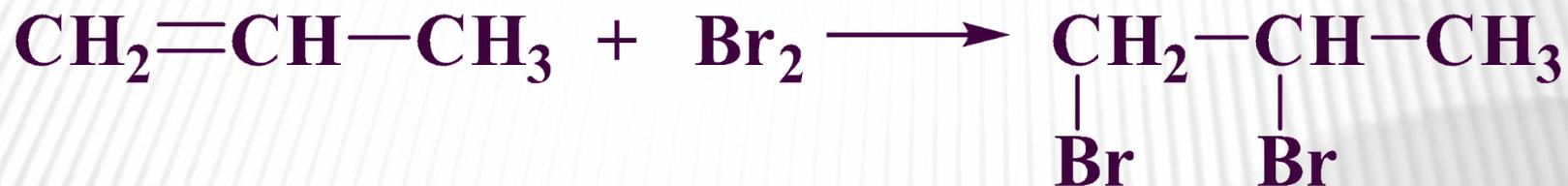
# Химические свойства алкенов

---

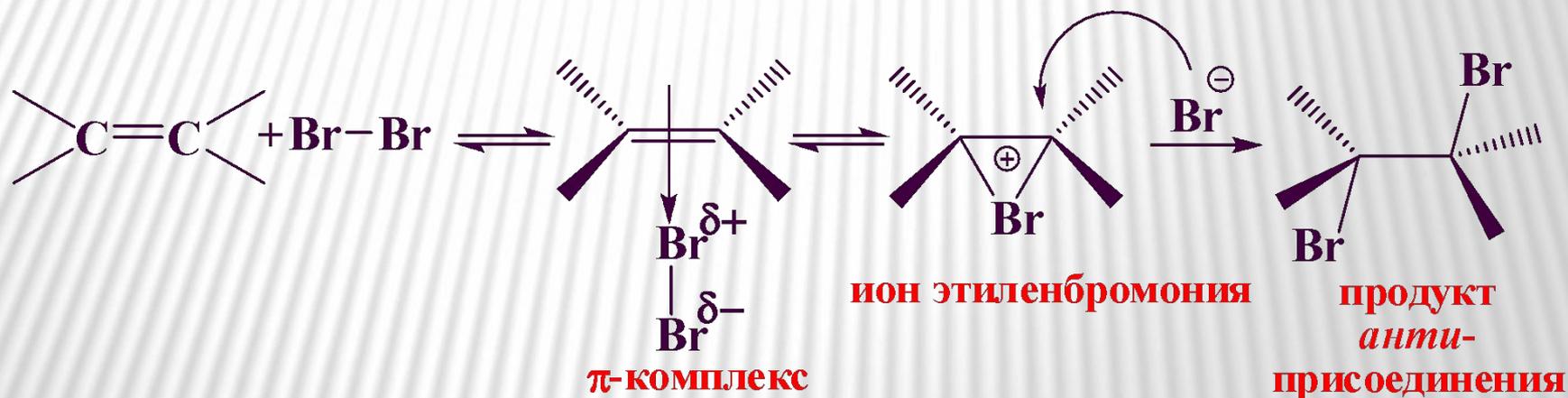


- ✓ Реакции электрофильного присоединения (**Ad<sub>E</sub>**);
- ✓ Реакции окисления;
- ✓ Реакции полимеризации.

# Галогенирование



## Механизм

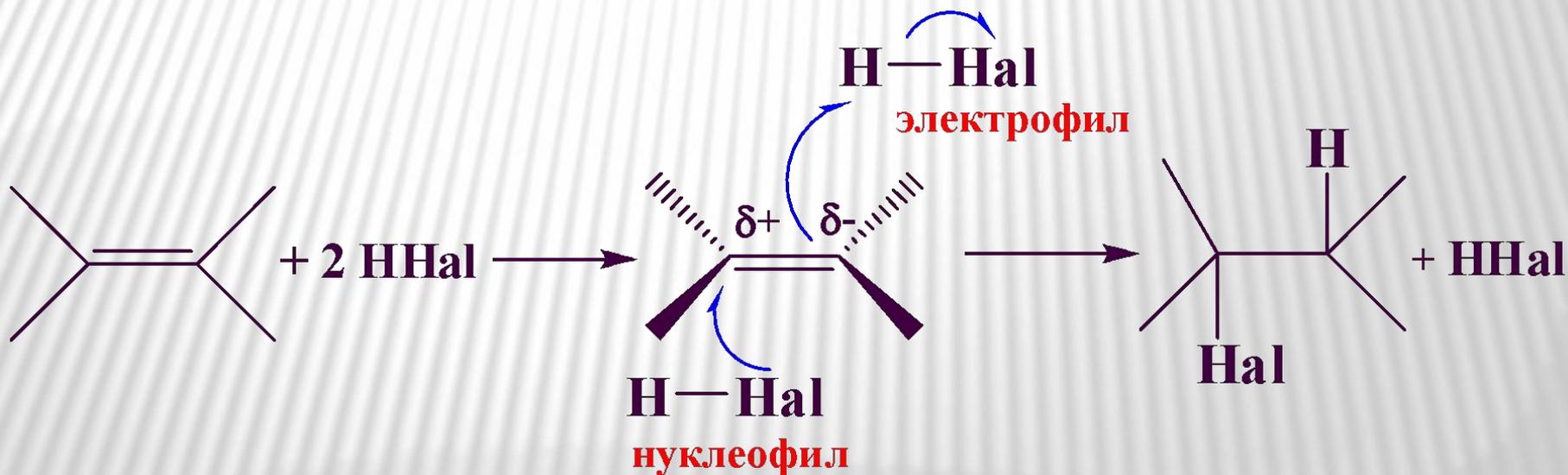


**Обесцвечивание раствора брома – качественная реакция на ненасыщенные соединения !**

# Гидрогалогенирование



## Механизм



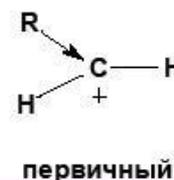
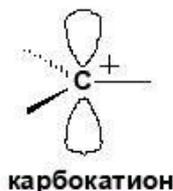
# Региоселективность гидрогалогенирования



**Правило Марковникова:** при присоединении к несимметричному алкену реагента типа HX атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи.

## Динамический фактор

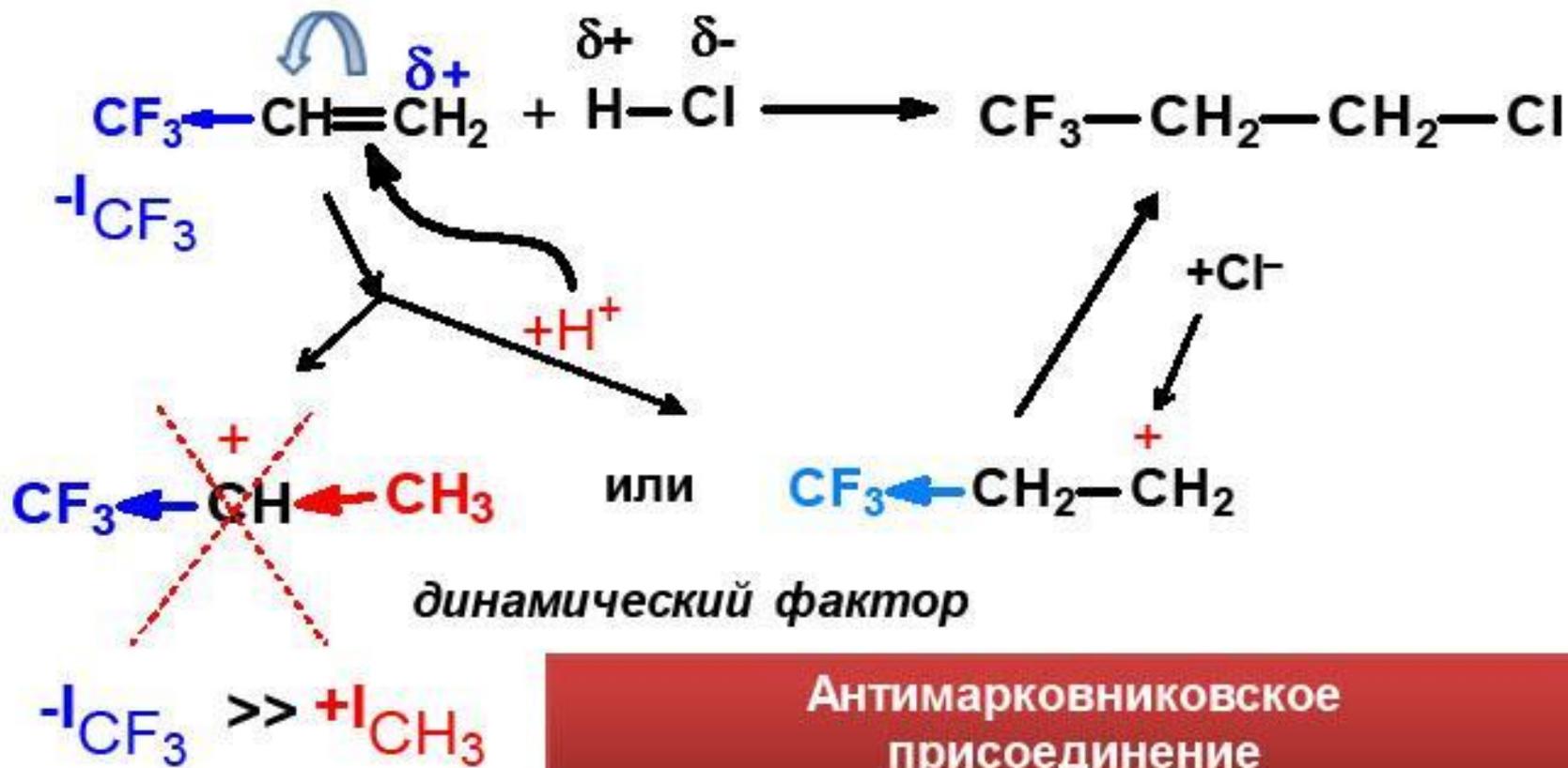
### Статические факторы



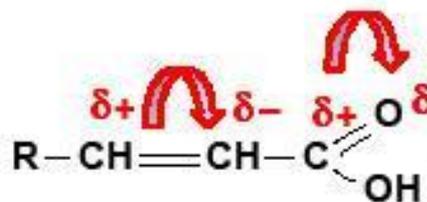
Уменьшение стабильности катионов  $\rightarrow$

# Гидрогалогенирование против правила Марковникова

Статические факторы



## Статические факторы



R – алкил, арил

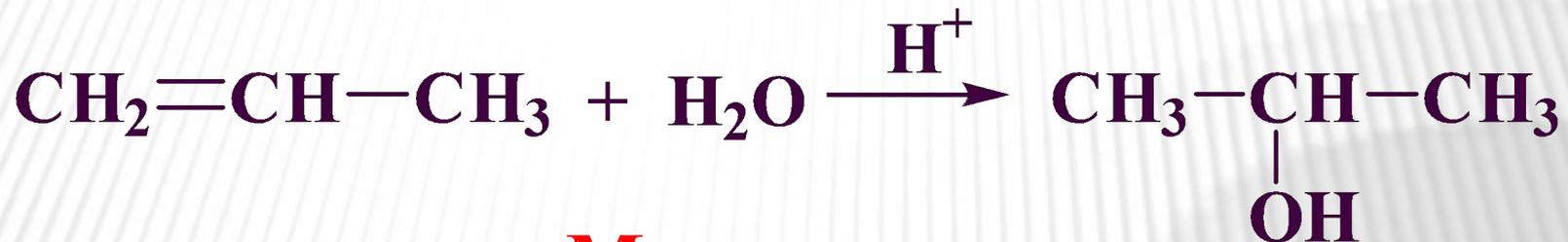
## Динамический фактор



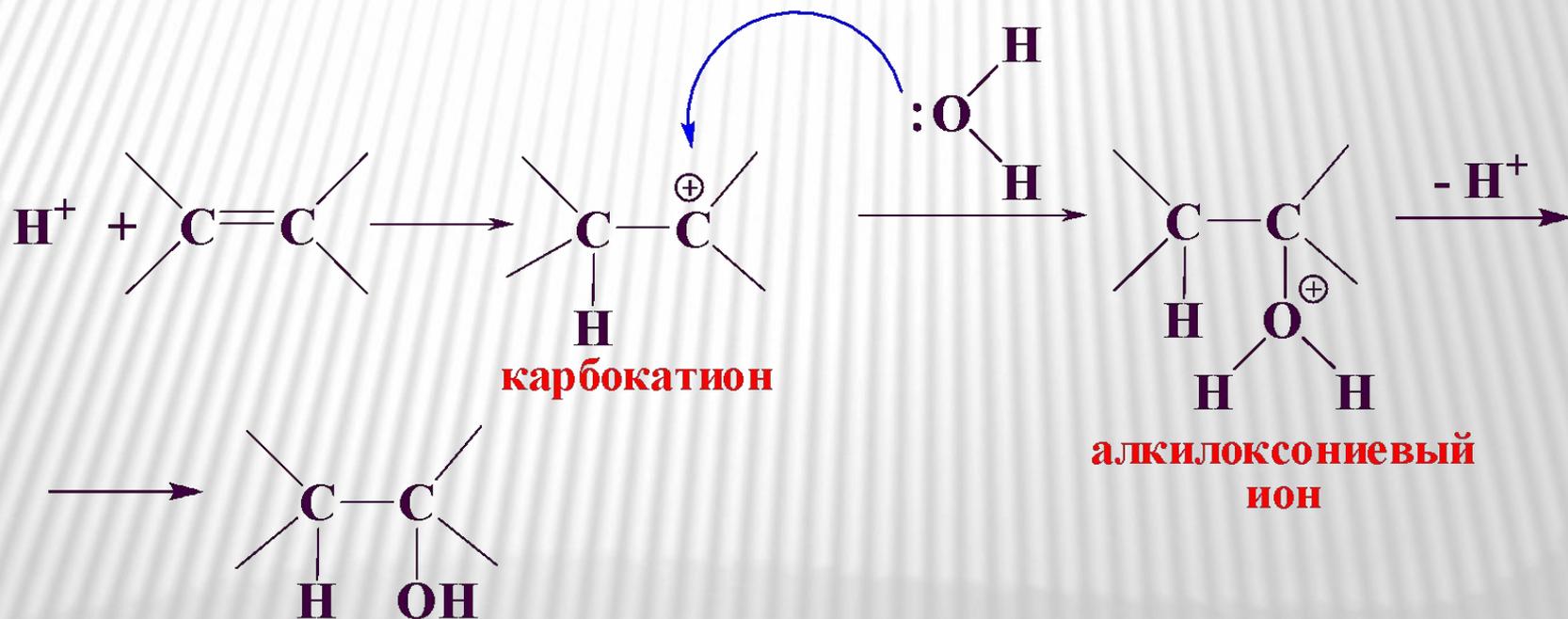
## Современная интерпретация региоселективности реакций электрофильного присоединения к алкенам

Направление присоединения реагентов типа  $HX$  к двойной связи несимметричных алкенов определяется относительной стабильностью промежуточно образующихся карбокатионов.

# Гидратация

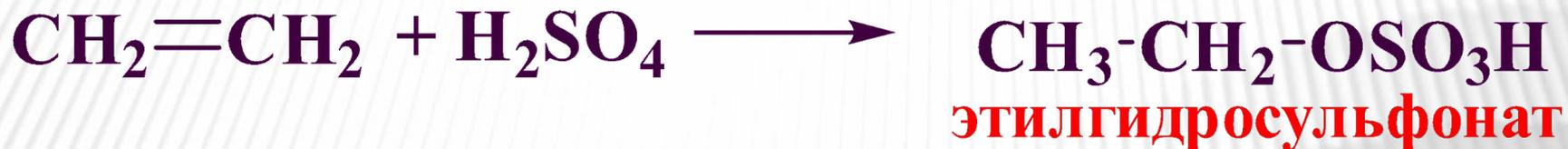


## Механизм



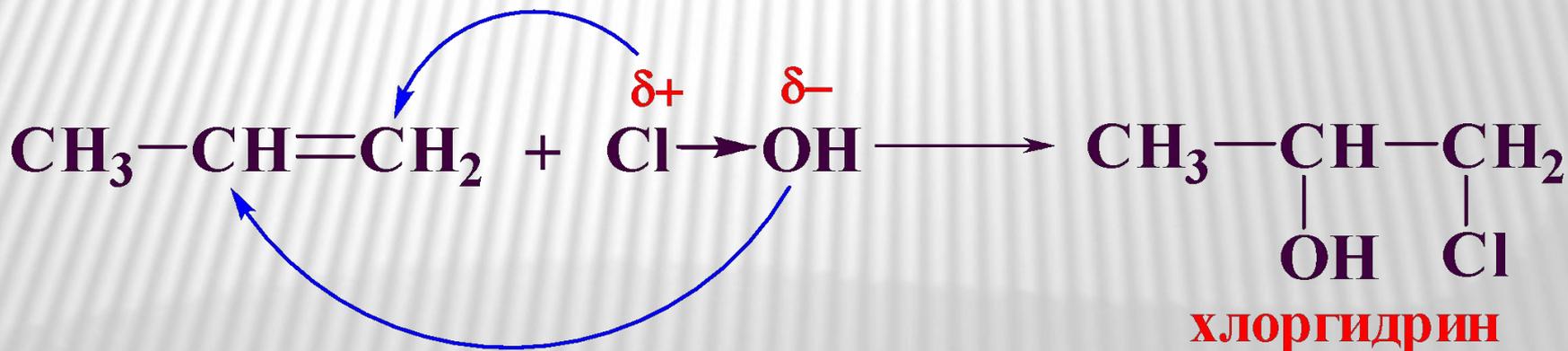
Катализаторы – сильные кислоты (серная, фосфорная)

# Присоединение серной кислоты



Свойство алкенов растворяться в холодной концентрированной серной кислоте используют для очистки некоторых органических соединений от примесей алкенов.

# Присоединение хлорноватистой кислоты



# Сравнительная оценка реакционной способности алкенов в $Ad_E$ -реакциях

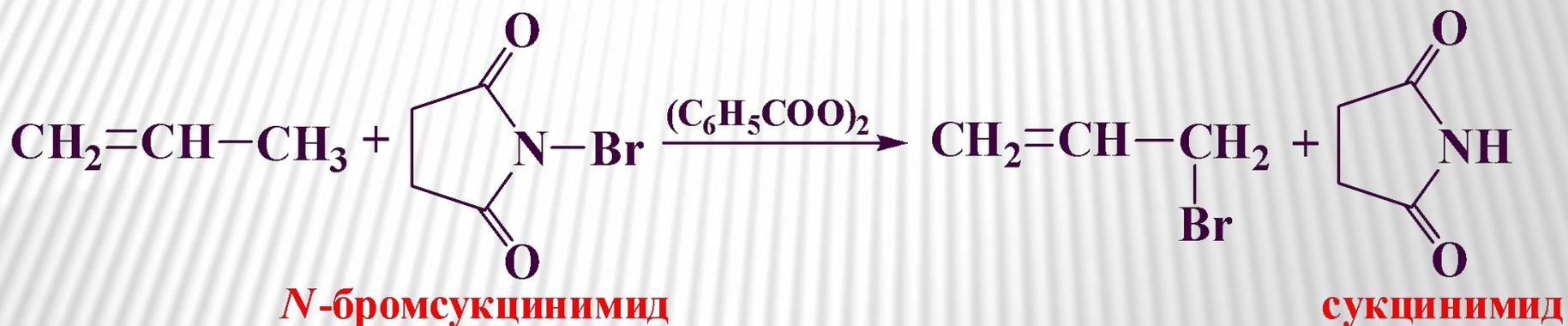
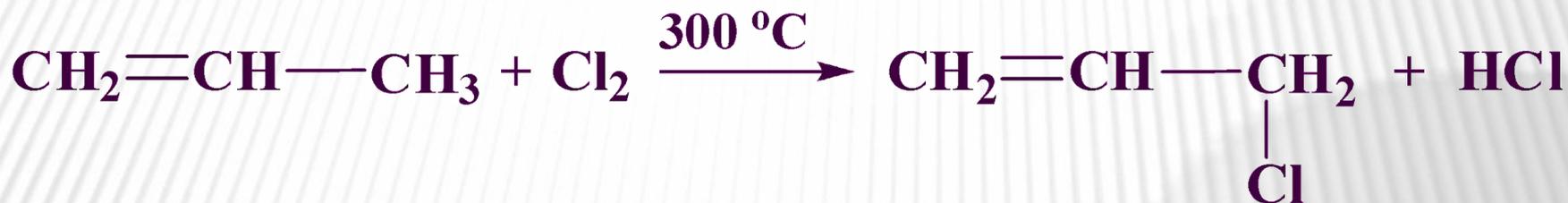
Чем больше электронная плотность между атомами углерода, образующими двойную связь, тем легче протекает электрофильное присоединение.

- ✓ Донорные заместители увеличивают электронную плотность двойной связи и ускоряют реакцию;
- ✓ Акцепторные заместители уменьшают электронную плотность двойной связи и замедляют реакцию.



Увеличение реакционной способности в  $Ad_E$ -реакциях

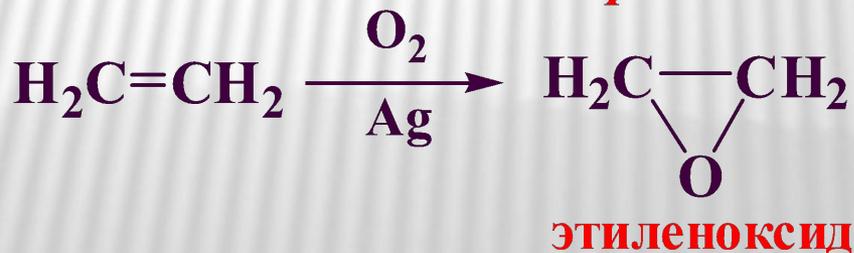
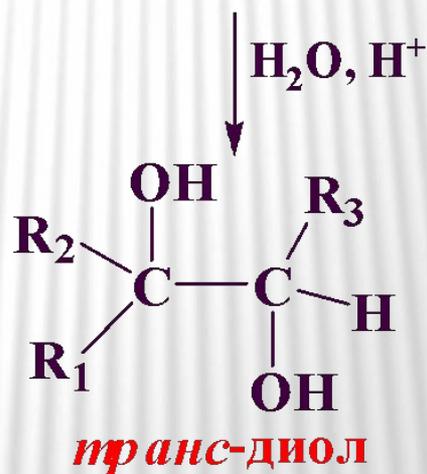
# Реакции аллильного радикального замещения



Селективность реакции обусловлена высокой устойчивостью промежуточного аллильного радикала, стабилизированного за счет сопряжения.

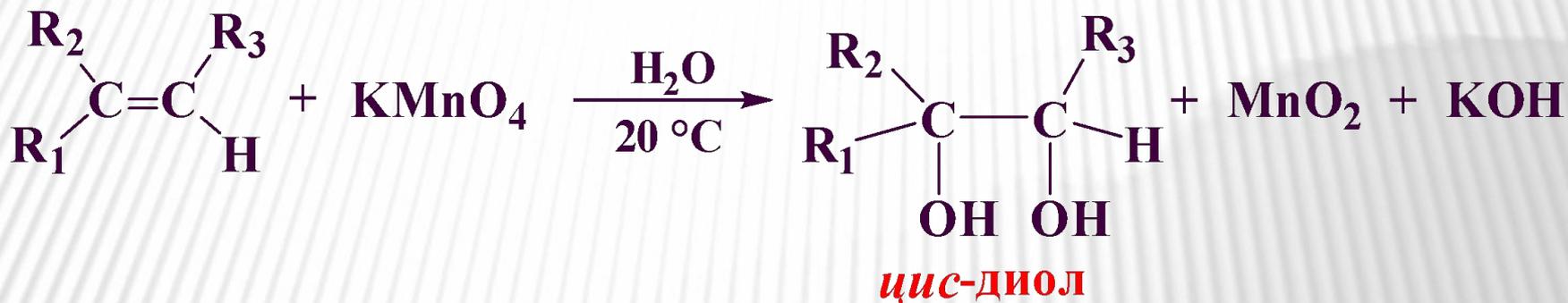
# Окисление алкенов

## ✓ Эпоксидирование (реакция Прилежаева)



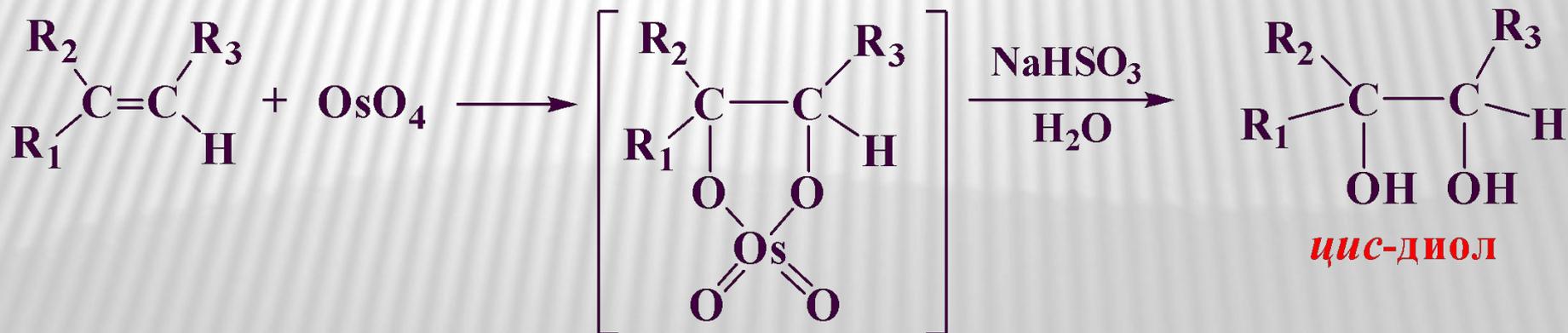
# Окисление алкенов

## ✓ Гидроксилирование (реакция Вагнера)



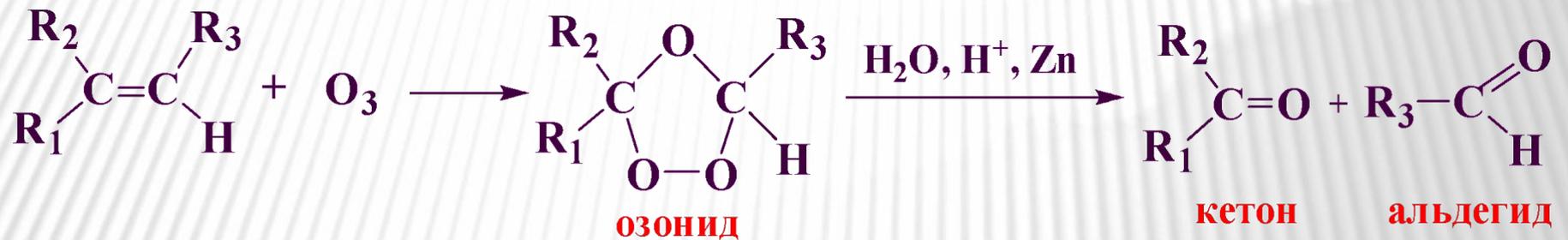
Обесцвечивание раствора перманганата калия – качественная реакция на ненасыщенные соединения !

## ✓ Реакция Криге

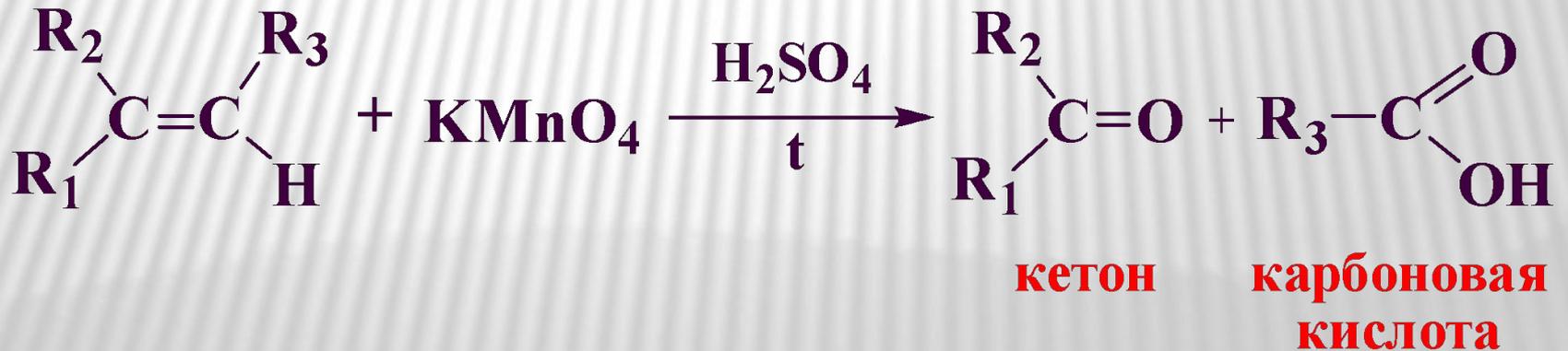


# Окисление алкенов

## ✓ Озонолиз

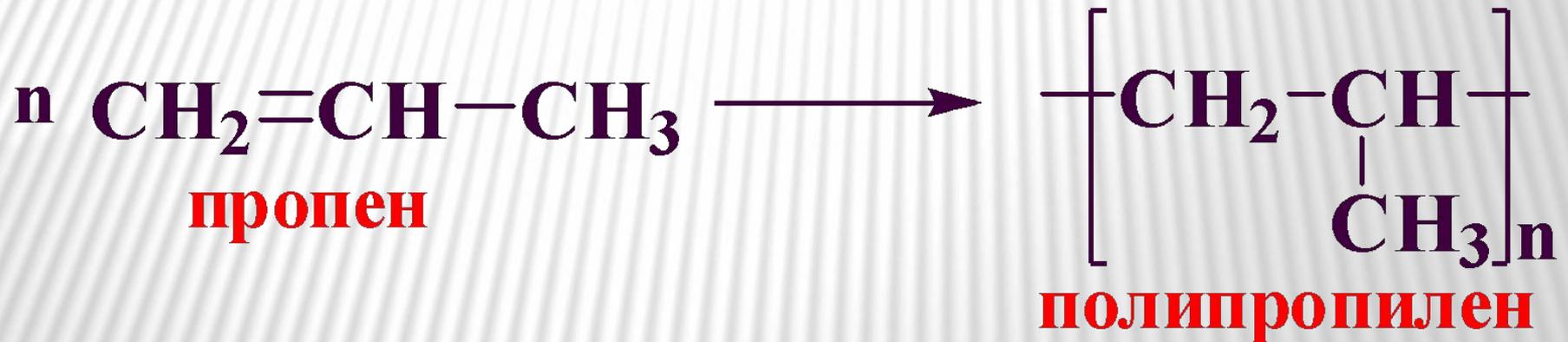
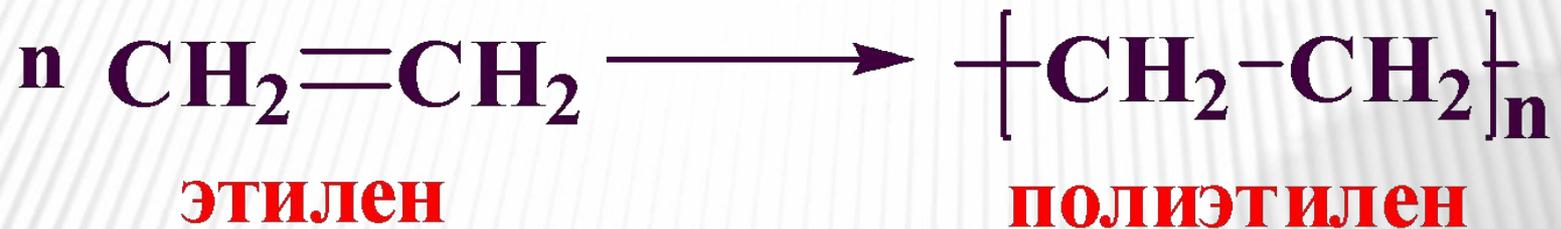


## ✓ Жесткое окисление



# Полимеризация алкенов

---



# Алкадиены

---

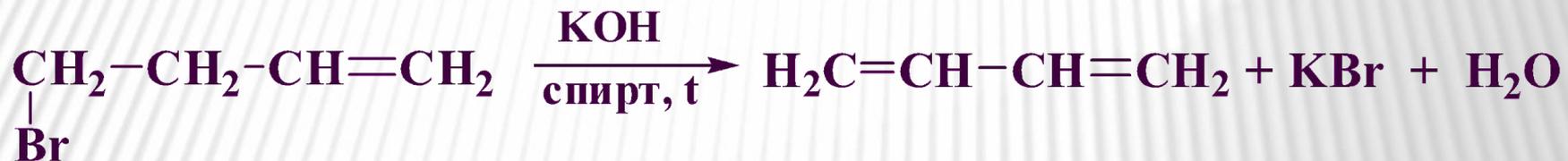
**Алкадиены** – это ненасыщенные углеводороды общей формулы  $C_nH_{2n-2}$ , имеющие в своем составе две двойные связи.

## Типы диенов

- ✓ кумулированные (  $C=C=C$  );
- ✓ сопряженные (  $C=C-C=C$  );
- ✓ изолированные (  $C=C-(CH_2)_n-C=C, n \geq 1$  ).

# Способы получения алкадиенов

## ✓ Реакции элиминирования (дегидрогалогенирование, дегидратация)

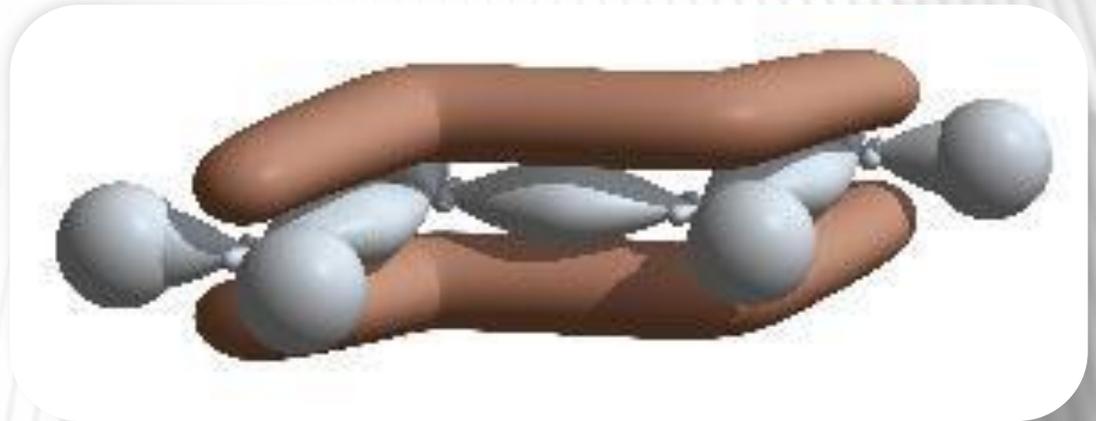


## ✓ Реакция Лебедева (получение бутадиена-1,3)



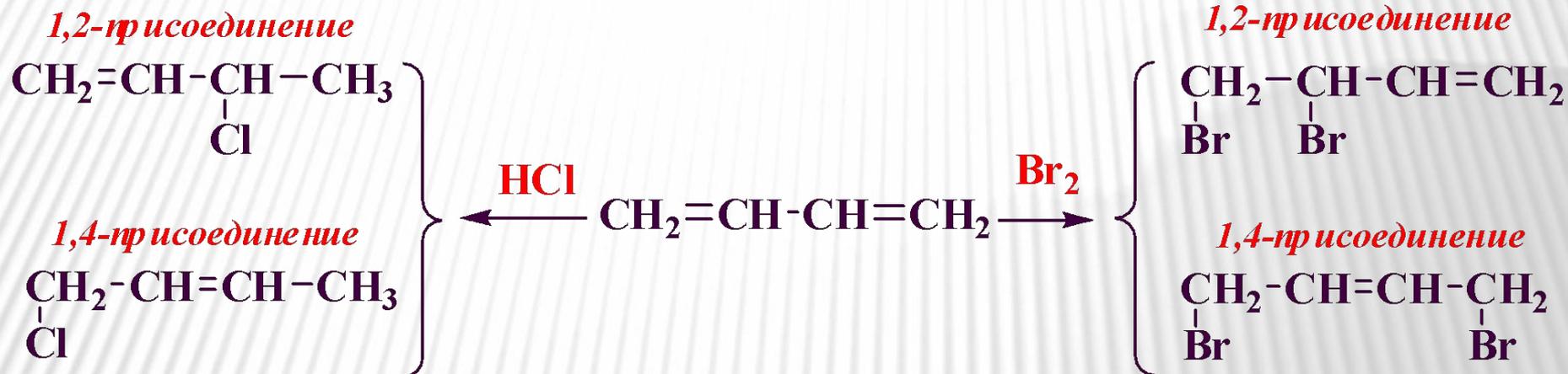
# Химические свойства алкадиенов

---



**Сопряженные алкадиены более реакционноспособны в реакциях электрофильного присоединения. Эти реакции имеют некоторые особенности.**

# Реакции электрофильного присоединения



Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения определяется температурой реакции. При низких температурах (ниже 0°C) преобладает продукт 1,2-присоединения, при более высоких температурах – продукт 1,4-присоединения.

# Механизм



*мезомерный катион*



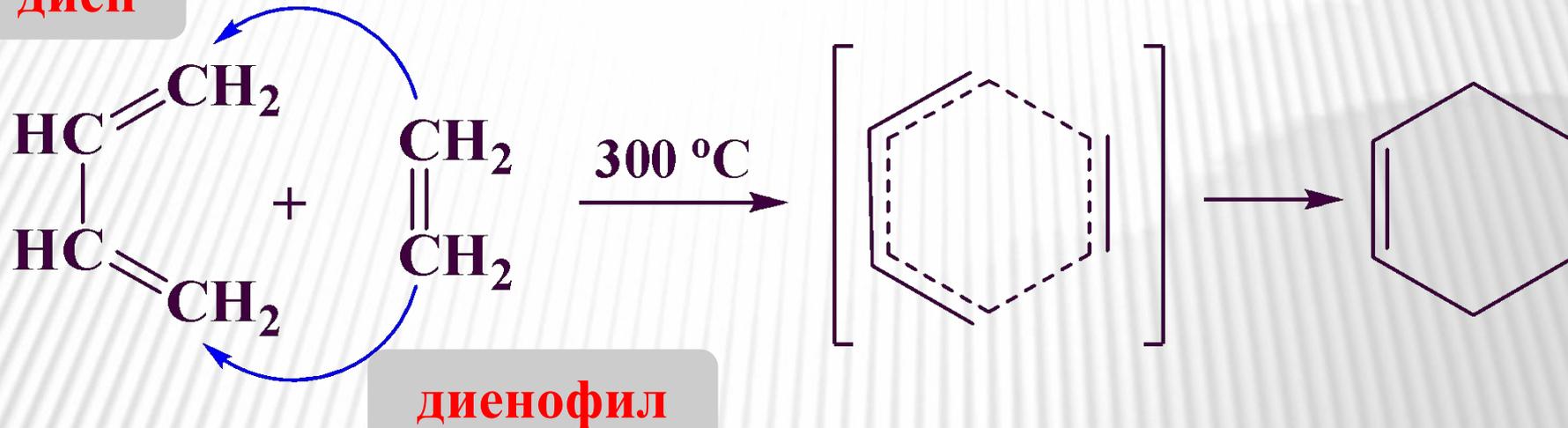
*продукт  
кинетического  
контроля*



*продукт  
термодинамического  
контроля*

# Реакции циклоприсоединения (Дильса-Альдера)

диен

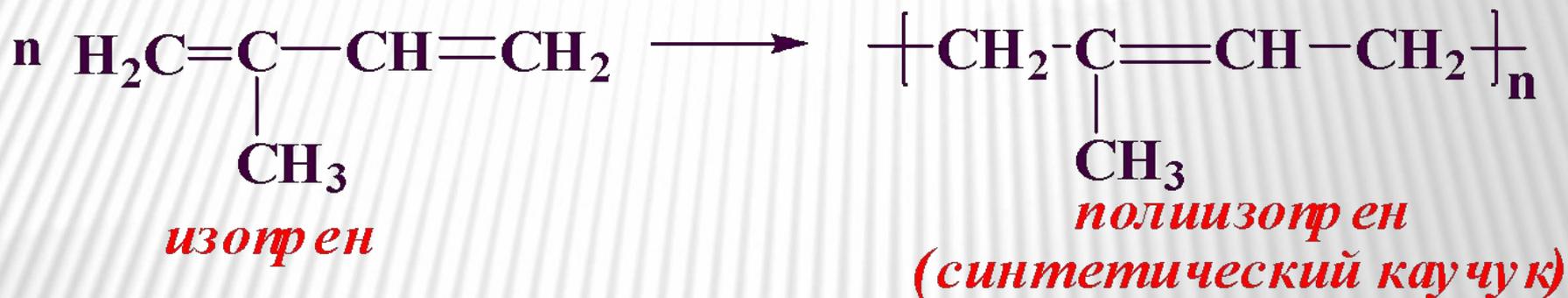
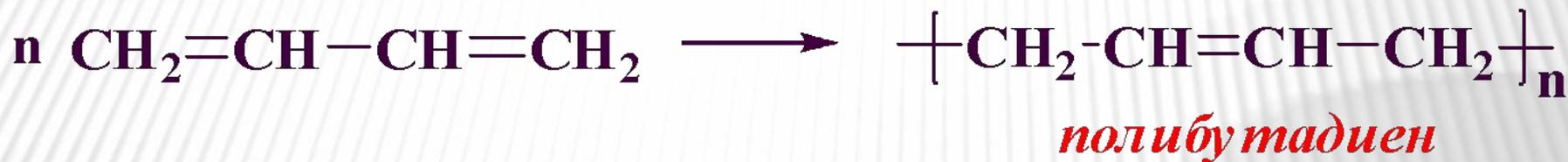


диенофил

Реакции Дильса-Альдера способствуют:

- ✓ электронодонорные заместители в диене;
- ✓ электроноакцепторные заместители в диенофиле.

# Реакции полимеризации



# Алкины

---

**Алкины** – это ненасыщенные углеводороды общей формулы  $C_n H_{2n-2}$ , имеющие в своем составе одну тройную связь.

## Изомерия

- ✓ углеродного скелета;
- ✓ положения тройной связи.

Алкины, имеющие концевую тройную связь, называются **терминальными**.

# Способы получения алкинов

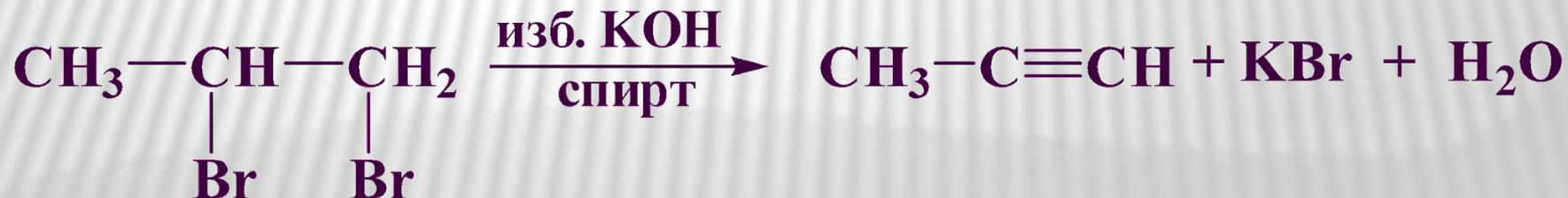
- ✓ Гидролиз карбида кальция (получение ацетилена)



- ✓ Пиролиз метана (получение ацетилена)

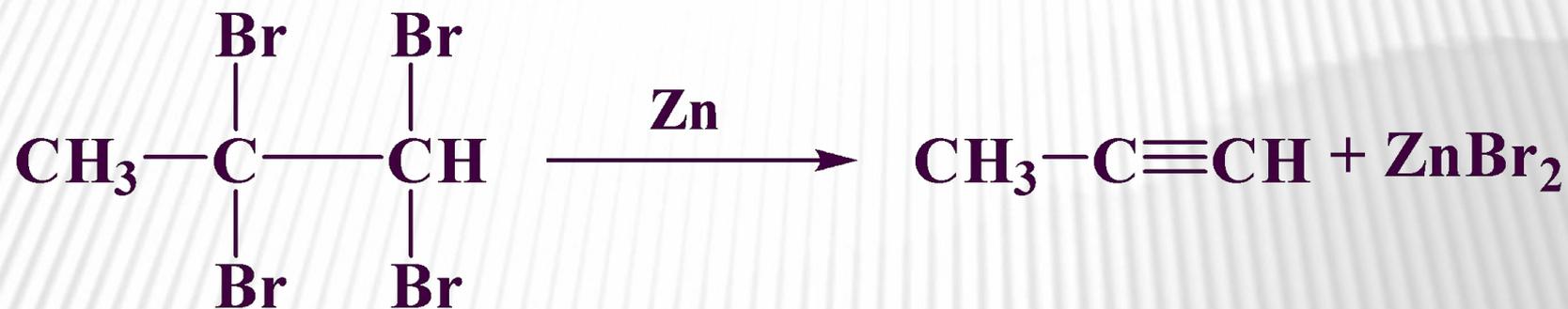


- ✓ Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

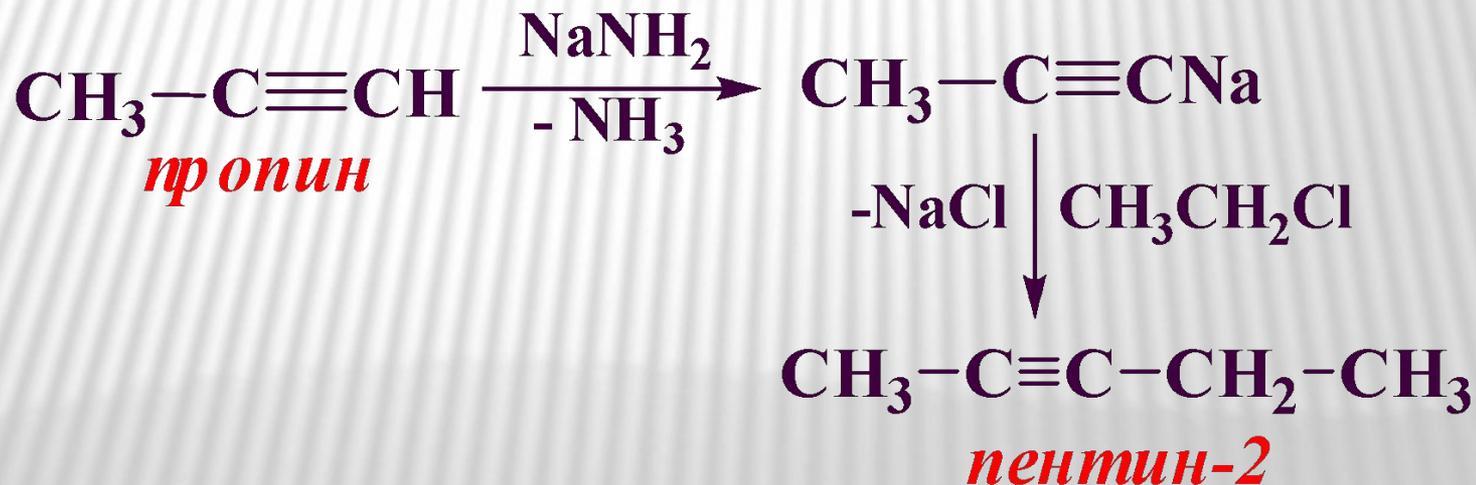


# Способы получения алкинов

## ✓ Дегалогенирование тетрагалогеналканов

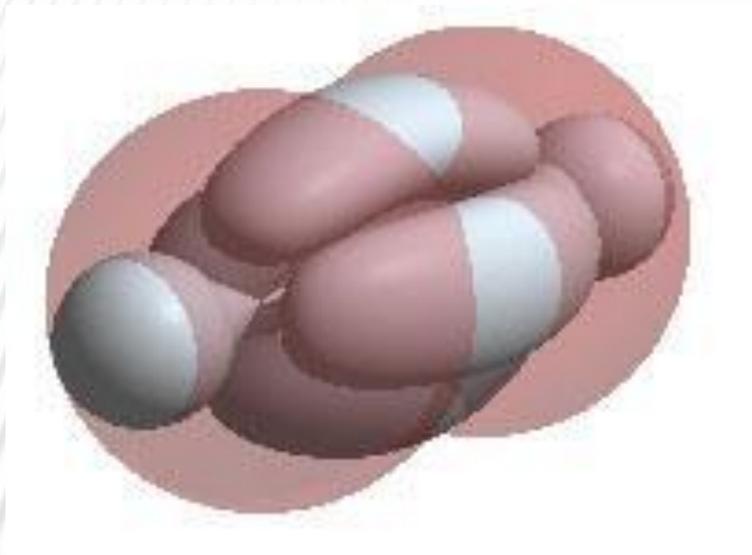


## ✓ Взаимодействие ацетиленидов с галогеналканами



# Химические свойства алкинов

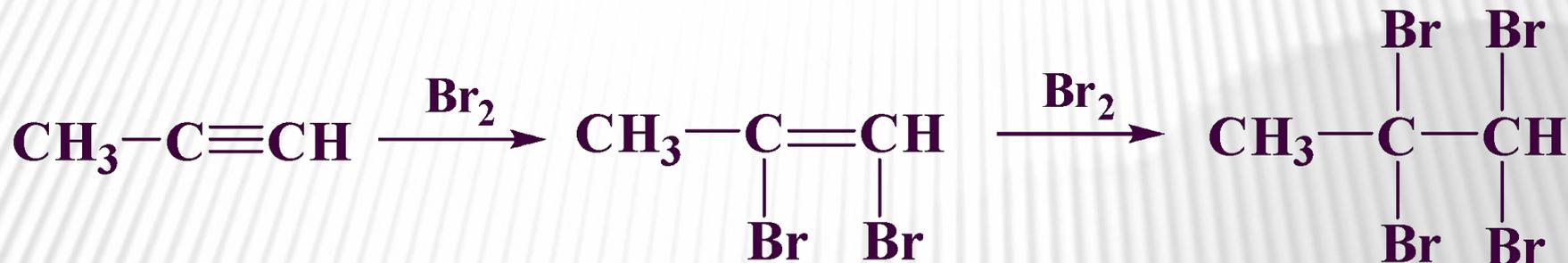
---



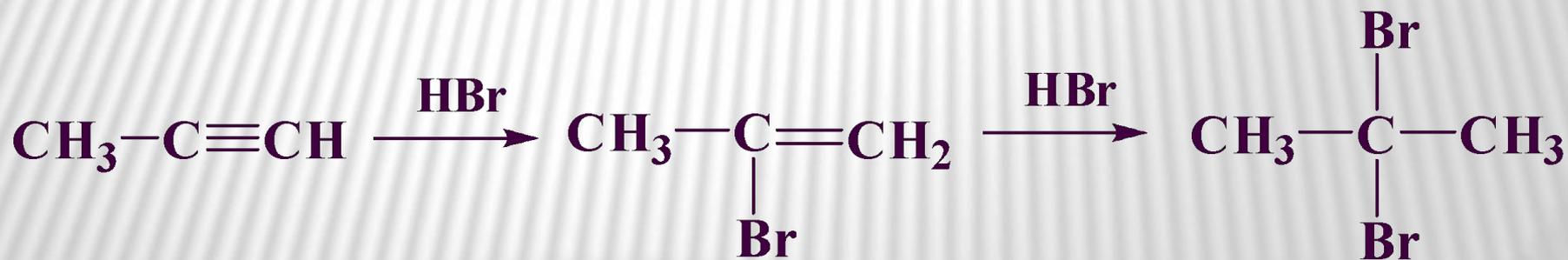
- ✓ Реакции электрофильного присоединения ( $\text{Ad}_E$ );
- ✓ Реакции замещения (для терминальных алкинов);
- ✓ Реакции окисления и восстановления.

# Реакции электрофильного присоединения

## ✓ Галогенирование

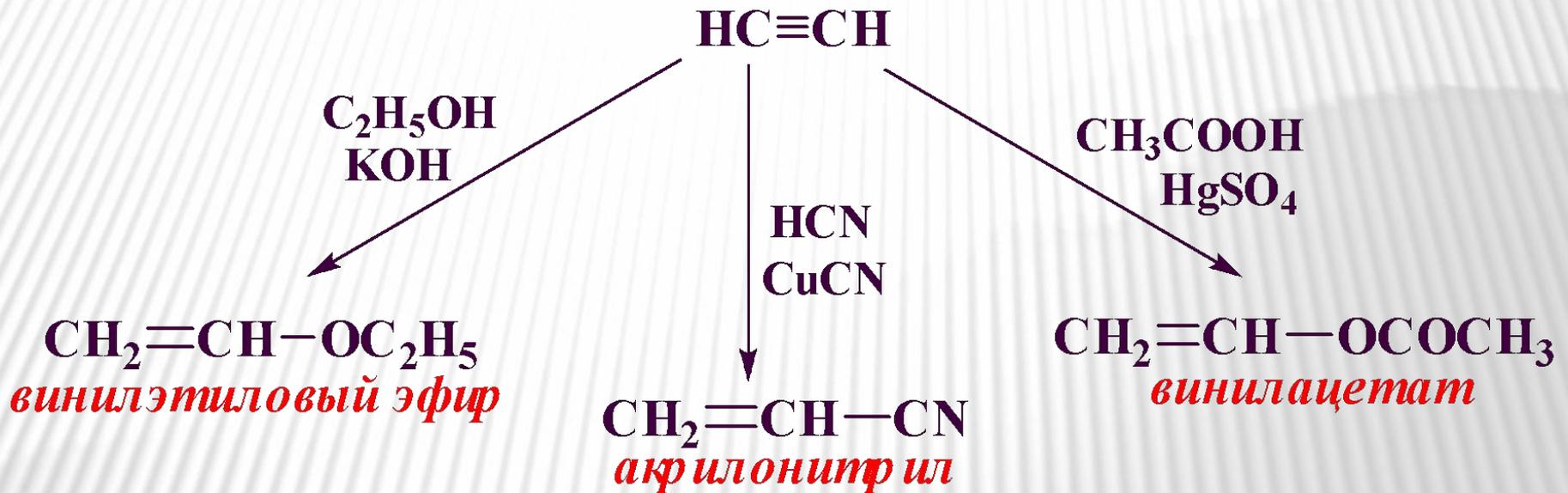


## ✓ Гидрогалогенирование





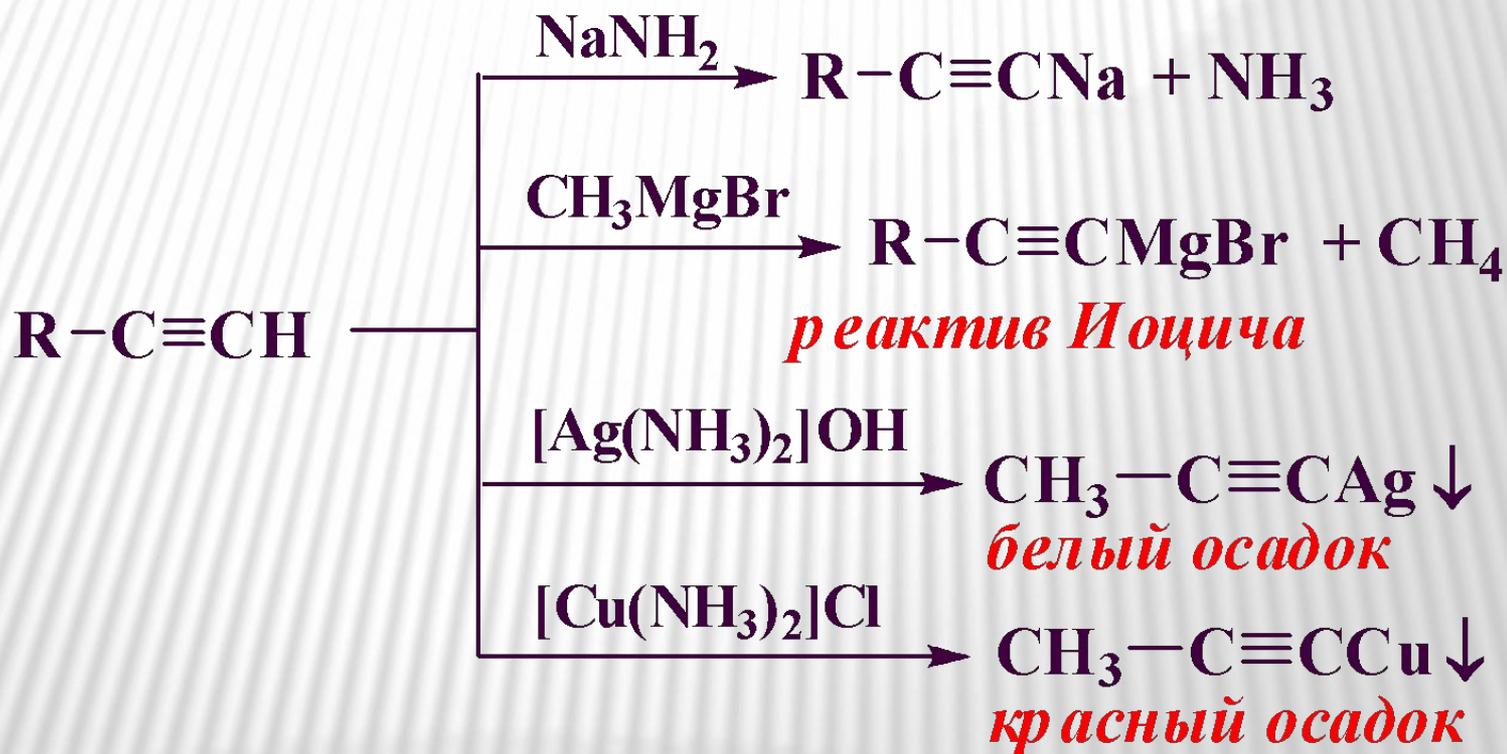
# Реакции винилирования



Реакции винилирования осуществляются по механизму нуклеофильного присоединения в присутствии катализаторов.

# Реакции замещения

*Терминальные алкины обладают слабыми кислотными свойствами*

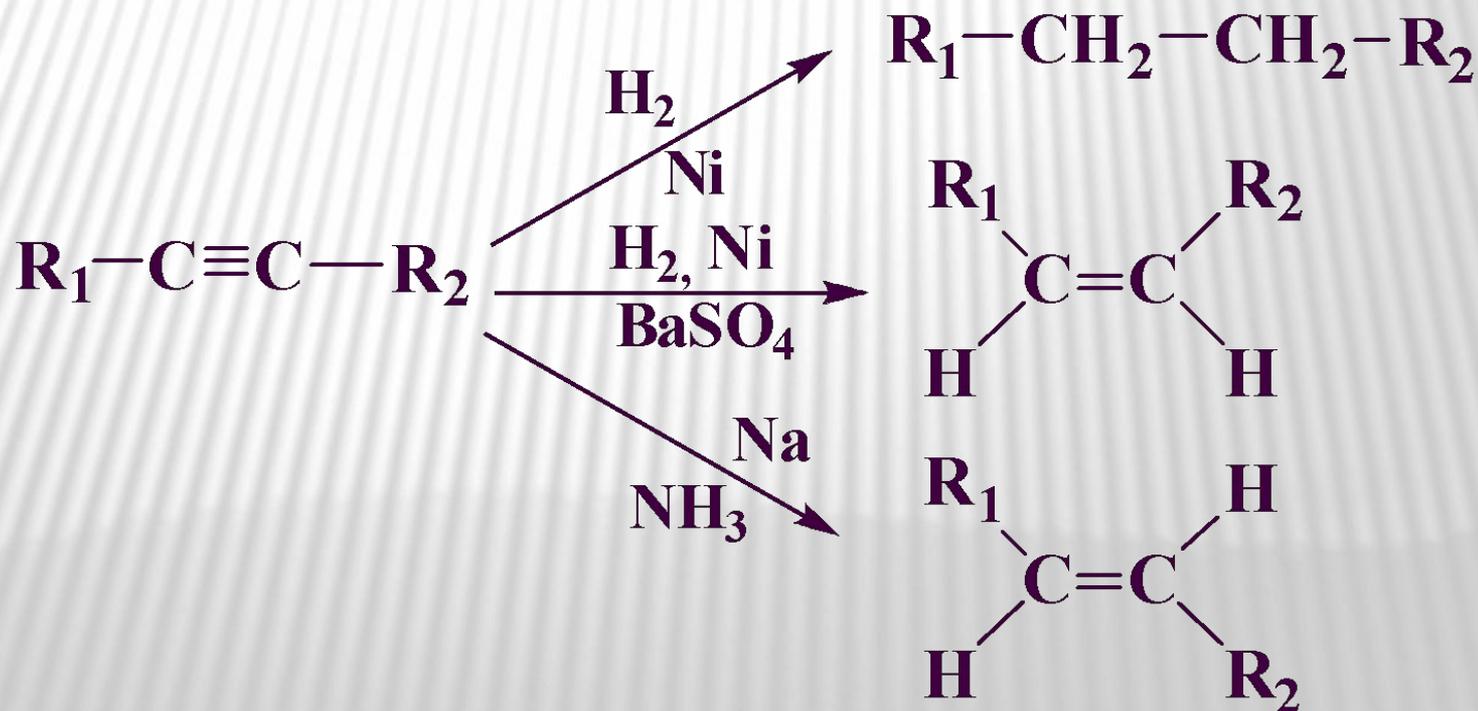


Реакции с комплексными соединениями серебра и меди (I) – качественные реакции на концевую тройную связь !

## Реакции окисления



## Реакции восстановления



## Реакция димеризации

---



## Реакция тримеризации

