

АЛКЕНЫ

Алкенами, олефинами, или этиленовыми углеводородами, называют **непредельные** углеводороды, содержащие одну двойную углерод-углеродную связь. Общая формула алкенов – C_nH_{2n} .

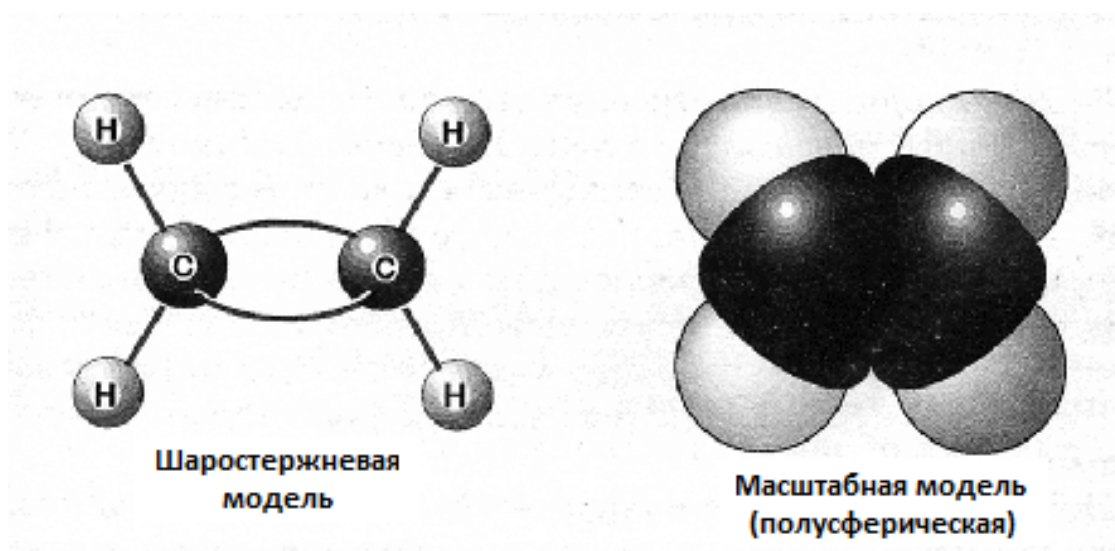
К непредельным углеводородам относят соединения, содержащие в углеродной цепи одну или несколько *кратных* (двойных $C=C$ или тройных $C\equiv C$) углерод-углеродных связей.

6.1. Строение этилена

Орбитали атомов углерода, образующих двойную связь, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации (разд. 2.2). Каждый атом углерода в этилене за счет перекрывания sp^2 -орбиталей образует три σ -связи: с соседним углеродом и с двумя атомами водорода. Три σ -связи лежат в одной плоскости, угол между их осями составляет 120° . Оставшиеся негибризованными, p -орбитали соседних атомов углерода образуют π -связь. Плоскость π -связи перпендикулярна плоскости, в которой лежат σ -связи. Длина двойной связи – около 0,133 нм (в алканах – 0,154 нм). Энергия двойной связи составляет 712 кДж/моль, а простой – 369 кДж/моль.

Вращение атомов углерода относительно двойной связи невозможно.

Модели молекулы этилена представлены на рис. 6.1.



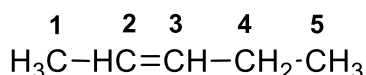
6.1. Модели молекулы этилена

6.2. Номенклатура алкенов

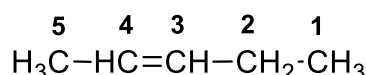
Родоначальником ряда алкенов и простейшим представителем данного гомологического ряда является этилен. По систематической номенклатуре названия алкенов образуются из названий алканов, содержащих такое же число

атомов углерода, путем замены суффикса *ан* на *ен*: этен, пропен и т.д. Для простейших алканов сохранились исторически сложившиеся названия, содержащие суффикс *илен*: пропилен, бутиден.

Названия алкенов более сложного строения составляют в соответствии с правилами номенклатуры IUPAC. В качестве основы для названий алкенов выбирают самую длинную углеродную цепь, содержащую двойную связь. Атомы цепи нумеруют в таком порядке, чтобы sp^2 -гибридизованный атом углерода, находящийся ближе к концу цепи, получил наименьший порядковый номер:

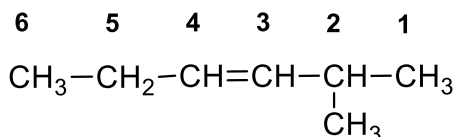


2-пентен **верно!**

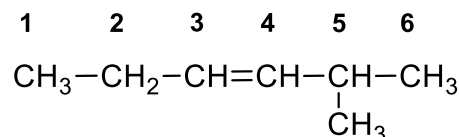


3-пентен **неверно!**

Цепь получает название от названия соответствующего алкана с изменением суффикса *ан* на *ен*. Положение и названия заместителей, а также положение двойной связи указывают цифрой перед основой названия:



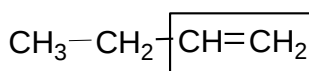
2-метил-3-гексен **верно**, т. к.
у метильной группы номер 2
меньше, чем номер 5



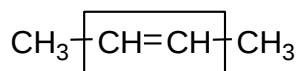
5-метил-3-гексен **неверно!**

Функциональные группы, содержащие двойные связи, также имеют соответствующие тривиальные названия: $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (винильная группа, или *винил*) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (аллильная группа, или *аллил*). Галогеноводород $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$ можно назвать бромистый винил, или винилбромид; а спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ – аллиловый спирт. По систематической номенклатуре винил и аллил называют – этенил и 2-пропенил.

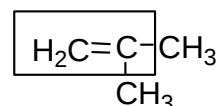
По **рациональной номенклатуре** алкены называют как производные первого представителя ряда – этилена. Любой алкен рассматривают как этилен, у которого один или несколько атомов водорода замещены алкильными группами. Например:



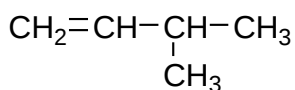
этилэтилен



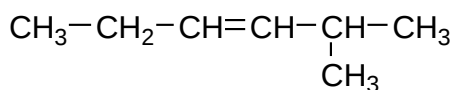
*симм.*диметилэтилен



*несимм.*диметилэтилен



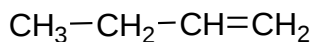
изопропилэтилен



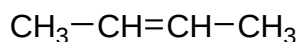
*симм.*этилизопропилэтилен

6.3. Изомерия алкенов

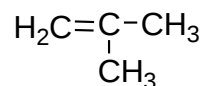
Число изомеров в ряду алкенов больше, чем у алканов. Наряду с изомерией, связанной со строением углеродной цепи, в ряду олефинов наблюдается изомерия, обусловленная положением двойной связи в цепи. Для бутенов C_4H_8 возможны три структурных изомера:



1-бутен



2-бутен

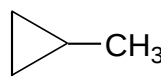


2-метилпропен,
изобутилен

Кроме этого, структурными межклассовыми изомерами алкенов являются циклоалканы: для бутенов – это циклобутан и метилциклопропан:

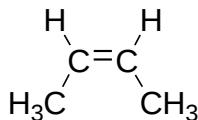


циклобутан

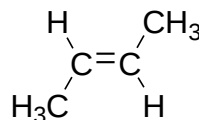


метилциклопропан

Наряду со структурной изомерией, в ряду алкенов имеет место пространственная (геометрическая), или так называемая *цис-транс-изомерия*, существование которой связано с тем, что π -связь не допускает свободного вращения вокруг оси π -связи между двумя углеродными атомами. Для 2-бутена возможно два стереоизомера:



цис-2-бутен



транс-2-бутен

цис-Изомеры содержат большие атомы или группы атомов при углеродах с двойной связью по одну сторону от плоскости этой связи, *транс*-изомеры – по разные стороны. Геометрическая изомерия возможна только для тех алкенов, у которых каждый из атомов углерода, связанный двойной связью имеет два различных заместителя.

Переход одного геометрического изомера в другой возможен лишь при высоких температурах, при облучении УФ-светом или при действии катализатора.

6.4. Физические свойства

Физические свойства алкенов, по существу, такие же, как свойства алканов. Они не растворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях, таких как бензол, эфир, хлороформ. Их плотность меньше плотности воды и колеблется от 0,6 до 0,8 (г/мл). В гомологическом ряду она увеличивается.

Алкены с числом атомов углерода от 2 до 4 – газы, от C₅ до C₁₇ – жидкости, далее идут твердые вещества.

Температуры кипения олефинов повышаются с увеличением содержания углерода примерно на 20–30 °C при увеличении цепи на один углеродный атом. Разветвление понижает температуру кипения: *цис*-изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем *транс*-изомеры.

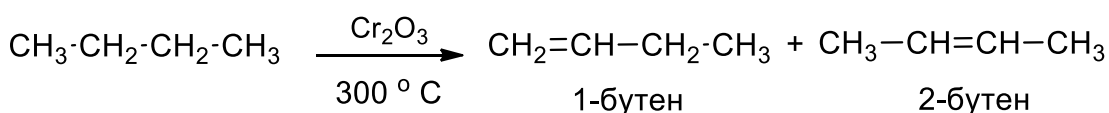
Перемещение двойной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры плавления: *транс*-изомеры плавятся при более высокой температуре, чем *цис*-изомеры.

6.5. Способы получения алкенов

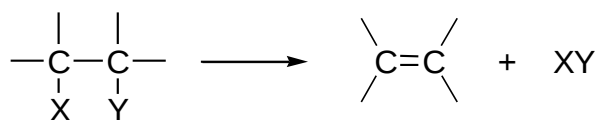
Этилен и его гомологи в очень небольшом количестве встречаются в нефти. Наибольшее содержание олефинов – в канадской нефти. В чистом виде из нефти выделены углеводороды от C₆H₁₂ до C₁₃H₂₆.

Многие простые и сложные алкены могут быть получены различными методами:

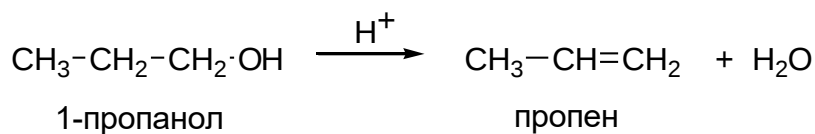
Промышленное получение низших алкенов (разд. 6.5.1):



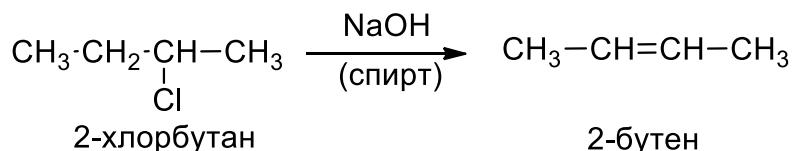
Реакции элиминирования:



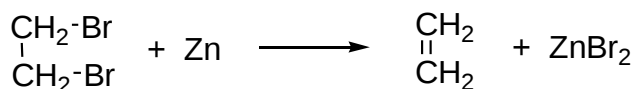
а) дегидратация спиртов (разд. 6.5.2)



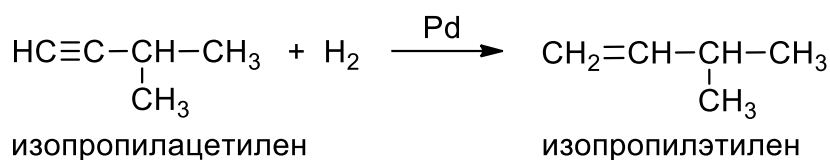
б) дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (разд. 6.5.3):



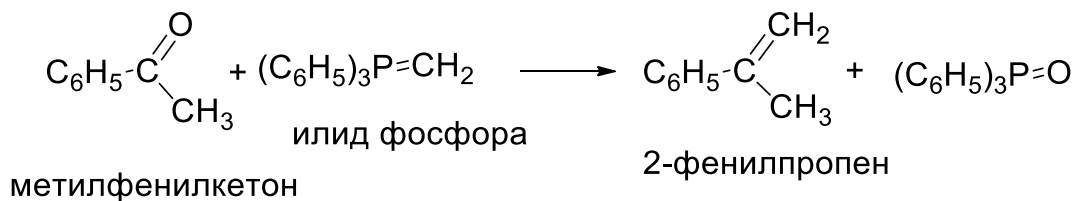
в) дегалогенирование вицинальных дигалогенидов (разд. 6.5.4):



Восстановление алкинов (разд. 6.5.5):



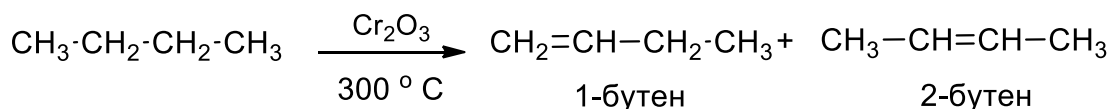
Реакция Виттига (разд. 6.5.6):



6.5.1. Промышленное получение низших алкенов

В промышленных масштабах алкены получают главным образом при крекинге нефти (разд. 5.9.5). Низшие алкены можно получать в чистом виде фракционной перегонкой продуктов крекинга, а также из газов коксования каменного угля (этилен, пропилен).

В технике все шире применяется получение алкенов дегидрированием предельных углеводородов. Катализатором этого процесса обычно является специальным образом приготовленный оксид хрома:



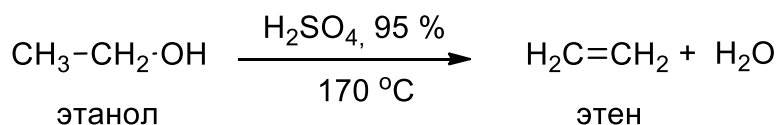
6.5.2. Дегидратация спиртов

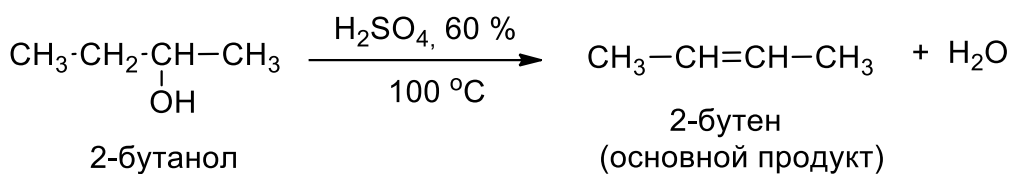
Для введения в молекулу двойной углерод-углеродной связи очень часто используют реакции элиминирования (отщепления) атомов или групп от соседних атомов углерода.

Спирты превращают в алкены *дегидратацией* (отщеплением молекулы воды). Дегидратация протекает в присутствии кислоты и при нагревании. Реакцию обычно проводят, нагревая спирт с серной или фосфорной кислотами или пропуская пары спирта над окисью алюминия Al_2O_3 при 350–400 °С.

Различные по природе спирты сильно отличаются по легкости дегидратации, причем реакционная способность изменяется в следующем порядке:

первичные < вторичные < третичные



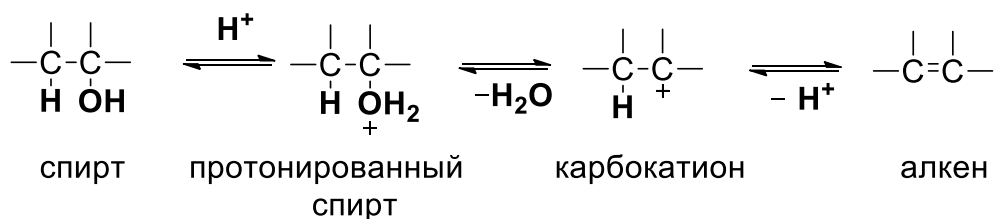


Вода отщепляется от спиртов *по правилу Зайцева*: атом водорода отщепляется от соседнего, наименее *гидрогенизированного* (имеющего меньше атомов водорода) углеродного атома, т.е. образуется алкен с большим числом алкильных заместителей при двойной связи. Эта закономерность была открыта русским химиком Зайцевым Александром Михайловичем в 1875 г.

Механизм дегидратации

Отщепление воды от спиртов происходит чаще всего по механизму *E1*, который включает следующие стадии:

- 1) образование протонированного спирта;
- 2) медленная диссоциация его с образованием карбокатиона (лимитирующая стадия);
- 3) быстрое отщепление протона от карбокатиона с образованием алкена:



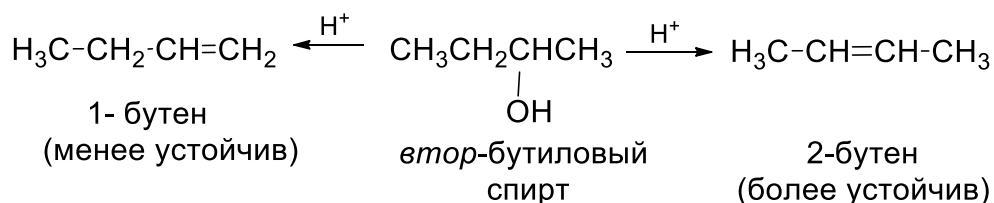
E1-механизм – это **мономолекулярное элиминирование**, т.е. в стадии, определяющей скорость реакции (лимитирующей стадии), участвует одна молекула или одна частица.

Кислота необходима для образования протонированного спирта, который далее диссоциирует с потерей слабоосновной молекулы воды гораздо легче, чем сам спирт.

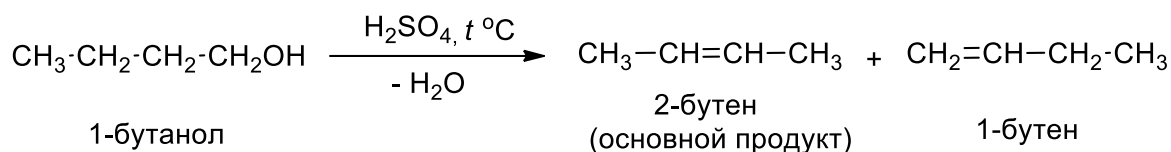
Ориентация. Отщепление протона от карбокатиона происходит таким образом, что *предпочтительно* образуется наиболее устойчивый алкен. Относительную устойчивость алкенов можно определить, исходя из числа алкильных групп, связанных с атомом углерода двойной связи, и из сопряжения с бензольным кольцом или другой двойной углерод-углеродной связью.

Например:

Из *втор*-бутилового спирта образуется главным образом 2-бутен, а не 1-бутен:



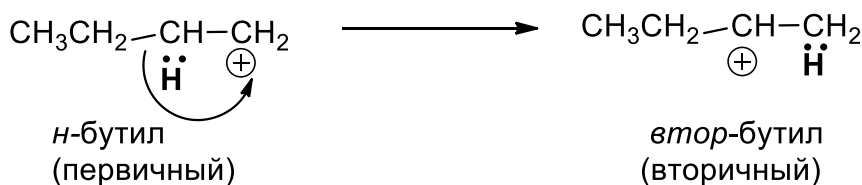
Перегруппировки. Известно, что при дегидратации первичного бутилового спирта основным продуктом реакции является 2-бутен:



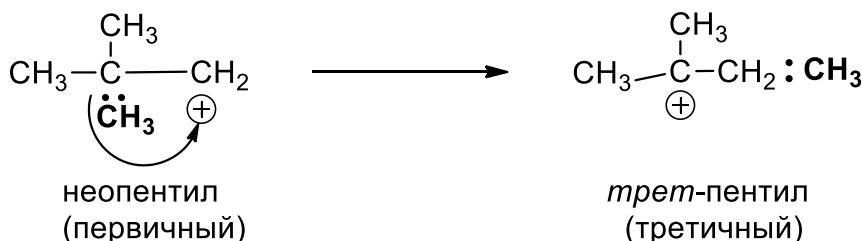
В качестве промежуточного продукта в данной реакции образуется первичный карбокатион – бутил. Известно, что карбокатион может перегруппировываться и что эта перегруппировка происходит всякий раз, когда 1,2-перенос водорода или алкильной группы может привести к образованию более устойчивого карбокатиона.

Например:

а) 1,2-гидридный сдвиг:



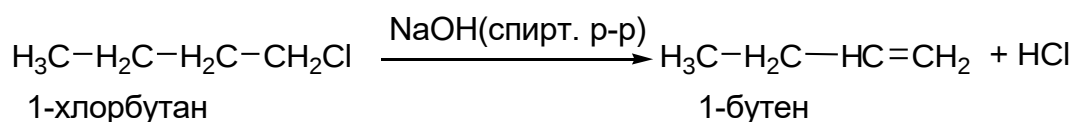
б) 1,2-алкильный сдвиг:

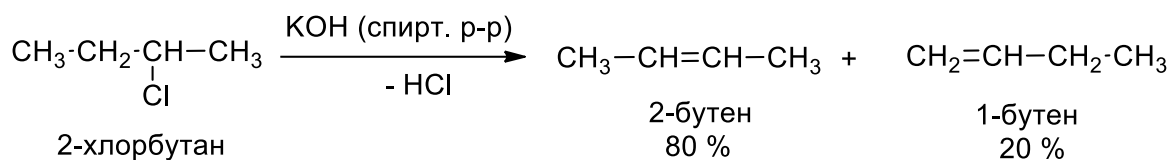


В нашем случае получившийся в результате перегруппировки *втор-*бутилкарбокатион теряет протон с образованием наиболее замещенного, а значит более стабильного алкена – 2-бутена. 1-Бутен образуется в меньшем количестве.

6.5.3. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов

Алкилгалогениды превращаются в алкены реакцией *дегидрогалогенирования*, т.е. в результате элиминирования галогеноводорода. Не удивительно, что для элиминирования кислоты требуется сильное основание. Чаще всего в качестве реагентов используют спиртовые растворы щелочей или амид натрия:





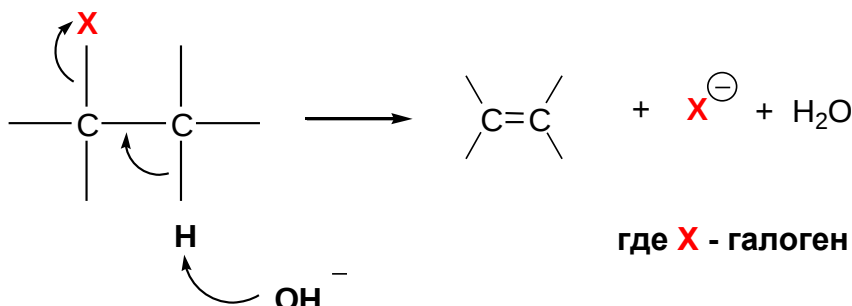
Из приведенных примеров видно, что в некоторых случаях при элиминировании образуется смесь алкенов. Когда возможно образование двух изомеров, главным продуктом реакции будет алкен, имеющий большее число алкильных групп при углеродах двойной связи. Чем больше степень замещения при двойной связи, тем термодинамически устойчивее алкен. Так, 2-хлорбутан может давать два изомера – 1-бутен и 2-бутен. Однако основным продуктом дегидрогалогенирования будет более стабильный 2-бутен.

Следует отметить, что легкость дегидрогалогенирования алкилгалогенидов уменьшается в следующем порядке:

третичные > вторичные > первичные

Механизм дегидрогалогенирования

Роль гидроксил-иона или другого основания заключается в отщеплении протона от атома углерода; одновременно отщепляется ион галогена от соседнего атома углерода и образуется двойная связь:

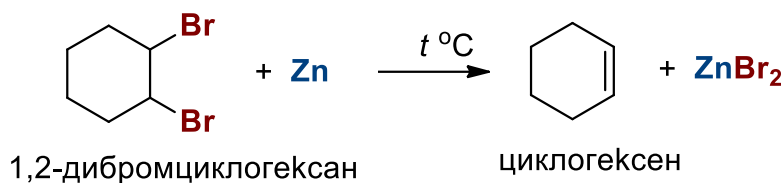
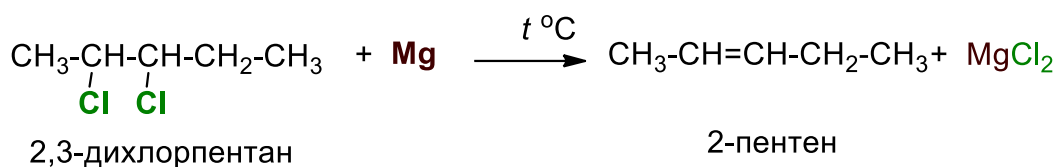


Стрелками на схеме указано направление сдвига электронов.

Более подробно механизмы реакций элиминирования галогеноводородов (*E1* и *E2*) рассмотрены во второй части пособия «Органическая химия. Часть 2» в гл. 1 (разд. 1.1.6).

6.5.4. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов

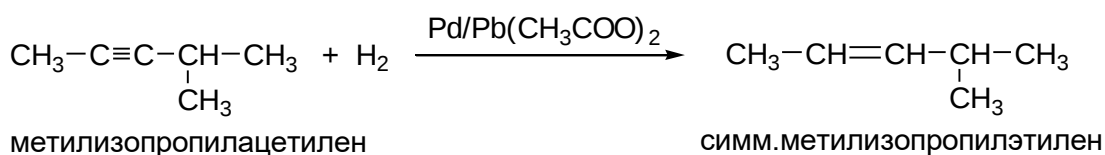
Для получения олефинов иногда используют метод отщепления галогенов от *вицинальных* (от латинского *vicinalis* – соседний) дигалогенидов. Реакция идет в присутствии цинка, магния, литийалюмогидрида или тиосульфата натрия в диметилсульфоксиде:



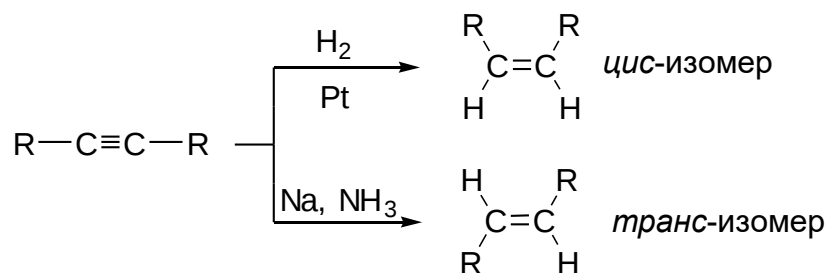
Реакция эта важна как метод, позволяющий временно «защищать» двойную связь: алкен может быть насыщен бромом, а затем регенерирован.

6.5.5. Восстановление алкинов

В некоторых случаях ацетиленовые углеводороды более доступны, чем сходные по строению алкены. В таких случаях алкены получают частичным «селективным» гидрированием ацетиленовых углеводородов с использованием дезактивированных «отравленных» катализаторов. Активность катализаторов снижают, добавляя соли тяжелых металлов:



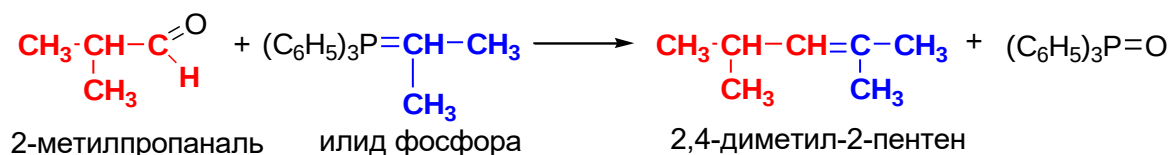
Восстановление алкинов применимо и для синтеза чистых *цис*- и *транс*-алкенов, без примеси других изомеров:



6.5.6. Реакция Виттига

В 1954 г. Виттиг (Тюбингенский университет) опубликовал наиболее универсальный метод синтеза алкенов из карбонильных соединений, который эквивалентен замене кислорода карбонильной группы =O в альдегидах и кетонах на группу =CH₂, =CHR или =CR₂.

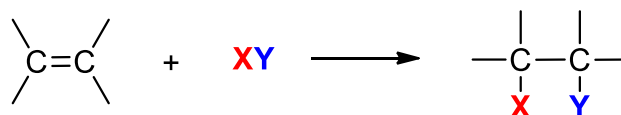
Реакция происходит между карбонильным соединением и илидом фосфора (C₆H₅)₃P=CR¹R² (илид легко получается из алкилгалогенида и трифенилфосфина (C₆H₅)₃P):



Достоинство метода заключается в том, что реакция происходит в мягких условиях, а положение образующейся двойной углерод-углеродной связи не вызывает сомнений.

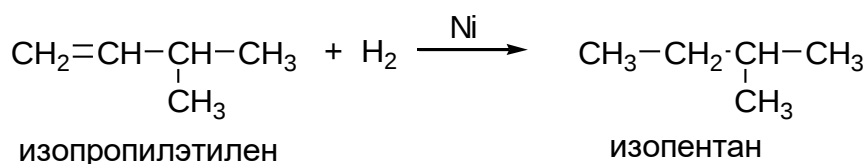
6.6. Химические свойства

Химия алкенов – это прежде всего химия углерод-углеродной связи. Двойная связь состоит из прочной σ -связи и менее прочной π -связи. Поэтому типичными реакциями олефинов будут реакции, при которых происходит разрыв π -связи, т.е. реакции присоединения:



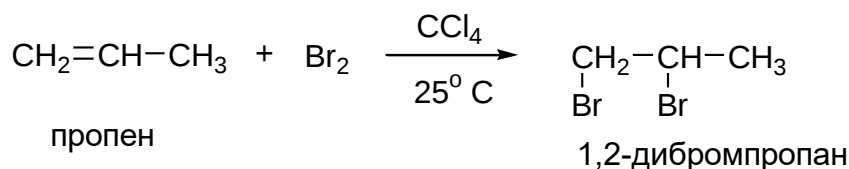
Какие реагенты могут присоединяться к $\text{C}=\text{C}$ -связи? Вследствие удаленности π -электроны в меньшей степени удерживаются ядрами атомов углерода. Эти электроны особенно доступны для реагентов с недостатком электронов (т.е. электрофилов и свободных радикалов). Таким образом, двойная связь $\text{C}=\text{C}$ -связь служит *донором электронов*, т.е. ведет себя как *основание*.

Каталитическое гидрирование (разд. 6.6.1):

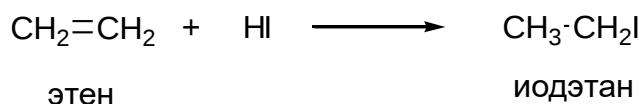


Реакции электрофильного присоединения (разд. 6.6.2):

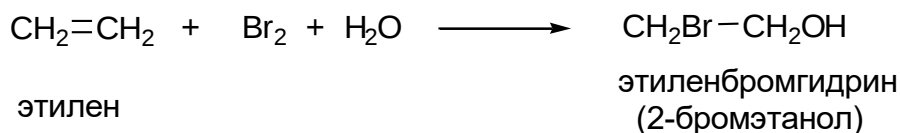
а) присоединение галогенов (разд. 6.6.2.1):



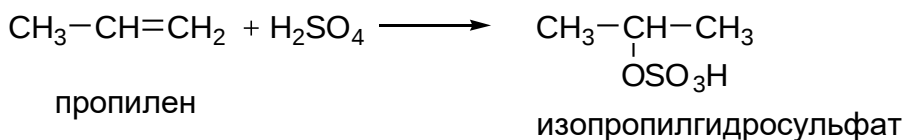
б) гидрогалогенирование (разд. 6.6.2.2):



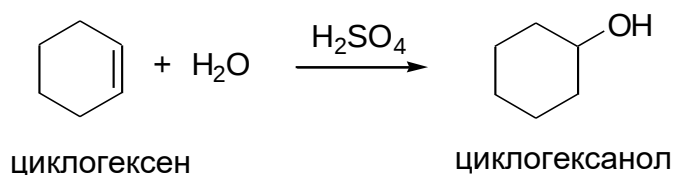
в) гипогалогенирование. Образование галогенгидринов (разд. 6.6.2.3):



г) присоединение серной кислоты (разд. 6.6.2.4):

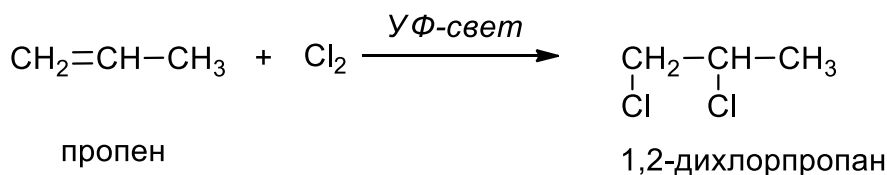


д) гидратация алкенов (разд. 6.6.2.5):

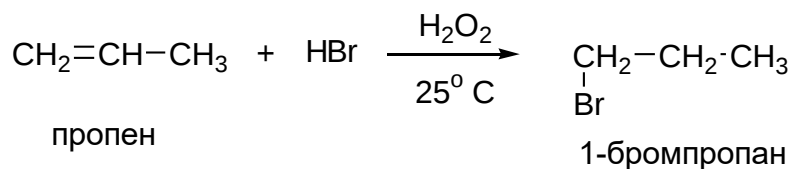


Реакции свободно-радикального присоединения (разд. 6.6.3):

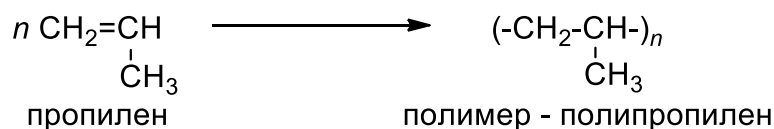
а) присоединение галогенов (разд. 6.6.3.1):



б) присоединение бромоводорода (разд. 6.6.3.2):

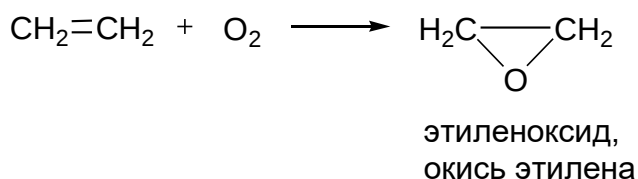


Полимеризация алкенов (разд. 6.6.4):

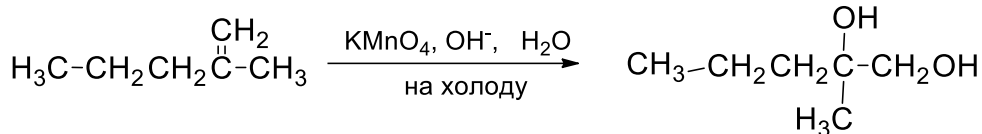


Окисление (разд. 6.6.5):

а) эпексидирование (разд. 6.6.5.1):

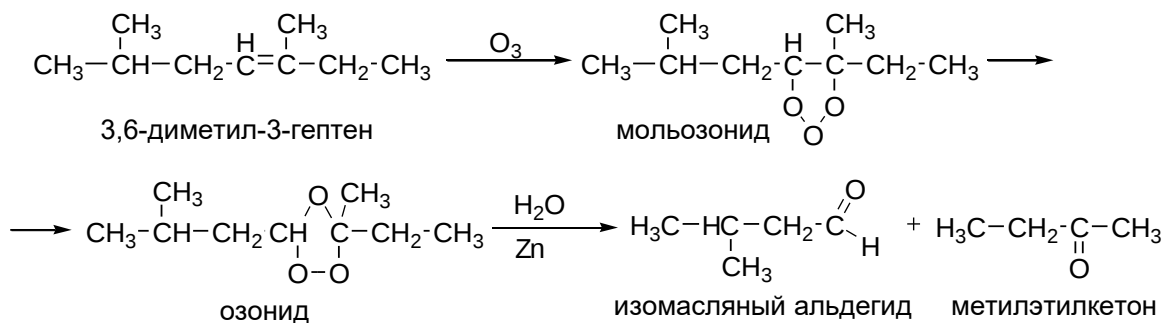


б) гидроксилирование. Образование диолов (разд. 6.6.5.2):

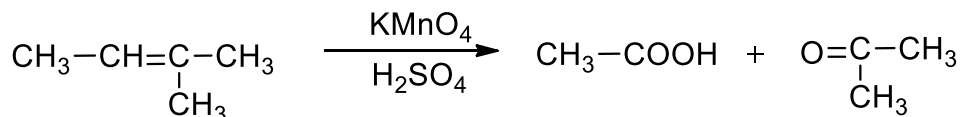


2-метил-1,2-пентандиол

в) озонолиз (разд. 6.6.5.3)

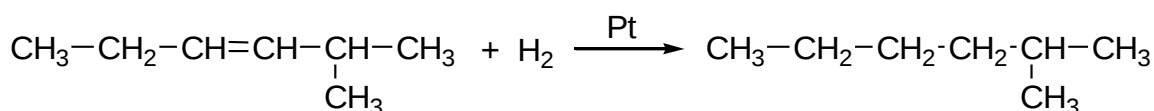


г) окисление с деструкцией в жестких условиях (разд. 6.6.5.4)



6.6.1. Каталитическое гидрирование

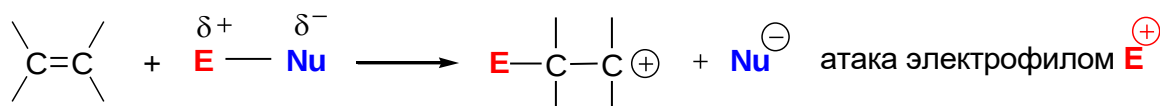
Гидрирование – общий метод превращения двойной углерод-углеродной связи в простую углерод-углеродную связь. Олефины присоединяют водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni):

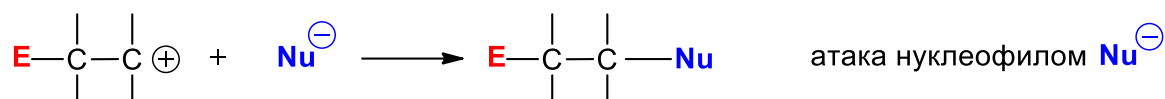


В ряде случаев реакции протекают при повышенной температуре и давлении. Катализаторы гидрирования должны иметь развитую поверхность. Роль катализатора – понижение энергии активации. Реакция гидрирования – экзотермическая реакция.

6.6.2. Реакции электрофильного присоединения

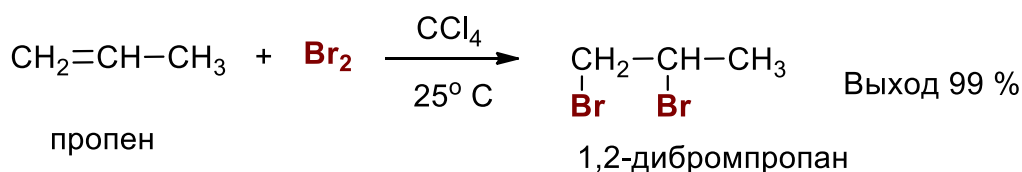
Многие реакции присоединения к алкенам начинаются с атаки катионом или положительно заряженным концом поляризованной молекулы π-электронов двойной связи, после чего следует атака нуклеофилом образовавшегося карбокатиона:





6.6.3. Присоединение галогенов

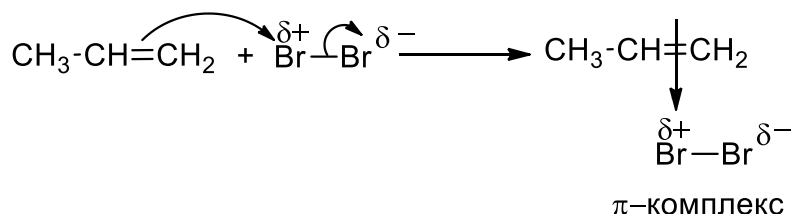
Алкены легко реагируют с растворами Br_2 или Cl_2 (I_2 значительно менее активен) в инертном растворителе, например, CCl_4 , образуя вицинальные дигалогениды:



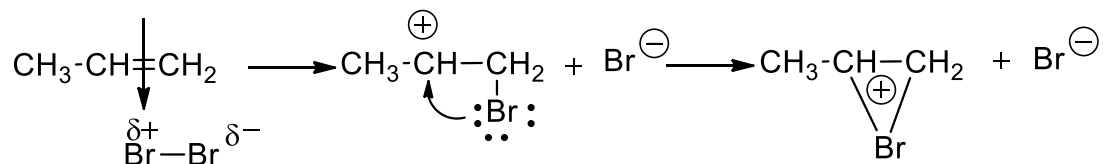
Присоединение галогена происходит быстро при комнатной температуре и не требует облучения УФ-светом. Эта реакция проходит с высоким выходом и является лучшим методом получения вицинальных дигалогенидов.

Механизм реакции:

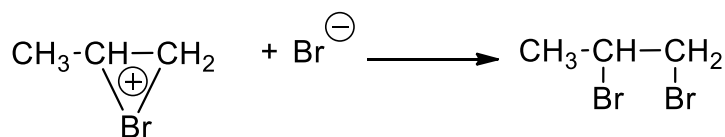
1. Молекула брома поляризуется под действием π -связи. Атом галогена, получающий частичный положительный заряд, реагирует с π -системой, образуя неустойчивый π -комплекс:



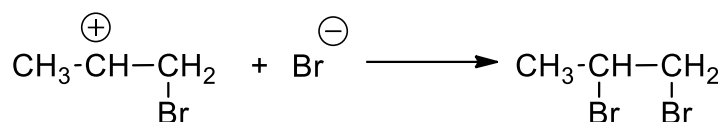
2. От π -комплекса отделяется отрицательный ион брома (Br^-) и образуется карбокатион (или ион бромония):



3. Нуклеофил Br^- атакует циклический ион бромония, или карбокатион:



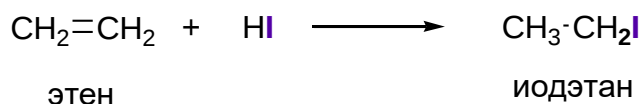
или



Реакция может проходить в темноте, следовательно, в ней не участвуют свободные радикалы.

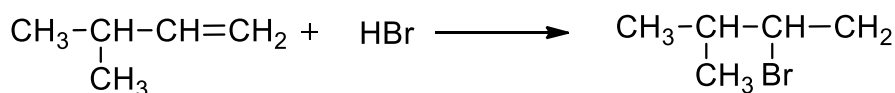
6.6.4. Присоединение галогеноводородов

Алкены реагируют с хлористым, бромистым или иодистым водородом с образованием соответствующих алкилгалогенидов:

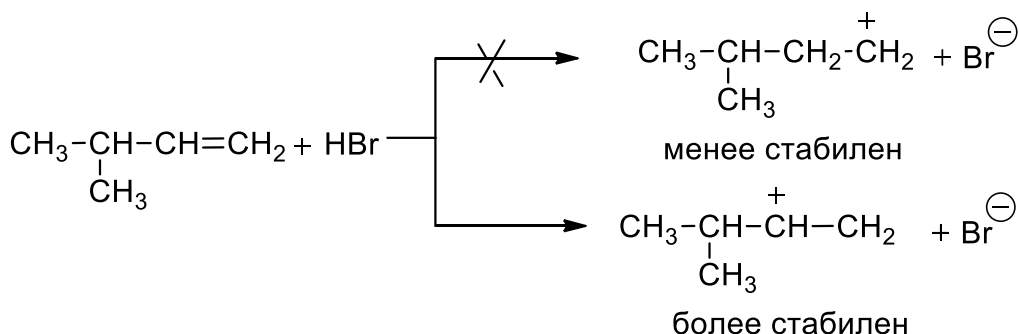


Реакцию обычно проводят, пропуская газообразный галогеноводород непосредственно в алкен. Иногда используют растворитель средней полярности, например уксусную кислоту, которая растворяет и полярный галогеноводород, и неполярный алкен. Водные растворы галогеноводородов не применяют, чтобы не происходило присоединения воды к алкенам.

Присоединение галогеноводородов к несимметричным олефинам происходит в соответствии с *правилом В.В. Марковникова (1896): при ионном присоединении кислоты к двойной углерод-углеродной связи алкена водород присоединяется к атому углерода, который имеет большее число атомов водорода (который более гидрогенизирован):*

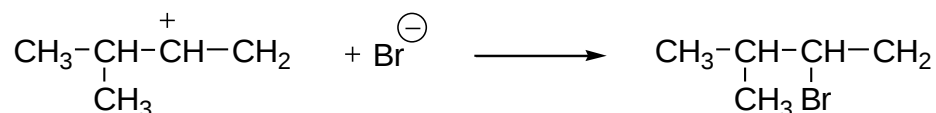


Такое направление присоединения можно объяснить, исходя из механизма электрофильного присоединения галогеноводородов (механизм A_E , или Ad_E). При взаимодействии пропилена с хлороводородом возможно образование двух карбокатионов:



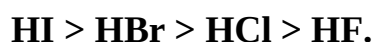
Изопропил-катион более стабилен, чем пропил-катион, благодаря положительному индукционному эффекту двух метильных групп и большему эффекту сверхсопряжения (гл. 2). Более устойчивому катиону соответствует более устойчивое переходное состояние с меньшей энергией активации.

Таким образом, вторичный катион образуется быстрее, чем первичный. Далее более устойчивый катион присоединяет анион галогена:



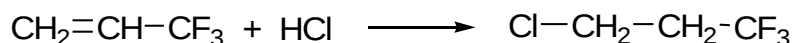
Более точно правило Марковникова можно сформулировать так: ***присоединение протона к алкену происходит с образованием наиболее стабильного карбокатиона.***

Легкость, с которой различные галогеноводороды присоединяются к алкенам, зависит от их кислотности и падает в ряду



Это еще раз подтверждает, что лимитирующей стадией в данной реакции является атака протоном двойной связи.

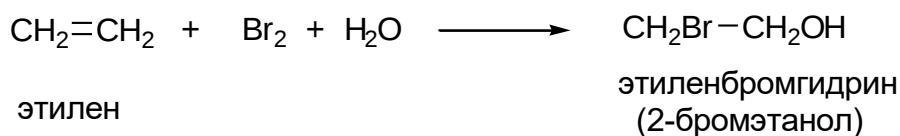
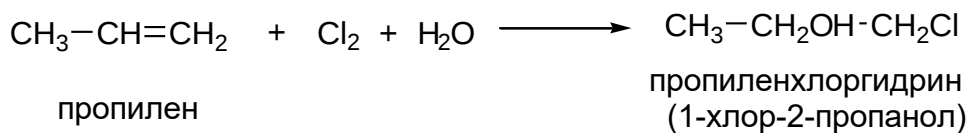
В редких случаях галогеноводороды присоединяются к алкенам против правила Марковникова. Подобное присоединение наблюдается, если при двойной связи алкена находятся сильные электроноакцепторные группы, например:



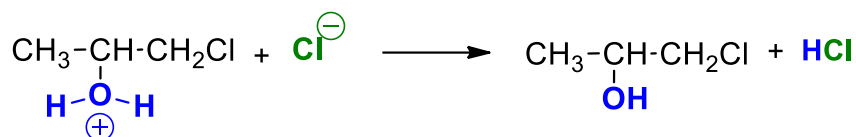
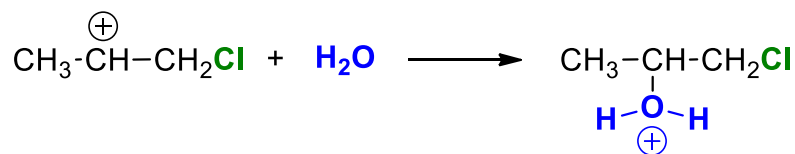
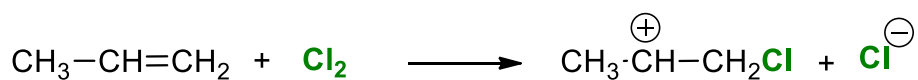
В данном случае, электроноакцепторный заместитель CF_3 , благодаря сильному $-I$ -эффекту в большей мере дестабилизирует вторичный карбокатион $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CF}_3$, чем первичный $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, т.к. в последнем группа CF_3 более удалена от положительно заряженного атома углерода.

6.6.5. Гипогалогенирование. Образование галогенгидринов

Присоединение хлора или брома в присутствии воды может дать соединения, содержащие галоген и гидроксильную группу у соседних атомов углерода. Эти соединения называют *галогенгидринами*:

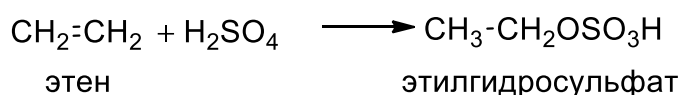


Реакции протекают, как показано выше, с первоначальной электрофильной атакой галогена на двойную связь и последующим взаимодействием образующегося карбокатиона или галогенониевого иона с нуклеофилом – водой:

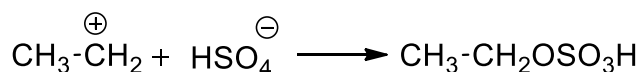
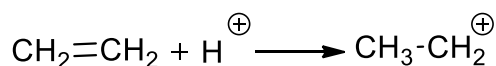
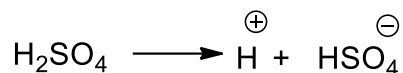


6.6.6. Присоединение серной кислоты

Алкены реагируют на холоду с концентрированной серной кислотой с образованием кислых алкилсульфатов общей формулы ROSO_3H . Эти вещества образуются в результате присоединения иона водорода к одному из атомов углерода, связанных двойной связью, а бисульфат-иона – к другому:

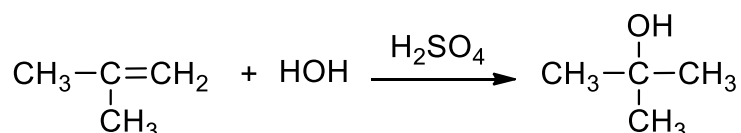


Реакция протекает по обычному механизму электрофильного присоединения в соответствии с правилом Марковникова:

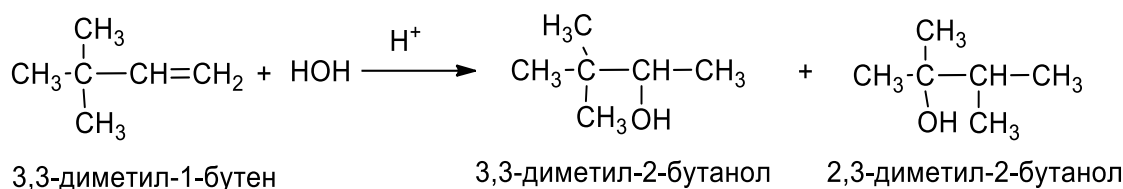


6.6.7. Гидратация алкенов

При взаимодействии алкена с разбавленным водным раствором кислоты основным продуктом реакции является спирт. Присоединение протекает по правилу Марковникова:

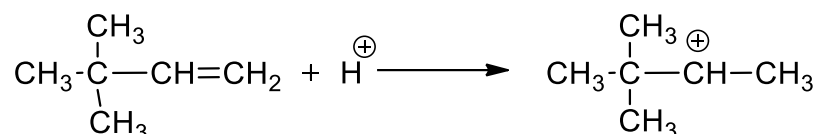


В некоторых случаях при гидратации алкенов образуется смесь спиртов:

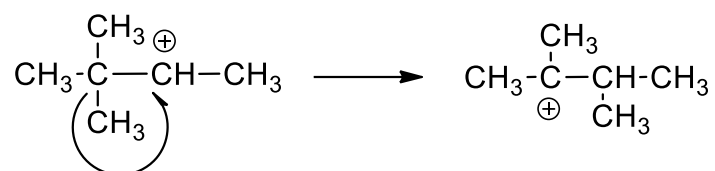


Для объяснения этого явления рассмотрим механизм гидратации:

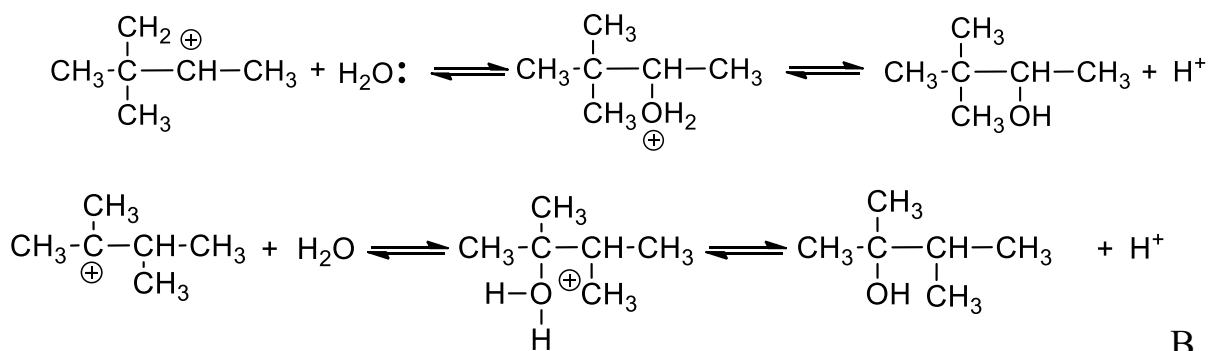
1. Реакция начинается с протонирования алкена:



2. Образовавшийся вторичный карбокатион в результате алкильного сдвига частично перегруппировывается в более стабильный третичный карбокатион:



Оба карбокатиона реагируют с водой, образуя ионы алкилоксония, которые, отщепляя протон, превращаются в смесь спиртов с преобладанием третичного спирта:



В

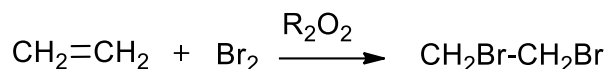
целом реакция носит равновесный характер и сдвигается вправо с повышением избытка воды. Гидратация алкенов широко используется в промышленности для синтеза низших спиртов.

6.6.8. Реакции свободно-радикального присоединения

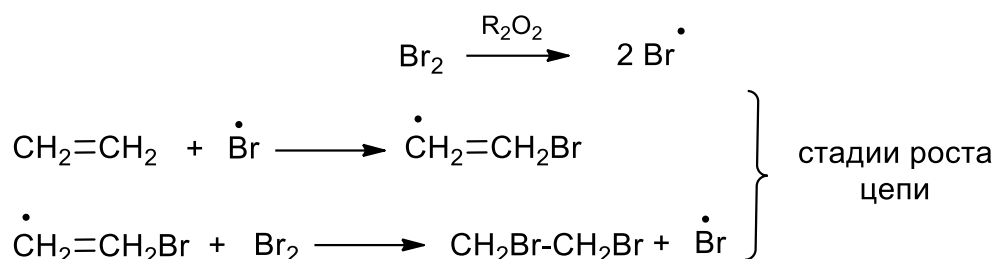
Свободные радикалы, как и катионы, являются электронодефицитными частицами. Поскольку алкен может предоставить свои π -электроны для завершения внешней электронной оболочки радикала, закономерна атака радикалами π -системы двойной связи.

6.6.8.1. Присоединение галогенов

Хлор и бром могут присоединяться к π -связи по свободнорадикальному механизму, но только в присутствии инициаторов, вызывающих появление свободных радикалов, например при УФ-облучении или в присутствии пероксидов:



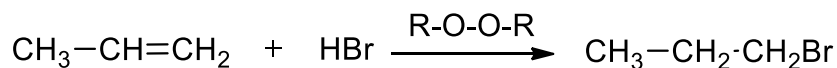
Механизм реакции:



6.6.8.2. Гидробромирование против правила Марковникова

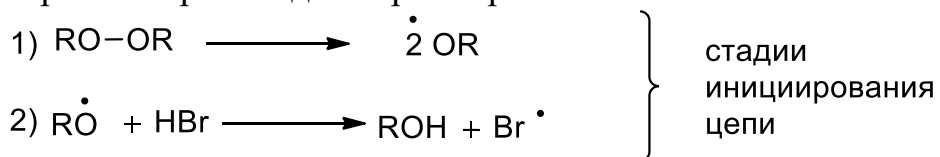
В 1939 г. М. Караш и Ф. Майо (Чикагский университет) показали, что направление присоединения бромистого водорода к алкенам может проходить против правила Марковникова, если реакцию проводить в присутствии перекисей. Такое изменение направления присоединения в присутствии перекисей часто называют «перекисным эффектом».

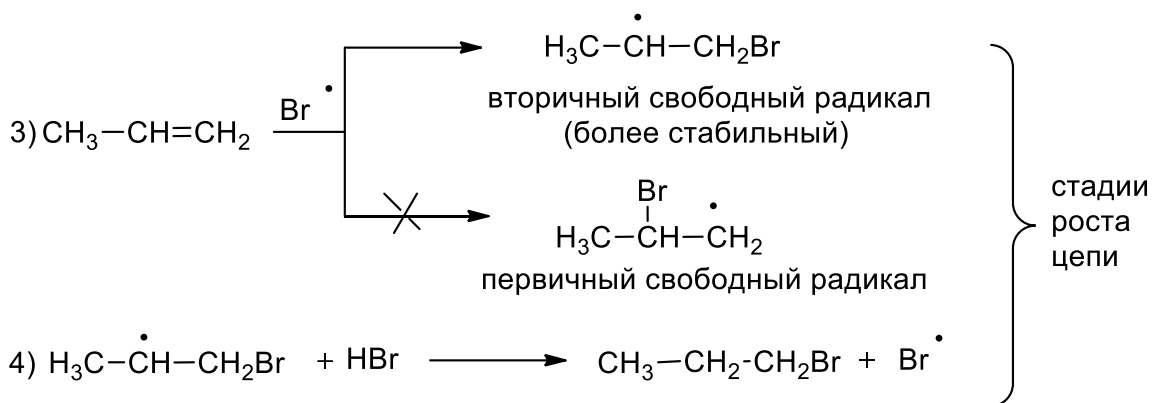
Органические пероксиды – это соединения, содержащие фрагмент $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$. Слабая связь ($-\text{O}-\text{O}-$) легко разрывается гомолитически и делает пероксиды хорошими инициаторами радикальных цепных реакций. При взаимодействии пропилена с HBr в присутствии каталитических количеств пероксидов $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ образуется 1-бромпропан:



Механизм реакции

Радикальное присоединение бромистого водорода в присутствии перекиси происходит через образование более стабильного радикала:





6.6.9. Реакции полимеризации

Полимеры, или высокомолекулярные соединения (ВМС), – это химические вещества, молекулы которых имеют большую молекулярную массу и состоят из большого числа повторяющихся структурных фрагментов. Молекулярная масса полимеров иногда достигает нескольких миллионов. Молекулы полимеров называются **макромолекулами** (от греческого *makrós* – большой, длинный). Полимер образуется путем последовательного присоединения (полимеризации) малых молекул, называемых *мономерами*.

Мономер – низкомолекулярное вещество, из которого получают полимер.

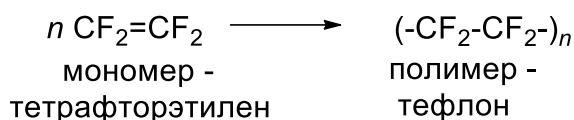
Структурное звено (элементарное звено) – многократно повторяющаяся в макромолекуле группа атомов. Молекула мономера и структурное звено одинаковы по составу, но имеют различное строение. Рассмотрим получение полиэтилена из этилена:



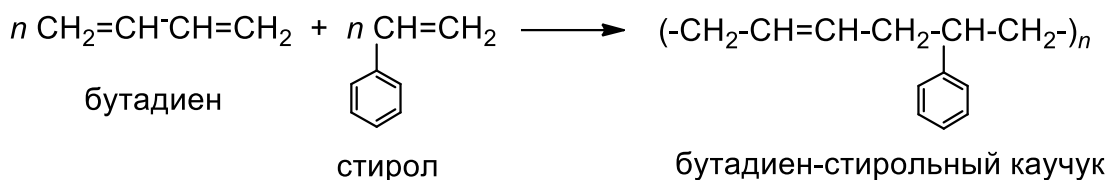
В приведенном примере в молекуле мономера присутствует двойная связь, в структурном звене полиэтилена её нет.

Число n показывающее, сколько молекул мономера соединяется в макромолекулу полимера, называют **степенью полимеризации**. Другими словами, степень полимеризации – это число элементарных звеньев в макромолекуле полимера.

Полимер, полученный из одинаковых мономеров, называется **гомополимером**. К гомополимерам относятся полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, тефлон и др. Гомополимеры получают реакцией полимеризации



Полимер, полученный из двух различных мономеров, называется **сополимером**, или **гетерополимером**. Так, бутадиен-стирольный каучук получают **сополимеризацией** 1,3-дивинила и стирола:

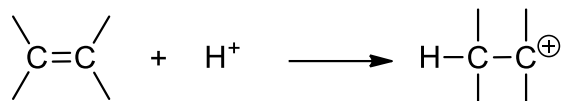


Мы используем в быту огромное количество полимеров: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, тефлон и др.

Простейшим способом получения полимеров является *полимеризация* – процесс, в котором мономеры последовательно присоединяются друг к другу до образования длинной цепи. Этот процесс может инициироваться катионами, анионами, радикалами и металлоорганическими соединениями.

Ионная полимеризация

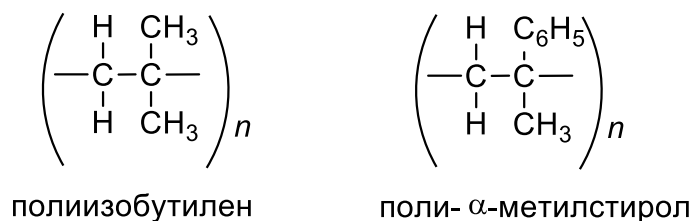
Полимеризация многих алкенов инициируется малыми количествами протонных кислот или кислот Льюиса (например: H^+ , BF_3 , AlCl_3). Полимеризация начинается с кислотно-основной реакции между алкеном (основанием Льюиса) и кислотой Льюиса с образованием карбокатионов (реакция Ad_E):



Далее карбокатион взаимодействует с избытком алкена также по типу электрофильного присоединения. Рост цепи продолжается до тех пор, пока катион остается достаточно устойчивым, а в реакционной смеси находится достаточно алкена.

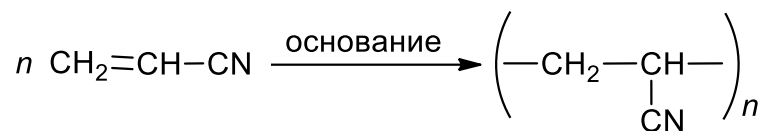
Эта цепь в конце концов может оборваться из-за какого-нибудь процесса, разрушающего катионный центр, например выброса протона и образования алкена.

Реакцию катионной полимеризации используют для получения полиизобутилена и поли- α -метилстирола и многих других полимеров:



Простые алкены не присоединяют анионы и не образуют устойчивых карбанионов. Однако если промежуточный карбанион окажется относительно

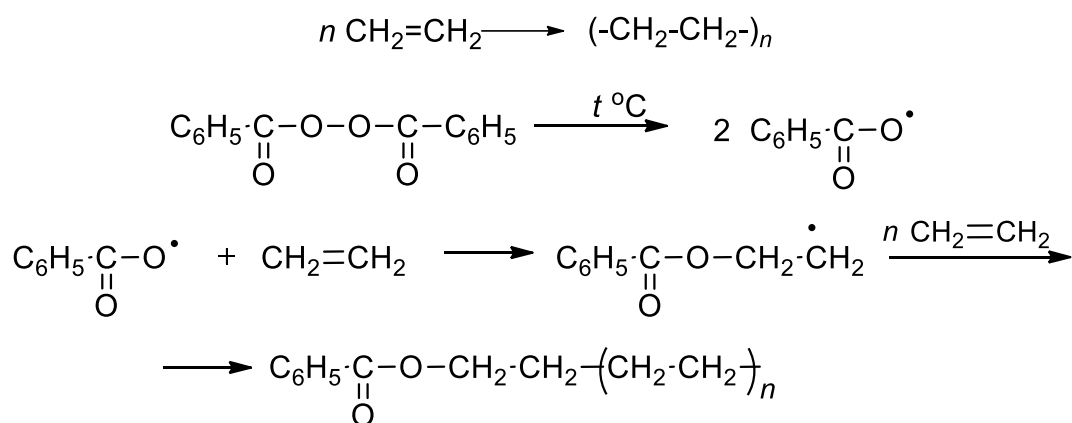
устойчивым, становится возможным присоединение основания к соответствующему алкену и дальнейшее взаимодействие образовавшегося карбаниона с алкеном по рассмотренному выше типу. Классическим примером анионной полимеризации является образование полиакрилонитрила:



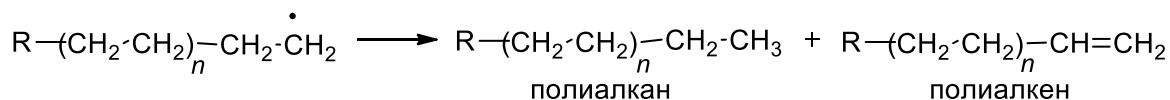
Свободнорадикальная полимеризация

Многие полимерные материалы, например: тефлон, полиэтилен, поливинилхлорид, получают свободно-радикальной полимеризацией. Инициаторами в данном случае выступают перекиси, легко распадающиеся на радикалы.

Например, этилен полимеризуется в полиэтилен в исключительно жестких условиях (70 атм., 100 °С) в присутствии пероксида бензоила:

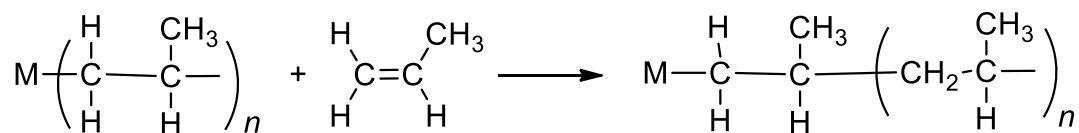


Обрыв цепи может произойти вследствие димеризации большого радикала или его диспропорционирования в смеси до полимерных алкана и алкена:



Координационная полимеризация

В 1963 г. К. Циглер и Дж. Натта получили Нобелевскую премию по химии за создание катализаторов, позволяющих контролировать процесс полимеризации алкенов, таких, как пропилен. Катализаторы Циглера – Натта представляют собой комплексные соединения, состоящие из восстановителя и соли переходного металла. Наиболее распространенный из них – комплекс триэтилалюминия с хлоридом титана $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$. С помощью таких катализаторов мономер внедряется в связь между металлом и растущей полимерной цепью:



Уникальность катализаторов Циглера – Натта состоит в том, что они позволяют проводить *стереорегулярную* полимеризацию, например получать полипропилен, в котором метильные группы расположены *упорядоченно* по обеим сторонам полимерной цепи (*синдиотактический полимер*) или по одну сторону от основной цепи (*изотактический полимер*).

Полипропилен, который получали раньше, имел хаотичное расположение метильных групп относительно основной цепи – *атактический полимер*. Атактический полимер аморфен и имеет ограниченное практическое применение. Изотактический полимер имеет регулярную спиральную цепочечную структуру вследствие отталкивания между метильными группами. Такая геометрия придает ему хорошие потребительские свойства, делает его высокоплавким (температура плавления – 170 °С), что позволяет вытягивать его в волокна, пленки и т.п.

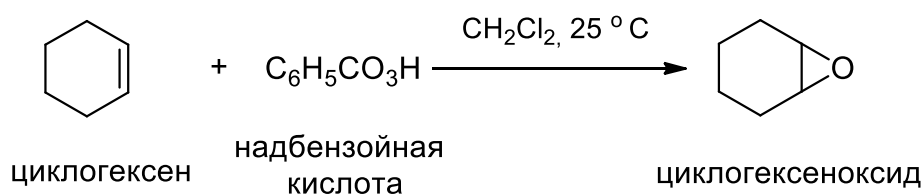
6.6.10. Окисление

Термин «окисление» в применении к двойным связям обычно ограничен реакциями, в которых разрывается либо π -связь, либо π - и σ -связь, при этом образуются новые связи с кислородом. Глубокое окисление может разрушить также и связи $=\text{C}-\text{H}$.

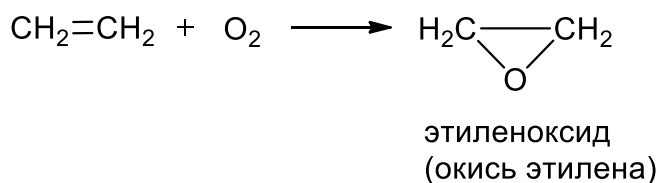
Возможные продукты окисления алкенов – эпоксиды, вицинальные диолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и диоксид углерода.

6.6.10.1. Эпоксидирование

При действии гидроперекиси ацила (надкислоты) на алкен образуется эпоксид – *реакция Прилежаева*:

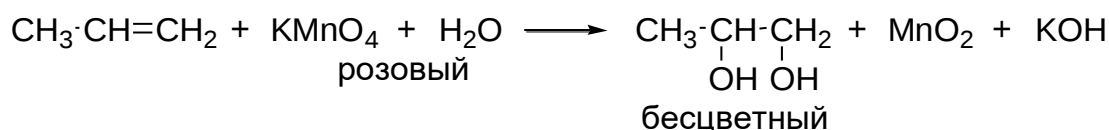


Эпоксиды образуются при окислении олефинов кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора:



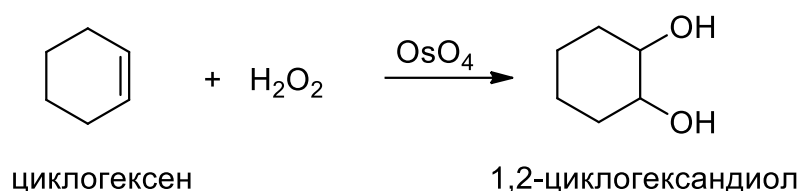
6.6.10.2. Гидроксилирование. Образование диолов

При взаимодействии алкена с холодным водным раствором перманганата калия образуются диолы (гликоли). Эта реакция имеет название – реакция Вагнера (проба Байера):



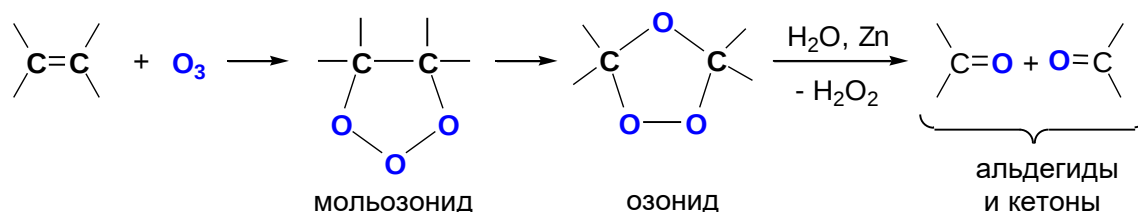
Гидроксилирование проводят при комнатной температуре в нейтральной или слабощелочной среде. Гидроксилирование алкенов – наиболее важный метод получения гликолей.

Тот же самый результат достигается при использовании оксида осмия OsO₄ или оксида осмия и пероксида водорода:

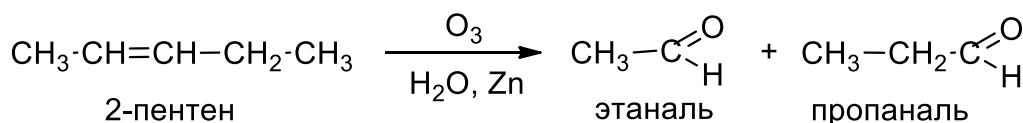


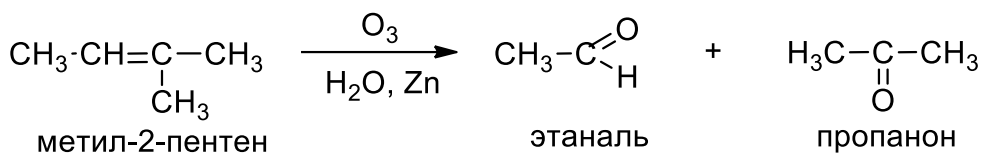
6.6.10.3. Озонолиз. Определение структуры алкенов методом озонирования

Алкены реагируют с озоном O₃. Реакция протекает в две стадии: первая – присоединение озона по двойной связи с образованием неустойчивого *озонида*, вторая – гидролиз озонида с образованием карбонильных соединений как продуктов расщепления:



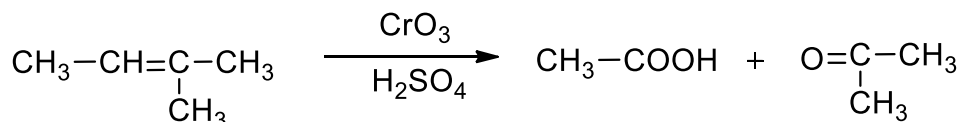
Озонида – неустойчивые взрывчатые соединения. Их обрабатывают водой в присутствии восстановителя, чтобы избежать превращения альдегидов в кислоты. Идентифицируя продукты озонлиза, можно установить структуру исходного алкена, т.к. кислород оказывается присоединенным к атомам углерода, ранее связанным двойной связью. Например, для изомерных пентенов продукты озонлиза различны:





6.6.10.4. Окисление с деструкцией в жестких условиях

При действии концентрированных растворов окислителей (перманганат калия, хромовый ангидрид, хромовая кислота, азотная кислота) молекула алкена разрывается по месту двойной связи, образуя кетоны или кислоты:



Концевая группа (=CH₂) окисляется до CO₂, например:



Этот метод, как и озонирование, может использоваться для установления строения алкенов. Однако он менее надежен, поскольку применение концентрированных окислителей, таких как хромовая кислота, может привести к нежелательным побочным продуктам.

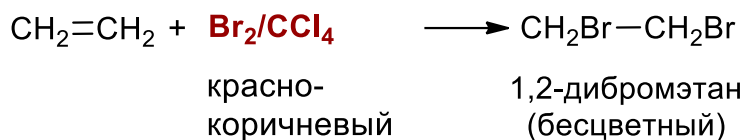
6.6.11. Химические тесты на алкены (качественные реакции)

Несмотря на широкое развитие спектральных методов определения структуры органических соединений, химики до сих пор используют качественные реакции, позволяющие быстро идентифицировать то или иное соединение.

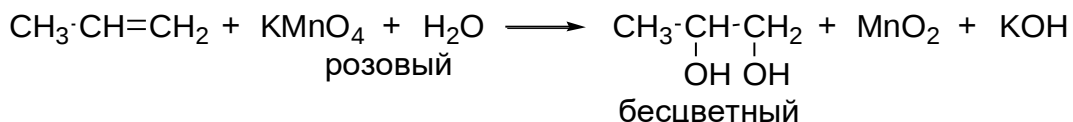
В качестве характерной пробы выбирают реакцию, которая протекает быстро, которую удобно проводить и которая вызывает легко наблюдаемые изменения – появление или исчезновение окраски, выделение газа, образование или исчезновение осадка.

Как правило, для проведения качественной реакции требуется несколько минут времени и очень малое количество испытуемого вещества.

Алкены лучше всего идентифицировать по обесцвечиванию раствора брома в четыреххлористом углероде:



или холодного разбавленного раствора перманганата калия (проба Байера):



Обе реакции легко выполнимы; в первом случае – исчезает красно-коричневое окрашивание брома, а во втором – исчезает розовое окрашивание и появляется бурый осадок двуокиси марганца.

Однако эти пробы не являются абсолютными для алкенов. Обесцвечивание раствора брома – тест на любое вещество, способное реагировать с бромом. Такую реакцию, помимо алкенов, дают алкины ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) и альдегиды ($-\text{CHO}$).

Аналогично проба Байера – это проба на любое вещество, реагирующее с MnO_4^- с образованием MnO_2 . Положительную пробу Байера дают следующие функциональные группы: $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}\equiv\text{CH}-$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$.

Реакция с бромом или перманганатом калия достаточна для того, чтобы отличить алкен от алкана, алкилгалогенида и спирта. Во всех других случаях необходимы дополнительные исследования.

6.7. Применение алкенов

Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок), растворителей, а также многих других важнейших органических веществ.

Этилен в больших количествах выделяют из газов крекинга и коксования и используют для получения полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида, политетрафторэтилена – *тефлона*), этилового спирта, уксусного альдегида, уксусной кислоты, галогенопроизводных (дихлорэтана, хлороформа и др.), антифриза – этандиола. Применяется как средство для ускоренного созревания фруктов.

Пропилен также выделяют из промышленных газов и применяют, в основном, для получения полипропилена (62 % всего выпускаемого объема). Также из него получают кумол, оксид пропилена, акрилонитрил, изопропанол, глицерин и масляный альдегид.

Бутилены применяют для производства бутадиена, изопрена, полиизобутилена, бутилкаучука, метилэтилкетона и пр.

Изобутилен является сырьем для получения бутилкаучука, изопрена, изооктана и *трет*-бутанола; используется для алкилирования фенолов при синтезе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Его сополимеры с бутенами применяют как присадки к маслам и герметики.

Амилены с нормальным строением изомеризуют в изоамилены.

Высшие алкены, содержащие от десяти до восемнадцати атомов углерода, применяют при синтезе ПАВ, а также для получения высших спиртов.