

## Лекція за темою «Алкени»

**Алкенами називаються вуглеводні аліфатичного ряду, які містять один подвійний зв'язок**

Загальна формула алкенів  $C_nH_{2n}$ . Вони складають гомологічний ряд, першим представником якого є етилен. Через це алкени ще називають *етиленовими вуглеводнями*. Для них збереглася також історична назва - *олефіни* (маслоутворюючі), оскільки нижчі гомологи цієї групи сполук при взаємодії з хлором або бромом утворюють маслянисті рідини.

Перші члени гомологічного ряду алкенів

Структурна формула сполуки	Тривіальна назва	Назва за замісничовою номенклатурою ІЮПАК
$CH_2=CH_2$ $CH_3-CH=CH_2$ $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ $CH_3-CH=CH-CH_3$ $CH_3-C=CH_2$	Етилен Пропілен $\alpha$ -Бутилен $\beta$ -Бутилен Ізобутилен	Етен Пропен Бутен-1 Бутен-2 2-Метилпропен
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-CH_2-CH-CH=CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$ $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$	$\alpha$ -Амілен $\beta$ -Амілен	Пентен-1 Пентен-2

### Номенклатура

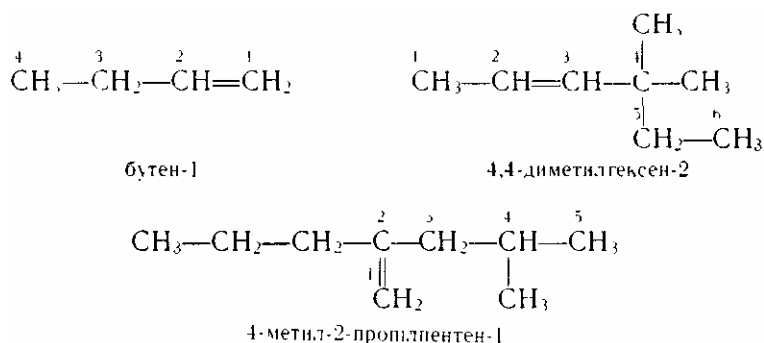
Згідно з правилами ІЮПАК назви алкенів утворюють від назв відповідних алканів, замінюючи суфікс **-ан** на **-ен** і вказуючи положення подвійного зв'язку в ланцюзі карбонових атомів. Наприклад, етен, пропен, бут-1-ен і т. д.

При побудові назв алкенів за замісничовою номенклатурою ІЮПАК використовують такі правила:

1. Вибирають найдовший карбоновий ланцюг, що включає подвійний зв'язок (головний карбоновий ланцюг).

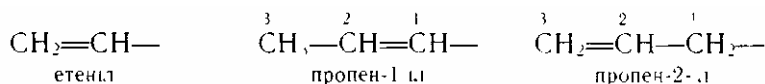
2. Атоми Карбону головного ланцюга нумерують, причому нумерацію починають з того кінця ланцюга, до якого ближче розміщений подвійний зв'язок.

3. Складають назву алкену, спочатку перелічуючи, як і у випадку з алканами, в алфавітному порядку вуглеводневі замісники, і вказуючи їх положення в головному ланцюзі. Потім називають вуглеводень, якому відповідає головний карбоновий ланцюг і, нарешті, після суфікса **-ен** через дефіс ставлять цифру, яка свідчить про положення подвійного зв'язку (номер першого з двох карбонових атомів, що утворюють подвійний зв'язок), наприклад:

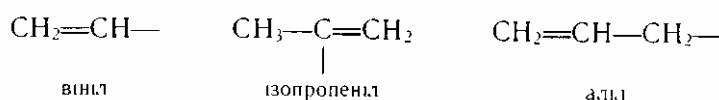


Для нижчих членів гомологічного ряду алкенів застосовують також тривіальні назви — етилен, пропілен, бутилен і т. д., причому назві першого представника — етилен — правилами ІЮПАК надається перевага над назвою етен.

Назви одновалентних вуглеводневих радикалів, утворених з алкенів, добувають додаванням до назви алкену суфікса **-іл**, наприклад:



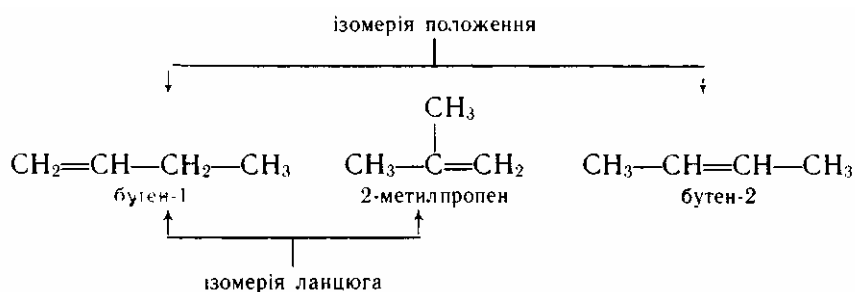
Деякі радикали мають також тривіальні назви:



### Ізомерія

Для алкенів характерна структурна і геометрична ізомерія.

Структурна ізомерія алкенів зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів Карбону в молекулі (ізомерія ланцюга) і різним положенням подвійного зв'язку при одному і тому самому карбоновому скелеті (ізомерія положення). Цей вид ізомерії можливий, починаючи з бутену ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ), який може існувати у вигляді трьох структурних ізомерів:

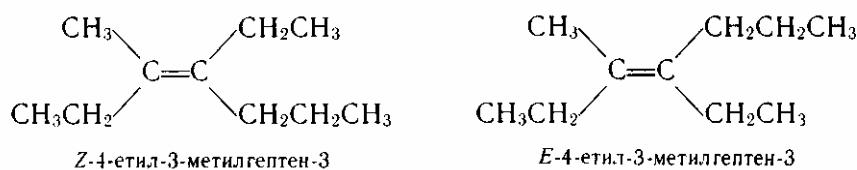


Крім цього, в ряді алкенів має місце геометрична, або так звана цис-транс-ізомерія. Даний вид ізомерії зумовлений різним розміщенням атомів або груп атомів у просторі відносно площини подвійного зв'язку. Наприклад, бут-2-ен може існувати у вигляді двох просторових ізомерів — цис- (два однакові замісники при атомах

Карбону з подвійним зв'язком розташовані з одного боку від площини  $\pi$ -зв'язку) і *транс*- (два однакові замісники розташовані по різні боки відносно площини  $\pi$ -зв'язку):



Якщо біля атомів Карбону, зв'язаних подвійним зв'язком, є три або чотири різні замісники, використовують *E*, *Z*-систему позначень конфігурації геометричних ізомерів:



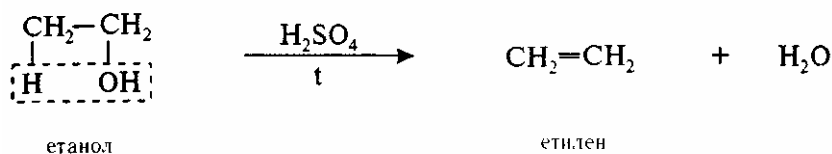
Так, 4-етил-3-метилгепт-3-ен може мати *Z*-конфігурацію (старші замісники при атомах Карбону з подвійним зв'язком розташовані з одного боку відносно площини  $\pi$ -зв'язку) і *E*-конфігурацію (старші замісники розміщені по різні боки від площини  $\pi$ -зв'язку).

### Способи добування

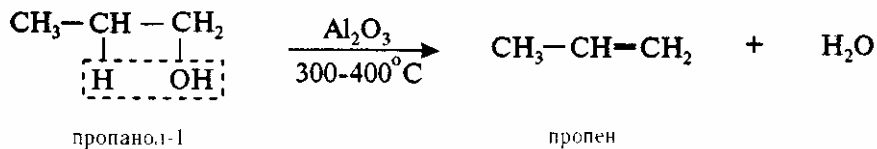
У невеликих кількостях алкени зустрічаються в деяких родовищах нафти і природного газу, з яких можуть бути виділені в чистому вигляді. Як відмічалось раніше, алкени утворюються також при термічному крекінгу вищих алканів.

Більшість синтетичних методів добування оснований на елімінуванні (відщепленні) атомів або атомних груп від молекул алканів, галогеналканів і спиртів.

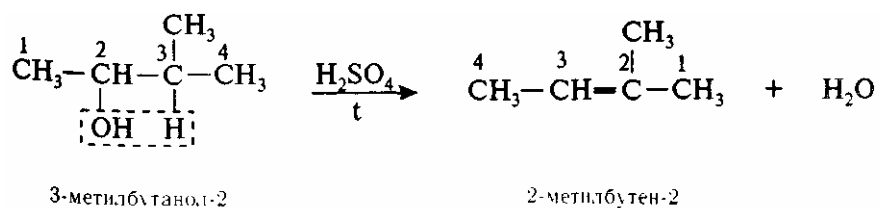
*Дегідратація насичених спиртів.* При нагріванні з сильними мінеральними кислотами, наприклад сірчаною або фосфорною, насичені спирти відщеплюють молекулу води і утворюють відповідні алкени:



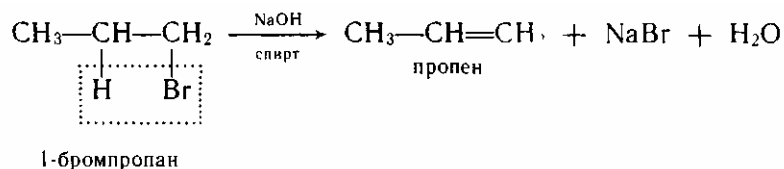
У промисловості дегідратацію здійснюють пропусканням пари спирту над каталізатором- алюміній оксидом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 300-400 °С:



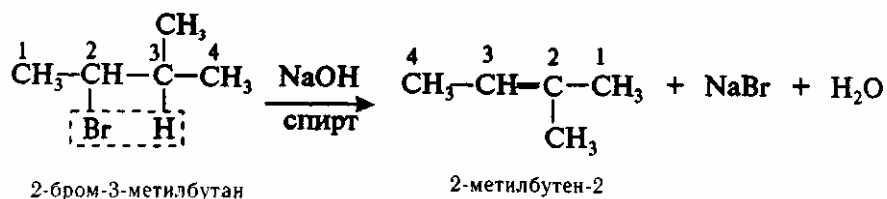
Легше відщеплюють воду вторинні і особливо третинні спирти. Причому якщо в молекулі спирту карбонові атоми, які суміжні з атомом Карбону, котрий зв'язаний з гідроксигрупою, нерівноцінні, то відщеплення води проходить переважно таким чином, що разом з гідроксилом відходить водень від менш гідрогенізованого сусіднього атома Карбону. Ця закономірність була встановлена в 1875 р. російським хіміком-органіком О.М. Зайцевим і дістала назву **правила Зайцева**, наприклад:



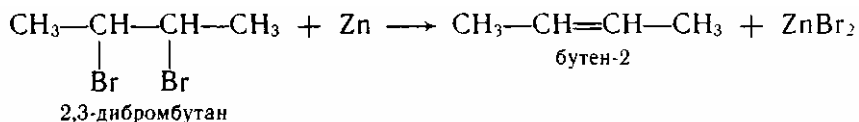
*Дегідрогалогенування моногалогеналканів.* При нагріванні моногалогеналканів зі спиртовим розчином натрій або калій гідроксиду або калію відщеплюється галогеноводень і утворюються алкени:



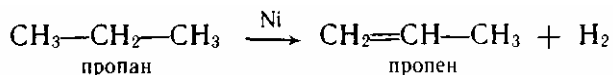
Подібно до спиртів порядок відщеплення галогеноводню від вторинних і третинних галогеналканів визначається переважно правилом Зайцева, тобто разом з галогеном відходить атом водню, який знаходиться при менш гідрогенізованому сусідньому атомі вуглецю, наприклад:



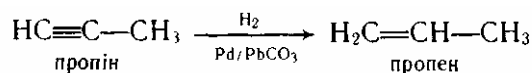
*Дегалогенування дигалогеналканів.* Дигалогеналкани з атомами галогену біля сусідніх атомів вуглецю при дії цинку або магнію у водно-спиртовому розчині відщеплюють два атоми галогену, утворюючи алкени:



*Дегідрування алканів* (промисловий метод). При температурі 300-500 °С у присутності каталізаторів (дрібноподрібнені нікель, хром (III) оксид Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та ін.) алкани відщеплюють водень, утворюючи алкени:



*Селективне гідрювання алкінів.* У присутності каталізаторів зі зменшеною активністю (Fe, частково дезактивовані, «отруєні» солями важких металів Pd і Pt) алкіни селективно (вибірково) приєднують водень з утворенням алкенів:

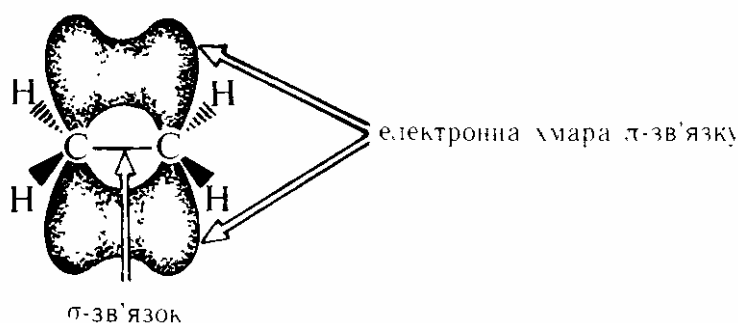


### Фізичні властивості

Подібно до алканів чотири перші представники гомологічного ряду алкенів за нормальних умов—гази, далі ідуть рідини (C<sub>5</sub>—C<sub>17</sub>), потім—тверді речовини. Усі алкени практично нерозчинні у воді, добре розчиняються в органічних розчинниках. Температури кипіння *n*-алкенів, як правило, вищі, ніж їх ізомерів з розгалуженим ланцюгом вуглецевих атомів. *Цис*-ізомери, звичайно, мають вищі температури кипіння і нижчі температури плавлення у порівнянні з *транс*-ізомерами.

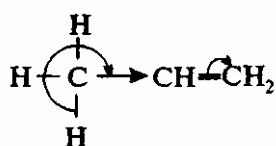
### Хімічні властивості

Головною структурною особливістю, що визначає реакційну здатність алкенів, є наявність в їх молекулі подвійного карбон-карбонового зв'язку. Атоми Карбону, зв'язані подвійним зв'язком, знаходяться в стані *sp*<sup>2</sup>-гібридизації. Подвійний зв'язок являє собою поєднання ковалентних  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків, з яких  $\pi$ -зв'язок є менш міцним, ніж  $\sigma$ -зв'язок. Електронна густина  $\pi$ -зв'язку розміщена симетрично вище і нижче площини, в якій лежать  $\sigma$ -зв'язки *sp*<sup>2</sup>-гібридизованих атомів Карбону.



Завдяки такому розміщенню електронів  $\pi$ -зв'язку легше поляризуються у порівнянні з електронами  $\sigma$ -зв'язку. Внаслідок високої поляризованості та низької енергії утворення  $\pi$ -зв'язку алкени доволі легко вступають у реакції приєднання, що проходять з розривом  $\pi$ -зв'язку. У більшості випадків такі реакції йдуть за іонним механізмом і починаються з атаки електрофільним реагентом (електрофільною частинкою) електронів  $\pi$ -зв'язку, а тому їх називають реакціями електрофільного приєднання ( $A_E$ ).

Крім того, подвійний зв'язок впливає на реакційну здатність зв'язку C—H біля сусіднього з ним  $sp^3$ -гібридизованого атома вуглецю:



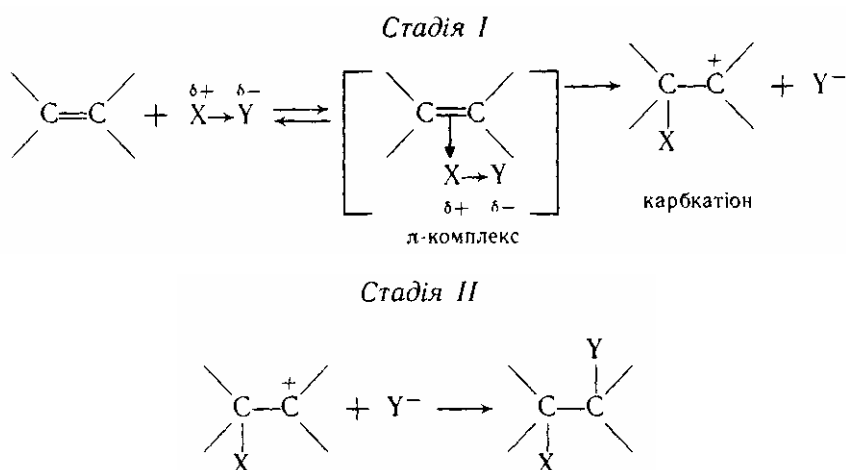
Завдяки надспряженню ( $\sigma$ ,  $\pi$ -спряження) атоми водню, розташовані біля  $\alpha$ -вуглецевого атома відносно подвійного зв'язку, набувають рухливості та здатні вступати в реакції заміщення ( $S_R$ ), які проходять значно легше, ніж в алканів.

Для алкенів характерні також реакції окислення, відновлення і полімеризації.

### 1. Реакції електрофільного приєднання ( $A_E$ )

За рахунок наявності у своїй структурі  $\pi$ -зв'язку алкени виявляють нуклеофільні (електронодонорні) властивості і вступають у реакції з електрофільними реагентами, такими, як галогени, галогеноводні, сірчана кислота, вода в присутності мінеральних кислот та ін. Ці реакції проходять за механізмом електрофільного приєднання ( $A_E$ ).

Механізм включає дві послідовні стадії:

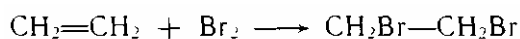


На стадії I електрофільна частинка або молекула електрофільного реагенту X—Y

в результаті електростатичної взаємодії з електронною хмарою  $\pi$ -зв'язку утворює з молекулою алкену так званий  $\pi$ -комплекс. Потім утворюється ковалентний зв'язок між електрофільною частинкою  $X^+$  і одним із атомів вуглецю подвійного зв'язку, при цьому  $\pi$ -комплекс перетворюється на карбкатіон.

На стадії II процесу карбкатіон взаємодіє з вивільненою з електрофільного реагенту нуклеофільною частинкою  $Y^-$  і утворюється кінцевий продукт приєднання.

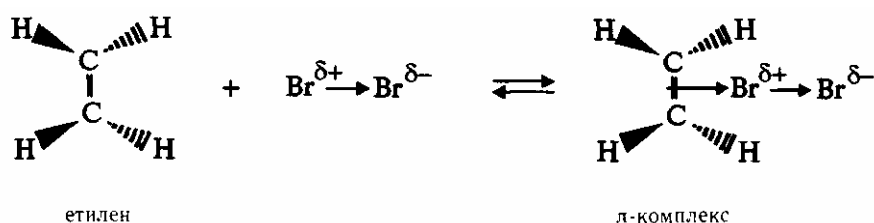
а) Приєднання галогенів (галогенування). Алкени доволі легко приєднують за місцем розриву подвійного зв'язку хлор і бром, важче — йод, з утворенням дигалогенопохідних алканів, що містять атоми галогену біля сусідніх атомів вуглецю (віцинальні дигалогенопохідні):



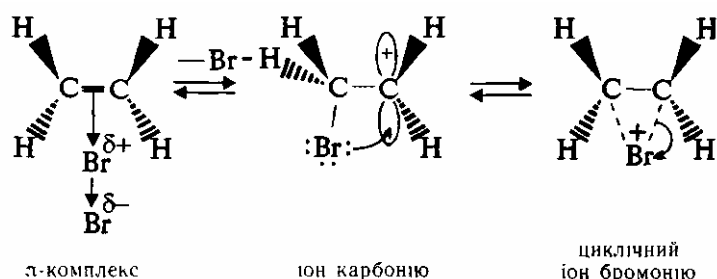
Численними дослідженнями встановлено, що механізм цієї реакції включає електрофільну атаку молекулою галогену на  $\pi$ -електрони подвійного зв'язку.

Під впливом  $\pi$ -електронної хмари подвійного зв'язку молекула галогену поляризується ( $\text{Br}-\text{Br}$ ) і стає здатною виступати в ролі електрофільного реагенту.

На стадії I реакції атом галогену, який несе частковий позитивний заряд, вступає у взаємодію з  $\pi$ -електронами подвійного зв'язку, внаслідок чого утворюється  $\pi$ -комплекс:



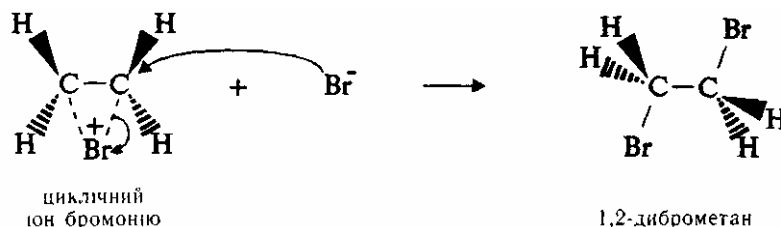
Потім у  $\pi$ -комплексі поступово відбувається гетеролітичний розрив зв'язку між атомами галогену з утворенням продукту приєднання, будову якого подано рівновагою між іоном карбонію та циклічним іоном галогенонію:



Стан цієї рівноваги в більшості випадків зміщений у бік циклічного іона

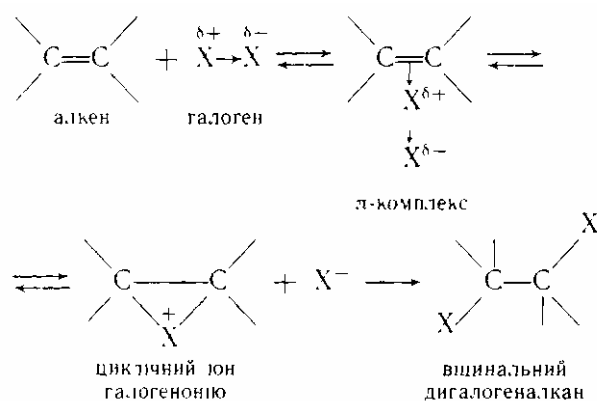
галогенонію. Але якщо подвійний зв'язок алкену спряжений з бензольним ядром, здатним делокалізувати позитивний заряд, продукт приєднання існує переважно у вигляді іона карбонію.

На стадії II реакції циклічний іон галогенонію піддається атаці негативним іоном галогену по атому вуглецю з боку, протилежного до вже наявного атома галогену, з утворенням продукту *транс*-приєднання:



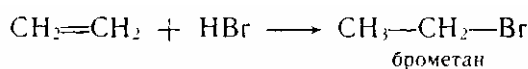
Отже, приєднання галогенів до алкенів відбувається, як правило, стереоселективно, тобто просторово вибірково.

У цілому *механізм реакції галогенування алкенів* можна подати таким чином:



Ця реакція широко використовується у фармацевтичному аналізі для якісного і кількісного визначення сполук, які містять подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок.

**б) Приєднання галогеноводнів (гідрогалогенування).** Алкени приєднують за місцем розриву подвійного зв'язку усі галогеноводні, утворюючи галогеналкани:

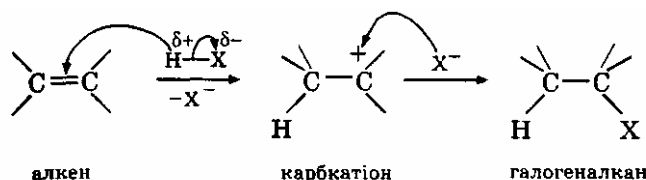


Реакція з HI, HBr і HF проходить при кімнатній температурі, взаємодія з HCl потребує нагрівання.

Приєднання галогеноводнів до алкенів, як і приєднання галогенів, проходить за гетеролітичним електрофільним механізмом. Спочатку електрондефіцитний атом водню молекули галогеноводню (H-X) атакує  $\pi$ -електрони подвійного зв'язку алкену з утворенням карбкатиона, який потім реагує з негативним іоном галогену, утворюючи



кінцевий продукт приєднання:

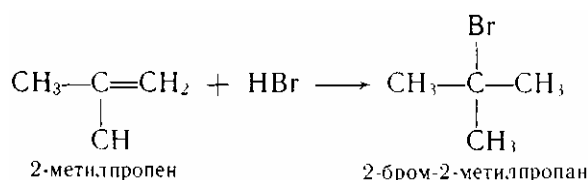


Реакційна здатність галогеноводнів з алкенами зростає в ряді: HF < HCl < HBr < HI.

Приєднання галогеноводнів до несиметричних алкенів проходить регіоселективно, тобто утворюється переважно один із двох можливих продуктів реакції. Наприклад, у випадку приєднання HBr до пропену утворюється практично один 2-бромпропан, але не 1-бромпропан.

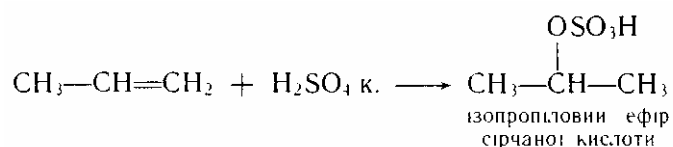
У 1869 р. російський хімік В. В. Марковников установив закономірність, яка завбачає напрям приєднання галогеноводнів і споріднених з ними сполук (сірчаної кислоти, води в присутності мінеральних кислот) за місцем розриву подвійного зв'язку алкенів, котра дістала назву **правила Марковникова**:

*При взаємодії галогеноводнів і споріднених з ним сполук з несиметричними алкенами атом водню приєднується за місцем розриву подвійного зв'язку до більш гідрогенізованого атома вуглецю, тобто атом вуглецю, який зв'язаний з більшою кількістю атомів водню.* Наприклад:

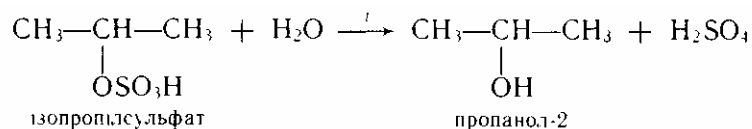


Слід відмітити, що правило Марковникова не завжди виконується. Деякі реакції не підпорядковуються цьому правилу.

в) Приєднання концентрованої сірчаної кислоти. Приєднання сірчаної кислоти до алкенів проходить за іонним електрофільним механізмом аналогічно до приєднання галогеноводнів. Реакція підпорядковується правилу Марковникова і приводить до утворення моноалкілсульфатів — кислих ефірів сірчаної кислоти:

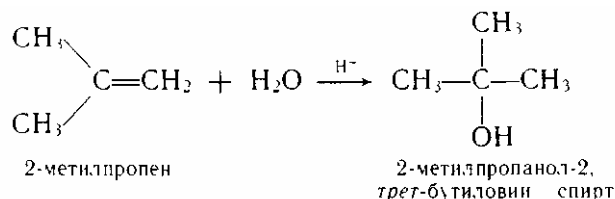


При нагріванні з водою моноалкілсульфати гідролізуються, утворюючи спирти:

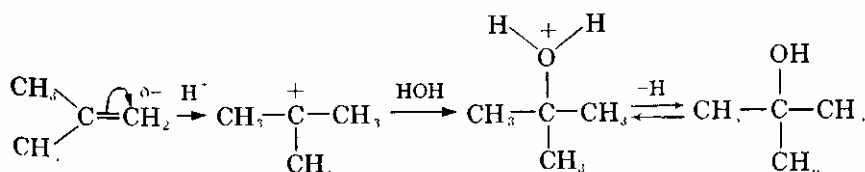


У промисловості ця реакція використовується для добування етилового та ізопропілового спиртів.

г) Приєднання води (гідратація). У присутності мінеральних кислот (сірчана, азотна, хлорна та ін.) алкени приєднують за розривом подвійного зв'язку воду. Реакція підпорядковується правилу Марковникова і приводить до утворення спиртів:

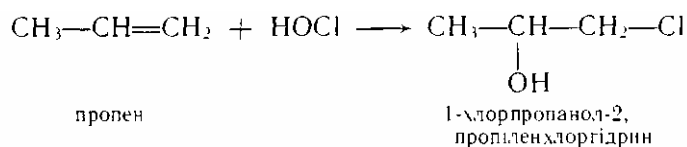


Подібно до приєднання галогеноводнів, гідратація алкенів походить за іонним електрофільним механізмом з первісною атакою протона:



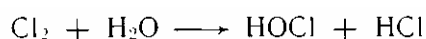
Реакція використовується для промислового синтезу спиртів.

д) Приєднання гіпогалогенних кислот (гіпогалогенування). Алкени приєднують за місцем розриву подвійного зв'язку гіпогалогенні кислоти (НОСl, НОBr, НОI) з утворенням галогенгідринів:



Приєднання проходить за електрофільним механізмом згідно з правилом Марковникова, тобто позитивно заряджений іон галогену направляється до більш гідрованого атома вуглецю при подвійному зв'язку.

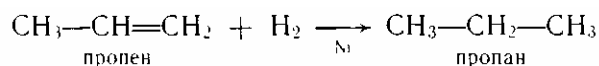
Гіпогалогенування звичайно проводять дією на алкен водного розчину галогену. Гіпогалогенна кислота за цих умов утворюється за реакцією:



## 2. Реакції відновлення та окиснення

а) Відновлення алкенів (гідрування). У присутності каталізаторів (дрібноподрібнені Pt, Pd або Ni) алкени приєднують за місцем розриву подвійного

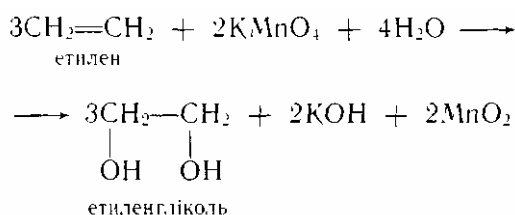
зв'язку водень, утворюючи алкани:



Каталітичне гідрування в присутності паладію і платини проходить у більшості випадків при кімнатній температурі, застосування нікелю потребує нагрівання. Враховуючи велику вартість платини і паладію, відновлення алкенів у промисловості проводять у присутності тонкоздрібненого нікелю при температурі 150—300 °С.

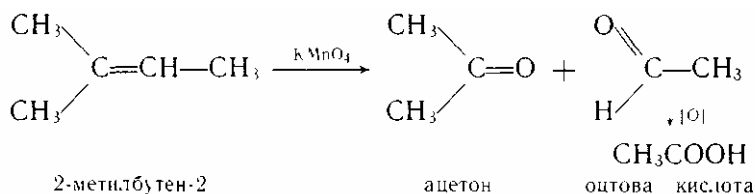
**б) Окислення алкенів.** Окислюються алкени доволі легко. Напрямок реакції залежить від окислювача, який використовується, і умов проведення реакції.

*Окислення перманганатом калію (реакція Вагнера).* Розбавлений розчин  $\text{KMnO}_4$  у нейтральному або слаболужному середовищі окислює алкени до двоатомних спиртів (гліколів). При цьому знебарвлюється рожевий розчин  $\text{KMnO}_4$  і випадає коричневий осад оксиду марганцю (IV):

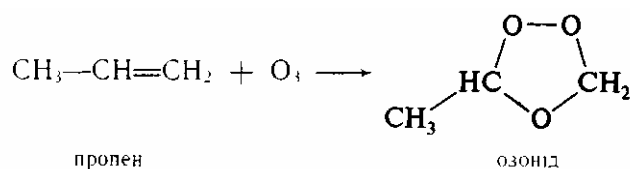


Цю реакцію було відкрито у 1888 р. російським хіміком Є. Є. Вагнером. Вона широко використовується в аналізі для виявлення подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку.

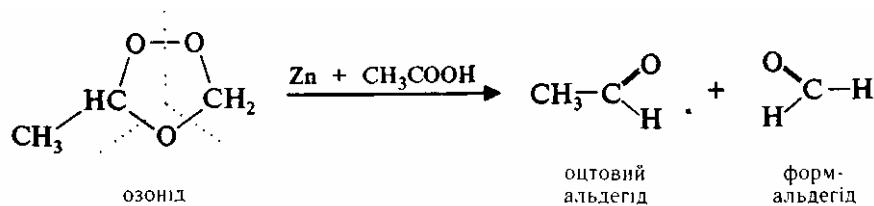
Концентровані розчини  $\text{KMnO}_4$  окислюють алкени з розривом подвійного зв'язку. При цьому в залежності від структури алкену утворюються кетони і альдегіди, причому останні окислюються далі до карбонових кислот:



*Озонування алкенів.* Алкени легко окислюються озоном. Реакція озонування проходить за складним механізмом з утворенням продуктів приєднання озону за місцем розриву подвійного зв'язку, які називають озонідами:



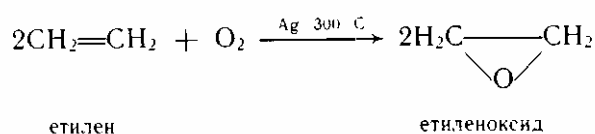
Багато які озоніди вибухонебезпечні. При дії цинку в оцтовій кислоті озоніди розкладаються, утворюючи карбонільні сполуки (2 моль альдегіду або 2 моль кетону, або ж 1 моль альдегіду і 1 моль кетону в залежності від структури алкену):



Одержані карбонільні сполуки можуть бути ідентифіковані, що дозволяє використовувати реакцію озонування для визначення положення подвійного зв'язку.

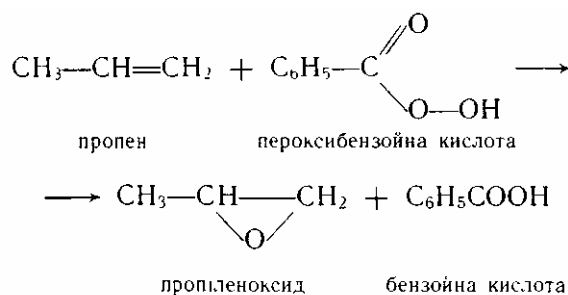
Оскільки озон реагує з алкенами кількісно (1 моль озону витрачається на 1 моль алкену), ця реакція може також використовуватися для встановлення кількості подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків у молекулі.

*Окислення алкенів киснем і пероксикислотами.* Кисень повітря в присутності срібного каталізатора окислює алкени при нагріванні з утворенням епоксидів:



Ця реакція використовується у промисловості для одержання етиленоксиду (оксирану).

Аналогічно алкени окислюються пероксикислотами (реакція Прилежаєва). Так, при обробці алкенів пероксибензойною кислотою утворюються епоксиди:



Реакцію вивчено у 1909 р. російським хіміком-органіком М. О. Прилежаєвим.

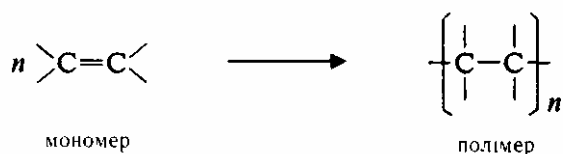
### 3. Полімеризація алкенів

*Полімеризацією називають процес сполучання одна з одною молекул низькомолекулярних речовин (мономерів) з утворенням високомолекулярних сполук (полімерів).*

У реакцію полімеризації можуть вступати молекули одного і того самого

мономеру, а також молекули двох і більше різних мономерів. Полімер, що складається з однакових мономерів, називається **гомополімером**, а полімер, до складу якого входять два і більше різних мономерів,— **співполімером**. Реакція добування співполімерів називається реакцією **співполімеризації**.

Полімеризація алкенів являє собою послідовне зв'язування молекул алкену одна з одною внаслідок розриву подвійного зв'язку. У загальному вигляді полімеризацію алкенів можна виразити такою схемою:

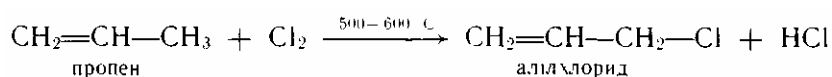


Число мономерних ланок  $n$ , які повторюються, називають **ступенем полімеризації**. У залежності від ступеня полімеризації з одного і того самого мономеру можна добувати речовини з різними властивостями. Процес полімеризації здійснюється у присутності каталізаторів (ініціаторів) і включає три основні стадії: зародження ланцюга (ініціювання); зростання ланцюга; обриву ланцюга.

У залежності від структури вихідного мономеру, природи ініціатора і умов реакції (температура, тиск) полімеризація алкенів може проходити за радикальним та іонним (катіонним) механізмами. Особливим типом полімеризації є полімеризація у присутності металоорганічних сполук, яка дістала назву **координаційна полімеризація**.

#### 4. Алільне галогенування алкенів.

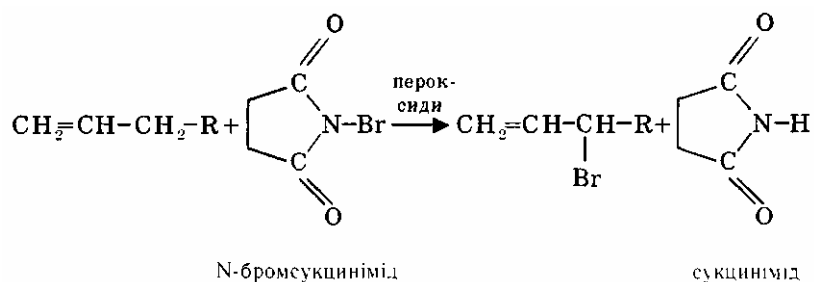
При дії на алкени таких галогенуючих реагентів, як  $\text{Cl}_2$ , N-бромсукцинімід та інших, у присутності ініціаторів процесу утворення вільних радикалів (пероксиди, температура, УФ-світло) відбувається не приєднання галогену за місцем розриву подвійного зв'язку, а вільнорадикальне заміщення на галоген атома водню, який знаходиться при атомі вуглецю в  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку (алільне положення). Так, при температурі 500—600 °C пропен реагує з хлором, утворюючи алілхлорид:



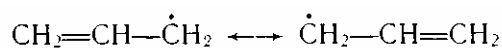
Ця реакція використовується в промисловості для синтезу гліцерину.

Бромовання алкенів по алільному положенню найчастіше здійснюється дією N-

бромсукциніміду в присутності пероксидів:



Алільне галогенування проходить за вільнорадикальним механізмом і включає стадію утворення алільного радикалу. У результаті спряження неспареного електрона з л-електронами подвійного зв'язку алільні радикали є стійкішими, ніж звичайні алкільні:



Тому заміщення атома водню на галоген в алільному положенні алкенів відбувається легше, ніж в алканах.