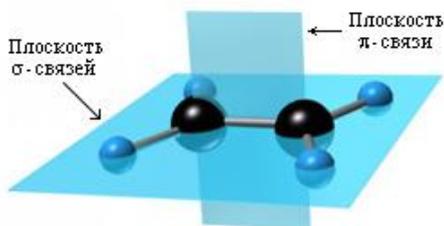


**Алкены** – это углеводороды, в молекулах которых есть **ОДНА двойная C=C связь**.

Общая формула алкенов:



Тип гибридизации атома углерода двойной связи –  $sp^2$ . Остальные атомы углерода в молекуле алкена обладают  $sp^3$ -гибридизацией.

Молекула имеет плоское строение, угол между  $\sigma$ -связями –  $120^\circ$   
Длина двойной связи меньше, чем длина одинарной.

**Номенклатура алкенов:** в названии появляется суффикс **-ЕН**.

Первый член гомологического ряда –  $C_2H_4$  (этен).

Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия:

- этилен (этен),
- пропилен (пропен),

В номенклатуре часто используются следующие одновалентные радикалы алкенов:

$-CH=CH_2$ ВИНИЛ	$-CH_2-CH=CH_2$ аллил
---------------------	--------------------------

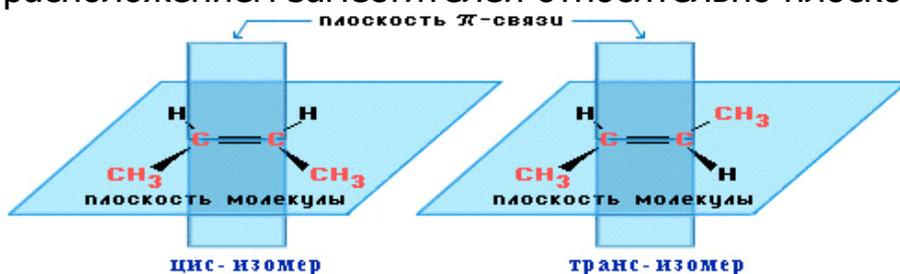
**Виды изомерии алкенов:**

1. **Изомерия углеродного скелета:** (начиная с  $C_4H_8$  – бутен и 2-метилпропен)
2. **Изомерия положения кратной связи:** (начиная с  $C_4H_8$ ): бутен-1 и бутен-2.
3. **Межклассовая изомерия:** с циклоалканами (начиная с пропена):  
 $C_4H_8$  - бутен и циклобутан.

4. **Пространственная изомерия алкенов:**

Из-за того, что вокруг двойной связи невозможно свободное вращение, становится возможной **цис-транс-изомерия**.

Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи **различные заместители**, могут существовать в виде двух изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости  $\pi$ -связи:



## Химические свойства алкенов.

Для алкенов характерны:

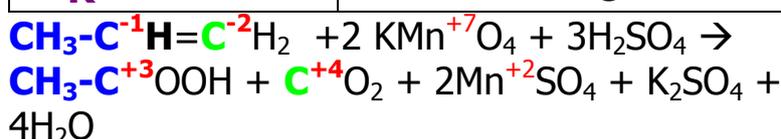
- реакции присоединения к двойной связи,
- реакции окисления,
- реакции замещения в «боковой цепи».

<p><b>1. Реакции присоединения по двойной связи:</b> менее прочная <math>\pi</math>-связь разрывается, образуется насыщенное соединение. Это реакции электрофильного присоединения - <math>A_E</math>.</p>	<p>1) <b>Гидрирование:</b> <math>CH_3-CH=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3</math></p> <p>2) <b>Галогенирование:</b> <math>CH_3-CH=CH_2 + Br_2</math> (раствор) <math>\rightarrow CH_3-CHBr-CH_2Br</math> <b>Обесцвечивание бромной воды – качественная реакция на двойную связь.</b></p> <p>3) <b>Гидрогалогенирование:</b> <math>CH_3-CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3-CHBr-CH_3</math> <b>(ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА: водород присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода).</b></p> <p>4) <b>Гидратация - присоединение воды:</b> <math>CH_3-CH=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3-\underset{\substack{  \\ OH}}{CH}-CH_3</math> (присоединение также происходит по правилу Марковникова)</p>
<p>2. Присоединение бромоводорода в <b>присутствии пероксидов (эффект Хараши)</b> - это радикальное присоединение - <math>A_R</math></p>	<p><math>CH_3-CH=CH_2 + HBr - (H_2O_2) \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2Br</math> (реакция с бромоводородом в присутствии пероксида протекает <b>против правила Марковникова</b>)</p>
<p>3. <b>Горение</b> – полное окисление алкенов кислородом до углекислого газа и воды.</p>	<p><math>C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O</math></p>
<p>4. <b>Мягкое окисление алкенов – реакция Вагнера:</b> реакция с <b>холодным</b> водным раствором перманганата калия.</p>	<p><math>3CH_3-CH=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3CH_3-\underset{\substack{  \\ OH}}{CH}-\underset{\substack{  \\ OH}}{CH_2}</math> (образуется диол) <b>Обесцвечивание алкенами водного раствора перманганата калия – качественная реакция на алкены.</b></p>

**5. Жесткое окисление алкенов** – горячим нейтральным или кислым раствором перманганата калия. Идёт с разрывом двойной связи C=C.

1. При действии перманганата калия в кислой среде в зависимости от строения скелета алкена образуется:

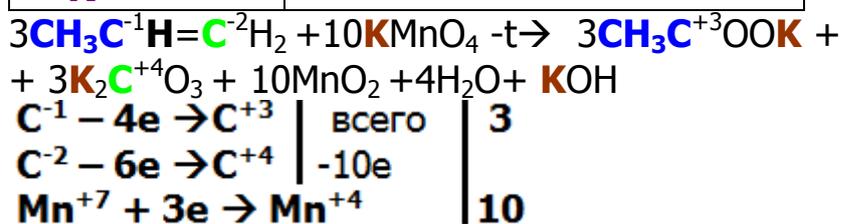
Фрагмент углеродной цепи у двойной связи	Во что превращается
$=\text{CH}_2$	$\text{CO}_2$
$=\text{CH}-\text{R}$	$\text{R}-\text{COOH}$ карбоновая кислота
$\begin{array}{c} =\text{C}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	кетон $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R} \\    \\ \text{O} \end{array}$



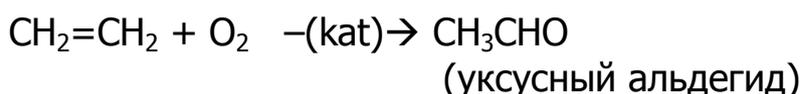
2. Если реакция протекает в нейтральной среде ПРИ нагревании, то соответственно получаются

**калиевые соли:**

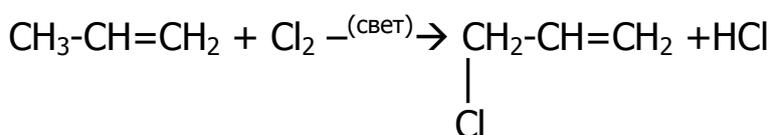
Фрагмент цепи у двойной связи	Во что превращается
$=\text{CH}_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3$
$=\text{CH}-\text{R}$	$\text{R}-\text{COOK}$ - соль карбоновой кислоты
$\begin{array}{c} =\text{C}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	кетон $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R} \\    \\ \text{O} \end{array}$



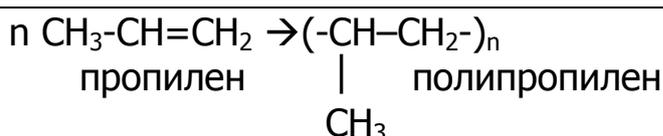
**6. Окисление** кислородом этилена в присутствии солей палладия.



**7. Хлорирование и бромирование в боковую цепь:** если реакция с хлором проводится на свету или при высокой температуре – идёт замещение водорода в боковой цепи.



**8. Полимеризация:**



## ПОЛУЧЕНИЕ АЛКЕНОВ

<b>I. Крекинг</b> алканов:	$C_7H_{16} \xrightarrow{-(t)} \underset{\text{Алкен}}{CH_3-CH=CH_2} + \underset{\text{алкан}}{C_4H_{10}}$
<b>II. Дегидрогалогенирование галогеналканов</b> при действии спиртового раствора щелочи - реакция <u>ЭЛИМИНИРОВАНИЯ</u> .	$CH_3-\underset{\boxed{Br}}{CH}-\underset{\boxed{H}}{CH_2} + KOH/\text{спирт} \longrightarrow CH_3-CH=CH_2 + KBr + H_2O$ <p><b>Правило Зайцева:</b> Отщепление атома водорода в реакциях элиминирования происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.</p> $CH_3-\underset{\boxed{H}}{CH}-\underset{\boxed{Br}}{CH}-\underset{\boxed{H}}{CH_2} + KOH/\text{спирт} \longrightarrow \underset{\substack{\text{бутен-2} \\ \sim 80\%}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + KBr + H_2O$ $CH_3-\underset{\boxed{H}}{CH}-\underset{\boxed{Br}}{CH}-\underset{\boxed{H}}{CH_2} + KOH/\text{спирт} \longrightarrow \underset{\substack{\text{бутен-1} \\ \sim 20\%}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + KBr + H_2O$
<b>III. Дегидратация спиртов</b> при повышенной температуре (выше 140°C) в присутствии водоотнимающих реагентов - оксида алюминия или концентрированной серной кислоты – реакция элиминирования.	$CH_3-\underset{\boxed{OH}}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-(H_2SO_4, t > 140^\circ)} \rightarrow H_2O + CH_3-CH=CH-CH_3$ <p>(также подчиняется правилу Зайцева)</p>
<b>IV. Дегалогенирование дигалогеналканов</b> , имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, при действии активных металлов.	$CH_2Br-CHBr-CH_3 + Mg \rightarrow CH_2=CH-CH_3 + MgBr_2$ <p>Также может использоваться цинк.</p>
<b>V. Дегидрирование алканов</b> при 500°C:	$CH_3-\underset{\boxed{H}}{CH}-\underset{\boxed{H}}{CH_2} \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_3-CH=CH_2 + H_2$
<b>VI. Неполное гидрирование диенов и алкинов</b>	$C_2H_2 + H_2 \text{ (недостаток)} \xrightarrow{-(kat)} C_2H_4$

# АЛКАДИЕНЫ.

Это углеводороды, содержащие две двойные связи. Первый член ряда –  $C_3H_4$  (пропадиен или аллен). В названии появляется суффикс – **ДИЕН**.

$CH_2=CH-CH=CH_2$ бутадиен-1,3 (дивинил)	$CH_2=C-CH=CH_2$   1,3 $CH_3$	2-метилбутадиен-  (изопрен)
--	--	-----------------------------------

## Типы двойных связей в диенах:

**1. Изолированные двойные связи** разделены в цепи двумя или более  $\sigma$ -связями:

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ . Диены этого типа проявляют свойства, характерные для алкенов.

**2. Кумулированные двойные связи** расположены у одного атома углерода:  $CH_2=C=CH_2$  (аллен)

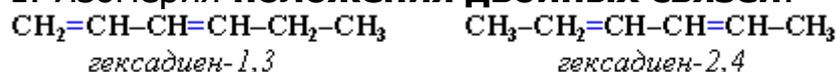
Подобные диены (аллены) относятся к довольно редкому и неустойчивому типу соединений.

**3. Сопряженные двойные связи** разделены одной  $\sigma$ -связью:  $CH_2=CH-CH=CH_2$

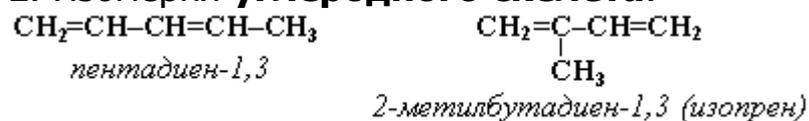
Сопряженные диены отличаются характерными свойствами, обусловленными электронным строением молекул, а именно, непрерывной последовательностью четырех  $sp^2$ -атомов углерода.

## Изомерия диенов

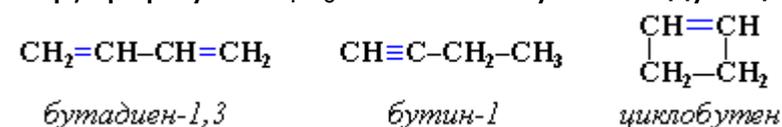
1. Изомерия **положения двойных связей**:



2. Изомерия **углеродного скелета**:

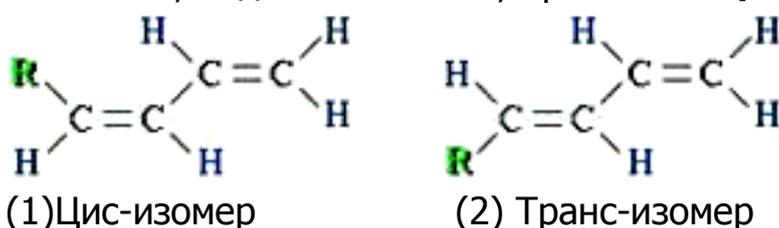


3. **Межклассовая** изомерия с алкинами и циклоалкенами. Например, формуле  $C_4H_6$  соответствуют следующие соединения:

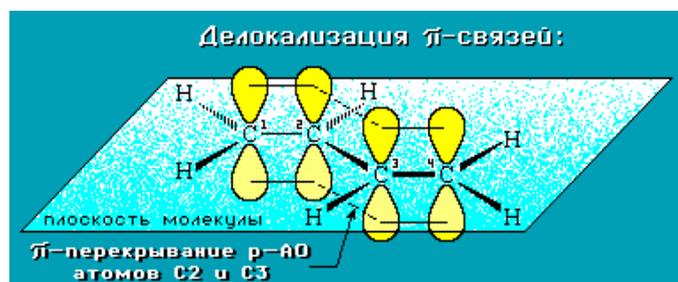


4. **Пространственная** изомерия

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют **цис-транс-изомерию**.



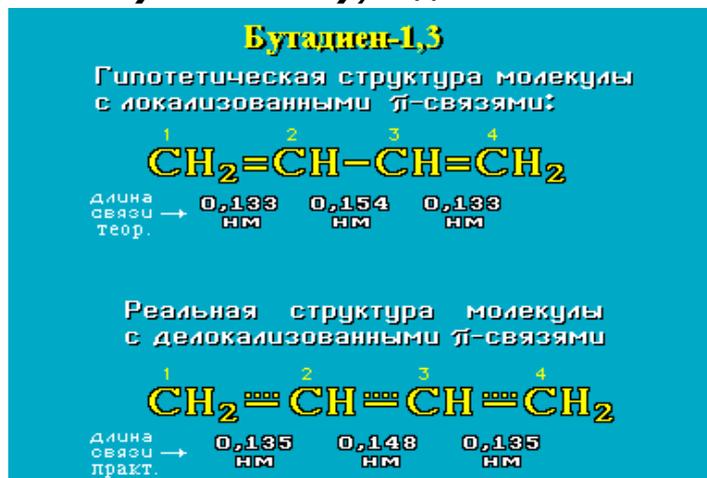
## Электронное строение сопряженных диенов.



Молекула бутадиена-1,3  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  содержит четыре атома углерода в  $\text{sp}^2$ -гибридизованном состоянии и имеет плоское строение.

$\pi$ -Электроны двойных связей образуют единое  $\pi$ -электронное облако (**сопряженную систему**) и делокализованы между всеми атомами углерода.

Кратность связей (число общих электронных пар) между атомами углерода имеет промежуточное значение: нет чисто одинарной и чисто двойных связей. Строение бутадиена более точно отражает формула с **делокализованными «полуторными» связями**.

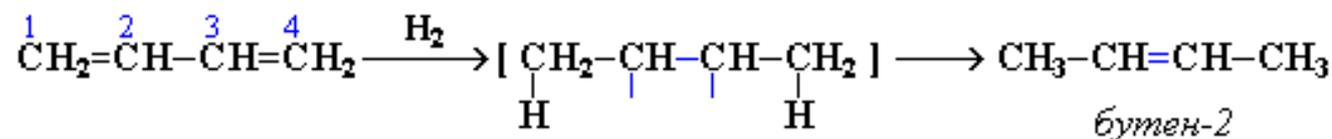


## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ АЛКАДИЕНОВ.

### РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К СОПРЯЖЕННЫМ ДИЕНАМ.

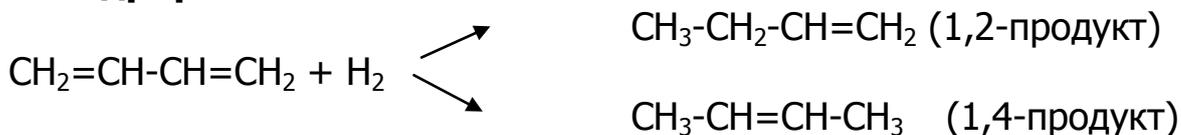
Присоединение галогенов, галогеноводородов, воды и других полярных реагентов происходит по электрофильному механизму (как в алкенах).

Помимо присоединения по одной из двух двойных связей (1,2-присоединение), для сопряженных диенов характерно так называемое 1,4-присоединение, когда в реакции участвует вся делокализованная системы из двух двойных связей:

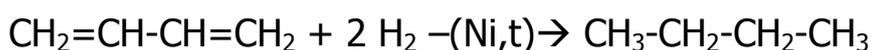


Соотношение продуктов 1,2- и 1,4- присоединения зависит от условий реакции (с повышением температуры обычно увеличивается вероятность 1,4-присоединения).

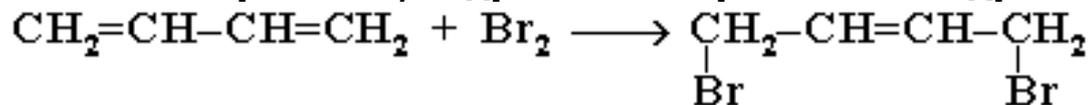
#### 1. Гидрирование.



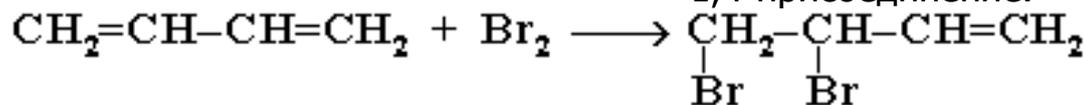
В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:



## 2. Галогенирование, гидрогалогенирование и гидратация



1,4-присоединение.

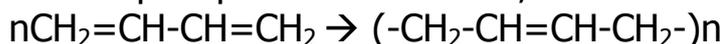


1,2-присоединение.

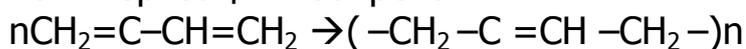
При избытке брома присоединяется еще одна его молекула по месту оставшейся двойной связи с образованием 1,2,3,4-тетрабромбутана.

## 3. Реакция полимеризации.

Реакция протекает преимущественно по 1,4-механизму, при этом образуется полимер с кратными связями, называемый **каучуком**.

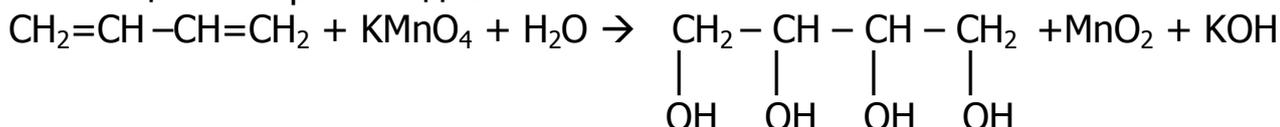


полимеризация изопрена:



## РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ – мягкое, жесткое, а также горение.

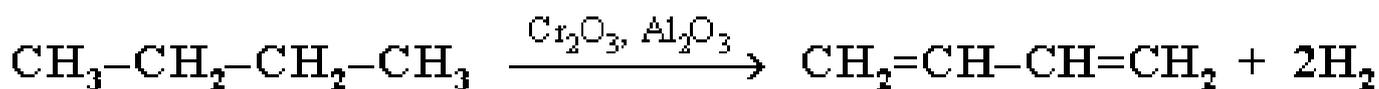
Протекают так же, как и в случае алкенов – мягкое окисление приводит к многоатомному спирту, а жесткое окисление – к смеси различных продуктов, зависящих от строения диена:



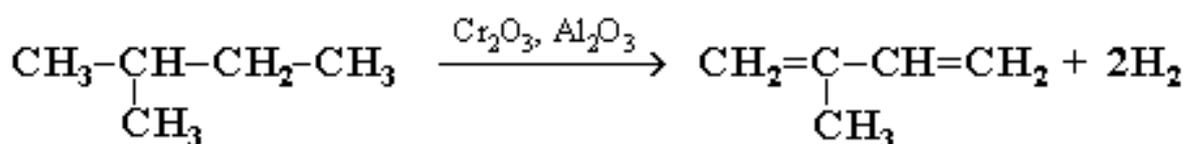
**Алкадиены горят** – до углекислого газа и воды.  $\text{C}_4\text{H}_6 + 5,5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

## ПОЛУЧЕНИЕ АЛКАДИЕНОВ.

1. **Каталитическое дегидрирование** алканов (через стадию образования алкенов). Этим путем получают в промышленности дивинил из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:

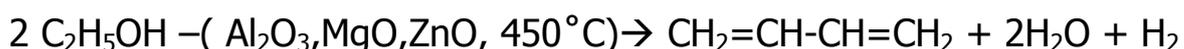


Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен:

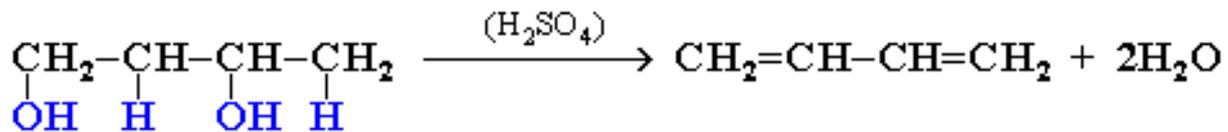


## 2. Синтез Лебедева:

(катализатор – смесь оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{ZnO}$ )



3. Дегидратация двухатомных спиртов:



4. Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы (**дегидрогалогенирование**):

