

Реферат на тему:

# **Алкены**

# План:

## Введение

- 1 Гомологический ряд и изомерия
- 2 Электронное строение двойной связи
- 3 История открытия
- 4 Нахождение в природе и физиологическая роль алкенов
- 5 Физические свойства
- 6 Методы получения алкенов
  - 6.1 Дегидрирование алканов
  - 6.2 Дегидрогалогенирование и дегалогенирование алканов
  - 6.3 Дегидратация спиртов
  - 6.4 Гидрирование алкинов
  - 6.5 Реакция Виттига
  - 6.6 Реакция Кнёвенагеля
  - 6.7 Реакция Чугаева
  - 6.8 Реакция Гофмана
  - 6.9 Реакция Коупа
  - 6.10 Прочие методы синтеза
    - 6.10.1 Реакция Бурда
    - 6.10.2 Синтез из тозилгидразонов
    - 6.10.3 Реакция Перкина
    - 6.10.4 Синтез Кори-Винтера
    - 6.10.5 Олефинирование Жюлиа-Лижо
- 7 Химические свойства
  - 7.1 Реакции электрофильного присоединения
    - 7.1.1 Галогенирование
    - 7.1.2 Гидрогалогенирование
    - 7.1.3 Гидроборирование
    - 7.1.4 Гидратация
    - 7.1.5 Алкилирование
    - 7.1.6 Прочие реакции электрофильного присоединения
  - 7.2 Реакции радикального присоединения
  - 7.3 Реакции присоединения карбенов
  - 7.4 Гидрирование
  - 7.5 Реакции радикального замещения
  - 7.6 Окисление
    - 7.6.1 Окисление неорганическими окислителями
    - 7.6.2 Окисление в присутствии солей палладия
    - 7.6.3 Эпоксидирование
    - 7.6.4 Озонолиз
  - 7.7 Реакция карбонилирования
  - 7.8 Реакции полимеризации
  - 7.9 Метатезис алкенов
- 8 Идентификация алкенов
  - 8.1 Химические методы идентификации алкенов
  - 8.2 Масс-спектрометрические методы анализа алкенов
  - 8.3 УФ-спектроскопические методы анализа алкенов
  - 8.4 ИК-спектроскопические методы анализа алкенов
  - 8.5 ЯМР-спектроскопические методы анализа алкенов
- 9 Применение алкенов
  - 9.1 Промышленное использование этилена

- 9.2 Промышленное использование пропилена
- 9.3 Промышленное использование прочих алкенов
- 10 Дополнительные внешние источники
  - 11.1 Общие лекции по химии алкенов
  - 11.1.2 Учебная литература
  - 11.2.3 Механизмы реакций с участием алкенов
  - 11.3.4 Использование алкенов в промышленности

Примечания

# Введение

Пространственная структура этилена.

**Алкены** (*олефины, этиленовые углеводороды*) — ациклические непредельные углеводороды, содержащие одну двойную связь между атомами углерода, образующие гомологический ряд с общей формулой  $C_nH_{2n}$ . Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии  $sp^2$  гибридизации, и имеют валентный угол  $120^\circ$ . Простейшим алкеном является этен ( $C_2H_4$ ). По номенклатуре IUPAC названия алкенов образуются от названий соответствующих алканов заменой суффикса «-ан» на «-ен»; положение двойной связи указывается арабской цифрой.

Углеводородные радикалы, образованные от алкенов имеют суффикс «-енил». Тривиальные названия:  $CH_2=CH-$  «винил»,  $CH_2=CH-CH_2-$  «аллил».

# 1. Гомологический ряд и изомерия

Алкены, число атомов углерода в которых больше двух, (т.е. кроме этилена) имеют изомеры. Для алкенов характерны изомерия углеродного скелета, положения двойной связи, межклассовая и пространственная. Например, единственным изомером пропена является циклопропан ( $C_3H_6$ ) по межклассовой изомерии. Начиная с бутена, существуют изомеры по положению двойной связи (бутен-1 и бутен-2), по углеродному скелету (изобутилен или метилпропен) и геометрические изомеры (цис-бутен-2 и транс-бутен-2). С ростом числа атомов углерода в молекуле количество изомеров быстро возрастает.

этен (этилен)  $C_2H_4$

пропен  $C_3H_6$

бутен  $C_4H_8$

пентен  $C_5H_{10}$

гексен  $C_6H_{12}$

гептен  $C_7H_{14}$

октен  $C_8H_{16}$

нонен  $C_9H_{18}$

децен  $C_{10}H_{20}$

Алкены могут существовать в виде пространственных или геометрических изомеров.

Различают:

*цис*- изомеры: заместители расположены по одну сторону от двойной связи;

*транс*- изомеры: заместители расположены по разные стороны от двойной связи.

IUPAC рекомендует называть геометрические изомеры по следующей номенклатуре:

*Z*- изомеры: старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по одну сторону относительно двойной связи;

*E*- изомеры: старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по разные стороны относительно двойной связи.

## 2. Электронное строение двойной связи

В соответствии с теорией гибридизации двойная связь образуется за счет перекрывания вдоль линии связи С-С  $sp^2$ -гибридных орбиталей атомов углерода ( $\sigma$ -связь) и бокового перекрывания углеродных  $p$ -орбиталей ( $\pi$ -связь).

Схема образования связей в молекуле этилена

В состоянии  $sp^2$  гибридизации электронное состояние атома углерода можно представить следующим образом:

Все атомы этилена лежат в одной плоскости, а величина валентного угла связи С-Н практически равна  $120^\circ$ . Центры углеродных атомов в этилене находятся на расстоянии 0,134 нм, то есть длина двойной связи несколько короче, чем С-С.

Согласно теории молекулярных орбиталей линейная комбинация двух атомных  $2p$ -орбиталей углерода формирует две молекулярные  $\pi$ -орбитали этилена[1]:

Формирование  $\pi$ -орбиталей этилена

Первый потенциал ионизации этилена составляет 10,51 эВ[2], что позволяет электрону относительно легко уходить (электрофильное взаимодействие) с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). В то же время, низшая связывающая молекулярная орбиталь (НСМО) этилена имеет достаточно низкую энергию:  $-1,6-1,8$  эВ, что объясняет относительную легкость присоединения электрона с образованием аниона[2] (нуклеофильное взаимодействие).

Добавление метильного заместителя снижает потенциал ионизации  $\pi$ - электронов примерно на 0,6-0,8 эВ и повышает энергию НСМО на 0,2 эВ, а ВЗМО на 0,7 эВ[2] .

### 3. История открытия

Впервые этилен был получен в 1669 году немецким химиком и врачом Бехером действием серной кислоты на этиловый спирт. Ученый установил, что его «воздух» более химически активен, чем метан, однако, идентифицировать полученный газ он не смог и названия ему не присвоил[3].

Вторично и тем же способом «воздух Бехера» был получен и описан голландскими химиками Дейманом, Потс-ван-Трооствиком, Бондом и Лауверенбургом в 1795 году. Они назвали его «маслородным газом» так как при взаимодействии с хлором, он образовывал маслянистую жидкость — дихлорэтан (об этом стало известно позднее). По-французски «маслородный» — oléfiant. Французский химик Антуан Фуркруа ввёл этот термин в практику, а когда были обнаружены другие углеводороды такого же типа, это название стало общим для всего класса олефинов (или, по современной номенклатуре, алкенов)[4].

В начале XIX века французский химик Ж. Гей-Люссак обнаружил, что этанол состоит из «маслородного» газа и воды. Этот же газ он обнаружил и в хлористом этиле[5]. В 1828 году Ж. Дюма и П. Буллей предположили, что этилен представляет собой основание, способное давать соли подобно аммиаку. Якоб Берцелиус принял эту идею, назвав соединение «этерином» и обозначив буквой **E**[6].

Определив, что этилен состоит из водорода и углерода, долгое время химики не могли выписать его настоящую формулу. В 1848 году Кольбе писал формулу этилена как **C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>**, этого же мнения придерживался и Либих. Ж. Дюма правильно определил состав вещества, но его структура по-прежнему была описана неверно: **C<sub>2</sub>HH<sub>3</sub>**[5].

В 1862 году немецкий химик-органик Э.Эрленмейер предположил наличие в молекуле этилена двойной связи, а в 1870 году известный российский ученый А. М. Бутлеров признал эту точку зрения правильной, подтвердив её природу экспериментально[7].

## 4. Нахождение в природе и физиологическая роль алкенов

В природе ациклические алкены практически не встречаются[8]. Простейший представитель этого класса органических соединений — этилен ( $C_2H_4$ ) — является гормоном для растений и в незначительном количестве в них синтезируется.

Один из немногих природных алкенов — мускалур (*cis*- трикозен-9) является половым аттрактантом самки домашней мухи (*Musca domestica*).

Низшие алкены в высоких концентрациях обладают наркотическим эффектом. Высшие члены ряда также вызывают судороги и раздражение слизистых оболочек дыхательных путей[9].

Отдельные представители:

- Этилен — вызывает наркоз, обладает раздражающим и мутагенным действием.
- Пропилен — вызывает наркоз (сильнее, чем этилен), оказывает общетоксическое и мутагенное действие.
- Бутен-2 — вызывает наркоз, обладает раздражающим действием[9].

## 5. Физические свойства

- Температуры плавления и кипения алкенов (упрощенно) увеличиваются с молекулярной массой и длиной главной углеродной цепи.
- При нормальных условиях алкены с  $C_2H_4$  до  $C_4H_8$  — газы; с  $C_5H_{10}$  до  $C_{17}H_{34}$  — жидкости, после  $C_{18}H_{36}$  — твёрдые тела. Алкены не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

### Физические свойства алкенов[10]

№	Название	Формула	Т плавления, °С	Т кипения, °С	Плотность, $d^{20}_4$
1	Этилен	$C_2H_4$	-169,1	-103,7	0,5700*
2	Пропилен	$C_3H_6$	-187,6	-47,7	0,5193*
3	Бутен-1	$C_4H_8$	-185,3	-6,3	0,5951*
4	<i>цис</i> -Бутен-2	$CH_3-CH=CH-CH_3$	-138,9	3,7	0,6213
5	<i>транс</i> -Бутен-2	$CH_3-CH=CH-CH_3$	-105,5	0,9	0,6042
6	2-Метилпропен-1	$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	-140,4	-7,0	0,5942*
7	Пентен-1	$C_5H_{10}$	-165,2	30,1	0,6405
8	Гексен-1	$C_6H_{12}$	-139,8	63,5	0,6730
9	Гептен-1	$C_7H_{14}$	-119,0	93,6	0,6970
10	Октен-1	$C_8H_{16}$	-101,7	121,3	0,7140

\* Значения измерены при температуре кипения.

## 6. Методы получения алкенов

Основным *промышленным методом* получения алкенов является каталитический и высокотемпературный крекинг углеводородов нефти и природного газа. Для производства низших алкенов используют также реакцию дегидратации соответствующих спиртов.

В *лабораторной практике* обычно применяют метод дегидратации спиртов в присутствии сильных минеральных кислот[1], дегидрогалогенирование и дегалогенирование соответствующих галогенпроизводных; синтезы Гофмана, Чугаева, Виттига и Коупа[11].

Подробнее — см. соответствующие разделы ниже.

## **6.1. Дегидрирование алканов**

Это один из промышленных способов получения алкенов[12][13]. Температура: 350—450 °С, катализатор —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Также используются алюмомолибденовые и алюмоплатиновые катализаторы[14].

## 6.2. Дегидрогалогенирование и дегалогенирование алканов

Отщепление галогенов у дигалогеналканов происходит в присутствии цинка[15]:

Дегидрогалогенирование проводят при нагревании действием спиртовыми растворами щелочей[16]:

При отщеплении галогенводорода образуется смесь изомеров, преобладающий из которых определяется *правилом Зайцева*: отщепление протона происходит от менее гидrogenизированного атома углерода.

### **6.3. Дегидратация спиртов**

Дегидратацию спиртов ведут при повышенной температуре в присутствии сильных минеральных кислот[15]:

В современной практике алкены из вторичных и третичных спиртов также получают с использованием дегидратирующего агента — реагента Бургесса[17]:

## 6.4. Гидрирование алкинов

Частичное гидрирование алкинов требует специальных условий и наличие катализатора (например, дезактивированного палладия — катализатора Линдлара)[15]:

(*цис*-изомер)

(*транс*-изомер)

## 6.5. Реакция Виттига

Реакция Виттига — стереоселективный синтез алкенов взаимодействием карбонильных соединений и алкилиденфосфоранов (илидов фосфониевых солей)[18]:

Для превращения солей фосфония в илиды используются бутиллитий, гидрид, амид или алкоголят натрия, а также некоторые другие сильные основания.

В реакцию могут вступать самые различные карбонильные соединения, среди которых ароматические и алифатические альдегиды и кетоны, в том числе содержащие двойные и тройные связи и различные функциональные группы.

В лабораторной практике часто используют более современную модификацию (1959 год) реакции Виттига — реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса[19]:

Преимущество использования фосфонатов заключается в том, что образующиеся в ходе реакции фосфаты легко отмываются водой. Кроме того, реакция позволяет избирать оптическое направление элиминирования, получая на выходе *транс*- (термодинамический контроль) или *цис*-изомеры (кинетический контроль)[17].

## 6.6. Реакция Кнёвенагеля

Реакция Кнёвенагеля — конденсация альдегидов или кетонов с соединениями, содержащими активную  $\text{CH}_2$ -группу[17]:

Реакция имеет очень широкий диапазон применения, при этом помимо эфиров малоновой кислоты, в реакцию могут вступать и другие соединения, например:  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{LiCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  и пр.[20].

## 6.7. Реакция Чугаева

Реакция Чугаева — взаимодействие спиртов с  $\text{CS}_2$  и  $\text{NaOH}$  с последующим метилированием и дальнейшим пиролизом образовавшихся S-метилксантогенатов[21]:

## 6.8. Реакция Гофмана

Исчерпывающее метилирование по Гофману — разложение четвертичных аммониевых оснований на алкен, третичный амин и воду[22]:

На первой стадии реакции действием метилиодида амин превращают в четвертичный аммонийидид, который далее переводят в гидроксид действием оксида серебра, наконец, последний этап — разложение — ведут при 100-200 °С, часто при пониженном давлении[23].

Элиминирование по Гофману приводит к образованию наименее замещенных алкенов (против правила Зайцева).

Метод используется, в основном, для получения некоторых циклических алкенов и в химии алкалоидов[23].

## **6.9. Реакция Коупа**

Реакция Коупа — разложение N-окисей третичных аминов[23]:

## **6.10. Прочие методы синтеза**

### **6.10.1. Реакция Бурда**

Реакция Бурда — элиминирование брома и этоксигруппы из бромалкилэтиловых эфиров под действием цинковой пыли[24]:

### **6.10.2. Синтез из тозилгидразонов**

Алкены можно получить разложением тозилгидразонов под действием оснований (Реакция Бэмфорда-Стивенса и Реакция Шапиро)[25]:

Реакция Бэмфорда-Стивенса и Реакция Шапиро протекают по одинаковому механизму. В первом случае используются натрий, метилат натрия, гидриды литрия или натрия, амид натрия и т. п. Во втором: алкиллитий и реактивы Гриньяра. В реакция Бэмфорда-Стивенса образуются более замещенные, а в реакция Шапиро — наименее замещенные алкены[26].

### 6.10.3. Реакция Перкина

Реакция Перкина — взаимодействие ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот в присутствии катализаторов основного характера (щелочных солей карбоновых кислот, третичных аминов и т. п.)[27]:

Последующим декарбоксилированием образующейся кислоты можно получить соответствующий алкен.

#### **6.10.4. Синтез Кори-Винтера**

#### **6.10.5. Олефинирование Жюлиа-Лижо**

### **7. Химические свойства**

Алкены химически активны. Их химические свойства во многом определяются наличием двойной связи. Для алкенов наиболее характерны реакции электрофильного присоединения и реакции радикального присоединения. Реакции нуклеофильного присоединения обычно требуют наличие сильного нуклеофила и для алкенов не типичны.

Особенностью алкенов являются также реакции циклоприсоединения и метатезиса.

Алкены легко вступают в реакции окисления, гидрируются сильными восстановителями или водородом под действием катализаторов до алканов, а также способны к аллильному радикальному замещению.

## 7.1. Реакции электрофильного присоединения

В данных реакциях атакующей частицей является электрофил.

### 7.1.1. Галогенирование

Галогенирование алкенов, проходящее в отсутствии инициаторов радикальных реакций — типичная реакция электрофильного присоединения. Она проводится в среде неполярных инертных растворителей (например:  $\text{CCl}_4$ ):

Реакция галогенирования *стереоспецифична* — присоединение происходит с противоположных сторон относительно плоскости молекулы алкена[1]

Механизм реакций подобного типа в общем виде:

### 7.1.2. Гидрогалогенирование

Электрофильное присоединение галогенводородов к алкенам происходит по правилу Марковникова:

Однако в присутствии перекисей присоединение происходит против этого правила (эффект Хараша) [1]:

Это объясняется тем, что реакция в данном случае будет протекать по радикальному механизму:

### 7.1.3. Гидроборирование

Присоединение гидридов бора к алкенам и последующее их расщепление в щелочной среде, открытое Г. Брауном в 1958 году, является столь важной реакцией, что за ее обнаружение и изучение в 1979 году ученый был удостоен Нобелевской премии по химии[28].

Присоединение происходит многоступенчато с образованием промежуточного циклического активированного комплекса, причем присоединение бора происходит против правила Марковникова — к наиболее гидrogenизированному атому углерода:

В синтезе используется, обычно, не собственно диборан, а его донорно-акцептонный комплекс с простым эфиром:

Алкилбораны легко расщепляются. Так под действием пероксида водорода в щелочной среде образуются спирты:

Реакция гидроборирования является реакцией син-присоединения — ее результатом становятся *цис*-аддукты.

#### **7.1.4. Гидратация**

Реакция присоединения воды к алкенам протекает в присутствии серной кислоты[20]:

Реакция протекает по правилу Марковникова.

#### **7.1.5. Алкилирование**

Присоединение алканов к алкенам в присутствии кислотного катализатора (HF или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при низких температурах приводит к образованию углеводорода с большей молекулярной массой и часто используется в промышленности[29]:

Данная реакция также может протекать по свободнорадикальному механизму в отсутствие катализатора при высокой температуре (500 °C) и давлении (15-30 МПа)[20].

### 7.1.6. Прочие реакции электрофильного присоединения

Для алкенов также характерны следующие реакции электрофильного присоединения[20]:

- Присоединение спирта с образованием простого эфира:
- Получение спиртов по реакции оксимеркурирования-демеркурирования:
- Присоединение хлорноватистой кислоты с образованием хлоргидринов:
- Присоединение хлорангидридов с дальнейшим получением ненасыщенных кетонов (реакция Кондакова, катализатор  $ZnCl_2$ [30]):

## 7.2. Реакции радикального присоединения

В условиях, способствующих гомолитическому разрыву связи, (высокая температура, облучение, наличие свободных радикалов и пр.) присоединение к алкенам происходит по радикальному механизму[31].

и т. п.

Механизм реакции:

### 7.3. Реакции присоединения карбенов

Карбены  $CR_2$ : — высокореакционные короткоживущие частицы, которые способны легко присоединяться к двойной связи алкенов[32]. В результате реакции присоединения карбена образуются производные циклопропана:

Карбены в более характерном для них синглетном состоянии, вступая в реакцию, дают стереоспецифичные продукты *син*-присоединения[20].

Помимо собственно карбена, в подобные реакции могут вступать и его производные[20]:

и пр.

Часто реакции присоединения карбенов происходят без прямых доказательств их свободного присутствия, то есть происходит *перенос карбена*. Для этого случая, а также если генерация свободного карбена ставится под сомнение, пользуются термином **карбеноид**[33].

В лабораторной практике часто пользуются реакцией Симмонса-Смита[17]:

Подробнее о методах получения карбенов см. статью **Карбены**.

## 7.4. Гидрирование

Гидрирование алкенов непосредственно водородом происходит только в присутствии катализатора. Гетерогенными катализаторами гидрирования служат платина, палладий, никель [34].

Гидрирование можно проводить и в жидкой фазе с гомогенными катализаторами (например: катализатор Уилкинсона  $((C_6H_5)_3P)_3RhCl$ ) [34].

В качестве реагентов гидрирования могут выступать диимид ( $NH=NH$ ), диборан ( $B_2H_6$ ) и др [35].

## 7.5. Реакции радикального замещения

При высоких температурах (более 400 °С) реакции радикального присоединения, носящие обратимый характер, подавляются. В этом случае становится возможным провести замещение атома водорода, находящегося в аллильном положении при сохранении двойной связи:

Реакция носит радикальный характер и протекает аналогично хлорированию алканов.

Аллильное бромирование обычно проводят N-бромсукцинимидом (реакция Воля-Циглера)[36] в присутствии перекиси бензоила в среде тетрахлорметана или в бинарной смеси диметилсульфоксида и воды[34]:

## 7.6. Окисление

Окисление алкенов может происходить в зависимости от условий и видов окислительных реагентов как с разрывом двойной связи, так и с сохранением углеродного скелета.

### 7.6.1. Окисление неорганическими окислителями

- В мягких условиях возможно окисление посредством присоединения по двойной связи двух гидроксильных групп[37]:

На первом этапе происходит присоединение оксида осмия к алкену, затем под действием восстановителя ( $Zn$  или  $NaHSO_3$ ) образовавшийся комплекс переходит к диолу (Реакция Криге).

Аналогично реакция идет в нейтральной или слабощелочной среде под действием  $KMnO_4$  (Реакция Вагнера)[37]:

- При действии на алкены сильных окислителей ( $KMnO_4$  или  $K_2Cr_2O_7$  в среде  $H_2SO_4$ ) при нагревании происходит разрыв двойной связи:

(кетон)

- Некоторые окислители, например нитрат (III) таллия, окисляют алкены с перегруппировкой по следующей схеме[37]:

### **7.6.2. Окисление в присутствии солей палладия**

В присутствии солей палладия этилен окисляется до ацетальдегида[1]:

Реакция идет в кислой среде и является промышленным способом получения ацетальдегида.

Аналогично образуется ацетон из пропена.

### 7.6.3. Эпоксидирование

При действии на алкены пероксикарбоновых кислот образуются эпокси́ды (реакция Прилежаева)[38]:

Реакция эпоксидирования используется для промышленного получения этиленокси́да. Окислителем выступает кислород воздуха; процесс идет на серебряном катализаторе при 200—250 °С под давлением.

#### 7.6.4. Озонолиз

Озонолиз алкенов обычно проводят при низких температурах (от  $-80$  до  $-30$  °C) в инертном растворителе (гексан, тетрахлорметан, хлороформ, этилацетат и пр.). Непосредственные продукты озонолиза не выделяют, а подвергают дальнейшему гидролизу, окислению или восстановлению[37].

- Озонолиз в *мягких условиях*: алкен окисляется до альдегидов (в случае монозамещенных вицинальных углеродов), кетонов (в случае дизамещенных вицинальных углеродов) или смеси альдегида и кетона (в случае три-замещенного у двойной связи алкена).

На первой стадии происходит присоединение озона с образованием озонида. Далее под действием восстановителя (например:  $Zn + CH_3COOH$ ) озонид разлагается:

Если взять более сильный восстановитель, скажем — алюмогидрид лития, продуктом реакции будут спирты.

- Озонолиз в *жестких условиях* — алкен окисляется до кислоты:

В данном случае разложение озонида происходит под действием окислителей (пероксид водорода, оксид серебра, пероксикислоты и пр.[37]).

## 7.7. Реакция карбонилирования

Алкены в присутствии катализатора, высокой температуры и давления присоединяют СО и Н<sub>2</sub> с образованием альдегидов[39]:

Аналогично протекает реакция СО и Н<sub>2</sub>О с образованием карбоновых кислот[39] :

Если вместо воды использовать спирт, конечным продуктом реакции будет сложный эфир[39] :

## 7.8. Реакции полимеризации

Полимеризация алкенов может протекать как по *свободнорадикальному*, так и *катионно-анионному* механизму.

По первому методу получают полиэтилен высокого давления:

Катализатором реакции выступают пероксиды.

Второй метод предполагает использование в качестве катализаторов кислот (катионная полимеризация), металлоорганических соединений (катализаторы Циглера-Натта, анионная полимеризация). Преимуществом метода является возможность получения стереоселективных полимеров.

## 7.9. Метатезис алкенов

Впервые данный тип реакций был обнаружен в середине прошлого века при изучении полимеризации этилена, а в затем был использован в 1966 году для промышленного синтеза бутена-2.

В 1967 году Н. Кальдерон, Х. Ю Чен и К. В. Скотт описали *метатезис алкенов* (в российской литературе часто употребляется термин *реакция дисмутации алкенов*, иначе говоря — реакцию обмена атомами при сохранении общей структуры алкена и его двойной связи) в условиях катализа хлоридом вольфрама (VI):

Реакция оказалась настолько важной в области практической препаративной химии, что исследовательская группа Роберта Груббса, разработавшая новый класс катализаторов (алкилиденные комплексы рутения) метатезиса олефинов, получила в 2005 году Нобелевскую премию в области химии[40]. Справедливости ради, стоит отметить, что эту премию также получили француз Ив Шовен в 1971 году, предложивший карбеновую теорию механизма реакции метатезиса[41], и американец Ричард Шрок, создавший в 1990 году первый металлоорганический катализатор метатезиса алкенов[42].

В 2008 году польские химики продемонстрировали реакцию метатезиса в водном растворе с использованием коммерчески доступного рутениевого катализатора[43].

Технологические аспекты метатезиса алкенов рассмотрены в статье: Метатезис олефинов: современный путь к полипропилену

## 8. Идентификация алкенов

### 8.1. Химические методы идентификации алкенов

Часто для идентификации алкенов используют реакцию Вагнера: обесцвечивание раствора перманганата калия в слабощелочной среде (окисление алкенов до гликолей). Другой вариант — обесцвечивание раствора брома в четыреххлористом углероде при отсутствии выделения бромоводорода (реакция присоединения)[44].

Эти химические методы являются очень общими, не селективными и не могут гарантированно определить алкены. Для подтверждения наличия двойной связи в соединении используют методы спектроскопии.

## 8.2. Масс-спектрометрические методы анализа алкенов

Масс-спектры алкенов по сравнению с алканами содержат более интенсивные  $M^+$  пики[45]  
Существует эффективный экспресс-метод масс-спектрометрического исследования строения алкенов, заключающийся в изучении масс-спектров соответствующих алканов, образующихся при проведении газофазного гидрирования алкенов в токе водорода (кат. Pt, Pd) в микрореакторе, расположенном между газовым хроматографом и масс-спектрометром[46].

### 8.3. УФ-спектроскопические методы анализа алкенов

Алкены с изолированными двойными связями имеют интенсивную ( $\epsilon$  от 6500 до 12000) широкую полосу поглощения, обусловленную переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$ , в области 165—200 нм. Наличие алкильных заместителей смещает эту полосу в длинноволновую область[47].

### 8.4. ИК-спектроскопические методы анализа алкенов

ИК-спектры алкенов имеют представленные в таблице характеристические полосы, вызванные валентными колебаниями связи C=C и C-H[48]:

Типы колебаний и групп	Диапазон, см <sup>-1</sup>	Примечание
Валентные колебания связей C-H		
$R_2C=CH_2$	3095-3075	Могут наблюдаться мультиплеты
$R_2C=CHR$	3045-3010	Дифференциация <i>цис</i> - и <i>транс</i> - изомеров невозможна
Деформационные колебания связей C-H		
$RCH=CH_2$	990, 910	
$R,RC=CH_2$	около 890	
$R,RC=CHR$	840-790	
<i>транс</i> - $RCH=CHR$	около 950	
<i>цис</i> - $RCH=CH$ $R$	730-665	
Валентные колебания связей C=C		
<i>транс</i> - $RCH=CHR$	около 1675	
<i>цис</i> - $RCH=CH$ $R$	около 1660	Полосы умеренной и высокой интенсивности, пригодные для идентификации ациклических и ненатяженных систем
$RCH=CR_1R_2$	около 1670	
$R_2C=CH_2$	около 1650	
$RCH=CH_2$	около 1640	
$C=C-C=C$	1645-1600	Положение полосы, более интенсивной чем у алкенов,

$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	1660-1580	зависит от геометрии сопряженной системы
$\text{C}=\text{C}-(\text{C}=\text{C})_n$	1650-1580	Полосы имеют мультиплетную структуру, а при больших $n$ сливаются в одну широкую полосу
$\text{ArC}=\text{C}$	около 1630	Положение полосы зависит от положения и природы заместителей

## 8.5. ЯМР-спектроскопические методы анализа алкенов

ЯМР-спектроскопические методы анализа алкенов позволяют идентифицировать сигналы атомов водорода алкенов, тем самым получив важную информацию о структуре углеводородов. Эти сигналы лежат в диапазоне 4-8 м.д. Существует эмпирическая зависимость, позволяющая достаточно точно вычислить сдвиги протонов алкенов[49]:

$$\delta_{\text{C=C-H}} = 5,25 + Z_{\text{Гем}} + Z_{\text{Цис}} + Z_{\text{Транс}}$$

где  $Z$ -аддитивные параметры экранирования соответствующих заместителей.

Значения  $Z$  для отдельных заместителей представлены в таблице[49]:

Заместитель	$Z_{\text{Гем}}$	$Z_{\text{Цис}}$	$Z_{\text{Транс}}$
H	0,00	0,00	0,00
Аклил	0,45	-0,22	-0,28
Аклил (цикл.)*	0,69	-0,25	-0,28
CH <sub>2</sub> Ar	1,05	-0,29	-0,32
CH <sub>2</sub> X (X:F, Cl, Br)	0,70	0,11	-0,04
CH <sub>2</sub> OH	0,64	-0,01	-0,02
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0,58	-0,10	-0,08
C=C (изолир.)	1,00	-0,09	-0,23
C=C (сопряж.)	1,24	0,02	-0,05
Ar	1,38	0,36	-0,07
Cl	1,08	0,18	0,13
Br	1,07	0,45	0,55
OR	1,22	-1,07	-1,21
OC(O)R	2,11	-0,35	-0,64
CHO	1,02	0,95	1,17
COOH	0,97	1,41	0,71
COOR	0,80	1,18	0,55

\* — Двойная связь и алкил входят в цикл

## 9. Применение алкенов

Алкены являются важнейшим химическим сырьем.

### 9.1. Промышленное использование этилена

Этилен используется для производства целого ряда химических соединений: винилхлорида, стирола, этиленгликоля, этиленоксида, этаноламинов, этанола, диоксана, дихлорэтана, уксусного альдегида и уксусной кислоты[15]. Полимеризацией этилена и его прямых производных получают полиэтилен, поливинилацетат, поливинилхлорид, каучуки и смазочные масла.

Мировое производство этилена составляет порядка **100 млн тонн в год** [50] (по данным на 2005 год: 107 млн тонн[51]).

## 9.2. Промышленное использование пропилена

Пропилен в промышленности применяется, в основном, для синтеза полипропилена (62 % процента всего выпускаемого объема[52]). Также из него получают кумол, окись пропилена, акрилонитрил, изопропанол, глицерин, масляный альдегид[15].

В настоящее время мировые мощности по выпуску пропилена составляют около **70 млн тонн** в год[52]. По прогнозам специалистов, потребность в пропилене в ближайшем будущем будет существенно превышать объемы его производства, причем, ожидается, что к 2010 году объем его мирового выпуска достигнет **90 млн тонн**[53].

### **9.3. Промышленное использование прочих алкенов**

Бутилены применяют для производства бутадиена, изопрена, полиизобутилена, бутилкаучука, метилэтилкетона и пр[54].

Изобутилен — сырье для получения бутилкаучука, изопрена, трет-бутанола; используется для алкилирования фенолов при синтезе ПАВ. Его сополимеры с бутенами применяют как присадки к маслам и герметики.

Высшие алкены C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub> применяют при синтезе ПАВ, а также для получения высших спиртов.

## 10. Дополнительные внешние источники

### 11.1. Общие лекции по химии алкенов

1. Иллюстративные материалы лекций по органической химии профессора Ненайденко В. Г., лекция № 7 (Алкены. Строение, получение, реакционная способность.)
2. Иллюстративные материалы лекций по органической химии профессора Ненайденко В. Г., лекция № 8 (Алкены. Реакционная способность.)
3. Иллюстративные материалы лекций по органической химии профессора Ненайденко В. Г., лекция № 9 (Алкены. Реакционная способность.)
4. Курц А. Л., Ливанцов М. В., Ливанцова Л. И. Алкены (Часть I). Химический факультет МГУ, 1998 год.
5. Курц А. Л., Ливанцов М. В., Ливанцова Л. И. Алкены (Часть II). Химический факультет МГУ, 1999 год.
6. Углеводороды: Текст лекций по органической химии /под. ред. В. Ф. Травеня. — РХТУ, 2000 год (*djvu*-формат).

### 11.1.2. Учебная литература

1. *Нейланд О. Я.* Глава II. Алкены // Органическая химия: Учеб. для хим. вузов. — М.: «Высшая школа», 1990. — С. 102—130. — ISBN 5-06-001471-1
2. *Робертс Дж., Касерио М.* Глава 6. Алкены. Структура, спектры и стереоизомерия. Глава 7. Алкены. Реакции двойных углерод-углеродных связей // Основы органической химии / Под редакцией академика Несмеянова А.Н.. — 2-е, дополненное. — М.: Мир, 1978. — Т. 1. — С. 171—235.
3. *Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П.* Органическая химия. В 4 частях. — 3-е издание. — М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2007. — Т. 1. — 568 с. — ISBN 978-5-94774-613-6
4. *Травень В. Ф.* Глава 5. Алкены // Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 т / В. Ф. Травень. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — Т. 1. — С. 237—305. — ISBN 5-94628-171-2

### 11.2.3. Механизмы реакций с участием алкенов

1. *Марч Дж.* Глава 15. Реакции присоединения к кратным связям углерод-углерод. Глава 16. Реакции присоединения к кратным связям углерод-гетероатом. // Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4-х томах / Пер. с англ., под редакцией И. П. Белецкой. — М.: Мир, 1988. — Т. 3. — С. 132—430.
2. *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии / Пер. с англ., под редакцией В. Ф. Травеня. — 4-е изд. — М.: Химия, 1991. — 448 с. — ISBN 5-7245-0191-0

### 11.3.4. Использование алкенов в промышленности

1. Этиленовое производство в СНГ: реакторы и катализаторы
2. Полиолефины: новые технологии и рынок

## Примечания

1. ↑ <sup>1 2 3 4 5</sup> *Травень В.Ф.* Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 т / В.Ф.Травень. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — Т. 1. — 727 с. — ISBN 5-94628-171-2
2. ↑ <sup>1 2 3</sup> *Мазалов Л.Н.* Электронно-структурные факторы в экстракции - [jsc.che.nsk.su/jsc\\_rus/2003-t44/n1/Mazalov1.htm](http://jsc.che.nsk.su/jsc_rus/2003-t44/n1/Mazalov1.htm). *Журнал структурной химии*. ИНХ СО РАН (2002-10-17).
3. Случайные открытия. Этилен - [home.uic.tula.ru/~zanchem/ufackt/sluch/sl2.htm](http://home.uic.tula.ru/~zanchem/ufackt/sluch/sl2.htm). *Занимательная химия*.
4. Открытие этилена - [files.school-collection.edu.ru/dlrstore/53bd0cec-afd6-4062-9f91-f8c44f770dc7/006.pdf](http://files.school-collection.edu.ru/dlrstore/53bd0cec-afd6-4062-9f91-f8c44f770dc7/006.pdf) (pdf). *Открытия в органической химии и биохимии*. Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов.
5. ↑ <sup>1 2</sup> *Менишуткин Н.* Очеркъ развитія химическихъ возрѣній. — С-Петербургъ: Тип. В.Демакова, 1888. — С. 252-264.
6. *Фигуровский Н.А.* История химии: Учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. — М.: Просвещение, 1979. — С. 102.
7. *Соловьев Ю. И.* История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. — 2-е изд., перераб. — М.: Просвещение, 1983. — С. 208.
8. В природе существует большое количество соединений с двойными связями, например терпены или каротиноиды, однако их относят к отдельным классам соединений и в настоящей статье они не рассматриваются.
9. ↑ <sup>1 2</sup> Вредные вещества. Непредельные углеводороды этиленового ряда (алкены) - [chemanalytica.com/book/novyuy\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologa/11\\_radioaktivnye\\_veshchestva\\_vrednye\\_veshchestva\\_gigienicheskie\\_normativy/5171](http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/11_radioaktivnye_veshchestva_vrednye_veshchestva_gigienicheskie_normativy/5171). *Новый справочник химика и технолога*. Chemanalytica.com.
10. Непредельные, или ненасыщенные, углеводороды ряда этилена (алкены) - [chemistry.narod.ru/razdeli/Organic/alkens.htm](http://chemistry.narod.ru/razdeli/Organic/alkens.htm). *Органическая химия*. Chemistry.narod.ru.
11. Олефины // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. — М.: «Советская энциклопедия», 1988. — Т. 3. — С. 737-740.
12. Дегидрирование алканов (раздел 2.5.3.) - [www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/u253.htm](http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/u253.htm). *Интерактивный мультимедиа учебник "Органическая химия"*. Самарский ГУ, Кафедра органической, биорганической и медицинской химии.
13. Алкены и алкадиены из алканов - [chemistry.narod.ru/razdeli/neftechemistry/21.htm](http://chemistry.narod.ru/razdeli/neftechemistry/21.htm). *Нефтехимия*. Chemistry.narod.ru.
14. Катализаторы дегидрирования // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. — М.: «Советская энциклопедия», 1988. — Т. 2. — С. 670-671.
15. ↑ <sup>1 2 3 4 5</sup> *Нейланд О. Я.* Органическая химия: Учеб. для хим. вузов. — М.: «Высшая школа», 1990. — 750 с. — ISBN 5-06-001471-1
16. *Матьё Ж., Панико Р., Вейль-Рейналь Ж.* Изменение и введение функций в органическом синтезе = L'amenagement fonctionnel en synthese organique / Перевод с французского С.С. Юфита. — М.: «Мир», 1980. — С. 169.
17. ↑ <sup>1 2 3 4</sup> *Ли Дж.* Именные реакции. Механизмы органических реакций = Name reactions / Пер. с англ. В.М.Демьянович. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 456 с. — ISBN 5-94774-368-X
18. *Керри Ф, Сандберг Р.* Книга первая. Структура и механизмы // Углубленный курс

- органической химии / Пер. с англ., под редакцией проф. В.М.Потапова. — М.: Химия, 1981. — С. 54-59.
19. Хорнера реакция // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. — М.: «Советская энциклопедия», 1988. — Т. 5. — С. 606-607.
  20. ↑<sup>1 2 3 4 5 6</sup> Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4-х томах = Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure / Пер. с англ., под редакцией И.П.Белецкой. — М.: Мир, 1988. — Т. 3. — 459 с.
  21. Реакция Чугаева - [www.chem.isu.ru/leos/base/name/name05.html](http://www.chem.isu.ru/leos/base/name/name05.html). *Именные органические реакции*. Иркутский государственный университет. Химический факультет.
  22. Аммониевые соединения // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. — М.: «Советская энциклопедия», 1988. — Т. 1. — С. 278-280.
  23. ↑<sup>1 2 3</sup> Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4-х томах = Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure / Пер. с англ., под редакцией И.П.Белецкой. — М.: Мир, 1988. — Т. 4. — С. 49-53.
  24. Реакция Бурда - [www.chem.isu.ru/leos/base/name/name04.html](http://www.chem.isu.ru/leos/base/name/name04.html). *Именные органические реакции*. Иркутский государственный университет. Химический факультет.
  25. Бэмфорда-Стивенса реакция // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. — М.: «Советская энциклопедия», 1988. — Т. 1. — С. 658.
  26. Дядченко В.П., Андреев А.Н., Белоглазкина Е.К., Бруслова Г.П. Использование защитных групп в синтезе - [www.chem.msu.ru/rus/teaching/brusova1/part7.html](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/brusova1/part7.html). *Планирование многостадийных синтезов*. Химический факультет МГУ (2003).
  27. Перкина реакция // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. — М.: «Советская энциклопедия», 1988. — Т. 3. — С. 965-966.
  28. The Nobel Prize in Chemistry 1979 - [nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1979/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/) (англ.). *Nobel Prize in Chemistry*. The Official Web Site of the Nobel Foundation.
  29. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии = Basic principles of organic chemistry / Под редакцией академика Несмеянова А.Н.. — 2-е, дополненное. — М.: Мир, 1978. — Т. 1. — С. 227-228.
  30. Кондакова реакция // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. — М.: «Советская энциклопедия», 1988. — Т. 2. — С. 887-888.
  31. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4-х томах = Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure / Пер. с англ., под редакцией И.П.Белецкой. — М.: Мир, 1988. — Т. 2. — 504 с.
  32. Куриц А.Л., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.И. Карбены и карбеноиды (раздел 4.7.) - [www.chem.msu.ru/rus/teaching/alken2/alken2\(4\).html](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/alken2/alken2(4).html). *Алкены (часть II)*. Химический факультет МГУ.
  33. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4-х томах = Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure / Пер. с англ., под редакцией И.П.Белецкой. — М.: Мир, 1988. — Т. 1. — С. 253.
  34. ↑<sup>1 2 3</sup> Куриц А.Л., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.И. Химические свойства алкенов (раздел 4.) - [www.chem.msu.ru/rus/teaching/alken1/alken1\(4-4.3a\).html](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/alken1/alken1(4-4.3a).html). *Алкены (часть II)*. Химический факультет МГУ.
  35. Макквиллин Ф. Дж. Гомогенное гидрирование в органической химии = Homogeneous hydrogenation in organic chemistry / Пер. с англ. Н.М.Лойма. — М.: Химия, 1980. — 160 с.
  36. Воля-Циглера реакция // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. — М.: «Советская энциклопедия», 1988. — Т. 1. — С. 824-825.
  37. ↑<sup>1 2 3 4 5</sup> Хейнс А. Методы окисления органических соединений: Алканы, алкены, алкины и

- арены = Methods for the oxidation of organic compounds: Alkanes, Alkenes, Alkynes and Arenes / Перевод с англ., под редакцией И.П. Белецкой. — М.: Мир, 1988. — 400 с. — ISBN 5-03-000149-2
38. Прилежаева реакция // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. — М.: «Советская энциклопедия», 1988. — Т. 4. — С. 169.
39. ↑ <sup>1 2 3</sup> Фальбе Ю. Синтез на основе окиси углерода / Пер. с нем. — Л., 1971.
40. The Nobel Prize in Chemistry 2005 - nobelprize.org/nobel\_prizes/chemistry/laureates/2005/ (англ.). *Nobel Prize in Chemistry*. The Official Web Site of the Nobel Foundation.
41. Механизм реакции метатезиса - nauka.relis.ru/26/0512/nobel-ca.jpg# (jpg). Сайт журнала "Наука и жизнь".
42. Нобелевскую премию по химии присудили Иву Шавену, Роберту Груббсу и Ричарду Шроку - www.lenta.ru/news/2005/10/05/nobel/. *Новости*. Lenta.ru (2005-10-05).
43. Метатезис в водной среде - www.chemport.ru/datenews.php?news=855. *Новости химической науки*. Портал Chemport.ru (2008-02-09).
44. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кёртин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений - www.ximicat.com/ebook.php?file=shrainer\_ana.djvu&page=70. Химический каталог.
45. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. — Химия. — М., 1986. — С. 31.
46. Микая А.И., Сметанин В.И., Заикин В.Г. // *Серия химическая* : Сб. — Известия АН СССР, 1982. — С. 2214.
47. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высшая школа, 1971. — С. 66-67.
48. Браун Д., Флорд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ = Organic Spectroscopy / Пер. с англ. А. А. Кирюшкина. — М.: Мир, 1992. — С. 50. — ISBN 5-03-002111-6
49. ↑ <sup>1 2</sup> Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии / Под ред. Ершова Б.А.. — 2-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1983. — С. 157-158.
50. Прогноз рынка этилена - www.rusimpex.ru/Content/Economics/Conjuncture/00\_20005.htm. *Конъюнктура. Товары и рынки*. Российский Центр внешней торговли.
51. Этилен, этен - www.niikm.ru/articles/element\_articles/ethylene/. *Статьи о газах*. Компания "НИИ КМ".
52. ↑ <sup>1 2</sup> Мировой рынок пропилена - www.ssa.ru/articles/entry/6144FC4B5. Ssa.ru.
53. Метатезис олефинов: современный путь к полипропилену - www.newchemistry.ru/printletter.php?n\_id=103. Аналитический портал химической промышленности: Новые химические технологии.
54. Бутены // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. — М.: «Советская энциклопедия», 1988. — Т. 1. — С. 638-640.

</ht