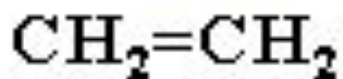
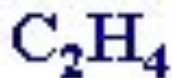
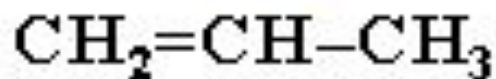
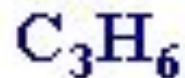


Алкены (этиленовые углеводороды, олефины) - непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь. Общая формула ряда алкенов C_nH_{2n}

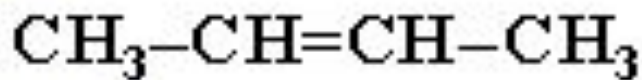
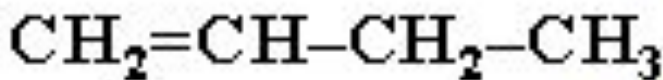
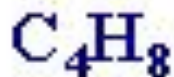
Простейшие представители:



этилен

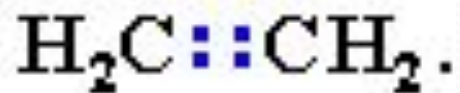


пропилен



бутилены

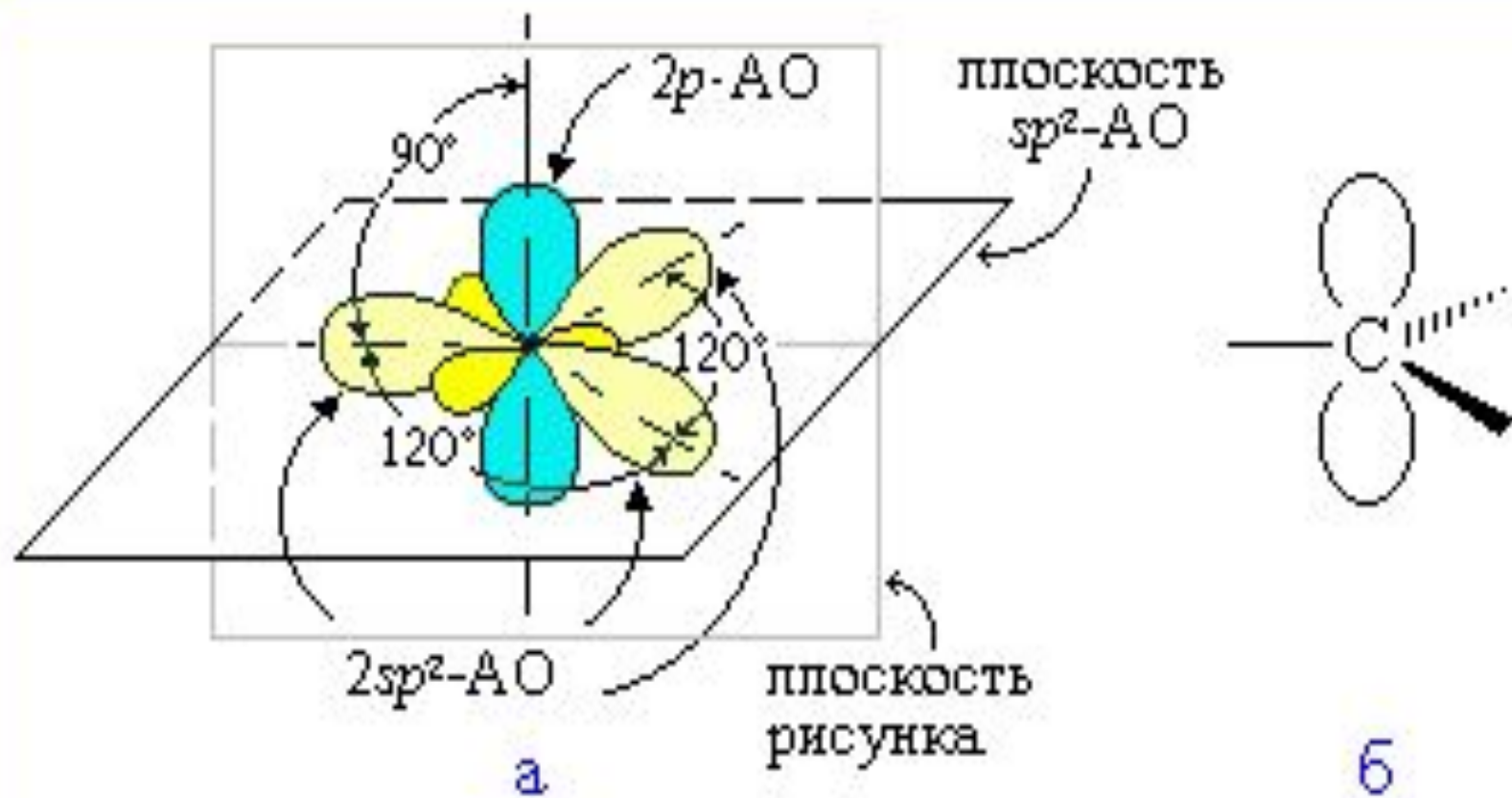
В отличие от предельных углеводородов, алкены содержат двойную связь $C=C$, которая осуществляется 4-мя общими электронами:



- В образовании такой связи участвуют атомы углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии. Каждый из них имеет по три $2sp^2$ -гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 120° , и одну негибридизованную $2p$ -орбиталь, расположенную под углом 90° к плоскости гибридных АО.

● 4.1. Строение двойной связи C=C

- Двойная связь является сочетанием σ - и π -связей (хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность). σ -Связь возникает при осевом перекрывании sp^2 -гибридных орбиталей, а π -связь – при боковом перекрывании p -орбиталей соседних sp^2 -гибридизованных атомов углерода .
Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой:
- C=C σ -связь (перекрывание $2sp^2-2sp^2$) и π -связь ($2p_z-2p_z$)
C-H σ -связь (перекрывание $2sp^2$ -АО углерода и $1s$ -АО водорода)

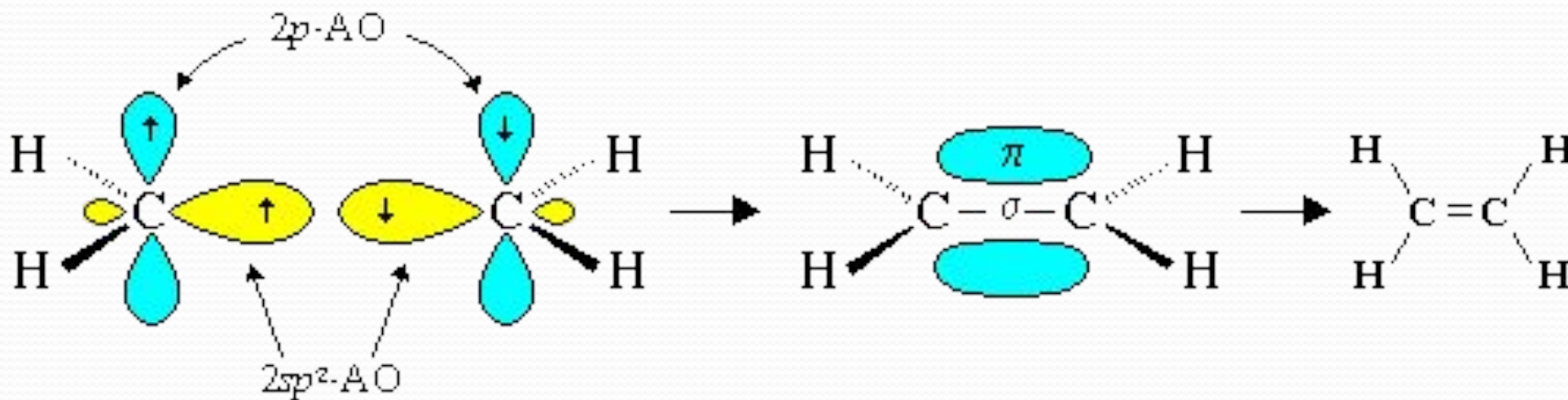


Строение атома С в sp^2 -гибризованном состоянии:

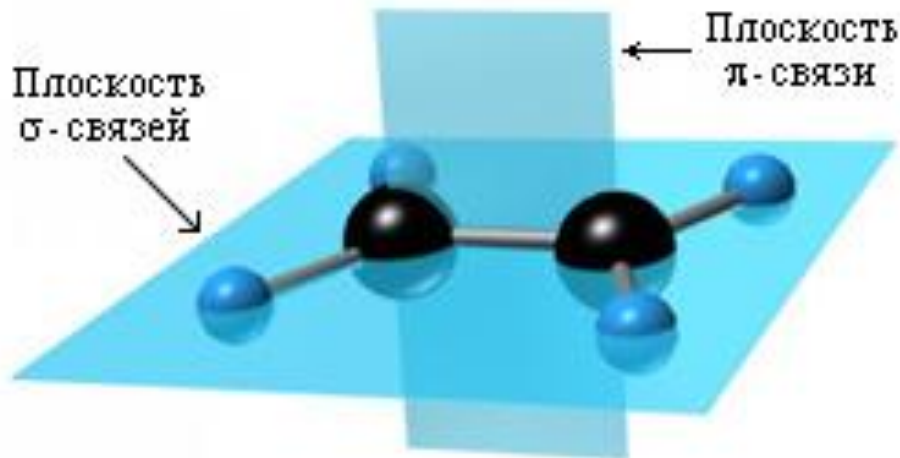
а - пространственная ориентация АО;

б - схематическое изображение.

Образование двойной связи C=C

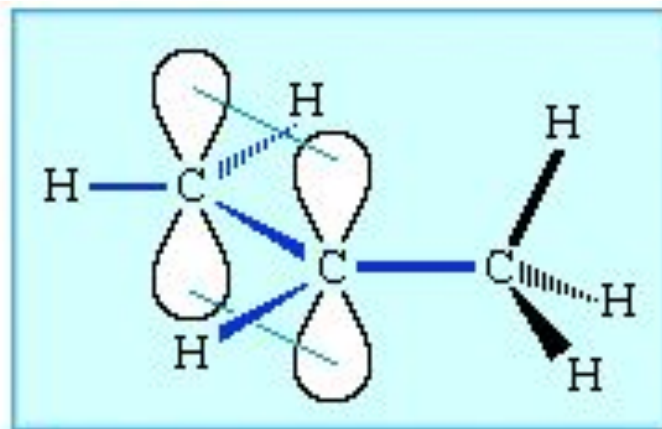


σ -Связи, образуемые sp^2 -гибридными орбиталями, находятся в одной плоскости под углом 120° . Поэтому молекула этилена имеет плоское строение:



- По своей природе π -связь резко отличается от σ -связи: π -связь менее прочная вследствие меньшей эффективности перекрывания p-орбиталей.

В молекуле пропилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ в одной плоскости лежат 6 атомов: два sp^2 -атома углерода и четыре связанные с ними атома (3 атома H и атом C группы CH_3). Вне этой плоскости находятся атомы водорода в метильной группе CH_3 , имеющей тетраэдрическое строение, т.к. этот атом углерода sp^3 -гибридизован.



Аналогичное строение имеют другие алкены.

4.2. Номенклатура алкенов

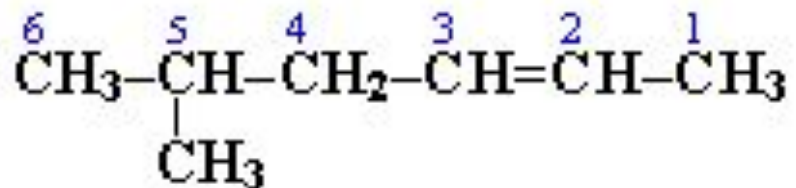
По систематической номенклатуре названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса *-ан* на *-ен*:

2 атома С → этан → **этен**;

3 атома С → пропан → **пропен** и т.д.

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (т.е. она может быть не самой длинной).

Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса *-ен*. Например:

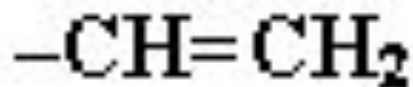


5-метилгексен-2

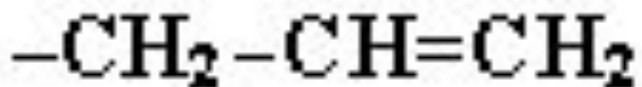
Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся

названия: *этилен* (этен), *пропилен* (пропен), *бутилен* (бутен-1), *изобутилен* (2-метилпропен) и т.п.

В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкенов:



винил



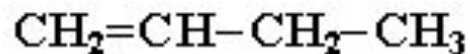
аллил

● 4.3. Изомерия алкенов

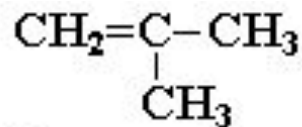
- Алкенам свойственна изомерия различных типов. Если алкан C_4H_{10} имеет 2 изомера, то алкену с тем же числом углеродных атомов формулы C_4H_8 соответствует уже 6 изомерных соединений (4 алкена и 2 циклоалкана).
- Такое многообразие изомеров объясняется тем, что наряду со **структурной изомерией углеродного скелета** для алкенов характерны, во-первых, другие разновидности структурной изомерии - **изомерия положения кратной связи** и **межклассовая изомерия**.
- Во-вторых, в ряду алкенов проявляется **пространственная изомерия**, связанная с различным положением заместителей относительно двойной связи, вокруг которой невозможно внутримолекулярное вращение.

4.3.1. Структурная изомерия алкенов

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):

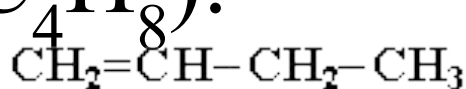


бутен-1

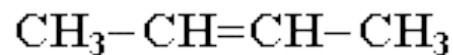


2-метилпропен

2. Изомерия положения двойной связи (начиная с C_4H_8):



бутен-1



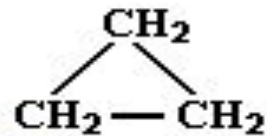
бутен-2

3. Межклассовая изомерия с

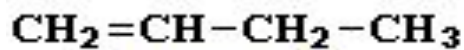
циклоалканами, начиная с C_3H_6 :



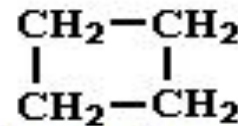
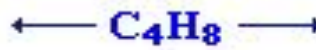
Пропен



Циклопропан



Бутен-1

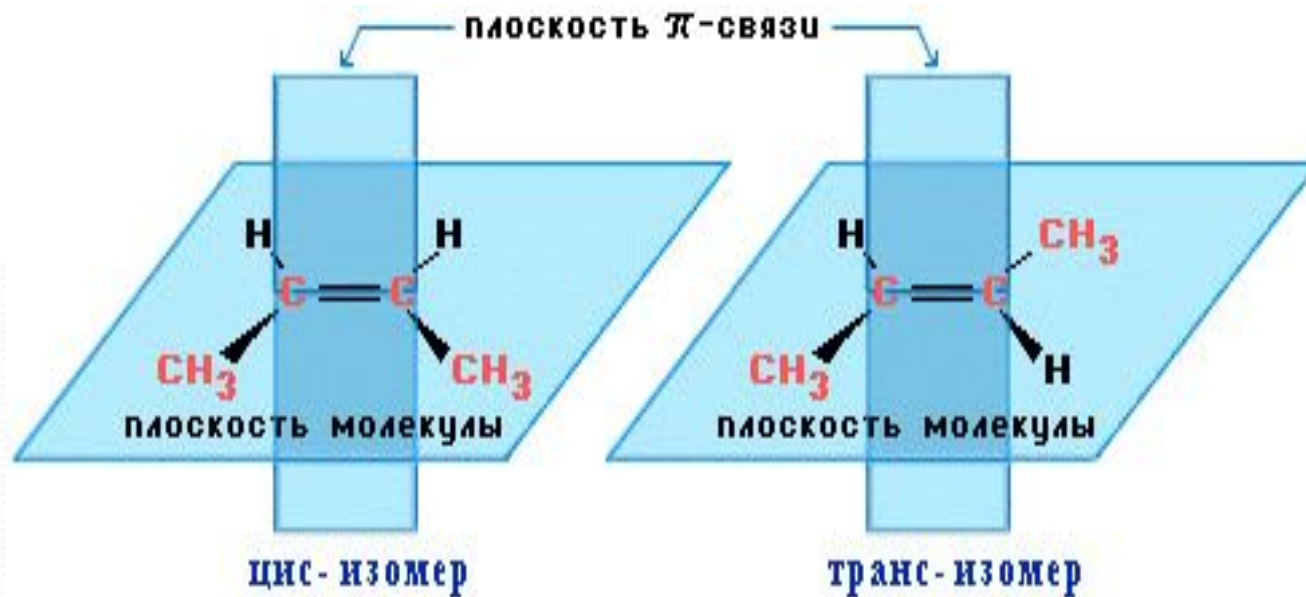


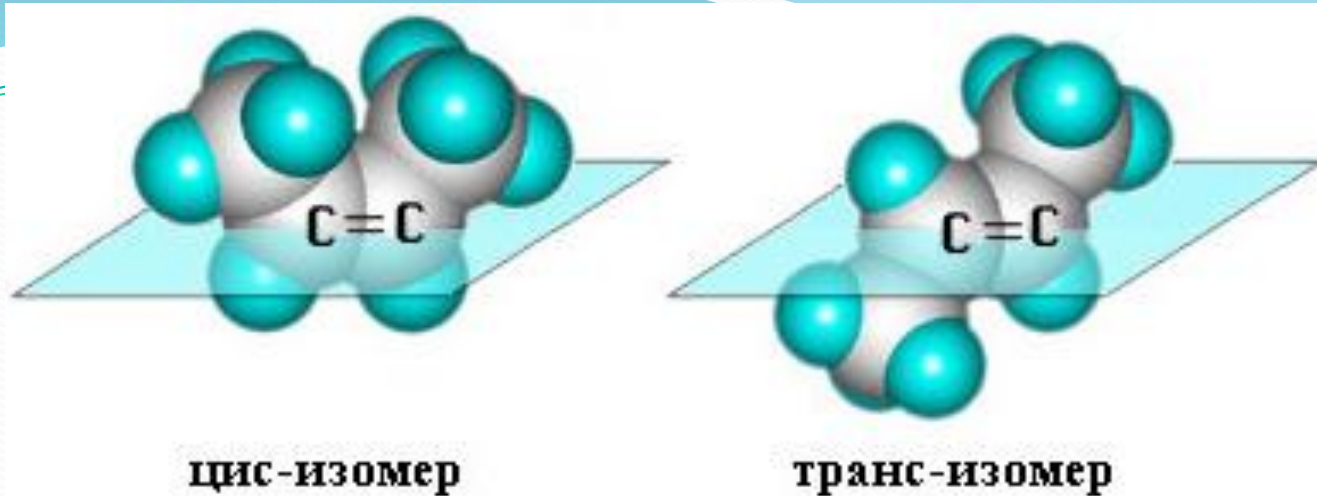
Циклобутан

4.3.2. Пространственная изомерия алкенов

Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения π -связи (π -электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой закреплённости атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется. Но становится возможной *цис-транс*-изомерия.

Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости π -связи. Так, в молекуле бутена-2 $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ группы CH_3 могут находиться либо по одну сторону от двойной связи в *цис*-изомере, либо по разные стороны в *транс*-изомере (43858 байт).





цис-транс-Изомерия не проявляется, если хотя бы один из атомов С при двойной связи имеет 2 одинаковых заместителя. Например, бутен-1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ не имеет *цис*- и *транс*-изомеров, т.к. 1-й атом С связан с двумя одинаковыми атомами Н. Изомеры *цис*- и *транс*- отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, т.к. сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию.

- Иногда *цис-транс*-изомерию не совсем точно называют *геометрической изомерией*. Неточность состоит в том, что все пространственные изомеры различаются своей геометрией, а не только *цис*- и *транс*-.
-

4.4. Свойства алкенов

Физические свойства алкенов закономерно изменяются в гомологическом ряду: от C_2H_4 до C_4H_8 – газы, начиная с C_5H_{10} – жидкости, с $C_{18}H_{36}$ – твердые вещества. Алкены практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Химические свойства алкенов определяются строением и свойствами двойной связи $C=C$, которая значительно активнее других связей в молекулах этих соединений. Алкены химически более активны, чем алканы.

Характеристики углерод-углеродных связей:

Связь	Энергия, кДж/моль	Длина связи, нм
C-C	348	0,154
C=C	620	0,133

$E_{\sigma+\pi}$ (энергия двойной связи) $C=C$ ($\sigma+\pi$) 620 кДж/моль

E_{σ} (энергия σ -связи) $C-C$ 348 кДж/моль

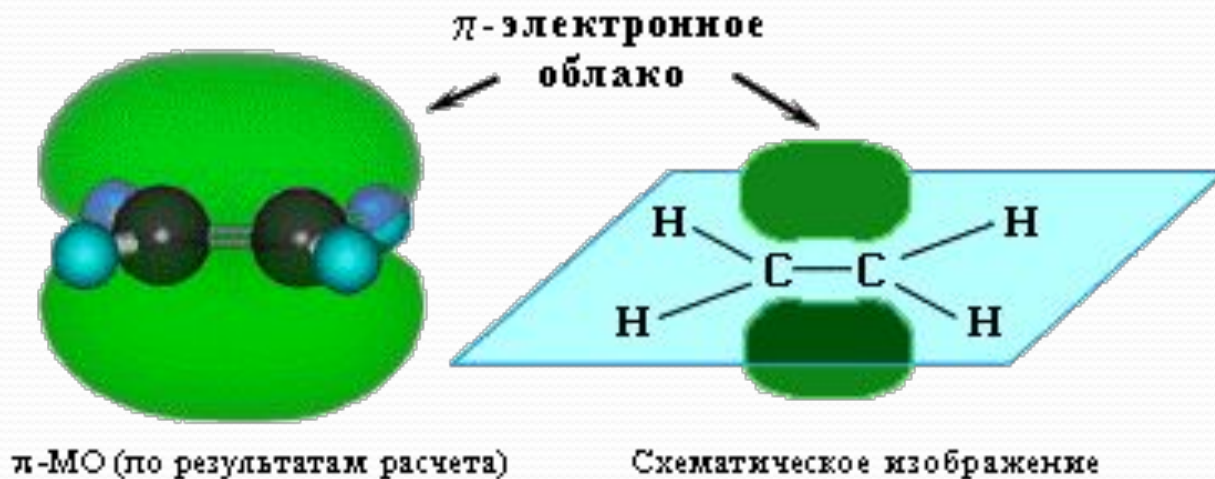
Отсюда E_{π} (энергия π -связи) 272 кДж/моль,

т.е. E_{π} на 76 кДж/моль меньше E_{σ} .

Поэтому для алкенов наиболее характерны реакции, протекающие за счет раскрытия менее прочной π -связи. При этом π -связь (в исходном алкене) преобразуется в σ -связь в продукте реакции. Исходное ненасыщенное соединение превращается в насыщенное без образования других продуктов, т.е. происходит *реакция присоединения*.

По какому механизму идут реакции присоединения к алкенам?

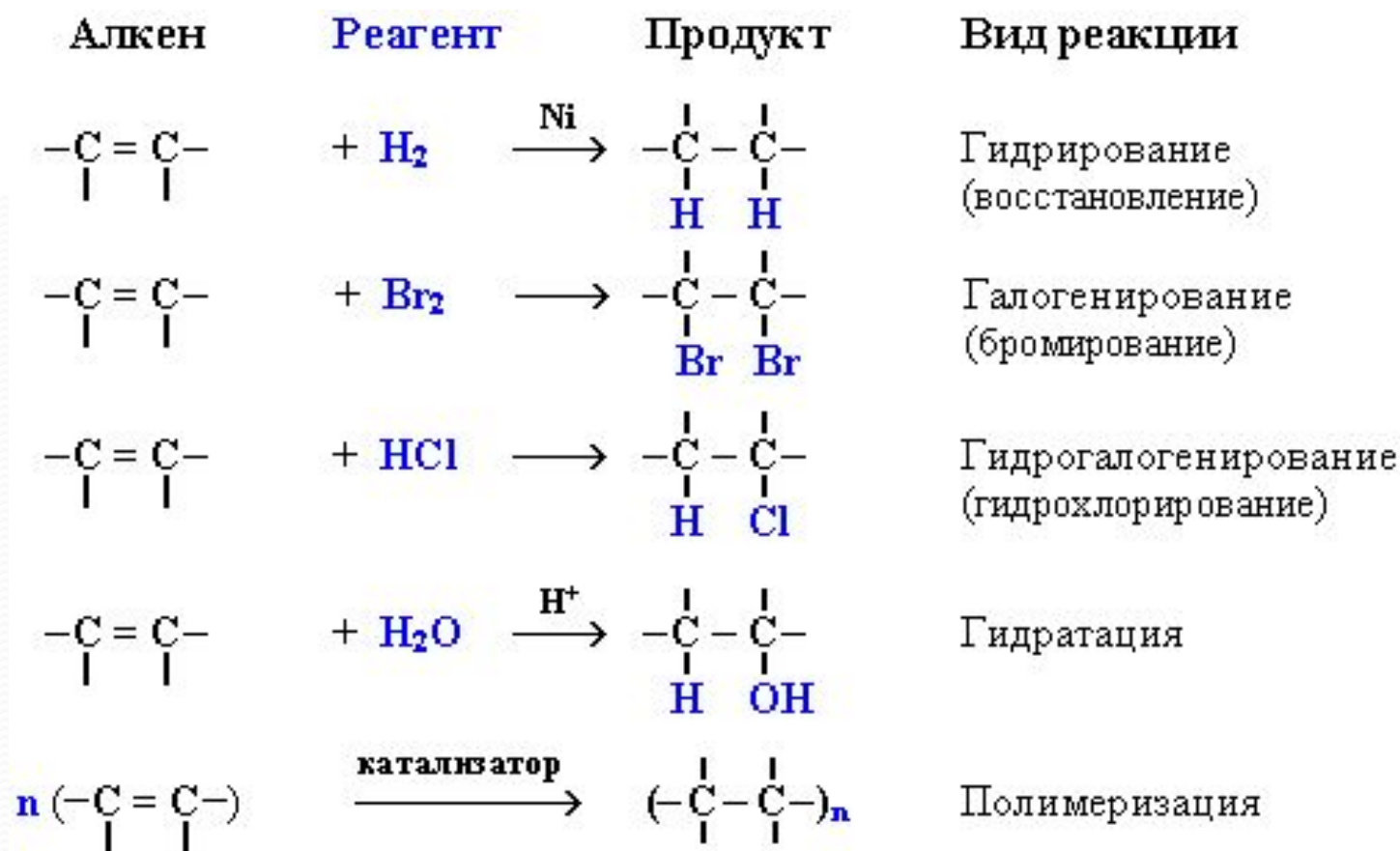
1. За счет электронов π -связи в молекулах алкенов имеется область повышенной электронной плотности (облако π -электронов над и под плоскостью молекулы):



- Поэтому двойная связь склонна подвергаться атаке электрофильным (электрондефицитным) реагентом. В этом случае будет происходить гетеролический разрыв π -связи и реакция пойдет по ионному механизму как электрофильное присоединение.
- Механизм электрофильного присоединения обозначается символом Ad_E (по первым буквам английских терминов: Ad – addition [присоединение], E – electrophile [электрофил]). С другой стороны, углерод-углеродная π -связь, являясь неполярной, может разрываться гомолитически, и тогда реакция будет идти по радикальному механизму.
- Механизм радикального присоединения обозначается символом Ad_R (R – radical – радикал). Механизм присоединения зависит от условий проведения реакции.
- Кроме того, алкенам свойственны реакции *изомеризации* и *окисления* (в том числе реакция *горения*, характерная для всех углеводородов).
-

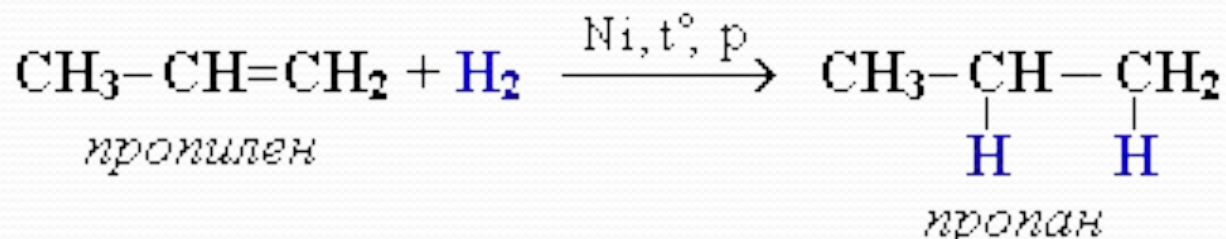
4.4.1 Реакции присоединения к алкенам

Алкены вступают в разнообразные реакции присоединения.



4.4.1.1. Гидрирование (присоединение водорода)

Алкены взаимодействуют с водородом при нагревании и повышенном давлении в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni и др.) с образованием алканов:



Гидрирование алкенов – реакция, обратная дегидрированию алканов. Согласно принципу Ле Шателье, гидрированию благоприятствует повышенное давление, т.к. эта реакция сопровождается уменьшением объёма системы.

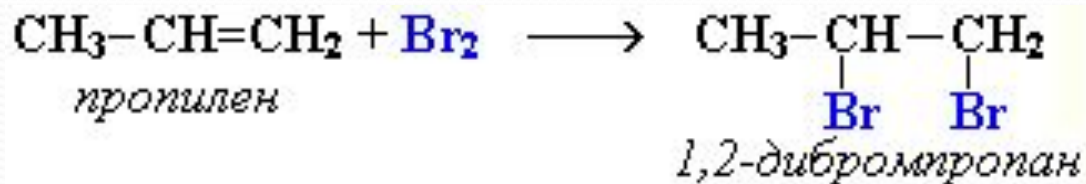
Присоединение водорода к атомам углерода в алкенах приводит к понижению степени их окисления:



Поэтому гидрирование алкенов относят к реакциям восстановления. Эта реакция используется в промышленности для получения высокооктанового топлива.

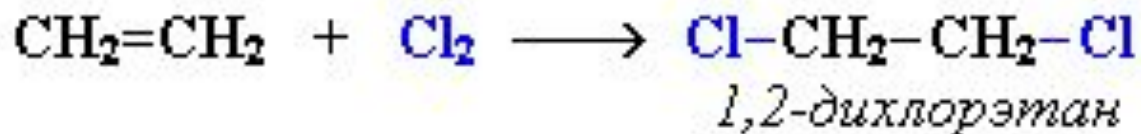
4.4.1.2. Галогенирование (присоединение галогенов)

Присоединение галогенов по двойной связи $C=C$ происходит легко в обычных условиях (при комнатной температуре, без катализатора). Например, быстрое обесцвечивание красно-бурой окраски раствора брома в воде (бромной воды) служит качественной реакцией на наличие двойной связи:



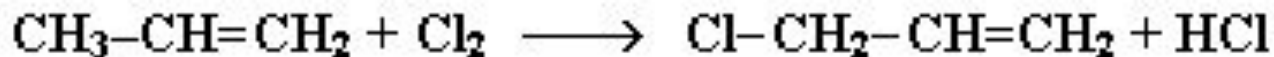
Взаимодействие этилена с бромной водой".

Еще легче происходит присоединение хлора:

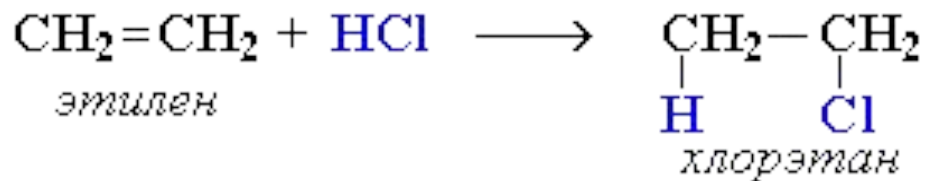


Эти реакции протекают по механизму электрофильного присоединения с гетеролитическим разрывом связей в молекуле галогена.

При нагревании до 500°C возможно радикальное замещение атома водорода при соседнем к двойной связи атоме углерода:

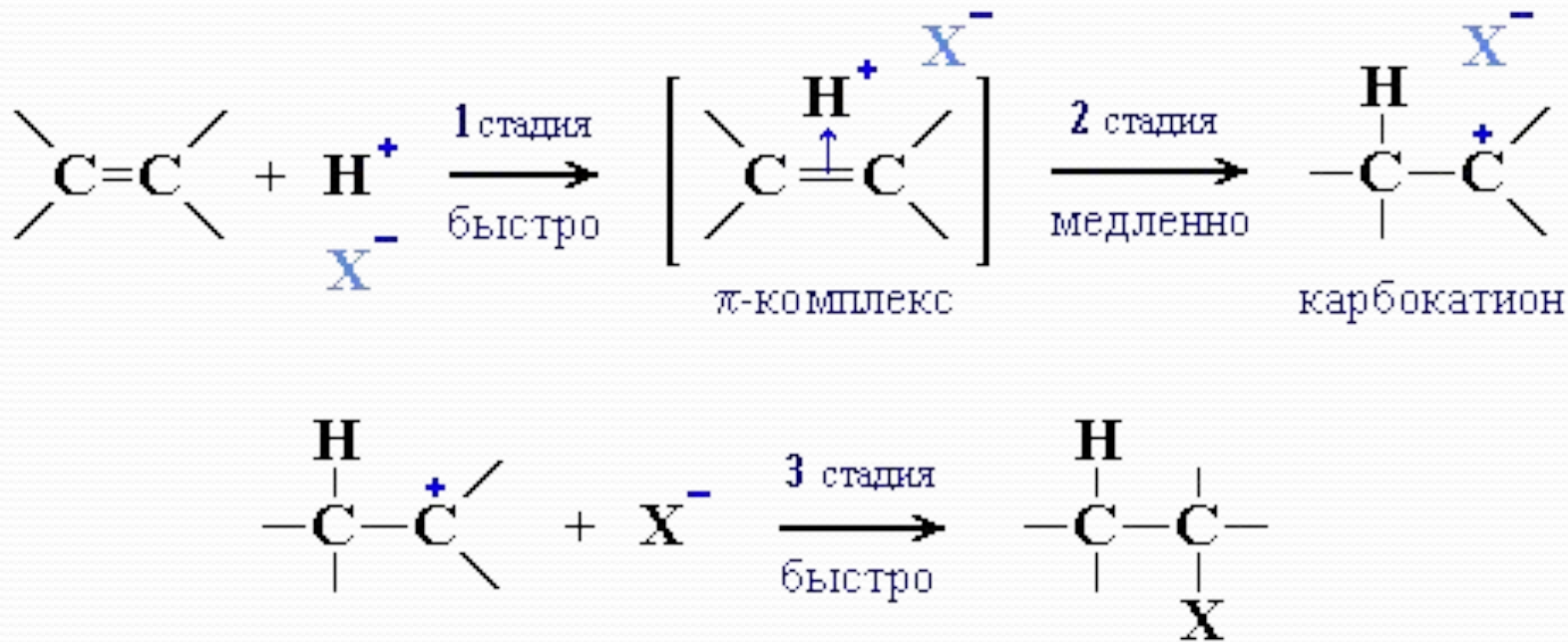


4.4.1.3. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)



Реакция идет по механизму электрофильного присоединения с гетеролитическим разрывом связей. Электрофилом является протон H^+ в составе молекулы галогеноводорода HX (X - галоген).

Механизм электрофильного присоединения



Реакции гидрохлорирования этилена



Интерактивная анимация

(упрощенный вариант: без показа стадии образования π -комплекса)

Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) определяется правилом Марковникова:

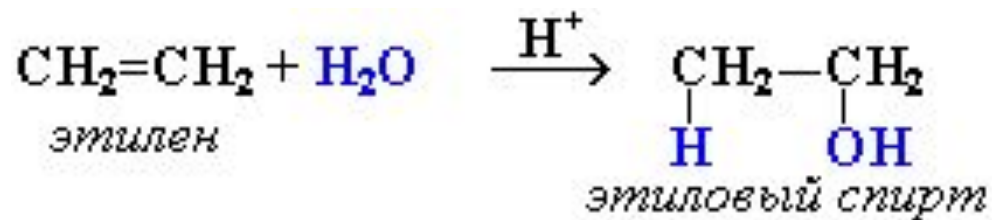
В реакциях присоединения полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода)

Так, в реакции HCl с пропиленом из двух возможных структурных изомеров 1-хлорпропана и 2-хлорпропана, образуется последний:

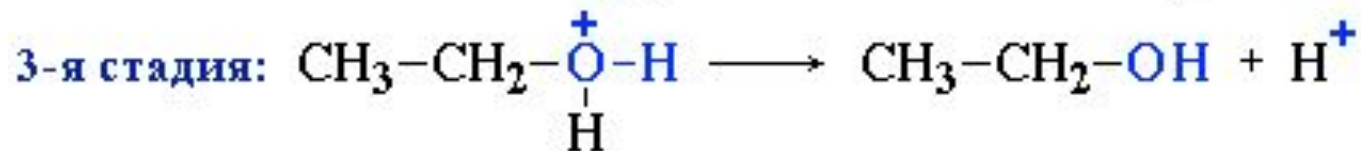
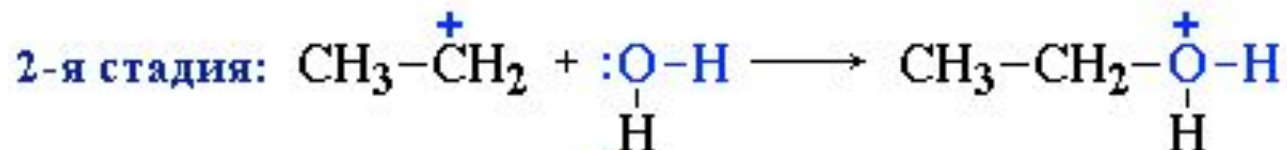
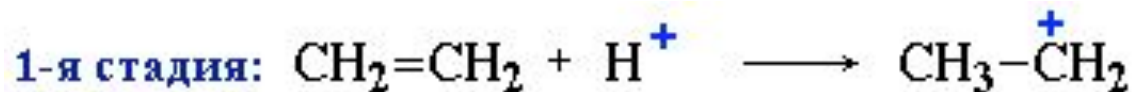


Эта закономерность была первоначально установлена эмпирически. В современной органической химии дано теоретическое обоснование правила Марковникова на основе положения о влиянии электронного строения молекул на их реакционную способность. Следует отметить, что правило Марковникова в его классической формулировке соблюдается только для электрофильных реакций самих алкенов. В случае некоторых производных алкенов или при изменении механизма реакции идут против правила Марковникова.

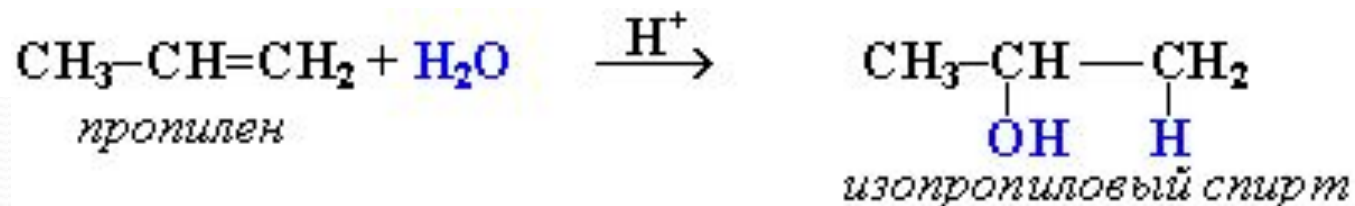
4.4.1.4. Гидратация (присоединение воды)



Гидратация происходит в присутствии минеральных кислот по механизму электрофильного присоединения:

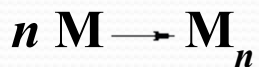


В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова.



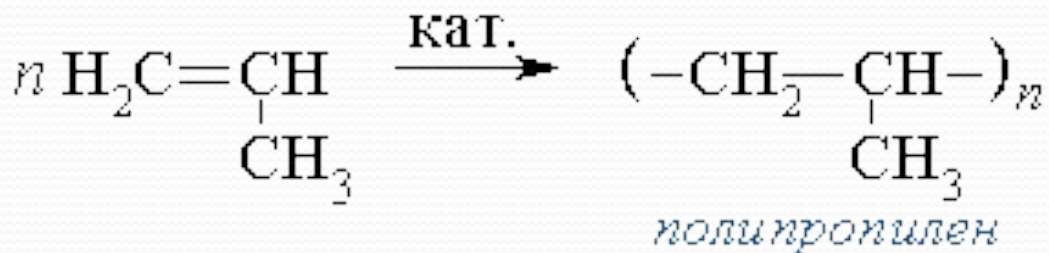
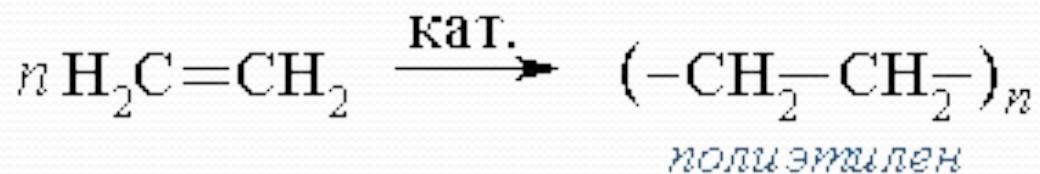
4.4.1.5. Полимеризация алкенов

1. *Полимеризация* – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) по схеме:

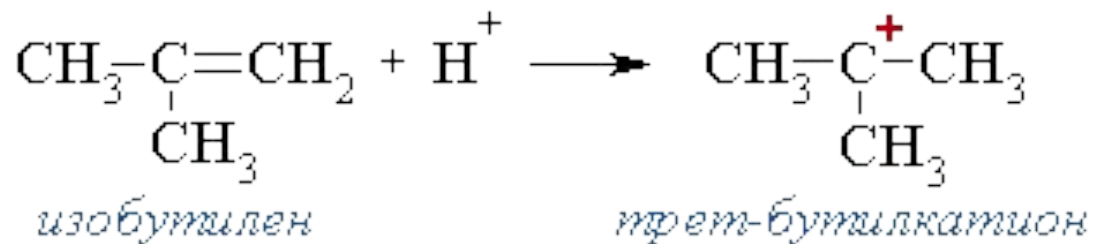


Число n в формуле полимера (M_n) называется степенью полимеризации.

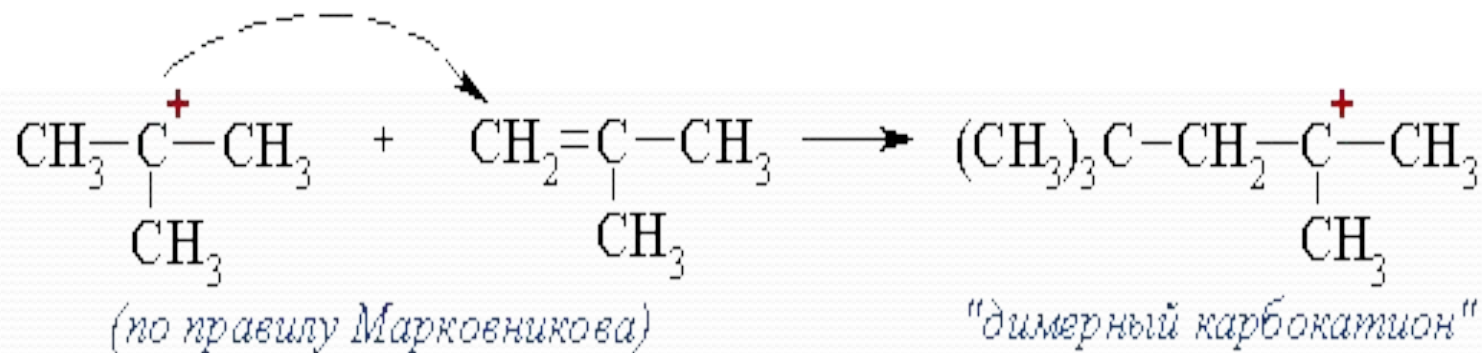
Реакции полимеризации алкенов идут за счёт присоединения по кратным связям:



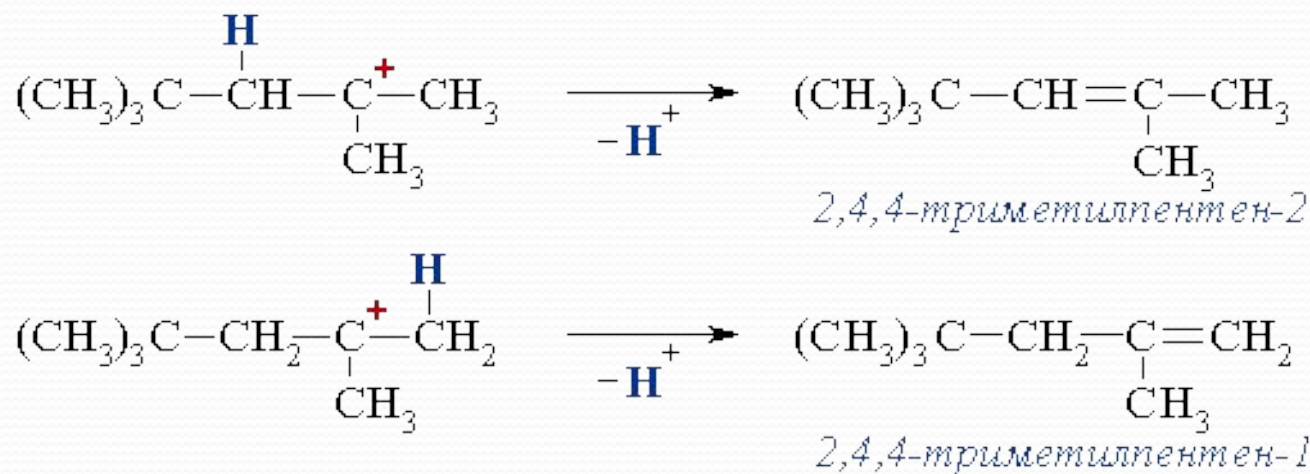
2. Димеризация алкенов – образование димера (удвоенной молекулы) в результате реакции присоединения. В присутствии минеральной кислоты (донора протона H^+) происходит присоединение протона по двойной связи молекулы алкена. При этом образуется карбокатион:



Этот карбокатион присоединяется к следующей молекуле алкена с образованием "димерного карбокатиона":



"Димерный карбокатион" стабилизируется путем выброса протона, что приводит к продуктам димеризации алкена – смеси изомерных диизобутиленов (2,4,4-триметилпентена-2 и 2,4,4-триметилпентена-1):



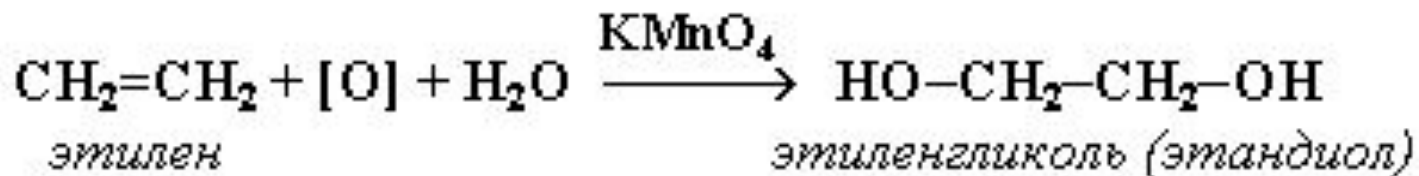
Этот процесс протекает при обработке изобутилена (2-метилпропена) 60% серной кислотой при температуре 70°C. Образовавшаяся в результате смесь диизобутиленов подвергается гидрированию с целью получения "изооктана" (2,2,4-триметилпентана), который применяется для улучшения антидетонационной способности бензина ("изооктан" – стандарт моторного топлива с октановым числом 100).

Подобно реакции димеризации алкенов происходит их полимеризация, только процесс не останавливается на стадии образования димера, а идет дальше и включает в себя множество стадий присоединения молекул алкена к растущему карбокатиону.

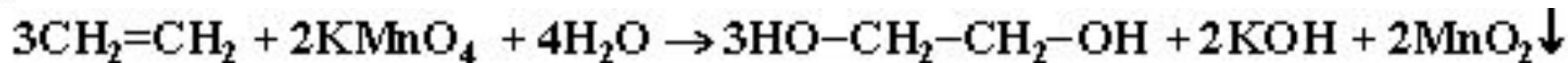
4.4.2. Реакции окисления алкенов

Строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

1. Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (реакция Вагнера):



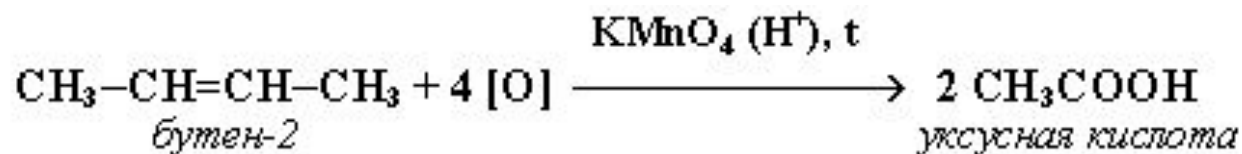
Полное уравнение реакции:



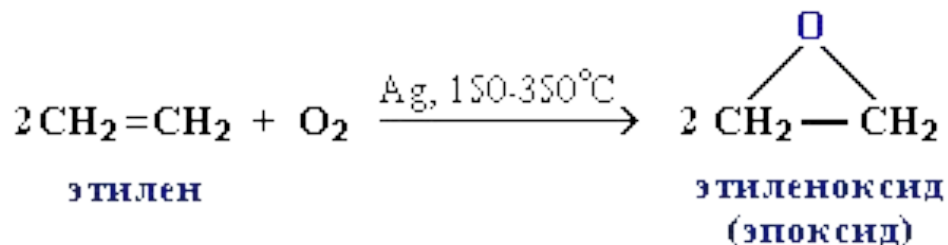
(см. схему электронного баланса этой реакции).

В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски водного раствора KMnO_4 . Поэтому она используется как *качественная реакция* на алкены.

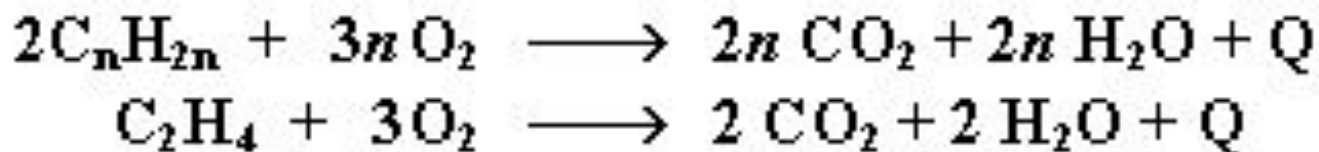
2. При жестком окислении алкенов кипящим раствором KMnO_4 в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи:



3. Промышленное значение имеет частичное окисление алкенов с образованием циклических оксидов, которые широко используются в органическом синтезе:



4. Полное окисление (горение):

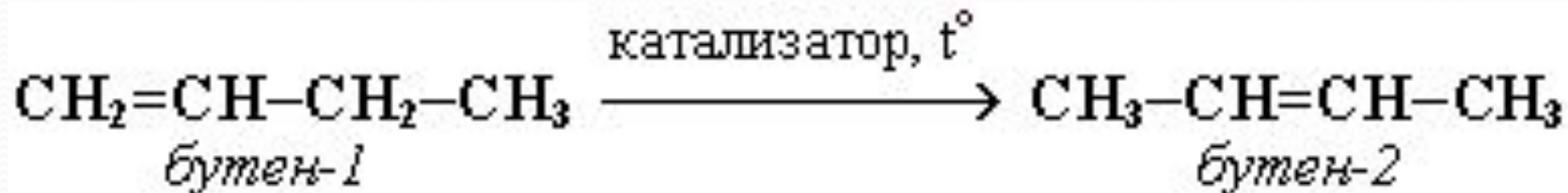


Газообразные гомологи алкенов образуют с воздухом взрывоопасные смеси.

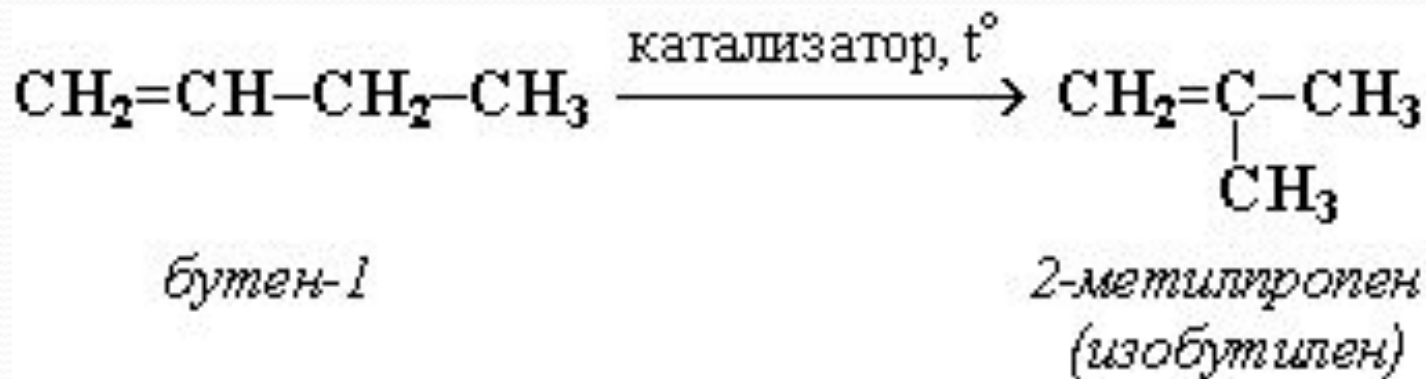
4.4.3. Изомеризация алкенов

Алкены вступают в реакцию изомеризации при нагревании в присутствии катализаторов (Al_2O_3).

Изомеризация алкенов приводит или к перемещению π -связи:



или к перестройке углеродного скелета:



4.5. Получение алкенов

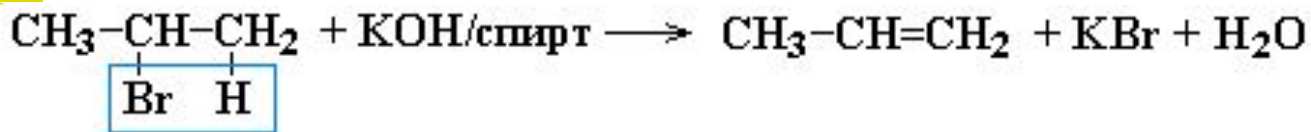
В природе алкены встречаются в значительно меньшей степени, чем предельные углеводороды, по-видимому, вследствие своей высокой реакционной способности. Поэтому их получают с использованием различных реакций.

I. Крекинг алканов: $C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2}$, где $m + p = n$

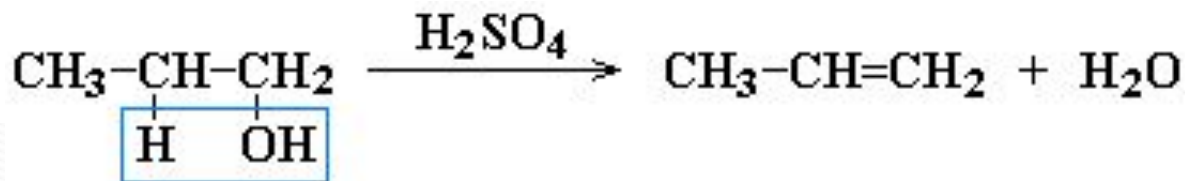
Например: $C_7H_{16} \longrightarrow CH_3-CH=CH_2 + C_4H_{10}$

II. Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π -связи.

1. Дегидрогалогенирование галогеналканов при действии спиртового раствора щелочи



2. Дегидратация спиртов при повышенной температуре (выше $140^\circ C$) в присутствии водоотнимающих реагентов

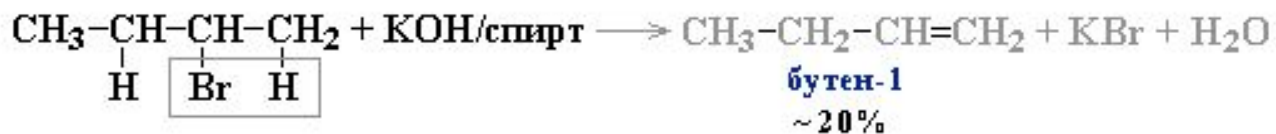
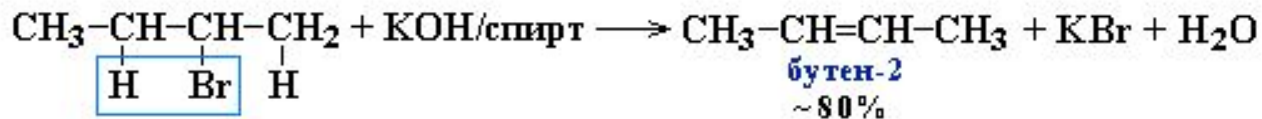


1. Реакции элиминирования идут в соответствии с **правилом Зайцева**:

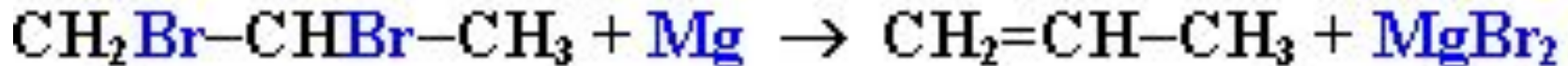
Отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Современная формулировка: реакции отщепления идут с образованием более замещенных при двойной связи алкенов.

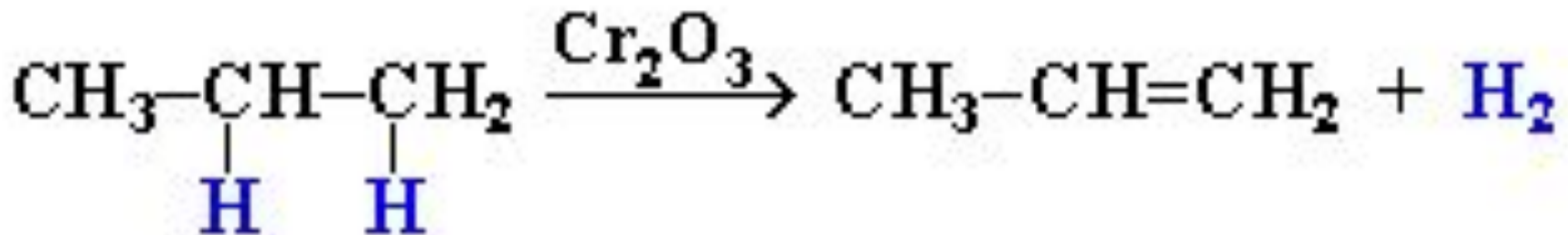
Такие алкены обладают более низкой энергией.



2. Дегалогенирование дигалогеналканов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, при действии активных металлов:



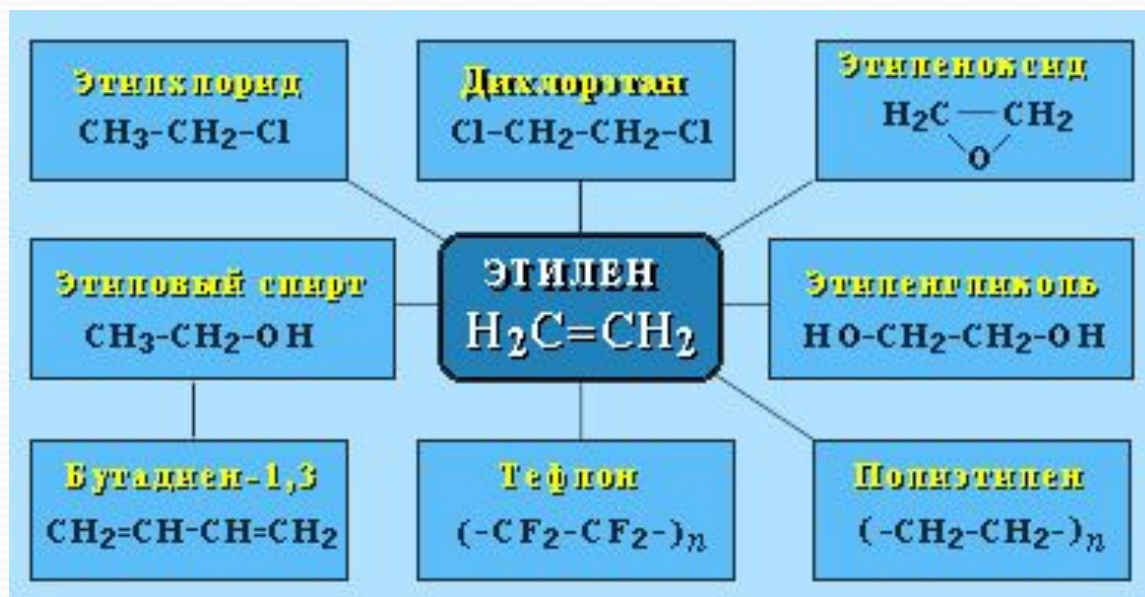
3. Дегидрирование алканов при 500°C:



4.6. Применение алкенов

Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ.

Этилен (этен) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ используется для получения полиэтилена, политетрафторэтилена (тефлона), этилового спирта, уксусного альдегида, галогенопроизводных и многих других органических соединений.



Применяется как средство для ускоренного созревания фруктов.

Пропилен (пропен) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ и *бутилены* (бутен-1 и бутен-2) используются для получения спиртов и полимеров.

Изобутилен (2-метилпропен) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ применяется в производстве синтетического каучука.