

Глава 3. АЛКЕНЫ (ОЛИФЕНЫ)

Алкенами, или этиленовыми углеводородами, называются соединения, содержащие в молекуле одну двойную связь (C=C) и относящиеся к группе непредельных алифатических углеводородов. Атомы углерода при двойной связи находятся во втором валентном состоянии (sp^2).

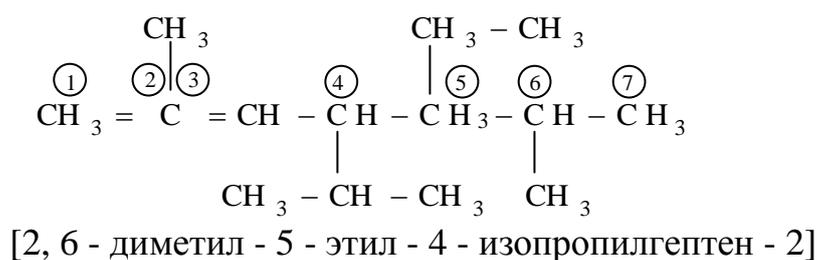
3.1. Гомология и номенклатура

Первым представителем алкенов является этилен $H_2C = CH_2$. Общая формула ряда этиленовых углеводородов C_nH_{2n} . Формулы, названия и некоторые физические свойства первых членов ряда этиленовых приведены в табл. 6.

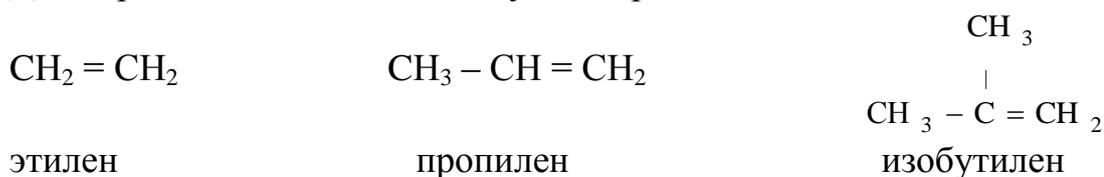
По рациональной номенклатуре (Р. н.) алкены рассматриваются как производные этилена, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены радикалами. Поскольку возможны варианты замещения, «этиленовые» атомы углерода предварительно обозначаются:



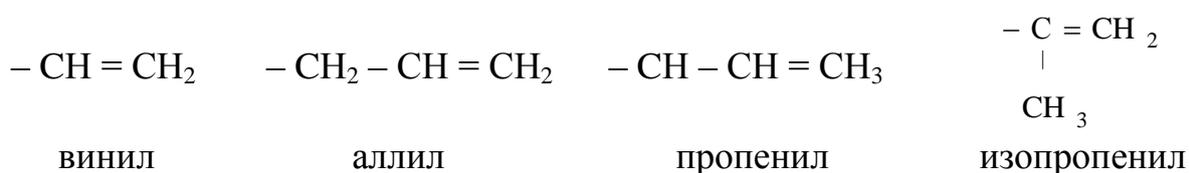
Для наименования алкенов по М. н. выбирается углеродная цепь, содержащая кратную связь, и атомы ее нумеруются со стороны кратной связи. Наличие в цепи двойной связи обозначается заменой в названии алкана суффикса «ан» на суффикс «ен». Положение двойной связи в цепи указывается номером углерода, п о с л е которого находится двойная связь.



Для первых гомологов используются тривиальные названия:

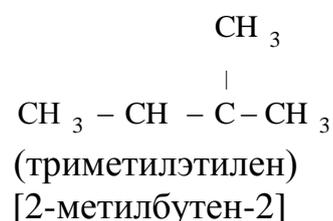
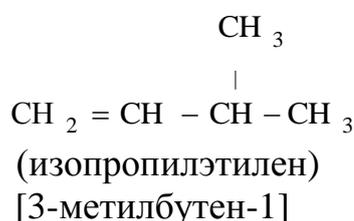
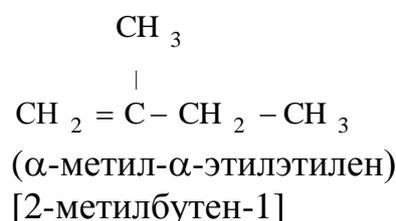
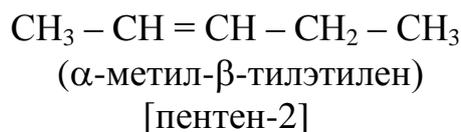
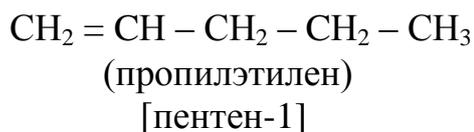


Используются также названия непредельных радикалов:



3.2. Изомерия алкенов

Структурная изомерия алкенов связана со строением углеродного скелета и положением двойной связи:



Пространственная (цис-транс) изомерия алкенов связана с различием положения заместителей относительно двойной связи и обусловлена невозможностью свободного вращения вокруг двойной связи.

Цис- и транс-изомеры существенно отличаются по своим физическим и некоторым химическим свойствам (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

Алкены (гомологический ряд этилена)

№ п/п	Название	Формула	Т пл., °С	Т кип., °С	Плотность d, г/см ³
2	Этен, этилен	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	- 169,4	- 103,8	0,57 (Т пл.)
3	Пропен, пропилен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	- 185,2	- 47,0	0,61 (Т пл.)
4	Бутен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	- 139,3	- 6,3	0,74
4	Бутен-2 цис-	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	- 139,3	3,7	0,724

№ п/п	Название	Формула	Т пл., °С	Т кип., °С	Плотность d, г/см ³
	транс-	$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	-105,8	0,9	0,604
4	2-метил-пропилен, (изобутилен)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-140,7	-6,6	0,695
5	Пентен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	-138,0	30,2	0,640
6	Гексен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	-139,8	63,5	0,674
7	Гептен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	-119,0	93,6	0,697
8	Октен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	-102,0	122,0	0,715

3.3. Физические свойства алкенов

Первые члены гомологического ряда этиленовых ($\text{C}_2 \div \text{C}_4$) в нормальных условиях являются газами; $\text{C}_5 \dots \text{C}_{17}$ – жидкости; с C_{18} – твердые вещества. Олефины плохо растворимы в воде, их плотность меньше единицы и возрастет с ростом молекулярной массы (табл. 6).

3.4. Химические свойства алкенов

3.4.1. Электронное строение молекулы этилена

Непредельные углеводороды содержат в своей молекуле меньшее количество атомов водорода, чем соответствующие алканы, поэтому они называются **н е н а с ы щ е н н ы м и**.

Двойная (четырёхэлектронная) связь между атомами углерода в алкене образована перекрыванием орбиталей двух типов: σ ($sp^2 - sp^2$) и π ($p_z - p_z$) (рис. 9).

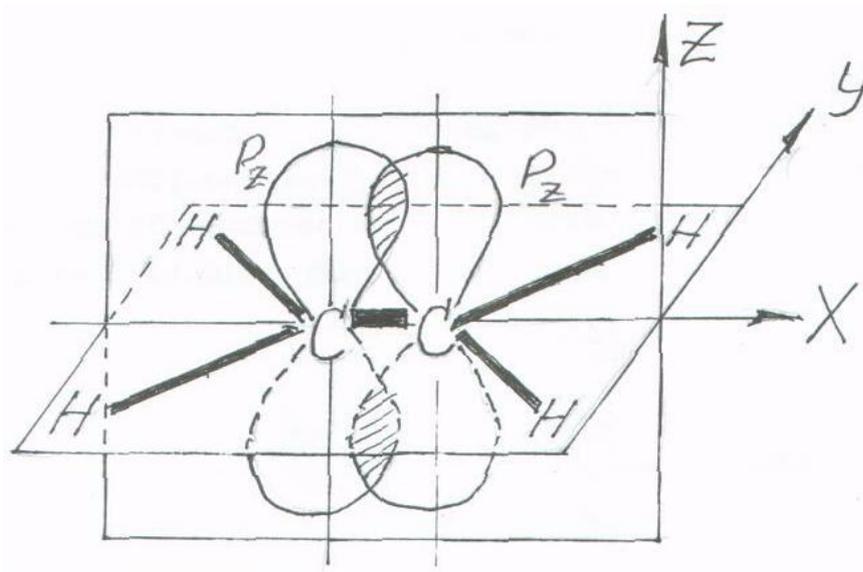


Рис. 9. Пространственное расположение орбиталей в молекуле этилена и схема образования связей (σ -связи показаны жирной чертой; π -связь заштрихована)

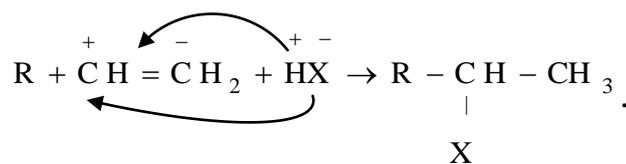
Молекула этилена имеет плоское строение (все шесть атомов молекулы C_2H_4 лежат в плоскости XY). Негибридные p_z -орбитали атомов углерода образуют π -связь перекрыванием в плоскости XZ .

Изображая одинаковыми валентными штрихами σ - и π -связи на структурной формуле, надо помнить об их принципиальном различии. π -связь менее прочная и в первую очередь подвергается атаке реагента, так как π -электроны находятся на периферии молекулы. Этим и объясняется специфика химических свойств углеводородов.

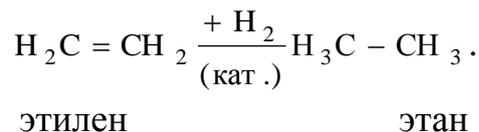
3.4.2. Реакции присоединения

Формальная схема реакций присоединения приведена в разд. 1.13 (3а). Присоединение полярных молекул HX (где X это NaI , OH , CN и др.) к несимметричным алкенам осуществляется в соответствии с **правилом В.В. Марковникова** (1837–1904):

водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода алкена



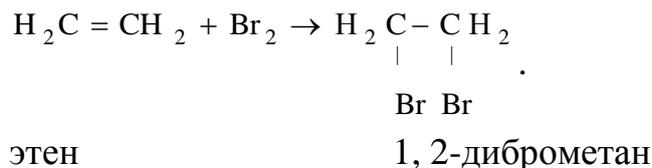
1. Гидрирование (+H₂)



С Pt- и Pd- катализатором реакция идет при нормальной температуре, с мелко раздробленным Ni требуется нагрев 150...300°C.

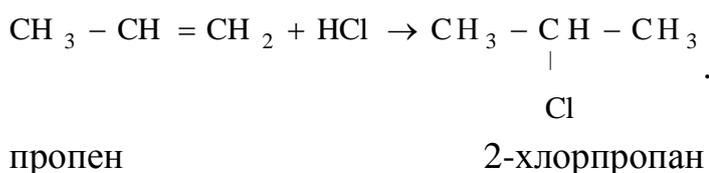
2. Галогенирование (+Hal₂).

F₂ с олефинами взаимодействует со взрывом, I₂ – практически не взаимодействует.



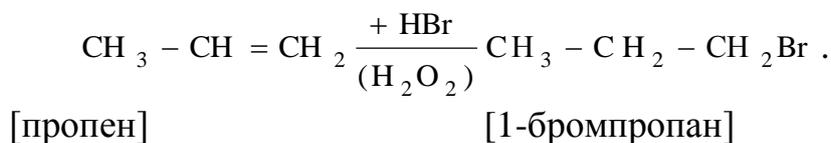
Эта реакция (с бромной водой) сопровождается внешним эффектом обесцвечивания желтого раствора и является качественной на двойную связь.

3. Присоединение галогеноводородов

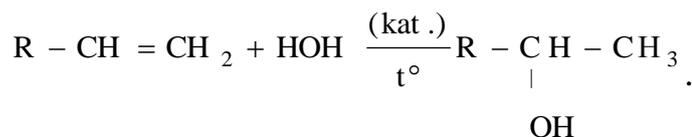


Реакция идет по ионному механизму в соответствии с правилом Марковникова.

Присоединение HBr в присутствии перекисных соединений идет по радикальному механизму, а порядок присоединения – обратный (п е р о к с и д н ы й э ф ф е к т К а р а ш а):



4. Гидратация (+H₂O)

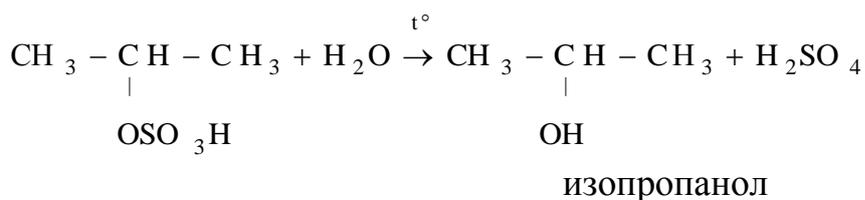


Способность олефинов к гидратации возрастает с увеличением длины цепи алкена. Катализаторы – фосфорная кислота, фосфаты, Al₂O₃. Промышленный синтез спиртов из этиленовых углеводородов практикуется очень широко.

5. Присоединение серной кислоты

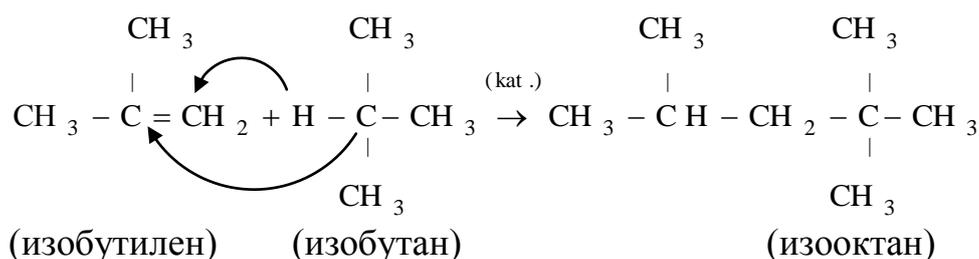


При разбавлении алкилсерных кислот водой с нагреванием образуются спирты (сернокислотная гидратация):



6. Алкилирование алкенов.

Возможно каталитическое присоединение к алкенам алканов с третичным водородом (катализаторы – H_2SO_4 , HF , AlCl_3 и BF_3):

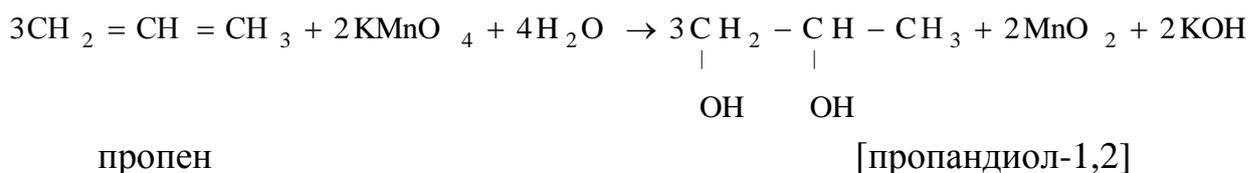


3.4.3. Окисление алкенов

Алкены легко окисляются. Направление реакции и вид продуктов зависят от строения алкена, вида окислителя и условий окисления.

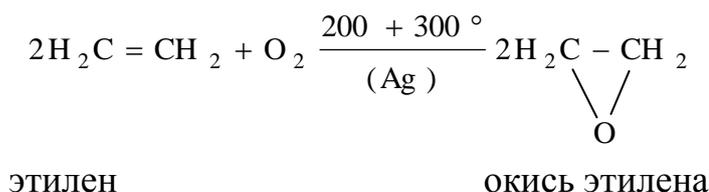
1. «Мягкое» окисление.

(а) Окисление по Е.Е. Вагнеру (1849–1903): раствор KMnO_4 на холоде в щелочной среде обесцвечивается алкеном с образованием из последнего двухатомного спирта:



Реакция Вагнера (наряду с обесцвечиванием бромной воды) является качественной на двойную связь.

(б) Кислородом воздуха в присутствии серебряных катализаторов алкены окисляются до окисей:

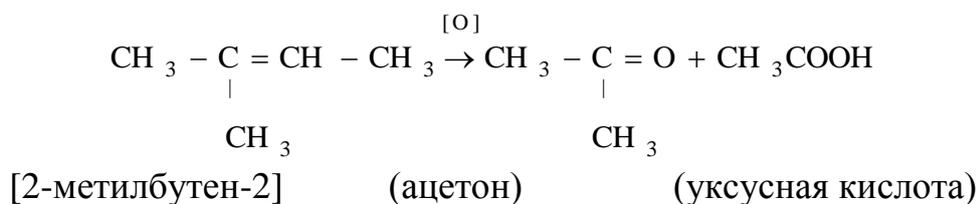
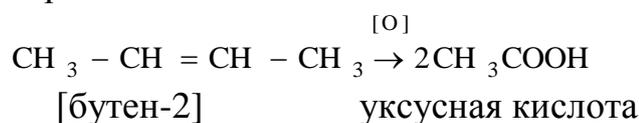


Реакция имеет большое промышленное значение.

2. «Жесткое» окисление.

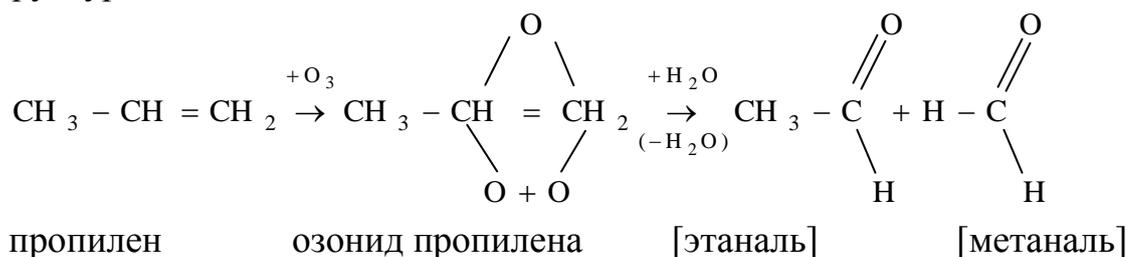
Эти реакции сопровождаются полным разрывом двойной связи в молекулах алкенов.

(а) Азотная и хромовая кислоты, KMnO_4 в кислой среде расщепляют молекулы алкенов с образованием кислот и кетонов:



Анализируя продукты окисления, можно делать выводы о структуре исходного алкена.

(б) **Озонирование** алкенов также широко используется для установления структуры алкенов.

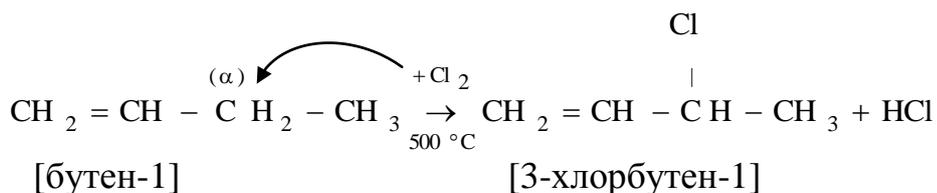


Образующиеся озониды – сильно взрывчатые кристаллические вещества, разлагающиеся водой на альдегиды и (или) кетоны (в зависимости от строения алкена). Гидролиз озонидов ведется в присутствии цинка для предотвращения окисления альдегидов.

3.4.4. Реакция замещения

Будучи непредельными, алкены, при определенных условиях, способны к реакциям замещения. Так, при высокотемпературном хлорировании гомо-

логов этилена происходит замещение водорода в боковой от двойной связи цепи в α -положении:



3.4.5. Полимеризация алкенов

Общая схема полимеризации алкенов может быть показана так:



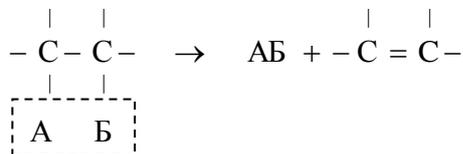
где а) все радикалы H, – этилен и, соответственно, полиэтилен; б) R₁ – CH₃ – пропилен и полипропилен; в) R₁ и R₂ – CH₃ – бутилен и полибутилен; г) R₁ и R₄ – CH₃ – изобутилен и полиизобутилен и т. д.

Свойства полиолефинов во многом зависят от способа полимеризации, состава мономера и степени полимеризации, которая может колебаться от $n = 2$ (димер) до $n = 10^{2-6}$ (полимеры).

3.5. Получение алкенов

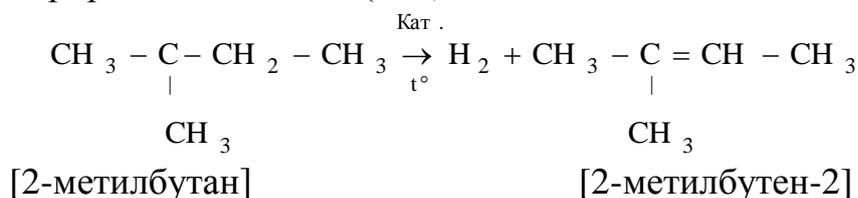
В природе алкены содержатся в небольших количествах. В промышленном масштабе их получают при переработке нефти, природных и попутных газов. Могут быть выделены алкены из коксового газа.

Общим приемом получения двойной связи (C=C) является отщепление двух атомов от соседних углеродов (элиминирование):



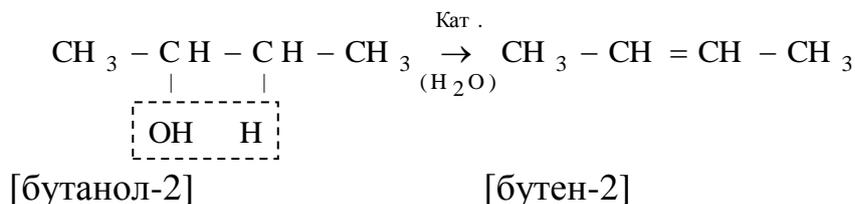
Исходными здесь могут быть алканы, их моно- и дигалогенпроизводные и спирты.

1. Дегидрирование алканов (–H₂)



Применение специальных, селективно (избирательно) действующих катализаторов ускоряет главную реакцию и повышает выход основного продукта.

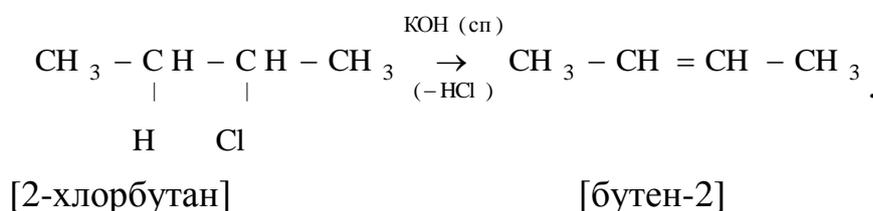
2. Дегидратация спиртов (–НОН)



В качестве водоотнимающих агентов используются P_2O_5 , H_3PO_4 , H_2SO_4 . Или пары спирта пропускаются над ZnCl_2 или Al_2O_3 .

3. Дегидрогалогенирование (–HHal).

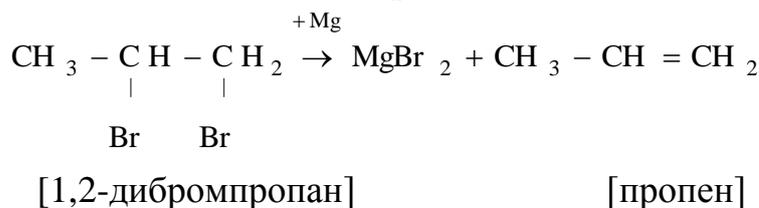
Спиртовый раствор щелочи отщепляет галогеноводород от галогенопроизводных алканов:



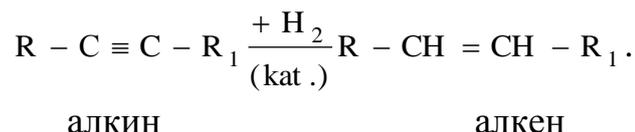
Во всех случаях отщепления соблюдается **правило Зайцева**

4. Дегалогенирование дигалогенидов (–Hal₂).

При действии двухвалентных металлов (Zn, Mg) на вицинальные дигалогениды (два галогена у соседних углеродов) получают олефины:



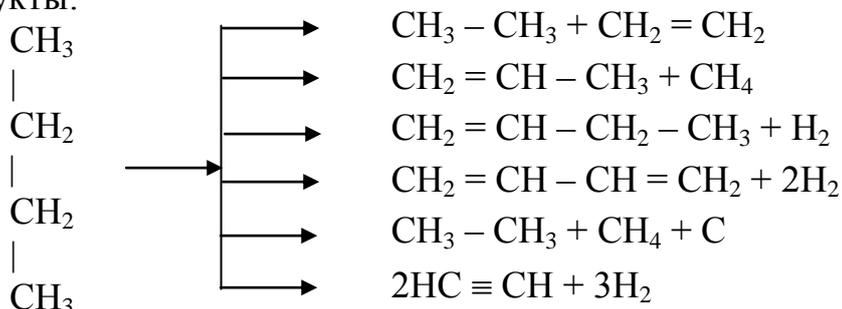
5. Другим приемом получения двойной связи является **гидрирование тройной связи** ацетиленовых соединений с применением селективных катализаторов:



Здесь нужно иметь в виду возможность образования цис- и трансизомеров, что тоже регулируется подбором катализатора.

6. Крекинг алканов.

При термическом крекинге всегда получается смесь алканов и алкенов различного состава. Так, при крекинге н-бутана могут образовываться такие продукты:



3.6. Использование алкенов

Алкены, вместе с алканами, ацетиленом и ароматическими углеводородами являются главным сырьем промышленности многотоннажного органического синтеза.

Этилен в громадных количествах идет на производство полиэтилена, этилового спирта, этиленгликоля, различных галогенопроизводных, употребляется в теплицах для ускорения созревания плодов.

Пропилен перерабатывается в полипропилен, ацетон, изопропиловый спирт.

Через алкены могут быть синтезированы органические соединения почти всех классов.