

О.В. Шухто, Д.Б. Березин, С.А. Сырбу

Базовый курс органической химии

Учебное пособие

ИВАНОВО

2011

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

О.В. Шухто, Д.Б. Березин, С.А. Сырбу

Базовый курс органической химии

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям «Химическая технология» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Иваново 2011

УДК 547.542.95

Шухто, О.В. Базовый курс органической химии: учеб. пособие / О.В. Шухто, Д.Б. Березин, С.А. Сырбу; Иван. гос. хим.-техол. ун-т. – Иваново, 2011. – 170 с. – ISBN 978-5-9616-0414-6

Учебное пособие содержит основные теоретические положения курса лекций по дисциплине «Органическая химия и основы биохимии», контрольное задание и рекомендации по его выполнению.

Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям «Химическая технология» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Печатается по решению редакционно – издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук М. Е. Ключева (Ивановская государственная медицинская академия); доктор химических наук Е. Р. Кофанов (Ярославский государственный технический университет)

ISBN 978-5-9616-0414-6

© Шухто О.В., Березин Д.Б., Сырбу С.А., 2011

© Ивановский государственный

химико-технологический университет, 2011

ЧАСТЬ I. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРЕДМЕТ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия – это раздел общей химии, посвященный изучению способов синтеза, а также взаимосвязи строения и химических превращений углеводородов и их функциональных производных.

Кроме углерода и водорода (*углеводороды*) органические соединения могут содержать в своем составе *атомы-органогены*: кислород, азот и галогены, реже – фосфор, серу и другие элементы. Это *функциональные производные углеводородов*. Некоторые простейшие соединения углерода, такие как CO, CO₂, карбиды, угольная, а также циановодородная кислоты и их соли, относятся к неорганическим соединениям.

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основой современной органической химии является теория строения органических соединений, созданная на базе теории химического строения А.М. Бутлерова, а также квантово-химических представлений о строении атома и природе химической связи.

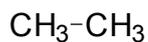
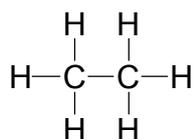
Основные положения *теории химического строения* А.М. Бутлерова:

1. Молекула любого органического вещества характеризуется единственно возможной последовательностью расположения атомов (или строением) и изображается на плоскости *структурной формулой*.
2. Изменение последовательности связывания атомов в молекуле или их положения в пространстве приводит к *изомерии* – появлению соединений с одинаковым составом, но разным строением и физико-химическими свойствами.
3. Все атомы в молекуле оказывают влияние друг на друга, изменяя свойства друг друга вне зависимости от их местоположения.
4. По строению вещества можно установить его физико-химические свойства; и, напротив, химические и физические свойства могут дать информацию о структуре соединения.

Современная теория строения позволяет предсказывать химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения. И наоборот, свойства органических соединений, будучи известными, могут дать информацию о строении молекулы.

Формулы строения

Структурная формула показывает порядок соединения атомов в молекуле, то есть ее химическое строение.



полная структурная формула

сокращенная структурная формула

брутто-формула

Связь между водородом и другими атомами не указывается (такие формулы называются сокращенными структурными).

Связь между водородом и другими атомами не указывается (такие формулы называются сокращенными структурными).

Связь между водородом и другими атомами не указывается (такие формулы называются сокращенными структурными).

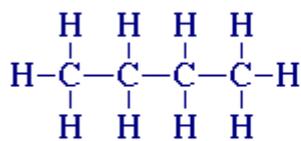
В отличие от молекулярных (*брутто*) формул, которые показывают только качественный и количественный элементный состав вещества, но не отражают порядка связывания атомов, структурные формулы иллюстрируют, как именно атомы в молекуле связаны между собой. Таким образом, различие соединений обусловлено не только разным качественным и количественным элементным составом, но и неодинаковым химическим строением, которое можно отразить структурными формулами.

Понятие об изомерии

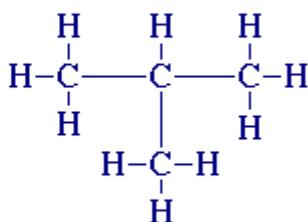
Изомеры – это химические соединения, имеющие одинаковый атомный и изотопный состав, то есть одну брутто-формулу, одну и ту же молекулярную массу, но отличающиеся друг от друга структурной формулой и свойствами.

Например, при содержании в молекуле 4-х атомов углерода и 10-ти атомов водорода возможно существование 2-х изомерных соединений.

Изомеры состава C₄H₁₀

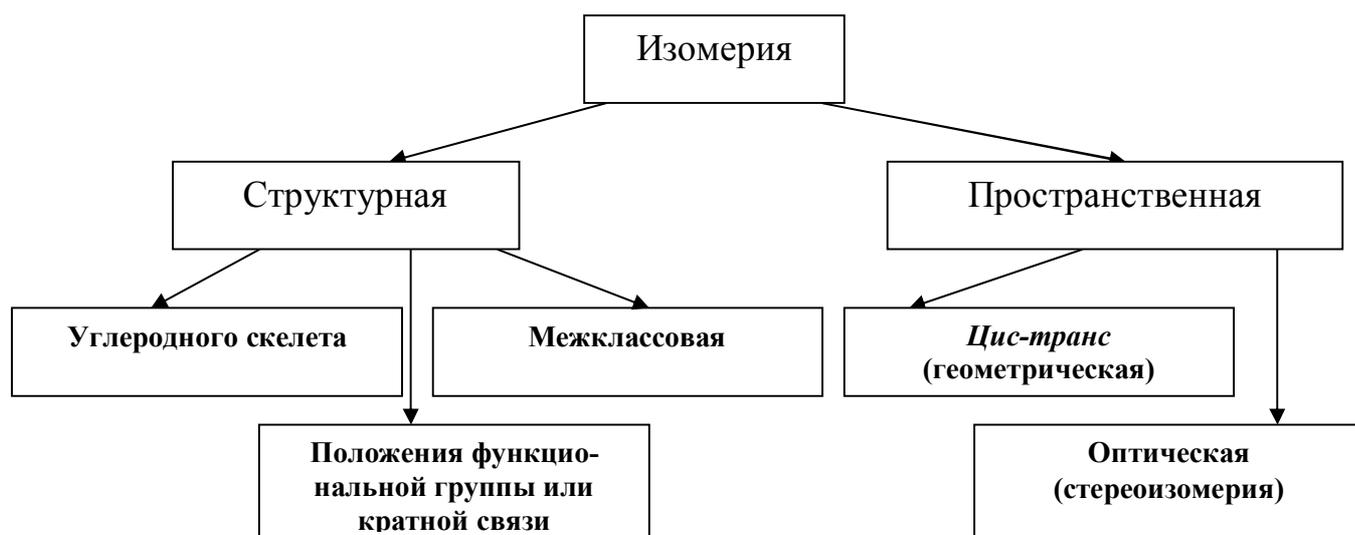


н-бутан
(*t*_{кип.} -0,5⁰С)



изобутан
(*t*_{кип.} -11,4⁰С)

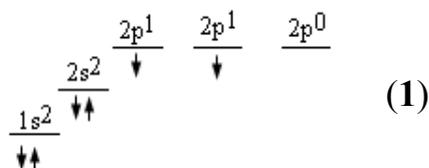
В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают структурную и пространственную изомерию.



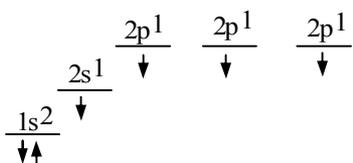
АТОМ УГЛЕРОДА

Атомы углерода способны:

- 1) подвергаться *катенации*, то есть соединяться друг с другом в цепи различного строения: открытые (неразветвленные, разветвленные) и замкнутые;
- 2) образовывать не только простые (одинарные), но и кратные (двойные, тройные) связи;
- 3) преимущественно образовывать слабополярные ковалентные связи с водородом и атомами-органогенами.



Атом углерода ⁶C, A_r = 12,01 имеет электронную конфигурацию 1s² 2s² 2p² в *основном состоянии* (1). Один электрон с 2s орбитали может пере-



(2)

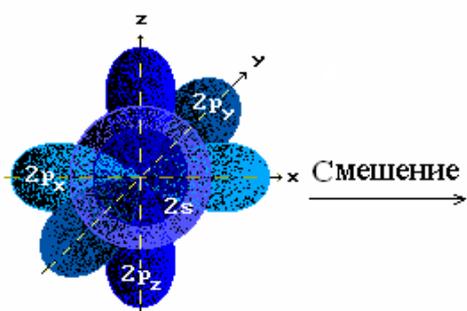
ходить на $2p$ орбиталь, образуя состояние с электронной конфигурацией (2). Такое состояние атома углерода называется *возбужденным*. Таким

образом, *углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен*, то есть образует 4 химические связи с другими атомами: одну за счет $2s$ -электрона и три – за счет $2p$ -электронов.

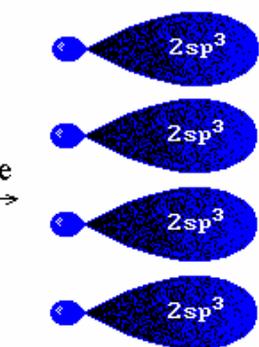
В этом случае связи С-Н и С-С в углеводородах должны были бы различаться. Однако многочисленными исследованиями подтверждено, что четыре связи, образованные С-атомом с другими однотипными атомами, одинаковы по длине (энергии) и пространственному расположению. Объяснить этот факт можно разными способами, одним из которых является теория гибридизации.

Теория гибридизации

Гибридизация – это взаимодействие неэквивалентных электронов, происходящее в процессе образования химических σ -связей, в результате которого изменяется энергия и симметрия (форма) исходных атомных орбиталей (АО), а также направления электронных облаков (химических связей), происходит вы-



"Чистые" $2s$ и $2p$ -АО



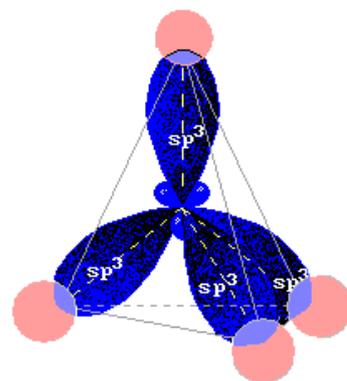
Гибридные $2sp^3$ -АО

равнивание АО по форме (энергии), а также возрастает степень перекрывания взаимодействующих орбиталей.

Так, например, s -орбиталь атома углерода в

возбужденном состоянии, имеющая шарообразную форму, и три p -орбитали гантелевидного строения, каждая из которых заполнена одним электроном, при образовании химических связей могут усредняться по энергии и приобретать форму вытянутой гантели.

При этом четыре гибридные орбитали образуют в



пространстве тетраэдр, располагаясь под углом $109^{\circ}28'$ в наибольшем удалении друг от друга (sp^3 -гибридизация). Таким образом, атом углерода в sp^3 -гибридном состоянии может образовывать четыре σ -связи С-Н и (или) С-С.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

При образовании молекулы из атомов происходит обобществление электронов в поле пар ядер. Поскольку электрон – вероятностная частица, можно говорить не о его конкретном расположении в поле двух или нескольких ядер, а о наибольшей вероятности нахождения в той или иной точке пространства. Область пространства, где наиболее вероятно местонахождение электрона, называют *электронным облаком*, или *орбиталью*.

Атомная орбиталь (АО) – это волновая функция, которая описывает движение электрона в поле ядра атома и обозначается буквами φ_1 , φ_2 и т.д.

Молекулярная орбиталь (МО) – это волновая функция, которая описывает движение электрона в поле двух или нескольких ядер и окружающих их электронов (обозначается буквой ψ).

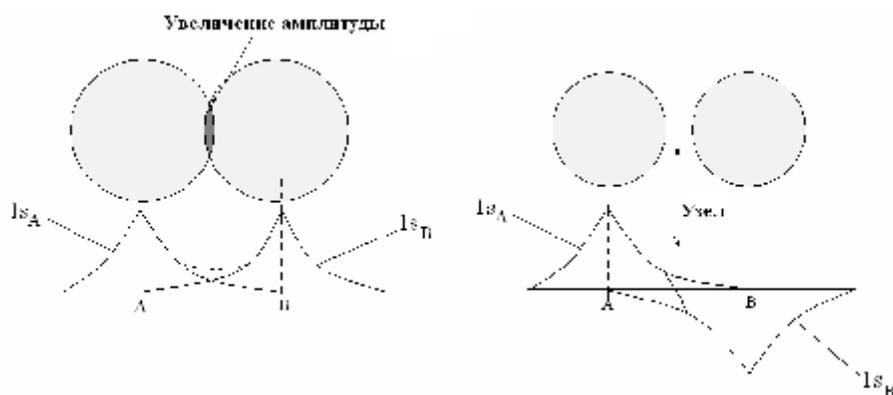
При образовании связей атомные орбитали (s -, p -, d -, f -) теряют свою форму (энергию) и превращаются в молекулярные орбитали, имеющие ряд характерных особенностей.

Общее распределение электрона на МО в ходе образования молекулы из двух атомов А и В может быть описано волновой функцией ψ (1):

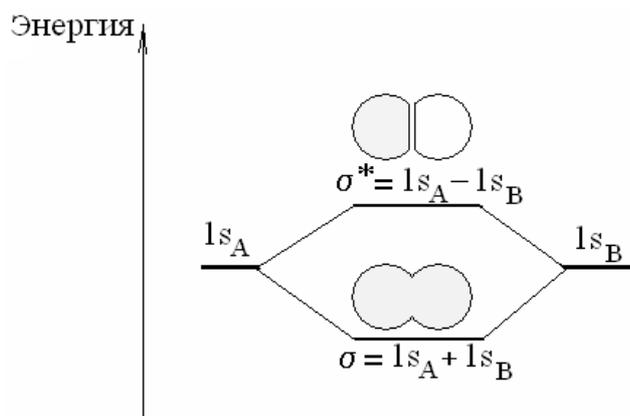
$$\psi = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B \quad (1)$$

формула, где C_A и C_B – коэффициенты, означающие вклад каждой атомной орбитали в молекулярную орбиталь. Такое приближение представляет собой *линейную комбинацию атомных орбиталей (метод ЛКАО)*.

При образовании химической связи перекрывание атомных орбиталей может происходить в фазе ($\varphi_A + \varphi_B$), либо в противофазе ($\varphi_A - \varphi_B$).



В первом случае образуется *связывающая* молекулярная орбиталь ψ^{CB} , во втором случае – *разрыхляющая* (антисвязывающая) ψ^* . Молекулярная орбиталь называется связывающей, если заселение ее электронами приводит к понижению общей энергии молекулы. Электрон, занимающий разрыхляющую ($\psi_A - \psi_B$) орбиталь, стремится разрушить химическую связь, понижая ее порядок ($n = \text{число пар электронов на } \psi^{CB} \text{ МО} - \text{число пар электронов на } \psi^* \text{ МО}) и повышая общую энергию молекулы.$

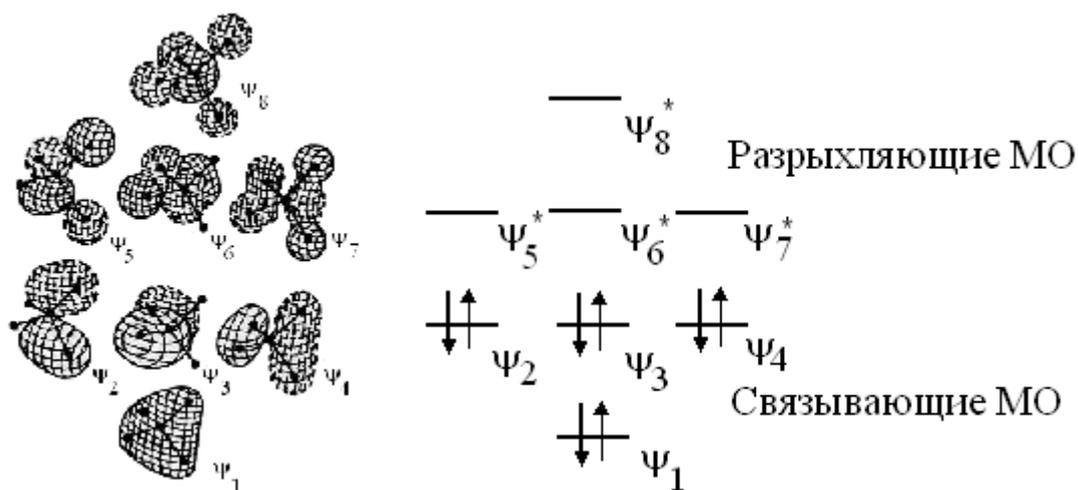


Из двух атомных орбиталей образуются две молекулярные – связывающая и разрыхляющая. При комбинации атомных орбиталей в противофазе возникает *узловая плоскость* ψ^* МО, означающая отсутствие перекрытия атомных орбиталей.

Согласно классической теории химической связи электроны двух атомов в молекуле, перекрывающиеся с образованием единого электронного облака (ковалентной связи), принадлежат только двум этим атомам. Однако в последнее время, с развитием квантово-механических представлений о природе молекул, становится очень важным тот факт, что электронные орбитали в молекулах не локализованы у отдельных атомов или связей, а охватывают все ядра в этой молекуле или значительную их часть.

В связи с этим строение многих органических молекул может быть показано не исходя из классических представлений о гибридном состоянии атома углерода, а с использованием понятия так называемых *канонических орбиталей*, для которых характерна высокая степень делокализации (распределения).

Применив метод молекулярных орбиталей к молекуле первого углеводорода – метана, имеющего брутто-формулу CH_4 , получим, что в ней четыре связывающих и четыре разрыхляющих орбитали. Нижняя орбиталь ψ_1 , охватывает все 5 атомов в молекуле метана. Выше нее располагаются три вырожденные заполненные орбитали ψ_2, ψ_3, ψ_4 . Каждая из этих орбиталей имеет по одной узловой плоскости, проходящей через атом углерода (область связывания уменьшается). Еще выше по энергии располагаются три вырожденные разрыхляющие МО метана ψ_5, ψ_6, ψ_7 . Число узловых поверхностей для этих орбиталей еще больше. Орбиталь ψ_8 имеет узлы между всеми С-Н парами атомов в молекуле метана. Из эскиза этой орбитали следует тетраэдрическое строение метана, так как узловые поверхности ориентированы перпендикулярно направлениям к углам тетраэдра.



При сравнении модели метана, построенной при помощи канонических орбиталей и полученной с использованием классического метода, основанного на теории гибридизации, становится ясно, что *теория гибридизованных орбиталей* предсказывает пространственное строение углеводородов. Ею удобно пользоваться при определении направления связей в пространстве и геометрии молекулы в целом. Вместе с тем, *канонические орбитали* лучше описывают электронную структуру молекулы. Представление метана с их помощью позволило предсказать наличие у него двух потенциалов ионизации: поскольку восемь электронов молекулы расположены на двух разных энергетических уровнях, то потенциал 13 эВ соответствует отрыву электрона с ψ_2, ψ_3, ψ_4 , а потенциал 23 эВ – с орбитали ψ_1 . При использовании традиционных представлений о

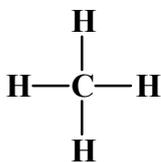
гибридизации возможен был бы только один потенциал ионизации в молекуле метана, так как все связи С-Н должны быть при этом равноценны.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ

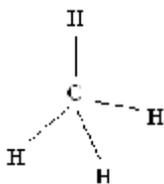
Алканы – насыщенные алифатические углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) σ -связью, а химическое сродство атома углерода предельно насыщено.

σ -Связь – ковалентная связь, образующаяся вдоль линии, соединяющей ядра атомов.

Связи, образованные sp^3 -гибридными орбиталями атома углерода и s -орбиталями атома водорода в метане, расположены под углом $109^\circ 28'$. Длина связи С-Н в метане 0,109 нм, длина простой одинарной связи С-С в алканах 0,154 нм, ее энергия 344 кДж/моль. Энергия связи С-Н в алканах несколько различается в зависимости от того, с углеродным атомом какого типа (*первичный, вторичный, третичный*) связан водород.



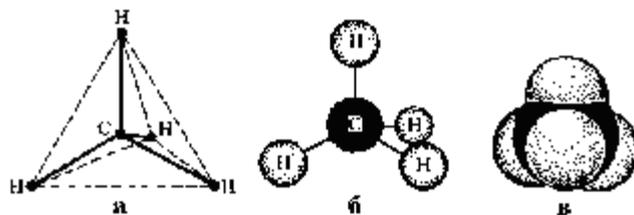
Формула Бутлерова
(плоская проекция)



Формула Вант-Гоффа
(пространственная)

Строение любого органического соединения может быть представлено либо в виде пространственного изображения (*формула Вант-Гоффа*), либо в виде плоских проекций (*формула Бутлерова*).

Пространственное расположение атомов углерода и водорода в молекуле метана можно показать с помощью тетраэдрических и шаростержневых моделей. Для этого наиболее удобны объемные модели Бриглеба, которые более наглядно отражают относительные размеры атомов.



Модели пространственного строения метана:
a - тетраэдрическая; *b* - шаростержневая;
в - по Бриглебу

Если в структурной формуле метана один из атомов водорода заместить на атом углерода, связанный с тремя атомами Н, то получим следующий член

гомологического ряда алканов – этан. Повторяя это действие несколько раз, можно записать формулы и других насыщенных углеводородов, отличающихся

CH_4	<i>метан</i>	C_5H_{12}	<i>пентан</i>	C_9H_{20}	<i>нонан</i>
C_2H_6	<i>этан</i>	C_6H_{14}	<i>гексан</i>	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	<i>декан</i>
C_3H_8	<i>пропан</i>	C_7H_{16}	<i>гептан</i>	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	<i>ундекан</i>
C_4H_{10}	<i>бутан</i>	C_8H_{18}	<i>октан</i>	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	<i>додекан</i>

друг от друга числом углеродных атомов. В результате образуется ряд соединений, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на одну группу $-\text{CH}_2-$ (*гомологическая разность*). Такой ряд называется *гомологическим рядом*, а его отдельные члены — *гомологами*. Они обладают близкими химическими свойствами и закономерным изменением физических свойств в ряду. Брутто-формула гомологического ряда алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Углеродная цепь в алканах может иметь не только нормальное (линейное), но также разветвленное или циклическое (*циклоалканы*) строение.

НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

Для написания названия предельных углеводородов применяют в основном *систематическую* и *рациональную* номенклатуры.

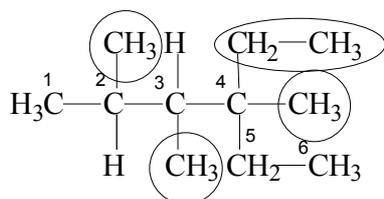
1. Систематическая номенклатура {номенклатура IUPAC}

Первая попытка создания такой номенклатуры была предпринята в Женеве в 1889 г., а начиная с 1930 г. Международный союз по общей и прикладной химии (*ИЮПАК*) совершенствовал и развивал систематическую номенклатуру органических соединений.

Названия первых четырех членов гомологического ряда алканов тривиальные: метан, этан, пропан, бутан. Начиная с пятого, названия образованы от греческих числительных с добавлением суффикса *-ан* (этим подчеркивается сходство всех предельных углеводородов с родоначальником гомологического ряда — метаном). Названия по систематической номенклатуре составляют следующим образом:

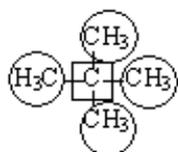
- В формуле молекулы алкана выбирают главную (самую протяженную) углеродную цепь.
- Затем эту цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположен *заместитель* (радикал) – атом или группа атомов, в нее не входящих. Если заместителей несколько, то поступают так, чтобы сумма цифр, указывающих их положение в цепи, была наименьшей. Заместители перечисляют либо по алфавиту, либо в соответствии с увеличением их массы.
- Углеводород называют в таком порядке: перечисляют заместители с указанием места их расположения (цифрами) в главной углеродной цепи, а в конце добавляют корень, соответствующий названию главной (самой длинной) цепи

Если в главной цепи содержится несколько одинаковых заместителей, то их количество обозначают греческим числительным, которое ставят перед названием этих заместителей. Приставки *ди-*, *три-*, *тетра-* и т.д. не влияют на алфавитное расположение заместителей в названии.

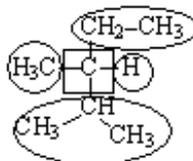


2,3,4-триметил-4-этилгексан,
но не *3,4,5-триметил-3-этилгексан*

2. По *рациональной номенклатуре* алканы рассматривают как производные простейшего углеводорода — метана, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены на алкильные заместители. Эти заместители называют в порядке старшинства (от менее сложных к более сложным). Если заместители одинаковые, то указывают их количество. В основе названия лежит слово "метан".



тетраметилметан
(2,2-диметилпропан)



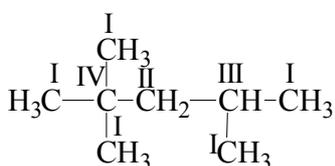
метилэтилизопропилметан
(2,3-диметилпентан)

Свою номенклатуру имеют и углеводородные заместители (радикалы). Одновалентные заместители в алканах называют *алкилами* и обозначают буквой R или Alk. Их общая формула C_nH_{2n+1} .

Название	Формула заместителя	Название	Формула заместителя
Метил	$\text{CH}_3\text{—}$	Этил	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$
Метилен	$\text{CH}_2\text{=}$	Этилиден	$\text{CH}_3\text{—CH=}$
Метин	$\text{HC}\equiv$	Этилидин	$\text{CH}_3\text{—C}\equiv$
<i>n</i> -Пропил	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	<i>изо</i> -Бутил (первичный <i>изо</i> -бутил)	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3$ CH_3
Пропили- ден	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=}$	<i>втор</i> -Бутил	$\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3$ CH_3
<i>изо</i> -Пропил	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—}$	<i>трет</i> -Бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<i>n</i> -Бутил	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	<i>n</i> -Пентил	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$

Названия заместителей составляют из названий соответствующих углеводородов заменой суффикса *-ан* на суффикс *-ил* (метан — метил, этан — этил, пропан — пропил и т.д.). Двухвалентные заместители называют, заменяя суффикс *-ан* на *-илиден* (исключение — заместитель метилен $\text{-CH}_2\text{-}$). Трехвалентные заместители имеют суффикс *-илидин* (исключение — метин $\text{CH}\equiv$). В приведенных названиях заместителей используют обозначения: *n*- — нормальный, неразветвленный, *изо*- — разветвленный, изомерный, *втор*- — вторичный, *трет*- — третичный.

Атомы углерода в молекулах алканов могут быть связаны между собой различным образом. Например, в 2,2,4-триметилпентане один атом углерода (обозначен как IV) связан с четырьмя соседними атомами углерода, один (обозначен как III) — с тремя атомами углерода и одним атомом водорода, один (обозначен как II) — с двумя атомами углерода и двумя атомами водорода и 5 атомов углерода (обозначены как I) связаны каждый с одним атомом углерода и тремя атомами водорода. Они называются соответственно *четвертичным*, *третичным*, *вторичным* и *первичным* атомами углерода.



В зависимости от типа углеродного атома различаются энергии связей С-Н в алканах, рассчитанные как энергии диссоциации по *гомолитическому* типу.

Тип связи	Длина связи l, нм	Энергия связи E, кДж/моль
H ₃ C-H	0,109	414
C _{перв.} -H		406
C _{втор.} -H		394
C _{трет.} -H		376

ИЗОМЕРИЯ АЛКАНОВ

Основной тип изомерии алканов – *скелетная изомерия*, связанная с изменением строения углеродной цепи молекулы.

Если молекула одного и того же органического соединения может быть представлена различным расположением атомов и групп в пространстве, то наблюдается *пространственная изомерия (стереоизомерия)*. В этом случае структурные формулы не могут дать исчерпывающей информации о строении молекулы, поэтому применяются стереохимические (пространственные), или проекционные формулы.

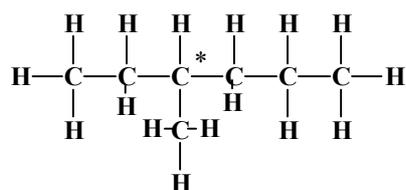
При наличии в молекуле атома углерода, связанного с четырьмя заместителями различного строения, возможен такой вид пространственной изомерии, когда два стереоизомера относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение (подобно тому, как левая рука относится к правой). Этот тип изомерии, существующий у хиральных молекул (греч. “*хира*” – рука), называют *оптической или зеркальной изомерией*.

Хиральность – это явление асимметричности структуры молекулы, при котором она имеет зеркальное изображение, несовместимое с ней самой при проведении различных операций симметрии: вращения, отражения в плоскости, инверсии вокруг центра симметрии и т.д. Алкан обладает оптической активностью, если имеет асимметрический атом углерода (*хиральный центр*):

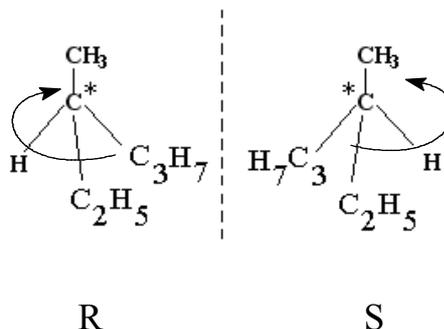


Представленные на рисунке шаростержневые модели наглядно показывают, что порядок связей в молекуле алкана в случае обоих стереоизомеров одинаков, но одна модель не может быть совмещена с другой, то есть каждый из изомеров является

индивидуальным соединением. Так, пространственное строение оптических изомеров 3-метилгексана можно представить следующим образом:

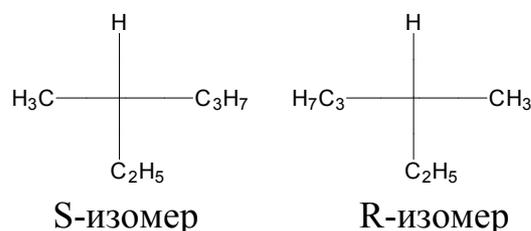


у атома С* все 4 заместителя разные

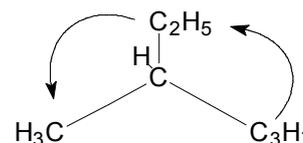


Для изображения различий в строении оптических изомеров используют более наглядные проекционные формулы Фишера.

Чтобы определить тип изомера (*правовращающий R-* или *левовращающий S-*), нужно выделить в молекуле асимметрический атом и расположить группы, связанные с ним, по убыванию старшинства. В рассматриваемом случае самым младшим заместителем является атом водорода. Глаз наблюдателя располагается вдоль связи асимметрического атома углерода с самым младшим заместителем (атомом водорода). Группа C₂H₅- при этом поднимается над плоскостью проекции.



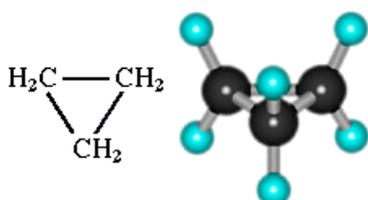
Из оставшихся трех групп выбираем самый старший заместитель (в данном случае, C₃H₇-). Вращение от него через следующий по старшинству заместитель (C₂H₅-) к самому младшему (CH₃-) проходит против часовой стрелки, то



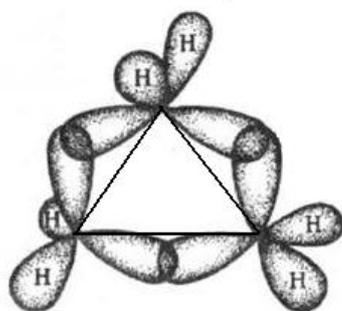
есть соединение представляет собой *S*-изомер. Если вращение от самого старшего заместителя к самому младшему наблюдатель, смотрящий вдоль связи С-Н, производит по часовой стрелке, то представлен *R*-изомер.

ЦИКЛОАЛКАНЫ

Гомологический ряд циклоалканов представляет собой группу насыщенных углеводородов, в которых углеродная цепь замкнута в цикл, содержащий три или более атомов. Брутто-формула ряда циклоалканов: C_nH_{2n} . Первый представитель гомологического ряда – циклопропан C_3H_6 .



Шаростержневая модель молекулы циклопропана



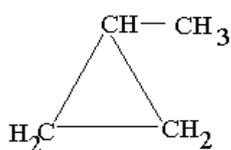
Атомы углерода в циклоалканах находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Однако первые члены гомологического ряда циклоалканов – циклопропан

и циклобутан – имеют совершенно особое электронное строение. В циклопропане и циклобутане связи С-С неустойчивы в связи с напряжением химических связей в цикле. В циклопропане три С-атома расположены в вершинах равностороннего треугольника, который образован линиями, соединяющими ядра атомов углерода. Углы между этими линиями составляют 60° , что меньше валентного угла гибридной sp^3 -связи ($109^\circ28'$). Это приводит к напряжению, называемому *угловым напряжением Байера*. Химическая связь в циклопропане не может образоваться за счет перекрывания орбиталей по линиям, соединяющим ядра С-атомов, поэтому электронные облака связывающих орбиталей отклоняются от этих линий. Такие σ -связи, которые образуются в циклопропане, иногда называют “банановыми”, то есть изогнутыми, и относят к числу напряженных химических связей.

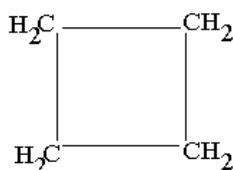
Длина простой одинарной связи С-С в циклопропане соответствует длине связи С-С в нециклических алканах и составляет 0,151 нм.

Номенклатура циклоалканов

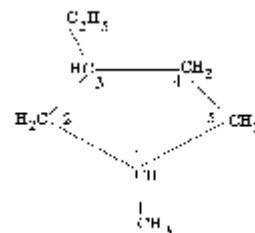
Названия простых циклоалканов по номенклатуре ИЮПАК образуются путем добавления приставки *цикло-* к названиям соответствующих алканов с тем же числом углеродных атомов. Заместители нумеруются в соответствии с их положением в цикле таким образом, чтобы сумма номеров была минимальной. Если в молекуле есть несколько сконденсированных циклических фрагментов, то систематические названия соединений этого типа образуются путем



метилциклопропан

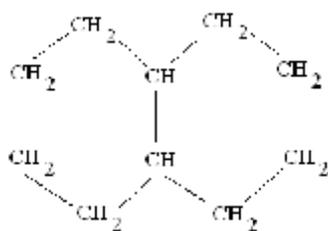


циклобутан

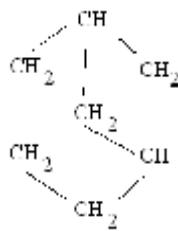


1-метил-3-этилциклопентан

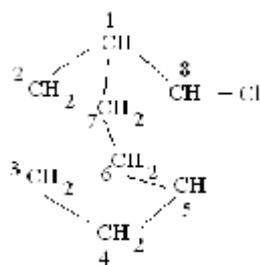
добавления приставки «*бицикло-*» к названию углеводорода с открытой цепью,



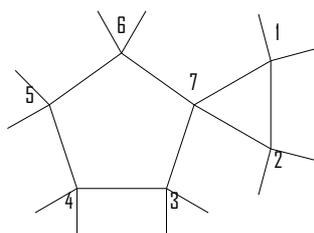
бицикло-[4,4,0]-декан
(декалин)



бицикло-[3,1,1]-гептан



8-хлорбицикло-[3,2,1]-октан



спиро[2,4]гептан

имеющего такое же число углеродных атомов, какое содержат оба цикла. Размер каждого из колец указывается числом атомов углерода в каждой из трех цепей, которые соединяют два атома, являющиеся общими. В качестве C_1 выбирается точка соединения циклов. Нумерация производится вдоль наиболее длинной цепи между точками соединения циклов от C_1 до второй точки соединения, затем продолжается

вдоль менее длинной цепи и, наконец, вдоль наиболее короткой линии.

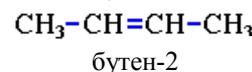
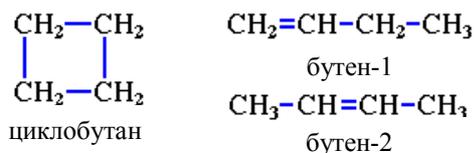
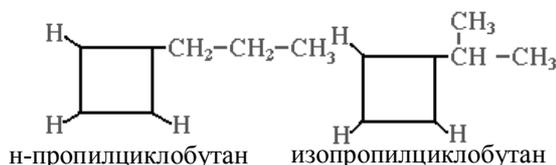
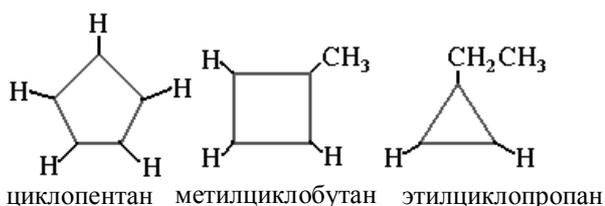
Если два цикла имеют один общий углеродный атом, такие соединения составляют класс *спироалканов*. Название спироалкана образуют из названия соответствующего алкана и цифрами в квадратных скобках указывают, сколько

углеродных атомов находится по каждую сторону от общего (узлового) углеродного атома. Нумерацию спироалканов начинают всегда с меньшего цикла, а узловой атом нумеруют последним.

Изомерия циклоалканов

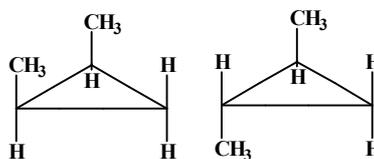
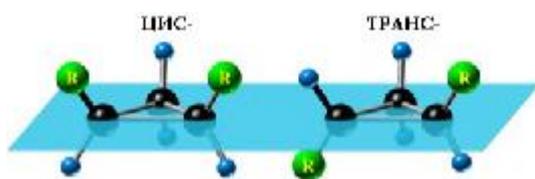
1. Структурная:

- изомерия размера цикла
- изомерия боковых цепей
- межклассовая изомерия (брутто-формуле C_nH_{2n} соответствуют гомологические ряды циклоалканов и алкенов)



2. Пространственная:

- циклоалканам, имеющим плоскость симметрии, присущ особый тип изомерии – *цис-транс-изомерия* (геометрическая, или *Z-E-изомерия*).



цис-1,2- диметил- *транс*-1,2-диметил-
циклопропан циклопропан

Как видно из рисунка, у *цис*-изомера заместители находятся по одну сторону плоскости цикла, у *транс*-изомера – по разные стороны;

- *оптическая* (зеркальная) изомерия некоторых замещенных циклов. Например, *транс*-1,2-диметилциклопропан может существовать в виде двух опти-



ческих изомеров, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение.

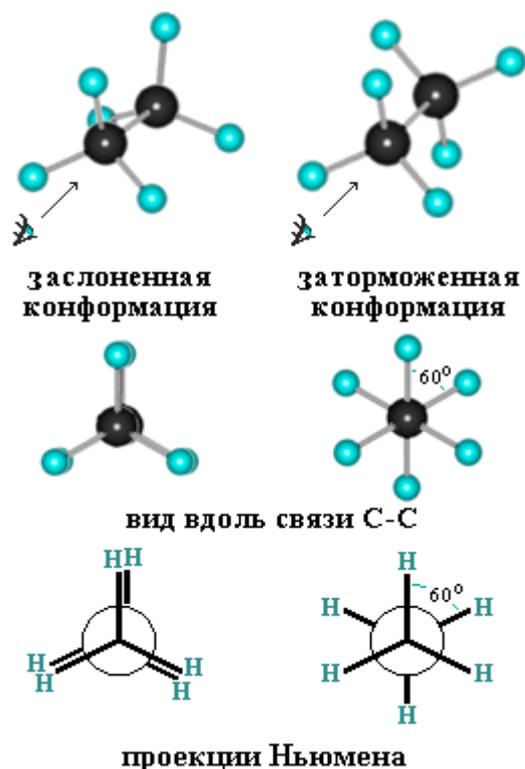
В основном для циклоалканов характерны те же физико-химические свойства, что и для алканов (за исключением свойств малых циклов C_3-C_4).

КОНФОРМАЦИИ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

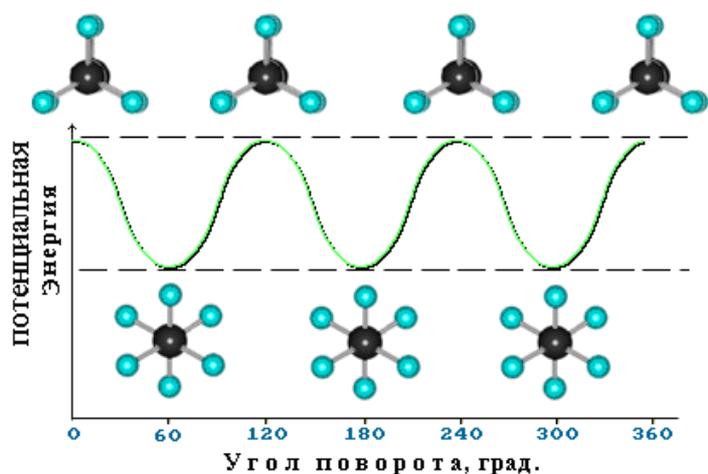
Как было показано выше, углы между связями С-С в алканах соответствуют тетраэдрическим: $109^{\circ}28'$. Вокруг связей С-С легко происходит вращение, при этом молекула существует в виде различных конформаций.

Конформации – неустойчивые динамические формы одной и той же молекулы, которые возникают в результате внутреннего вращения атомных группировок относительно друг друга и самопроизвольно взаимопревращаются. В свободном состоянии их выделить нельзя, поэтому *конформации* являются формами одной и той же молекулы, но *не изомерами* (поскольку малостабильны). Рассмотрим конформации молекулы этана, возникающие при вращении вокруг σ -связи С-С.

Для того чтобы получить набор конформаций, расположим глаз наблюдателя вдоль связи С-С в этане и зафиксируем положение ближней к нам группы CH_3 . При вращении вокруг связи С-С мы будем наблюдать атомы водорода дальней группы CH_3 либо скрытыми (*заслоненными*) за атомами водорода ближней группы, либо выходящими из-за нее (*заторможенной конформация*). Конформации удобно изображать с помощью *проекций Ньюмена*.

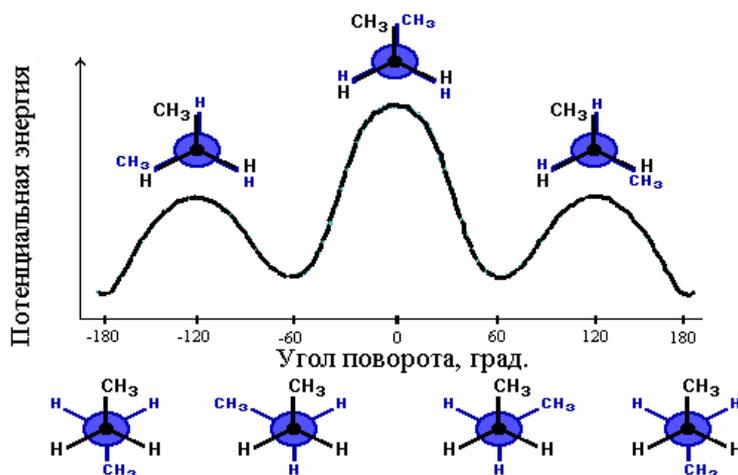
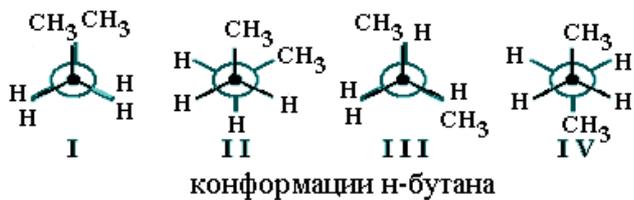
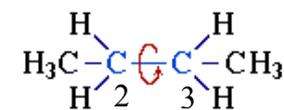


В случае *заторможенной конформации* два атома водорода, связанные с соседними атомами углерода в этане, находятся в наибольшем удалении друг от друга, межатомное отталкивание наименьшее, поэтому такие конформации наиболее стабильны. Переход из одной заторможенной конформации в другую осуществляется через барьер вращения. Кривая потенциальной энергии свободного вращения вокруг связи С-С в молекуле этана представлена на рисунке ниже. При удлинении углеродной цепи кривая потенциальной энергии свободного вращения вокруг связей С-С в молекулах алканов усложняется. Например, конформационное вращение вокруг связи C_2-C_3 в бутане приводит уже к четы-



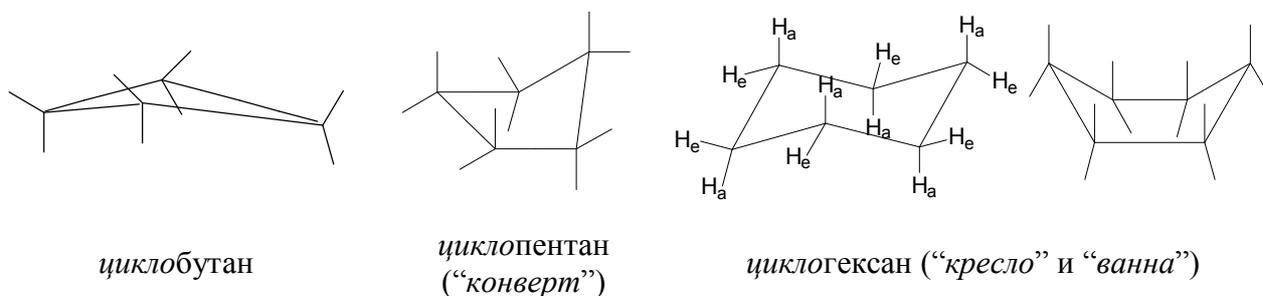
рем конформерам.

При этом структура IV является наиболее устойчивой (имеет наименьшую энергию), так как две объемные группы CH_3 - расположены в наибольшем удалении друг от друга, отталкивание при этом минимально.



На рисунке представлена кривая потенциальной энергии свободного вращения вокруг связи C_2-C_3 в молекуле бутана.

У циклоалканов существует особый тип конформационного вращения - конформации циклов:

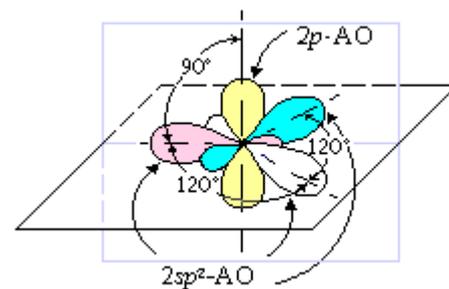


Все молекулы циклоалканов, кроме циклопропана, имеют неплоское строение, так как связи в них стремятся образовать угол, характерный для sp^3 -гибридного состояния. Для циклогексана наиболее характерными являются конформации «кресла» и «ванны», существует также «твист» (перекрученная) конформация. Наиболее устойчивой является конформация «кресла», в которой реализуется наибольшая удаленность атомов друг от друга.

В молекулах циклоалканов атомы водорода могут быть подразделены на два типа, отличающиеся друг от друга пространственным расположением: H_a (аксиальное положение) и H_e (экваториальное положение).

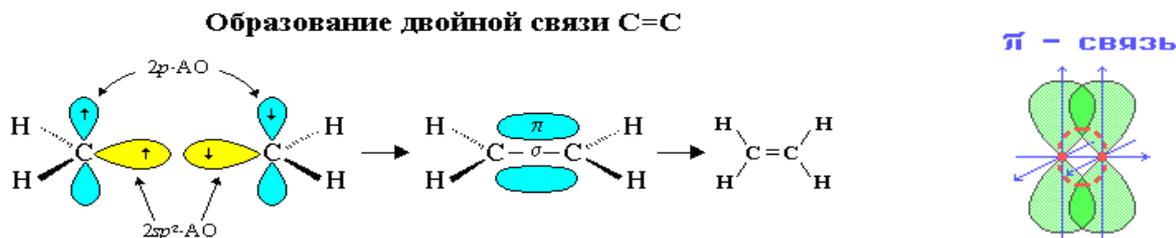
ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКЕНОВ

Как было показано ранее, углерод в sp^3 -гибридизованном состоянии образует четыре эквивалентные σ -связи. В случае, когда одна из p -орбиталей С-атома не гибридна и сохраняет свою энергию, образуется электронное состояние атома углерода, называемое sp^2 -гибридным. Три гибридные $2sp^2$ -орбитали в этом состоянии находятся в одной плоскости под углом 120° , негибридная p_z -орбиталь перпендикулярна этой плоскости.



sp^2 -Гибридное состояние атома углерода реализуется, в частности, при образовании химической связи с другим атомом углерода в той же (sp^2) электронной конфигурации. При этом происходит перекрывание двух sp^2 -гибридизованных орбиталей с образованием σ -связи в плос-

кости xu и боковое перекрывание двух негибридных p_z орбиталей с образованием π -связи в плоскости xz .

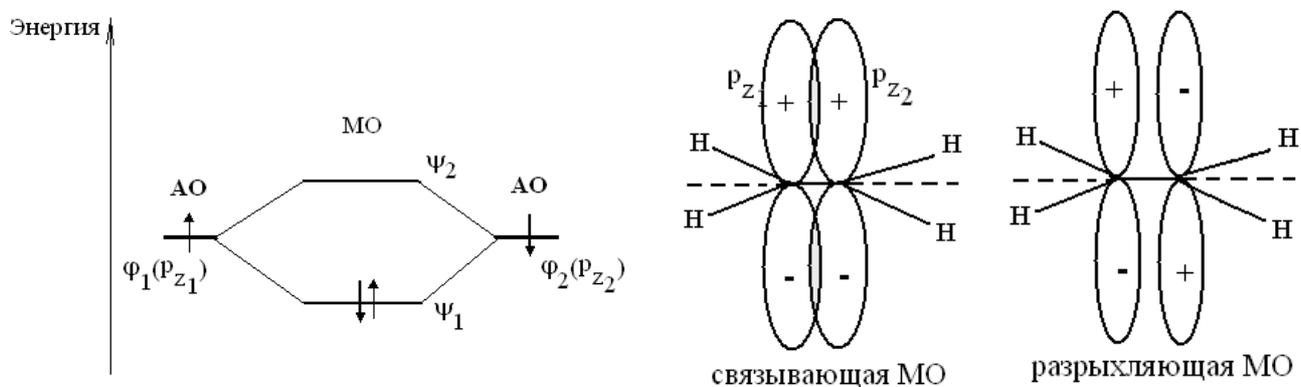


π -Связь - ковалентная связь, возникающая при перекрывании негибридных p -АО, которое происходит в плоскости над и под линией, соединяющей ядра атомов. π -Связи образуются между атомами, уже соединенными σ -связью. Энергия π -связи ниже энергии σ -связи.

Строение молекулы этилена с точки зрения теории МО

При изучении органической химии наибольший интерес представляют взаимодействия именно p -молекулярных орбиталей, которые приводят к образованию π -связей.

Поскольку негибридные p -орбитали и sp^2 -гибридизованные орбитали в молекуле этилена значительно различаются по энергии и при этом обладают различной симметрией, можно предполагать, что между ними не происходит заметного взаимодействия.



При использовании модели π -электронного приближения приняты во внимание только электроны π -симметрии (занимающие π -молекулярные орбитали), а σ -электроны рассматриваются как неизменная основа молекулы.

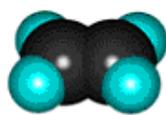
В молекуле этилена взаимодействуют две атомных p_z -орбитали, на каждой из которых находится по одному электрону. При их линейной комбинации образуются две молекулярные орбитали, причем оба электрона оказываются на связывающей МО.

Пространственное строение молекул алкенов

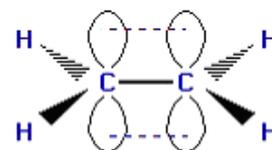
Общая брутто-формула гомологического ряда *алкенов*: C_nH_{2n} . Алкены рассматривают как производные этилена. Молекула этена (или по тривиальной номенклатуре – этилена) имеет брутто-формулу C_2H_4 . Молекула этилена плоская, углы между связями близки к 120° , связь $C=C$ 0,133 нм, короче, а следовательно, прочнее связи $C-C$. Длина связи $C-H$ в этилене составляет 0,108 нм, короче связи $C-H$ в алканах (0,109 нм). В молекуле пропилена (пропена)

$CH_2=CH-CH_3$ в одной плоскости лежат шесть атомов (*a-f*): два sp^2 -гибридных атома углерода и четыре связанных с ними атома (три H и атом углерода группы CH_3). Вне этой плоскости находятся водороды

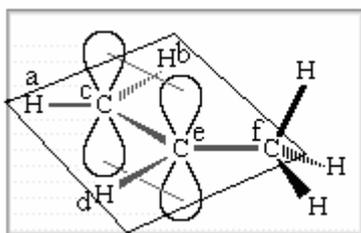
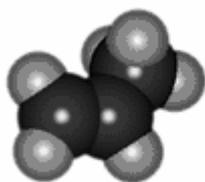
Модели молекулы этилена:



масштабная модель (полусферическая)



атомно-орбитальная модель

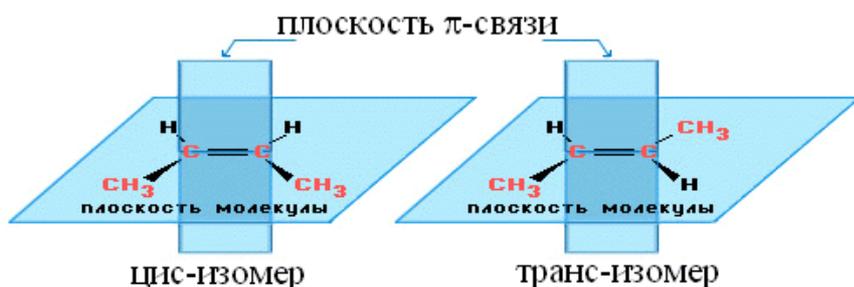


в группе CH_3 , имеющей тетраэдрическое строение, так как этот атом углерода sp^3 -гибридизован.

Аналогичное строение двойных связей имеют другие алкены.

Номенклатура гомологического ряда алкенов

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



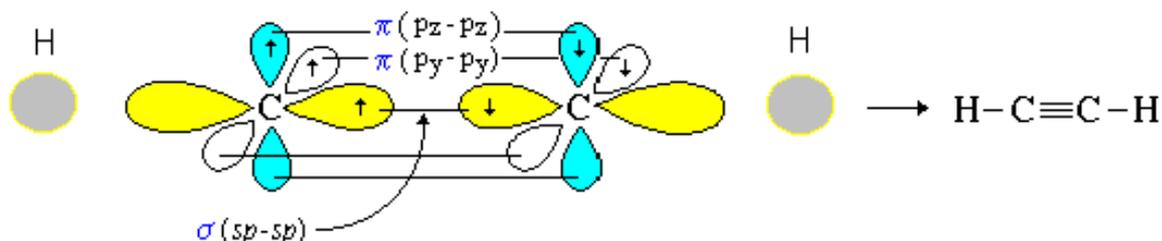
связанных двойной связью. Например, бутен-2 может иметь два пространственных изомера. Если два заместителя находятся по одну сто-

рону линии, проходящей через двойную связь, то такой изомер называют *цис-изомером*, если они находятся по разные стороны от этой воображаемой линии – то *транс-изомером*. *Транс-изомеры* устойчивее *цис-изомеров* за счет большей удаленности заместителей в пространстве.

Цис-транс-изомерия не проявляется, если хотя бы один из атомов углерода при двойной связи имеет одинаковые заместители. Например, бутен-1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ не имеет *цис-* и *транс-*изомеров, так как один из sp^2 -гибридных атомов углерода связан с двумя H-атомами.

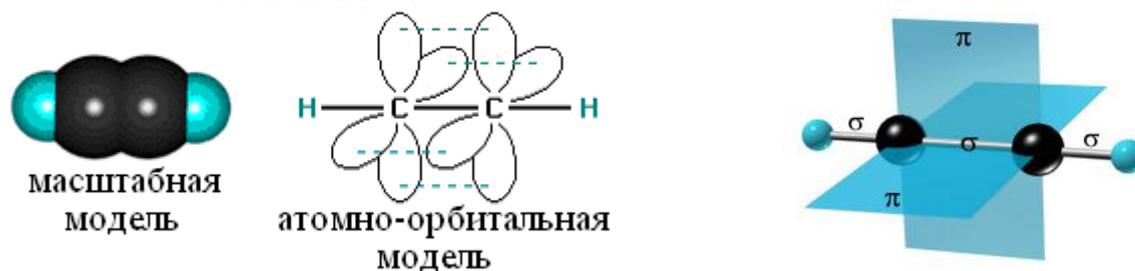
ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКИНОВ

Гомологический ряд алкинов образован из соединений, молекулы которых содержат в своем составе тройную связь $-\text{C}\equiv\text{C}-$. Общая *брутто-формула* гомологического ряда алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Структура молекулы *ацетилен* – первого члена ряда алкинов – линейная. Атомы углерода, образующие друг с другом тройную связь, находятся в sp -гибридном состоянии.



Одна σ -связь расположена линейно по оси x . Две π -связи располагаются взаимно-перпендикулярно в виде взаимодействующих $2p_y$ - и $2p_z$ -электронов с их перекрыванием в плоскостях xy и xz . σ -Связи C-C и C-H, образуемые sp -

гибридными орбиталями атома углерода, располагаются на одной прямой (под углом 180° друг к другу).

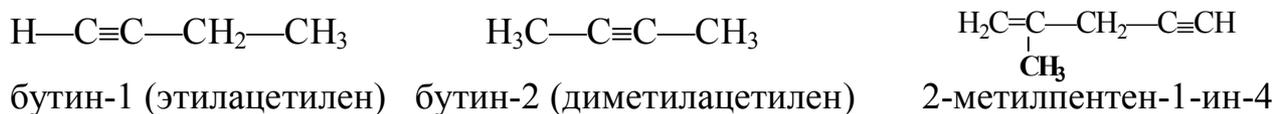


Энергия разрыва тройной связи составляет 812 кДж/моль, ее длина меньше, чем двойной и одинарной (0,121 нм); длина связи C-H в ацетилене 0,106 нм.

Тройная связь обладает бóльшей поляризуемостью, чем двойная.

Номенклатура алкинов

По систематической номенклатуре ацетиленовые углеводороды называют, заменяя в алканах суффикс *-ан* на суффикс *-ин*. В состав главной цепи обязательно включают тройную связь, которая, как и в алкенах, определяет начало нумерации. Если молекула содержит одновременно и двойную, и тройную связи (*алкенины*), то предпочтение в нумерации отдают двойной связи.



Изомерия алкинов – структурная [углеводородного скелета, межклассовая (с алкадиенами, циклоалкенами, бициклическими насыщенными углеводородами), изомерия положения тройной связи]. Поскольку в молекулах алкинов отсутствует плоскость симметрии, *цис-транс*-изомерия таким соединениям не свойственна.

Алкены и алкины, а также изолированные диены (см. далее) относятся к углеводородам с простым (в противоположность сопряженному) типом π -связей.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАДИЕНОВ (ДИЕНОВ)

Если в молекулу алкена ввести еще одну двойную связь, полученное соединение, согласно систематической номенклатуре, будет называться *алкадиеном*. Брутто-формула гомологического ряда алкадиенов C_nH_{2n-2} (изомерны алкинам).

Номенклатура диенов

По систематической номенклатуре диеновые углеводороды называют так же, как и алкены, но заменяют при этом суффикс *-ен* на *-диен* (“две двойные связи”). Положение каждой двойной связи обозначают цифрой. Нумерацию производят таким образом, чтобы сумма цифр, обозначающих положение двойных связей, была наименьшей.

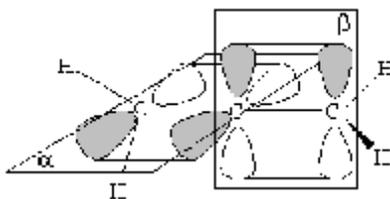
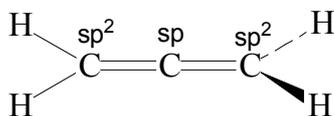
Классификация диенов

Выделяют 3 типа: *изолированные*, *сопряженные* и *кумулированные*.

1. *Изолированными* называются алкадиены, в которых две двойные связи разделены двумя или более одинарными связями. Строение и свойства таких соединений аналогичны строению и свойствам алкенов.

2. *Кумулированные* алкадиены – молекулы с соседним расположением двойных связей и линейным участком $\text{>C}^1=\text{C}^2=\text{C}^3\text{<}$ из трех атомов углерода. Атомы углерода 1-2 и 2-3 соединены σ -связями. В молекуле также есть две π -связи, расположенные в пространстве под углом 90° друг к другу. Атомы 1 и 3 находятся в sp^2 -гибридном состоянии, а атом 2 – в sp -гибридном, так как он образует две π - и две σ -связи.

Первый представитель ряда кумулированных алкадиенов – *пропадиен*, или *аллен* $CH_2=C=CH_2$. Четыре атома водорода молекулы аллена находятся не в одной плоскости, а попарно в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях α - и β -.

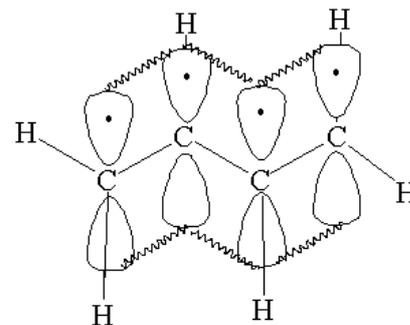


Длина двойной связи C=C в аллене 0,131 нм.

Для кумулированных алкадиенов возможна *стереоизомерия*. Так, представленные в качестве примера молекулы замещенных алленов хиральны.



3. Принципиально иной характер π -связей имеет молекула *сопряженного диена*, в которой две двойные связи разделены одной одинарной, например, 1,3-бутадиен ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).



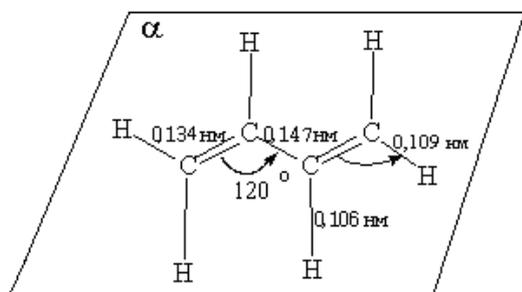
π -Связь в таких соединениях в результате взаимодействия четырех π -электронов «распределена» (делокализована) между четырьмя атомами углерода. При этом $2p$ -орбитали всех четырех атомов перекрываются между собой с образованием единой молекулярной орбитали с симметричным распределением π -электронной плотности. Так возникает *сопряжение*, приводящее к снижению общей энергии молекулы.

Экспериментальное значение теплоты образования молекул 1,3-алкадиенов больше на 13-16 кДж/моль, чем сумма термодинамических энергий двух π -связей. Эта разница в энергиях свидетельствует о том, что при образовании сопряженной системы выделяется больше энергии, чем при образовании несопряженной системы, а сопряженные π -системы более стабильны. Разница в энергиях сопряженной и несопряженной систем называется *энергией сопряжения (делокализации)*.

Все σ -связи C-C 1,3-бутадиена расположены при этом в одной плоскости под углом 120° друг к другу.

Порядки π -связей в сопряженных алкадиенах нецелочисленны. Если в алкинах *кратность связи* (ее полный порядок $n_{\sigma+\pi}$) равна 3, в алкенах – 2, то на крайних связях сопряженной системы в результате делокализации четырех π -электронов по трем связям C-C кратность составляет 1,89, а на средней связи 1,44.

Длины связей С-С в молекуле 1,3-бутадиена отличаются от таковых в этилене и этане, являясь промежуточными: больше, чем в этилене, но меньше, чем в этане. При образовании системы сопряжения двойная связь удлиняется, а одинарная укорачивается.



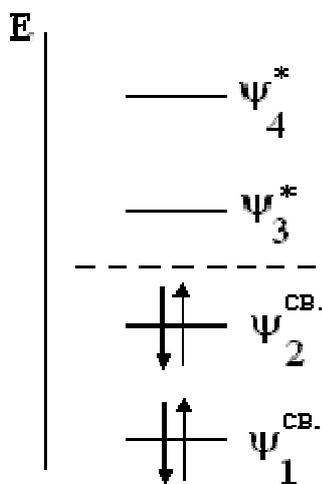
Для сопряженных алкадиенов характерны все виды изомерии алкенов.

Существует также особый класс углеводородов – полиены, в молекулах которых имеется несколько двойных связей.

Существует также особый класс углеводородов – полиены, в молекулах которых имеется несколько двойных связей.

Электронное строение молекулы 1,3-бутадиена с позиций теории МО

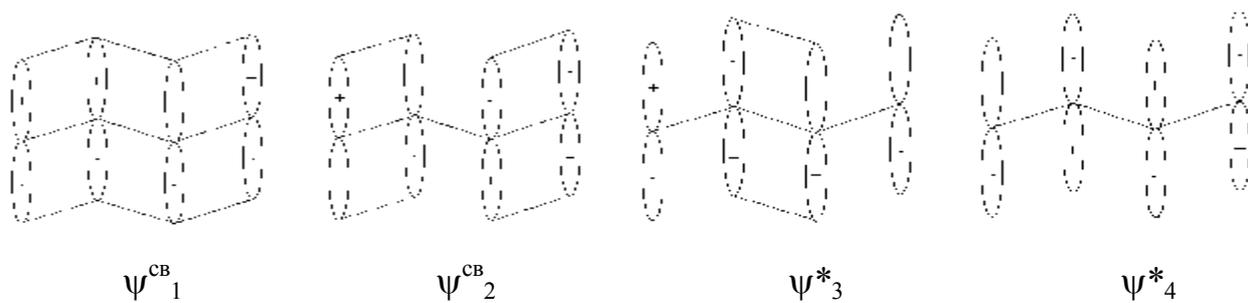
Сопряженная система молекулы образована четырьмя π -электронами (по одному от каждого атома углерода). Из четырех атомных орбиталей их линейной комбинацией получают четыре молекулярных орбитали – две связывающие (ψ^{CB}_1 и ψ^{CB}_2) и две разрыхляющие (ψ^*_3 и ψ^*_4).



В молекуле бутадиена π -электроны располагаются на связывающих орбиталях ψ^{CB}_1 и ψ^{CB}_2 . Орбиталь ψ^{CB}_1 полностью делокализована, охватывает все четыре углеродных атома. Образуется единая связь, так как четыре орбитали перекрываются в фазе. Орбиталь ψ^{CB}_2 имеет узловую плоскость между C_2 и C_3 . Она является *высшей заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО)* и образует связи только между C_1 - C_2 и C_3 - C_4 . Перекрывание C_2 - C_3 происходит в противофазе.

Орбиталь ψ^*_3 имеет две узловые плоскости, связывает атомы C_2 и C_3 . Это низшая из орбиталей бутадиена, на которой нет электронов, она называется *низшей вакантной молекулярной орбиталью (НВМО)*. Орбиталь ψ^*_4 имеет три узловые плоскости (связывание С-атомов отсутствует).

Орбиталь ψ^*_3 имеет две узловые плоскости, связывает атомы C_2 и C_3 . Это низшая из орбиталей бутадиена, на которой нет электронов, она называется *низшей вакантной молекулярной орбиталью (НВМО)*. Орбиталь ψ^*_4 имеет три узловые плоскости (связывание С-атомов отсутствует).



Схематически очертания молекулярных орбиталей молекулы 1,3-бутадиена можно показать следующим образом:



АРОМАТИЧНОСТЬ. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ароматической называется плоская циклическая сопряженная π -система из $4n+2$ взаимодействующих π -электронов. *Ароматические углеводороды* или *арены* – циклические органические соединения, которые имеют в своём составе одну или несколько ароматических систем.

Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией p -электронов в циклической π -системе.

Критерии (условия возникновения) ароматичности:

1. Структурный критерий

Соединение может являться ароматическим, если содержит плоскую циклическую систему сопряженных π -связей (ароматическую π -связь).

2. Электронный критерий (правило Хюккеля)

Повышенной термодинамической стабильностью могут обладать только такие плоские циклические соединения, которые содержат в замкнутой системе сопряжения $N = 4n+2$ π -электронов (где n – целое число). Таким образом объясняется повышенная устойчивость соединений, содержащих сопряженные системы из 6 (бензол), 10 (нафталин), 14 (антрацен) π -электронов.

3. Химический критерий

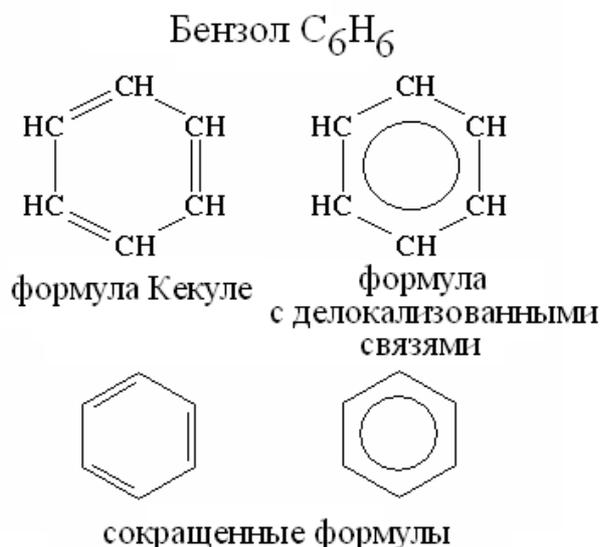
Несмотря на то, что соединения с ароматическими π -связями являются ненасыщенными, для них мало характерны реакции присоединения, как для других углеводородов с кратными связями. Ароматические соединения склонны к реакциям замещения.

Кроме вышеперечисленных, существуют и другие критерии ароматичности (например, магнитный), применяющиеся к сложным ароматическим системам.

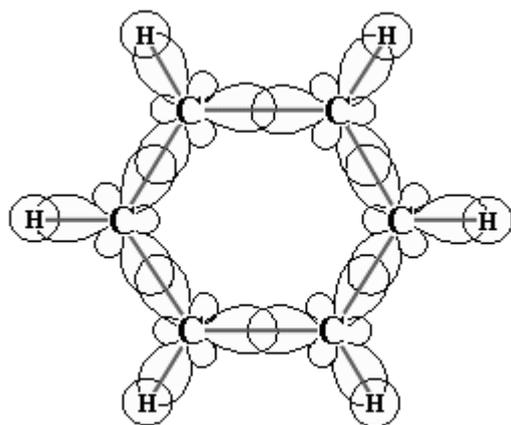
Общая *брутто*-формула гомологического ряда аренов C_nH_{2n-6} .

Рассмотрим строение аренов и их первого представителя – бензола.

Структурная формула бензола, предложенная Кекуле, представляет собой шестичленный цикл с чередующимися двойными и одинарными связями. Однако в аренах π -электроны настолько эффективно взаимодействуют (перекрываются), что как таковые уже не существуют, а представляют собой единое π -электронное облако. При этом все связи $C \equiv C$ равноценны, эквивалентны, то есть являются как бы



промежуточными "полуторными" связями (полный порядок связи $n_{\sigma+\pi}$ равен 1.5), характерными только для ароматических молекул. В молекуле бензола все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости, что следует из sp^2 -гибридного состояния атомов углерода в цикле. У каждого атома углерода одна s - и две p - орбитали гибридизованы, а одна p -орбиталь негибридная. Три гибридных орбитали перекрываются: две из них с такими же орбиталями двух смежных углеродных атомов, а третья – с s -орбиталью атома водорода. Четвертая негибридная p_z -орбиталь атома углерода расположена перпендикулярно плоскости σ -связей. Каждая p -орбиталь занята одним π -электроном и, перекрываясь с p_z -орбиталями соседних sp^2 -гибридных атомов углерода, образует, как и

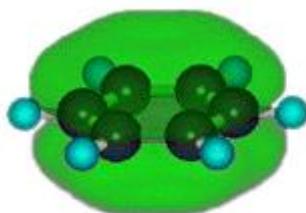


строение σ -связей в молекуле бензола

в случае этилена, π -связь. Однако в случае бензола перекрывание не ограничивается только двумя орбиталями, как в этилене: p_z - орбиталь каждого атома углерода одинаково перекрывается с p_z - орбиталями двух смежных углеродных атомов в цикле. В результате образуется циклическая система π -сопряжения (изображается кружочком внутри шестичленного цикла) или два непрерывных электронных облака, одно из которых

лежит выше, а другое – ниже плоскости углеродных атомов.

Ответить на вопрос, насколько велик выигрыш в энергии при образовании ароматической π -системы по сравнению с неароматической, можно, рассмотрев энергетику реакции ее гидрирования.

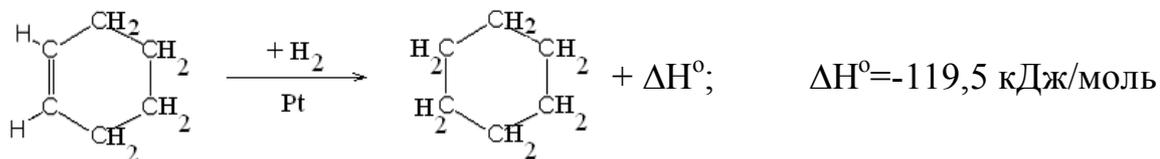


π - электронное облако в молекуле бензола

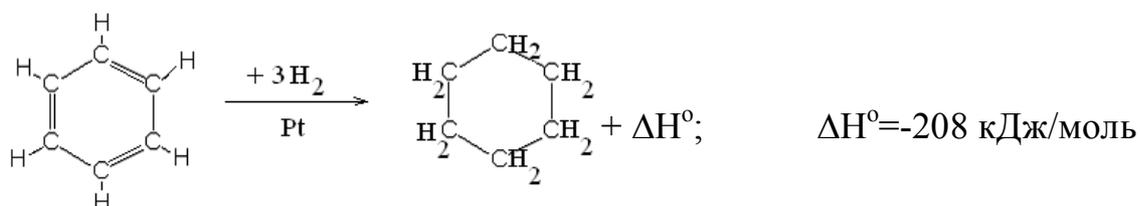


схема делокализации π -электронов

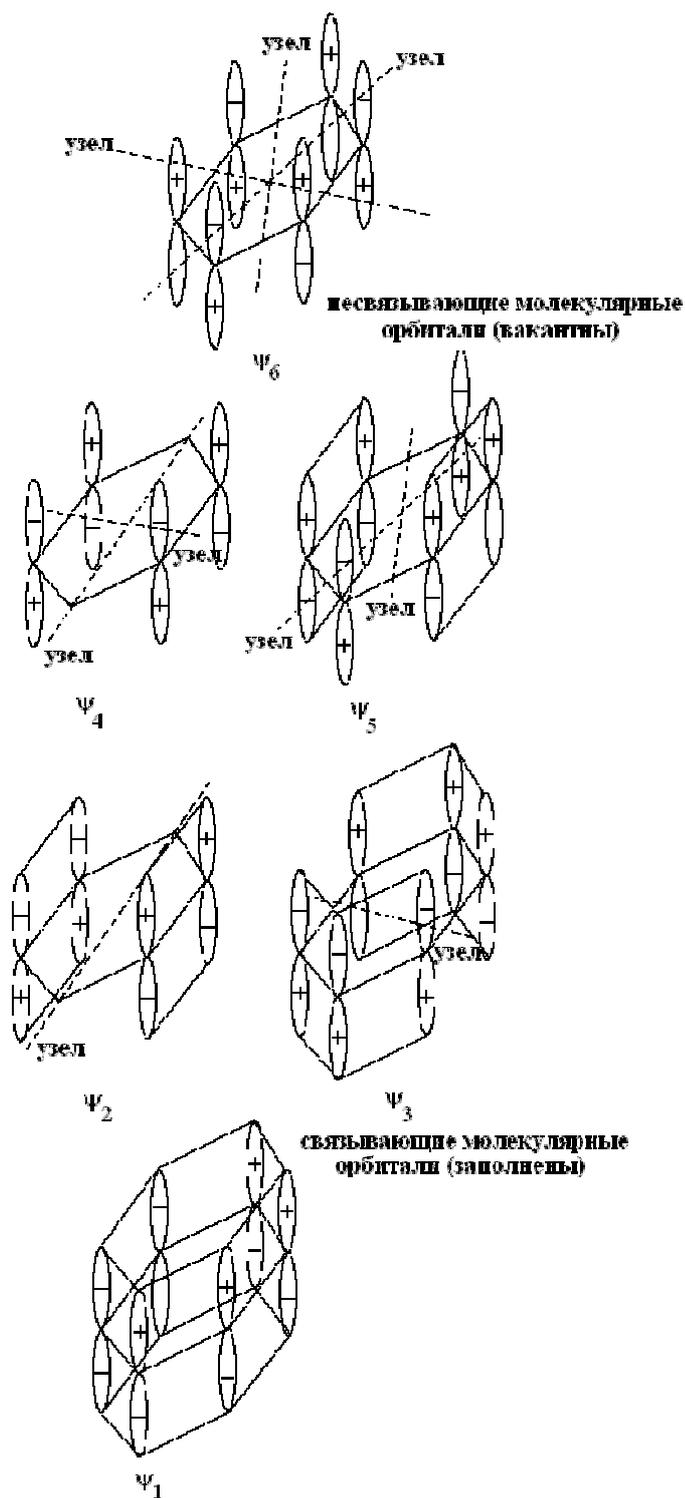
При гидрировании циклогексена до циклогексана выделяется 119,5 кДж/моль энергии:



Значит, теплота гидрирования гипотетического 1,3,5-циклогексатриена, в котором нет ароматической системы сопряжения и все двойные связи изолированы друг от друга, должна составлять $119,5 \cdot 3 = 358,5$ кДж/моль. Реальная теплота гидрирования бензола до циклогексана равна ~ 208 кДж/моль:



Таким образом, бензол стабильнее гипотетического 1,3,5-циклогексатриена на $(358 - 208) = 150$ кДж/моль. Эта величина называется *энергией делокализации* π - электронов в ароматической молекуле бензола.

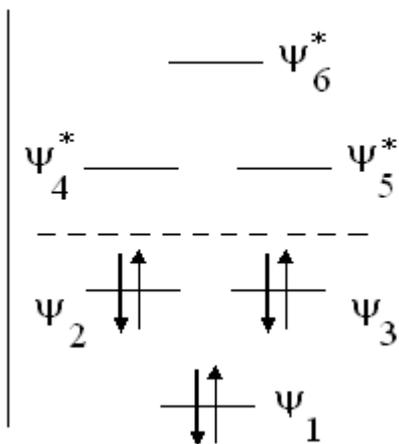


МОЛЕКУЛА БЕНЗОЛА В МЕТОДЕ МО

В молекуле бензола шесть атомных p_z -орбиталей $\varphi_{(1-6)}$, каждая из которых несет по одному электрону, образуют шесть π -молекулярных орбиталей $\psi_{(1-6)}$, энергии которых представлены на диаграмме.

Кроме орбитали ψ_1 , которая охватывает все шесть атомов углерода в бензоле и не имеет узловой плоскости, в молекуле имеются две заполненные молекулярные орбитали с одинаковой энергией (*вырожденные*) ψ_2 и ψ_3 . Они имеют по одной узловой плоскости и различаются по симметрии. Орбитали $\psi_1 - \psi_3$ заполнены электронными парами (*связывающие*). Орбитали ψ_4 и $\psi_5 -$ *разрыхляющие*, у них - по две уз-

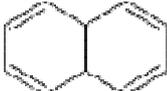
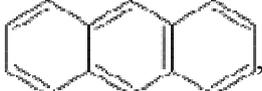
Е



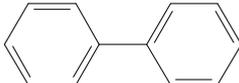
ловые плоскости. Так же как и орбиталь ψ_6 , они вакантны. Орбиталь ψ_6 – самая высокая по энергии, она имеет три узловые плоскости.

Поскольку все атомы углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридном состоянии, углы между связями в бензоле 120° . Длина полуторной ароматической π -связи $C \equiv C$ составляет 0,140 нм. Длина C-H связи 0,108 нм совпадает с

длиной C-H связи в этилене, что является косвенным подтверждением sp^2 -гибридного состояния атомов углерода в бензоле. Примерами ароматических π -систем с 10 и 14 π -электронами являются представители многоядерных ароматических соединений:

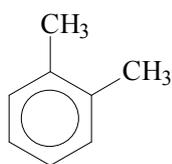
нафталин  и антрацен , которые относятся к ароматическим углеводородам с конденсированными кольцами.

Кроме того, существуют би- и полициклические арены с неконденсированными кольцами, про-

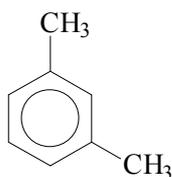
шим представителем которых является дифенил 

ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА АРЕНОВ

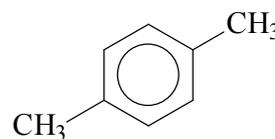
1. Структурная изомерия гомологов бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в бензольном кольце. Положение двух заместителей указывают с помощью приставок: орто- (*o-*), если они находятся у соседних углеродных атомов (положение 1, 2-), мета- (*m-*) для разделенных одним атомом углерода (1, 3-) и пара- (*p-*) для находящихся напротив друг друга (1, 4-). Например, для диметилбензола (*ксилола*) можно записать три изомера:



орто-ксилол
(1,2-диметилбензол)



мета-ксилол
(1,3-диметилбензол)



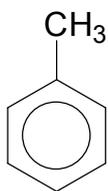
пара-ксилол
(1,4-диметилбензол)

2. Межклассовая изомерия предполагает существование нескольких гомологических рядов с общей *брутто*-формулой C_nH_{2n-6} . Это нециклические углеводороды с четырьмя двойными связями (тетраены), бициклоалкены, циклотриены и другие.

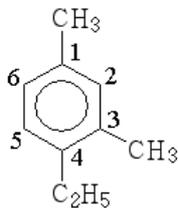
3. Гомологи бензола не проявляют способность к *цис-транс*-изомерии, оптическая изомерия обусловлена наличием заместителей с хиральными центрами.

Для построения названия углеводорода ряда бензола используют следующие правила *номенклатуры*. Если в бензольном кольце находится один заместитель несложного строения, то называют его, прибавляя к его названию слово «бензол».

Если заместителей два, используют приставки *орто*-, *мета*-, *пара*-, как было показано выше. Если в бензольном кольце несколько заместителей, то перечисляют их названия с указанием номеров углеродных атомов в молекуле бензола, а в конце добавляют корень «бензол». При этом сумма цифр, указыва-

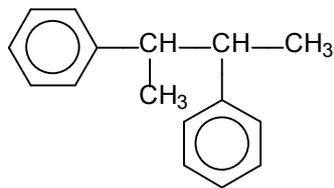


метилбензол (тривиальное название – *толуол*)

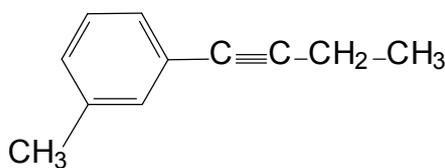


1,3-диметил-4-этилбензол

ющая положение заместителей, должна быть наименьшей из всех возможных вариантов нумерации положений бен-



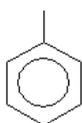
2,3-дифенилбутан



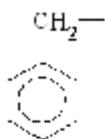
1-(*м*-толил)-1-бутин

зольного кольца. При наличии в бензольном кольце сложного заместителя его называ-

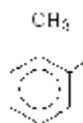
ют по правилам номенклатуры ИЮПАК, считая ароматические остатки заместителями, которые имеют соответствующие названия. Названия арильных заместителей образуют с помощью суффикса *-ил*:



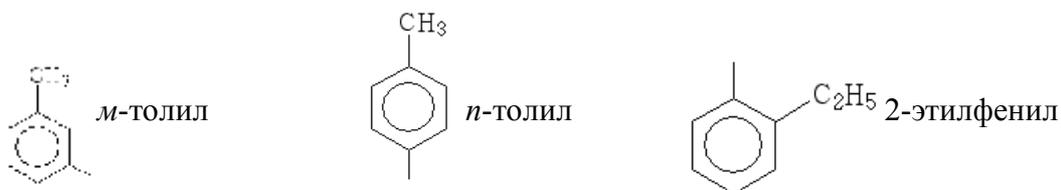
фенил



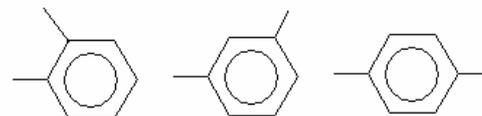
бензил



о-толил



Двухвалентные остатки называют добавлением суффикса *-илен*, например, *o*-фенилен, *m*-фенилен и *p*-фенилен.



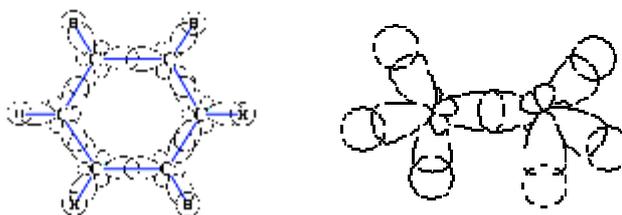
Пояснения по выполнению контрольного задания¹

1. В ответе на 1 вопрос рассматривается только соединение, отмеченное в задании *. Записывают его полную структурную формулу, относят соединение к какому-либо гомологическому ряду, определяют форму углеродного скелета (линейная, разветвленная, циклическая и т.д.), отмечают типы атомов углерода (только для атомов углерода в sp^3 -гибридном состоянии!).

2. Указать гомологический ряд, *брутто*-формулу соединения, отмеченного в задании *, общую *брутто*-формулу, первый член гомологического ряда, к которому относится это соединение. Указать другие гомологические ряды (с такой же *брутто*-формулой, как у соединения, отмеченного в задании *).

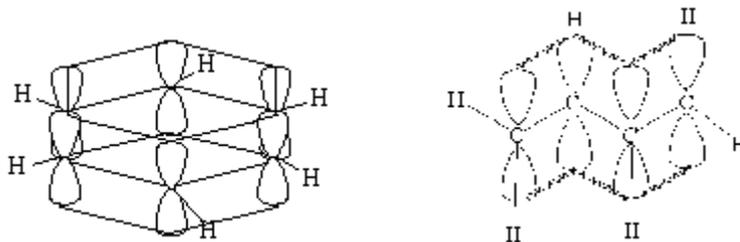
3. Записать изомеры соединения, отмеченного в задании *. 3 изомера из того же гомологического ряда, 3 – из других гомологических рядов, названных в задании 2. Все записанные соединения необходимо назвать по номенклатуре ИЮПАК.

4. Записать полную структурную формулу, отметить на ней гибридное состояние всех атомов углерода, величины углов между связями в молекуле. Изобразить схему перекрывания атомных орбиталей при образовании σ -связей, например, для молекул бензола и этана можно представить следующие рисунки:



¹ См стр. 161

Изобразить аналогичную схему перекрывания атомных орбиталей при образовании π -связей (если они в соединении есть), например для молекул бензола и 1,3-бутадиена:



На схеме отметить величины углов между всеми связями в соединении.

ЧАСТЬ II. СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ

АЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ

Физические свойства алканов

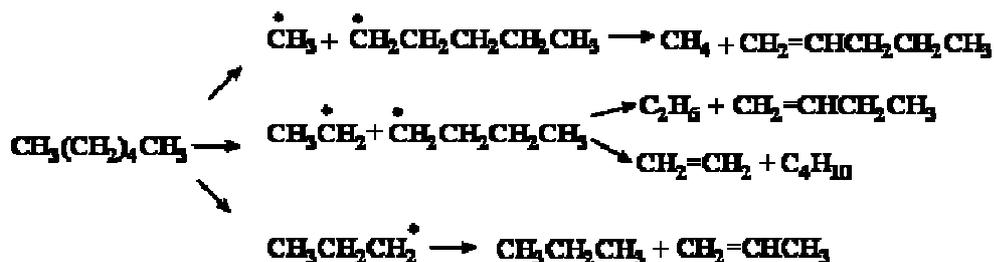
Алканы – бесцветные вещества со слабым запахом. При нормальных условиях алканы с длиной углеродной цепи до C_5 – газообразные вещества, высшие алканы (C_5 - C_{15}) – жидкости, а при $C > 16$ – твердые вещества. Соединения намного легче воды, плотности всех алканов (как и других углеводородов) меньше 1. Разветвленные алканы имеют более низкую температуру кипения, чем алканы нормального строения. Температуры плавления выше у сильно разветвленных алканов. Алканы нерастворимы в воде, но растворяются в малополярных органических растворителях.

Получение алканов

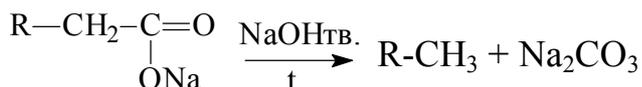
I. Реакции с укорочением углеродной цепи

Основной источник алканов – природный газ и нефть. Газ – это, в основном, метан, с примесью этана, пропана и бутана. Нефть – это смесь алканов, циклоалканов и аренов, которую перерабатывают путем фракционной перегонки.

1. *Крекинг нефти* на примере *n*-гексана, как синтез низших алканов (алкенов) из высших

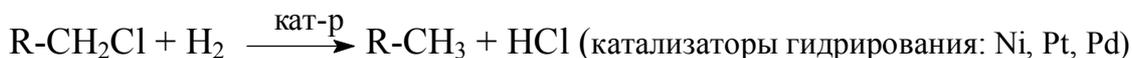


2. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот

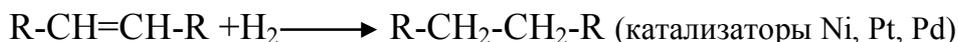


II. Реакции с сохранением длины углеродной цепи

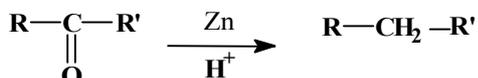
1. Восстановление галогенпроизводных



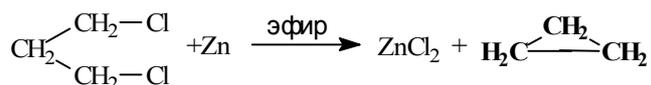
2. Гидрирование алкенов (алкинов)



3. Восстановление альдегидов и кетонов (метод Клемменсена)



4. Получение циклоалканов (малых неустойчивых циклов)

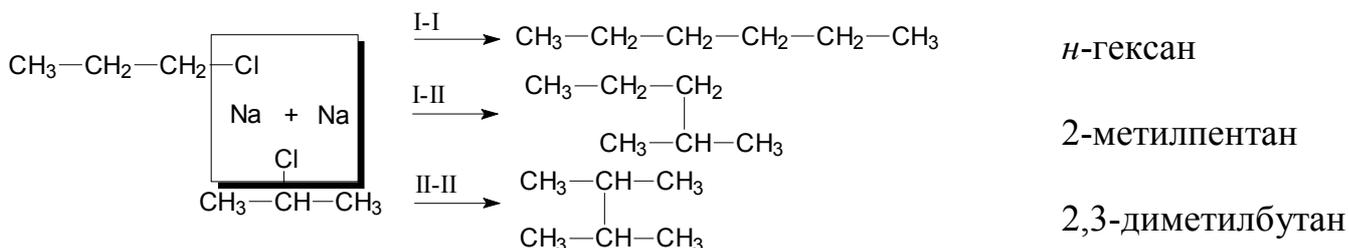


III. Реакции с удлинением углеродной цепи

1. Синтез алканов по реакции Вюрца

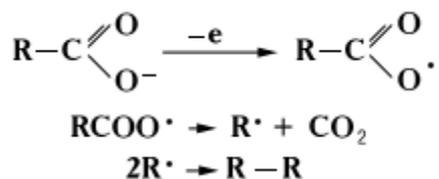


Если в реакцию Вюрца вступают два различных галогенпроизводных (синтез несимметричного алкана), то образуются три продукта, например:



2. Электролиз солей карбоновых кислот (*синтез Кольбе*)

При электролизе солей карбоновых кислот анион кислоты RCOO^- перемещается к аноду и там, отдавая электрон, превращается в неустойчивый радикал $\text{RCOO}\cdot$, который сразу декарбоксилируется. Радикал $\text{R}\cdot$ стабилизируется путем сдвигания с подобным радикалом и образуется $\text{R}-\text{R}$. Например:

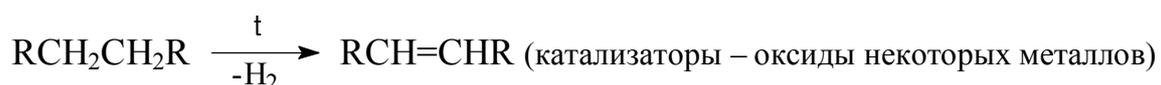


Химические свойства алканов

Реакции алканов протекают с участием σ -связей С-С и С-Н (в основном, *радикальное замещение* Н-атомов). Основным типом реакций алканов являются свободнорадикальные. Вследствие низкой полярности связей СН реакции проходят трудно.

Реакции с разрывом связей С-Н

1. *Реакции отщепления (элиминирования)*, например, дегидрирование:

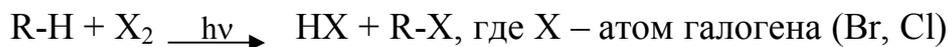


Приводят к образованию непредельных углеводородов.

2. Реакции свободнорадикального замещения

а. Галогенирование

При фторировании алканы легко окисляются и сгорают со взрывом в атмосфере фтора. Для фторирования используют разбавленные газовые смеси. С хлором алканы реагируют при освещении УФ светом, с бромом – при освещении и нагревании. С йодом не реагируют.

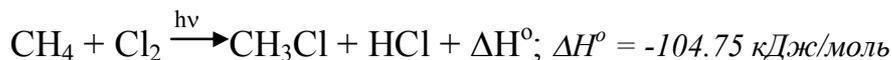


Рассмотрим механизм этой реакции.

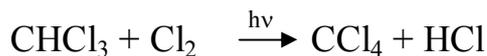
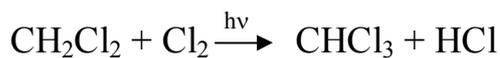
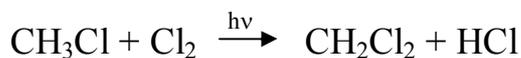
Механизм химической реакции – это совокупность всех элементарных актов (взаимодействий) в реакции, маршрут ее протекания от исходных веществ к продуктам реакции с указанием *реакционных центров*. Понимание механизма реакции позволяет воздействовать на процесс, получая продукты с наибольшим выходом.

Реакция галогенирования алканов протекает по механизму радикального замещения (S_R).

Уравнение реакции хлорирования метана:



Хлорирование метана избытком Cl_2 приводит к образованию всех четырех возможных продуктов замещения.

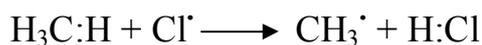


1. Первая стадия механизма реакции хлорирования – генерация активной частицы (*инициирование цепи*).



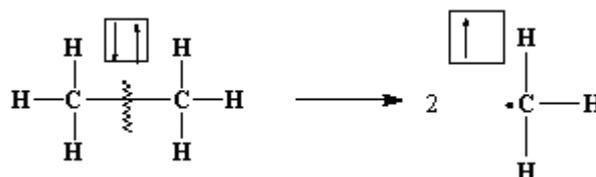
При этом молекула хлора подвергается гомолитическому разрыву с образованием двух свободных радикалов хлора.

2. На второй стадии происходит отрыв атома Н от молекулы углеводорода (*зарождение цепи*) и образуется свободный радикал CH_3^\cdot :



Свободный радикал – это частица, имеющая неспаренный электрон. Свободные радикалы образуются в процессах

гомолитического разрыва ковалентной связи, преимущественно в газовой фазе. Напротив, если



при разрыве ковалентной химической связи образуются ионы (катион и анион, а в частном случае органических соединений – карбокатион R^+ и карбанион R^-), такой распад называется *гетеролитическим*.

3. Стадия роста цепи



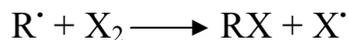
Выделившийся радикал хлора вновь вступает в реакцию с CH_4 , и вторая-третья стадии циклично повторяются (*цепная реакция*). Цепь обрывается, если выделившийся свободный радикал реагирует с другим свободным радикалом (*обрыв цепи*), например, $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$, $CH_3\cdot + Cl\cdot \rightarrow CH_3Cl$



Общий стехиометрический механизм этой реакции:



(медленная, лимитирующая)



В метане все атомы водорода эквивалентны, поэтому при замещении любого из них на атом галогена образуется один и тот же продукт. Если же галогенированию подвергать алкан, в

котором есть различные атомы водорода, то в первую очередь будет замещаться атом Н при третичном атоме углерода, затем – при вторичном. Скорость замещения атома Н при первичном атоме углерода ниже всего.

Это объясняется:

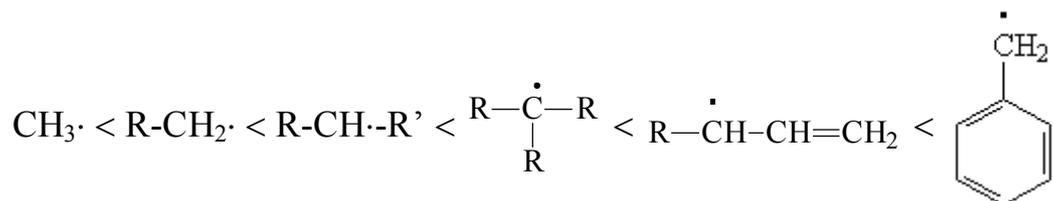
- 1) меньшей прочностью связи $C_{\text{трет.}}-H$ по сравнению с $C_{\text{втор.}}-H$ и $C_{\text{перв.}}-H$;
- 2) большей термодинамической устойчивостью третичных свободных радикалов по сравнению со вторичными и первичными.



Энергетическая диаграмма свободнорадикального хлорирования метана

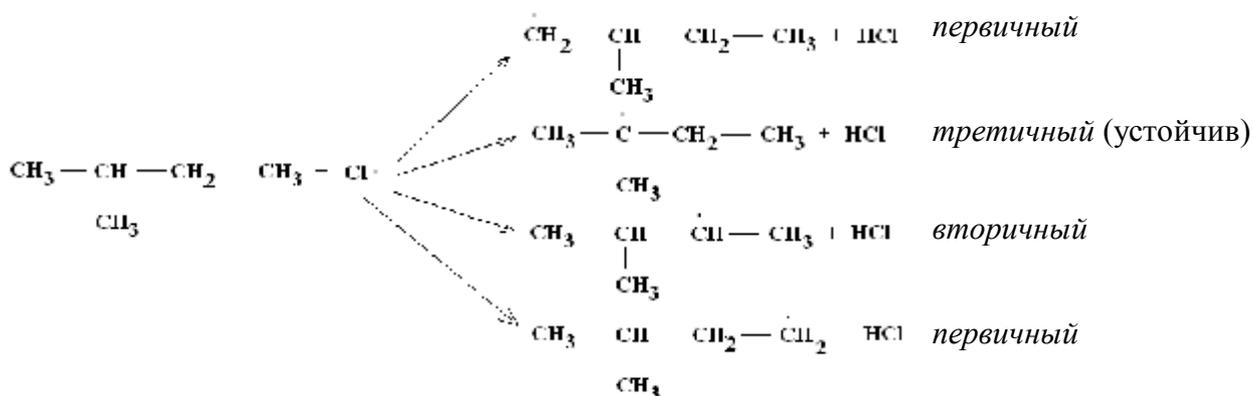
Если в ходе реакции возможно образование нескольких свободных радикалов, то образуется наиболее устойчивый.

Ряд устойчивости свободных радикалов:



первичный < вторичный < третичный < аллильный < бензильный

Например, лимитирующая стадия реакции хлорирования 2-метилбутана преимущественно протекает через образование более устойчивого третичного радикала. В нем у неспаренного электрона есть возможность делокализации (распределения) по трем соседним σ -связям С-С, что приводит к снижению энергии системы.

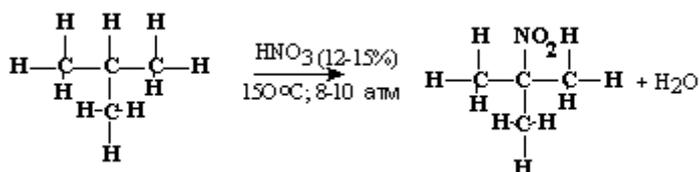


Соотношение скоростей хлорирования при 200°C 5,1:3,9:1 (*третичный: вторичный: первичный* атомы углерода). Соотношение скоростей фторирования не зависит от типа С-Н связи. Для бромирования имеется соотношение 1600:95:1, то есть реакция более *селективна* в отношении типа атома углерода.

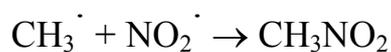
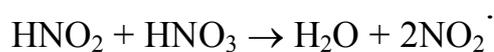
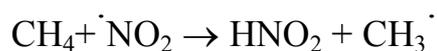
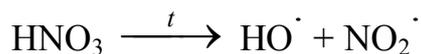
б. Нитрование

Нитрование алканов под действием разбавленной (10-20%) азотной кислоты HNO₃ при температуре порядка 150°C и давлении впервые было выпол-

нено М.И. Коноваловым в 1888г. Образование свободных радикалов в реакции происходит в ходе гомолитической диссоциации HNO_3 .



Механизм реакции нитрования метана:

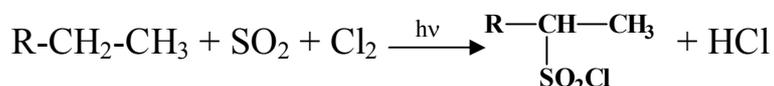


Так как концентрация стабильного в этих условиях радикала NO_2^\cdot достаточно высока, он быстро реагирует с метильным радикалом, что обеспечивает предельно низкую концентрацию CH_3^\cdot и исключает развитие побочных радикальных цепей. В настоящее время в качестве нитрующего агента используют двуокись азота при 450°C .

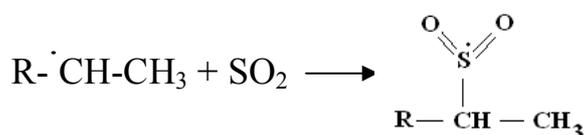
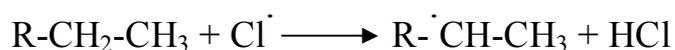
в. Сульфохлорирование и сульфоокисление

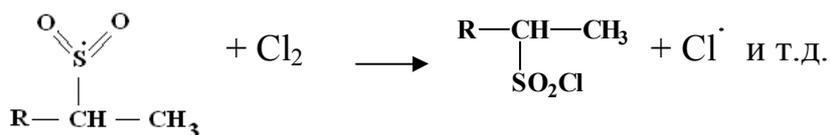
Сульфохлорирование:

При взаимодействии алкана с хлором и сернистым ангидридом при облучении происходит замещение водорода на хлорсульфонильную группу.



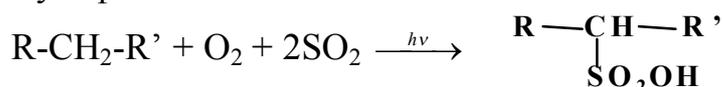
Реакция протекает по цепному радикальному механизму:





Селективность этого процесса невелика и подобна селективности при радикальном хлорировании. Например, при сульфохлорировании пропана смесью $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ при 50°C образуется 48% первичного хлорсульфопроизводного и 52% вторичного.

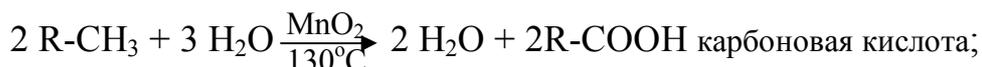
Сульфохлорирование:



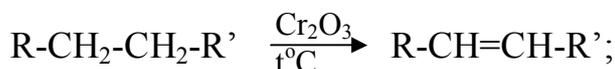
3. Другие реакции алканов:

- при высокой температуре в присутствии кислорода алканы сгорают до CO_2 и H_2O ;

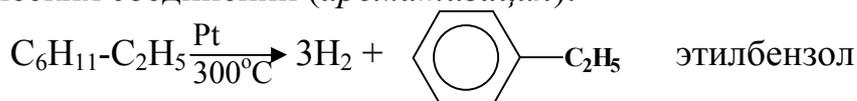
- в присутствии катализаторов происходит окисление С-Н связей:



- реакции дегидрирования ведут к образованию непредельных соединений:



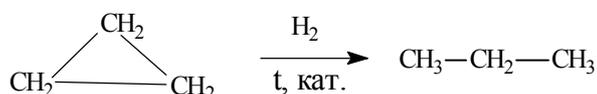
- дегидрогенизация производных циклогексана ведет к образованию ароматических соединений (*ароматизация*):



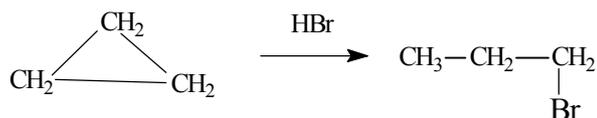
Химические свойства циклоалканов

В зависимости от размера цикла циклоалканы вступают в реакции замещения (как нециклические насыщенные углеводороды) или присоединения (с разрывом цикла). Для *малых циклов* (C_3 и C_4) вследствие углового напряжения в молекулах характерно их раскрытие и реакции присоединения:

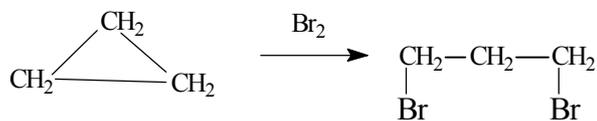
1. Гидрирование



2. Присоединение галогенводорода



3. Присоединение галогенов



Пояснения по выполнению контрольного задания:

Для выполнения заданий 5-9 из списка предложенных углеводородов нужно выбрать алкан.

5. Получить заданный алкан из алкенов, алкинов, галогенпроизводных, спиртов, альдегидов или кетонов с таким же числом атомов углерода, что и в алкане, и тем же углеродным скелетом.

6. Если заданный алкан симметричный, то есть можно выделить σ -связь, которая формально делит молекулу на две одинаковые части, то его можно получить по реакции Вюрца в качестве единственного продукта. Если задан несимметричный алкан, то запишите его получение по реакции Вюрца в смеси с двумя другими алканами. Все продукты назовите.

7. В задании требуется записать все возможные продукты в реакции радикального замещения атома H на Cl и назвать их по номенклатуре ИЮПАК. Продуктов будет столько, сколько в молекуле есть типов атомов водорода. Если в молекуле алкана есть третичный атом углерода, то водород, связанный с ним будет замещаться легче всего. Необходимо выделить самый устойчивый из свободных радикалов, образующихся в ходе реакции (*третичный* > *вторичный* > *первичный*). Стадия, в ходе которой образуется свободный радикал, является лимитирующей.

8. Записать несколько возможных способов разрыва связей C-C при термическом крекинге и продукты, образующиеся из записанных свободных ради-

калов. Все продукты назвать.

9. Записать реакции нитрования, сульфирования и сульфоокисления предложенного алкана. В этом задании нужно записывать не все возможные продукты реакций, а только основные.

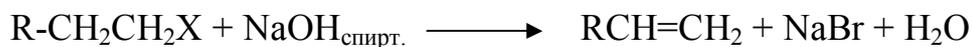
АЛКЕНЫ

Физические свойства алкенов. Первые представители ряда алкенов C_2-C_4 – газы, последующие – бесцветные жидкости или кристаллические вещества. Плотность алкенов выше по сравнению с алканами с тем же числом атомов углерода.

Получение алкенов и алкадиенов

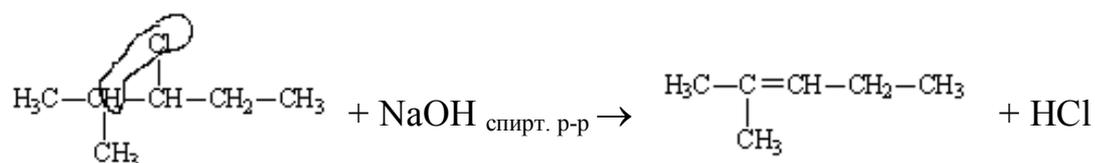
Заключается во введении в алкан, соответственно, одной или двух π -связей.

1. Из моногалогенпроизводных алкены получают при действии на них концентрированных спиртовых растворов щелочей:



Реакция идет по механизму β -элиминирования (отщепления) E_N .

Отщепление происходит по правилу Зайцева: водород легче отщепляется от наименее гидрированного атома углерода. Это означает, что если, например, рядом с уходящей группой X находятся третичный и вторичный атомы углерода, то водород отщепляется от третичного углерода. Например,



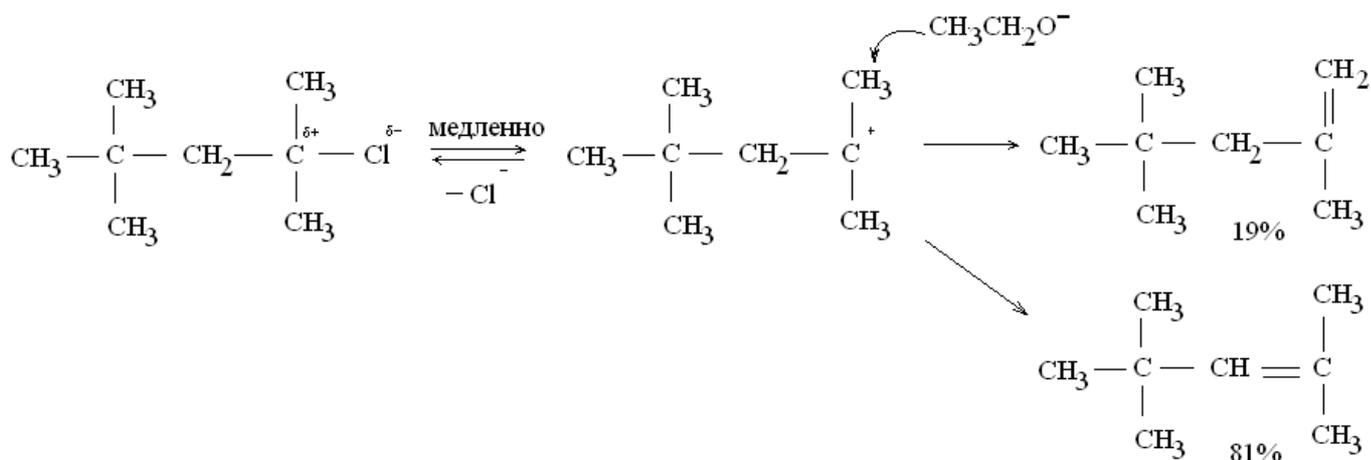
Это правило объясняется тем, что химические процессы идут по пути наименьших затрат энергии. Энергия малополярной связи C-H уменьшается в ряду углеводородных остатков: $\text{CH}_3 > \text{первичный} > \text{вторичный} > \text{третичный}$.

Механизм β -элиминирования (нуклеофильного отщепления E_N)

Нуклеофил – частица или молекула, способная взаимодействовать с положительно заряженным атомом углерода, имеющая на валентном уровне неподеленную электронную пару, или отрицательно заряженная.

Возможно мономолекулярное протекание реакции (первый порядок) E_{N1} и бимолекулярное (второй порядок) E_{N2} .

1) Мономолекулярное β -элиминирование E_{N1}

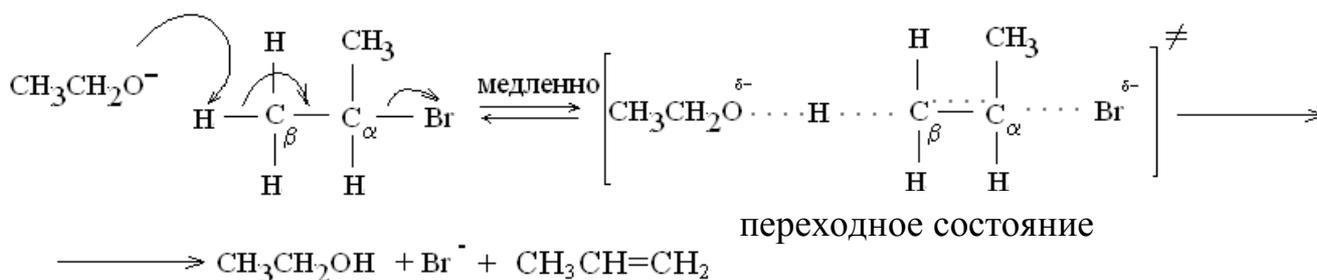


Скорость реакции определяется медленной стадией ионизации галогенпроизводного, а затем следует быстрый распад карбокатиона на алкен и протон, который связывается нуклеофильным реагентом. В *переходном состоянии* реакции, которое образуется в ходе самой медленной (*лимитирующей*) стадии, участвует только одна частица – *карбокатион*, что показано в обозначении механизма цифрой 1. Скорость реакции не зависит от концентрации спиртового раствора щелочи ($ROH + OH^- \rightleftharpoons RO^- + H_2O$), а определяется только концентрацией галогенпроизводного.

2) *Бимолекулярное β -элиминирование E_{N2}* на примере реакции изо-пропил-бромиды со спиртовым раствором щелочи.

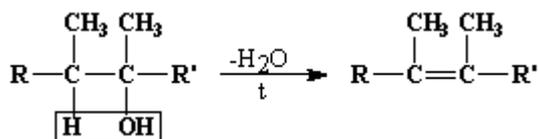


Механизм реакции:



Связь О-Н и π -связь $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ в переходном состоянии частично образовались, а связи H-C_β и $\text{C}_\alpha\text{-Br}$ частично разорвались. Такой процесс называется согласованным элиминированием, так как и разрыв, и образование связей происходит одновременно. В отличие от механизма $\text{E}_N 1$, при котором переходное состояние представляет собой только одну частицу – карбокатион, в ходе бимолекулярного процесса образуется переходное состояние, которое состоит из двух частиц – алкоголят-иона и галогенпроизводного (цифра 2 в обозначении бимолекулярного механизма показывает молекулярность реакции).

2. Получение алкенов дегидратацией спиртов

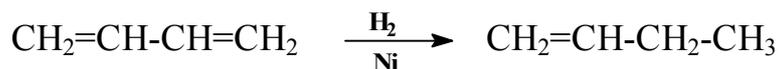


Происходит при нагревании в присутствии водоотнимающих средств (H_2SO_4 , безводные ZnCl_2 , Al_2O_3). Отщепление молекулы воды происходит по правилу Зайцева, то есть водород α -СН спиртовой группировки легче всего уходит от третичного атома углерода, затем от вторичного и труднее всего от первичного.

3. Из α,α -дигалогенпроизводных алканов (с расположением атомов галогенов у соседних С-атомов) при их обработке цинком алкены получают по реакции:



4. Гидрирование алкадиенов и алкинов на селективных катализаторах также приводит к образованию алкенов:



5. Дегидрирование алканов



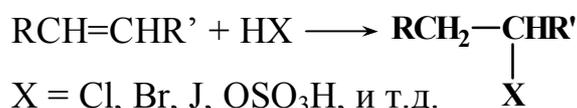
Этим способом можно селективно получать *цис*- и *транс*- изомеры алкенов.

6. Алкены с низкой молекулярной массой получают при крекинге высших алканов (о крекинге речь шла выше).

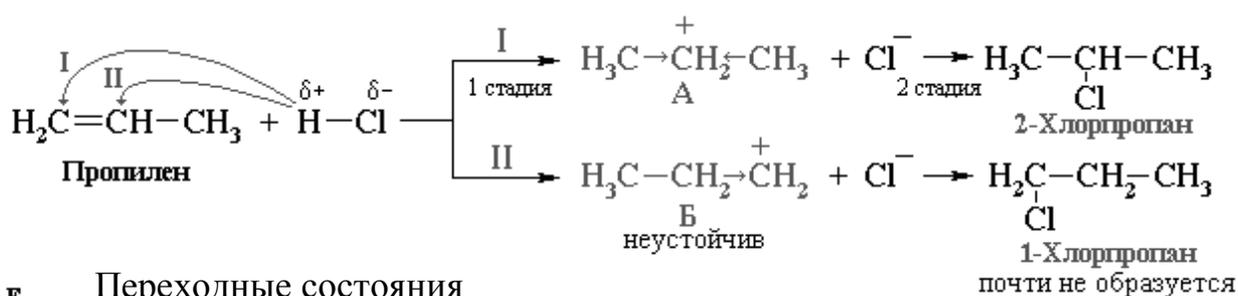
Химические свойства алкенов

1. Реакции электрофильного присоединения (Ad_E) являются главным типом реакций ненасыщенных углеводородов.

Электрофил E^+ – частица или молекула, несущая частичный или полный положительный заряд. Электрофильными реагентами называются катионы или молекулы, которые обладают повышенным сродством к электронной паре.



Механизм реакции электрофильного присоединения Ad_E :



Реакция преимущественно протекает по направлению I, т.к. в этом случае в ходе лимитирующей стадии образуется более устойчивый вторичный карбокатион, $E_a' < E_a''$.

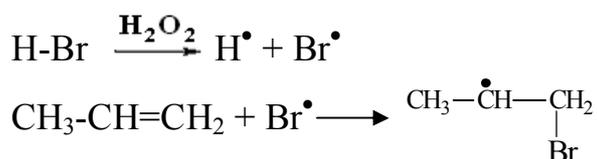
Таким образом к алкенам присоединяются А) HBr (HHal), Б) H₂SO₄, В) Br₂ (Hal₂), Г) HO⁻Cl⁺; Д) H₂O (в присутствии сильных кислот).

Присоединение происходит по правилу Марковникова: электрофил (H⁺, Br^{δ+} и т.д.) присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи, а анион – к соседнему, наиболее замещенному углеводородными фрагментами С-атому.

Если присоединяемые частицы или же тип атомов при двойной связи, к которой идет присоединение, равнозначны (Br^{δ+}-Br^{δ+}), то правило Марковникова не применяется.

От устойчивости промежуточных частиц зависит *направление реакции*. Чем ниже энергия промежуточной частицы (то есть чем больше устойчивость), тем меньше энергия активации ее образования. Это в значительной степени определяет направление реакции в соответствии с правилом: реакция идет через образование наиболее устойчивых промежуточных частиц (в данном случае – карбокатионов R⁺), то есть с наименьшими затратами энергии.

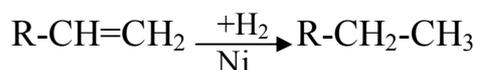
В присутствии перекисей происходит смена механизма реакции, и реакция алкена с HBr идет против правила Марковникова по механизму свободно-радикального присоединения (Ad_R):



в котором образуется наиболее устойчивый свободный радикал.

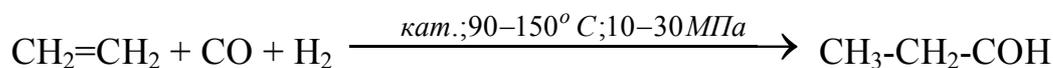


2. Гидрирование



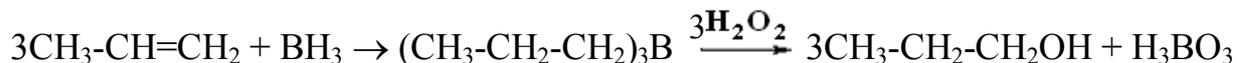
3. Гидроформилирование алкенов (*оксосинтез*)

Алкены реагируют с оксидом углерода и водородом под давлением в присутствии кобальтсодержащих катализаторов:



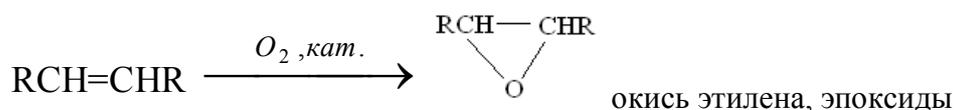
В ходе реакции образуются альдегиды, в отдельных случаях – кетоны.

4. Реакция гидроборирования алкенов позволяет получать из алкенов первичные спирты, которые не образуются при присоединении воды.

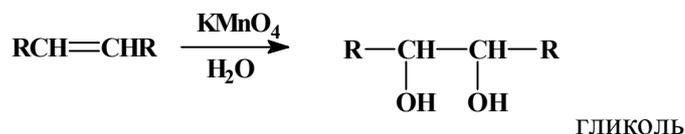


5. Окисление алкенов может протекать до эпоксидов, гликолей (двух-атомных спиртов), альдегидов и кетонов или карбоновых кислот в зависимости от глубины окисления (окислительной способности реагента).

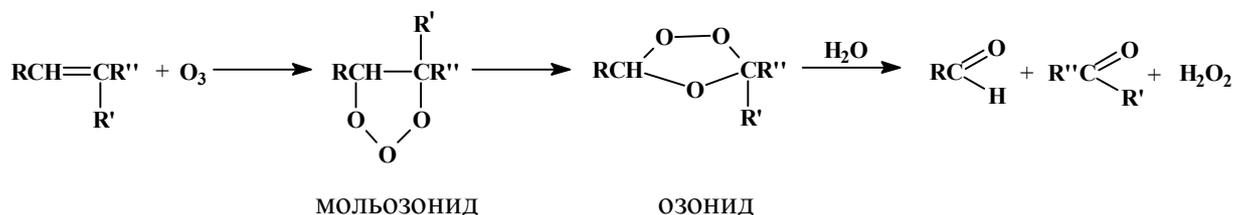
а) Окисление пероксикислотами и кислородом на серебряном катализаторе



б) Окисление водным раствором перманганата калия

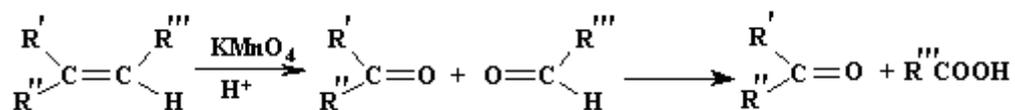


в) Озонолиз алкенов



В реакции в зависимости от строения алкена образуются альдегиды и/или кетоны.

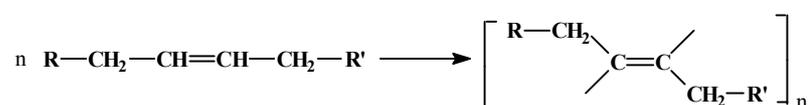
г) При окислении алкенов перманганатом калия в кислой среде



образуются кетоны и (или) карбоновые кислоты.

6. Полимеризация алкенов

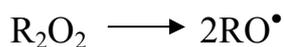
Общая схема полимеризации алкенов:



Различают полимеризацию в присутствии кислот, оснований, свободно-радикальную полимеризацию, теломеризацию, полимеризацию в присутствии металлоорганических соединений (координационная) и другие типы.

Схемы полимеризации ненасыщенных соединений:

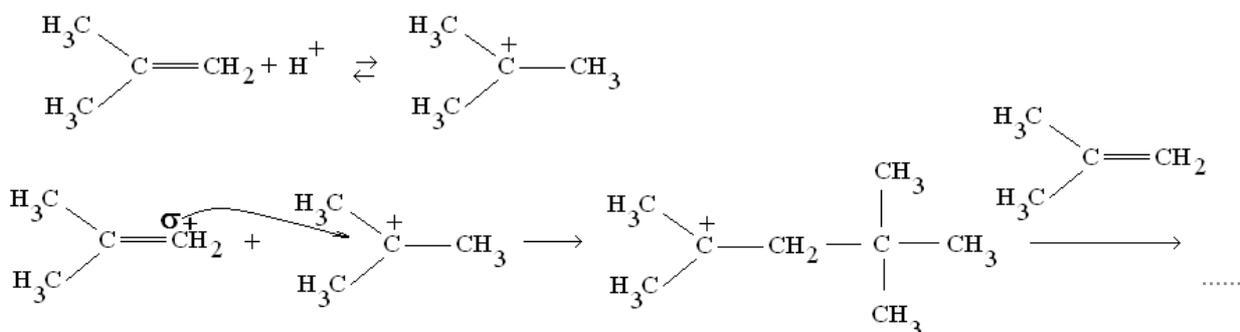
а) Свободнорадикальная полимеризация



Цепь обрывается, если происходит димеризация свободных радикалов.

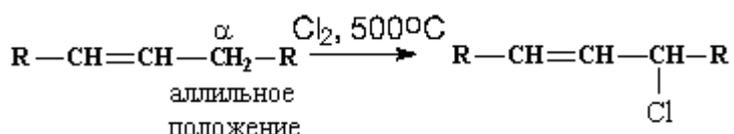
б) Анионная, катионная полимеризация

В качестве инициаторов полимеризации выступают сильные основания или кислоты. В присутствии серной кислоты способны олигомеризоваться или полимеризоваться только алкены с несколькими донорными алкильными группами, поскольку дают относительно устойчивые катионы.



7. Реакции радикального замещения в алкенах (S_R)

Водород в аллильном положении к двойной связи может замещаться по радикальному механизму в связи с высокой устойчивостью образующегося в реакции аллильного радикала ($CH_2=\overset{\bullet}{C}H-CH_2$):



Пояснения по выполнению контрольного задания:

Для выполнения заданий 10-13 из списка предложенных углеводородов нужно выбрать алкен.

10. Синтезировать предложенный алкен из спиртов, моногалогенпроизводных, дигалогенпроизводных с тем же углеродным скелетом.

11. Записать реакции взаимодействия алкена с HBr, H₂SO₄, H₂O(H₂SO₄), Br₂, HOCl. Для одной из этих реакций записать механизм (электрофильное присоединение Ad_E). Записать реакцию присоединения HBr к алкену в присутствии H₂O₂ и ее механизм (радикальное присоединение).

12. Записать реакции гидрирования, радикальной полимеризации алкена и реакцию замещения атома водорода в аллильном положении на атом хлора при 500°C.

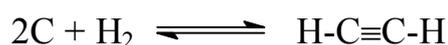
13. Записать реакции окисления заданного алкена.

АЛКИНЫ

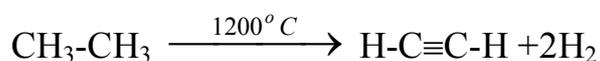
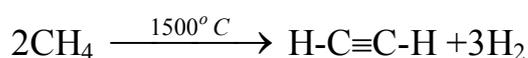
Физические свойства алкинов. Низшие алкины представляют собой бесцветные газы или жидкости. Начиная с C₁₇, алкины являются кристаллическими веществами. Как и другие углеводороды, они горючи.

При **получении алкинов** в предельный углеводород необходимо ввести тройную связь.

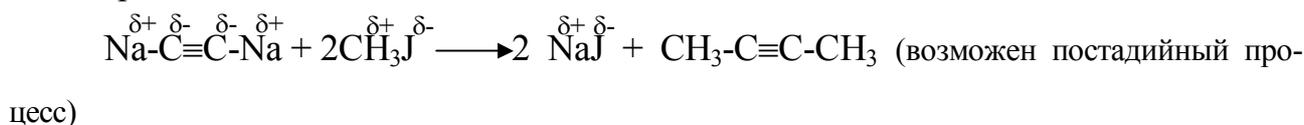
1. Прямой синтез *ацетилена* (реакция Бертелло) осуществляется в электрической дуге между угольными электродами в атмосфере водорода, t=3000°C.



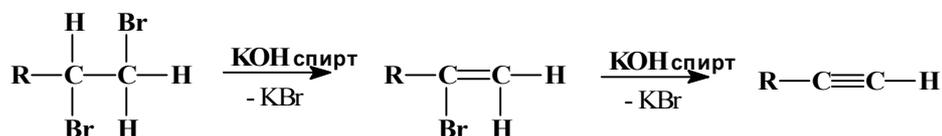
2. Пиролиз метана или этана



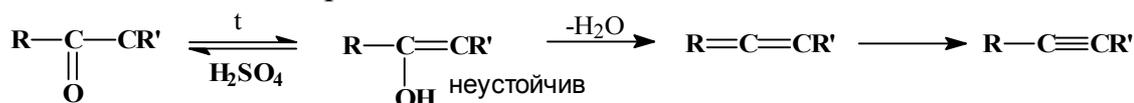
3. Алкилацетилены могут быть получены из ацетиленидов металлов и галогенпроизводных алканов:



4. Из дигалогенпроизводных:



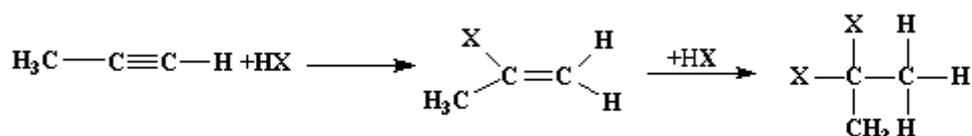
5. Химическая дегидратация альдегидов и кетонов:



Химические свойства алкинов

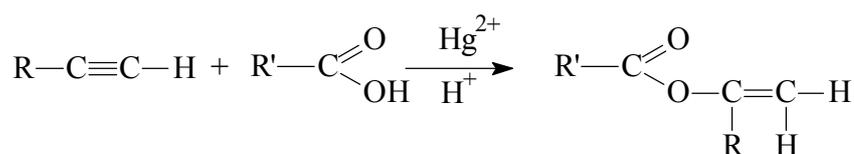
определяются наличием и положением тройной связи.

1. *Реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения.* Электрофильное присоединение (Ad_E) у алкинов протекает медленнее по сравнению с алкенами по причине большей энергии ВЗМО, а также меньшей устойчивости образующихся в реакции карбокатионов. Помимо электрофильных реагентов (Hal_2 , NHal , RCOOH) алкины присоединяют также ряд нуклеофилов (HCN , ROH). Реакции протекают по правилу Марковникова.

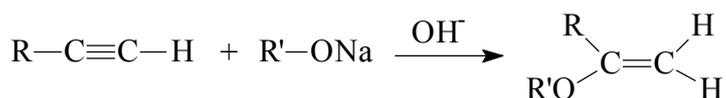


Примеры таких реакций:

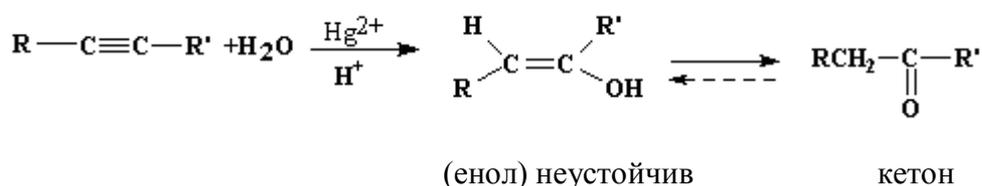
а) присоединение карбоновых кислот (Ad_E) с образованием ненасыщенных сложных эфиров:



б) в присутствии алкоголятов металлов (RO^-M^+) или щелочи осуществляется нуклеофильное присоединение (Ad_N) спиртов к тройной связи:

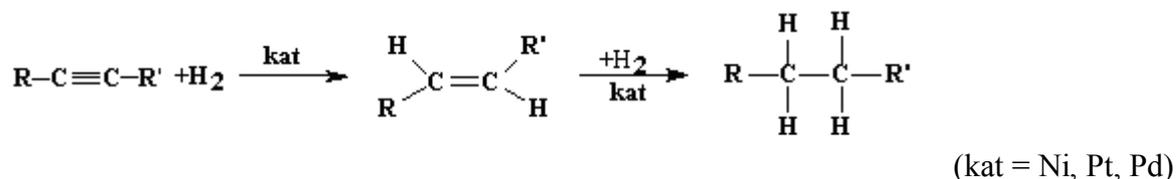


2. *Реакция Кучерова.* Вода присоединяется к алкинам в присутствии солей ртути через образование промежуточного ненасыщенного спирта (*енола*):



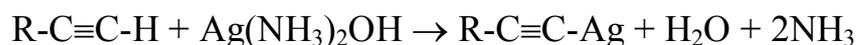
В ходе реакции Кучерова образуются кетоны, поскольку присоединение воды происходит по правилу Марковникова. Единственный случай образования альдегида – присоединение воды к ацетилену.

3. Гидрирование



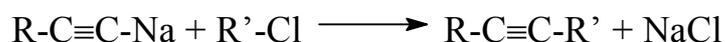
4. Образование и реакции ацетиленидов

Ацетилен и алкины с концевой тройной связью обладают *свойствами слабых C-H кислот* с $pK_a \sim 25$, способными взаимодействовать с образованием солей только с сильными основаниями:



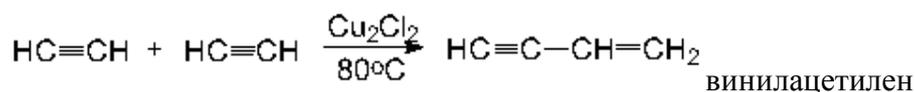
Реакция образования ацетиленидов натрия с концентрированным раствором NaOH обратима. С ионами некоторых тяжелых металлов (Cu) образуются малорастворимые ацетилениды, которые осаждаются из водных растворов.

Алкилирование ацетиленидов применяется для получения алкинов заданного строения:

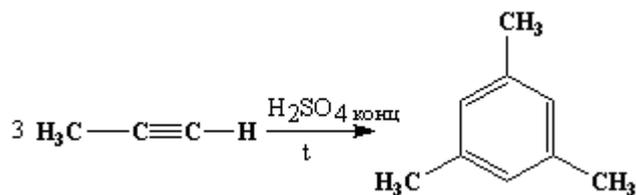


5. Реакции полимеризации

а) Димеризация

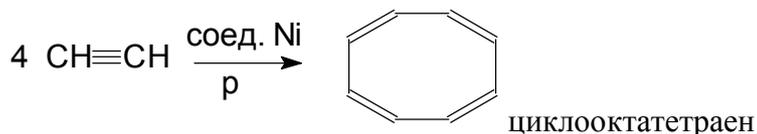


б) Циклотримеризация



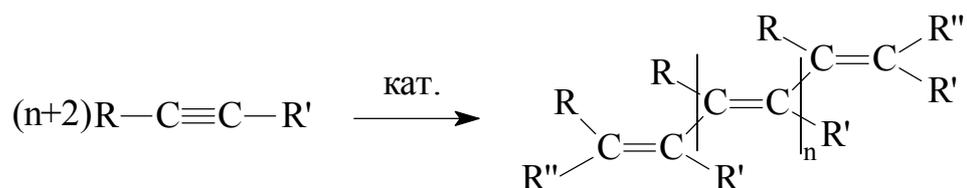
Катализаторы тримеризации – активированный уголь (так получают бензол из ацетилена), соединения хрома, никеля, кобальта.

в) Тетрамеризация



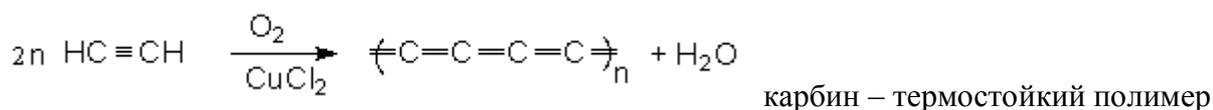
При циклотримеризации ацетилена на катализаторе $\text{Ni}(\text{CN})_2$ образуется циклооктатетраен и др. продукты (бензол, высшие циклоолигомеры).

г) В присутствии инициаторов алкины легко полимеризуются:

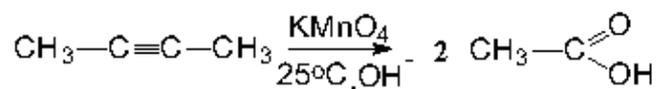


Получаемые таким образом материалы обладают повышенной электропроводностью, их называют *органическими полупроводниками*.

д) Окислительная поликонденсация



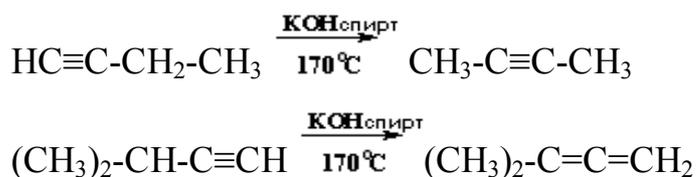
6. Реакции окисления



При окислении алкинов озоном или KMnO_4 при $\text{pH}=7$ образуются мало-стабильные к дальнейшему окислению α,α -дикетоны R-CO-CO-R .

7. Изомеризация алкинов

а) Реакция дегидрогалогенирования дигалогенпроизводных с образованием алкинов при $t > 120^\circ\text{C}$ может сопровождаться миграцией тройной связи алкина или изомеризацией его в аллен.



Пояснения по выполнению контрольного задания:

Для выполнения заданий 14-16 из списка предложенных углеводородов нужно выбрать алкин.

14. Получить предложенный в задании алкин из дигалогенпроизводных различного типа (оба атома галогенов связаны с одним и тем же или с соседними атомами углерода в цепи). Отщепление происходит по правилу Зайцева аналогично получению алкенов. Реакцию отщепления нужно записывать поэтапно, через образование галогеналкена.

15. Записать реакции двухстадийного присоединения к алкину 2 моль H_2 , 2 моль HCl . При гидрировании алкина на первой стадии получается алкен. Если в вашем случае этот алкен может иметь *цис*- и *транс*- изомеры, то изобразить их. Записать реакцию Кучерова для предложенного алкина (по стадиям через образование неустойчивого спирта винилового типа) и реакцию циклотримеризации с образованием замещенного бензола.

16. Если в заданном алкине тройная связь находится у первого атома углерода (терминальный алкин), то запишите реакцию образования его натриевой соли, а затем ее реакцию с CH_3Cl . Если заданный алкин не имеет концевой тройной связи, для ответа на этот вопрос нужно взять его изомер.

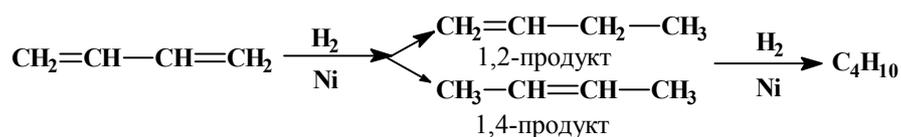
АЛКАДИЕНЫ

Химические свойства алкадиенов

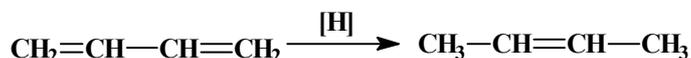
Особый интерес представляет реакционная способность сопряженных диенов. Реакции присоединения реагентов к сопряженным алкадиенам идут либо по 1,2-типу, то есть присоединение происходит по одной из двойных связей, либо по 1,4-типу, когда реагент присоединяют крайние атомы углерода сопряженной системы, а двойная связь возникает между ними. Чаще всего реализуется одновременно и 1,2, и 1,4-присоединение.

1. Гидрирование

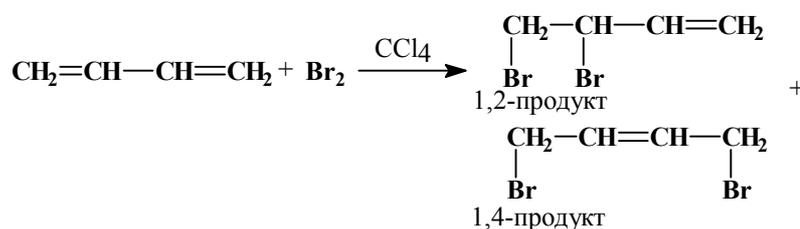
а) на катализаторе



б) атомарным водородом в момент выделения (происходит только 1,4-присоединение):

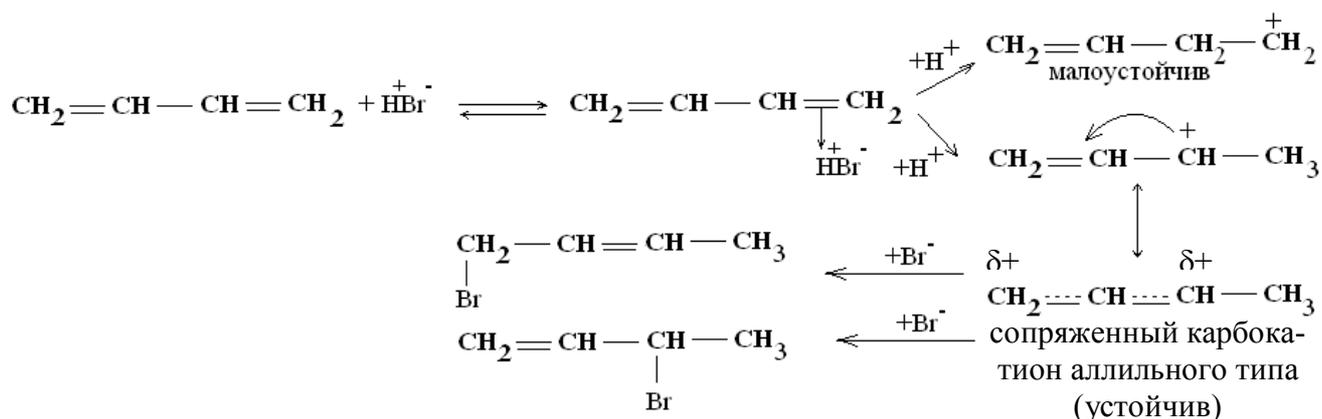


2. Присоединение электрофильных реагентов

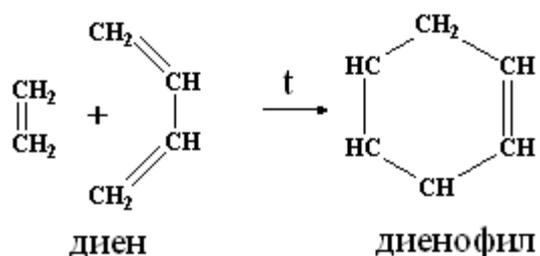


При температуре ниже -80°C присоединение HBr и Br_2 к бутадиену подчиняется кинетическому контролю с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в соотношении 4:1. При температуре $+40^\circ\text{C}$ преобладает продукт 1,4-присоединения.

Механизм электрофильного присоединения к сопряженным алкадиенам:



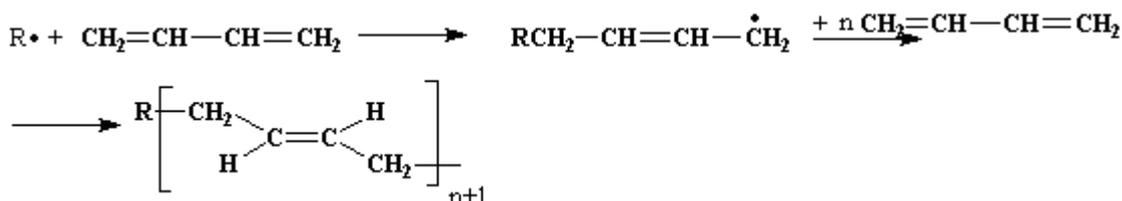
3. Диеновый синтез. Этот вид реакций заключается в 1,4-присоединении алкена или алкина (диенофилов) к диену с сопряженными двойными связями. Например:



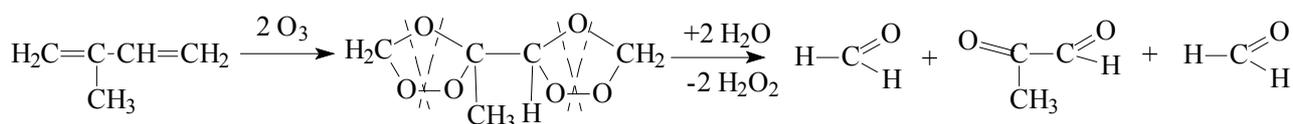
Такие реакции используют для получения разнообразных циклических органических соединений. Диеновые синтезы известны как синтезы Дильса — Альдера (по имени ученых, открывших этот тип реакций).

4. Полимеризация

Полимеризация сопряженного алкадиена протекает по механизму 1,4-присоединения; в результате такой реакции образуется полимер:



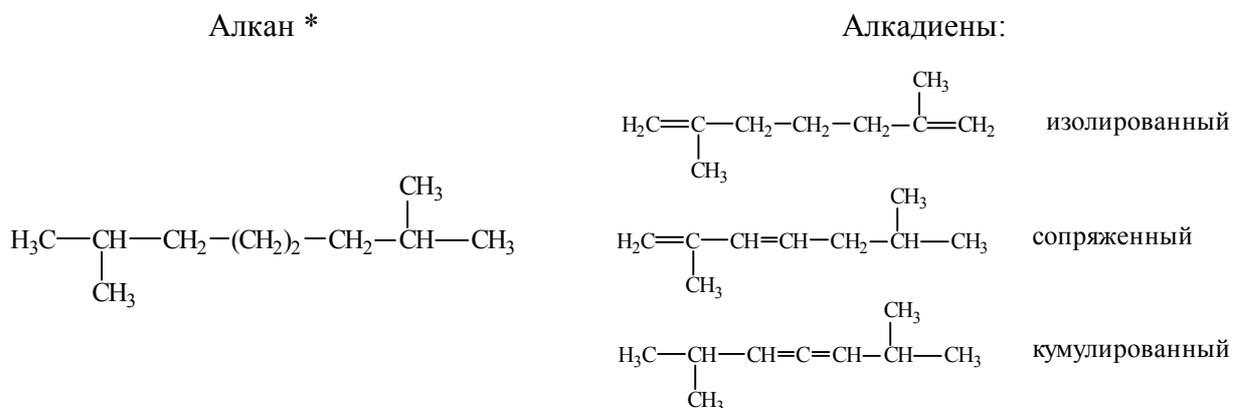
5. Реакции окисления. При озонлизе диенов разрушаются обе двойные связи с образованием трех продуктов – двух альдегидов и (или) кетонов, а также диальдегида (дикетона). По результатам анализа продуктов озонлиза устанавливают структуру сложных ди- и полиенов:



Пояснения по выполнению контрольного задания:

Для выполнения заданий 17-19 из списка предложенных углеводородов нужно выбрать алкан.

17. На основе углеродного скелета соединения, отмеченного в задании *, напишите структурные формулы изомерных диенов, например:



Все записанные алкадиены должны быть названы по номенклатуре ИЮПАК.

18. Из записанных в предыдущем задании алкадиенов выбрать один (сопряженный), написать для него реакции с H_2 на катализаторе, $[\text{H}]$ (реализуется только 1,4-присоединение!), HBr , Br_2 (1,2-, 1,4-присоединение, либо оба процесса там, где это возможно, с указанием условий). Записать механизм одной из реакций.

19. Записать реакцию полимеризации для выбранного сопряженного алкадиена. Пояснить пространственное строение полимера (цис- или транс-).

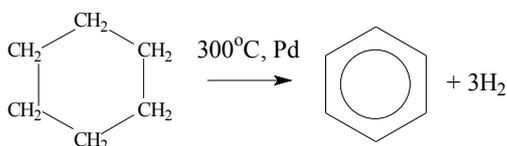
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Физические свойства. Бензол и его гомологи являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами со своеобразным запахом. Они легче воды, имеют большие коэффициенты преломления света. Бензол – неполярное соединение, асимметричные алкилбензолы обладают дипольными моментами.

Получение аренов

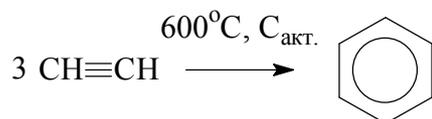
1. Каталитическое дегидрирование циклогексана и его производных (Н.Д. Зелинский).

В качестве катализатора используется палладиевая чернь или платина при 300°C.



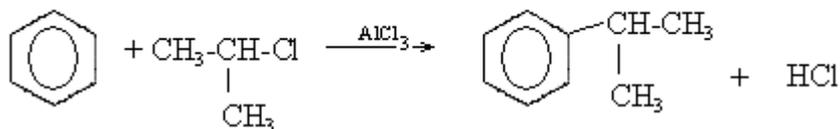
циклогексан

2. Циклическая тримеризация ацетилена и его гомологов над активированным углем при 600°C (Н.Д.Зелинский).

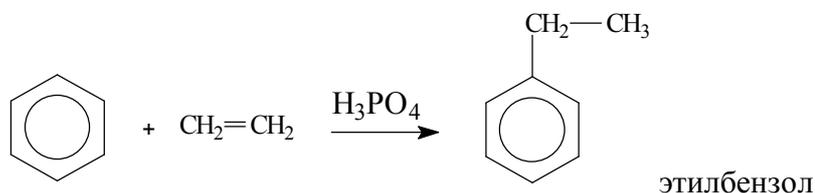


В качестве примеси при тримеризации ацетилена образуется нафталин.

3. Алкилирование бензола галогенпроизводными (*реакция Фриделя-Крафтса*) на катализаторе или алкенами (спиртами) в кислой среде.

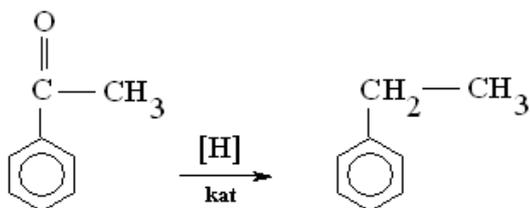


изопропилбензол



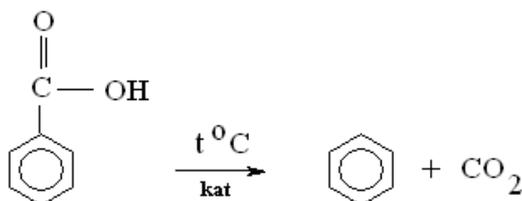
этилбензол

4. Восстановление арилкетонов

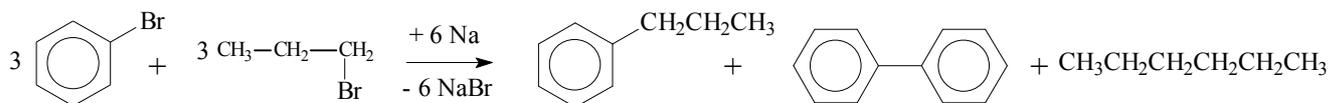


5. Декарбоксилирование ароматических карбоновых кислот

Проводят при нагревании с оксидами металлов



6. Реакция Вюрца-Фиттига



Химические свойства аренов

1. Электрофильное замещение в бензоле ($S_E 2$ - реакции)

Бензольное ядро (ароматическая π -система) обладает высокой устойчивостью, поэтому для аренов характерны реакции замещения, а не присоединения. В отличие от алканов, которые также склонны к реакциям замещения (но радикального!), ароматические углеводороды характеризуются бóльшей подвижностью атомов водорода в ядре, поэтому реакции галогенирования, нитрования, сульфирования и другие протекают в значительно более мягких условиях, чем у алканов.

Механизм реакции на примере нитрования бензола нитрующей смесью.

Образование электрофильной частицы (NO_2^+):

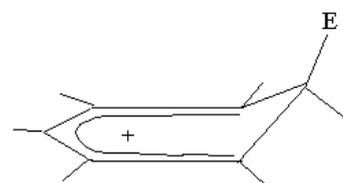


1. На первой стадии образуется π -комплекс (комплекс с переносом заряда и донорно-акцепторным типом взаимодействия):

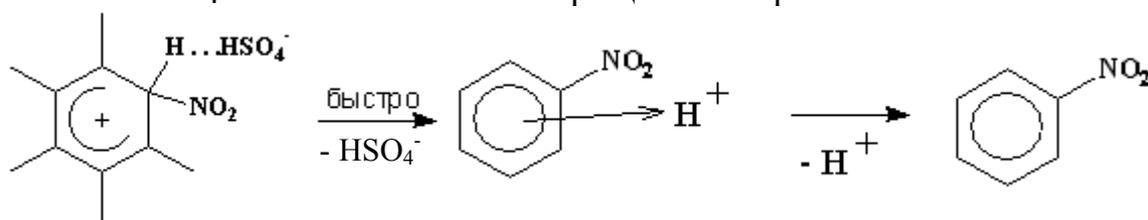


Происходит смещение π -электронной плотности кольца к нитроний-катиону, образуется комплекс с переносом заряда (π -комплекс).

2. Затем осуществляется присоединение электрофильной частицы (E^+) и разрушение ароматической π -системы через превращение одной пары π -электронов в σ -электронную пару. Пять атомов углерода кольца при этом остаются в sp^2 -гибридном состоянии, а один становится sp^3 -гибридным. Образуется σ -комплекс:



3. Возникший положительный заряд распределен по всей π -системе. Такая система неустойчива и, быстро отщепляя протон, через образование второго π -комплекса возвращается к ароматической:



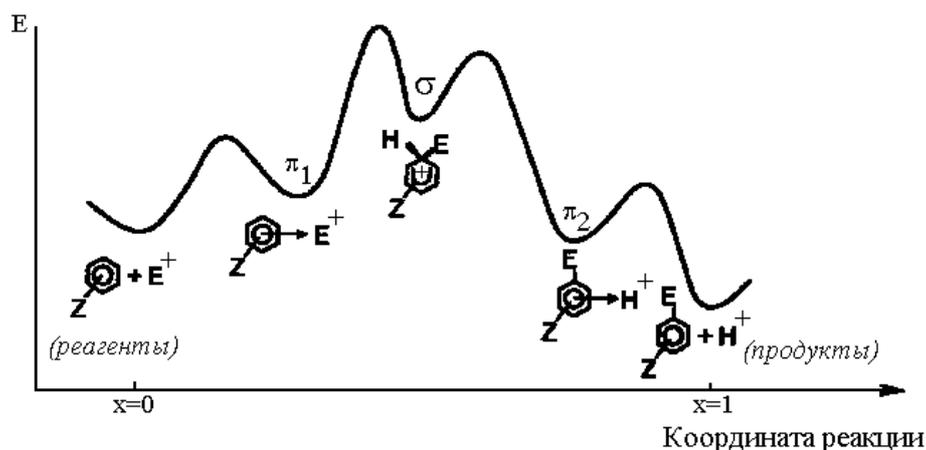
Общий стехиометрический механизм реакции нитрования S_E2 :



Стадия образования σ -комплекса медленная, лимитирующая.

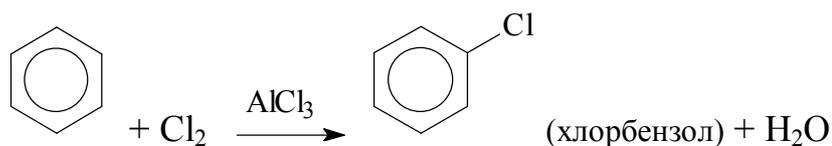
По такому механизму арены реагируют с образованием нитро-,сульфо-, галогенпроизводных, так можно ввести в бензольное кольцо ацил $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$, алкильные ($-\text{CR}_3$) заместители.

Энергетическая диаграмма реакции
электрофильного замещения в бензоле



Рассмотрим примеры наиболее характерных реакций этого типа:

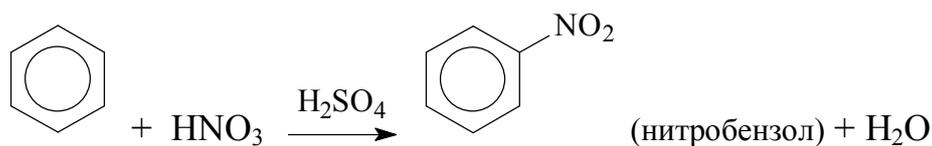
а) Галогенирование. При взаимодействии бензола с галогеном (хлор или бром) атом водорода в ядре замещается.



Реакции галогенирования осуществляются в присутствии катализаторов, в качестве которых используют галогениды алюминия или железа (кислоты Льюиса). Катализатор вводится с целью образования электрофильной частицы $\text{Hal}^{\delta+}$ как электронный акцептор.



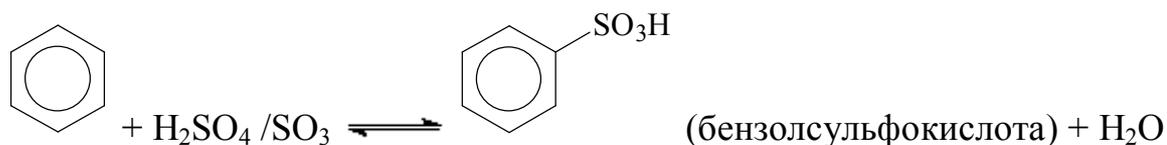
б) Нитрование. При действии на бензол нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот в соотношении 1:2) атом водорода замещается на нитрогруппу.



Серная кислота в данной реакции служит для образования активной частицы (NO_2^+) и играет роль водоотнимающего средства.

в) Сульфирование. Реакция сульфирования осуществляется концентрированной серной кислотой или олеумом (раствором серного ангидрида SO_3 в кон-

центрированной серной кислоте) при нагревании. В процессе реакции образуется моносульфокислота (электрофил – HSO_3^+).

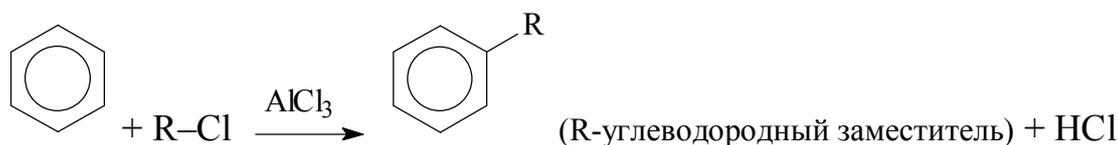


Образование электрофильной частицы:



Реакция сульфирования в отличие от других $\text{S}_\text{E}2$ -реакций обратима.

г) Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса). При действии на бензол алкилгалогенидов в присутствии катализатора (хлористого алюминия) осуществляется замещение атомом водорода в бензольном ядре.

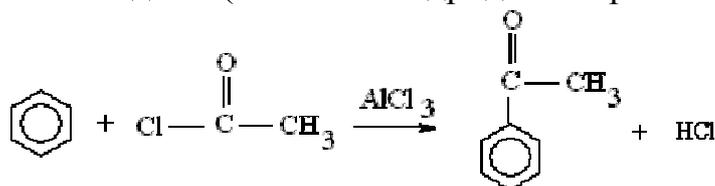


Реакция алкилирования представляет собой общий способ получения гомологов бензола – алкилбензолов, однако реакцию сложно остановить на стадии монозамещения.

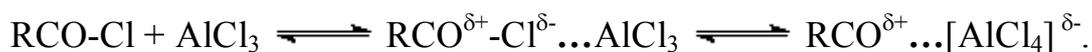
Образование электрофильной частицы:



д) Ацилирование осуществляется ацилирующими агентами, чаще всего ацилгалогенидами (галогенангидридами карбоновых кислот):



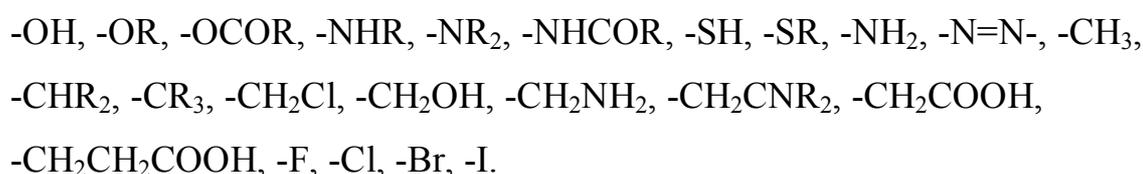
Образование атакующей частицы происходит аналогично алкилированию:



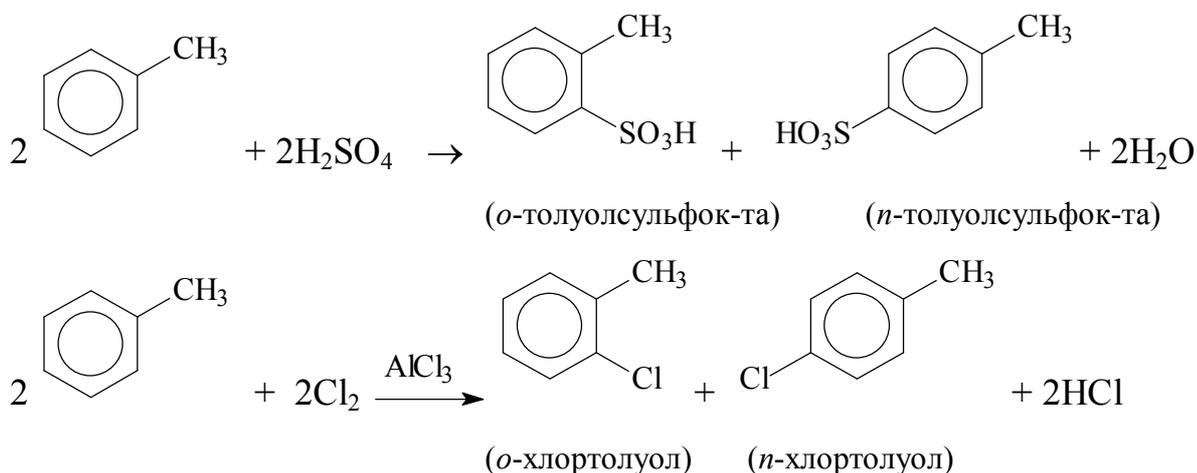
Правила ориентирующего действия заместителей в бензольном ядре

Новые заместители вступают в определенные положения бензольного кольца по отношению к уже имеющимся группам атомов. Каждый заместитель бензольного ядра обладает определенным направляющим (или ориентирующим) действием в соответствии с правилами ориентации. Все заместители по характеру ориентирующего действия в бензольном ядре делятся на две группы.

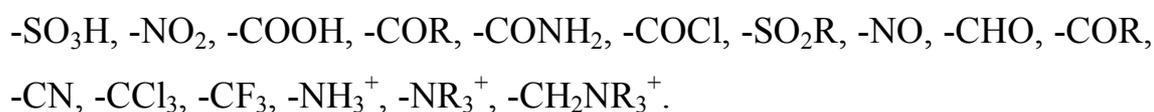
Орто-пара-ориентанты (заместители I рода). К ним относятся углеводородные заместители, группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ и их алкил- и ацил-производные, углеводородные фрагменты CR_3- , а также галогены:



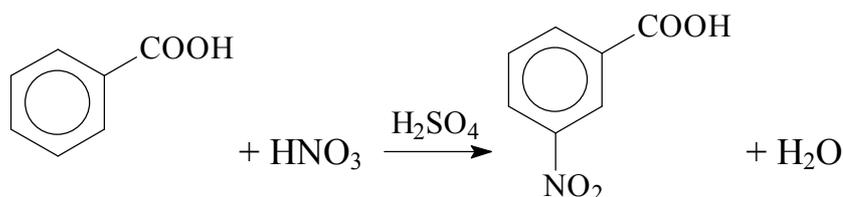
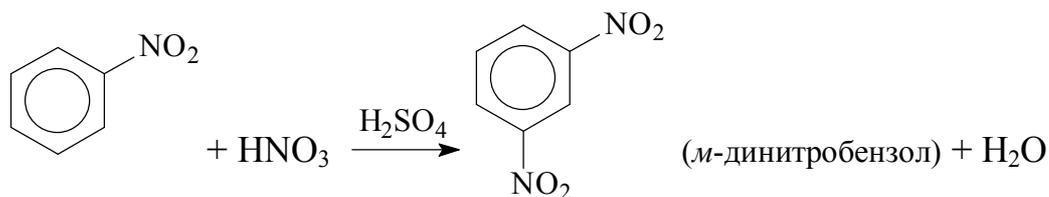
Перечисленные заместители (кроме галогенов) являются *донорами электронной плотности*, то есть увеличивают активность бензольного ядра (увеличивают скорость реакции электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом). Такие заместители ориентируют новую группу преимущественно в *орто*- и *пара*-положения.



Мета-ориентанты (заместители II рода) – это способные оттягивать, принимать электронную плотность из бензольного ядра (*электроноакцепторные*) группировки. К ним относятся:



Такие заместители уменьшают активность бензольного ядра, они направляют новый заместитель в *мета*-положение.



(м-нитробензойная кислота)

Электронодонорные либо *электроноакцепторные* свойства заместителя в бензольном ядре зависят от того, какие *электронные эффекты* проявляет этот заместитель.

Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений с точки зрения электронной теории

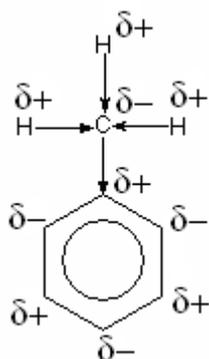
Согласно теории строения органических соединений атомы в молекулах органических соединений оказывают влияние друг на друга вне зависимости от их расположения. Это влияние передается при помощи *электронных эффектов*. Различают три основных вида электронных эффектов:

- Индукционный эффект ($\pm I$)
- Эффект сопряжения ($\pm C$)
- Эффект поля (F)

а. Индукционный эффект ($\pm I$)

Смещение электронной плотности по σ -связи, вызванное различием в электроотрицательностях соседних атомов, называется *индукционным эффектом*. Если смещение электронов по связи С-Х (где Х – заместитель) в большей степени происходит в сторону Х, чем в соответствующей связи С-Н в сторону Н, то такое влияние заместителя называется *отрицательным* индукционным эффектом (-I). Если смещение электронов С-Х в сторону С осуществляется в

бóльшей мере, чем в случае связи С-Н, тогда заместитель проявляет +I эффект.



Так, каждая из трех ковалентных σ -связей С-Н в группе CH_3 -молекулы толуола слабополярна. Поскольку электроотрицательность атома углерода выше, чем атома водорода (2.5 и 2.1 по шкале Полинга, соответственно), по связям С-Н происходит некоторое смещение электронной плотности в сторону С-атома. Электроотрицательность sp^3 -гибридного С-атома ниже, чем у атома в состоянии sp^2 -гибридизации. В результате на атоме углерода возникает частичный отрицательный заряд, который группа CH_3 - передает в бензольное кольцо. Поскольку передача электронной плотности происходит со стороны заместителя CH_3 -, а не наоборот, то говорят, что заместитель проявляет положительный индукционный эффект (+I - эффект) и является донором электронной плотности.

Примером заместителя, проявляющего отрицательный индукционный эффект, является нитро-группа ($-\text{NO}_2$):

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \delta^+ & \delta^- \\ \diagup & \diagdown \\ \text{O} & \text{O} \\ \diagdown & \diagup \\ \delta^- & \delta^+ \end{matrix}$$

В нитроэтано связи С-Н полярна, при этом электронная плотность смещена в сторону атома азота, так как его электроотрицательность выше по сравнению с атомом углерода. Два атома кислорода, несущие частичный отрицательный заряд, также вызывают смещение электронной плотности от алкильного заместителя к атому азота. Поэтому группа NO_2 - смещает на себя электронную плотность по σ -связи С-Н, проявляя тем самым *отрицательный индукционный эффект* (-I), и является акцептором электронной плотности.

Итак, *индукционный эффект* обусловлен поляризацией σ -электронного облака (перераспределением σ -электронной плотности) в цепи химических связей атомов, имеющих разную электроотрицательность. Он передается по системе σ -связей молекулы на небольшие расстояния (2-3 σ -связи), то есть с затуханием.

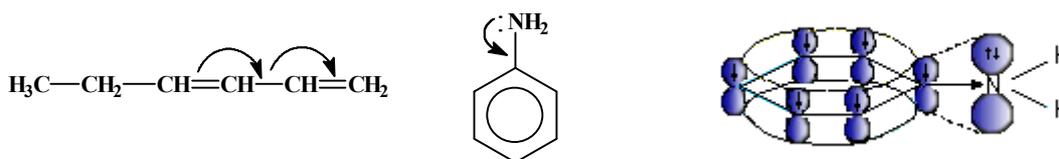
Примеры заместителей с –I-эффектом:

$\text{-NO}_2, \text{-COH}, \text{-CN}, \text{-F}, \text{-Cl}, \text{-Br}, \text{-I}$ уменьшение действия –I эффекта

Примеры заместителей с +I-эффектом:

$\text{Li-}, \text{Mg-}, \text{Al-}, \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C-}, \text{(CH}_3\text{)}_2\text{CH-}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}, \text{CH}_3\text{-}$ уменьшение действия +I эффекта

б. Эффект сопряжения ($\pm C$) может осуществляться за счет взаимодействия *неподеленных электронных пар* атомов или π -связей заместителя с π -электронным облаком остальной части молекулы:



Например, в молекуле анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) электронная плотность по σ -связи N-C смещена в сторону атома азота (группа NH_2 - проявляет –I эффект). При этом на атоме азота локализована одна неподеленная электронная пара, которая расположена на p_z -орбитали, совпадающей по симметрии с p_z орбиталями бензольного кольца. Эта орбиталь атома азота может вступать в частичное сопряжение с бензольным ядром, а неподеленная электронная пара (избыточная π -электронная плотность) при этом передается в кольцо. Такое действие заместителя называют положительным эффектом сопряжения (*+C эффектом*).

Атомы или группы атомов, поставляющие π -электроны при сопряжении (электронодоноры), проявляют +C эффект.

Электроноакцепторные атомы (или группы атомов – функциональные группы), стягивающие на себя электронную плотность, проявляют –C эффект.

+C: $\text{-NH}_2, \text{-OH}, \text{-Hal}$

–C: $\text{-NO}_2, \text{-CN}, \text{-COOH}$

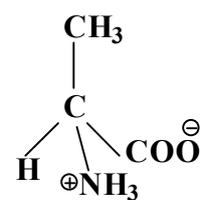
уменьшение действия эффекта

Этот эффект передается по системе π -связей без затухания.

По суммарному действию индукционного эффекта и эффекта сопряжения различают заместители – доноры электронной плотности и акцепторы электронной плотности.

в. Эффект поля

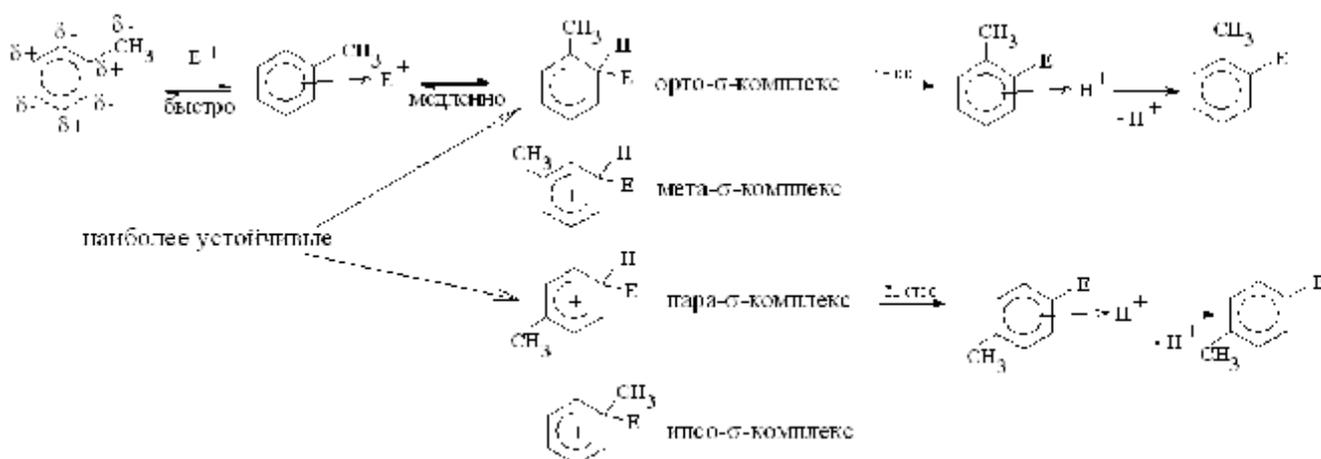
Передача взаимного электронного влияния заместителей на другие атомы может происходить не только через химические связи, но и непосредственно через пространство, вследствие наличия вокруг полярной группы электрического поля. Условием такого взаимодействия является возможность сближения полярных групп в пространстве (стерическое сближение).



Аланин (цвиттер-ион)

Рассмотрим, почему донорные заместители ориентируют реакции электрофильного замещения в *орто*- и *пара*- положения бензольного кольца, при этом ускоряя реакцию, а акцепторы – в *мета*-положения, при этом замедляя электрофильное замещение.

Механизм реакции электрофильного замещения на примере толуола:



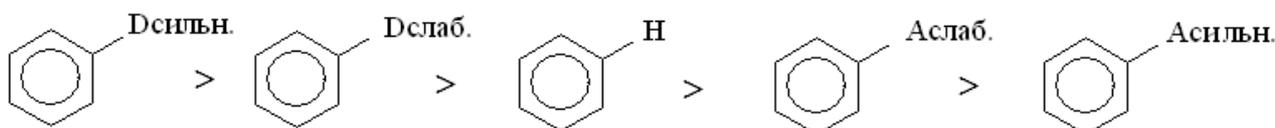
Атака электрофила может приводить к образованию σ -комплексов четырех типов: *орто*-, *мета*-, *пара*- и *ипсо*-типов. В молекуле толуола НСМО распределена таким образом, что отрицательные заряды локализованы на *орто*- и *пара*- углеродных атомах. Атака электрофила наиболее вероятна в эти положения. *Мета*- σ -комплекс неустойчив, поскольку CH_3 -группа не компенсирует заряд δ^+ , продукт *мета*-замещения, как правило, образуется в количестве лишь около 5%.

Ипсо-замещения не происходит, так как, во-первых, атака на положительно заряженный атом углерода частицей E^+ маловероятна, во-вторых, суще-

ствуют *стерические помехи* для этой атаки, а, в-третьих, результатом реакции в этом случае должно являться отщепление крайне неустойчивой частицы CH_3^+ .

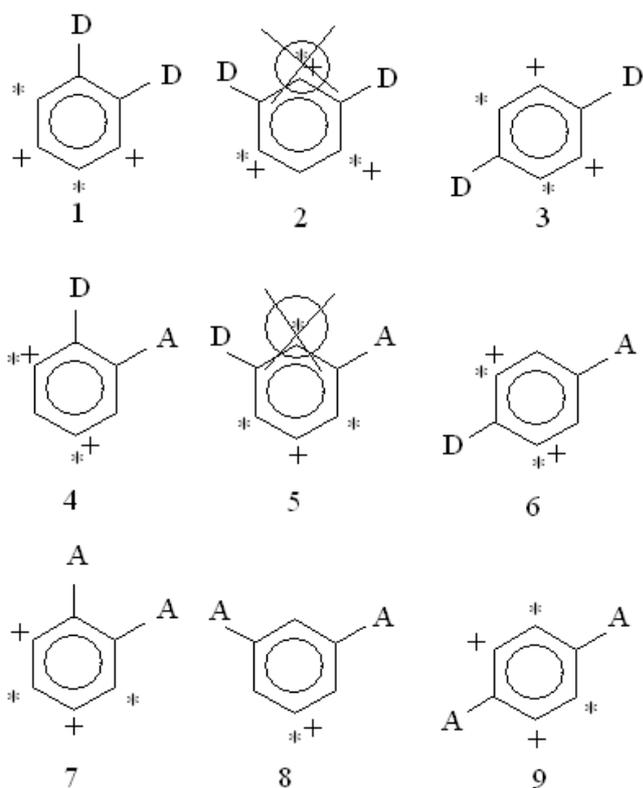
Поскольку группа $-\text{CH}_3$ является *электронодонором*, проявляя *+I – эффект*, она подают электронную плотность в бензольное кольцо. *Электрофил* – положительно заряженная частица, поэтому легче взаимодействует с молекулой, в которой повышена электронная плотность. И наоборот, если заместитель акцепторный, то есть оттягивает электронную плотность на себя, реакции электрофильного замещения замедляются.

Скорость реакций электрофильного замещения убывает в ряду:



где D – донорный заместитель, А – акцепторный заместитель.

Чем сильнее электронодонорное действие заместителя, тем легче протекают реакции электрофильного замещения. И наоборот, чем сильнее электроноакцепторный заместитель дезактивирует бензольное кольцо, тем ниже скорость таких реакций.



При наличии в молекуле бензола двух и более заместителей нужно учитывать их *согласованное и несогласованное действие* в реакциях электрофильного замещения.

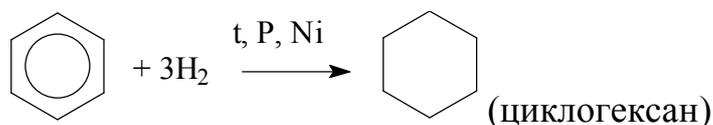
Например, рассмотрим ди-замещенные бензолы с различным расположением донорных и акцепторных заместителей. Звездочками обозначим места ориентирующего действия одного за-

местителя, плюсами – другого. Если при этом *ориентирующее действие заместителей совпадает* (случаи 2, 4, 6, 8), образуются только эти продукты. Причем новый заместитель не может оказаться между двумя уже имеющимися, расположенными в *мета* – положении (случаи 2,5). При *несовпадающем ориентирующем действии*, если в кольце находятся два электронодонора (в случае 3) образуются все 4 продукта замещения в разных соотношениях, а если донор и акцептор (случай 5), то реакция идет по тому пути, который диктуется донорным заместителем. Если в кольце находятся два электроноакцептора и ориентирующее действие их не совпадает (случаи 7 и 9), то атака электрофила идет преимущественно в то положение, куда ориентирует наименее сильный акцептор.

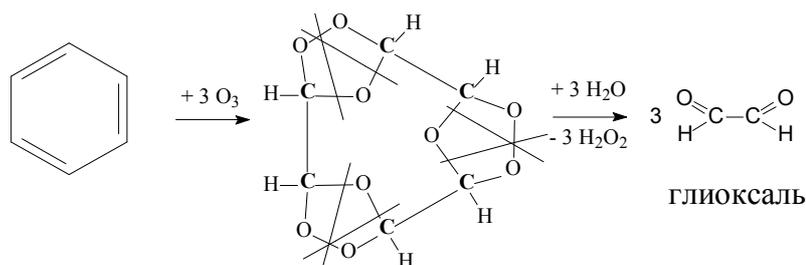
Необходимо отметить, что при наличии в бензольном ядре электроноакцепторных заместителей, невозможно протекание реакций алкилирования и ацилирования.

2. Несмотря на склонность бензола к реакциям замещения, он в жестких условиях вступает в *реакции присоединения*.

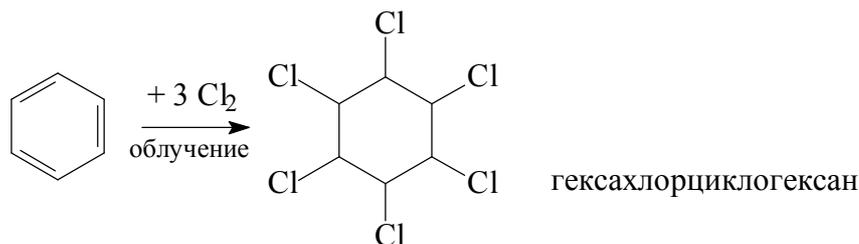
а) Гидрирование. Присоединение водорода осуществляется только в присутствии катализаторов при повышенной температуре. Бензол гидрируется с образованием циклогексана, а производные бензола дают производные циклогексана.



б) Озонолиз.

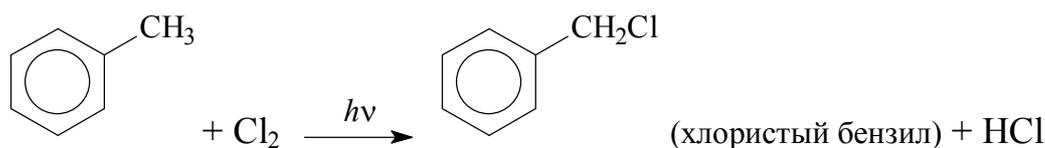


в) Хлорирование при УФ-облучении.

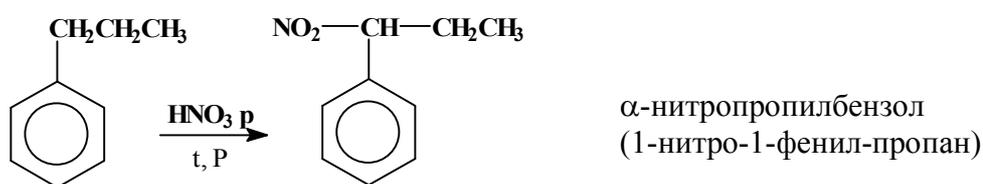


3. Реакции алкилбензолов с участием боковой цепи

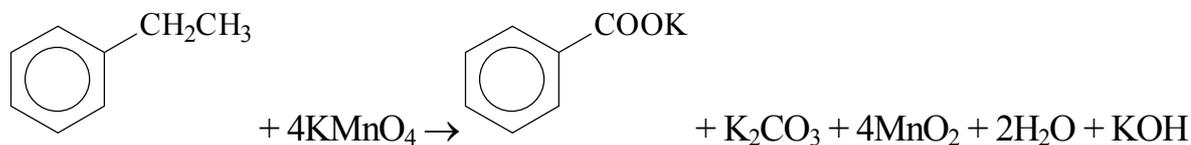
а) Галогенирование. При хлорировании бензола в отсутствие катализаторов, на свету или при нагревании (то есть в тех же условиях, что и у алканов) галоген можно ввести в боковую цепь. Механизм реакции замещения в этом случае радикальный (S_R). С наибольшей вероятностью галогенируется α -углеродный атом.



б) Нитрование. В аренах, содержащих алкильные заместители, нитрование разбавленной азотной кислотой ведет к замещению H атома у α -атома углерода в боковой цепи (по причине высокой устойчивости образующегося в реакции *бензильного радикала*, в котором электрон делокализован по бензольному кольцу):



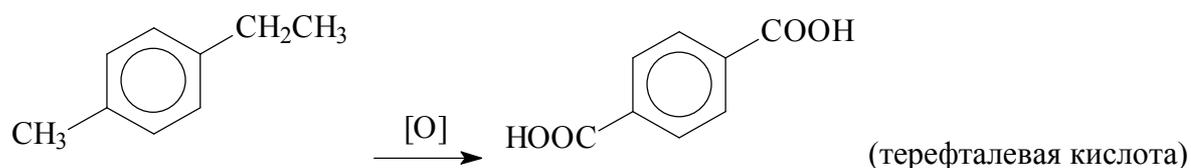
в) Окисление. Перманганат калия, азотная кислота, пероксид водорода в обычных условиях на бензол не действуют. При действии же окислителей на гомологи бензола ближайший к ядру атом углерода боковой цепи окисляется до карбоксильной группы и дает ароматическую кислоту.



Во всех случаях, как видно, *независимо от длины боковой цепи образуется бензойная кислота*, что обусловлено высокой устойчивостью сопряженного

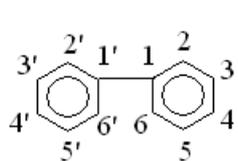


При наличии в бензольном кольце нескольких заместителей можно окислить последовательно все имеющиеся цепи. Эта реакция применяется для установления строения ароматических углеводородов.

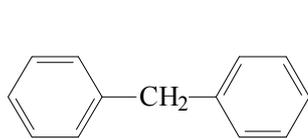


Особенности реакционной способности многоядерных аренов

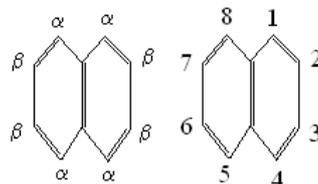
Могут содержать неконденсированные (дифенил, дифенилметан, трифенилметан) или конденсированные (нафталин, антрацен) бензольные кольца.



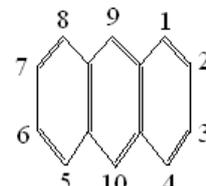
Дифенил



Дифенилметан



Нафталин

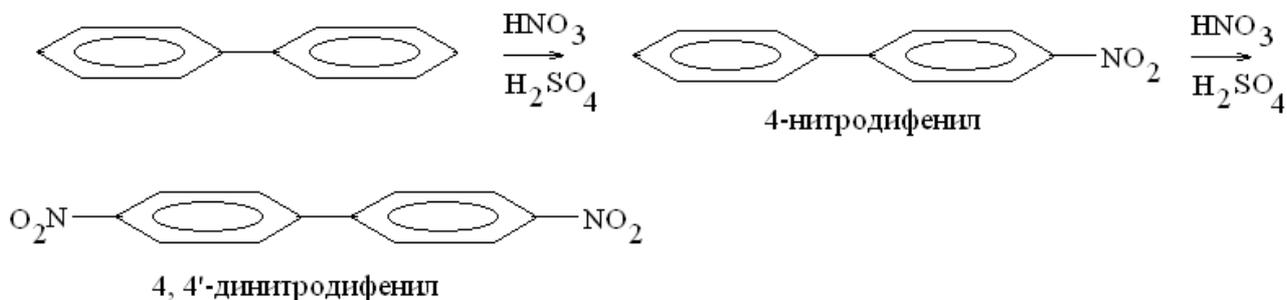


Антрацен

Бензол как сопряженная молекула удовлетворяет *правилу Хюккеля*, количество π -электронов в системе сопряжения $N=4n+2$. В случае бензола $n=1$, в случае многоядерных конденсированных аренов $n > 1$.

Дифенил и дифенилметан содержат изолированные циклы (между ними нет сопряжения).

Дифенил легко вступает в реакции электрофильного замещения по положениям 4, 4':



Монозамещенные производные дифенила (4-нитродифенил) характеризуются, в зависимости от типа заместителя, неодинаковым распределением электронной плотности. Поэтому в реакции электрофильного замещения, а также окисления будет вступать то бензольное кольцо, электронная плотность в котором выше (например, без электронного акцептора или с электронным донором).

Дифенилметан. При взаимодействии его с электрофильными реагентами образуются 4,4'-дизамещенные и 2,4,2',4'-четырёхзамещенные дифенилметаны.

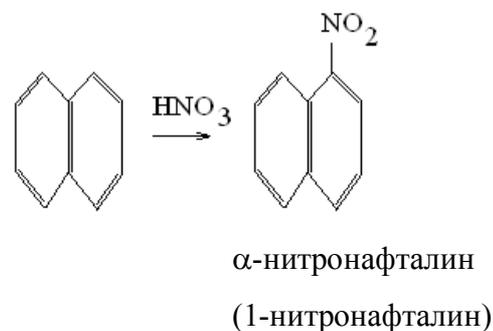
Метиленовая группа легко окисляется, при этом образуется дифенилкетон или его производные.

Полициклические арены с конденсированными циклами

По мере накопления бензольных колец молекула может приобретать окраску.

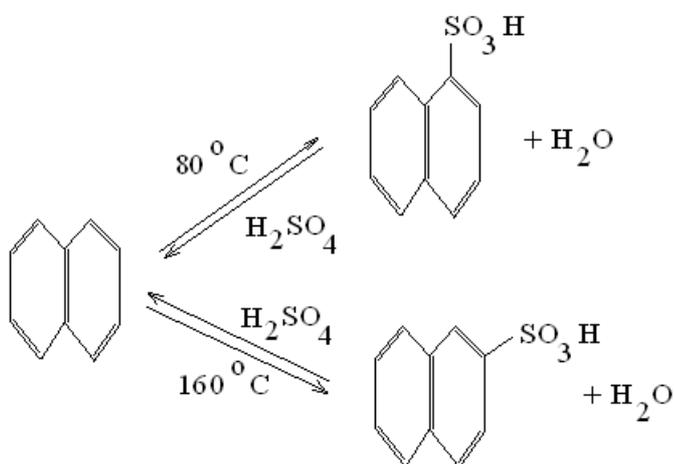
Нафталин (n=2) - бесцветные кристаллы. Реакции электрофильного замещения протекают легче, чем у бензола и его гомологов за

счет стабилизации σ -комплекса – распределение положительного заряда электрофила по девяти С-атомам вместо пяти у производных бензола. Обычно образуются α -изомеры, так как электронная плотность в α -положениях выше по сравнению с β -положениями.



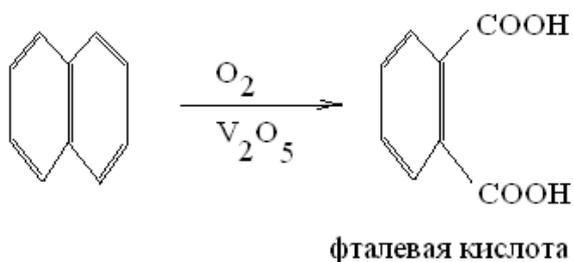
Нитрование легко проходит уже при действии азотной кислоты (в отсутствие серной).

Сульфирование протекает в зависимости от температурного режима.

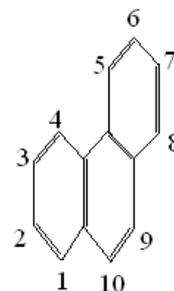


α -Изомер образуется легче, но он термодинамически нестабилен и гидролизуется до исходного нафталина; β -изомер термодинамически более устойчив, он образуется медленнее, но накапливается в системе.

Нафталин окисляется в паровой фазе над катализаторами, содержащими V_2O_5 при повышенной температуре. В случае замещенных производных легче окисляется кольцо с повышенной электронной плотностью, содержащее электронодонорный заместитель или не содержащее электронного акцептора.



Антрацен и фенантрен ($n=3$). При взаимодействии с электрофильными реагентами антрацен и фенантрен присоединяют их по положениям 9,10, при нагревании продуктов присоединения образуются замещенные антрацены. В реакции сульфирования антрацена при повышенной температуре получают 1- и 2-антраценсульфоновые кислоты. Реакции окисления-восстановления ароматических циклов в антраcene и фенантрене также протекают легче всего с участием 9,10-положений. В сравнении с бензолом и нафталином значительно легче проходят реакции присоединения (например, диеновый синтез).



фенантрен

Пояснения по выполнению контрольного задания:

Для выполнения заданий 20-22 из списка предложенных соединений нужно выбрать три ароматических углеводорода.

20. Для каждого из трех предложенных соединений записать реакции электрофильного замещения, указывая только те продукты, которые образуются с наибольшим выходом. Реакции алкилирования и ацилирования записывать только для соединений, имеющих в бензольном кольце донорные заместители. Для полученного в ходе реакции ацилирования продукта записать реакцию нитрования, получив таким образом дизамещенное производное бензола.

21. Записать механизм одной из приведенных в предыдущем задании реакций, объяснить, почему указанные продукты (*орто*-, *пара*- или *мета*-производные) образуются с наибольшим выходом (на основании правил ориентирующего действия заместителей в бензольном ядре).

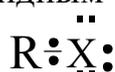
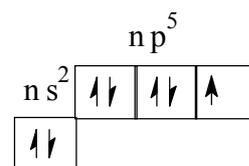
22. Для выполнения задания берут только одно из предложенных ароматических соединений (содержащее алкильный заместитель). Записывают для него реакции с участием боковой углеводородной цепи.

ЧАСТЬ III. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

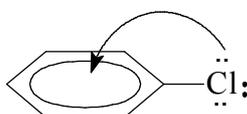
Производные углеводородов, содержащие в своем составе один или несколько атомов галогена, имеющих ковалентную связь C-X, где X = F, Cl, Br, J.

Атомы галогенов (VII группа периодической системы элементов) имеют на внешнем электронном уровне (n) 7 электронов, 6 из которых образуют три неподеленные электронные пары. За счет седьмого, неспаренного электрона эти элементы могут образовывать ковалентную связь с sp^3 , sp^2 или sp – гибридным атомом углерода в органических соединениях:



Строение функциональной группы

Ковалентная связь углерод-галоген поляризована $C^{\delta+} \rightarrow X^{\delta-}$, т.к. электроотрицательность атомов галогенов выше электроотрицательности атома углерода. Полярность связи уменьшается в ряду $F > Cl \geq Br > J$. Таким образом, галогены проявляют относительно углеводородного фрагмента молекулы (R) отрицательный индукционный эффект (-I) (электроноакцепторное действие). За счет наличия неподеленной электронной пары на несвязывающей орбитали атома галогены могут вступать в сопряжение с π -системой углеводородного заместителя, проявляя +C-эффект:



Поскольку в случае производных бензола $| -I | > | +C |$, то суммарное действие атома галогена на ароматическую систему является электроноакцепторным, замедляющим реакции электрофильного замещения (S_E2), но ориентирующим заместитель, тем не менее, в орто- и пара-положения бензольного кольца.

Поляризуемость связи С-Х возрастает в противоположном ряду $F < Cl < Br < J$, вызывая снижение ее энергии ($E_{св}$, кДж/моль: $443 > 328 > 279 > 240$), поэтому йодпроизводные вступают в реакцию замещения галогена максимально легко.

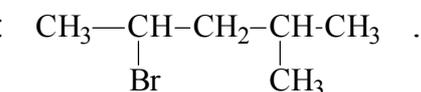
Номенклатура и классификация

Галогенопроизводные классифицируют:

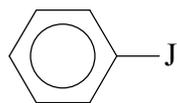
- по типу атомов галогенов (фтор-, хлор-, бром- и йод-производные),
- их количеству (моно-, ди-, три- и т.д.) и взаимному расположению,
- строению углеводородного заместителя (насыщенные, ненасыщенные, линейные, циклические, ароматические и т.д.),

насыщенные галогенопроизводные, в свою очередь, классифицируют как первичные, вторичные и третичные (атом галогена связан с первичным, вторичным или третичным атомом углерода).

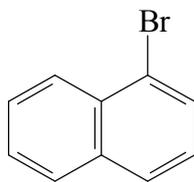
Для построения названий галогенопроизводных по номенклатуре ИЮПАК выбирают главную цепь таким образом, чтобы она содержала атом углерода, связанный с галогеном. Указывают номером положение атома галогена в главной цепи, причем он определяет начало ее нумерации. Например, 4-метил-2-бром-пентан:



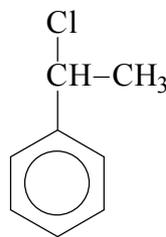
Ароматические галогенопроизводные называют, указывая положение атома галогена в ароматической π -системе, исходя из общих правил номенклатуры:



йодбензол



1-бромнафталин
 α -бромнафталин



1-хлор-1-фенилэтан
 α -хлорэтилбензол
метилфенилхлорметан

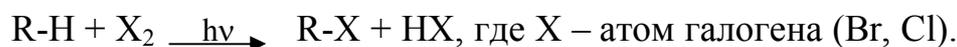
Физические свойства

В зависимости от строения углеводородного заместителя могут быть газообразными веществами (метилбромид CH_3Br ($t_{\text{кип}}=3,5^\circ\text{C}$), хлористый винил $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$ ($t_{\text{кип}}=-13,5^\circ\text{C}$) и т.д.), жидкостями (хлороформ CHCl_3 ($t_{\text{кип}}=61,3^\circ\text{C}$), дихлорэтан $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ($t_{\text{кип}}=83,7^\circ\text{C}$), бромбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ($t_{\text{кип}}=156^\circ\text{C}$)) и твердыми веществами (йодоформ CHI_3 ($t_{\text{пл}}=119^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}=210^\circ\text{C}$), ДДТ – 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтан, поливинилхлорид $-(\text{CHCl-CH}_2)_n-$). Температура их кипения возрастает по мере увеличения размера атома галогена и их числа.

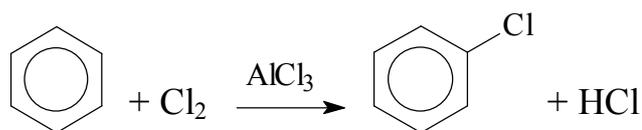
Нерастворимы в воде, растворимы в органических растворителях, жидкости сами являются растворителями (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4), токсичны, обладают сильным запахом, неогнеопасны (с увеличением числа атомов галогенов в молекуле снижается горючесть вещества).

Методы получения

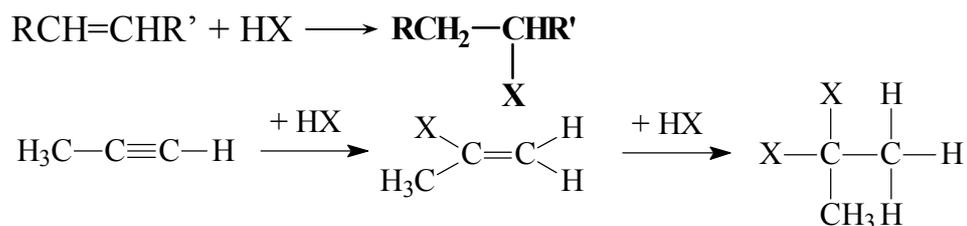
1. Замещение атома водорода в алканах по цепному радикальному механизму, а также галогенирование алкилбензолов на свету с замещением атома водорода при α -углеродном атоме:



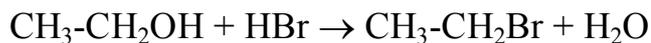
2. Галогенирование ароматических углеводородов в присутствии катализатора с образованием ароматических галогенопроизводных:



3. Присоединение по кратным связям алкенов или алкинов молекул X_2 или HX . Таким способом могут быть получены не только моно-, но и ди- или тетрагалогенопроизводные:

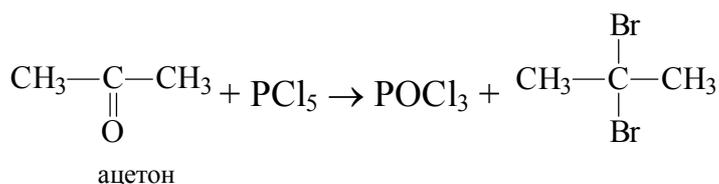


4. Замещение на галоген групп $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ и др. (в основном у несопряженных галогенопроизводных):



Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения, который будет рассмотрен позднее.

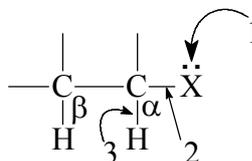
5. Взаимодействие альдегидов и кетонов с PCl_5 или PBr_5 :



Химические свойства

Реакционные центры - это те атомы и химические связи в молекуле, взаимодействие которых с теми или иными реагентами наиболее вероятно.

Реакционные центры в молекулах несопряженных галогенопроизводных:



- 1** – реакции с участием неподеленной электронной пары атома галогена;
- 2** – реакции нуклеофильного замещения (S_N);
- 3** – реакции с участием α -углеродного атома (отщепление HX ($\text{E}2$), C-H – кислотные свойства).

1. Образование металлоорганических соединений:



2. Реакции замещения атома галогена на другие функциональные группы.

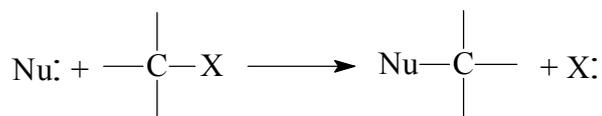


Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N).

Нуклеофил (Nu) – ненасыщенная частица или молекула, имеющая электроноизбыточные атомы, π -электроны, или несущая отрицательный заряд, спо-

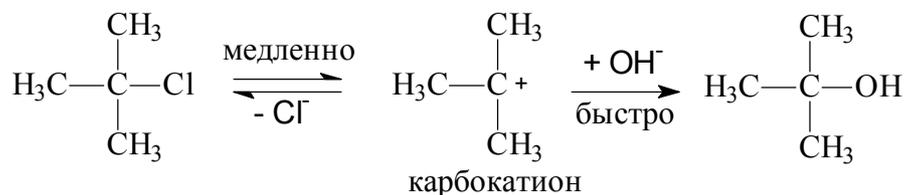
собная взаимодействовать с частично положительно заряженным атомом углерода.

В результате таких процессов уходящая группа (нуклеофуг – «подвижный в виде нуклеофила») X в органическом субстрате RX, содержащем связь C_{sp³}-X, замещается нуклеофильным реагентом :Nu таким образом, что неподеленная пара нуклеофила в продукте реакции RNu становится электронной парой σ-связи C-Nu, а электронная пара σ-связи C-X становится неподеленной парой уходящей группы:



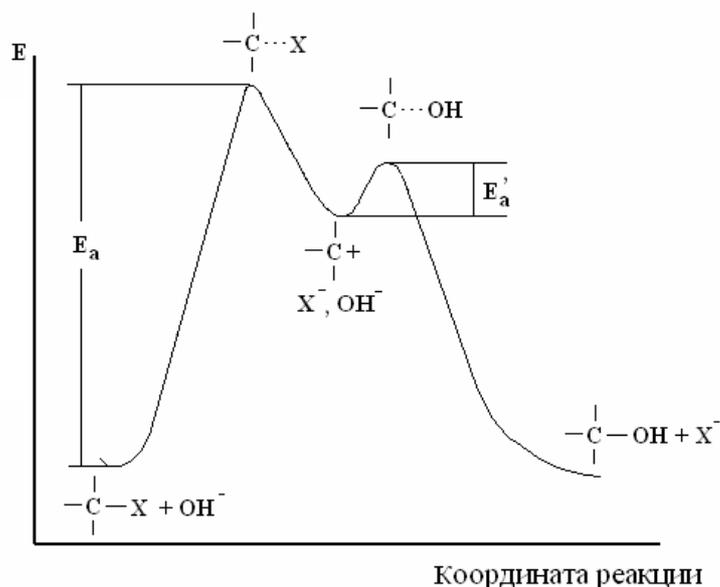
Различают мономолекулярное (S_N1) и бимолекулярное (S_N2) нуклеофильное замещение.

Механизм S_N1 – мономолекулярное нуклеофильное замещение (классический ионизационный механизм Ингольда – Хьюза) протекает, как правило, в растворе:



На первой стадии происходит гетеролитическая диссоциация исходного соединения с образованием карбокатиона и аниона X⁻. На второй стадии карбокатион быстро взаимодействует с имеющимся в растворе нуклеофилом (либо самим растворителем).

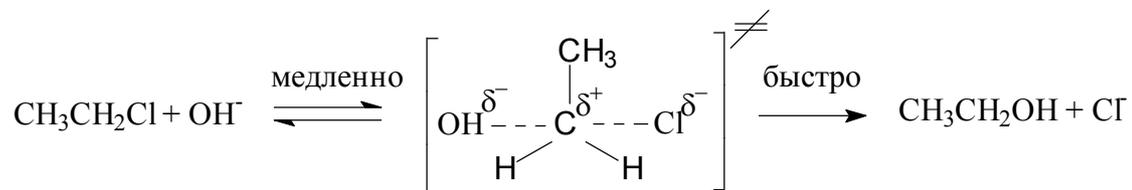
Стадия образования карбокатиона является лимитирующей. По этой причине скорость S_N1 – реакции зависит только от concentra-



ции алкилгалогенида (кинетическое уравнение первого порядка):

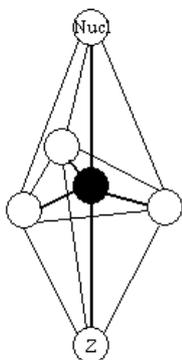
$$v = -\frac{dC_{RCl}}{d\tau} = k_v[RCl].$$

Механизм S_N2 – бимолекулярное нуклеофильное замещение:

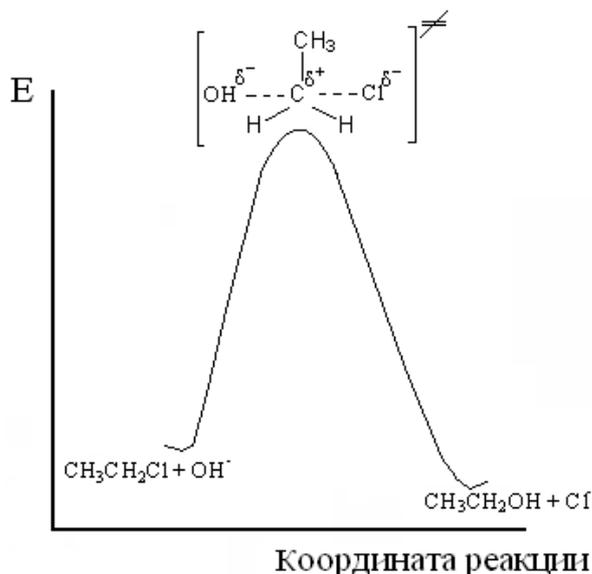


Поскольку образование связи с нуклеофилом и разрыв связи с уходящей группой происходят одновременно, эту реакцию называют *согласованным*, или *бимолекулярным* процессом.

Нуклеофил участвует в образовании переходного состояния, поэтому скорость S_N2 – реакции зависит от концентрации как субстрата RX, так и нуклеофила :Nu (кинетическое уравнение второго порядка):



$$v = -\frac{dC_{RCl}}{d\tau} = k_v[\text{OH}^-][\text{RCl}].$$



В переходном состоянии согласованной S_N2-реакции число связей вступающего в реакцию атома углерода увеличивается до 5, а само переходное состояние представляет собой тригональную бипирамиду.

Тип механизма, по которому будет проходить реакция (S_N), зависит от нескольких факторов.

а) Строение углеводородного фрагмента молекулы, связанного с атомом галогена

Третичные галогеналканы (R_3C-X) реагируют по механизму S_N1 , т.к. в ходе реакции образуется стабильный третичный карбокатион, а возможности образования переходного состояния по механизму S_N2 препятствуют пространственные помехи из-за наличия трех объемистых алкильных заместителей. По механизму S_N1 реагируют также производные углеводородов, которые могут образовывать стабильные карбокатионы, например, аллильного или бензильного типа. Скорость реакции S_N1 возрастает в ряду соединений:

$CH_3X < RCH_2X < R-CH(X)-R' < (R)_3C-X < R-CH=CH-CH_2X < C_6H_5-CH_2-X$,
 первичные вторичный третичный аллильного типа бензильного типа
 где X – атом галогена.

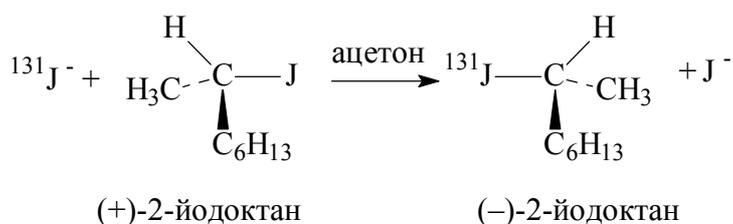
Так, например, для реакции $R-Br \xrightarrow[-HBr]{H_2O} R-OH$ относительная скорость изменяется следующим образом:



По механизму S_N2 хорошо реагируют первичные галогеналканы, в которых минимальны пространственные затруднения для образования переходного состояния, тогда как реакции третичных производных, напротив, сильно затруднены.

Принципиально важной характеристикой S_N2 -реакции является ее *стереоспецифичность*. Атака нуклеофила на атом углерода наблюдается со стороны, противоположной связи с уходящей группой X. Стереохимическим следствием такого процесса должно быть так называемое *вальденовское обращение* конфигурации при хиральном атоме углерода, связанном с уходящей группой (см. Оптическая изомерия).

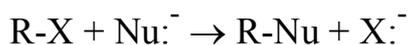
Классическим примером вальденовского обращения служит реакция изотопного замещения йода в (+)-2-йодоктане под действием радиоактивного йодид-иона (Ингольд, Хьюз, 1935):



Процессы, протекающие по механизму S_N1 , такой особенности не имеют. Если галогенопроизводное, вступающее в S_N1 – реакцию, обладает оптической активностью, то продукт реакции будет представлять собой рацемическую смесь оптических изомеров, а оптическая активность исчезнет.

б) Природа уходящей группы (нуклеофуга)

Независимо от механизма реакции уходящая группа уносит пару электронов:

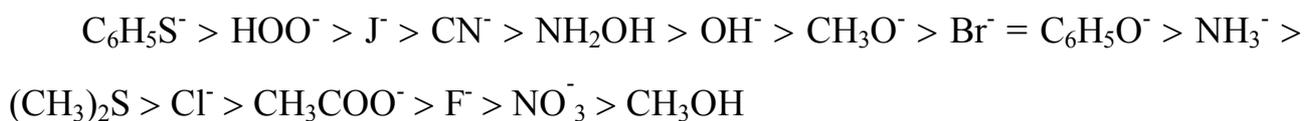


Связь этой группы с атомом углерода разрывается тем легче, чем стабильнее уходящий анион. В ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ стабильность аниона увеличивается. *Наиболее легко отщепляемыми уходящими группами являются обычно анионы сильных кислот.*

в) Характер нуклеофильного реагента

Чем сильнее атом (или группа атомов) удерживает пару электронов, тем меньше вероятность того, что он сможет действовать в качестве нуклеофила. Термин «нуклеофильность», т.е. количественная мера силы нуклеофила в данной химической реакции, не имеет строгого определения. Для S_N2 -реакций можно выделить несколько основных факторов, определяющих нуклеофильность реагента, таких как поляризуемость, основность, электроотрицательность атакующего атома, энергия сольватации, способность связываться с орбиталями атакуемого атома углерода, а также эффективный объем нуклеофила.

Например, нуклеофильность по отношению к CH_3J в метаноле снижается в ряду:

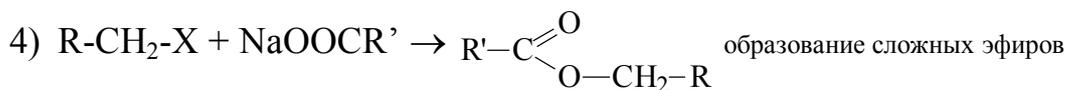
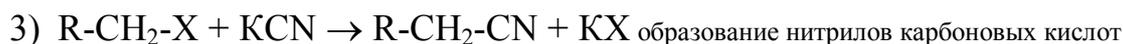
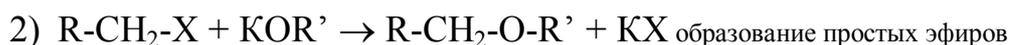
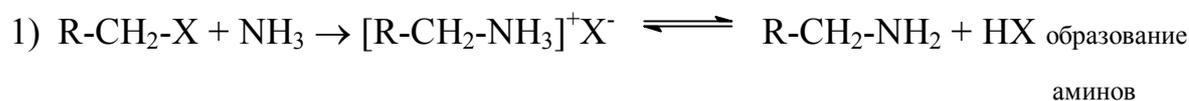


г) Природа растворителя

В растворе исходные реагенты и переходное состояние стабилизируются в различной степени в зависимости от сольватирующей способности растворителя. Различная сольватация исходного и переходного состояния в разных растворителях может приводить либо к ускорению, либо к замедлению реакции.

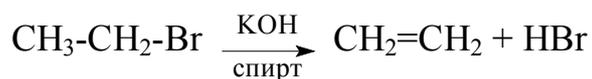
Для реакций, где в переходном состоянии возникают заряженные частицы ($\text{S}_{\text{N}}1$) или уже имеющийся заряд локализуется в меньшем объеме, следует ожидать ускорения реакции в более полярной среде с более высоким значением диэлектрической проницаемости. Реакции по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ протекают у галогеналканов преимущественно в диполярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА, сульфолан).

Примеры реакций галогенопроизводных, протекающих по механизму нуклеофильного замещения:



Замещение атома галогена у ароматических галогенопроизводных протекает значительно труднее и всегда только по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму, т.к. фенильный карбокатион предельно неустойчив.

3. Реакции отщепления.



Реакция протекает по механизмам *элиминирования* (E1 или E2) в соответствии с *правилом Зайцева* (отщепление атома водорода от наименее гидрированного атома углерода).

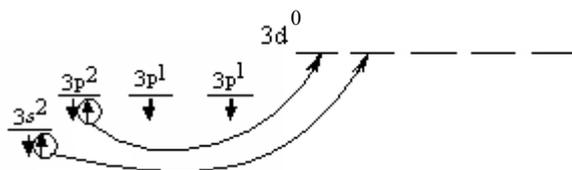
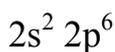
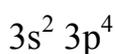
Пояснения по выполнению контрольного задания:

Исходным соединением для выполнения задания 23 необходимо взять продукт реакции галогенирования заданного алкилбензола, который был получен в реакции 22,а) – α -галогенарен. Записать для него предложенные в пп. а) – ж) реакции.

СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Содержат связь C-S в составе различных функциональных групп.

Атом серы $^{32}_{16}\text{S}$ имеет электронное строение:

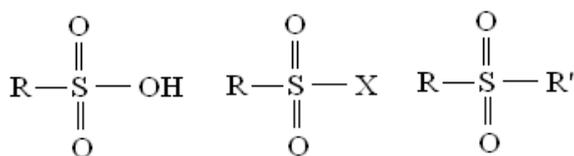


На его внешнем электронном уровне 6 электронов: s-электронная пара, p-электронная пара и два неспаренных p-электрона. При образовании химических связей по одному электрону с 3p- и 3s- уровнями могут последовательно переходить на 3d-орбитали, тем самым обеспечивая валентности атома серы 2, 4 и 6.

Номенклатура и классификация

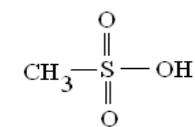
В органических соединениях атом серы может находиться в разных степенях окисления.

1. Сульфоновые кислоты (сульфокислоты), производные сульфоновых кислот (галогенангидриды RSO_2X , сложные эфиры $\text{R-SO}_2\text{-O-R}'$, соли $\text{R-SO}_3\text{Na}$, амиды $\text{R-SO}_2\text{NH}_2$ и др.) и сульфоны:

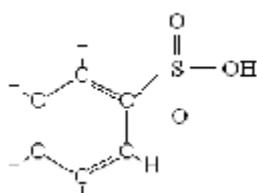


Сера в этих соединениях находится в степени окисления +6 (органические аналоги серной кислоты).

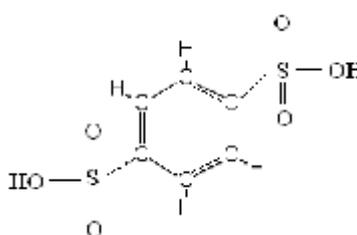
Например:



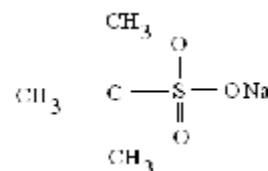
метансульфоновая кислота
(метансульфо́кислота)



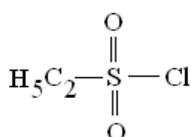
бензолсульфоно́вая кислота
(бензолсульфо́кислота)



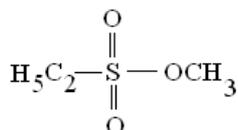
1,4-бензолдисулфо́кислота



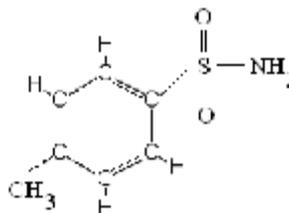
2-метилпропан-2-сульфонат натрия
(соль сулфо́кислоты)



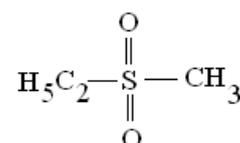
этансульфо́нилхлорид
(хлорангидрид этансульфоно́вой кислоты)



метилэтансульфо́нат
(метилый эфир этансульфоно́вой кислоты)

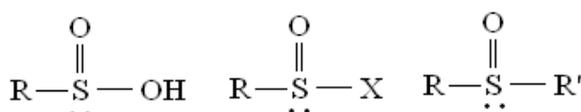


п-толуолсульфо́намид
(амид п-толуолсульфоно́вой кислоты)

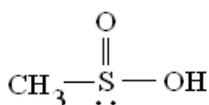


метилэтилсульфо́н

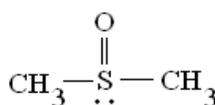
2. Сульфино́вые кислоты, производные сульфино́вых кислот и сулфо́ксиды как органические аналоги сернистой кислоты. Сера в этих соединениях находится в степени окисления +4:



Например:

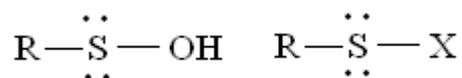


метансульфино́вая кислота

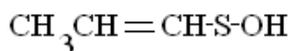


диметилсульфо́ксид

3. Сульфеновые кислоты и их производные (S^{2+}):

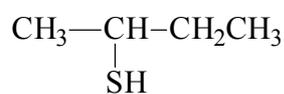
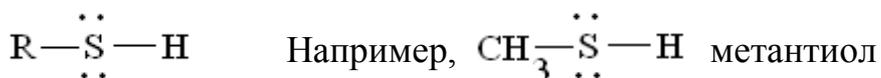


Нестабильны, изучены мало.



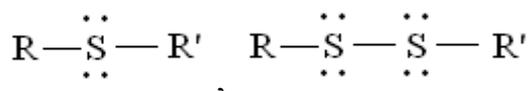
пропен-1-сульфеновая кислота (определяет слезоточивое действие лука)

4. Тиолы (меркаптаны), или органические аналоги сернистой кислоты (S^{2-}):

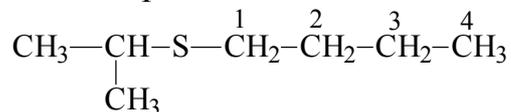


2-бутантиол

5. Органические сульфиды, дисульфиды, полисульфиды



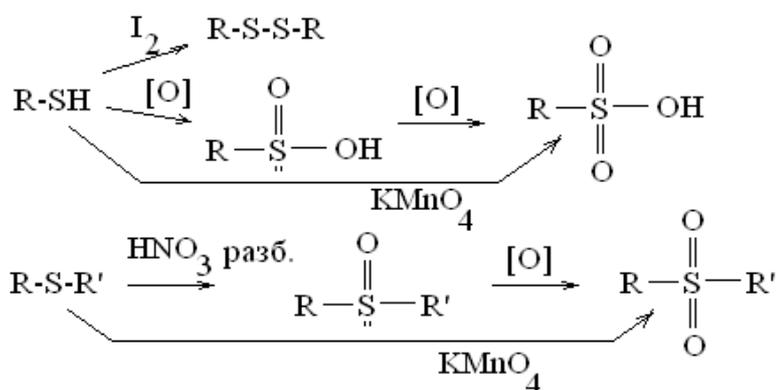
По номенклатуре ИЮПАК сульфиды называются алкилтиоалканами (принцип построения названий аналогичен названиям простых эфиров):



1-(изопропилтио)бутан

В соответствии с общей номенклатурой перед словом «сульфид» дается название двух алкильных групп (изопропилбутилсульфид).

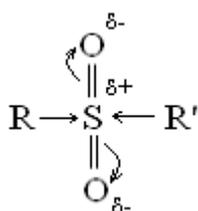
Серусодержащие органические соединения получают в окислительно-восстановительных процессах, однако именно реакции окисления распространены более широко:



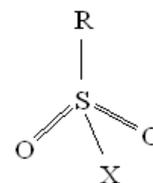
Строение функциональных групп и физико-химические свойства

Сульфоны – соединения с двумя полярными двойными связями $S^{\delta+}=O^{\delta-}$,

дипольный момент этой связи около 3D.

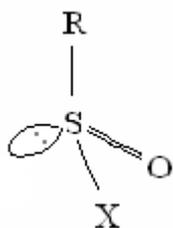


Группа SO_2 является сильным электроноакцептором, проявляет $-I$ и, если атом S может взаимодействовать с системой сопряжения, $-C$ -



эффекты.

Сульфонат-ион ($R-SO_2-O^-$) имеет тетраэдрическое строение, углы между связями $108-110^\circ$.

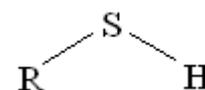


Молекулы сульфиновых кислот и их производных имеют пирамидальное строение.

Дипольные моменты сульфоксидов $R_2S=O$ довольно велики (3,8 – 4,0 D), поэтому связь $S=O$ в них часто считают ионизированной S^+-O^- .

Низшие члены этого ряда являются хорошими растворителями как органических, так и неорганических соединений (сверхрастворители – диметилсульфоксид, сульфолан).

Тиолы – вещества с резким неприятным запахом. Угол $C-S-H$ изменяется в пределах $100-108^\circ$. Связи $C-S$ и $S-H$ полярны, дипольные моменты алкантиолов составляют 1,3-1,5 D. Молекулы тиолов могут образовывать друг с другом водородные связи.

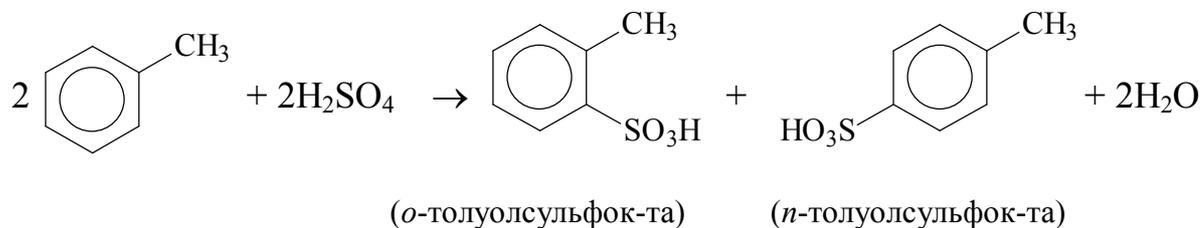


Методы получения

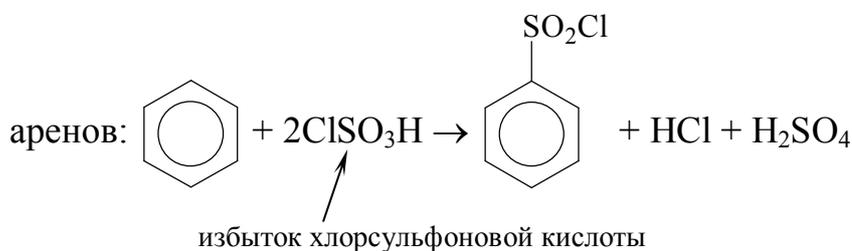
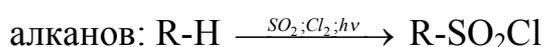
1. Сульфоновые кислоты



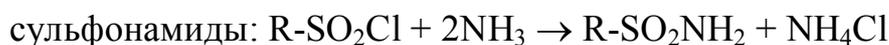
б) сульфирование аренов концентрированной серной кислотой или олеумом ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$) при нагревании



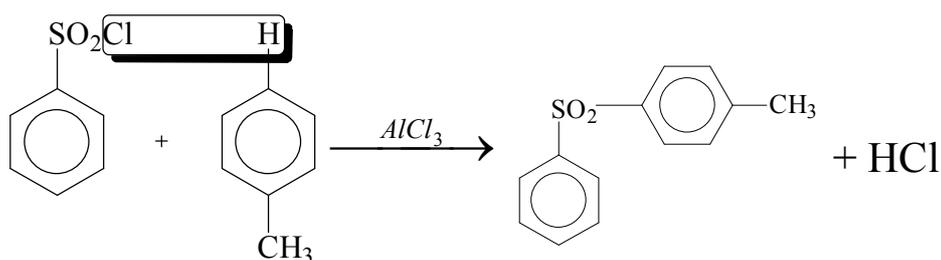
в) получение сульфонилхлоридов (сульfoxлорирование):



Из сульфонилхлоридов получают:



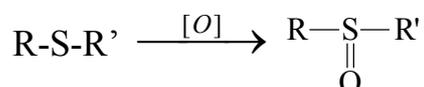
2. Арилсульфоны получают по реакции сульфонилирования:



Алкилсульфоны могут быть получены при окислении алкилсульфидов сильным окислителем (см. выше).

3. Сульфоксиды

получают окислением сульфидов разбавленной азотной кислотой:

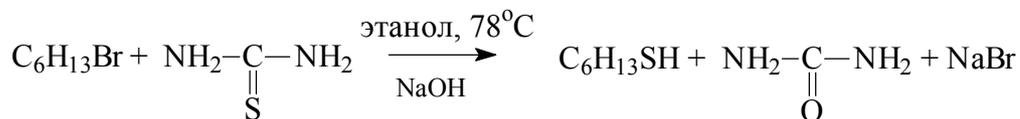


4. Тиолы

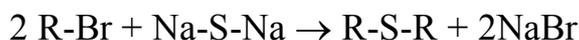
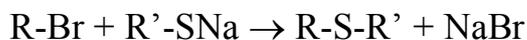
а) алкилирование солей сероводорода галогеналканами:



б) современный метод синтеза тиолов заключается во взаимодействии алкилгалогенидов или алкилсульфонатов с тиомочевинной:



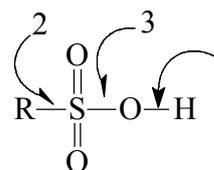
в) при алкилировании тиолятов или неорганических сульфидов получают органические сульфиды:



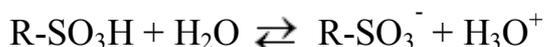
Химические свойства

1. Сульфоновые кислоты

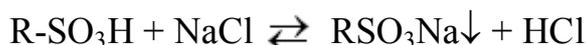
Реакционные центры:



1. Являются сильными кислотами, в водных растворах ионизированы:



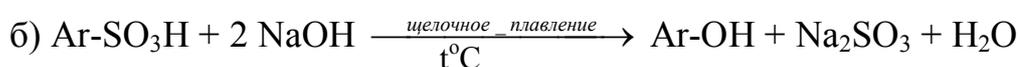
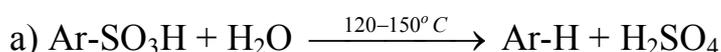
Образуют соли:



Высаливание сульфоновых кислот часто применяют как способ их выделения из водного раствора

Синтетические моющие средства содержат смесь солей различных сульфоновых кислот с числом углеродных атомов C₁₀-C₂₀.

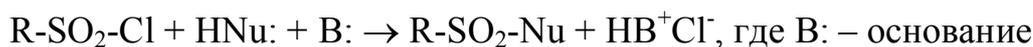
2. Электрофильное (а) или нуклеофильное (б) замещение сульфогруппы:



2. Производные сульфоновых кислот

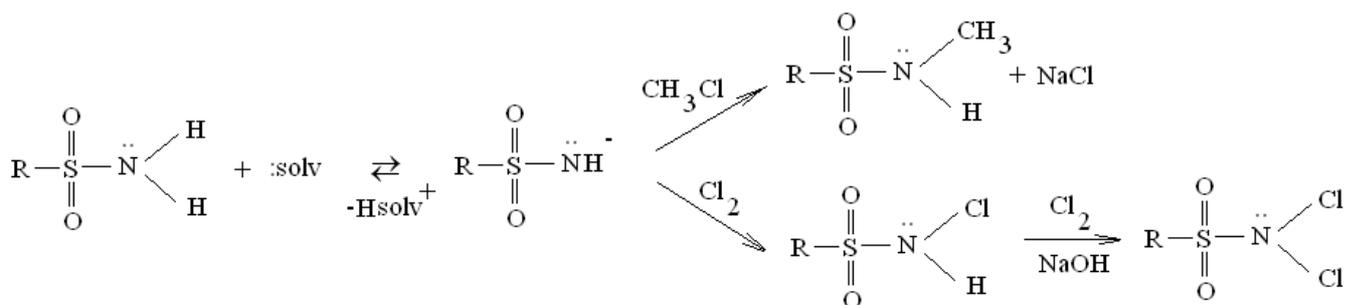
а) сульфонилхлориды (галогенангидриды сульфоновых кислот)

Связь $S^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ сильно полярна, поэтому сульфонилхлориды реакционно-способны и легко взаимодействуют с нуклеофилами. Из сульфонилхлоридов синтезируют другие производные сульфоновых кислот – эфиры, амиды, гидразиды и т.д.

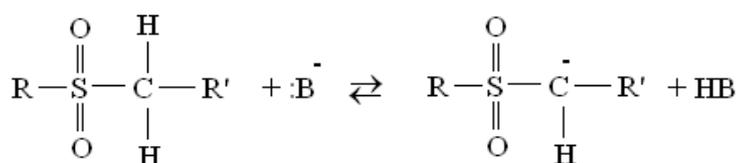


б) сульфонамиды

Слабые NH-кислоты, анион сульфонамида – нуклеофил, легко алкилируется и галогенируется:



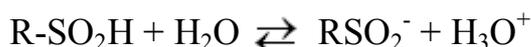
3. Сульфоны – инертные и термически стабильные соединения, являются слабыми СН-кислотами:



4. Сульфиновые кислоты

Более слабые кислоты, чем сульфоновые.

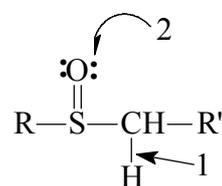
В водных растворах образуют соли:



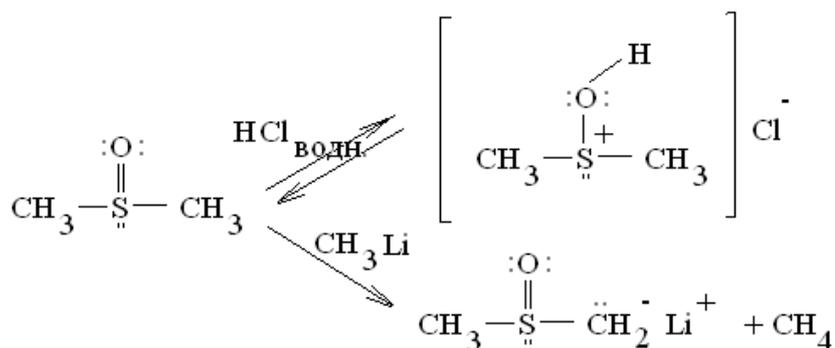
Легко окисляются до сульфоновых кислот.

5. Сульфоксиды

Реакционные центры:



Проявляют свойства слабых оснований и очень слабых СН-кислот:

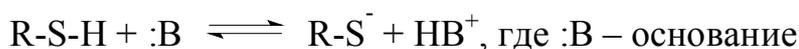


6. Тиолы



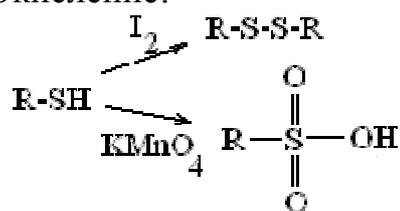
Характерны 2 основные группы реакций: а) с разрывом связи S-H и б) нуклеофильные реакции с участием атома серы.

а) кислотные свойства

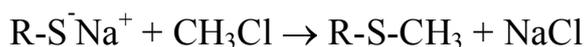


Тиолы проявляют более выраженные кислотные свойства, чем спирты R-OH.

Окисление:



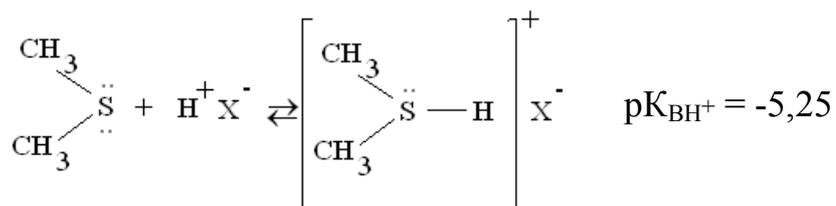
б) тиолят-ион легко алкилируется (реакция Вильямсона):



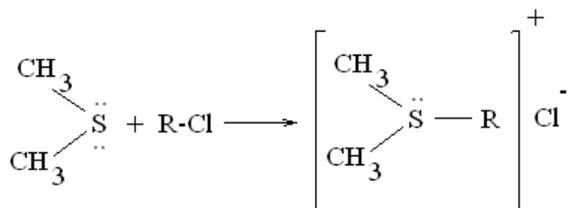
7. Сульфиды

У сульфидов остается единственный активный реакционный центр – неподеленная пара электронов атома S: $\text{R}-\overset{\curvearrowright}{\text{S}}-\text{R}'$

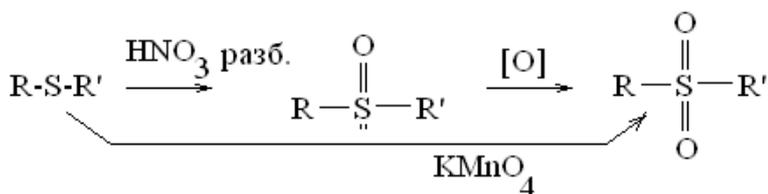
Являются очень слабыми основаниями:



При алкилировании образуют соли сульфония:



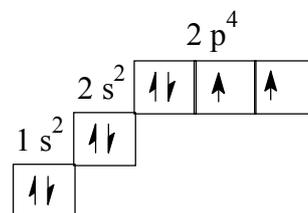
Легко окисляются с образованием сульфоксидов и сульфонов.



КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кислород – элемент VI группы 2-го периода периодической системы элементов; порядковый номер 8; атомная масса 16; электроотрицательность 3,5.

Электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^4$.



На 2 энергетическом уровне в атоме кислорода находятся 2 неспаренных электрона, за счет которых он может образовывать ковалентные связи с другими атомами, и 2 неподеленные электронные пары, которые могут участвовать в образовании донорно-акцепторных связей или вступать в n-π*-сопряжение с углеводородным фрагментом молекулы.

ГИДРОКСИЛПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Содержат в своем составе ковалентно-связанную группу -ОН.

Номенклатура и классификация

1. По строению заместителей, связанных с атомом кислорода, различают:

- предельные спирты:

$\text{CH}_3\text{-OH}$ метиловый спирт, метанол;

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ этиловый спирт, этанол;

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ пропиловый спирт, пропанол-1;

$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$ изопропиловый спирт, пропанол-2;

- непредельные спирты:

$\text{CH}_2=\text{CH-OH}$ виниловый спирт (неустойчив);

$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$ аллиловый спирт;

- арилсодержащие неароматические спирты:

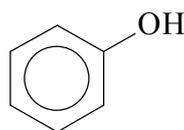
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-OH}$ бензиловый спирт;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(OH)-C}_6\text{H}_5$ гидроксидифенилметан;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(OH)-CH}_3$ α -гидроксиэтилбензол;

- фенолы (ароматические спирты).

Фенолы – гидроксисоединения, в молекулах которых ОН-группы связаны непосредственно с бензольным ядром:



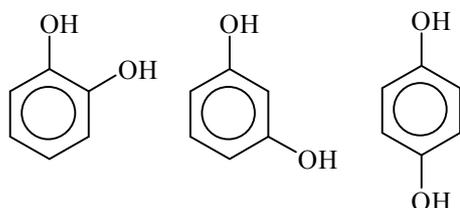
2. По числу гидроксильных групп различают:

- одноатомные спирты и фенолы (все вышеперечисленные соединения);

- многоатомные спирты и фенолы:

$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ этиленгликоль, 1,2-этандиол;

$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$ глицерин, 1,2,3-пропантриол;



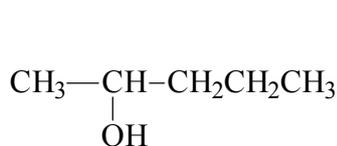
пирокатехин резорцин гидрохинон

Двухатомные спирты с двумя OH-группами при одном и том же атоме углерода $R-CH(OH)_2$ неустойчивы и, отщепляя воду, превращаются в альдегиды или кетоны. Спирты $R-C(OH)_3$ не существуют.

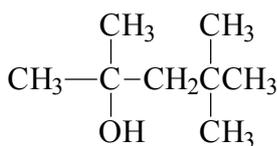
3. В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксигруппа, различают спирты:

- первичные $R-CH_2-OH$;
- вторичные R_2CH-OH ;
- третичные R_3C-OH .

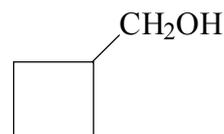
По номенклатуре ИЮПАК спирты называют, добавляя суффикс –ол к названию соответствующего углеводорода и указывая цифрой положение гидроксигруппы или обозначая группу –ОН как «гидрокси»:



пентанол-2

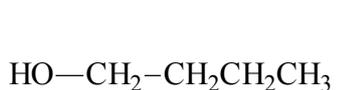


2,4,4-триметилпентанол-2

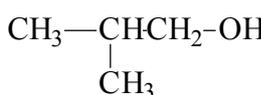


гидроксиметилциклобутан

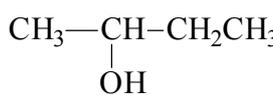
Спирты $R-OH$ также называют по алкильному фрагменту:



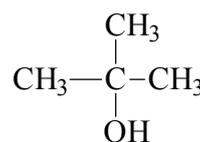
n-бутиловый спирт



изо-бутиловый спирт

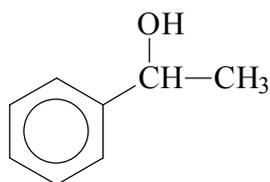


втор-бутиловый спирт

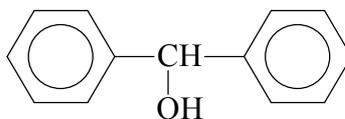


трет-бутиловый спирт

По устаревшей карбинольной номенклатуре спирты называют как производные первого члена гомологического ряда – карбинола CH_3OH :



метилфенилкарбинол

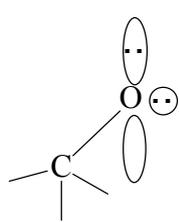
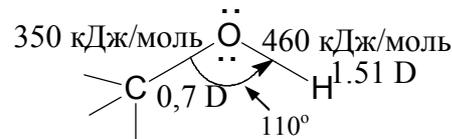


дифенилкарбинол

Строение функциональной группы

O–H и C–O - ковалентные полярные связи. Электронная плотность на обеих связях смещена к более электроотрицательному атому кислорода:

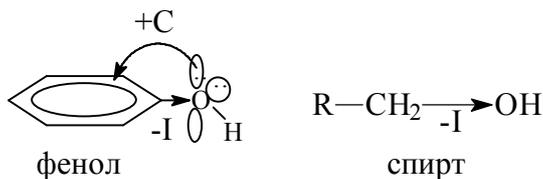
Дипольный момент связи C–O составляет $0,70D$, а связи O–H – $1,51D$. Разрыв таких связей происходит преимущественно гетеролитически (по ионному механизму). Энергии связей C–O и O–H в спиртах равны соответственно 350 и 460 кДж/моль, угол C–O–H составляет порядка 110° в зависимости от структуры углеводородного заместителя.



Из двух неподеленных электронных пар одна находится на s -орбитали, другая – на p_z -орбитали. s -Электронная пара может образовывать связи с частицами, имеющими вакантные орбитали, поэтому спирты при взаимодействии, например, с кислотами, легко протонируются.

В результате большей электроотрицательности атома кислорода гидроксигруппа проявляет отрицательный индукционный эффект ($-I$ -эффект) по отношению к углеводородному заместителю и в спиртах выступает как электроноакцептор. Спирты имеют большое сходство с водой, но алкильный заместитель увеличивает ковалентность связи OH: $R \rightarrow O-H$.

В молекуле фенола $-OH$ -группа непосредственно связана с бензольным кольцом:



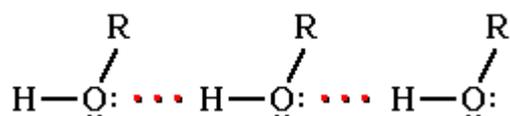
Аналогично молекулам спиртов $-OH$ группа в фенолах проявляет $-I$ -эффект, являясь σ -электроноакцептором. Однако электронная пара, находящаяся на p_z -орбитали, может вступать в сопряжение с π -электронной системой бензола, отдавая электронную плотность в ядро и проявляя тем самым значительный $+C$ -эффект. Поскольку $| -I | \ll | +C |$, то $-OH$ -группа в фенолах является сильным электронодонором (орто- и пара-ориентант в реакциях электрофильного замещения).

Физические свойства

Одноатомные спирты, содержащие до 16 атомов углерода – жидкости, более 16 – твердые вещества.

Спирты являются высокоассоциированными жидкостями.

Способность гидроксисоединений к образованию сетки водородных связей является следствием полярности связи O–H и наличия неподеленных пар электронов на атоме кислорода:



Энергия простой водородной связи в спиртах 25-26 кДж/моль. Ассоциаты могут быть линейными либо циклическими.

$n \text{ R-OH} \rightleftharpoons (\text{ROH})_n$, где n – степень ассоциации, $n = 2 \div 30$ и более.

Ассоциация проявляется в высоких температурах кипения спиртов по сравнению с температурами кипения соответствующих углеводородов.

Например, C_3H_8 – пропан, $\mathbf{M=44}$, $t_{\text{кип}}=-42^\circ\text{C}$;

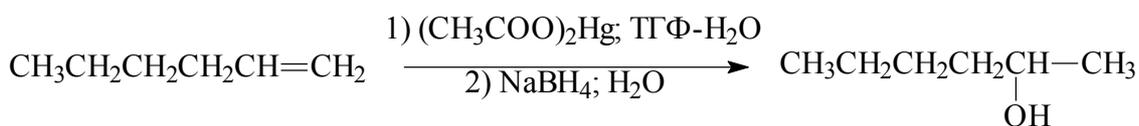
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – этанол, $\mathbf{M=46}$, $t_{\text{кип}}=78^\circ\text{C}$.

Чем менее разветвленным является заместитель, тем больше способность спирта образовывать ассоциаты и выше его температура кипения:

первичный спирт > вторичный спирт > третичный спирт
→
уменьшение температур кипения

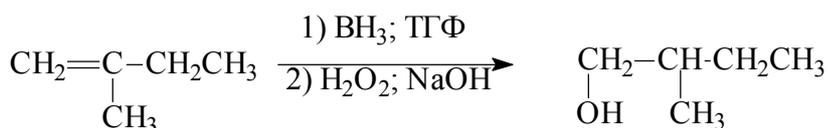
Так, температуры кипения изменяются в ряду: *n*-бутанол ($117,9^\circ\text{C}$) > *втор*-бутанол (100°C) > *трет*-бутанол (83°C).

Многоатомные спирты еще более ассоциированы, поэтому при переходе от одноатомных к многоатомным спиртам температуры кипения и плавления резко возрастают (пропанол (97°C) < пропиленгликоль $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ (189°C) < глицерин (290°C)).



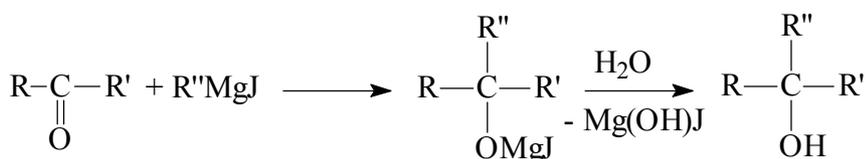
Направление протекания реакции соответствует правилу Марковникова, образуются вторичные или третичные спирты.

5. Гидроборирование алкенов с последующим окислением боранов:



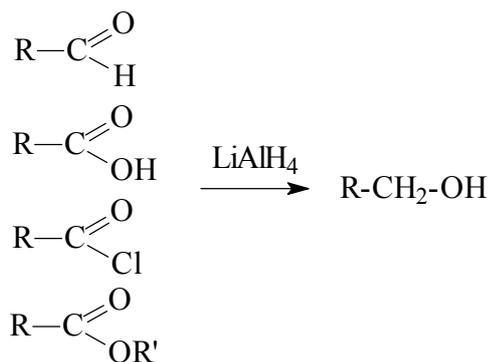
Таким способом получают первичные спирты против правила Марковникова.

6. Синтезы с использованием реактивов Гриньяра:



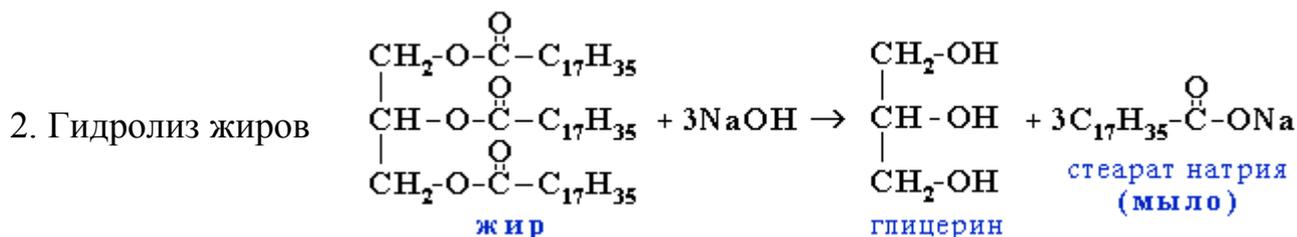
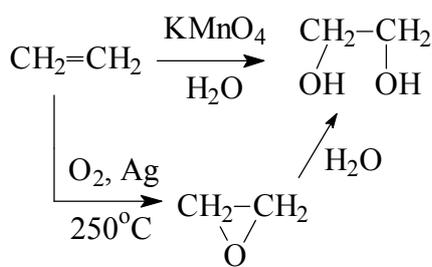
Из альдегидов получают вторичные спирты, из кетонов – третичные, использование формальдегида $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ позволяет получить первичный спирт.

7. Восстановление соединений с $\text{C}=\text{O}$ связью гидридами металлов (LiAlH_4 , NaBH_4):

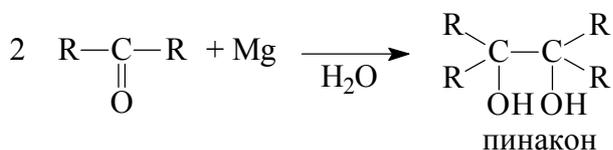


Получение **многоатомных спиртов**:

1. Окисление алкенов

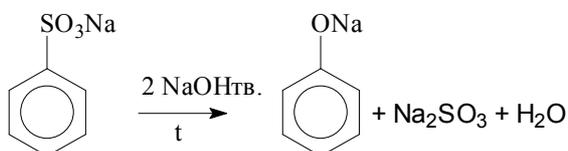


3. Пинаконовое восстановление

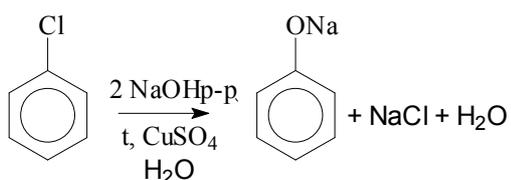


Получение фенолов:

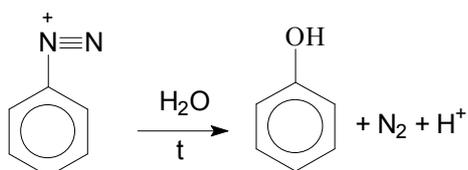
1. Щелочное плавление солей ароматических сульфокислот



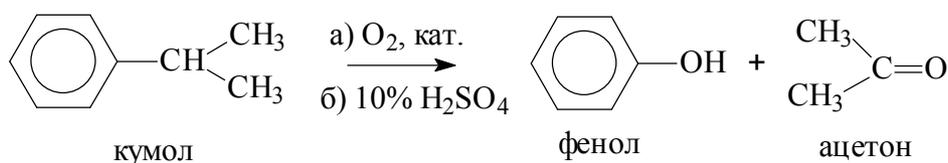
2. Гидролиз галогенопроизводных ароматов (NaOH, t, p)



3. Гидролиз солей диазония



4. Кумольный способ

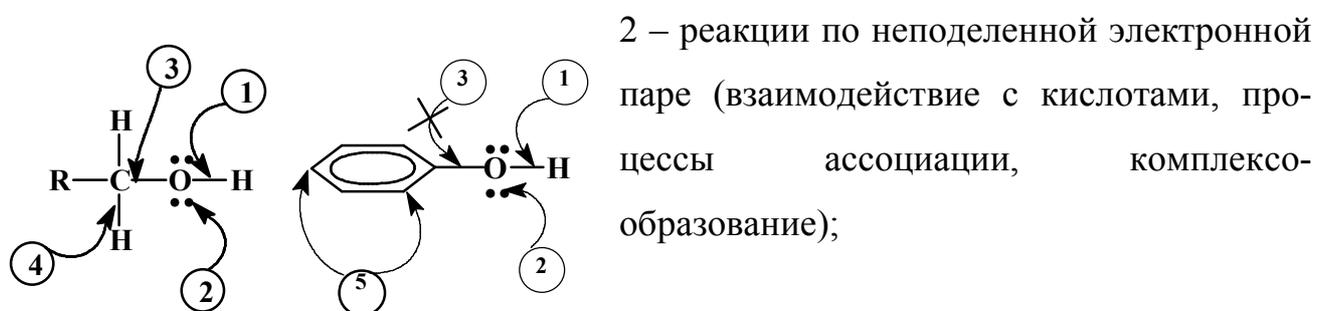


Применяется только для получения незамещенного фенола.

Химические свойства одноатомных спиртов

В молекулах спиртов и фенолов имеется по 4 главных реакционных центра, по которым протекают:

1 – реакции с разрывом связи O-H (взаимодействие с основаниями, образование сложных эфиров карбоновых кислот, ацилирование и алкилирование);



2 – реакции по неподеленной электронной паре (взаимодействие с кислотами, процессы ассоциации, комплексообразование);

3 – реакции по связи C-OH (замещение OH-группы на нуклеофил, межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация). Для фенолов такие реакции малохарактерны вследствие действия сильного +C-эффекта сопряжения –OH группы с бензольным кольцом;

4 – реакции замещения водорода при α -углеродном атоме, реакции окисления, дегидрирования (у фенолов отсутствуют);

5 – реакции с участием бензольного кольца (электрофильное замещение).

I. Реакции с разрывом связи O-H

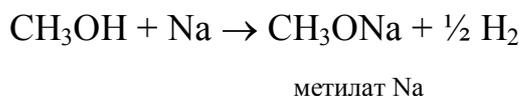
1. Ионизация спиртов:



алкоголят-ион (алкоксид-ион) (слабее H_2O^*)

* Кроме метанола

Спирты как слабые ОН-кислоты реагируют с щелочными, щелочноземельными металлами, алюминием, галлием и таллием с образованием алкоголятов:



Алкоголяты RO^- – очень сильные основания, легко гидролизуются с образованием спиртов.

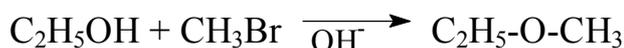
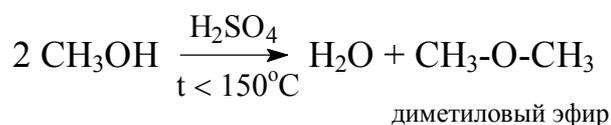
Кислотность спиртов (pK_a) в водном растворе уменьшается в ряду:

H_2O (15,7) \geq CH_3OH (15,5) $>$ первичный ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 15,9) $>$ вторичный ($(\text{CH}_3)_2\text{CH-OH}$, 16,9) $>$ третичный ($(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$, 19,2).

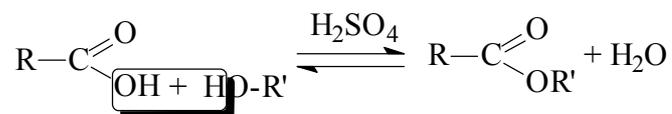
В газовой фазе наблюдается противоположная последовательность. Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу спирта усиливает кислотные свойства:



2. Образование простых эфиров:

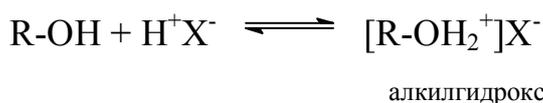


3. Образование сложных эфиров (реакция этерификации):



II. Реакции по неподеленной электронной паре атома кислорода

1. Протонирование спиртов сильными кислотами (HCl , H_2SO_4 и др.)



С галогенидами и оксигалогенидами фосфора, серы, выступающими в качестве кислот Льюиса, спирты образуют донорно-акцепторные комплексы, которые в некоторых условиях могут подвергаться дальнейшим превращениям.

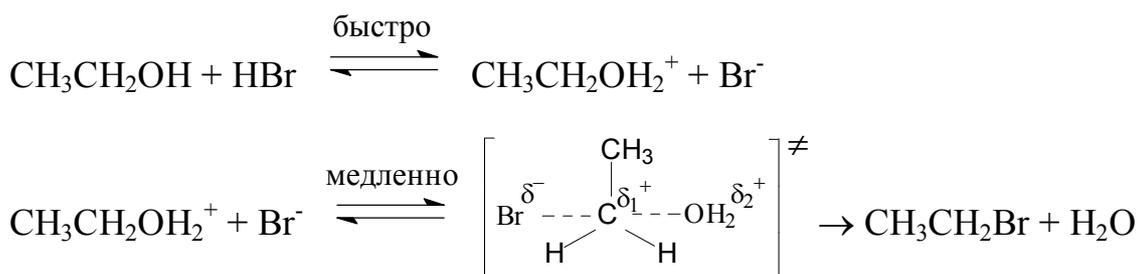
2. Реакции комплексообразования,

в которых молекулы спирта могут выступать в качестве простых лигандов, например $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{n-2}]$, $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+}(\text{NO}_3^-)_2$

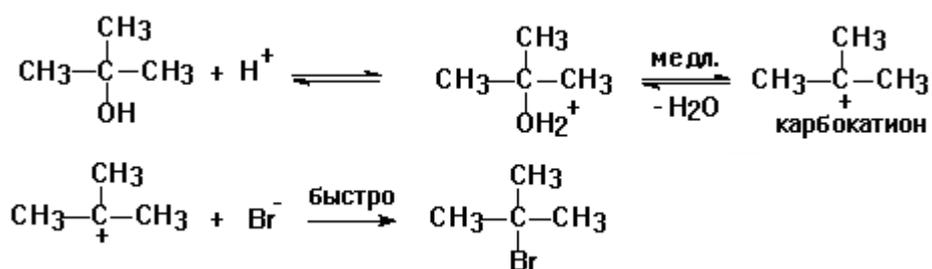
III. Реакции с разрывом связи C-OH

1. Нуклеофильное замещение OH-группы на галоген

Первичные спирты реагируют по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$:



Третичные спирты реагируют по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$:

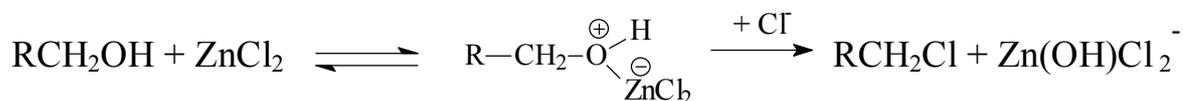


Сама по себе $-\text{OH}$ -группа является «плохой уходящей группой», т.к. легче отщепляются группы – анионы сильных кислот. Группе $-\text{OH}$ соответствует молекула H_2O (слабая кислота), тогда как протонированной группе $-\text{OH}_2^+$ (хорошая уходящая группа) соответствует ион гидроксония H_3O^+ (сильная кислота). Поэтому протонирование молекулы спирта приводит к увеличению скорости как $\text{S}_{\text{N}}1$, так и $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакций.

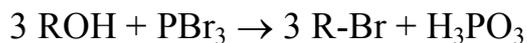
Реакционная способность галогенводородов уменьшается в ряду:



Для получения алкилхлоридов используют хлорид цинка в соляной кислоте:



Более эффективно замещение ОН-группы на галоген протекает при действии галогенидов фосфора:

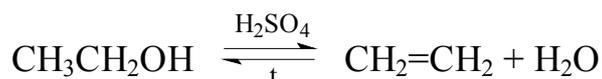


2. Взаимодействие с кислородсодержащими неорганическими кислотами



этилсерная кислота (этилсульфат)

3. Дегидратация спиртов

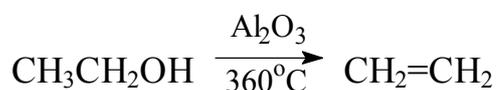


Реакционная способность спиртов уменьшается в ряду:

третичный спирт > вторичный спирт > первичный спирт

Дегидратацию третичных спиртов можно проводить уже в 20-50% серной кислоте при 85-100°C, первичные спирты подвергаются дегидратации в значительно более жестких условиях (96% H₂SO₄ при 170-190°C).

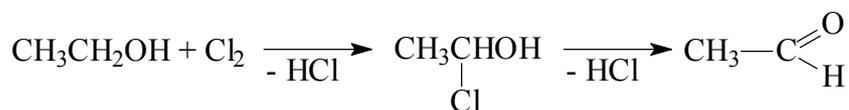
Дегидратация спиртов протекает также в присутствии такого водоотнимающего средства, как Al₂O₃:



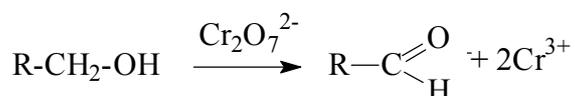
IV. Реакции по α-углеродному атому

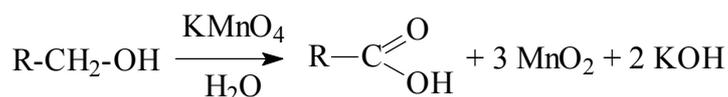
1. Окисление спиртов:

а) окисление хлором

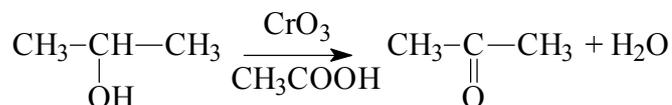


б) первичные спирты окисляются различными окислителями до альдегидов или карбоновых кислот:

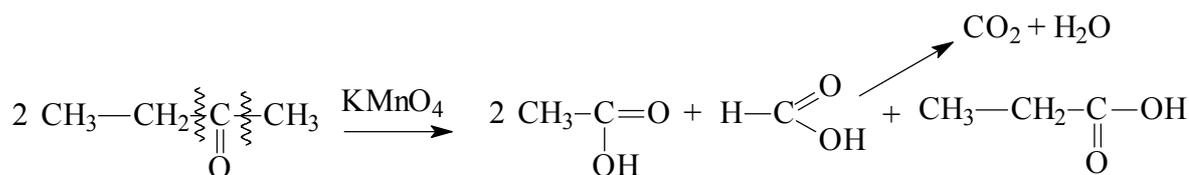




Вторичные спирты окисляются до кетонов:



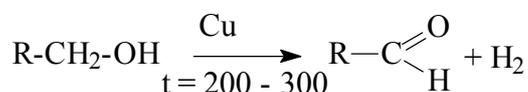
Дальнейшее окисление кетонов возможно с разрывом углерод-углеродных связей и образованием смеси карбоновых кислот:



(в общем случае 4 молекулы карбоновых кислот)

Третичные спирты в щелочной среде не окисляются, в кислой среде быстро отщепляют воду с образованием алкенов, которые затем подвергаются окислению по двойной связи.

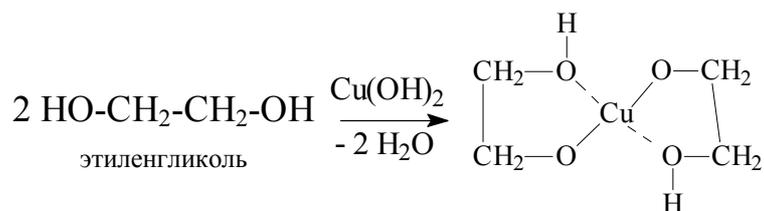
2. Дегидрирование спиртов



ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХ- И ТРЕХАТОМНЫХ СПИРТОВ

Обладают более сильными кислотными свойствами по сравнению с одноатомными спиртами.

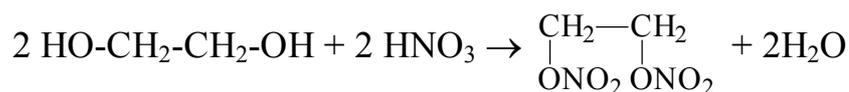
1. Образование хелатных комплексов



гликолят меди,
темно-синего цвета

- качественная реакция на многоатомные спирты

2. Образование сложных эфиров

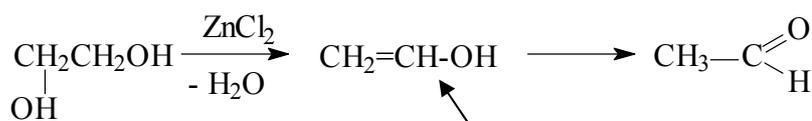


динитрат этиленгликоля

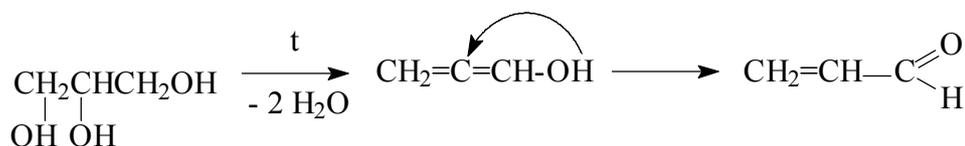
3. Реакции дегидратации

Протекают при нагревании даже в присутствии слабых водоотнимающих средств

а) внутримолекулярная дегидратация:

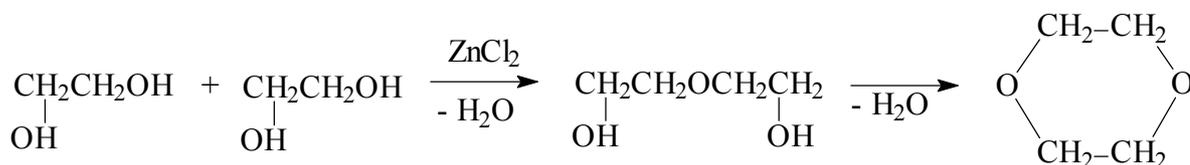


виниловый спирт, неустойчив



акролеин (бесцветный газ,
ядовит, оказывает раздражающее действие)

б) межмолекулярная дегидратация:

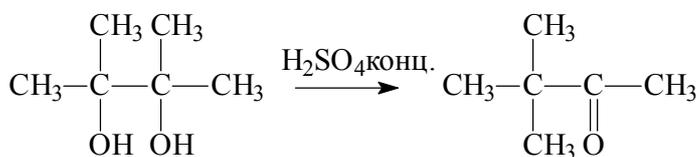


полиэтиленгликоль

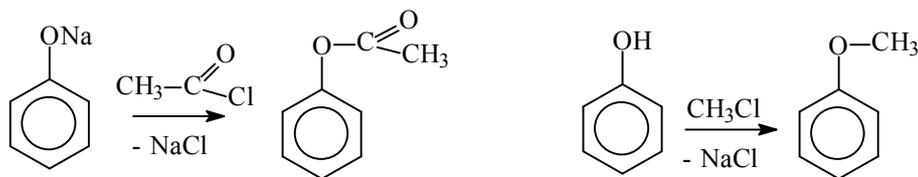
диоксан

4. Пинаколиновая перегруппировка

При действии серной кислоты замещенные 1,2-диолы подвергаются дегидратации не с образованием соответствующих сопряженных алкадиенов (как это происходит в случае нагревания с HBr или на окиси алюминия при $t \sim 450^\circ\text{C}$), а с 1,2-миграцией алкильной, арильной группы или гидрид-иона и образованием альдегида или кетона:



5. Окисление

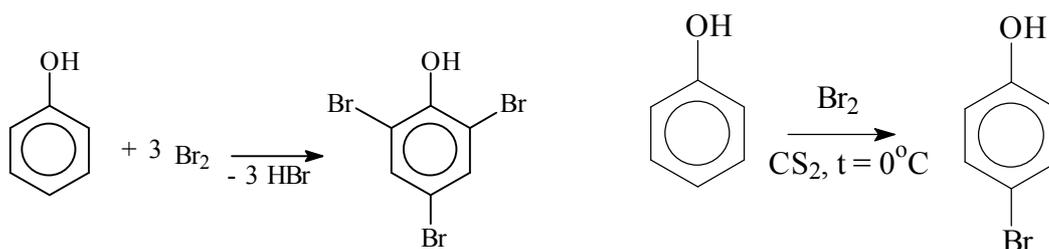


Протекают не в бензольное кольцо, как S_E -реакции, а по группе $-OH$ по нуклеофильному механизму. Нуклеофильные свойства проявляет атом кислорода молекулы фенола, центр атаки нуклеофила – sp^2 -гибридный атом углерода ангидрида или галогенангидрида кислоты (ацилирующего агента в реакции ацилирования), или атом углерода, связанный с атомом галогена (в реакции алкилирования).

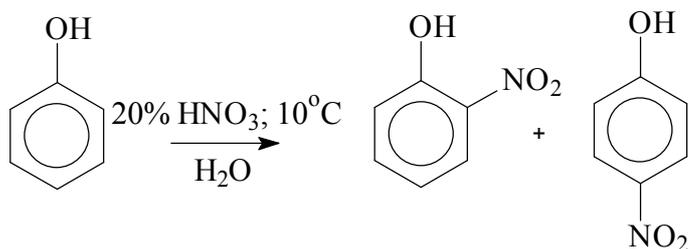
4. Реакции по неподеленной электронной паре, например протонирование, протекают сложнее, чем у спиртов.

5. Для фенолов малохарактерны реакции с разрывом связи $C-O$, т.к. сопряжение неподеленной электронной пары атома кислорода с p_z -электронами бензольного ядра приводит к упрочнению этой связи.

6. Вследствие сильного электронодонорного влияния группы OH на бензольное ядро реакции электрофильного замещения (S_E2) протекают очень легко, зачастую сразу в несколько положений:

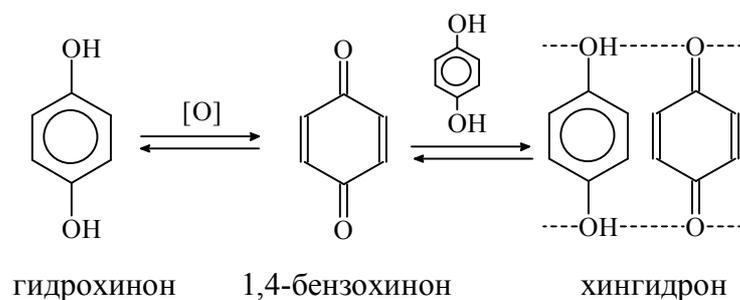


Нитруют фенол по тем же причинам в очень мягких условиях (разбавленной азотной кислотой при охлаждении):



7. Окисление многоатомных фенолов

Резорцин окисляется очень медленно и в жестких условиях, пирокатехин и гидрохинон - легко. Гидрохинон при окислении дает п-бензохинон, который при взаимодействии с молекулами гидрохинона выпадает в осадок в виде темно-зеленых кристаллов хингидрона:



Хингидрон представляет собой классический пример молекулярных комплексов с переносом заряда, где один компонент служит донором, а другой является акцептором электрона.

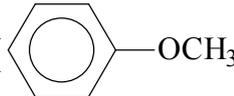
ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

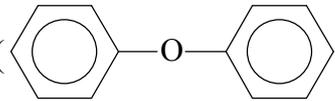


Номенклатура и классификация

I. Нециклические:

диалкиловые эфиры R-O-R (напр., CH₃-O-CH₃ диметиловый эфир, метоксиметан);

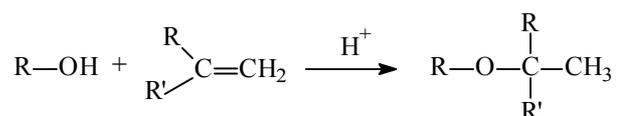
алкилариловые R-O-Ar ( метилфениловый эфир, метоксибензол);

диариловые Ar-O-Ar ( дифениловый эфир).

Большинство из них - жидкости, являются хорошими растворителями, инертными к проводимым в них реакциям. Нециклические эфиры в воде практически нерастворимы, тогда как циклические часто смешиваются с ней в любых соотношениях.

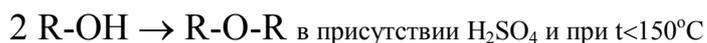
Способы получения

1. Присоединение спиртов к алкенам в кислой среде

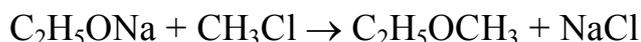


Реакция имеет в основном промышленное значение

2. Межмолекулярная дегидратация спиртов:



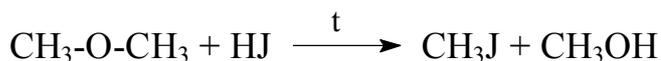
3. Несимметричные эфиры синтезируют по Вильямсону:



Химические свойства

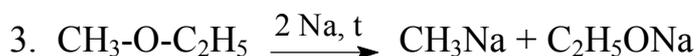
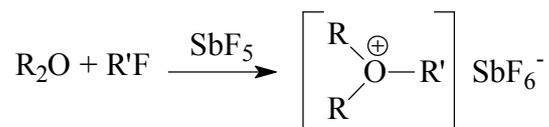
Характерна низкая реакционная способность.

1. Кислотное расщепление простых эфиров

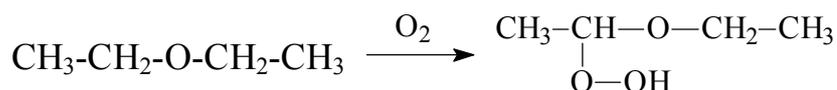


- типичный случай реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.

2. Эфиры образуют соли триалкилоксония при взаимодействии с очень сильными алкилирующими агентами:

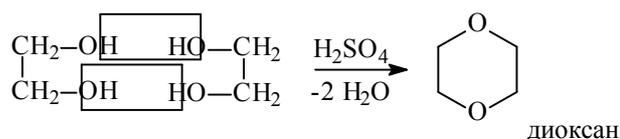


4. Образование перекисей



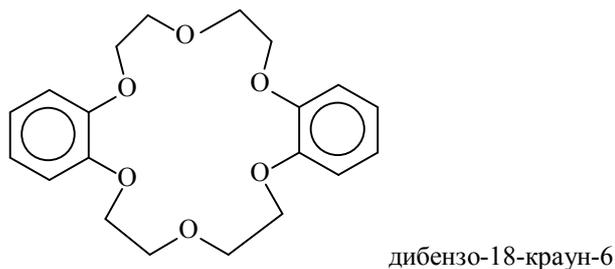
Образующиеся соединения взрывоопасны, поэтому простые эфиры рекомендуется хранить над щелочью.

II. Циклические эфиры:



Инертны к большинству химических реагентов, используются как растворители.

III. Макроциклические эфиры:



Отличные селективные аналитические реагенты на ионы щелочных металлов (Na, K и др.), которые фиксируются циклами определенного размера за счет образования внутрикомплексных соединений.

Пояснения по выполнению контрольного задания

В задании 11,в) был получен спирт общей формулы R-OH. В задании 24 необходимо получить его из соответствующего альдегида (кетона) и реактива Гриньяра. Записать с этим спиртом предложенные реакции.

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

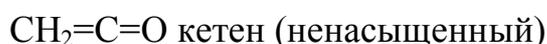
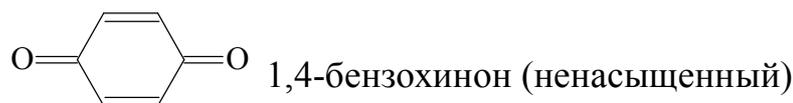
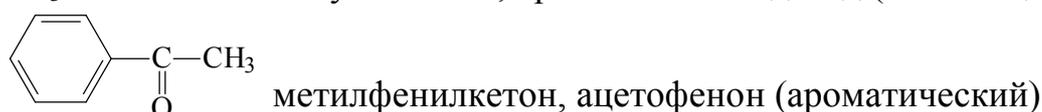
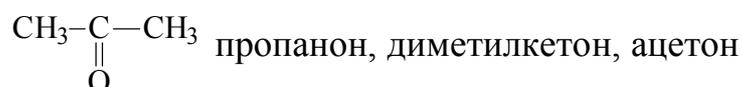
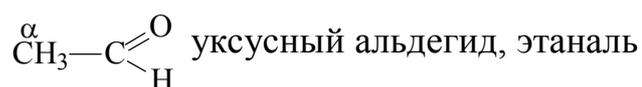
Содержат в своем составе карбонильную группу >C=O

(альдегиды $\text{O=C}\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{H} \end{array}$, кетоны $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}\text{C=O}$).

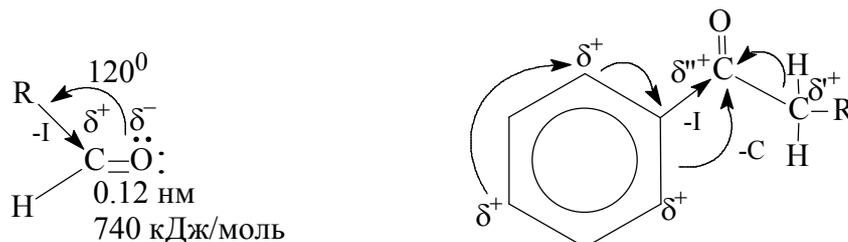
Номенклатура и классификация

Как и представители других классов функциональных производных углеводородов, классифицируются как насыщенные и ненасыщенные, линейные и циклические, ароматические и неароматические и т.д.

В соответствии с номенклатурой ИЮПАК насыщенные альдегиды называют, начиная нумерацию главной цепи с атома углерода, входящего в состав карбонильной группы и прибавляя к названию суффикс –аль. Кетоны называют, прибавляя суффикс –он. Существует также рациональная и тривиальная номенклатура, в случае рациональной углеродная цепь обозначается буквами греческого алфавита, при этом С-атом карбонильной группы не отмечается:



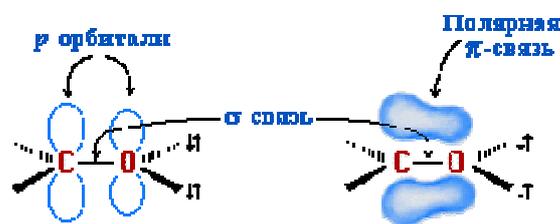
Строение и электронные эффекты функциональной группы



Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углерод посредством sp^2 -гибридных орбиталей образует

3 σ -связи (одна из них - связь C–O), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из орбиталей атома кислорода участвует в σ -связи C–O, две другие содержат неподеленные электронные пары.

π -Связь образована p -электронами атомов углерода и кислорода.

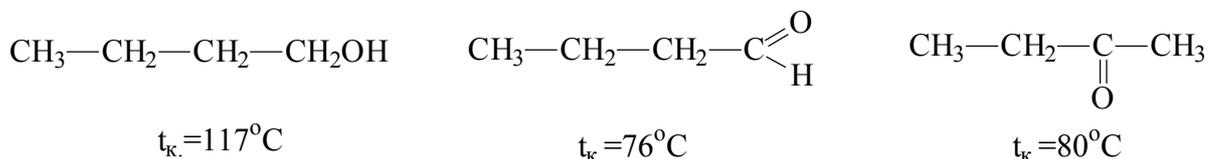


Связь C=O сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6-2,8D) значительно выше, чем у связи C–O в спиртах (0,70D). Электроны кратной связи C=O, в особенности более подвижные π -электроны, смещены к электро-отрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд. Поэтому карбонильная группа в альдегидах и кетонах является электроноакцепторным заместителем и может проявлять – I и – C-эффекты.

Физические свойства

Являются жидкостями, за исключением метаналь и этаналь (газы), а также некоторых ароматических альдегидов и кетонов (твердые).

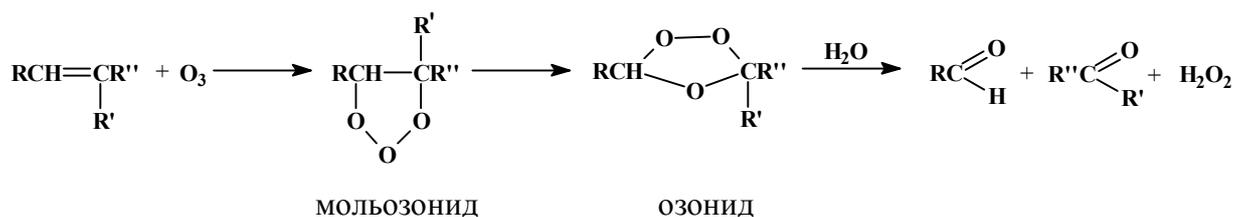
Альдегиды и кетоны не образуют водородных связей, поэтому температуры их кипения ниже, чем у соответствующих спиртов, однако эти молекулы способны образовывать водородные связи с молекулами воды, поэтому растворимы в ней.



Низшие члены ряда смешиваются с водой в любых соотношениях, однако уже растворимость бутаналь в воде составляет 7%. Ароматические соединения в воде малорастворимы.

Методы получения

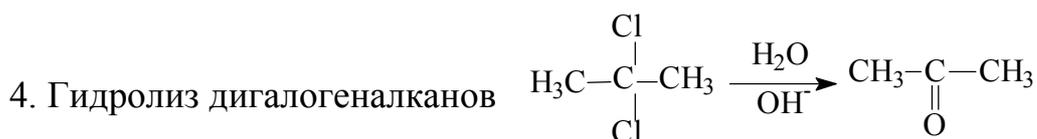
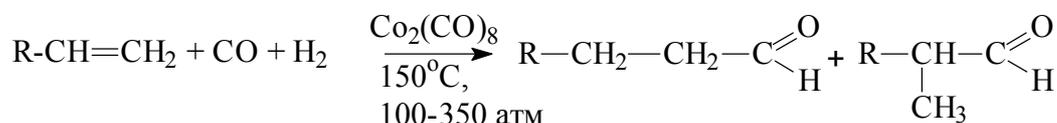
1. Реакции окисления алкенов озонном



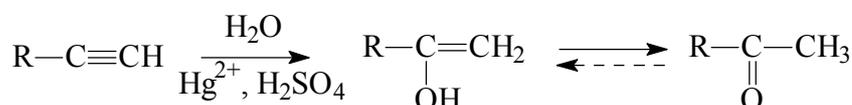
(в реакции в зависимости от строения алкена образуются альдегиды и/или кетоны)

2. Окисление спиртов в мягких условиях (см. раздел «Свойства спиртов»)

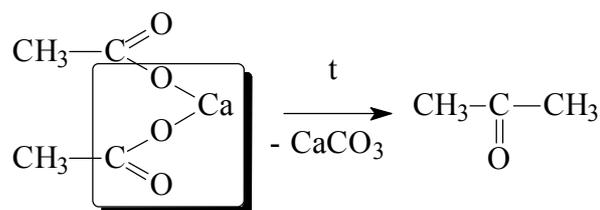
3. Прямое карбонилирование (оксосинтез)



5. Гидратация алкинов (реакция Кучерова).

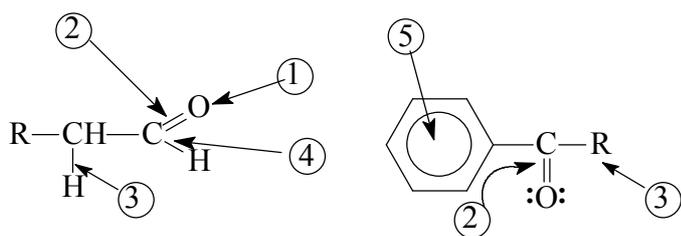


6. Сухая перегонка солей карбоновых кислот



Химические свойства

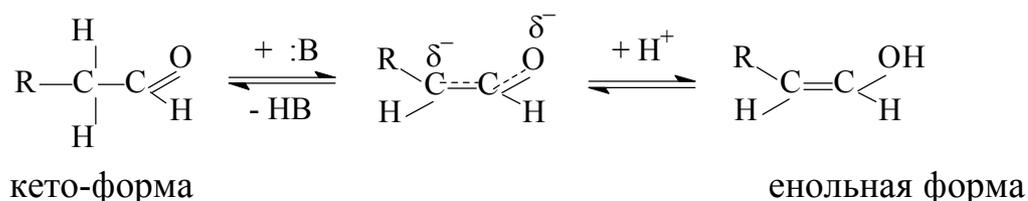
Реакционные центры:



- 1 – реакции по неподеленной электронной паре атома кислорода;
- 2 – нуклеофильные реакции с участием частично положительно заряженного sp^2 -гибридного атома углерода;
- 3 – реакции по α -углеродному атому;
- 4 – реакции с участием связи C-H;
- 5 – реакции ароматических альдегидов и кетонов с участием бензольного кольца

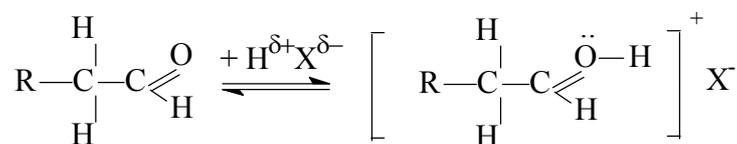
1. Кислотность (способность взаимодействовать с основаниями)

Альдегиды и кетоны проявляют свойства слабых С-Н кислот. Появление частичного положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы вызывает поляризацию связи $\overset{\alpha}{\text{C}}-\text{H}$ и делает возможным отщепление протона, при этом устанавливается таутомерное кето-енольное равновесие, при нейтральном рН смещенное в сторону кето-формы:

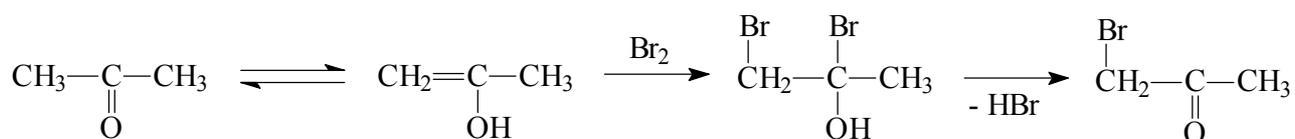


При обычных условиях содержание енольной формы невелико, например в ацетоне ее содержится $10^{-4}\%$.

2. Основность (способность взаимодействовать с протоном кислоты), у карбонильных соединений выражена слабо



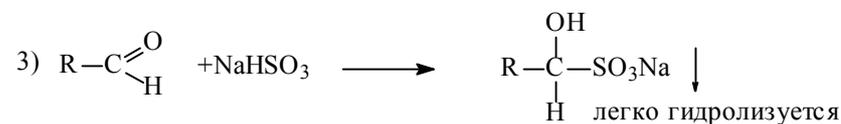
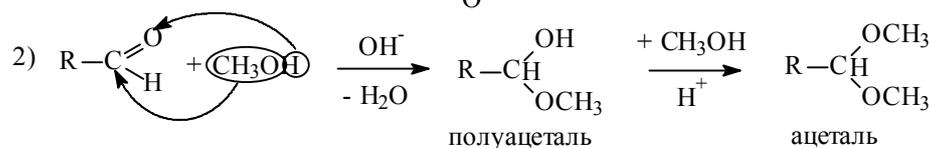
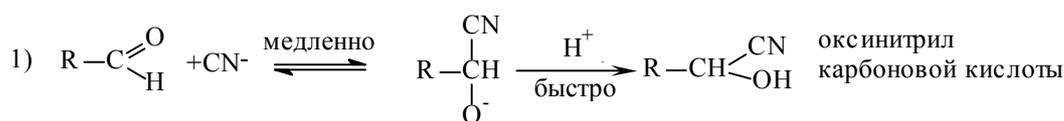
3. Реакции Н-замещения у α -углеродного атома



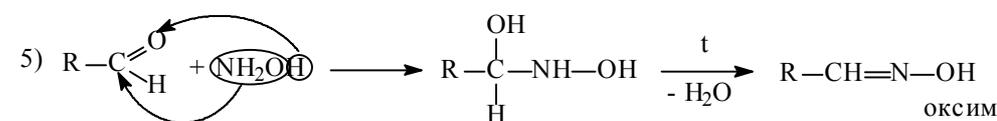
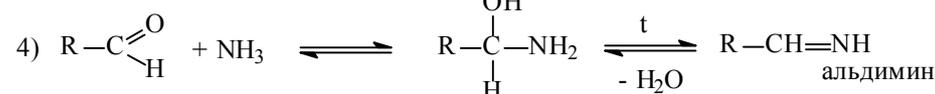
Активность С-Н связи в α -положении молекулы повышена за счет электроноакцепторного действия (-I-эффект) карбонильной группы.

4. Реакции нуклеофильного присоединения (основная группа реакций)

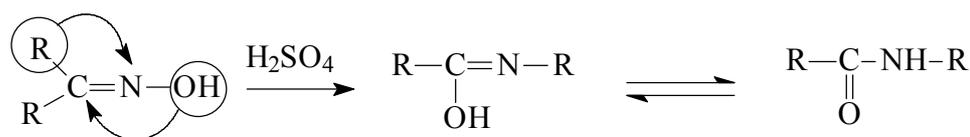
- без отщепления (Ad_N -механизм)



- с отщеплением молекул (Ad_N - E -механизм)

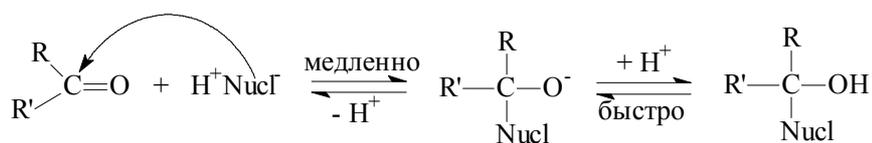


Оксимы в кислой среде подвергаются т.н. перегруппировке Бекмана, в результате которой получают амиды карбоновых кислот:

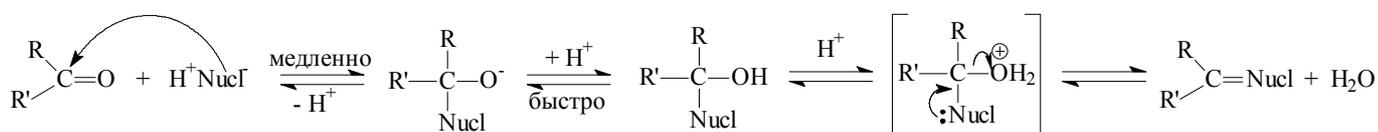


Кроме NH_3 и гидроксилamina к альдегидам аналогичным образом могут присоединяться различные производные аммиака: гидразин, фенилгидразин, анилин и др. амины. Конечными продуктами реакции в случае первичных аминов являются имины (основания Шиффа), содержащие связь $\text{>C}=\text{NH}$, а для вторичных аминов – енамины (ненасыщенные амины) $\text{>C}=\text{N}-$.

Общая схема и механизм Ad_N -реакции:

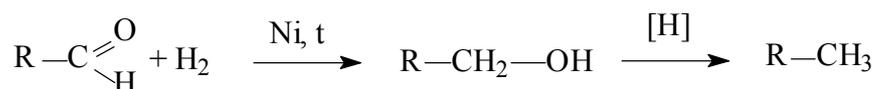


Общая схема и механизм Ad_N - E - реакции:

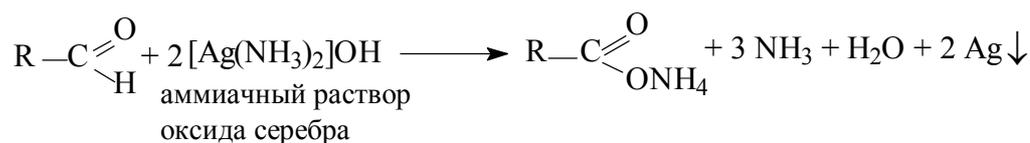
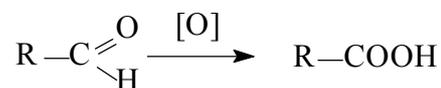


Нуклеофильное присоединение к альдегидам протекает с меньшими затратами энергии, чем присоединение к кетонам, вследствие того, что в альдегидной группе на карбонильном атоме углерода выше положительный заряд, который в кетонах нейтрализуется электронодонорным действием двух алкильных групп. Реакции протекают как у алифатических, так и у ароматических соединений.

5. Восстановление



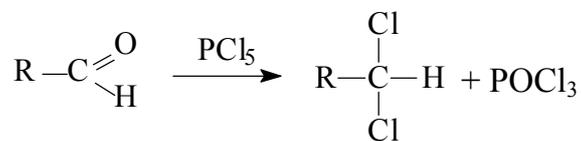
6. Окисление



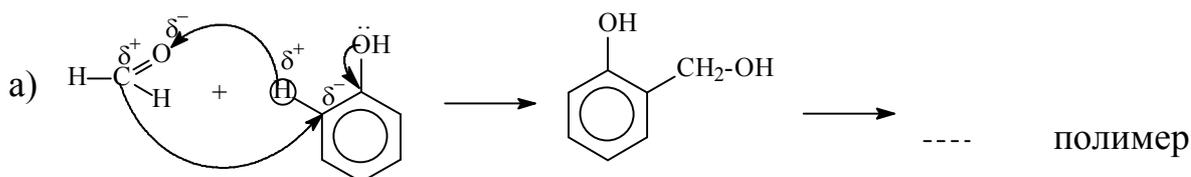
- реакция «серебряного зеркала» - качественная реакция на альдегиды.

Кетоны окисляются до карбоновых кислот трудно и в жестких условиях (KMnO_4 , H_2SO_4 конц., t)

7. Присоединение галоген-нуклеофилов по карбонильной группе с последующим отщеплением

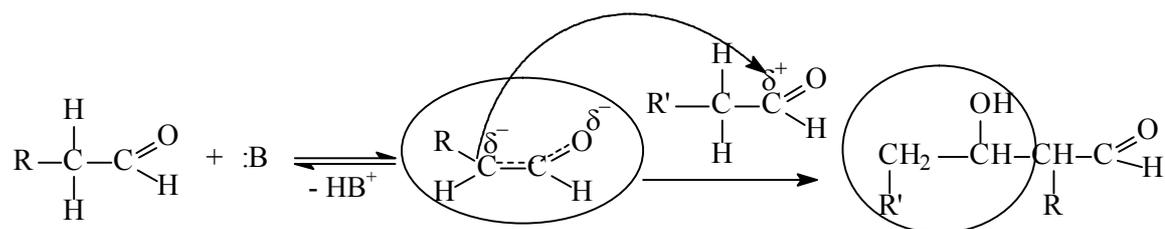


8. Реакции конденсации



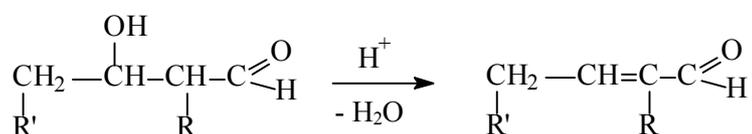
Дальнейшее взаимодействие приводит к образованию фенолформальдегидных смол.

б) альдольная конденсация:



В реакции участвуют две одинаковые или разные молекулы альдегидов или кетонов, C_α -атом одной из которых выступает как нуклеофил в отношении карбонильной группы другой молекулы.

в) кротоновая конденсация:



Для альдегидов характерно большое число реакций конденсации, среди которых сложноэфирная, бензоиновая, конденсация Кляйзена, Перкина и другие.

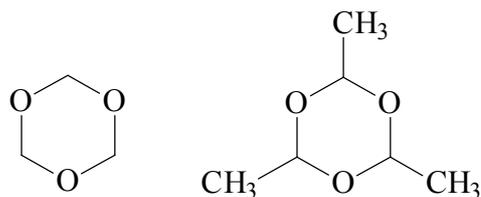
9. Полимеризация

При стоянии альдегиды склонны к образованию циклических или полимерных ацеталей. Формальдегид при этом дает твердый линейный полимер, называемый параформальдегидом (параформ):



Параформ при нагревании до 180-200°C регенерируется в формальдегид.

Формальдегид образует также циклический тример – триоксан, такой же тример для ацетальдегида называется паральдегид:



триоксан

паральдегид

Оба тримера при нагревании со следами кислот деполимеризуются до альдегидов.

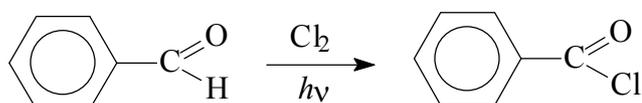
37% водный раствор формальдегида называют формалином.

В нем имеет место равновесие $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \begin{matrix} \text{H} & \text{OH} \\ & \diagdown \diagup \\ & \text{C} \\ & \diagup \diagdown \\ \text{H} & \text{OH} \end{matrix}$, которое

сильно смещено вправо ($K > 10^3$). В случае ацетона величина K , напротив, составляет всего 10^{-2} .

10. Специфические реакции.

а) в отличие от насыщенных альдегидов, ароматические производные хлорируются по С-Н связи альдегидной группы:



б) реакция диспропорционирования (Канницаро)



Реакция характерна для любых альдегидов, не имеющих атомов водорода у α -углеродного атома. В противном случае в этих условиях протекает альдольная конденсация.

Пояснения по выполнению контрольного задания

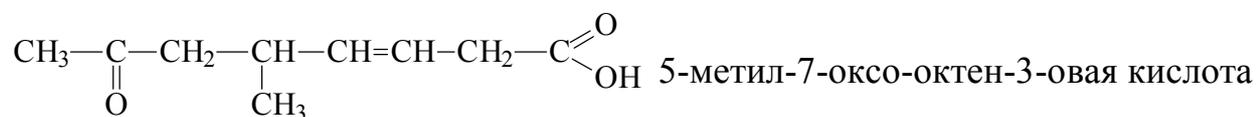
В результате озонлиза предложенного алкена в задании 13,в) было получено карбонильное соединение. Записать для него предложенные в задании 25 реакции.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Соединения, имеющие в своем составе одну (одноосновные) или несколько (двух- и более основные) карбоксильных групп –COOH.

Номенклатура и классификация

Названия карбоновых кислот строят от названий соответствующих им углеводородов, численную нумерацию главной цепи начинают от атома углерода, входящего в состав карбоксильной группы, добавляя к названию «_овая кислота», например:

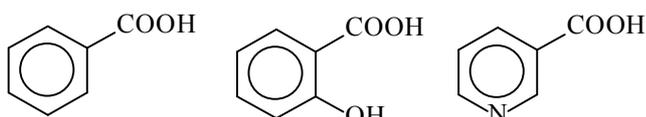


По рациональной номенклатуре цепь принято обозначать греческими буквами.

Наряду с названиями по систематической номенклатуре используют тривиальные названия (даны в скобках):

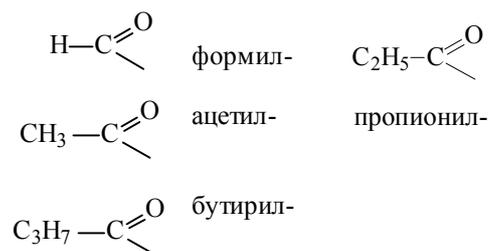
<i>Предельные одноосновные кислоты:</i>	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-COOH}$ пентановая
H-COOH метановая (муравьиная)	(валериановая)
$\text{CH}_3\text{-COOH}$ этановая (уксусная)	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-COOH}$ гексановая (капроновая)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$ пропановая (пропионовая)	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{-COOH}$ (пальмитиновая)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOH}$ бутановая (масляная)	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}$ (стеариновая)
<i>Предельные многоосновные кислоты:</i>	<i>Непредельные одноосновные:</i>
HOOC-COOH щавелевая	$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$ акриловая
$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ малоновая	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-COOH}$ кротоновая
$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ янтарная	<i>Непредельные многоосновные:</i>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$ лимонная	$\text{HOOC-CH}=\text{CH-COOH}$
	Малеиновая (цис-изомер)
	Фумаровая (транс-изомер)

Ароматические карбоновые кислоты:

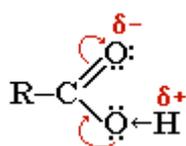


бензойная салициловая никотиновая

Остатки карбоновых кислот называют *ацилами*:



Строение функциональной группы



Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы - карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга. На атоме углерода карбоксильной группы возникает частичный положительный заряд, поэтому карбоксильная группа является электроноакцептором как в ароматических, так и в предельных карбоновых кислотах (проявляет -I и, где это возможно, -C-эффекты).

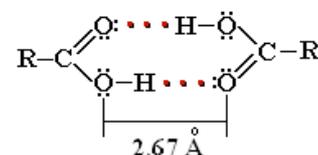
Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду за счет π -сопряжения и вызванной этим дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризации связи O-H.

Физические свойства

Низшие члены ряда карбоновых кислот – ассоциированные жидкости с высокими температурами кипения, резким запахом. Высшие – нерастворимые в воде, твердые. Ароматические карбоновые кислоты – малорастворимые в воде кристаллические вещества со слабым запахом и температурами плавления выше 100°C .

Температура кипения этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равна $78,5^\circ\text{C}$, тогда как у уксусной кислоты $t_{\text{к}} = 118^\circ\text{C}$.

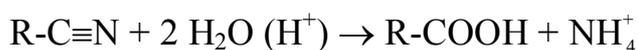
Растворимость в воде и высокие температуры кипения обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей, прочность которых ($E_{\text{св}} \approx 30$ кДж/моль) выше, чем у спиртов. В чистых карбоновых кислотах молекулы находятся в виде димеров:



Методы получения

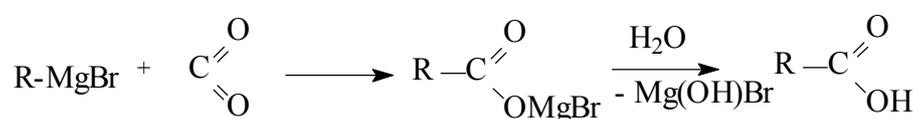
1. Окисление спиртов, альдегидов и кетонов, алкенов (см. разделы «Гидроксисоединения» и «Карбонильные соединения»)

2. Гидролиз нитрилов карбоновых кислот

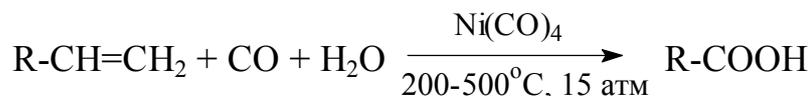


Карбоновые кислоты получают и при гидролизе других их функциональных производных – амидов, ангидридов и галогенангидридов, сложных эфиров.

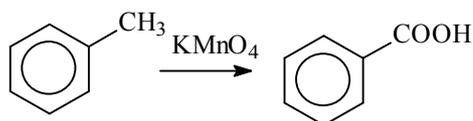
3. Магнийорганический синтез



4. Карбонилирование алкенов

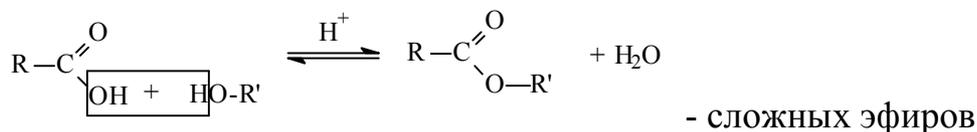
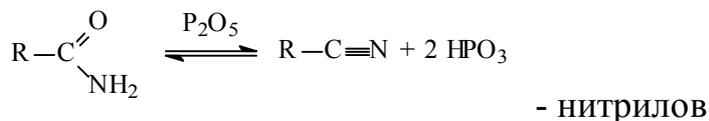
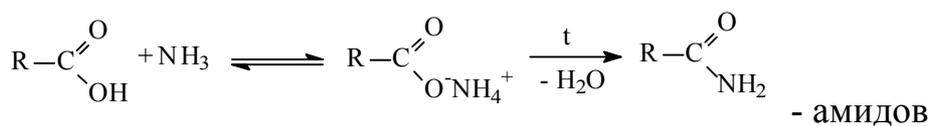


5. Окисление боковых цепей в алкиларенах



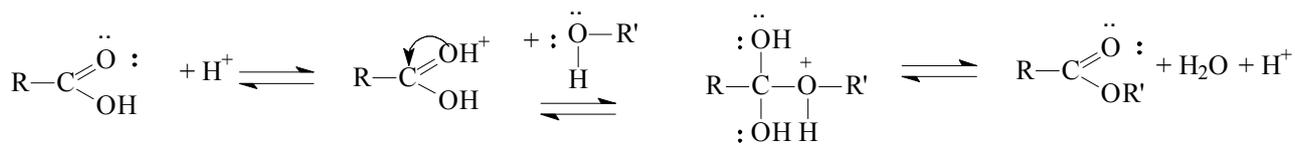
6. Синтез на основе малонового эфира

Малоновый эфир – диэтиловый эфир малоновой кислоты. Две карбоксильные группы оказывают на sp^3 -гибридный атом углерода в α -положении малоновой кислоты электроноакцепторное действие, вследствие чего у него возникают кислотные свойства, т.е. способность взаимодействовать с сильными основаниями и щелочными металлами:

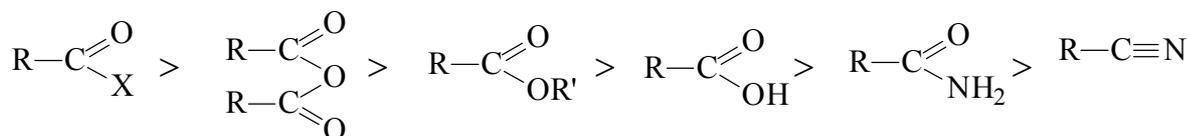


Для реакций нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного ацильного атома углерода реализуется двухстадийный механизм присоединения-отщепления.

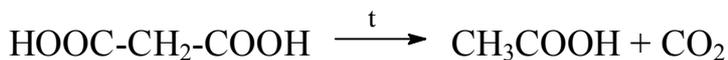
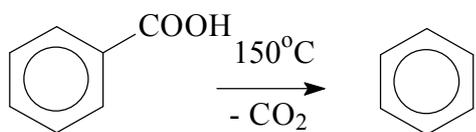
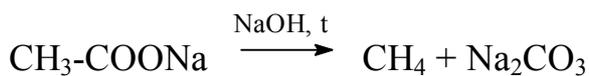
Механизм реакции этерификации (образования сложного эфира):



Функциональные производные карбоновых кислот можно превращать друг в друга и гидролизом в кислой или щелочной средах – в соответствующие исходные карбоновые кислоты. По изменению реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения с отщеплением производные карбоновых кислот можно расположить в ряд:

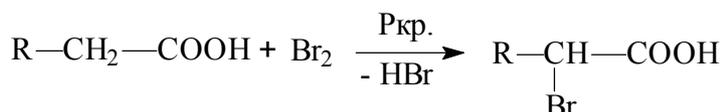


4. Реакции декарбоксилирования

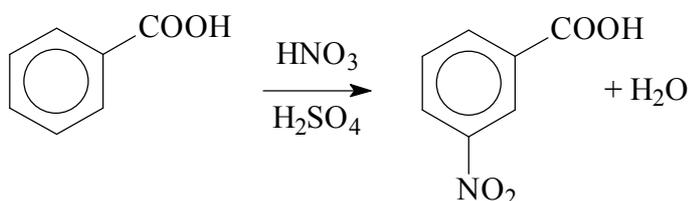


Достаточно легко декарбоксилированию подвергаются ароматические и многоосновные карбоновые кислоты (при более низких температурах, до 150°C). В последнем случае отщепление CO₂ происходит вследствие взаимного электроноакцепторного действия –COOH-групп.

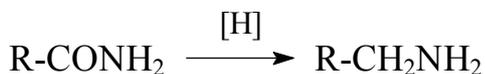
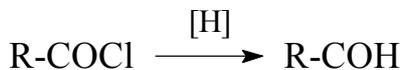
5. Реакции в углеводородном остатке



Протекает с участием СН-группировки α-углеродного атома.

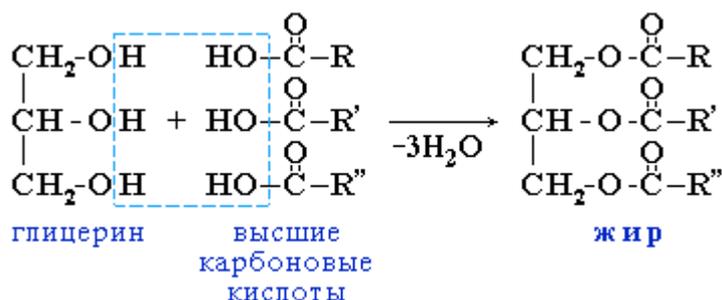


6. Восстановление карбоновых кислот и их производных



ЖИРЫ

Жиры (триглицериды) - сложные эфиры глицерина и высших одноатомных карбоновых кислот.

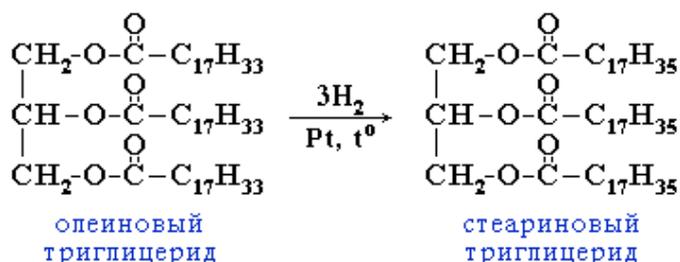


В состав природных триглицеридов входят остатки насыщенных кислот (пальмитиновой C₁₅H₃₁COOH, стеариновой C₁₇H₃₅COOH и др.) и ненасыщенных (олеиновой C₁₇H₃₃COOH, линолевой C₁₇H₃₁COOH и др.).

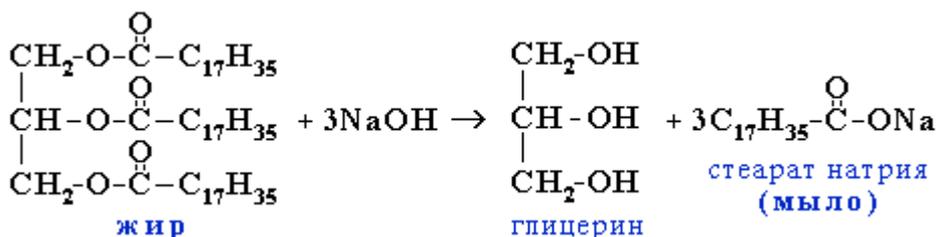
Животные жиры чаще всего являются твердыми веществами с невысокой температурой плавления (исключение - рыбий жир), состоят главным образом из триглицеридов насыщенных кислот.

Растительные жиры - масла - жидкости (исключение - кокосовое масло). В состав триглицеридов масел входят остатки ненасыщенных кислот.

Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (гидрирования):



Жиры, как и другие сложные эфиры, гидролизуются обратимо с образованием исходных глицерина и высших карбоновых кислот. В присутствии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются **мыла** - соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов.



Натриевые соли представляют собой твердые мыла, калиевые - жидкие.

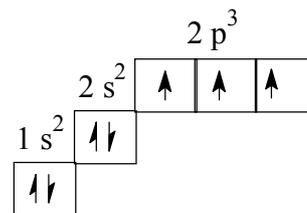
Пояснения по выполнению контрольного задания

При окислении сильным окислителем заданного алкена была получена карбоновая кислота (задание 13,в). В задании 26 требуется получить из этой карбоновой кислоты ее функциональные производные. Для полученных в пп. а) - д) продуктов привести реакции гидролиза с получением исходной карбоновой кислоты, указывая условия.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Азот – элемент V группы 2-го периода периодической системы элементов; порядковый номер 7; атомная масса 14.

Электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^3$.



На внешнем энергетическом уровне в атоме азота находятся 3 неспаренных электрона, за счет которых он может образовывать ковалентные связи с другими атомами, а также неподеленная электронная пара, которая может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи.

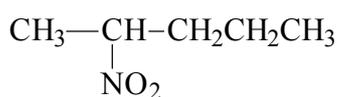
Существует большое число классов азотсодержащих органических соединений. Здесь будут рассмотрены свойства только трех из них.

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

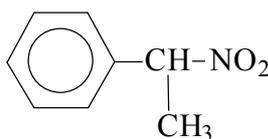
Содержат в своем составе группу $-\text{NO}_2$.

Номенклатура и классификация

Нитросоединения называют по номенклатуре ИЮПАК добавляя приставку «нитро-» к названию соответствующего углеводорода. Положение нитрогруппы указывают цифрой.



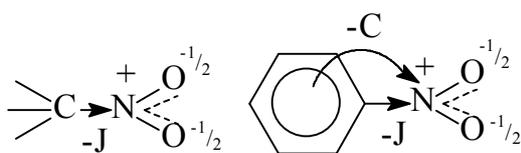
2-нитропентан



α -нитроэтилбензол

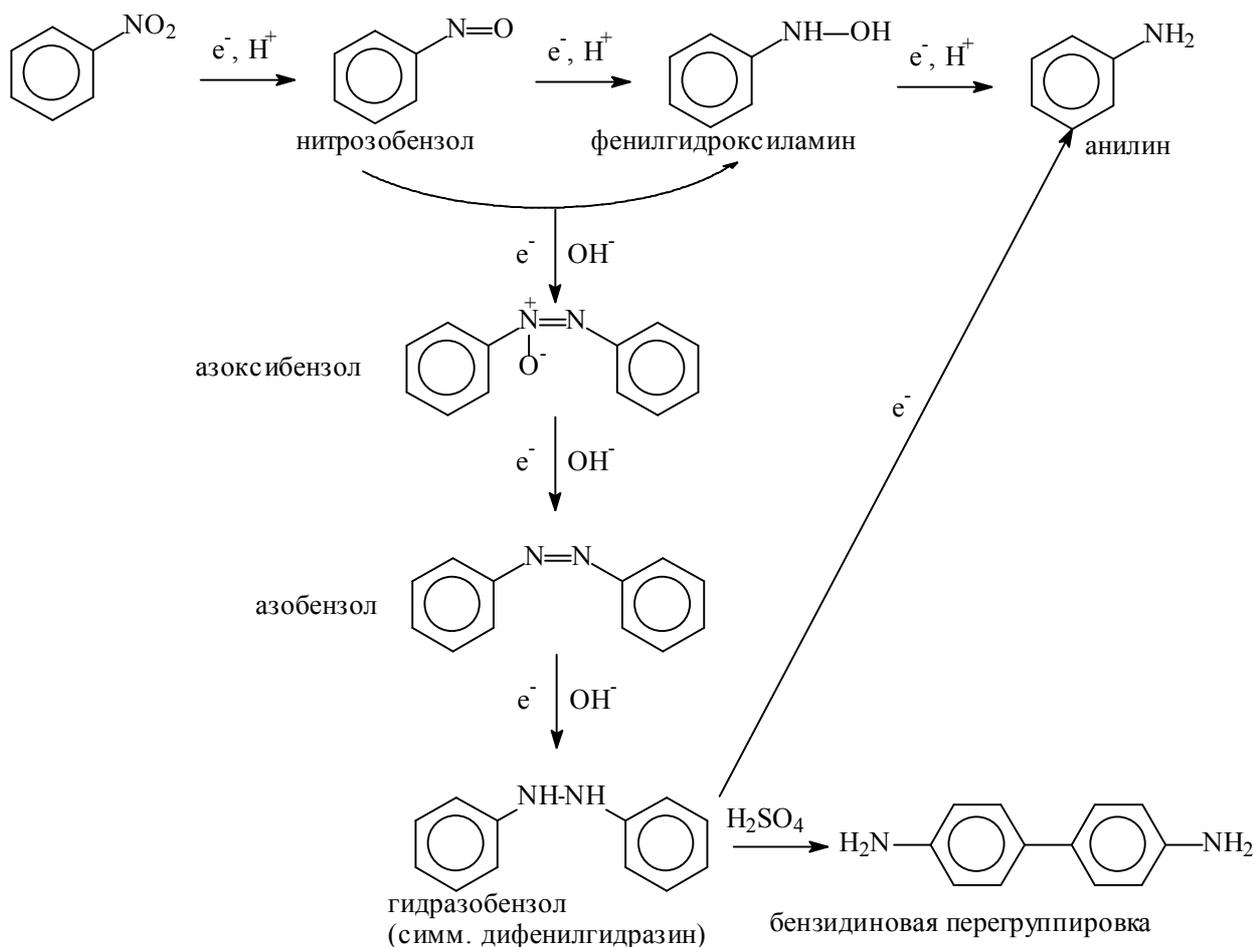
Различают нитроалканы (со связью $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-NO}_2$), нитроалкены (со связью $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-NO}_2$) и нитроарены (соединения типа Ar-NO_2).

Строение функциональной группы



Атом азота в нитрогруппе образует 3 sp^2 -гибридные связи, лежащие в одной плоскости. В результате возникает трехцентровая π -связь, поляризованная в сторону

атомов кислорода. Поскольку атом азота заряжен положительно, нитрогруппа

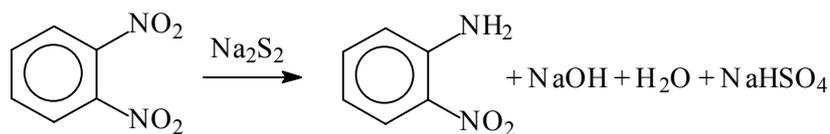


В щелочной среде нитрозобензол быстро взаимодействует со вторым промежуточным продуктом восстановления – фенилгидроксиламином с образованием азоксибензола. Дальнейшее восстановление в щелочной среде приводит к образованию более восстановленных форм – азобензола и гидразобензола. Гидразобензол восстанавливается до анилина хлоридом олова (II) в соляной кислоте.

Изменяя условия реакции восстановления, можно остановить ее на стадии образования практически любого промежуточного соединения.

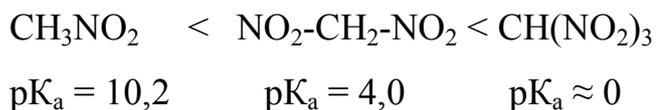
В промышленности анилин получают каталитическим восстановлением нитробензола на медном или никелевом катализаторе.

Селективное восстановление нитросоединений (или восстановление только одной из нескольких нитро-групп) осуществляется при действии сульфидов или полисульфидов на полинитросоединение:



4. Кислотные свойства нитросоединений

Нитросоединения, имеющие атомы водорода у α -углеродного атома, являются СН-кислотами, их сила возрастает с увеличением числа нитро-групп:

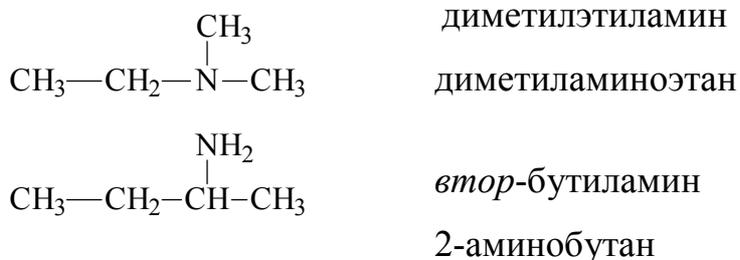


АМИНЫ

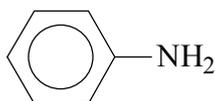
Номенклатура и классификация

В зависимости от строения углеводородного заместителя различают алифатические и ароматические амины, линейные и циклические моно- и диамины; в зависимости от числа групп, связанных с атомом азота – первичные R-NH₂, вторичные R-NH-R', третичные R-N(R')R''.

Амины называют по рациональной номенклатуре, перечисляя углеводородные заместители, связанные с атомом азота, и добавляя корень «амин». По систематической номенклатуре (ИЮПАК) называют углеводород как алкан с наибольшей углеродной цепью, замещенный первичной или вторичной аминогруппой:



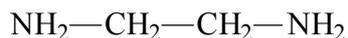
Для некоторых аминов возможны тривиальные названия:



анилин



пиперидин



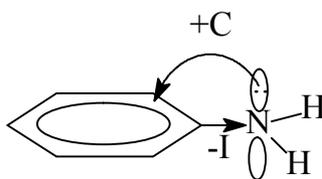
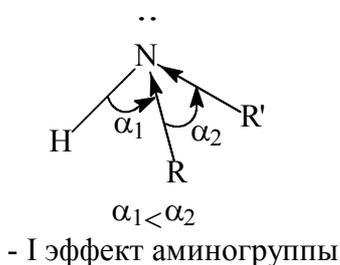
этилендиамин

Физические свойства

Алкиламины с небольшим числом атомов углерода – при н.у. бесцветные газы или жидкости со своеобразным резким запахом, легко растворяются в воде, особенно в кислых средах. Высшие амины – кристаллические вещества с ограниченной растворимостью в воде. Имеют невысокую полярность – 0,9-1,5D. На воздухе окисляются (особенно ароматические) с образованием продуктов осмоления.

Амины образуют межмолекулярные водородные связи, прочность которых ниже по сравнению с водородными связями молекул спиртов, что видно и по их температурам кипения ($t_{\text{к}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 16,6^\circ\text{C}$).

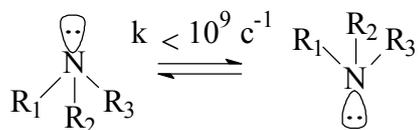
Строение функциональной группы



Алифатические амины имеют пирамидальное строение молекулы, подобно молекуле аммиака ($\angle 106-108^\circ$). В вершине пирамиды находится атом азота и его неподеленная электронная пара. В алифатических аминах аминогруппа проявляет отрицательный индукционный эффект (-I), является электроноакцептором. В ароматических аминах неподеленная электронная пара атома азота включается в ароматическую систему, таким образом аминогруппа проявляет +C – эффект, являясь сильным электронодонором. Для аминов характерен особый тип структурной изомерии – метамерия, связанный с различным расположением одинакового числа углеродных атомов у трех NH-связей:

CH₃-CH₂-CH₂-NH₂ CH₃-CH₂-NH-CH₃ (CH₃)₃N – метамеры

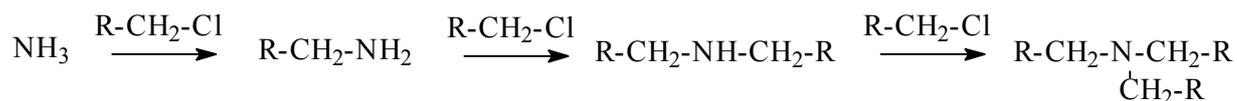
Кроме того, в силу их пирамидального строения, для аминов характерна инверсия молекулы относительно атома азота:



Методы получения

1. Восстановление нитросоединений (образуются первичные амины) (см. выше).

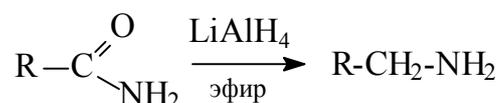
2. Алкилирование аммиака и аминов



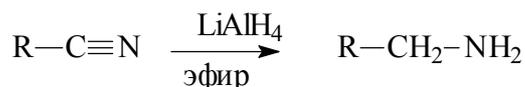
При этом образуются смеси первичных, вторичных и третичных аминов. Дальнейшее алкилирование третичных аминов приводит к образованию четвертичных алкиламмониевых солей [R₄N]X.

3. Восстановление

а) амидов карбоновых кислот



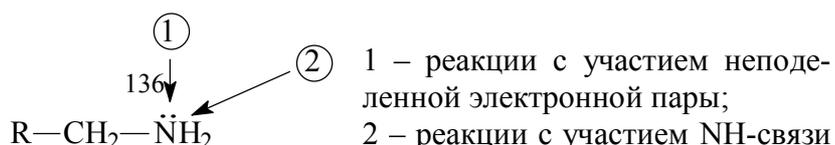
б) нитрилов карбоновых кислот



в) при восстановлении изоцианидов получают вторичные амины



Химические свойства



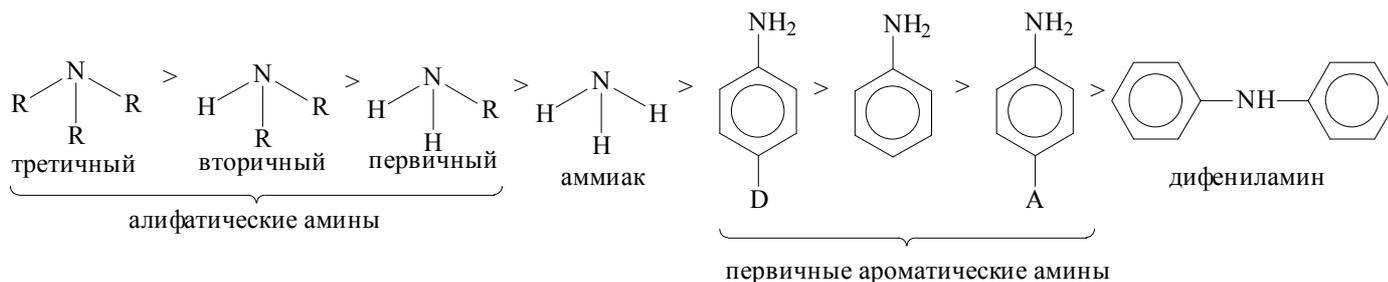
Реакционные центры:

1. Протонирование и комплексообразование

Амины – основания, способные за счет неподеленной электронной пары



Ряд основности аминов в газовой фазе:

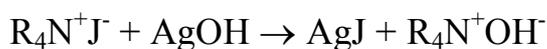


где D и A – электронодонорный и электроноакцепторный заместитель, соответственно;

R – алкильный заместитель, углеводородный фрагмент молекулы.

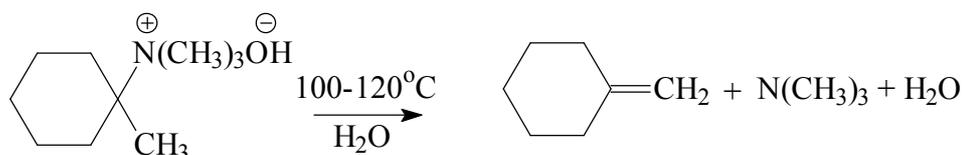
В растворе ряд основности меняется, например, вторичный амин является более сильным основанием, чем третичный.

При действии гидроксида серебра на йодиды тетразамещенного аммония образуются растворы соответствующих гидроокисей, являющиеся очень сильными основаниями:



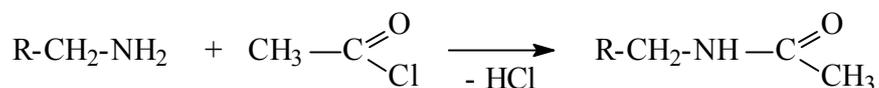
гидроксид тетраалкиламмония

Гидроксиды тетраалкиламмония отщепляют СН-протон под действием гидроксид-иона с образованием алкена и триалкиламина (расщепление по Гофману):



Продуктом элиминирования является наименее замещенный при двойной связи алкен.

2. Ацилирование аминов



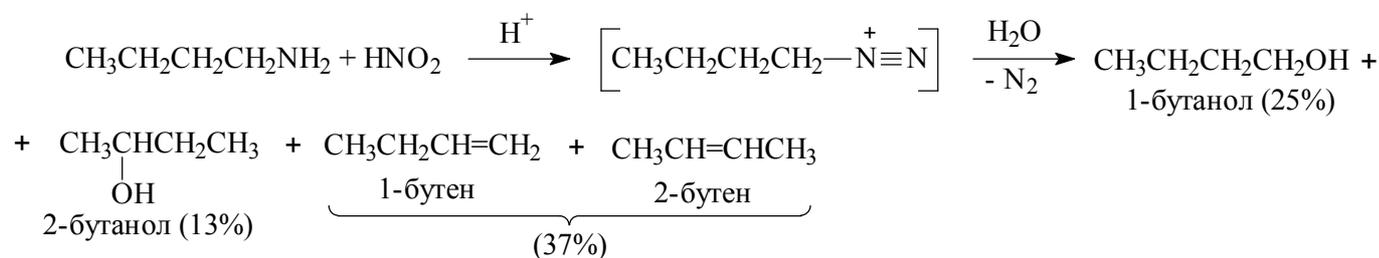
Реакция проходит по механизму нуклеофильного замещения (амин является нуклеофилом).

3. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой

а) первичные амины:

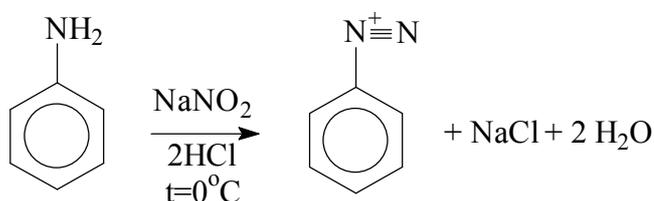
– *алифатические*

При действии на первичный алифатический амин образуются крайне неустойчивые алифатические соли диазония, которые распадаются с выделением азота, при этом образуется смесь продуктов (спиртов и алкенов с примесью галогенопроизводных). Например, для н-бутиламина:



– *ароматические*

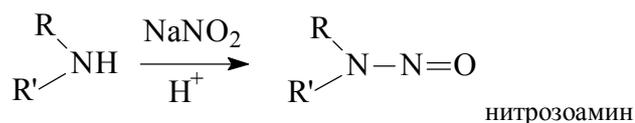
В случае ароматического амина образуется относительно устойчивая при низких температурах ароматическая соль диазония:



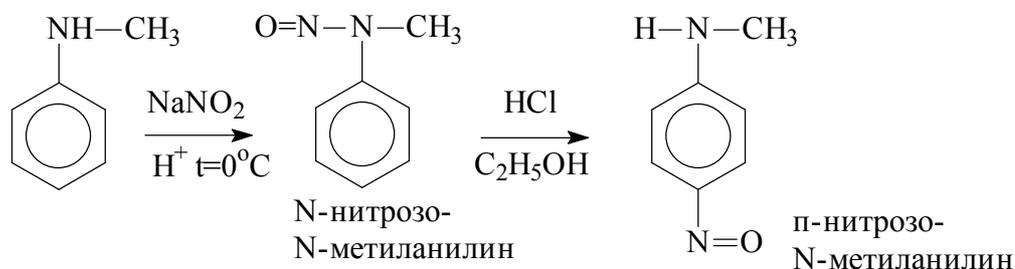
Более высокая устойчивость ароматической соли диазония обеспечивается за счет того, что положительный заряд атома азота делокализуется в бензольное ядро, тогда как в случае алифатической соли диазония такой делокализации нет.

б) вторичные амины образуют N-нитрозоамины:

– алифатические



– ароматические



Ароматические N-нитрозосоединения могут перегруппировываться с миграцией нитрозогруппы в пара-положение бензольного кольца;

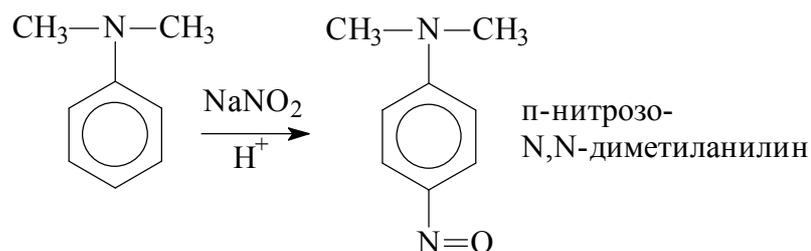
в) третичные амины:

– алифатические

могут образовывать продукты присоединения:



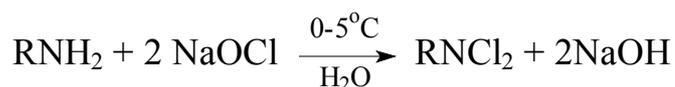
– ароматические



Нитрозируются в пара-положение бензольного кольца.

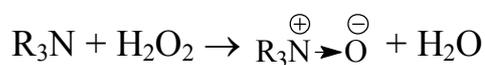
Реакция взаимодействия аминов с азотистой кислотой проводится как для идентификации амина (первичный, вторичный, третичный, алифатический, ароматический), так и для получения ароматических солей диазония – полу-продуктов для проведения многих синтезов (например, получения азокрасителей).

4. Галогенирование первичных и вторичных алифатических аминов



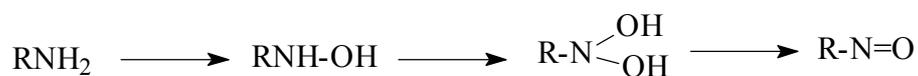
5. Окисление аминов

Третичные амины окисляются легче всего из-за повышенной основности:



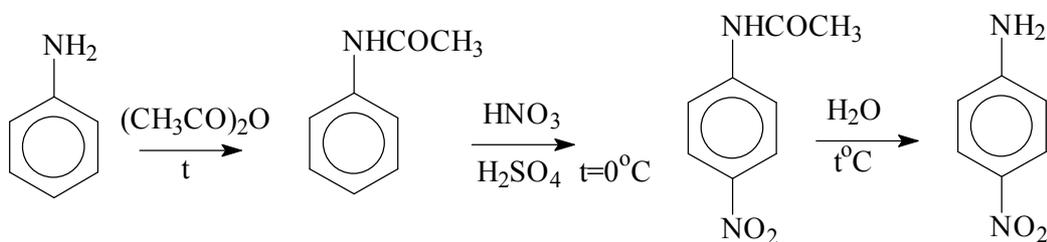
N - оксид

Первичные амины окисляются намного сложнее, в соответствии со схемой:

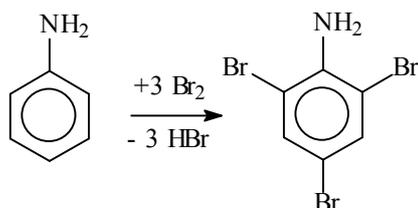


6. Ароматические амины – реакционноспособные в S_E2 -процессах соединения. С ними нельзя проводить реакции сульфирования, нитрования; активность аминогруппы понижают с помощью ацилирования.

Ацилирование является также защитой аминогруппы от окисления в ходе синтеза, после которого защиту гидролизуют:



В противном случае, например, реакция бромирования, в ароматических аминах протекает по всем трем (орто- и пара-) положениям:

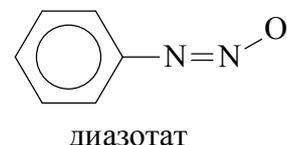
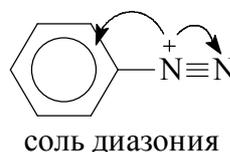


ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Содержат в своем составе группу $-\text{N}^+\equiv\text{N}$ (соли диазония) или $-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ (диазосоединения с ковалентными связями)

Строение функциональной группы

Группа $-\text{N}^+\equiv\text{N}$ имеет линейное строение, положительный заряд сосредоточен на атоме азота, контактном с атомом углерода



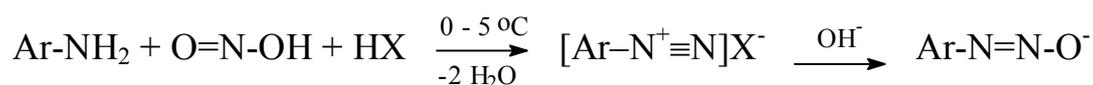
бензольного ядра, частично делокализуется на соседний атом азота и в бензольное ядро, что делает ароматические соли диазония устойчивее алифатических. Последние разлагаются в момент образования. Диазотаты являются устойчивой формой диазосоединений, их можно хранить и транспортировать. Соли диазония устойчивы только в растворах при низких температурах. При высушении взрываются. В ароматических солях диазония диазогруппа является сильным электроноакцептором (проявляет $-\text{I}$ и $-\text{C}$ – эффекты).

Номенклатура и классификация

Существует 2 типа ароматических диазосоединений:

ковалентные диазосоединения $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ и соли диазония $[\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N}]\text{X}^-$.

Получаются при диазотировании:



В щелочной среде соли диазония переходят в диазотаты.

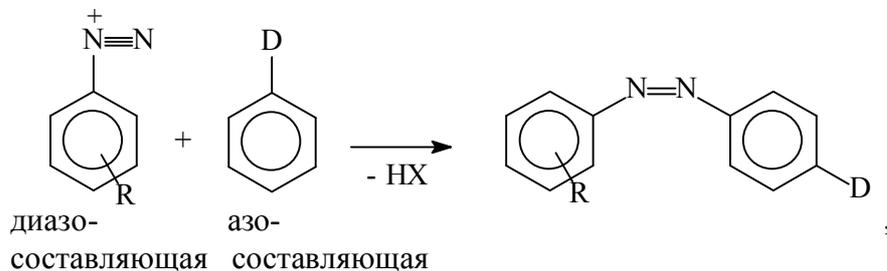
Химические свойства

Для солей диазония характерны 2 типа реакций:

1. Реакции без выделения азота:

а) азосочетание (получение азокрасителей),

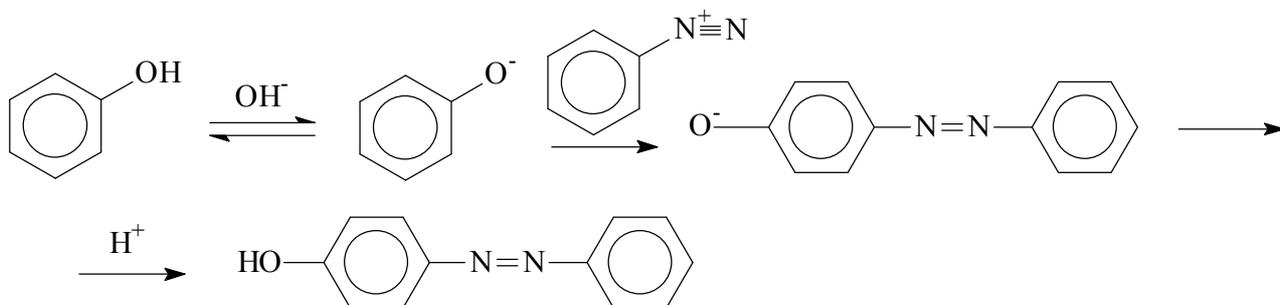
протекает по механизму электрофильного замещения (S_E).



где D – сильный электронодонорный заместитель $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NHR$ или $-NR_2$.

Реакции азосочетания протекают только в том случае, если в ароматической системе азосоставляющей есть сильный электронодонорный заместитель, т.к. в качестве атакующей частицы выступает катион диазония, электрофильная способность которого очень низка.

С фенолами реакция азосочетания протекает в слабощелочной среде ($pH = 9-10$):



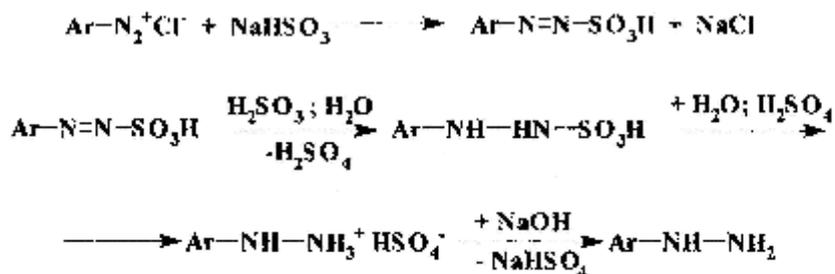
В слабощелочной среде образуется фенолят-ион, в котором заместитель $-O^-$ обладает бóльшим электронодонорным действием, чем группа $-OH$, что приводит к облегчению протекания реакции азосочетания.

С аминами азосочетание проходит в слабокислой ($pH = 5-6$) среде.

Амины малорастворимы в щелочной среде и хорошо растворимы в слабокислой, однако в сильнокислой среде подвергаются протонированию, вследствие чего азосочетание при $pH < 4$ не протекает.

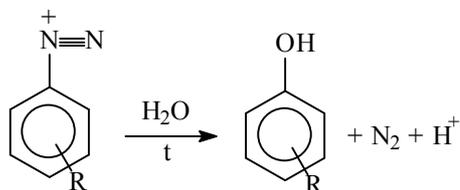
б) восстановление

Восстановлением солей диазония можно получить замещенные гидразины.

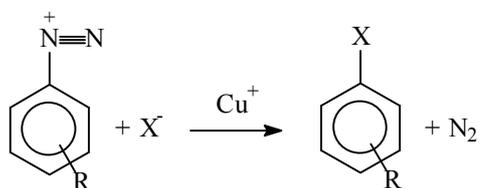


2. Реакции с выделением азота.

а) нуклеофильное замещение диазогруппы

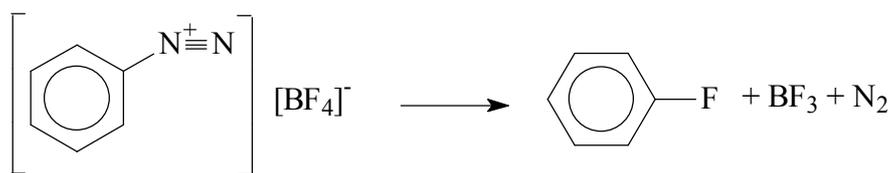


б) реакции Зандмейера



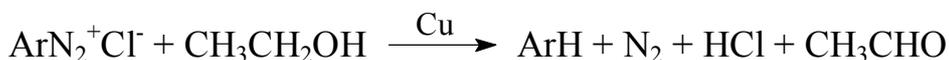
где X = Cl, Br, CN, CNS и т.д.

в) разложение сухого тетрафторбората диазония (введение атома F в бензольное кольцо)



г) восстановление

При восстановлении солей диазония в спирте в присутствии порошка меди происходит замещение диазогруппы на водород по реакции:



БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

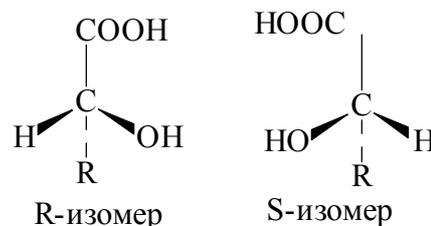
Содержат в своем составе по одной или несколько функциональных групп различных типов. Реакционная способность таких соединений определяется не только наличием тех или иных функциональных групп, но и их взаимным влиянием.

ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Важнейшие представители – гликолевая кислота $\text{HO-CH}_2\text{-COOH}$, молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$, яблочная кислота $\text{HOOCCH(OH)CH}_2\text{COOH}$ – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде.

Строение функциональной группы

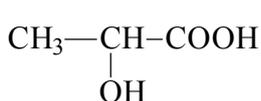
Молекулы всех α -гидроксикислот, кроме гликолевой кислоты, содержат асимметрический атом углерода (хиральны).



Обе функциональные группы в молекулах алифатических гидроксикислот проявляют электроноакцепторное действие (-I-эффект).

Номенклатура и классификация

По номенклатуре ИЮПАК названия гидроксикислот образуют от названий соответствующих карбоновых кислот, указывая положение гидроксигруппы в цепи цифрой. По рациональной номенклатуре их называют как α -, β - и т.д. оксипроизводные карбоновых кислот (используя тривиальные названия кислот). Также используются собственные тривиальные названия оксикислот:



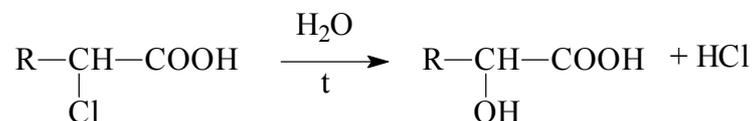
2-гидроксипропановая кислота (ИЮПАК);

α -гидроксипропионовая кислота (рациональная номенклатура);

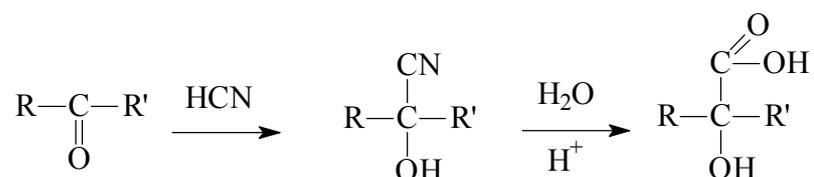
молочная кислота (тривиальное название)

Методы получения

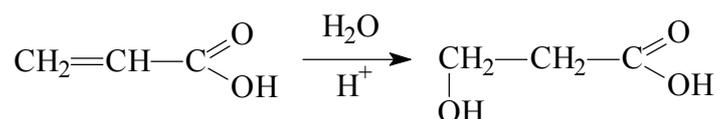
1. α -Гидроксикислоты получают из α -галогенкарбоновых кислот:



2. Циангидринный способ синтеза α -гидроксикислот



3. Пример получения β -оксикислот

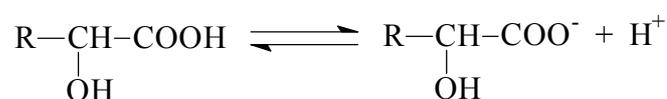


Реакция присоединения протекает против правила Марковникова из-за электроноакцепторного действия карбоксильной группы.

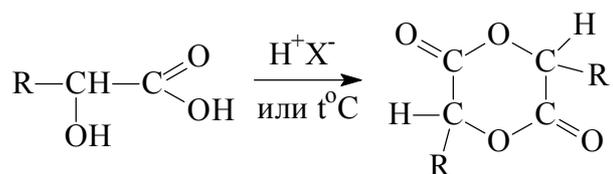
Химические свойства

1. Кислотные свойства

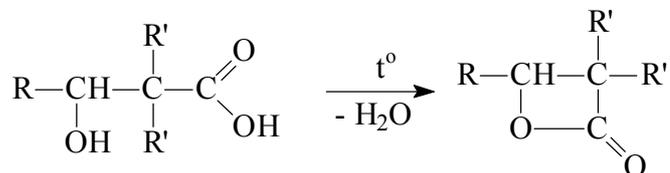
Выражены сильнее, чем у карбоновых кислот за счет -I – эффекта OH-группы. Так, например, K_a уксусной и гликолевой (α -оксиуксусной) кислот составляют $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $15 \cdot 10^{-5}$ соответственно.



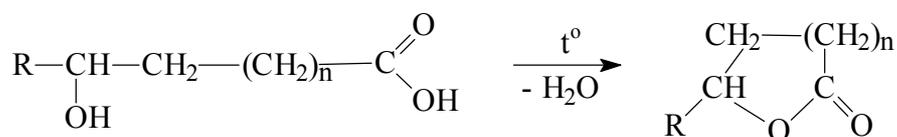
2. Реакции по карбоксильной группе



б) β-гидроксикислоты образуют малоустойчивые β-лактоны:



в) γ, δ-гидроксикислоты легко образуют стабильные γ- и δ-лактоны:



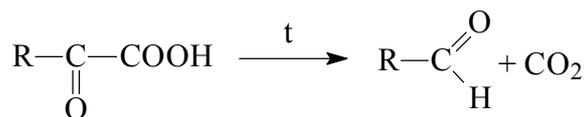
ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

α-Оксокислоты $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$ - бесцветные вещества, растворимы в воде.

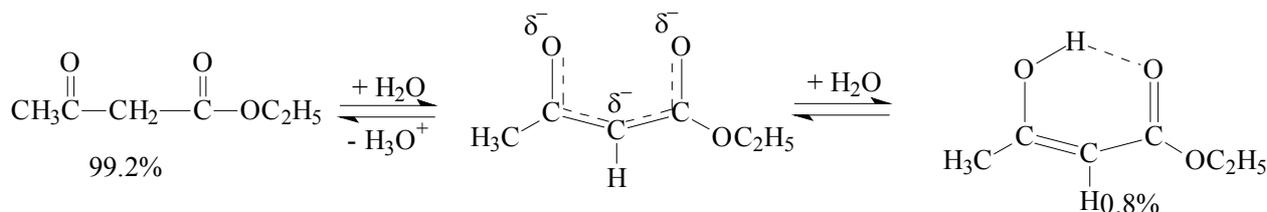
Для них характерны все реакции карбоновых кислот (нуклеофильное замещение Ad_N-E) и карбонильных соединений (нуклеофильное присоединение Ad_N). Взаимное σ-электроноакцепторное влияние двух функциональных групп увеличивает их реакционную способность.

Первый представитель ряда α-оксокислот – глиоксиловая кислота $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

α-Оксокислоты являются более сильными кислотами, чем α-гидроксикислоты. Легко декарбоксилируются:

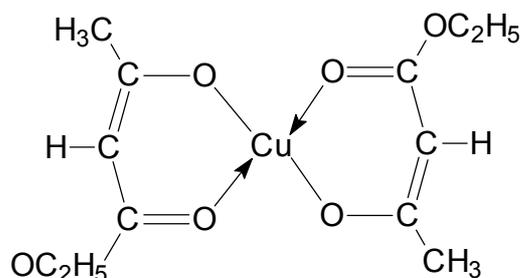


β-Оксокислоты образуют сложные эфиры – бесцветные ароматные жидкости, молекулы которых представляют собой смесь двух таутомерных форм – енольной и дикарбонильной. Например, этиловый эфир β-оксомасляной кислоты (ацетоуксусный эфир):

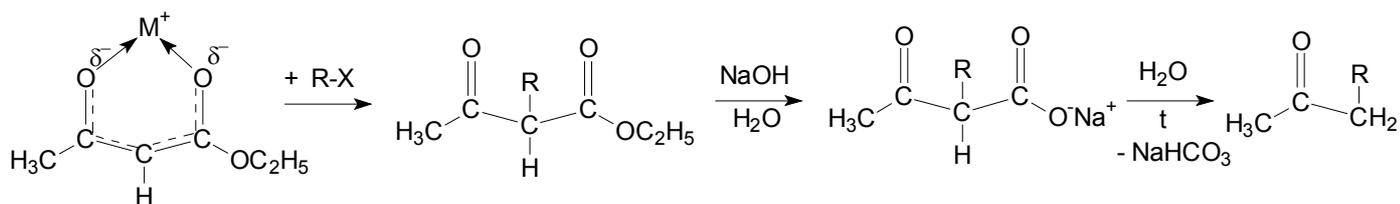


Анионы эфиров β-оксокислот содержат сопряженную систему с выровненными связями и делокализованным отрицательным зарядом.

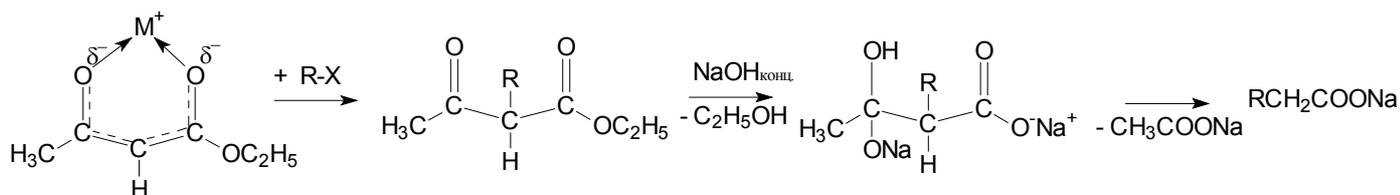
С ионами тяжелых металлов образуют внутренние комплексы – хелаты, которые бывают окрашены.



Хелатные соли эфиров β-оксокислот легко алкилируются и ацилируются, С-алкилпродукты ацетоуксусного эфира являются исходными веществами для получения кетонов и карбоновых кислот:



- кетонное расщепление



- кислотное расщепление

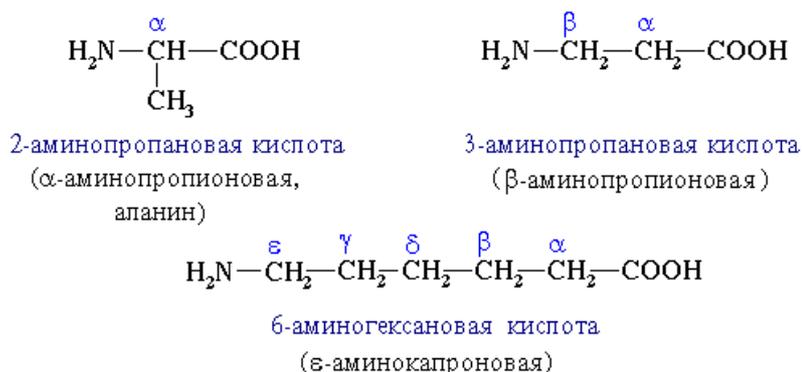
АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты – органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильные группы –COOH и аминогруппы -NH₂.

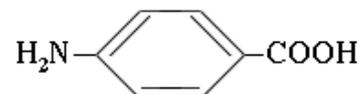
Первый представитель – аминоксусная кислота H₂N-CH₂-COOH (*глицин*)

Номенклатура и классификация

В зависимости от взаимного расположения amino- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на α -, β -, γ -, δ -, ϵ - и т. д.

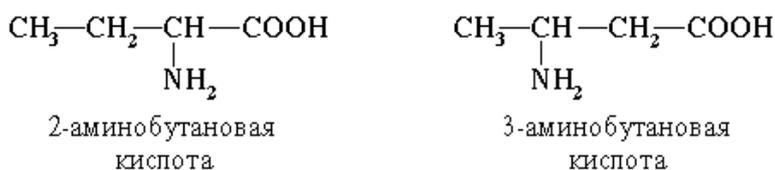


По характеру углеводородного заместителя различают алифатические и ароматические аминокислоты. Приведенные выше соединения относятся к алифатическому ряду. Примером ароматической аминокислоты может служить *para*-аминобензойная кислота.



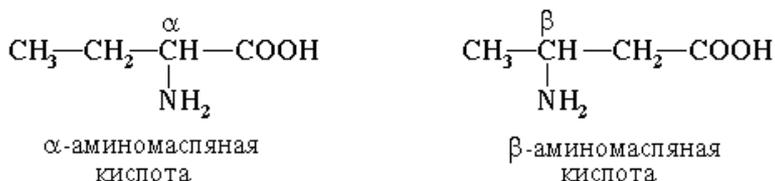
По систематической номенклатуре названия аминокислот образуются из названий соответствующих карбоновых кислот прибавлением приставки amino- и указанием места расположения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.

Например:



Для названия по рациональной номенклатуре к тривиальному названию карбоновой кислоты добавляется приставка amino- с указанием положения аминогруппы буквой греческого алфавита.

Пример:



Наличие двух или трех карбоксильных групп отражается в названии суффиксом –диовая или -триовая кислота:



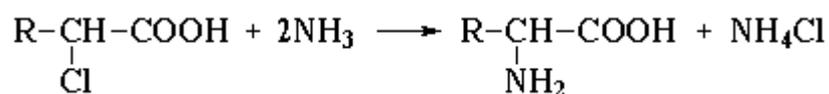
Физические свойства

Аминокислоты – твердые кристаллические вещества с высокой $t_{\text{пл}}$, при плавлении разлагаются. Растворимы в воде, водные растворы вне изоэлектрической точки электропроводны. Нелетучи и нерастворимы в органических растворителях. α -Аминокислоты обладают оптической активностью. Все биологически важные аминокислоты относятся к L-ряду (левовращающие).

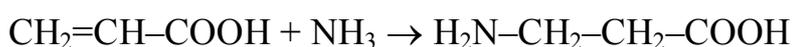
Методы получения

1. Биологически важные аминокислоты могут быть получены путем гидролиза белков.

2. Замещение галогена на аминогруппу в соответствующих галогензамещенных кислотах:

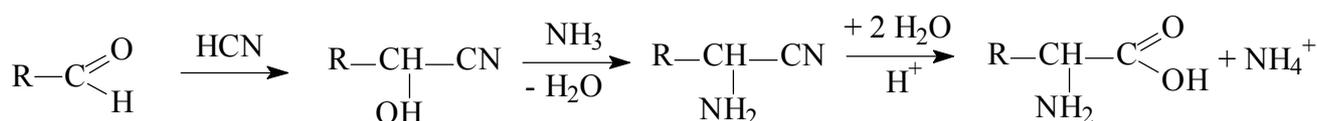


3. Присоединение аммиака к α , β -непредельным кислотам с образованием β -аминокислот:



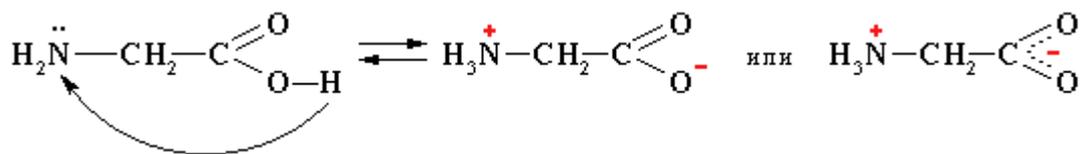
В результате электроноакцепторного действия –COOH-группы присоединение происходит против правила Марковникова.

4. Циангидринный способ синтеза:



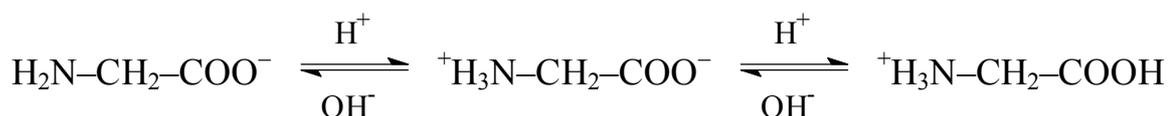
Химические свойства

1. Молекулы аминокислот существуют в виде внутренних солей, которые образуются за счет переноса протона от карбоксила к аминогруппе.



В ходе процесса переноса протона от карбоксила к аминогруппе образуются диполярные ионы (старое название – цвиттер-ион).

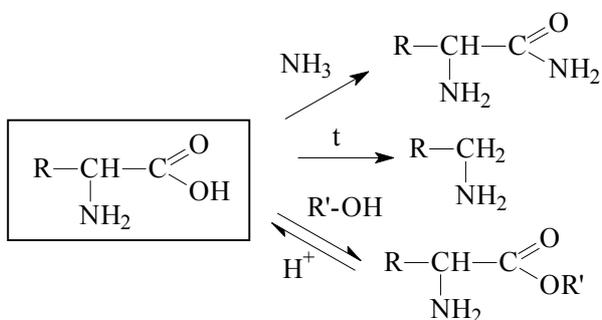
Аминокислоты являются амфотерными соединениями:



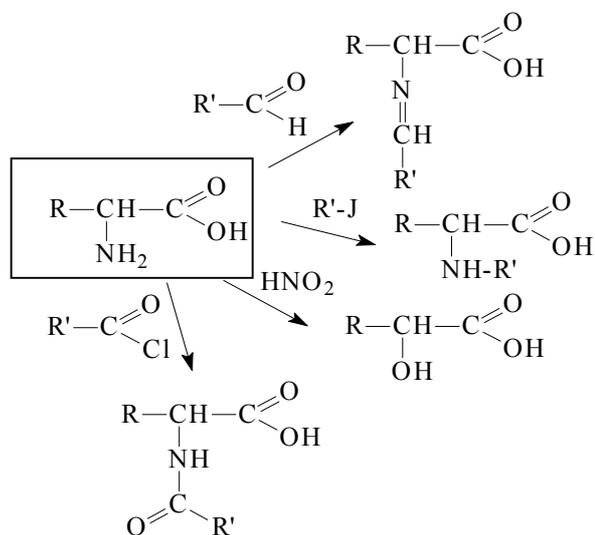
В кислом растворе под действием электрического тока аминокислота движется к катоду, в щелочной – к аноду. Значение кислотности, при котором миграции аминокислоты не наблюдается, называется *изоэлектрической точкой*. Она своя для каждой аминокислоты.

Для аминокислот характерны все реакции по аминогруппе и по карбоксильной группе, например:

2. Реакции по карбоксильной группе

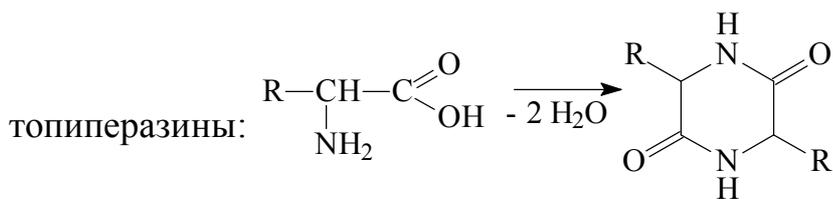


3. Реакции по аминогруппе

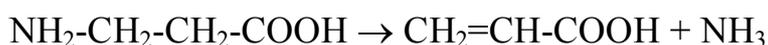


4. Кроме того, возможно взаимодействие amino- и карбоксильной групп как внутри одной молекулы (внутримолекулярная реакция), так и групп, принадлежащих разным молекулам (межмолекулярная реакция).

а) α-аминокислоты образуют при нагревании циклические амиды – дие-

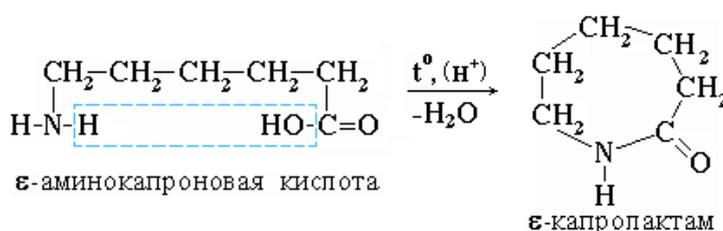


б) β-аминокислоты - α,β-непредельные кислоты:

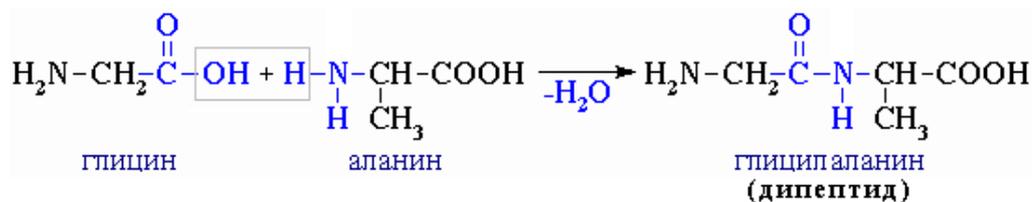


в) практическое значение имеет внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп γ-аминокислот с образованием циклических амидов –

лактамов. В результате внутри-молекулярного отщепления воды в ε-аминокапроновой кислоте образуется ε-капролактam (полупродукт для получения капрона):



5. Межмолекулярное отщепление воды от молекул α-аминокислот приводит к образованию пептидов:



Фрагменты молекул аминокислот, образующие пептидную цепь, называются аминокислотными звеньями, а связь CO–NH - *пептидной* связью.

БЕЛКИ

Белки (полипептиды) - биополимеры, построенные из остатков α-аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями.

Формально образование белковой макромолекулы можно представить как реакцию поликонденсации α-аминокислот :

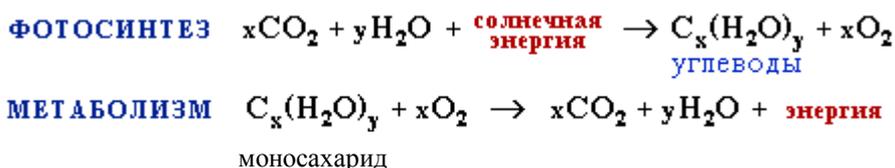
закрученной спирали в пространстве. Различают фибриллярные (нитевидные) или глобулярные (шарообразные) белки.

Четвертичная структура - агрегаты нескольких белковых макромолекул, образованные за счет взаимодействия разных полипептидных цепей и ориентированные в пространстве. Могут включать небелковые фрагменты (простетическая группа белка).

УГЛЕВОДЫ

Углеводы (сахара) - органические вещества, состав которых выражается формулой $C_x(H_2O)_y$, где x и $y > 3$ (в случае аминокислот и некоторых других производных структурная формула отличается).

Углеводы по массе составляют основную часть органического вещества на Земле (до 80% растительной биомассы). Образуются в зеленых листьях растений в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды. Фотосинтез можно рассматривать как процесс превращения солнечной энергии в энергию химических связей при восстановлении CO_2 до углеводов. Эта энергия освобождается в животных организмах в результате метаболизма углеводов, который заключается, с химической точки зрения, в их окислении.

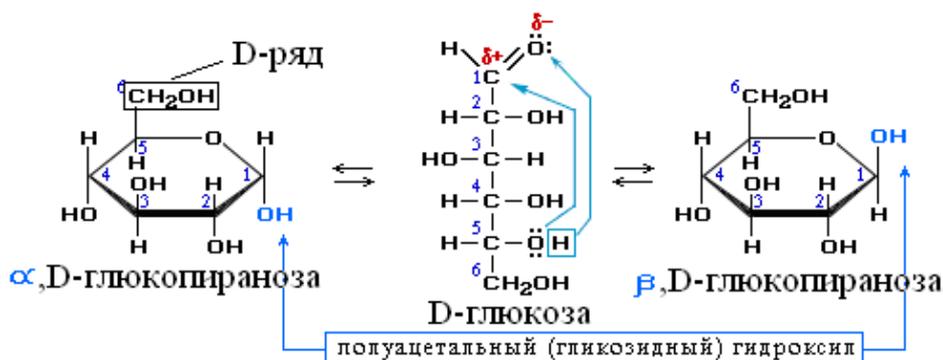


Углеводы делятся на простые - моносахариды (монозы) и сложные - дисахариды (биозы) и полисахариды (гликаны).

Сложные углеводы гидролизуются до моносахаридов.

НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЕЙШИЕ УГЛЕВОДЫ	
Простые (негидролизующиеся)	Сложные (гидролизующиеся)

ксила C¹-ОН в циклической форме углевода различают α- и β-пространственные изомеры.



Циклизация моносахарида может сопровождаться как образованием шестичленного (пиранозного), так и пятичленного (фуранозного) цикла.

Практически все углеводы обладают оптической активностью, т.е. имеют один, два или более асимметрических атома углерода. Моносахариды относят к D- (правовращающие) или L- (левовращающие) ряду по характеру расположения наиболее удаленного от карбонильной группы фрагмента Н-С-ОН в линейной форме углевода (справа и слева, соответственно) или же по расположению СН₂ОН- групп в циклической форме (сверху или снизу, соответственно).

Химические свойства

Обусловлены наличием в молекуле функциональных групп двух видов. Например, глюкоза как многоатомный спирт образует простые и сложные эфиры, комплексное соединение с гидроксидом меди (II), как альдегид она окисляется аммиачным раствором оксида серебра в глюконовую кислоту и восстанавливается водородом в шестиатомный спирт - сорбит. В циклической форме глюкоза способна к нуклеофильному замещению полуацетального гидроксила на группу -OR (образование гликозидов, олиго- и полисахаридов). Практическое значение имеет реакция *брожения* - расщепление глюкозы под действием различных микроорганизмов:

а) спиртовое брожение



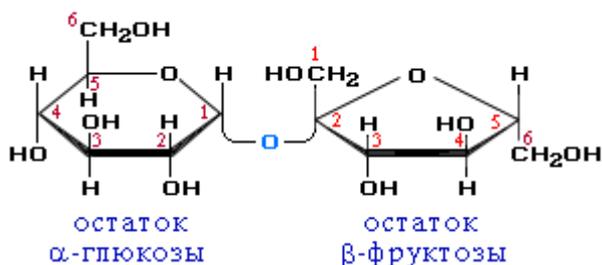
б) молочнокислое брожение



Аналогично ведут себя в химических реакциях и другие моносахариды.

Дисахариды

Дисахариды - это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, соединенных друг с другом за счет взаимодействия гидроксильных групп. При взаимодействии двух полуацетальных ОН-групп (1-2 или 1-4 взаимодействие) образуются *невосстанавливающие* дисахариды. Они не дают в растворе реакцию серебряного зеркала, т.к. не способны образовывать открытую (линейную) форму. Например, молекула сахарозы состоит из остатков глюкозы и фруктозы, соединенных друг с другом за счет взаимодействия полуацетальных гидроксильных групп:

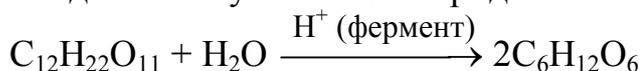


сахароза

1- α ,D-глюкопиранозил-2- β ,D-фруктофураноза

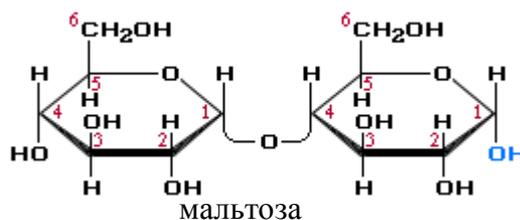
В молекулах таких дисахаридов имеется свободный полуацетальный гидроксил, поэтому в водных растворах существует равновесие между открытой и циклической формами молекул.

Для дисахаридов характерна реакция гидролиза, в результате которой образуются две молекулы моносахаридов:



Полисахариды

При взаимодействии полуацетальной и любой гидроксильной групп (чаще – 1,4 β -дисахариды) образуются *восстанавливающие* дисахариды, например, мальтоза:



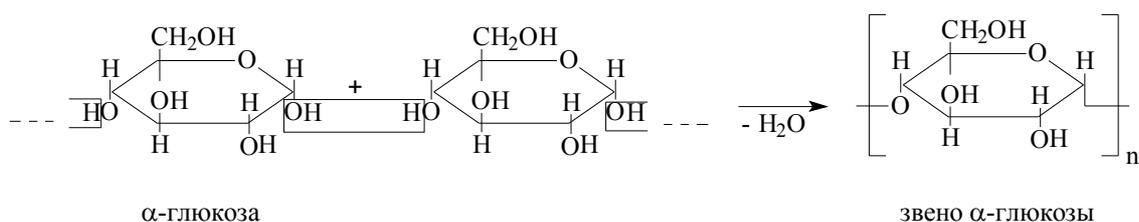
мальтоза

1- α ,D-глюкопиранозил-4- α ,D-глюкопираноза

Полисахариды - это углеводы, макромолекулы которых состоят из фрагментов моносахаридов. Из фрагментов одного моносахарида состоят гомополисахариды (гомогликаны), из фрагментов разных моносахаридов – гетерополисахариды (гетерогликаны).

Крахмал

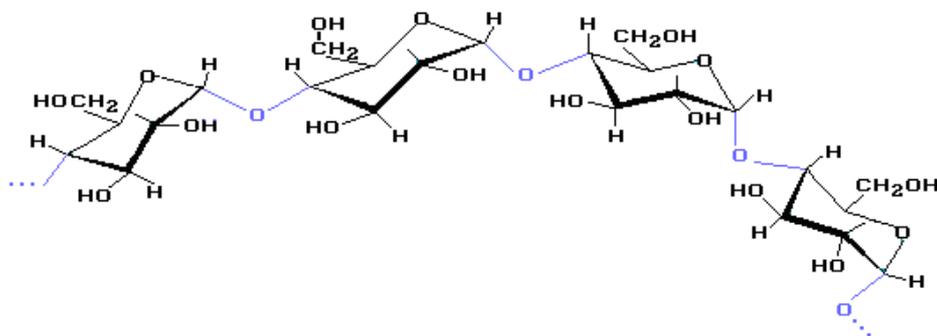
Крахмалом называется смесь двух полисахаридов, построенных из остатков α -глюкозы в циклической форме.



В его состав входят:

- амилоза (внутренняя часть крахмального зерна) - 10-20%;
- амилопектин (оболочка крахмального зерна) - 80-90%.

Цепь *амилозы* включает 200 - 1000 остатков α -глюкозы (средняя молекулярная масса 160000) и имеет неразветвленное строение:

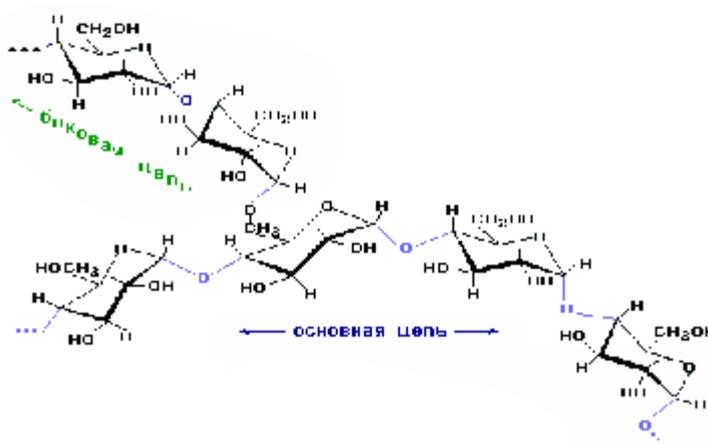


Макромолекула амилозы представляет собой спираль, каждый виток которой состоит из 6 звеньев α -глюкозы.

При взаимодействии амилозы с йодом в водном растворе молекулы йода встраиваются во внутренний канал спирали, образуя так называемое *соединение включения*, или *клатрат*. Соединение амилозы и йода имеет характерный синий цвет. Данная реакция используется в аналитических целях для обнаружения как крахмала, так и йода (йодкрахмальная проба).

Амилопектин состоит из разветвленных макромолекул, молекулярная масса которых около 1 - 6 млн.

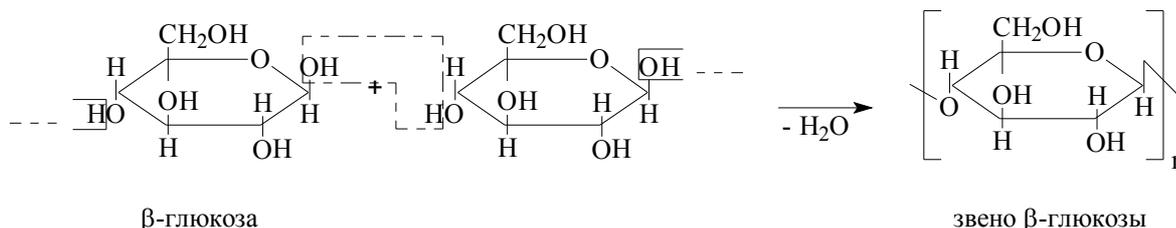
Подобно амилопектину построен гликоген (животный крахмал).



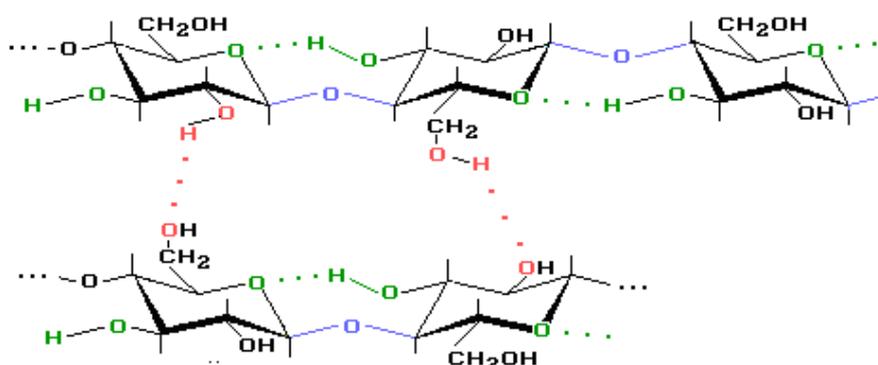
Целлюлоза

Целлюлоза (клетчатка) обладает большой механической прочностью и играет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Используется в производстве волокон, бумаги, взрывчатых веществ. В большом количестве целлюлоза содержится в древесине ($\approx 50\%$) и хлопке (около 100%).

Цепи целлюлозы построены из остатков β -глюкозы и имеют линейное строение.

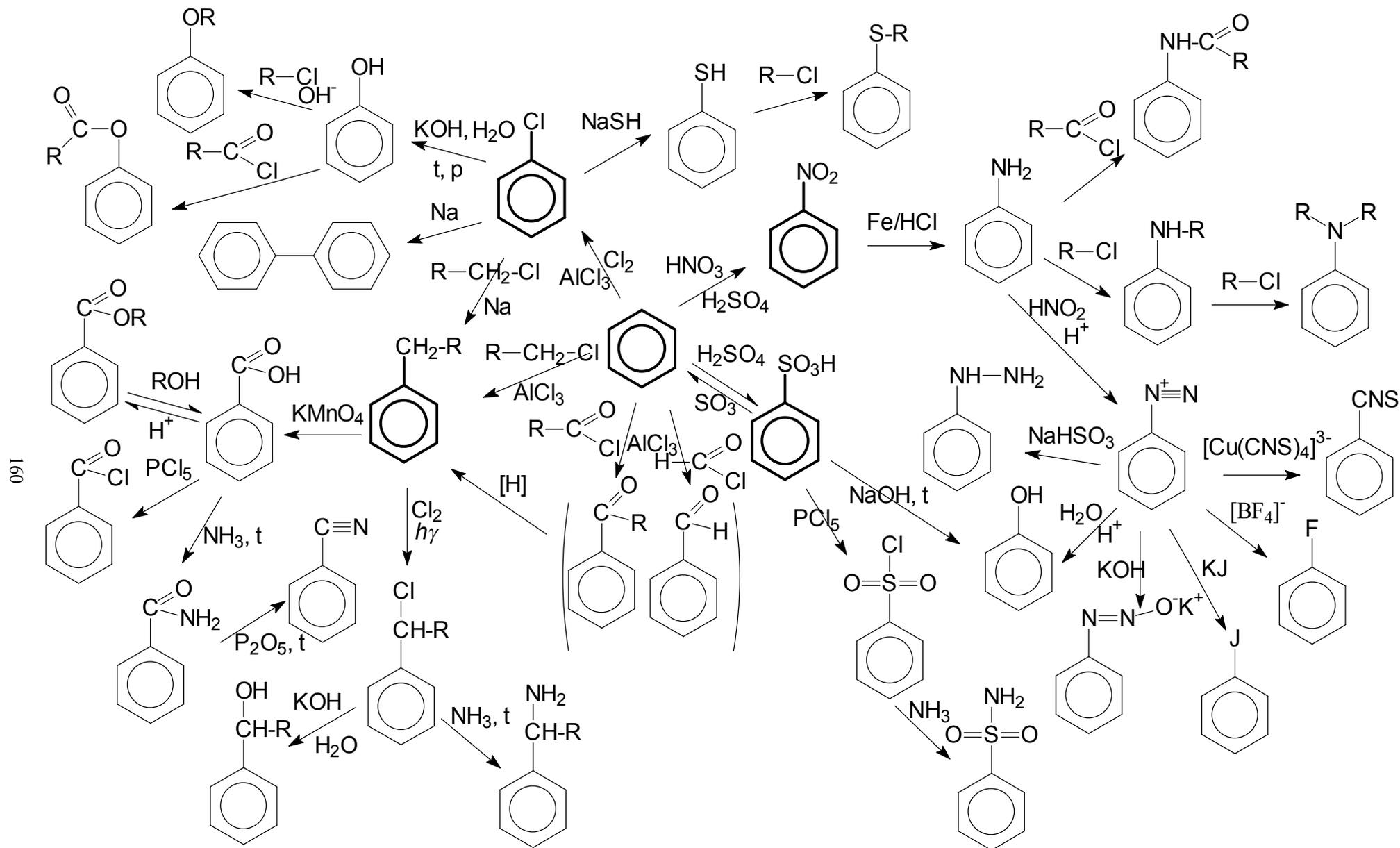


Молекулярная масса целлюлозы - от 400 000 до 2 млн.



Звенья β -глюкозы придают жесткость молекулам полимера за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей. Поэтому целлюлоза имеет волокнистую структуру и нерастворима в воде.

Некоторые способы введения функциональных групп в бензольное кольцо



Контрольное задание на тему:

«Строение, номенклатура, природа химических связей в молекулах углеводородов. Получение и химические свойства углеводородов и их функциональных производных»

Для выполнения контрольной работы студенту предлагается список органических соединений – углеводородов (алкан, алкен, алкин и 3 ароматических углеводорода), одно из которых отмечено в задании звездочкой (*).

Вопросы:

1. Приведите структурную формулу соединения, отмеченного в задании *. В алкильных (циклоалкильных) заместителях укажите первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода.
2. Запишите брутто-формулу соединения *. К какому гомологическому ряду оно относится? Запишите общую формулу данного гомологического ряда, структурную формулу и названия первого члена этого ряда. Назовите другие гомологические ряды, имеющие такую же общую формулу.
3. Напишите формулы 3-5 соединений, изомерных предложенному углеводороду. Дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК.
4. Укажите тип гибридизации каждого углеродного атома в предложенном углеводороде. Изобразите схему перекрывания атомных орбиталей при образовании связей в предложенном углеводороде. Укажите теоретические величины углов между связями, образованными с участием sp^3 -, sp^2 -, sp - атомных орбиталей.
5. Напишите схемы реакций получения предложенного в задании алкана из различных органических соединений, имеющих такой же углеродный скелет (из соответствующих ненасыщенных соединений, галогенпроизводных, спиртов). Укажите катализаторы и другие условия протекания реакций.
6. Получите предложенный в задании алкан по реакции Вюрца. Приведите

- другие продукты этой реакции.
7. Подействуйте на предложенный алкан 1 моль хлора на свету. Приведите механизм этой реакции. Укажите тип активной частицы.
 8. Напишите химические реакции, происходящие при термическом крекинге предложенного алкана. С какой целью используются процессы крекинга?
 9. Напишите реакции нитрования, сульфохлорирования, сульфоокисления предложенного алкана, укажите условия реакций. Назовите продукты и области их применения.
 10. Напишите реакции получения предложенного в задании алкена из соответствующих спиртов, моно- и дигалогенпроизводных.
 11. Поясните химические свойства алкена на примере реакций электрофильного присоединения а) HBr , б) H_2SO_4 , в) H_2O , г) Br_2 , д) HOCl . Разберите механизм электрофильного присоединения на примере любой из вышеприведенных реакций. Как будет проходить присоединение HBr в присутствии перекиси?
 12. Осуществите гидрирование и полимеризацию алкена. Укажите катализаторы и инициаторы этих процессов, объясните их роль.
 13. Окислите алкен водным раствором перманганата калия (а) и перманганатом калия в кислой среде (б). Назовите продукты окисления. Приведите реакцию озонирования предложенного алкена. Подействуйте на продукт озонолиза водой (в).
 14. Получите предложенный в задании алкин из дигалогенпроизводных с расположением галогенов: а) у соседних углеродных атомов; б) у одного атома углерода.
 15. Осуществите последовательное гидрирование алкина сначала одним, а затем моль H_2 на катализаторе; последовательное действие двух моль HCl на алкин. Напишите реакцию присоединения воды к предложенному алкину. Назовите все продукты реакций. Запишите схему (с указанием условий) циклотримеризации предложенного алкина.

16. Запишите для предложенного алкина (или его терминального изомера) последовательные реакции сначала с металлическим натрием, а затем CH_3Cl . Назовите конечный продукт.
17. На основе углеродного скелета соединения, отмеченного в задании *, напишите структурные формулы изомерных диенов. Выделите среди них диены с кумулированными, сопряженными и изолированными двойными связями. Назовите соединения.
18. С сопряженным диеном проведите следующие реакции: а) гидрирование 1 моль H_2 на катализаторе; б) гидрирование 1 моль H_2 в момент выделения; в) действие одного, затем второго моль HBr ; г) действие 1 моль Br_2 . Назовите продукты всех реакций. Дайте объяснение механизма реакций электрофильного присоединения на примере присоединения 1 моль HBr .
19. Осуществите полимеризацию сопряженного диена. В качестве каких материалов используются полимеры подобные полученным?
20. Напишите реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце предложенных в задании ароматических соединений: а) хлорирование, б) нитрование, в) сульфирование, г) алкилирование всех предложенных ароматических соединений до соответствующих монозамещенных; д) ацилирование предложенных ароматических углеводородов, а затем нитрование. Укажите условия и назовите продукты всех реакций.
21. На примере любой из приведенных выше реакций рассмотрите механизм реакции электрофильного замещения в бензольное ядро.
22. Для аренов, имеющих алкильные заместители, приведите реакции: а) хлорирования 1 моль Cl_2 при освещении; б) нитрования разбавленной HNO_3 при температуре и давлении; в) окисления боковых цепей. Назовите продукты всех реакций.
23. Для галогенуглеводородов, полученных в реакциях 22.(а), напишите реакции взаимодействия со следующими веществами:
- а) водным раствором щелочи;
 - б) нитритом серебра;

- в) цианистым натрием, затем водой;
- г) избытком аммиака;
- д) спиртом;
- е) магнием с последующим гидролизом полученного соединения;
- ж) водородом на катализаторе.

24. Спирт R-OH, полученный в реакции 11(в), получить из соответствующего альдегида (кетона) и реактива Гриньяра. Написать реакцию спирта R-OH со следующими веществами:

- а) HBr;
- б) аммиаком;
- в) пятихлористым фосфором;
- г) серной кислотой на холоду;
- д) водным раствором перманганата калия.

25. Написать реакцию альдегида (кетона), полученного в реакции 13(в), со следующими веществами:

- а) аммиачным раствором окиси серебра;
- б) водородом на катализаторе;
- в) спиртом (R-OH), полученным в реакции 25,б);
- г) реактивом Гриньяра;
- д) синильной кислотой (HCN);
- е) бисульфитом натрия;
- ж) аммиаком. Написать реакцию альдольно-кетоновой конденсации предложенного альдегида (кетона).

26. Из карбоновой кислоты, полученной в реакции 13,б) получить:

- а) натриевую соль карбоновой кислоты;
- б) хлорангидрид карбоновой кислоты;
- в) ангидрид карбоновой кислоты;
- г) сложный эфир карбоновой кислоты;
- д) амид карбоновой кислоты.

Из полученных функциональных производных карбоновой кислоты получить исходную карбоновую кислоту.

Список литературы

1. Петров, А. А. Органическая химия: учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко; под ред. А.А. Петрова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1981.
2. Грандберг, И.И. Органическая химия: учеб. для студ. вузов, обучающихся по агроном. спец. / И.И. Грандберг. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2001. – 672 с.
3. Шабаров, Ю.С. Органическая химия / Ю.С. Шабаров. – 3-е изд. – М.: Химия, 2000. – 848 с.
4. Нейланд, О.Я. Органическая химия. / О.Я. Нейланд. – М.: Высш. шк, 1990. – 751с.
5. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1974. Кн. 1. – 624 с., Кн. 2. – 744 с.
6. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М.: Высш. шк, 2003. – 768 с.
7. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
8. Днепровский, А.С. Теоретические основы органической химии / А.С. Днепровский, Т.И. Темникова. – М: Химия, 1979. – 520 с.
9. Гнедин, Б.Г. Синтезы органических соединений: учеб. пособие для химических вузов / Б.Г. Гнедин, Р.А. Петрова, О.А. Голубчиков; под ред. О.А. Голубчикова. – 3-е изд., испр. – СПб: НИИ химии СПбГУ, 2002. – 178 с.
10. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин; – М.: Изд. МГУ, 1999. Ч. 1. – 608 с., Ч. 2. – 624 с.
11. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин; – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. Ч. 3. – 544 с, Ч. 4. – 726 с.

12.Строение и свойства углеводов: Метод. указания по органической химии для студентов заочного отделения / Сост. Д.Б. Березин, О.В. Шухто. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2008. 79 с.

13.Электронный учебник, под ред. Г.И. Дерябиной, А.В. Соловова
<http://cnit.ssau.ru/organics/index.htm>

ОГЛАВЛЕНИЕ

Часть I. Строение молекул углеводов	3
Определение и предмет изучения органической химии	3
Теория строения органических соединений	3
Теория гибридизации	6
Применение теории молекулярных орбиталей для описания строения органических молекул	7
Гомологический ряд алканов	10
Циклоалканы	16
Конформации насыщенных углеводов	19
Гомологический ряд алкенов	21
Гомологический ряд алкинов	25
Гомологический ряд алкадиенов (диенов)	27
Ароматичность. Ароматические углеводороды	30
Пояснения по выполнению контрольного задания	36
Часть II. Свойства углеводов	37
Алканы и циклоалканы	37
Пояснения по выполнению контрольного задания	45
Алкены	46
Пояснения по выполнению контрольного задания	53
Алкины	53
Пояснения по выполнению контрольного задания	57
Алкадиены	58
Пояснения по выполнению контрольного задания	60
Ароматические углеводороды	61
Правила ориентирующего действия заместителей в бензольном ядре	66
Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений с точки зрения электронной теории	67
Особенности реакционной способности многоядерных аренов	74
Пояснения по выполнению контрольного задания	77
Часть III. Функциональные производные углеводов	78
Галогенопроизводные углеводов	78
Пояснения по выполнению контрольного задания	87
Серусодержащие органические соединения	87

Кислородсодержащие органические соединения	95
Гидроксипроизводные углеводов	95
Получение одноатомных спиртов	100
Получение многоатомных спиртов:	101
Получение фенолов	102
Химические свойства одноатомных спиртов	102
Особенности химических свойств двух- и трехатомных спиртов	107
Реакционная способность фенолов	109
Простые эфиры	111
Пояснения по выполнению контрольного задания	113
Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны)	113
Пояснения по выполнению контрольного задания	121
Карбоновые кислоты	121
Жиры	128
Пояснения по выполнению контрольного задания	129
Азотсодержащие органические соединения	129
Нитросоединения	129
Амины	133
Дiazосоединения	140
Бифункциональные производные углеводов	143
Гидроксикарбоновые кислоты	143
Оксокарбоновые кислоты	146
Аминокислоты	148
Белки	152
Углеводы	154
Моносахариды	155
Дисахариды	157
Полисахариды	158
Некоторые способы введения функциональных групп в бензольное кольцо	160
Вопросы контрольного задания	161
Список литературы	165

Учебное издание

Шухто Ольга Владимировна
Березин Дмитрий Борисович
Сырбу Сергей Александрович

Базовый курс органической химии

Учебное пособие

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 22.09.2011. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 9,77. Уч.-изд. л. 10,84. Тираж 100 экз. Заказ

Ивановский государственный химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ИГХТУ

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7