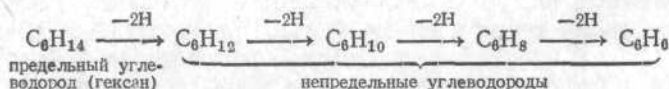


Глава V

ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ, ОЛЕФИНЫ)

Углеводороды, в молекуле которых помимо одинарных σ -связей углерод — углерод и углерод — водород имеются углерод-углеродные π -связи (см. гл. I), называются *непредельными*. Так как образование π -связи формально эквивалентно потере молекулой двух атомов водорода, то непредельные углеводороды содержат на $(2H)_n$, где n — число π -связей, атомов водорода меньше, чем предельные:

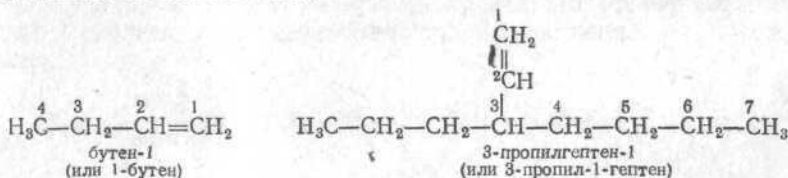


Ряд, члены которого отличаются друг от друга на $(2H)_n$, называется *изоэологическим рядом*.

Углеводороды, содержащие одну π -связь (т. е. двойную связь), называются *алкенами (олефинами)*, или, по первому члену ряда — этилену, — *этиленовыми углеводородами*. Общая формула их гомологического ряда — C_nH_{2n} .

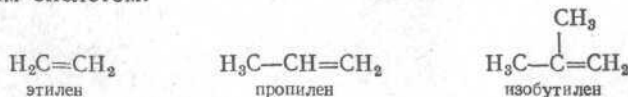
1. НОМЕНКЛАТУРА

В соответствии с правилами ИЮПАК при построении названий алкенов наиболее длинная углеродная цепь, содержащая двойную связь, получает название соответствующего алкана, в котором окончание *-ан* заменено на *-ен*. Эта цепь нумеруется таким образом, чтобы углеродные атомы, участвующие в образовании двойной связи, получили номера, наименьшие из возможных:

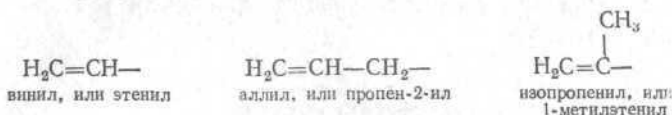


Радикалы называются и нумеруются, как и в случае алканов. Для алкенов сравнительно простого строения разрешается применять другие, более простые названия.

Так, некоторые наиболее часто встречающиеся алкены называют, добавляя суффикс *-ен* к названию углеводородного радикала с тем же углеродным скелетом:



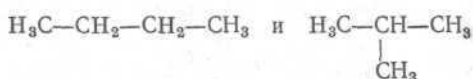
Углеводородные радикалы, образованные из алкенов, получают суффикс *-енил*, в общем случае *-алкенил*. Нумерация в радикале начинается от углеродного атома, имеющего свободную валентность. Однако для простейших алкенильных радикалов вместо систематических названий разрешается использовать тривиальные:



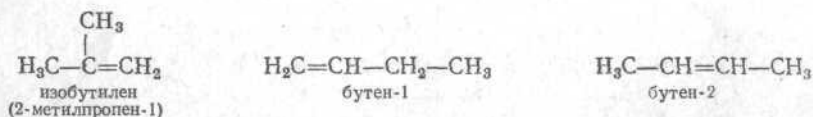
Водородные атомы, непосредственно связанные с ненасыщенными атомами углерода, образующими двойную связь, часто называют *винильными атомами водорода*.

2. ИЗОМЕРИЯ

Помимо структурной изомерии в ряду алкенов появляется еще и *изомерия положения двойной связи*. В общем виде такого типа изомерия — *изомерия положения заместителя (функции)* — наблюдается во всех случаях, когда в молекуле имеются какие-либо функциональные группы. Для алкана C_4H_{10} возможны два структурных изомера:



Для алкена C_4H_8 (бутена):



Бутен-1 и бутен-2 являются изомерами положения функции (в данном случае ее роль выполняет двойная связь).

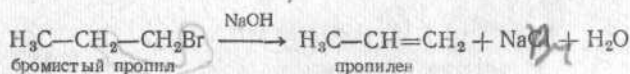
Еще один вид изомерии, появляющийся у соединений, содержащих двойную связь, будет рассмотрен в гл. V.

Строение двойной связи. Электронное строение π -связи было рассмотрено в разд. 8 гл. I. Дополнительно следует указать на следующее. Энергия разрыва молекулы по двойной связи $\text{C}=\text{C}$ равна 146 ккал/моль; так как энергия σ -связи $\text{C}-\text{C}$ равна 81 ккал/моль, то, следовательно, энергия разрыва π -связи равна лишь $146-81=65$ ккал/моль. π -Электроны значительно легче σ -электронов поддаются влиянию, например поляризующих растворителей, или воздействию любых атакующих реагентов (см. гл. I, разд. 8), это объясняется различием в симметрии распределения электронного облака σ - и π -электронов. Максимальное перекрывание p -орбиталей и, следовательно, минимальная энергия молекулы реализуются лишь при плоском строении олефинового фрагмента молекулы и при укороченном расстоянии $\text{C}=\text{C}$, равном 1,34 Å, т. е. значительно меньшем, чем

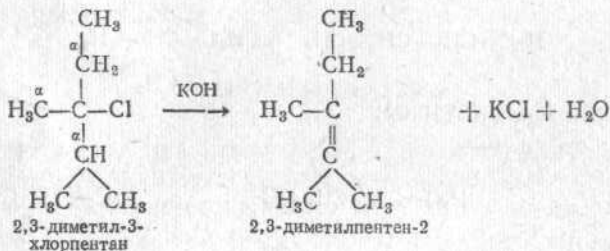
расстояние между углеродными атомами, связанными простой связью (1,54 Å). С поворотом «половинок» молекулы относительно друг друга по оси двойной связи степень перекрытия орбиталей снижается, что связано с затратой энергии. Следствием этого является отсутствие свободного вращения по оси двойной связи и существование геометрических изомеров при соответствующем замещении у атомов углерода (см. разд. 7 гл. V).

3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

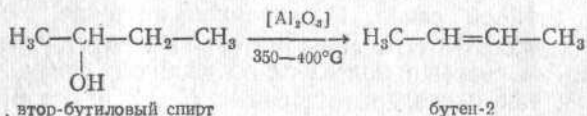
1. При действии спиртовых растворов едких щелочей на галогенопроизводные отщепляется галогеноводород и образуется двойная связь:



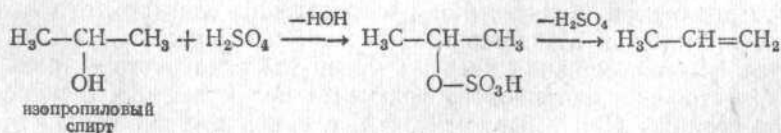
Если в α -положении к атому углерода, связанному с галогеном, находятся третичный, вторичный и первичный атомы водорода, то в первую очередь отщепляется третичный атом водорода, затем вторичный и т. д.:



2. При действии на спирты водоотнимающих средств: а) при пропускании спиртов над окисью алюминия при 350°C

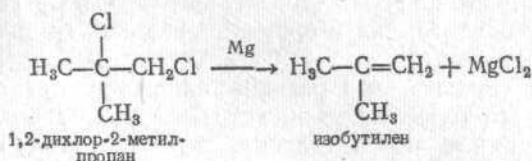


б) при действии на спирты серной кислоты реакция идет через промежуточное образование эфиров серной кислоты:

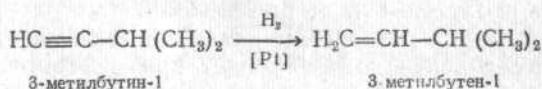


В этих случаях наблюдается та же закономерность в отщеплении водородных атомов разного типа, как и при отщеплении галогеноводорода.

3. При действии Zn или Mg на дигалогенопроизводные с двумя атомами галогена у соседних атомов углерода:



4. Гидрированием ацетиленовых углеводородов над катализаторами с пониженной активностью (Fe или «отравленные» — обработанные серосодержащими соединениями для понижения каталитической активности — Pt и Pd):



5. Алкены в виде сложных смесей получают при крекинге нефти (см. разд. 8 гл. IV).

4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Как и алканы, низшие гомологи ряда простейших алкенов — газы при обычных условиях, а начиная с C₅ — низкокипящие жидкости (см. табл. 13).

Таблица 13

Физические свойства некоторых алкенов

Формула	Название	Т.пл., °C	Т.кип., °C	d ₄
CH ₂ =CH ₂	Этилен	-169	-104	0,5660 (при -102°C)
CH ₃ CH=CH ₂	Пропилен	-185	-47	0,6090 (при -47°C)
CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	Бутен-1	-130	-5	0,6696 (при -5°C)
CH ₃ -CH=CH-CH ₃ (цис)	цис-Бутен-2	-139	+4	0,6352 (при 0°C)
CH ₃ -CH=CH-CH ₃ (транс)	транс-Бутен-2	-105	+1	0,6361 »
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	Изобутилен	-140	-7	0,6407 »

Все алкены, как и алканы, практически нерастворимы в воде и хорошо растворимы в других органических растворителях, за исключением метилового спирта; все они имеют меньшую плотность, чем вода.

5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При рассмотрении реакционной способности сложных органических соединений действует общий принцип. В большинстве реакций участвует не «инертный» углеводородный радикал, а имеющиеся функции или ее ближайшее окружение. Это естественно, ибо большинство связей менее прочны, чем σ -связи C—C и C—H (см. табл. I, стр. 26), и, кроме того, связи в функциональной группе и вблизи ее наиболее поляризованы.

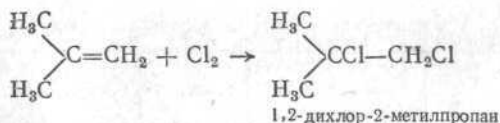
Естественно ожидать, что реакции алкенов будут проходить по двойной связи, которую тоже можно считать функцией, а следовательно, будут реакциями присоединения, а не реакциями замещения, характерными для ранее рассмотренных алканов.

1. Присоединение водорода. Присоединение водорода к алкенам приводит к образованию предельных углеводородов:

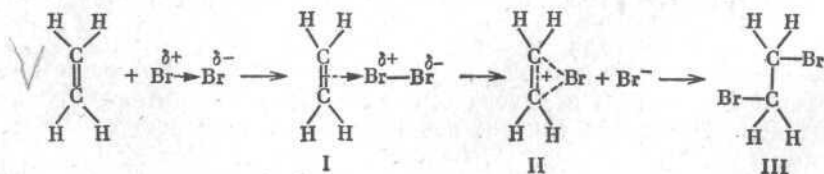


Присоединение водорода к этиленовым соединениям в отсутствие катализаторов происходит лишь при высоких температурах, при которых часто начинается разложение органических веществ. Значительно легче присоединение водорода идет при действии иодистого водорода, но наиболее удобным способом является присоединение водорода в присутствии катализаторов. Такими катализаторами служат металлы платиновой группы в мелкораздробленном виде, сама платина и особенно палладий — уже при обычной температуре. Большое практическое значение имело открытие Сабатье, применившего мелкораздробленный никель при температуре 150—300° C и в многочисленных работах показавшего универсальность этого катализатора для целого ряда реакций восстановления.

2. Присоединение галогенов. Галогены присоединяются к олефинам с образованием 1,2-дигалогенопроизводных, причем атомы галогена располагаются у соседних углеродных атомов:



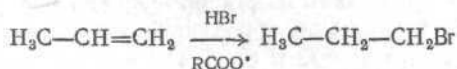
На первой стадии реакции образуется связь между π -электронами двойной связи и электрофильной частицей галогена с образованием так называемого π -комплекса I. Далее π -комплекс перегруппировывается в так называемый ониевый ион II с отщеплением аниона галогена. Затем анион атакует ониевый ион с образованием продукта присоединения III:



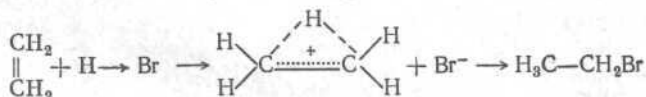
3. Присоединение галогеноводородов. Галогеноводороды присоединяются к алкенам с образованием галогеналкилов. Присоединение в случае несимметричных молекул идет по правилу Марковникова (см. стр. 42), т. е. водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода (с наибольшим числом водородных атомов):



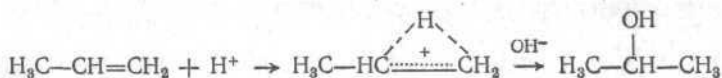
В присутствии перекисей бромистый водород присоединяется против правила Марковникова:



Эта реакция, как и присоединение брома к этилену, идет через стадию образования протониевого иона:



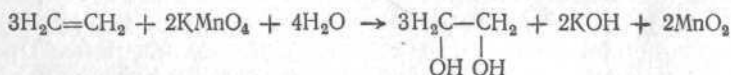
4. Присоединение воды и серной кислоты. В присутствии кислот вода присоединяется по двойной связи по правилу Марковникова:



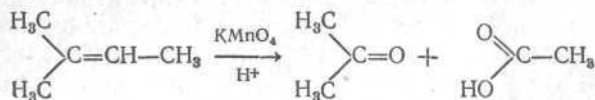
Так же идет реакция и с серной кислотой:



5. Окисление перманганатом калия в нейтральной среде приводит к образованию гликолей:

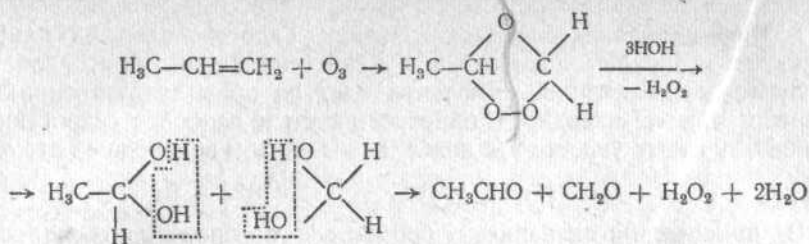


Кислые растворы перманганата окисляют алкены с разрывом цепи по С=С-связи с образованием кислот или кетонов:



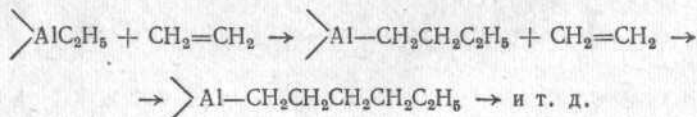
6. Действие озона на олефины приводит к кристаллическим сильно взрывчатым озонидам*, которые при гидролизе образуют альдегиды или кетоны:

* В последнее время появились работы, в которых подвергается сомнению строение озонидов, а именно отсутствие углерод-углеродных связей между центральными атомами.



Реакция часто применяется для определения положения двойной связи в молекуле, так как по образующимся карбонильным соединениям можно представить себе и строение исходного алкена.

7. Полимеризация олефинов. Особо важное значение получила полимеризация этилена и пропилена в полимеры с молекулярным весом около 10^5 . Процесс полимеризации проводят в присутствии катализатора триэтилалюминия:

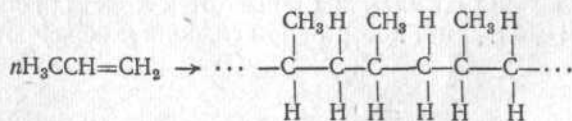


Далее гидролизом получают чистый полиэтилен $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $n > 1000$.

Полиэтилен, получаемый этим способом, представляет собой предельный углеводород нормального строения. Он менее эластичен, чем полиэтилен, получаемый при высоких давлениях, но обладает большей твердостью и способен выдерживать воздействие более высоких температур.

Благодаря сочетанию многих ценных свойств полиэтилен имеет очень широкое применение. Он является одним из лучших материалов для изоляции кабелей, для применения в радарной технике, радиотехнике, сельском хозяйстве и др. Из него изготавливают трубы, шланги, сосуды, тару для сельскохозяйственных продуктов и удобрений, пленки различной толщины и многие бытовые предметы. Прочные пленки из полиэтилена начали применяться даже для покрытия дна искусственных каналов для придания им водонепроницаемости.

При полимеризации пропилена $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ под действием $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ и TiCl_4 образуется *изотактический полипропилен* — полимер, в котором все боковые CH_3 -группы занимают одинаковые пространственные положения. Это придает полимеру большую прочность, и он может даже применяться для изготовления синтетического волокна (см. стр. 127, разд. 6 и 7 гл. VII):



8. Теломеризация. Интересен недавно открытый и внедренный в производственный процесс сополимеризации этилена с четыреххлористым углеродом, названный

теломеризацией. Если в смесь этилена и CCl_4 внести перекись бензоила или другой инициатор, распадающийся с образованием свободных радикалов, то происходит следующий процесс:



Радикалы $\text{CCl}_3\cdot$ инициируют цепную полимеризацию этилена:



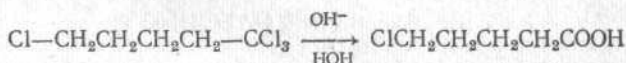
При встрече с другой молекулой CCl_4 рост цепи прекращается:



Радикал $\text{CCl}_3\cdot$ дает начало новой цепи.

Образующиеся низкомолекулярные продукты полимеризации, содержащие на концах цепи остатки молекулы растворителя, называются *теломерами*. Получены теломеры со значениями $n = 2, 3, 4, \dots, 15$.

При гидролизе продуктов теломеризации образуются ω -хлорзамещенные* карбоновые кислоты, являющиеся ценным химическим продуктом:



6. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Обычно для доказательства присутствия двойных связей в исследуемой молекуле используют реакцию обесцвечивания растворов брома (при этом не должно наблюдаться выделение бромистого водорода). Часто применяется и реакция окисления алкенов KMnO_4 в нейтральной среде до гликолей, при этом розово-фиолетовый цвет перманганата переходит в бурый цвет MnO_2 .

В ИК-спектрах алкенов появляется характеристическая полоса около 1650 см^{-1} , соответствующая $\nu_{\text{C}=\text{C}}$. Кроме того, в спектре присутствуют полосы, связанные с колебаниями связей $\text{C}-\text{H}$. Для концевой группы $=\text{CH}_2$ они проявляются при 915 см^{-1} , а для групп $-\text{CH}=\text{}$ при 1000 см^{-1} .

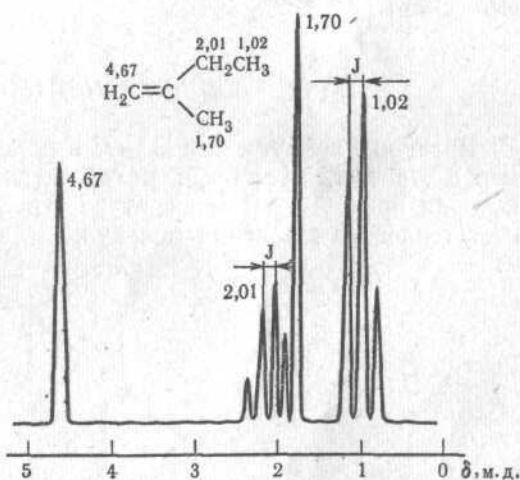


Рис. 38. ПМР-спектр 2-метилбутена-1 ($J = 7,2 \text{ гц}$)

* В случае применения рациональной номенклатуры термин ω -замещенные означает замещение на конце молекулы (ω — последняя буква греческого алфавита).

Непредельные соединения поглощают в УФ-области при 180—200 нм. Снятие спектров в этой области обычно представляет собой трудную задачу и поэтому УФ-спектроскопия почти не применяется для идентификации олефинов.

В ПМР-спектрах олефиновые протоны поглощают в слабых полях при 4,5—6,5 м. д. Соседние с винильной группой протоны CH_3 -, CH_2 - и CH -групп тоже испытывают сдвиг в область слабого поля до 1 м. д. На рис. 38 приведен ПМР-спектр 2-метилбутена-1. Практически эквивалентные протоны группы $=\text{CH}_2$ дают синглет при 4,67 м. д. (интенсивность 2 протона). Группа $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ также дает синглет при 1,70 м. д. (интенсивность 3 протона). Группа CH_3 этильного заместителя дает триплет из-за расщепления на соседней группе $\text{CH}_2=\text{}$ (1,02 м. д., $J = 7,2$ гц, интенсивность 3 протона). А группа $\text{CH}_2=\text{}$ в свою очередь расщепляется в квадруплет (2,01 м. д., $J = 7,2$ гц, интенсивность 2 протона).

+ 7. ПРИМЕНЕНИЕ ОЛЕФИНОВ

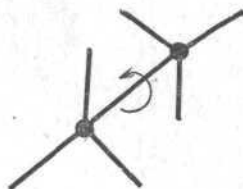
Алкены вместе с алканами, ацетиленом и ароматическими углеводородами являются главным сырьевым источником промышленности тяжелого (многоотнажного) органического синтеза.

Этилен в громадных количествах используется для переработки в полиэтилен и этиловый спирт, он идет на переработку в этиленгликоль и употребляется в теплицах для ускорения вызревания плодов.

Пропилен перерабатывается в полипропилен, ацетон, изопропиловый спирт.

8. ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ

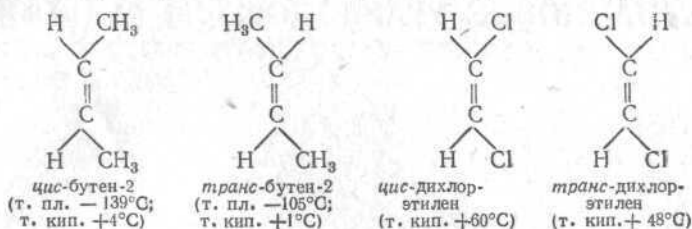
Вращение вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ в молекулах обычного типа, например в этане, требует очень малой затраты энергии (2—4 ккал/моль), которая при обычной температуре берется из окружающей среды за счет теплового движения молекул:



Вращение же фрагментов $\text{CH}_2=\text{}$ в этилене относительно друг друга требует разрыва π -связи и затраты 65 ккал/моль (см. стр. 26).

В связи с этим соединения, содержащие у атомов углерода, связанных двойной связью, хотя бы по одному разному заместителю, могут существовать в изомерных формах. Эти изомеры различаются взаимным расположением заместителей относительно друг друга и называются

ся *цис*-изомерами, если заместители расположены по одну сторону от двойной связи, и *транс*-изомерами, если по разные стороны:



Общая внутренняя энергия молекулы определяет ее физические константы (температура кипения, плавления, растворимость и т. д.). Важными факторами, определяющими внутреннюю энергию молекулы, являются расстояния между отдельными атомами и группами в ней. Так как расстояния между атомами хлора в *цис*- и *транс*-дихлорэтилене различны, следовательно, это должны быть разные вещества. Более подробно *цис-транс*-изомерия будет разобрана в гл. XVII.