

4

Алкени

- 4.1 Незаситени јаглеводороди
- 4.2 Номенклатура на алкени
- 4.3 Геометриска изомерија кај алкени
- 4.4 Синтеза на алкени
- 4.5 Поларни реакции: електрофилна адиција на HX
- 4.6 Реакции на алкени

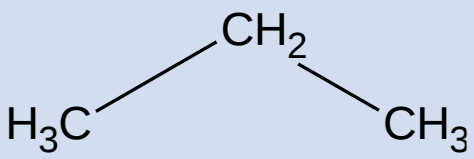
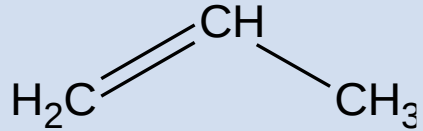
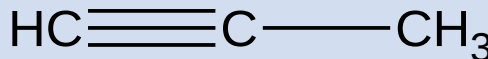
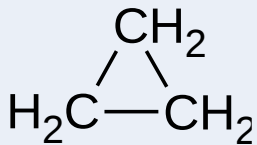
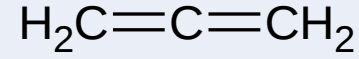
4.1

Незаситени јаглеводороди

4.1 Незаситени јаглеводороди

Степен на незаситеност

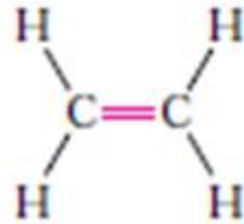
- Алканите (заситени ациклични јаглеводороди) имаат општа формула C_nH_{2n+2} .
- Алкените поради двојната врска имаат 2 H атоми помалку од алканите со ист број јаглеродни атоми. Општата формула е C_nH_{2n} . Тие се незаситени јаглеводороди.
- Алкините се незаситени јаглеводороди кои содржат $C\equiv C$ врска. Општата формула е C_nH_{2n-2} .
- Степенот на незаситеност ни покажува колку повеќекратни врски или прстени има во структурата на молекулата.
- Правило: Присуството на секој прстен или повеќекратна врска го намалува бројот на водородни атоми за 2 (-2H).

0	1	2
		
		
C_3H_8	C_3H_6	C_3H_4

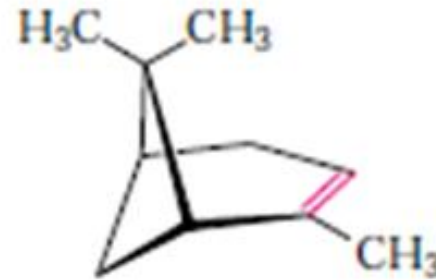
4.1 Незаситени јаглеводороди

Алкени

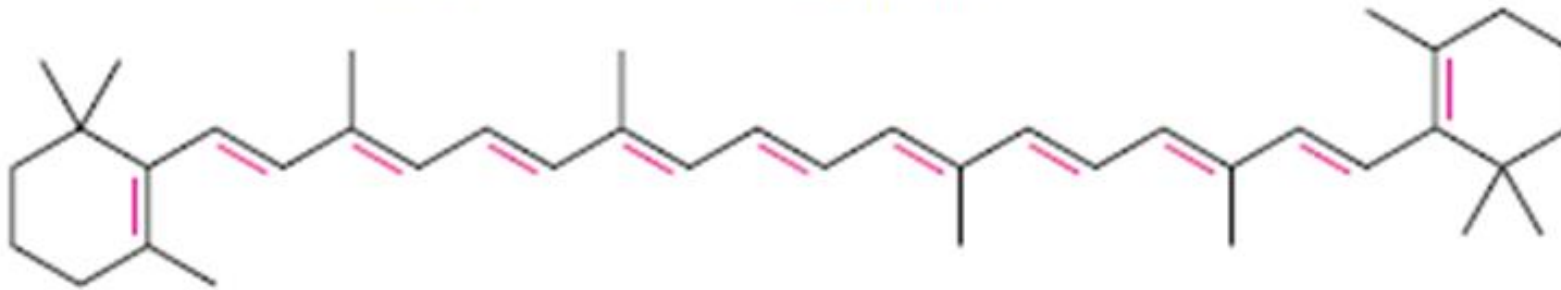
- Јаглеводороди со јаглерод – јаглерод двојна врска.
- Синоним за алкен е олефин.
- Се наоѓаат во природата.



Етилен



α -Пинен

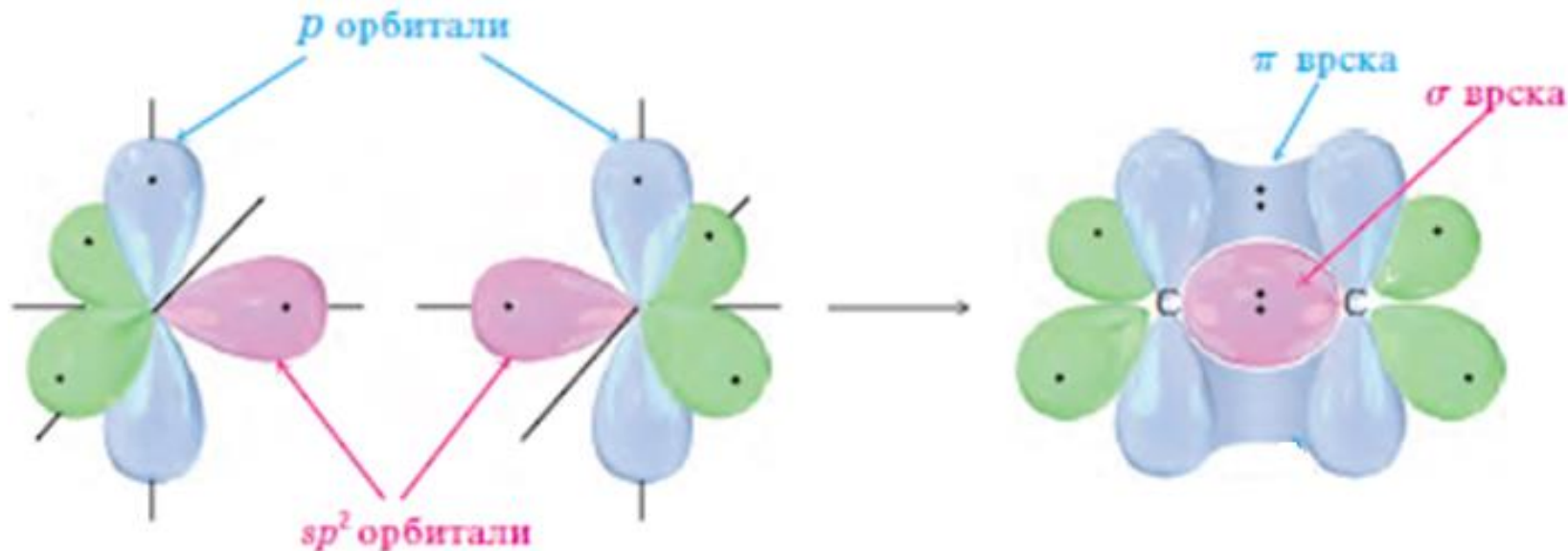


β -Каротен

4.1 Незаситени јаглеродороди

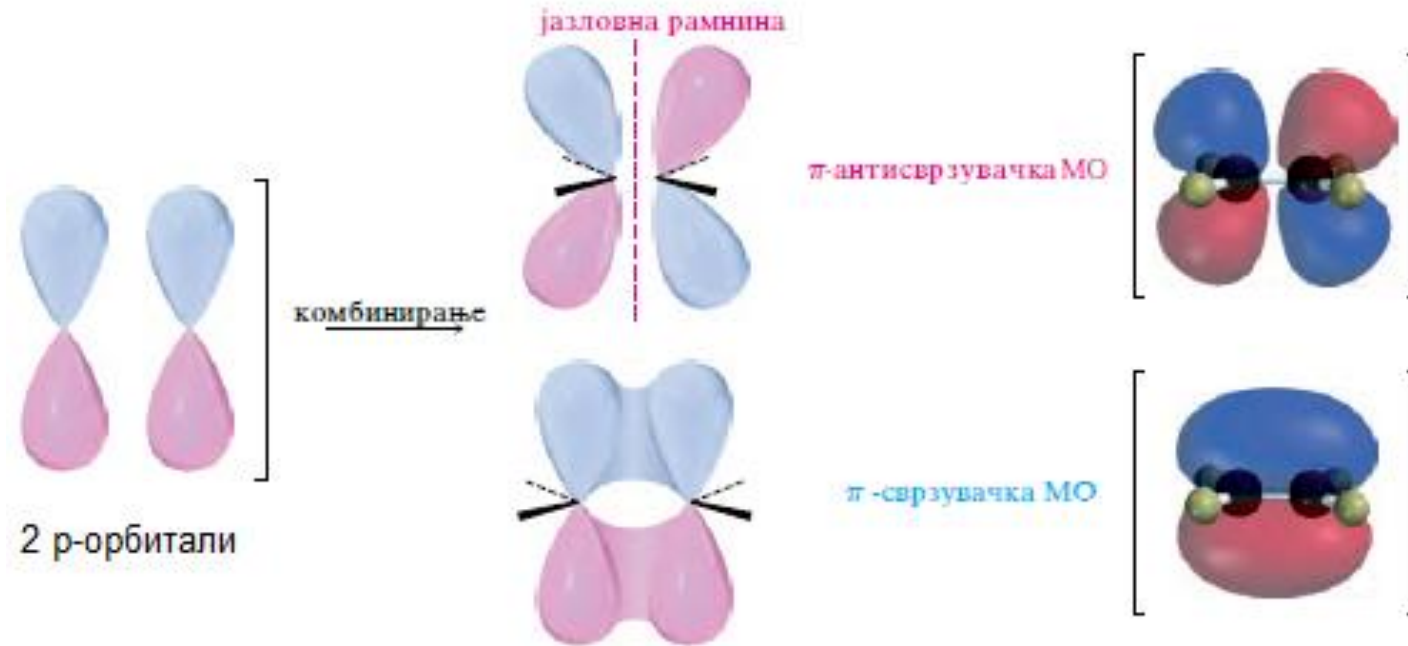
Електронска структура на алкени

- Јаглеродните атоми во двојната врска се sp^2 -хибридизирани.
- Трите еквивалентни sp^2 орбитали лежат во рамнина под агол од 120° .
- Четвртата орбитала е p атомската орбитала, ориентирана нормално на рамнината.
- Со челно препокривање на sp^2 орбиталите се формира **σ врска**.
- При странично препокривање на p орбиталите се формира **π врска**.



4.1 Незаситени јаглеродороди

Формирање на π врска според МО



- Според теоријата на Молекулски Орбитали (МО): комбинирање на атомските орбитали
- π Сврзувачката молекулска орбитала е резултат на собирање на p-орбиталните сфери со ист алгебарски знак.
- π Антисврзувачките МО се резултат на одземање на сферите со различен алгебарски знак.

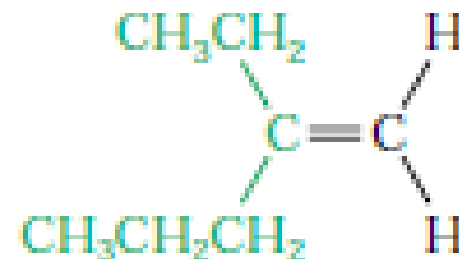
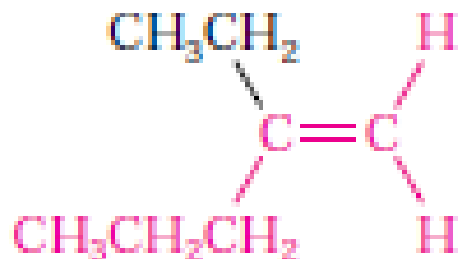
4.2

Номенклатура на алкени

4.2 Номенклатура на алкени

Именување на алкени

1. За основна низа се одбира најдолгата континуирана јаглеродна низа што содржи најголем број двојни врски.
2. Наставката **-ан** кај алканите се заменува со наставката **-ен** кај алкените.

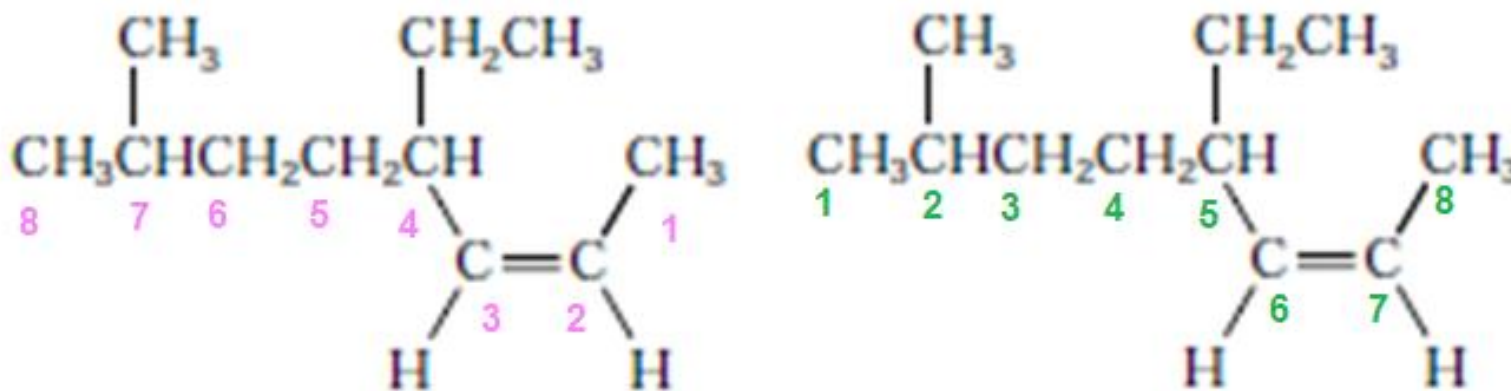


- Се именува како **пентен**, а не како хексен. Зошто?
- Јаглеродната низа од 6 C атоми не ја содржи двојната врска.

4.2 Номенклатура на алкени

Именување на алкени

3. Се нумерираат атомите во основната низа, така што C атомите од двојната врска да имаат најниски вредности за локантите.

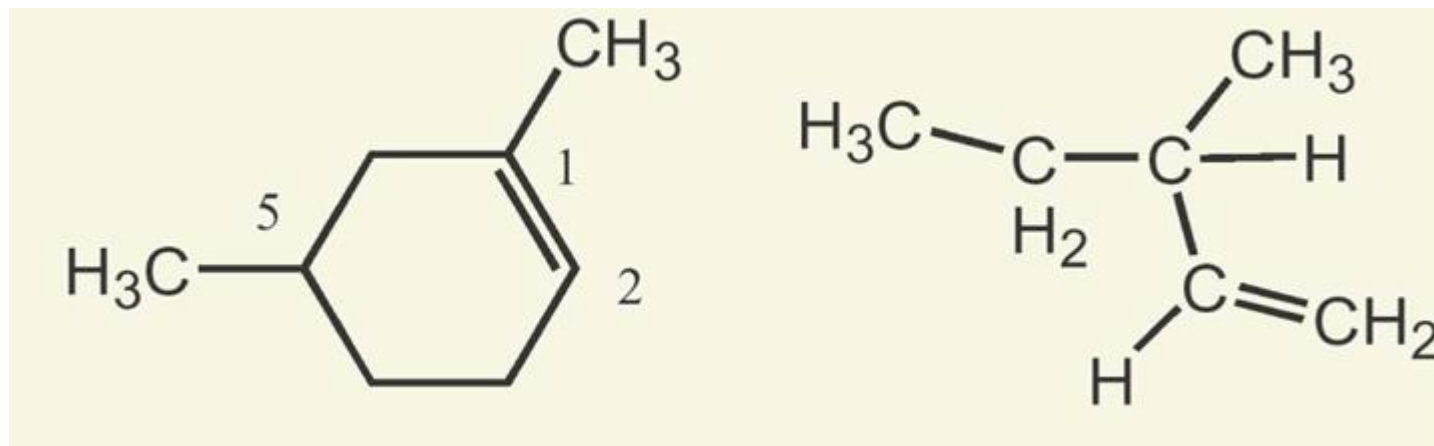


- Заклучок: двојните врски имаат предимство пред сите останати супституенти.

4.2 Номенклатура на алкени

Именување на алкени

3. Страничните низи се именуваат како **алкил** супституенти.
4. Положбата на двојната врска се означува со **локант** непосредно пред наставката.
5. Кај алкените со прстен во структурата се употребува префиксот **цикло**.
6. Името се пишува **слеано** како и кај алканите.



1,5-диметилциклохексен

3-метилпент-1-ен

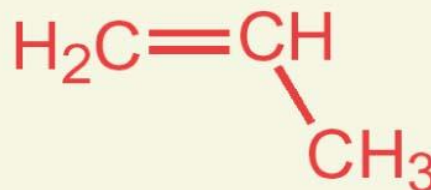
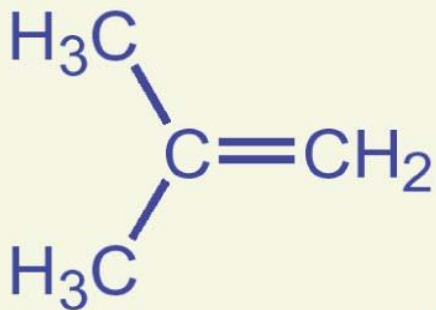
4.2 Номенклатура на алкени

Тривијални имиња на некои алкени

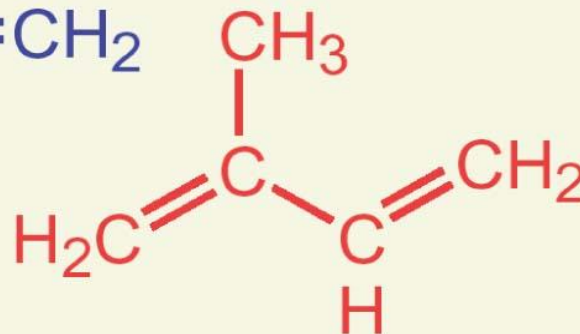
Етен = **етилен**



2-метилпропен
= **изобутилен**



Пропен = **пропилен**



2-метилбута-1,3-диен = **изопрен**

4.2 Номенклатура на алкени

Незаситени групи како супституенти

- Супституентите кај кои од алкен се одзема еден H, претставуваат **алкенил** групи (изведени од алкен).
- Именување со додавање на наставката –ил кон името на соединението:

Алкен + ил = алкенил

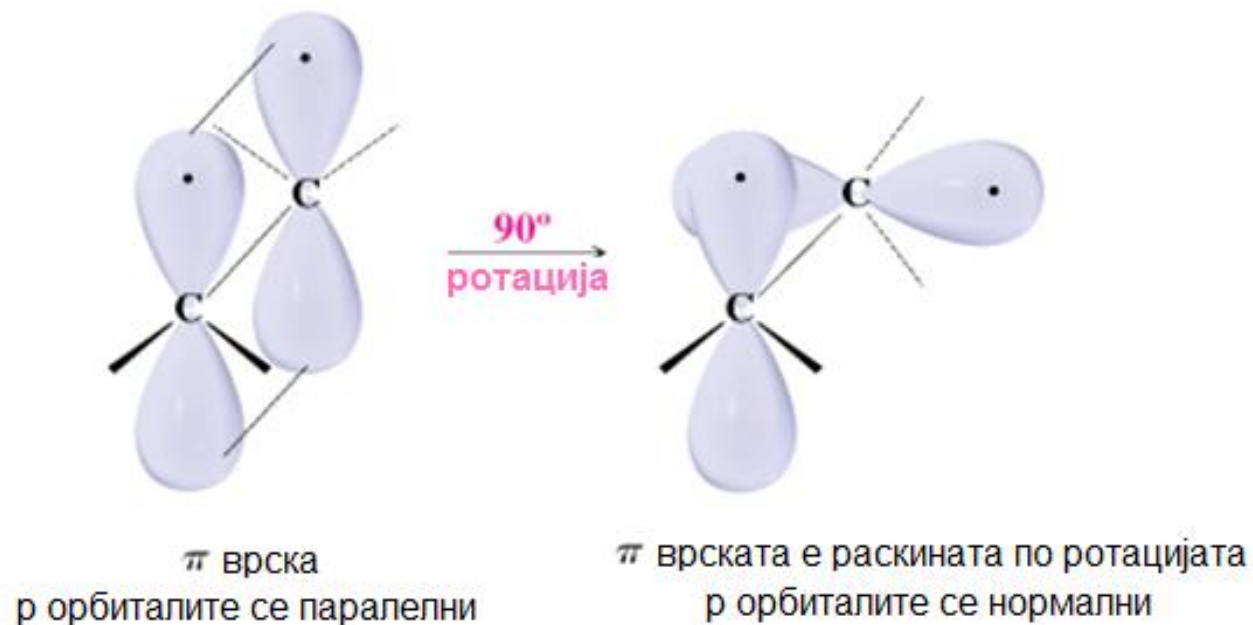
- Дозволени се тривијални имиња за некои незаситени групи, како:
 - **винил** (етенил) $\text{CH}_2=\text{CH}-$
 - **алил** (проп-2-енил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$

4.3

Геометриска изомерија кај алкени

4.3 Геометриска изомерија кај алкени

Спречена ротација околу двојната врска



- Пополнетата π орбитала ја спречува ротацијата околу σ - врската.
- Спречената ротација околу јаглерод-јаглерод двојната врска е причина за постоење на два стабилни геометриски изомери.

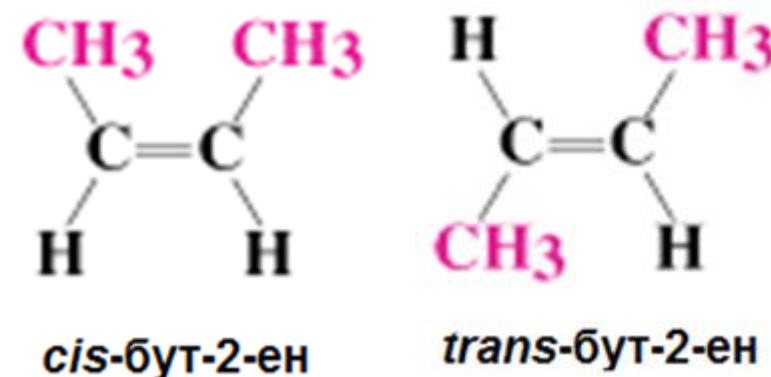
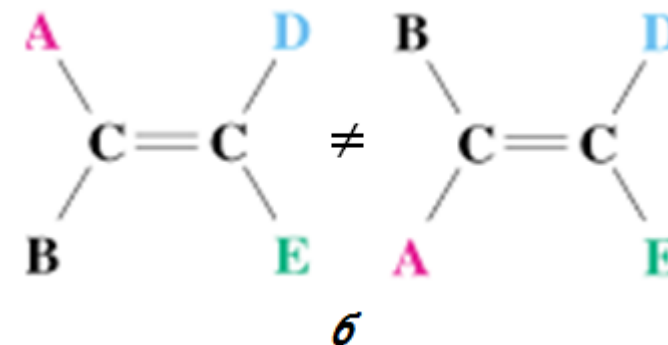
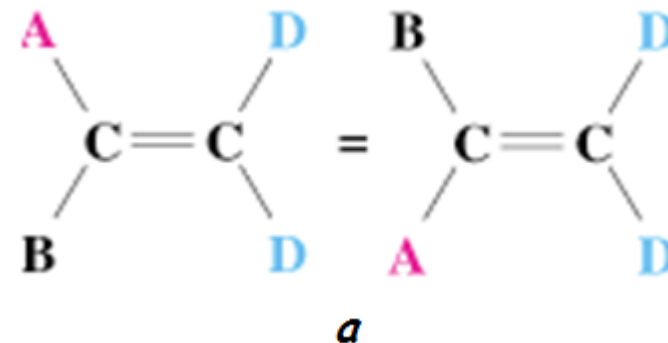
4.3 Геометриска изомерија кај алкени

Cis - *trans* изомерија кај алкените

- Cis* и *trans* изомеријата е ограничена на **дисупституирани алкени**.

Услови за постоење на *cis* – *trans* изомери

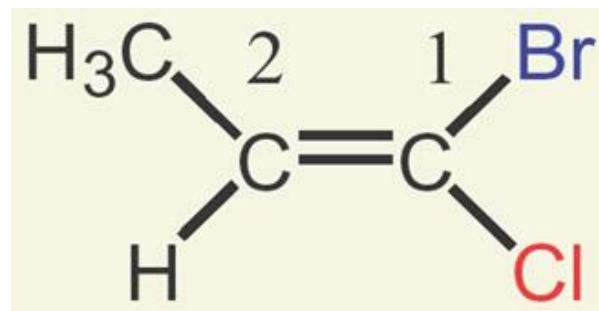
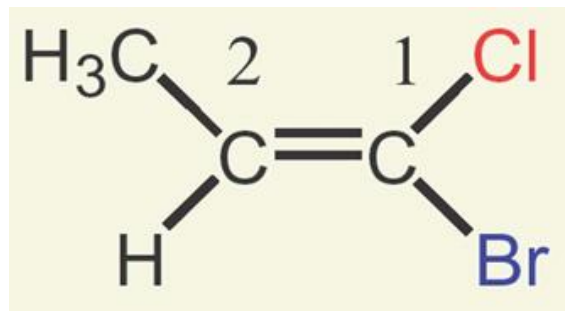
- С атомите од двојната врска мора да бидат сврзани за две различни групи, при што едната е најчесто H (б).
- Ако еден од С атомите на двојната врска е сврзан за две идентични групи (а), *cis-trans* изомерија не е можна.
- Интерконверзијата на *cis-trans* изомерите не е спонтана, туку се одвива во присуство на силна киселина како катализатор.
- Cis* изомер – двата супституенти се наоѓаат на иста страна од рамнината на двојната врска.
- Trans* изомер – супституентите се на различна (спротивна) страна во однос на двојната врска.



4.3 Геометриска изомерија кај алкени

E,Z изомерија кај алкените

- Дали е сосема јасно кој од наведените стереоизомери е *cis* или *trans*?

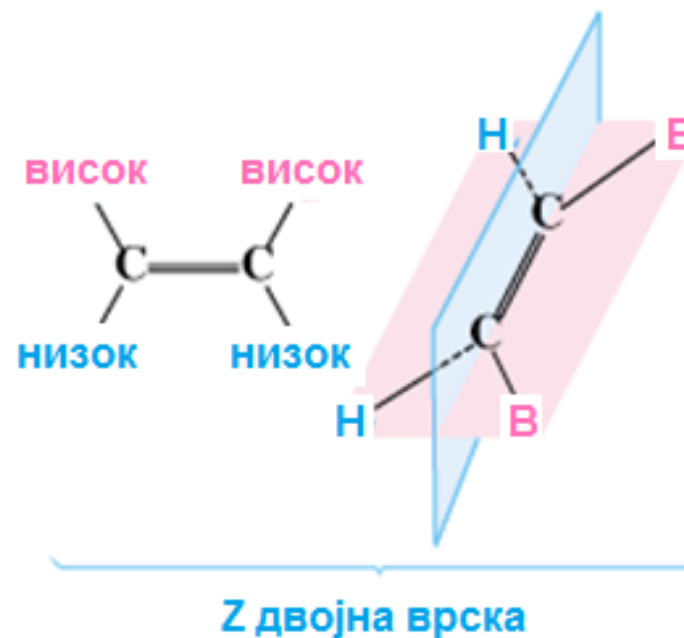
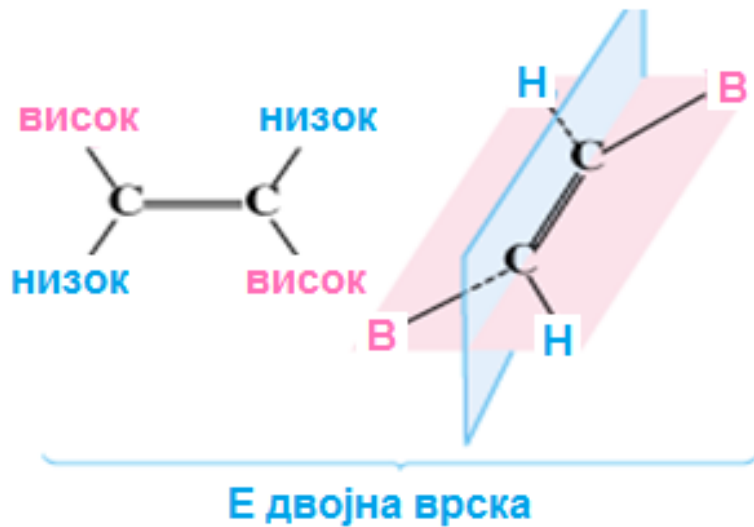


- Како да ги разликуваме три- и тетра-супституираните алкени?
- Супституентите на C1 се разликуваат од оние на C2.
- Рангирање на супституентите според приоритет (правила на Cahn, Ingold и Prelog).

4.3 Геометриска изомерија кај алкени

***E,Z* изомерија кај алкените**

- Утврдување на положбата на групите со повисок приоритет во однос на рамнината на двојната врска и доделување префикс:
- *E* -*entgegen*, разделено, од спротивна страна
- *Z* -*zusammen*, заедно, од иста страна.



4.3 Геометриска изомерија кај алкени

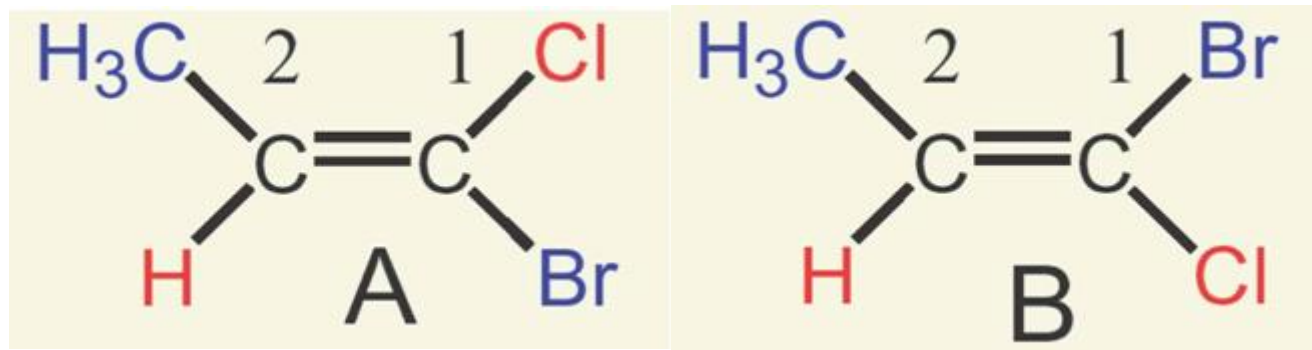
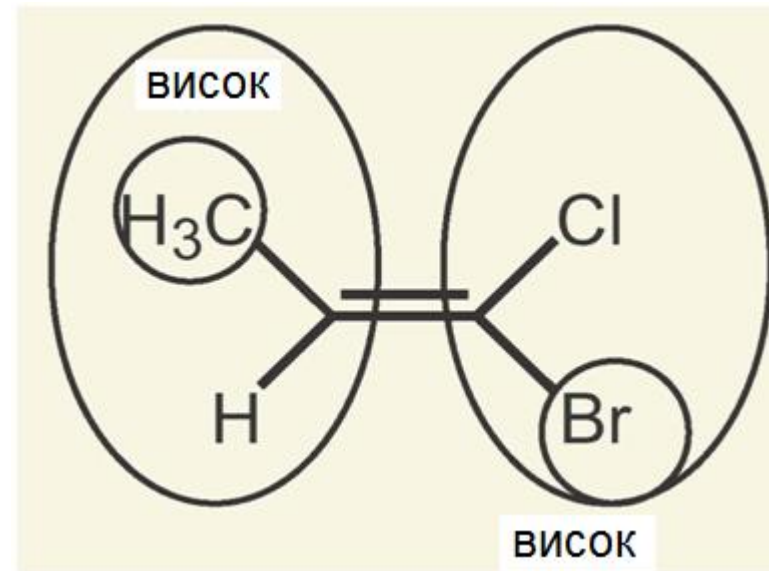
Секвенциони правила на Cahn, Ingold и Prelog

Секвенцијано правило 1: **Рангирање на секој атом поодделно, директно сврзан за C атомите од двојната врска.**

- Атомот со повисок атомски број има повисок приоритет:



- Кај изомерот А, групите со повисок приоритет се од спротивна страна на рамнината на двојната врска, па именуваме (*E*)-2-бромо-2-хлоропропен
- Во структурата В, тие се од истата страна, (*Z*)-2-бромо-2-хлоропропен.

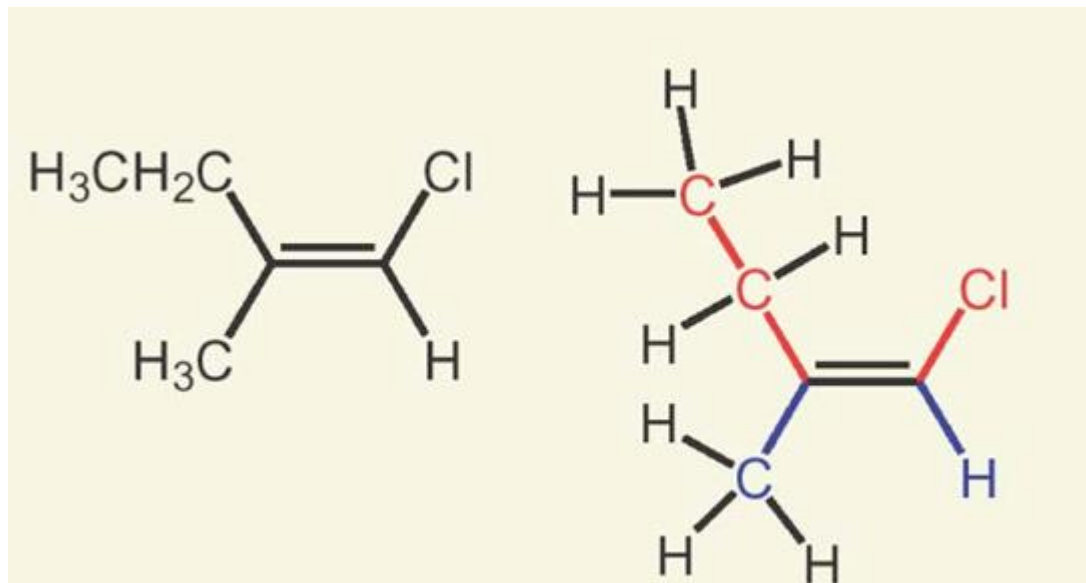


4.3 Геометриска изомерија кај алкени

Секвенциони правила на Cahn, Ingold и Prelog

Секвенцијано правило 2: **Кога атомите сврзани за јаглеродните атоми од двојната врска имаат еднаков ранг, се рангираат вторите атоми во низите од два супституенти.**

- Споредувањето на атомските броеви на третите, четвртите атоми во нивните низи продолжува, додека се добие разлика.
- **Задача:** именувај го алкенот користејќи ги секвенционите првила на Cahn, Ingold и Prelog.

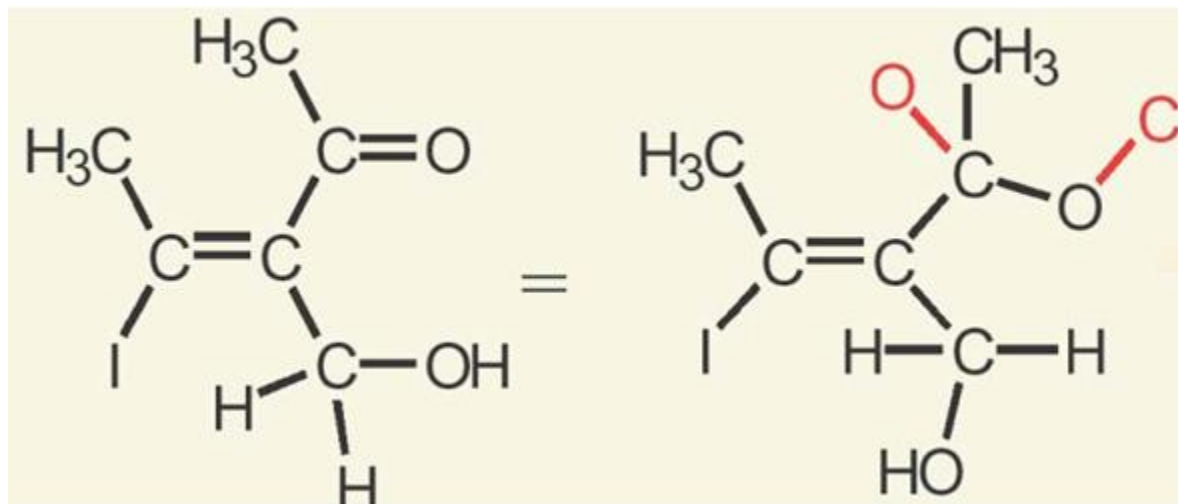


4.3 Геометриска изомерија кај алкени

Секвенциони правила на Cahn, Ingold и Prelog

Секвенцијано правило 3: **Атомите сврзани со повеќекратни врски се еквивалентни на истиот број атоми сврзани со единечни врски.**

- Врските $X=Y$ се разгледуваат од типот $-X(Y)-Y(X)$, врз кои се применуваат претходните правила.
- Задача: каков геометриски изомер претставува алкенот даден подолу?



4.4

Синтеза на алкени

4.4 Синтеза на алкени

Лабораториско добивање на алкени

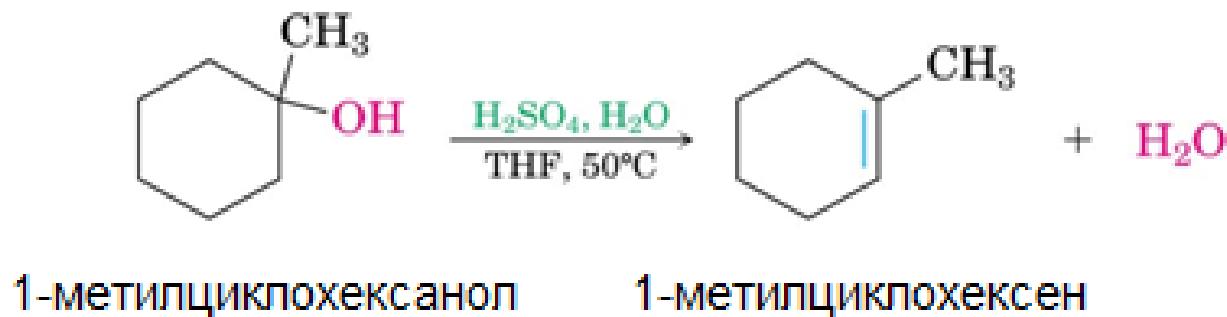
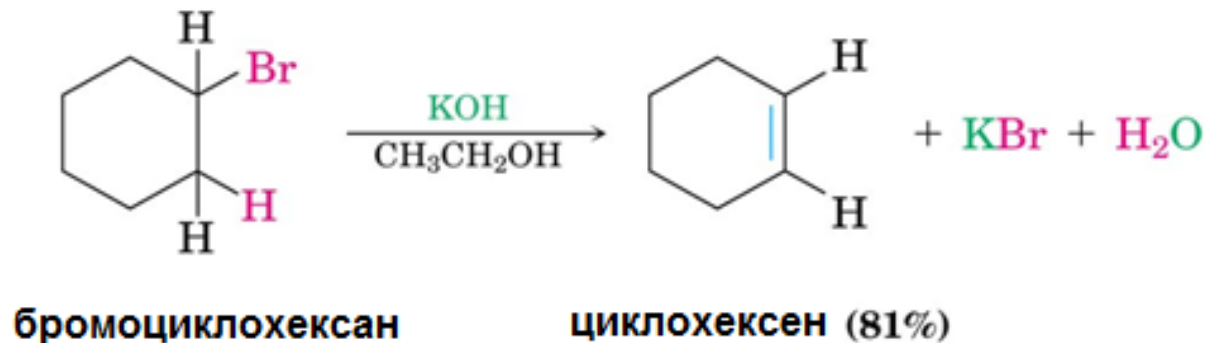
- Алкените вообичаено се добиваат со реакции на **елиминација**:

1. Елиминација на HX од алкил халогениди RX (**дехидрохалогенирање**).

- Потребни се силна база (KOH и др.) и загревање.

2. Елиминација на H-OH од алкохоли R-OH (**дехидратација**).

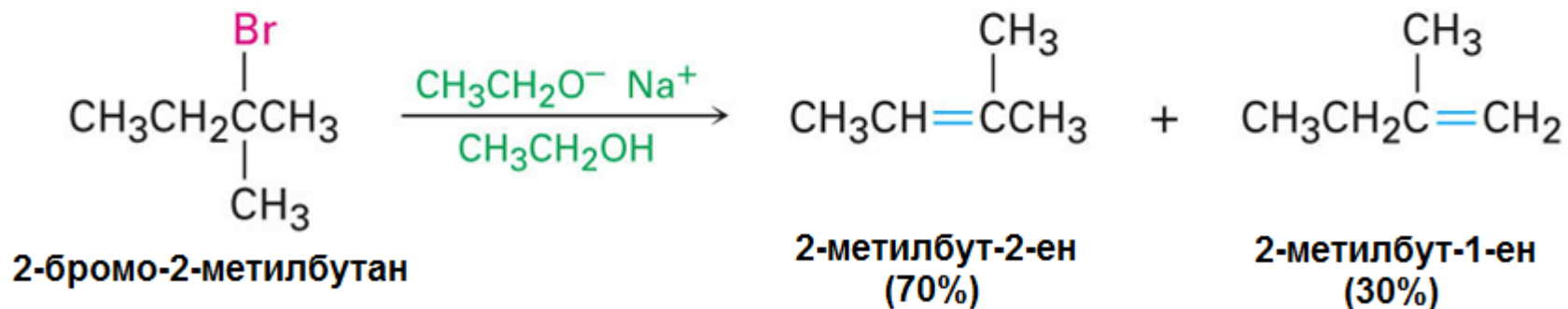
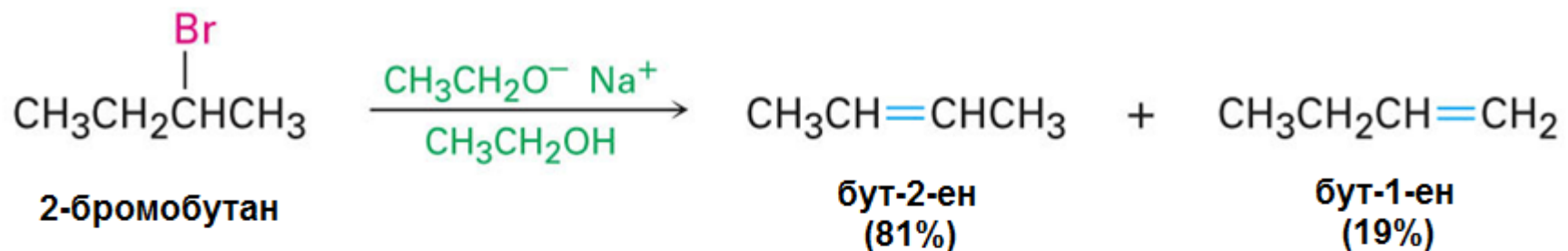
- Потребна е силна киселина (сулфурна киселина) и загревање на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.



4.4 Синтеза на алкени

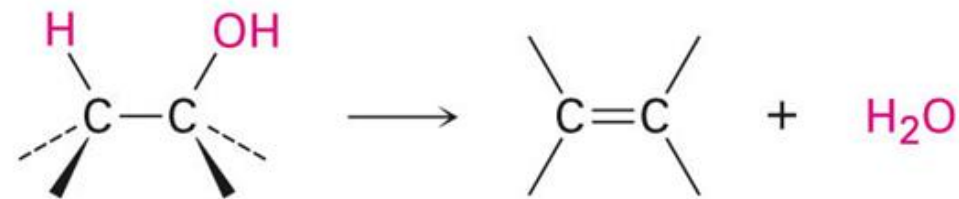
Дехидрохалогенирање на алкилхалогениди

- Правило на Зајцев (Zaitsev): При елиминација на HX од алкил халогенид RX, доминантен продукт е **повеќе супституираниот алкен**.



4.4 Синтеза на алкени

Дехидратација на алкохоли



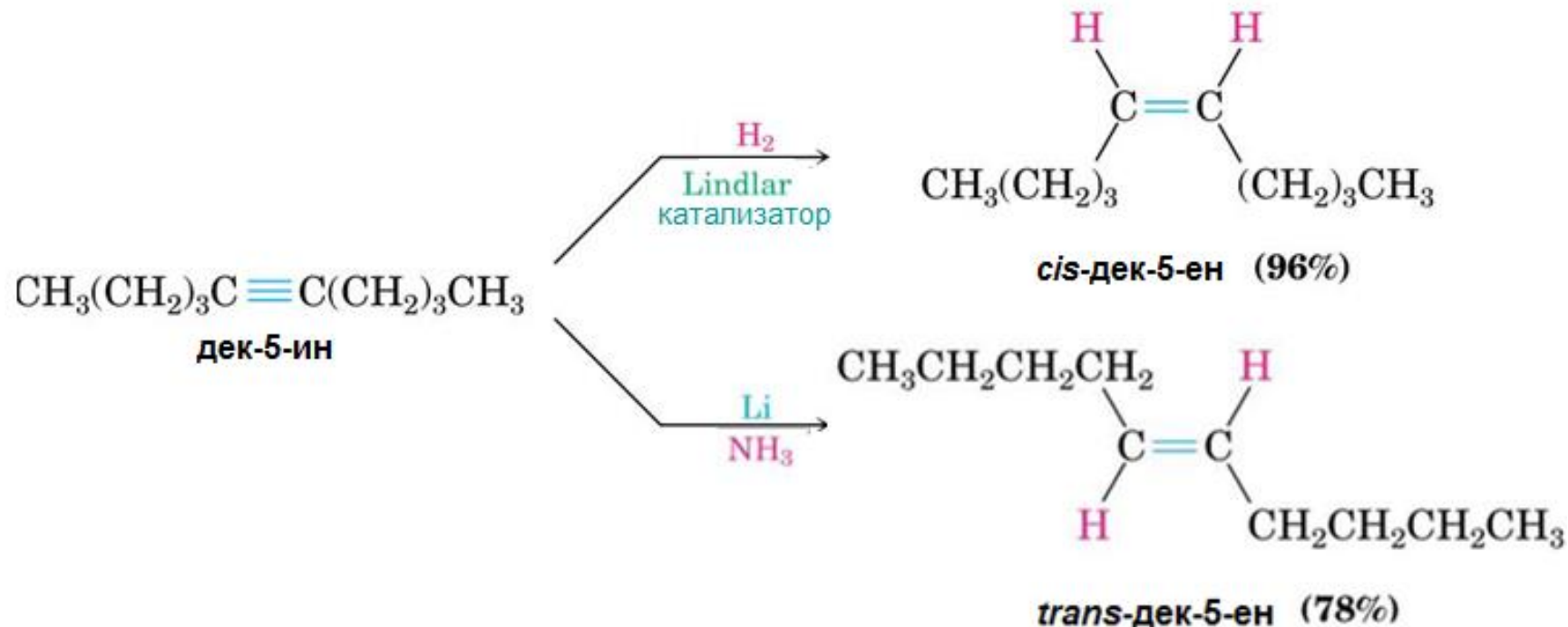
- При елиминација на O-H и H од соседниот C атом на алкохолот се образува π врска. Реакцијата е карактеристична за **терцијарни и секундарни алкохоли**.
- **Кисело-катализираната дехидратација** на терцијарни алкохоли се одвива во умерени услови, за дехидратација на секундарните алкохоли потребни се поенергични услови (75% H₂SO₄, 100°C).
- Дехидратацијата на секундарните и терцијарни алкохоли може да се одвива во **базна средина** (пиридин) при ниски температури (умерени услови) со специфичен реагенс **фосфор оксихлорид POCl₃**.



4.4 Синтеза на алкени

Редукција на алкини

- При адиција на H_2 на тројната врска од алкините во присуство на Линдларов катализатор, се добива *cis*-алкен. (Lindlar –ов катализатор е хемиски деактивиран паладиум нанесен на калциум карбонат.)
- Алкините се редуцираат до *trans*-алкени со алкалните метали Na или Li во течен амонијак. (Безводниот амонијак (NH_3) е течност под $-33\text{ }^\circ\text{C}$.)



4.5

**Поларни реакции:
Електрофилна адиција на НХ**

4.5 Поларни реакции: Електрофилна адиција на НХ

Поларни реакции

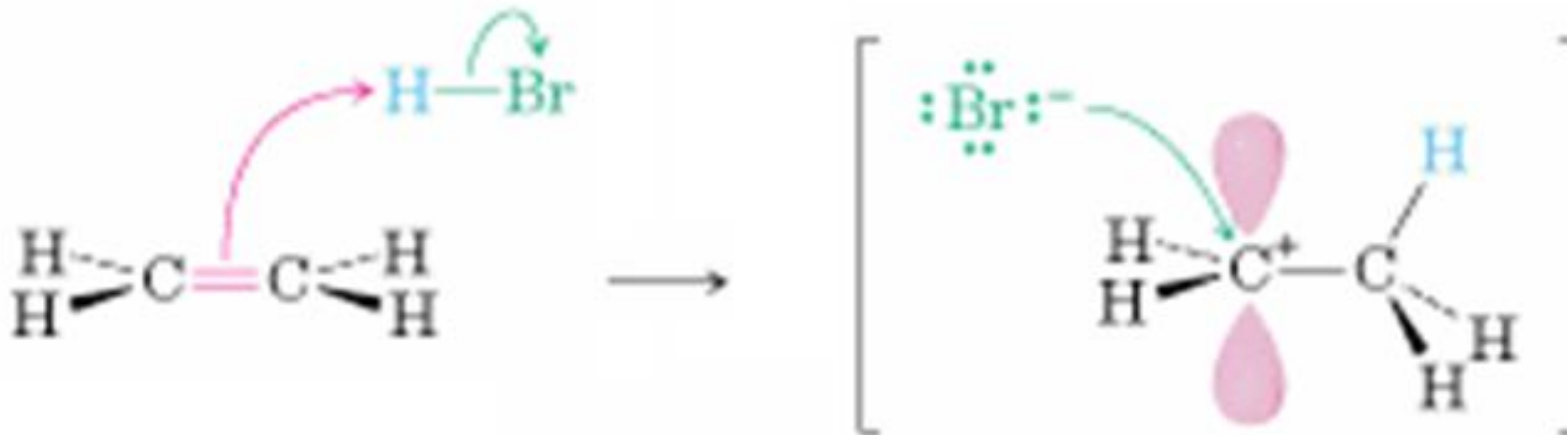
- Поларни реакции (најчест тип) се одвиваат со привлечни интеракции помеѓу две честички со различна електронска густина.
- Честичките богати со електрони (**нуклеофили Nu:**) донираат електронски пар на честичките сиромашни со електрони (**електрофили E⁺**).
 - Примери за електрофили се Луисовите киселини (AlCl₃, FeCl₃, FeBr₃).
 - Нуклеофили се Луисовите бази, но и алкените, диените и алкините богати со π електрони.
- Движењето на електроните се претставува преку свиткани стрелки кои ја покажуваат насоката од нуклеофилот кон електрофилот: **механизам**.



4.5 Поларни реакции: Електрофилна адиција на HX

Поларна реакција: адиција на HBr кон C=C двојна врска

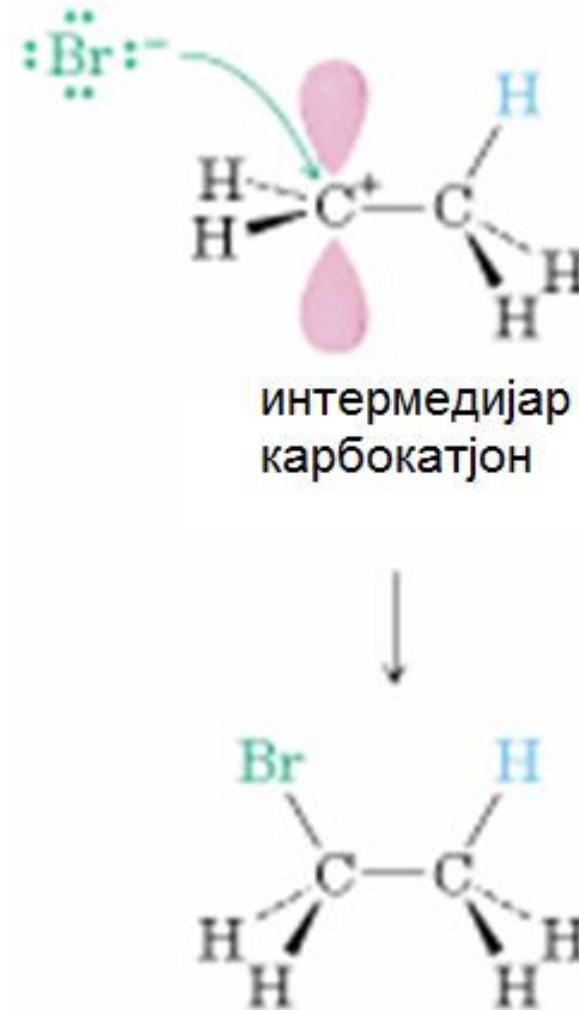
- Нуклеофил: π врската богата со електрони
- Електрофил: H-Br, поточно H на кој му недостасуваат електрони поради поголемата електронегативност на Br.
- **Прв чекор на електрофилна адиција:** π електроните од нуклеофилот етен атакуваат на електрофилот HBr, при што се образува интермедијар со позитивен полнеж на C атомот (карбокатион) и бромиден анјон:



4.5 Поларни реакции: Електрофилна адиција на HX

Поларна реакција: адиција на HBr кон C=C двојна врска

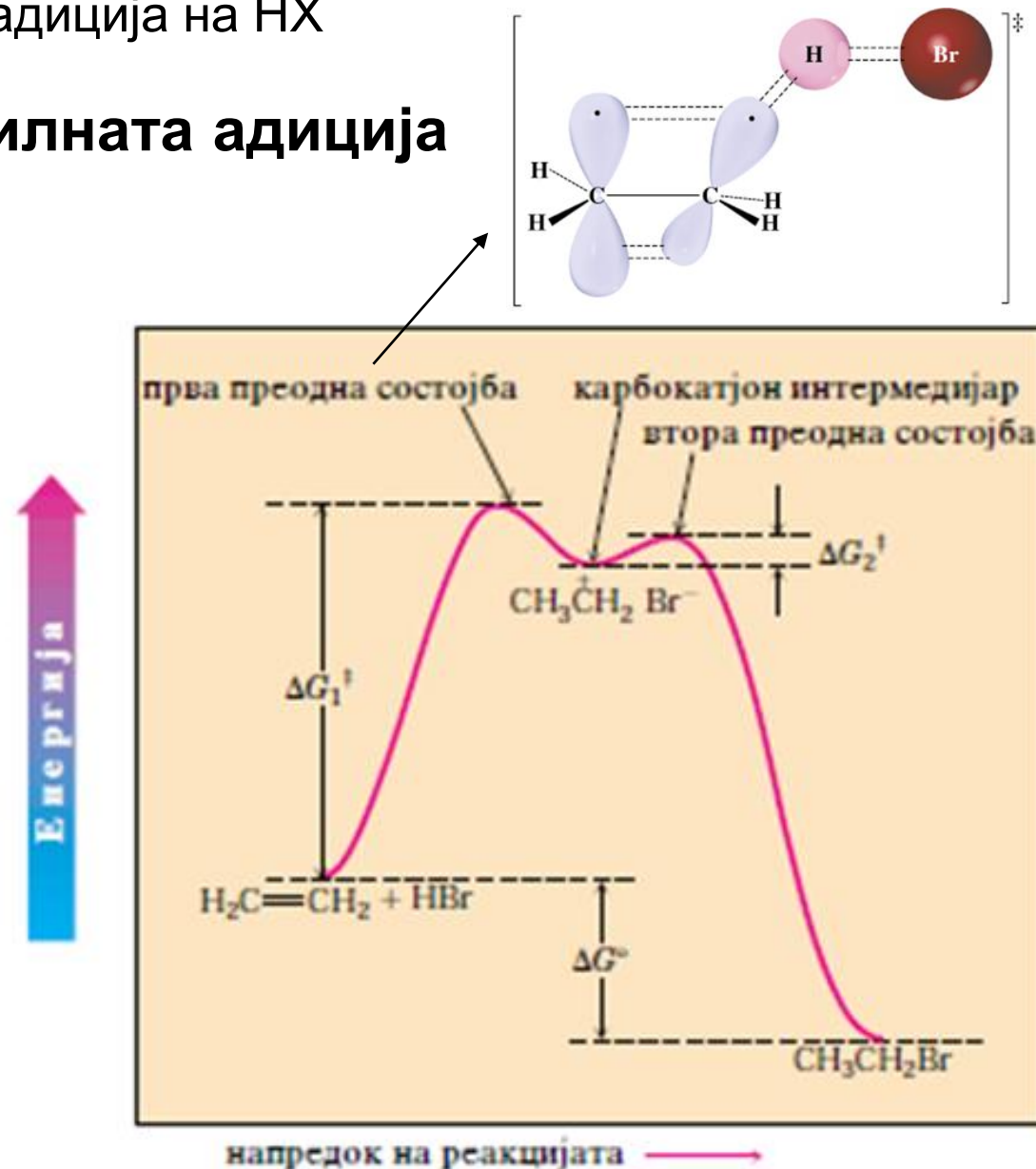
- **Втор чекор на електрофилна адиција:** бромид јонот донира електронски пар на карбокатијонот, при што се формира C-Br σ врска и се добива алкил халогенид (бромоетан).
- Електрофил: реактивниот интермедијар – карбокатијонот.
- Нуклеофил: бромид јонот.



4.5 Поларни реакции: Електрофилна адиција на HX

Реакционен дијаграм за електрофилната адиција

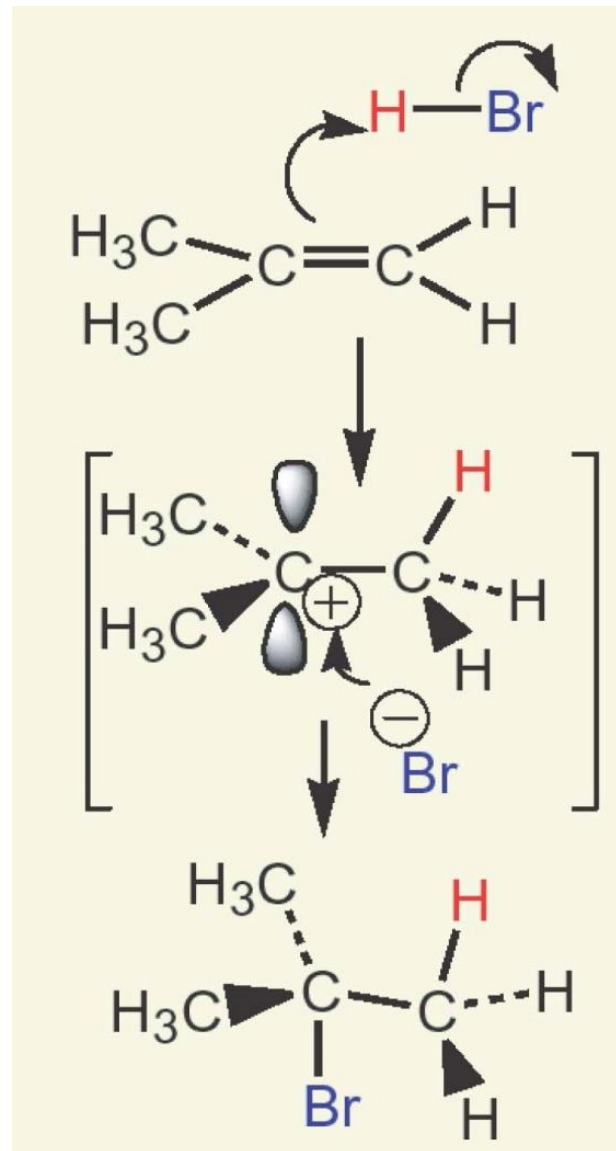
- Реакционен дијаграм (профил): Следење на енергетската промена со напредокот на реакцијата, од реактанти до продукти.
- Електрофилната адиција на HBr на двојната C=C врска од етан се одвива во два одделни чекори и секој има сопствена преодна состојба.
- **Преодна состојба** – хипотетичка структура со највисока енергија – енергија на активација ($\Delta G^\ddagger$) за секој одделен чекор.
- Енергетскиот минимум меѓу чекорите (меѓу двете преодни состојби) припаѓа на карбокатионскиот **интермедијар** CH_3CH_2^+ .



4.5 Поларни реакции: Електрофилна адиција на HX

Марковниково правило

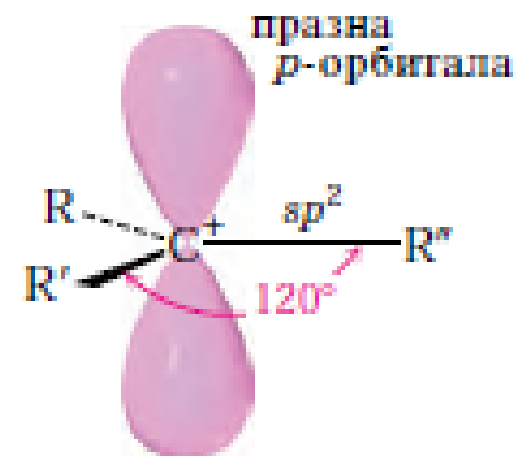
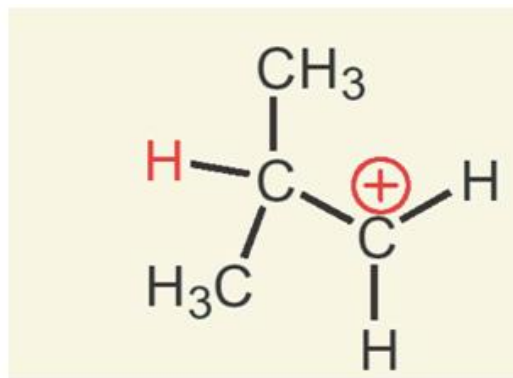
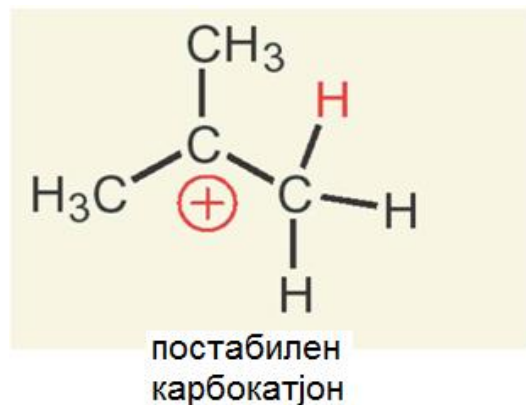
- Адицијата на HX кај несиметричните алкени може да се одвива на два различни начини, но едниот е фаворизиран.
- Марковниково правило: при адиција на HX за алкенот, халогенот се сврзува за повеќе супституираниот C атом од двојната врска.
- Или поедноставно, H се сврзува за јаглеродниот атом од двојната врска со најмногу водородни атоми - кој има, да има повеќе.
- Кога една една од ориентациите е доминантна, велиме дека реакцијата е **региоспецифична**.



4.5 Поларни реакции: Електрофилна адиција на НХ

Која е причината за региоспецифичноста на реакцијата

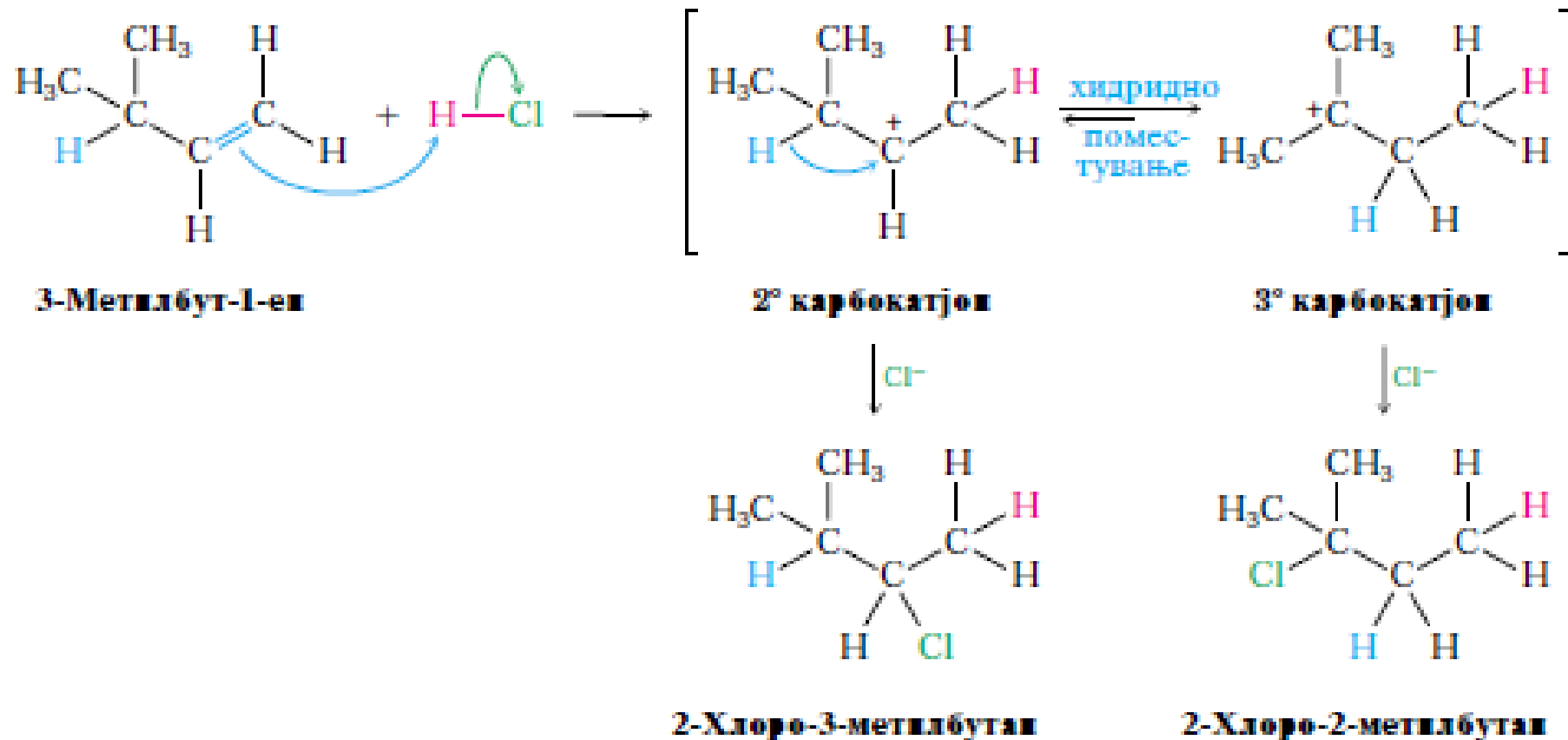
- π електроните од $C=C$ двојната врска се донираат на електрофилот (протонот од $H-X$) при што се формира единечна σ врска и **постабилниот карбокатион** ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$).
- Карбокатионот има планарен и трикоординиран C атом опкружен со 6 електрони во трите sp^2 орбитали и празна (непополнета) p -орбитала.
- Карбокатионот со повеќе сврзани алкил супституенти има пониска енергија и тој е постабилен ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$).
- **Заклучок:** алкил групите го стабилизираат карбокатионот.



4.5 Поларни реакции: Електрофилна адиција на HX

Карбокатјонско преместување

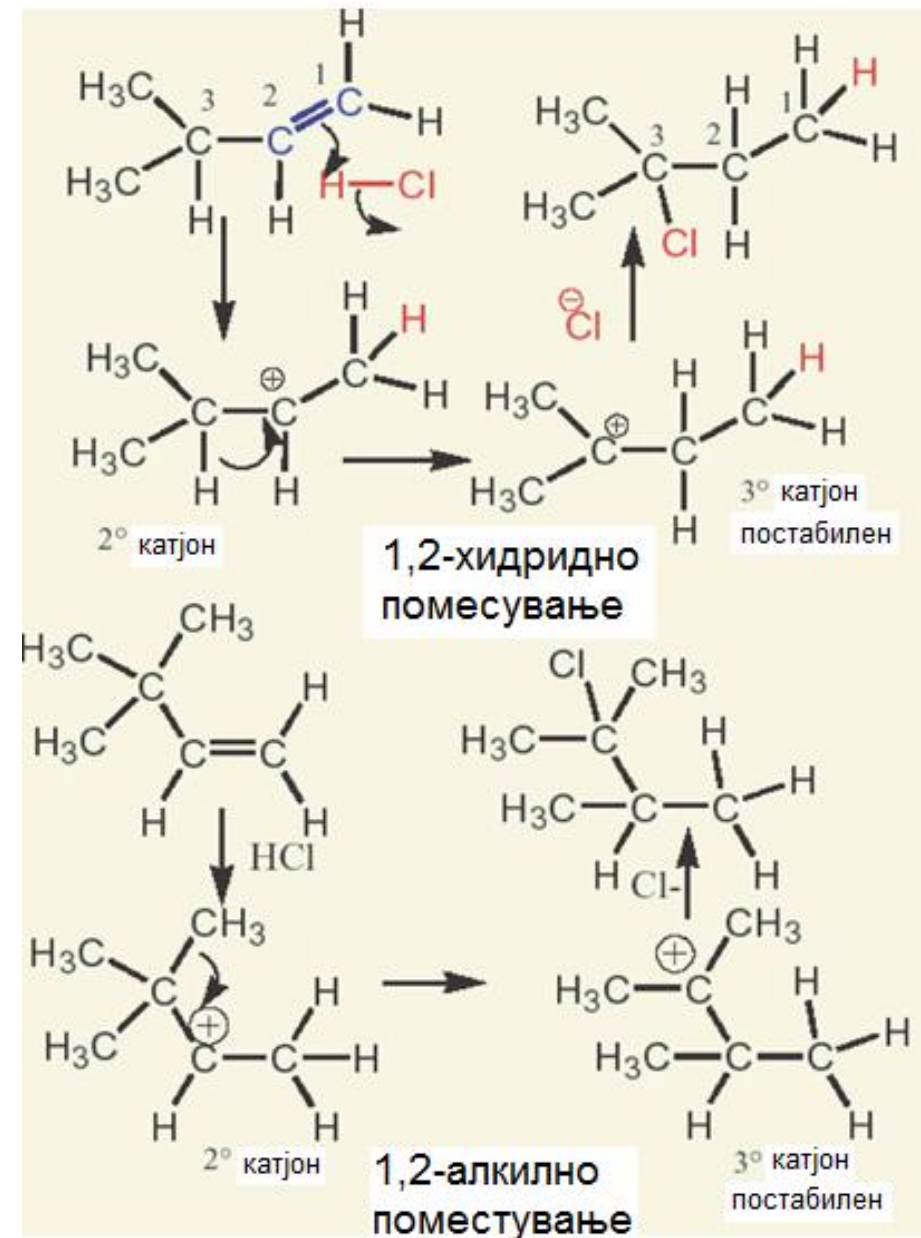
- Помалку стабилниот карбокатјон се преместува во постабилен преку преку **хидридно поместување** (водороден атом со неговиот електронски пар) од соседниот атом.



4.5 Поларни реакции: Електрофилна адиција на НХ

Карбокатјонско преместување

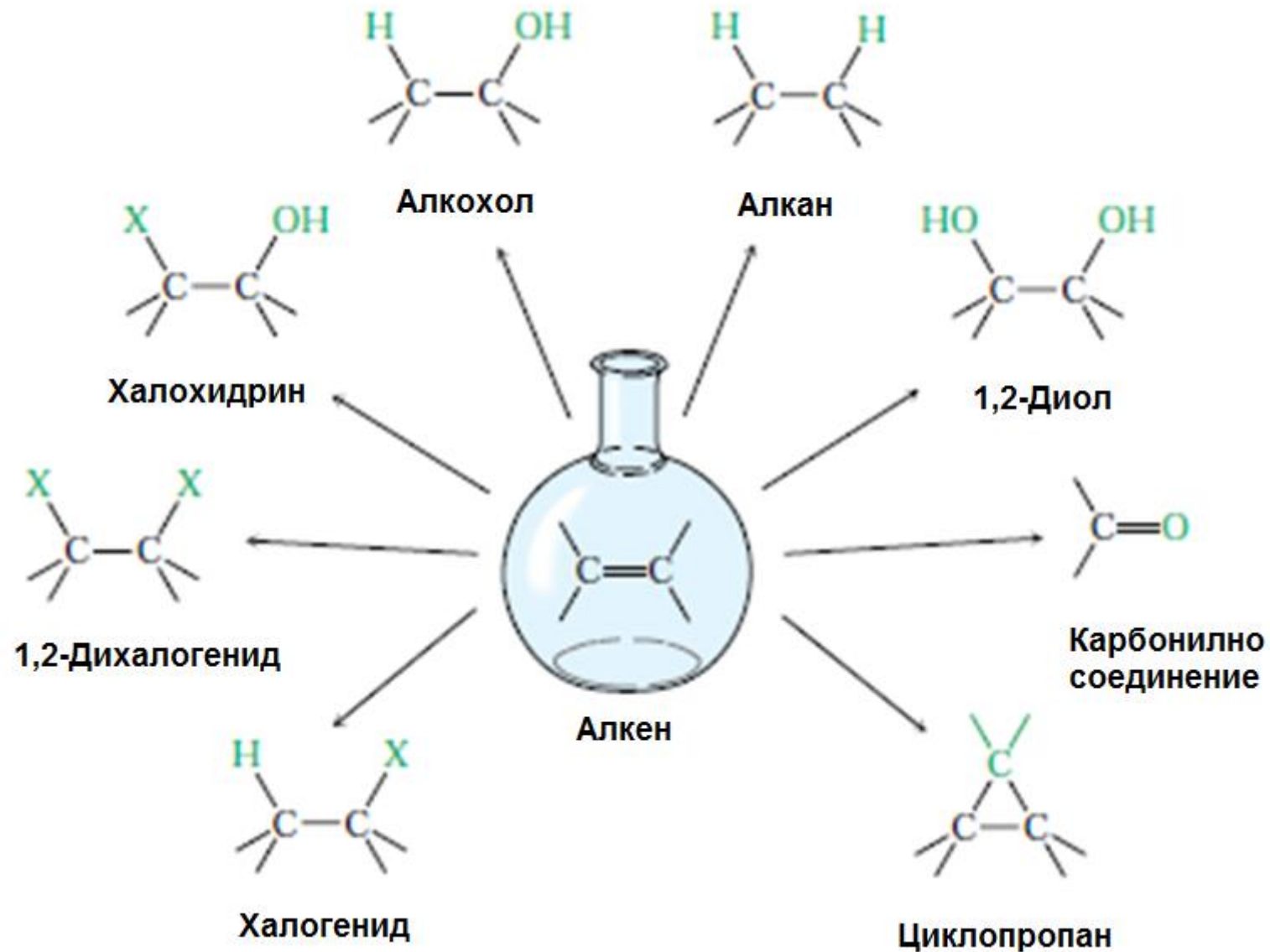
- Структурната промена на карбокатјонот може да настане на два начини: 1,2-Н и 1,2-алкилно преместување.
- Н: или :CH_3 се помесуваат на соседниот позитивно наелектризиран јаглерод, носејќи го сврзувачкиот електронски пар.



4.6

Реакции на алкени

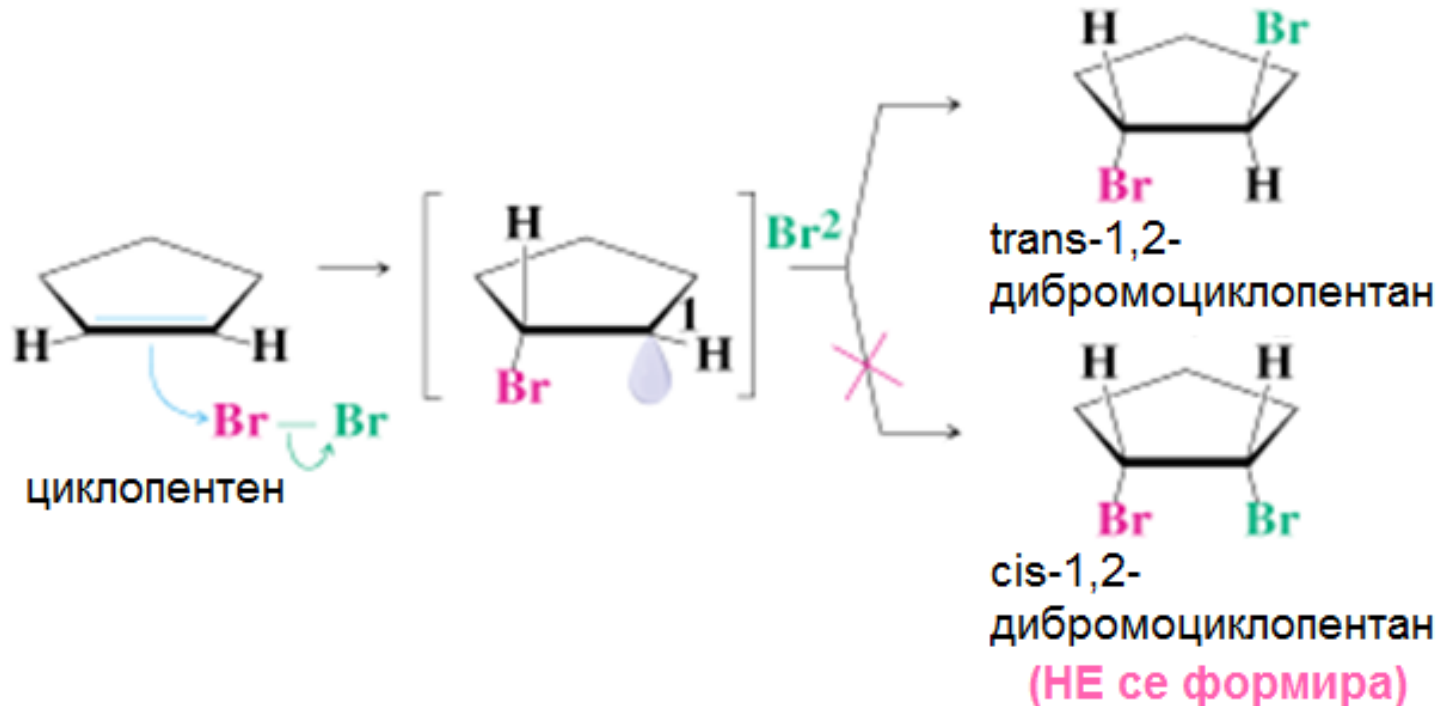
4.6 Реакции на алкени



4.6 Реакции на алкени

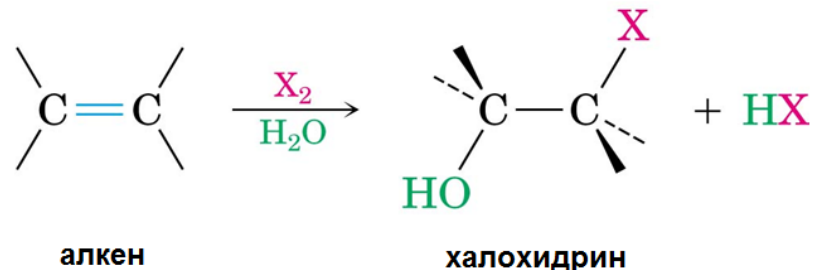
Адиција на халогени

- Cl_2 и Br_2 учествуваат во реакцијата како поларизирани молекули: $\text{Cl}^+ \text{Cl}^-$, односно $\text{Br}^+ \text{Br}^-$. F_2 е премногу реактивен, додека I_2 не се адира.
- Адицијата се одвива исклучиво во **транс положба**. Причина: стерни пречки.
- Се добиваат **1,2-дихалогениди**.

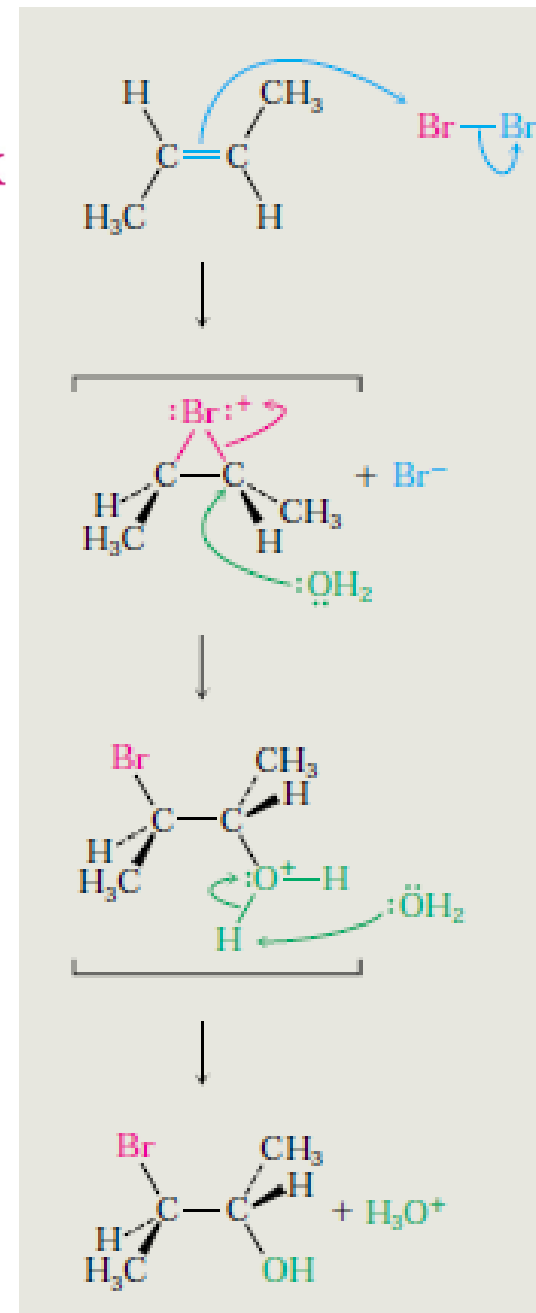
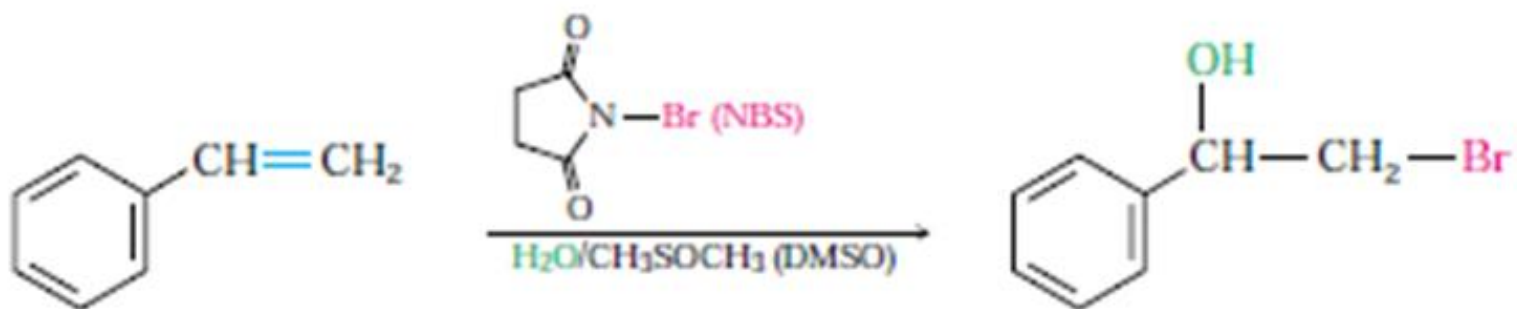


4.6 Реакции на алкени

Добивање на халохидрини

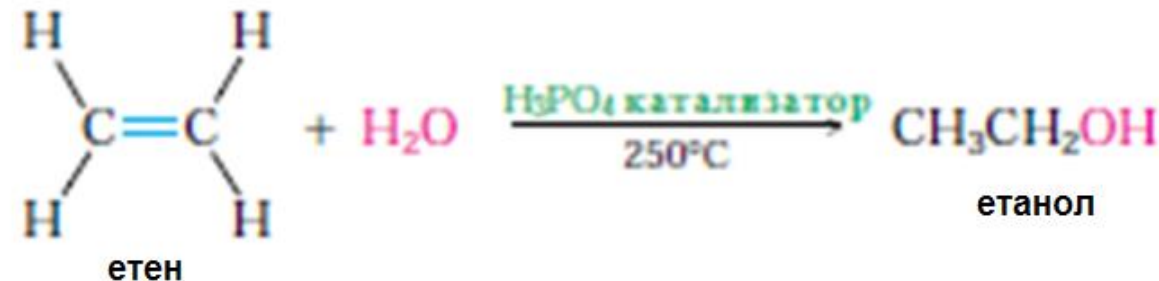


- Реагенс: молекула на халоген (Br_2 или Cl_2), реакцијата се одвива **во водна средина**.
- Реакцијата формално претставува **адисија на HO-X** на двојната врска од алкенот (нуклеофил е H_2O) при што се добива 1,2-халоалкохол, наречен халохидрин.
- Популарен реагенс за добивање на бромохидрин е **NBS** (*N*-бромосукцинимид).

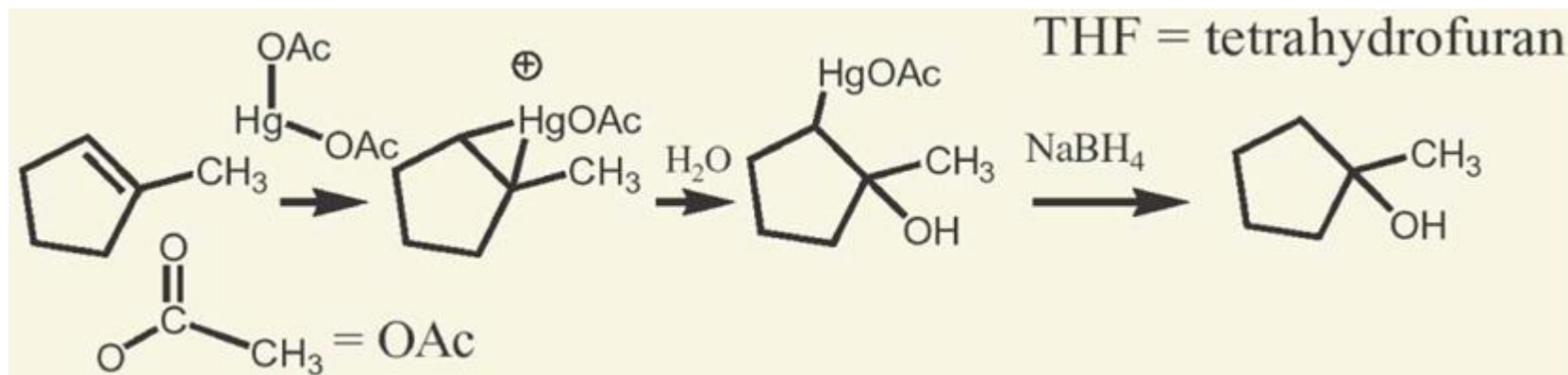


4.6 Реакции на алкени

Адиција на вода (хидратација)



1. **Кисело катализирана хидратација** (H_3PO_4) при висок притисок и температура.
 - Примена: Индустриско добивање на етанол од етен.
2. **Оксимеркурирање/демеркурирање:** добивање на повеќе супституиран алкохол со ориентација според **Марковников**.
 - Оксимеркурирање со жива ацетат $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, во присуство на вода.
 - Редукција со натриум борхидрид NaBH_4 .



4.6 Реакции на алкени

Адиција на вода (хидратација)

3. **Хидроборирање/оксидација:** хидратација на алкен со ориентација **спротивно од Марковников**. OH се сврзува за јаглеродот со повеќе водородни атоми.

- Хидроборирање: адиција на H-BH₂ (од BH₃-THF комплексот).
- Оксидација со водороден пероксид H₂O₂ во **базна водна средина** (OH⁻).

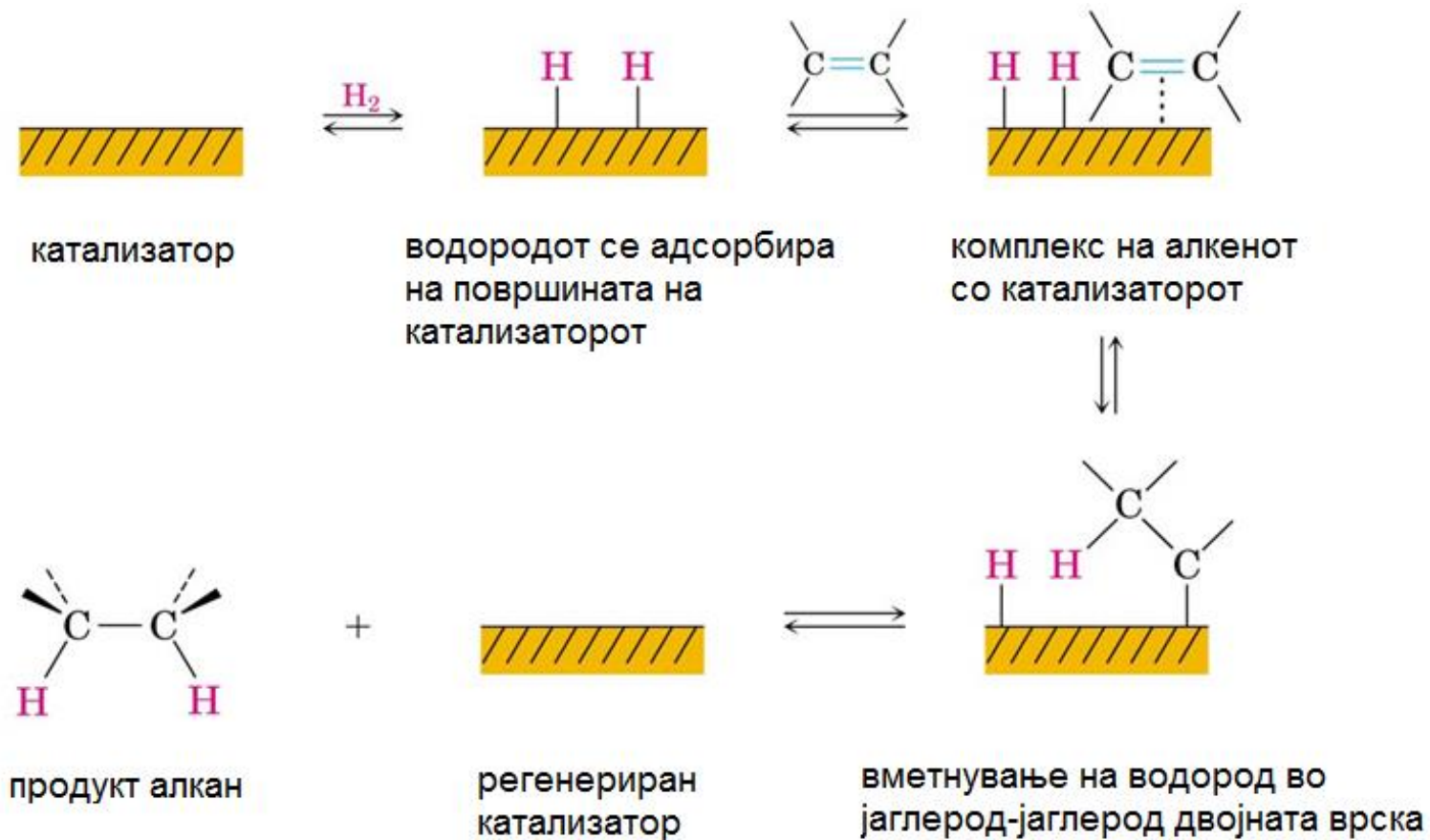


- Фактори кои влијаат врз региохемијата на крајниот продукт:
 - **Електронски фактори:** поволна преодна состојба со парцијално позитивен полнеж на посупституираниот јаглерод (при оксимеркурирање).
 - **Стерни фактори:** борот се сврзува за помалку просторно (стерно) спречениот јаглерод (при хидроборирање).

4.6 Реакции на алкени

Адиција на H_2 на $C=C$ двојна врска (редукција на алкени)

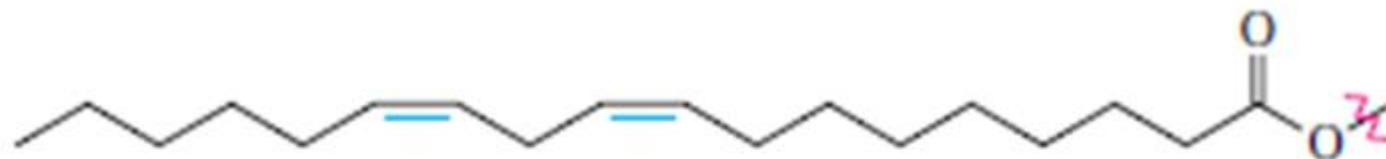
- Реагенси: H_2 и **цврст катализатор**, Pt или Pd во прав нанесени на јаглерод.
- **Реакцијата е хетерогена** меѓу фазите (не се одвива во раствор)
- **Адицијата на H_2 е syn**, на иста страна од рамнината на двојната врска (cis).
- **Селективна е само за $C=C$** . Нема реакција со $C=O$ или $C=N$.



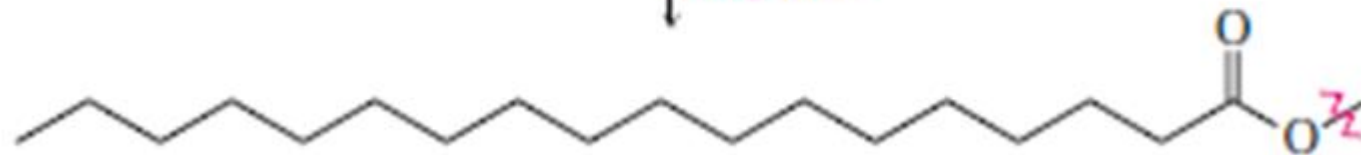
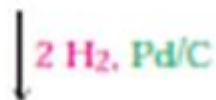
4.6 Реакции на алкени

Хидрогенирање на масла

- Полинезаситените масла со хидрогенирање стануваат цврсти (маргарин).



естер на линоленска киселина (состојка на маслото за јадење)

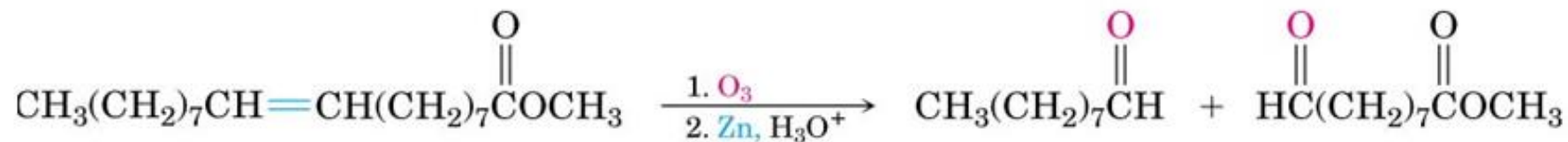
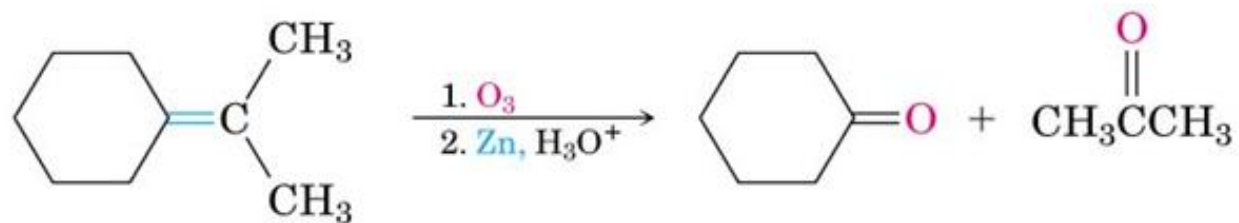


естер на стеаринска киселина

4.6 Реакции на алкени

Оксидација на алкени

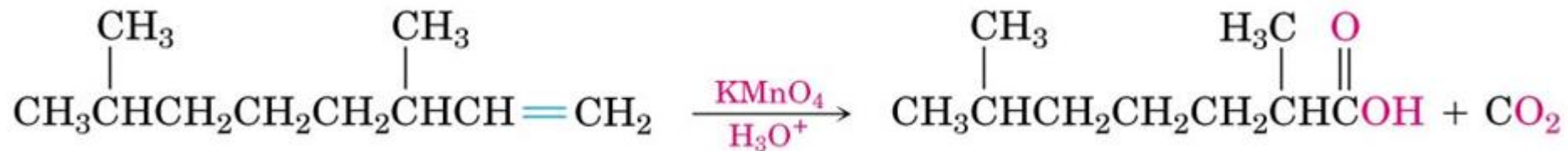
1. **Озонолиза:** Раскинување на двојната врска и добивање на **два фрагменти со C=O врски** (кетони и/или алдехиди).



4.6 Реакции на алкени

Оксидација на алкени

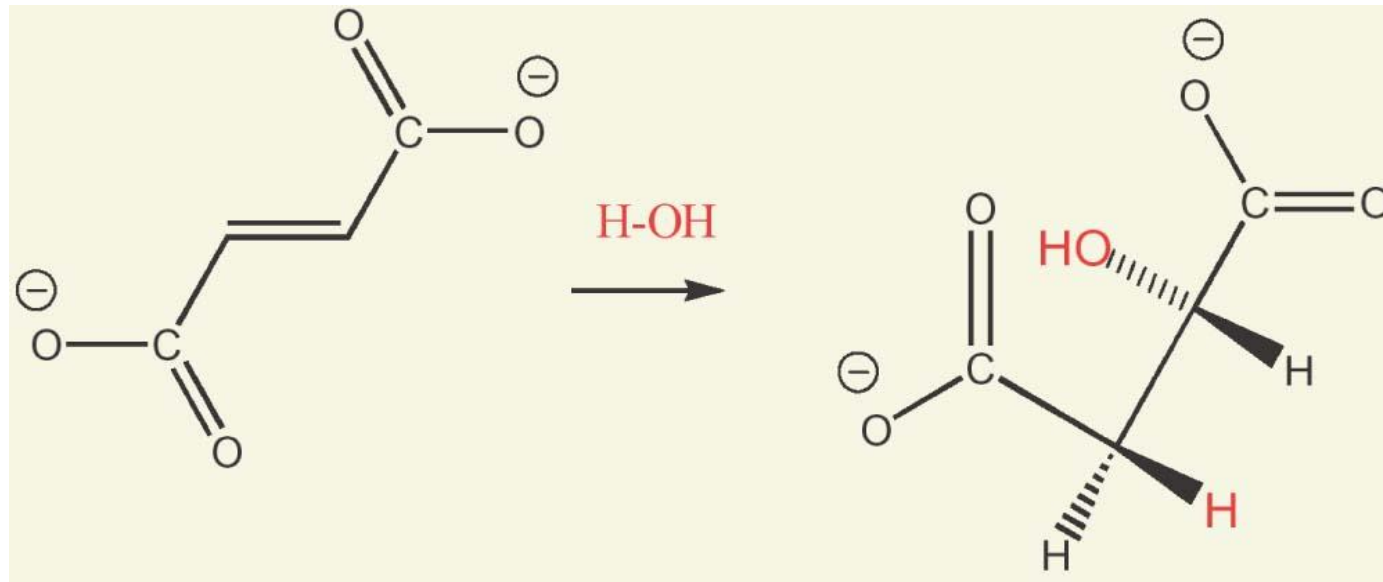
1. **Оксидација со калиум перманганат:** Раскинување на двојната врска и добивање на **два фрагменти со C=O врски** (кетони и/или карбоксилни киселини)
 - Кога за јаглеродот од C=C врска е сврзан H, тогаш продукт на оксидацијата е карбоксилна киселина.
 - Кога крајниот C атом од двојната врска сврвуа 2 H атоми, тогаш се одделува CO₂.



4.6 Реакции на алкени

Биолошко значење на адиција на двојната врска

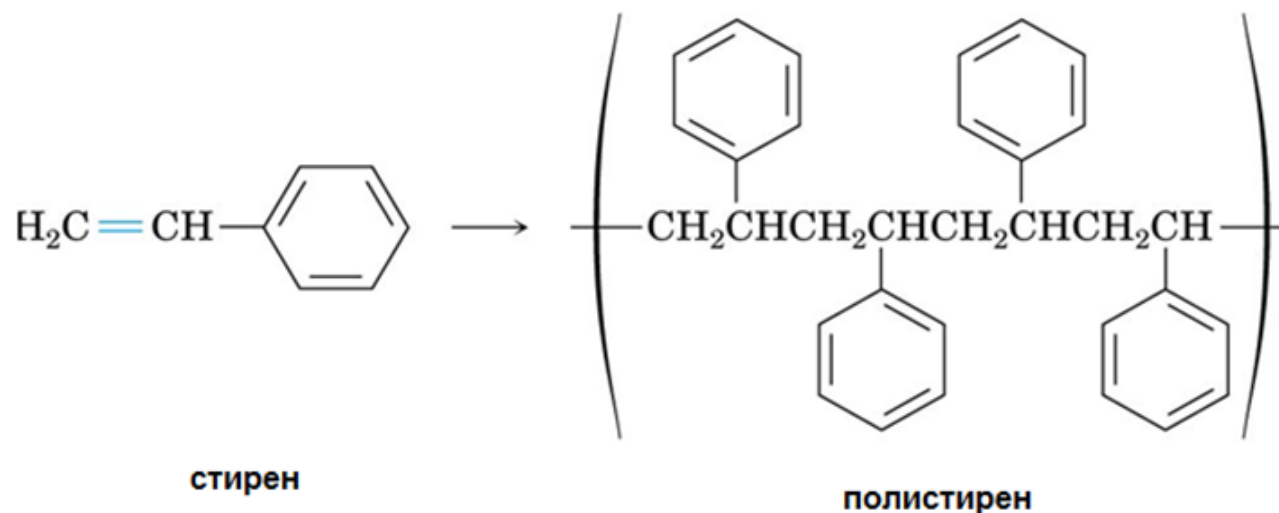
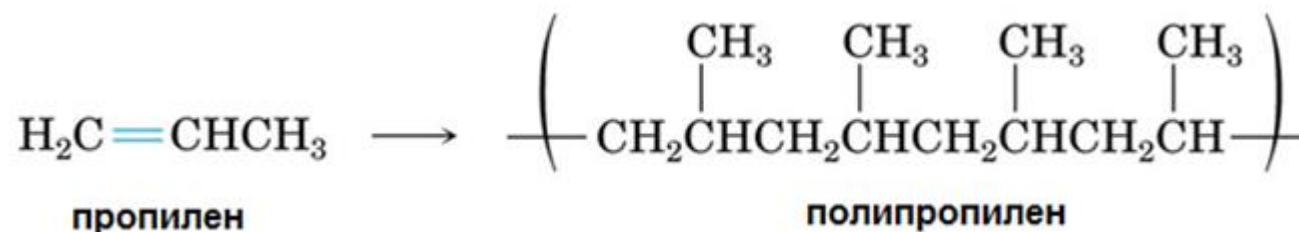
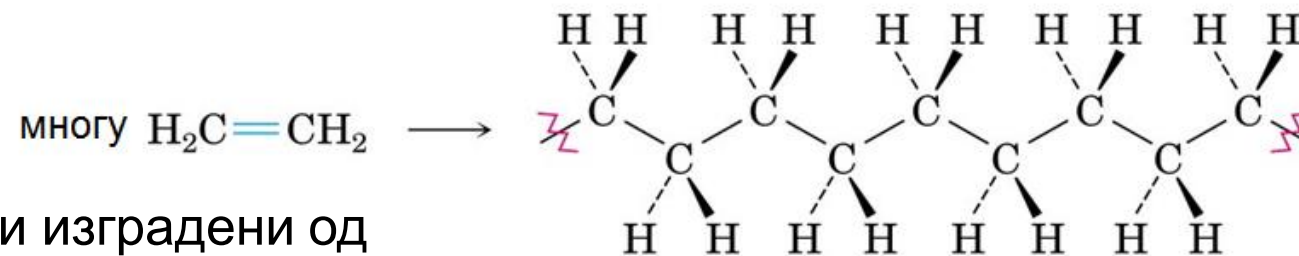
- Ензимот фумараза ја катализира адицијата на вода кај фумарната киселина до јабољкова.
- Ензимот е специфичен само за транс изомерот (не и за цис: малеинска киселина).



4.6 Реакции на алкени

Полимеризација на алкени

- Полимери се многу големи молекули изградени од мали молекули кои последователно се повторуваат (мономер).

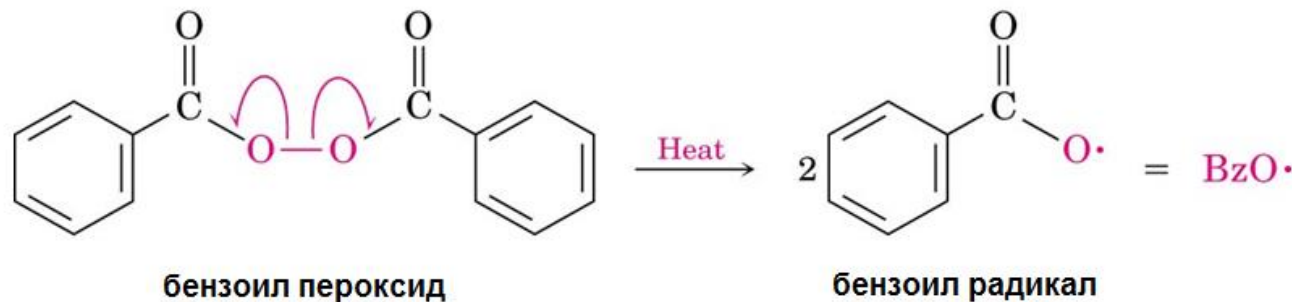


4.6 Реакции на алкени

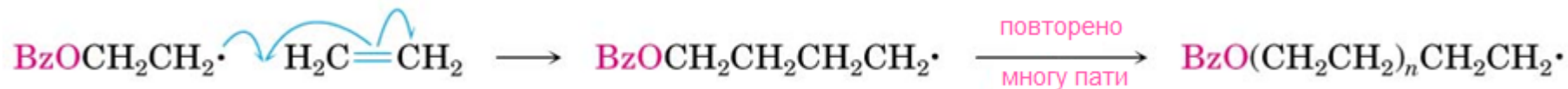
Полимеризација на алкени

Радикална полимеризација

- Иницирање: создавање радикали со хомолитичко кинење на врска:



- Пропагирање: слободниот радикал се адират на двојната врска од алкен и се добива друг радикал. (многукратно повторување).



- Терминирање: прекинување на верижниот процес со комбинирање на радикалите од двете растечки низи.



4.6 Реакции на алкени

Полимеризација на алкени

Катјонска полимеризација

- Иницирање: катјонски иницијатори – силно протични или Луисови киселини.
- Пропагирање: електрофилна адиција на карбокатионскиот интермедијар врз двојната врска од алкен и добивање на постабилниот карбокатион. (многукратно повторување).
- Терминирање: прекинување на верижниот процес со стабилизирање на карбокатионот (со спротивно наелектризирана честица или со депротонирање).

Пр. добивање на полиизобутилен (производство на внатрешни гуми):

