

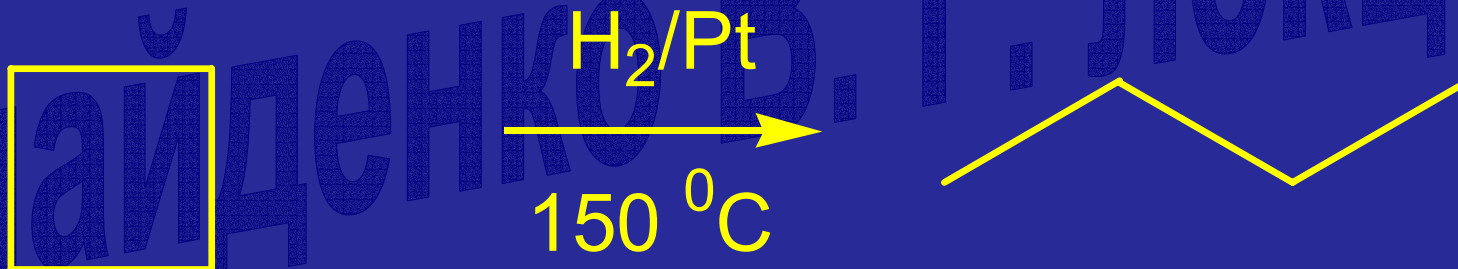
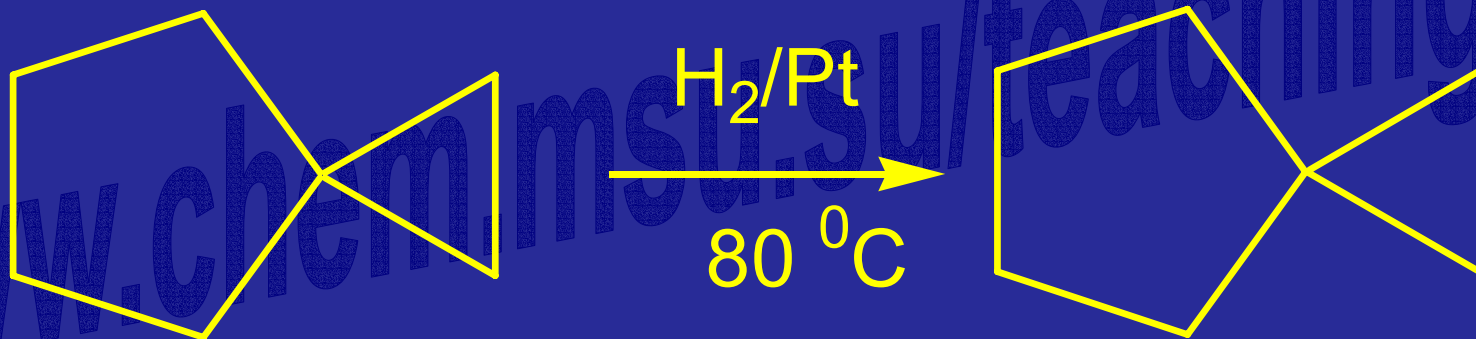
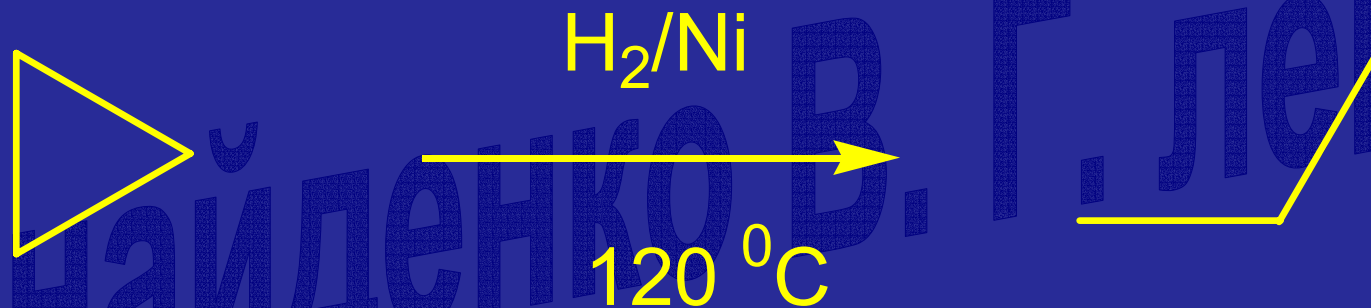
Лекция 9

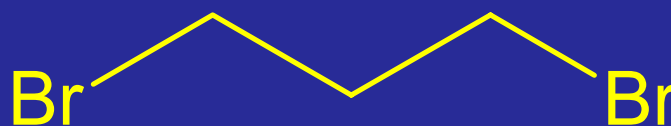
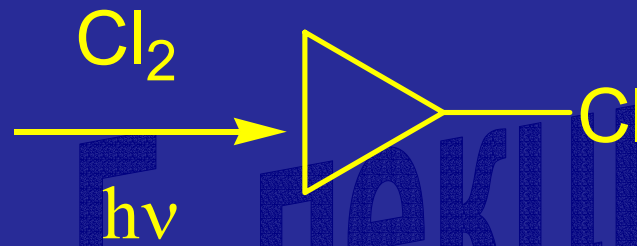
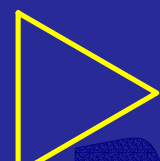
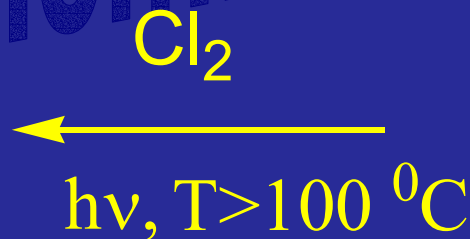
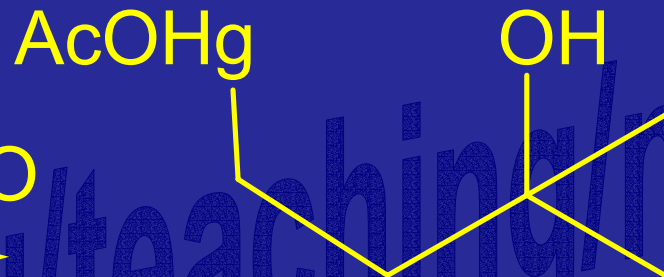
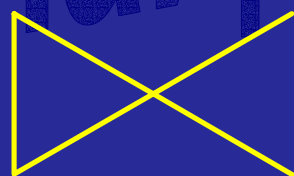
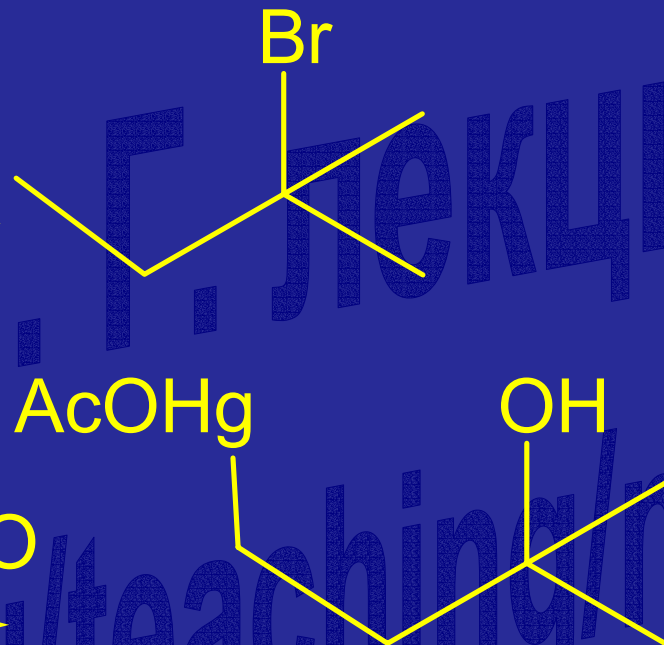
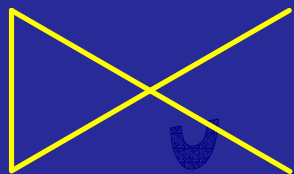
Алкены. Реакционная способность.

- ◆ *Satius est supervacua scire, quam nihil*
- ◆ Лучше знать лишнее, чем ничего

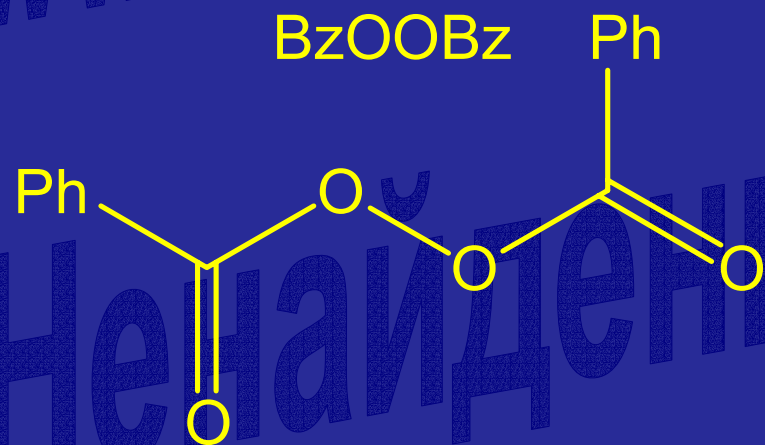
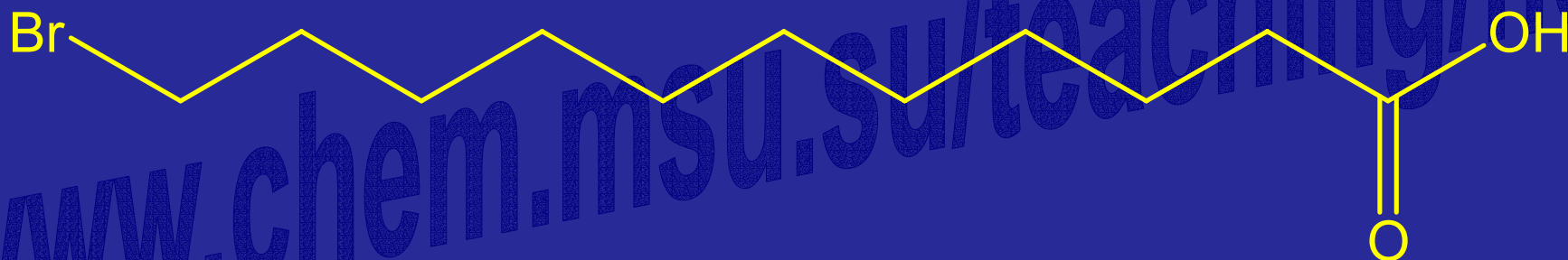
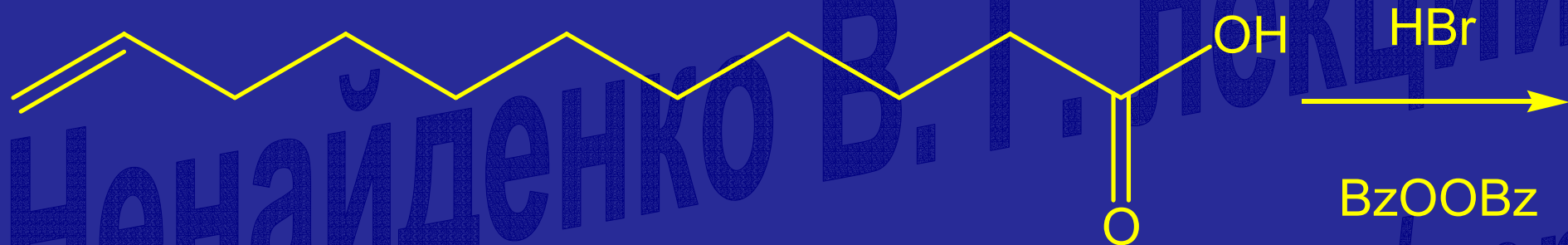
- ◆ Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу (механизм) к алкенам и аллильное галогенирование по Циглеру.
- ◆ Радикальная и ионная полимеризация и теломеризация алкенов. Стереоселективная полимеризация на металлокомплексных катализаторах Циглера-Натта.
- ◆ Окисление алкенов до оксиранов (Н.А. Прилежаев) и до диолов по Вагнеру (KMnO_4) и Криге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью KMnO_4 или $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в условиях межфазного катализа.

Некоторые свойства циклопропанов похожи на свойства алкенов

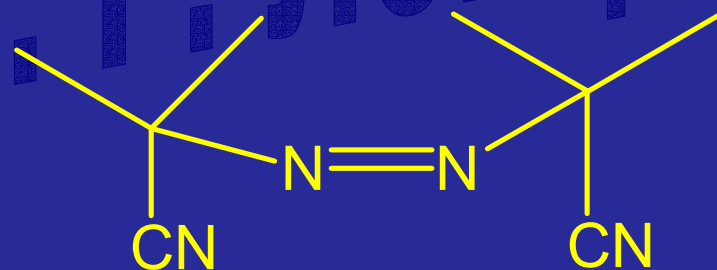




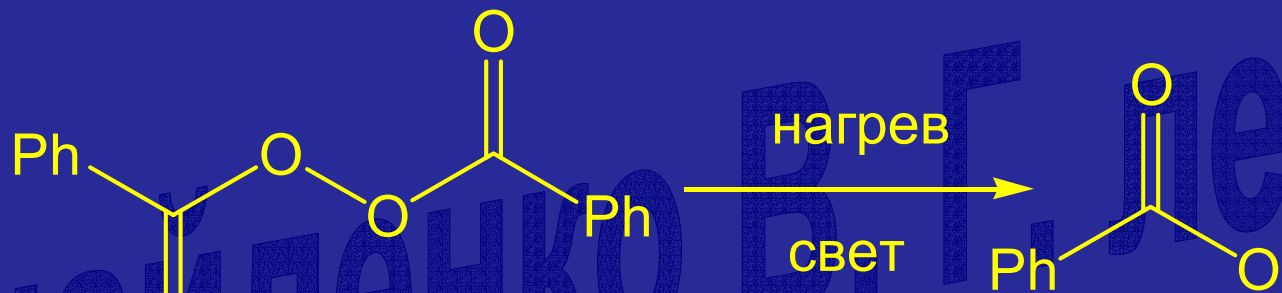
Радикальные реакции алкенов. Реакция Хараши



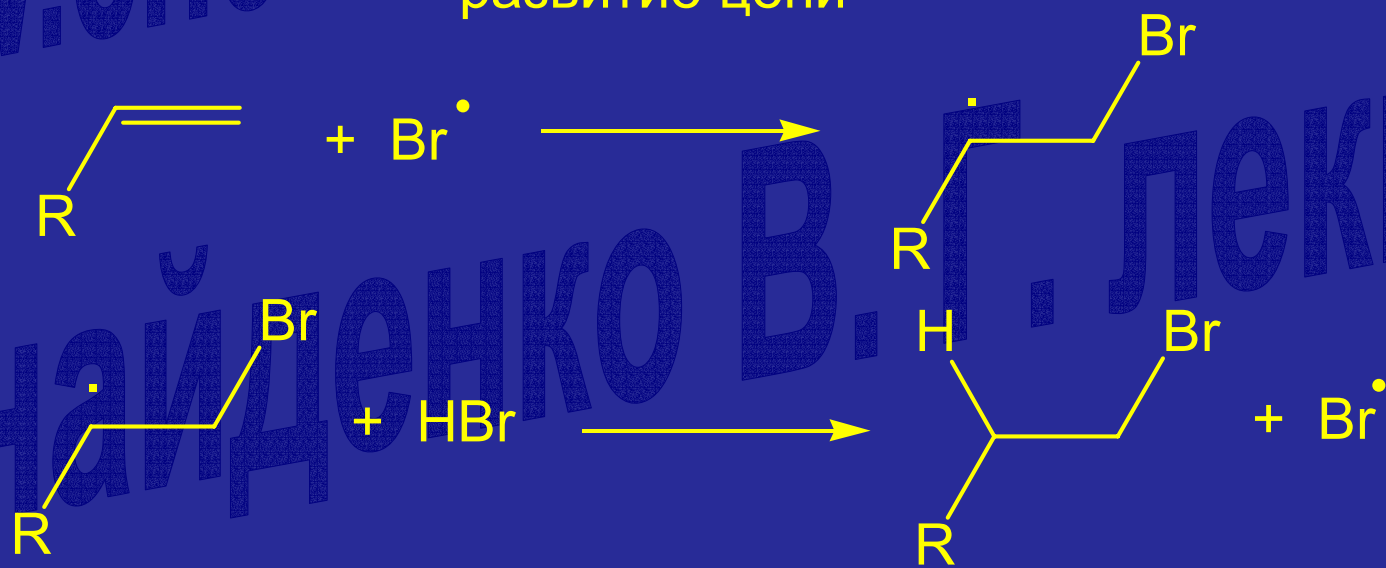
AIBN- азо-бис-(изо-бутиронитрил)



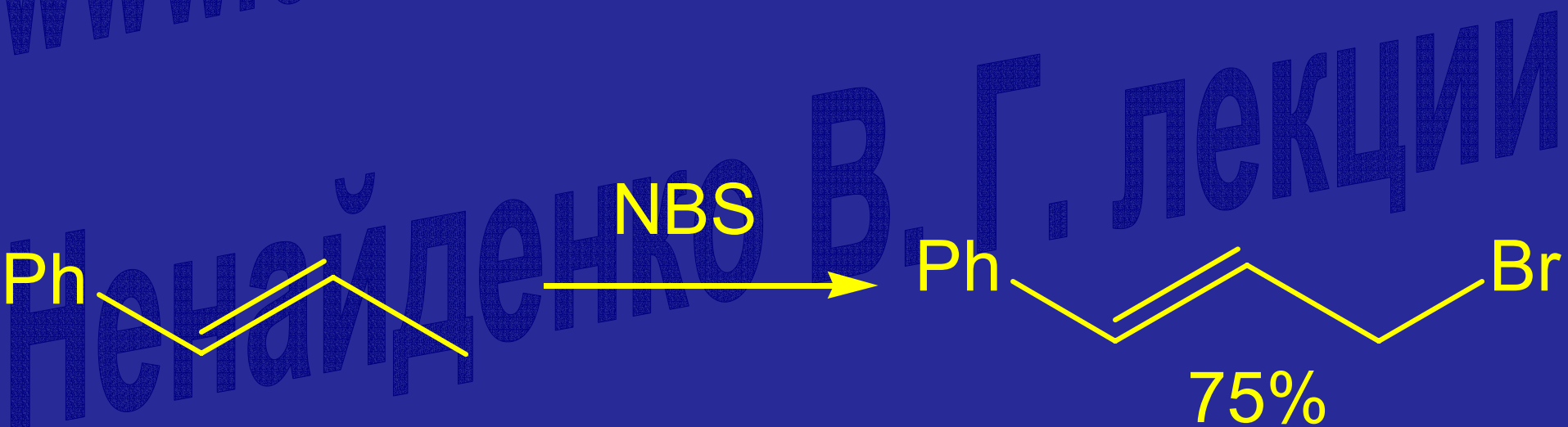
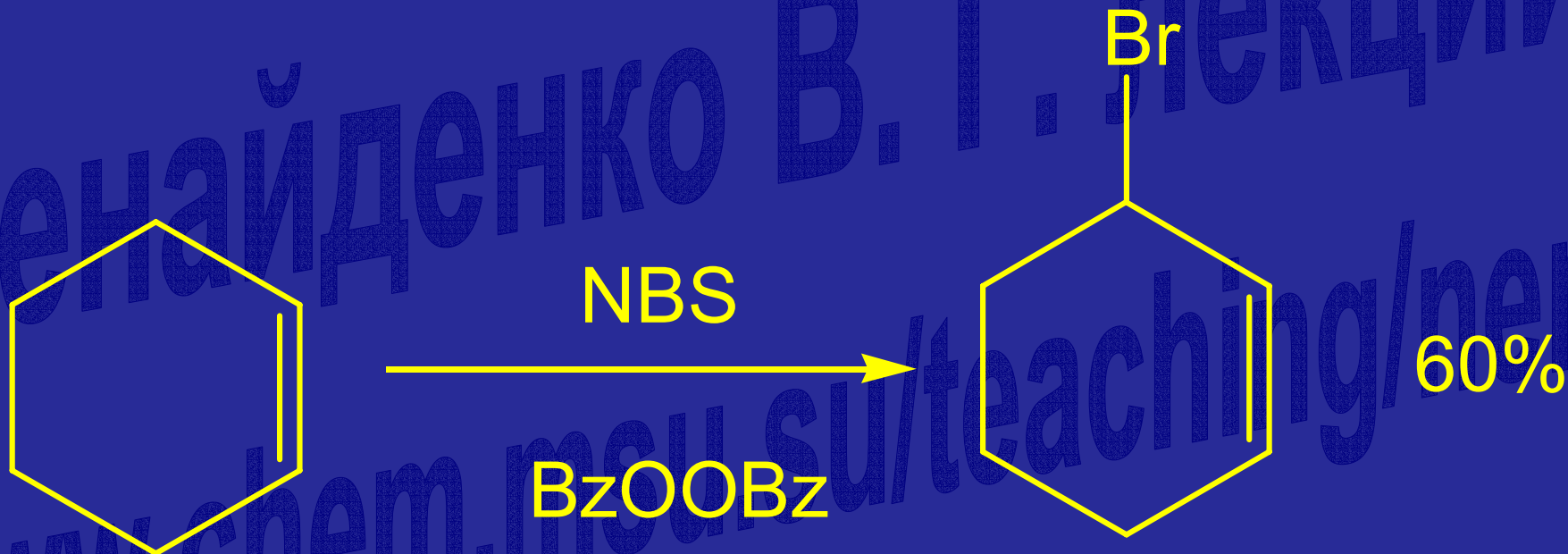
зарождение цепи

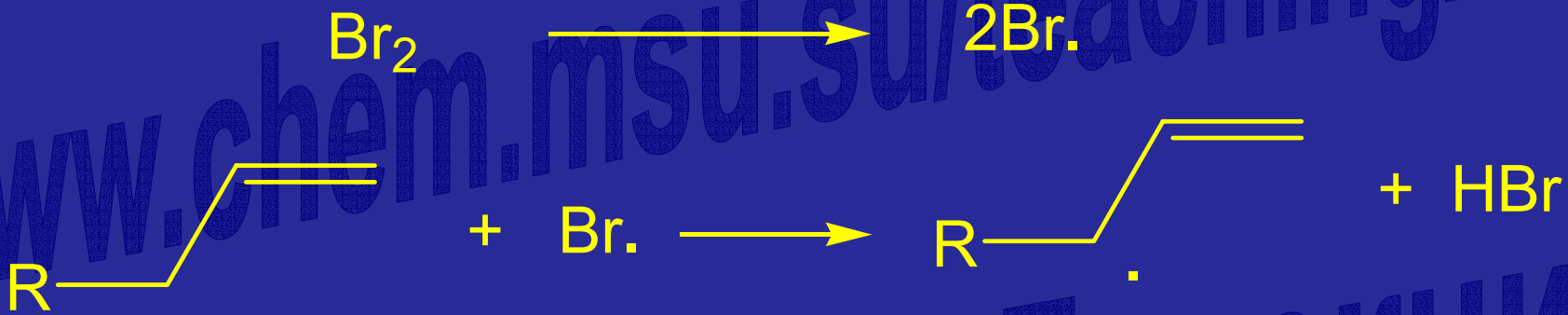


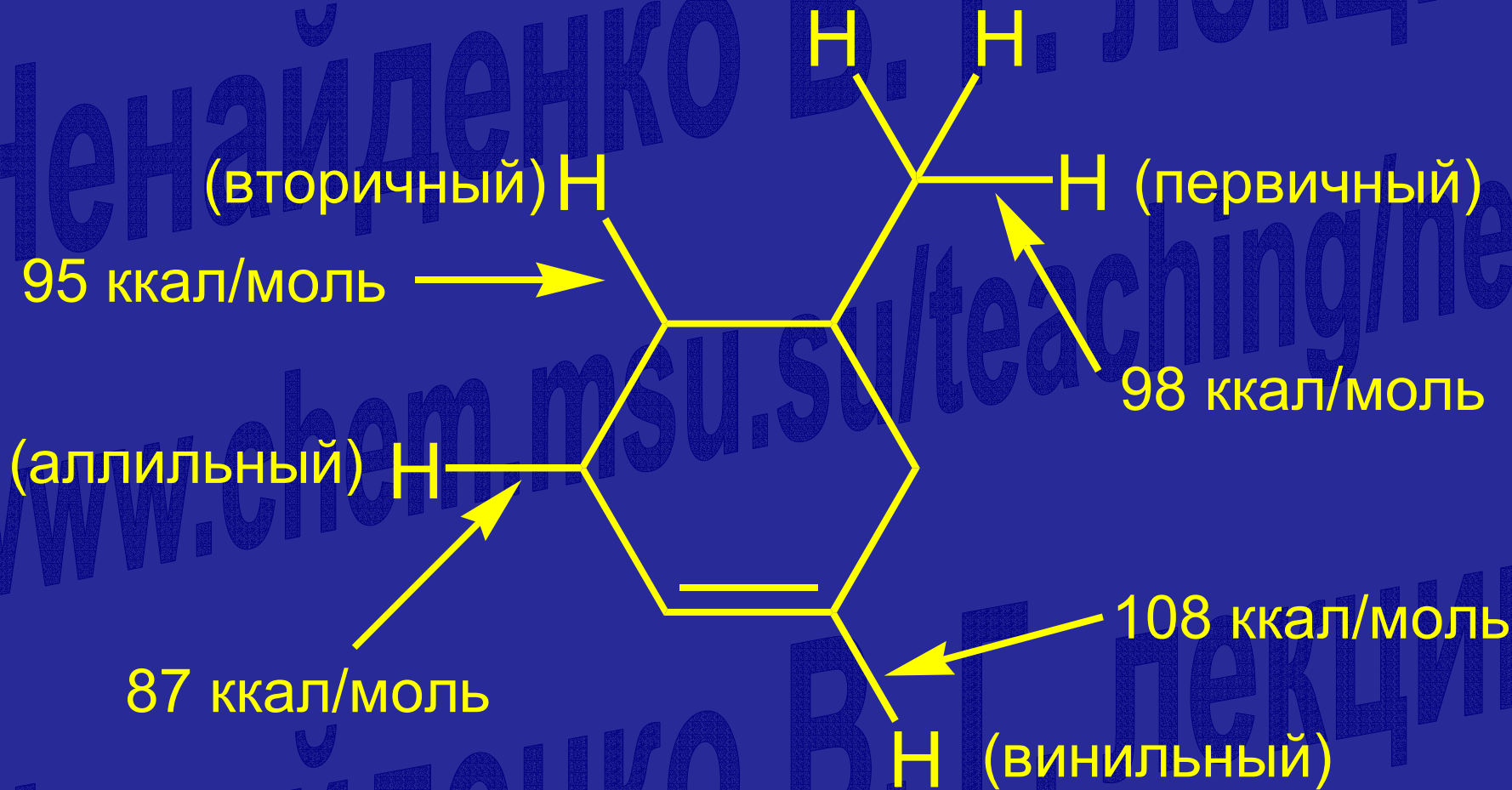
развитие цепи

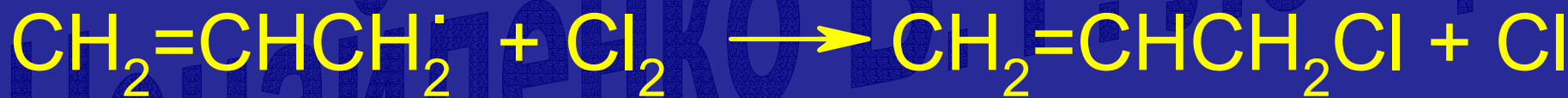
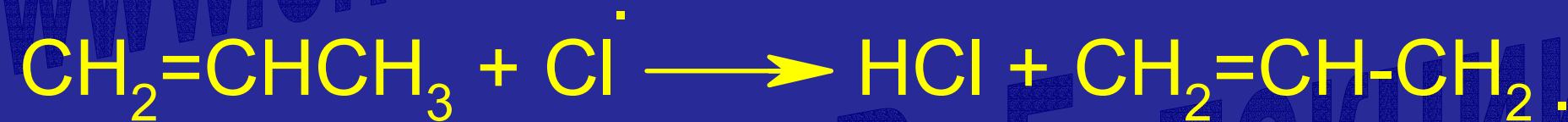
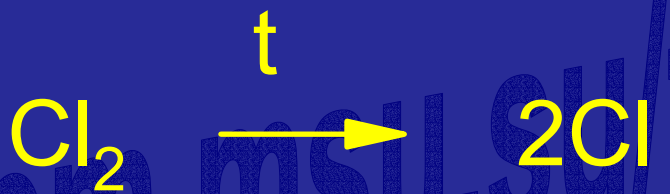
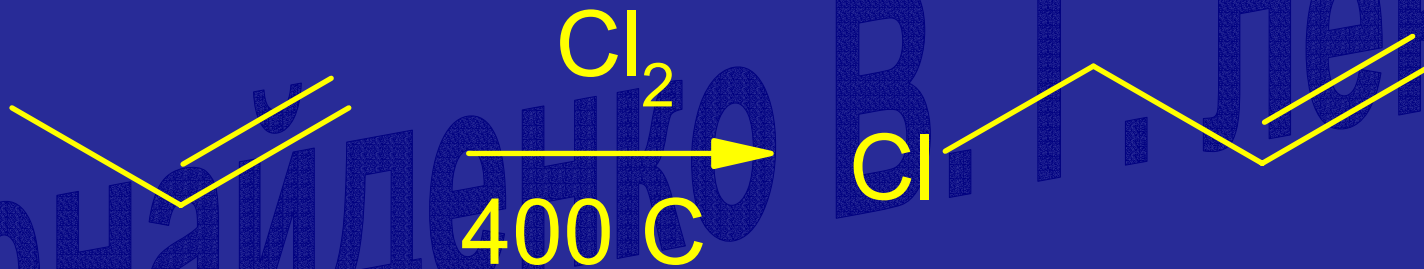


Бромирование по Волю-Циглеру

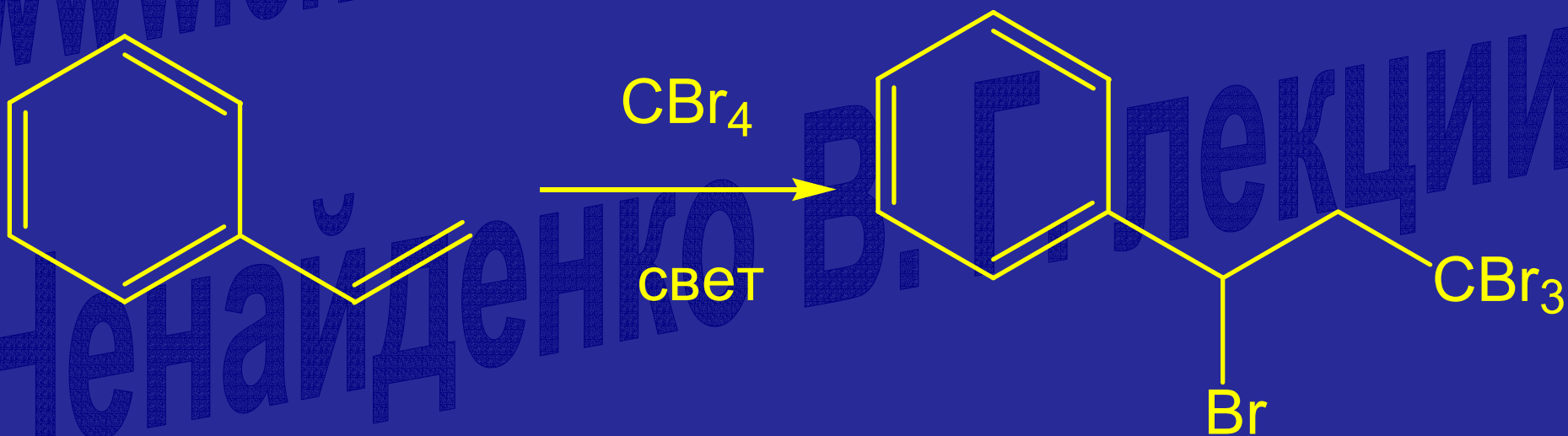
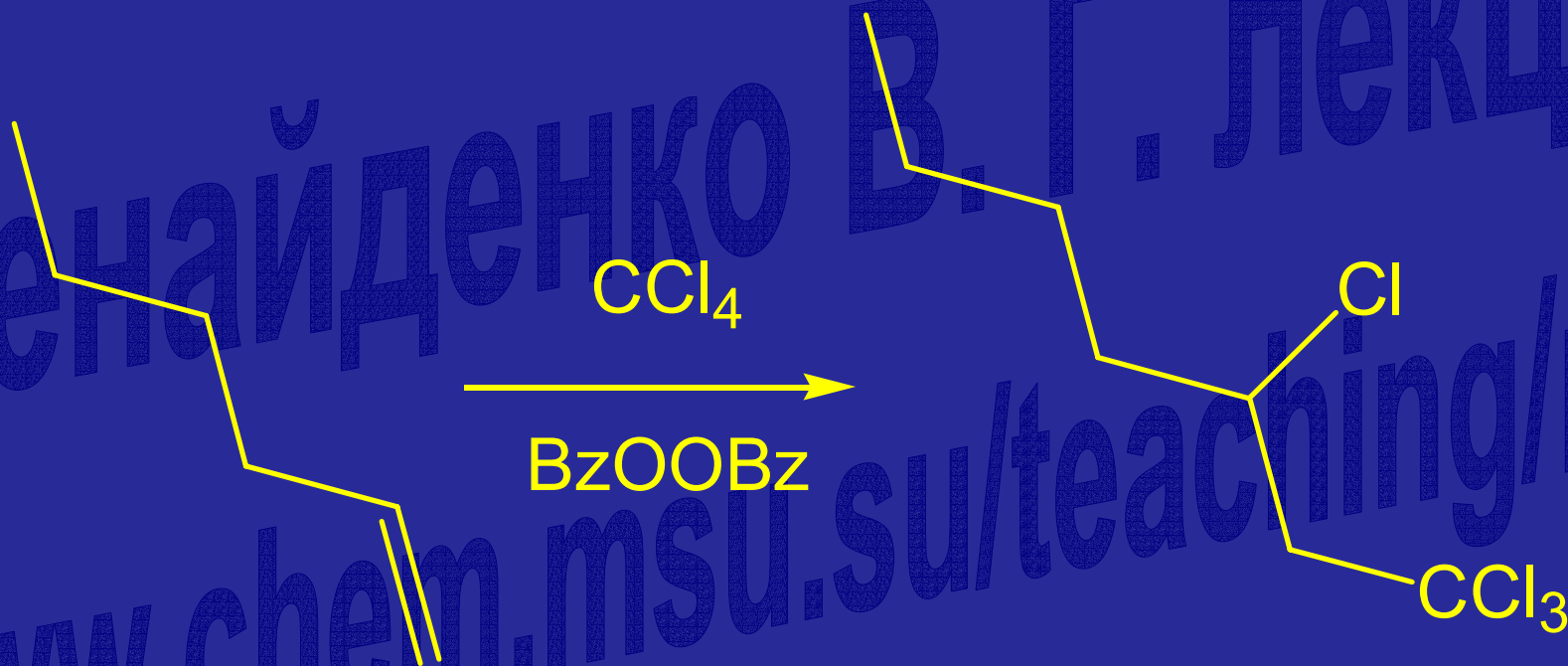




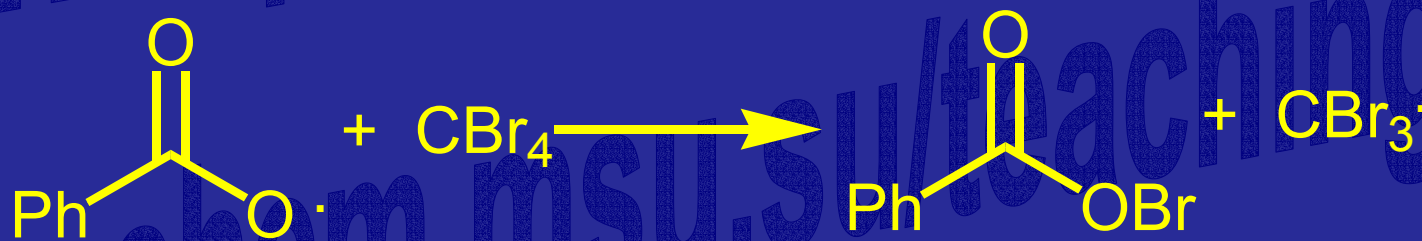
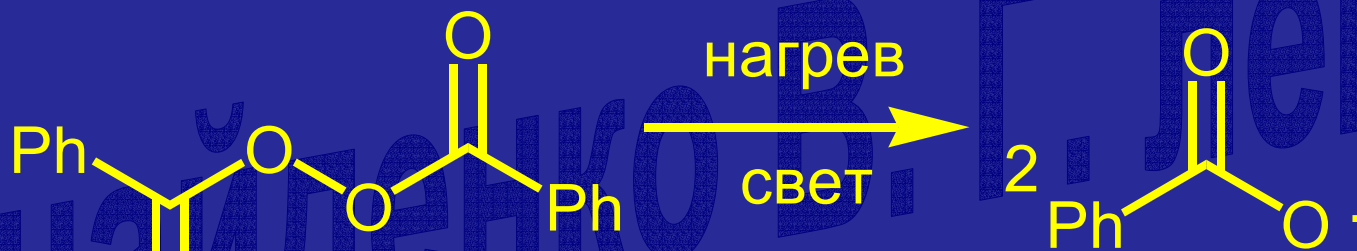




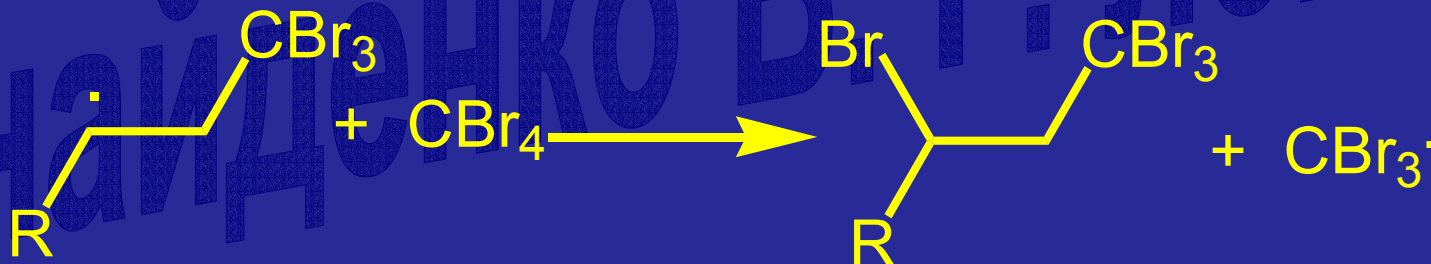
Теломеризация алкенов



зарождение цепи

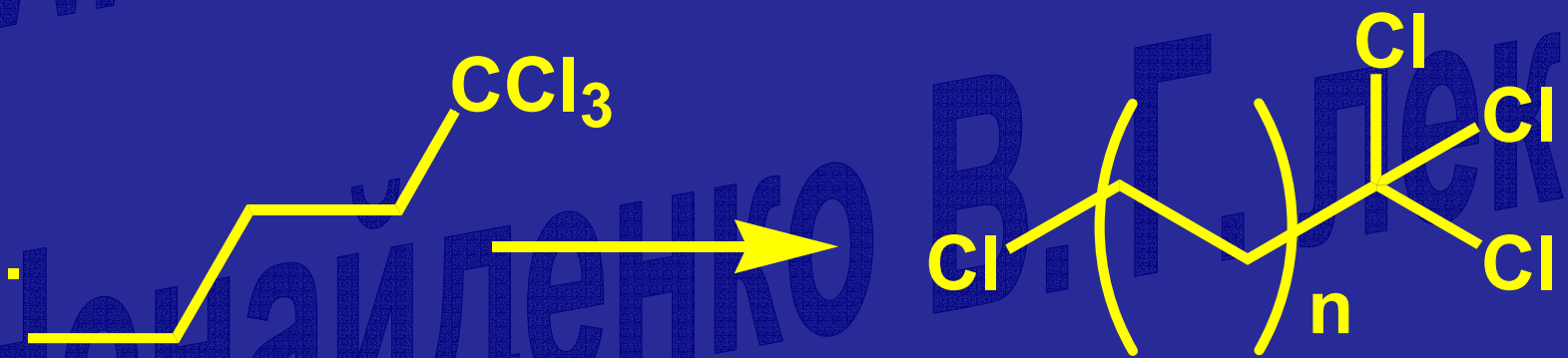
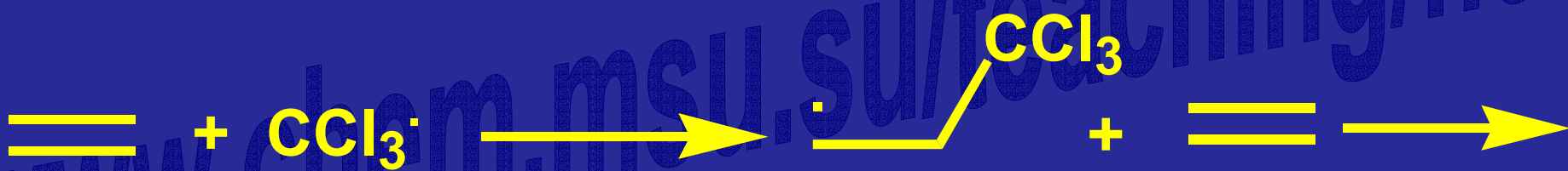


развитие



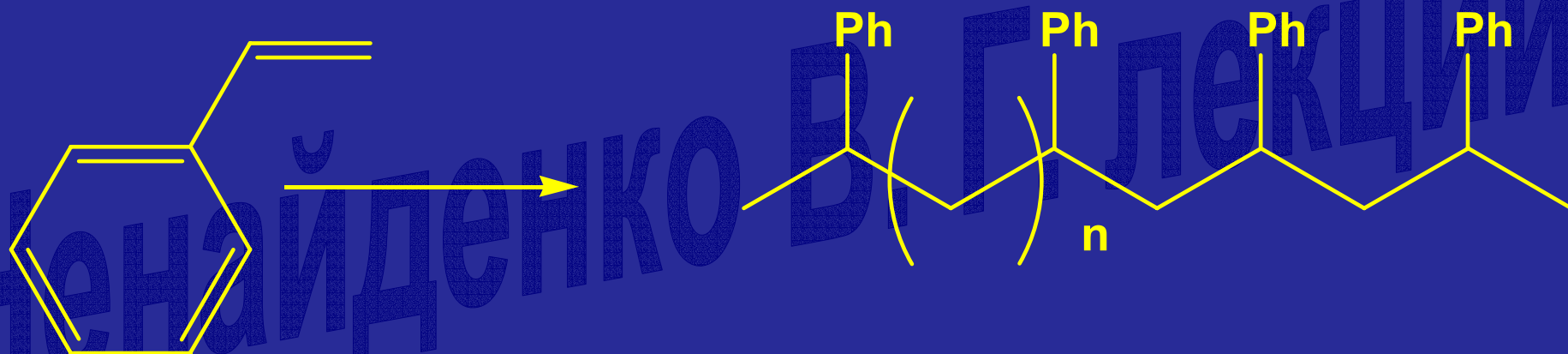
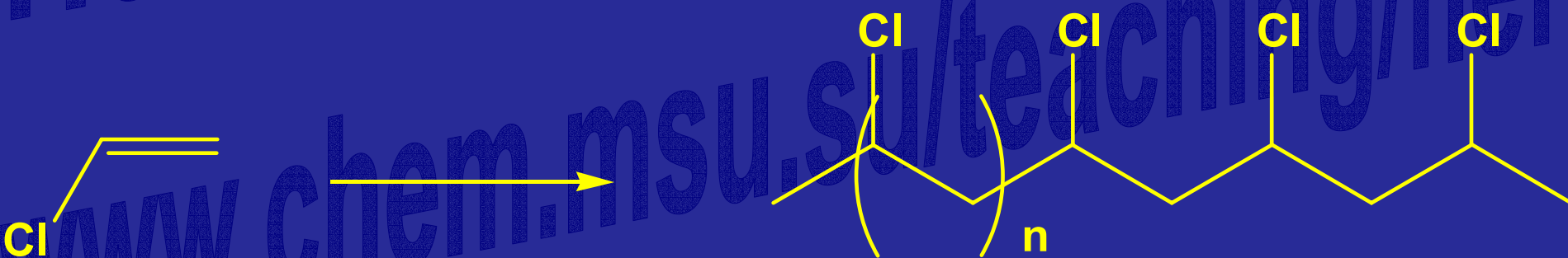
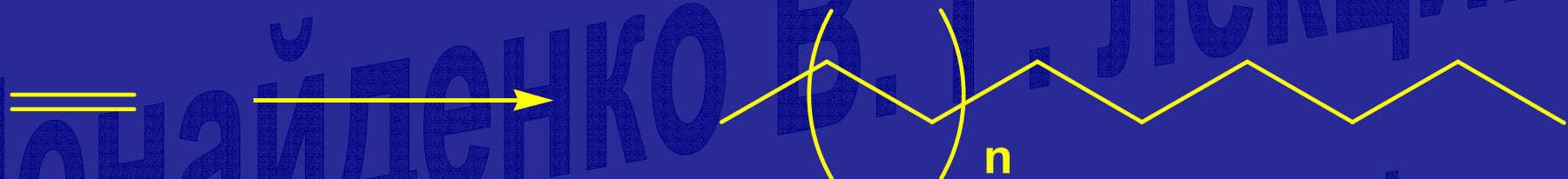


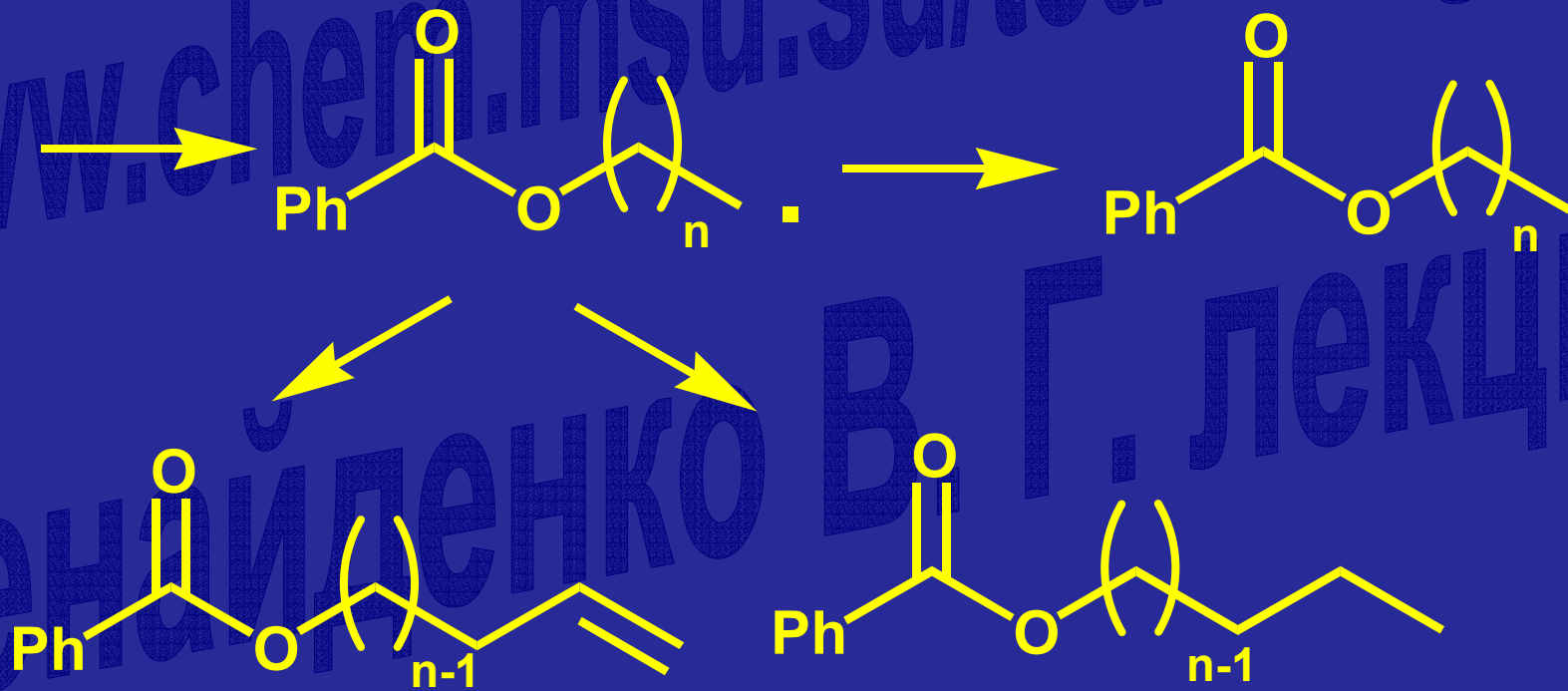
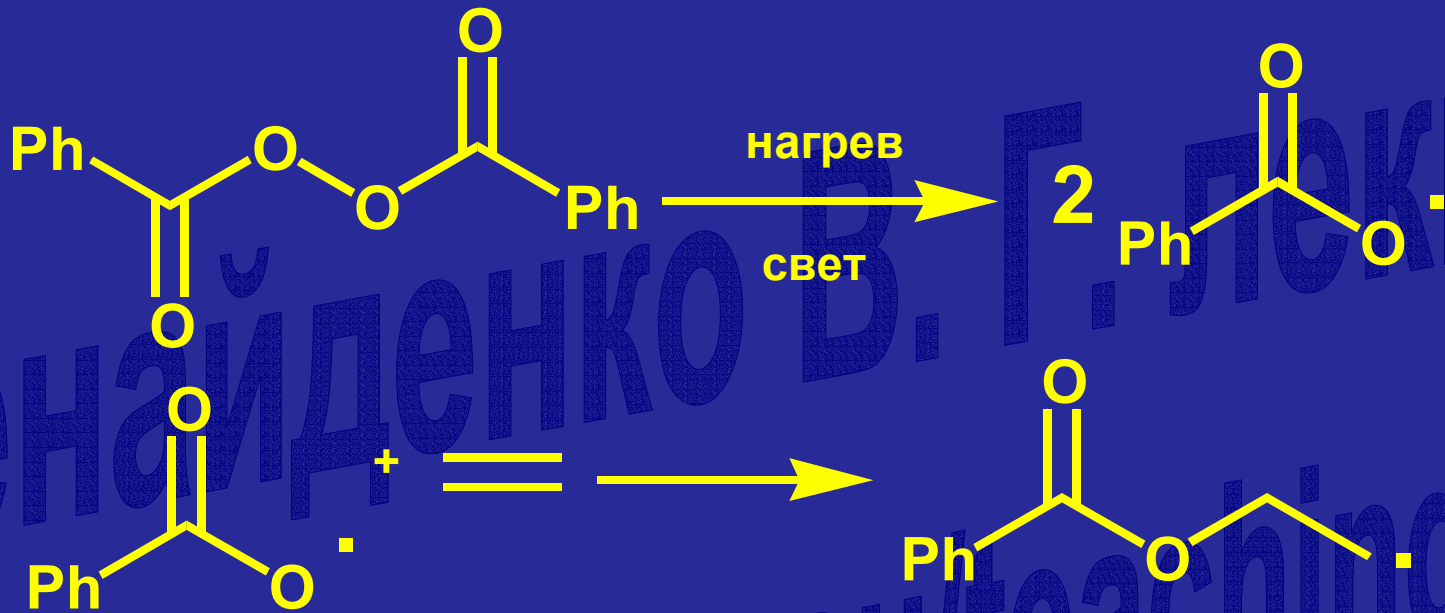
теломер



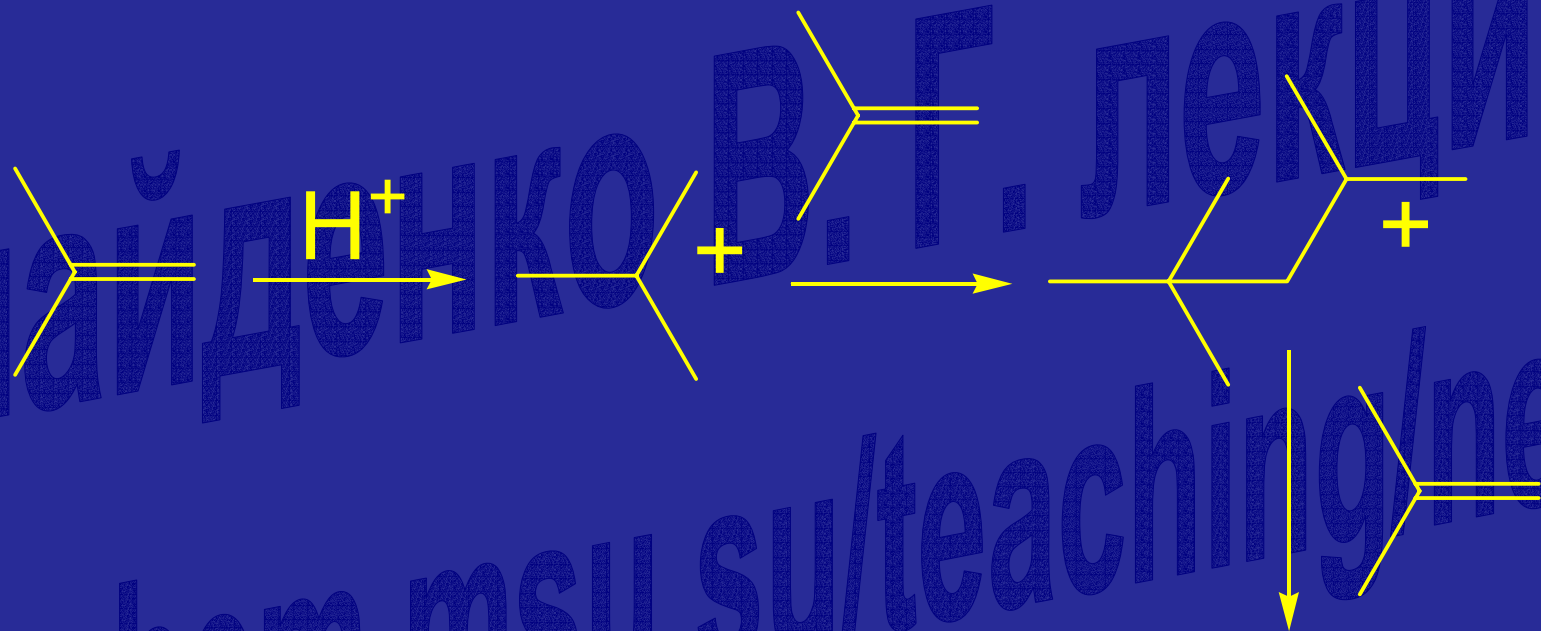
теломеризация

РАДИКАЛЬНАЯ И КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

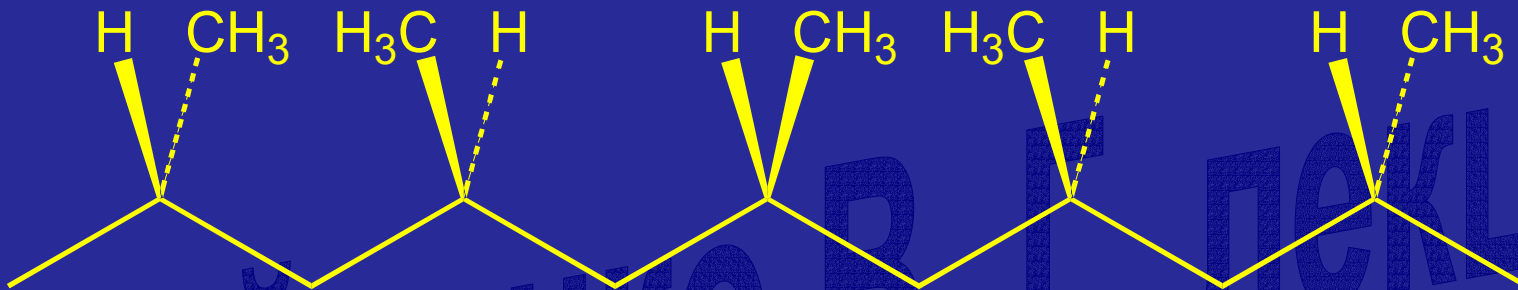




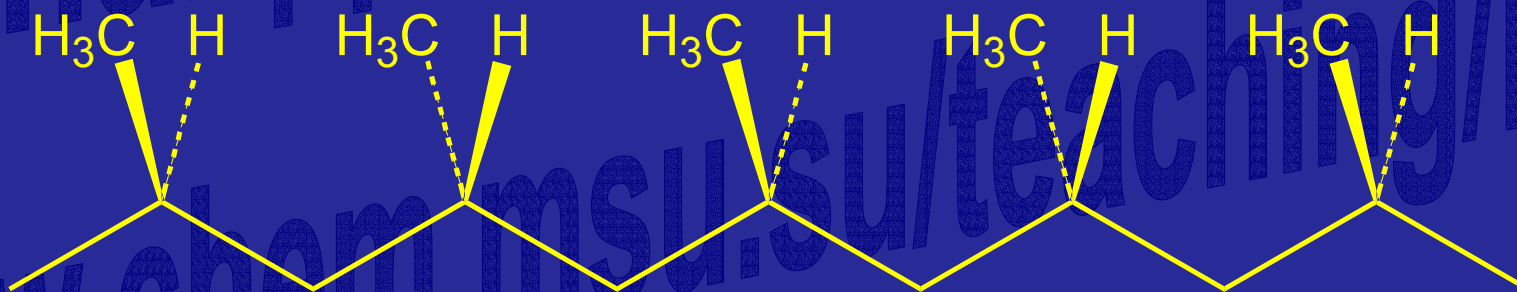
Ненайденко В. Г. лекции
www.chem.msu.su/teaching/nen



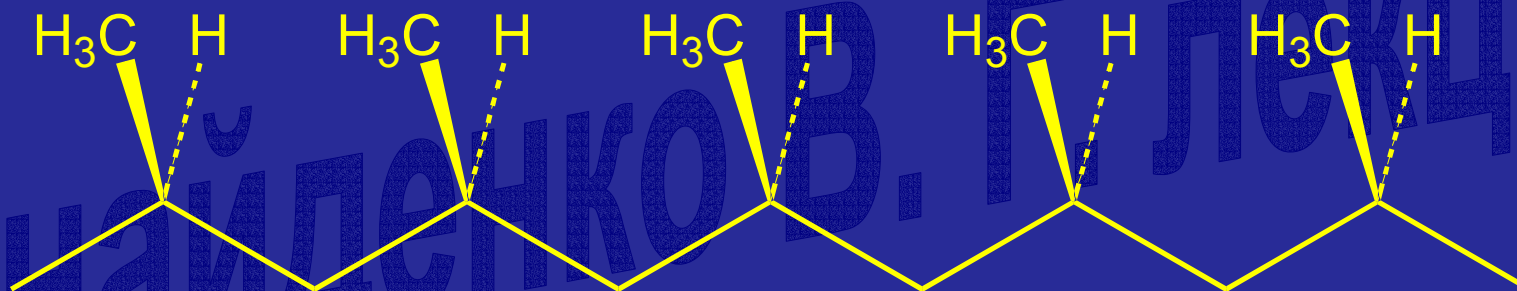
ИНИЦИАТОРЫ – КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА: BF_3 , $AlCl_3$, $AlBr_3$ + следы воды



Атактический полипропилен (*taktikas* (греч.) - порядок)



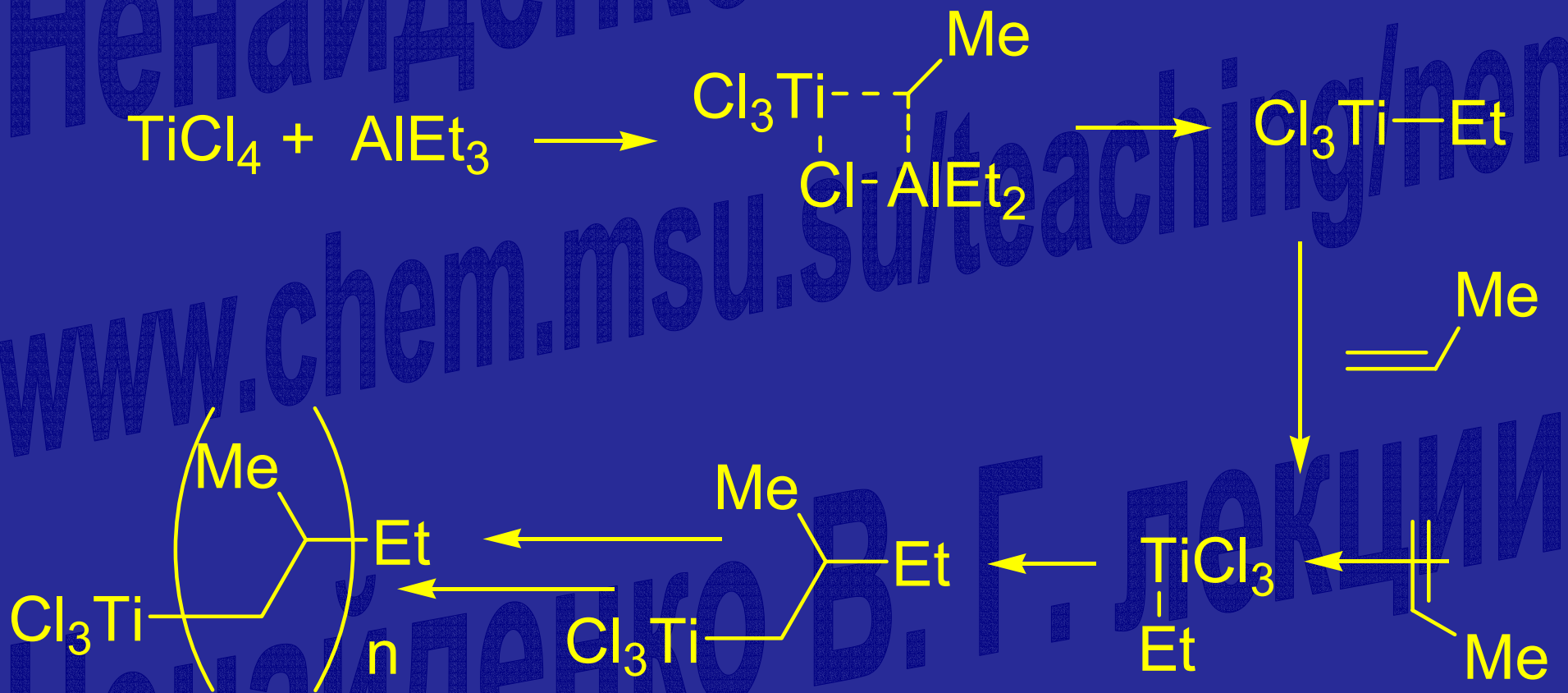
Синдиотактический полипропилен (*syndyo* (греч.) - оба вместе)



Изотактический полипропилен (*iso* (греч.) - порядок)

Координационная полимеризация

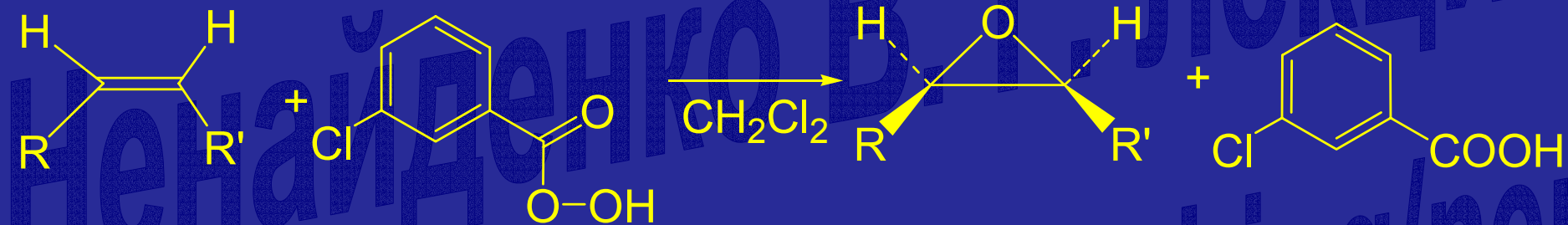
Катализаторы Циглер-Натта



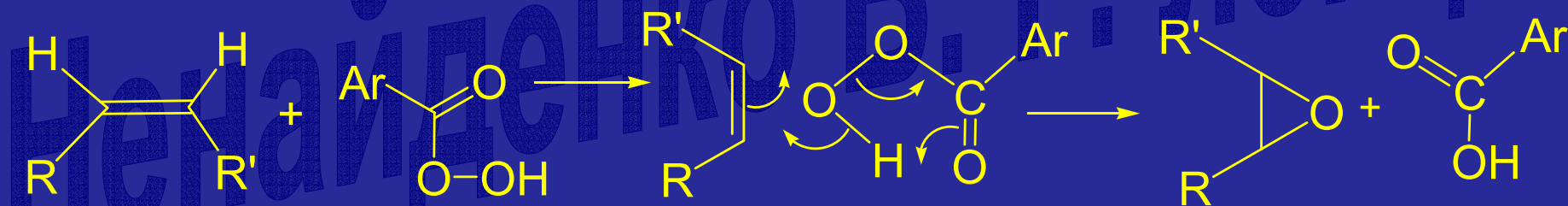
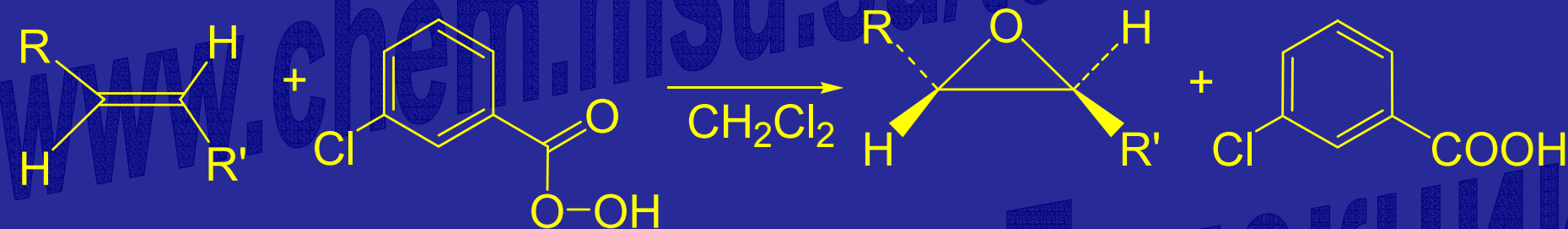
K.Ziegler, G.Natta
Нобелевская премия 1963

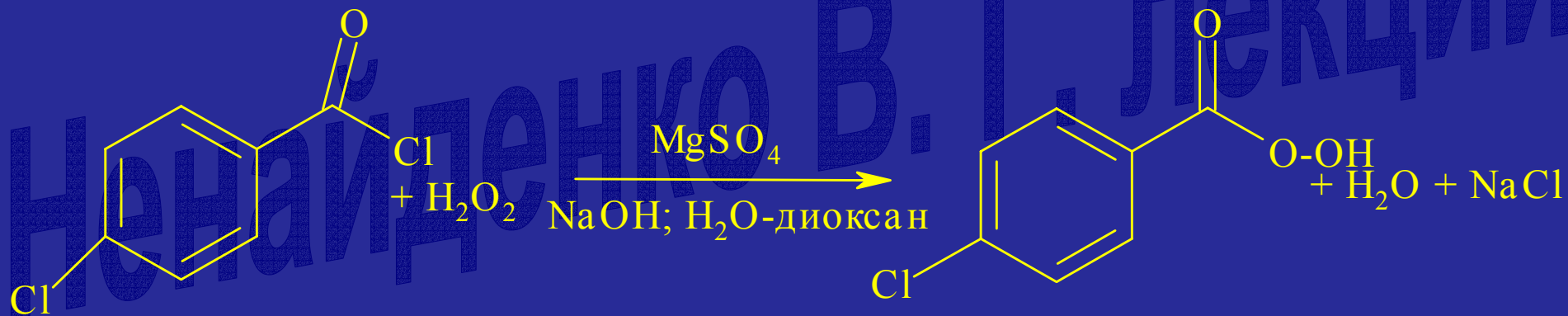
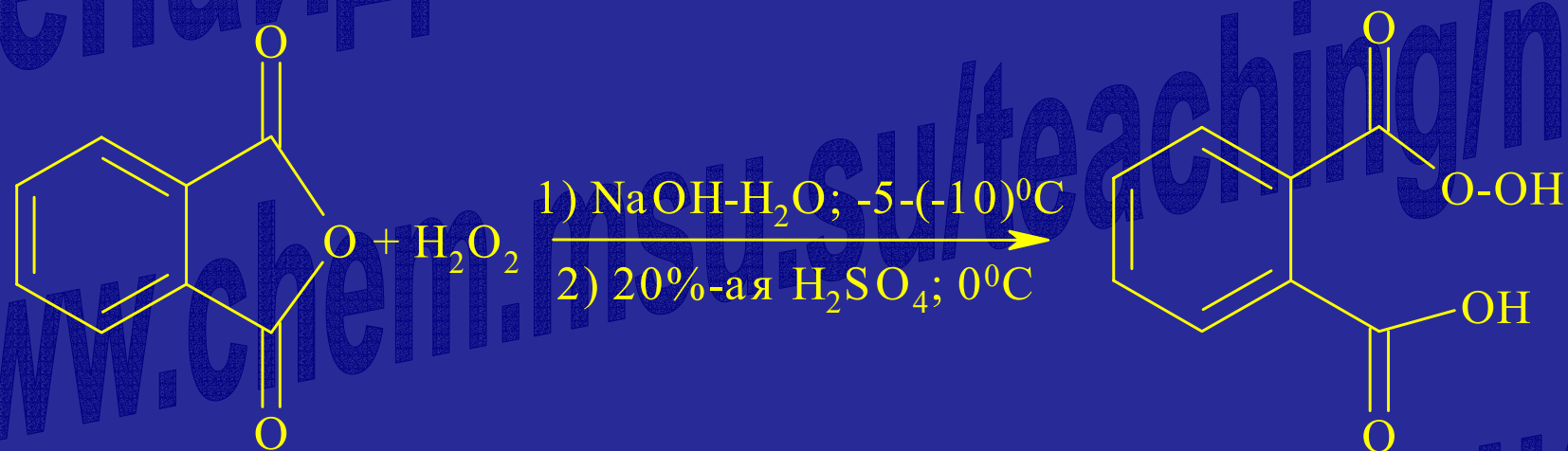
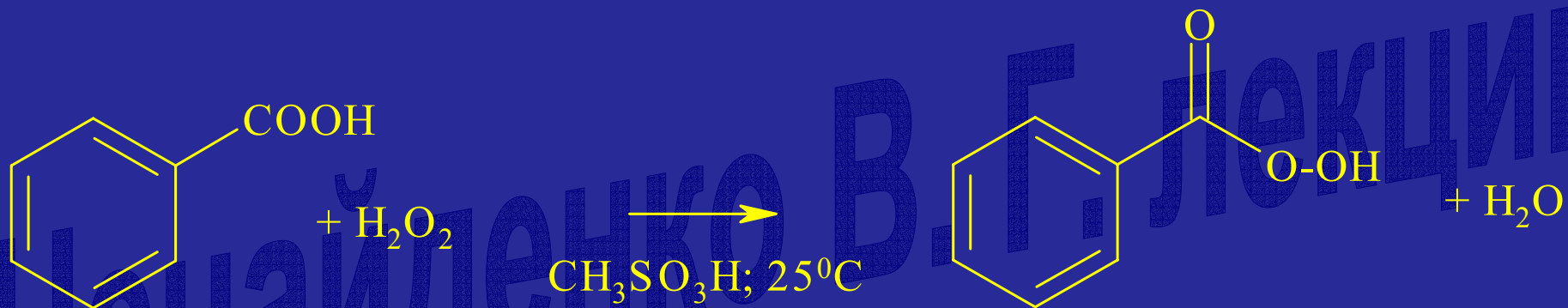


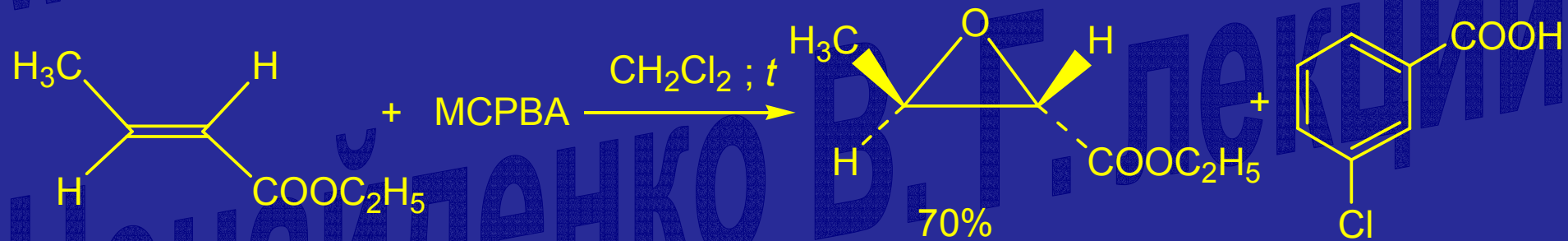
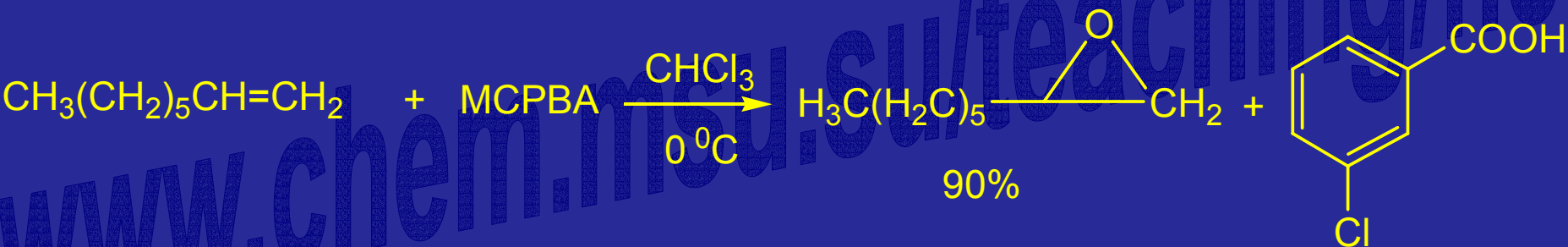
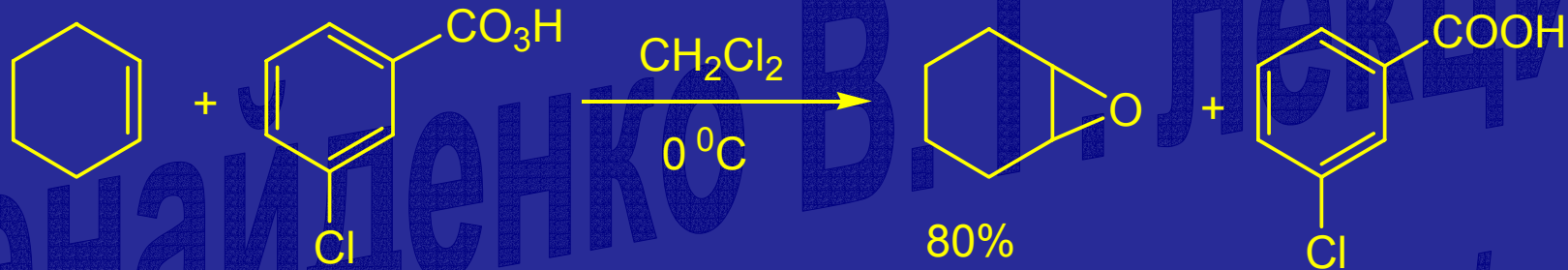
ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ. Реакция Прилежаева



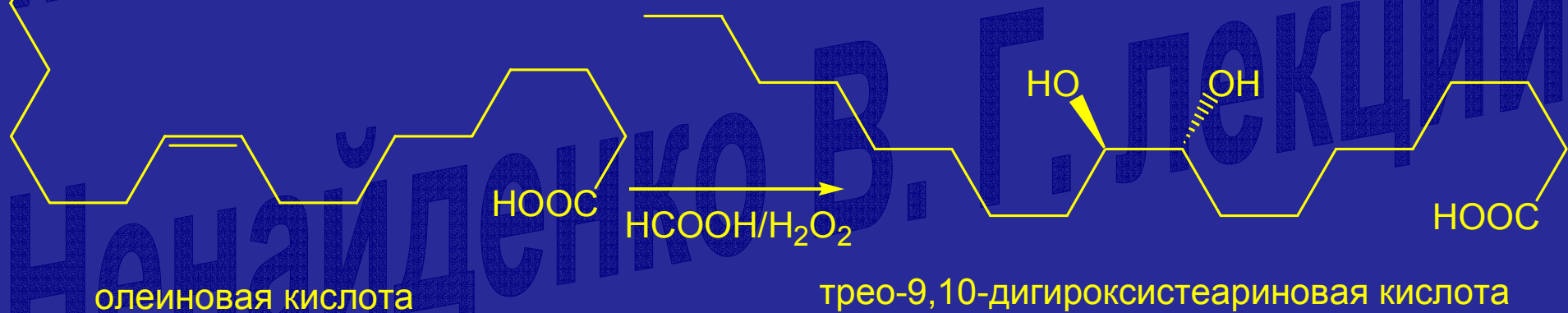
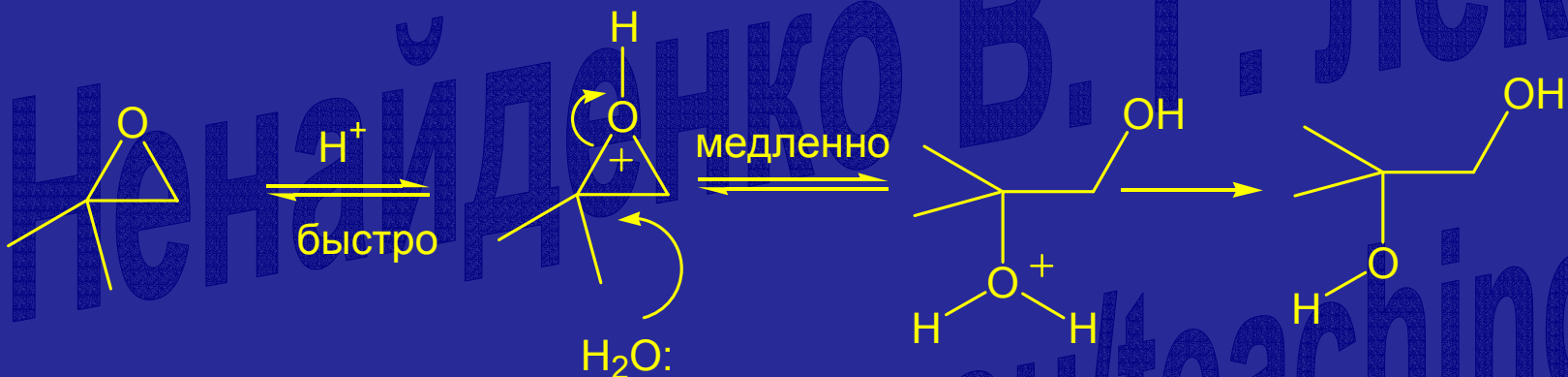
mCPBA = MCPBA



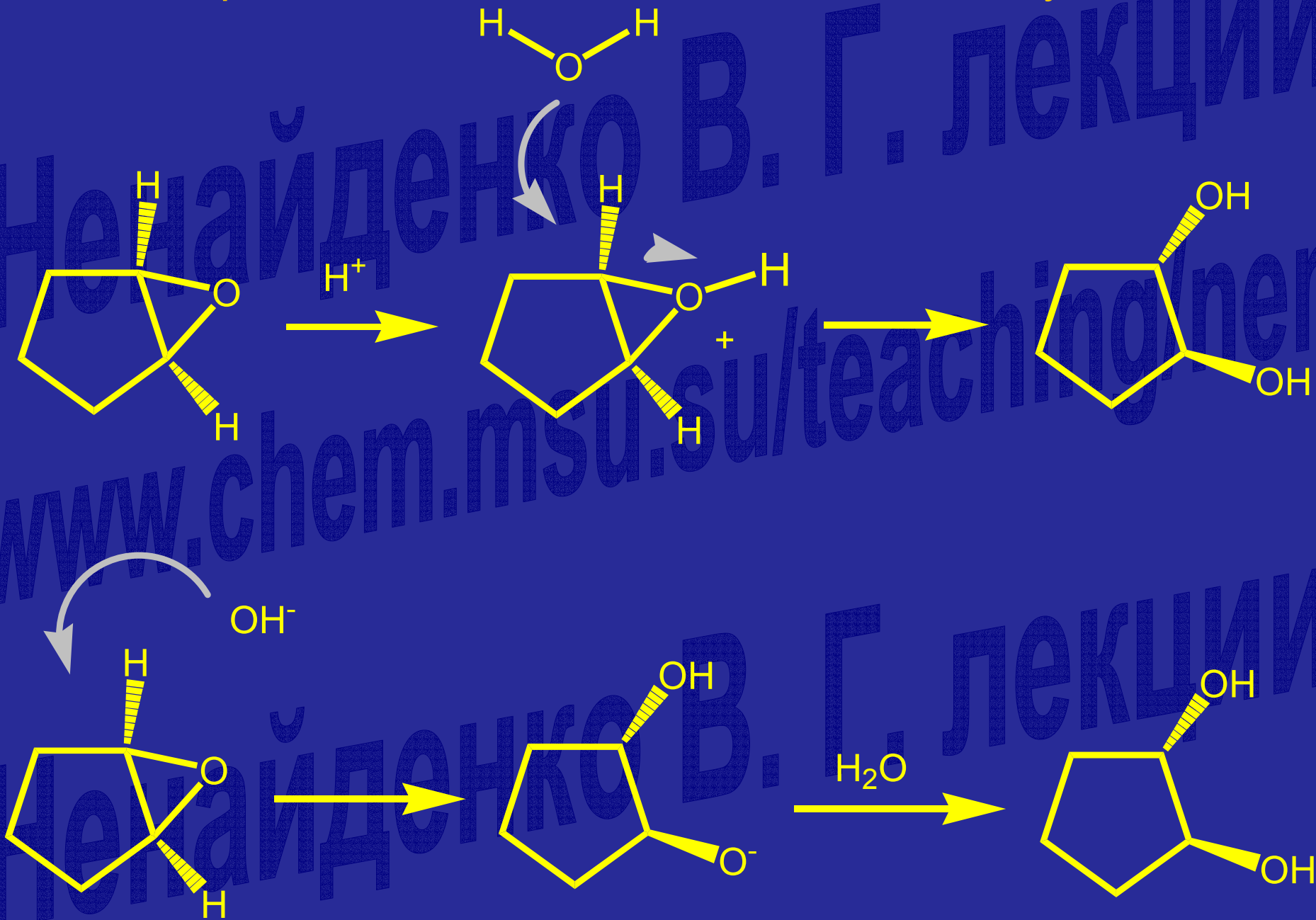




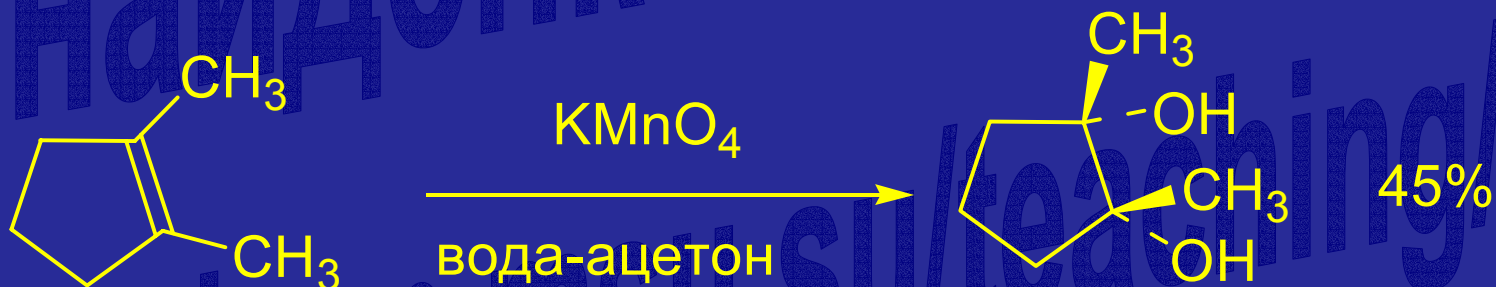
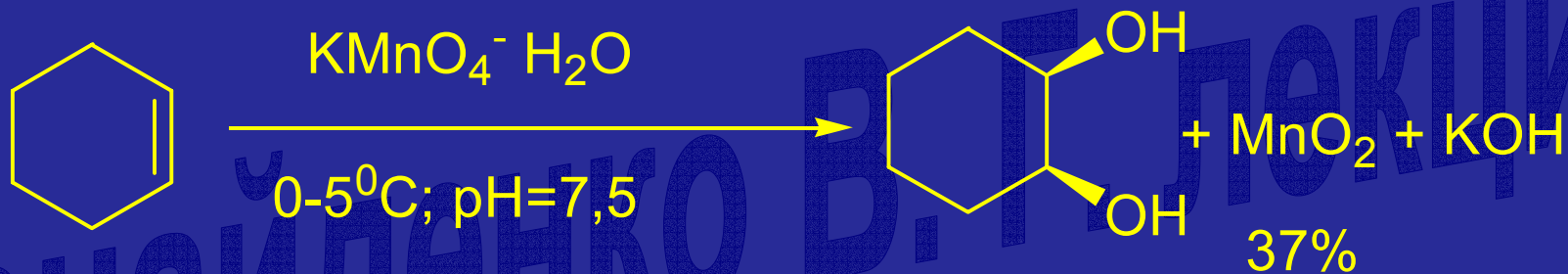
Раскрытие эпоксидов. Анти-гидроксилирование алкенов



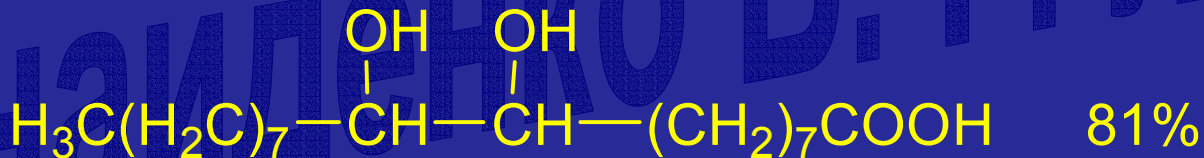
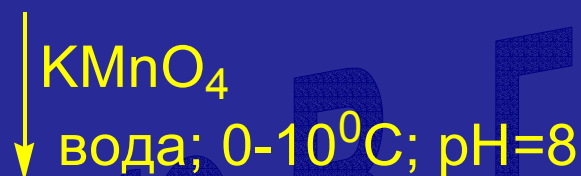
Раскрытие эпоксидов в кислых и основных условиях



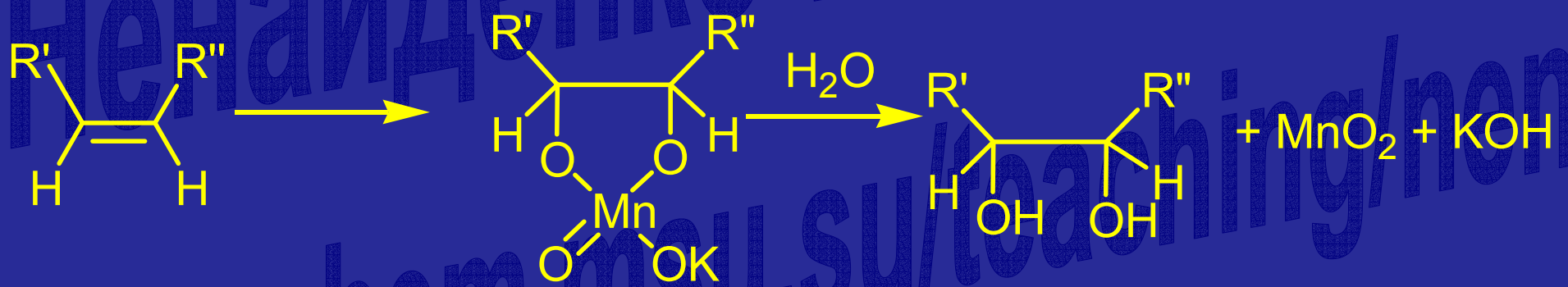
Реакция Вагнера. *Син*-гидроксилирование алкенов



олеиновая кислота



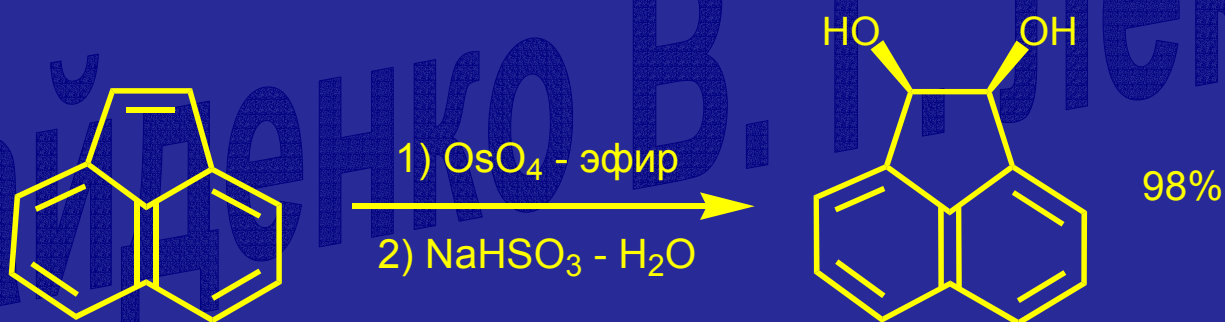
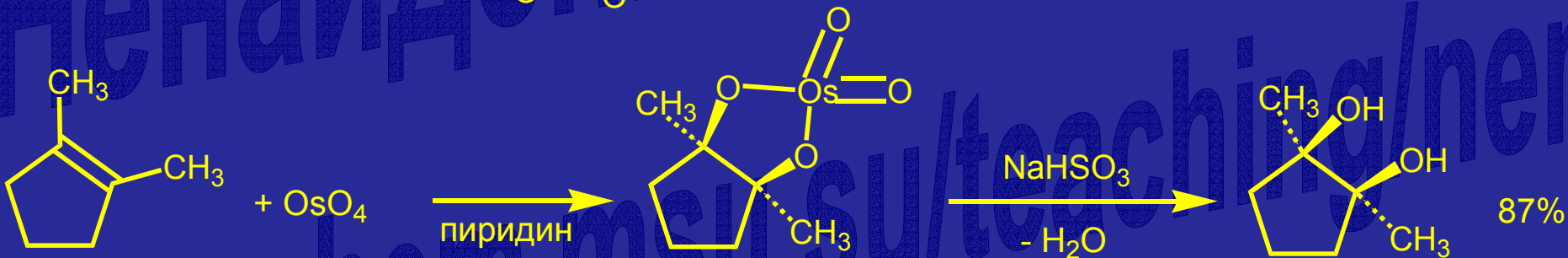
эритро-9,10-дигидроксиоктадекановая кислота

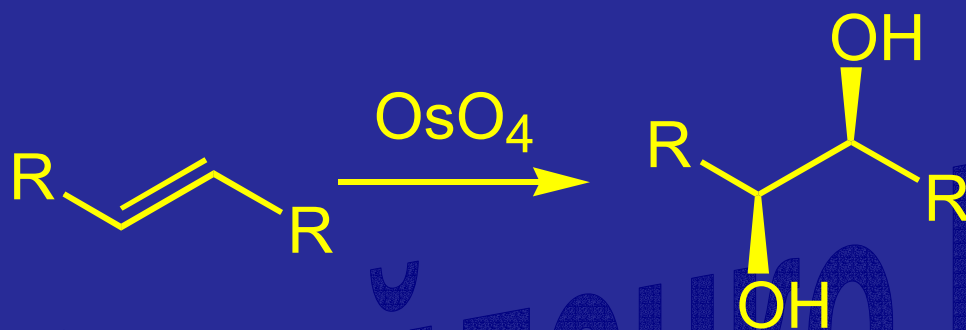


циклический эфир марганцевой кислоты

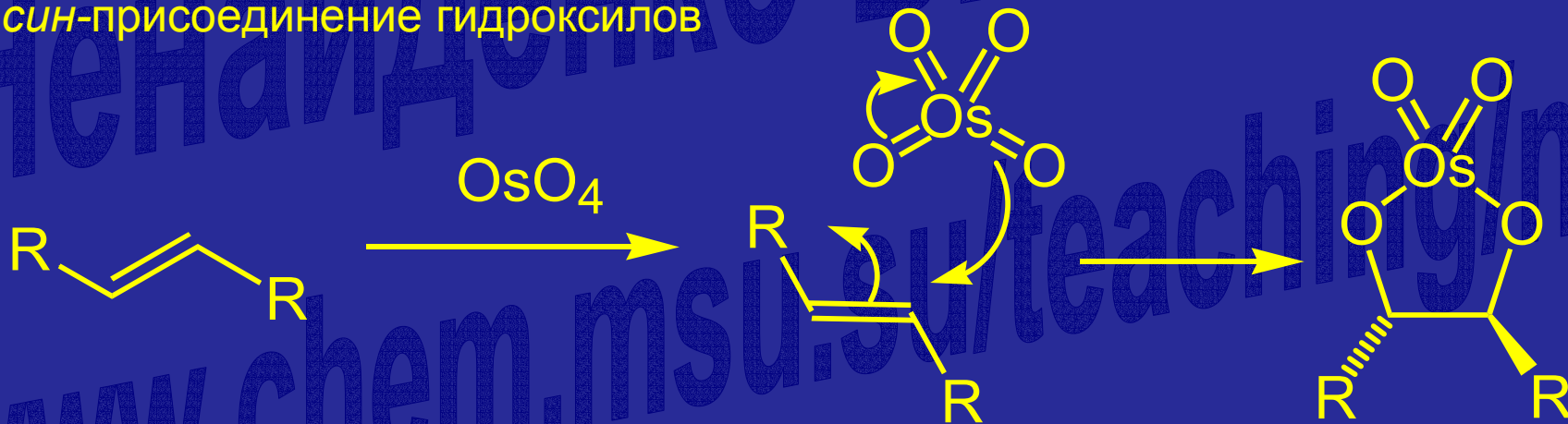
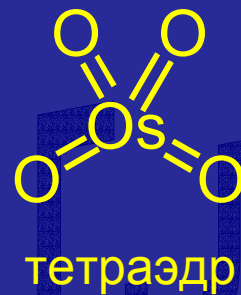
Возможно дальнейшее окислительное расщепление
C-C связи диола

Реакция Криге (Criegee)

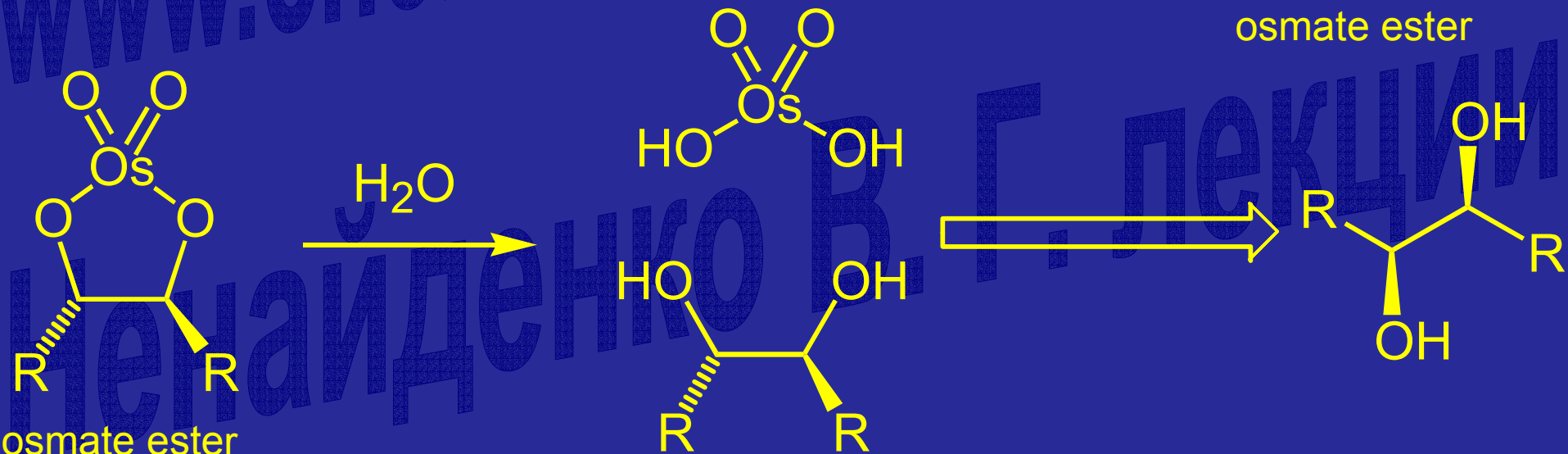




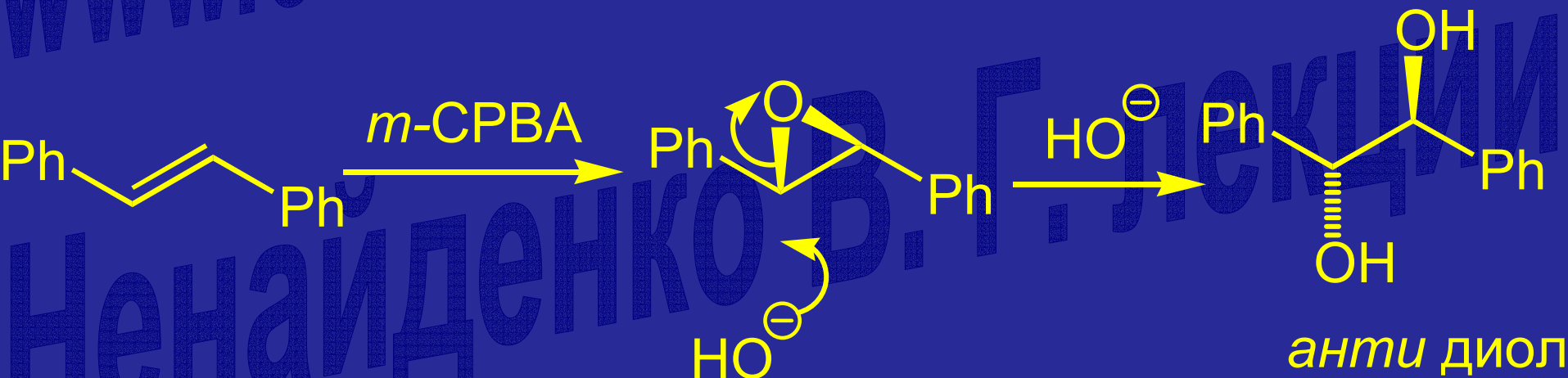
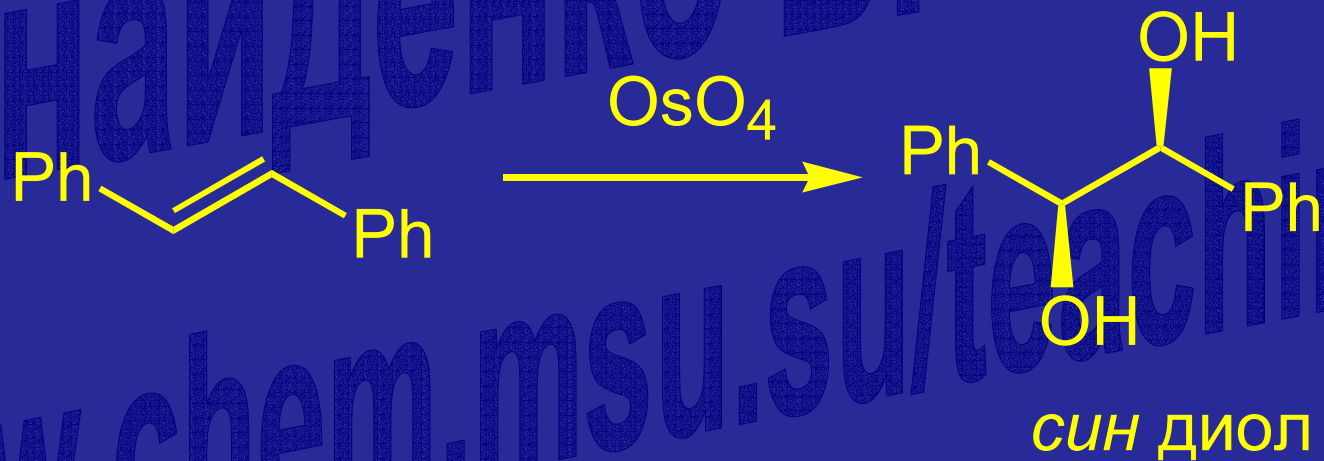
син-присоединение гидроксильных групп

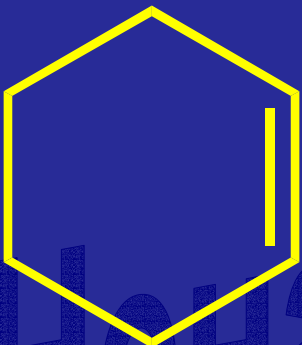


osmate ester

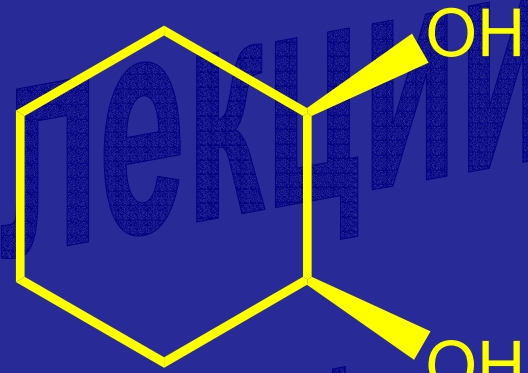


osmate ester

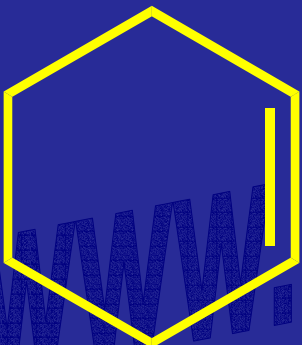




OsO_4 (cat.), H_2O_2



OsO_4 1 g = 219 euro

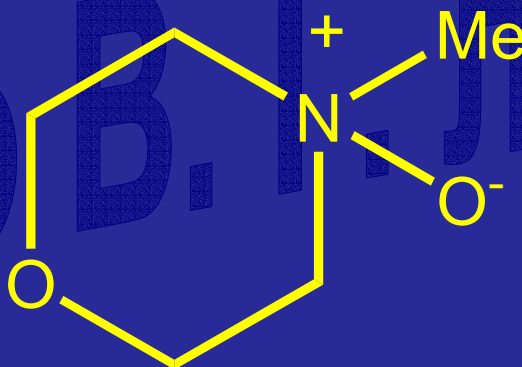


OsO_4 (cat.), NMO

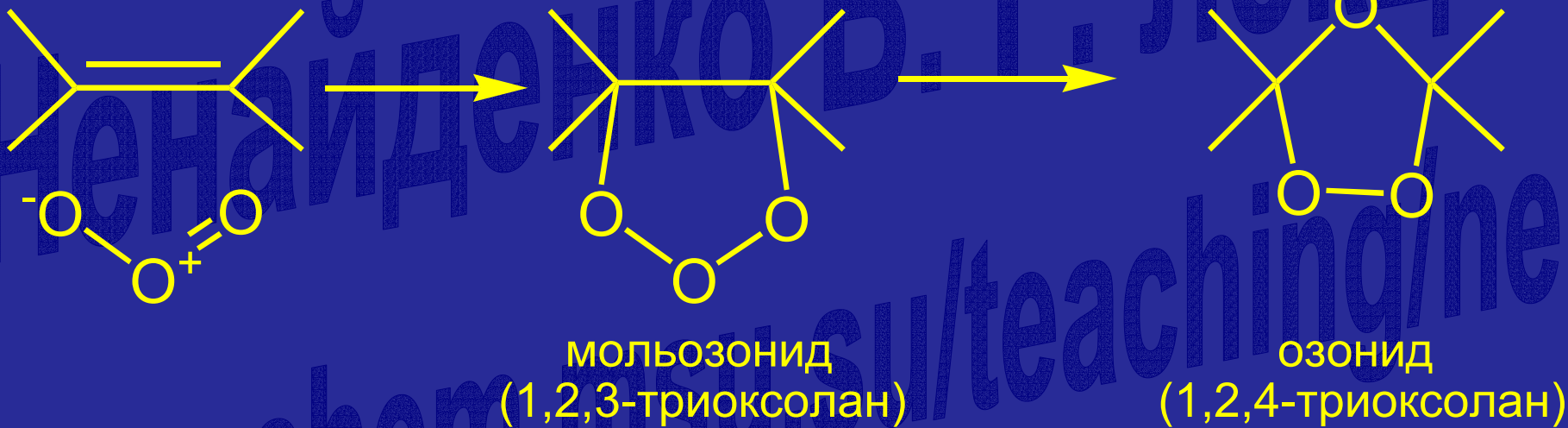


t-BuOH, H_2O

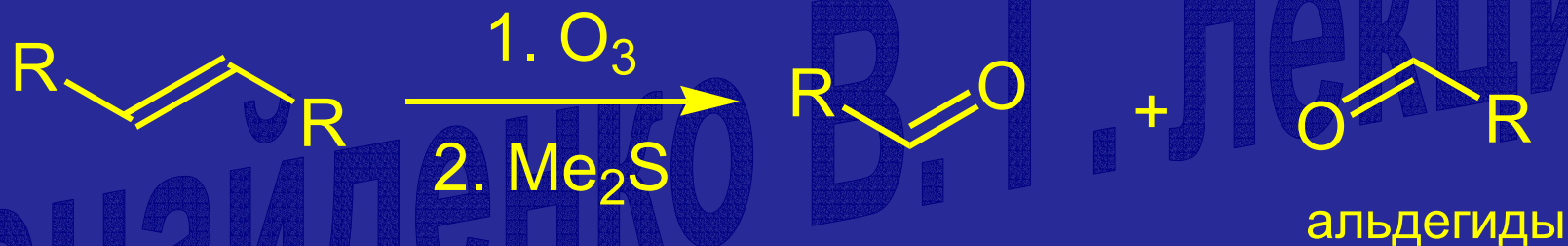
NMO -



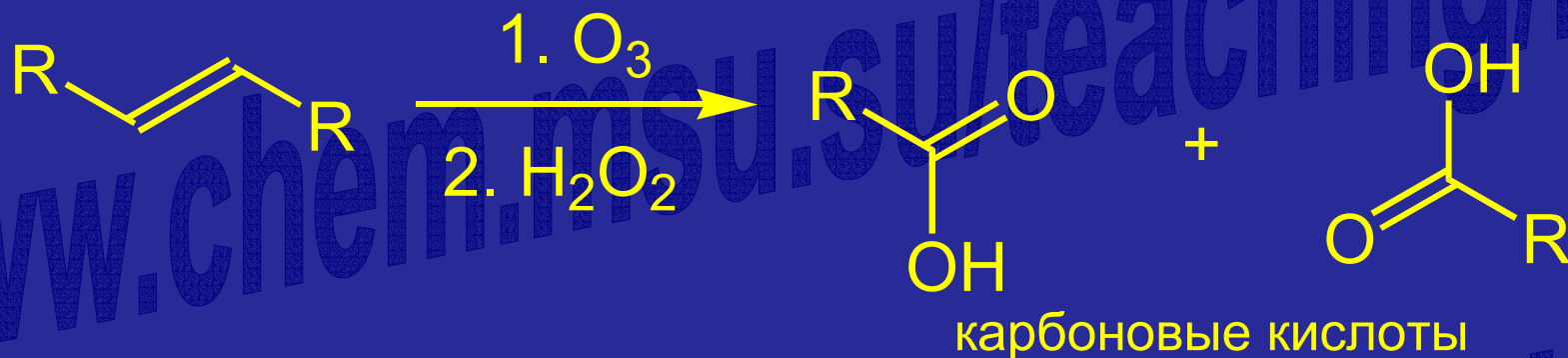
ОЗОНОЛИЗ АЛКЕНОВ



нейтральное расщепление озонидов

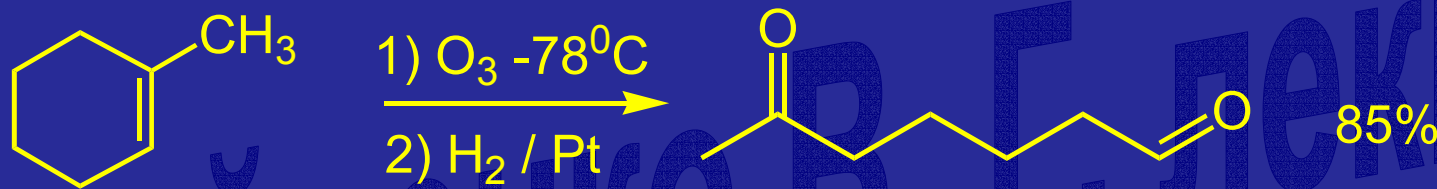
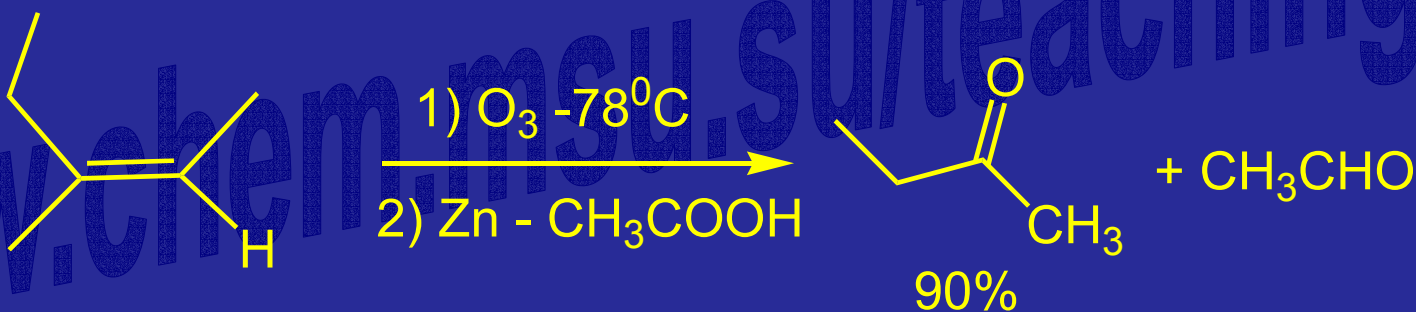
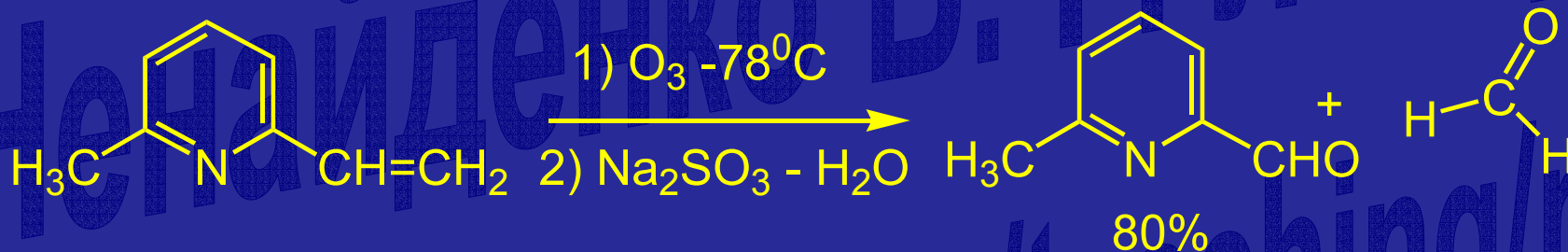
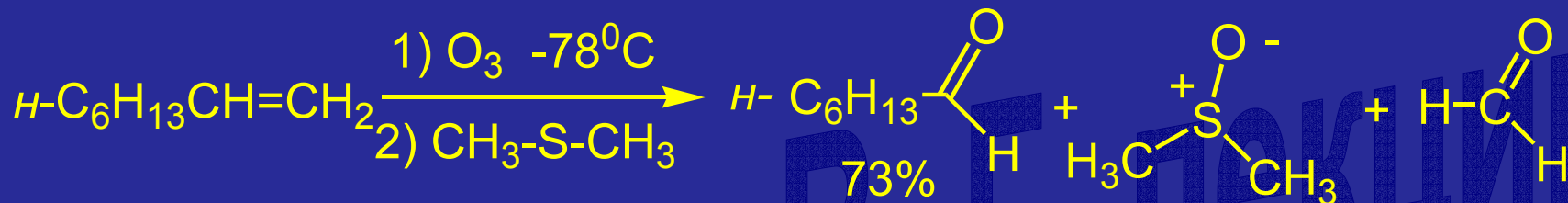


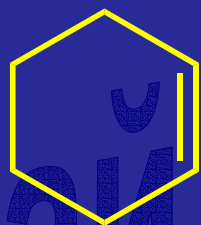
окислительное расщепление озонидов



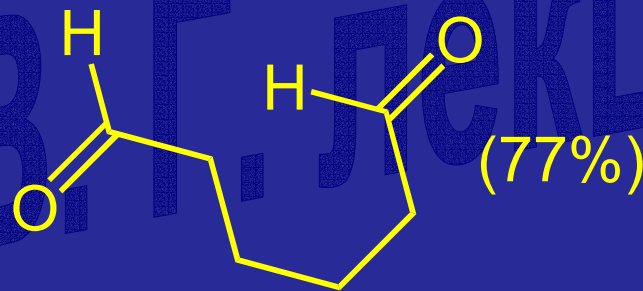
восстановительное расщепление озонидов







1) OsO_4 - эфир
2) NaIO_4 - вода



1) OsO_4 - диоксан
2) NaIO_4 - вода; 25°C



(68%)



NaIO_4

