**Непредельные, или ненасыщенные, углеводороды ряда этилена (алкены, или олефины)**

Алкены, или олефины (от лат. olefiant - масло — старое название, но широко используемое в химической литературе. Поводом к такому названию послужилхлористый этилен, полученный в XVIII столетии, — жидкое маслянист вещество.) — алифатические непредельные углеводороды, в молекулах которых между углеродными атомами имеется одна двойная связь.

Алкены содержат в своей молекуле меньшее число водородных атомов, чем соответствующие им алканы (с тем же числом углеродных атомов), поэтому такие углеводороды называют *непредельными* или *ненасыщенными.*

Алкены образуют гомологический ряд с общей формулой CnH2n.

**1. Строение алкенов**

Простейшим представителем этиленовых углеводородов, его родоначальником является этилен (этен) С2Н4. Строение его молекула можно выразить такими формулами:

H H H H

| |  **: :**

C==C C**::**C

| |  **: :**

H H H H

По названию первого представителя этого ряда — этилена — такие углеводороды называют *этиленовыми.*

В этиленовых углеводородах (алкенах) атомы углерода находятся во втором валентном состоянии (*sр*2-гибридизапия). Напомним, что в этом случае между углеродными атомами возникает двойная связь, состоящая из одной - и одной -связи. Длина и энергия двойной связи равны соответственно 0,134 нм и 610 кДж/моль. Разница в энергиях - и -связей (610 - 350 = 260) является приблизительной мерой, характеризующей прочность -связи. Будучи более слабой, она в первую очередь подвергается разрушительному действию химического реагента.

**2. Номенклатура и изомерия**

Номенклатура. Алкены простого строения часто называют, заменяя суффикс -ан в алканах на *-илен: этан — этилен,* пропан — пропилен и т.д.

По систематической номенклатуре названия этиленовых углеводородов производят заменой суффикса -ан в соответствующих алканах на суффикс -ен (алкан — алкен, этан — этен, пропан — пропен и т.д.). Выбор главной цепи и порядок названия тот же, что и для алканов. Однако в состав цепи должна обязательно входить двойная связь. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому ближе расположена эта связь. Например:

СH3

|

H3C—CH2—C—CH==CH2 H3C—C==CH—CH—CH2—CH3

| | |

CH3 CH3 CH3

3,3-диметилпентен-1 2,4-диметилгексен-2

Иногда используют и рациональные названия. В этом случае все алкеновые углеводороды рассматривают как замещенные этилена:

Н3С—СН==СН—CH2—СН3

метилэтилэтилен

Непредельные (алкеновые) радикалы называют тривиальными названиями или по систематической номенклатуре:

Н2С==СН— - винил (этенил)

Н2С==CН—СН2 - аллил (пропенил-2)

**Изомерия**.

Для алкенов характерны два вида структурной изомерии. Кроме изомерии, связанной со строением углеродного скелета (как у алканов), появляется изомерия, зависящая от положения двойной связи в цепи. Это приводит к увеличению числа изомеров в ряду алкенов.

Первые два члена гомологического ряда алкенов - этилен и пропиле) - изомеров не имеют и их строение можно выразить так:

H2C==CH2 H2C==CH—CH3

этилен пропилен

(этен) (пропен)

Для углеводорода С4H8 возможны три изомера:

CH3

|

H2C==CH—CH2—CH3 H3C—CH==CH—CH3 H2C==C—CH3

бутен-1 бутен-2 2-метилпропен-1

Первые два отличаются между собой положением двойной связи углеродной цепи, а третий — характером цепи (изостроение).

Однако в ряду этиленовых углеводородов помимо структурно изомерии возможен еще один вид изомерии — *цис-,* *транс*-изомерия *(геометрическая изомерия).* Такая изомерия характерна для соединений с двойной связью. Если простая -связь допускает свободное вращение отдельных звеньев углеродной цепи вокруг своей оси, то вокруг двойной связи такого вращения не происходит. Это и является причиной появления геометрических *(цис-, транс-)* изомеров.

Геометрическая изомерия — один из видов пространственной изомерии.

**Изомеры, у которых одинаковые заместители (при разных углеродных атомах) расположены по одну сторону от двойной связи, называют *цис-*изомерами, а по разную — *транс*-изомерами:**

H H H CH3

| | | |

C==C C==C

| | | |

H3C CH3 H3C H

цис-бутен-2  *транс*-бутен-2

*Цис-* и *транс*-изомеры отличаются не только пространственным строением, но и многими физическими и химическими свойствами. *Транс*-изомеры более устойчивы, чем *цис*-изомеры.

**3. Получение алкенов**

В природе алкены встречаются редко. Обычно газообразные алкены (этилен, пропилен, бутилены) выделяют из газов нефтепереработки (при крекинге) или попутных газов, а также из газов коксования угля. В промышленности алкены получают дегидрированием алканов в присутствии катализатора (Сr2О3). Например:

 H2C==CH—CH2—CH3

H3C—CH2—CH2—CH3  -H2 бутен-1

бутан H3C—CH==CH—CH3

бутен-2

Из лабораторных способов получения можно отметить следующие:

1. Отщепление галогеноводорода от галогеналкилов при действии на них спиртового раствора щелочи:

H2C—CH2  H2C==CH2 + KCl + H2O

| |

|  |
| --- |
| Cl H  K—OH |

2. Гидрирование ацетилена в присутствии катализатора (Pd):

H—CC—H + H2  H2C==CH2

3. Дегидратация спиртов (отщепление воды). В качестве катализатора используют кислоты (серную или фосфорную) или А12O3:

Н2С—СН2  Н2С==СН2 + Н2О

| |

|  |
| --- |
| H OH |

этиловый

спирт

В таких реакциях *водород отщепляется от наименее гидрогенизированного (с наименьшим числом водородных атомов) углеродною атома (правило А.М.Зайцева):*

|  |
| --- |
| H OH |

| |

H3C—C—CH—CH3  H3C—C==CH—CH3 + H2O

| |

CH3 CH3

3-метилбутанол-2 2-метилбутен-2

**4. Физические и химические свойства :**

Физические свойства. Физические свойства некоторых алкенов показаны в табл. 1. Первые три представителя гомологического ряда алкенов (этилен, пропилен и бутилен) — газы, начиная с C5H10 (амилен, или пентен-1) — жидкости, а с С18Н36 — твердые вещества. С увеличением молекулярной массы повышаются температуры плавления и кипения. Алкены нормального строения кипят при более высокой температуре, чем их изомеры, имеющие изостроение. Температуры кипения *цис*-изомеров выше, чем *транс*-изомеров, а температуры плавления — наоборот.

Алкены плохо растворимы в воде (однако лучше, чем соответствующие алканы), но хорошо — в органических растворителях. Этилен и пропилен горят коптящим пламенем.

Таблица 1. Физические свойства некоторых алкенов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название | Формула | *t* пл,°С | *t* кип,°С | *d*204 |
| Этилен (этен) | С2Н4 | -169,1 | -103,7 | 0,5700 |
| Пропилен (пропен) | С3Н6 | -187,6 | -47,7 | 0,5193\* |
| Бутилен (бутен-1) | C4H8 | -185,3 | -6,3 | 0,5951 |
| Цис-бутен-2 | С4Н8 | -138,9 | 3,7 | 0,6213 |
| Транс-бутен-2 | С4Н8 | -105,5 | 0,9 | 0,6042 |
| Изобутилен (2-метилпропен) | С4Н8 | -140,4 | -7,0 | 0,5942\* |
| Амилен (пентен-1) | C5H10 | -165,2 | +30,1 | 0,6405 |
| Гексилен (гексен-1) | С6Н12 | -139,8 | 63,5 | 0,6730 |
| Гептилен (гептен-1) | C7H14 | -119 | 93,6 | 0,6970 |
| Октилен (октен-1) | C8H16 | -101,7 | 121,3 | 0,7140 |
| Нонилен (нонен-1) | C9H18 | -81,4 | 146,8 | 0,7290 |
| Децилен (децен-1) | С10Н20 | -66,3 | 170,6 | 0,7410 |

\* Жидкий

Алкены малополярны, но легко поляризуются.

**Химические свойства.**

Алкены обладают значительной реакционной способностью. Их химические свойства определяются, главным образом, двойной углерод-углеродной связью. -Связь, как наименее прочная и более доступная, при действии реагента разрывается, а освободившиеся валентности углеродных атомов затрачиваются на присоединение атомов, из которых состоит молекула реагента. Это можно представить в виде схемы:

\  / \ /

C==C + A—B  C—C

/  \ / |  | \

А В

Таким образом, при реакциях присоединения двойная связь разрывается как бы наполовину (с сохранением -связи).

Для алкенов, кроме присоединения, характерны еще реакции окисления и полимеризации.

**Реакции присоединения.** Чаще реакции присоединения идут по гетеролитическому типу, являясь реакциями электрофильного присоединения.

1. *Гидрирование (присоединение водорода).* Алкены, присоединяя водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni), переходят в предельные углеводороды — алканы:

Н2С==СН2 + H2  Н3С—СН3

этилен этан

2. *Галогенирование (присоединение галогенов).* Галогены легко присоединяются по месту разрыва двойной связи с образованием дигалогенопроизводных:

Н2С==СН2 + Cl2  ClH2C—CH2Cl

1,2-дихлорэтан

Легче идет присоединение хлора и брома, труднее — иода. Фтор с алкенами, как и с алканами, взаимодействует со взрывом.

Сравните: у алкенов реакция галогенирования — процесс присоединения, а не замещения (как у алканов).

Реакцию галогенирования обычно проводят в растворителе при обычной температуре.

Электрофильное присоединение галогенов к алкенам можно представить следующим образом. Вначале под влиянием -электронов алкена происходит поляризация молекулы галогена с образованием переходной неустойчивой системы (-комплекс):

H2CCH2

Br+  Br-

-комплекс

Стрелка, пересекающая двойную связь, обозначает взаимодействие -электронной системы алкена с молекулой брома ("перекачка" -электронной плотности на Br+). В данном случае двойная связь, имеющая высокую электронную плотность, выступает в качестве донора электронов. Затем -комплекс разрушается: двойная связь и связь между атомами брома гетеролитически разрываются с образованием двух ионов брома — аниона и катиона. Катион за счет электронов -связи образует с углеродом обычную -связь С—Br. Так возникает другая неустойчивая система — карбкатион (-комплекс):

H2C|CH2  H2C –CH2+ + Br-  H2C—CH2

 | —  | |

Br+  Br- Br Br Br

карбкатион 1,2-дибром-

(-комплекс) этан

Результат этой реакции нетрудно предвидеть: анион брома атакует карбкатион с образованием дибромэтана.

*Присоединение брома к алкенам (реакция бромирования) — качественная реакция на предельные углеводороды.* При пропускании через бромную воду (раствор брома в воде) непредельных углеводородов желтая окраска исчезает (в случае предельных — сохраняется).

3. *Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов).* Алкены легко присоединяют галогенводороды:

H2С==СН2 + НВr  Н3С—CH2Вr

Присоединение галогенводородов к гомологам этилена идет по правилу В.В.Марковникова (1837—1904): *при обычных условиях водород галогенводорода присоединяется по месту двойной связи к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а галоген — к менее гидрогенизированному:*

——————————*|*

Н2С=СН—СН3 + Н—Вr  Н3С—СН—СН3

————————| |

Br

2-бромпропан

Правило Марковникова можно объяснить тем, что у несимметричных алкенов (например, в пропилене) электронная плотность распределена неравномерно. Под влиянием могильной группы, связанной непосредственно с двойной связью, происходит смещение электронной плотности в сторону этой связи (на крайний углеродный атом).

Вследствие такого смещения -связь поляризуется и на углеродных атомах возникают частичные заряды. Легко представить, что положительно заряженный ион водорода (протон) присоединится к атому углерода (электрофильное присоединение), имеющему частичный отрицательный заряд, а анион брома — к углероду с частичным положительным зарядом.

Такое присоединение является следствием взаимного влияния атомов в органической молекуле. Как известно, электроотрицательность атома углерода немного выше, чем водорода. Поэтому в метильной группе наблюдается некоторая поляризация -связей С—Н*,* связанная со смещением электронной плотности от водородных атомов к углероду. В свою очередь это вызывает повышение электронной плотности в области двойной связи и особенно на ее крайнем, атоме. Таким образом, метильная группа, как и другие алкильные группы, выступает в качестве донора электронов. Однако в присутствии пероксидных соединений или О2 (когда реакция имеет радикальный характер) эта реакция может идти и против правила Марковникова.

По тем же причинам правило Марковникова соблюдается при присоединении к несимметричным алкенам не только галогеноводоро-дов, но и других электрофильных реагентов (H2O, H2SО4, НОС1, IC1 и др.). При этом катионные и анионные части таких реагентов будут следующими:

Катион..... Н H Н Н Н С1 I

Анион ...... С1 Br I SO4H ОН ОН С1

Как известно, катионная часть реагента при присоединении идет к наиболее гидронизированному углеродному атому, а анионная часть — к менее гидронизированному.

4. *Гидратация (присоединение воды).* В присутствии катализаторов [H2SO4 (конц.) и др.] к алкенам присоединяется вода с образованием спиртов. Например:

H3C—CH==CH2 + H—OH  H3C—CH—CH3

|

OH

пропилен изопропиловый

спирт

**Реакции окисления.** Алкены окисляются легче, чем алканы. Продукты, образованные при окислении алкенов, и их строение зависят от строения алкенов и от условий проведения этой реакции.

1. *Окисление при обычной температуре.* При действии на этилен водного раствора КМnO4 (при нормальных условиях) происходит образование двухатомного спирта — этиленгликоля:

3H2C==CH2 + 2KMnO4 + 4H2O  3HOCH2—CH2OH + 2MnO2 + KOH

этиленгликоль

Эта реакция является качественной: фиолетовая окраска раствора перманганата калия изменяется при добавлении к нему непредельного соединения.

В более жестких условиях (окисление КМnO4 в присутствии серной кислоты или хромовой смесью) в алкене происходит разрыв двойной связи с образованием кислородсодержащих продуктов:

H3C—CH=**|**=CH—CH3 + 2O2  2H3C—COOH

уксусная кислота

При окислении этилена кислородом воздуха в присутствии металлического серебра образуется оксид этилена:

350°C

2Н2С==СН2 + O2  2Н2С——СН2

Ag \ O /

оксид этилена

2. *Горение алкенов.* Как и алканы, непредельные соединения ряда этилена сгорают на воздухе с образованием оксида углерода (IV) и воды:

Н2С=СН2 + 3O2  2СO2 + 2Н2O

**Реакция изомеризации.** При нагревании или в присутствии катализаторов алкены способны изомеризоваться — происходит перемещение двойной связи или установление изостроения.

**Реакции полимеризации.** За счет разрыва -связей молекулы алкена могут соединяться друг с другом, образуя длинные цепные молекулы.

**5. Отдельные представители**

**Этилен (этен)** Н2С==CН2 - газ без цвета и запаха, мало растворимый в воде. Как и метан, с воздухом образует взрывоопасные смеси. Широко используется для получения различных органических веществ: этилового спирта, стирола, галогенопроизводных, полиэтилена, оксида этилена и др.

**Пропилен (пропен)** Н3С—СН==СН2 служит сырьем для получения изопропилбензола, ацетона, фенола, полипропилена, глицерина, изопропилового спирта, синтетического каучука и других ценных органических продуктов.

**Бутилены (бутен-1 и бутен-2), изобутилен (3-метилпропен-1)** C4H8. Бутен-1 применяется для получения дивинила и изооктана, а бутен-2 — в качестве среды при полимеризации дивинила. Из изобутилена получают изооктан, изопропен и полиизобутилен.

Следует отметить, что алкены широко используются в качестве мономеров для получения многих высокомолекулярных соединений (полимеров).