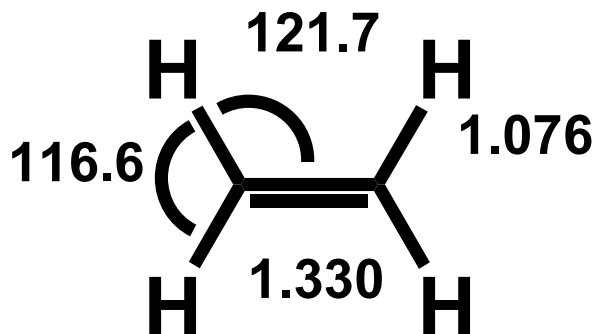


## **6. Алкены.**

- Электронное строение
- Стабильность замещенных алкенов
- Гидрирование
- Свободнорадикальные реакции: аллильное галогенирование
- Электрофильное присоединение –  $Ad_E$
- Устойчивость карбокатионов, региоселективность
- Циклопропанирование, гидроксिलирование, эпоксицирование, озонлиз
- Вакер-процесс и гидроформилирование
- Полимеризация
- Методы синтеза в промышленности и лаборатории

- Электронное строение

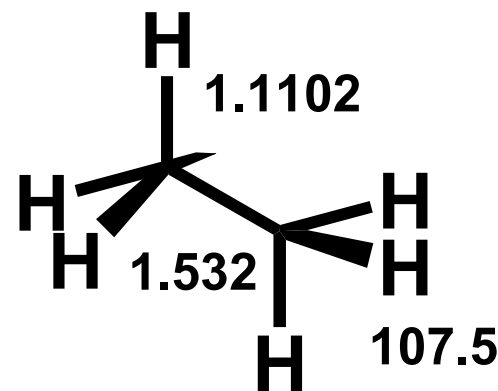
Сравните этилен с этаном:



$$D_{\text{C}=\text{C}} \text{ 146 ккал/моль}$$

$$I_p = 10.51 \text{ эВ}$$

$$A = -1.78 \text{ эВ}$$



$$D_{\text{C}-\text{C}} \text{ 88 ккал/моль}$$

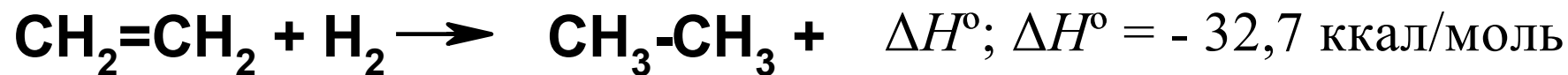
$$I_p = 11.99\text{-}12.70 \text{ эВ}$$

$$A = ???$$

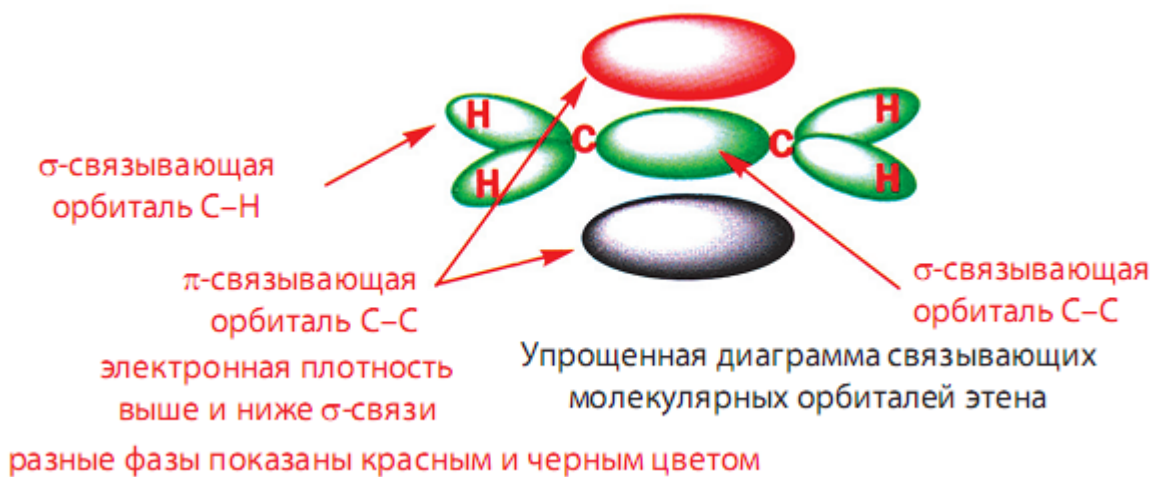
Как следствие,  $\pi$ -связь более реакционноспособна, а ее разрыв должен быть энергетически выгоден....

## • Электронное строение

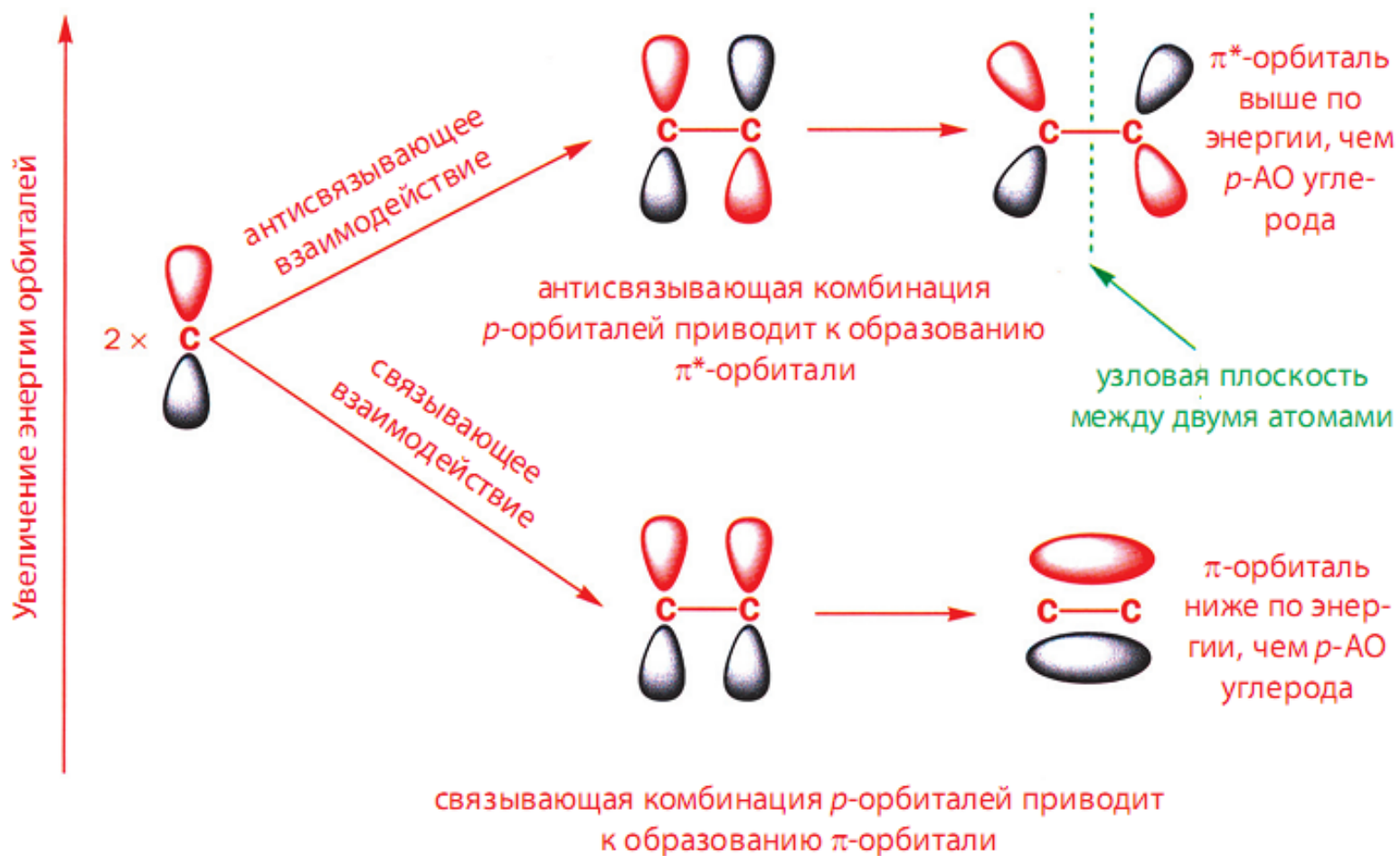
.....как следствие, разрыв  $\pi$ -связи (с образованием двух  $\sigma$ -связей!) действительно энергетически выгоден:



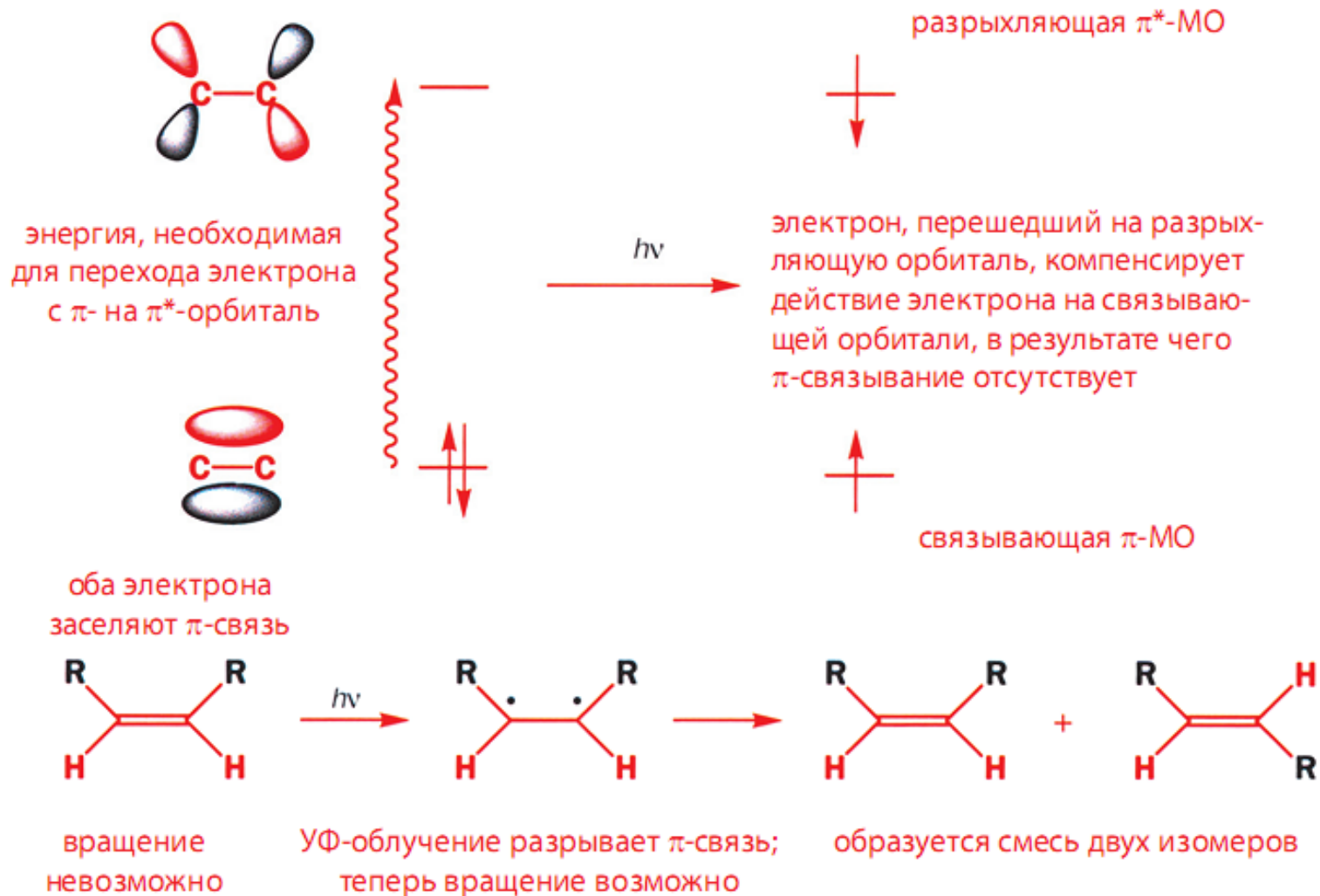
- Электронное строение



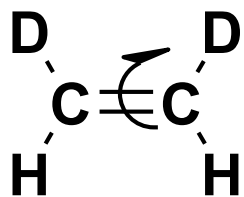
## • Электронное строение



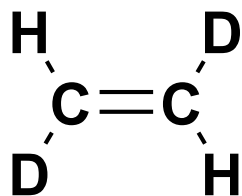
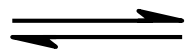
- Электронное строение



- Электронное строение: следствия

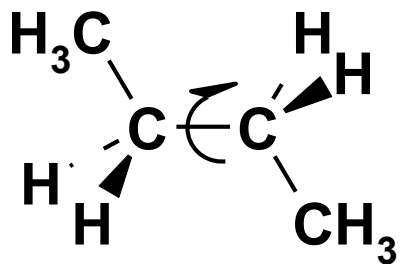


*ò è ñ-*

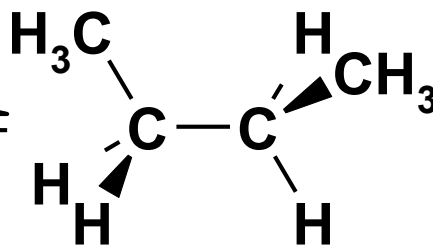
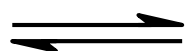


*ò ð à í ñ-*

65 ккал/моль



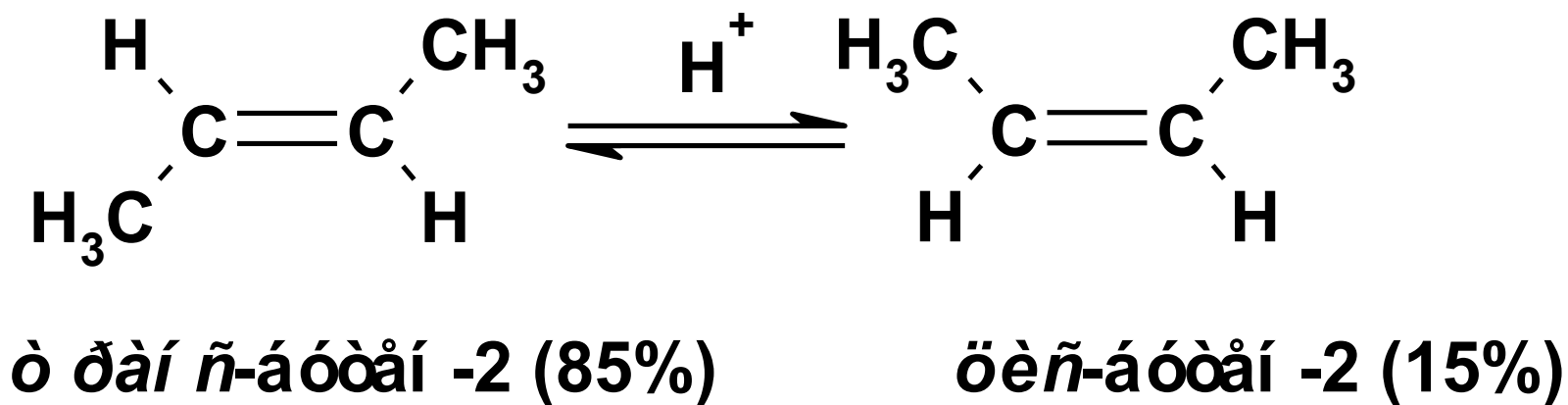
*à í ò è-*



*ã î ø-*

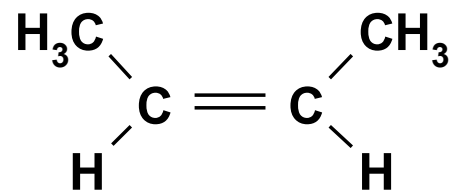
4 ккал/моль

## • Устойчивость изомеров



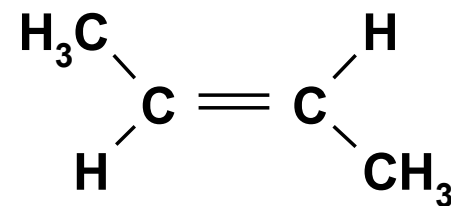
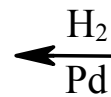
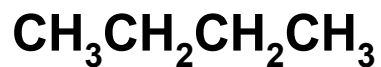
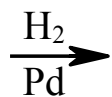


- Устойчивость изомеров



$$\Delta H^\circ = -28,6 \text{ ккал/моль}$$

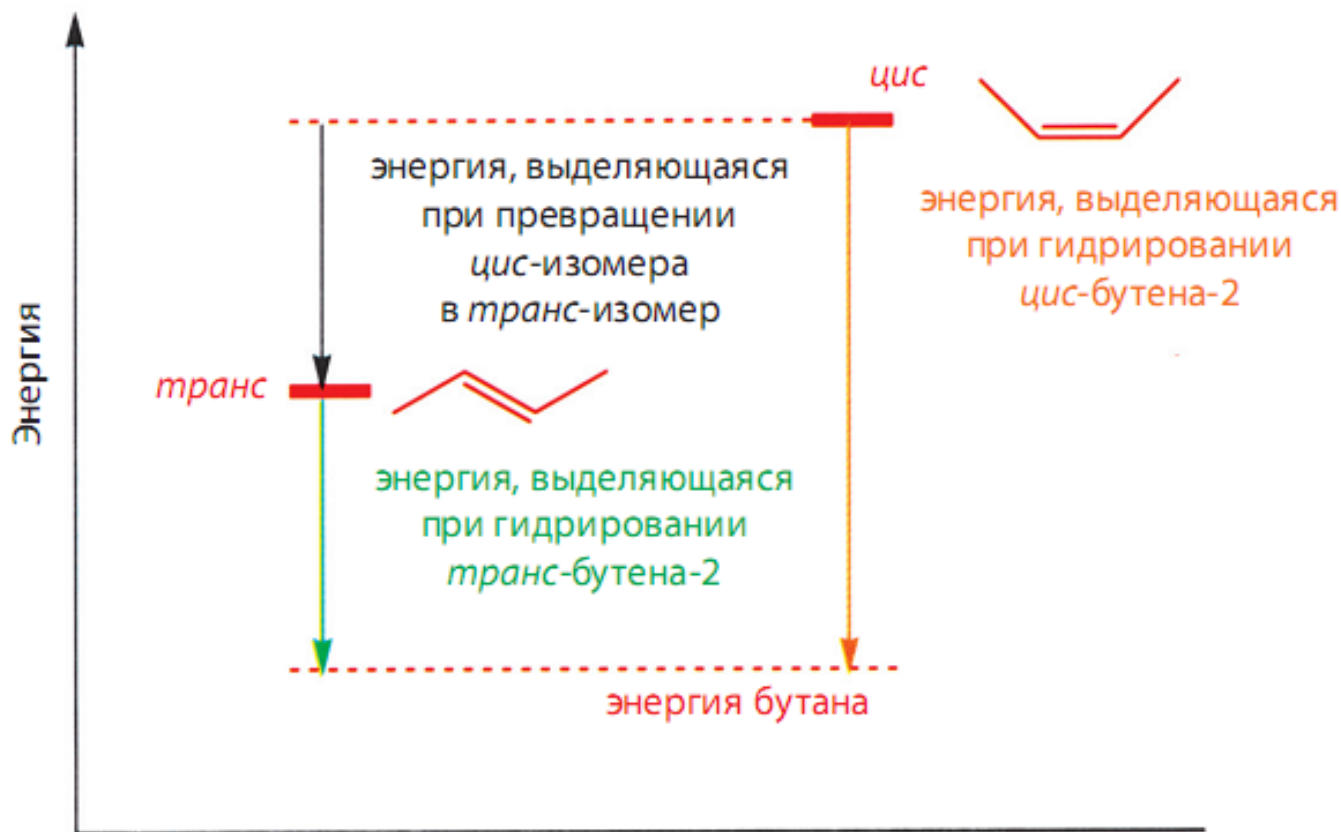
öèñ-áóòáí -2



$$\Delta H^\circ = -27,6 \text{ ккал/моль}$$

í -áóòáí

ò ðáí ñ-áóòáí -2

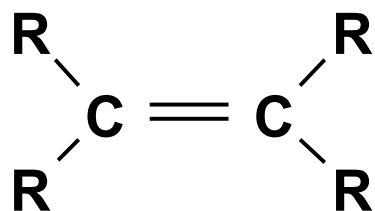


- Теплоты гидрирования

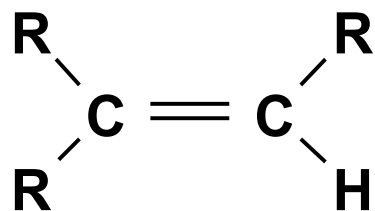
## Теплоты гидрирования циклоалканов

Циклоалкен	- $\Delta H^\circ$ гидрирования, ккал/моль
<i>Цис</i> -циклооктен	23,0
<i>Транс</i> -циклооктен	31,2
<i>Транс</i> -циклононен	26,5
<i>Цис</i> -циклононен	23,6
<i>Цис</i> -циклодецен	20,7
<i>Транс</i> -циклодецен	24,0
<i>Цис</i> -циклоундецен	24,6
<i>Транс</i> -циклоундецен	24,5

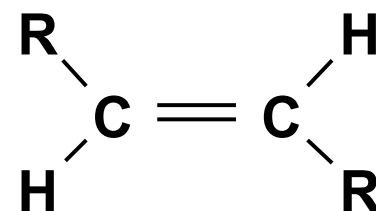
- Устойчивость  
полизамещенных алкенов



&gt;



&gt;

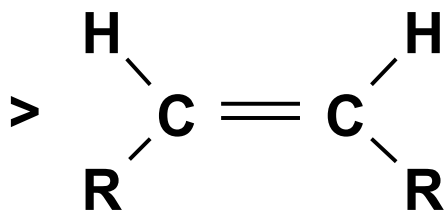


&gt;

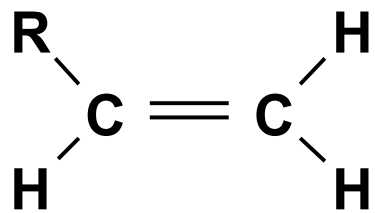
ооооаааааа аааааааааа

ооооаааааа аааааааааа

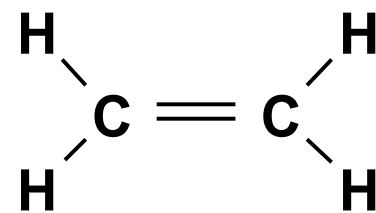
ооооаааааа аааааааааа



&gt;



&gt;



ооооаааааа аааааааааа

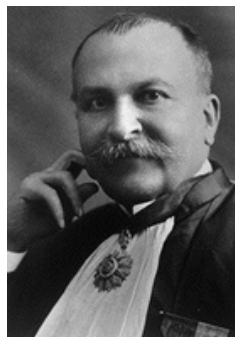
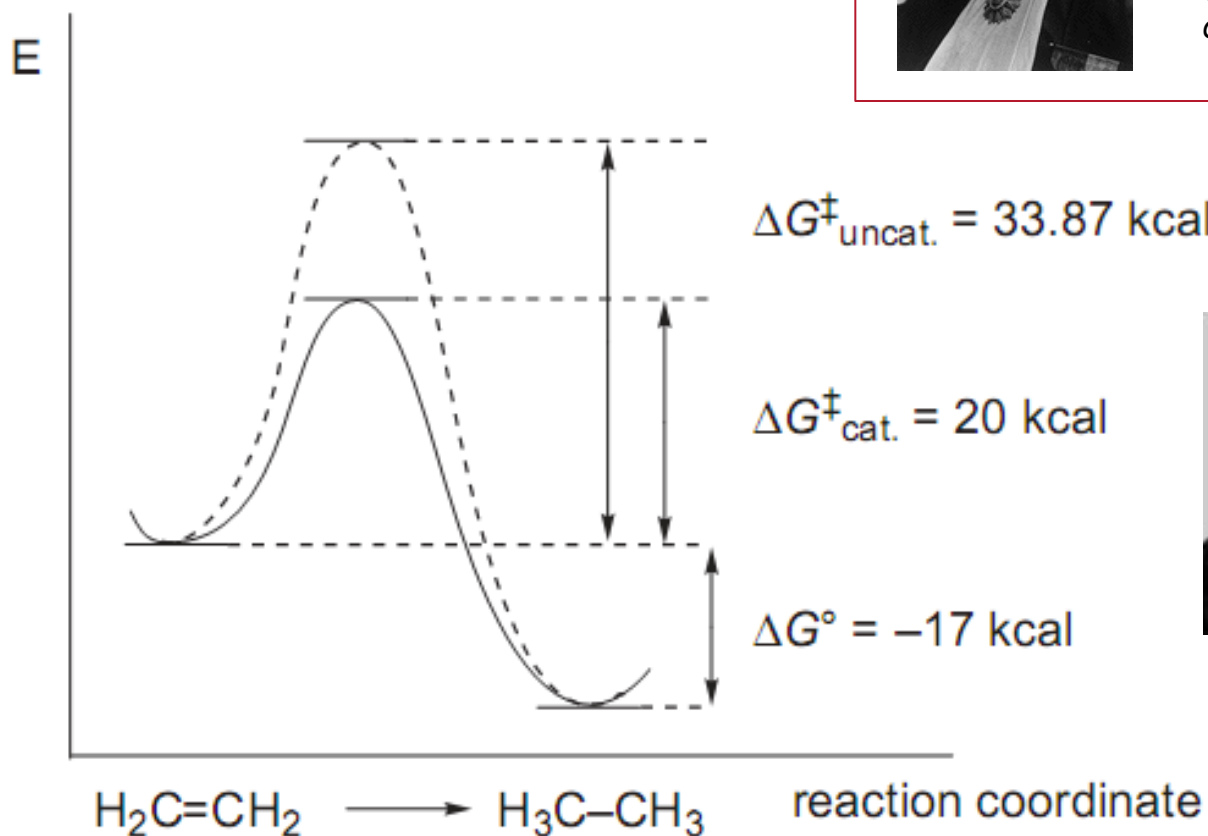
ооооаааааа аааааааааа

ооооаааааа

- Гидрирование алкенов

Метод получения алканов (см. предыдущую лекцию)

Гетерогенный и гомогенный катализ



**1912** Поль Сабатье (1854-1947)  
*«За метод гидрогенизации органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов, который резко стимулировал развитие органической химии»*



1912

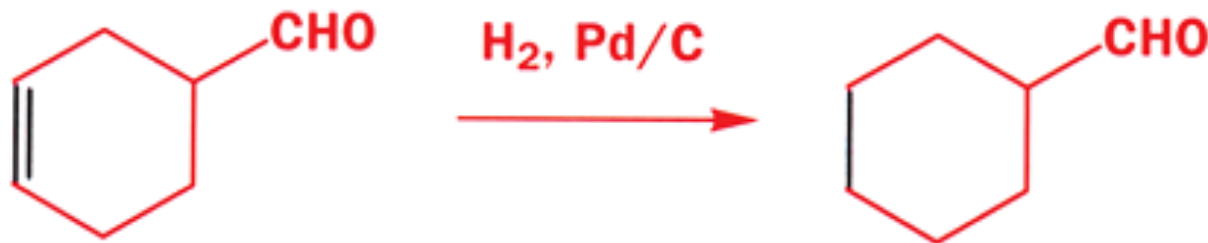


**ИПАТЬЕВ,**  
**Владимир**  
**Николаевич**

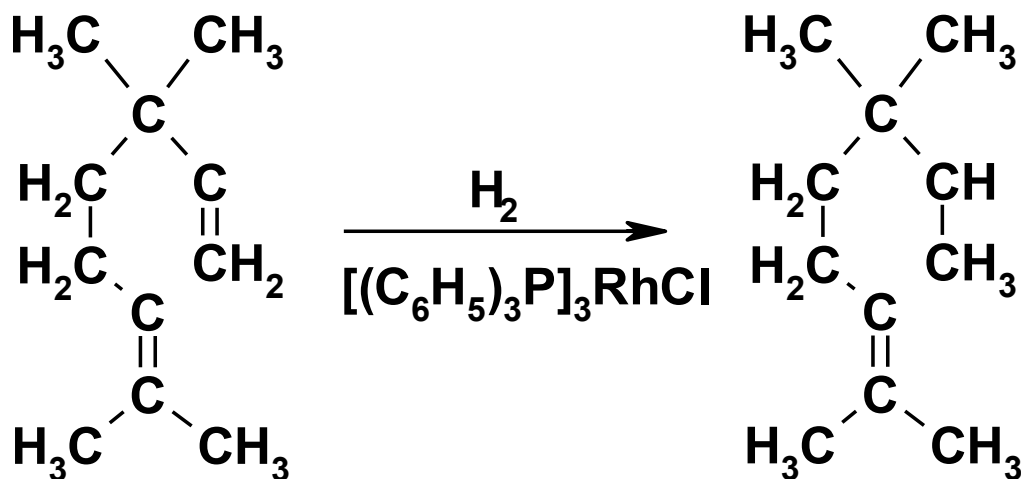
21 ноября 1867 г. – 29  
 ноября 1952 г.

- Гидрирование алкенов

При гетерогенном катализе не затрагиваются многие функциональные группы, например:

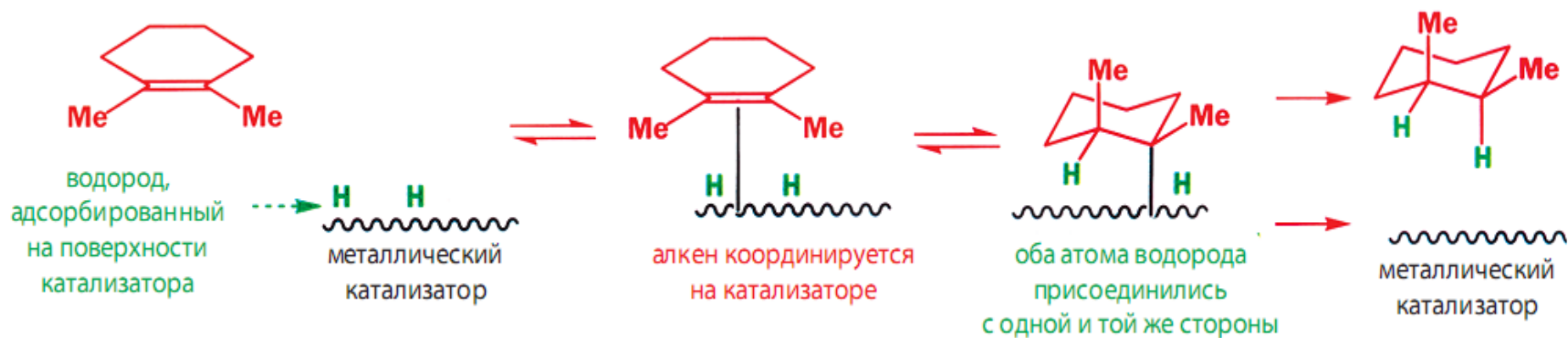
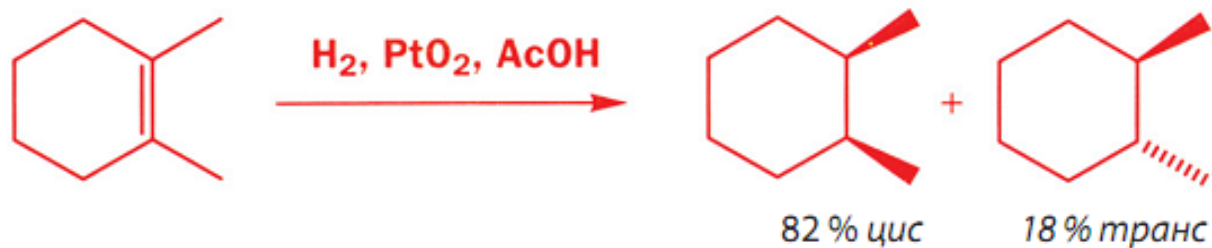


При гомогенном катализе можно селективно гидрировать разные двойные связи, например:



- Гидрирование алкенов

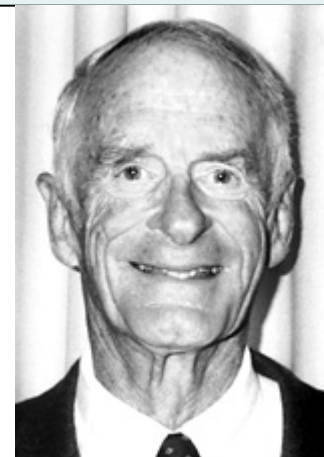
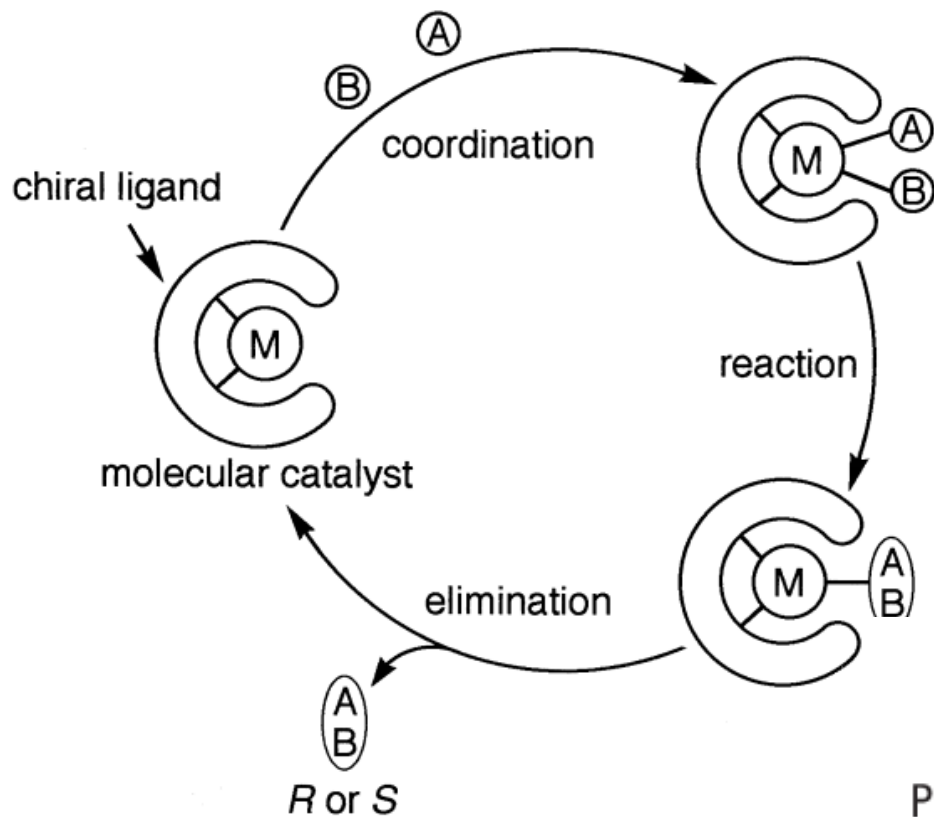
## Стереохимия и механизм гетерогенного процесса



- Гидрирование алкенов: применение



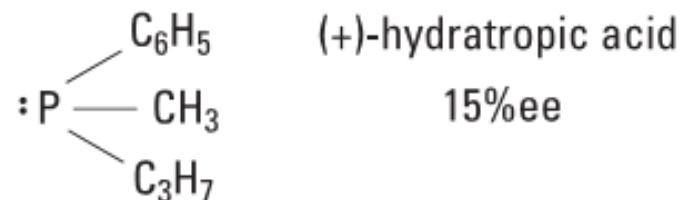
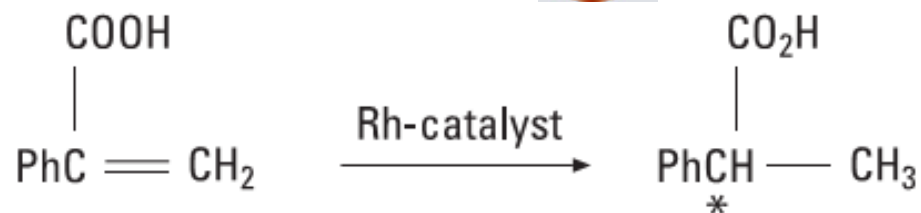
- Гидрирование алкенов: асимметрическое



William S. Knowles



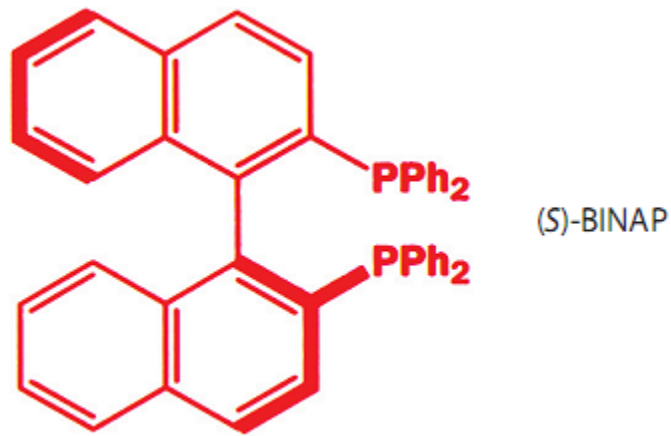
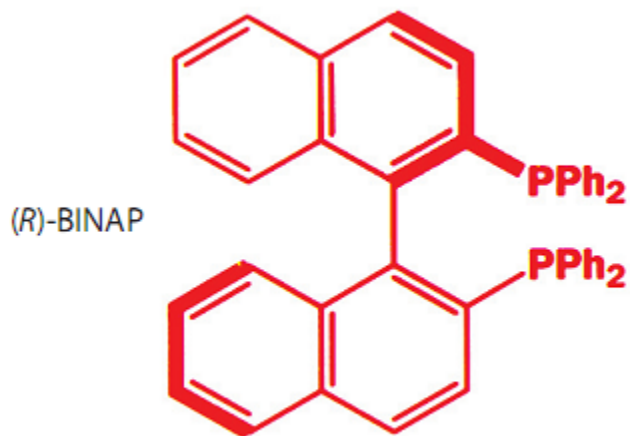
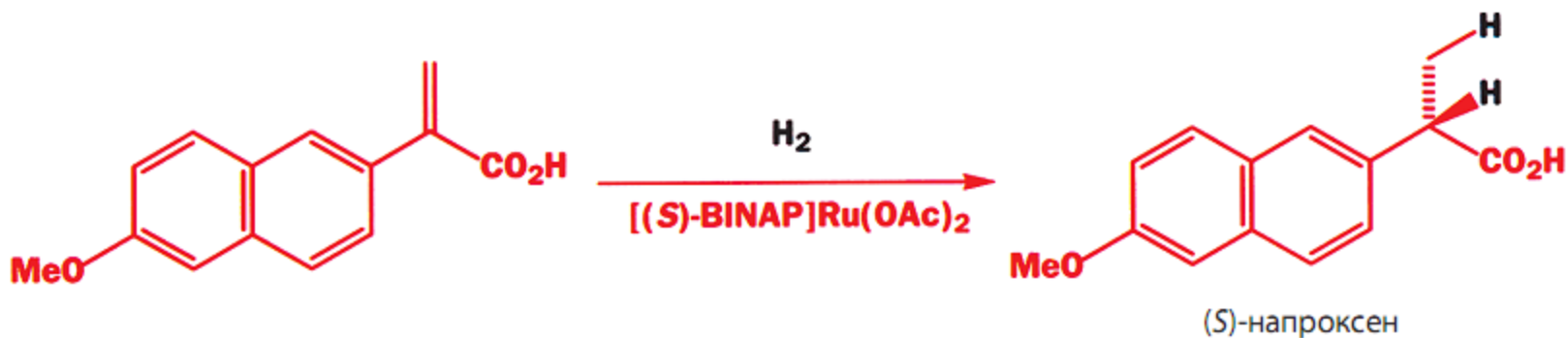
2001



$(-)$ -methylpropylphenylphosphine, 69%ee



- Гидрирование алкенов:  
асимметрическое

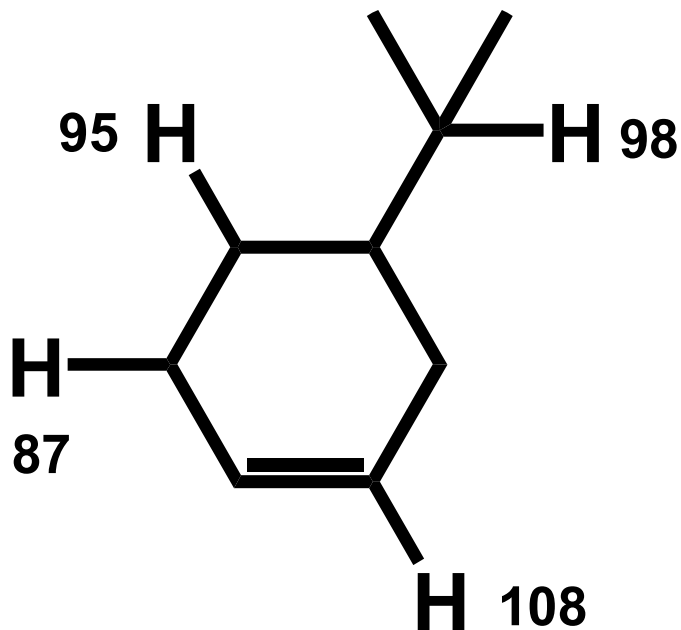


Ryoji  
Noyori



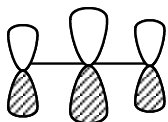
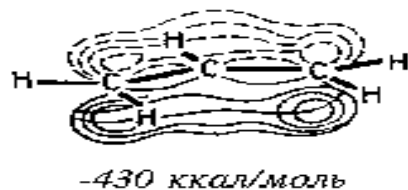
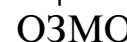
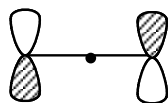
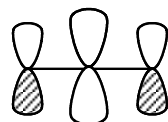
2001

- Радикальное замещение



Энергии четырех видов С-Н-связей

- Аллильная система; другие системы, подобные аллильной



Карбоксилаты  $[\text{RCOO}]^-$     Нитросоединения  $\text{RNO}_2$ ;

Амиды  $\text{RCONR}'_2$     Еноляты  $[\text{R-COCHR}]^-$

Енамины, гидразоны, оксимы.... **Еще примеры???**

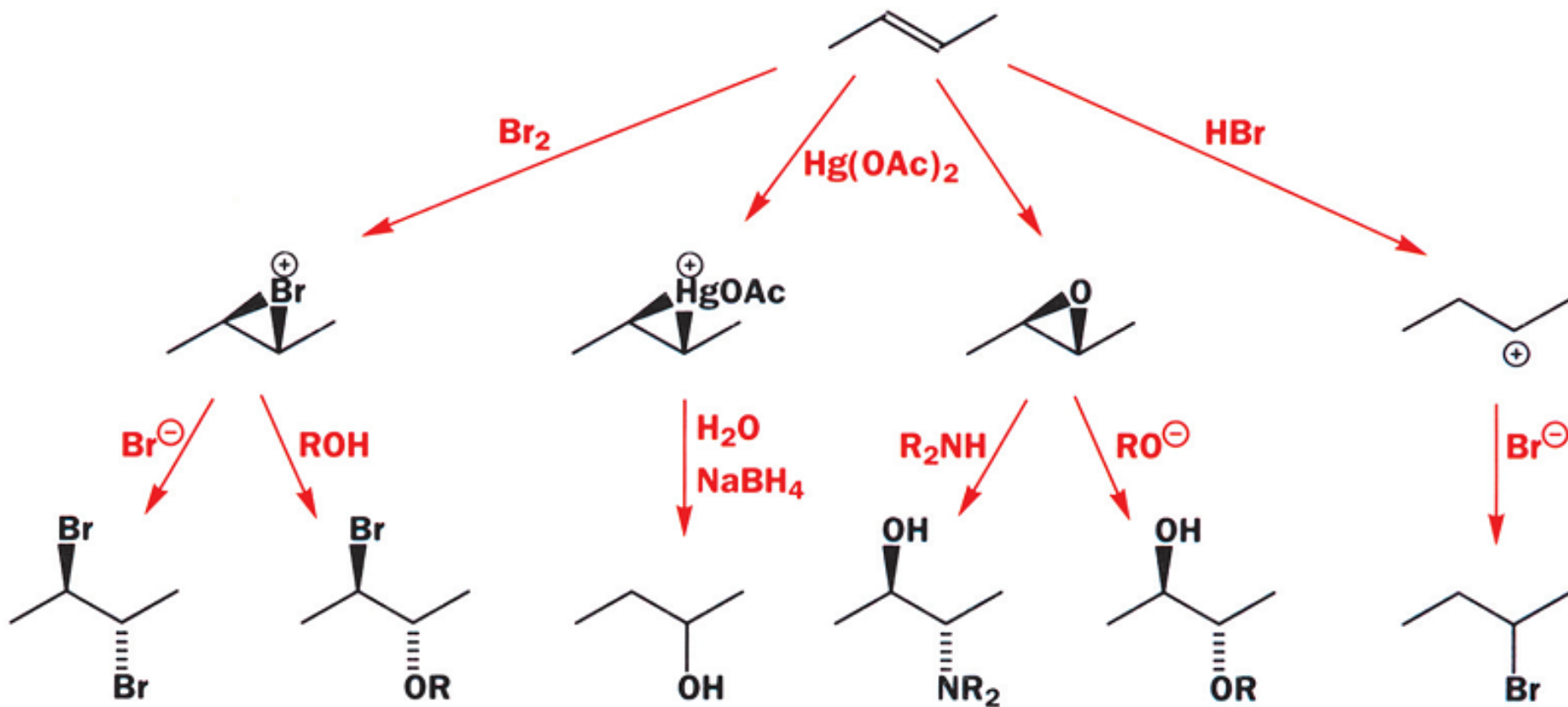
## • Радикальное замещение



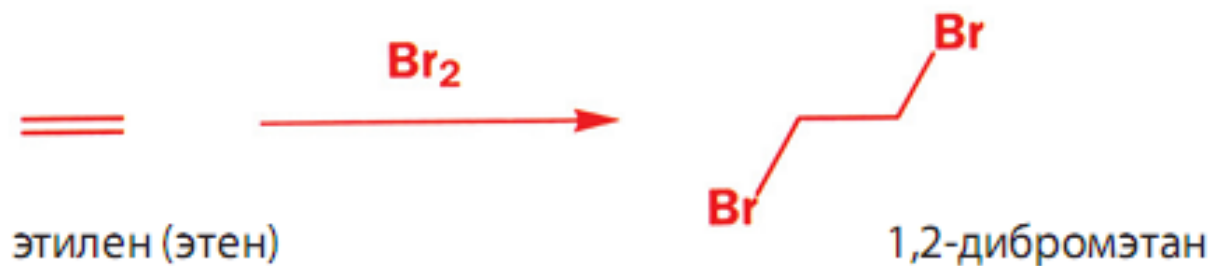
Рост цепи



- Электrophильное присоединение:  
AdE-реакции



- Электрофильное присоединение:  
бромирование



Электрофильное присоединение брома к этилену

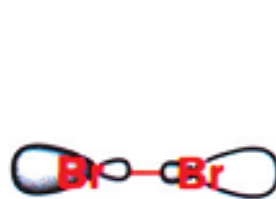
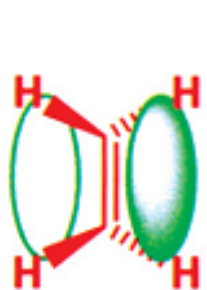


- Электрофильное присоединение: бромирование

Электрофильная атака  $\text{Br}_2$  на этилен

связывающее взаимодействие

ВЗМО = заполненная  $\pi$ -орбиталь



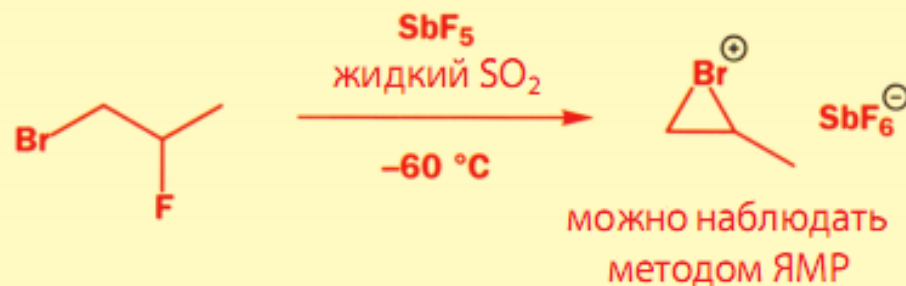
НСМО = свободная  $\sigma^*$ -орбиталь



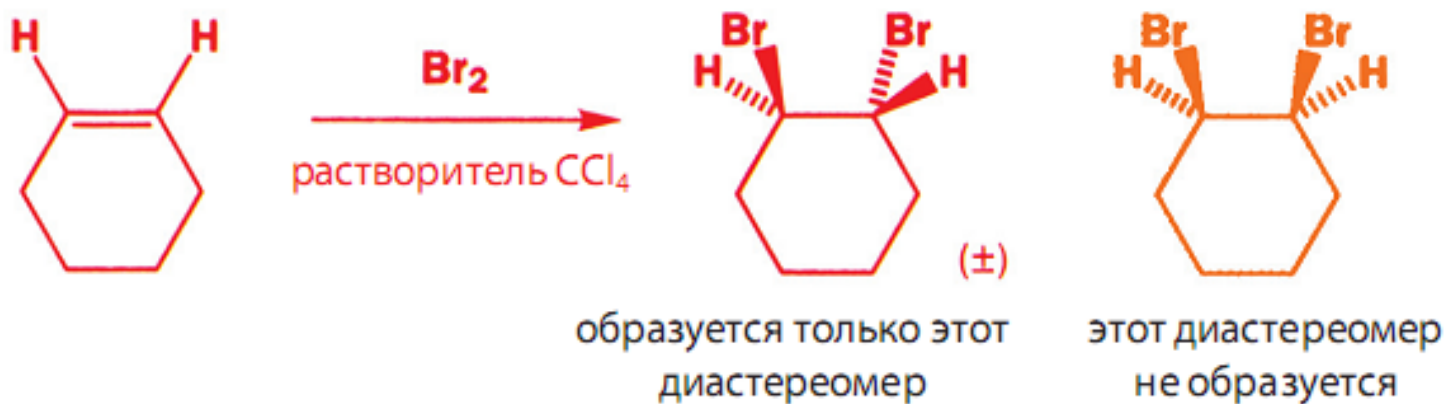
бромониевый ион



СПЕКТР ?

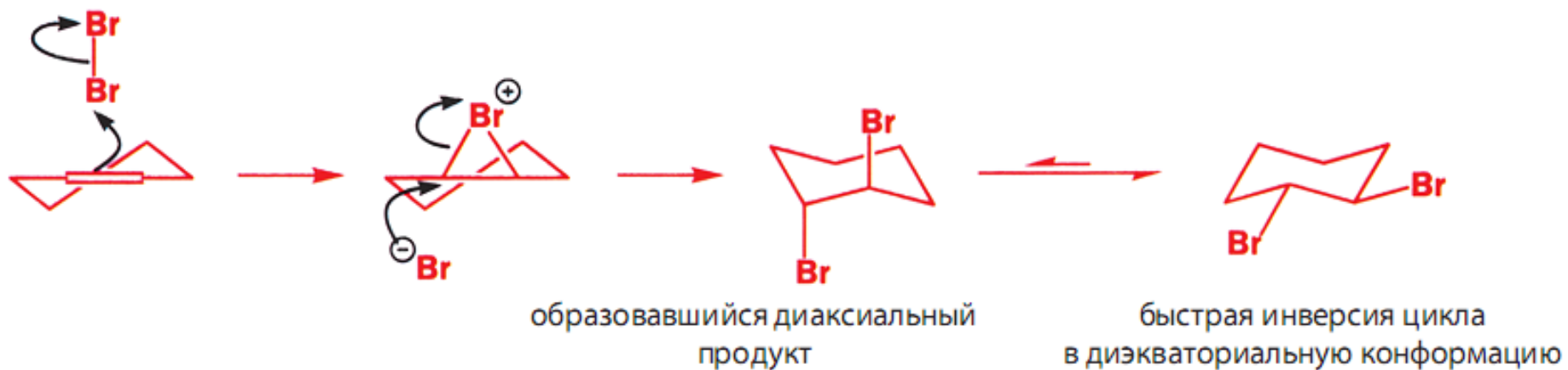
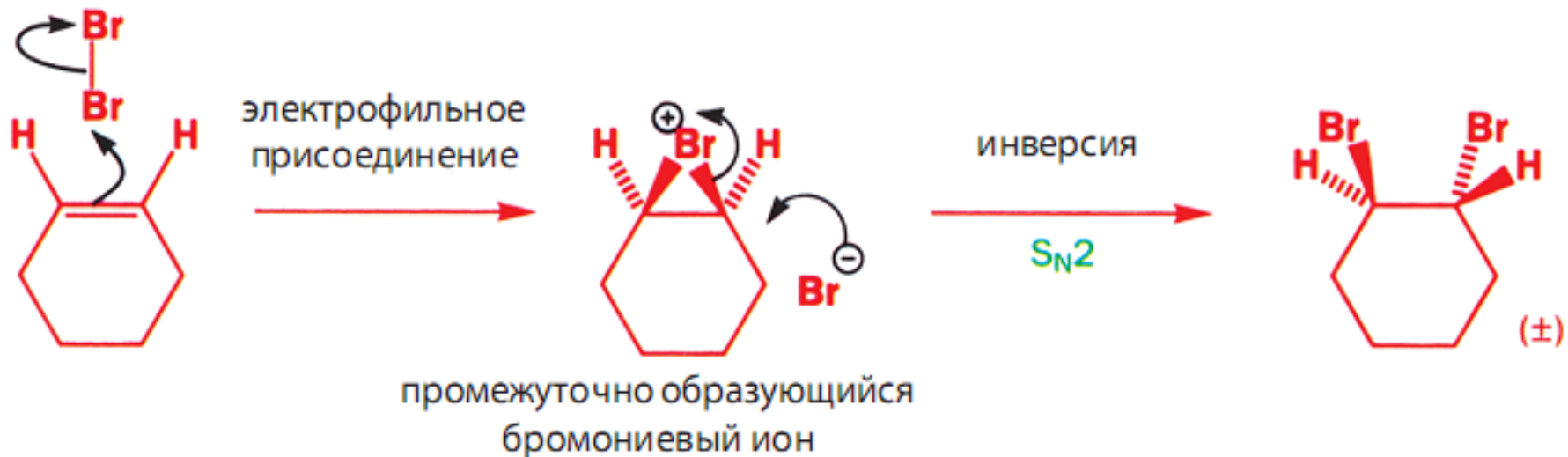


- Электрофильное присоединение:  
стереохимия

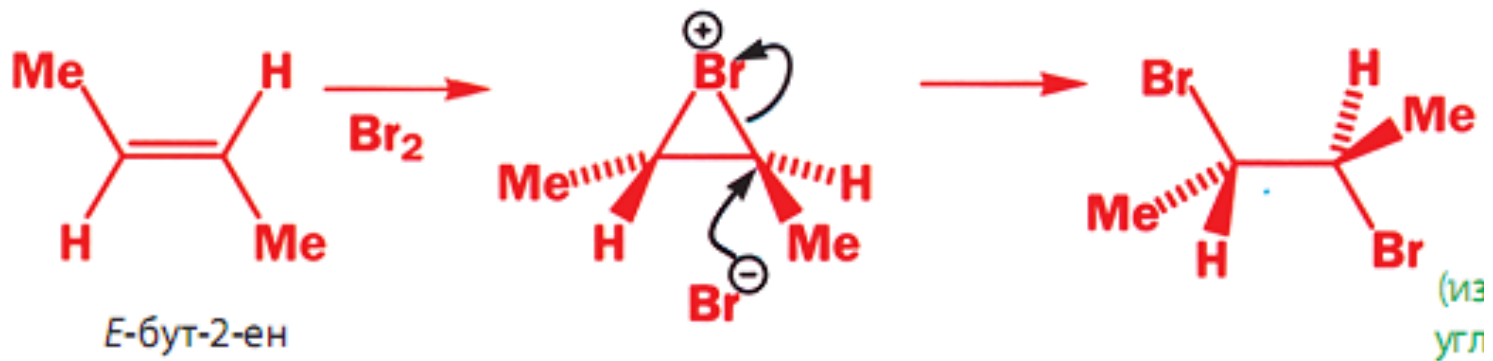
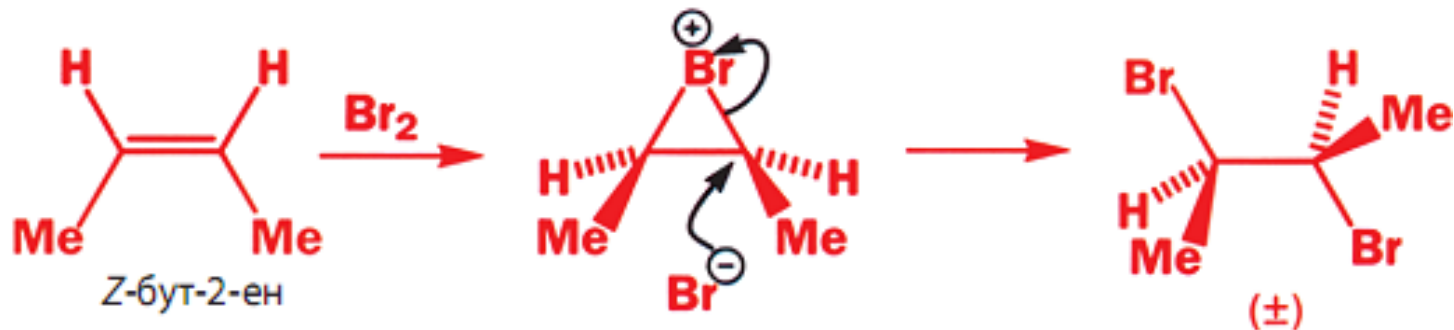




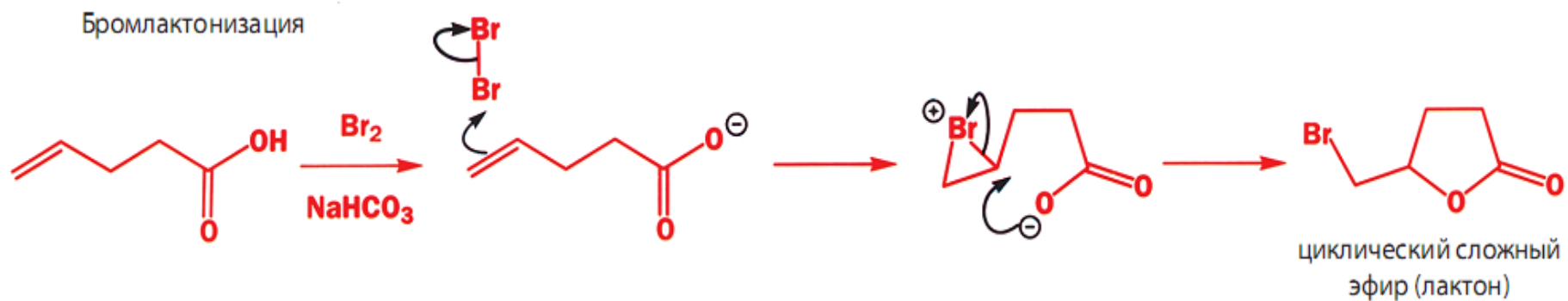
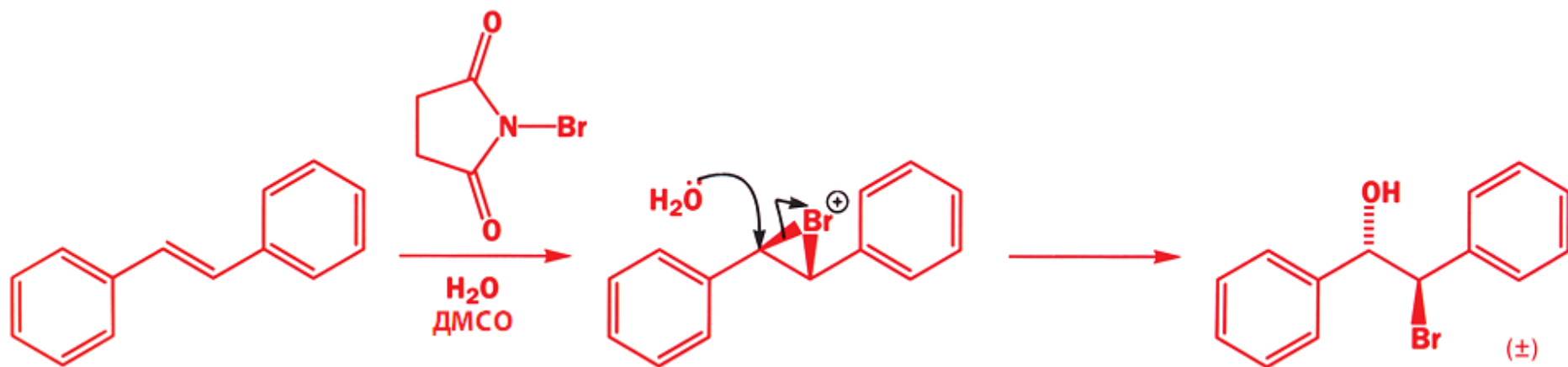
- Электрофильное присоединение:  
стереохимия



- Электрофильное присоединение:  
стереохимия

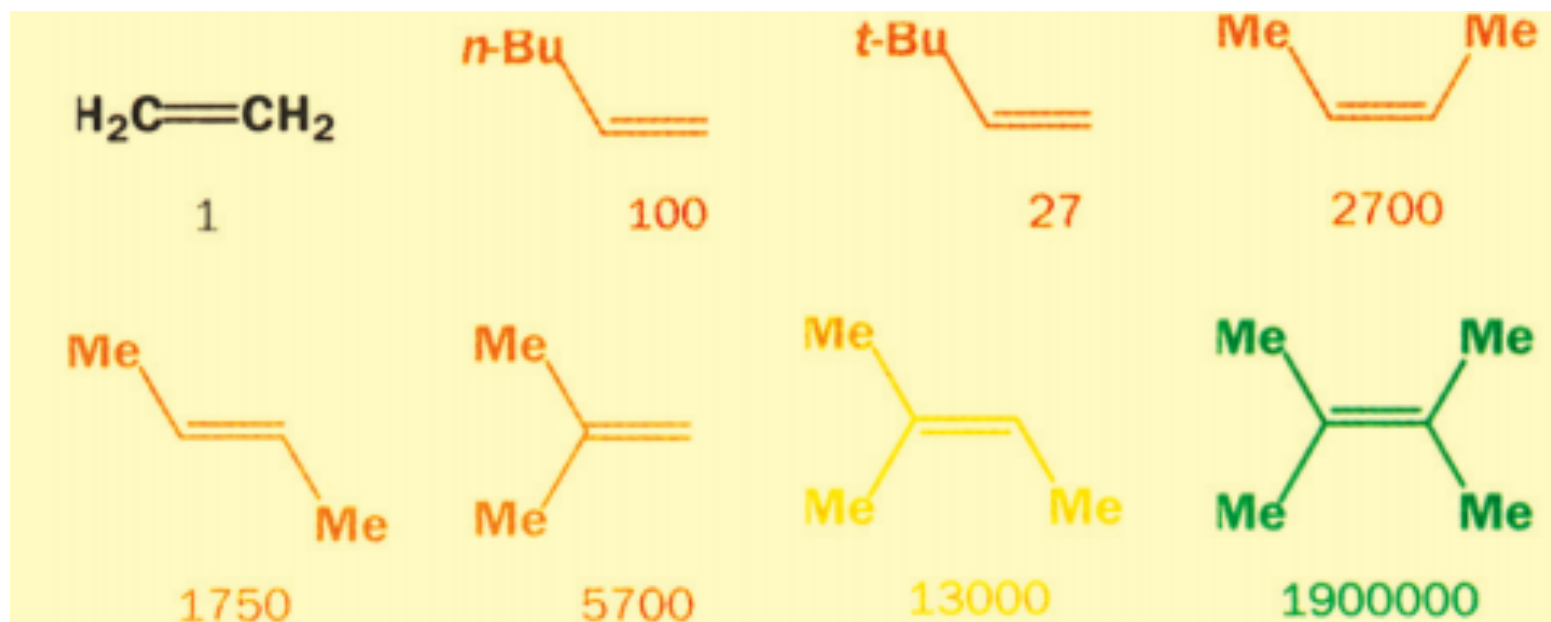


- Электрофильное присоединение:  
сопряженное присоединение



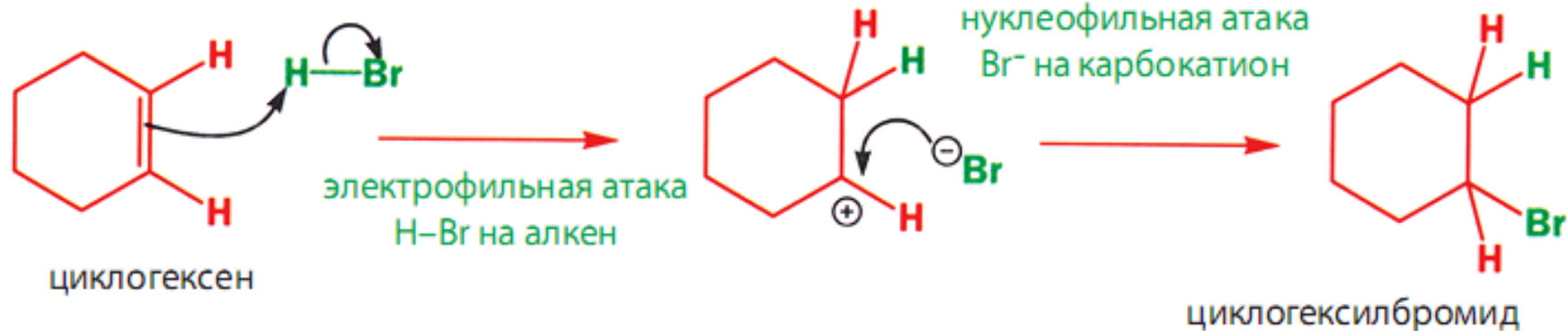
- Электрофильное присоединение:  
сопряженное присоединение

Относительные скорости реакций алкенов с бромом в метаноле



- Электрофильное присоединение: гидробромирование

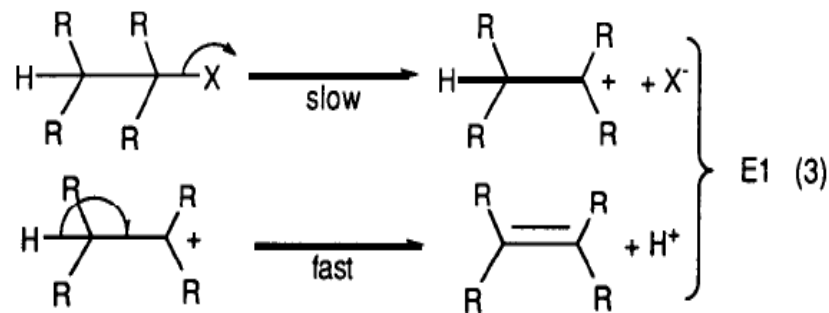
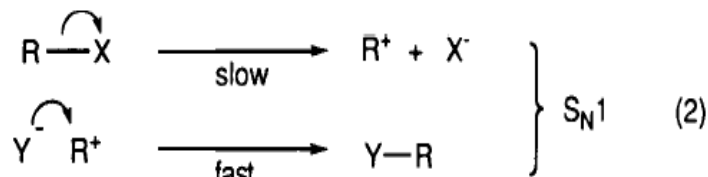
Электрофильное присоединение HBr к циклогексену



- Электрофильное присоединение: карбокатионы

Карбокатионы образуются:

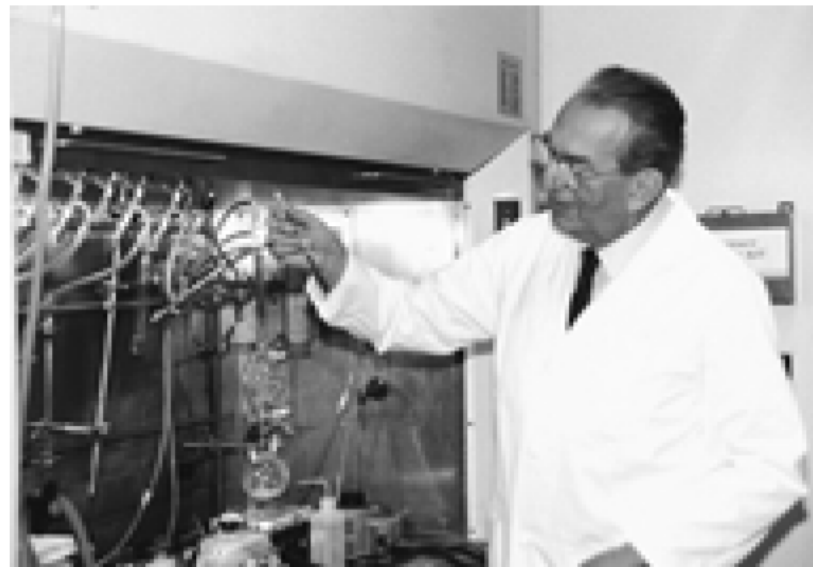
1. При действии электрофильных реагентов (протонных кислот) на органические соединения
2. При гетеролитическом разрыве связей
3. При разложении катионов диазония
4. При перегруппировках карбокатионов



«for his contribution to  
carbocation chemistry»



1994



- Электрофильное присоединение:  
карбокатионы - строение

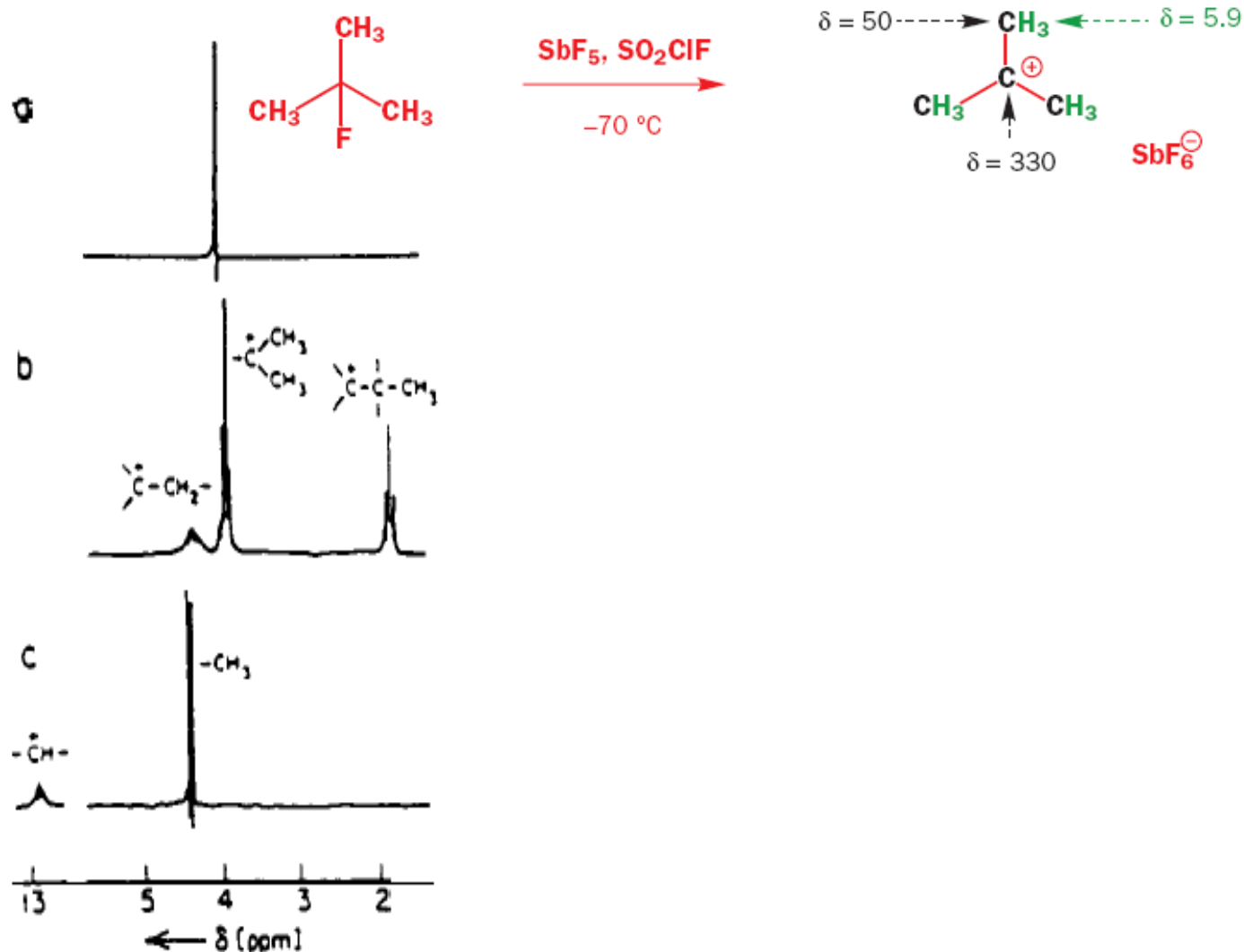
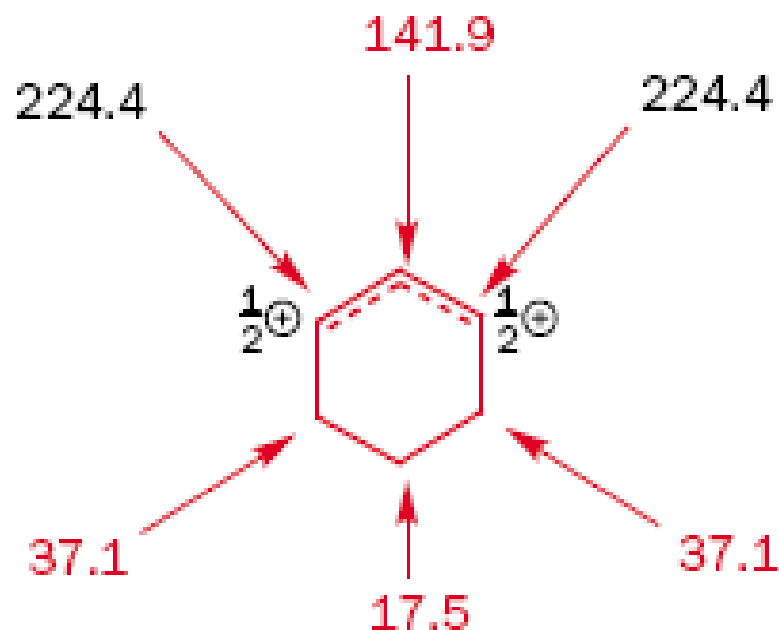
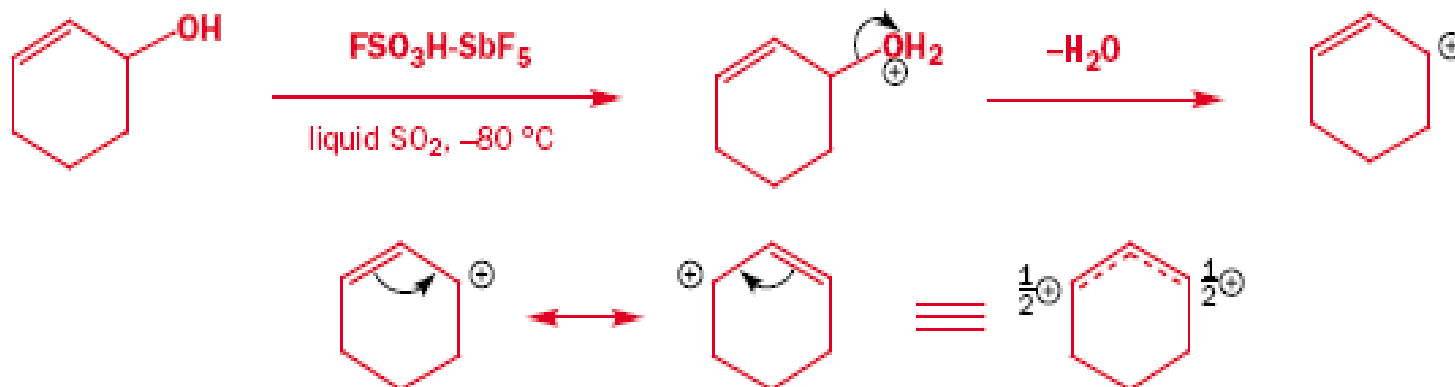


Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectra of: a) the *tert*-butyl cation [trimethylcarbenium ion,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ]; b) the *tert*-amyl cation [dimethylethylcarbenium ion,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}+\text{C}_2\text{H}_5$ ]; c) the isopropyl cation [dimethylcarbenium ion,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{H}$ ]. (60 MHz, in  $\text{SbF}_5:\text{SO}_2\text{ClF}$  solution,  $-60^\circ\text{C}$ ).

- Электрофильное присоединение:  
карбокатионы - строение

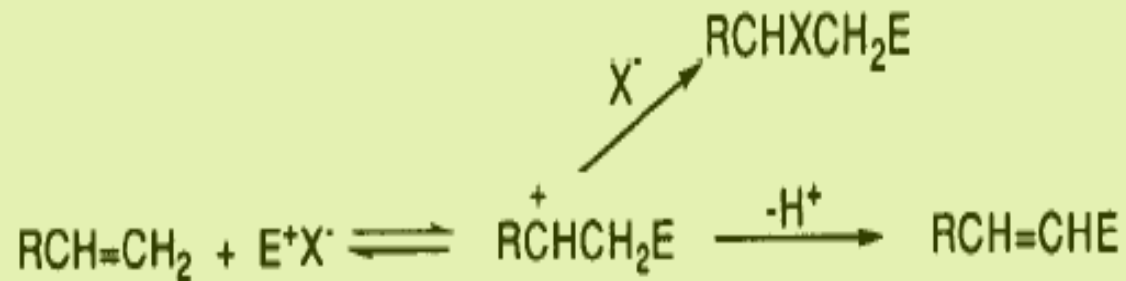




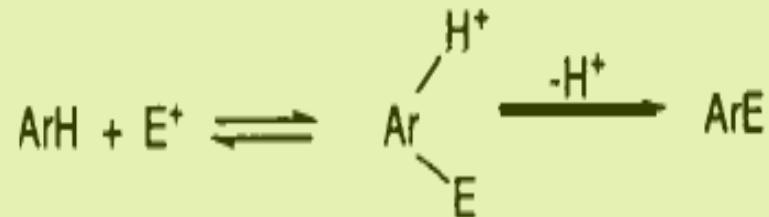
- Карбокатионы: определения

Карбокатионы играют важную роль как интермедиаты множества гетеролитических реакций:

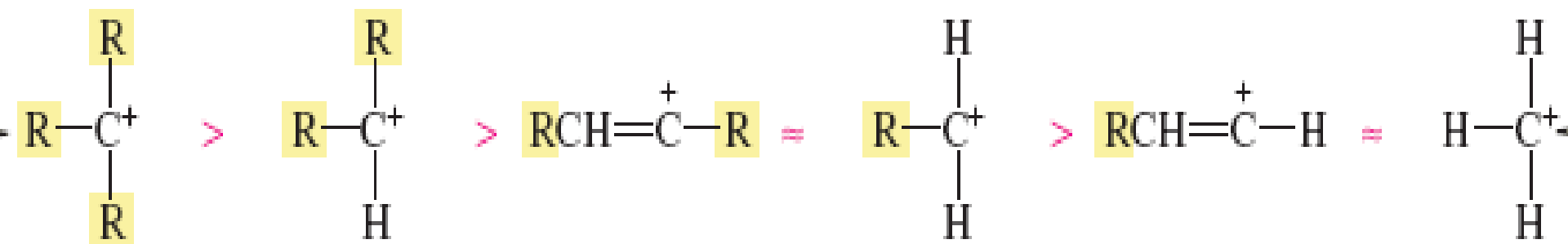
- Электрофильное замещение в ароматическом ряду
- Электрофильное присоединение
- Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду
- Молекулярные перегруппировки
- Катионная полимеризация
- Каталитический крекинг



$\text{E}^+ = \text{H}^+, \text{R}^+, \text{NO}_2^+, \text{Hal}^+$  etc.

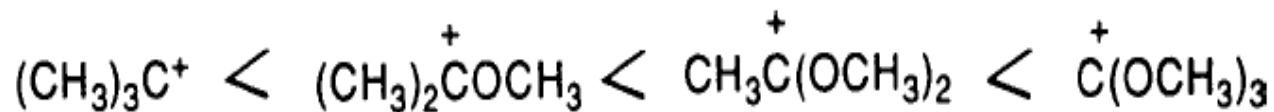
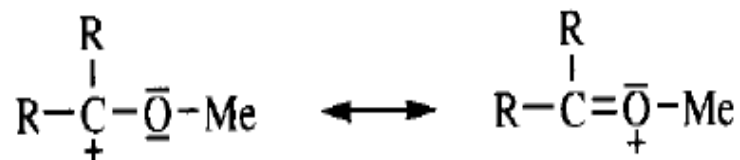
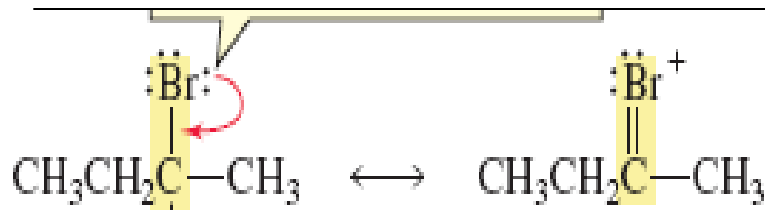
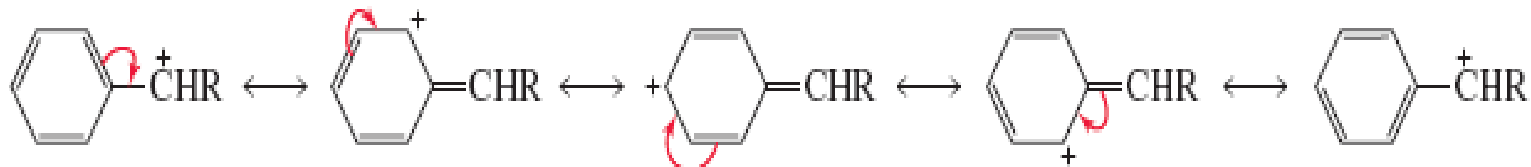


- Электрофильное присоединение:  
стабильность карбокатионов



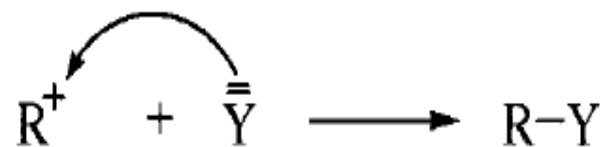
- Карбокатионы: устойчивость

Увеличивают устойчивость – соседние алкильные группы, гетероатомы, π-системы

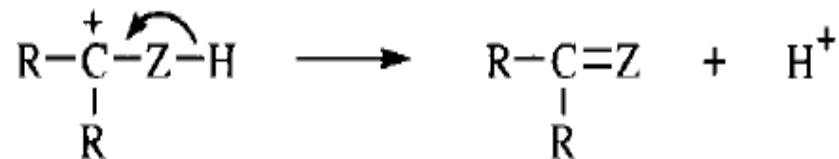


- Карбокатионы: реакции

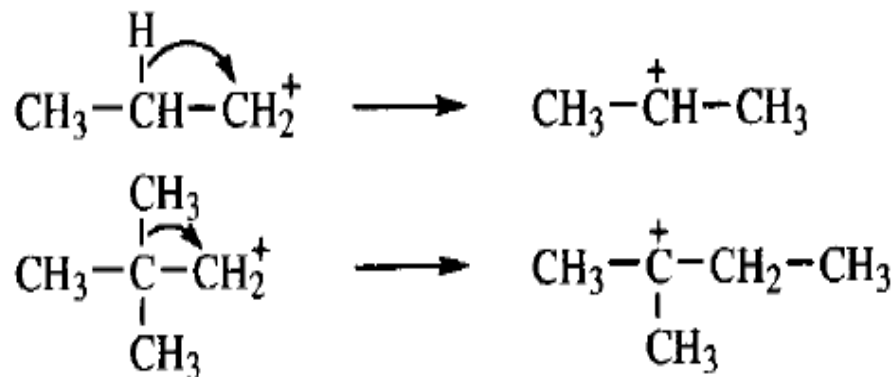
1. Взаимодействие с нуклеофилом (кислота-основание Льюиса). Реакция очень быстрая,  $k_s = 3.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$  (для третичных карбокатионов)



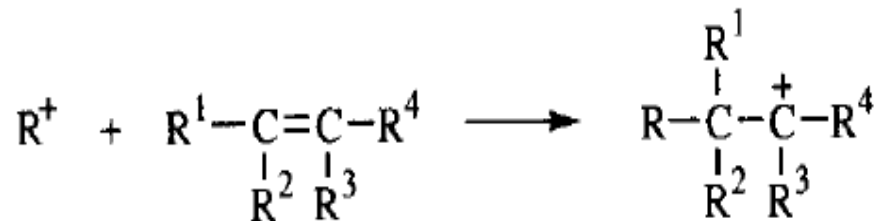
2. Потеря протона (или другой положительно заряженной частицы)



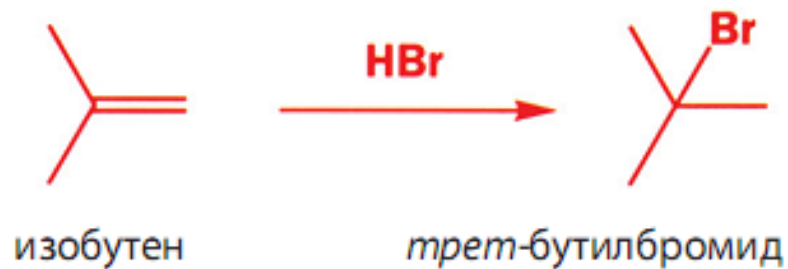
### 3. Перегруппировки (положительный заряд сохраняется)



### 4. Присоединение к $\pi$ -системе (катионная полимеризация, $S_EAr$ )

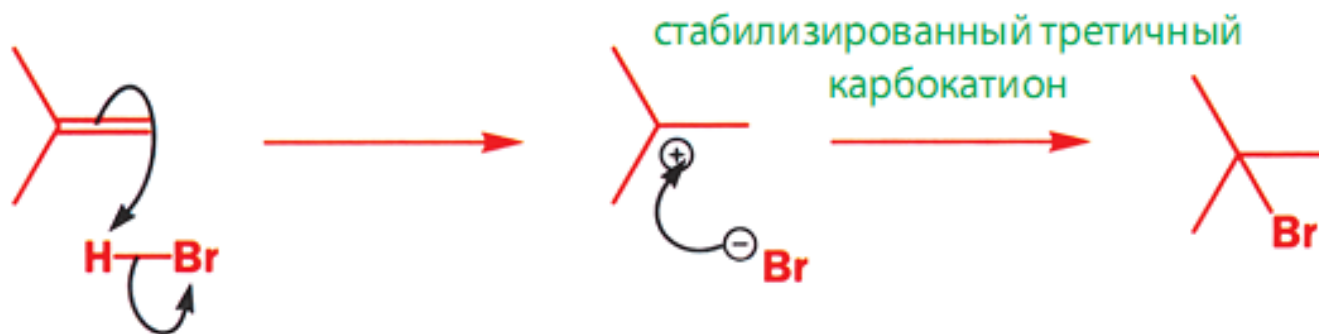
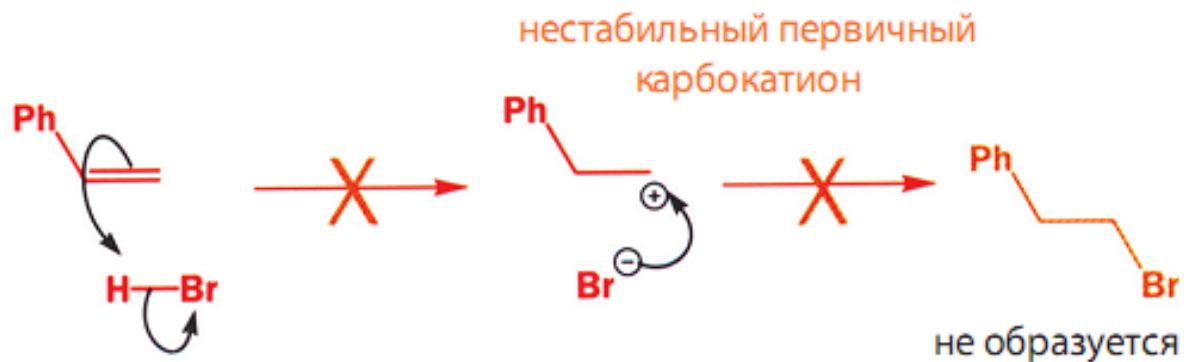
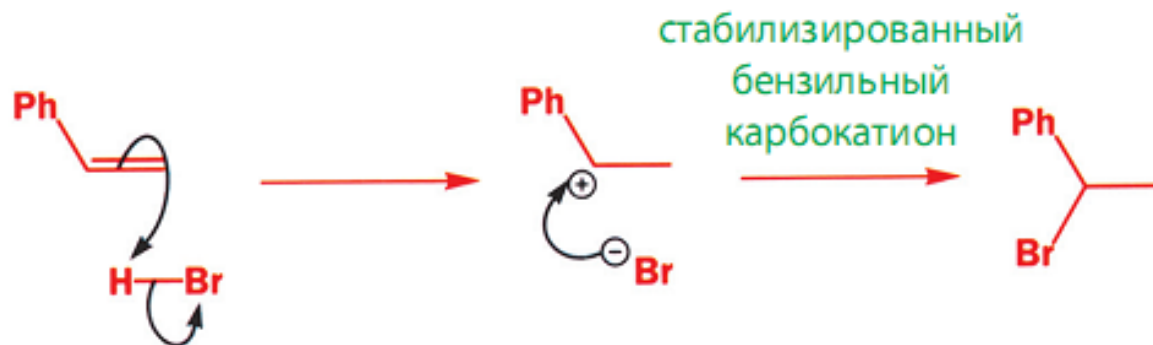


- Электрофильное присоединение:  
правило Марковникова (1870)



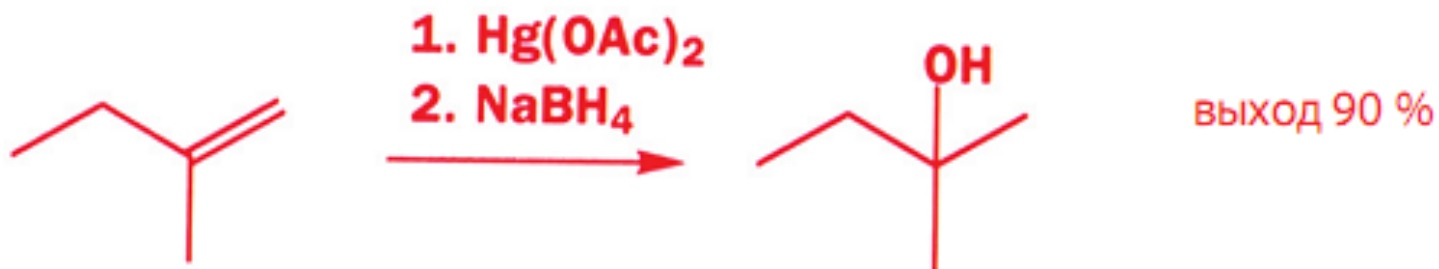
**Марковников  
Владимир  
Васильевич  
(1837-1904)**

- Электрофильное присоединение:  
правило Марковникова



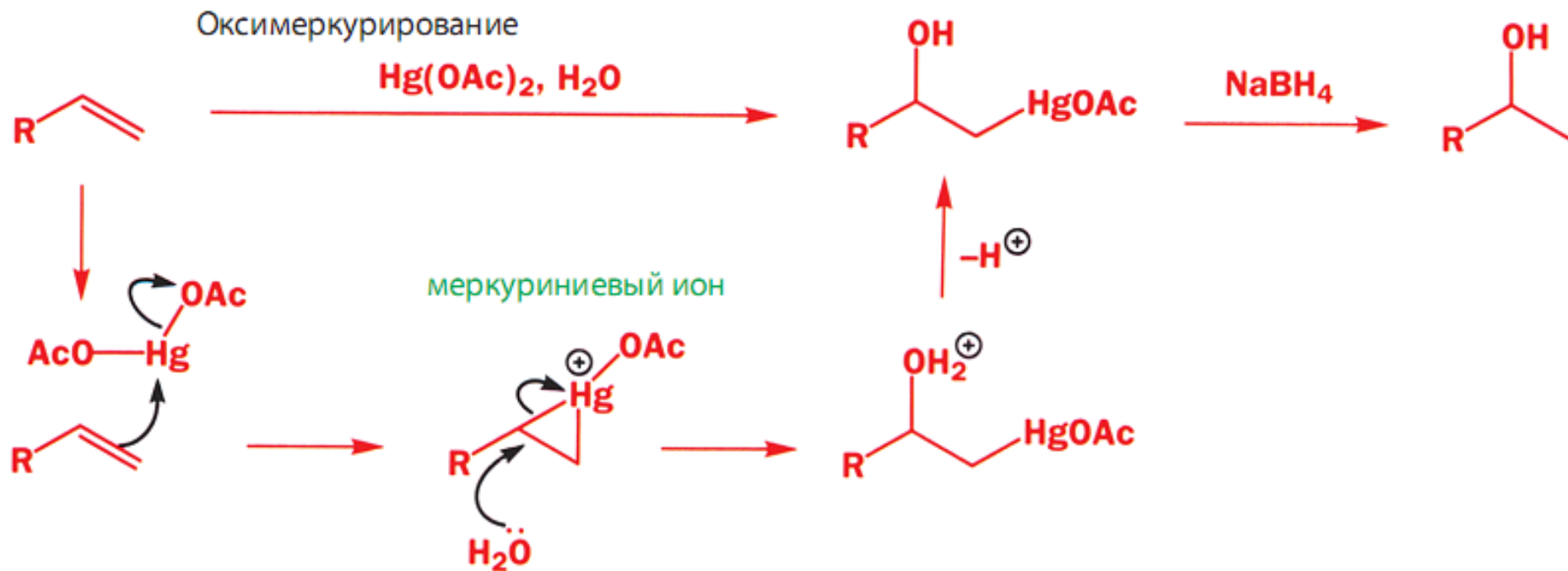
- Электрофильное присоединение:  
получение спиртов

Катализируемая кислотой гидратация алкенов

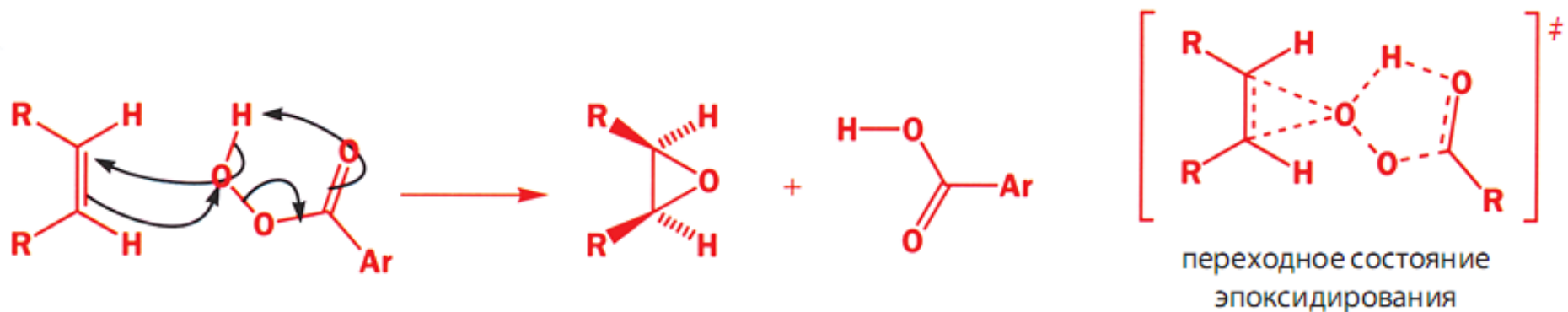
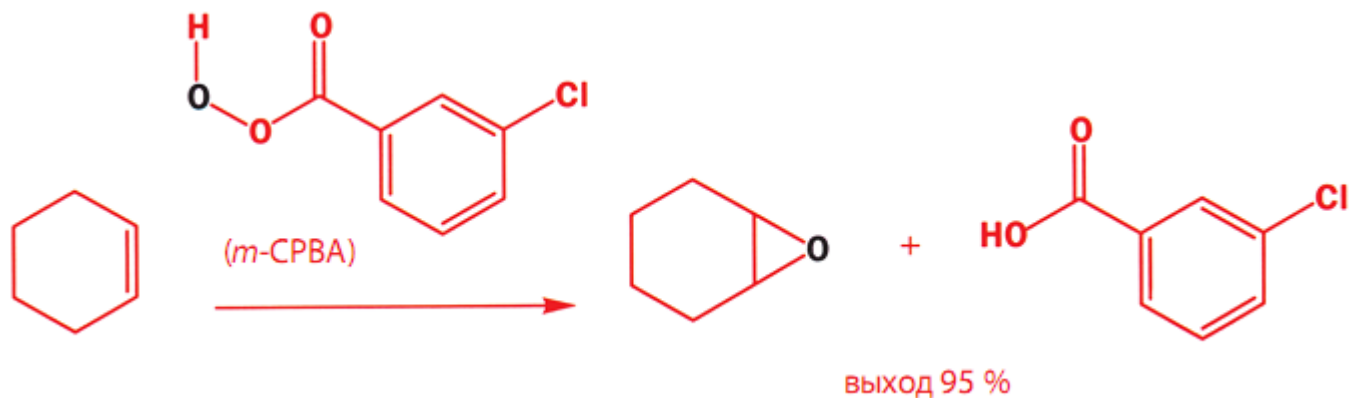




- Электрофильное присоединение: оксимеркурирование

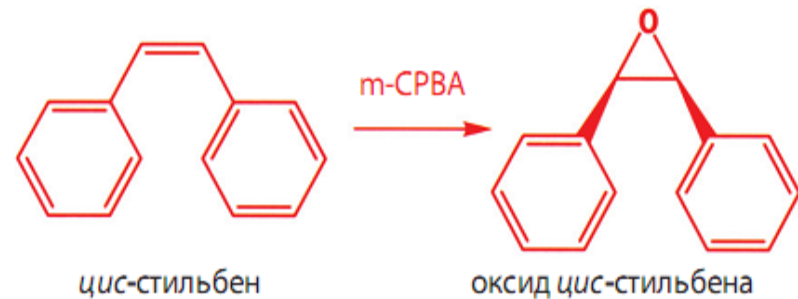
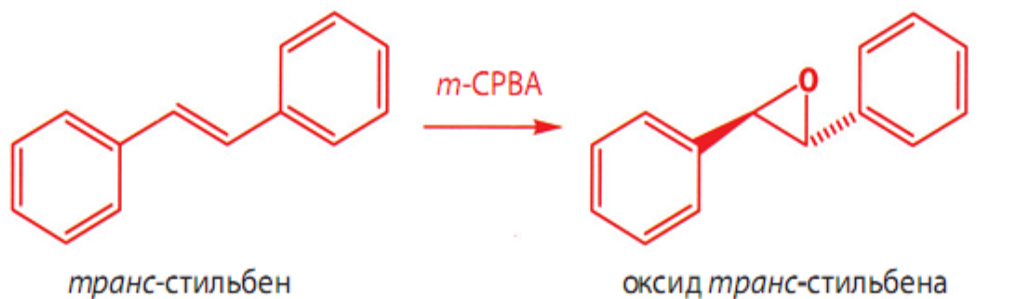


- Синхронное присоединение:  
эпоксидование (Прилежаев, 1909)

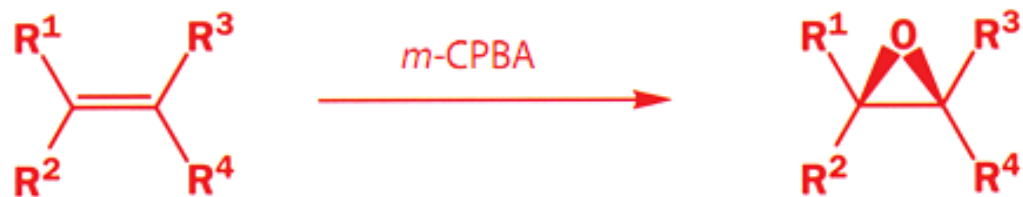


- Синхронное присоединение:  
эпоксидование

Реакция стереоспецифична:



- Синхронное присоединение:  
эпоксидование



1



24



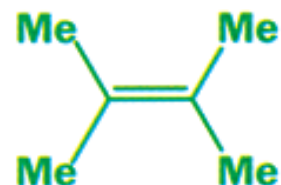
500



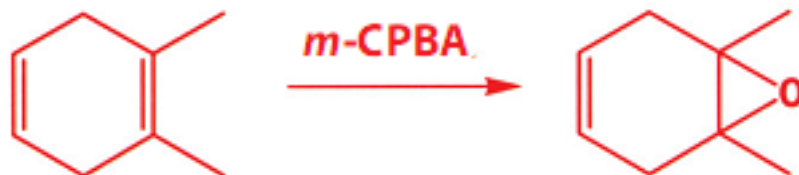
500



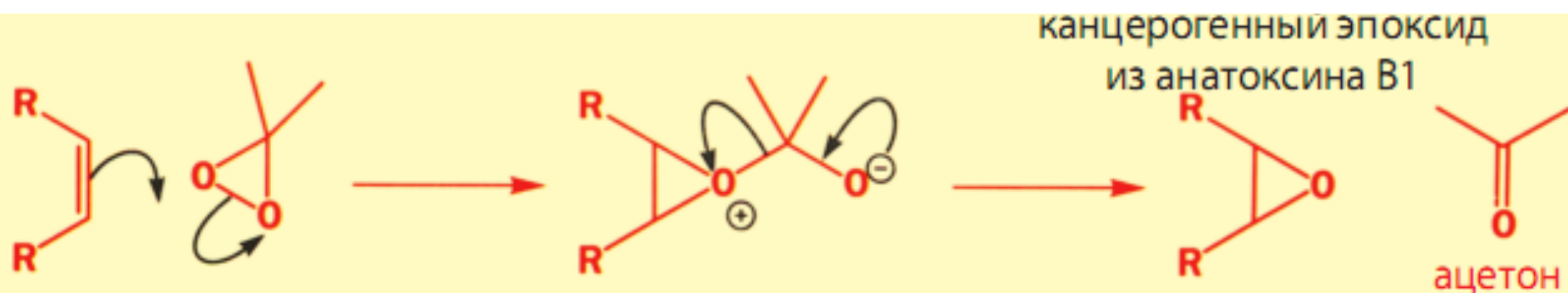
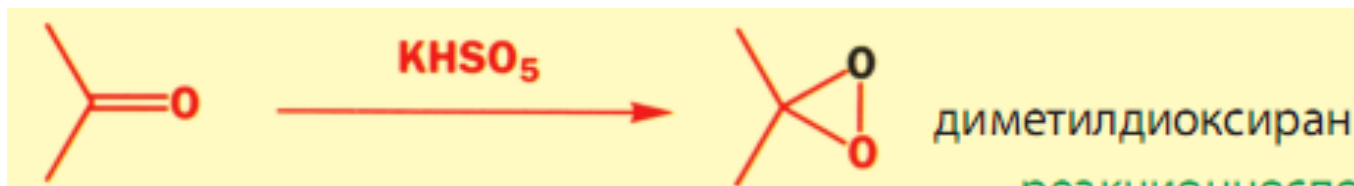
6500



&gt;6500



- Синхронное присоединение: эпексидирование



...а также:

